

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4382748号
(P4382748)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

| | |
|--------------------------|---------------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| HO 1 L 21/203 (2006.01) | HO 1 L 21/203 M |
| C 3 O B 23/08 (2006.01) | C 3 O B 23/08 M |
| C 3 O B 29/38 (2006.01) | C 3 O B 29/38 C |
| HO 1 L 21/3065 (2006.01) | HO 1 L 21/302 1 O 2 |

請求項の数 9 (全 14 頁)

| | |
|---|--|
| (21) 出願番号 特願2005-503747 (P2005-503747) | (73) 特許権者 503360115 独立行政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 |
| (86) (22) 出願日 平成16年3月18日(2004.3.18) | |
| (86) 国際出願番号 PCT/JP2004/003689 | |
| (87) 国際公開番号 W02004/084283 | (74) 代理人 100091096 弁理士 平木 祐輔 |
| (87) 国際公開日 平成16年9月30日(2004.9.30) | |
| 審査請求日 平成19年1月22日(2007.1.22) | (74) 代理人 100102576 弁理士 渡辺 敏章 |
| (31) 優先権主張番号 特願2003-76044 (P2003-76044) | (74) 代理人 100108394 弁理士 今村 健一 |
| (32) 優先日 平成15年3月19日(2003.3.19) | (72) 発明者 須田 淳 滋賀県大津市田辺町3-19 |
| (33) 優先権主張国 日本国(JP) | (72) 発明者 松波 弘之 京都府八幡市西山足立1-9 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体結晶成長方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S i C 表面にステップ - テラス構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、それに続く同一の装置内で以下の工程を連続的に行うIII族窒化物の結晶成長方法において、

S i 又は G a を表面に照射した後、表面を加熱することによって前記 S i 又は G a を離脱させる工程を少なくとも1サイクル以上行うことで前記ステップ - テラス構造を維持したままで残留酸素を表面から除去し、平坦かつ清浄な S i C 表面を形成する工程と、

その後、前記III族窒化物を成長する工程と、を有し、

前記III族窒化物を成長する工程は、

前記III族元素のみを照射し、次いで、前記III族元素と窒素とを供給してIII族窒化物を成長する工程と、を有し、前記III族元素のみを供給する時間を、前記III族窒化物が、レイヤー・バイ・レイヤーの様式で成長する時間に調整することを特徴とする結晶成長方法。

【請求項2】

S i C 表面にステップ - テラス構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、それに続く同一の装置内で以下の工程を連続的に行う、A l を含むIII族窒化物の結晶成長方法において、

S i 又は G a を表面に照射した後、表面を加熱することによって前記 S i 又は G a を離脱させる工程を少なくとも1サイクル以上行うことで前記ステップ - テラス構造を維持し

たままに残留酸素を表面から除去し、平坦かつ正常な SiC 表面を形成する工程と、
その後、III 族窒化物を成長する工程と、を有し、
前記 III 族窒化物を成長する工程は、
表面制御元素として Ga 又は In を前記 III 族窒化物の成長前に先行して供給した後、I
II 族元素及び窒素を供給し、前記表面制御元素の供給を停止して、前記 III 族窒化物を成
長する工程とを有し、表面制御元素の先行照射により、前記 III 族窒化物の結晶成長モー
ドを、レイヤー・バイ・レイヤーの様式で行うことを特徴とする結晶成長方法。

【請求項 3】

前記それに続く同一の装置内で以下の工程を連続的に行う工程は、真空に保たれた状態
で行われることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の結晶成長方法。

10

【請求項 4】

前記真空は、 10^{-2} Pa 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の結晶成長方法。

【請求項 5】

前記高真空は、 10^{-6} Pa 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の結晶成長方法

【請求項 6】

前記 III 族窒化物を成長する工程を、前記表面を加熱する工程における基板温度よりも
低温で行うことを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の結晶成長方法。

【請求項 7】

前記 SiC 表面は、 (0001) Si 又は $(000-1)$ C 面に対して 0 から 15° ま
 でのオフセット角を有していることを特徴とする請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記
 載の結晶成長方法。

20

【請求項 8】

前記 III 族窒化物を成長する工程は、前記清浄な SiC 表面に 1 モノレイヤー又はそれ
よりも少ない量の III 族元素を先行して供給した後窒素を供給する工程を有することを
特徴とする請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の結晶成長方法。

【請求項 9】

前記表面の酸化膜を除去する工程は、フッ酸を含む溶液を用いて行なわれることを特徴
 とする請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

本発明は、半導体結晶成長技術に関し、特に、SiC 表面上への III 族窒化物結晶の
 成長技術に関する。

【背景技術】

六方晶 SiC は極めて高い熱伝導率を有し、また、導電性基板及び絶縁性基板も入手が
 可能なこと、さらに、格子定数、熱膨張率が AlN、GaN 系 III 族窒化物に比較的
 近く、また、III 族窒化物と同様に極性を有する六方晶という結晶系であるという特徴
 を有している。

SiC 上への III 族窒化物の高品質結晶成長技術は、SiC 基板上 GaN 系デバイス
 構造形成のためのバッファ層への応用や III 族窒化物 / SiC ヘテロ接合デバイスへの
 応用から、その実現が期待されている。SiC と III 族窒化物の c 軸方向の積層構造、
 いわゆるポリタイプの不一致のため、良質な III 族窒化物層を SiC 上に成長すること
 は難しかった。すなわち、代表的な六方晶 SiC である 4H-SiC、6H-SiC は c
 軸方向にそれぞれ 4 モノレイヤー、6 モノレイヤーを周期とする構造を持ち、一方、III
 族窒化物である AlN や GaN は、ウルツ鉱構造と呼ばれる c 軸方向に 2 モノレイヤー
 を周期とする構造を持つ。

