

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4131101号

(P4131101)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L 21/20	(2006.01)	HO 1 L 21/20	
C 3 O B 29/38	(2006.01)	C 3 O B 29/38	D
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
HO 1 S 5/323	(2006.01)	HO 1 S 5/323	6 I O

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-363030 (P2001-363030)
 (22) 出願日 平成13年11月28日(2001.11.28)
 (62) 分割の表示 特願平9-56047の分割
 原出願日 平成9年3月11日(1997.3.11)
 (65) 公開番号 特開2002-261014 (P2002-261014A)
 (43) 公開日 平成14年9月13日(2002.9.13)
 審査請求日 平成15年7月1日(2003.7.1)

前置審査

(73) 特許権者 000226057
 日亜化学工業株式会社
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 (72) 発明者 小崎 徳也
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内
 (72) 発明者 中村 修二
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内

審査官 和瀬田 芳正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に、石英反応容器を用いたハイドライド気相成長法により、窒化物半導体を100 μ m以上の膜厚で成長させる工程と、前記窒化物半導体と異なる材料よりなる基板を除去することによって窒化物半導体基板を得る工程と、前記窒化物半導体と異なる材料よりなる基板が形成されていた側の窒化物半導体基板の表面の凹凸差が $\pm 1\mu$ m以下になるまで表面研磨する工程と、前記窒化物半導体基板の研磨面上に有機金属気相成長法により窒化物半導体を成長させる工程と、を含み、前記窒化物半導体基板は、Si及びOを含有し、前記有機金属気相成長法によって成長させた窒化物半導体は、n型窒化物半導体層、活性層、p型窒化物半導体層を順に積層したものであって、前記p型窒化物半導体層にはp型超格子層を有することを特徴とする窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項2】

前記窒化物半導体基板は、ノンドーブ、若しくはn型不純物を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下の範囲で含有することを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項3】

前記窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に、バッファ層を形成し、その後、前記窒化物半導体を成長させる工程を備えることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化

物半導体素子の製造方法。

【請求項 4】

前記窒化物半導体素子は、発光素子であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項 5】

前記窒化物半導体素子は、n 電極を前記窒化物半導体基板の裏面の 80% 以上の面積に有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子の製造方法。

【請求項 6】

前記 n 型窒化物半導体層には n 型超格子層を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子の製造方法。

10

【請求項 7】

窒化物半導体素子はレーザ素子であって、共振器面が窒化物半導体の M 面 (101 - 0) である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は窒化物半導体 ($In_xAl_yGa_{1-x-y}N$, $0 < x, 0 < y, x+y < 1$) よりなる基板と、窒化物半導体基板を用いた発光ダイオード (LED)、レーザダイオード (LD) 等の発光素子、太陽電池、光センサー等の受光素子、あるいはトランジスタ等の電子デバイスに使用される窒化物半導体素子に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

一般に半導体を基板上に成長させる際、その成長させる半導体と格子整合した基板を用いると半導体の結晶欠陥が少なくなつて結晶性が向上することが知られている。しかし、窒化物半導体は格子整合する基板が現在世の中に存在しないことから、一般にサファイア、スピネル、炭化ケイ素のような窒化物半導体と格子整合しない基板の上に成長されている。

【0003】

一方、窒化物半導体と格子整合する GaN バルク結晶を作製する試みは、様々な研究機関において成されているが、未だに数ミリ程度のものしか得られたという報告しかされておらず、実用化には程遠い状態である。

30

【0004】

GaN 基板を作製する技術として、例えば特開平 7 - 202265 号公報、特開平 7 - 165498 号に、サファイア基板の上に ZnO よりなるバッファ層を形成して、そのバッファ層の上に窒化物半導体を成長させた後、バッファ層を溶解除去する技術が記載されている。しかしながらサファイア基板の上に成長される ZnO バッファ層の結晶性は悪く、そのバッファ層の上に窒化物半導体を成長させても良質の窒化物半導体結晶を得ることは難しい。さらに、薄膜の ZnO よりなるバッファ層の上に、基板となるような厚膜の窒化物半導体を連続して成長させることも難しい。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

LED 素子、LD 素子、受光素子等の数々の電子デバイスに使用される窒化物半導体素子を作製する際、窒化物半導体よりなる基板を作製することができれば、その基板の上に新たな窒化物半導体を成長させて、格子欠陥が少ない窒化物半導体が成長できるので、それら素子の結晶性が飛躍的に良くなり、従来実現されていなかった素子を実現できるようになる。従つて本発明の目的とするところは、まず結晶性の良い窒化物半導体よりなる基板と、窒化物半導体基板を用いた素子とを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

