

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3931777号  
(P3931777)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月23日(2007.3.23)

(51) Int. Cl.		F I		
HO 1 L	21/3063	(2006.01)	HO 1 L	21/306 L
HO 1 L	33/00	(2006.01)	HO 1 L	33/00 C
HO 1 S	5/02	(2006.01)	HO 1 S	5/02

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-277024 (P2002-277024)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成14年9月24日(2002.9.24)		松下電器産業株式会社
(62) 分割の表示	特願平7-11731の分割		大阪府門真市大字門真1006番地
原出願日	平成7年1月27日(1995.1.27)	(74) 代理人	100097445
(65) 公開番号	特開2003-179027 (P2003-179027A)		弁理士 岩橋 文雄
(43) 公開日	平成15年6月27日(2003.6.27)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成14年10月23日(2002.10.23)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(72) 発明者	石橋 明彦
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	萬濃 正也
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物系化合物半導体のエッチング方法及び半導体発光素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p型窒化物系化合物半導体の一部分に選択的に水素原子を拡散させる工程と、

前記化合物半導体を電解液に浸して電界をかけて、前記化合物半導体の水素原子を拡散させていない領域をエッチングする工程とを有することを特徴とする窒化物系化合物半導体のエッチング方法。

【請求項2】

水素原子を拡散させる工程が、アンモニアを含む雰囲気中で熱処理する工程であることを特徴とする請求項1に記載の窒化物系化合物半導体のエッチング方法。

【請求項3】

窒化物系化合物半導体の一部分に選択的に誘電体膜を堆積する工程のあと、

前記誘電体膜を形成していない前記化合物半導体に選択的に水素原子を拡散させることを特徴とする請求項2に記載の窒化物系化合物半導体のエッチング方法。

【請求項4】

p型窒化物系化合物半導体に水素原子を拡散させる工程と、

前記化合物半導体を電解液に浸しかつ前記化合物半導体の所定の部分に選択的に前記化合物半導体のバンドギャップ波長より大きいエネルギーの光線を照射しながら電界をかけてエッチングする工程とを有することを特徴とする窒化物系化合物半導体のエッチング方法。

【請求項5】

水素原子を拡散させる工程が、アンモニアを含む雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項4に記載の窒化物系化合物半導体のエッチング方法。

【請求項6】

窒化物系化合物半導体からなる多層膜の断面に水素原子を拡散させる工程と、

前記多層膜を電解液に浸しかつ前記多層膜の断面に前記化合物半導体のバンドギャップ波長より大きいエネルギーの光線を照射しながら電界をかけて、前記化合物半導体をエッチングする工程とを有することを特徴とする窒化物系化合物半導体のエッチング方法。

【請求項7】

水素原子を拡散させる工程が、アンモニアを含む雰囲気中で熱処理する工程であることを特徴とする請求項6に記載の窒化物系化合物半導体のエッチング方法。

10

【請求項8】

基板上に、n型AlGaInN層を成長する工程と、

前記n型AlGaInN層の上に、p型AlGaInN層を成長する工程と、

前記p型AlGaInN層の一部分に選択的に水素原子を拡散させる工程と、

前記p型、n型AlGaInN層を電解液に浸して電界をかけ、前記p型AlGaInN層の水素原子を拡散させていない領域をエッチングする工程と、

前記n型AlGaInN層をエッチングする工程と、

前記p型AlGaInN層に拡散した水素原子を離脱させる工程と、

を有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【請求項9】

n型AlGaInN層をエッチングする工程が、

前記AlGaInN層のバンドギャップ波長より大きいエネルギーの光線を照射して行うことを特徴とする請求項8に記載の半導体発光素子の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は青色から紫外域における発光ダイオードまたは同波長域におけるレーザダイオードのデバイス製造方法、特に発光デバイスに用いられる窒化ガリウム系半導体のエッチング方法に関わる。