40

この問題の解決には、SiC 基板表面を全くステップの存在しない平坦面にするか、或
 いは、SiC 基板表面のステップの高さを SiC と III 族窒化物の積層周期の公倍数に
 制御すればよいことが提唱されている。例えば、SiC 基板表面を HCl ガスエッチング
 処理することにより、上記の特徴を持つ SiC 表面を形成した後に AlN 層を成長させる

50

技術が提案されている（例えば、非特許文献1 Norio Onojima, Jun Suda, and Hiroyuki Matsunami, "Molecular-beam epitaxial growth of insulating AlN on surface-controlled 6H-SiC substrate by HCl gas etching", Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 1, (2002) p. 76-78. 参照）。

【発明の開示】

積層構造における不整合は、上記の方法を用いて解決されることが期待されるが、一方、SiC表面上のIII族窒化物の結晶成長においては、さらに、以下に述べる2つの問題がある。第1の問題は、SiC表面が化学的・熱的に安定であり、1200を超える高温環境などを用いない限りSiC表面状態を制御することが難しく、一般のIII族窒化物成長装置ではそのような高温環境を実現することが困難であることである。

10

第2の問題は、結晶成長の界面が、IV-IV族とIII-V族という異なる化学結合を有する物質間の界面であるため、この界面において、IV-III族やIV-V族など共有結合形成に対して電子が余るか、もしくは、不足するという状況が発生し、界面が不安定となり、結晶成長様式が3次元島状成長になりやすいという問題である。その結果、高品質なIII族窒化物の結晶成長は困難な状況にあった。

本発明は、SiC表面の制御および/または成長開始時のシーケンス制御することにより、SiC上への高品質なIII族窒化物の結晶成長技術を提供することを目的とする。

本発明の一観点によれば、SiC表面に原子レベルで平坦なステップ-テラス構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、高真空下においてSi又はGaを照射し高温加熱を行う工程を少なくとも1サイクル以上行った後にIII族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法が提供される。

20

上記結晶成長方法によれば、SiC表面のステップを制御しつつ、平坦かつ清浄な表面にした後に、高真空下においてSi又はGaを照射し高温加熱を行う工程を少なくとも1サイクル以上行った後にIII族窒化物を成長することで、SiC表面に残留する酸素量を極めて少なくすることができ、良好な界面を有するSiC/III族窒化物を形成することができる。

また、平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、高真空下においてIII族窒化物を成長する工程であって、III族元素を先行して供給した後に窒素を供給する工程とを有する結晶成長方法が提供される。

30

上記方法によれば、SiC清浄表面にIII族元素を先行して供給した後に窒素を供給することにより、SiC表面のSiと窒素が反応し窒化物層や過剰なSi-N結合が形成されるのを防止できる。また、SiC表面にIII族元素を先行して供給することにより界面の不安定性を低減でき、2次元レイヤー・バイ・レイヤー(layer-by-layer)成長を再現性良く実現することができる。

本発明の他の観点によれば、平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、高真空下においてIII族窒化物を成長する工程であって、SiC表面上におけるIII族窒化物の結晶成長様式を制御する表面制御層を形成する表面制御元素を供給する工程と、III族元素と窒素とを供給し、続いて前記表面制御元素の供給を停止する工程とを有する結晶成長方法が提供される。前記表面制御元素は、Ga又はInであるのが好ましい。

40

上記表面制御元素を供給した後にIII族元素と窒素とを供給することで、III族元素と窒素との供給順序にかかわらず、SiC表面にSiの窒化物層などが形成されるのを防ぐことができ、良好な界面を形成できるとともに、III族元素と窒素との供給順序に関する制御を不要にすることも可能となる。

本発明のさらに他の観点によれば、SiC表面を、原子レベルで平坦なステップ-テラス構造に制御する工程と、酸素分圧の減圧雰囲気下において表面の酸化膜を除去し、III族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法が提供される。この方法を用いると、表面酸化膜を除去する工程の後に再び酸素が吸着することを防止できるため、III族窒化物の成長前に、Ga照射・高温加熱処理などの表面酸化膜除去処理などを行わない場合

50

でも良質な単結晶を成長することができる。

本発明の別の観点によれば、SiC層と、III族窒化物層と、前記SiC層と前記III族窒化物層との間に残留するGa原子又はIn原子とを有する積層構造が提供される。

【図面の簡単な説明】

図1は、本実施の形態によるSiC上へのIII族窒化物の結晶成長ステップを模式的に示す工程図である。

図2(A)は、本発明の第1の実施の形態によるSiC上へのIII族窒化物の結晶成長において、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)に関するシーケンス図であり、図2(B)はその変形例による結晶成長方法を示すシーケンス図である。

図3(A)は、AlN層の成長が開始されたタイミング時点から後にその場観察した電子線回折強度の測定結果であり、図3(B)はAlN層の成長温度を下げた場合の測定結果を示す図である。

図4は、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行わなかった試料と、Ga原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料と、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行った試料における非対象面(01-14)のX線ロックアップ測定の結果を示す図である。

図5は、本発明の第2の実施の形態による結晶成長工程を示す図である。

図6は、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)に関するシーケンス図である。

図7は、本発明の第3の実施の形態による結晶成長工程を示す図である。

図8は、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)に関するシーケンス図である。

図9は、本発明の第4の実施の形態による結晶成長方法を示す図である。

図10(A)から(D)までは、本発明の第1又は第3の実施の形態による結晶成長方法により成長された構造例を示す図である。

図11(A)は、SiCとAlNとの間のバンド不連続と電子親和力の差とを利用し、2次元電子ガス層をチャンネル層として用いたMISFETの断面構造例を示す図である。図11(B)は、SiCとAlNとの接合構造におけるエネルギーバンド構造を示す図である。

図12は、本実施の形態による結晶成長技術を光デバイスに応用した例であり、レーザー構造への応用例を示す構造断面図である。

図13は、本実施の形態による結晶成長技術をHBT(ヘテロ接合バイポーラトランジスタ)に応用した例であり、GaN/SiC系HBTの構造断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

