

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4963763号  
(P4963763)

(45) 発行日 平成24年6月27日(2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 21/205 (2006.01) HO 1 L 21/205  
 HO 1 L 33/32 (2010.01) HO 1 L 33/00 1 8 6  
 C 2 3 C 16/34 (2006.01) C 2 3 C 16/34

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-266928 (P2001-266928)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成13年9月4日(2001.9.4)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2002-252177 (P2002-252177A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成14年9月6日(2002.9.6)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成20年5月20日(2008.5.20)		弁理士 杉村 憲司
(31) 優先権主張番号	特願2000-388304 (P2000-388304)	(74) 代理人	100072051
(32) 優先日	平成12年12月21日(2000.12.21)		弁理士 杉村 興作
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	柴田 智彦
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	中村 幸則
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、この基板上において、 $0.5 \sim 1000 \mu\text{m}$ の厚さを有し、Alを含み、X線ロッキングカーブにおける半値幅が90秒以下の第1の窒化物半導体からなる下地層と、この下地層上において、 $0.002 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さを有し、第2の窒化物半導体からなるバッファ層と、このバッファ層上において、Gaを含む第3の窒化物半導体からなる半導体層群とを具え、前記半導体層群を構成する前記第3の窒化物半導体におけるAl含有量が、前記下地層を構成する前記第1の窒化物半導体におけるAl含有量よりも小さいことを特徴とする、半導体素子。

【請求項2】

前記バッファ層を構成する前記第2の窒化物半導体におけるGa含有量が、前記半導体層群を構成する前記第3の窒化物半導体におけるGa含有量以下であることを特徴とする、請求項1に記載の半導体素子。

【請求項3】

前記下地層を構成する前記第1の窒化物半導体におけるAl含有量が、50原子%以上であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の半導体素子。

【請求項4】

前記下地層を構成する前記第1の窒化物半導体は、AlNであることを特徴とする、請求項3に記載の半導体素子。

【請求項5】

前記下地層は、MOCVD法により1100以上の温度で形成されたことを特徴とする、請求項1～4のいずれかーに記載の半導体素子。

【請求項6】

前記下地層は、MOCVD法により1100～1250の温度で形成されたことを特徴とする、請求項5に記載の半導体素子。

【請求項7】

前記基板はサファイア単結晶からなり、前記下地層は前記サファイア単結晶の、表面窒化処理が施された主面上に形成されていることを特徴とする、請求項1～6のいずれかーに記載の半導体素子。

【請求項8】

前記下地層を構成する前記第1の窒化物半導体中のAl含有量が、前記基板側から前記バッファ層側に向かって連続的又はステップ状に減少していることを特徴とする、請求項1～7のいずれかーに記載の半導体素子。

【請求項9】

前記半導体層群は、GaNからなる半導体層を含むことを特徴とする、請求項1～8のいずれかーに記載の半導体素子。

【請求項10】

前記半導体層群のX線ロックアップカーブにおける半値幅が、150秒以下であることを特徴とする、請求項1～9のいずれかーに記載の半導体素子。

【請求項11】

請求項1～10のいずれかーに記載の半導体素子を用いることを特徴とする、フォトニックデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子に関し、詳しくは発光ダイオードなどの半導体発光素子として好適に用いることのできる、半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、窒化ガリウム系化合物半導体（以下、略して「GaN系半導体」という場合がある）は、青色発光デバイスなどにおける発光層を構成する半導体材料として注目を浴びている。前記GaN系半導体からなる発光層は、Ga供給原料としてトリメチルガリウムなどを用い、N供給原料としてアンモニアガスなどを用い、MOCVD法によりサファイア基板などの上に成膜して、形成することが試みられていた。

【0003】

しかしながら、このようにして形成した前記GaN系半導体からなる前記発光層は、その結晶性及び表面モルフォロジーが極めて悪いために、実際的には青色の光を発光することができないでいた。

【0004】

かかる問題を解決すべく、特開平4-297023号公報において、サファイア基板とGaN系半導体からなる発光層との間に、 $Ga_aAl_{1-a}N$  ( $0 < a < 1$ )なる組成の窒化物半導体からなるバッファ層を介在させ、これによって発光層の結晶性及び表面モルフォロジーを改善させる試みがなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記方法によっても、特に結晶性に優れた発光層を得ることができず、このため十分な発光効率を有する半導体発光素子を得ることができないでいた。