【0002】

【従来の技術】

青色発光素子はフルカラーディスプレイや高密度記録可能な光ディスク用光源として期待されており、ZnSe等のII-VI族化合物半導体やSiC、GaN等のIII-V化合物半導体を用いて盛んに研究されている。特に最近AlGaN、GaNを用いて青色の発光ダイオードが実現されており、窒化物系化合物半導体を用いた発光素子は注目されている。窒化物系化合物半導体を用いたデバイスの作製方法を説明する。

30

【0003】

まず図6に示すようにまずサファイア基板1上に有機金属気相成長(MOVPE)法等により、GaN2バッファ層、n-GaN3、n-AlGaInN4、GaN5、p-AlGaInN6、p-GaN7を順次堆積した後、ドライエッチングを用いてn-AlGaInN4、GaN5、p-AlGaInN6、p-GaN7の一部分をエッチング除去して、n-GaN3の一部分をむき出しにして陰電極を形成する。このように窒化物系化合物半導体は適当なエッチング液が無く、デバイスの微細構造を作製する上においてはドライエッチングを用いて加工している。

40

【0004】

また、サファイア基板は結晶構造が菱面体構造で、通常(0001)面が入手しやすく用いられている。この基板上に窒化物系化合物半導体を成長した場合デバイス構造に対して垂直な方向ではへきかい性がなく、例えばこれを用いて半導体レーザを作製する場合、前出のドライエッチングまたは基板裏面に機械的にスクライブをいれて割るしかなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

50

ところが、従来のようなドライエッチングによる製造方法ではエッチング時に結晶にダメージが入ってしまいデバイスの信頼性に問題がある。特に電流狭窄を行うような微細構造を作製する場合、活性層近傍でエッチングを制御する必要がある場合等は結晶のダメージはデバイスにとって致命的となる。

【0006】

また、ドライエッチングまたは基板裏面に機械的にスクライブをいれてウエハを割ると図6に示すようにデバイス発光共振器端面に傷が入ってしまうためレーザ共振器端面を作製することは極めて困難であった。

【0007】

この発明の目的はこのような課題を解決し、ウエハ内において選択的にかつ結晶にダメージを与えることなく半導体レーザ共振器端面にも使い得る面を出すエッチング方法を提供することである。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

基板上の窒化物系化合物半導体の表面の一部分にマスクを選択的に堆積する工程、  
基板を水素化物雰囲気下において熱処理することにより、マスクに重ならない窒化物系化合物半導体の部分のみを高抵抗化する工程、

マスクを除去する工程、

基板を電解液に浸して電界を加えることにより、高抵抗化されなかった部分の窒化物系化合物半導体をエッチングする工程、

20

を有する、窒化物系化合物半導体のエッチング方法である。

上記課題を解決するための他の手段としては、

基板上の窒化物系化合物半導体の表面の一部分にマスクを選択的に堆積する工程、

基板に水素プラズマを照射することにより、マスクに重ならない窒化物系化合物半導体の部分のみを高抵抗化する工程、

マスクを除去する工程、

基板を電解液に浸して電界を加えることにより、高抵抗化されなかった部分の窒化物系化合物半導体をエッチングする工程、

を有する、窒化物系化合物半導体のエッチング方法である。

【0012】

30

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0013】

(実施例1)

図1(a)に示すようにまずサファイア基板1上にGaNバッファ層2、n-GaN層3、n-AlGaInNクラッド層4、GaN活性層5、p-AlGaInNクラッド層6、p-GaN層7を順次堆積し、SiO<sub>2</sub>マスク8をp-GaN層7上に選択的に堆積する。結晶成長は有機金属気相成長法(MOVPE)法で行う。すなわち、まず気相成長させるに先立ち、サファイア基板1を反応炉内のサセプター上に設置し、真空排気した後、100Torrの水素雰囲気において1100で10分間加熱し、基板のクリーニングを行う。

