

(19)日本国特許庁 ( J P )

# (12)特許公報 ( B 2 )

(11)特許番号

## 特許第3000143号

( P 3 0 0 0 1 4 3 )

(45)発行日 平成12年 1月17日(2000.1.17)

(24)登録日 平成11年11月12日(1999.11.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H01L 21/205

H01L 21/205

C30B 25/10

C30B 25/10

29/40

502

29/40

502

A

H01L 21/20

H01L 21/20

請求項の数 8 (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平10 - 96945

(73)特許権者

391012246

静岡大学長

静岡県静岡市大谷836

(22)出願日

平成10年 3月26日(1998.3.26)

(72)発明者

角谷 正友

静岡県浜松市富塚町278 - 1 パークウ

(65)公開番号

特開平11 - 283925

ッド ケイアイ - 1 エイ

(43)公開日

平成11年10月15日(1999.10.15)

(72)発明者

福家 俊郎

静岡県浜松市佐鳴台 3 - 40 - 8

審査請求日

平成10年 3月26日(1998.3.26)

(72)発明者

小川 真吾

静岡県浜松市舘塚町 3 丁目22 - 1

(74)代理人

100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外 8 名)

審査官

長谷山 健

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化合物半導体の製膜方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化合物半導体を基板上にエピタキシャル成長させる化合物半導体の製膜方法において、製膜中における基板温度を所定の割合で上昇させて、前記基板上に直接化合物半導体をエピタキシャル成長させることを特徴とする、化合物半導体の製膜方法。

【請求項 2】 前記基板温度の上昇開始時に、前記化合物半導体の原料ガスの供給を行なうことを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物半導体の製造方法。

【請求項 3】 製膜直前の基板温度を 4 0 0 ~ 6 7 0 に設定し、製膜中の基板温度上昇度を 0 . 5 / 秒以上に設定することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の化合物半導体の製膜方法。

【請求項 4】 前記基板温度上昇度は、1 . 0 ~ 3 / 秒であることを特徴とする、請求項 3 に記載の化合物半

2

導体の製膜方法。

【請求項 5】 前記製膜直前の基板温度は、5 0 0 ~ 6 0 0 であることを特徴とする、請求項 3 又は 4 に記載の化合物半導体の製膜方法。

【請求項 6】 前記化合物半導体は、III - V 族窒化物化合物半導体であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一に記載の化合物半導体の製膜方法。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 5 のいずれか一に記載の製膜方法を用いて、( 0 0 0 1 ) 面のサファイア基板上に、バッファ層を介さずに、直接エピタキシャル成長により製膜されてなることを特徴とする、化合物半導体。

【請求項 8】 前記化合物半導体は、III - V 族窒化物化合物半導体であることを特徴とする、請求項 7 に記載の化合物半導体。

【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、化合物半導体の製膜方法に関し、さらに詳しくは、青色半導体レーザなどの発光素子として好適に使用することのできる、化合物半導体の製膜方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】近年の半導体エレクトロニクス分野においては、光記録等の高密度化などの目的から、青色発振の半導体レーザが開発され、着目を浴びている。この青色発振の半導体レーザは、「J a n a n e s e J . o f A p p l i e d P h y s i c s」(V o l . 3 0, N o . 1 0 A, O c t o b e r, 1 9 9 1)の1705~1707頁、あるいは「J . o f C r y s t a l G r o w t h」(98, 1989)の209~219頁に記載されているように、(0001)面サファイア基板上に、窒化アルミニウム(AlN)や窒化ガリウム(GaN)などのバッファ層を製膜した後、MOCVD法などにより窒化ガリウム、あるいは窒化ガリウムアルミニウム(Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N)を3~12μm製膜して、エピタキシャル成長させた化合物半導体をデバイス材料として用いることにより、製造している。