50

本発明の窒化物半導体素子の製造方法は、窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に、石英反応容器を用いたハイドライド気相成長法により、窒化物半導体を100 μm 以上の膜厚で成長させる工程と、前記窒化物半導体と異なる材料よりなる基板を除去することによって窒化物半導体基板を得る工程と、前記窒化物半導体と異なる材料よりなる基板が形成されていた側の窒化物半導体基板の表面の凹凸差が $\pm 1\mu\text{m}$ 以下になるまで表面研磨する工程と、前記窒化物半導体基板の研磨面上に有機金属気相成長法により窒化物半導体を成長させる工程と、を含み、前記有機金属気相成長法によって成長させた窒化物半導体は、n型窒化物半導体層、活性層、p型窒化物半導体層を順に積層したものであって、前記p型窒化物半導体層にはp型超格子層を有することを特徴とする。

前記窒化物半導体基板は、ノンドープ、若しくはn型不純物を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下の範囲で含有することが好ましい。前記窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に、バッファ層を形成し、その後、前記窒化物半導体を成長させる工程を備えることが好ましい。前記窒化物半導体素子は、発光素子であることが好ましい。前記窒化物半導体素子は、n電極を前記窒化物半導体基板の裏面の80%以上の面積に有することが好ましい。前記n型窒化物半導体層にはn型超格子層を有することが好ましい。窒化物半導体素子はレーザ素子であって、共振器面が窒化物半導体のM面(101-0)であることが好ましい。

【0007】

前記窒化物半導体基板はn型不純物がドープされていることを特徴とする。前記n型不純物はSi、Ge、Sn、S、Oから成る群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0008】

本発明では窒化物半導体基板の成長法がハイドライド気相成長法(HVPE)であることが好ましい。HVPE法とは、ガリウム、アルミニウム、インジウム等の3族元素蒸気と、塩化水素等のハロゲンガスとを反応させて、3族元素の塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物を得て、そのハロゲン化物をアンモニア、ヒドラジン等のN源と高温で反応させて窒化物半導体を得る方法である。塩化ガリウムとアンモニアとを反応させてGaNを得る方法が、従来より良く用いられる。また基板をMOVPE法で成長させることもできるが、HVPE法に比較して長時間を要する。

【0009】

本発明の基板の製法は、成長された窒化物半導体基板は、2軸結晶法によるX線ロックアップカーブの半値幅(Full Width at Half Maximun、以下、単に半値幅という。)が5分以下であることを特徴とする。より好ましくは前記半値幅が3分以下である。半値幅が5分よりも大きいと、窒化物半導体基板の上に成長する新規な窒化物半導体の結晶性が悪くなる。さらに、本発明の基板の製法は、窒化物半導体と異なる材料よりなる前記基板は、研磨によって除去されることが好ましい。溶解(ウエットエッチング)、ドライエッチング等の手段では、基板を除去しにくく、窒化物半導体基板にダメージを与えやすい傾向にある。

【0011】

前記窒化物半導体素子はn電極を前記窒化物半導体基板の裏面の80%以上の面積に有することを特徴とする。

【0012】

前記窒化物半導体素子は前記窒化物半導体基板上にn型窒化物半導体層、活性層、p型窒化物半導体層を順に積層したものであって、前記n型窒化物半導体層にはn型超格子層を有することを特徴とする。

【0013】

前記窒化物半導体素子は前記窒化物半導体基板上にn型窒化物半導体層、活性層、p型窒化物半導体層を順に積層したものであって、前記p型窒化物半導体層にはp型超格子層を有することを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の窒化物半導体基板の製造方法において、異種材料よりなる基板の上に窒化物半導体を成長させるには、ハイドライド気相成長法(HVPE)、有機金属気相成長法(MOVPE)、分子線気相成長法(MBE)等の気相成長法があるが、100 μ m以上の膜厚で成長させるには、好ましくはHVPE法を用いる。MOVPE、MBE法を用いても良いが、100 μ m以上の膜厚で成長させるには10時間以上の長時間を要するため、工業的にはあまり好ましくない。