以下に、図面を参照しつつ、本発明の実施の形態によるSiC上へのIII族結晶成長技術について説明を行う。尚、本明細書において、SiC表面という用語は、SiC基板の表面と、例えばSi基板やサファイア基板上などの異種材料上に堆積されたSiC層の表面とのいずれをも含むものとする。SiC基板という場合にも、その中にはSiCが表面に存在する基板という意味が含まれるものとする。

III族窒化物と称する場合には、B、Al、Ga、Inのうちの少なくとも1つ以上III族元素とNとを含むことを意味する。V族の元素としてN以外の元素を含んでも良いし、またGaNやAlNなどの化合物のみではなく、 $Al_x In_y Ga_{1-x-y} N$ などの混晶も含まれるものとする。

まず、本発明の第1の実施の形態による結晶成長技術について図面を参照して説明する。図1は、本実施の形態によるSiC上へのIII族窒化物の結晶成長ステップを模式的に示す工程図である。図2(A)及び図2(B)は、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)と成長温度との関係を示す成長のシーケンス図である。

10

20

30

40

50

以下に、図1及び図2を参照して結晶成長工程について詳細に説明する。まず、洗浄した4H-SiC(0001)_{Si}基板1(ジャスト基板又は任意の結晶方向に15°以下のオフセット角を有する基板とする。それ以上大きなオフセット角になるとステップの近接やファセットの形成が問題となり、他の結晶成長機構を考慮する必要が生じる。)を準備した後に(6H-SiCでも良い)、例えば石英製の加熱炉内において水素ガスで希釈されたHClガス雰囲気中で(例えば、キャリアガスである水素ガスの流量が1slmであり、HClガスの流量が3sccmである。)、例えば、1300で10分間の熱処理を行う。この条件下におけるSiCのエッチング速度は約0.3µm/hである。かかるガスエッチング処理により、上述のように、SiC基板表面は原子レベルで平坦なテラスとステップからなるステップ-テラス構造となる。テラスの幅は、基板の面方位(オフ角)による。例えば、(0001)_{Si}面に対して0.2°程度のオフセット角を持つ場合、テラス幅はµmオーダーとなる。ステップの高さは、SiC基板表面の傾斜角、傾斜方向の結晶方位、ガスエッチングの条件を整えることで、4モノレイヤーになる。このガスエッチングに代えて、又は、ガスエッチングに次いで、SiCのホモエピタキシャル成長を行っても良い(図1(A)の符号2に示す層)。ホモエピタキシャル成長においても成長条件を調節することにより上述のステップ高さを持つ表面を形成することができる。また、ホモエピタキシャル成長を行うことは基板よりも高品質なSiC層を形成することができるため、より高品質なIII族窒化物層の形成や、III族窒化物/SiC界面を使用するデバイス作製には有用である。

10

ガスエッチングの後に、SiC基板を大気中に取り出す。取り出した基板を原子間力顕微鏡により評価したところ、基板表面はステップ-テラス構造を有しており、テラス上は原子レベルで平坦であることがわかった。ステップの高さは4モノレイヤーになっている。III族窒化物を成長する前にSiC基板表面を上記構成にすることで、高品質な構造を成長できる1つの条件が満たされていることがわかる。

20

次に、図1(B)に示すように、大気中に取り出したSiC基板1の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行った。フッ酸処理により、SiC基板1の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜を除去することができる。基板表面にはSiC清浄表面3が形成されている。この処理を行った基板に対しても、原子間力顕微鏡により評価したところ、SiC基板1の表面にはステップ-テラス構造が観察された。すなわち、上記化学処理によっても表面のステップ-テラス構造は変化せず維持されることが確認された。また、X線光電子分光法(XPS)により表面分析を行ったところ、表面の酸素量が王水、塩酸、フッ酸の処理により大幅に低減していることが分かった。しかし、微量ではあるが、有意な量の酸素がなお残っていることも確認された。

30

図1(C)及び図2(A)に示すように、上記SiC基板1を高真空装置、例えばMBE(Molecular beam epitaxy)装置内に取り付け、超高真空状態(例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa)に保持した。超高真空状態において、例えば800

以下の温度(図では600)において、Ga原子ビーム5を時間t1から照射を開始し、その後、時間t2から時間t3までの間に800以上の温度(図では1000)へ昇温し、次いで、時間t3から時間t4までの一定期間中高温に保持する。

加熱・保持を行うプロセスは、少なくとも1回以上(図では2回)、好ましくは3回以上繰り返した。加熱中はGa照射を中断するのが好ましい(実線)。但し、Ga照射を時間t3から時間t4までの間の継続し時間t4において照射を中断しても(破線)同様の結果が得られる。尚、この場合には、t1、t2のGa中断から降温までのインターバルを設けることにより、表面からのGa脱離のための時間を設けても良い。或いは、Gaをt8又はt8-t2まで、継続して供給することも可能である。次いで、時間t4から時間t5までの間において1000から600まで降温させ、時間t5において再びGaを照射し、時間t6まで温度を維持する。次いで、時間t6においてGaの照射を中断し時間t7までの間に1000まで昇温する。同様にGaの照射を、時間t6で中断せずに、1000に保持する終期である時間t8において中断しても良い。その後、時間t8から時間t9までにおいて温度を例えば900まで降温し、時間t10にお

40

50

いて、AlとNを同時に供給する。この時点でAlNの成長が開始する。

尚、Ga原子ビーム5の代わりに、又は、Ga原子に加えてSi原子ビームを照射しても良い。XPSによる表面分析の結果、Ga照射・加熱処理後の表面の酸素量は測定装置の測定限界以下になった。Ga照射とそれに続く熱処理により、フッ酸処理によっても完全には除去し切れていない、もしくはフッ酸処理後大気を介してMBE装置に取り付ける間に吸着した表面の酸素をほぼ完全に除去することができた。