## 【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようにして窒化ガリウムなどの化合物半導体を製造するに当たっては、基板の格子定数と窒化ガリウムなどの化合物半導体の格子定数が異なるため、基板上に直接化合物半導体を製膜してもエピタキシャル成長しないため、基板と化合物半導体との間にバッファ層を設ける必要があった。このバッファ層として、上記のように、例えば、窒化ガリウムと異なる窒化アルミニウムを用いる場合には、窒化アルミニウムと窒化ガリウムとの製膜において反応ガスを切り替える必要があり、製膜操作が煩雑化するという問題があった。さらに、バッファ層として、例えば、化合物半導体と同じ窒化ガリウムを用いた場合においても、バッファ層の製膜と実際の化合物半導体の製膜とにおいては、製膜時の基板温度や反応ガスの流量などが異なるため、両者の製膜時においてこれらを調節する必要が生じ、前記同様に、製膜操作が煩雑化するという問題があった。

【 0 0 0 4 】本発明の目的は、バッファ層を設けることなく、簡易な方法でエピタキシャル成長させることが可能な、化合物半導体の製膜方法を提供することである。

## 【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】本発明は、化合物半導体を基板上にエピタキシャル成長させる化合物半導体の製膜方法において、製膜中における基板温度を所定の割合で上昇させて、前記基板上に直接化合物半導体をエピタキシャル成長させることを特徴とする、化合物半導体の製膜方法である。

【 0 0 0 6 】図 2 は、本発明の化合物半導体の製膜方法

によって製膜した、窒化ガリウム膜のX線回折(XRD)パターンを示す図である。図 3 は、本発明の化合物半導体の製膜方法によって製膜した、窒化ガリウム膜の高速電子線回折(RHEED)パターンを示す図である。図 2 及び 3 における窒化ガリウムは、製膜直前の基板温度を500 に設定し、基板温度上昇度を2 /秒に設定して、(0001)面サファイア基板上に約1.2μm製膜したものである。

【 0 0 0 7 】図 2 におけるX線回折パターンでは、窒化ガリウムの(0002)面及び(0004)面からのピーク、すなわち、c軸配向した窒化ガリウムからのピークのみが観測されている。また、図 3 においても、ストリーク状の高速電子線回折パターンが観察されている。したがって、図 2 及び 3 から明らかなように、例えば、(0001)面サファイア基板上に、直接格子定数の異なる窒化ガリウムを製膜した場合においても、エピタキシャル成長した窒化ガリウムを形成できることが分かる。

【 0 0 0 8 】本発明の方法を用いることにより、格子定数の異なる基板上に化合物半導体を製膜した場合において、バッファ層を設けなくともエピタキシャル成長した化合物半導体を形成できる理由については、以下のように考えることができる。すなわち、製膜中の基板温度上昇度を所定の範囲に限定することにより、最初に製膜された膜が昇温過程でアニールされると同時に、再蒸発する現象と、その上への製膜過程とが同時に進行し、(0001)面に配向した初期成長核上への製膜が可能になるためと考えられる。

## 【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】以下、本発明を発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。本発明の化合物半導体の製膜方法においては、製膜中の基板温度をほぼ一定の割合で上昇させることが必要である。窒化物化合物半導体などの化合物半導体を、格子定数の異なる基板上にエピタキシャル成長させるためには、製膜直前の基板温度の上限は670 であることが好ましく、さらには600 であることが好ましい。同様に、製膜直前の基板温度の下限は400 であることが好ましく、さらには500 であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】また、製膜直前の基板温度の上限を670 とすることにより、格子定数の異なる基板上に化合物半導体をエピタキシャル成長させた場合において、平滑な表面を有する化合物半導体を得ることができる。図 4 ~ 6 は、(0001)面サファイア基板上に、基板温度上昇度2 /秒で窒化ガリウムをエピタキシャル成長させた場合の表面特性を、製膜直前の基板温度に対して調べたものである。図 4 に示す製膜直前の基板温度500 及び図 5 に示す製膜直前の基板温度600 の場合においては、比較的平滑な表面を有する窒化ガリウム膜を得ることができるが、図 6 に示す製膜直前の基板温度7

0 0 の場合においては、得られる窒化ガリウム膜の表面が荒れていることが分かる。

【 0 0 1 1 】さらに、窒化物化合物半導体などの化合物半導体を、格子定数の異なる基板上にエピタキシャル成長させるためには、本発明の基板温度上昇度の下限は 0 . 5 / 秒であることが好ましく、さらには 1 . 0 / 秒であることが好ましい。また、基板温度上昇度の上限は、良好な結晶性を得るためには、3 / 秒であることが好ましく、さらに好ましくは 2 . 5 / 秒である。