40

【0014】

次に、600まで冷却し、TMG(トリメチルガリウム)を60μモル/分、NH<sub>3</sub>(アンモニア)を1.3L/分、キャリア水素を2.5L/分流通してGaNバッファ層2を50nm成長させる。

【0015】

次にTMGの供給のみを停止し温度を1030まで上昇させた後、TMGを60μモル/分、SiH<sub>4</sub>(シラン)を1μモル/分供給してn-GaN層3を堆積する。

【0016】

次にTMGの供給を停止し、800まで下げた後NH<sub>3</sub>の流量を10L/分にあげる。さらにTMA(トリメチルアルミニウム)を50μモル/分、TMGを60μモル/分、TMI(トリメチルインジウム)を500μモル/分、SiH<sub>4</sub>を1μモル/分加えて供給しn-AlGaInNクラッド層4を堆

50

積した後、TMG、TMA、TMIの供給を停止し1030 まで温度を上げNH<sub>3</sub>の流量を1.3L/分に  
する。

【0017】

次にTMGを60 $\mu$ モル/分供給してGaN活性層5を堆積した後、再び温度を800 まで下げた  
後NH<sub>3</sub>の流量を10L/分にあげ、TMAを50 $\mu$ モル/分、TMGを60 $\mu$ モル/分、TMIを500 $\mu$ モル  
/分、Cp<sub>2</sub>Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)をを1 $\mu$ モル/分加えて供給しp-AlGa  
InNクラッド層6を堆積する。

【0018】

最後にTMG、TMA、TMIの供給を停止し1030 まで温度を上げNH<sub>3</sub>の流量を1.3L/分にし、TM  
Gを60 $\mu$ モル/分、Cp<sub>2</sub>Mgをを1 $\mu$ モル/分供給してp-GaN層7を堆積する。

10

【0019】

成長後の冷却時においては600 以上でNH<sub>3</sub>の供給を停止し、H<sub>2</sub>のみの雰囲気  
で室温まで冷却する。すなわちこの冷却過程でp-AlGaInNクラッド層6、p-GaN層7への水素原子の侵入  
を阻止する。ここで、600 の温度でNH<sub>3</sub>の供給を停止したのは、p型ドーパントで  
あるMgとともに結晶中に入っている水素を結晶から追い出したいがためであり、この6  
00 以上の温度では、Mgと水素との結合を切ることができるので、この温度でガス  
の供給を停止した。

【0020】

次にホトリソグラフィを用いてSiO<sub>2</sub>マスク8を選択的に堆積した後、NH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>混合雰  
囲気で600、10分間熱処理する。NH<sub>3</sub>流量は2L/分である。冷却過程においては室温までNH  
3を供給する。この過程でSiO<sub>2</sub>マスク8以外の領域ではNH<sub>3</sub>が分解し水素原子が生成されて  
結晶中(図1(b)H領域)に侵入するのに対し、SiO<sub>2</sub>マスク8上ではNH<sub>3</sub>の分解が抑制  
されるので水素原子の侵入はない。よってH領域のみが高抵抗化される。H領域の水素化  
は水素化物雰囲気における熱処理以外にも、水素プラズマをSiO<sub>2</sub>等の誘電体膜をマスクと  
して照射しても良い。

20

【0021】

次にフッ酸でSiO<sub>2</sub>マスク8を除去した後、図2に示すようにウエハを塩酸等の電解液11  
に浸す。ウエハのp-GaN7には陽電極9を電解液11には陰電極をそれぞれ設置する。こ  
の状態では電界を加えると図2に示すようにp型伝導領域にはホールが供給されてGa<sup>+</sup>、N<sup>+</sup>  
等のイオンが生成されて電気分解が起こる。すなわち、図1(c)のようにp-AlGaInNク  
ラッド層6、p-GaN層7のH領域以外が選択的にエッチング除去される。

