

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-216549

(P2011-216549A)

(43) 公開日 平成23年10月27日(2011.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/20 (2006.01)	HO 1 L 21/20	5 F 0 4 5
HO 1 L 21/205 (2006.01)	HO 1 L 21/205	5 F 1 5 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2010-81058 (P2010-81058)	(71) 出願人	502362758 J X 日鉱日石金属株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(22) 出願日	平成22年3月31日 (2010. 3. 31)	(74) 代理人	100090033 弁理士 荒船 博司
		(72) 発明者	三上 充 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日鉱金属株式会社戸田工場内
		(72) 発明者	▲高▼草木 操 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日鉱金属株式会社戸田工場内
		(72) 発明者	吉田 拓 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日鉱金属株式会社戸田工場内

最終頁に続く

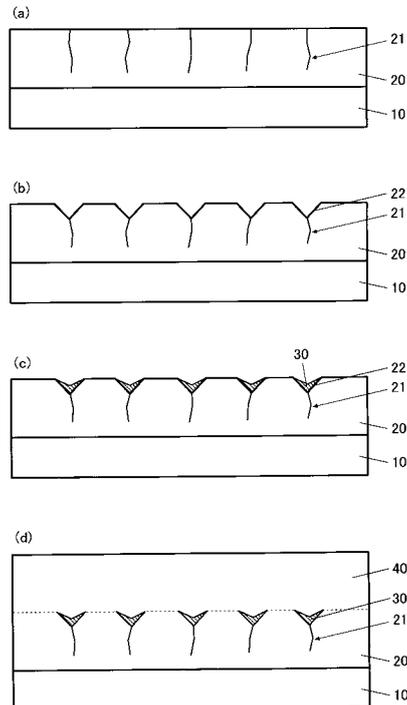
(54) 【発明の名称】 GaN系半導体エピタキシャル基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】異種基板上にGaN系半導体を成長させることにより発生する貫通転位を低減し、低転位密度（例えば、 $10^5 / \text{cm}^2$ 以下）のGaN系半導体をエピタキシャル成長させることができるGaN系半導体エピタキシャル基板の製造方法を提供する。

【解決手段】異種材料からなる成長用基板（例えばNGO基板）上にGaN系半導体をエピタキシャル成長させる際に、成長用基板上に、第1GaN系半導体層をエピタキシャル成長させ（第1工程）、第1GaN系半導体層における転位発生部分にエッチピットを形成し（第2工程）、エッチピットに Si_3N_4 膜を選択的に形成し（第3工程）、 Si_3N_4 膜上に第2GaN系半導体層をエピタキシャル成長させる（第4工程）。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

異種材料からなる成長用基板上に GaN 系半導体をエピタキシャル成長させる GaN 系半導体エピタキシャル基板の製造方法であって、

前記成長用基板上に、第 1 GaN 系半導体層をエピタキシャル成長させる第 1 工程と、前記第 1 GaN 系半導体層における転位発生部分にエッチピットを形成する第 2 工程と

、前記エッチピットに Si_3N_4 膜を選択的に形成する第 3 工程と、

前記 Si_3N_4 膜上に第 2 GaN 系半導体層をエピタキシャル成長させる第 4 工程と、を備えることを特徴とする GaN 系半導体エピタキシャル基板の製造方法。

10

【請求項 2】

HVPE 法を利用して、Ga を含む 1 又は複数の III 族元素の塩化物ガスと NH_3 を供給して反応させることにより、前記成長用基板上に前記第 1 及び第 2 GaN 系半導体層をエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 系半導体エピタキシャル基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板の上に、窒化ガリウム (GaN) 等の GaN 系半導体をエピタキシャル成長させてなる GaN 系半導体エピタキシャル基板の製造方法に関し、特に、ハイドライド気相成長 (HVPE: Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法により高い結晶性を有する GaN 系半導体膜を成長させる方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、青色、紫色、さらに波長の短い紫外線の発光材料として、GaN (窒化ガリウム) 等の窒化物系化合物半導体からなる半導体材料が注目されている。以下において、Ga を含む窒化物系化合物半導体を GaN 系半導体と称する。