【 0 0 1 2 】上述したような製膜直前の基板温度、及び基板温度上昇度の基板温度の設定手段については、特に限定されるものではなく、抵抗もしくはランプ加熱などを P I D 制御で行う方法、及びカーボンサセプタの高周波 ( 1 0 0 k H z ~ 1 3 . 5 6 M H z ) 吸収による加熱する方法などを使用することができる。後者の方法は、P I D 制御することができないため、通常は、高周波入力電力をパラメータとして、基板温度上昇の時間依存性を調べた後、目的の基板温度上昇度が得られるような構成曲線を作成して、ほぼ一定の基板温度上昇度を得る。

【 0 0 1 3 】本発明の方法は、III - V 族窒化物化合物半導体及び III - V 族砒化物化合物半導体などの化合物半導体に使用することができる。しかしながら、III - V 族窒化物化合物半導体において、本発明の目的を最もよく達成することができる。III - V 族窒化物化合物半導体としては、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化ガリウムアルミニウム、及び窒化ガリウムインジウムなどを例示することができる。

【 0 0 1 4 】また、本発明における化合物半導体の製膜は、有機金属化学堆積 ( M O C V D ) 法、分子線エピタキシー ( M B E 法 )、水素輸送法、ホットウオール法などの汎用の方法を用いて製膜することができる。

【 0 0 1 5 】本発明の製膜方法に用いることのできる基板としては、( 0 0 0 1 ) 面サファイア基板、炭化ケイ素基板、シリコン基板及び砒化ガリウム基板などを例示することができる。

【 0 0 1 6 】以下、本発明の化合物半導体の製膜方法の実施手順について説明する。図 1 は、本発明の製膜方法を実施するための装置の一例としての M O C V D 装置を示すものである。図 1 に示す M O C V D 装置 2 0 は、基板 1 を支持するためのカーボンからなる台座 2 を有しており、その直上には反応ガスを基板 1 の直上に導いて、製膜を効率よく進行させるための内管 4 が設けられている。また、M O C V D 装置 2 0 の外周には基板 1 を加熱するための高周波加熱コイル 3 が設けられており、この高周波加熱コイルに電流を流すことによって発生した高周波によって、台座 2 を加熱し、この台座 2 上に位置する基板 1 を間接的に加熱する。

【 0 0 1 7 】さらに、M O C V D 装置 2 0 のチャンバ壁には、前記の基板加熱によって、チャンバ壁が不必要に加熱されるのを防止すべく、冷却水入口 5 及び冷却水出

口 6 を通じて、冷却水を流せるようになっている。M O C V D 装置 2 0 の上方には、反応ガスを装置内部に導入するためのガス導入口 7 及び 8 が設けられており、また、M O C V D 装置 2 0 の外部であって内管 4 の上方には、基板温度を測定するための赤外線放射温度計 1 0 が設けられている。

【 0 0 1 8 】化合物半導体として、例えば、窒化ガリウムを製膜する場合は、ガリウム源としてトリメチルガリウム ( T M G ) を用い、キャリアガスである窒素 ( N<sub>2</sub> ) 及び水素 ( H<sub>2</sub> ) と混合して、ガス導入口 7 より M O C V D 装置 2 0 内に導入する。一方、窒素源としてアンモニアガス ( N H<sub>3</sub> ) を用い、前記同様に窒素及び水素キャリアガスとともに、ガス導入口 8 より、M O C V D 装置 2 0 内に導入する。これらのガスは内管 4 内において混合され、( 0 0 0 1 ) 面サファイア基板などからなる基板 1 の直上へ導入される。

【 0 0 1 9 】なお、この原料ガスの供給のタイミングについては、特に限定されるものではないが、前記基板温度の上昇を開始する時に行なうことにより、より結晶性の高い化合物半導体を得ることができる。