【0015】

窒化物半導体基板の製造方法において重要なことは、1mm以上の異種基板の上に窒化物半導体を成長させることである。窒化物半導体は通常800以上、好ましくは1000以上の温度で成長される。このような高温で窒化物半導体を成長させると、成長中に異種基板が反ってしまう。反った異種基板の上に100 μ m以上の厚膜で窒化物半導体を成長させると、成長中に窒化物半導体にクラックが入ってしまい、結晶性の良い窒化物半導体を成長させることができない。しかしながら、1mm以上の異種基板を使用することにより、高温においても異種基板が反りにくくなるため、結晶性が良いままで厚膜の窒化物半導体膜を成長できる。基板の厚さは1mm以上、好ましくは1.2mm以上、さらに好ましくは1.5mm以上の基板を用いる。上限としては特に限定するものではないが、3mm以下のものを用いることが望ましい。3mmよりも厚いと、後で基板を除去するのに長時間を要する。基板としては、サファイア、スピネル、ZnO、GaAs、Si、GaP、SiC等が挙げられるが、先にも述べたように、サファイア、スピネルは高温に対して非常に安定であり、窒化物半導体を厚膜で成長させるのに適している。異種基板の上に成長させる窒化物半導体は100 μ m以上で、できるだけ厚く成長させることが望ましい。好ましくは150 μ m以上、さらに好ましくは200 μ m以上の膜厚で成長させる。上限については500 μ m以下が望ましい。500 μ m以上で成長させると窒化物半導体中に再びクラックが入りやすくなって結晶性が悪くなる傾向にある。

【0016】

さらに、異種基板の上に窒化物半導体層を成長させる前に、窒化物半導体層の成長温度よりも低温で0.3 μ m以下の膜厚を有するバッファ層を成長させると結晶性の良い窒化物半導体が成長できる。バッファ層としては例えばGaN、AlGaN、AlN、InGaN等を成長させるが、好ましくはGaN、Al組成Yが0.5以下のAl_YGa_{1-Y}N、またIn組成Xが0.3以下のIn_XGa_{1-X}Nを成長させることが望ましい。成長温度は窒化物半導体の成長温度よりも低温で成長させ、例えば200~900の範囲でバッファ層を成長させることができる。

【0017】

異種基板の上に成長させる窒化物半導体は、ノンドープのGaN、若しくはn型不純物を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以下の範囲で含むGaNを成長させると、最も結晶性の良い窒化物半導体基板を作製できる。n型不純物濃度は $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ を超えると結晶性が悪くなり、窒化物半導体のX線ロックアップカーブの半値幅も長くなるし、また結晶中にクラックが入りやすくなる。但し、HVPE法のような反応容器に石英ガラスを用いる方法では、石英からの不純物としてSi、O等のn型不純物が混入する。しかしながら、不純物の混入をできるだけ少なくして前記範囲に抑えることにより結晶性の良い窒化物半導体基板が作製できる。一方、MOVPE法を用いて意図的にドーピングする不純物としては第4族元素、例えばSi、Ge、Sn、S等が挙げられる。

【0018】

さらに、窒化物半導体のX線ロックアップカーブの半値幅が5分以内、さらに望ましくは3分以内の窒化物半導体結晶を成長させることにより、異種基板を除去する工程においても、窒化物半導体層にダメージを与えにくく、100 μ m以上の窒化物半導体が良好な結晶性を保ったまま、新規な窒化物半導体素子を作製する際の基板として用いることができる。

【0019】

10

20

30

40

50

本発明の基板の製造方法では、窒化物半導体と異なる材料よりなる基板を、研磨によって除去することが望ましい。研磨にはダイヤモンド、SiC等の微粉末を研磨剤に用いる。一方、ドライエッチング、ウエットエッチング等の、エッチング手段では窒化物半導体基板にダメージを与えやすい傾向にあり、研磨に比較してさらに長時間を要するため、あまり好ましくはない。

【0020】

一方、本発明の窒化物半導体素子の製造方法は、窒化物半導体基板を用いた素子の製造方法であり、本発明の素子の製造方法では異種基板の厚さは特に限定しない。重要なことは、基板を除去した後に、窒化物半導体基板の表面の凹凸差が $\pm 1 \mu\text{m}$ 以下になるまで窒化物半導体基板表面を研磨する第3の工程である。凹凸差が $\pm 1 \mu\text{m}$ 以上あると、窒化物半導体基板の上に成長させる窒化物半導体の膜質が不安定になりやすく、結晶性の良い素子が作製できない。

10

【0021】

次に、本発明の素子の製造方法の第1の工程において、異種基板の上に窒化物半導体を $100 \mu\text{m}$ 以上成長させるには、HVPE、MOVPE、MBE等があるが、好ましくはHVPE、MOVPEを用い、最も好ましくはHVPE法で成長させる。HVPE法であれば、迅速に厚膜の窒化物半導体基板が成長させやすい。また前記第4の工程において、窒化物半導体基板の上に素子を作製するには、HVPE方を用いても良いが、最も好ましくはMOVPE法を用いる。MOVPEは窒化物半導体の膜厚を制御しやすく、さらに、AlGaNのようなAlを含む窒化物半導体を成長させる際に、HVPE方に比べてクラックが入りにくくできる。さらにHVPE方ではAlの塩化物はHVPE装置に使用される石英ガラスと激しく反応するため、Alを含む窒化物半導体を成長させることは困難である。そのため、第1の工程の窒化物半導体基板はAlを含まないGaNよりなる基板を作製することが最も望ましい。

