

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/221711

発行日 令和2年4月9日 (2020. 4. 9)

(43) 国際公開日 平成30年12月6日 (2018. 12. 6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/203 (2006. 01)	HO 1 L 21/203	S 4 K O 2 9
HO 1 L 21/20 (2006. 01)	HO 1 L 21/20	5 F 1 0 3
C 2 3 C 14/34 (2006. 01)	C 2 3 C 14/34	R 5 F 1 5 2
C 2 3 C 14/06 (2006. 01)	C 2 3 C 14/06	A
	C 2 3 C 14/34	F

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

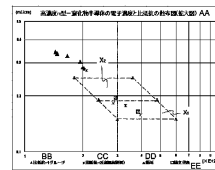
出願番号 特願2019-521337 (P2019-521337)	(71) 出願人 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/021122	
(22) 国際出願日 平成30年6月1日 (2018. 6. 1)	
(31) 優先権主張番号 PCT/JP2017/020513	(74) 代理人 110000408 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
(32) 優先日 平成29年6月1日 (2017. 6. 1)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	(72) 発明者 藤岡 洋 東京都目黒区駒場4-6-1 国立大学法人東京大学 生産技術研究所内
(31) 優先権主張番号 特願2018-41338 (P2018-41338)	(72) 発明者 上野 耕平 東京都目黒区駒場4-6-1 国立大学法人東京大学 生産技術研究所内
(32) 優先日 平成30年3月7日 (2018. 3. 7)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	F ターム (参考) 4K029 AA09 AA24 AA25 BA58 BB09 BD01 CA05 CA06 DC02 DC03 DC05 DC16 DC18 DC34 EA02 EA08

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物半導体及びその製造方法

(57) 【要約】

従来、製造が困難であった低抵抗性の窒化物化合物半導体を提供する。さらに、高い電子移動度を示すので、高性能の半導体デバイスを構成することができる。本発明により、室温~700 のプロセス雰囲気下のパルススパッタリング法によって、大面積の基板上に成膜し得て、移動度が70~140 cm² / (V・S)であるn型導電型の13族窒化物半導体を良好な生産性で提供することができる。



AA. Scatter diagram (enlarged diagram) of electron concentration and specific resistance of high-concentration n-type nitride semiconductor
BB. Specific resistance 1 group
CC. Specific resistance 2 (additional experiment example)
DD. Region
EE. ArF-laser presentation

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素と 13 族元素である B、Al、Ga または In からなる群より選ばれる一つの元素を含有する 2 元系、3 元系または 4 元系の化合物半導体であって、

電子濃度と比抵抗の二つの物性値の組み合わせについて、

- (a) 電子濃度が $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.25 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、
- (b) 電子濃度が $3.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.25 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、
- (c) 電子濃度が $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、及び、

- (d) 電子濃度が $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

10

の 4 点で囲まれた数値条件を満たす化合物半導体。

【請求項 2】

比抵抗が $0.190 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下である請求項 1 に記載の化合物半導体。

【請求項 3】

Si を含有する請求項 1 に記載の化合物半導体。

【請求項 4】

AFM による表面粗さ測定で得られる RMS 値が 1.5 nm 以下である請求項 1、2 または 3 に記載の化合物半導体。

【請求項 5】

n 型導電性であり、電子移動度が $80 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 以上である請求項 1、2、3 または 4 に記載の化合物半導体。

20

【請求項 6】

電子移動度が n 型導電性であり、電子移動度が $130 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体。

【請求項 7】

Ga と N を主成分とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体。

【請求項 8】

前記 13 族元素として Ga を含み、さらに Al 及び / または In を含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体。

【請求項 9】

Ge を含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体。

30

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体を用いられた導電部と電極とが接続されてなるコンタクト構造。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のコンタクト構造が備えられた半導体素子。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体を用いられた透明電極。

【請求項 13】

窒素と 13 族元素である B、Al、Ga または In からなる群より選ばれる一つの元素を含有する 2 元系、3 元系または 4 元系の化合物半導体の製造方法であって、

40

希ガス、窒素ガス、及び酸素を含むプロセス雰囲気中、少なくとも Ga を含むターゲット金属をチャンバ内でパルススパッタリングし、

成長レートを $450 \text{ nm} / \text{h}$ 以下とし、 $0.4 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を有する化合物半導体を成膜する化合物半導体の製造方法。

【請求項 14】

請求項 13 の化合物半導体の製造方法において、成膜時の基板温度を 700 以下で行う化合物半導体の製造方法。

【請求項 15】

請求項 13 または 14 の化合物半導体の製造方法において、成長レートを $90 \sim 450$

50

n m / h に設定する化合物半導体の製造方法。

【請求項 16】

請求項 13、14 または 15 に記載の化合物半導体の製造方法において、プロセス雰囲気中に酸素ガスを供給する化合物半導体の製造方法。

【請求項 17】

請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体の製造方法において、酸素ガスをチャンバ内に供給することなく、チャンバ内の残留成分に含まれる酸素成分、または、他の原料ガス若しくはターゲット金属に含まれる微量な酸素成分を用いてスパッタリングを行う化合物半導体の製造方法。

【請求項 18】

請求項 13 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体の製造方法において、化合物半導体を成膜する面とターゲット金属との距離を 10 ~ 50 cm に設定する化合物半導体の製造方法。

【請求項 19】

請求項 13 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体の製造方法に用いられるスパッタガンであって、ターゲット金属がスパッタガンのヘッド部に備えられ、ヘッド部が基板電極に対向するようにチャンバに組み込まれ、ヘッド部の有効サイズが約 1 インチサイズ ~ 4 インチサイズであるスパッタガン。

【請求項 20】

請求項 19 に記載のスパッタガンにおいて、平面形状が円形または矩形であるターゲット金属をヘッド部に搭載するように構成されてなるスパッタガン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は化合物半導体とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

GaN や InN といった 13 族窒化物半導体を利用したデバイスが広く実用化されてきている。従来、このような 13 族窒化物半導体の結晶成長には、MOCVD 法や MBE 法が用いられている。しかし、MOCVD 法では 1000 を超えるプロセス温度が必要となる。MBE 法は低温で化合物半導体の成膜することができるが、成膜面積に限度があることや生産コストが高く量産に向いてはいない。

【0003】

また、MBE 法においては、高濃度にドナーを添加すると、結晶構造の伝導帯近傍の禁制帯中に生じた高濃度ドナー準位による吸収が発生する。そのため、成膜した化合物半導体の透明度が低下するという問題がある。このようなことから、化合物半導体の生産、主として窒化物半導体の実用的な生産には、MOCVD 法が用いられている（非特許文献 1）。

【0004】

現在、高耐圧で低オン抵抗の特性を合わせ持つ次世代の電子デバイスが求められている。そのためには、2 元系、3 元系または 4 元系の化合物半導体、より具体的には、13 族窒化物半導体を用いた化合物半導体素子の実現が求められている。そのためには、化合物半導体の結晶のさらなる高品質化と、ドーピング技術の精緻化が求められる。特に、GaN 基板上に形成される縦型パワーデバイスにおいては、n 型ドリフト層の炭素濃度の低減と、電子移動度の向上が急務である。先行技術として以下の文献をあげることができる。

【0005】

特許文献 1 には、銅基板上に金属窒化物からなるバッファ層、半導体層が備えられた半導体素子が開示されている。

10

20

30

40

50

【0006】

特許文献2には、厚みが10～100μmで、焼結されたポリマーを含み、耐熱性を有する可撓性を有するグラファイト基板に設けられたHfNをバッファ層とし、バッファ層上に設けられたGaNからなる半導体層とを備えた半導体基板の実施例が開示されている。また、特許文献3には、ZnO基板上にIII-V族の化合物半導体をエピタキシャル成長させる製造方法が開示されている。

【0007】

特許文献4と特許文献5は窒化物半導体に関するものであるが本明細書の段落0167以降において説明を行う。

そして、特許文献6は、後述するPCT特許出願（本出願人によるPCT/JP2017/020513）の国際調査報告で引用された先行技術である。Si濃度を $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ まで高めても、AlGaNに膜荒れが生じないという実験結果（図4）が開示されている。

10

【0008】

次に、上記した非特許文献1には、MOCVDを用いて形成したn型GaN半導体層の物性に関する研究成果が開示されている。非特許文献2にはp型のGaN半導体層の接触抵抗に関する研究成果が開示されている。非特許文献3には、InGaNをベースとしたLED素子のp型GaNをPSD法で低温成長で製造する研究成果が開示されている。非特許文献4には、シリコンにおける電子の移動度とドーピング濃度についての研究成果が開示されている。

【0009】

非特許文献5には、GaNにおけるキャリア移動度のモデルについての研究成果が開示されている。非特許文献6には、PSD法で形成したp型のGaNに対する接触抵抗の評価に関する研究成果が開示されている。非特許文献7には、LEDをガラス上に作成した実験例が開示されている。非特許文献8には、PSD法を用いて成長させた窒化物単結晶に関する研究成果が開示されている。非特許文献9には、オン抵抗が極めて低いノーマリーオフ型のGeドープGaNトランジスタが開示されている。

20

【0010】

非特許文献10には、低抵抗でキャリア濃度が高いSiドープAlGaNの研究成果が開示されている。非特許文献11には、Si濃度を $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ で移動度が $1034 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ の実験例が開示されている。非特許文献12には、PSD法でGeをドープしたGaNのエピタキシャル成長膜について開示されている。

30

非特許文献13には、GeとSiをドープした新しい物性を提供し得るn型GaNの諸特性について詳細に開示がされている。

最後に、非特許文献14には、スパッタリング法による高品質窒化物半導体の形成とデバイス応用に関する研究成果が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2008-243873号公報

【特許文献2】W02011/021248A1国際公開パンフレット

40

【特許文献3】特開2010-56435号公報

【特許文献4】特開2016-115931号公報

【特許文献5】米国特許公開US2016/0172473号公報

【特許文献6】特開2015-149342A号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】G.T. Zhao et. Al. "Optical Absorption and Photoluminescence Studies of n-type GaN", Jpn. J. Appl. Phys. 38, L933-L995 (1999).

【非特許文献2】荒川他、第63回応用物理学会春季学術講演会、20p-H121-8

【非特許文献3】E. Nakamura et al., Appl. Phys. Lett. 104, 051121 (2014).

50

- 【非特許文献4】D. M. Caughey et al., Proc. IEEE 55, 2192 (1967)
- 【非特許文献5】T. T. Mnatsakanov et al., Solid-State Electron. 47, 111 (2003)
- 【非特許文献6】第62回応用物理学会春季学術講演会 予稿集
- 【非特許文献7】日経エレクトロニクス NEレポート 14-15頁、2014年7月7日号
- 【非特許文献8】藤岡「フレキシブルデバイス」プロジェクト研究概要集 89-94頁(平成20年3月4日発行)
- 【非特許文献9】A. Suzuki et al., "Extremely low on-resistance Enhancement-mode GaN-based HFET using Ge-doped regrowth technique" (IEDM14, p.275-278 (2014))
- 【非特許文献10】Motoaki Iwaya et al., "Extremely low-resistivity and high-carrier-concentration Si-doped AlGaN with low AlN molar fraction for improvement of wall plug efficiency of nitride-based LED", 2015 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (Optical Society of America, 2015), paper 28C2_2 10
- 【非特許文献11】上野他、「PSD法によるGaNへのn型ドーピング技術の開発」、第77回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 (2016)
- 【非特許文献12】Ueno et al., "Highly conductive Ge-doped GaN epitaxial layers prepared by pulsed sputtering", Applied Physics Express 10, 101002(2017)
- 【非特許文献13】Ueno et al., "Electron transport properties of degenerate n-type GaN prepared by pulsed sputtering", APL MATERIALS 5, 126102(2017)
- 【非特許文献14】藤岡他、「スパッタリング法による高品質窒化物半導体の形成とデバイス応用」、応用物理 第86巻第7号 576-580頁 (2017) 20
- 【発明の概要】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0013】
- 従来技術において、13族窒化物半導体をMOCVD法で結晶成長しようとする、原料ガス中に含まれる炭素や水素が膜中に取り込まれる。そのため、炭素や水素といった不純物濃度の低い高品質膜を得ることが難しいという問題が発生した。
- 【0014】
- 加えて、MOCVD法で13族窒化物半導体を結晶成長させようとする、熱力学的な制約により、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上のドナー濃度の膜では、概して、約 $46 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 以上の電子移動度を有する膜を得ることが難しくなる。また、MOCVD法は化学的 30
- 反応に基づくものであるため、低温での結晶成長が事実上不可能であることに加え、原料ガス中に含まれる炭素や水素が製造した成膜中に取り込まれ易い。
- 【0015】
- また、MOCVD法に代わる窒化物半導体結晶の成長方法としてのパルススパッタ堆積(PSD)法が提唱されている。このPSD法により残留水素濃度の低い高正孔移動度のp型GaN薄膜が得られることが実証された(非特許文献2)。
- 【0016】
- しかし、窒化物半導体基板上に形成される電子素子や発光素子の素子抵抗の低減に重要となる高ドナー濃度n型層の特性については、素子の実用生産に利用されているMOCVD法では作製困難であるため、報告例が極めて少ない。 40
- 【0017】
- このように、高ドナー濃度領域においても、高い電子移動度を示すn型導電型の13族窒化物半導体膜の開発が求められている。このように電子デバイスや発光デバイスの高性能化、省エネルギー化、高効率化といった目的を達成するために出来るだけ高い電子移動度を持つ半導体材料の実現が課題となっている。
- 【0018】
- また、本発明者らの研究グループは、窒化物半導体の高性能化のための研究開発を進め、その成果として、「窒化物LED低温製造プロセスの開発」(第60回応用物理学会春季講演会 30a-G21-10)(図9参照)や「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」(戦略的創造研究推進事業 CREST)(図10A、図10Bを参照)、 50

あるいは「PSD法によるGaNへのn型ドーピング技術の開発」(第77回応用物理学会秋季学術講演会 13p-A21-3 講演会予稿集 2016年秋)(非特許文献11、図11参照)などを発表している。

【0019】

本発明は斯かる課題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、高ドナー濃度領域においても高い電子移動度を示すn型導電型を示す2元系、3元系または4元系の化合物半導体、より具体的には、13族窒化物半導体膜を容易に製造し、提供することにある。

【0020】

なお、本発明者らは、PCT特許出願(出願番号:PCT/JP2017/020513(出願日:2017/6/1)、優先権主張出願:特願2016-169994、W02018/042792A1 国際公開日:2018年3月8日)により、新しい窒化物半導体およびその製造方法を開示した。本願発明は、これらの特許出願の内容と実施例の一部が重複し、さらに新しい実施例を追加したものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

上記課題を解決するために、本発明は以下の[態様1]~[態様20]を提供する。

【0022】

[態様1]

窒素と13族元素であるB、Al、GaまたはInからなる群より選ばれる一つの元素を含有する2元系、3元系または4元系の化合物半導体であって、

20

電子濃度と比抵抗の二つの物性値の組み合わせについて、

(a) 電子濃度が $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.25 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

(b) 電子濃度が $3.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.25 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

