

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4006055号
(P4006055)

(45) 発行日 平成19年11月14日(2007.11.14)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/203 (2006.01)	HO 1 L 21/203 M
C 3 O B 29/40 (2006.01)	C 3 O B 29/40 Z
HO 1 L 33/00 (2006.01)	HO 1 L 33/00 C

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-141446	(73) 特許権者 000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日 平成9年5月30日(1997.5.30)	
(65) 公開番号 特開平10-335748	(74) 代理人 100084146 弁理士 山崎 宏
(43) 公開日 平成10年12月18日(1998.12.18)	(74) 代理人 100100170 弁理士 前田 厚司
審査請求日 平成16年4月8日(2004.4.8)	(74) 代理人 100122286 弁理士 仲倉 幸典
	(74) 代理人 100103296 弁理士 小池 隆彌
	(72) 発明者 高橋 幸司 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物半導体の製造方法及び化合物半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

V族元素としてN(窒素)とAs(砒素)とを共に含むIII-V族化合物半導体結晶を一層以上含む積層構造を半導体基板上に作製する化合物半導体の製造方法であって、前記半導体基板が閃亜鉛鋅型の半導体結晶から成り、かつミラー指数(001)である面が、方向指数<1-10>方向へ傾くように傾斜された表面を有し、

前記V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体結晶は、V族元素として結晶中に含まれているNの組成比[N原子密度]/([N原子密度]+[As原子密度])が0.025以上であり、

前記半導体基板として用いる閃亜鉛鋅型の半導体結晶がGaAsからなることを特徴とする化合物半導体の製造方法。

10

【請求項2】

前記基板が、ミラー指数(001)である面が、方向指数<1-10>方向へ3度以上30度以下の角度で方向が傾くように、傾斜された表面を有している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】

前記積層構造は、600以上750以下の温度で結晶成長されることを特徴とする請求項1乃至2のいずれかに記載の化合物半導体の製造方法。

【請求項4】

V族元素としてP(燐)を含む化合物半導体を積層し、その上にV族元素としてAsだ

20

けを有する化合物半導体を少なくとも1分子層以上10分子層以下積層し、その上にV族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体結晶を結晶成長する工程を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の化合物半導体の製造方法。

【請求項5】

V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体結晶を結晶成長する直前に、N原料だけを供給する工程を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の化合物半導体の製造方法。

【請求項6】

半導体基板上に、V族元素としてN(窒素)とAs(砒素)とを共に含むIII-V族化合物半導体結晶を一層以上含む積層構造を有する化合物半導体装置であって、

10

前記半導体基板が閃亜鉛鋅型の半導体結晶から成り、かつIII-V族半導体を積層する面の方位が、ミラー指数(001)である面が、方向指数<1-10>方向へ傾くように、傾斜されており、

前記V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体結晶は、V族元素として結晶中に含まれているNの組成比[N 原子密度]/([N 原子密度]+[As 原子密度])が0.025以上であり、

前記半導体基板として用いる閃亜鉛鋅型の半導体結晶がGaAsからなることを特徴とする化合物半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体を有する化合物半導体装置と化合物半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、オプトエレクトロニクス用材料としてのIII-V族化合物半導体の利用分野を大きく広げる新しい材料系として、V族元素としてN(窒素)とAs(砒素)とを共に含むIII-V族化合物混晶半導体材料が提案され、注目されている。N組成の大きなAlGa_xAs_{1-x}($x = 0.2$)系混晶はSi基板に格子整合する直接遷移型半導体材料となる可能性があることから光-電子集積回路用の光源材料として、また、N組成の小さなGaIn_yAs_{1-y}($y = 0.015 \sim 0.035$)系混晶は光ファイバー通信に重要な波長1.3 μm 、1.55 μm に相当するバンドギャップをもつ直接遷移型半導体材料をGaAs基板に格子整合して得られる可能性があり、これらは応用物理誌第65巻1996年第2号148頁(参考文献1)に詳しい。

30

【0003】

特に後者においては、活性層に上記のGaInNAs混晶を用い、かつクラッド層にAlGaAs系あるいはGaInP系化合物半導体を用いることにより活性層とクラッド層との間に大きなバンドオフセットがとれ、従来の同波長域の半導体レーザに比べて格段に温度特性が向上した通信用半導体レーザが実現される材料系であることが実証され、特に実用上注目に値する。

40

【0004】

より具体的には、Electronics Letters, 1996年, 第32巻, 1585頁(参考文献2)において、Ga_{0.75}In_{0.25}N_{0.005}As_{0.995}を単一量子井戸活性層の井戸層に用いた半導体レーザが示され、77Kにおいて波長1.113 μm でのレーザ発振が報告されている。この従来例におけるGaInNAsからなる層を含む活性層は、分子線エピタキシャル成長(Molecular Beam Epitaxy: MBE)法によって作製されており、N原料としてラジカル励起されたN分子線が用いられている。基板には、GaAs(001)面が用いられており、500の基板温度で結晶成長されている。