20

【0022】

さらに、本発明の製造方法において、好ましくは窒化物半導体の成長面を、窒化物半導体と異なる材料よりなる基板が接していた窒化物半導体基板の研磨面とする。この際、異種基板の上に成長させてあるパフ層は研磨によって除去し、パフ層を除去した窒化物半導体基板の研磨面を成長面とすることは当然である。なお研磨後の窒化物半導体基板のX線ロッキングカーブの半値幅は5分以下、さらに好ましくは3分以下であることが望ましい。窒化物半導体の結晶性を評価するこの半値幅は、予め第1の工程において窒化物半導体基板を成長させた時にほとんど決まっている。しかしながら、異種基板に近い側に成長させた側の窒化物半導体の結晶性は、異種基板に遠くに成長させた窒化物半導体よりもクラックが少なく、さらに結晶欠陥が少ない傾向にある。そのため、異種基板を除去した側の方の窒化物半導体の結晶が良くなるため、その側を新たな窒化物半導体素子の成長面とすることにより結晶性の良い窒化物半導体素子が得られる。

30

【0023】

【実施例】

以下、本発明の窒化物半導体基板の製造方法を説明する。

[実施例1] (HVPE)

石英よりなる反応容器管の内部にGaメタルを入れた石英ポートを設置する。さらに石英ポートから離れた位置に、斜めに傾けた厚さ1.2mm、2インチのサファイア基板を設置する。なお、反応容器内のGaメタルに接近した位置にはハロゲンガス供給管が設けられ、ハロゲンガス供給間とは別に、サファイア基板に接近した位置にはN源供給管が設けられている。

40

【0024】

ハロゲンガス管より窒素キャリアガスと主に、HClガスを導入する。この際Gaメタルのポートは 900°C に加熱し、サファイア基板側は 510°C に加熱してある。そして、HClガスとGaを反応させてGaCl₃を生成させ、サファイア基板側に接近したN源供給管からはアンモニアガスを同じく窒素キャリアガスと主に供給し、サファイア

50

基板上にGaNよりなるバッファ層を300オングストロームの膜厚で成長させる。

【0025】

バッファ層成長後、サファイア基板側の温度を1050に上昇させ、成長速度0.5 $\mu\text{m}/\text{分}$ で10時間成長を行い、厚さ300 μm のGaNを成長させる。

【0026】

成長後、ウェーハを反応容器から取り出し、さらにGaNウェーハをGaNの分解圧以上に加圧した密閉容器中で、1100で5分間アニーリングする。このように、GaNの分解圧以上に加圧した窒素雰囲気中でアニーリングすることによりGaNの結晶欠陥が少なくなって結晶性が良くなる傾向にある。

【0027】

アニーリング後、ウェーハを研磨装置に移送し、ダイヤモンド研磨剤を用いて、サファイア基板側をラッピングし、サファイア基板とバッファ層を除去する。続いて、さらに細かいダイヤモンド研磨剤を用いてポリシングして、厚さ295 μm のGaN基板を得る。

【0028】

以上のようにして得られた窒化物半導体基板を研磨装置より取り出し、研磨側の窒化物半導体基板の凹凸を測定したところ、 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 以内であった。さらに研磨面からX線ロックアップカーブの半値幅を測定するとおよそ3分であり、結晶性の良いGaN基板が得られていることが判明した。なおこのGaN基板には不純物としてSiが $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下、Oが $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以下含まれていることがSIMSにより判明した。これは原料ガスのHCl、及び石英反応容器から混入したものと推察される。

【0029】

[実施例2] (MOVPE)

特開平4-164895号公報、第2図に示すMOVPE装置を用い、厚さ1.0mm、2インチのサファイア(C面)基板を、この装置の反応容器内にセットし、容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050まで上昇させ、基板のクリーニングを行う。

【0030】

続いて、温度を510まで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)とを用い、基板上にGaNよりなるバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0031】

次に、温度を1050まで上昇させ、原料ガスにTMG、アンモニアを用い、成長速度0.1 $\mu\text{m}/\text{分}$ で、24時間成長させ、膜厚144 μm のノンドープGaN層を成長させる。

