

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5309395号  
(P5309395)

(45) 発行日 平成25年10月9日(2013.10.9)

(24) 登録日 平成25年7月12日(2013.7.12)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C 3 O B 29/38 (2006.01)</b>	C 3 O B 29/38 D
<b>H O 1 L 21/20 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/20
<b>C 3 O B 7/10 (2006.01)</b>	C 3 O B 7/10

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-199105 (P2009-199105)	(73) 特許権者	502177901
(22) 出願日	平成21年8月29日 (2009.8.29)		アンモノ・スプウカ・アクツイイナ
(62) 分割の表示	特願2007-527098 (P2007-527098)		AMMONO S. A.
原出願日	平成17年6月10日 (2005.6.10)		ポーランド00-377ワルシャワ、チェ
(65) 公開番号	特開2010-13351 (P2010-13351A)	(74) 代理人	100071434
(43) 公開日	平成22年1月21日 (2010.1.21)		弁理士 手島 孝美
審査請求日	平成21年9月24日 (2009.9.24)	(72) 発明者	ドヴィリニス キ ロベルト
(31) 優先権主張番号	P-368483		ポーランド01-875ワルシャワ、ウー
(32) 優先日	平成16年6月11日 (2004.6.11)		リツァ・ズグルボヴァニャ・ジミヤ23/
(33) 優先権主張国	ポーランド (PL)		12番
(31) 優先権主張番号	P-368781	(72) 発明者	ドラジニス キ ロマン
(32) 優先日	平成16年6月25日 (2004.6.25)		ポーランド02-793ワルシャワ、ウー
(33) 優先権主張国	ポーランド (PL)		リツァ・ベルグラスカ 4/115番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高電子移動度トランジスタ (HEMT) 用基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

絶縁性基板上に形成される第13族元素 (IUPAC、1989) 窒化物の層から主として構成される高電子移動度トランジスタ (HEMT) 用基板であって、該基板は100~550 MPaの低い圧力かつ300から550 の低い温度で第1族元素の存在下にガリウム含有窒化物の超臨界アンモニア含有溶媒に対する溶解度の温度係数が負となる超臨界アンモニア法により得られる単結晶であるガリウム含有窒化物の基板 (11) であって、シードが少なくとも一つの非極性面を有し、単結晶のC軸に対し垂直をなすウェファの形態のガリウム含有窒化物単結晶であって、上記超臨界アンモニア法で形成される基板が超臨界アンモニア法におけるシードに対し、該シードの成長方向C軸に垂直な方向の結晶成長により得られる単結晶で形成されたことを特徴とする基板。

【請求項 2】

基板 (11) の表面欠陥密度が  $10^2 / \text{cm}^2$  である請求項 1 記載の基板。

【請求項 3】

半絶縁性 (補償された) であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の基板。

【請求項 4】

極性 (polar) であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の基板。

【請求項 5】

非極性であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の基板。

【請求項 6】

バッファ層(3)がエピタキシャル法により前記基板上に製造され、そのプロセスにおける上記バッファ層の成長方向が基板(11)の成長方向に垂直である請求項1~5のいずれかに記載の基板。

【請求項7】

絶縁性基板上に形成される第13族元素(IUPAC、1989)窒化物の層から主として構成される高電子移動度トランジスタ(HEMT)用基板の製造方法であって、

100~550MPaの低い圧力かつ300から550の低い温度で第1族元素の存在下にガリウム含有窒化物の超臨界アンモニア含有溶媒に対する溶解度の温度係数が負となる超臨界アンモニア法で結晶成長を行なうにあたり、シードが少なくとも一つの非極性面を有し、単結晶のC軸に対し垂直をなすウェファ形態のガリウム含有窒化物単結晶であって、シード上で結晶をシードの成長方向C軸とは垂直な方向に成長させ、単結晶のガリウム含有窒化物基板を得る工程を含むことを特徴とする高電子移動度トランジスタ用基板の製造方法。

10

【請求項8】

単結晶のガリウム含有窒化物基板上にバッファ層(3)がエピタキシャル法により製造される工程を含み、そのプロセスにおける上記バッファ層の成長方向が基板(11)の成長方向に垂直である請求項7記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は第13族元素窒化物の層から基本的に製造される新規な高電子移動度トランジスタ(HEMT)用基板に関する。

20

【背景技術】

【0002】

最初の電界効果トランジスタ(金属酸化物半導体電界効果トランジスタ、MOSFET)は1970年後半に富士通研究所(三浦、横浜、1977年)で製造された。これらはガリウム砒素を基礎としていた。比較的高いスイッチング速度、信号の高い直線性、その他の好ましい物性により、MOSFETは通信分野で主として使用される低ノイズ増幅器にすぐに応用され、このタイプのトランジスタの組織的な改善に向けた意欲的な研究により高電子移動度トランジスタ(HEMT)が構成され、そこでは窒化ガリウム、窒化アルミニウムのような最近の材料が使用された。

30

【0003】

このHEMTは依然と主として地上、宇宙通信システム、特に衛星通信およびテレビジョン、セルラーネットワーク、GPSシステム、ラジオテレスコープおよび最新のレーダ(位相配列レーダ)において使用されている。

【0004】

近年、シリコンをベースとするLDMOS(横方向拡散金属-酸化物半導体)システムが上記適用においては普及しており、例えば、これらはセルラー通信において、BTS(ベーストランシーバステーション)に使用されているトランジスタの90%を構成している。これは主として経済的な理由によるものであって、LDMOSシステムが比較的高価でなく(進んだ技術およびこれらのシステムの大量生産のため、窒化物およびガリウム砒素の双方より安価である)、長期の平均破損時間(MTTF)を特徴としているからである。さらに、この分野におけるリーダとしてのLDMOSシステムの地位は、一方ではこれらの受取人(パワーアンプの製造者)の慣性(inertia)により、他方では例えばより高い出力、より高い周波数、より高い温度での操作能力-発達した通信技術の要求に相応しい-獲得に向けてこれらのシステムのパラメータの組織的な改善に助けられている。

40

【0005】

しかしながら、近い将来、無線高速データ伝送ネットワーク(第3世代セルラーネットワーク)の劇的な発展が、W-CDMAスタンダード(広域コードデビジョン・マルチアクセス)において起こるのが期待されている。上記スタンダードでは周波数約2GHzの信号を使

50

用する。Xバンド、すなわち 8 - 12 GHz では通信技術の発展が進行中で、このようなネットワークは、信号の完全な直線性（いかなる歪みもなく、すべての実際的な目的のための増幅された信号を作る）、長時間にわたる操作パラメータの信頼性や安定性によって特徴付けられる高出力、高周波数増幅器だけでなく、最新のトランジスタに対する巨大な需要を創造する。好ましくは、現在使用されている装置を変化するパワー出力（W-CDMAネットワークではパワー出力が通話密度に依存して変化する）および高いピーク-ツウ-ミーン（peak-to-mean）モードの条件下で作動するようにすべきである。

【0006】

ところで、LDMOSシステムは安定な条件では最も有益なものであることが証明されているが、制限されたパワー出力では新しい技術によって要求されるパラメータに適合しない。このような要求はより高い電圧の下で作動することができる装置の作成により容易に達成することができる。なぜなら、現状のLDMOS構造の場合、電圧の上昇は比較的低い増幅となり、しかも装置の劣化はかなり早くなり、長時間となると、その作動は安定性にかける。要するに、LDMOSシステムの支配的な地位はそれらのパラメータとか性能よりも経済的な理由により現在は多くなっており、結局、これらの地位はもし現在発展している新しい通信技術の技術的な要求を十分に達成できないならば、失われていくかもしれない。

【0007】

他方、これらのすべての要求が第13族元素窒化物、特に窒化ガリウムおよび窒化アルミニウムでのHEMT構造の構築により完全に達成される。窒化ガリウムはより高い熱耐性だけでなく、GaAsより1桁大きい破壊電圧により特徴付けられる。それ故、窒化物HEMTはより高い電圧で作動するので、発展中の議論されたシステムを設計することがかなり容易になる。しかも、各パート、特にゲート（最近利用されている装置と比較して）がより小さい寸法となることにより、より高いスイッチングレートが達成でき、より高い周波数で信号を増幅し、利用帯域を広げることができる。窒化物の高い熱耐性により、窒化物で構成されたHEMTトランジスタは高温で作動することができ、現在市販されている装置よりも数倍高いパワー出力を達成することができる。さらに、窒化物構造は信号の直線性、高いパワー出力の達成能力、長時間を通してのパラメータ操作の安定性によって特徴付けられ、例えば、Nitronexによって製作された窒化物HEMT（シリコン基板上に作成）の電気的パラメータの測定を外挿することにより、パラメータは20年で10%以下の変化であろうということが提言されている（コンパウンドセミコンダクタ、第6巻 2004年 31頁参照）。