AlNの成長工程についてより詳細に説明すると、図1(D)に示すように、AlN膜の成長温度(例えば、 $T_s = 400$ から 1100 までの間、図では 900)に設定し、超高真空状態(例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa)においてAl原子8aとN原子8bとをSiC基板表面に供給する。なお、成長中の真空度は、N原子供給量と成長装置の真空排気能力との平衡により決まる。一般的な成長条件では、 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Pa程度となる。N原子8bは、例えば高周波プラズマ励起活性窒素を用いたrf-MBE法により基板表面に供給した。この時点から、図1(D)に示すようにAlN層7がSiC基板1表面上に成長できる。

図3に、AlN層7の成長が開始されたタイミング t_10 の時点から後にその場観察した電子線回折(RHEED)の測定結果を示す。図3には、図1(C)のGa原子ビームの照射を省略してAlNを成長した試料と、さらに、図1(B)のフッ酸処理も省略した試料のRHEED強度のAlN成長膜厚による変化も併せて示している。

図3に示すように、AlN層7の成長が開始されたタイミング t_3 後にその場観察した電子線回折強度において、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行わなかった試料と、Ga原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料においては、RHEEDの振動が観測されなかった。すなわち、AlN層7の3次元島状成長が支配的になるのに対して、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行った試料に関しては、RHEEDの振動が観測され、SiC表面上においてAlN層がレイヤー・バイ・レイヤー(島状の3次元成長ではなく層状の2次元成長)の様式で成長していることが確認された。

尚、RHEED振動の持続は成長条件により大きく異なり、より低温の成長では数10周期を超える振動の持続が確認できる。原子間力顕微鏡によるAlN成長表面のステップ構造の観察より、高温での振動の減衰は、成長モードがレイヤー・バイ・レイヤー成長からステップフロー成長に移行したことによるものであることが分かった。尚、ステップフロー成長も2次元成長であり、結晶の高品質化という意味ではレイヤー・バイ・レイヤー成長と同様に結晶成長においては好ましいことである。図3(B)は、III族窒化物の結晶成長温度を、 $600 \sim 700$ 程度まで下げた場合のRHEED振動の様子を示す図である。RHEED振動の周期が20周期以上にわたり明瞭に現れており、結晶成長温度を低温化にすることによって、レイヤー・バイ・レイヤー成長を長時間にわたり持続可能なことがわかる。しかし、例えば、 400 以下の低温では、原子のマイグレーションや過剰原料の再脱離が不十分となり、結晶性が大幅に悪化する。すなわち、高品質AlNを得るためには少なくとも 400 以上の温度が必要である。

図4に、上記3種類の試料に関する非対象面(01-14)のX線ロッキングカーブ測定の結果を示す。尚、ここで、-1は1の上にバーの記号を付したものと等価である。縦軸はX線ロッキングカーブの半値幅であり、横軸はAlN層の膜厚である。ロッキングカーブの半値幅が大きいほど、結晶面に揺らぎがある、すなわち、結晶の品質が低いことを意味する。図4に示すように、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行わなかった試料では1000から3000秒の半値幅であり、Ga原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料は800から2000秒の半値幅である。これに比べて、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行った試料においてはX線ロッキングカーブの半値幅が300から500秒と大幅に低減する。これより後者は結晶面の揺らぎが非常に小さく、結晶性が極めて良好であることがわかる。これは、AlN層が個々の3次元島として成長したのではなく、レイヤー・バイ・レイヤー成長の実現により、AlNの2次元核が成長の初期段階で横方向に融合して層状に成長した効果であると考えられる。

以上、本発明の第1の実施の形態による結晶成長方法によれば、SiC表面とその上の

堆積物であるAlN層との分子層数の公倍数を有する表面を準備した後に、AlN層の成長を行うことによりSiC表面状にAlNをレイヤー・バイ・レイヤー成長もしくはステップフロー成長(2次元成長)させることができ、従来の島状成長(3次元成長)させた場合に比べて欠陥が導入されにくく、高品質の結晶成長ができる。尚、AlNの結晶成長では、Alビームを照射しつつ、Nを断続的に供給する等の間欠供給又は断続供給を行っても良い。

ところで、AlN成長前のSiC表面には多数のステップが存在している。すべてのステップの高さを、SiCとAlNの分子総数の最小公倍数にするのがもっとも望ましいが、一部そのような高さのステップを持たないステップが存在しても、おおむね半分以上のステップがそのような高さを持っていれば、AlN結晶の高品質化にかなりの効果を期待できることが分かっている。むしろ、化学処理、Ga原子ビーム照射・加熱処理を適切に行うことやAlNの成長温度やAl、Nの供給比を適切に設定することが、AlN結晶の高品質化に極めて重要である。

10

次に、本発明の第1の実施の形態の変形例による結晶成長方法について図2(B)を参照しつつ説明する。図2(A)と異なり、図2(B)に示す成長方法では、まず、時間t1において、基板温度を800に保持したままGaの照射を開始する。800においてGaを照射すると、SiC表面へのGaの供給速度とSiC表面からのGaの離脱する速度とがほぼ一致し、一種の平衡状態になる。この状態において、GaがSiC表面に残っているSi酸化膜と反応し、比較的蒸気圧の高いGa酸化物として基板表面から蒸発しSiC表面のSi酸化膜を除去することができる。

20

時間t2において又はその前にGaの照射を中断し、時間t2から時間t3までの間において1000まで昇温し、時間t4まで1000で温度を保持する。時間t4から時間t5までにおいて成長温度である900に降温し、あるタイミングt0でAlとNとを同時に供給することによりAlNを成長する。上記の方法によりAlNの成長前にSiC表面のシリコン酸化膜を除去することができる。

尚、図2(B)においてt4からt3前までの期間までGaを供給し、その後のt3期間にGaを除去するようにしても良い。

次に、本発明の第2の実施の形態による結晶成長方法について図面を参照しつつ説明する。図5は、本実施の形態による結晶成長方法の工程を示す図であり、図6は、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)に関するシーケンス図である。

