

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3711966号

(P3711966)

(45) 発行日 平成17年11月2日(2005.11.2)

(24) 登録日 平成17年8月26日(2005.8.26)

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

F I

H O 1 L 21/205

H O 1 L 21/205

H O 1 L 33/00

H O 1 L 33/00

C

請求項の数 10 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-215978 (P2002-215978)</p> <p>(22) 出願日 平成14年7月25日(2002.7.25)</p> <p>(65) 公開番号 特開2004-63519 (P2004-63519A)</p> <p>(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)</p> <p>審査請求日 平成16年9月29日(2004.9.29)</p>	<p>(73) 特許権者 000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号</p> <p>(74) 代理人 100118740 弁理士 柿沼 伸司</p> <p>(72) 発明者 宇田川 隆 埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電工株式会社 研究開発センター内</p> <p>審査官 池淵 立</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物半導体層の気相成長方法及び I I I 族窒化物半導体素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

珪素 ( S i ) 単結晶基板の表面に、温度  $T_1$  ( 単位 : ) ( 但し、 $250 < T_1 < 1200$  ) で、気相成長領域に単位時間に供給する硼素源の濃度に対するリン源の濃度の比率 ( 以下、 $V / I I I$  比率という。 ) を  $0.2$  以上で  $4.0$  以下の第1の比率とし、単位時間内に硼素源より供給される硼素原子の濃度を第1の濃度として、硼素 ( B ) とリン ( P ) とを含む非晶質層を気相成長させる第1の工程と、

該非晶質層上に、温度  $T_2$  ( 単位 : ) ( 但し、 $750 < T_2 < 1200$  ) で、 $V / I I I$  比率を第1の比率以上の第2の比率とし、単位時間内に硼素源より供給される硼素原子の濃度を第1の濃度以下の第2の濃度として、リン化硼素 ( B P ) 結晶層を気相成長させる第2の工程と、

該リン化硼素結晶層上に、 $T_2$  以下かつ  $250$  以上の温度  $T_3$  ( 単位 : ) ( 但し、 $250 < T_3 < T_2$  ) で、I I I 族窒化物半導体層を気相成長させる第3の工程と、を有することを特徴とする I I I 族窒化物半導体層の気相成長方法。

【請求項2】

前記非晶質層の層厚が、 $1 \text{ nm}$  以上で  $50 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項1に記載の I I I 族窒化物半導体層の気相成長方法。

【請求項3】

前記第2の工程において、リン化硼素結晶層を、 $V / I I I$  比率を  $1.5 \times 10^2$  以上で  $1 \times 10^4$  以下の範囲として気相成長させることを特徴とする請求項1または2に記載の

10

20

III族窒化物半導体層の気相成長方法。

【請求項4】

前記第2の工程においてリン化硼素(BP)結晶層を気相成長させる温度 $T_2$ を、第1の工程において非晶質層を気相成長させる温度 $T_1$ 以下の温度とすることを特徴とする請求項1ないし3の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

【請求項5】

前記第2の工程において供給される硼素原子の濃度である第2の濃度を、前記第1の工程において供給される硼素原子の濃度である第1の濃度に対して、 $1/30$ 以上で $1/5$ 以下とすることを特徴とする請求項1ないし4の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

10

【請求項6】

前記第1の工程において供給される硼素原子の濃度である第1の濃度を、 $1 \times 10^{-6}$ モル(mol)/分以上で $4 \times 10^{-5}$ モル/分以下とし、前記第2の工程において供給される硼素原子の濃度である第2の濃度を、 $3.3 \times 10^{-8}$ モル/分以上で $8 \times 10^{-6}$ モル/分以下としたことを特徴とする請求項5に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

【請求項7】

前記第3の工程において、III族窒化物半導体層を、V/III比を $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ として気相成長させることを特徴とする請求項1ないし6の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

20

【請求項8】

請求項1ないし7の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法に依り、珪素(Si)単結晶基板の表面に、硼素(B)とリン(P)を含む非晶質層と、リン化硼素結晶層と、III族窒化物半導体層を順次気相成長させて製造したIII族窒化物半導体素子。

【請求項9】

請求項1ないし7の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法に依り、III族窒化物半導体による障壁(clad)層と、その障壁層上に単一或いは多重量子井戸構造の発光層を設けたIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項10】