【0008】

上述した利点は窒化物HEMT構造の適用により得られる直接的な利益であって、特に第3世代セルラー通信ネットワークを含む最新の通信技術においてはなおさらである。実際に言えば、より高い電圧での作動能力、より高いパワー出力の達成能力、より高い増幅能力はより低い増幅ステージを意味し、より簡単で、より小さく、より軽い増幅システム（増幅器内のより少ないトランジスタ）を意味している。他方、広い範囲の周波数での作動能力は近年利用可能な数種のLDMOSシステムの代わりに、3通信バンド（例えば、PCS,DCS,HEMT）に対し単一の窒化物トランジスタを使用することが可能となる。最後に、より高い温度でのより強い磁場の存在下でHEMT構造の操作能力は増幅器システムを冷却する必要をかなり減少させるか又は完全になくすことができるようになる。結局、これらのシステムは製造および操作がより安くなるだけでなく、より小さく、より軽くなると期待され、セルラーベースのトランシーバ・ステーションにおいては増幅器とアンテナとを互いに近づけて配置することが可能となり、信号伝達ロス（近年約50%に届いている）を減少させ、アンテナの直近に増幅器をタワートップマウントすることが可能となる。冷却の必要のないより小さく、より軽い増幅システムは衛星遠距離通信において競争力に富むものであり、ラジオテレスコープ又は最新レーダで使用することができる超低ノイズの増幅器を構成することができる。

【0009】

上述した窒化物装置を使用することにより期待できる利点は、適切なHEMT構造を発達さ

10

20

30

40

50

せるに必要な研究の強度レベルに影響を与えるだけでなく、工業的に適用可能で、競争力のある製造方法にも影響を与える。近年、HEMT構造はエピタキシャル法（例えば、MOCVD、MBE）を使用して数種の基板上に製造されている。この基本的な問題はこのような構造を得るための適切な、非導電性のホモ基板が不足している点にあり、そのような基板を製造するために使用される十分に大きな単結晶が利用できるにはほど遠いということであった。それ故に、他の基板（ヘテロ基板）、例えばサファイア、シリコン、SiCが使用され、そこには基板上に適当な核のある層が基板上に直接形成され、続いて選択的であるがバッファ層が形成され、その上に適当な窒化物層が形成される。しかしながら、ヘテロ基板を使用することは最適な解決策でない。なぜならば、ヘテロ基板の種類および使用されるHEMT装置の技術に拘わらず、結晶格子のミスマッチおよび基板とその上に形成される窒化物層との熱膨張係数の違いにより得られる材料にはテンションおよび欠陥源が形成され、それが製造される装置の構造、品質、性能の劇的な劣化の原因となる。さらに、サファイア基板は、より高いパワーエレクトロニクスには（サファイアの比較的低い熱伝導性により）適当でない。この点で、このような基板を得るために使用される技術が未だ十分に発達していず、これらの基板を製造するのが高価であるが、SiC基板がより良好である。さらに問題は補償されたもの（半絶縁性）を得るために必要なSiCドーピングである。最近、富士通が導電性SiC基板の上にHEMTトランジスタを構成したという報告がなされた。この上には薄いAIN層がHVPE法（<http://compoundsemiconductor.net/articles/news/8/12/21>）を用いて形成されている。この発明は補償されたSiCを使用する必要性を除去しているが、ヘテロ基板を使用することにより生ずる問題を解決していない。さらに、この場合、公知の寄生導電の問題が起こる。この寄生導電はAIN/SiC界面における自由キャリアの発生の結果である（例えば、S.C.Binari, D.S.Katzer, D.F.Storm, B.V.Shanabrook, E.R.Glaser 及びJ.A.Roussos著AlGaIn/GaN高電子移動度トランジスタの分子線エピタキシャル成長；2003年度版US Naval Research Laboratory Reviews 発行）。ソースとドレイン間の電流フローのための更なる寄生チャンネルの発生はHEMTトランジスタのパラメータをかなり阻害する。他の公知のHEMT装置はシリコン基板（Nitronex, MicroGaN社）又は補償されたSiC基板（Rockwell Scientific Company, RF Micro Devices, Eudyna Devices/Fujitsu社）で製造されている。しかしながら、繰り返しになるが、すべての場合に、基板とエピタキシャル層とのミスマッチは結晶の品質を悪化し、ヘテロエピタキシャル法により得られるHEMT構造の電気的パラメータを悪化させている。

#### 【0010】

実験によると、AlGaIn/GaN界面の構造的品質をより良好にすることにより装置の活性領域内でのキャリアの移動度をかなり向上させ、さらに、HEMTトランジスタの品質および性能はエピタキシャル層の品質に伴って向上することが知られている（Journal of Applied Physics 87巻No.1号2000年の334-344頁）。最近、研究の世界化の主たる目的は基板ミスマッチからの望ましくない効果を最小にすることであり、即ちそのような基板を提供するために、核のある層又はHEMT構造は、最も大きく、ヘテロエピタキシャル層の結晶品質における基板の不利益な影響を平均化する。特に、上記各場合において、もし、これらの構造がホモ基板上に形成することができるとすれば、より良好な作動パラメータを有するかなり良好なHEMTを得ることができるであろうと期待されている。しかしながら、今までこのような可能性がないと深刻に考えられていた。これは満足できる補償されたホモ基板を製造する工業的な方法が不足していたためである。

#### 【0011】

さらに、利用可能なヘテロ基板はHEMT構造を作るに当たって窒化物結晶格子の極性面Cと一致するAlGaIn/GaN界面を有するものに制限する。多くの刊行物によれば、窒化物HEMTの性能におけるさらに望ましい改良は非極性面のホモ基板（例えば、窒化物結晶格子の非極性面A又はMと一致する表面）を使って製造することにより達成することができるであろう。結局、世界における他の目的は窒化ガリウムの結晶格子に関して好ましい極性及び/又は方向性を有する窒化物層のエピタキシャル形成のための基板を提供することにある。特に、このような基板は適当な寸法のガリウム含有窒化物から製造することができる。

## 【 0 0 1 2 】

窒化物単結晶を得るための近年使用されている工業的技術は、それらが適当な寸法で適当な品質の結晶を得ることができず、また、それらの性能および工業的な適用性が制限されたものであるため、満足できるものでない。

## 【 0 0 1 3 】

いくつかの利用できるエピタキシャル法、例えばMOCVD、HVPE又はMBE法は2インチまでの直径のGaN基板を作るために使用されてきた。しかし、これらは適当な基板（特に窒化物ホモ基板）の不足のためかなり制限されている。このように得られる材料は表面の欠陥密度は、たとえエピタキシャル横方向成長（ELOG）法を同時に適用しても少なくとも $10^8/cm^2$ 又は $10^7/cm^2$ であることが特徴である。このような欠陥密度はHEMTトランジスタを製造する必要な適用方法には高すぎるもので、達成される成長速度では真のバルク結晶を得ることは不可能である。

10

## 【 0 0 1 4 】

溶融法や昇華法から得られる標準的な結晶方法では窒化物の金属及びN<sub>2</sub>への分解のために適用することができない。

## 【 0 0 1 5 】

HNP法ではこのような分解が高い窒素圧力雰囲気を使用することにより禁止される（約1500、約1500MPaを適用する必要があり、方法をより大きなスケールで、かつ工業的適用を考えると、重大な制限となる）。このように、約10mmの寸法のGaNウェファを得ることは可能であるが、この方法を使用して窒化ガリウムのシード上での成長を達成することは不可能であった。得られる結晶は自発的な成長の制御されないプロセスの結果であり、得られる結晶は多くの欠陥、対になったり、エッジを形成したり、旋回した欠陥等であった。