(c) 電子濃度が $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

及び、

(d) 電子濃度が $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、の4点で囲まれた数値条件を満たす化合物半導体。

または、上記の(a)~(b)の数値範囲に変えて、電子濃度と比抵抗の二つの物性値の組み合わせについて、

30

(a-1) 電子濃度が $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.20 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

、

(b-1) 電子濃度が $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.20 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

(c-1) 電子濃度が $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.10 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、及び、

(d-1) 電子濃度が $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.10 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、の4点で囲まれた数値条件を満たす化合物半導体であってもよい。また、上記の(a-1)-(b-1)の上限域に変えて、比抵抗を $0.18 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下にすることがより好ましい。

【0023】

40

[態様2]

比抵抗が $0.190 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下である態様1に記載の化合物半導体((a)~(d)の場合に限る。)

【0024】

[態様3]

Siを含有する態様1または2に記載の化合物半導体。

【0025】

[態様4]

AFMによる表面粗さ測定で得られるRMS値が 1.5 nm 以下である態様1、2または3に記載の化合物半導体。

50

- 【 0 0 2 6 】
 [態 様 5]
 n 型 導 電 性 であり、電 子 移 動 度 が $80 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 以上である態 様 1、2、3 ま た は 4 に 記 載 の 化 合 物 半 導 体。
- 【 0 0 2 7 】
 [態 様 6]
 電 子 移 動 度 が n 型 導 電 性 であり、電 子 移 動 度 が $130 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 以下である態 様 1 ~ 5 の い ず れ か に 記 載 の 化 合 物 半 導 体。
- 【 0 0 2 8 】
 [態 様 7] 10
 Ga と N を 主 成 分 と する 態 様 1 ~ 6 の い ず れ か に 記 載 の 化 合 物 半 導 体。
- 【 0 0 2 9 】
 [態 様 8]
 前 記 1 3 族 元 素 と して Ga を 含 み、さ ら に Al 及 び / ま た は In を 含 有 する 態 様 1 ~ 7 の い ず れ か に 記 載 の 化 合 物 半 導 体。
- 【 0 0 3 0 】
 [態 様 9]
 Ge を 含 有 する 態 様 1 ~ 8 の い ず れ か に 記 載 の 化 合 物 半 導 体。
- 【 0 0 3 1 】
 [態 様 1 0] 20
 態 様 1 ~ 9 の い ず れ か に 記 載 の 化 合 物 半 導 体 が 用 い ら れ た 導 電 部 と 電 極 と が 接 続 さ れ て なる コ ン タ ク ト 構 造。
- 【 0 0 3 2 】
 [態 様 1 1]
 態 様 1 0 に 記 載 の コ ン タ ク ト 構 造 が 備 え ら れ た 半 導 体 素 子。
- 【 0 0 3 3 】
 [態 様 1 2]
 態 様 1 ~ 9 の い ず れ か に 記 載 の 化 合 物 半 導 体 が 用 い ら れ た 透 明 電 極。
- 【 0 0 3 4 】
 [態 様 1 3] 30
 窒 素 と 1 3 族 元 素 である B、Al、Ga ま た は In か ら なる 群 よ り 選 ば れ る 一 つ の 元 素 を 含 有 する 2 元 系、3 元 系 ま た は 4 元 系 の 化 合 物 半 導 体 の 製 造 方 法 であ っ て、
 希 ガ ス、窒 素 ガ ス、及 び 酸 素 を 含 む プ ロ セ ス 雰 囲 気 で、少 なく と も Ga を 含 む タ ー ゲ ッ ト 金 属 を チ ャ ン バ 内 で パ ル ス ス パ ッ タ リ ン グ し、
 成 長 レ ー ト を $450 \text{ nm} / \text{h}$ 以下 と し、 $0.4 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 以下 の 比 抵 抗 を 有 する 化 合 物 半 導 体 を 成 膜 する 化 合 物 半 導 体 の 製 造 方 法。
- 【 0 0 3 5 】
 [態 様 1 4]
 態 様 1 3 の 化 合 物 半 導 体 の 製 造 方 法 に お い て、成 膜 時 の 基 板 温 度 を 700 以下 で 行 う 化 合 物 半 導 体 の 製 造 方 法。 40
- 【 0 0 3 6 】
 [態 様 1 5]
 態 様 1 3 ま た は 1 4 の 化 合 物 半 導 体 の 製 造 方 法 に お い て、成 長 レ ー ト を $90 \sim 450 \text{ nm} / \text{h}$ に 設 定 する 化 合 物 半 導 体 の 製 造 方 法。ま た、本 態 様 に お い て、成 長 レ ー ト を $100 \sim 400 \text{ nm} / \text{h}$ に 設 定 する こ と が よ り 好 ま し く、さ ら に は、成 長 レ ー ト を $180 \sim 370 \text{ nm} / \text{h}$ に 設 定 する こ と が 好 ま し い。
- 【 0 0 3 7 】
 [態 様 1 6]
 態 様 1 3、1 4 ま た は 1 5 に 記 載 の 化 合 物 半 導 体 の 製 造 方 法 に お い て、プ ロ セ ス 雰 囲 気 に 酸 素 ガ ス を 供 給 する 化 合 物 半 導 体 の 製 造 方 法。 50

【 0 0 3 8 】

[態 様 1 7]

態様 1 3 ~ 1 6 のいずれかに記載の化合物半導体の製造方法において、酸素ガスをチャンバ内に供給することなく、チャンバ内の残留成分に含まれる酸素成分、または、他の原料ガス若しくはターゲット金属に含まれる微量な酸素成分を用いてスパッタリングを行う化合物半導体の製造方法。

【 0 0 3 9 】

[態 様 1 8]

態様 1 3 ~ 1 7 のいずれかに記載の化合物半導体の製造方法において、化合物半導体を成膜する面とターゲット金属との距離を 1 0 ~ 5 0 c m に設定する化合物半導体の製造方法。より好ましくは、上記距離を 1 5 ~ 3 0 c m に設定する。

10

【 0 0 4 0 】

[態 様 1 9]

態様 1 3 ~ 1 8 のいずれかの化合物半導体の製造方法に用いられるスパッタガンであって、

ターゲット金属がスパッタガンのヘッド部に備えられ、ヘッド部が基板電極に対向するようにチャンバに組み込まれ、

ヘッド部の有効サイズが約 1 インチサイズ ~ 4 インチサイズであるスパッタガン。

【 0 0 4 1 】

[態 様 2 0]

態様 1 9 に記載のスパッタガンにおいて、平面形状が円形または矩形であるターゲット金属をヘッド部に搭載するように構成されてなるスパッタガン。

20

【 0 0 4 2 】

本発明に係わる新たな 4 つの実験例を図 1 ~ 図 3 に示す。図 1 は Si をドーブした Ga N の成長レート (横軸) と得られた化合物半導体の膜の電子濃度をプロットしたものであり、電子濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度領域の成長速度と電子濃度の関係を示している。同様に、縦軸を比抵抗としたものを図 2 に示す。

【 0 0 4 3 】

さらに、これらの 4 点の実験例に基づいて、成長レートと比抵抗の散布データから、比抵抗の下限値をフィッティングしたところ、 $0.083 \text{ m} \cdot \text{cm}$ という予測値を得た (図 3 参照) 。

30

【 0 0 4 4 】

現在、商業的に用いられているスパッタリング装置における、利用可能な実効的な成長レートを 59 nm/h と仮定すると、フィッティング直線との交点から約 $0.1 \text{ m} \cdot \text{cm}$ という結果が得られた。このように、用いる材料、プロセス条件などを調整することで、この $0.1 \text{ m} \cdot \text{cm}$ という比抵抗を十分実現できると考えられる。

本発明において、所望の物性を持つ化合物半導体の成膜を実現するには、さまざまな条件を調整し必要となる成長レートを徐々に見出して量産製造に適した値に設定すればよい。

例えば、チャンバの構造、電極の形状や配置を決め、次に成膜オペレーション上のパラメータとなるチャンバ内圧力や、背圧 (真空ポンプの性能) 、用いるガスの種別、ガスのフロー、不純物ガスの制御、磁界の制御、電源、基板温度、ターゲットと基板の距離などを最適化していく手法が考えられる。また、スパッタリングにおいて通常行われ得る、前洗浄、乾燥、加熱などの処理を必要に応じて実行すればよい。さらに、成膜したサンプルの諸特性、例えば、膜厚、膜の状態 (表面粗さ、断面構造) 、光学特性、導電率、膜の機械的特性などを高精度で評価することで本発明に係わる成膜のオペレーションを適切に管理することができる。

40

【 0 0 4 5 】

図 4 に、非特許文献 1 3 において、本発明者らが開示した Ge または Si をドーブした高濃度 n 型 Ga N の比抵抗と電子濃度の散布図を示す。図 5 は図 4 のデータに加えて、本願において新たに追加した実験例を同じ散布図中に重ねてプロットしたものである。図中

50

、星印が新たな実験例である。一点の実験例は、従前の実験例と同程度の数値であるが、他の実験例は従前のものに比べて比抵抗が下がっていることがわかる。

【0046】

また、図6A及び図6Bは、図5の一部を拡大表示したものである。本願において本発明の主題とする領域を破線で示している（図6A及び図6B：領域 X_1 及び X_2 を参照）。領域 X_1 と領域 X_2 （両者を合わせて領域 X とも呼ぶ。）の境界は、比抵抗が $0.190\text{m}\cdot\text{cm}$ のラインである。

【0047】

領域 X_1 と領域 X_2 を含む平行四辺形の座標値は、 $(1.8\times 10\text{E}+20 : 0.25\text{m}\ \text{cm})$ 、 $(3.6\times 10\text{E}+20 : 0.25\text{m}\ \text{cm})$ 、 $(3.0\times 10\text{E}+20 : 0.15\text{m}\ \text{cm})$ 及び $(6.0\times 10\text{E}+20 : 0.15\text{m}\ \text{cm})$ である。これらの四点で囲まれた領域において移動度は約 $70\sim$ 約 $140\ \text{cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{S})$ となる。比抵抗、移動度及び電子濃度の三つのパラメータを制御しつつ高濃度 n 型の化合物半導体を安定して製造することが容易である。また、用途や仕様によって必要となる比抵抗の値に応じて領域 X_1 または領域 X_2 の条件に相当する製品を製造すればよい。なお、図6A及び図6Bにおける領域 X_1 に含まれる \square で示した2点（当該 \square 内に*印があるもの）は、上記の非特許文献13において開示があった実験例に相当する。このように領域 X において製造条件を調整して所望の物性の高濃度 n 型の特性を示す化合物半導体を製造することができる。

【0048】

次に、図7と図8は、非特許文献13において示した高濃度 n 型Ga N の諸特性（電子移動度、温度依存性など）を示すグラフである。図7は、縦軸が電子移動度、横軸が電子濃度である。以下、上記のPCT出願において開示した第1の発明（優先権主張の基礎出願）及び第2の発明（PCT出願での追記内容）を含めて、本発明の説明を行う。

本発明の態様1では、上記の(a)～(d)の4点、または(a-1)～(d-1)で囲まれた数値範囲の条件を満たすことを必須とするものである。

【0049】

また、本発明は上記の各態様において、さらに以下の構成を備えていることが好ましい。

各態様において、 $405\ \text{nm}$ の波長領域の光に対する吸光係数が $2000\ \text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

また、各態様において、 $450\ \text{nm}$ の波長領域の光に対する吸光係数が $1000\ \text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましい。

【0050】

本発明において、2元系窒化物とは、B、Al、GaまたはInのいずれか一つの元素と窒素との化合物を意味する。すなわち、BN（窒化ホウ素）、AlN（窒化アルミニウム）、Ga N （窒化ガリウム）またはIn N （窒化インジウム）の2元系混晶である。

また、3元系窒化物とは上記の2元系の13族元素の一部が他の13族元素で置換された化合物である。たとえば、InGa N （窒化インジウムガリウム）、AlGa N （窒化アルミニウムガリウム）、AlIn N （窒化アルミニウムインジウム）の3元混晶である。また、3元系化合物はその組成比を調整することでバンドギャップを2元系化合物の特性を限度として、その範囲内で調整できることが知られている。

【0051】

上記の発明において、化合物半導体の主成分となる13族元素に対して、他の13族元素が微量含有されていても本発明の範囲に含め得るものとする。本発明の効果を損しない限り元素の組み合わせは任意である。

【0052】

また、用いる元素の組み合わせが異なる他の発明においては、窒素と、B、Al、GaまたはInからなる群より選ばれる少なくとも1種の13族元素を含有する、導電型が n 型の窒化物半導体であって、電子濃度と比抵抗が上記の態様1における(a)～(d)の4点、または(a-1)～(d-1)で囲まれた数値条件を満たした、窒化物半導体であ

る。

【0053】

また、本発明の態様において、好ましい数値範囲は、例えば $0.20 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下、且つ、電子移動度が $70 \sim 140 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ の範囲である。

より好ましくは、比抵抗が $0.18 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下、電子移動度が $70 \sim 140 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以上の所定の範囲である（図6A及び図6B参照：領域 X_1 ）。

【0054】

また、好ましくは、n型オーミック電極金属に対するコンタクト抵抗が $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ 以下である。

【0055】

ある態様では、酸素不純物を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上含有する。

【0056】

好ましくは、405nmの波長領域の光に対する吸光係数が 2000 cm^{-1} 以下である。また、好ましくは、450nmの波長領域の光に対する吸光係数が 1000 cm^{-1} 以下である。さらに、好ましくは、AFMによる表面粗さ測定で得られるRMS値が5.0nm以下である。

【0057】

ある態様では、前記少なくとも1種の13族元素はGaである。

【0058】

また、ある態様では、前記窒化物半導体は、SiまたはGeの何れか若しくは双方をドナー不純物として含有している。

【0059】

上記発明は、窒化物半導体を導電部として備えたコンタクト構造とすることができる。

【0060】

また、上記窒化物半導体を電極部として備えたコンタクト構造とすることもできる。このようなコンタクト構造は半導体素子への利用が可能である。

【発明の効果】

【0061】

本発明に係る窒化物化合物半導体は、凡そ、 $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上という高い電子濃度領域においても、 $0.25 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗性を示す。また、電子移動度も $70 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 以上の値を示す。

【0062】

但し、半導体素子の仕様や用途等によっては、必ずしも $0.19 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗性をほとんど必須としない場合もありえる。その場合は、製造上の生産性を考慮し、製造プロセスの条件（ガス、カソード電力、ターゲットの電子濃度）を調整することによって、 $0.20 \sim 0.25 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 程度の化合物半導体を製造し、素子に求められる構造部分に適用することもできる。

【0063】

本発明においては、パルススパッタリング堆積法（PSD法）を用いることにより、高温プロセスを経ることなく、単結晶のスパッタリング膜を形成することができる。より好ましくは、ほぼ室温条件でのプロセスによって化合物半導体の膜を成膜する。基板面積は制約がなく、小型サイズから大面積の膜を製造できる。

【0064】

例えば、少なくとも外形が矩形であって、矩形の一辺または円形の直径が2インチサイズ以上、または膜の形成面積が 30 cm^2 以上であって、スパッタリング装置の内部空間の制限内で許容され得る面積の化合物半導体の膜を成膜することができる。