【 0 0 2 0 】これらガスの流量は、使用する M O C V D 装置 2 0 のチャンパの大きさ及び排気口 9 からの排気能力に依存して変化するが、N H<sub>3</sub> / T M G ガスのモル流量比は、2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 の範囲に設定することが必要であり、N H<sub>3</sub> ガス / キャリアガスの流量比は 0 . 1 ~ 1 0 の範囲に設定することが必要である。

【 0 0 2 1 】製膜前の基板 1 の温度は、上述したように、高周波加熱コイル 3 によって 4 0 0 ~ 6 7 0 の範囲に設定しておき、前述のようにして作成した基板温度上昇度の構成曲線から、基板温度上昇度が 1 / 秒以上の所定の値となるように、高周波加熱コイル 3 に印加する電力値を適宜調節して、基板 1 を加熱する。なお、製膜前の基板 1 の温度測定は、基板 1 が加熱されることによって放出する赤外線を、赤外線放射温度計 1 0 でモニターすることによって行う。

【 0 0 2 2 】製膜中のガス圧は、常に 3 8 ~ 7 6 0 T o r r となるように、排気口 9 から真空ポンプ ( 図示せず ) を用いて、M O C V D 装置 2 0 のチャンパ内を排気する。以上のような操作によって、約 1 0 ~ 1 8 0 分間反応を行うことにより、膜厚 0 . 1 ~ 5 μ m の窒化ガリウム膜を、格子定数の異なる基板 1 上に製膜する。

【 0 0 2 3 】

【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1 ~ 7

図 1 に示すような M O C V D 装置 2 0 を用い、窒化ガリウム膜の製膜を実施した。基板 1 としては、( 0 0 0 1 ) 面サファイア基板を用いた。ガリウム源としてトリメチルガリウムガスを使用し、窒素源としてアンモニアガスを使用した。1 . 3 s c c m の流量に設定したトリ

メチルガリウムガスを、窒素 2 5 0 s c c m 及び水素 2 5 0 s c c m のキャリアガスとともに、ガス導入口 7 より M O C V D 装置 2 0 内に導入し、7 5 0 s c c m の流量に設定したアンモニアガスを、窒素 5 0 0 s c c m 及び水素 2 5 0 s c c m のキャリアガス（アンモニアガス / キャリアガスの流量比 = 1 とともに、ガス導入口 8 より M O C V D 装置 2 0 内に導入し、内管 4 により基板 1 の直上にまで上記反応ガスを導入した。

【 0 0 2 4 】その後、発明の実施の形態で述べたような手法にしたがって、製膜直前の基板温度及び基板温度上昇度を表 1 に示す温度に設定し、M O C V D 装置 2 0 内の圧力を 7 6 0 T o r r になるように排気口 9 で調節することにより、反応を 6 0 分間実施して、約 1 . 2 μ m の窒化ガリウム膜を製膜した。得られた窒化ガリウム膜に対して X 線回折分析を行い、( 0 0 0 4 ) 面からのピーク強度の モード F W H M ( 秒 ) を調べることにより、膜の結晶性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】実施例 8 及び 9

アンモニアガスをキャリアガスとともに 5 分間流した後、トリメチルガリウムガスをキャリアガスとともに導入し、このトリメチルガリウムガスの導入と同時に基板温度の上昇を開始して、原料ガスの導入と基板温度の上昇開始とを同時に行わなかった以外は、実施例 1 及び 3 と同様にして実施した。得られた窒化ガリウム膜に対して X 線回折分析を行い、( 0 0 0 4 ) 面からのピーク強度の モード F W H M ( 秒 ) を調べることにより、膜の結晶性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 6 】比較例 1

製膜直前の基板温度を 1 0 4 0 とし、基板温度上昇度

を 0 / 秒として、製膜中の基板温度を一定とした以外は、上記実施例と同様にして窒化ガリウム膜を製膜した。得られた窒化ガリウム膜の結晶性については、上記同様に X 線回折分析による ( 0 0 0 4 ) 面からのピーク強度の モード F W H M ( 秒 ) を調べることにより実施した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 7 】比較例 2