請求項1ないし7の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法に依り、高抵抗のリン化硼素結晶層上にn形の窒化ガリウム・インジウム混晶( $Ga_xIn_{1-x}N:0 < X < 1$ )層をチャネル(channel)層として設けた、ショットキー(Schottky)接合型電界効果トランジスタ(MESFET)。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、珪素(Si)単結晶基板上にリン化硼素層を下地層として成長し、その上にガリウム(Ga)やインジウム(In)等の揮発性の高い構成成分を含むIII族窒化物半導体層を、好適に気相成長させるための方法とそれにより製造されたIII族窒化物半導体素子に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム( $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N:0 < X < 1, 0 < Y < 1, 0 < X+Y < 1$ )或いは窒化リン化ガリウム( $GaN_{1-z}P_z:0 < Z < 1$ )等のIII族窒化物半導体層は、近紫外帯光或いは短波長可視光を放射する例えば、発光ダイオード(LED)にあつて、活性層(発光層)または障壁(クラッド)層等として利用されている(1 特公昭55-3834号公報、及び2 「III族窒化物半導体」(株)培風館、1999年12月8日発行初版)、241~255頁参照)。また、例えば、高周波帯域で動作するショットキー(Schottky)接合型電界効果トランジス

50

タ(MESFET)の活性(channel)層、スペーサ(spacer)層または電子供給層等として利用されている(上記の「III族窒化物半導体」、285~294頁参照)。

#### 【0003】

例えば、LEDやレーザーダイオード(LD)等の発光素子を例にして説明すれば、オーミック(Ohmic)電極を簡便に配置できる利点から、最近では、導電性の珪素(Si)単結晶を基板として構成する例が知れている(Electron.Lett.,33(23)(1997)、1986~1987頁参照)。しかしながら、珪素単結晶(シリコン)と例えば、窒化ガリウムとの格子のミスマッチ度は約17%の多きに達する(上記のElectron.Lett.,33(1997)参照)。この格子ミスマッチの緩和を目的として、従来技術に於いては、珪素単結晶基板上に設けたリン化硼素(BP)層を介して窒化ガリウム層を気相成長させる手段が採られている(「日本結晶成長学会誌」、Vol.26, No.2(1999)、29頁参照)。閃亜鉛鋅結晶型(zincblende)の立方晶のリン化硼素単結晶の格子定数は約0.454nmであるため(寺本 巖著、「半導体デバイス概論」(株)培風館、1995年3月30日発行初版)、28頁参照)、立方晶(cubic)の窒化ガリウムの格子定数(0.451nm)とで良好な格子整合性が得られることに依る。

10

#### 【0004】

一方、リン化硼素と珪素単結晶との格子ミスマッチ度もこれまた約16%と大である(上記の「日本結晶成長学会誌」、Vol.26(1997)参照)。このため、珪素単結晶基板上へリン化硼素層を気相成長させるに際し、比較的低温で成膜したリン化硼素層と、より高温で成膜したリン化硼素結晶層とを重層させて構成した緩衝層を設ける技術手段が発明されている(米国特許6,069,021号参照)。特に、非晶質(amorphous)からなる比較的低温で気相成長させたリン化硼素層には、基板の珪素単結晶とリン化硼素結晶層との格子ミスマッチを緩和して、良質のリン化硼素結晶層をもたらす効果が唱われている(上記の米国特許6,069,021号参照)。また最近では、非晶質のリン化硼素層を安定して得るべく、気相堆積反応を起こさせる領域に供給する硼素源とリン源との濃度比率、所謂、V/III比率を好適な範囲に規定することを内容とする気相成長手段も提案されている。

20

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

格子ミスマッチを緩和して、ミスフィット(misfit)転位等の結晶欠陥が少ないIII族窒化物半導体層をリン化硼素層上に堆積させるためには、V/III比率を好適な範囲に収納するに加え、他の条件を精密に規定する必要に迫られていた。本発明は、珪素単結晶基板上に設けられたリン化硼素層上にIII族窒化物半導体層を気相成長させるに際し、良好な結晶性のIII族窒化物半導体層を簡便にもたらすことが可能な、リン化硼素半導体層およびIII族窒化物半導体層の気相成長方法を提供する。さらに、本発明に係わる気相成長法に依り、珪素(Si)単結晶基板上にリン化硼素層を介して形成された、結晶性の良好なIII族窒化物半導体層を備えた半導体素子を提供する。

30

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、

(1)珪素(Si)単結晶基板の表面に、温度 $T_1$ (単位: ) (但し、 $250 < T_1 < 1200$ )で、気相成長領域に単位時間に供給する硼素源の濃度に対するリン源の濃度の比率(以下、V/III比率という。)を0.2以上で40以下の第1の比率とし、単位時間内に硼素源より供給される硼素原子の濃度を第1の濃度として、硼素(B)とリン(P)とを含む非晶質層を気相成長させる第1の工程と、

該非晶質層上に、温度 $T_2$ (単位: ) (但し、 $750 < T_2 < 1200$ )で、V/III比率を第1の比率以上の第2の比率とし、単位時間内に硼素源より供給される硼素原子の濃度を第1の濃度以下の第2の濃度として、リン化硼素(BP)結晶層を気相成長さ

