

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4200115号  
(P4200115)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 21/20	(2006.01)	HO 1 L 21/20	
HO 1 L 21/205	(2006.01)	HO 1 L 21/205	
HO 1 L 33/00	(2006.01)	HO 1 L 33/00	C

請求項の数 16 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-92289 (P2004-92289)	(73) 特許権者	000242231
(22) 出願日	平成16年3月26日 (2004. 3. 26)		北川工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-277342 (P2005-277342A)		愛知県名古屋市中区千代田2丁目24番15号
(43) 公開日	平成17年10月6日 (2005. 10. 6)	(74) 代理人	100079142
審査請求日	平成17年2月1日 (2005. 2. 1)		弁理士 高橋 祥泰
		(74) 代理人	100110700
			弁理士 岩倉 民芳
		(72) 発明者	澤木 宣彦
			愛知県名古屋市中区千種区北千種1-6-33 千種西住宅3-103
		(72) 発明者	山口 雅史
			愛知県名古屋市中区千種区園山町2-22園山 住宅1-304

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンドープ半導体膜、半導体素子、及びこれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ) で表される窒化物半導体における窒素面に、カーボンをドーピングすることにより得られる膜からなることを特徴とするカーボンドープ半導体膜。

【請求項2】

請求項1において、上記窒素面は、上記窒化物半導体の(1-101)面であることを特徴とするカーボンドープ半導体膜。

【請求項3】

一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ) で表される窒化物半導体層を有する半導体素子であって、

上記窒化物半導体層は、該窒化物半導体層における窒素面に、カーボンをドーピングすることにより得られるカーボンドープ半導体膜を有することを特徴とする半導体素子。

【請求項4】

請求項3において、上記窒素面は、上記窒化物半導体層の(1-101)面であることを特徴とする半導体素子。

【請求項5】

請求項3又は4において、上記窒化物半導体層は、(001)面を001軸から110軸方向へ7.3度回転した面、もしくは、この面から任意の方向に3度以内傾けた範囲にある面で構成される主面を有するシリコン基板を用いて形成され、該シリコン基

板は、(111)面を斜面として有する溝を備え、かつ、上記窒化物半導体層は上記斜面上に形成されていることを特徴とする半導体素子。

【請求項6】

請求項3又は4において、上記窒化物半導体層は、シリコン基板上に形成され、該シリコン基板は、その主面より62度の傾斜した面か、もしくはこの面から任意の方向に3度以内の範囲で傾いた面を斜面として有する溝を備え、かつ、上記窒化物半導体層は上記斜面上に形成されていることを特徴とする半導体素子。

【請求項7】

請求項5又は6において、上記窒化物半導体層の0001方向は、上記斜面に略垂直であることを特徴とする半導体素子。

10

【請求項8】

請求項3～7のいずれか一項において、上記半導体素子は、発光層を有する半導体発光素子であり、上記窒化物半導体層は上記発光層を含み、該発光層は(1-101)面を面方位として有することを特徴とする半導体素子。

【請求項9】

一般式 $In_xGa_yAl_zN$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ )で表される窒化物半導体における窒素面に、カーボンをドーピングすることによりカーボンドープ半導体膜を形成することを特徴とするカーボンドープ半導体膜の製造方法。

【請求項10】

請求項9において、上記窒素面は、上記窒化物半導体の(1-101)面であることを特徴とするカーボンドープ半導体膜の製造方法。

20

【請求項11】

一般式 $In_xGa_yAl_zN$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ )で表される窒化物半導体層を有する半導体素子を製造する方法であって、上記窒化物半導体層における窒素面に、カーボンをドーピングすることによりカーボンドープ半導体膜を形成することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項12】

請求項11において、上記窒素面は、上記窒化物半導体層の(1-101)面であることを特徴とする半導体素子の製造方法。

30

【請求項13】

請求項11又は12において、(001)面を001軸から110軸方向へ7.3度回転した面、もしくは、この面から任意の方向に3度以内傾けた範囲にある面で構成される主面を有するシリコン基板を用意し、該シリコン基板の上記主面に、(111)面を斜面として有する溝を形成し、次いで、該斜面上に上記窒化物半導体層を形成すると共に、該窒化物半導体層の窒素面にカーボンをドーピングして上記カーボンドープ半導体膜を形成することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項14】

請求項11又は12において、シリコン基板の主面に、該主面より62度の傾斜した面か、もしくはこの面から任意の方向に3度以内の範囲で傾いた面を斜面として有する溝を形成し、次いで、該斜面上に上記窒化物半導体層を形成すると共に、該窒化物半導体層の窒素面にカーボンをドーピングして上記カーボンドープ半導体膜を形成することを特徴とする半導体素子の製造方法。

40

【請求項15】

請求項13又は14において、上記溝を上記シリコン基板上に複数設け、上記各溝の斜面上から形成された上記窒化物半導体層を、結晶成長にしたがって合体させることを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項16】

請求項15において、上記窒化物半導体層の形成後に、上記シリコン基板を除去する工程を備えることを特徴とする半導体素子の製造方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気的特性においてp型伝導を示すカーボンドープ半導体膜、及びこれを用いた半導体素子、並びにこれらの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

GaN、InN、AlNおよびそれらの混晶半導体からなる窒化物半導体材料を用いて、これまで、サファイア基板、GaN基板、SiC基板もしくはシリコン(111)基板上に $In_xGa_{1-x}N$ 結晶を発光層として用いた半導体発光素子が作製されている。

10

該半導体発光素子の発光効率の向上を図るための技術として、窒化物半導体の積層構造において原子レベルでの平坦性を良くする技術が開示されている(特許文献1、2参照)。

## 【0003】

即ち、上記従来の発明においては、以下のごとく窒化物エピタキシャル膜を形成する。

まず、シリコン基板(001)面を001軸から110軸方向へ7.3度回転した基板(オフ基板)もしくは、この面から任意の方向に3度以内の範囲で傾いた面に対して、部分的に $SiO_2$ によるマスクを施す。その $SiO_2$ からなるマスクのない開口部分に対してエッチングを行なうことで、このオフ基板の主面から62度の関係の(111)ファセット面をもつ溝を形成する。このファセット面に窒化物系半導体膜をエピタキシャル成長することにより、GaN系半導体の(1-101)ファセット面を成長面とし、成長が行なわれる。