30

以下に、図5及び図6を参照して本実施の形態による結晶成長工程について詳細に説明する。図5(A)に示すように、まず、洗浄した4H-SiC(0001)_{Si}基板11を準備した後に、この基板11の表面に、上記第1の実施の形態と同様に清浄面15を形成する。次いで、図5(B)と図6とに示すように、時間t11においてAlの照射を先行して行う。AlがSiC基板11の表面をほぼ被覆した時点t12(例えばt12-t11=10s)において、図5(C)に示すように、高周波プラズマ励起活性窒素21を供給する。この時点t12からAlN層23の成長が開始する。t23においてAlとNの供給を停止すると、AlN層23の成長が停止する。これにより、N原子(高周波プラズマ励起活性窒素)21がSiC表面15と直接反応する可能性が少なくなり、SiC表面15上に不要なSiN層、もしくは、過剰なSi-N結合が形成されるのを防止することができる。尚、SiC表面15上に供給されるAl原子17は、必ずしも1モノレイヤー必要ではなく、それよりも少ない量、例えば1/3モノレイヤーのAl原子17がほぼ均一にSiC表面15上を被覆した後に高周波プラズマ励起活性窒素21を供給すれば良い。(六方晶のc面においては、1/3又は1モノレイヤーが規則的な吸着に相当する。)

40

次に、本発明の第3の実施の形態による結晶成長方法について図面を参照しつつ説明する。図7は、本実施の形態による結晶成長方法の工程を示す図であり、図8は、III族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)に関するシーケンス図である。

50

以下に、図7及び図8を参照して本実施の形態による結晶成長工程について詳細に説明する。図7(A)に示すように、まず、洗浄した4H-SiC(0001)_{Si}基板21を準備した後に、この基板21の表面に、上記第1、第2の実施の形態と同様の方法により清浄面25を形成する。次いで、図7(B)と図8とに示すように、所定のタイミング(時間t20)において、Gaの照射を先行して行う。AlNの成長温度付近において、Gaの蒸気圧はAlの蒸気圧よりも蒸気圧が高く、Ga原子はSiC基板21の表面25に吸着する成分と表面から蒸発する成分とがほぼ等しくなり、一種の平衡状態になる。その結果、表面には平衡状態のGaが吸着した状態25aが形成される。

AlNの成長は図7(C)と図8に示すように、所定のタイミング(時間t22)にAlとNを同時に供給することで開始される。Gaの照射はAlNの成長開始時のAlNの結晶成長様式を制御するために行っているため、AlNの結晶成長開始後は、t24の時間にGaの供給を停止する。

なお、t24-t22の期間はAlとGaが供給されているので、図7(D)に示すようにAlN層35とSiC基板21との界面にAl_xGa_{1-x}N層25bが形成されることになる。SiCとAlNの間にAlGa_N層が存在することが好ましくない目的、例えば、AlN/SiC MIS構造の作製などであれば、t24-t22をAlGa_N層の1モノレイヤーの成長時間に比べて十分短くする必要がある。例えば、AlとNの供給開始と同時にGa照射を停止すれば(t22=t24)、界面にGaが僅かに存在するだけであり、AlGa_N層の形成はほとんど無視できる。一方、SiCとAlNの界面構造に特に制約が無い場合、例えば、Ga_Nレーザ構造のためのバッファ層などであれば、Alの供給タイミングに自由度を持たせることができる。具体的にはt22のN供給に先駆けてt21でAlを供給する方法、または、t22のN供給から遅らせてt23でAlを供給する方法などである。t21で供給する場合には、先行照射時間t22-t21が長すぎると過剰なAlがSiC表面上で凝集し、結晶性を悪化させることになる。一方、t23で供給する場合には、t23-t21の間はGaとNが供給されているためGa_N層が成長し、SiC/Ga_N/AlN構造が形成されることになる。所望のAlN層厚さを成長した後に、AlとNの供給を停止することでAlN層の成長を停止する。

再蒸発し凝集を起こさないGa原子27を先行照射することで、Al原子31を先行照射しなくても、Si_N膜もしくは過剰なSi-N結合の形成を防止し、AlNの結晶成長様式を容易にレイヤー・バイ・レイヤー成長にすることができる。第2の実施の形態による方法では、Alの先行照射のタイミング調整が必要である。すなわち、過剰なAl照射はAlの凝集による結晶性悪化を招き、一方、Al照射が不足するとSi_N膜などの形成を招く。Alに比べて蒸発しやすいGa原子27を使用し、Ga原子の吸着・脱離の平衡状態を利用することで、タイミング調整が特に不要になるという利点がある。

尚、Gaの代わりにGa同様再蒸発しやすいInを用いても良い。この場合も、高周波プラズマ励起活性窒素33がSiC表面25と直接反応する可能性が少なくなり、SiC表面25上にSi_N層などが形成されるのを防止することができ、SiC表面25とAlN層35との界面状態を良好に保つことができる。尚、Nの供給は断続的に行っても良い。尚、Gaの供給としてガスソースを用いる成長方法、たとえば、CBE(chemical beam epitaxy)やMOVPE(Metal organic vapor phase epitaxy)の場合には、トリメチルガリウムやトリエチルガリウムなどのGaを含む有機金属を供給することにより、実質的にGaを供給することになる。Nについても同様で、アンモニアやヒドラジンなどの窒素を含むガスを供給することにより、実質的にNを供給することになる。

次に、本発明の第4の実施の形態による結晶成長方法について、図9を参照して説明する。本実施の形態による結晶成長方法では、第1の実施の形態による結晶成長方法と同様にHClガスエッチングを行った(図9(A)参照)、その後の処理を、通常よりも酸素の分圧が小さい雰囲気中で行う点に特徴がある。例えば、MBEの試料導入部と連結したグローブボックス中を、アルゴンや窒素などの高純度不活性ガスにより置換することで酸素分圧を、例えば、0.1Pa程度にすることができる。図9(B)に示すようにフッ酸