【0032】

成長後、ウェーハを反応容器から取り出し、実施例1と同様にして、GaNウェーハをGaNの分解以上に加圧した密閉容器中で、1100で5分間アニーリングした後、サファイア基板側をラッピング、ポリシングして、厚さ140 μm のGaN基板を得る。さらに、研磨側の窒化物半導体基板の凹凸を測定したところ、 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 以内であった。さらに研磨面からX線ロックアップカーブの半値幅を測定するとおよそ2分であり、結晶性の良いGaN基板が得られていることが判明した。

【0033】

[比較例1]

実施例1において、厚さ900 μm のサファイア基板を用いる他は、同様にしてGaNを成長させたところ、研磨側のGaN層のX線ロックアップカーブの半値幅が8分であり、実施例1に比較して、GaN基板の結晶性が倍以上劣っていることが判明した。さらに、800 μm のものは成長中に基板が割れてしまった。

【0034】

次に、以下の実施例は本発明の素子について説明する。

[実施例3]

10

20

30

40

50

実施例 1 で得られた GaN 基板を特開平 4 - 1 6 4 8 9 5 号公報、第 2 図に示す MOVPE 装置を用い、この装置の反応容器内にセットし、1 0 5 0 °C にて、Si を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした n 型 GaN 層を 5 μm の膜厚で成長させる。なお、n 型 GaN の成長面は、基板研磨面であることは言うまでもない。

【 0 0 3 5 】

次に、n 型 GaN の上に、Si を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした n 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる第 1 の層を 20 オングストロームの膜厚で成長させ、続いてノドープの GaN よりなる第 2 の層を 20 オングストロームの膜厚で成長させ、総膜厚 0 . 4 μm の超格子よりなる n 側クラッド層を成長させる。このように n 型窒化物半導体層を含む超格子層を活性層を成長させる前に成長させることにより窒化物半導体素子の出力が飛躍的に向上する。

10

【 0 0 3 6 】

次に 8 0 0 °C で、 $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$ よりなる膜厚 30 オングストロームの単一量子井戸構造よりなる活性層を成長させる。

【 0 0 3 7 】

次に、活性層の上に Mg を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした p 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる第 1 の層を 20 オングストロームの膜厚で成長させ、続いて Mg を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした p 型 GaN よりなる第 2 の層を 20 オングストロームの膜厚で成長させ、総膜厚 0 . 4 μm の超格子よりなる p 側クラッド層を成長させる。このように p 型窒化物半導体層を含む超格子層を活性層を成長させた後に成長させることにより窒化物半導体素子の出力が飛躍的に向上する。なお超格子層は n 型層側、p 型層側のいずれか一方、若しくは両方の層に存在させることができる。

20

【 0 0 3 8 】

次にこの p 側クラッド層 5 の上に Mg を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした p 型 GaN 層を 0 . 5 μm の膜厚で成長させる。

【 0 0 3 9 】

反応終了後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、7 0 0 °C でアニーリングを行い、p 型層をさらに低抵抗化する。

【 0 0 4 0 】

アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、最上層の p 型 GaN 層に Ni と Au とを含む正電極、基板裏面側に W と Si と Au よりなる負電極とを設けた後、3 5 0 μm 角のチップに分離して LED 素子としたところ、If 2 0 m A において 5 2 0 n m の緑色発光を示し、Vf は 3 . 2 V、出力は 8 m W もあった。

30

【 0 0 4 1 】

[比較例 2]

実施例 1 で得られた GaN 基板の研磨面の凹凸が $\pm 1 . 5 \mu\text{m}$ のものを用いる他は実施例 3 と同様にして LED 素子を作製したところ、同じく If 2 0 m A において、Vf 3 . 2 V であったが、出力が 3 m W でしかなかった。これは基板凹凸が直接窒化物半導体の結晶性に影響したものであると推定する。

【 0 0 4 2 】

40

[実施例 4]

図 1 は実施例 4 により得られたレーザ素子の構造を示す模式的な断面図であり、レーザ光の共振方向に垂直な方向で素子を切断した際の図を示している。以下、この図面を元に本発明のレーザ素子について説明する。

【 0 0 4 3 】

実施例 1 で得られた GaN 基板 2 1 を、特開平 4 - 1 6 4 8 9 5 号公報、第 2 図に示す MOVPE 装置の反応容器内にセットし、容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を 1 0 5 0 °C まで上昇させ、基板のクリーニングを行う。

【 0 0 4 4 】

続いて、温度を 5 1 0 °C まで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアと TM

50

Gを用い、基板21上にGaNよりなるバッファ層22を約200オングストロームの膜厚で成長させる。バッファ層22はAlN、GaN、AlGaN、InGaN等が900以下の温度で、膜厚数十オングストローム～数百オングストロームで形成できる。このバッファ層は窒化物半導体の成長方法によっては省略することも可能である。