40

50

せる第2の工程と、

該リン化硼素結晶層上に、 $T_2$ 以下かつ $250$ 以上の温度 $T_3$ (単位: ) (但し、 $250 < T_3 < T_2$ )で、III族窒化物半導体層を気相成長させる第3の工程と、  
を有することを特徴とするIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

(2) 前記非晶質層の層厚が、 $1\text{ nm}$ 以上で $50\text{ nm}$ 以下であることを特徴とする上記(1)に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

(3) 前記第2の工程において、リン化硼素結晶層を、 $V/III$ 比率を $1.5 \times 10^2$ 以上で $1 \times 10^4$ 以下の範囲として気相成長させることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

(4) 前記第2の工程においてリン化硼素(BP)結晶層を気相成長させる温度 $T_2$ を、  
第1の工程において非晶質層を気相成長させる温度 $T_1$ 以下の温度とすることを特徴とする上記(1)ないし(3)に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。 10

(5) 前記第2の工程において供給される硼素原子の濃度である第2の濃度を、前記第1の工程において供給される硼素原子の濃度である第1の濃度に対して、 $1/30$ 以上で $1/5$ 以下とすることを特徴とする上記(1)ないし(4)に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

(6) 前記第1の工程において供給される硼素原子の濃度である第1の濃度を、 $1 \times 10^{-6}$ モル(mol)/分以上で $4 \times 10^{-5}$ モル/分以下とし、前記第2の工程において供給される硼素原子の濃度である第2の濃度を、 $3.3 \times 10^{-8}$ モル/分以上で $8 \times 10^{-6}$ モル/分以下としたことを特徴とする上記(5)に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。 20

(7) 前記第3の工程において、III族窒化物半導体層を、 $V/III$ 比率を $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ として気相成長させることを特徴とする上記(1)ないし(6)に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法。

を提供する。

【0007】

また本発明は、

(8) 上記(1)ないし(7)の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体層の気相成長方法に依り、珪素(Si)単結晶基板の表面に、硼素(B)とリン(P)を含む非晶質層と、リン化硼素結晶層と、III族窒化物半導体層を順次気相成長させて製造したIII族窒化物半導体素子。 30

を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明に於いて珪素単結晶基板の表面に順次形成される、硼素(B)とリン(P)とを含む非晶質層、リン化硼素結晶層、並びにIII族窒化物半導体層は、ハロゲン(halogen)法、ハイドライド(hydride)法、分子線エピタキシャル(MBE)法、及び有機金属化学的気相堆積(MOCVD)法等の手段に依り気相成長させる。基板とする珪素単結晶の表面の結晶面は、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 或いは $\{111\}$ 、或いはそれらのオフカット(off-cut)結晶面から構成されているのが好適である。本発明では先ず、 $250$ 以上 $1200$ 以下の温度 $T_1$ に加熱された珪素結晶基板の表面上に、上記の気相成長手段を利用して、硼素とリンとを含む非晶質層を形成する。例えば、トリエチル硼素( $(C_2H_5)_3B$ )を硼素源とし、ホスフィン( $PH_3$ )をリン源とする常圧(略大気圧)或いは減圧MOCVD法を利用して形成する。 $250$ 未満の低温では、硼素源やリン源の熱分解が十分に進行しないため、非晶質層を安定して得るに至らない。一方、 $1200$ を超える高温での気相成長は、 $B_{13}P_2$ 等の多量体のリン化硼素(J. Am. Ceramic Soc., 47(1)(1964)、44~46頁参照)から成る多結晶層が得られ易くなり、硼素とリンとから成る非晶質層を安定して得るに好ましくは無くなる。

【0009】

10

20

30

40

50

硼素とリンとを含む非晶質の気相成長を妨害する二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 等の酸化膜、或いは窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 等の窒化膜を珪素結晶基板の表面に形成させないために、非晶質層は酸素 ( $\text{O}_2$ ) または窒素 ( $\text{N}_2$ ) を含まない雰囲気中で気相成長させるのが適する。水素 ( $\text{H}_2$ ) 雰囲気、或いは水素とアルゴン ( $\text{Ar}$ ) 等の単原子の不活性気体との混合雰囲気も好適に利用できる。硼素とリンとを含む非晶質層の層厚は、1 ナノメートル (単位: nm) 以上で 50 nm 以下とするのが望ましい。1 nm 未満の極薄膜では、珪素結晶基板の表面を十分に且つ一様に被覆するに至らない。膜厚が 50 nm を超えると表面の平坦性に優れる非晶質層を安定して得られなくなる。更に、好適である非晶質層の膜厚は概して、5 nm ~ 20 nm である。非晶質層の膜厚は、気相成長領域への硼素源の供給時間を調整して制御する。非晶質層の膜厚は、例えば、透過電子顕微鏡 (TEM) に依る断面 TEM 技法等で実測できる。また、電子線回折技法、或いは X 線回折技法を利用すれば、非晶質層を構成する結晶の形態を調査できる。