【0006】

本発明は、半導体発光素子などとして好適に使用することのできる、高い結晶性を有するGaN系半導体層群を具えた半導体素子を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成すべく、本発明は、基板と、この基板上において、 $0.5 \sim 1000 \mu\text{m}$ の厚さを有し、Alを含み、X線ロッキングカーブにおける半値幅が90秒以下の第1の窒化物半導体からなる下地層と、この下地層上において、 $0.002 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さを有し、第2の窒化物半導体からなるバッファ層と、このバッファ層上において、Gaを含む第3の窒化物半導体からなる半導体層群とを具え、前記半導体層群を構成する前記第3の窒化物半導体におけるAl含有量が、前記下地層を構成する前記第1の窒化物半導体におけるAl含有量よりも小さいことを特徴とする、半導体素子に関する。

## 【0008】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を行った。その結果、基板とGaを含む窒化物半導体、すなわち、GaN系半導体からなる半導体層群との間に、特開平4-297023号公報に記載の技術と同様にして、上記要件を満足するバッファ層を設けるとともに、このバッファ層と前記基板との間に、上記要件を満足する下地層を設けることにより、本発明の目的を達成できることを見出した。

## 【0009】

バッファ層は、基板と半導体層群との格子定数差を緩和するために、一般には $500 \sim 700$ の低い温度において、低結晶性の下に形成される。したがって、バッファ層上に目的とする半導体層群を形成した場合、このバッファ層の緩衝効果によって、前記半導体層群の結晶性はある程度までは改善される。しかしながら、バッファ層自体の結晶性が低いために、目的とする前記半導体層群自体もこの低結晶性を引き継ぎ、高い結晶性を得ることができない。

## 【0010】

これに対して、本発明の半導体素子においては、前記バッファ層と前記基板との間に、Alを含む窒化物半導体からなる高結晶性の下地層を介在させている。したがって、上記のようなバッファ層が存在する場合においても、目的とする半導体層群は、この下地層の高い結晶性を引き継いで成長されるため、その結晶性を大きく改善することができる。

## 【0011】

したがって、青色発光素子などとして好適に用いることのできる、結晶性及び表面モルフォロジーに優れたGa系半導体層群を有する半導体素子を提供することができる。

## 【0012】

なお、ここでいう「X線ロッキングカーブの半値幅」とは、下地層を構成する第1の窒化物半導体の(002)面からの回折ピークにおける半値幅を意味するものである。また、「半導体層群」とは、半導体素子の具体的な構成に基づいて、単一の半導体層あるいは複数の半導体層が積層されてなる多層構造を意味する。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を発明の実施の形態に即して詳細に説明する。

図1は、本発明の半導体素子の一例を示す断面図である。

図1に示す半導体素子10は、基板1と、この基板1上に第1の窒化物半導体からなる下地層2と、この下地層2上に形成された第2の窒化物半導体からなるバッファ層3と、このバッファ層上に形成された第3の窒化物半導体からなる半導体層群4とを含む。上述したように、半導体層群4は、半導体素子10の具体的な構成に基づいて、単一の半導体層あるいは複数の半導体層が積層されてなる多層構造から構成される。

## 【0014】

前記第1の窒化物半導体は、本発明にしたがってAlを有することが必要である。一般には、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  ( $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )なる組成式で表すことができる。また、必要に応じてMg、Be、Zn、Si、Ge、P、又はBなどの元素を含有することもできる。さらに、意識的に添加した元素に限らず、成膜条件等に依存して必然的に含まれる不純物、並びに原料、反応管材質に含まれる微量不純物を含む。そして、

10

20

30

40

50

特に、Alを50原子%以上含有していることが好ましく、さらにはAlの割合が1であってAlNなる組成を有することが好ましい。

【0015】

そして、下地層2は高い結晶性を有することが必要であり、そのX線ロックアップカーブにおける半値幅が90秒以下であることが要求される。さらに、X線ロックアップカーブにおける半値幅が50秒以下の高結晶性を有することが好ましい。現状では、作製条件を制御することによって、X線ロックアップカーブにおける半値幅が30秒程度の高結晶性下地層を得ることができる。