【0045】

(n側コンタクト層23)

バッファ層22成長後、TMGのみ止めて、温度を1050まで上昇させる。1050になったら、TMAとアンモニア、シランガスを用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaNよりなるn側コンタクト層4 μm の膜厚で成長させる。

【0046】

(クラック防止層24)

次に、温度を800にして、原料ガスにTMG、TMI(トリメチルインジウム)、アンモニア、不純物ガスにシランガスを用い、Siを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなるクラック防止層24を500オングストロームの膜厚で成長させる。このクラック防止層24はInを含むn型の窒化物半導体、好ましくはInGaNで成長させることにより、Alを含む窒化物半導体層中にクラックが入るのを防止することができる。なおこのクラック防止層は100オングストローム以上、0.5 μm 以下の膜厚で成長させることが好ましい。100オングストロームよりも薄いと前記のようにクラック防止として作用しにくく、0.5 μm よりも厚いと、結晶自体が黒変する傾向にある。なお、このクラック防止層24は、省略することもできる。

【0047】

(n側クラッド層25)

次に、温度を1050にして、原料ガスにTMA(トリメチルアルミニウム)、TMG、 NH_3 、 SiH_4 を用い、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる第1層を20オングストロームの膜厚で成長させ、続いてシランガス、TMAを止め、ノンドープのGaNよりなる第2層を20オングストロームの膜厚で成長させる。そして第1層+第2層+第1層+第2層+・・・というように超格子層を構成し、それぞれ第1層を100層、第2層を100層交互に積層し、総膜厚0.4 μm の超格子よりなるn側クラッド層25を形成する。このように単一膜厚が100オングストローム以下、さらに好ましくは70オングストローム以下、最も好ましくは40オングストローム以下の互いに組成が異なる窒化物半導体を積層した超格子層は、その単一層が弾性臨界膜厚以下となっているため、結晶性が非常に良くなる。そのためクラックのついていない非常に結晶性の良い膜が成長できるためレーザ素子の、n型窒化物半導体層側及びp型窒化物半導体層側の少なくとも一方の層側に形成することによりレーザ素子の寿命が飛躍的に良くなる。なお、超格子層はキャリア閉じ込め、若しくは光閉じ込め層として作用する層に形成することが最も望ましい。

【0048】

(n側光ガイド層26)

続いて、1050でSiを $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaNよりなるn側光ガイド層26を0.1 μm の膜厚で成長させる。このn側光ガイド層26は、活性層の光ガイド層として作用し、GaN、InGaNを成長させることが望ましく、通常100オングストローム～5 μm 、さらに好ましくは200オングストローム～1 μm の膜厚で成長させることが望ましい。なお、この光ガイド層26も超格子層にすることができる。n側光ガイド層15、n側クラッド層14を超格子層にする場合、超格子層を構成する窒化物半導体層の平均的なバンドギャップエネルギーは活性層よりも大きくする。超格子層とする場合には、第1の層及び第2の層の少なくとも一方にn型不純物をドープしてもよいし、またノンドープでも良い。

【0049】

(活性層27)

次に、原料ガスにTMG、TMI、アンモニア、シランガスを用いて活性層16を成長

10

20

30

40

50

させる。活性層16は温度を800に保持して、まずSiを $8 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ でドーブした $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる井戸層を25オングストロームの膜厚で成長させる。次にTMIのモル比を変化させるのみで同一温度で、Siを $8 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドーブした $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ よりなる障壁層を50オングストロームの膜厚で成長させる。この操作を2回繰り返し、最後に井戸層を積層した総膜厚175オングストロームの多重量子井戸構造(MQW)の活性層27を成長させる。活性層にドーブする不純物は本実施例のように井戸層、障壁層両方にドーブしても良く、いずれか一方にドーブしてもよい。なおn型不純物をドーブすると閾値が低下する傾向にある。なお活性層を多重量子井戸構造とする場合には必ずバンドギャップエネルギーの小さい井戸層と、井戸層よりもバンドギャップエネルギーが小さい障壁層とを積層するため、超格子層とは区別する。

10

【0050】

(キャップ層28)