従来、このような GaN 系半導体材料は、大型の単結晶インゴットとして育成させることが困難なため、HVPE 法などの気相成長法を利用して、他の材料からなる基板の上にエピタキシャル成長させている。HVPE 法では、原料ガスとして、ガリウムの塩化物 (GaCl) と窒素の水素化物 (NH_3) を供給し、これらを 1000 付近の高温で反応させることにより、成長用基板の上に GaN 系半導体を成長させる。成長用基板には、こうした高温下のアンモニアによる腐食に耐えられる材料を用いる必要があるため、サファイアやネオジムガレート ($NdGaO_3$ 、以下 NGO) 等が用いられている。

30

【0003】

しかし、これらの成長用基板と GaN 系半導体は結晶構造や格子定数が異なるため、成長させた GaN 系半導体には、格子定数が擬似的に近い NGO 基板を用いた場合でさえ、非常に多くの貫通転位が発生してしまう。この貫通転位は、発光デバイス等を作製した際の特性劣化の原因となる。

そこで、成長用基板に特殊なマスク等を予め形成した上で成長させるなど、何らかの複雑な工程を有する手法が提案されている (例えば非特許文献 1~4)。

40

【0004】

非特許文献 1 では、HVPE 法を利用して、サファイア基板の上に SiO_2 (酸化ケイ素) マスクにより {1-101} ファセットを形成し、その上から GaN 厚膜を成長させることで、 $6 \times 10^7 / cm^2$ 未満の転位密度を実現している。

非特許文献 2, 3 では、GaAs 基板の上に SiO_2 マスクを形成し、その上から GaN 厚膜を成長させ、転位をある領域に集中させることで、 $6 \times 10^5 / cm^2$ の転位密度を実現している。

非特許文献 4 では、MOCVD 法を利用して、サファイア基板の上に Si_3N_4 (窒化ケイ素) マスクを形成し、その上から GaN 厚膜を成長させる。 Si_3N_4 マスクによりサ

50

ファイア基板に通じる孔がランダムに形成され、そこから出てきた貫通転位を横方向に曲げることでGaN厚膜に生じる転位を低減している。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Japanese Journal of Applied Physics 36 (1997) L889-L902

【非特許文献2】Japanese Journal of Applied Physics 40 (2001) L140-143

【非特許文献3】Journal of Crystal Growth 305 (2007) 377-383

【非特許文献4】Japanese Journal of Applied Physics 41 (2002) 4450-4453

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献1に記載の方法では、GaN系半導体の成長工程の他に、SiO₂マスクを形成する工程が必要となる上、SiO₂マスクを形成した部分でオフ角の乱れが生じる等の問題がある。

非特許文献2, 3に記載の方法では、GaN系半導体の成長工程の他に、SiO₂マスクを形成する工程が必要となる上、GaN厚膜の全面で低い転位密度を得られず、転位密度の高い領域が存在するという問題がある。

非特許文献4に記載の方法は、横方向成長(ELO: Epitaxial Lateral Overgrowth)法と基本原理は同じであり、Si₃N₄マスクによる下地基板に通じる孔が、転位のある位置に選択的に形成されているわけではないので、もし転位と関係無い位置に形成されていると、それは結晶性を下げる方に影響することはあっても良い方に作用はしない。

20

【0007】

本発明は、上記課題を解決すべくなされたもので、異種基板上にGaN系半導体を成長させることにより発生する貫通転位を低減し、低転位密度(例えば、10⁵/cm²以下)のGaN系半導体をエピタキシャル成長させることができるGaN系半導体エピタキシャル基板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