20

## 【 0 0 1 6 】

窒素雰囲気でガリウム金属からガリウム含有窒化物を得るフラックス法の適用により有望な結果が得られた。これらの方法は比較的低温でかつ低圧であるため、工業的には魅力的であった。けれども今でもこのフラックス法は実験室段階の研究である。HNP法と同様、主たる問題はいかにシード上への制御された成長を達成するかどうかである。このフラックス法の最初の試みは2ないし3ヶ月前の科学会議における発表であった。

## 【 0 0 1 7 】

WO2004/053206号およびWO2004/053208号は100～550MPaの低い圧力かつ300から550の低い温度で第1族元素の存在下ガリウム含有窒化物の超臨界アンモニア含有溶媒に対する溶解度の温度係数が負となる超臨界アンモニア法（以下、本明細書では超臨界アンモニア法という）を開示している。かかる方法では第1族元素（アルカリ金属）イオンを含有する超臨界アンモニア含有溶液からの結晶による単結晶バルクガリウム含有窒化物は第1族元素0.01ppm以上を含み、バルク窒化物単結晶は低欠陥密度（およそ $10^4/cm^2$ ）、高電気抵抗（アンドープの場合数・cm）だけでなく、高結晶品質で（0002）面からのX線ロッキングカーブは60 arcsecである（CuK<sub>1</sub>ラインに対し）。

30

## 【 0 0 1 8 】

最近、シード上にガリウム含有窒化物単結晶が成長し、本質的にシード上では結晶欠陥が伝播しないところまで発展した。この方法はポーランド出願P-368483号（2004年6月11日出願）およびポーランド出願P-368781号（2004年6月25日出願）に開示されており、未だ公開されていない。この出願にはシード上で結晶をシードの成長方向とは本質的に垂直な方向に成長させることを少なくとも含む。この方法は大きなバルク単結晶（3cm以上）を得るために使用することができ、例外的に好ましい以下の品質パラメータを有している。（表面欠陥密度は好ましくは約 $10^2/cm^2$ 、結晶格子の曲率半径約70m、（0002）面からのX線ロッキングカーブの半値幅（FWHM）は好ましくは40 arcsec以下（CuK<sub>1</sub>ライン）となる。得られる結晶のかなりのサイズによりこれらを所望の方向性および極性のエピタキシのための基板として使用することができる。（例えば、窒化ガリウムの極性面C又は非極性面A又はMに一致する面を有する）。このように、結晶

40

50

構造の視点からは窒化物電子装置を製造するに最適である。しかしながら、絶縁材料を得る点にまだ問題がある。なぜなら、このガリウム含有窒化物の電気抵抗は数 cm のオーダーであり、HEMT構造を製造する視点からは極めて低いものである。ドーピングの試み、ここではアクセプタ型ドーパント、例えば亜鉛及びマグネシウムをプロセス環境で導入する必要があるが、技術的障害に遭遇する。WO2004/053206号およびWO2004/053208号の記載によると、プロセス環境における上記元素の存在は窒化物結晶の成長速度の劇的な低下を来たし、結果的に合理的な時間では所望の大きさの結晶を得ることができない。予期しなかったが、これらの障害は結晶プロセスのパラメータ、適当なフィードストックの調製だけでなく、圧力、温度分布を最適化することにより克服することができた。

【0019】

10

予測もしなかったが、上述したようにある一定レベルにおいて成長させるバルク単結晶のドーピングを制御するプロセスにより補償された材料（半絶縁性で、およそ  $10^6$  cm の抵抗を有する）を得ることができ、これによって発明者はこの材料を使う研究を取り上げ、窒化物HEMTトランジスタを最適な品質と電気導電性（特定適用観点から）を有するホモ基板を製造することとなった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】国際公開2004/053206号パンフレット

【特許文献2】国際公開2004/053208号パンフレット

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

それ故、本発明の目的は窒化物ホモ基板にガリウム含有窒化物の層を形成することによりHEMTトランジスタ製造する基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明によれば、第13族窒化物（IUPAC、1989）の層から基本的に製造される高電子移動度トランジスタ（HEMT）用基板は、ガリウム含有窒化物の基板の上に形成され、該基板は超臨界アンモニア含有溶液からの結晶により得られる単一結晶からなる。

30

【0023】

本発明に係る基板はシード上に、少なくとも該シードの成長方向に基本的に垂直な方向の成長により得られる単結晶から形成される。

【0024】

上記基板は半絶縁性（補償された）であるものが使用され、上記トランジスタを形成するのが好ましい。

【0025】

上記トランジスタは極性基板の上に形成するのが好ましい。

【0026】

また、上記トランジスタは非極性基板の上に形成するのが好ましい。

40

【0027】

本発明に係る基板にはパッファ層が形成されるのが好ましい。

【0028】

本発明に係る基板を用いて形成されるトランジスタはW-CDMAバンド（約2GHz）で平均出力パワーが50Wより低くなく、利得は60Vで25dBより低くない。

【0029】

本発明によれば、少なくともパッファ層3はエピタキシャル法により製造され、そのエピタキシャルプロセスにおける上記パッファ層の成長方向が基板の成長方向に基本的に垂直であるのが好ましい。

【0030】

50

本発明は、HEMTの製造用に提供するものであり、基板上ではバッファ層がエピタキシャル法により製造され、そのエピタキシャルプロセスにおける上記バッファ層の成長方向が基板の成長方向に基本的に垂直である。

【0031】

エピタキシャル法を使ってこのような基板の上に製造されるHEMTトランジスタは例外的に好ましい性能パラメータ（例えば、W-CDMAバンド（約2GHz）で平均出力パワーが50W、利得は60Vで25dB）を備える。本発明に係る基板を使用して製造したトランジスタは従来の公知のHEMTより比較的高いパワーでかつ信号周波数だけでなく、比較的高い電圧で安定に作動し、より高い増幅が可能となる。寄生伝導の問題はこの場合には起こらない。

10

【0032】

基板とその上に形成される層との格子定数ミスマッチや熱膨張係数の異なりもないので、本発明に係るHEMT構造のパーツであるエピタキシャル層は高い品質となる。もしエピタキシャル層が基板の成長方向に基本的に垂直な方向に成長させると、製造される装置のパラメータはさらに改良可能である。

【0033】

もちろん、ホモ基板を使用することによりHEMT構造において起こりうるすべての技術的問題を解決することはできない。公知の問題のいくつかはホモ基板を使用することの直接の結果でない。これらは本発明に係るトランジスタにおいても現れる。このような問題は当業者が知っている適当な方法で解決すべきであり、特にHEMT構造の適当な修正により解決すべきである。このように、本発明に係るHEMTトランジスタはそのパラメータを改良すべく修正することができる。例えば、高いゲート漏れ電流が使用されてもよい。P. D. Ye等の発見によれば、Appl. Phys. Lett. 86 063501に記載されるように、ゲートの下方を薄い絶縁層（例えば、 $Al_2O_3$ 又は $HfO_2$ ）を配置することにより上記この電流を約6倍程度減少させることができる。もちろん、同様の修正が本発明に係るHEMT構造に適用することができる。

20

【0034】

本発明は以下の添付図面により例示される。第1図は公知のHEMT構造の概要図である。第2図は本発明に係るHEMT構造の概要図である。第3図は実施例1のプロセスにおける温度の時間変化を示す。第4図は実施例2のプロセスにおける温度の時間変化を示す。

30

【0035】

本発明に関する明細書およびクレームを通して使用される技術的用語は以下のように解釈すべきである。

第13族元素含有窒化物は第13族元素、例えばアルミニウム、ガリウム、インジウムのいずれか単独、あるいはいずれかの組み合わせの窒化物を意味し、ガリウム含有窒化物は最も好ましい窒化物である。

【0036】

ガリウム含有窒化物はその構造に少なくとも一つのガリウム原子と一つの窒素原子を含む化合物で、限定されないが、2元化合物GaN, 3元化合物AlGaN, InGaNまたは4元化合物AlInGaNを含み、好ましくは実質的部分のガリウムを、兎に角、ドーパント濃度より高濃度を含む。この化合物中のガリウムに対する他の元素の組成は結晶技術のアンモノ塩基性(Ammonobasic)性質に影響を与えない限り、その構造内で修正されてよい。

40

【0037】

バルク単結晶ガリウム含有窒化物基板はガリウム含有窒化物の単結晶基板を意味し、その上にHEMTのような電子デバイスがMOCVD又はHVPEのようなエピタキシ成長方法によって得ることができ、そこでは厚みは少なくとも200 $\mu$ m、より好ましくは500 $\mu$ mである。