10

20

30

40

50

を含む水溶液によりSiC基板41の表面43を清浄し、酸素にふれることなくMBE試料導入部に入れ高真空に排気し、図9(C)に示すように、他の実施の形態による結晶成長方法と同様にMBE装置内の高真空下($P = 10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa)において、AlN膜51を成長する。なお、この場合、フッ酸を含む水溶液中に溶解している酸素を除去することも重要である。これは、水溶液を酸素分圧がない環境下、上記の場合にはグローブボックスに数時間以上置くことにより達成される。この方法を用いると、図1(C)のSi原子又はGa原子の照射処理とその後の高温処理とのサイクル数を少なくとも減少させることができ、或いは省略することも可能である。従って、工程が簡単になるという利点がある。

図10は、本発明の第1又は第3の実施の形態による結晶成長方法により成長された構造例を示す図である。図10(A)に示す構造においては、SiC基板1とAlN層53との間に例えばppmオーダーのGa原子が残留しているのみである。図10(B)に示す構造においては、SiC基板51とAlN層53との間に薄い $Al_xGa_{1-x}N$ 層55($x = 0 \sim 1$)が形成されている。これは、図8のようにしてGaを供給した後、AlN層を成長させたことにより形成された層である。Gaの代わりにInを用いると、図10(C)に示すように、SiC基板51とAlN層53との間にIn原子58が残留する。或いは、図10(D)に示すように、パーセントオーダーのInが入ると、SiC基板51とAlN層53との間に薄い $Al_xIn_{1-x}N$ 層59($x = 0 \sim 1$)が形成される。これらは、図8のようにしてGa又はInを供給した後、AlN層を成長させたことにより形成された層である。上記構造のいずれかであれば、本実施の形態による結晶成長方法を用いたものと推定される。

上記の第1から第4の結晶成長プロセスの実施例においてはIII族窒化物としてAlN層の成長について述べたが、GaN層や $Al_xGa_{1-x}N$ 層などの成長に関しても同様の方法により形成することができる。この場合には、実施例におけるAlの供給を、GaN成長の場合には、Gaの供給に、 $Al_xGa_{1-x}N$ 成長の場合には、AlとGaとの同時供給に置き換えれば良い。

図11に、本発明の第1から第3までのいずれかの実施の形態による結晶成長方法を用いたデバイス構造例を示す。図11(A)は、SiCとAlNとの間のバンド不連続を利用し、界面の2次元電子ガス層をチャネルとして用いたMISFETの断面構造例を示す図である。図11(B)は、SiCとAlNとの接合構造におけるエネルギーバンド構造を示す図である。

図11(A)に示すように、ヘテロ接合型のMISFET60は、SiC表面を有する基板61と、基板61に本実施の形態による結晶成長技術を用いて成長した高品質AlN層66と、AlN層66の上に形成されたゲート電極68と、ゲート電極68の両側のSiC内に形成され高濃度に不純物をドーピングしたソース層63及びドレイン層65と、ソース層63に対して形成されたソース電極67aと、ドレイン層65に対して形成されたドレイン電極67bと、を有している。

図11(B)に示すように、AlN層66(バンドギャップが約6.2 eV)とSiC(バンドギャップが約3.4 eV)表面との間には、大きなバンドオフセットが存在しており、AlN層66に対してゲート電極を形成すると、ゲート電極の電圧により、界面に誘起される2次元電子ガス濃度を制御でき、トランジスタ動作を実現できる。

本実施の形態による結晶成長技術を用いているため、上記AlN/SiC系MISFETでは、AlNの結晶性の向上に伴って、良好なゲート絶縁特性および高いチャネル電子移動度を有する高性能MISFETを実現することができる。

次に、本実施の形態による結晶成長技術を光デバイスに応用した例について図面を参照して説明する。図12は、レーザ構造への応用例を示す構造断面図である。図12に示すように、本実施の形態による結晶成長技術を用いた半導体レーザは、SiC表面を有する基板71と、その上に形成されたAlNバッファ層73と、AlGaIn(n型)クラッド層75と、GaIn/InGaInの多重量子井戸構造(MQW)77と、AlGaIn(p)クラッド層78とを有している。AlGaIn(p)クラッド層78上に第1電極E1が、

10

20

30

40

50

AlGa_N (n型) クラッド層 75 上に第 2 電極 E2 が形成される。このレーザ構造においても、SiC 基板 71 上に良好な AlN 結晶を成長することができるため、その上部に作製されるレーザ動作の結晶性が大幅に向上し、レーザのしきい値電流密度の低減、素子寿命の向上などへ寄与する。

尚、図 12 の構造で、SiC 71 を n 型にし、AlN 層 73 をトンネル電流が期待される程度、例えば 10 nm 以下と極めて薄くすることにより、縦方向に電流が流せる構造とすることができる。その場合、第 2 電極を SiC 71 の裏面 E2' に形成することも可能である。この場合、III 族窒化物のメサ構造形成の工程を省略することができる。または、図 12 の構造で、SiC 71 を n 型にし、AlN 層 73 の代わりに n 型 AlGa_N 層をバッファ層として用いることにより、縦方向に電流が流す構造とすることも可能である。

10

図 13 に本実施の形態による結晶成長方法により製造したヘテロ接合バイポーラトランジスタ (HBT) の構造例を示す。図 13 に示すように、この HBT は、n-SiC 基板 81 と、その上に形成された p-SiC 層 83 と、その上に形成された n⁺-Ga_N 層 85 との縦型積層構造を有する。n⁺-Ga_N 層 85 に対してエミッタ電極 91 が形成され、p-SiC 層 83 に対してベース電極 93 が形成され、n-SiC 基板 81 の裏面にコレクタ電極 95 が形成された HBT を構成する。本実施の形態による結晶成長方法によれば、n⁺-Ga_N (III 族窒化物) と p-SiC との間の界面が良好になるため、界面再結合を抑制し、HBT における重要な性能指標である電流増幅率を大きくすることができるという利点がある。