10

#### 【0010】

硼素とリンとを含む非晶質層を気相成長させるに際しては、気相堆積反応を実施する気相成長領域に単位時間に供給する硼素源の濃度に対するリン源の濃度の比率、所謂 V / I I I 比率を、0.2 以上で 40 以下の第 1 の比率とするのが好適である。V / I I I 比率とは、単位時間内に気相成長領域に供給される硼素源内の硼素原子の濃度に対するリン源内のリン原子の濃度の比率である。硼素またはリン原子をそれぞれ唯一含む硼素源またはリン源にあって、V / I I I 比率は、単位時間内に供給する硼素源の流量に対するリン源の流量の比率で表せる。例えば、硼素源のトリエチル硼素 ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ ) を毎分 0.03 cc の流量で、また、リン源の濃度 100% のホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) を毎分 230 cc の流量で供給した際の V / I I I 比率は、約  $7.7 \times 10^3$  と算出される。即ち、V / I I I 比率は、気相成長領域へ供給する硼素源とリン源の流量を制御して調整する。硼素源或いはリン源の流量は、例えば、電子式質量流量計 (MFC) を使用すれば、精密に制御できる。

20

#### 【0011】

V / I I I 比率を 0.2 以上で 40 以下の第 1 の比率に制御して気相成長した、上記の好適な範囲の層厚の非晶質層は、珪素単結晶との格子ミスマッチを緩和する作用を有し、ミスフィット転位等の結晶欠陥密度の小さい良質のリン化硼素結晶層をもたらすに貢献できる。さらに、V / I I I 比率を上記の好適な範囲に収納しつつ、単位時間に於ける硼素源の気相成長領域への供給量を規定することにより、格子ミスマッチを緩和する作用を備えつつ、且つ表面の平坦性に優れる非晶質層を気相成長できる。例えば、1 分間に気相成長領域に供給する硼素源の濃度は、 $1 \times 10^{-6}$  モル (mol) / 分以上で  $4 \times 10^{-5}$  モル (mol) / 分以下とするのが好ましい。非晶質層を形成する第 1 の工程において気相成長領域に供給される硼素源の濃度である第 1 の濃度を、 $1 \times 10^{-6}$  モル (mol) / 分以上で  $4 \times 10^{-5}$  モル (mol) / 分以下とすることに依り、表面の凹凸の最大の高低差を約 1 nm とする平坦な非晶質層を得ることができる。ここで、モル濃度は、温度 25 °C、圧力 1 気圧下に於いて、1 モルの気体が占有する体積を 24.46 リットル (単位: l) として算出している。  $4 \times 10^{-5}$  モル / 分を超える割合で高濃度の硼素源を供給すると、半球状の凹凸が発生し、平坦な表面の非晶質層は得られ難くなる。一方、硼素源の供給量が  $1 \times 10^{-5}$  モル / 分未満では、十分に連続性のある非晶質層を安定して形成出来なくなる難点がある。

30

40

#### 【0012】

硼素とリンとを含む非晶質上には、上記の気相成長手段により、リン化硼素結晶層を気相成長させる。例えば、ジボラン ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) を硼素源とし、ホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) をリン源とするハイドライド手段に依り気相成長させる。リン化硼素結晶層を気相成長させる温度  $T_2$  は、750 °C 以上 1200 °C 以下の範囲とする。750 °C 未満の低温では、多結晶或いは非晶質のリン化硼素層が形成され易く、このため、単結晶のリン化硼素結晶層を得るに好適な温度とは成り難い。1200 °C を超える高温では、 $\text{B}_{13}\text{P}_2$  の様な多量体のリン化硼素が形成され易くなるため好ましくはない。さらに、非晶質層が熱的に変性するのを

50

回避するため、リン化硼素結晶層は、上記の温度範囲に於いて、特に非晶質層の成長温度以下で成長させるのが好ましい。リン化硼素結晶層の気相成長を、非晶質層を形成したと同一の気相成長装置を利用して、引き続き形成する手段は、省力的に簡便にリン化硼素結晶層を得る得策と成り得る。非晶質層の気相成長を終了した後、非晶質からのリンの揮散、逸脱を防止する目的でリン源を気相成長領域に供給しつつ、リン化硼素結晶層の気相成長の工程に移行できるからである。