【0065】

その際、従来技術のように、パuffa層を必須とせずに良質の化合物半導体を容易に成膜することができる。

10

20

30

40

50

【0066】

次に、本発明の化合物半導体の物性に関して説明する。n型窒化物半導体膜の抵抗値は、電子移動度 μ_n とキャリア濃度 n に反比例する($\rho = (q \cdot n \cdot \mu_n)^{-1}$)。しかし、本発明においては、高いキャリア濃度においても高い電子移動度を示している。このことは、即ち、電氣的に低抵抗である良質な膜を製造できることを意味している。つまり、本発明によれば、半導体デバイスとして利用し易く良質な13族窒化物半導体膜を提供することができる。本発明に係わる化合物半導体の貫通転位密度は $1 \times 10^6 / \text{cm}^2 \sim 5 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 程度である。好ましくは、 10^5 以下、即ち $10^3 \sim 10^4$ 台の窒化物半導体の膜を製造することも可能である。

【図面の簡単な説明】

10

【0067】

【図1】本発明における、電子濃度と成長レートの相対的関係を示すグラフ。

【図2】本発明における、比抵抗と成長レートの相対的関係を示すグラフ。

【図3】本発明における、電子濃度と成長レートの指数フィッティングを示すグラフ。

【図4】本発明における、電子濃度と比抵抗の散布図。

【図5】本発明と従来例を含む、高濃度n型-窒化物半導体の電子濃度と比抵抗の散布図。

【図6A】高濃度n型-窒化物半導体の電子濃度と比抵抗の散布図(拡大図)。

【図6B】高濃度n型-窒化物半導体の電子濃度と比抵抗の散布図(補助図)。

【図7】本発明における、電子濃度($n(RT)$)の関数として高濃度n型GaNについての電子移動度の実験結果と補償比 γ を変化させ関係式(1)で計算された電子の移動度を示すグラフ(非特許文献13: APL MATERIALS 5,126102 (2017), "Electron transport properties of degenerate n-type GaN prepared by pulsed sputtering"より引用)。

20

【図8】本発明における、室温での電子濃度が $3.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の場合のSiドープ-GaNの電子の移動度の温度依存性(a)、SiドープのサンプルとGeドープのサンプルについての電子の移動度の温度依存性とフィッティングカーブ(b)、室温での電子濃度の関数としてフィッティングした非放物線係数 β と補償比 γ のグラフ(c)(非特許文献13: APL MATERIALS 5,126102 (2017), "Electron transport properties of degenerate n-type GaN prepared by pulsed sputtering"より引用)。

【図9】MgドープGaN薄膜の表面AFM像(Fig.1)、およびMgアクセプターの活性化エネルギーを評価するためのグラフ(Fig.2)(第60回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 30a-G21-10 15-190より引用)。

30

【図10A】PSD法を用いて作製したAlGaN/GaNヘテロ接合FETの(a)光学顕微鏡写真と(b)IVカーブ(科学技術振興機構CREST研究領域「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」の研究終了報告書より引用)。

【図10B】(a)パルススパッタ堆積法によって作製したGaN薄膜の電子濃度と移動度の関係、(b)MgドープGaNホール濃度の温度依存性(科学技術振興機構CREST研究領域「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」の研究終了報告書より引用)。

【図11】PSD法で作製したSiドープのn型GaN膜の電子濃度(N_e)と電子移動度(μ_e)の関係を示すグラフ。

40

【図12】Si濃度が $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ のGaN膜の酸素濃度の深さ方向のプロファイルを示すSIMSデータのグラフ。

【図13】図12に示したSiドープのGaNスパッタリング膜の表面AFM像。

【図14】Si濃度(電子濃度)が $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ のGaN膜の吸収係数と屈折率をエリプソメータで測定した結果を示すグラフ。

【図15】GaNの結晶構造を示す模式図(A)、平面方向の模式図(B)。

【図16A】本発明で用いるスパッタ装置の構成を示す模式断面図。

【図16B】本発明で用いるスパッタガンの模式側面図。

【図17】本発明においてスパッタリング時にスパッタ装置の電極に印加するパルスシー

50

ケンスの一例を示すグラフ。

【図 18】本発明で用いるスパッタリング装置の内部構造を示す縦断面の模式図。

【図 19】本発明の実施形態 1 に係る半導体素子の断面模式図。

【図 20】本発明の実施形態 2 に係わるコンタクト構造を示す断面模式図。

【図 21】本発明の実施形態 3 に係わるコンタクト構造を示す断面模式図。

【図 22】本発明を適用し得る薄膜トランジスタの模式的斜視図。

【図 23】本発明を適用し得る AlGaN / GaN・HEMT の断面模式図。

【図 24】本発明を適用し得る LED 素子の断面模式図。

【図 25】本発明を適用し得る面発光レーザ素子の断面模式図。

【図 26】本発明に係る GaN の電子濃度と抵抗率の関係を説明するための図である。

【図 27】本発明に係る GaN における、SIMS 測定で得たドナー不純物の濃度と電子濃度との関係を纏めた図である。

【図 28】GaN の表面状態の例としての、Ge ドープの GaN の試料表面の AFM 像である。

【図 29】縦形パワー MOSFET の断面概略図である。

【図 30】GaN 系 LED の断面概略図である。

【図 31】ショットキダイオードの断面概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0068】

以下に、図面を参照しながら本発明の実施形態として、13 族窒化物半導体をパルススパッタリングで製造して形成した半導体化合物について説明する。

【0069】

本発明の実施形態に係る 13 族窒化物半導体は、パルススパッタ堆積法 (PSD 法) により成膜する。

【0070】

(パルススパッタリング法)

本発明において、窒化物の化合物半導体を製造するために用いる「パルススパッタリング法 (PSD 法)」や化合物半導体を製造するための材料・製造方法は当業者において周知の基礎的事項である。

【0071】

例えば「窒化物基板および格子整合基板の成長とデバイス特性」(シーエムシー出版 2009 年 10 月 30 日 第 1 刷発行)、「高周波半導体材料・デバイスの新展開」(シーエムシー出版 2006 年 11 月 13 日 第 1 刷発行)、「次世代パワー半導体の高性能化とその産業展開」(シーエムシー出版 2015 年 6 月 10 日 第 1 刷発行)、特開 2009-138235 号公報「パルススパッタ装置およびパルススパッタ方法」、及び特開 2014-159368「窒化ガリウム焼結体または窒化ガリウム成形体ならびにそれらの製造方法」等に関示された標準的な技術を本発明の実施に際して問題なく利用することができる。また、上記の特許文献 2、特許文献 3、非特許文献 3、非特許文献 4 などを参照されたい。

【0072】

本発明で採用する PSD 法においては、結晶成長は物理的反応に基づき進行するために低温での結晶成長が可能である。これに加えて、成膜環境中の炭素や水素を顕著に除去することが可能である。低温での結晶成長が可能であることから、膜中の熱ストレスの発生が抑制されるとともに、例えば InGaN のように相分離し易い化合物も安定的に成長させることができる。

【0073】

本発明における化合物半導体の単結晶成長は、その状態を直接視認することができないが、結晶成長の作用原理の概要は以下の通りと考えられる。まず、図 15 に 13 族 2 元化合物の一つである GaN の結晶構造を示す。本発明の化合物半導体を成膜しようとする際、GaN の Ga 原子が六角形状の配置構造を呈する有極性面 (Ga 原子面) が、下地とな

10

20

30

40

50

る基板の表面に揃うようにして単結晶状の構造が形成されていくものと考えられる。

【0074】

その際、本発明で用いる製造方法はMOCVD法のような1000 超の高温ではなく、比較的低温の条件で成膜を行うことができる。室温25 を含み得る700 以下の温度範囲である(室温~700)。成膜速度との兼ね合いがあるが、好適には、例えば300~700 の範囲があげられる。

【0075】

このため、成膜雰囲気中に僅かに含有されている酸素原子が成膜中に膜の表面を覆うように存在している状態と推定される。その結果、酸素原子は13族元素と窒素の結合を妨害するかのよう働き、所望の化合物を構成することになる主要元素が自由な状態を保持しつつ成膜プロセスが進行すると考えられる。

10

【0076】

さらに、下地の面方向全体において成膜条件が同一条件に置かれることにより、全体として均一で結晶性が優れた結晶構造が形成されていくと考えられる。

【0077】

このようにして、スパッタ膜として形成されたGaNの半導体化合物は六角形状の軸方向(膜の厚み方向)に徐々に成長し面内で均一であって、かつ一定以上の面積を持つ半導体化合物の膜が最終的に製造できると考えられる。

【0078】

また、用いる下地は化合物半導体が成長しやすい格子が整合する条件または擬似的に整合し得る条件の材料であることが好ましい。PSD法による成膜プロセスは1000 を超えるような高温条件ではない。そのため、下地材料が高耐熱性であることは必須ではないが、結晶性を向上させるには結晶と下地材料との格子整合または疑似格子整合の条件が成立することが好ましい。

20

【0079】

従って、本発明において、下地材料としてはSiC、サファイア、GaN、単結晶シリコンの4種類から選択することが特に好ましい。サファイアは耐熱温度が1200 、単結晶シリコンは耐熱温度が1100 である。それぞれAlGaN/GaN HEMT、フルカラーLED、InGaN-TFT、センサーなどの半導体素子の製造に用いることができる。

30

【0080】

また、上記の材料よりは化合物半導体の成膜後の結晶品質が悪くなるが、金属フォイルや耐熱温度が600~700 のFPD用無アルカリガラス等にも適用することができる。この際、結晶成長の下地となる材料の表面に予め疑似格子整合をとるため等の目的でバッファ層を形成しておくことが好ましい。

【0081】

また、本発明は、成膜サイズとして、矩形の一辺または円形の直径が2インチサイズから10インチサイズの素子を製造することができる。また、矩形の対角サイズが10~30インチサイズの中型サイズ、または30インチサイズ以上となる大型の素子にも適合させることができる。下地となる素子構造や基板等の形状は円形、正方形、矩形、または非対称形状のいずれでもよい。

40

【0082】

図16A、図16B及び図17に本発明に係わる化合物半導体を製造する際に用いるスパッタリング装置の模式図とパルスシーケンスを示す。スパッタリング装置1は、チャンバ11、基板電極12、ターゲット電極13、直流電源14、電源制御部15、窒素供給源16、加熱装置17、アルゴン供給源18等を主体として構成されている。

【0083】

チャンバ11は、外部に対して密閉可能に設けられている。チャンバ11内は図示しない真空ポンプなどによって減圧できるようになっている。基板電極12は、チャンバ11内に配置されており、放熱シート12aを保持可能になっている。

50

【0084】

スパッタ源（またはスパッタガン）13は、スパッタ材料13aを載置した円筒状のヘッド部13bに、軸体部13cが接続されている。軸体13cの内部には電源線13dが備えられている。ヘッド部の有効サイズは、約1インチサイズ～4インチサイズである。ターゲット電極13は、チャンバ11内に基板電極12に対向して設けられており、ターゲット13aを保持可能になっている。

【0085】

基板面とターゲット電極13との距離を L_H とする。距離 L_H は本発明の実施の形態の場合、約10～50cmに設定すればよい。より好ましくは15～40cm、さらに好ましくは20～30cmに設定する。

【0086】

次に、ターゲット13aは、13族元素と窒素との化合物からなる。現在、一般的に入手できる不純物の少ない高品質のターゲット材料を用いる。例えば、ファイブナインあるいはシックスナインといった高品位の材料であることが必要となる。用いるターゲットのタイプにより、スパッタガンの形状と大きさは必要に応じて、その形状と大きさを調整することができる。パッチ処理をするには、例えば、大口径サイズの円形形状やリニア（矩形）のターゲットを用いることができる。また、複数のスパッタガンをチャンバ内に配置することができることは言うまでもない。なお、Ga、Al、Siのターゲットでも、Ga_aN、Al₁Nのターゲットでも本発明の化合物半導体を成膜することができる。

【0087】

直流電源14は、基板電極12及びターゲット電極13にそれぞれ電氣的に接続されており、基板電極12とターゲット電極13との間に直流電圧を印加する電圧源である。

【0088】

制御部15は、直流電源14に接続されており、直流電源14の動作のタイミングに関する制御を行う。制御部15により、基板電極12とターゲット電極13との間にパルス電圧を印加することが可能になっている。

【0089】

窒素供給源16は、例えば供給管などによってチャンバ11内に接続されており、チャンバ11内に窒素ガスを供給する。アルゴンガスを供給するアルゴン供給源18はスパッタリングに必要なプラズマを生成するためである。

【0090】

また、所定の分量の酸素ガスを供給する酸素供給源も設けられている。成膜しながら内部圧力を常にモニターできるようになっている。また、化合物半導体の成膜時に、チャンバ内の酸素の含有量が、ほぼ定常的に約10ppmを保持するように制御することが必要である。あるいは、主たる供給ガス中の不純物として含有される酸素の含有量をコントロールしつつスパッタリングを行うこともできる。または、その他の原料に僅かに含有されている酸素成分を大凡推定し、プロセス全体として、窒化物半導体に含まれる酸素成分を所定の限度内に抑制するよう設定することもできる。

【0091】

そのためには、パルススパッタリング法に用いるチャンバの構造、プロセスガスの供給系、排気系（主排気、粗引き）は、ガス漏れが無く、外気の侵入がないことが不可欠であり、成膜時の圧力管理も極めて安定していることが重要である。なお、酸素は極微量の含有量を意図的にチャンバ内に供給することが基本と考えられる。その前提としてチャンバ内のクリーニングの確認と、用いる材料の純度は精選しなければならない。

【0092】

加熱装置17は、例えば基板電極12に固定されており、基板電極12上の放熱シート12aの周囲温度を調節できるようになっている。また、本発明で用いる成膜条件の代表例は以下の通りである。図17はパルスシーケンスの一例であり、駆動パルスの電圧 P_A を調整することができる。成膜速度は、概して、平均して0.1～4nm/秒であり、より好ましくは0.2～2nm/秒である。なお、電子濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の

10

20

30

40

50

高濃度領域では、 $0.025 \text{ nm} / \text{秒} \sim 0.125 \text{ nm} / \text{秒}$ である。

【0093】

- (a) 駆動法：パルススパッタ法 (PSD法)
- (b) デューティー比：5%
- (c) 平均投入電力：100W
- (d) パルス周波数：1kHz
- (e) 成長圧力： $2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$
- (f) ドーパント：Si

【0094】

なお、スパッタリング成膜はアルゴンガスを主成分とする雰囲気ガス中で行い、成膜時の基板温度は $300 \sim 700$ の範囲に設定した。この際、高濃度のn型13族窒化物化合物半導体を形成するため、ドーピング材料として SiH_4 や GeH_4 等のドーピングガスやSiやGe原子を含むターゲットを使うことができる。

10

【0095】

そして、製造しようとしている目的の化合物半導体の膜に酸素を導入する目的で、スパッタリングの雰囲気ガス中に濃度 10 ppm の酸素を添加した場合と、酸素を添加しない場合の両方について実験を行った。そして酸素の有り無しの条件を替えて製造した化合物半導体の物理特性を比較検証した。