以上に説明したように、本発明の実施の形態による結晶成長技術を用いると、SiC 表面に結晶成長開始直後から III 族-N の層がレイヤー・バイ・レイヤーもしくはステップフロー成長するため、島状成長する場合に生じる欠陥の導入を低減することができ、また、薄膜を高精度に成長することができるという利点がある。従って、SiC の広いバンドギャップを利用した電子デバイス、III 族窒化物の高い発光光デバイスなどに適用した場合に、特性を向上させることができる。

20

以上、本実施の形態に沿って説明したが、本発明はこれらの例に限定されるものではなく、種々の変形が可能であるのは言うまでもない。

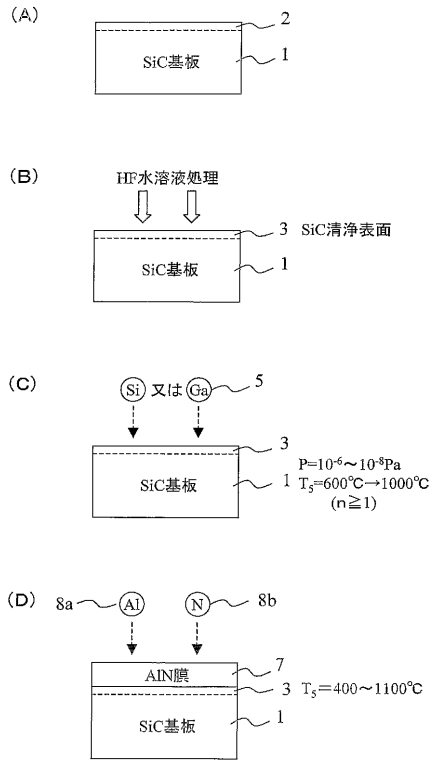
【産業上の利用可能性】

本発明の結晶成長技術を用いると、SiC 表面上に III 族窒化物がレイヤー・バイ・レイヤー成長もしくはステップフロー成長するため、欠陥の導入を低減することができ、また、薄膜を高精度に成長することができるため、SiC や III 族窒化物の広いバンドギャップを活用した電子デバイス、光デバイスなどの作製に適用した場合、デバイス特性を向上させることができる。