30

【0022】

さらに図1(d)のようにXeランプ等のGaNのバンドギャップ(3.4eV)よりも大  
きい波長を含む光線をレンズで絞りH領域下部のn-GaN活性層5、n-AlGaInNクラッド層に  
照射しながら電解をかけると光励起によって生成されたホールの供給のため電気分解が起  
こりn-GaNが表出する。したがってこれにデバイスの陰電極を設置すれば発光デバイスが  
作製できる。

【0023】

最後にウエハを500 以上のH<sub>2</sub>雰囲気中で30分間熱処理し、ウエハから水素原子を完全  
に離脱させる。熱処理雰囲気はH<sub>2</sub>以外のN<sub>2</sub>やAr等水素化物ガス以外であればいずれでも良  
い。GaN結晶の伝導型及びXeランプ光の照射強度に対する電気分解のエッチングレート  
の依存性を図3に示す。p型GaNでは光線を未照射でもレートがかなり速いのにに対し、n  
型、あるいは高抵抗GaNでは光線を未照射ではほとんどエッチングされない。

40

【0024】

またいずれの伝導型においても光線の照射強度が強くなるに従いエッチングレートが増加  
する。このことは電気分解による選択エッチングが電気伝導によって極めて制御性良くで  
きることを示している。このようにして電気分解によるウェットエッチングを行えば活性  
層端面にダメージを与えることもなく選択的に広範囲にわたって制御性良く微細加工が可  
能となる。

【0025】

50

なお、本実施例で照射する光は、照射する材料よりもバンドギャップ波長の大きいエネルギーの波長であればよい。Xeランプ以外には、ヘリウムカドミウムレーザ、窒素レーザであってもよい。波長はともに約330nmである。

【0026】

また、本実施例では、p型AlGaInN系の材料に水素を導入して、高抵抗化しているが、同様にn型AlGaInN系の材料に水素を導入して、高抵抗化することもできるので、この実施例で説明した方法は、n型の窒化物化合物半導体にも応用が可能である。その場合に、水素を導入する方法、電気分解によりエッチングする方法も図2に示した方法、つまりこの実施例をそのまま応用できるのである。

【0027】

また基板にはサファイアを用いたが、SiCを用いることもできる。この場合、基板の上に成長するAlGaInN層に近い格子定数にすることができるし、さらにSiCにはドーピングが可能で、p型、n型基板として用いることもできる。

【0028】

(実施例2)

次にp型伝導の窒化物系化合物半導体層において電流狭窄等の目的のため選択的に微細加工する方法について述べる。

【0029】

図4(a)に示すようにまずサファイア基板1上にGaNバッファ層2、n-GaN層3、n-AlGaInNクラッド層4、GaN活性層5、p-AlGaInNクラッド層6、p-GaN層7を順次堆積する。結晶成長は実施例1で述べた有機金属気層成長法(MOVPE)法で行う。次にNH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>混合雰囲気600、10分間熱処理する。NH<sub>3</sub>流量は2L/分である。冷却過程においては室温までNH<sub>3</sub>を供給する。この過程でウエハ上においてNH<sub>3</sub>が分解し水素原子が生成されてp-AlGaInNクラッド層6、p-GaN層7のp型伝導の結晶中に一様に侵入し、水素パッシベーションのために高抵抗化される。

【0030】

次にウエハを図2に示すように塩酸等の電解液11に浸す。ウエハのp-GaN7には陽電極9を電解液11には陰電極をそれぞれ設置する。

【0031】

次に、Xeランプ光を絞りパターン上に照射しながら、電界をかけ電気分解する。このとき図3に示すように光線を照射した部分だけにホールが供給されて電気分解が起こり、光照射されていない高抵抗化されたp型の窒化物系化合物半導体層は電気分解されない。ここで照射する光は、照射する材料のバンドギャップ波長より大きいエネルギーの波長であればよい。Xeランプ以外には、ヘリウムカドミウムレーザ、窒素レーザであってもよい。波長はともに330nmである。