【0005】

50

【発明が解決しようとする課題】

上記の従来例は波長 $1.113 \mu\text{m}$ でのレーザ発振であり、光ファイバー通信に重要な波長 $1.3 \mu\text{m}$, $1.55 \mu\text{m}$ でのレーザ発振には至っていない。波長 $1.3 \mu\text{m}$, $1.55 \mu\text{m}$ に相当するバンドギャップを有する GaInNAs 混晶を GaAs に格子整合して得るためには、その組成を、波長 $1.3 \mu\text{m}$ に対しては $\text{Ga}_{0.928}\text{In}_{0.072}\text{N}_{0.025}\text{As}_{0.975}$ 、 $1.55 \mu\text{m}$ に対しては $\text{Ga}_{0.904}\text{In}_{0.096}\text{N}_{0.034}\text{As}_{0.966}$ とすればよい。すなわち、参考文献 2 に示された従来例よりも、N の組成比を大きく (0.025 以上) する必要がある。

【0006】

本願発明者らが鋭意実験を行った結果、従来の方法で作製される GaInNAs 混晶においては、N の組成を増すに連れてその結晶品質が大きく悪化し、波長 $1.3 \mu\text{m}$ や $1.55 \mu\text{m}$ に相当するバンドギャップをもつ GaInNAs 結晶は半導体レーザの活性層として用いるのに十分な結晶性、発光特性をもたないことがわかってきた。Journal of Electronic Materials, 1995 年, 第 24 巻, 263 頁 (参考文献 3) においては、 $\text{GaAs}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ の組成を有する結晶を作ろうとしても GaAs と GaN とに相分離してしまうことが報告されていることから推測されるように、As 化合物と N 化合物とは本質的に安定な混晶系を作らないことがその原因であると考えられる。つまり、上記の如く波長 $1.3 \mu\text{m}$, $1.55 \mu\text{m}$ でのレーザ発振に要求される GaInNAs 混晶結晶は、参考文献 3 の報告例に比べて N 組成が一桁程度小さいながらも Ga-In-As-N 四元混晶系における非混和領域 (miscibility gap) 内に相当する組成であると見られ、微視的には N 化合物の領域と As 化合物の領域とに局在した不均一な組成分布をもちやすい傾向があり、多くの結晶欠陥が誘発される。その為に半導体レーザの活性層として用いるのに十分な結晶性、発光特性が得られない。

【0007】

本発明は上記の問題を解決することを目的としたものである。つまり、V 族元素として As と N とを共に含む III-V 族化合物半導体混晶において、非混和領域内に相当する組成でも良好な結晶性を保ったまま均一な組成分布をもつ混晶結晶を作製することができる結晶成長の方法を提供するものである。特に、波長 $1.3 \mu\text{m}$, $1.55 \mu\text{m}$ に相当するバンドギャップを有する As と N とを共に含む III-V 族化合物半導体混晶 (特に GaInNAs 混晶) を得る製造方法を提供するものである。また、十分な結晶性、発光特性が得られる化合物半導体装置を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

また、この発明の請求項 1 に係る化合物半導体の製造方法は、
 V 族元素として N (窒素) と As (砒素) とを共に含む III-V 族化合物半導体結晶を一層以上含む積層構造を半導体基板上に作製する化合物半導体の製造方法であって、
 前記半導体基板が閃亜鉛鋅型の半導体結晶から成り、かつミラー指数 (001) である面が、方向指数 $\langle 1-10 \rangle$ 方向へ傾くように傾斜された表面を有し、
 前記 V 族元素として N と As とを共に含む III-V 族化合物半導体結晶は、V 族元素として結晶中に含まれている N の組成比 $[\text{N 原子密度}] / ([\text{N 原子密度}] + [\text{As 原子密度}])$ が 0.025 以上であり、
 前記半導体基板として用いる閃亜鉛鋅型の半導体結晶が GaAs からなることによって上記の目的を達成する。

尚、本願明細書中の $\{111\}$ B 面方向とは、 $\{111\}$ B 面の法線方向のことを指す。この明細書では、面の方向とは、面の法線方向を指す。

【0009】

発明者らは、上記に示した従来の結晶成長の検討手法から観点を变えて、用いる基板の表面の状態に注目して検討を行った。その結果、基板表面のステップ密度とステップ端を終端している原子の種類が、V 族元素として As と N とを共に含む III-V 族化合物半導体混晶を結晶成長する際に大きな影響を与えていることを見出した。請求項 1 による本