20

これにより、平坦性に優れた窒化物エピタキシャル膜の結晶成長を得ることができる。

## 【0004】

また、一般的に、半導体発光素子は、電子・正孔が再結合することにより発光するため、発光効率を上げるためには、活性層(発光層)に電子・正孔を十分閉じ込める必要がある。この閉じ込め効率を上げる方法としては、電子・正孔のキャリア濃度の高いキャリアブロック層・クラッド層を活性層の両側にそれぞれ形成する必要がある。n型伝導を示すキャリアブロック層は正孔をブロックし、p型伝導を示すキャリアブロック層は電子をブロックする効果があり、この閉じ込め効果を得るためには各キャリアブロック層のキャリア濃度が高い必要がある。

30

## 【0005】

ところが、上記サファイア基板、SiC基板、及びシリコン(111)基板を用い、窒化物半導体において半導体発光素子を作製する場合、電子を閉じ込めるホール濃度の高いキャリアのブロック層であるp型の $In_xGa_yAl_zN$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ )層の形成方法としては、唯一p型ドーパント(アクセプター)としてMgを用いドーピングを行った後、電子線照射を行うか若しくは高温でアニーリングを行う必要があった。

上記特許文献1、2に記載の方法においても、同様に高温でのアニーリングが必要である。

40

## 【0006】

このため、電子線照射の方法を用い大面積の窒化物半導体素子を作製する場合には、多くの工程時間を要した。

またMgをドーピングし、アクセプターとしての活性化を行うため高温のアニーリングを行う場合には、アクセプターに束縛された水素が解離することでMgがアクセプターとして活性化される。そのため、この解離した水素が活性層に対しダメージを与え発光波長の半地幅を広げ、さらには発光効率を下げる事が懸念される。

## 【0007】

加えてシリコン基板など異種基板を用いた場合には、結晶成長を行った後、改めて高温でアニーリングを行うと、基板と窒化物系半導体との熱膨張係数の差から生じる歪の影響

50

を増し、半導体素子の光電特性を悪くする。また特にシリコン基板の場合には高温のアニーリングの際、窒化物半導体膜に含まれるGa元素が基板へと拡散し、基板及び成長膜が溶解窒化物半導体膜をいためるおそれがある。

【0008】

【特許文献1】特開2002-246646号公報

【特許文献2】特開2002-246697号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたものであり、電子線照射やアニーリングを行うことなく得られる、キャリア濃度の高いp型伝導を示すカーボンドープ半導体膜、及びこれを用いた半導体素子、並びにこれらの製造方法を提供しようとするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

第1の発明は、一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ) で表される窒化物半導体における窒素面に、カーボンをドーピングすることにより得られる膜からなることを特徴とするカーボンドープ半導体膜にある(請求項1)。

【0011】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

上記カーボンドープ半導体膜は、上記窒化物半導体における窒素面にカーボンをドーピングすることにより得られる。そして、上記窒素面にドーピングされたカーボン原子がアクセプターの役割を果たし、上記カーボンドープ半導体膜はキャリア濃度の高いp型伝導を示す。

20

【0012】

また、上記カーボンドープ半導体膜は、上記窒素面にIV属元素であるカーボンをドーピングしてなるため、カーボン原子が容易に活性化し、アクセプターとしての役割を果たす。そのため、アニーリングや電子線照射を施すことなく、キャリア濃度の高いp型伝導を示すp型膜として得られる。それ故、例えば、上記カーボンドープ半導体膜を、半導体発

30

光素子のキャリアブロック層等として形成する場合などにおいて、上記半導体発光素子における発光層(活性層)にダメージを与えるおそれがない。また、アニーリングや電子線照射を必要としないため、製造が容易である。

以上のごとく、請求項1の発明によれば、電子線照射やアニーリングを行うことなく得られる、キャリア濃度の高いp型伝導を示すカーボンドープ半導体膜を提供することができる。

【0013】

第2の発明は、一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ) で表される窒化物半導体層を有する半導体素子であって、上記窒化物半導体層は、該窒化物半導体層における窒素面に、カーボンをドーピングすることにより得られるカーボンドープ半導体膜を有することを特徴とする半導体素子にある(請求項3)。

40

【0014】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

上記カーボンドープ半導体膜は、上述したごとく、アニーリングや電子線照射を施すことなく、キャリア濃度の高いp型伝導を示すp型膜として得られる。それ故、例えば、上記カーボンドープ半導体膜を、半導体素子のキャリアブロック層等として形成する場合において、上記半導体素子における活性層にダメージを与えるおそれがない。その結果、消費電力を小さくして素子の発熱を少なくすることができ、耐久性に優れた長寿命の半導体素子を得ることができる。

50

以上のごとく、第2の発明によれば、電子線照射やアニーリングを行うことなく得られる、キャリア濃度の高いp型伝導を示すカーボンドープ半導体膜を用いた、耐久性に優れた長寿命の半導体素子を提供することができる。

【0015】

第3の発明は、一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ) で表される窒化物半導体における窒素面に、カーボンをドーピングすることによりカーボンドープ半導体膜を形成することを特徴とするカーボンドープ半導体膜の製造方法にある(請求項9)。

【0016】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

上記製造方法においては、上記窒化物半導体における窒素面にカーボンをドーピングすることにより上記カーボンドープ半導体膜を形成する。そして、上記窒素面にドーピングされたカーボン原子がアクセプターの役割を果たし、上記カーボンドープ半導体膜はキャリア濃度の高いp型伝導を示す。

【0017】

また、上記製造方法においては、上述のごとく、アニーリングや電子線照射を行う必要がない。それ故、例えば、上記カーボンドープ半導体膜を、半導体発光素子のキャリアブロック層等として形成する場合などにおいて、上記半導体発光素子における発光層(活性層)にダメージを与えるおそれがない。また、アニーリングや電子線照射を必要としないため、製造が容易である。

以上のごとく、第3の発明によれば、電子線照射やアニーリングを行うことなく得られる、キャリア濃度の高いp型伝導を示すカーボンドープ半導体膜の製造方法を提供することができる。