【0038】

ホモ基板とは、この基板の上に堆積される層と同一の結晶からなる基板をいい、例えば

50

、窒化ガリウムからなる基板を窒化ガリウム層のエピタキシャル堆積に使用される時はこの基板をホモ基板という。

【 0 0 3 9 】

ヘテロ基板とは、この基板の上に堆積される層と異なる結晶からなる基板をいい、例えば、サファイアからなる基板を窒化ガリウム層のエピタキシャル堆積に使用される時はこの基板をヘテロ基板という。

【 0 0 4 0 】

ガリウム含有窒化物の前駆物質とは少なくともガリウムを含み、選択的に第 1 族元素（アルカリ金属）、第 2 族元素（アルカリ土類金属）、第 1 3 族元素（I U P A C 1 9 8 9 に基づく）、窒素及び/又は水素を含む物質又は混合物で、金属ガリウム、その合金または金属間化合物、水素化物、アミド類、イミド類、アミドイミド類、アジド類を含み、以下に定義する超臨界アンモニア含有溶媒に溶解可能なガリウム化合物を形成することができるものをいう。

10

【 0 0 4 1 】

ガリウム含有フィードストックとはガリウム含有窒化物またはその前駆物質をいう。フィードストックとして種々の方法から得られる GaN が使用することができ、その他、フラックス法、HN P 法、HV P E 法によって得られるもの、金属ガリウムの超臨界アンモニア含有溶液との反応により得られる多結晶 GaN を使用することができる。

【 0 0 4 2 】

超臨界アンモニア含有溶媒とは少なくともアンモニアを含む超臨界溶媒であって、ガリウム含有窒化物の溶解を支持する、1 又は 2 以上の第 1 族元素（アルカリ金属）を含む。この超臨界アンモニア含有溶媒はアンモニア誘導体及び/又はその混合物、特にヒドラジンを含むことができる。

20

【 0 0 4 3 】

ミネライザとはフィードストックの溶解を支持する 1 又は複数の第 1 族元素（アルカリ金属）イオンである超臨界アンモニア含有溶媒に導入される物質をいう。

【 0 0 4 4 】

ガリウム含有フィードストックの溶解とは上記フィードストックから超臨界溶媒に溶解可能なガリウム化合物、例えばガリウム錯体化合物を形成する可逆または不可逆プロセスを意味する。ガリウム錯体化合物は錯化合物で、ガリウム原子は配位子、例えばアンモニア分子（ $\text{NH}_3$ ）又は  $\text{NH}_2^-$  又は  $\text{NH}^{2-}$  のようなその誘導体で囲まれた配位中心をなすものである。

30

【 0 0 4 5 】

超臨界アンモニア含有溶液は超臨界アンモニア含有溶媒中にガリウム含有フィードストックが溶解する結果として得られる溶液をいう。

【 0 0 4 6 】

溶解度

我々の実験によれば、固体（ガリウム含有窒化物）と超臨界溶液との間に十分に高い温度および圧力において平衡状態が達成されることが分かっており、それ故にガリウム含有窒化物の溶解度はガリウム含有窒化物の上記溶解プロセスにおいて得られるガリウム錯体化合物の平衡濃度として定義することができる。このプロセスにおいて、平衡濃度、即ち溶解度は溶媒の組成、温度及び/又は圧力を変更することにより制御することができる。

40

【 0 0 4 7 】

溶解度の温度係数および圧力係数（T C S 及び P C S）

溶解度の負温度係数とはもしすべての他のパラメータが一定である時溶解度が温度の減少関数であることをいう。同様に、溶解度の正温度係数とはすべての他のパラメータが一定である時圧力の増加関数であることを意味する。我々の研究によれば、ガリウム含有窒化物の超臨界アンモニア含有溶媒中の溶解度は少なくとも 3 0 0 から 5 5 0 の温度範囲において 1 0 0 M P a から 5 5 0 M P a の圧力において負の温度係数（負 T C S）及び

50



正の圧力係数（正PCS）を示す。

【0048】

過飽和

超臨界アンモニア含有溶液中の可溶性ガリウム化合物の濃度が特定の物理化学状態のガリウム含有化合物の溶解度より高い場合、超臨界アンモニア含有溶液のガリウム含有窒化物に対する過飽和は現実の濃度と溶解度との差異として定義することができる。閉鎖系におけるガリウム含有窒化物を溶解させながら、温度を増加又は圧力を減少させることにより過飽和状態を得ることができる。

【0049】

超臨界溶液におけるガリウム含有窒化物の化学輸送は超臨界溶液中でのガリウム含有フィードストックの溶解、超臨界溶液内でのガリウム錯体化合物の循環、過飽和超臨界溶液からのガリウム含有窒化物の結晶化を含む連続プロセスを意味する。一般に、化学輸送は溶解したフィードストックと晶出した生成物との間の温度差、圧力差、濃度差、その他の化学又は物理状態差によって引き起こすことができる。バルク単結晶ガリウム含有窒化物は2つのゾーンの温度差によりオートクレーブの溶解ゾーンと結晶化ゾーンの間の化学輸送の効果として得ることができ、結晶化のゾーンの温度は溶解ゾーンの温度より高くすべきである。

10

【0050】

シードは超臨界アンモニア含有溶液からの結晶化により望ましいバルクガリウム含有窒化物単結晶を得るための場であって、シードの品質がバルクガリウム含有窒化物の結晶品質の元となるという観点では、このプロセスのために選択されるシードはできるだけ高い品質を持つべきであり、修正された表面を有する種々の構造又はウェファが使用できる。例えば、最初の基板の上に配置され、結晶窒化物の横方向成長を受ける、互いに十分に間隔をおいた多数の表面を有する構造がシード（ELOG構造）として使用することもできる。シードは種々の方法、例えばHVPE、MOCVD又はMBEのような気相成長により製造することができる。

20

【0051】

HVPE（ハライド気相成長）法とは気相からエピタキシャル層を堆積させる方法であり、窒化物の場合金属ハライド及びアンモニアを材料に使用する。

【0052】

MBE（分子ビームエピタキシ）法とはいわゆる分子ビームにより基板上に分子を堆積させることにより原子厚みのエピタキシャル層を得る方法である。

30

【0053】

MOCVD（金属有機化学気相堆積）法とは気相からエピタキシャル層を堆積させる方法で、窒化ガリウムの場合、アンモニアとガリウムの金属有機化合物が使用される。

【0054】

過飽和の超臨界アンモニア含有溶液からの自発的結晶化とはシードの表面を除き、オートクレーブ内のいずれの位置においても核化およびガリウム含有窒化物結晶の成長が起こる望ましくないプロセスで、この定義はシード表面での成長も含むが、成長する結晶はシードのそれとは異なった方向性を有している。

40

【0055】

シード上への選択的成長とは、自発的成長なしで又は自発的成長の無視できる程度でシード表面に起こる結晶化プロセスで、ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を得るために欠くことができない。

【0056】

反応の温度及び圧力

本明細書における実際の実施例では、オートクレーブ内の温度測定はオートクレーブが空の状態、即ち超臨界アンモニア含有溶液なしで測定された。このように実施例で示される温度は超臨界状態で行われたプロセスの実際の温度値ではない。圧力は直接測定されたか又は選択されたプロセス温度及びオートクレーブ堆積でのアンモニア含有溶媒の物理及

50

び化学データに基づいて計算された。

【 0 0 5 7 】

オートクレーブとは形状は関係なく、閉じた反応室を含み、ここでアンモノ塩基性 (ammonobasic) 結晶化プロセスが行われる。

【 0 0 5 8 】

結晶方向  $c$ 、 $a$  及び  $m$  は六方晶の  $c$ 、 $a$  及び  $m$  方位をいい、次のミラー指数：

【数 1】

$$c; (0001)、a; (11\bar{2}0) \text{ 及び } m; (1\bar{1}00)$$

10

を有する。

【 0 0 5 9 】

結晶面  $C$ 、 $A$  及び  $M$  は六方晶の  $C$ 、 $A$  及び  $M$  面をいい、次のミラー指数：

【数 2】

$$C; (0001)、A; (11\bar{2}0) \text{ 及び } M; (1\bar{1}00)$$

20

を有する。この面は対応する結晶方位 ( $c$ 、 $a$  及び  $m$ ) に対し垂直をなす。

【 0 0 6 0 】

シードの成長方向とはこの方法で使用されたシードが製造されたところの結晶の成長方向をいい、この方向はシードを製造するために使用される方法により決定される。同時に、これはシードにおける欠陥の伝搬の主たる方向である。例えば、HVP E法により得られる GaN ウェファは超臨界アンモニア含有溶液からの結晶による GaN 成長プロセスではシードとして使用することができる。HVP E法では、ウェファは窒化ガリウム六方格子の  $c$  方向に本質的に成長する。このように、この場合、 $c$  方位はシードの成長方向である。