10

20

30

40

50

発明では、基板表面にV族元素で終端されたステップを有する為に、組成が均一で良好な結晶性を有するAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を作製することができる。

【0010】

この発明の請求項2に係る化合物半導体の製造方法は、

前記基板が、ミラー指数(001)である面が、方向指数<1-10>方向へ3度以上30度以下の角度で方向が傾くように、傾斜された表面を有していることによって上記の目的を達成する。

【0011】

この発明の請求項3に係る化合物半導体の製造方法は、前記積層構造は、600以上750以下の温度で結晶成長されることによって上記の目的を達成する。

【0012】

結晶成長の温度を適切に選ぶことにより、特に効果的に前記の作用・効果を得ることができる。

【0013】

この発明の化合物半導体の製造方法は、前記V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体結晶は、V族元素として結晶中に含まれているNの組成比[N原子密度] / ([N原子密度] + [As原子密度])

が0.025以上であることによって上記の目的を達成する。

【0014】

一定値以上のNを含んだAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶に対してこの発明を適用することで、格段の効果を得ることができる。

【0015】

この発明の化合物半導体の製造方法は、基板として用いる閃亜鉛鋅型の半導体結晶がGaAsからなることによって上記の目的を達成する。

【0016】

基板としてGaAsを用いることにより、光ファイバー通信に重要な波長1.3μm, 1.55μmに対応するV族元素としてAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を概ね格子整合させて得ることができる。

【0017】

この発明の請求項4に係る化合物半導体の製造方法は、V族元素としてP(燐)を含む化合物半導体を積層し、その上にV族元素としてAsだけを有する化合物半導体を少なくとも1分子層以上10分子層以下だけ積層し、その上にV族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体結晶を結晶成長する工程を含んでいることによって上記の目的を達成する。

【0018】

この工程を行うことにより、P化合物と、V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶との界面が急峻になる。

【0019】

この発明の請求項5に係る化合物半導体の製造方法は、V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体結晶を結晶成長する直前に、N原料だけを供給する工程を含むことによって上記の目的を達成する。

【0020】

この工程を行うことにより、V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を結晶成長する直前に下地の表面が窒化される為、その上のAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶が結晶成長の初期からスムーズなステップフロー成長が起こるようになる。

【0021】

この発明の請求項6に係る化合物半導体装置は、

半導体基板上に、V族元素としてN(窒素)とAs(砒素)とを共に含むIII-V族化

合物半導体結晶を一層以上含む積層構造を有する化合物半導体装置であって、

前記半導体基板が閃亜鉛鋅型の半導体結晶から成り、かつIII-V族半導体を積層する面の方位が、ミラー指数(001)である面が、方向指数<1-10>方向へ傾くように、傾斜されており、

前記V族元素としてNとAsとを共に含むIII-V族化合物半導体結晶は、V族元素として結晶中に含まれているNの組成比[N原子密度] / ([N原子密度] + [As原子密度]) が0.025以上であり、

前記半導体基板として用いる閃亜鉛鋅型の半導体結晶がGaAsからなることを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】

(実施の形態1)本発明の実施形態1として、(001)面から(111)B面方向へ傾斜したGaAs基板の上に、MBE法を用いてAlGaAs/GaInNAs/AlGaAsからなるダブルヘテロ構造を作製した場合について示す。

【0023】

(001)面から(111)B面方向へ傾斜した表面を有するGaAs基板を準備し、その上に、Al分子線、Ga分子線、In分子線、As₂分子線、ラジカル励起されたN分子線を原料とするMBE法により化合物半導体の多層膜を結晶成長した。

【0024】

ここで「(001)面から(111)B面方向へ傾斜した表面」とは、(001)面の傾斜基板であり、As原子で終端するステップ端を表面に有するように傾斜して切り出された基板である。(001)面から(111)B面方向へ55°傾斜した基板は、(111)B面となる。なお、{111}B面は{111}As面、{111}A面は{111}Ga面とも呼ぶ。

【0025】

作製した多層膜の構造は、まずGaAs基板の上に層厚0.5μmのGaAsからなるバッファ層を、その上に層厚0.5μmのAl_{0.2}Ga_{0.8}Asからなる第一障壁層を、その上に層厚0.1μmのGa_{0.928}In_{0.072}N_{0.025}As_{0.975}からなる発光層を、その上に層厚0.5μmのAl_{0.2}Ga_{0.8}Asからなる第二障壁層を、その上に保護層として層厚0.5μmのGaAsが形成されている。この時のGa_{0.928}In_{0.072}N_{0.025}As_{0.975}結晶は、GaAsに格子整合し、波長1.3μmに相当するバンドギャップを有するGaInNAs結晶である。結晶成長温度は、多層膜を作製する間中650に保持し、結晶成長速度は0.5μm/時間とした。