【0096】

次に図18はロールツーロール方式による連続成膜装置10の縦断面模式図を示す。内部に複数の成膜室5が設けられている。基板フィルム4が金属フォイルやフィルム状で巻き取ることができる極薄ガラス基板であれば本発明を適用することができる。巻きだしロール2から巻き取りロール3に向けて柔軟性のある基板フィルム4が水平方向に搬送される間に、基板フィルム4に対して成膜室内で複数のスパッタリングを実行できる。その結果、所望の化合物半導体等を含む半導体素子を高速処理することができる。チャンバ内のテーブルは、例えば $320 \sim 600 \text{ mm}$ に対応できる。

20

ロールツーロールの工程においては、成長レートが刻々と変化していく可能性が高く、その場合は実効的な成長レートを想定し管理すればよい。概して、バッチ式よりも成長レートは低めになると考えられる。

【0097】

本発明において、少なくとも矩形の一辺または直径が2インチサイズ以上となる面積を持つ下地または基板に対して化合物半導体を結晶成長させることができる。低温かつ高速での製造が可能であり、一定面積の結晶を均一に製造できる。また、生産コストを抑えつつ新規な化合物半導体を量産製造することができる。

30

【0098】

図11は、本発明者らがPSD法で作製した、Siドーブのn型GaN膜の電子濃度(N_e)と電子移動度(μ_e)の関係を、室温ホール効果測定により調べた結果をまとめた図である。本図においてプロットされた実験例においては約 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 付近が上限となっている。電子濃度(N_e)は実質的にSiドナー濃度に等しいと考えられる。なお、スパッタリング成膜はアルゴンガスを主成分とする雰囲気ガス中で行い、成膜時の基板温度は $300 \sim 700$ の範囲であった。

40

【0099】

この膜に酸素を導入する目的でスパッタリングの雰囲気ガス中に濃度 10 ppm の酸素を添加し、単結晶性を示す結晶膜を形成した。このGaN薄膜の表面に、n型オーミック電極金属積層構造(Ti(20nm)/Al(60nm)/Ti(20nm)/Au(50nm))を形成し、窒素中 700 でアニール処理を行った。このような試料についてTLM法により、コンタクト抵抗を評価したところ、 $8.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ であった。

【0100】

この図中に丸印で示したものは実測値であり、曲線で示したものは、低電界での移動度の記述に用いられるCaughey-Thomas型の経験式(下式1：非特許文献4参照)に基づくフ

50

フィッティング結果である。なお、下式中の N_D はドナー濃度であるが、上述のとおり電子濃度(N_e)は実質的にSiドナー濃度に等しいと考えられるため、 $N_D = N_e$ としてフィッティングを行っている。

【0101】

$$\mu = \mu_{\min} + [\mu_{\max} - \mu_{\min}] / [1 + (N_D / N_R)] \quad \dots (1)$$

【0102】

上記フィッティングの結果から、 $\mu_{\max} = 1034 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 、 $\mu_{\min} = 125 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ と求められた。これらの値は、従来報告されているMOCVD法で成膜したn型GaN薄膜の移動度の最高値(例えば、非特許文献5参照)と比較しても遜色ない値である。このように本発明で製造した化合物半導体の膜において、キャリア散乱が十分抑制されていることを確認することができた。

10

【0103】

従来技術のMOCVD法では、ドナー濃度が概ね $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上になると、このような高い電子移動度を示すGaN薄膜を得ることが困難とされていた。本発明においては、図11に示したとおり、PSD法で作製したSiドープのn型GaN膜は、少なくとも $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のドナー濃度においてもCaughey-Thomas型の経験式(非特許文献4)に一致している。

【0104】

つまり、PSD法で作製した第1の発明に係るn型GaN膜は、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の電子濃度においても、 $46 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 以上の電子移動度を示す極めて良質な膜であることが分かった。好ましくは $50 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 以上の電子移動度の膜を利用することができる。

20

n型窒化物半導体膜の抵抗値は、電子移動度 μ_n とキャリア濃度 n に反比例する。しかし、本発明においては、高いキャリア濃度においても高い電子移動度を示している。このことは、即ち、電氣的に低抵抗である良質な膜を製造することができることを意味している。

【0105】

図11に結果を示した試料は何れもSiドープのものであるが、ドナーとして混入させる不純物はSiに限定されず、Ge等であってもよい。

【0106】

ところで、高い電子濃度を実現するために窒化物半導体膜中のドナー濃度が高くなると、当該膜の可視光に対する透明性が低下してくる。そのため、本発明に係る窒化物半導体膜を透明電極等に利用する場合には支障が生じる懸念がある。

30

【0107】

そこで、本発明では、化合物半導体の膜中での電子濃度が高くなることに起因して低下する透明性を以下のようにして補っている。つまり、窒素サイトを置換してドナーとして作用するドーパントである酸素を不純物として混入させて膜のバンドギャップを広げて補償している。

【0108】

酸素ドープした膜のバンドギャップはドーピング量に依存するが、例えばGaNの場合には、室温でのバンドギャップを、 $3.4 \text{ eV} \sim 4.9 \text{ eV}$ (酸化Gaのバンドギャップの値)の範囲内で変化させることが可能である。例えば、GaNの場合、膜中に $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上の酸素を不純物として含有させると、室温でのバンドギャップは概ね $3.4 \sim 3.6 \text{ eV}$ 程度となる。

40

【0109】

このような酸素の効果により、本実施例の窒化物半導体膜を、例えば、 405 nm の波長領域の光に対する吸光係数が 2000 cm^{-1} 以下の膜としたり、 450 nm の波長領域の光に対する吸光係数が 1000 cm^{-1} 以下の膜としたりすることができる。このことから、透明電極としての利用に支障がなくなる。

【0110】

50

図12はPSD法で製造した本発明に係わるGaN膜の酸素濃度を示したグラフである。図12(b)は、図11に示した試料のうち、Si濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のGaN膜の酸素濃度の深さ方向のプロファイルを示すSIMSデータである。 $1 \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の濃度で酸素が含有されていることが分かる。なお、この膜の電子移動度は $110 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ である。

【0111】

また、この膜の表面粗さを表すAFM像のRMS値は図13(b)からわかるように 3.97 nm であった。本発明者らが種々の電子濃度条件で成膜した電子濃度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の酸素を含む試料をAFM測定した結果、何れの試料においても、RMS値は 5.0 nm 以下であった。

10

【0112】

一方、雰囲気ガスへの 10 ppm の酸素添加なしでほぼ同条件で結晶成長を行った。その結果、酸素濃度は図12(a)のプロファイルに示すように $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、この時の移動度は $45 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ であった。また、図13(a)からわかるように、この時の薄膜の表面粗さのRMS値は 14.1 nm であった。

【0113】

ここで酸素有りと酸素無しの二通りの条件について考察を試みる。酸素有りの場合は、雰囲気中の酸素原子が成膜中の表面を覆い、応力の緩和と原子の表面でのマイグレーションを促進に役立っているためと考えられる。また、この表面荒れの抑制が点欠陥の導入を抑制し、移動度が向上しているものと考えている。尚、従来技術のMOCVD法などで使用される高温条件では、酸素が表面から蒸発してしまう。そのため、PSD法のような低温成長でみられる品質改善の効果を得ることが難しいと考えられる。

20

【0114】

これに対して酸素無しの場合は、上記の作用が起こりにくく、PSD法で成膜した結晶に欠陥を含みやすいためと考えられる。

【0115】

図14は、Si濃度(電子濃度)が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のGaN膜の吸収係数(図14(A))と屈折率(図14(B))をエリプソメータで測定した結果を示すグラフである。なお、この膜の電子移動度は $115 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ である。青色LEDで標準的に使われる波長である 450 nm における吸収係数は 844 cm^{-1} であり、青紫色レーザで標準的に使われる波長である 405 nm における吸収係数は 1860 cm^{-1} であった。

30

【0116】

このように、酸素ドーピングにより、 405 nm の波長領域の光に対する吸光係数が 2000 cm^{-1} 以下の膜としたり、 450 nm の波長領域の光に対する吸光係数が 1000 cm^{-1} 以下の膜としたりすることが可能である。その結果、得られた化合物半導体を透明材料として用いることができる。

【0117】

以下、本発明の化合物半導体を適用し得る電子デバイスの各種の態様について説明する。

【0118】

(実施形態1)

まず、図19は本発明の13族窒化物半導体を基板上に形成した化合物半導体素子20の断面模式図を示す。21は基板(サファイア)、22はGaNである。

40

【0119】

(実施形態2)

図20は、本発明の化合物半導体を用いたコンタクト構造の断面模式図を示す。31はGaN基板、32はGaN(PSD法で成膜した化合物半導体の膜)、34は絶縁層、33は外部に接続され得る配線電極、35はコンタクトホール部である。

【0120】

(実施形態3)

50

図 2 1 は、本発明の 1 3 族窒化物化合物半導体を用いたコンタクト構造 4 0 の断面模式図を示す。図 2 1 中、4 1 は n 型 GaN コンタクト層、4 2 は Ti 層、4 3 は Al 層、4 4 は Ni 層、4 5 は Au 層である。本例では複合型の金属電極が用いられている。成膜後に 900 程度で熱処理が行われる。

【0121】

(応用例)

図 2 2 は、本発明を適用し得る薄膜トランジスタの模式的な斜視図である。薄膜トランジスタの電極のコンタクト層に高濃度の n 型 GaN 層を適用することができる。

【0122】

図中、5 1 は無アルカリガラス基板等の基板、5 2 は層間絶縁膜、5 3 S はソース側のコンタクト層（高濃度 n⁺GaN 層）、5 4 S はソース領域、5 5 は活性層、5 4 D はドレイン領域、5 3 D はドレイン側のコンタクト層（高濃度 n⁺GaN 層）、5 6 はゲート酸化膜、5 7 はソース電極、5 8 はゲート電極、5 9 はドレイン電極である。ソース領域 5 4 S とドレイン領域 5 4 D はコンタクト層と活性層との間で不純物の濃度が徐々に変化するように形成されている。

10

【0123】

図 2 3 は、本発明を適用し得る HEMT 素子の模式的な斜視図である。AlGaIn/GaN-HEMT 素子のソース・ドレイン電極に接触する下部に配置されるコンタクト層に、本発明に係わる高濃度の n 型 GaN 層を適用することができる。同図中、6 1 は GaN、サファイア、SiC または Si 等の基板、6 2 は GaN または AlN 等のバッファ層、6 3 は GaN アンドープ層、6 4 は AlGaIn バリア層、6 5 は高濃度 n 型 GaN 層を用いたコンタクト層である。さらに、ソース電極 6 6、ゲート電極 6 7、及びドレイン電極 6 8 が素子の上部に備えられている。

20

【0124】

上記の薄膜トランジスタ（図 2 2）及び HEMT 素子（図 2 3）において、高濃度の n 型 GaN 層をコンタクト層に適用することができる。そして、動作電流が流れる回路要素（これらの素子においては、即ちソース、ドレインの部位）における電極との接触抵抗をかなり低減することができる。その結果、電子デバイスの性能向上に大きく寄与することができる。

【0125】

図 2 4 は本発明を適用し得る GaN 系半導体デバイスの一例として、LED 素子の断面模式図を示す。

30

【0126】

同図において、GaN、サファイア、SiC または Si の基板 7 1 側から複数の化合物半導体層を順次積層していく。バッファ層 7 2、n 型 GaN 層 7 3、GaInN/GaN の MQW 発光層 7 4、p 型 GaN 層 7 5、p 型 GaN 層 7 6 a、高濃度の n 型 GaN 層からなるトンネル接合部 7 6、n 型 GaN 層 7 7、高濃度の n 型 GaN 層のコンタクト層 7 8、及び電極 7 9 A、電極 7 9 B が備えられている。

【0127】

図 2 5 に本発明を適用し得る InGaIn/GaN VCSEL（面発光レーザー）構造の断面模式図を示す。垂直共振器面発光型レーザー（VCSEL：Vertical Cavity Surface Emitting Laser）は、共振器が半導体の基板面に対して垂直方向に形成されている。よって、レーザー光も基板面に垂直に射出される。

40

【0128】

同図中、8 1 は GaN 基板、8 2 D は内部の多層膜反射鏡、8 3 は n 型 GaN 層、8 4 は GaInN/GaN からなる MQW 活性層、8 5 は p 型 AlGaIn 層、8 6 a は p 型 InGaIn 層、8 6 b は高濃度の n 型 GaN 層であり、8 6 a と 8 6 B でトンネル接合部 8 6 が形成されている。さらに、8 7 は n 型 GaN 層、8 8 は高濃度の n 型 GaN 層（コンタクト層）、8 9 A と 8 9 B は電極、及び 8 2 U は上部の多層膜反射鏡が備えられている。

50

【0129】

上述したように、本発明に係る化合物半導体は、発光素子や電子素子の電流が流れる部位や、半導体素子のコンタクト部、透明電極等の電極構造等々に利用することができる。微小電圧で駆動する電子デバイスの配線などに好適に用いることができる。あるいは、従来技術では困難な大電流・大電力の仕様に適合させることができる。

【0130】

また、高電子移動度を有しているため抵抗が低く素子の高速化に寄与すると考えられる。

【0131】

これまで、第1の発明に係る化合物半導体、即ち、窒素と13族元素であるB、Al、GaまたはInからなる群より選ばれる一つの元素を含有する2元系、3元系または4元系の化合物半導体であって、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上の酸素を不純物として含有し、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の電子濃度を有し、n型導電性であり、電子移動度が $46 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 以上である化合物半導体について説明した。

10

【0132】

以降では、本発明者らによる第2の発明に係る窒化物半導体について説明する。

【0133】

この窒化物半導体は、高濃度にドナーをドーピングした結晶であるにも拘らず、従来のものに比較して比抵抗が低い（つまり、移動度が高い）という顕著な特徴を有している。

【0134】

具体的には、窒素と、B、Al、GaまたはInからなる群より選ばれる少なくとも1種の13族元素を含有する、導電型がn型の窒化物半導体であって、電子濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上で、且つ、比抵抗が $0.3 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下である、窒化物半導体であり、好ましくは、少なくとも1種の13族元素はGaであり、SiまたはGeの何れか若しくは双方をドナー不純物として含有している。

20

【0135】

従来、MBE法により育成されたGeを高濃度でドーピングした窒化物半導体であって、比較的低い比抵抗を示すものは知られていたが、そのようなものに比較しても、本発明のものは更に低い比抵抗を、しかも、より高い電子濃度領域において実現している。

【0136】

このような、高濃度にドナーをドーピングした結晶であるにも拘らず比抵抗が低い（移動度が高い）窒化物半導体は、HEMTなどの電子素子における寄生抵抗の低減、ITOなどの透明導電膜に代わる材料の提供、LEDモジュールのカスケード接続といった種々の用途への利用が期待できる。