【0018】

第4の発明は、一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ) で表される窒化物半導体層を有する半導体素子を製造する方法であって、

上記窒化物半導体層における窒素面に、カーボンをドーピングすることによりカーボンドープ半導体膜を形成することを特徴とする半導体素子の製造方法にある(請求項11)。

【0019】

次に、本発明の作用効果につき説明する。

上記製造方法においては、上述したごとく、アニーリングや電子線照射を施すことなく、キャリア濃度の高いp型伝導を示すp型膜として、上記カーボンドープ半導体膜を形成することができる。それ故、例えば、上記カーボンドープ半導体膜を、半導体素子のキャリアブロック層等として形成する場合において、上記半導体素子における活性層にダメージを与えるおそれがない。その結果、発光効率、消費電力を小さくして素子の発熱を少なくすることができ、耐久性に優れた長寿命の半導体素子を製造することができる。

以上のごとく、第4の発明によれば、電子線照射やアニーリングを行うことなく得られる、キャリア濃度の高いp型伝導を示すカーボンドープ半導体膜を用いた、耐久性に優れた長寿命の半導体素子の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

上記第1の発明(請求項1)、第2の発明(請求項3)において、上記窒素面とは、窒素原子(N)が最表面に露出した安定面をいう。

また、上記窒素面は、上記窒化物半導体の(1-101)面であることが好ましい(請求項2、4)。

この場合には、容易かつ確実に窒素面にカーボンをドーピングすることができる。即ち、窒化物半導体の窒素面は、主に(1-101)面に形成されるからである。

【0021】

10

20

30

40

50

次に、第2の発明（請求項3）において、上記窒化物半導体層は、(001)面を001軸から110軸方向へ7.3度回転した面、もしくは、この面から任意の方向に3度以内傾けた範囲にある面で構成される主面を有するシリコン基板を用いて形成され、該シリコン基板は、(111)面を斜面として有する溝を備え、かつ、上記窒化物半導体層は上記斜面上に形成されていることが好ましい（請求項5）。

この場合には、容易に窒化物半導体の(1-101)面を得ることができ、これにカーボンドーピングを行なうことでp型膜を得ることができるため、様々な半導体素子を容易に得ることができる。

【0022】

また、上記窒化物半導体層は、シリコン基板上に形成され、該シリコン基板は、その主面より62度の傾斜した面が、もしくはこの面から任意の方向に3度以内の範囲で傾いた面を斜面として有する溝を備え、かつ、上記窒化物半導体層は上記斜面上に形成されていることが好ましい（請求項6）。

10

この場合にも、容易に窒化物半導体の(1-101)面を得ることができ、これにカーボンドーピングを行なうことでp型膜を得ることができるため、様々な半導体素子を容易に得ることができる。

【0023】

また、上記窒化物半導体層の0001方向は、上記斜面に略垂直であることが好ましい（請求項7）。

この場合には、窒化物半導体の(1-101)面を容易に得ることができる。

20

【0024】

また、上記半導体素子は、発光層を有する半導体発光素子であり、上記窒化物半導体層は上記発光層を含み、該発光層は(1-101)面を面方位として有することが好ましい（請求項8）。

この場合には、発光効率に優れた半導体発光素子を容易に得ることができる。

【0025】

次に、第3の発明（請求項9）又は第4の発明（請求項11）において、上記窒素面は、上記窒化物半導体の(1-101)面であることが好ましい（請求項10、請求項12）。

この場合には、容易かつ確実に窒素面にカーボンをドーピングすることができる。即ち、窒化物半導体の窒素面は、主に(1-101)面に形成されるからである。

30

【0026】

また、(001)面を001軸から110軸方向へ7.3度回転した面、もしくは、この面から任意の方向に3度以内傾けた範囲にある面で構成される主面を有するシリコン基板を用意し、該シリコン基板の上記主面に、(111)面を斜面として有する溝を形成し、次いで、該斜面上に上記窒化物半導体層を形成すると共に、該窒化物半導体層の窒素面にカーボンをドーピングして上記カーボンドープ半導体膜を形成することが好ましい（請求項13）。

【0027】

この場合には、容易に窒化物半導体の(1-101)面を得ることができ、これにカーボンドーピングを行なうことでp型膜を得ることができるため、様々な半導体素子を容易に製造することができる。

40

【0028】

また、シリコン基板の主面に、該主面より62度の傾斜した面が、もしくはこの面から任意の方向に3度以内の範囲で傾いた面を斜面として有する溝を形成し、次いで、該斜面上に上記窒化物半導体層を形成すると共に、該窒化物半導体層の窒素面にカーボンをドーピングして上記カーボンドープ半導体膜を形成することが好ましい（請求項14）。

この場合にも、容易に窒化物半導体の(1-101)面を得ることができ、これにカーボンドーピングを行なうことでp型膜を得ることができるため、様々な半導体素子を容易に製造することができる。

50

## 【 0 0 2 9 】

また、上記溝を上記シリコン基板上に複数設け、上記各溝の斜面上から形成された上記窒化物半導体層を、結晶成長にしたがって合体させることが好ましい（請求項 15）。

この場合には、平坦な窒化物半導体層の（1 - 1 0 1）面を連続して形成することができる。そのため、大面積の発光素子を作製するにあたっては、p型膜の抵抗つまりは広がり抵抗が低いため、連続膜の半導体全面で発光効率の高い発光素子を作製することが可能となる。

## 【 0 0 3 0 】

また、上記窒化物半導体層の形成後に、上記シリコン基板を除去する工程を備えることが好ましい（請求項 16）。

この場合には、窒化物半導体結晶からなる半導体基板を得ることができる。

## 【実施例】

## 【 0 0 3 1 】

（実施例 1）

本発明の実施例にかかるカーボンドープ半導体膜 1 につき、図 1 ~ 図 10 を用いて説明する。

本例のカーボンドープ半導体膜 1 は、図 1 に示すごとく、一般式  $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ）で表される窒化物半導体 20 における窒素面である（1 - 1 0 1）面 21 に、カーボンをドーピングすることにより得られる膜からなる。