1 . 3 s c c m の流量に設定したトリメチルガリウムガスを、窒素 2 5 0 s c c m 及び水素 2 5 0 s c c m のキャリアガスとともに、ガス導入口 7 より M O C V D 装置 2 0 内に導入し、7 5 0 s c c m の流量に設定したアンモニアガスを、窒素 5 0 0 s c c m 及び水素 2 5 0 s c c m のキャリアガス（アンモニアガス / キャリアガスの流量比 = 1 とともに、ガス導入口 8 より M O C V D 装置 2 0 内に導入し、内管 4 により ( 0 0 0 1 ) 面サファイア基板 1 の直上にまで上記反応ガスを導入した。基板 1 の温度を一定温度 6 0 0 に設定し、排気口 9 により M O C V D 装置 2 0 内の圧力を 7 6 0 T o r r と一定にして、反応を 3 分間行い、0 . 0 6 0 μ m の厚さの窒化ガリウムバッファ層を基板 1 上に形成した。

【 0 0 2 8 】その後、この窒化ガリウムバッファ層上に、比較例 1 と同様にして 1 . 2 μ m の厚さの窒化ガリウム膜を形成した。得られた窒化ガリウム膜の結晶性については、上記同様に X 線回折分析による ( 0 0 0 4 ) 面からのピーク強度の モード F W H M ( 秒 ) を調べることにより実施した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

	製膜前の基板温度 (°C)	基板温度上昇度 (°C/秒)	ωモード F W H M (秒)
実施例 1	500	2.0	370
実施例 2	550	2.0	360
実施例 3	600	2.0	410
実施例 4	650	2.0	660
実施例 5	500	1.0	470
実施例 6	500	1.5	420
実施例 7	500	2.5	400
実施例 8 *	500	2.0	605
実施例 9 *	600	2.0	590
比較例 1	1040	0	>3600
比較例 2 **	1040	0	380

(\*) は、原料ガスの導入と基板温度の上昇開始とを同時に行わなかった場合を示す。

(\*\*) は、Ga N バッファ層が設けられている場合を示す。

【 0 0 3 0 】表 1 の モード F W H M ( 秒 ) はその値が小さい程、( 0 0 0 1 ) 面の配向のゆらぎが小さく、結晶性の高いことを示す。したがって、表 1 における実施例 1 ~ 9 及び比較例 2 から、本発明の製膜方法によって製膜した化合物半導体である窒化ガリウム膜は、バッ

ファ層を設けた場合と同等の高い ( 0 0 0 1 ) 面配向性を示し、格子定数の異なる ( 0 0 0 1 ) 面サファイア基板上においても、エピタキシャル成長していることが分かる。また、比較例 1 に示すように、本発明の製膜方法と異なり、製膜中の基板温度を一定にして窒化ガリウム膜

を、格子定数の異なる基板上に形成した場合には、( 0 0 0 1 ) 面指向性は全く見られず、エピタキシャル成長していないことが分かる。さらに、実施例 1 ~ 7 及び実施例 8、9 より基板温度の上昇開始時に原料ガスを供給することにより、より指向性の高い化合物半導体の得られることが分かる。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明の製膜方法を用いることにより、格子定数の異なる基板上に、バッファ層を介さずに化合物半導体を製膜した場合においても、エピタキシャル成長した化合物半導体薄膜を得ることができる。したがって、バッファ層を形成と化合物半導体の形成との間における反応ガスの切り替えや、基板温度の再調節などの煩雑な操作が不要となるため、極めて簡易な手法でエピタキシャル成長した化合物半導体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の化合物半導体の製膜方法において使用可能な MOCVD 装置の概要を示す図である。