30

【 0 0 6 1 】

基板成長方向とは基板が製造される結晶のこの部分の成長方向で、同時にこれは基板における欠陥伝搬の主たる方向である。エピタキシャル層は基板の成長方向に対して本質的に垂直な方向に成長するため、基板に存在する欠陥はこのような層には伝搬せず、非常に高い品質の層となる。

【 0 0 6 2 】

第 1 3 族元素終端側、Ga 終端側、N 終端側：ウルツ構造を有する結晶において、結晶の  $C_6$  対称軸に平行な、 $c$  として示される結晶方向 (結晶軸) を識別することができる。

第 1 3 族窒化物のウルツ構造を有する結晶では、 $c$  軸 ( $C$  面) に垂直な結晶面は等価でない。それらを第 1 3 族元素終端側および N 終端側、あるいは第 1 3 族元素極性又は N 極性という習慣がある。特に、単結晶窒化ガリウムの場合、Ga 終端側 (Ga 側)、N 終端側 (N 側) は識別することができる。これらの側面は異なる物理および化学性質 (エッチングへの感受性および熱耐性) を有する。気相からのエピタキシ法では第 1 3 族終端側に堆積させる。

40

【 0 0 6 3 】

ELOG (横方向エピタキシャル成長) は気相または超臨界アンモニア含有溶液からの結晶成長法で、特別な基板上に結晶を成長させる。窒化ガリウム結晶の場合、横方向成長を請けやすい表面を有する平行なリッジ (数ミクロン高さで、数ミクロン幅) マトリックスが基板表面に形成される。典型的には窒化ガリウム結晶は  $C$  方向に成長する。リッジは  $m$  方向に沿って形成され、横方向成長を受ける表面は  $A$  - 面に一致する。この場合、横方

50

向成長は数又は数ダースミクロンに制限され、立ち上がる結晶によりリッジ間のスペースが覆われるやいなや終了する。次に、バルク結晶の成長はc方向に沿って進む。これにより、基板に存在する欠陥のいくつかは立ち上がる結晶内に貫通するのが避けられる。

【0064】

本発明において、横方向成長とはシードの成長の元々の方向に垂直な方向へのシード上のバルク成長をいう。ELOGとは反対に、この横方向成長ははっきりと巨視的なものである(シードの寸法オーダーまたはそれ以上)。さらに、シード成長の元々の方向に平行な方向の横方向成長結晶の突出は使用されるシードの突出を超えて著しく進む。ELOGの場合これら2つの突出は本質的に同一である。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】公知のHEMTトランジスタの断面概略図である。

【図2】第2図は本発明に係る基板上に作成したHEMTトランジスタの概要断面図である。

【図3】超臨界アンモニア含有溶液からの結晶化によりガリウム含有窒化物結晶の成長制御のプロセスにおける温度の時間変化の関係を示す図である。

【図4】補償された単結晶窒化ガリウムからHEMT用絶縁性ホモ基板の製造プロセスにおける温度の時間変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0066】

図1はヘテロ基板1上に製造される公知のHEMTトランジスタの断面概略図で、トランジスタはガリウム含有窒化物3からなるバッファ層を備え、混合されたガリウムアルミニウム窒化物の層5は $Al_x Ga_{1-x} N$  ( $0 < x < 1$ )で示され、通常n型にドーパされる。ヘテロ基板1とバッファ層3の結晶格子ミスマッチを減少させるために、核のある(NUCLEATION)層2がその間に配置される。例えば、窒化アルミニウムである。この核のある層2の存在により、その上に形成される窒化物層の結晶品質が改善され、HEMT装置の品質およびパラメータが改善される。このHEMTトランジスタは電気コンタクト、ソース7、ゲート8およびドレイン9を含む。コンタクト7, 8および9は層5の上に直接形成することもできるし、又はコンタクト層6の上に選択的に形成することもできる。層5および層3の界面にはバッファ層の界面近くに集積するピエゾ電界が形成され、高い移動度を有する二次元自由電子ガス(2DEG)4が形成される。上記効果はAlGaAs/GaAsに対するものよりAlGaN/GaNは5倍強くなることが特筆される。層5に発生したチャージキャリアはバッファ層3に落ち込み、そこでこれらは自由に移動することができる。ソース7とドレイン9の間にはチャンネルが形成され、その中を電流が流れる。ゲート8(チャンネルに沿って位置する)に適用される電圧を変化させるとソース-ドレインシステムの抵抗に変化が生じる(J. Klamka著「Heterozlaczowe przyrzady polprzewodnikowe na zakres mikrofal i fal milimetrowych」第1版2002年、ISBN:83-86217-48-0)。Journal of Applied Physics 87巻No.1, 2000の334-344頁にはこの装置の品質はエピタキシャル層の品質、特に層3および5の品質によって改善するとしている。特に、バッファ層3の厚みの増加により層3と5の界面が改善され、自由キャリアの移動度を増加させる。これはバッファ層の厚みが増加すると、HEMT構造の窒化物層とヘテロ基板との間のミスマッチの好ましくない効果が減少する事実により説明することができる。

【0067】

第2図は本発明に係るHEMTの断面概略図である。このトランジスタはホモ基板11(単結晶のガリウム含有窒化物からなる基板)上に形成されており、基板11とバッファ層3との間に核のある層を形成するひつようなないことを特徴としている。ホモ基板11上に直接形成されたバッファ層3はヘテロ基板上に形成されている公知の窒化物HEMTトランジスタより大変薄い。図2に示されたHEMTトランジスタの残りの要素は図1に示す公知のHEMTトランジスタと同じであるので、簡略化のため、図1と図2では同じ番号で示してある。本発明のHEMTトランジスタはより薄いバッファ層3であって、核

10

20

30

40

50

のある層がないにも拘わらず、本発明のHEMTトランジスタは優れた構造品質を有する。なぜなら、ホモ基板11を使用する結果、基板とHEMT構造の窒化物層との間はミスマッチがない。それ故に、本発明に係るHEMT構造は例外的に好ましいパラメータと性能を得ることが出来る。

【0068】

単結晶のガリウム含有窒化物の基板は超臨界アンモニア含有溶液からの結晶化に因って得られるバルク単結晶から得ることが出来る。この方法はWO2004/053206号及びWO2004/053208号に開示されている。その要約を以下に記載する。

【0069】

この方法においては、結晶段階で、この系はガリウム含有フィードストック、好ましくは結晶窒化ガリウム、第1族元素及び/又はその混合物、及び/又はその化合物、特に窒素及び/又は水素を含むもの、好ましくはアジド、可能なら第2族元素及び/又はそれらのミネライザを構成するそれらの化合物およびアンモニア含有溶媒として作用するアンモニアとともにミネライザを含む。所望のガリウム含有窒化物の結晶化は超臨界アンモニア含有の溶液からフィードストック溶解温度及び圧力より高い結晶化温度で低い結晶化圧力でシードの表面において行われる。2つの温度ゾーンが作成され、フィードストックは溶解ゾーンに配置し、他方少なくとも1つのシードが結晶化ゾーンに配置される。溶解ゾーンは結晶化ゾーンの上方に位置し、溶解ゾーンと結晶化ゾーンの間にマスの移動が起こる。

【0070】

溶解ゾーンと結晶化ゾーンの温度差は1~150、好ましくは10~100であって、結晶化ゾーンにおいてはその温度は350より低くなく、好ましくは400より低くなく、最も好ましくは500と550の間である。

【0071】

GaNはアルカリ金属又はNaNH<sub>2</sub>又はKNH<sub>2</sub>のようなそれらの化合物を含む条件下では超臨界NH<sub>3</sub>において良好な溶解度を示す。本件発明者らの実験によると、溶解度は圧力の増加関数で、温度の減少関数であることが示される。この決定された関係を基礎に、超臨界アンモニア含有溶液からの結晶化により所望のガリウム含有窒化物を製造することができる。