【0032】

最後にウエハを500以上のH<sub>2</sub>雰囲気30分間熱処理し、ウエハから水素原子を完全に離脱させる。熱処理雰囲気はH<sub>2</sub>以外のN<sub>2</sub>やAr等水素化物ガス以外であればいずれでも良い。すなわち、結晶性の低下を行うことなく伝導型を制御してウエットエッチングによる微細加工技術が可能となった。

【0033】

ストライプ構造を形成したあと、埋め込みをおこなう。埋め込み層としてはGaInN100を用いた。この層以外にも、AlGaInNでもよいが、この場合は、p-AlGaInNクラッド層6よりもAl組成の小さいものであればよい。このようにすることで、図4(e)に示したような電流狭窄構造の半導体レーザができる。

【0034】

(実施例3)

次に窒化物系化合物半導体を用いた半導体レーザの出射光端面の製造方法に関する実施例について述べる。

【0035】

10

20

30

40

50

図5(a)に示すようにまずサファイア基板1上にGaNバッファ層2、n-GaN層3、n-AlGaInNクラッド層4、GaN活性層5、p-AlGaInNクラッド層6、p-GaN層7を順次堆積する。結晶成長は実施例1で述べた有機金属気相成長法(MOVPE)法で行う。

【0036】

次にNH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>混合雰囲気中で600℃、10分間熱処理する。NH<sub>3</sub>流量は2L/分である。冷却過程においては室温までNH<sub>3</sub>を供給する。この過程でウエハ上においてNH<sub>3</sub>が分解し水素原子が生成されてp-AlGaInNクラッド層6、p-GaN層7のp型伝導の結晶中に一様に侵入し、水素パッシベーションのために高抵抗化される。

【0037】

次にウエハを機械的にスクライブしてレーザ共振器長以上の幅を持ったレーザバーを作製する。この幅は好ましくはレーザ共振器長よりも0.1μm程度長いものが工程の制御性、簡便性にとって良い。

【0038】

次にウエハを図2に示すように塩酸等の電解液11に浸す。ウエハのp-GaN7には陽電極9を電解液11には陰電極をそれぞれ設置する。

【0039】

次に図5(a)に示すように共振器端面にXeランプ光を照射しながら電界をかけ電気分解を行い、図5(b)のようにエッチングする。この方法によれば共振器端面はすべての層が高抵抗であるので端面において一様に電気分解することが可能である。

【0040】

最後にウエハを500℃以上のH<sub>2</sub>雰囲気中で30分間熱処理し、ウエハから水素原子を完全に離脱させる。熱処理雰囲気はH<sub>2</sub>以外のN<sub>2</sub>やAr等水素化物ガス以外であればいずれでも良い。このようにして電気分解して作製した共振器端面の平坦性を段差測定した結果を図7に示す。図7の横軸はバッファ層2からp-GaN層7までの距離を示している。つまり横軸の0は基板1とバッファ層2との界面を示し、その界面からの位置を横軸に示している。縦軸は端面の凹凸を示しており、基板とバッファ層の界面から上に向かって端面の凹凸を走査していった結果であり、logスケールでとっている。

【0041】

この図7より、本発明は従来の基板を機械的にスクライブして端面を形成する方法と比較して格段の平坦性の改善が確認された。つまり、従来のスクライブでは凹凸の振幅が10000Åあったのに対し、本発明では、凹凸は10Å程度に収まっている。この方法により、結晶性の十分な向上が実現されれば本発明を用いて半導体レーザ共振器端面を作製することが十分に可能である。

【0042】

なお、本実施例では窒化物系の材料としてAlGaInNを用いているが、ここでAlGaInNとは、Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>z</sub>N(0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 1)のことであり、x, y, zはどの値を用いてもかまわない。またAlを含まない系ではBN(ボロナイトライド)であってもよい。