【図 2】本発明の製膜方法にしたがって製膜した窒化ガリウム膜の X 線回折パターンを示す図である。

【図 3】本発明の製膜方法にしたがって製膜した窒化ガ

リウム膜の高速電子線回折パターンを示す図である。

【図 4】本発明の製膜方法にしたがって製膜した窒化ガリウム膜の、製膜直前の基板温度が 5 0 0 の場合における表面特性を示す写真である。

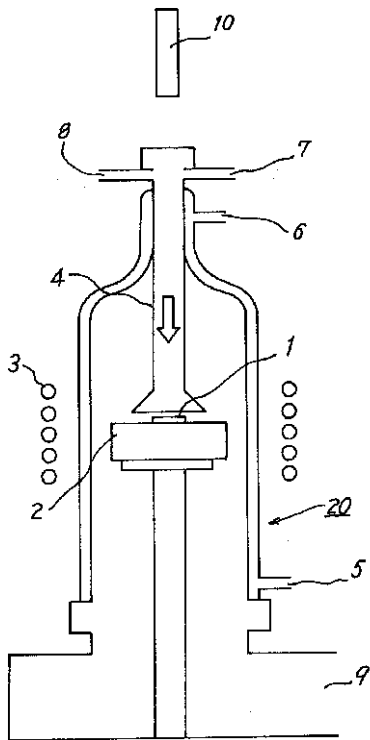
【図 5】本発明の製膜方法にしたがって製膜した窒化ガリウム膜の、製膜直前の基板温度が 6 0 0 の場合における表面特性を示す写真である。

【図 6】本発明の製膜方法にしたがって製膜した窒化ガリウム膜の、製膜直前の基板温度が 7 0 0 の場合における表面特性を示す写真である。

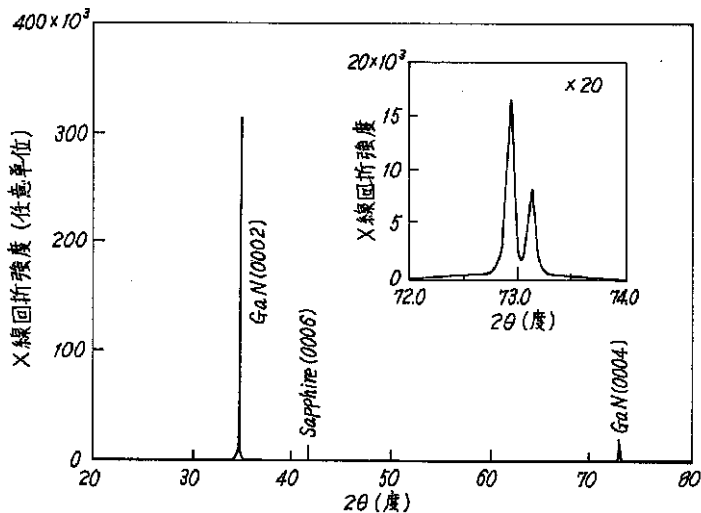
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 台座
- 3 高周波加熱コイル
- 4 内管
- 5 冷却水入口
- 6 冷却水出口
- 7、8 ガス導入口
- 9 排気口
- 10 赤外線放射温度計
- 20 MOCVD 装置

【図 1】

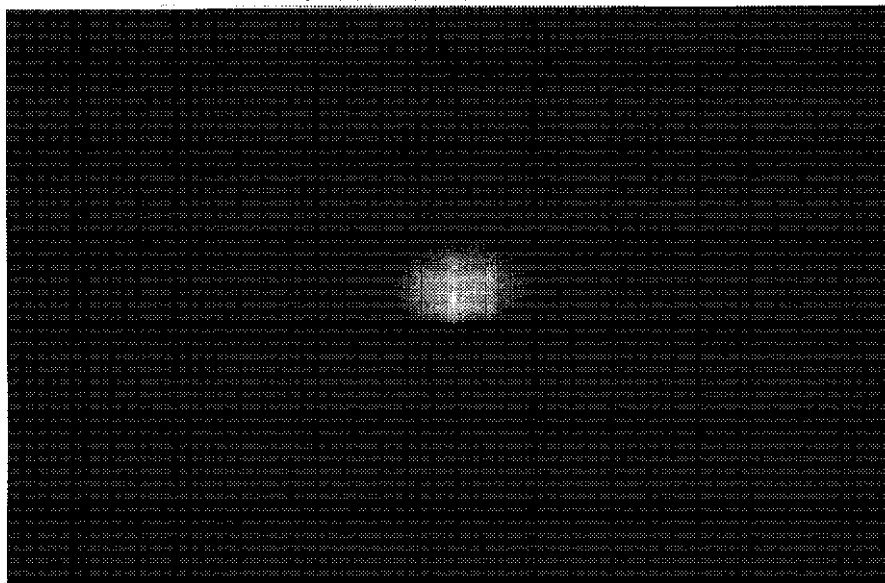


【図 2】



【図 3】

図面代用写真(カラー)