【0072】

フィードストックは反応器の上方ゾーンに配置される。このゾーンは反応器の下方ゾーンとは異なった温度に維持され、そこには少なくとも一つのシードが配置される。

【0073】

特に、反応環境におけるGaNの溶解度が負の温度係数であることは、温度勾配を生む結果、低い温度の反応器上方ゾーンからの窒化ガリウムの化学輸送をこの系内で実行することができ、反応器上方ゾーンはフィードストックとして作用する結晶窒化ガリウムの溶解ゾーンであって、反応器の下方ゾーンはより高い温度を有し、結晶化ゾーンとなる。

【0074】

超臨界アンモニア溶液からのガリウム含有窒化物の結晶化は例えば、WO2002/101120で公開される装置において実施される。その中の装置の規模の結果として構造の詳細が異なるオートクレーブを使用することができる。

【0075】

この装置の特徴は、超臨界溶媒を形成するオートクレーブを有し、対流を決定する内部設備を備える。このオートクレーブは内部に加熱装置及び/又は冷却装置を備える一組の炉が装着されている。

【0076】

炉セットはオートクレーブの結晶化ゾーンに対応する高温ゾーンを有し、加熱装置及び/又は冷却装置を備える。内部設備は1又は複数の水平バッフルを備え、中心及び/又は周辺開口を有し、結晶化ゾーンと溶解ゾーンとを区分している。オートクレーブではフィードストックは溶解ゾーンに位置し、少なくとも一つのシードが結晶化ゾーンに位置し

10

20

30

40

50

溶解ゾーンと結晶化ゾーンの超臨界溶液の流れは内部設備によって決定される。溶解ゾーンは水平パツフルの上方に位置し、結晶化ゾーンは水平パツフルの下方に位置している。

【 0 0 7 7 】

ガリウム含有窒化物は利用できる方法を使用して得ることができ、単結晶のC軸に対し垂直をなすウエファの形態で、 $10^8 / \text{cm}^2$ を超えない表面欠陥密度を有し、バルク単結晶のシードとして使用される。

【 0 0 7 8 】

通常、バルクガリウム含有窒化物単結晶を製造する時には、H V P Eを使用して得られたガリウム含有窒化物のウエファがシードとして使用される。これは好ましいことである。なぜなら、この方法は比較的大きな表面を有するウエファの形態でG a N単結晶が得られる。このようなシードを使用することによって非常に低い欠陥密度とかなりの厚みを有するバルク窒化ガリウム単結晶を得ることができる。このような材料は半導体層のエピタキシャル堆積のための基板として完全である。

【 0 0 7 9 】

更に、シードとして少なくとも非極性の表面を有するウエファの形態でガリウム含有窒化物単結晶を使用するのが好ましく、単結晶のc軸に垂直な方向の成長がシード上で行われる。

【 0 0 8 0 】

バルク単結晶ガリウム含有窒化物を製造するためのシードの適当な寸法及び形状はシードを予備的に加工し、c軸に対し平行な方向とガリウム含有窒化物の結晶格子のc軸に垂直な方向の交互の成長から達成することが出来る。所望の方向の交互の結晶成長は例えば、c軸に対し平行な方向と垂直な方向に超臨界アンモニア含有溶液から交互に成長させ、交互に所望の方向に成長面を暴露し、他方同時に次の段階で垂直方向の成長を制限することにより達成することが出来る。所望の方向のガリウム含有窒化物の成長を制限する手段の具体例はW O 2 0 0 3 / 0 3 5 9 4 5に開示されている。

【 0 0 8 1 】

W O 2 0 0 4 / 0 5 3 2 0 6及びW O 2 0 0 4 / 0 5 3 2 0 8に開示された超臨界アンモニア含有溶液からの結晶化の典型的な実施例では、シード上の成長は本質的にシードの成長方向と一致する方向に起こる。しかしながら、ポーランド特許出願P - 3 6 8 7 8 1に開示の好ましい変形例では、バルクガリウム含有窒化物単結晶がシードの成長方向に垂直な方向の成長により製造されるのが好ましい。さらに、上記P - 3 6 8 7 8 1に教示するところによれば、シードの成長方向に平行な方向のシード上の成長と垂直な方向のシード上の成長を組み合わせることにより可能である。好ましくは、バルク単結晶ガリウム含有窒化物は選択された方向での単結晶の制御された成長によって製造することができ、超臨界アンモニア含有溶液中で少なくとも単結晶のc軸に垂直な方向の成長段階と単結晶のc軸に平行な方向の成長段階を含み、これらの段階でフィードストックとシードとを使用し、可能ならc軸に垂直な方向の成長段階と単結晶のc軸に平行な方向の成長段階を所望の寸法の単結晶がその軸の少なくとも1つに沿って得られるまで繰り返す。

【 0 0 8 2 】

このようにして得られる単結晶の試験結果によると、このような場合、単結晶ガリウム含有窒化物の非常に良好な結晶品質を得ることができる。このようにして得られたウエファは結晶格子の曲率半径は非常に大きく、 $15\text{m}$ を超え、好ましくは $30\text{m}$ 以上で、最も好ましくは $70\text{m}$ を超え、他方シードの成長方向(c軸に平行)と同じ方向に成長する単結晶の結晶格子の曲率半径は典型的には $2 - 15\text{m}$ である。同時に、X線ロッキングカーブの半値幅(F W H M)は $40\text{arcsec}$ 以下が好ましく、さらにc軸に垂直な方向のシード上の成長はバルク単結晶を得ることを可能とし、続いてそこから窒化物結晶格子に対して所望の方向の、かつ所望の極性(例えば、極性C面に一致した表面またはガリウム含有窒化物の結晶格子の非極性A又はM面に一致した表面)のウエファを切り出すことが可能である。このようなウエファは極性又は非極性エピタキシ用基板を作るために使用される。

10

20

30

40

50

## 【0083】

ガリウム含有窒化物又はその前駆物質はフィードストックとして使用される。GaN結晶化プロセスにおけるフィードストックとして窒化ガリウム結晶の適用は、徐々に溶液に変換される容易に溶解する形態でプロセスを実行するために必要なガリウム品質を保証することができるため、好ましい。

## 【0084】

アルカリ金属、それらの化合物、特に窒素と水素を含有するもの及びそれらの混合物はミネライザーとして使用することができる。アルカリ金属はLi, Na, K, Rb, 及びCsから選択することができ、それらの化合物はハイドライド(水素化物)、アミド類、イミド類、アミド-イミド類、窒化物、アジド類から選択することができる。

10

## 【0085】

アルカリ金属イオンを添加された超臨界アンモニア含有溶液の環境はバルク窒化ガリウム単結晶を製造するために使用され、他の金属イオン及び意識的に導入される他の元素の溶解形態を製造される単結晶窒化ガリウムの性質を修正するために含むことができる。しかしながら、この環境は初期物質から導入され、またプロセス中に装置の元素からこの環境に解放される任意の不純物を含む。この任意の不純物は非常に高純度の試薬を使用したり、プロセスの目的のために追加される精製によって制限することが可能である。装置からの不純物は、当業者により適用される原理に従って、構造材料の選択により制御することができる。

## 【0086】

20

以下の実施例1は超臨界アンモニア含有溶液からの結晶化によりガリウム含有窒化物結晶の成長制御のプロセスを示し、温度とプロセス時間との関係を示す第3図のグラフにより例示される。

## 【0087】

第3図によれば、超臨界アンモニア含有溶液からの結晶化段階では上方ゾーンはオートクレーブの溶解ゾーンであり、結晶化ゾーンの温度より低温に維持され、結晶化ゾーンは結晶化の全段階を通じて安定なレベルに基本的に維持される。

## 【0088】

このような状態下では、上記ゾーン間の温度差と温度勾配を作った結果、フィードストックは溶解ゾーンで溶解され、そして対流の結果、ゾーン間に化学輸送が引き起こされ、結晶化ゾーンではGaNに対する超臨界アンモニア含有溶液の過飽和状態を達成することにより、シードへのGaNの選択的結晶化が行われる。