## 【 0 0 3 2 】

図 2 は本例の窒化物半導体層 2 の（1 - 1 0 1）ファセット面 21 を形成するための概念図。図 3 ~ 図 5 はシリコン（1 1 1）ファセット面 31 の作製方法を示し、図 6 ~ 図 9 にはそのシリコン（1 1 1）ファセット面 31 上に窒化物半導体層 2 を順次成膜した様子を示す。そして、図 1 は、それを用い、窒化物半導体層 2 の（1 - 1 0 1）ファセット面 21 にカーボンドーピングを行ない、カーボンドープ半導体膜 1 を作製した状態を示す概略図である。

## 【 0 0 3 3 】

上記カーボンドープ半導体膜 1 の製造方法につき、図 3 ~ 図 9 を用いて以下に説明する。

まず、（0 0 1）面を 0 0 1 軸から 1 1 0 軸方向へ 7.3 度回転した面で構成される主面を有するシリコン基板 3 を洗浄する。このシリコン基板 3 の上に、スパッタもしくは CVD の技術を用い、シリコン酸化膜もしくはシリコン窒化膜を、100 nm 堆積させることにより、マスク 4 を形成する。その後、図 3 に示すごとく、フォトリソグラフィの技術を行なうことで、上記マスク 4 の一部をストライプ状に除去する。このときストライプの方向は、Si 1 - 1 0 方向に沿っている。

## 【 0 0 3 4 】

さらにそのウエハーを、KOH 等のアルカリのエッチャント、バッファードフッ酸などの酸エッチャントによって、図 4 に示すごとく、シリコン（1 1 1）ファセット面 31 をもつ溝 33 を形成する。この溝 33 は、Si 1 - 1 0 方向に延伸したストライプ状の溝である。

## 【 0 0 3 5 】

図 2 に示すごとく、シリコン（1 1 1）ファセット面 31 は、シリコン基板 3 の主面 32 を上記所定の面方位としたので、これに対して 62 度の関係を有しているものであった。このシリコン（1 1 1）ファセット面 31 は、上記エッチングにより得られる平坦なファセット面であり、適宜エッチャント温度、エッチング速度を調整することで容易に得ることができる。このとき、溝 33 の形状自体は、V 字もしくは底の領域が平坦になっている変形の V 字（台形状）等の形状を持ち、もう一方の斜面は、シリコン（1 - 1 - 1）ファセット面 34 となる。

## 【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

なお、シリコン基板 3 がオフ基板であるために、溝 3 3 の形状は左右対称でなく、シリコン (1 1 1) ファセット面 3 1 は、シリコン基板 3 の主面 3 2 に対して約 6 2 ° 傾斜した面であるが、シリコン (1 - 1 - 1) ファセット面 3 4 は同約 4 7 ° 傾斜した面である。この基板をスパッタ装置内で傾けた状態で設置することで、シリコン (1 1 1) ファセット面 3 1 にはシリコン酸化膜もしくはシリコン窒化膜 (マスク 4) がつかないように、成膜を行う。これにより、シリコン (1 - 1 - 1) ファセット面 3 4 も覆うようにシリコン酸化膜もしくはシリコン窒化膜からなるマスク 4 0 を施し、図 5 に示す構成とする。これを、窒化物半導体基板作製の基板とする。

#### 【 0 0 3 7 】

そして、この基板上に MOCVD (有機金属化学気相成長) 法を用いて、以下の成長条件で窒化物半導体層 2 を成長する (図 6 ~ 図 9)。

上記プロセスを行った基板を、MOCVD 装置内に導入し、水素 (H<sub>2</sub>) 雰囲気の中で、約 1 1 0 0 ° の高温でクリーニングを行なう。

#### 【 0 0 3 8 】

その後、このシリコン基板 3 のシリコン (1 1 1) ファセット面 3 1 上に、キャリアガスとして H<sub>2</sub> を 5 L / 分、流しながら、1 1 5 0 ° で NH<sub>3</sub> とトリメチルアルミニウム (TMA)、2 L / 分、1 0 μmol / 分、導入して、AlN 中間層 2 2 を成長する。続いて、1 0 5 0 ° の温度で、TMA の導入を止め、トリメチルガリウム (TMG)、を約 1 0 0 μmol / 分、導入し、約 2 ミクロンの厚さのノンドープ GaN 層 2 3 を結晶成長する。これにより、図 6 ~ 図 9 に示すような成長過程を経て、上面に平坦な GaN (1 - 1 0 1) 面 2 1 をもつ GaN 連続膜 (窒化物半導体連続膜 2 4) を作製する。

#### 【 0 0 3 9 】

図 1 0 に示すごとく、シリコン基板 3 から 6 2 度の関係を有するシリコン (1 1 1) ファセット面 3 1 に対して垂直な軸を、窒化物半導体層 2 の c 軸 2 8 1 として、矢印 2 8 2 の方向へ結晶成長が進行する。そして、窒化物半導体層 2 の (1 - 1 0 1) ファセット面 2 1 が窒化物半導体連続膜 2 4 の平面として形成される (図 9)。

#### 【 0 0 4 0 】

ここで用いたシリコン基板 3 は (0 0 1) 面を 0 0 1 軸から 1 1 0 軸方向へ 7 . 3 度回転した主面 3 2 を持つものであり、これにより (1 - 1 0 1) ファセット面 2 1 はシリコン基板 3 の主面 3 2 とほぼ同じ面方位を持つことができる。この面から任意の方向に 3 度以内の範囲で傾いてあった場合も、(1 - 1 0 1) 面 2 1 を有する極めて平坦な GaN 面が得られる。

#### 【 0 0 4 1 】

続いて図 1 に示すごとく、同じ温度において、カーボンの原料ガスである 1 0 p p m に水素希釈したアセチレンガスを 1 0 n m o l / 分、流し、3 0 0 n m 厚のカーボンドープ GaN 層 (カーボンドープ半導体膜 1) を成長する。

なお、この図 1 において、SiO<sub>2</sub> 等からなるマスク 4 等の構成は省略されている。

#### 【 0 0 4 2 】

本例においては、カーボンのドーピング材料として、水素希釈したアセチレンガスを用いたが、アセチレンガスには限定されず、他のプロパンガスなどに代表される有機系ガスを使用してもかまわない。さらには、有機系ガスを故意に添加しなくても、有機金属が成長中に分解し有機系ガスが生成されるため、例えばアンモニアの供給量を制御することでカーボンのドーピングを行うことも可能であるものと考えられる。