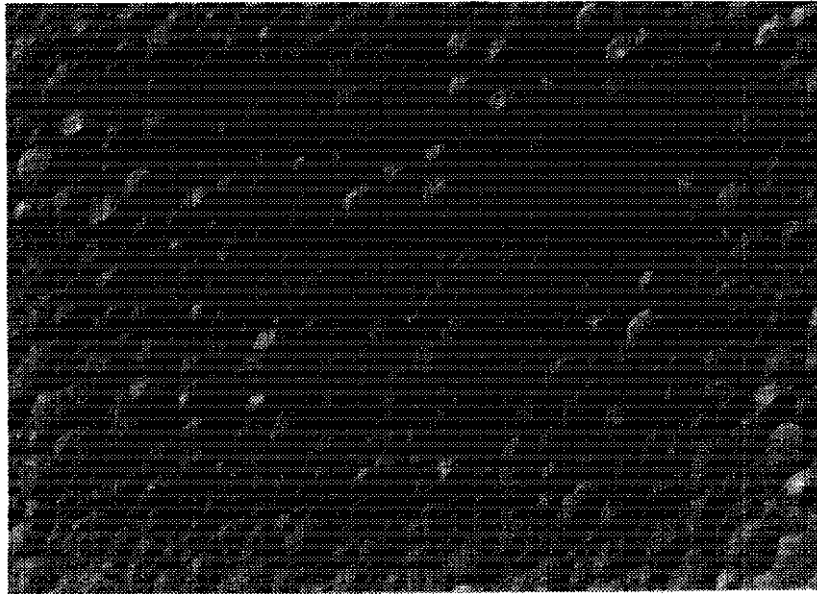
【図 4】

図面代用写真(カラー)



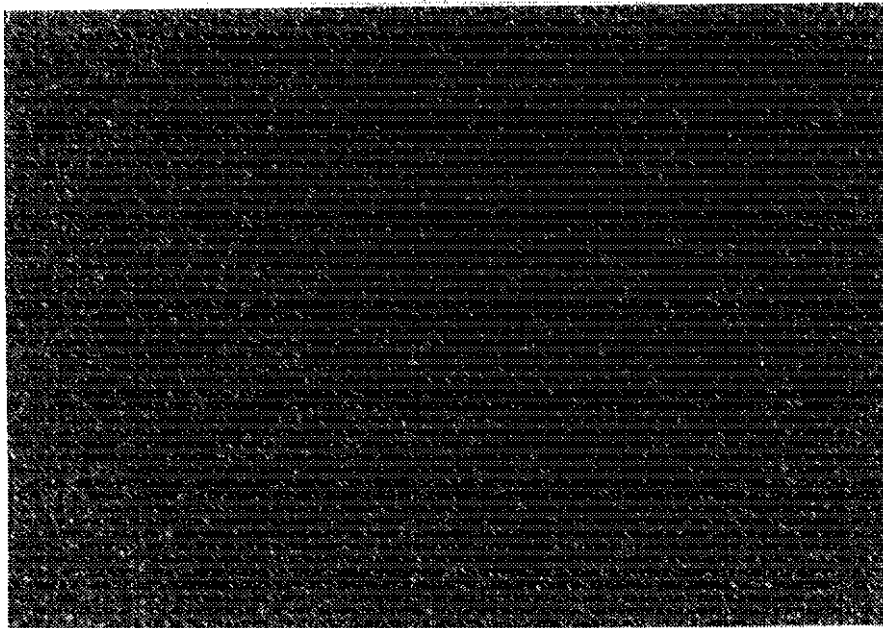
【図 5】

図面代用写真(カラー)



【図 6】

図面代用写真(カラー)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平 2 - 211620 ( J P , A )  
特開 平 5 - 283745 ( J P , A )  
特開 平 8 - 203837 ( J P , A )  
特開 平 9 - 186403 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)  
H01L 21/205  
H01L 21/20