30

## 【0089】

超臨界アンモニア含有溶液からの成長の間、ゾーン間の温度差はかなり変化させることができ、数又は数ダースが好ましい。また、ゾーン間の温度差はプロセス中も変化させることができる。このように、成長速度および製造されるバルク単結晶窒化ガリウムの品質を制御することができる。

## 【0090】

上記方法を使用して得られるバルク単結晶ガリウム含有窒化物はドナー、アクセプタ、及び/又は磁性タイプのドーパントを $10^{17}/\text{cm}^3$ から $10^{21}/\text{cm}^3$ の濃度においてドーピングすることができる。ドーピングにより得られるガリウム含有窒化物をn型、p型又は補償(半絶縁性)した材料にすることができ、後者の材料は窒化物HEMTのための好ましいホモ基板である。

40

## 【0091】

ドーピングは適当なドーパントを単結晶の成長環境に導入することにより実行される。第13族元素窒化物の場合、特に窒化ガリウムはアクセプタタイプのドーパントとしてマグネシウム、亜鉛、ドナータイプのドーパントとしてシリコン、磁性タイプのドーパントとしてマンガンを含む。列挙した元素は初期材料とともに純粋(元素)形態又は化合物としてプロセス環境に導入することができる。これらは、プロセス環境での化合物の存在が超臨界アンモニア含有溶液の機能及びアンモノ塩基性性質を阻害しない条件で、実際には

50

上記元素の化合物であることができる。

【 0 0 9 2 】

ドーピングは、アクセプタタイプのドーパント、例えば亜鉛、又はマグネシウムをプロセス環境に導入する場合、技術的な障害に遭遇する。WO 2 0 0 4 / 0 5 3 2 0 6 及び WO 2 0 0 4 / 0 5 3 2 0 8 の開示に従うとプロセス環境での上記元素の損害は窒化物結晶の成長速度を劇的に落下させ、所望サイズ<sup>1</sup>の単結晶が得られなくなる。予想できないことであるが、これらの障害は結晶化パラメータの最適化、例えば圧力及び温度分布、適当な組成で亜鉛及びマグネシウムとガリウムとの合金の形態でフィードストックを形成することによって克服することができた。好ましくは、亜鉛又はマグネシウムのガリウムに対する合金中のモル比率は約 5 0 0 p p m に等しいものであった。

10

【 0 0 9 3 】

特に、亜鉛又はマグネシウムの約 5 0 0 p p m ドーピングにより約  $10^6$  cm の抵抗率の補償された（半絶縁性）のガリウム含有窒化物を得ることができ、これは窒化物 H E M T のための基板を作るのに最適である。実施例 1 及び 2 は結晶成長のプロセス、ドーピング、基板の製造について示す。

【 0 0 9 4 】

ガリウム含有窒化物単結晶を例えばワイアソーによる切断により所望の寸法および窒化物結晶格子に対する所望の方向性を有するウェファを製造することができる。特にウェファの機械的研磨及び化学的機械的平面化（CMP）を含む典型的な加工方法により、エピタキシのための非導電性基板が得られ、これは H E M T タイプの構造を後に製造するものである。

20

【 0 0 9 5 】

本発明によれば、H E M T 構造はこのようにして得られた基板上に M O C V D、H V P E 又は M B E のようなエピタキシャル法により製造することができる。このようにして得られた構造は層の結晶品質が高く、基板ミスマッチによる問題、寄生伝導などがないことを特徴とする。特に、実施例 3 - 6 は M O C V D 法により本発明にかかる H E M T トランジスタを製造している。これらのトランジスタは例外的に好適な性能パラメータを有する（例えば、W - C D M A（約 2 G H z）における平均出力は 5 0 W で、6 0 V でゲイン 2 5 d B）。

【 0 0 9 6 】

H E M T 構造はエピタキシャル法により製造された層からなる場合、これらの層の成長の適当な方向は重要である。好ましくは、基板は、基板の成長方向（基板中の欠陥の伝搬の主たる方向）が基板のエピタキシャル面に平行であるように、バルク単結晶から切り出される。この場合、基板のエピタキシャル層の成長方向が基板の成長方向に垂直である。結果として、基板中に存在する欠陥はエピタキシャル層に伝搬しない。そのため、本発明の重要な要素は H E M T トランジスタの製造方法であり、少なくともバッファ層 3 はエピタキシャル法により製造され、エピタキシャルプロセスにおけるその層の成長方向は基板 1 1 の成長方向に本質的に垂直である。

30

【 0 0 9 7 】

本発明にかかる H E M T は例外的な好ましい操作パラメータ及び性能を有するので、経済的に非常に競争力がある。エピタキシャル法（利用可能で工業的にマスケールで適用される）がその製造に使用されるので、適当なホモ基板が使用されると、この種のトランジスタの製造コストはダウンさせることができる。

40

【 0 0 9 8 】

本発明を以下の実施例に基づく、さらに説明するが、実施例は単に例示であり、請求の範囲で定義される、本発明の範囲を制限するものと解釈すべきでない。

【 0 0 9 9 】

実施例 1：補償された単結晶窒化ガリウムから H E M T のための絶縁性ホモ基板の製造  
高圧 6 0 0 c m<sup>3</sup> のオートクレーブ内の、溶解ゾーンに 6 N 金属ガリウム 1 0 5 g（約 1 . 5 モル）のフィードストックを配置し、亜鉛 0 . 0 5 g 又はマグネシウム 0 . 0 2 g

50

を加える。次に、4 N金属ナトリウム28 g (1220ミリモル)をオートクレーブに導入する。HVPE法又は超臨界アンモニア含有溶液からの結晶化により得られる単結晶窒化ガリウムからのウェファで、単結晶のc軸に垂直な方向の一对の表面を有し、直径25 mm (1インチ)、厚み約500 μmの9枚をそれぞれシードとして使用する。このシードをオートクレーブの結晶ゾーンに配置する。

【0100】

次に、オートクレーブをアンモニア240 g (5 N)で満たし、閉鎖して炉内に配置する。

【0101】

溶解ゾーンはおよそ0.5 /分で450 °Cまで加熱される。この時間の間、結晶化ゾーンは加熱されない。仮定された温度が450 °Cに溶解ゾーン内が到達すると(第3図に示すようにプロセスの開始から約15時間後)、結晶化ゾーンの温度はおよそ170 °Cに達する。このような温度分布をオートクレーブで4日間保持する(第3図)。この間に、ガリウムの溶液への移行および残りのガリウムの多結晶GaNへの反応が起こる。次に、結晶化ゾーンの温度がおよそ0.1 /分で550 °Cまで上昇させる。溶解ゾーンの温度は変化しない。オートクレーブ内の圧力はおよそ410 MPaである。このような温度分布の結果、ゾーン間に対流が上方の溶解ゾーンから下方の結晶化ゾーンへの化学輸送が起こり、結晶化ゾーンでシード上に堆積する。得られる温度分布(溶解ゾーンが450 °C、結晶化ゾーンが550 °C)は次の56日間(第3図のプロセス終了まで)維持される。このプロセスの結果として溶解ゾーンではフィードストック(多結晶GaN)の部分溶解と各シードの両面に単結晶窒化ガリウムの成長が起こり、およそ3.5 mmの全体厚みの単結晶層をなす(各シードにおいて単結晶のc軸に沿って測定する)。得られた窒化ガリウム単結晶はX線ロッキングカーブの半値幅は(0002)面からおよそ20 arcsecに等しく(CuK<sub>α</sub>1ライン)、結晶格子の曲率半径は50 mであるのを特徴としている。これら結晶のC面(N終端側)における顕微鏡試験はエッチピット密度(EPD)法により測定すると $2 \times 10^2 / \text{cm}^2$ で、電気的特性は得られる材料が補償されており(半絶縁性)、およそ $10^6 \text{ cm}$ を示す。

【0102】

得られる結晶をワイヤソウで切断しウェファを得る。ウェファはおよそ25 mm (1インチ)の直径、およそ300 μmの厚みを有し、結晶格子c軸に垂直な一对の表面(極性)を有する。ガリウム含有窒化物単結晶の成長プロセスの他の好ましい具体例では得られた結晶は結晶格子のa軸、m軸に垂直な一对の表面(非極性)を有するウェファに切断される。このウェファは典型的な加工に付される。この加工は特に機械および化学機械平坦化(CMP)からなり、六角1インチの非導電性エピタキシ用基板がえられ、その上にHEMT構造が形成される。