#### 【 0 0 4 3 】

次に、本例の作用効果につき説明する。

上記カーボンドープ半導体膜 1 は、上記窒化物半導体 2 0 における窒素面である (1 - 1 0 1) 面 2 1 にカーボンをドーピングすることにより得られる。そして、上記窒素面にドーピングされたカーボン原子がアクセプターの役割を果たし、上記カーボンドープ半導体膜 1 はキャリア濃度の高い p 型伝導を示す。

#### 【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50



また、上記カーボンドープ半導体膜 1 は、アニーリングや電子線照射を施すことなく、キャリア濃度の高い p 型伝導を示す p 型膜として得られる。それ故、例えば、上記カーボンドープ半導体膜 1 を、半導体発光素子のキャリアブロック層等として形成する場合などにおいて、上記半導体発光素子における発光層（活性層）にダメージを与えるおそれがない。また、アニーリングや電子線照射を必要としないため、製造が容易である。

以上のごとく、本例によれば、電子線照射やアニーリングを行うことなく得られる、キャリア濃度の高い p 型伝導を示すカーボンドープ半導体膜を提供することができる。

【 0 0 4 5 】

なお、上述した図 1 に示すカーボンドープ半導体膜 1 を形成した基板の四隅に Ni 電極を形成し、電気的特性の評価を行なった。この結果、従来 Mg では電子線照射やアニーリングを行なうことでしか得られなかった p 型伝導を示す膜が、( 1 - 1 0 1 ) ファセット面を用いてカーボンドーピングを行なうことで、これらの活性化を行なうことなく、p 型伝導を示すホールキャリア濃度として  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  を有する優れた p 型膜が得られたことが分かった。

【 0 0 4 6 】

ところで ( 1 - 1 0 1 ) 面は窒素安定面であり、窒素原子が最表面としてなしているため（窒素面、N 面）、これを用いカーボンを添加した場合、窒素サイトに IV 属元素であるカーボンがドーピングされ、容易に活性化しアクセプターとしての役割を果たすものと考えられる。

【 0 0 4 7 】

つまりは本例のシリコン基板 3 を用い溝 3 3 を形成した手法による ( 1 - 1 0 1 ) 面 2 1 に限ることなく、他の窒素面にカーボンのドーピングを行った場合もカーボンが窒素サイトにドーピングされることで、容易に活性化しアクセプターとしての役割を果たすものと考えられる。

そしてこの窒素面を用いカーボンをドーピングすることで、高温のアニーリングなどのプロセスを経ることなく、高いホール濃度を示す p 型伝導膜の成膜が可能となり、数々の半導体装置の作製が可能となる。

【 0 0 4 8 】

ところで、従来より、従来窒化物半導体において C 面上でカーボンドーピングを行っても p 型膜を得ることが不可能であった。

これは、窒化物半導体において Ga 原子が最表面であるという ( 0 0 0 1 ) C 面特有の問題、つまりは Ga 原子にカーボンが置換された場合アクセプターとしての働きは示さないという問題があるためであると考えられる。一方 ( 1 - 1 0 1 ) 面は、窒素原子が最表面の安定面としてなしている（窒素面、N 面）。この違いから、窒素サイトに IV 属元素であるカーボンをドーピングした場合には、カーボン原子がアクセプターとしての役割を果たすものと考えられる。

そこで、上述のごとく、窒素原子サイトへのカーボンドーピングを制御することで、アニーリングをすることなく、キャリア濃度の高い p 型層を得ることが可能となった。

【 0 0 4 9 】

( 実施例 2 )

本例は、図 1 1 ~ 図 1 6 に示すごとく、一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ （ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ）で表される窒化物半導体層 2 を有する半導体素子の例である。

そして、上記窒化物半導体層 2 は、該窒化物半導体層 2 における窒素面である ( 1 - 1 0 1 ) 面 2 1 に、カーボンをドーピングすることにより得られるカーボンドープ半導体膜 1 を有する。

本例における上記半導体素子は、図 1 1 に示すごとく、発光層 5 2 を有する半導体発光素子 5 である。上記窒化物半導体層 2 は上記発光層 5 2 を含み、該発光層 5 2 は ( 1 - 1 0 1 ) 面 2 1 を面方位として有する。

【 0 0 5 0 】

10

20

30

40

50

本例の窒化物半導体発光素子 5 を製造するに当っては、実施例 1 に示したのと同様に、まず、(001)面を 001 軸から 110 軸方向へ 7.3 度回転した主面を有するシリコン基板 3 上に、部分的に  $\text{SiO}_2$  からなるマスク 4 を施し、その  $\text{SiO}_2$  からなるマスク 4 のない部分に対してエッチングを行なう。これにより、このオフ基板であるシリコン基板 3 の主面 32 から 62 度の関係のシリコン(111)ファセット面 31 をもつ溝 33 を形成する(図 3 ~ 図 5 参照)。

#### 【0051】

そして、図 11 に示すごとく、そのシリコン(111)ファセット面 31 に、 $n\text{-AlInN}$  層 50、 $\text{GaN}$  層 501、 $n\text{-GaInN}$  からなる第一のクラッド層 51、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  からなる発光層 52、カーボンをドープした  $p\text{-AlGaInN}$  からなるキャ

10

リアブロック層 53、カーボンをドープした  $p\text{-GaInN}$  からなる第二のクラッド層 54 を順に積層する。

上記キャリアブロック層 53 及び第二のクラッド層 54 が、本発明にかかるカーボンドープ半導体膜 1 に相当する。

さらに、シリコン基板 3 の下面には電極 55 を、第二のクラッド層 54 の上面には透明電極 56 を設け、透明電極 56 の上面の一部には、ボンディング電極 57 を設ける。なお、図 11 において  $\text{SiO}_2$  マスク 4、溝 33、 $n\text{-AlInN}$  層 50 等の構成は省略されている。