次に、温度を1050に上げ、TMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム)を用い、活性層27よりもバンドギャップエネルギーが大きく、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーブしたp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなるキャップ層28を300オングストロームの膜厚で成長させる。このキャップ層28はp型不純物をドーブしたが、膜厚が薄いため、n型不純物をドーブしてキャリアが補償されたi型としても良く、最も好ましくはp型不純物をドーブした層とする。キャップ層28の膜厚は0.1 μm 以下、さらに好ましくは500オングストローム以下、最も好ましくは300オングストローム以下に調整する。0.1 μm より厚い膜厚で成長させると、キャップ層28中にクラックが入りやすくなり、結晶性の良い窒化物半導体層が成長しにくいからである。またキャリアがこのエネルギーバリアをトンネル効果により通過できなくなる。また、Alの組成比が大きいAlGa_{1-y}N程薄く形成するとLD素子は発振しやすくなる。例えば、Y値が0.2以上の $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ であれば500オングストローム以下に調整することが望ましい。キャップ層28の膜厚の下限は特に限定しないが、10オングストローム以上の膜厚で形成することが望ましい。

20

【0051】

(p側光ガイド層29)

続いて1050で、バンドギャップエネルギーがキャップ層28よりも小さい、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーブしたp型Ga_{1-y}Nよりなるp側光ガイド層29を0.1 μm の膜厚で成長させる。この層は、活性層の光ガイド層として作用し、n側光ガイド層15と同じくGa_{1-y}N、InGa_{1-y}Nで成長させることが望ましい。また、この層はp側クラッド層を成長させる際のバッファ層としても作用し、100オングストローム~5 μm 、さらに好ましくは200オングストローム~1 μm の膜厚で成長させることにより、好ましい光ガイド層として作用する。このp側光ガイド層は通常はMg等のp型不純物をドーブしてp型の導電型とするが、特に不純物をドーブしなくても良い。なお、このp側光ガイド層を超格子層とすることもできる。超格子層とする場合には第1の層及び第2の層の少なくとも一方にp型不純物をドーブしてもよいし、またp型不純物をドーブしないノンドープでも良い。

30

【0052】

(p型超格子層 = p側クラッド層30)

続いて、1050でMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーブしたp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる第1の層を20オングストロームの膜厚で成長させ、続いてTMAのみを止め、Mgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドーブしたp型Ga_{1-y}Nよりなる第2の層を20オングストロームの膜厚で成長させる。そしてこの操作をそれぞれ100回繰り返し、総膜厚0.4 μm の超格子層よりなるp側クラッド層30を形成する。この層はn側クラッド層25と同じくキャリア閉じ込め層として作用し、特にp型層の抵抗率を低下させるための層として作用する。このp側クラッド層の膜厚も特に限定しないが、100オングストローム以上、2 μm 以下、さらに好ましくは500オングストローム以上、1 μm 以下で成長させることが望ましい。

40

50

【 0 0 5 3 】

本実施例のように InGa_N よりなる量子構造の井戸層を有する活性層の場合、その活性層 27 に接して、膜厚 0.1 μm 以下の Al を含む窒化物半導体よりなる p 型キャップ層 28 を設け、その p 型キャップ層 28 よりも活性層から離れた位置に、p 型キャップ層 28 よりもバンドギャップエネルギーが小さい p 側光ガイド層 29 を設け、その p 側光ガイド層 29 よりも活性層から離れた位置に、p 側光ガイド層 29 よりもバンドギャップが大きい Al を含む窒化物半導体を含む超格子層よりなる p 側クラッド層 30 を設けることは非常に好ましい。しかも p 型キャップ層 17 の膜厚を 0.1 μm 以下と薄く設定してあるため、キャリアのバリアとして作用することはなく、p 層から注入された正孔が、トンネル効果により p 型キャップ層 17 を通り抜けることができ、活性層で効率よく再結合し、LD の出力が向上する。つまり、注入されたキャリアは、p 型キャップ層 17 のバンドギャップエネルギーが大きいため、半導体素子の温度が上昇しても、あるいは注入電流密度が増えても、キャリアは活性層をオーバーフローせず、p 型キャップ層 17 で阻止されるため、キャリアが活性層に貯まり、効率よく発光することが可能となる。従って、半導体素子が温度上昇しても発光効率が低下することが少ないので、閾値電流の低い LD を実現することができる。

10

【 0 0 5 4 】

(p 側コンタクト層 31)