請求項1に記載の発明は、異種材料からなる成長用基板上にGaN系半導体をエピタキシャル成長させるGaN系半導体エピタキシャル基板の製造方法であって、

30

成長用基板上に、第1GaN系半導体層をエピタキシャル成長させる第1工程と、前記第1GaN系半導体層における転位発生部分にエッチピットを形成する第2工程と

、前記エッチピットにSi₃N₄膜を選択的に形成する第3工程と、

前記Si₃N₄膜上に第2GaN系半導体層をエピタキシャル成長させる第4工程と、を備えることを特徴とする。

ここで、異種材料からなる成長用基板には、NGO基板やサファイア基板の他、これらの基板上に低温保護層等のパuffers層を形成したものも含まれる。

【0009】

40

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のGaN系半導体エピタキシャル基板の製造方法において、HVPE法を利用して、Gaを含む1又は複数のIII族元素の塩化物ガスとNH₃を供給して反応させることにより、前記成長用基板上に前記第1及び第2GaN系半導体層をエピタキシャル成長させることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、異種基板上にGaN系半導体を成長させたときに発生する貫通転位を低減し、低転位密度のGaN系半導体をエピタキシャル成長させることができる。したがって、このGaN系半導体エピタキシャル基板を利用して半導体デバイスを作製することで、デバイス特性の向上を図ることができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例に係るGaNエピタキシャル基板の製造工程を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

本実施形態では、HVPE法を利用して、希土類ペロブスカイトからなるNGO基板の上に、GaN系半導体の一例としてSiドープGaNをエピタキシャル成長させたGaNエピタキシャル基板を製造する場合について説明する。

【0013】

図1は、実施形態に係るGaNエピタキシャル基板の製造工程を示す図である。

まず、図1(a)に示すように、NGO基板10上にSiドープGaN層(第1GaN系半導体層)20を成長させる。このとき、SiドープGaN層20には、多数の貫通転位21が発生する。ここで、NGO基板10には、単体のNGO基板の他、NGO基板上に低温保護層等のバッファ層を形成したものも含まれる。

【0014】

次に、図1(b)に示すように、SiドープGaN層20における転位発生部分21にエッチピット22を形成する。例えば、SiドープGaN層20上に、HClを所定時間供給することで、転位発生部分21にエッチピット22を形成することができる。また例えば、SiドープGaN層20を形成したエピタキシャル基板を、一旦結晶成長装置から取り出し、強アルカリ溶液(例えばKOH溶液)等に浸してエッチピットを形成するようにしてもよい。この場合、エッチピットを形成した後、洗浄してから結晶成長装置に戻して、後工程を再開させることになる。

【0015】

次に、図1(c)に示すように、エッチピット22にSi₃N₄膜30を選択的に形成する。例えば、エッチピット22が形成されたSiドープGaN層20にSi含有ガスを所定時間供給することで、エッチピット22にSi₃N₄膜30を選択的に形成することができる。エッチピット22に現れるファセット面は他の領域よりSiの取り込み量が多いので、供給ガスの濃度を調節することで、SiドープGaN層を成長させながら、エッチピット22に選択的にSi₃N₄膜30を析出させることができる。

この工程においては、原料ガスの供給を停止してSi含有ガスだけを供給してもよいし、原料ガスを供給しつつ、Si含有ガスを他条件より増やして供給するようにしてもよい。

【0016】

次に、図1(d)に示すように、SiドープGaN層20上に、SiドープGaN層(第2GaN系半導体層)40を成長させ、実施形態に係るGaNエピタキシャル基板1が完成される。このとき、エッチピット22に選択的に形成されたSi₃N₄膜30が転位の進展を妨げるので、SiドープGaN層40の転位密度は極めて小さくなる(例えば、 $10^5 / \text{cm}^2$)。

【0017】

このように、実施形態では、NGO基板10上に、第1GaN系半導体層20をエピタキシャル成長させ(第1工程、図1(a))、第1GaN系半導体層20における転位発生部分21にエッチピット22を形成し(第2工程、図1(b))、エッチピット22にSi₃N₄膜30を選択的に形成し(第3工程、図1(c))、第2GaN系半導体層40をエピタキシャル成長させる(第4工程、図1(d))。

これにより、異種基板上にGaN系半導体を成長させたときに発生する貫通転位を低減し、低転位密度のGaN系半導体をエピタキシャル成長させることができる。したがって、このGaN系半導体エピタキシャル基板を利用して半導体デバイスを作製することで、デバイス特性の向上を図ることができる。

【0018】

[実施例]

実施例では、まず、厚さ450nm、直径50mmのNGO(011)面を成長用基板とし、NGO基板をGa原料とともにHVPE装置内に設置した。そして、Ga原料部の温度を850まで昇温した。

なお、以下の各工程では、N₂キャリアガスの流量を12L/minとし、Ga原料部へのHClライン、SiH₂Cl₂ライン、及びNH₃ラインの流量を、N₂キャリアガスによる希釈後で、それぞれ1.4L/min、1.4L/min、1.64L/minとなるように設定している。