30

【0137】

図26は、本発明に係るGaNの電子濃度（ cm^{-3} ）と比抵抗率（ $\text{m} \cdot \text{cm}$ ）の関係を説明するための図である。図中に星印で示したものが本発明に係るGaNであり、白抜きのはSiドーピングのもの、灰色のものはGeドーピングのものである。同図には、比較のため、これまでに報告されている、MOCVD法（丸印）およびMBE法（菱形印）で得られたGaNのデータも示すと同時に、理論計算から得られる電子濃度と抵抗率の関係も示した。なお、図中に示した値はイオン化不純物濃度の補償比（アクセプタ濃度 N_A とドナー濃度 N_D の比： N_A / N_D ）である。（注：この図25は、最も比抵抗が低い最下部の実験例一点を除いて、上記の非特許文献13の図4と同一である。）

40

【0138】

従来の報告にあるGaN結晶は、MBE法で得られたものもMOCVD法で得られたものも、電子濃度が高くなるにつれて比抵抗が低くなる傾向は示すものの、ある電子濃度を超えると比抵抗が上昇している。

【0139】

例えば、MOCVD法で得られたGaNでは、SiドーピングのGaNでは電子濃度が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超えるあたりから比抵抗の上昇が認められ、GeドーピングのGaNでは電子

50

濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えるあたりから比抵抗の上昇が認められる。また、MBE法で得られた GaN では、Siドープの GaN では電子濃度が $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えるあたりから比抵抗の上昇が認められ、Geドープの GaN では電子濃度が $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えるあたりから比抵抗の上昇が認められる。

【0140】

これに対し、本発明に係る GaN の場合、Siドープのもの（白抜きのもの）も Geドープのもの（灰色のもの）も、少なくとも $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度においても、斯かる比抵抗の上昇は認められない。

【0141】

しかも、従来のは、高電子濃度領域において最も低い比抵抗を示す MBE法で得られた Geドープの GaN でさえ、概ね $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度において比抵抗は精々 $0.4 \text{ m} \cdot \text{cm}$ ($0.4 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$) でしかないのに対し、本発明に係る GaN の場合、略同じ電子濃度における比抵抗は $0.2 \text{ m} \cdot \text{cm}$ ($0.2 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$) を示している。

10

【0142】

この図に示した結果から明らかなように、本発明に係る GaN は、従来のものに比較して、特に電子濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の場合に、 $0.3 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下という顕著に低い比抵抗を示すという特徴をもち、この特徴は電子濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上であっても失われない。この傾向は、下表に整理したように、少なくとも約 $0.16 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ までの比抵抗範囲で実験的に確認済みである。なお、イオン化不純物散乱による抵抗値の下限の理論値は $0.04 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ であるが、成膜条件等により、例えば $0.2 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、或いは $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、または $0.1 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ などとなる。図3のフィッティングでは、 $0.083 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、という推定値が得られた。

20

【0143】

また、図27には、本発明に係る GaN における、SIMS測定で得たドナー不純物の濃度と電子濃度との関係を纏めた。この結果から、PSD法により得られた本発明に係る GaN においては、ドナーの活性率が略1となることが分かる。つまり、本発明に係る GaN においては、ドナー不純物のドーピング濃度を制御さえすれば、電子濃度制御が可能であることが分かる。

30

上述した本発明に係る GaN の諸特性（電子濃度、電子移動度、比抵抗、表面粗さ）を、表1（Siドープの GaN）および表2（Geドープの GaN）に纏めた。また、本発明に係る高濃度領域の Siドープ GaN の成長速度と諸特性（電子濃度、電子移動度、比抵抗、表面粗さ）の関係を表3（Siドープの GaN）に纏めた。

【0144】

【表 1】

[SiドープのGaN]

電子濃度 (cm^{-3})	電子移動度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	比抵抗 ($\text{m}\Omega\text{cm}$)	表面粗さ RMS値 (nm)
1.12E+19	211	2.64	0.85
2.16E+19	159	1.82	0.95
3.02E+19	154	1.34	0.94
4.75E+19	150	0.876	0.70
8.09E+19	136	0.567	0.90
9.36E+19	128	0.521	0.88
1.44E+20	126	0.344	0.65
1.47E+20	126	0.337	0.75
1.66E+20	115	0.327	0.55
1.93E+20	106	0.305	0.88
1.99E+20	110	0.285	0.95
2.03E+20	110	0.279	0.68
2.95E+20	108	0.196	0.76
3.30E+20	107	0.177	0.81
3.84E+20	99.6	0.165	0.88
3.95E+20	100	0.160	0.91

10

20

【 0 1 4 5 】

【表 2】

[GeドープのGaN]

電子濃度 (cm^{-3})	電子移動度 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	比抵抗 ($\text{m}\Omega \text{cm}$)	表面粗さ RMS 値 (nm)
1.24E+19	153	3.29	0.91
2.30E+20	96.8	0.280	0.77
2.87E+20	82.1	0.265	0.62
3.04E+20	79.0	0.260	0.62
3.24E+20	74.6	0.258	0.54
3.28E+20	77.4	0.246	0.46
3.36E+20	73.8	0.252	0.46
3.39E+20	70.2	0.262	0.31
3.54E+20	72.2	0.244	0.34
3.99E+20	73	0.214	0.35
4.11E+20	70.4	0.216	0.65
4.35E+20	70.9	0.202	0.65
4.49E+20	66.2	0.210	0.55
4.70E+20	66.2	0.200	0.55
5.15E+20	60.1	0.202	0.86
5.25E+20	57.8	0.207	0.86
5.49E+20	41.3	0.275	0.86

10

20

30

40

【 0 1 4 6 】

【表 3】

[SiドープのGaN]

成長速度 (nm/h)	電子濃度 (cm^{-3})	電子移動度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	抵抗率 ($\text{m}\Omega\text{cm}$)	表面粗さ (nm)
200	3.95E+20	100	0.158	0.78
230	3.30E+20	105	0.180	0.66
280	2.86E+20	119	0.183	0.85
364	2.08E+20	110	0.273	0.68

10

【0147】

表1～3に整理したGaNは、何れも、既に説明したPSD法の結晶成長条件と概ね同様の条件下で得られたものであり、材料等は下記の純度のものを用いた。また、電子濃度は、カソード投入電力を20～150Wまで変化させて変化させた。

【0148】

成長時基板温度：600～700

スパッタリングターゲット(Si)：純度99.999%の単結晶

スパッタリングターゲット(Ge)：純度99.99%の単結晶

Ga：純度99.99999%

窒素ガス：純度99.9999%

20

【0149】

なお、本発明者は、高品質の結晶を成長させるに際し、成膜環境の真空度および真空の質が重要である点に留意しており、所望の膜質の結晶を得るために、パルススパッタの条件(パルス電圧、パルス幅、デューティ比など)を適宜調整している。このような細かな調整が迅速にできる点は、PSD法の利点のひとつである。

【0150】

また、上記諸物性の測定条件等は、下記のとおりである。

【0151】

電子濃度および電子移動度は、ホール測定装置(東陽テクニカ Resitest8400)を用い、試料の抵抗率により、印加電流は1mA～10mAの範囲、印加磁場は0.1～0.5T(テスラ)の範囲で測定した。測定温度は室温である。

30

【0152】

また、表面粗さは、AFM装置(JEOL社製JSPM4200)を用いて測定した。

【0153】

図28に、上記GaNの表面状態の例として、GeドープのGaNの試料表面のAFM像を示す。これらの試料のRMS値は何れも1nm未満である。一般に、AFMによる表面粗さ測定で得られるRMS値が5.0nm以下であれば十分に平坦な表面であると評価し得ることを考慮すると、本発明に係る窒化物半導体は、極めて平坦な表面を有していることが分かる。

40

【0154】

また、GaNのGaサイトを一部AlまたはInで置換した窒化物半導体(AlGaNおよびInGaN)についても結晶を作製して、それらの諸特性を調べた。その結果を表4および表5に示す。なお、これらの試料において、Al濃度は1%、In濃度は1%であり、結晶成長に用いた材料の純度等は下記のとおりである。

【0155】

成長時基板温度：600～700

スパッタリングターゲット(Si)：純度99.999%の単結晶

スパッタリングターゲット(Ge)：純度99.99%の単結晶

Ga：純度99.99999%

50

Al : 純度 99.999%

In : 純度 99.999%

窒素ガス : 純度 99.9999%

【0156】

【表4】

[GeドープのAlGaIn]

電子濃度 (cm^{-3})	電子移動度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	比抵抗 ($\text{m}\Omega\text{cm}$)
4.76E+20	61.7	0.213

10

【0157】

【表5】

[SiドープのInGaIn]

電子濃度 (cm^{-3})	電子移動度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	比抵抗 ($\text{m}\Omega\text{cm}$)
2.32E+20	98.4	0.273

20

【0158】

さらに、表1～5に示した各窒化物半導体のコンタクト抵抗を測定したところ、何れの試料においても、n型オーミック電極金属に対するコンタクト抵抗が $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ 以下であることを確認した。この値は十分に低い値であり、上述した窒化物半導体を導電部として備えたコンタクト構造とすることで、HEMTなどの電子素子における寄生抵抗の低減、ITOなどの透明導電膜に代わる材料の提供、LEDモジュールのカスケード接続といった種々の用途への利用が期待できる。

30

【0159】

コンタクト抵抗の測定は、TLM (Transmission Line Model) 測定装置 (半導体パラメータアナライザ Agilent 4155C) を用い、Ti/Al/Ti/Auの電極構造 ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) を電極間距離 $2 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ で配置したTLMパターンのもので実施した。

【0160】

なお、既に説明したように、窒化物半導体の窒素サイトを置換してドナーとして作用するドーパントである酸素を不純物として混入させて膜のバンドギャップを広げて補償することにより、窒化物半導体の膜中での電子濃度が高くなることに起因した透明性の低下を補うことができる。

40

【0161】

この目的のためには、例えば、上述した窒化物半導体に、酸素不純物を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上含有させる。このような酸素不純物含有により、 405 nm の波長領域の光に対する吸光係数を 2000 cm^{-1} 以下としたり、 450 nm の波長領域の光に対する吸光係数を 1000 cm^{-1} 以下とすることができる。

【0162】

上述した本発明に係る窒化物半導体はPSD法で形成されたものであるが、上記特性が得られる理由につき、本発明者らは、他の結晶成長方法では結晶成長が熱平衡状態下で進行するのに対し、PSD法においては熱的に非平衡な状態下で結晶成長が進行することによるものと考えている。

50

【0163】

高濃度にドナーをドーブした GaN 等の窒化物半導体は熱力学的に不安定であるため、結晶成長の進行中にも部分的に分解が生じる。つまり、結晶の成長と分解の両方が同時に生じているため、この分解の際に、結晶中に一旦取り込まれたドナー不純物が吐き出されてしまう。そして、ドナー不純物を高濃度でドーブしようとする、このドナー不純物の吐き出し現象が無視できないレベルに達し、結晶性そのものを低下させてしまう。つまり、ドナー不純物を高濃度でドーブする場合には、熱的平衡状態に近い結晶成長条件では結晶性の低下が避けられないのである。

【0164】

しかし、PSD法においては、熱的に非平衡な状態下で結晶成長が進行するため、上述のドナー不純物の吐き出しが生じ難いため、結晶性の低下が生じ難いのである。

10

【0165】

なお、一般的な傾向として、ドナーとして Si を用いたものの方が、Ge を用いたものに比して、窒化物半導体結晶中に高濃度で取り込まれ易い。その理由のひとつとして、Ge のイオン半径が Ga のイオン半径に近いために Ga イオンサイトを容易に置換することが考えられる。その結果、窒化物半導体膜中の応力の蓄積も小さくなり、膜の表面も平坦になり易い傾向が認められる。

【0166】

このように、本発明のものは、従来のものに比較して、より低い比抵抗を、より高い電子濃度領域において実現する。

20

【0167】

なお、オン抵抗が小さい窒化物半導体装置に関する発明を開示する文献としては、例えば下記のものがある。

【0168】

特開 2016 - 115931 号公報（特許文献 4）には、オン抵抗が小さい窒化物半導体装置の発明が開示されており、段落 0049 には「前述したように、ソース側窒化物半導体再成長層 205a およびドレイン側窒化物半導体再成長層 206a は高濃度に n 型不純物を含んでいてもよい。しかし、図 4 に示すように、不純物がシリコン（Si）である場合、窒化物半導体層の成長中に供給する不純物量を多くしても、形成される窒化物半導体層におけるキャリア濃度は高くない。つまり限界がある。これに対し、ゲルマニウム（Ge）を不純物として用いた場合、シリコンよりも高いキャリア濃度を実現することが可能である。」なる記載がある。

30

【0169】

また、段落 0095 には「作製した窒化物半導体装置 200 の複合電極の特性を調べるため、窒化物半導体再成長層単体のシート抵抗と 2DEG へのコンタクトをとった場合のコンタクト抵抗とを伝送路測定（Transmission Line Measurement：TLM）法によって測定した。図 7 は、Ge の供給量に対する窒化物半導体再成長層単体のシート抵抗を示す。TEGe の供給量増加とともに、TMG に対して TEGe の流量比を 0.09 以上にすることにより、 1.5×10^{-6} cm 程度までシート抵抗が低下した窒化物半導体再成長層が得られることが分かった。この条件を用いて作製した窒化物半導体再成長層を用いた場合の窒化物半導体装置 200 のコンタクト抵抗は $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ cm となり、2DEG への良好なコンタクトが得られていることが分かった。」なる記載がある。

40

【0170】

ここで特許文献 4 について、優先権主張がなされた基礎出願、及び対応米国出願の米国特許公開 US 2016 / 0172473 号公報（特許文献 5）の関連箇所の記載を見比べてみる。すると、図 17 の縦軸の名称・単位が様々に変化しており、何らかの誤記を内包していたものと推測される。

【0171】

さらに、特許文献 4 の発明者らによる技術文献（IEDM14：非特許文献 9）の 275-278 頁

50

("Extremely low on-resistance Enhancement-mode GaN-based HFET using Ge-doped re growth technique")を参照する。そこには、低いオン抵抗を示すGeドープの窒化物半導体再成長層が開示されており、Fig.3には、特許文献4の図7と全く同じ図が示されている。

【0172】

その縦軸は「Specific contact resistance(cm^2)」とされ、当該Fig.3に関し、本文には「The measured specific contact resistance as a function of TEGe supply is shown in fig. 3, where extremely low specific contact resistance of $1.5 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}^2$ was achieved.」との記載がある。そうすると、特許文献4の図17の縦軸は、恐らくは「コンタクト抵抗」であり、単位は「 cm^2 」であるべきものと考えられる。

10

【0173】

仮に、特許文献4の図7のように、比抵抗が $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 程度であったとし、Ge濃度(電子濃度)を $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と仮定した場合、電子の移動度が概ね $42,000 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ といった数値になってしまう。これはGaN結晶中の電子移動度として知られる常識的な値($1,200 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$ 程度)から大きくかけ離れた数値である。このことから、上記の箇所に誤記があったことは明らかであろう。

このように、特許文献4に開示のものは、「 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ 程度までコンタクト抵抗が低下した窒化物半導体再成長層」であったと考えられる。