最後に、1050 で、p 側クラッド層 30 の上に、Mg を $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした p 型 GaN よりなる p 側コンタクト層 31 を 150 オングストロームの膜厚で成長させる。p 側コンタクト層 31 は p 型の $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (0 < X, 0 < Y, X+Y < 1) で構成することができ、好ましくは Mg をドープした GaN とすれば、p 電極 32 と最も好ましいオーミック接触が得られる。なお、p 側コンタクト層 31 も超格子層とすることもできる。超格子層とする場合には、特にバンドギャップエネルギーが異なる第 1 の層と第 2 の層とを積層し、第 1 + 第 2 + 第 1 + 第 2 + … というように積層していき、最後にバンドギャップエネルギーが小さい方の層が露出するようにすると、p 電極 32 と好ましいオーミック接触が得られる。p 電極 32 の材料としては、例えば Ni、Pd、Ni/Au 等を挙げることができる。また本発明の素子では p 型 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ を含む p 側クラッド層 30 に接して、バンドギャップエネルギーの小さい窒化物半導体を p 側コンタクト層 31 として、その膜厚を 400 オングストローム以下と薄くしているために、実質的に p 側コンタクト層 30 のキャリア濃度が高くなり p 電極 32 と好ましいオーミックが得られて、素子の閾値電流、電圧が低下する。

20

30

【 0 0 5 5 】

反応終了後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、700 でアニーリングを行い、p 型層をさらに低抵抗化する。

【 0 0 5 6 】

アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、図 1 に示すように、RIE 装置により最上層の p 側コンタクト層 31 と、p 側クラッド層 30 とをエッチングして、4 μm のストライプ幅を有するリッジ形状とする。このように、活性層よりも上部にある p 側の層をストライプ状のリッジ形状とすることにより、活性層の発光がストライプリッジの下に集中するようになって閾値が低下する。特に活性層よりも上にある Al を含む p 型窒化物半導体層以上の層をリッジ形状とすることが好ましい。

40

【 0 0 5 7 】

次に p 側コンタクト層 31 のリッジ最表面に Ni と Au よりなる p 電極 32 をストライプ状に形成する。一方、Ti と Al よりなる n 電極 33 を基板 21 の裏面のほぼ全面に形成する。なおほぼ全面とは 80% 以上の面積をいう。

【 0 0 5 8 】

電極形成後、電極裏面側をスクライブして、ストライプ状の p 電極 32 に垂直な方向でバー状に劈開し、劈開面に共振器を作製する。なお劈開面は窒化物半導体の M 面 (101 - 0) とする。さらに、共振器面に SiO_2 と TiO_2 よりなる誘電体超格子を形成し、最

50

後に p 電極に平行な方向で、バーを切断してレーザチップとした。次にチップをフェースアップ（基板とヒートシンクとが対向した状態）でヒートシンクに設置し、それぞれの電極をワイヤーボンディングして、室温でレーザ発振を試みたところ、室温において、閾値電流密度 2.5 kA/cm^2 、閾値電圧 4.2 V で、発振波長 405 nm の連続発振が確認され、 100 時間以上の寿命を示した。

【0059】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、従来では作製できなかった GaN 基板ができるようになるので、GaN 素子が従来のように絶縁性基板を使用しなくても良くなる。そのため同一面側に正電極と負電極とを取り出すフリップチップ形式ではなくて、GaAs を基板にしたデバイスのように基板側から電極が取り出せる構造となる。この窒化物半導体素子を発光デバイスにした際には、他の基板側から電極が取り出される構造のデバイスと同じ構造にできるため、端面発光型ディスプレイのような高精細画面も実現できる。またレーザ素子のような高温デバイスに使用した場合には、素子の結晶性、放熱性が良くなり素子寿命が飛躍的に向上する。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係るレーザ素子の構造を示す模式断面図。

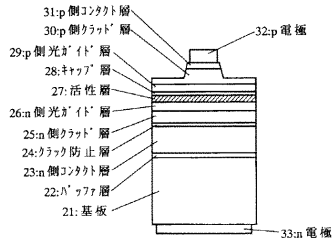
【符号の説明】

- 21・・・GaN 基板
- 22・・・バッファ層
- 23・・・n 側コンタクト層
- 24・・・クラック防止層
- 25・・・n 側クラッド層（超格子層）
- 26・・・n 側光ガイド層
- 27・・・活性層
- 28・・・キャップ層
- 29・・・p 側光ガイド層
- 30・・・p 側クラッド層（超格子層）
- 31・・・p 側コンタクト層
- 32・・・p 電極
- 33・・・n 電極

20

30

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 8 - 1 1 6 0 9 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 7 3 2 8 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 3 9 9 (J P , A)
特開平 8 - 2 5 0 8 1 0 (J P , A)
特開平 5 - 1 1 0 1 3 9 (J P , A)
特開平 7 - 2 6 7 7 9 6 (J P , A)
特開平 9 - 3 1 2 4 1 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 1 7 0 1 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C30B 29/38
H01L 21/20
H01L 21/205
H01L 33/00
H01S 5/323
H01S 5/343