【0026】

また、MBE法による結晶成長は、図1に示すシーケンスで行った。図1(a)は基板温度、また図1(b)から(f)はそれぞれの分子線のシャッターシーケンスを示す。つまり、GaAs基板をMBE結晶成長装置内に導入した後、(工程A)As₂分子線を照射しながら650にまで昇温し、GaAsの清浄表面を得る。その後、(工程B)Ga分子線、As₂分子線により層厚0.5μmのGaAsを結晶成長し、続いて(工程C)Al分子線、Ga分子線、As₂分子線により層厚0.5μmのAl_{0.2}Ga_{0.8}Asを得る。次に(工程D)Nラジカル分子線だけを供給して成長層最表面のステップ端を形成するAs原子の一部を窒化によりN原子で置き換えた後、(工程E)Ga分子線、In分子線、As₂分子線、Nラジカル分子線により層厚0.1μmのGaInNAs層を得る。再び(工程F)Al分子線、Ga分子線、As₂分子線により層厚0.5μmのAl_{0.2}Ga_{0.8}Asを、最後に(工程G)Al分子線を止めて0.5μmのGaAsを得る。各層を結晶成長する際の各分子線の強度は、それぞれの層に対して最適となるように調節した。

【0027】

5°の傾斜角を有する基板の上に作製した試料のGaInNAs層だけを室温でYAGレーザを用いて励起し、そのホトルミネッセンスのスペクトルを測定した結果を図2に示す。図2(a)は、5°傾斜した(001)基板を用いた場合であり、図2(b)は傾斜し

10

20

30

40

50

ていない(001)基板を用いた場合である。同時に示した傾斜していない(001)面上に作製された試料のPL強度と比較して、半値幅の減少、発光強度の増大が確認され、結晶欠陥が少ない高品質のGaInNAs混晶を得ることができた。また、得られた膜には組成の不均一はなく、表面状態も極めてスムーズで良好であった。

【0028】

傾斜基板上に作製したGaInNAs層のPL強度の傾斜角度依存性を図3に示している。比較の為に、(001)面から(111)A面方向へ傾斜した表面を有するGaAs基板にも同じ構造を作製して図3に同時に示している。{001}面から{111}B面方向へ傾斜した表面をもつ基板上へ結晶成長した試料ではその傾斜角度とともに発光強度が増加し、最大値をとる。一方、{111}A面方向へ傾斜した表面をもつ基板上へ結晶成長した場合には、傾斜角度が小さい領域ではステップフロー成長が起こる効果で若干の結晶性の改善が見られるものの、その傾斜角度が大きくなると傾斜がない場合よりもむしろPL発光強度が減少する。本発明の如く、{001}面から{111}B面方向へ傾斜した表面を有するGaAs基板の上へGaInNAs結晶を結晶成長することでその結晶性が格段に向上することが見い出される。

10

【0029】

従来のように{001}面から傾斜していない面方位を有する基板の上に、非混和領域内に相当する不安定な組成のAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を結晶成長させた場合、微視的に島状成長が起こり、個々の微小な結晶の島で独立にAs化合物またはN化合物の安定な組成が結晶成長し始めて局所的に相分離を起こす傾向にある。その結果、巨視的に見た結晶の質としては良好なものとはならない。一方でステップ端がV族元素で終端した表面を持つ基板、つまり{100}面から{111}B面方向へ傾斜した表面をもつ基板を用いた場合、ステップ端はV族元素で安定になるうとするので、結晶成長中に基板に付着したAs源とN源は原子種によらずステップ端に到達したものはそのままV族サイトに取り込まれる。その結果、ステップ端に取り込まれるAsとNの比は、結晶の安定性によらずAs源とN源との供給量により決まるので、均一な組成をもつAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶混晶を良好な結晶性で得ることができるようになる。このように、V族サイトで終端している表面ステップを有する基板を用いることにより、非混和領域内に相当する組成でも相分離を起こすことなく、均一で良好な結晶性を有するAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を作製することが可能になる新たな効果が見い出された。

20

30

【0030】

傾斜基板の角度に関しては、図3に見られるように3~30°で十分な効果が現われ、5~15°とするのがより好ましい。傾斜角度が小さい場合にはステップの密度が低い為はその効果が顕著には現われず、傾斜角度が大きすぎる場合にも結晶性の悪化が生じる。