【0174】

上述した本発明に係る窒化物半導体は、高濃度にドナーをドープした結晶であるにも拘らず比抵抗が低い(移動度が高い)という特徴を生かし、HEMTなどの電子素子における寄生抵抗の低減、ITOなどの透明導電膜に代わる材料の提供、LEDモジュールのカスケード接続といった種々の用途への利用が期待でき、例えば下記のような応用が可能である。

20

【0175】

[縦型パワーMOSFETへの応用]

図29は、縦形パワーMOSFETの断面概略図である。この縦形パワーMOSFET 100は、 n^+ -GaN層102、 n^- -GaN層103、 p -GaN層104の積層構造の上に、本発明に係る窒化物半導体の n^+ -GaN層105が形成されている。この本発明に係る n^+ -GaN層105のパターニング加工には全面に n^+ -GaN層を堆積した後に、リソグラフィ技術を用いるか、あるいは、試料表面の一部のみに窒化ガリウムの結晶面を露出させ、その露出部に選択的に n^+ -GaN層をエピタキシャル成長する選択成長技術を用いてもよい。なお、符号106で示したものは絶縁膜、符号101で示したものはドレイン、符号107で示したものはソース、符号108で示したものはゲートである。

30

【0176】

[LEDへの応用]

図30は、GaN系LEDの断面概略図である。LED 200は、窒化物半導体から成る基板201の上に、 n 型窒化物半導体層202、量子井戸層を含む活性層203、 p 型窒化物半導体層204、および本発明の n^+ -GaN層205が順次積層されている。

40

【0177】

また、 n^+ -GaN層205と p 型窒化物半導体層204と活性層203の一部が除去されて露出した n 型窒化物半導体層202の領域にカソード電極206が形成され、 p 型窒化物半導体層204の上方には、 n^+ -GaN層205を介してアノード電極207が形成されている。ここで、本発明の n^+ -GaN層205は、 p 型窒化物半導体層204と、トンネル接合で導通している。

【0178】

[ショットキダイオードへの応用]

図31は、ショットキダイオードの断面概略図である。このショットキダイオード300は、裏面に本発明の n^+ -GaN層306を形成した n^+ -GaN基板301の表面に n

50

n^- -Ga₂N層302が形成され、 n^+ -Ga₂N層306の側にはオーミック電極303が、 n^- -Ga₂N層302側にはショットキ電極304が形成されている。なお、図中に符号305で示したものは絶縁膜である。

【0179】

本発明に係る、高濃度にドナーをドーピングした結晶であるにも拘らず比抵抗が低い（移動度が高い）窒化物半導体は、上述デバイス以外にも、例えばIGBT（Insulated Gate Bipolar Transistor）の n^+ -Ga₂N層にも利用可能である。

【0180】

以上説明したように、本発明者らによる上記のPCT出願に開示した第2の発明である化合物半導体は、下記のように整理することができる。

10

【0181】

窒素と、B、Al、GaまたはInからなる群より選ばれる少なくとも1種の13族元素を含有する、導電型がn型の窒化物半導体であって、電子濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上で、且つ、比抵抗が $0.3 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下である、窒化物半導体である。

【0182】

好ましくは、前記電子濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。

【0183】

また、好ましくは、n型オーミック電極金属に対するコンタクト抵抗が $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ 以下である。

【0184】

ある態様では、酸素不純物を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上含有する。

20

【0185】

好ましくは、405nmの波長領域の光に対する吸光係数が 2000 cm^{-1} 以下である。

【0186】

また、好ましくは、450nmの波長領域の光に対する吸光係数が 1000 cm^{-1} 以下である。

【0187】

さらに、好ましくは、AFMによる表面粗さ測定で得られるRMS値が5.0nm以下である。

30

【0188】

ある態様では、前記少なくとも1種の13族元素はGaである。

【0189】

また、ある態様では、前記窒化物半導体は、SiまたはGeの何れか若しくは双方をドナー不純物として含有している。

【0190】

上記比抵抗の下限値は、例えば $0.2 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、或いは $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、または $0.1 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ である。

【0191】

上記窒化物半導体の電子濃度と比抵抗の関係は、(a)電子濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.3 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、(b)電子濃度が $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.3 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、(c)電子濃度が $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、及び(d)電子濃度が $9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ の4点で囲まれた数値範囲を満たす。

40

【0192】

上記発明は、窒化物半導体を導電部として備えたコンタクト構造とすることができる。また、上記窒化物半導体を電極部として備えたコンタクト構造とすることもできる。このようなコンタクト構造は半導体素子への利用が可能である。

【0193】

本発明に係わる発明は、上記のPCT出願に開示した高濃度n型-GaNの好ましい数

50

値範囲に一部重複する領域を含みつつ、且つ、より低抵抗の領域に該当する化合物半導体の実現を目指したものである。

【0194】

本発明の態様1は、窒素と13族元素であるB、Al、GaまたはInからなる群より選ばれる一つの元素を含有する2元系、3元系または4元系の化合物半導体であって、

電子濃度と比抵抗の二つの物性値の組み合わせについて、

(a) 電子濃度が $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.25 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

(b) 電子濃度が $3.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.25 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

(c) 電子濃度が $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

及び、

(d) 電子濃度が $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、且つ、比抵抗が $0.15 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 、

の4点で囲まれた数値条件を満たす化合物半導体を提供する。あるいは、上記の(a-1)~(d-1)の4点で囲まれた数値条件を満たす化合物半導体を提供する。具体的には、GaNを主成分とする窒化物半導体である。

また、製造方法に関する態様においては、窒素と13族元素であるB、Al、GaまたはInからなる群より選ばれる一つの元素を含有する2元系、3元系または4元系の化合物半導体の製造方法であって、

希ガス、窒素ガス、及び酸素を含むプロセス雰囲気、少なくともGaを含むターゲット金属をチャンバ内でパルススパッタリングし、

成長レートを 450 nm/h 以下とし、 $0.4 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を有する化合物半導体を成膜する化合物半導体の製造方法を提供する。

【0195】

上記の(a)~(d)の4点で囲まれた数値条件の中で、仕様や用途に合わせて所望の物性値を示す化合物半導体を製造することができる。さらに領域Xの中から選択することが容易にできる。また、化合物半導体の低抵抗性をそれほど必要としない用途であれば、領域X₂の条件に合致する化合物半導体を製造し使用することができる。低抵抗性を追求する必要がある場合は、領域X₁の条件に合致する化合物半導体を製造し使用することができる。

【産業上の利用可能性】

【0196】

本発明に係る2元系、3元系または4元系の窒化物半導体は、(a)~(d)または(a-1)~(d-1)で囲まれた数値条件を満たすことにより、従来技術にはなかった優れた抵抗性または高い電子移動度を示す。

【0197】

本発明によれば、電気抵抗が低くかつ大電流を必要とする電子デバイス、例えば、HMETなど横型や縦型のパワー半導体デバイス、高耐圧ダイオード、薄膜トランジスタ、ディスプレイデバイス等の配線構造のコンタクト部、活性層など、電子回路の性能を決定づける重要な回路要素に適用することができる。

【0198】

また、本発明の窒化物半導体は、パワー半導体デバイスやディスプレイデバイス、発光素子だけでなく、高速通信素子、演算素子、太陽電池、制御回路、自動車用電子装置等に用いることができる。

【符号の説明】

【0199】

- 1 スパッタリング装置
- 2 巻きだしロール
- 3 巻き取りロール
- 4 基板フィルム
- 5 成膜室
- 10 連続成膜装置

10

20

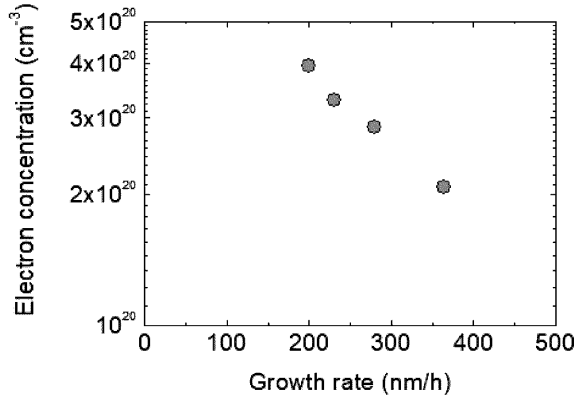
30

40

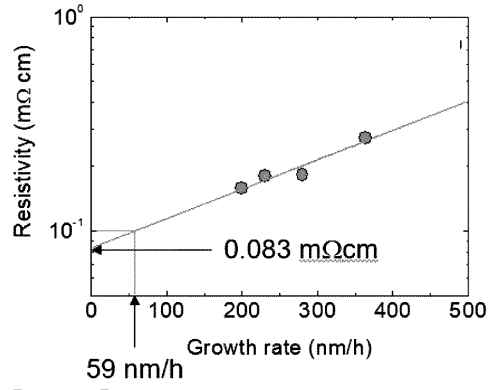
50

1 1	チャンバ	
1 2	基板電極	
1 3	ターゲット電極	
1 4	直流電源	
1 5	電源制御部	
1 6	窒素供給源	
1 7	加熱装置	
1 2 a	放熱シート	
2 1	基板	
2 2	G a N	10
3 1	基板	
3 2	G a N	
3 3	絶縁層	
3 4	絶縁層	
3 5	コンタクトホール部	
4 1	n型G a Nコンタクト層	
4 2	T i 層	
4 3	A l 層	
4 4	N i 層	
4 5	A u 層	20
1 0 0	縦形パワーM O S F E T	
1 0 1	ドレイン	
1 0 2	n ⁺ -G a N 層	
1 0 3	n ⁻ -G a N 層	
1 0 4	p-G a N 層	
1 0 5	n ⁺ -G a N 層	
1 0 6	絶縁膜	
1 0 7	ソース	
1 0 8	ゲート	
2 0 0	L E D	30
2 0 1	基板	
2 0 2	n型窒化物半導体層	
2 0 3	活性層	
2 0 4	p型窒化物半導体層	
2 0 5	n側電極	
2 0 6	p側電極	
3 0 0	ショットキダイオード	
3 0 1	n ⁺ -G a N 基板	
3 0 2	n ⁻ -G a N 層	
3 0 3	オーミック電極	40
3 0 4	ショットキ電極	
3 0 5	絶縁膜	
3 0 6	n ⁺ -G a N 層	

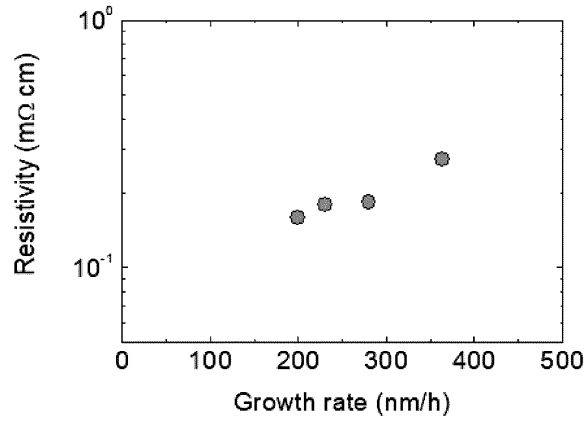
【 図 1 】



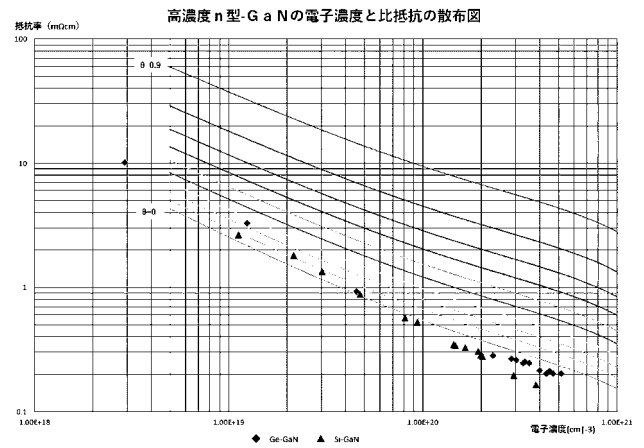
【 図 3 】



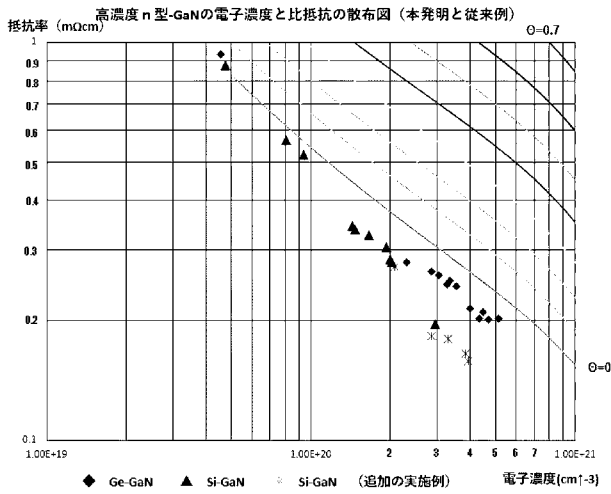
【 図 2 】



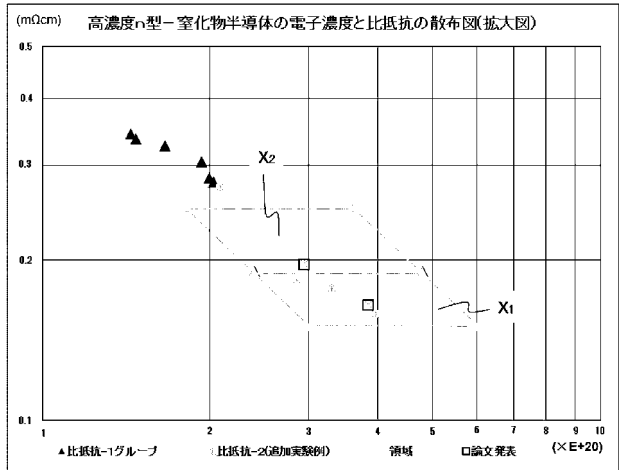
【 図 4 】



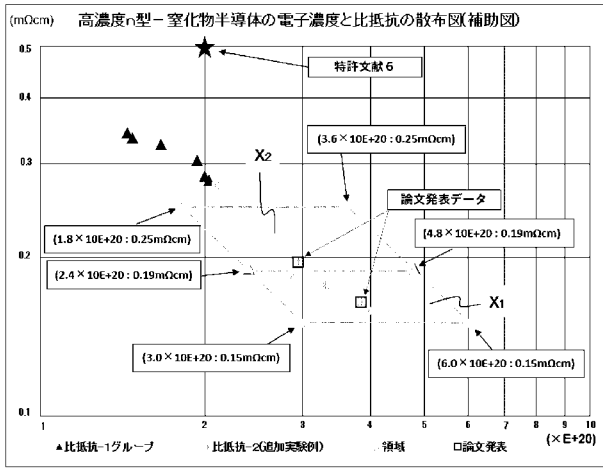
【 図 5 】



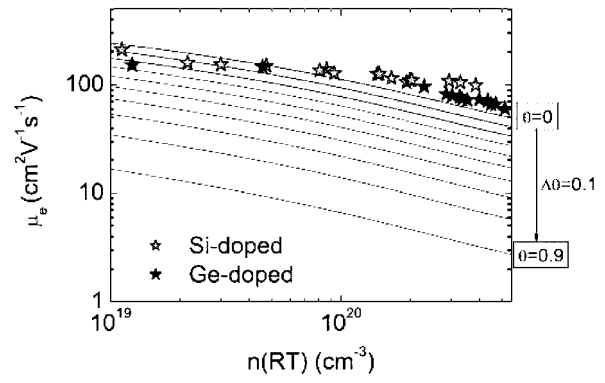
【 図 6 A 】



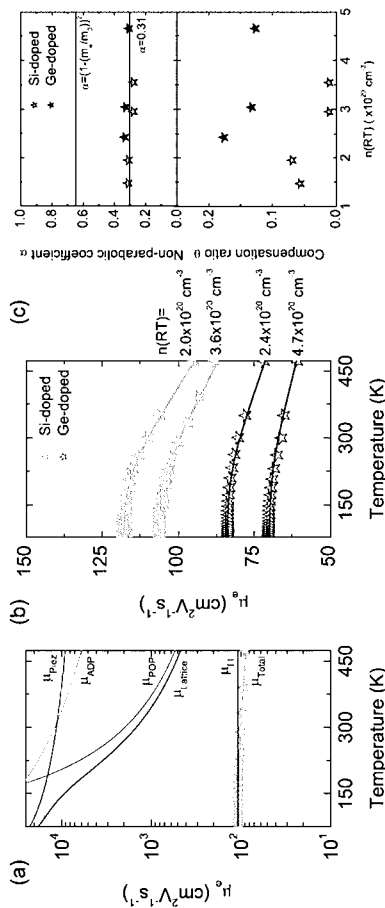
【 図 6 B 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】