【0016】

前記第1の窒化物半導体からなる下地層2は、Al供給原料としてトリメチルアルミニウム(TMA)又はトリエチルアルミニウム(TEA)などを用い、窒素供給原料としてアンモニアなどを用いて、MOCVD法により基板1上に直接製造することができる。また、厚膜化する際には、金属AlあるいはGaを塩化水素系ガスを用いて輸送するHVPE法を組み合わせることもできる。

【0017】

そして、その形成温度は1100以上であることが好ましく、さらには1100~1250であることが好ましい。これによって、高結晶性の下地層を簡易に形成することができる。

【0018】

これは、上述したバッファ層を形成する際の温度500~700と比べると、はるかに高い温度である。

【0019】

なお、下地層2中にGa又はInなどを含有させる場合については、トリメチルガリウム(TMGa)又はトリメチルインジウム(TMI)などのGa又はIn供給原料を用い、その所定量を上記TMA及びアンモニアガスなどとともに基板上に供給し、目的とする組成の前記第1の窒化物半導体からなる下地層2を作製する。

【0020】

下地層2の厚さは、半導体層群4及びバッファ層2の厚さ、並びにこれらの作製条件などに依存して最適な値は変化する。好ましくは、0.01 $\mu$ m以上であり、さらに好ましくは0.5~1000 $\mu$ mであり、特に好ましくは0.8~5 $\mu$ mである。これによって、結晶性に優れた半導体層群4を簡易に得ることができる。

【0021】

下地層2は、半導体素子からの発熱の放出を促進させる観点及び自身の結晶性を向上させることにより半導体層4の結晶性を向上させる観点からは厚い方が好ましく、成膜コストなどの観点からは薄い方が好ましい。また、下地層2が厚くなり過ぎると、クラックが発生したり剥離が生じたりする場合がある。したがって、特に上述した温度範囲の作製温度を選択し、高結晶性の下地層2を得るには、上述したような膜厚の範囲に設定する。

【0022】

基板1は、サファイア単結晶、ZnO単結晶、LiAlO<sub>2</sub>単結晶、LiGaO<sub>2</sub>単結晶、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>単結晶、MgO単結晶などの酸化物単結晶、Si単結晶、SiC単結晶などのIV族あるいはIV-IV族単結晶、GaAs単結晶、AlN単結晶、GaN単結晶、及びAlGaN単結晶などのIII-V族単結晶、ZrB<sub>2</sub>などのホウ化物単結晶などの、公知の基板材料から構成することができる。

【0023】

特に基板1をサファイア単結晶から構成する場合については、下地層2を形成すべき主面に対して表面窒化処理を施すことが好ましい。前記表面窒化処理は、前記サファイア単結晶基板をアンモニアなどの窒素含有雰囲気中に配置し、所定時間加熱することによって実施する。そして、窒素濃度や窒化温度、窒化時間を適宜に制御することによって、前記主面に形成される窒化層の厚さを制御する。

【0024】

10

20

30

40

50

このようにして表面窒化層が形成されたサファイア単結晶からなる基板 1 を用いれば、その主面上に直接的に形成される下地層 2 の結晶性をさらに向上させることができる。さらに、より厚く、例えば上述した好ましい厚さの上限値である 5 μm まで、特別な成膜条件を設定することなくクラックや剥離を生じることなく簡易に厚くすることができる。

【0025】

すなわち、下地層 2 自体の結晶性向上と、下地層 2 の膜厚が増大することによる結晶性向上との相乗効果によって、X線ロックアップカーブの半値幅で 50 秒以下、さらには 30 秒程度まで簡易に向上させることができる。また、下地層 2 の高結晶化に伴って、半導体素子 10 の主要部である半導体層群 4 の結晶性をさらに向上させることができる。

【0026】

また、この場合において、III族窒化物下地膜を形成する際の温度も、上記好ましい温度範囲において 1200 以下、あるいは 1150 程度まで低減しても、高結晶性の下地層 2 を簡易に形成することができる。