【0031】

図4に、(001)面から(111)B面方向へ10°傾斜した表面を有するGaAs基板の上へ多層構造を作製した時のPL強度の、結晶成長時の基板温度の依存性を示す。いずれもGaAsに格子整合する組成で、波長1.3μmに相当するバンドギャップを有するGaInNAs結晶のPL強度である。PL強度は基板温度700の試料の値で規格化している。基板温度600から750の間で発光強度の強い試料が得られ、図4中で示されたTの範囲が最適な結晶成長温度範囲であることがわかる。結晶成長の温度が低い場合にはステップ端から結晶成長が生じるステップフロー成長が起こりにくく、また結晶成長温度が高い場合には一旦結晶中に取り込まれたV族元素が再蒸発する為に良好な結晶成長が生じない。

40

【0032】

なお、図1に示したように、GaInNAs層を結晶成長する直前にNラジカル分子線だけを供給し、下地のAl_{0.2}Ga_{0.8}As層最表面のステップ端を形成するAs原子の一部をN原子で置き換え(工程D)、その後GaInNAs層の結晶成長を開始した(工程E)。最初に基板表面のAs原子の一部をN原子で置換しておく、その後のAsとNと

50

を共に含む III-V 族化合物半導体混晶の成長がホモエピタキシャル成長となるのでステップフロー成長が生じやすく、初期の結晶成長がスムーズに開始され、その上に作製された結晶の質が向上する。

【0033】

特に電子のド・ブロイ波長よりも薄い GaInNAs 層を量子井戸層として結晶成長させた場合、その時に生じる量子効果は、ステップの窒化工程（工程 D）の採用により著しく増大することがわかった。窒化工程を含まない場合には、As 化合物（ $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ ）と As と N とを共に含む III-V 族化合物半導体混晶（GaInNAs）との界面とが急俊に切り替わらない為に量子効果が低減していると考えられる。界面に窒化工程を入れることで、その組成の切り替えが急俊に生じるようになり、良好な界面が得られるようになる。

10

【0034】

以上のように、本発明により、高品質の GaInNAs 混晶を得ることができた。さらに、上記の方法を、 $1.3\ \mu m$ の波長域に対応する活性層の作製に適用して半導体レーザー素子を作製したところ、高性能のレーザーが得られた。

【0035】

（実施の形態 2）本発明の実施形態 2 として、（001）面から（111）B 面方向へ傾斜した GaAs 基板の上に、有機金属気相成長（Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MO-CVD）法を用いて GaInP/GaInNAs/GaInP からなる単一量子井戸構造を作製した場合について示す。

20

【0036】

（001）面から（111）B 面方向へ傾斜した表面を有する GaAs 基板を準備し、その上に、トリメチルガリウム（TMG）、トリメチルインジウム（TMI）、アルシン（ AsH_3 ）、フォスフィン（ PH_3 ）、ジメチルヒドラジン（DMeHy）を原料ガスとし、水素（ H_2 ）をキャリアガスとする MO-CVD 法により化合物半導体の多層膜を結晶成長した。

【0037】

作製した多層膜の構造は、まず GaAs 基板の上に層厚 $0.5\ \mu m$ の GaAs からなるバッファ層を、その上に $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ からなる第一障壁層を、その上に層厚 $8\ nm$ の $Ga_{0.89}In_{0.11}N_{0.04}As_{0.96}$ からなる単一量子井戸発光層を、その上に層厚 $0.5\ \mu m$ の $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ からなる第二障壁層を、その上に保護層として層厚 $0.5\ \mu m$ の GaAs が形成されている。この時の $Ga_{0.89}In_{0.11}N_{0.04}As_{0.96}$ 結晶は、GaAs に格子整合する GaInNAs 結晶である。結晶成長は常圧で行い、結晶成長温度は多層膜を作製する間中 $700^\circ C$ に保持し、結晶成長速度は $1\ \mu m / 時間$ とした。

30

【0038】

また、MO-CVD 法による結晶成長は、図 5 に示すシーケンスで行った。図 5（a）は基板温度、図 5（b）から（f）はそれぞれの原料ガスのシーケンスを示す。つまり、GaAs 基板を MO-CVD 結晶成長装置内に導入した後、（工程 I） AsH_3 と H_2 の雰囲気により $700^\circ C$ にまで昇温し、その後、（工程 J）TMG、 AsH_3 により層厚 $0.5\ \mu m$ の GaAs を結晶成長させ、（工程 K）TMG、TMI、 PH_3 により層厚 $0.5\ \mu m$ の $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ を得る。次に（工程 L）TMG と AsH_3 とを供給して 1 から 3 分子層分の GaAs を結晶成長した後、（工程 M）DMeHy だけを供給して成長層最表面のステップ端を形成する As 原子の一部を窒化により N 原子で置き換えた後、（工程 N）TMG、TMI、 AsH_3 、DMeHy により層厚 $8\ nm$ の GaInNAs 層を得る。再び（工程 O）TMG と AsH_3 とを供給して 1 から 3 分子層分の GaAs を結晶成長した後、（工程 P）TMG、TMI、 PH_3 より層厚 $0.5\ \mu m$ の $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ を、最後に（工程 Q）TMG、 AsH_3 で $0.5\ \mu m$ の GaAs を得た。各層を結晶成長する際の各ガスの流量は、それぞれの層に対して最適となるように調節した。