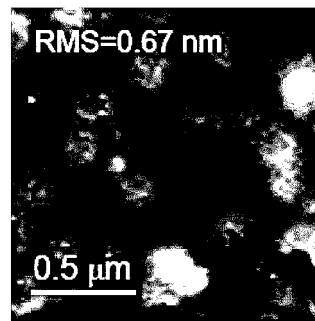


Fig.1 AFM image of Mg-doped GaN grown at 480°C by PSD

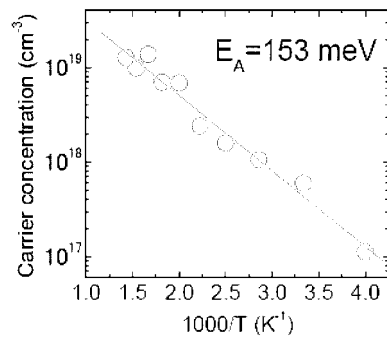
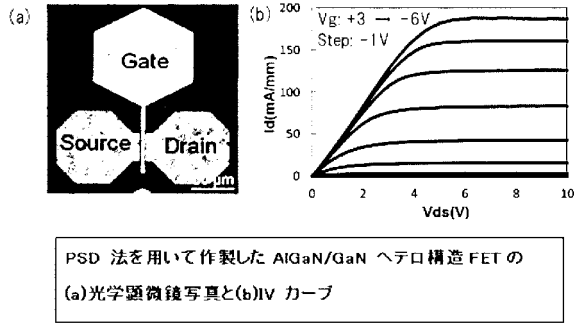
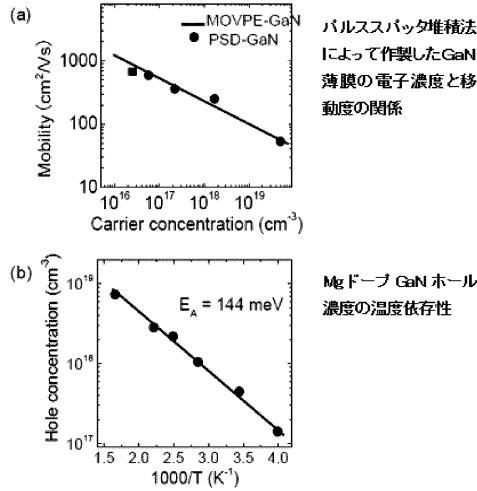


Fig.2 Temperature dependence of carrier concentration of Mg-doped GaN grown at 480°C by PSD

【 図 1 0 A 】

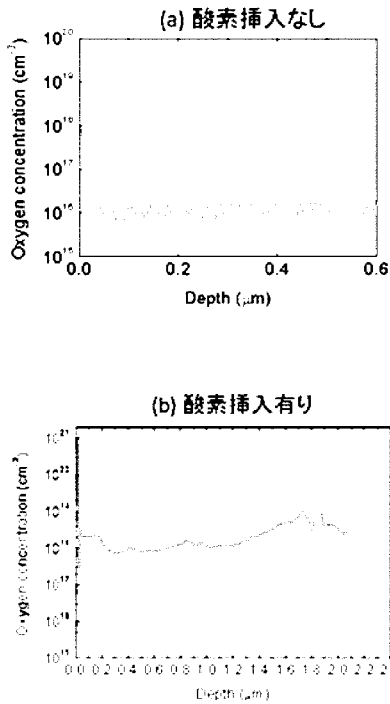


【 図 1 0 B 】



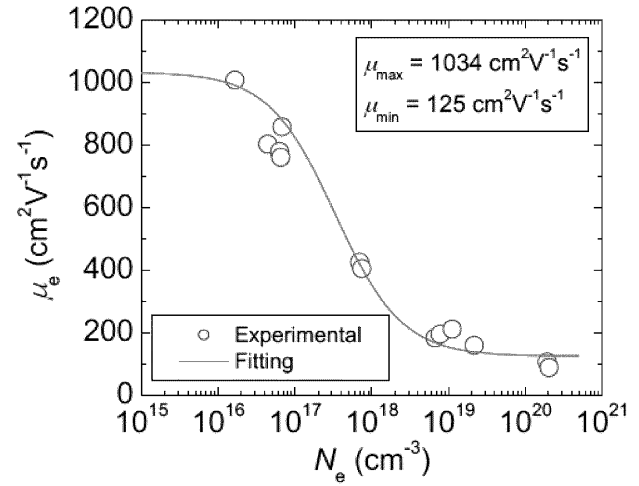
【 図 1 2 】

スパッタリングで作製した GaN 膜中の酸素濃度



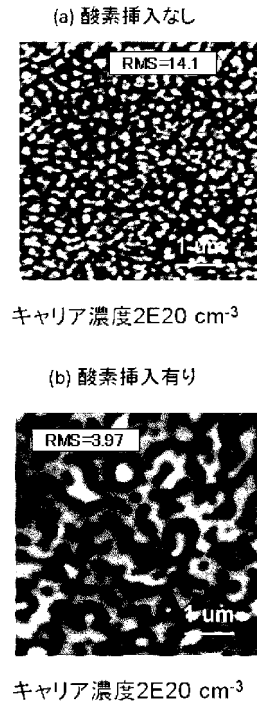
(b)実施例の酸素濃度: 1E16/cc (雰囲気ガスに10ppmの酸素ガスを添加)
(a)比較例の酸素濃度: 1E15/cc