#### 【0052】

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  発光層 52 は  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の組成  $x$  を変えることにより、バンド間発光の波長を紫外から赤色まで発光させることができるが、本例では、 $\text{Ga}$  の固相の組成が  $x = 0.82$  からなる、青色で発光するものとした。カーボンをドープした  $p$  伝導型の第二のクラッド層 54 は広がり抵抗を考慮した場合には抵抗値が大きい。従って、第二のクラッド層 54 の一端へボンディング電極 57 のみから電流、即ち正孔を注入しても、電流密度が発光層 52 の全域において均一とならないおそれがある。

20

#### 【0053】

そこで、ボンディング電極 57 と第二のクラッド層 54 との間に、第二のクラッド層 54 のほぼ全面にわたる薄膜の透明電極 56 が設けられ、この部分より多くの発光を取り出すことができる。

また、 $n$  伝導型のシリコン基板 3 上に接続される電極 55 には金属を用いればよく、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、のいずれかを含むことが望ましい。 $p$  伝導型の  $\text{GaInN}$  第二のクラッド層 54 に接続される透明電極 56 には、20 nm 以下の膜厚の金属を用いればよく、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$  のいずれかを含むことが望ましい。

30

#### 【0054】

次に、本例の半導体発光素子 5 の製造方法について、図 2 も参照しつつ説明する。

まず、実施例 1 と同様に、シリコン基板 3 上にマスク 4 及び溝 33 を形成した、窒化物半導体基板作製の基板を得る(図 3 ~ 図 5 参照)。

そして、その基板上に MOCVD (有機金属化学気相成長)法を用いて、以下の成長条件で窒化物半導体層 2 を成長する。

40

#### 【0055】

上記プロセスを行った基板を、MOCVD 装置内に導入し、水素 ( $\text{H}_2$ ) 雰囲気の中で、約 1100 の高温でクリーニングを行なう。

その後、このシリコン基板 3 のファセット面 31 上に、キャリアガスとして  $\text{N}_2$  を 10 L/分、流しながら、800 で  $\text{NH}_3$  とトリメチルアルミニウム (TMA)、トリメチルインジウム (TMI)、 $\text{SiH}_4$  (シラン) ガスを、それぞれ 5 L/分、10  $\mu\text{mol}$ /分、17  $\mu\text{mol}$ /分、0.1  $\mu\text{mol}$ /分、導入して、約 10 nm の厚みのシリコンドープ  $\text{Al}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{N}$  層 50 を成長する。

#### 【0056】

続いて、1050 の温度で、TMA の導入を止め、トリメチルガリウム (TMG)、

50

を約  $100 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、導入し、図 12 に示すごとく、平坦な  $\text{GaN}(1-101)$  面 21 をもつ  $\text{GaN}$  連続膜 ( $\text{GaN}$  層 501) を作製する。

これによって、実施例 1 における図 6 ~ 図 9 と同様な成長過程を経て、溝 33 部は埋められ、シリコン基板 3 上に平坦な ( $1-101$ ) 面 21 を有する  $\text{GaN}$  層 501 が形成される。

#### 【0057】

続いて、同じ温度で、 $\text{TMA}$  の供給を停止し、トリメチルガリウム ( $\text{TMG}$ )、 $\text{TMI}$ 、 $\text{SiH}_4$  (シラン) ガスを約  $20 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、 $100 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、 $0.05 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、それぞれ導入し、図 13 に示すごとく、約  $0.5$  ミクロンの厚さのシリコンドープ  $\text{Ga}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{N}$  からなる第一のクラッド層 51 を成長する。

10

#### 【0058】

またこの第一のクラッド層 51 は前記  $\text{AlInN}$  中間層 50 を堆積した後、その成長温度を高温に上げ、 $\text{GaN}$  の膜としても構わないが、 $\text{In}$  を含み  $\text{Al}$  を含まない  $\text{GaInN}$  緩衝層を用いることで、高温に成長温度を上げることなく低温成長が可能となる。こうすることにより、クラックの発生を少なくすることができる。

#### 【0059】

その後、 $\text{TMA}$ 、 $\text{TMI}$ 、 $\text{TMG}$  の供給を停止して、基板温度を  $760$  まで降温し、インジウム原料であるトリメチルインジウム ( $\text{TMI}$ ) を  $6.5 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、 $\text{TMG}$  を  $2.8 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、導入し、 $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$  よりなる  $3\text{nm}$  厚の井戸層を成長する。その後再び、 $850$  まで昇温し、 $\text{TMG}$  を  $14 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、導入し、 $\text{GaN}$  よりなる障壁層を成長する。同様に井戸層、障壁層の成長を繰り返し、4 ペアからなる多重量子井戸 ( $\text{MQW}$ ) からなる発光層 52 を成長する (図 14)。

20

#### 【0060】

上記発光層 52 の成長が終了した後、最後の障壁層と同じ温度で、 $\text{TMG}$  を  $11 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、 $\text{TMA}$  を  $1.1 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、 $\text{TMI}$  を  $40 \mu\text{mol}/\text{分}$ 、 $p$  型ドーパントとして、カーボンの原料ガスである  $10\text{ppm}$  に水素希釈したアセチレンガスを  $10\text{nmol}/\text{分}$  流し、 $50\text{nm}$  厚の  $p$  型  $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.05}\text{N}$  キャリアブロック層 53 を成長する (図 15 参照)。

キャリアブロック層 53 の成長が終了すると、同じ成長温度において、 $\text{TMA}$  の供給を停止し、 $80\text{nm}$  厚のカーボンドープした  $p$  型  $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}$  第二のクラッド層 54 の成長を行ない発光素子構造の成長を終了する (図 15)。

30

#### 【0061】

今回カーボンのドーピング材料として水素希釈したアセチレンガスを用いたが、アセチレンガスは限定されず、他のプロパンガスなど有機系ガスを使用してもかまわない。さらには、有機金属が成長中に分解し有機系ガスが生成されるためアンモニアの供給量を制御することでカーボンのドーピングを行うことも可能である。

#### 【0062】

成長が終了し、 $\text{TMG}$ 、 $\text{TMI}$  及びアセチレンガスの供給を停止した後、室温まで冷却し、 $\text{MOCVD}$  装置より取り出す。その後、図 11 に示すごとく、 $p$  型  $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}$  層からなる第二のクラッド層 54 の上面に透明電極 56 を、さらにその上の一部にボンディング電極 57 を、シリコン基板 3 の下面に電極 55 をそれぞれ形成し、本例の半導体発光素子 5 が完成する。