【0043】

さらにp型AlGaInNを用いて水素を拡散させた後、電気分解によりエッチングした場合について説明したが、実施例1の最後で述べたように、n型AlGaInNを用いても水素拡散後の電気分解でエッチングすることができる。

【0044】

【発明の効果】

以上述べてきたように本発明の第一の製造方法によれば従来のように結晶にダメージを与えるドライエッチングによることなく電解液を用いたウェットエッチングで電極部分を形成できるので発光デバイスの信頼性が飛躍的に向上する。

【0045】

また、第二の製造方法によれば光線を照射した部分だけを選択的にかつ結晶にダメージを与えることなく制御性良くエッチングできるのでレーザの電流狭窄など信頼性の要求され

10

20

30

40

50

る微細加工技術が可能となる。

【0046】

また、第三の製造方法によれば従来不可能とされてきた窒化物系化合物半導体レーザの共振器端面を再現性良く形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に関する工程断面図

【図2】本発明の実施例1、2、3に関する電気分解の工程図

【図3】本発明の実施例1、2、3に関する光線照射によるエッチングレートの依存性を示す図

【図4】本発明の実施例2に関する工程断面図

10

【図5】本発明の実施例3に関する工程断面図

【図6】従来のエッチングまたはスクライプによる工程後の素子断面図

【図7】本発明の実施例3による平坦性向上の効果を示す図

【符号の説明】

1 サファイア基板

2 GaNバッファ層

3 n-GaN層

4 n-AlGaInNクラッド層