【 図 1 1 】



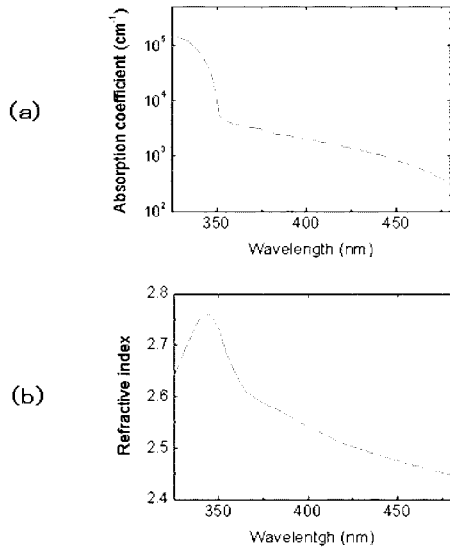
【 図 1 3 】

AFM Si-GaN



【 図 1 4 】

スパッタリングで作製した高濃度 Si ドープ GaN 膜の吸収係数と屈折率

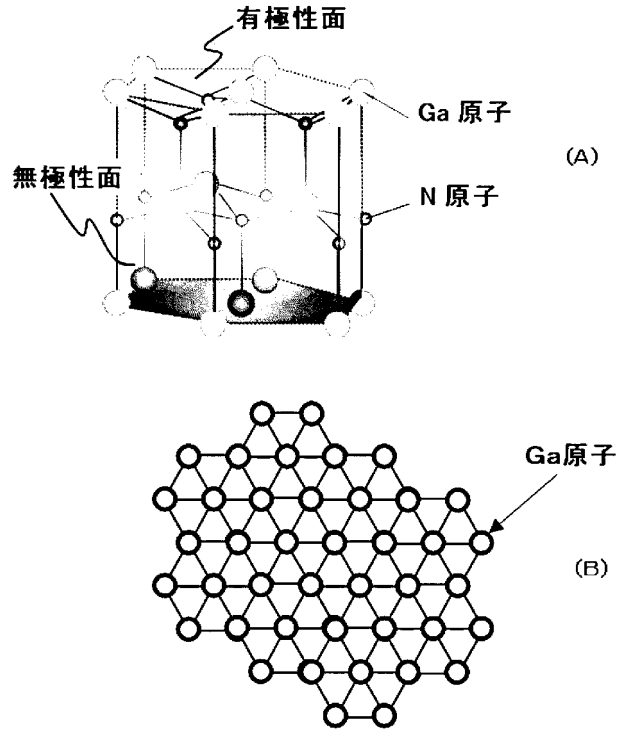


$[n]=2E20\text{ cm}^{-3}$
 Mobility=115 cm²V⁻¹s⁻¹

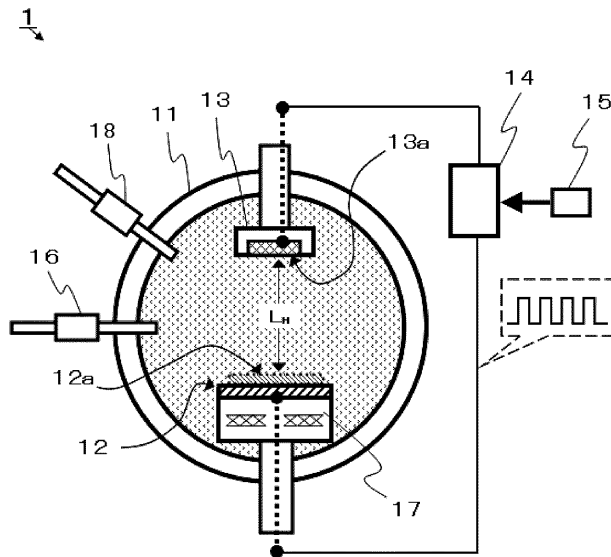
吸収係数 1860 cm⁻¹@405 nm
 844 cm⁻¹@450 nm

(注)分光エリプソメーターで測定

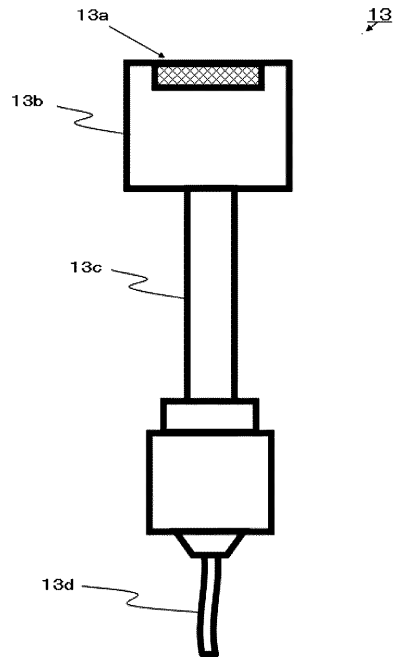
【 図 1 5 】



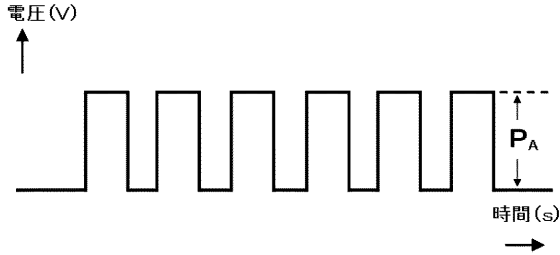
【 図 1 6 A 】



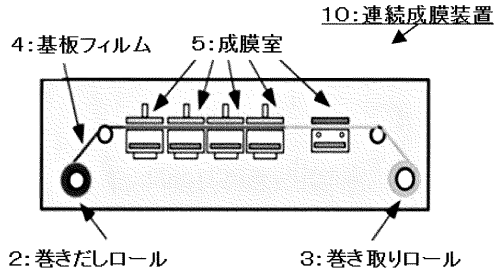
【 図 1 6 B 】



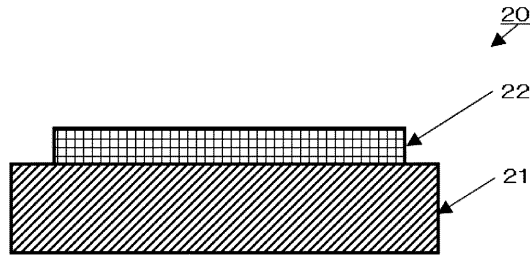
【図17】



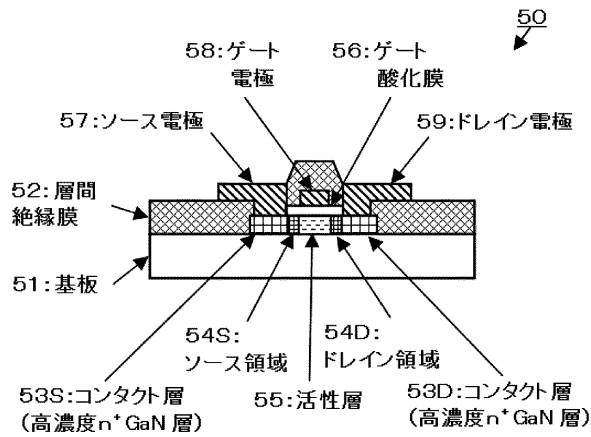
【図18】



【図19】

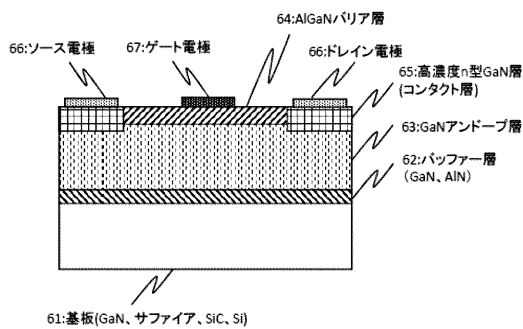


【図22】

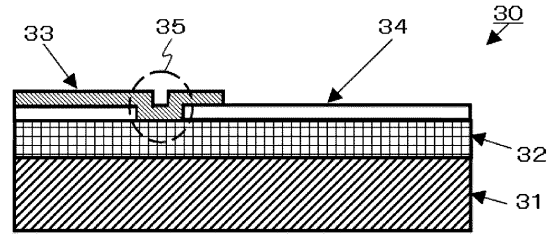


【図23】

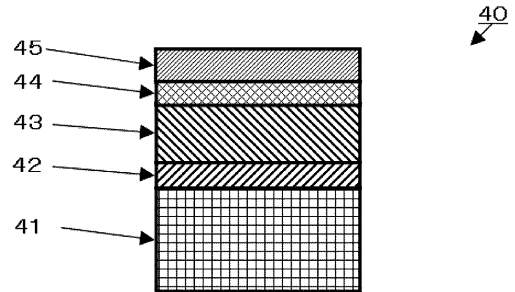
60: AlGaIn/GaN HEMT素子



【図20】

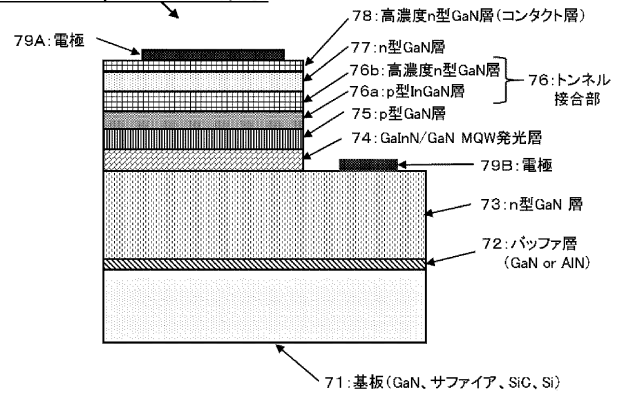


【図21】



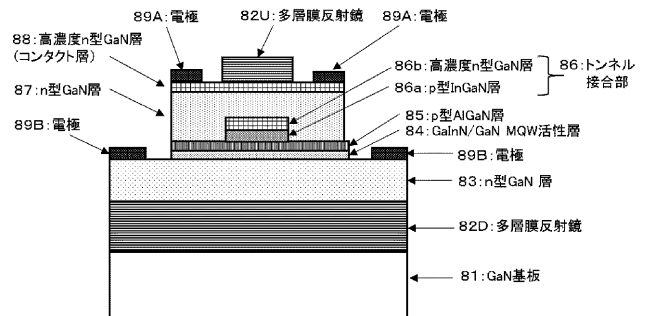
【図24】

70: InGaIn/GaN LED素子

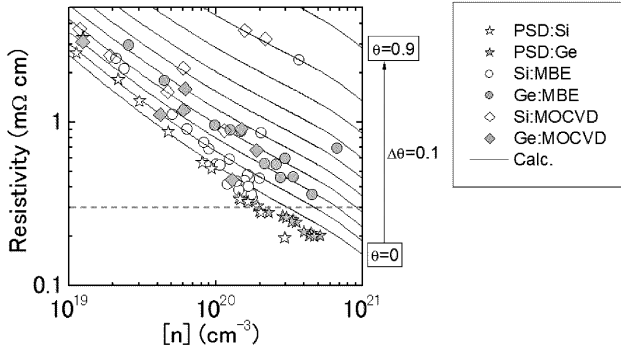


【図25】

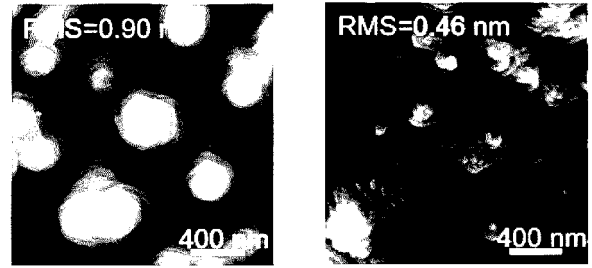
80: InGaIn/GaN VCSEL素子 (面発光レーザ素子)



【 図 2 6 】



【 図 2 8 】



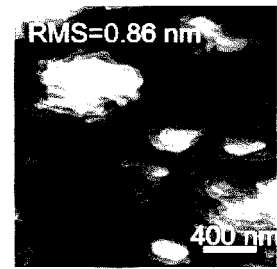
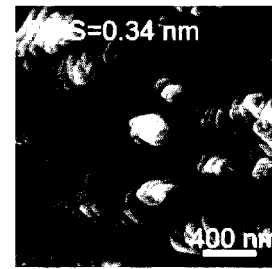
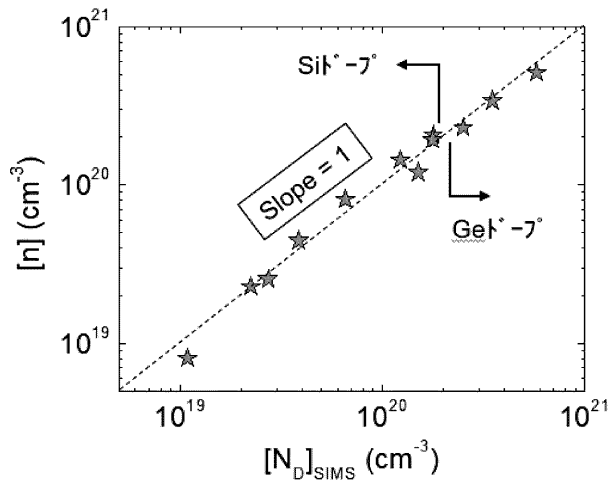
(a)

(b)

$n(RT)=5.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

$n(RT)=2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

【 図 2 7 】



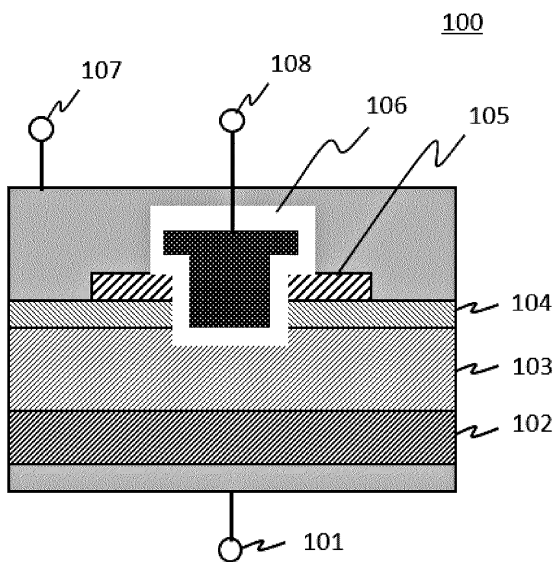
(c)

(d)

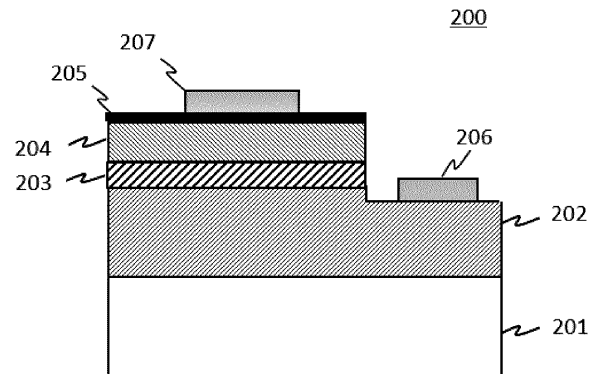
$n(RT)=3.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

$n(RT)=5.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

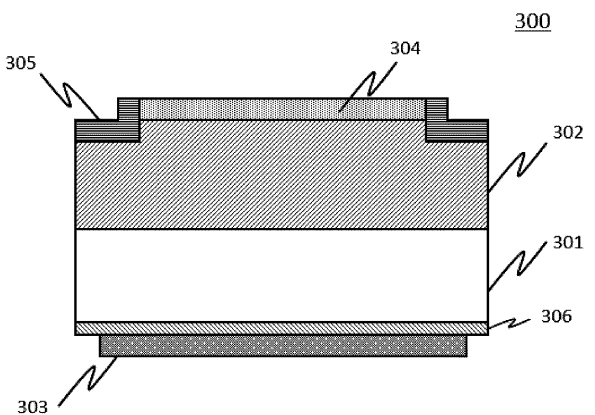
【 図 2 9 】



【 図 3 0 】



【 図 3 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/021122
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. H01L21/20(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L21/203(2006.01)i, H01L21/337(2006.01)i, H01L21/338(2006.01)i, H01L29/778(2006.01)i, H01L29/808(2006.01)i, H01L29/812(2006.01)i, H01L29/872(2006.01)i, H01L33/32(2010.01)i, H01S5/343(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. H01L21/20, C23C14/06, C23C14/34, H01L21/203, H01L21/337, H01L21/338, H01L29/778, H01L29/808, H01L29/812, H01L29/872, H01L33/32, H01S5/343		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2018
Registered utility model specifications of Japan		1996-2018
Published registered utility model applications of Japan		1994-2018
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-013473 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 12 January 2006, entire text, all drawings & US 2007/0228407 A1 & WO 2005/114754 A1 & TW 200605408 A	1-20
A	JP 03-252175 A (TOYOTA GOSEI CO., LTD.) 11 November 1991, entire text, all drawings & US 5278433 A & EP 444630 A1	1-20
A	JP 2013-079187 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 02 May 2013, entire text, all drawings & JP 2016- 121064 A	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 22 August 2018 (22.08.2018)		Date of mailing of the international search report 04 September 2018 (04.09.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021122

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-149342 A (USHIO INC.) 20 August 2015, entire text, all drawings & US 2017/0012166 A1 & WO 2015/119066 A1 & CN 105917478 A	1-20
A	WO 2008/096884 A1 (TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY) 14 August 2008, entire text, all drawings & US 2010/0320462 A1 & EP 2123802 A1 & CN 101605930 A & KR 10-2009-0106386 A	1-20
A	SUGIYAMA et al., "Extremely Low-Resistivity and High-Carrier-Concentration Si-Doped Al _{0.05} Ga _{0.95} N", Applied Physics Express, 27 November 2013, vol. 6, pp. 121002-1 to 121002-3	1-20
A	IWAYA et al., "Extremely low-resistivity and high-carrier-concentration Si-doped AlGa _N with low AlN molar fraction for improvement of wall plug efficiency of nitride-based LED", 2015 11th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR), 28C2_2, August 2015, pp. 1-2	1-20
A	FRITZE et al., "High Si and Ge n-type doping of GaN doping - Limits and impact on stress", Applied Physics Letters, 09 May 2014, vol. 100, pp. 122104-1 to 122104-4	1-20
A	NAKAMURA et al., "Dramatic reduction in process temperature of InGa _N -based light-emitting diodes by pulsed sputtering growth technique", Applied Physics Letters, 06 February 2014, vol. 104, pp. 051121-1 to 051121-3	1-20
A	石原裕次郎, ほか, HVPE 法による低抵抗 GaN 基板の作製, 第 65 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, vol. 1, 1p-W-13, September 2014, p. 282, non-official translation (ISHIHARA, Yujiro et al., "Manufacturing of low-resistance GaN substrate by HVPE method", Lecture proceedings of the 65th academic lecture of the Japan Society of Applied Physics)	1-20
P, X P, A	WO 2018/042792 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 08 March 2018, entire text, all drawings, in particular, paragraph [0074], fig. 16, etc. (Family: none)	1, 3-20 2

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 1 1 2 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. H01L21/20(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, H01L21/203(2006.01)i, H01L21/337(2006.01)i, H01L21/338(2006.01)i, H01L29/778(2006.01)i, H01L29/808(2006.01)i, H01L29/812(2006.01)i, H01L29/872(2006.01)i, H01L33/32(2010.01)i, H01S5/343(2006.01)i		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. H01L21/20, C23C14/06, C23C14/34, H01L21/203, H01L21/337, H01L21/338, H01L29/778, H01L29/808, H01L29/812, H01L29/872, H01L33/32, H01S5/343		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報	1922-1996年	
日本国公開実用新案公報	1971-2018年	
日本国実用新案登録公報	1996-2018年	
日本国登録実用新案公報	1994-2018年	
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-013473 A (昭和電工株式会社) 2006.01.12, 全文, 全図 & US 2007/0228407 A1 & WO 2005/114754 A1 & TW 200605408 A	1-20
A	JP 03-252175 A (豊田合成株式会社) 1991.11.11, 全文, 全図 & US 5278433 A & EP 444630 A1	1-20
A	JP 2013-079187 A (三菱化学株式会社) 2013.05.02, 全文, 全図 & JP 2016-121064 A	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	22.08.2018	国際調査報告の発送日
		04.09.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 長谷川 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50 4549

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 1 1 2 2
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-149342 A (ウシオ電機株式会社) 2015.08.20, 全文, 全図 & US 2017/0012166 A1 & WO 2015/119066 A1 & CN 105917478 A	1-20
A	WO 2008/096884 A1 (国立大学法人 東京農工大学) 2008.08.14, 全文, 全図 & US 2010/0320462 A1 & EP 2123802 A1 & CN 101605930 A & KR 10-2009-0106386 A	1-20
A	SUGIYAMA et al., Extremely Low-Resistivity and High-Carrier-Concentration Si-Doped Al _{0.05} Ga _{0.95} N, Applied Physics Express, 2013.11.27, Vol. 6, pp. 121002-1~121002-3	1-20
A	IWAYA et al., Extremely low-resistivity and high-carrier-concentration Si-doped AlGaN with low AlN molar fraction for improvement of wall plug efficiency of nitride-based LED, 2015 11th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR), 28C2_2, 2015.08, pp. 1~2	1-20
A	FRITZE et al., High Si and Ge n-type doping of GaN doping - Limits and impact on stress, Applied Physics Letters, 2014.05.09, Vol. 100, pp. 122104-1~122104-4	1-20
A	NAKAMURA et al., Dramatic reduction in process temperature of InGaN-based light-emitting diodes by pulsed sputtering growth technique, Applied Physics Letters, 2014.02.06, Vol. 104, pp. 051121-1~051121-3	1-20
A	石原 裕次郎, ほか, H V P E 法による低抵抗 G a N 基板の作製, 第 6 5 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 第 1 分冊, 1p-W-13, 2004.09, pp. 282	1-20
P, X P, A	WO 2018/042792 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 2018.03.08, 全文, 全図, 特に段落[0074], 図 16 等 (ファミリーなし)	1, 3-20 2

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

特許法第30条第2項適用申請有り 1 ウェブサイトの掲載日 平成29年9月19日 2 ウェブサイトのアドレス <https://doi.org/10.7567/APEX.10.101002> <http://iopscience.iop.org/article/10.7567/APEX.10.101002/meta> <http://iopscience.iop.org/issue/1882-0786/10/10> 1 ウェブサイトの掲載日 平成29年12月1日 2 ウェブサイトのアドレス <http://doi.org/10.1063/1.5008913> <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5008913> <http://aip.scitation.org/TOC/apm/5/12> 1 発行日 平成29年7月10日 2 刊行物 応用物理、第86巻第7号、576-580頁、公益社団法人応用物理学会

Fターム(参考) 5F103 AA08 BB22 DD01 HH04 KK01 KK02 RR05
5F152 LL10 MM04 MM05 MM09 MM10 NN03 NN05 NN09 NN13 NN14
NN19 NP09

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。