40

【0039】

比較の為に、（001）面から（111）A 面方向へ傾斜した表面を有する GaAs 基板

50

にも同じ構造を作製し、各試料の $GaInNAs$ 層だけを室温で YAG レーザを用いて励起してそのホトルミネッセンスの強度 (PL 強度) を測定したところ、図 3 に示した第一実施形態のものと同様の結果が得られ、 $\{001\}$ 面から $\{111\}$ B 面方向へ $3 \sim 30^\circ$ 、望ましくは $5 \sim 15^\circ$ だけ傾斜した表面を有する $GaAs$ 基板の上へ $GaInNAs$ 結晶を結晶成長することでその結晶性が格段に向上することが見いだされた。結晶成長時の基板温度に対する PL 強度の依存性も図 4 と同様の結果であった。

【0040】

なお、図 5 に示したように、下地の $GaInP$ 層の上に $GaInNAs$ 層を結晶成長する前に、数分子層程度の As 化合物を成長させ (工程 L)、かつその最表面のステップ端を形成する As 原子の一部を N 原子で置き換え (工程 M)、その後 $GaInNAs$ 層の結晶成長を開始した (工程 N)。 P 化合物の上に $GaInNAs$ 層を直接的に結晶成長させると、結晶成長の初期において $GaInNAs$ のステップフロー成長が生じにくく、傾斜基板を用いた効果が十分に発揮されない傾向があった。これに対し、 P 化合物の上に、 As 化合物の薄層を昇してから結晶成長を開始することで解決されることが見いだされた。 As 化合物の薄層の厚さは、少なくとも 1 分子層以上は必要であるが、 P 化合物と $GaInNAs$ 層とのヘテロ接合のバンドラインナップに影響を与えないように 10 分子層以下であるのが望ましい。

【0041】

また、中間層の As 化合物の上に $GaInNAs$ 層を結晶成長する時には、界面に窒化工程を入れて表面の As 原子の一部を N 原子で置換しておく、その後の V 族元素として As と N とを共に含む $III-V$ 族化合物半導体混晶の成長がホモエピタキシャル成長となるのでステップフロー成長が生じやすく、初期の結晶成長がスムーズに開始され、その上の成長層の結晶性が向上する。また、 As 化合物と As と N とを共に含む $III-V$ 族化合物半導体混晶の組成との切り替えが急峻に生じるようになる。

【0042】

以上のように、本発明により、高品質の $GaInNAs$ 混晶を得ることができた。さらに、上記の方法を、 $1.55 \mu m$ の波長域に対応する活性層の作製に適用して半導体レーザー素子を作製したところ、高性能のレーザー素子が得られた。

【0043】

(実施の形態 3) 本発明の実施形態 3 として、 (001) 面から (111) B 面方向へ傾斜した $GaAs$ 基板の上に、有機金属 MBE ($MO-MBE$) 法を用いて $GaNAs / GaNAs / GaInAs$ からなる歪補償型量子井戸構造を作製した場合について示す。

【0044】

(001) 面から (111) B 面方向へ 15° 傾斜した表面を有する $GaAs$ 基板を準備し、その上に、トリメチルガリウム (TMG) 分子線、トリメチルインジウム (TMI) 分子線、 As_2 分子線、ジエチルアミン ($NH(C_2H_5)_2$) 分子線を原料とする $MO-MBE$ 法により化合物半導体の多層膜を結晶成長した。

【0045】

作製した多層膜の構造は、まず $GaAs$ 基板の上に層厚 $1.0 \mu m$ の $GaAs$ からなるバッファ層を、その上に層厚 $10 nm$ の $Ga_{0.7}In_{0.3}As$ からなる $+2\%$ の圧縮歪をもつ第一障壁層と層厚 $8 nm$ の $GaN_{0.03}As_{0.97}$ からなる -0.5% の引っ張り歪をもつ量子井戸発光層からなる三重量子井戸構造を、その上に保護層として層厚 $0.5 \mu m$ の $GaAs$ が形成されている。結晶成長温度は多層膜を作製する間 $600^\circ C$ に保持し、結晶成長速度は $0.4 \mu m / 時間$ とした。得られた膜は組成の不均一が見られず、発光特性に優れた単結晶膜であった。