#### 【0013】

リン化硼素結晶層は、非晶質層を気相成長させる場合とは異なり、 $V / III$ 比率を  $1.5 \times 10^2$ 以上で  $1 \times 10^4$ 以下の範囲として気相成長させる。単量体のリン化硼素 (BP) 結晶層を得るために、 $V / III$ 比率を  $1 \times 10^4$ を超える高比率とはしない。また、 $V / III$ 比率を  $1.5 \times 10^2$ 未満の低比率とすると相対的に硼素が富裕な状況となるため、半球状の成長丘が密集した表面の平坦性に欠けるリン化硼素結晶層を帰結する不都合を生ずる。球状の硼素結晶体からなる硼素膜の表面の形態は、公開刊行物 (J. Solid State Chem., 133 (1997)、314~321頁参照) から見て取れる。

10

#### 【0014】

$V / III$ 比率をリン化硼素結晶層を気相成長させるに好適な範囲とするに加えて、本発明では特に、リン化硼素結晶層を気相成長させる第2の工程において、単位時間内に気相成長領域に供給される硼素原子の濃度である第2の濃度を、非晶質層を気相成長する第1の工程において供給される硼素原子の濃度である第1の濃度に対して、 $1 / 30$ 以上で  $1 / 5$ 以下として気相成長させる。具体的には、 $3.3 \times 10^{-8}$ モル (mol) /分以上で  $8 \times 10^{-6}$ モル /分以下とする。硼素原子の単位時間あたりの供給量を非晶質層の場合より減少させた第2の濃度として、リン化硼素結晶層の成長速度を低下させ、もって空洞 (void) の発生を避け、緻密で且つ間隙の無い連続な単結晶層を得るためである。単位時間に供給する硼素原子の濃度は、気相成長領域に単位時間に供給する硼素源の流量を単純に減ずれば事足りる。

20

#### 【0015】

リン化硼素結晶層の気相成長時には、不純物を意識的に添加するドーピング (doping) を施すこともできる。例えば、珪素 (Si)、炭素 (C)、錫 (Sn) 等の元素周期律の第IV族に属する元素を両性 (amphoteric) 不純物としてドーピングできる。また、亜鉛 (Zn) 或いはベリリウム (Be) 等の第II族元素をp形不純物としてドーピングできる。リン化硼素結晶層を、非晶質層の気相成長温度  $T_1$  以下の温度  $T_2$  で気相成長させると、添加した不純物が他の層へ熱的拡散や浸透するのを抑制するに効果を奏する。リン化硼素結晶層を気相成長させた後、不純物のイオンを注入する手段 (イオン注入法) に依っても、リン化硼素層に不純物を添加できる。イオン注入法を利用すれば、導電性を付与する不純物に限らず、キャリア (担体) を電氣的に補償 (compensation) できる水素イオン ( $H^+$ ; プロトン) をも添加できる。選択イオン注入法を利用して、リン化硼素結晶層の選択された領域に限定して不純物イオンを注入すれば、特定の領域に限って、キャリア濃度や抵抗率を変化させられる。

30

#### 【0016】

一方で、上記の如く好適な温度、 $V / III$ 比率、並びに単位時間あたりの硼素源の供給量をもって気相成長させたリン化硼素結晶層の内部には、そもそも硼素空孔またはリン空孔の関与したドナーまたはアクセプタが多量に存在している。このため、不純物を故意に添加しなくとも、アンドープ (undoped) の状態でp形或いはn形の伝導性の導電性を得られる。アンドープの導電層は、ドーピングした不純物の拡散に因る他の層の伝導形の反転或いは低純度化を懸念することが無いため、例えば、発光素子を構成する障壁 (クラッド) 層等として有効に利用できる。

40

#### 【0017】

リン化硼素結晶層上には、窒化ガリウム (GaN) 等のIII族窒化物半導体層を気相成長させる。本発明に係わる非晶質層を下地層として気相成長させているため、リン化硼素

50

結晶層は表面の平坦な結晶性に優れるものとなっている。良質のリン化硼素結晶層は、これまた結晶性に優れるⅢⅢⅢ族窒化物半導体層をもたらす作用を有する。ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層は、上記の非晶質層及びリン化硼素結晶層と同じく気相成長法に依り形成できる。特に、非晶質層及びリン化硼素結晶層の気相成長に引き続き、同一の気相成長手段、気相成長装置を利用してⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を成長させると、簡便にⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を得ることができる。ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を気相成長させる温度 $T_3$ を、リン化硼素結晶層の気相成長温度 $T_2$ 以下とすると、下地層であるリン化硼素結晶層の熱的変性を抑制しつつ、良質のリン化硼素結晶層を気相成長できる。しかし、トリメチルガリウム( $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ )等のガリウム( $\text{Ga}$ )源やアンモニア( $\text{NH}_3$ )等の窒素( $\text{N}$ )源の熱分解させて、安定して成膜させるために、気相成長温度は最低でも250以上とする。ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を気相成長させる際の $V/III$ 比率は、リン化硼素結晶層を気相成長させる際の比率と同等とするか更に大に設定する。大凡、 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ とするのが好適である