【0019】

次に、成長温度(NGO基板の温度)を600に固定して、GaとHClにより生成された塩化物ガス(GaCl)をGa原料ラインから供給するとともに、NH₃ラインからNH₃を供給した。そして、NGO基板上にGaNからなる低温保護層を100nm程度成長させた。その後、原料ガスの供給を停止して、成長温度を980に昇温した。

10

【0020】

次に、Ga原料ラインからGaClの供給を再開し、NH₃ラインからNH₃を供給するとともに、SiH₂Cl₂ラインからSiH₂Cl₂を供給し、3時間程度の成長時間で、GaN低温保護層上にSiドーブGaN層(第1GaN層)を500μm成長させた。このとき、Ga原料部へのHClラインの流量、SiH₂Cl₂ラインの流量、及びNH₃ラインの流量は、それぞれ0.2L/min、0.01L/min、0.800L/minとした。

20

【0021】

次に、原料ガス(GaCl、NH₃)の供給を停止して、成長温度を500まで降温し、キャリアガスをN₂からH₂ガスに切り替えた。そして、HClライン(Ga原料部へのHClラインとは別ライン)の流量を0.1L/minに設定して、第1GaN層をHClに30分間曝してエッチングした。これにより、第1GaN層表面における貫通転位の位置にエッチピットが形成される。

【0022】

次に、キャリアガスをH₂からN₂に切り替えて、成長温度を980まで昇温し、原料ガス(GaCl、NH₃)の供給を再開した。このとき、Ga原料部へのHClラインの流量、SiH₂Cl₂ラインの流量、及びNH₃ラインの流量は、それぞれ0.2L/min、0.1L/min、0.800L/minとした(SiH₂Cl₂ラインの流量が前工程の10倍)。そして、5分程度の成長時間で、第1GaN層上にSi過剰ドーブGaN層を1μm成長させた。

30

この際、第1GaN層に形成されたエッチピットにSiが取り込まれ、その位置に選択的にSi₃N₄膜が形成される。

【0023】

次に、SiH₂Cl₂ラインの流量を元の0.01L/minに戻して、4時間程度の成長時間で、SiドーブGaN層(第2GaN層、GaN厚膜)を1200μm成長させた。

【0024】

40

得られたGaN厚膜の表面をX線ディフラクトメータにより分析したところ、GaNの(0002)面、(0004)面に対応する回折パターンが観察された。また、GaN厚膜を研磨した後、カソードルミネッセンス(CL:Cathodoluminescence)測定を行ったところ、貫通転位密度は3×10³/cm²未満と見積もられた。

このように、実施例では、結晶性が極めて良好なGaN厚膜を有するGaNエピタキシャル基板を実現することができた。

【0025】

[比較例]

比較例では、実施例のように、第1GaN層の成長を中断して、転位発生部分に形成したエッチピットにSi₃N₄膜を形成した上で、第2GaN層(GaN厚膜)を成長させ

50

るのではなく、低温保護層の上に GaN 厚膜層を 1 工程で成長させた。

【0026】

まず、厚さ 450 nm、直径 50 mm の NGO (011) 面を成長用基板とし、NGO 基板及び Ga 原料を HVPE 装置内に設置した。そして、Ga 原料部の温度を 850 まで昇温した。

なお、以下の各工程では、N₂ キャリアガスの流量を 12 L/min とし、Ga 原料部への HCl ライン、SiH₂Cl₂ ライン、及び NH₃ ラインの流量を、N₂ キャリアガスによる希釈後で、それぞれ 1.4 L/min、1.4 L/min、1.64 L/min となるように設定している。

【0027】

次に、成長温度 (NGO 基板の温度) を 600 に固定して、Ga 原料ラインから GaCl を供給するとともに、NH₃ ラインから NH₃ を供給した。そして、NGO 基板上に GaN からなる低温保護層を 100 nm 程度成長させた。その後、原料ガスの供給を停止して、成長温度を 980 に昇温した。