【0046】

さらに、上記の方法で作製された $GaNAs$ を活性層とする半導体レーザー素子を作製したところ、波長 $1.3 \mu m$ で発光する高性能のレーザーが得られた。

【0047】

(実施の形態 4) 本発明の実施形態 4 として、 (001) 面から (111) B 面方向へ傾

10

20

30

40

50

斜したGaP基板の上に、有機金属気相成長MO-CVD法を用いてAlGaAs/GaAs/AlGaAsからなる単一量子井戸構造を作製した場合について示す。

【0048】

(001)面から(111)B面方向へ10°傾斜した表面を有するGaP基板を準備し、その上に、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルガリウム(TMg)、アルシン(AsH₃)、アンモニア(NH₃)を原料ガスとし、H₂をキャリアガスとするMO-CVD法により化合物半導体の多層膜を結晶成長した。

【0049】

作製した多層膜の構造は、まずGaP基板の上に層厚0.5μmのAl_{0.2}Ga_{0.8}N_{0.2}As_{0.8}からなる第一障壁層を、その上に層厚10nmのGa_{0.2}N_{0.2}As_{0.8}からなる単一量子井戸発光層を、その上に層厚0.5μmのAl_{0.2}Ga_{0.8}N_{0.2}As_{0.8}からなる第二障壁層を、その上に保護層として層厚0.5μmのGaAsが形成されている。この時の各層は、GaPに概ね格子整合する混晶組成である。結晶成長は100Torrで行い、結晶成長温度は多層膜を作製する間中750に保持し、結晶成長速度は0.3μm/時間とした。

【0050】

得られた膜をX線回折により評価した結果、(400)回折スペクトルの半値幅は15秒と極めて良好な値を示した。組成の不均一も見られず結晶性に優れた単結晶膜が得られた。さらに、上記の方法で作製されたGaAsを活性層とする半導体レーザ素子を作製したところ、高性能のレーザが得られた。

【0051】

ところで、これまでに示した全ての実施形態において、{001}基板の傾斜方向は、{111}B面の方向から{001}面内で±10°程度ずれていても表面ステップはV族元素で終端するので同様の効果が得られた。

【0052】

また、基板は閃亜鉛鋅型の半導体結晶であればGaAsやGaPに限定されるものではなく、その他のIII-V族半導体やII-VI族半導体結晶でも同様の効果が得られた。

【0053】

また、上記の実施形態ではMBE法、MO-MBE法およびMO-CVD法について述べたが、III族原料として固体原料、V族原料としてAsH₃を用いたガスソースMBE(GS-MBE)法、あるいはIII族原料に有機金属化合物、V族原料にガス原料に用いた化学分子線エピタキシャル成長(CBE)法などを用いても同様の効果が得られた。

【0054】

また、上記の実施形態ではIII族元素としてGa, In, Al、V族元素としてAs, Nを適宜含んだ化合物について示したが、その他のIII族元素(B等)やV族元素(P, Sb等)や不純物元素(Zn, Be, Mg, Te, S, Se, Si等)が適宜含まれていても同様の効果が得られる。

【0055】

なお、これまでの記述の中で「上」と示された方向は基板から離れる方向を示しており、「下」は基板へ近づく方向を示している。「下」から「上」の方向へ向かって結晶成長は進行する。

【0056】

本発明は上記の実施形態に示した結晶組成、バンドギャップ波長、ヘテロ接合の組み合わせに限定されることなく、他の組成、バンドギャップをもつAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶の作製に対して適用することが可能であることは言うまでもない。また、本発明は成長層が基板結晶に格子整合する場合に限定されるものではなく、例えば半導体レーザの歪量子井戸構造など、結晶欠陥を誘発するものでなければ格子不整合を有する混晶比であっても良い。

【0057】

また、結晶成長の方法、原料に関しても上記の具体例に示されたもの以外のものを用いる

10

20

30

40

50

ことが可能である。特にMBE法、CVD法共に、ラジカル励起された N_2 、 NH_3 または有機窒素化合物がN源として望ましい。

【0058】

また、本実施の形態では基板を残存させているが、基板をエッチング除去しても本発明は効果があるのは言うまでもない。

【0059】

【発明の効果】

以上のように、この発明の請求項1に係る化合物半導体の製造方法によれば、非混和領域内に相当する組成でも相分離することなく極めて均一で良好な結晶性を有するAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を作製することができる。特に、波長1.3 μm 、1.55 μm に相当するバンドギャップを有し、半導体レーザーの活性層として用いるのに十分な結晶性を有するAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を作製することができるようになる。