10

#### 【0018】

本発明に係わる結晶性に優れるⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶層を利用すれば、高性能のⅢⅢⅢ族窒化物半導体素子を構成できる。例えば、上記の如くの温度条件をもって気相成長させたⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を障壁( $\text{clad}$ )層とし、その障壁層上に単一或いは多重量子井戸構造の発光層を設けることにより量子井戸構造のⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子を構成できる。本発明に係わるⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を下地層とすることで、その上に設ける量子井戸構造をなすバリア( $\text{barrier}$ )層と井戸( $\text{well}$ )層との接合界面は平坦とできる。従って、各井戸層につき略一定の量子準位が発現され、単色性に優れる発光をもたらす半導体発光素子を提供できる。また、例えば、高抵抗のリン化硼素結晶層上に気相成長させた高純度で $n$ 形の窒化ガリウム・インジウム混晶( $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ :  $0 < x < 1$ )層をチャンネル( $\text{channel}$ )層として利用すれば、ショットキー( $\text{Schottky}$ )接合型電界効果トランジスタ( $\text{MESFET}$ )を構成できる。

20

#### 【0019】

##### 【実施例】

以下、 $\text{MOCVD}$ 気相成長手段を用いて、珪素( $\text{Si}$ )単結晶基板上に、硼素とリンとを含む非晶質層、リン化硼素( $\text{BP}$ )結晶層、ⅢⅢⅢ族窒化物半導体層を順次形成した積層構造体から発光ダイオードを構成する場合を例にして、本発明の内容を具体的に説明する。

30

#### 【0020】

$\text{LED1A}$ を構成するための積層構造体 $1B$ の構造を図1の断面模式図に示す。基板 $101$ には、 $[110]$ 結晶方向に角度にして $2^\circ$ 傾斜した $(111)$ -結晶面を表面とする $p$ 形の導電性の $\text{Si}$ 単結晶を使用した。 $\text{Si}$ 単結晶基板 $101$ を、 $\text{MOCVD}$ 気相成長装置の高純度グラファイト製の載置台( $\text{susceptor}$ )上に載置した後、高周波誘導加熱方式により水素雰囲気中で、基板 $101$ の温度を室温より $1025$ に昇温した。その後、トリエチル硼素( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ )を硼素源とし、ホスフィン( $\text{PH}_3$ )をリン源とする常圧(略大気圧) $\text{MOCVD}$ 法に依り、硼素とリンとを含む非晶質層 $102$ を気相成長させた。硼素源は、高純度の水素ガス( $\text{H}_2$ )で発泡( $\text{bubble}$ )させてトリエチル硼素( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ )の蒸気を随伴する発泡用水素ガスを、毎分 $16$ リットルの流量の水素搬送( $\text{carrier}$ )ガスに混合させて気相成長領域に供給した。非晶質層 $102$ を気相成長させる際の硼素源の単位時間(=1分間)あたりの供給量(本発明の第1の工程において供給される硼素原子の濃度である第1の濃度)は、 $2.0 \times 10^{-5}$ モル/分(1モルの気体の体積を $24.46$ リットルとして算出した)とした。また、 $V/III$ 比率(= $\text{PH}_3 / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ )は $16$ に設定した。非晶質層 $102$ の層厚は $20\text{nm}$ とした。

40

#### 【0021】

非晶質層 $102$ を形成した後、硼素源( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ )の蒸気を随伴する発泡用水素ガスの水素キャリアガスへの添加を一旦、停止した。その後、水素とホスフィンとの混合雰

50

囲気内でSi単結晶基板101の温度を1025 から850 に降温させた。次に、再び硼素源の気相成長領域への供給を開始し、前記と同様のMOCVD手段により非晶質層102上に、アンドープでp形のリン化硼素結晶層103を気相成長させた。p形リン化硼素結晶層103を成長させる際に供給した単位時間(=1分間)あたりの硼素原子の供給量(本発明の第2の工程において供給される硼素原子の濃度である第2の濃度)は、 $2.2 \times 10^{-6}$ モル/分に設定した。この第2の濃度は1モルの気体の体積を24.46リットルとして計算した。またリン化硼素結晶層103は、V/III比率を1008として成長させた。p形リン化硼素結晶層103の室温でのキャリア濃度は約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、層厚は約100nmとした。