40

#### 【0063】

上記のごとく、シリコン基板 3 を出発基板として、( $1-101$ ) 面 21 を有する面上に、カーボンをドーピングした  $p$  型層 (カーボンドープ半導体膜 1) を用い半導体素子を作製することで、高温での  $p$  型のアニーリングを行う必要がない。これにより、水素による活性層の分解のダメージがないため発光スペクトルにおいて半値幅  $15\text{nm}$  と狭い半導体発光素子 5 が得られた。

#### 【0064】

また、本例においては、キャリアブロック層 53、 $p$  型  $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}$  第二のクラッ

50

ド層 5 4 共にカーボンをドーピングすることで半導体発光素子 5 の作製を行ったが、活性層に直接触れていない p 型  $Ga_{0.9}In_{0.1}N$  第二のクラッド層 5 4 にはカーボンドーブではなく、Mg をドーブした p 型  $Ga_{0.9}In_{0.1}N$  第二のクラッド層 5 4 を用いても構わないと考えられる。この理由としては、本例において良好な結果が得られたのは、活性層（発光層 5 2）近傍に Mg ドーブ層がないために、水素による活性層（発光層 5 2）の分解のダメージがないからであると推測されるからである。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図 1】実施例 1 における、シリコン基板上の窒化物半導体に形成したカーボンドーブ半導体膜の斜視図。

10

【図 2】実施例 1 における、窒化物半導体層の（1 - 1 0 1）ファセット面を形成するための概念図。

【図 3】実施例 1 における、シリコン（1 1 1）ファセット面の作製方法の説明図。

【図 4】図 3 に続く、シリコン（1 1 1）ファセット面の作製方法の説明図。

【図 5】図 4 に続く、シリコン（1 1 1）ファセット面の作製方法の説明図。

【図 6】実施例 1 における、窒化物半導体層の成長過程を示す説明図。

【図 7】図 6 に続く、窒化物半導体層の成長過程を示す説明図。

【図 8】図 7 に続く、窒化物半導体層の成長過程を示す説明図。

【図 9】図 8 に続く、窒化物半導体層の成長過程を示す説明図。

【図 10】実施例 1 における、窒化物半導体層の成長方向を説明する説明図。

20

【図 11】実施例 2 における、半導体発光素子の断面図。

【図 12】実施例 2 における、半導体発光素子の製造方法を示す説明図。

【図 13】図 12 に続く、半導体発光素子の製造方法を示す説明図。

【図 14】図 13 に続く、半導体発光素子の製造方法を示す説明図。

【図 15】図 14 に続く、半導体発光素子の製造方法を示す説明図。

【符号の説明】

【0066】

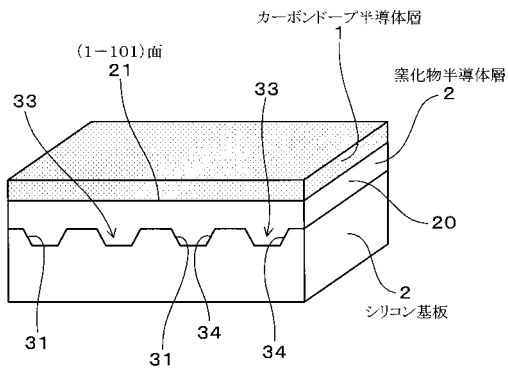
- 1 カーボンドーブ半導体膜
- 2 窒化物半導体層
- 2 1 （1 - 1 0 1）ファセット面
- 2 4 窒化物半導体連続膜
- 3 シリコン基板
- 3 1 シリコン（1 1 1）ファセット面
- 3 3 溝
- 4、4 0 マスク
- 5 半導体発光素子
- 5 1 第一のクラッド層
- 5 2 発光層
- 5 3 キャリアブロック層
- 5 4 第二のクラッド層
- 5 5 電極
- 5 6 透明電極
- 5 7 ボンディング電極

30

40

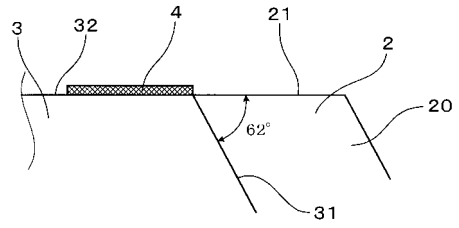
【図1】

(図1)



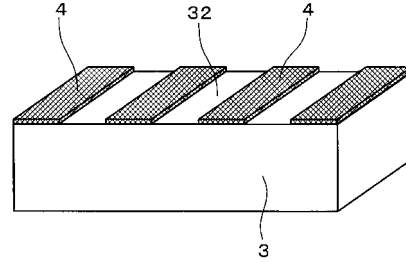
【図2】

(図2)



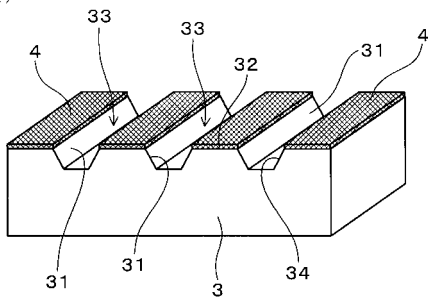
【図3】

(図3)



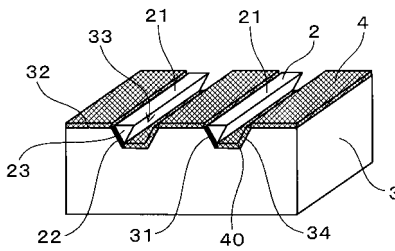
【図4】

(図4)



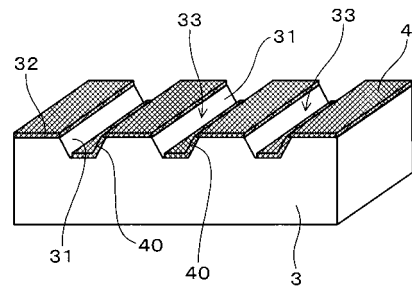
【図6】

(図6)