10

【0060】

この発明の請求項2、3に係る化合物半導体の製造方法によれば、請求項2の効果をより好適に得ることができる。

【0061】

この発明の請求項1に係る化合物半導体の製造方法によれば、従来の結晶成長方法では良好な結晶を得ることができない大きなN組成をもつ結晶が得られるようになる。

【0062】

この発明の請求項1に係る化合物半導体の製造方法によれば、波長1.3 μm 、1.55 μm に対応するバンドギャップを有する均一で良好な組成分布をもつAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を格子整合させて得ることができるようになり、請求項1から4の方法で作製されるAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を用いて光ファイバー通信に重要な高品質の発光素子を創出することが可能になる。

20

【0063】

この発明の請求項4に係る化合物半導体の製造方法によれば、P化合物の上のAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶が結晶成長の初期からスムーズなステップフロー成長が起こるようになり、結晶性が向上する。

【0064】

この発明の請求項5に係る化合物半導体の製造方法によれば、その上のAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶が結晶成長の初期からスムーズなステップフロー成長が起こるようになり、結晶性が向上する。また、下地のAs化合物とV族元素としてAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶との界面が、量子井戸構造を作製するのに十分に急峻になる。

30

【0065】

この発明の請求項6に係る化合物半導体装置は、非混和領域内に相当する組成でも相分離することなく極めて均一で良好な結晶性を有するAsとNとを共に含むIII-V族化合物半導体混晶を有するので、高性能の化合物半導体装置が提供でき、特に、化合物半導体装置として発光素子に適用した場合には、高効率の化合物半導体発光素子を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における結晶成長のタイムチャートを示す図である。

【図2】本発明の実施の形態1において作製されるGaInNAs結晶のPLスペクトルを示す図である。

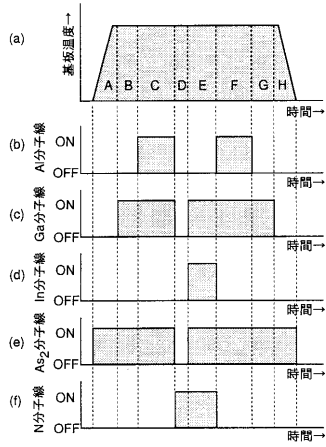
【図3】本発明の実施の形態1において作製されるGaInNAs結晶の基板の傾斜角度、傾斜方向に対するPL強度の依存性を示す図である。

【図4】本発明の実施の形態1において作製されるGaInNAs結晶の基板温度に対するPL強度の依存性を示す図である。

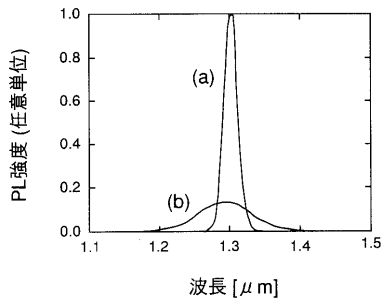
【図5】本発明の実施の形態2における結晶成長のタイムチャートを示す図である。

50

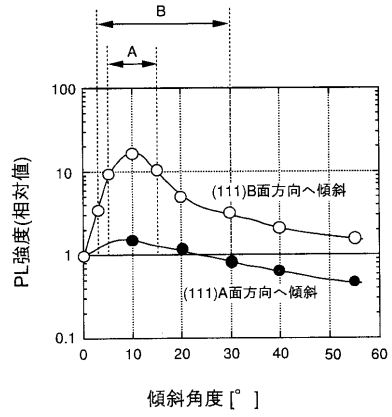
【 図 1 】



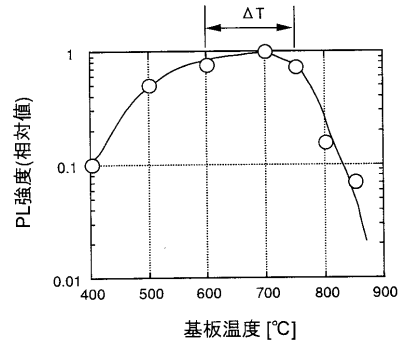
【 図 2 】



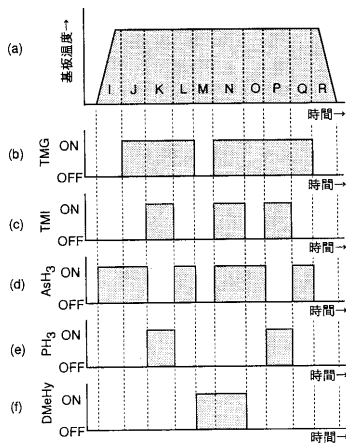
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 特開平10-321959(JP,A)
特開平10-064828(JP,A)
特開平08-250815(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H01L 21/203,21/205,33/00,
C30B 29/40