#### 【0022】

続いて、気相成長領域への硼素源及びリン源の供給を停止して、水素キャリアガスのみを流通させた状態で単結晶基板101の温度を800 に低下させた。次に、アンモニアガス( $\text{NH}_3$ )の気相成長領域への流通を開始した。然る後、水素とアンモニアとの混合雰囲気とした気相成長領域にガリウム(Ga)源としたトリメチルガリウム( $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ )の蒸気を添加した。同時に、インジウム(In)源としてのトリメチルインジウム( $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ )の蒸気を添加した。これより、p形リン化硼素結晶層103上に、n形窒化ガリウム・インジウム( $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ )半導体層104を堆積させた。n形窒化ガリウム・インジウム( $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ )半導体層を積層する際のV/III比率は $1 \times 10^4$ とした。n形窒化ガリウム・インジウム層104のキャリア濃度は、約 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚は約30nmとした。

#### 【0023】

上記のガリウム源及びインジウム源の気相成長領域への供給を停止して、窒化ガリウム・インジウム半導体層104の気相成長を終了した。併せて、アンモニアガスの気相成長領域への供給も停止した。次に、Si単結晶基板101を800 に保持したままで、再度、上記の硼素源とリン源の気相成長領域への供給を始めて、n形リン化硼素結晶層105を気相成長させた。n形リン化硼素結晶層105の気相成長時に於ける単位時間あたりの硼素源の供給量は、p形リン化硼素結晶層103を形成した際の第2の濃度と同一の $2.2 \times 10^{-6}$ モル/分とし、V/III比率(= $\text{PH}_3 / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ )も1008とした。アンドープでn形のリン化硼素結晶層105のキャリア濃度は約 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚は約300nmとした。硼素源とリン源の双方の気相成長領域への供給を停止してn形リン化硼素結晶層105の成長を終了した。

#### 【0024】

p形リン化硼素結晶層103、n形リン化硼素結晶層105は、何れも室温での禁止帯幅として約3eVを有するため、窒化ガリウム・インジウム半導体層104からなる発光層に対するクラッド(clad)層として有効に利用できた。これより、p形リン化硼素結晶層103を下部クラッド層とし、n形窒化ガリウム・インジウム半導体層104を発光層とし、n形リン化硼素結晶層105を上部クラッド層とするダブルヘテロ(DH)接合構造の発光部を備えた積層構造体1Bを形成した。p形リン化硼素結晶層103は、非晶質層102の熱変性を抑制するために非晶質層102の成長温度以下の温度で気相成長させたため、平坦性と連続性に優れる下部クラッド層とすることができた。また、n形窒化ガリウム・インジウム半導体層104を、p形リン化硼素結晶層103よりも低温で気相成長させたため、p形リン化硼素結晶層103の熱変性を抑制しつつ、表面の平坦性に優れる連続膜からなる発光層を構成できた。また、Si単結晶基板101上に非晶質層102を介して気相成長させたp形リン化硼素結晶層103及び窒化ガリウム・インジウム半導体層104に存在する、Si単結晶基板101と非晶質層102との接合界面から伝搬したミスフィット転位の密度は、およそ $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ から $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ と推定された。

#### 【0025】

積層構造体1Bの最表層をなすn形リン化硼素結晶層105の中央部には、同層105に接触する側を金・ゲルマニウム(Au・Ge)合金とした、Au・Ge/ニッケル(Ni

10

20

30

40

50

) / A u の 3 層 構 造 の n 形 オ ー ミ ッ ク 電 極 1 0 6 を 設 け た 。 結 線 用 の 台 座 ( p a d ) 電 極 を 兼 ね る n 形 オ ー ミ ッ ク 電 極 1 0 6 は 、 直 径 を 約 1 2 0 μ m と す る 円 形 の 電 極 と し た 。 p 形 S i 単 結 晶 基 板 1 0 1 の 裏 面 の 略 全 面 に は 、 p 形 オ ー ミ ッ ク 電 極 1 0 7 と し て ア ル ミ ニ ウ ム ( A l ) 電 極 を 配 置 し た 。 A l 蒸 着 膜 の 膜 厚 は 約 2 μ m と し た 。 こ れ よ り 、 p n 接 合 型 D H 構 造 の L E D 1 A を 構 成 し た 。 n 形 オ ー ミ ッ ク 電 極 1 0 6 と p 形 オ ー ミ ッ ク 電 極 1 0 7 と の 間 に 順 方 向 に 2 0 ミ リ ア ン ペ ア ( m A ) の 動 作 電 流 を 通 流 し た と こ ろ 、 L E D 1 A か ら 波 長 を 約 4 4 0 n m と す る 青 紫 光 が 発 せ ら れ た 。 一 般 的 な 積 分 球 を 利 用 し て 測 定 さ れ る チ ッ プ ( c h i p ) 状 態 で の 輝 度 は 9 ミ リ カ ン デ ラ ( m c d ) と な り 、 高 発 光 強 度 の L E D 1 A が 提 供 さ れ た 。 ま た 、 窒 化 ガ リ ウ ム ・ イ ン ジ ウ ム 発 光 層 と p 形 お よ び n 形 の リ ン 化 硼 素 結 晶 層 か ら な る 上 下 ク ラ ッ ド 層 と の 間 に 平 坦 な 接 合 界 面 が 形 成 さ れ て い る の を 反 映 し て 、 順 方 向 電 流 を 2 0 m A と し た 際 の 順 方 向 電 圧 ( V f ) を 約 3 . 1 V と し 、 逆 方 向 電 流 を 1 0 μ A と し た 際 の 逆 方 向 電 圧 ( V r ) を 5 . 5 V 以 上 と す る 良 好 な 整 流 特 性 を 有 す る L E D 1 A が 提 供 さ れ た 。