30

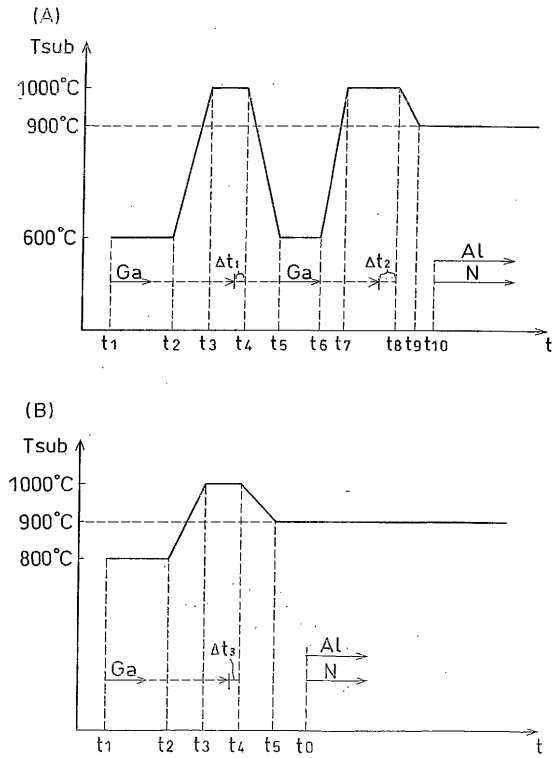
【 図 1 】

図 1



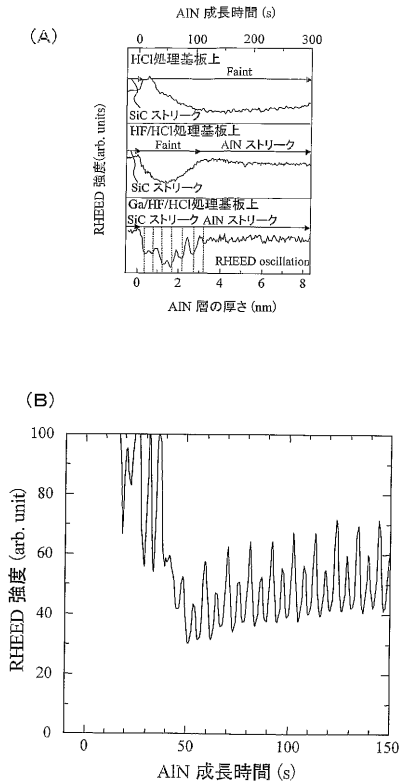
【 図 2 】

図 2



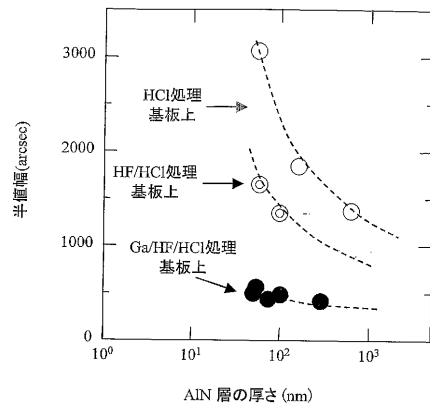
【 図 3 】

図 3



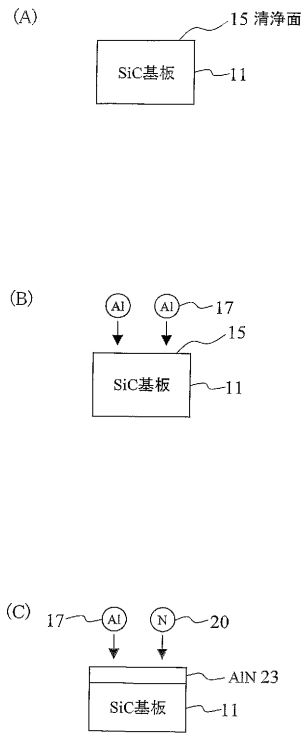
【 図 4 】

図 4



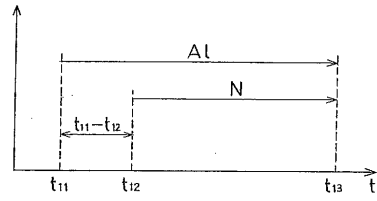
【图 5】

图 5



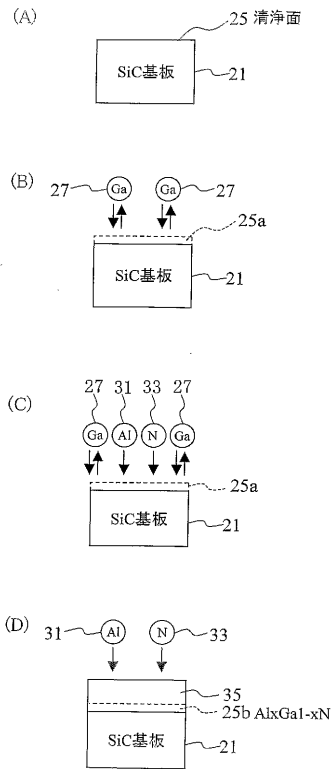
【图 6】

图 6



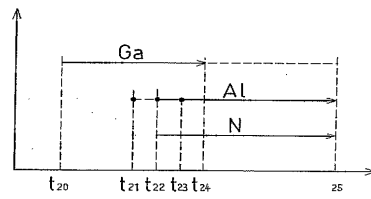
【图 7】

图 7



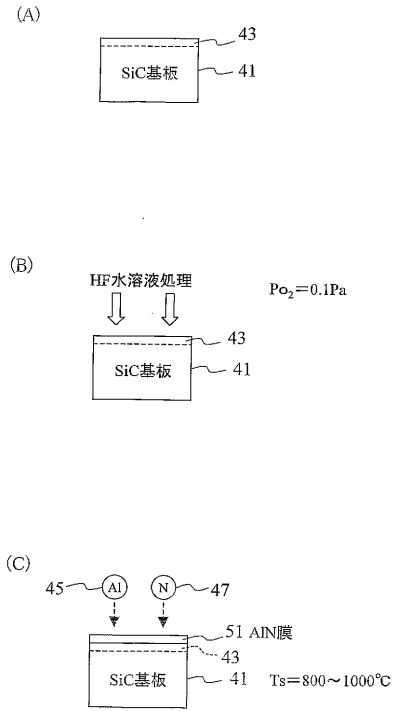
【图 8】

图 8



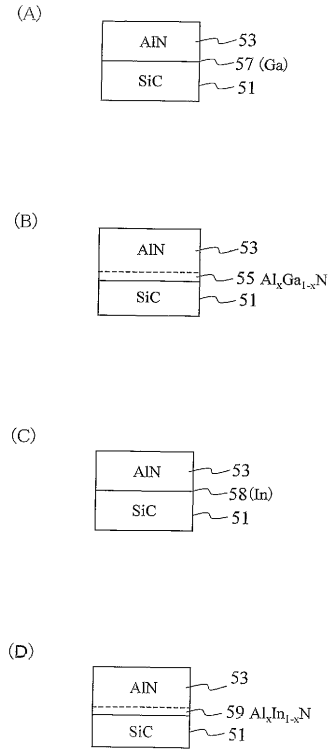
【図9】

図9



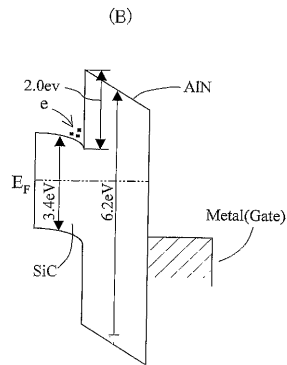
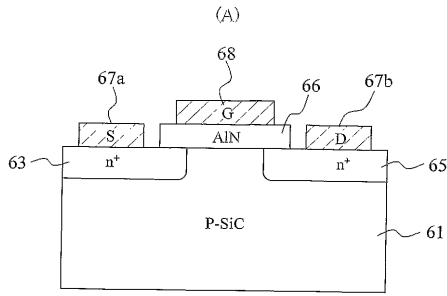
【図10】

図10



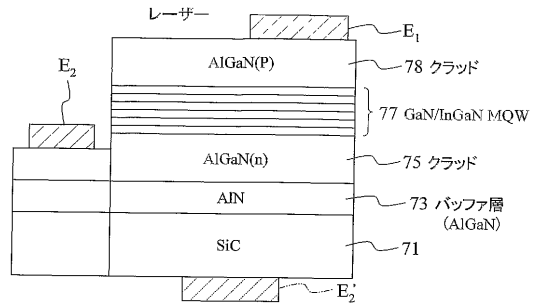
【図11】

図11



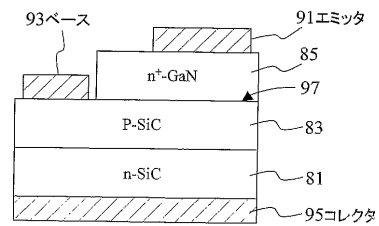
【図12】

図12



【図13】

図13



フロントページの続き

(72)発明者 小野島 紀夫
京都府京都市西京区御陵北山下町3 - 2 201

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 特開2001-185487(JP,A)
特開平11-111617(JP,A)
Norio Onojima et al., Lattice relaxation process of AlN growth on atomically flat 6H-SiC substrate in molecular beam epitaxy, Journal of Crystal Growth, 2002年 4月, Vol.237, p.1012-1016
Steve Wright et al., Reduction of oxides on silicon by heating in a gallium molecular beam at 800 °C, Applied Physics Letters, 1980年 2月 1日, Vol.36, p.210-211

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/203, 21/205,
C30B 29/38