【0103】

実施例2: 補償された単結晶窒化ガリウムからHEMT用絶縁性ホモ基板の製造

WO02/10112の開示により、 $1350 \text{ cm}^3$ の高圧オートクレーブにガリウム含有フィードストック、シード、ミネライザーおよびアンモニアを充填する。

【0104】

ウェファの形態の大きな三角形に近い形状を有し、約85 mm長で30度に等しいベースにおける角度を備え、シードとして使用される。窒化ガリウム結晶格子のC結晶面に一致するシードの表面を有し、かかるシードは比較的小さいGaN結晶を超臨界アンモニア含有溶液中で合わせるにより得られる。その方法はポーランド出願P-371405に開示されている方法による。シードはシード上で自由に成長できるようにオートクレーブの結晶化ゾーンに配置される。

【0105】

金属ナトリウムはミネライザーとして使用する。フィードストックは溶解ゾーンに配置し、シードは結晶化ゾーンに載置する。シード上の結晶化プロセスは結晶化ゾーンT2 = 550 °C、溶解ゾーンT1 = 450 °Cで実施され、このオートクレーブ内の温度分布は7

10

20

30

40

50



6日維持した(第4図)。このようなコンデションではオートクレーブ内の圧力は約410MPaであった。

#### 【0106】

このプロセスの結果としてフィードストック(多結晶GaN)の部分溶解が溶解ゾーンにおいて起こる。結晶化ゾーンではシード上で単結晶窒化ガリウムの成長がc結晶軸に平行な方向だけでなくc結晶軸に垂直な方向に観測される。得られる結晶はひし形又は斜方形に近い形状を有する。厚みは約6mmでひし形の長対角線は約85mmで、幅(長対角線に垂直な方向で測定)は約30mmである。2つの円形ウェファ状結晶は108/cm<sup>2</sup>がなく、各結晶から切り出した。得られた窒化ガリウム単結晶はX線ロッキングカーブの半値幅は(0002)面(CuK<sub>α</sub>ライン)からおよそ20arcsecに等しく、結晶格子の曲率半径は38mであるのを特徴としている。これら結晶のC面(N終端側)における顕微鏡試験はエッチピット密度(EPD)法により測定すると $2 \times 10^2 / \text{cm}^2$ で、電気的特性に関しては実施例1で与えられたと同様であった。

10

#### 【0107】

このようにして得られる結晶を結晶格子のc軸に垂直な一対の表面を有するウェファにスライスする(極性を有する)。このウェファは典型的な加工に付される。この加工は特に機械および化学機械平坦化(CMP)からなり、六角1インチの非導電性エピタキシ用基板が得られる。この場合、得られるシードの成長方向は結晶格子のc軸に本質的に垂直であり、その上にHEMT構造が形成される。

20

#### 【0108】

実施例3:実施例1で得られるホモ基板上に製造される本発明にかかるHEMTトランジスタ

第2図は本発明に係るHEMTトランジスタの概要断面図で、第2図によれば、窒化ガリウム基板11を用いるが、実施例1に記載のプロセスで得られ、この上にアンドープの窒化ガリウムからなるバッファ層3がMOCVD法を用いて厚さ0.5μmに形成され、ついでAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Nからなり、Siをおよそ500ppmドープされた層5が10nmの厚みで形成される。次にNi-Ti-Auの電気コンタクトでソース7、ゲート8およびドレイン9を製造する。選択的であるが、コンタクトを形成する前に層5の上にコンタクト層を形成し。このようにして得られたHEMTトランジスタは例外的な好ましい操作パラメータ(例えば、W-CDMA(約2GHz)における平均出力は50Wで、60Vでゲイン25dB)を特徴としている。

30

#### 【0109】

実施例4:実施例1で得られるホモ基板上に製造される本発明にかかるHEMTトランジスタ

Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>Nからなり、Siをおよそ500ppmドープされた層5が10nmの厚みで形成されること以外は実施例3と同様に行う。これにより、よりtが会平均出力パワー、例えば、W-CDMA(約2GHz)における平均出力は55Wが得られる。他のパラメータは実施例3と同様である。

#### 【0110】

実施例5:実施例2で得られるホモ基板上に製造される本発明にかかるHEMTトランジスタ

実施例2で得られる基板を使用する以外は実施例3と同様に行う。その結果、MOCVDによる層3及び5の成長(実施例3と同一の組成およびパラメータ)は基板の成長方向とは本質的に垂直な方向に行う。これは、本発明の要素のひとつである。このようにして得られるHEMT装置はより好ましい操作パラメータ(例えば、W-CDMA(約2GHz)における平均出力は60Wで、60Vでゲイン35dB)を特徴としている。

40

#### 【0111】

実施例6:実施例1で得られるホモ基板上に製造される本発明にかかるHEMTトランジスタ

50

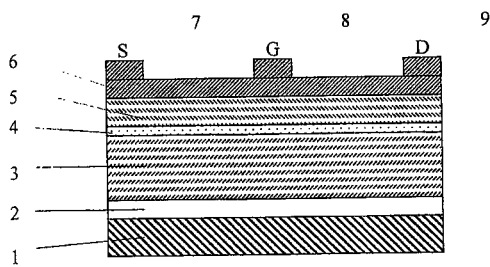
T型ゲートを形成する以外は実施例3と同様に行う。これによりさらにゲート抵抗ノイズを減少させることができる。このようにして得られるHEMT装置は実施例3より好ましい操作パラメータ(例えば、W-CDMA(約2GHz)における平均出力は52Wで、63Vでゲイン28dB)を特徴としている。

【符号の説明】

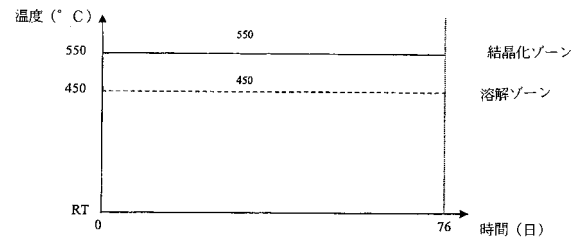
【0112】

- 3           バッファ層
- 11         窒化ガリウム基板

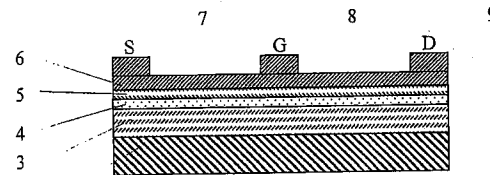
【図1】



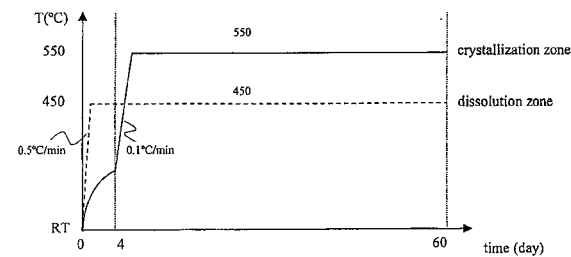
【図4】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 P-372746

(32)優先日 平成17年2月11日(2005.2.11)

(33)優先権主張国 ポーランド(PL)

(72)発明者 ガルチニスキ イエジ

ポーランド05 - 092ウオミャンキ、ウーリツァ・パチニスキェゴ20 / 7番

(72)発明者 シェシュプトフスキ レシェック ペ

アメリカ合衆国07083 - 7944 ニュージャージー州ユニオン、ハンティングトン・ロード304番

(72)発明者 カンバラ ヤスオ

ポーランド00 - 377ワルシャワ、チェルヴォネゴ・クシジャ2 / 31番 アンモノ・スプウカ・ジ・オグラニチョノン・オドボヴィエドニアウノシツィオン内

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 国際公開第2004 / 003261 (WO, A1)

特開2003 - 282862 (JP, A)

特開2001 - 160656 (JP, A)

特表2006 - 513122 (JP, A)

特開2004 - 022773 (JP, A)

特開2003 - 040699 (JP, A)

特開2003 - 110197 (JP, A)

特開2003 - 124128 (JP, A)

特開2003 - 045855 (JP, A)

国際公開第03 / 035945 (WO, A1)

特開2004 - 002152 (JP, A)

特開2003 - 277182 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 29 / 38

C30B 7 / 10

H01L 21 / 20