【0027】

前記表面窒化層は、比較的薄く、例えば 1 nm 以下に形成する、又は比較的厚く、例えば、前記主面から 1 nm の深さにおける窒素含有量が 2 原子% 以上となるように厚く形成することが好ましい。

【0028】

バッファ層 3 は、第 2 の窒化物半導体からなることが必要である。その一般式は、 $Al_p Ga_q In_{1-p-q} N(0 < p < 1, 0 < q < 1)$  で表すことができ、必要に応じて上記添加元素を含有することもできる。

【0029】

そして、半導体層群 4 を構成する第 3 の窒化物半導体の Al 含有量が、下地層 2 を構成する第 1 の窒化物半導体の Al 含有量よりも小さいことが必要である。これによって、下地層 2 からは半導体層群 4 に対して圧縮応力が作用するようになるため、半導体層群 4 におけるクラックの発生を効果的に抑制することができる。

【0030】

なお、バッファ層 3 は、下地層 2 及び半導体層群 4 に比較して薄いため、上述したような応力の影響を受けない。したがって、バッファ層 3 を構成する第 2 の窒化物半導体は、下地層 2 を構成する第 1 の窒化物半導体及び半導体層群 4 を構成する第 3 の窒化物半導体に対する制約を受けることなく、バッファ層としての機能を失わない限りにおいて、如何なる組成をも有することができる。

【0031】

下地層 2 の場合と同様の理由から、バッファ層 3 の厚さは 0.002 ~ 0.5 μm であることが好ましく、さらには 0.005 ~ 0.1 nm であることが好ましい。

【0032】

また、下地層 2 が Al を比較的多く含んだ第 1 の窒化物半導体、例えば、AlN からなり、半導体層群 4 が Ga を比較的多く含んだ第 3 の窒化物半導体、例えば、GaN からなる場合においては、両者の格子定数差が極めて大きくなってしまふ。この場合において、特にバッファ層の厚さが小さいと、その作用効果を十分に発揮することができず、結晶性並びに表面モルフォロジーに優れた半導体層群 4 を得ることができない場合がある。

【0033】

したがって、この場合において、下地層 2 を構成する第 1 の窒化物半導体中における組成がその厚さ方向において、連続的又はステップ状に傾斜していることが好ましい。具体的には、Al 含有量が基板 1 からバッファ層 3 に向かって連続的又はステップ状に減少し、これとは逆に、Ga 含有量が基板 1 からバッファ層 3 に向かって連続的又はステップ状に増加するようにする。

【0034】

半導体層群 4 は、Ga を有し、いわゆる GaN 系半導体である第 3 の窒化物半導体から構成される。この第 3 の窒化物半導体は、第 1 の窒化物半導体と同様に Al、In、及び他

10

20

30

40

50

の添加元素を含むことができるが、GaNなる組成を有することが好ましい。すなわち、半導体層群4がGaN半導体層である場合に、バッファ層2及び下地層3を設けることによって、本発明の効果を最大限に発揮することができる。

【0035】

なお、上述したように、半導体層群4は、単一のGaN半導体層である他、p型あるいはn型の導電性を付与したGaN半導体層、又はAlやInを含む半導体層などを含む複数の半導体層から構成することができる。

【0036】

また、上述したような下地層2及びバッファ層3を設けることにより、X線ロックアップカーブにおける半値幅が200秒以下、さらには150秒以下の、良好な結晶性を有することができ、特に表面窒化層を有するサファイア単結晶基板を用いた場合は、150秒以下の高結晶性の半導体層群4を簡易に得ることができる。

10

【0037】

なお、この場合における半値幅についても、半導体層群4を構成する第3の窒化物半導体の(002)面からの回折ピークにおける半値幅を意味するものである。

【0038】

バッファ層3及び半導体層群4は、下地層2の場合と同様にMOCVD法によって作製することができる。

【0039】

なお、図1に示す半導体素子10の全体をMOCVD法によって作製する場合、下地層2の成膜と、半導体層群4の成膜とを別バッチで行う場合がある。この場合、下地層2は形成後において一旦大気に晒されるため、その表面に薄い酸化膜が形成される場合がある。