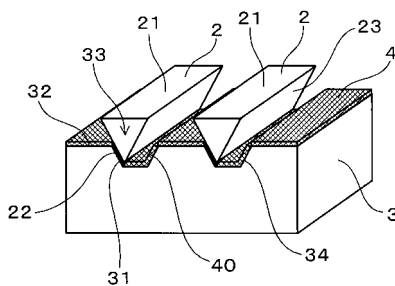
【図5】

(図5)



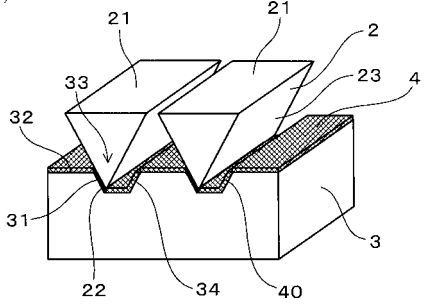
【図7】

(図7)



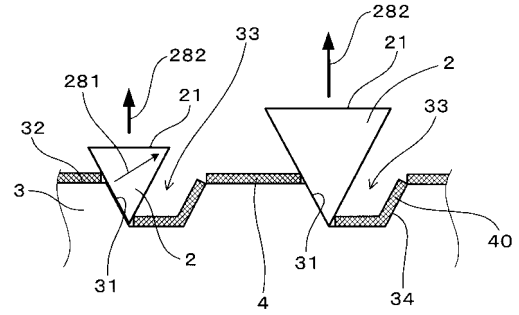
【図8】

(図8)



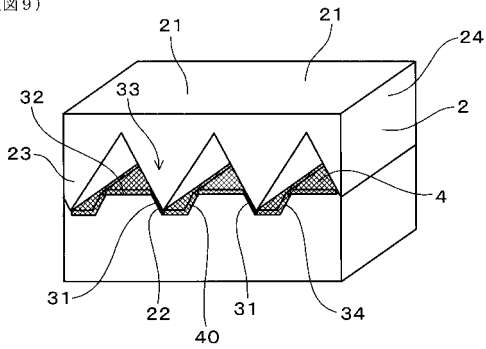
【図10】

(図10)



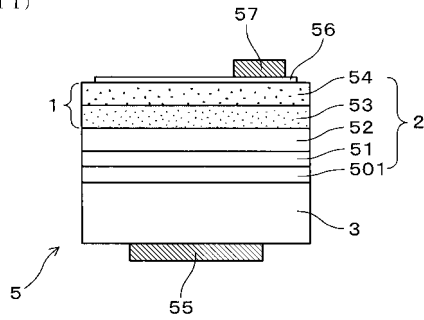
【図9】

(図9)



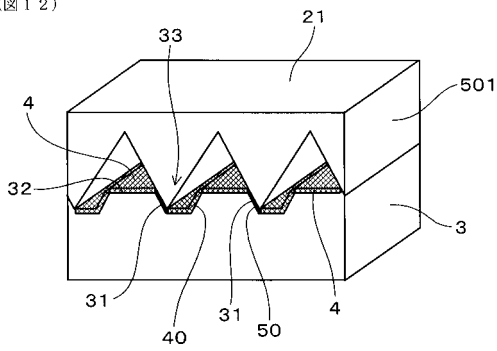
【図11】

(図11)



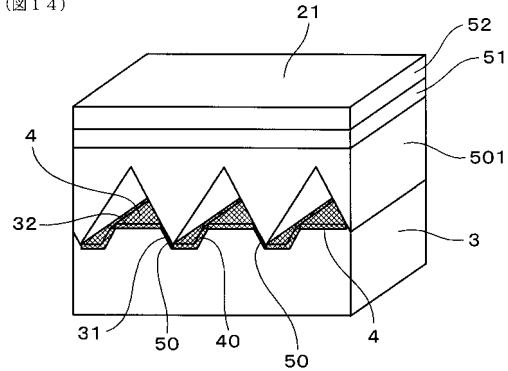
【図12】

(図12)



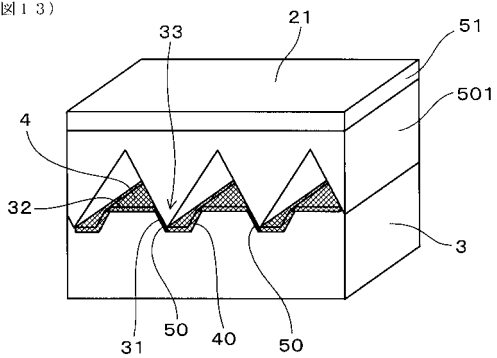
【図14】

(図14)



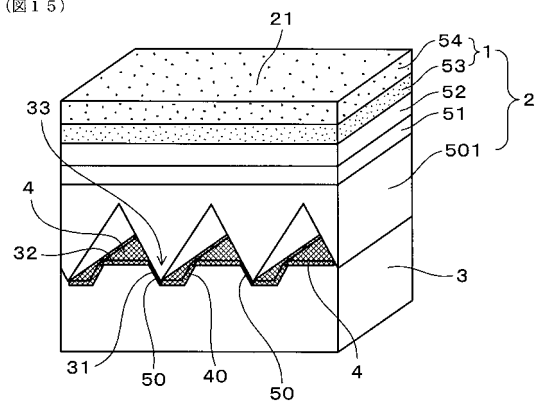
【図13】

(図13)



【図15】

(図15)



## フロントページの続き

- (72)発明者 本田 善央  
三重県津市大門15 - 10
- (72)発明者 彦坂 年輝  
愛知県豊橋市駅前大通3 - 37
- (72)発明者 小出 典克  
愛知県名古屋市守山区天子田1 - 409 - 2
- (72)発明者 真部 勝英  
愛知県名古屋市中区千代田2丁目24番15号 北川工業株式会社内

審査官 和瀬田 芳正

- (56)参考文献 特開平10 - 112438 (JP, A)  
特開平11 - 150067 (JP, A)  
特開2002 - 246646 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/20

H01L 21/205

H01L 33/00

H01S 5/323

H01S 5/343

WPI

Science Direct

JSTPlus (JDreamII)

Science Citation Index Expanded (Web of Science)

Scitation