5 GaN活性層

6 p-AlGaInNクラッド層

20

7 p-GaN層

8 SiO<sub>2</sub>マスク

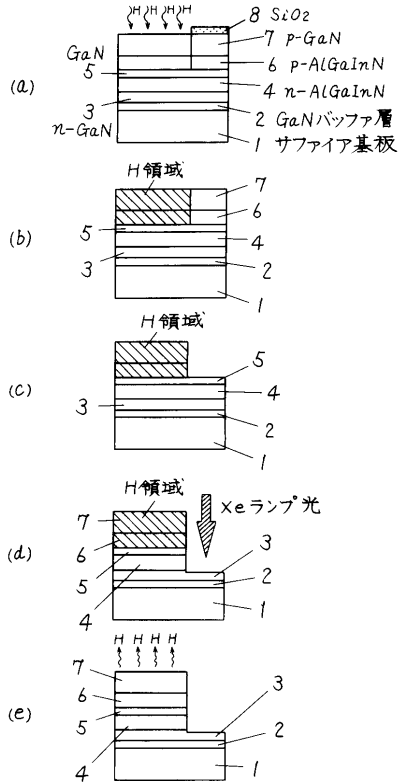
9 陽電極

10 陰電極

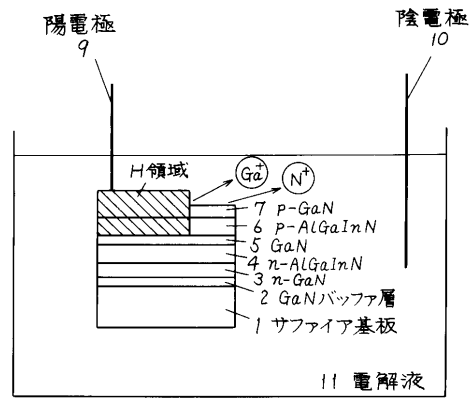
11 電解液

100 GaInN層

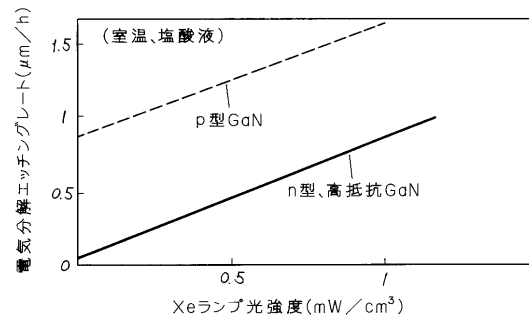
【図1】



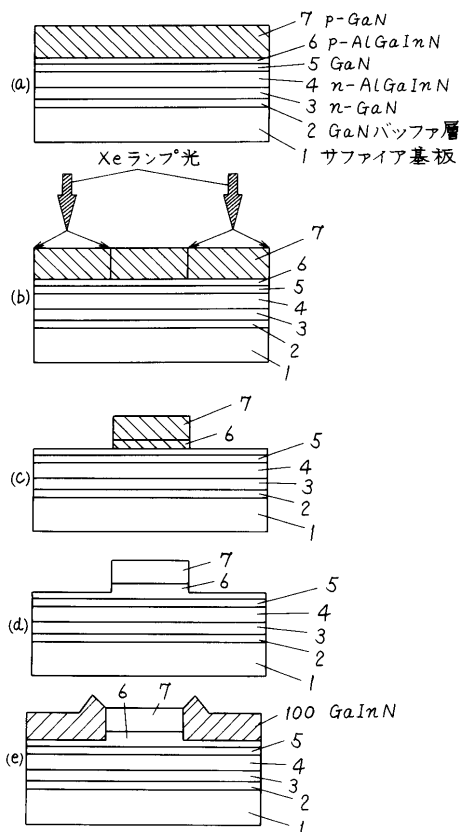
【図2】



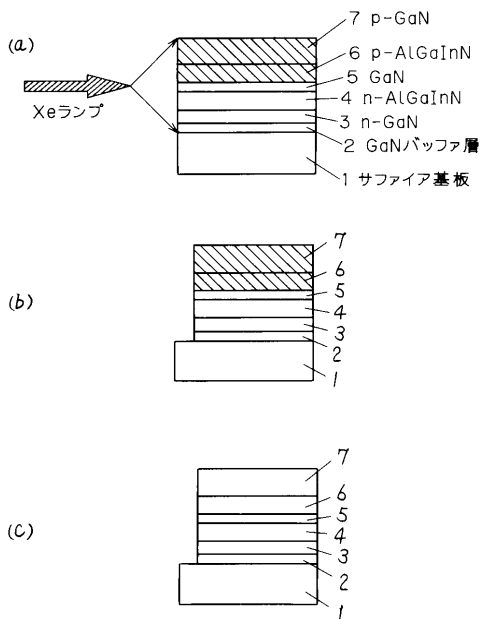
【図3】



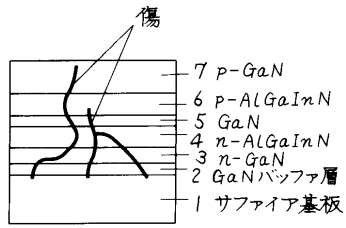
【図4】



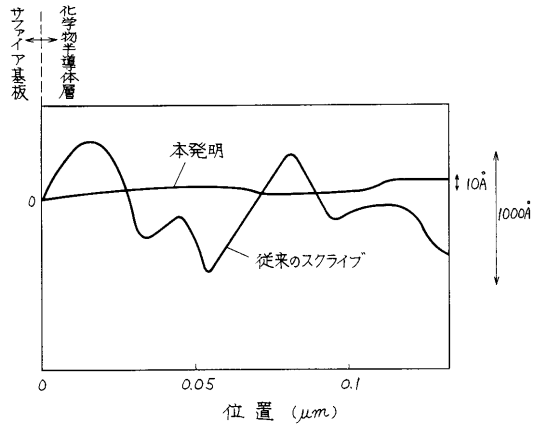
【図5】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 大仲 清司  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 福久 敏哉  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 酒井 英夫

- (56)参考文献 特開昭51-003779(JP,A)  
特開昭48-076478(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H01L 21/306,21/3063,21/308