20

【0040】

したがって、半導体層群4を形成するバッチにおいて、半導体層群4を形成する以前にバッファ層3をキャップ層として形成しておくことにより、上記酸化膜の影響を低減し、半導体層群4の結晶性劣化を抑制することができる。この場合において、前記キャップ層の一部あるいは総てをエッチングすることも可能であり、その後においてバッファ層3を再成長させることも可能である。

【0041】

【実施例】

30

基板としてc面サファイア基板を用い、これを反応管内に設置されたサセプタ上に載置した後、吸引固定した。次いで、水素キャリアガスを供給しながら、前記c面サファイア基板を1150℃まで加熱した。

【0042】

そして、アンモニアガスを水素キャリアガスとともに5分間流し、前記c面サファイア基板の主面を窒化させた。なお、ESCAによる分析の結果、この表面窒化処理によって、前記主面には窒化層が形成されており、前記主面から深さ1nmにおける窒素含有量が7原子%であることが判明した。

【0043】

次いで、Al供給原料としてTMAを用い、N供給原料としてアンモニアガスを用い、アンモニアガスからなるV族供給原料と、TMAからなるIII族供給原料との比(V/III比)が450、圧力が15 Torrとなるようにして前記反応管内に導入するとともに、前記基板上に供給し、厚さ1μmのAlN下地層を形成した。

40

【0044】

このAlN下地層の結晶性をX線ロックアップカーブで評価したところ、半値幅が90秒以下であり、結晶性に優れた高品質な膜であることが判明した。また、表面平坦性を評価したところ、5μm範囲におけるRaが2nmであり、極めて平坦な表面を有することが確認された。

【0045】

その後、反応圧力を大気圧とし、前記基板の温度を600℃にするとともに、前記TMA

50

及び前記アンモニアガスに加えて、TMGを(V/III比)が、3000となるようにして前記反応管内に導入するとともに、前記基板上に供給して、厚さ0.02µmのGaNバッファ層を形成した。

【0046】

その後、基板を1050に加熱し、TMGとアンモニアガスとを(V/III比)が3000となるようにして前記基板上に供給し、GaN半導体膜を厚さ2µmに形成した。

【0047】

このGaN半導体膜の結晶性をX線ロックアップカーブで評価したところ、半値幅が150秒以下であり、結晶性に優れた高品質な膜であることが判明した。したがって、本実施例によって得た半導体素子は、GaN系青色発光素子として好適に用いることができる。

10

【0048】

(比較例)

AlN下地層を形成しない以外、上記実施例と同様にして半導体素子を作製した。このときのGaN半導体層の結晶性をX線ロックアップカーブによって測定したところ、半値幅は300秒であり、上記実施例によって形成したGaN半導体層と比較して著しく結晶性に劣ることが判明した。

【0049】

以上、具体例を挙げながら、発明の実施の形態に基づいて詳細に説明したが、本発明は上記発明の実施に形態に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない範囲であらゆる変更や変形が可能である。例えば、半導体層群のさらなる高結晶化の目的で、その半導体層群を構成する半導体層間、あるいは半導体層群とバッファ層との界面などにひずみ超格子などの多層膜構造を挿入することもできる。

20

【0050】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、青色発光素子などとして好適に使用することができる、結晶性に優れたGa系半導体層群を有する半導体素子を簡易に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

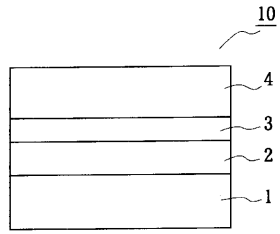
【図1】本発明の半導体発光素子の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

30

1 基板、2 下地層、3 バッファ層、4 半導体層群、10 半導体素子

【 1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 光浩  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
- (72)発明者 浅井 圭一郎  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 山本 雄一

- (56)参考文献 特開2000-031588(JP,A)  
特開平05-041541(JP,A)  
特開平09-083016(JP,A)  
特開平09-064477(JP,A)  
特開2001-135854(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- H01L 21/205  
H01L 33/00-33/64  
C23C 16/00-16/56  
C30B 1/00-35/00