10

#### 【 0 0 2 6 】

##### 【 発 明 の 効 果 】

本 発 明 で は 、 珪 素 ( S i ) 単 結 晶 基 板 の 表 面 に 、 先 ず 、 珪 素 単 結 晶 と リ ン 化 硼 素 結 晶 層 と の 格 子 ミ ス マ ッ チ を 緩 和 す る 作 用 を 有 す る 硼 素 と リ ン と を 含 む 非 晶 質 層 を 気 相 成 長 さ せ た 後 、 単 位 時 間 に 気 相 成 長 領 域 よ り 供 給 さ れ る 硼 素 原 子 の 濃 度 、 並 び に 硼 素 源 に 対 す る リ ン 源 の 供 給 濃 度 比 率 ( V / I I I 比 率 ) を 相 違 さ せ て 、 リ ン 化 硼 素 結 晶 層 を 気 相 成 長 さ せ 、 更 に 、 リ ン 化 硼 素 結 晶 層 の 熱 変 性 を 抑 制 で き る 温 度 で I I I 族 窒 化 物 半 導 体 層 を 気 相 成 長 さ せ る こ と と し た の で 、 熱 変 性 の 抑 制 さ れ た 平 坦 な 表 面 の リ ン 化 硼 素 半 導 体 層 上 に 、 ミ ス フ ィ ッ ト 転 位 の 密 度 が 小 さ い 結 晶 品 質 の 良 好 な I I I 族 窒 化 物 半 導 体 半 導 体 層 を 気 相 成 長 さ せ る に 効 果 を 上 げ ら れ る 。

20

#### 【 0 0 2 7 】

ま た 、 本 発 明 に 依 れ ば 、 上 記 の 如 く 結 晶 欠 陥 密 度 の 小 さ な 良 質 の I I I 族 窒 化 物 半 導 体 層 を 利 用 し て 、 例 え ば 、 平 坦 な 接 合 界 面 を 有 す る p n 接 合 構 造 体 を 形 成 で き る た め 、 良 好 な 整 流 特 性 を 発 現 で き る 高 輝 度 の I I I 族 窒 化 物 半 導 体 発 光 素 子 等 の I I I 族 窒 化 物 半 導 体 素 子 を 提 供 で き る 。

#### 【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本 発 明 の 実 施 例 に 係 る L E D の 断 面 模 式 図 で あ る 。

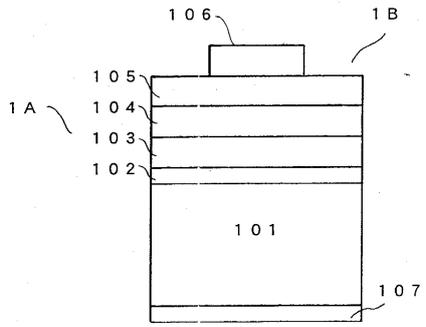
30

#### 【 符 号 の 説 明 】

- 1 A L E D
- 1 B 積 層 構 造 体
- 1 0 1 S i 単 結 晶 基 板
- 1 0 2 硼 素 と リ ン と を 含 む 非 晶 質 層
- 1 0 3 p 形 リ ン 化 硼 素 結 晶 層
- 1 0 4 n 窒 化 ガ リ ウ ム ・ イ ン ジ ウ ム 層
- 1 0 5 n 形 リ ン 化 硼 素 結 晶 層
- 1 0 6 n 形 オ ー ミ ッ ク 電 極
- 1 0 7 p 形 オ ー ミ ッ ク 電 極

40

【 1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-058451(JP,A)  
特開2001-308381(JP,A)  
特開2000-235956(JP,A)  
特開2001-284643(JP,A)  
特開2004-039827(JP,A)  
特開2004-022684(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01L 21/205  
C23C 16/00-16/56  
H01L 33/00