【0028】

次に、Ga 原料ラインから GaCl の供給を再開し、NH₃ ラインから NH₃ を供給するとともに、SiH₂Cl₂ ラインから SiH₂Cl₂ を供給し、7 時間程度の成長時間で、GaN 低温保護層上に Si ドープ GaN 層 (GaN 厚膜) を 2000 μm 成長させた。このとき、Ga 原料部への HCl ラインの流量、SiH₂Cl₂ ラインの流量、及び NH₃ ラインの流量は、それぞれ 0.2 L/min、0.01 L/min、0.800 L/min とした。

【0029】

得られた GaN 厚膜の表面を X 線ディフラクトメータにより分析したところ、GaN の (0002) 面、(0004) 面に対応する回折パターンが観察された。また、GaN 厚膜を研磨した後、CL 測定を行ったところ、10⁵ ~ 10⁷ / cm² 程度の貫通転位が観測された。

このように、比較例 1 で得られた GaN エピタキシャル基板は、実施例で得られた GaN エピタキシャル基板に比較すると、GaN 厚膜の結晶性が格段に低くなっていた。

【0030】

以上、本発明者によってなされた発明を実施形態に基づいて具体的に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で変更可能である。

実施形態では NGO 基板上に GaN 系半導体である Si ドープ GaN を成長させる場合について説明したが、NGO 基板上に ノンドープ GaN 又はその他の GaN 系半導体を成長させる場合にも本発明を適用することができる。

実施形態では HVPE 法を利用した場合について説明したが、有機金属気相成長 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法や分子線エピタキシー (MBE: Molecular Beam Epitaxy) 法を利用して GaN 系半導体をエピタキシャル成長させる場合に本発明を適用することができる。

成長用基板としては、NGO 基板以外の希土類ペロブスカイト基板 (例えば、NdAlO₃, NdInO₃ 等) を用いることもできるし、サファイア基板を用いることもできる。また、GaN 基板自体へのホモエピタキシャル成長においても適用可能である。すなわち、本発明は、使用する成長用基板を問わない。

【0031】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【符号の説明】

【0032】

10

20

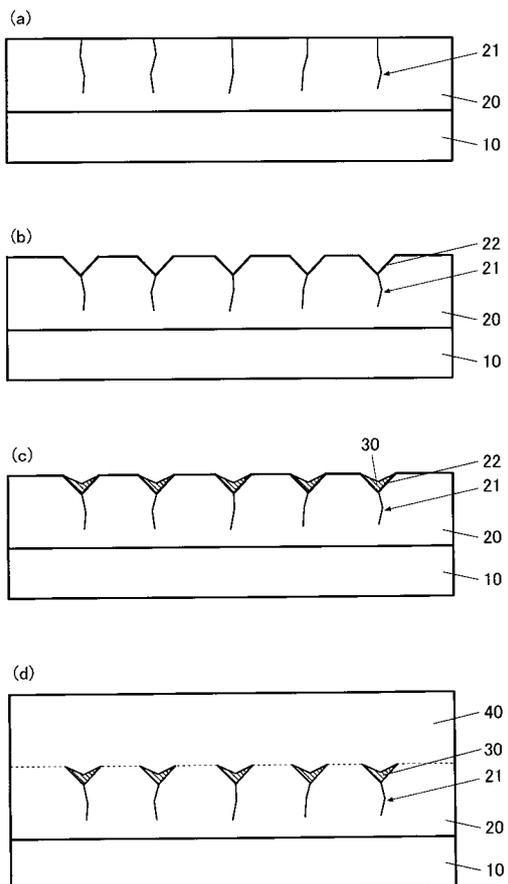
30

40

50

- 10 NGO基板
- 20 第1GaN系半導体層
- 21 貫通転位
- 22 エッチピット
- 30 Si₃N₄膜
- 40 第2GaN系半導体層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 森岡 理

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日鉱金属株式会社戸田工場内

Fターム(参考) 5F045 AA01 AA02 AB14 AB33 AC03 AC12 AC13 AC19 AD10 AD13
AF07 AF09 AF12 AF20 BB12 BB16 CA09 DA53 DA67 DB01
HA03 HA13
5F152 LL03 LL05 LL09 LN03 LN11 MM08 MM18 NN12 NN13 NN27
NP14 NP30 NQ09 NQ17