

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-109084
(P2008-109084A)

(43) 公開日 平成20年5月8日(2008.5.8)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 L 33/00 (2006.01) H O 1 L 33/00 C 5 F O 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 37 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2007-197473 (P2007-197473)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成19年7月30日 (2007.7.30)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2006-260878 (P2006-260878)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(32) 優先日	平成18年9月26日 (2006.9.26)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉

最終頁に続く

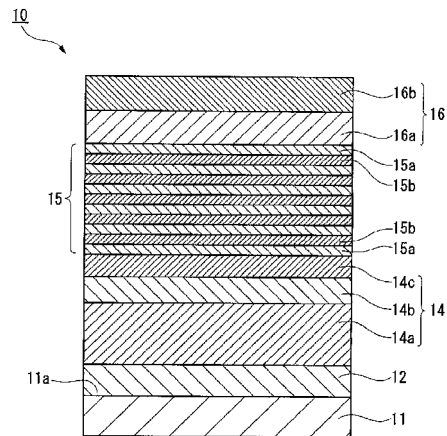
(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法、及び I I I 族窒化物化合物半導体発光素子、並びにランプ

(57) 【要約】

【課題】生産性に優れるとともに、優れた発光特性を備えた I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法、及び I I I 族窒化物化合物半導体発光素子、並びにランプを提供する。

【解決手段】基板 1 1 上に、少なくとも I I I 族窒化物化合物からなる中間層 1 2 を積層し、該中間層 1 2 上に、下地層 1 4 a を備える n 型半導体層 1 4、発光層 1 5、及び p 型半導体層 1 6 を順次積層する方法であり、基板 1 1 に対してプラズマ処理を行う前処理工程と、該前処理工程に次いで、基板 1 1 上に中間層 1 2 をスパッタ法によって成膜するスパッタ工程が備えられている。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、少なくとも I I I 族窒化物化合物からなる中間層を積層し、該中間層上に、下地層を備える n 型半導体層、発光層、及び p 型半導体層を順次積層する I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法であって、

前記基板に対してプラズマ処理を行う前処理工程と、該前処理工程に次いで、前記基板上に前記中間層をスパッタ法によって成膜するスパッタ工程が備えられていることを特徴とする I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 2】

前記前処理工程は、窒素を含有するガスをチャンバ内に流通させて行なうことを特徴とする請求項 1 に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。 10

【請求項 3】

前記前処理工程は、前記チャンバ内に流通する前記窒素を含有するガスの分圧が $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ Pa}$ の範囲であることを特徴とする請求項 2 に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 4】

前記前処理工程は、前記チャンバ内の圧力を $0.1 \sim 5 \text{ Pa}$ の範囲として行なわれることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 5】

前記前処理工程は、処理時間を 30 秒 ~ 3600 秒の範囲として行なわれることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。 20

【請求項 6】

前記前処理工程は、処理時間を 60 秒 ~ 600 秒の範囲として行なわれることを特徴とする請求項 5 に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 7】

前記前処理工程は、前記基板の温度を $25 \sim 1000$ の範囲として行なわれることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。 30

【請求項 8】

前記前処理工程は、前記基板の温度を $300 \sim 800$ の範囲として行なわれることを特徴とする請求項 7 に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 9】

前記前処理工程及び前記スパッタ工程を同一のチャンバ内で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 10】

前記前処理工程におけるプラズマ処理が逆スパッタであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 11】

前記前処理工程は、高周波を用いた電源によってプラズマを発生させることにより、逆スパッタを行なうことを特徴とする請求項 10 に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。 40

【請求項 12】

前記前処理工程は、高周波を用いた電源によって窒素プラズマを発生させることにより、逆スパッタを行なうことを含むことを特徴とする請求項 11 に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 13】

前記中間層を、前記基板表面の少なくとも 90% を覆うように形成することを特徴とする請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法 50

。

【請求項 14】

前記スパッタ工程は、V族元素を含有する原料を用いることを特徴とする請求項1～13の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 15】

前記スパッタ工程は、前記中間層を、V族元素を含有する原料をリアクタ内に流通させるリアクティブスパッタ法によって成膜することを特徴とする請求項1～14の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 16】

前記V族元素が窒素であることを特徴とする請求項14又は15に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。 10

【請求項 17】

前記V族元素を含む原料としてアンモニアを用いることを特徴とする請求項14又は15に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 18】

前記スパッタ工程は、前記中間層を、RFスパッタ法によって成膜することを特徴とする請求項1～17の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法

。

【請求項 19】

前記スパッタ工程は、前記中間層を、RFスパッタ法を用いて、カソードのマグネットを移動させつつ成膜することを特徴とする請求項18に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。 20

【請求項 20】

前記スパッタ工程は、前記中間層を、前記基板の温度を400～800の範囲として形成することを特徴とする請求項1～19の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 21】

前記下地層を、MOCVD法によって前記中間層上に成膜することを特徴とする請求項1～20の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 22】

前記下地層を、リアクティブスパッタ法によって前記中間層上に成膜することを特徴とする請求項1～20の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。 30

【請求項 23】

前記基板の温度を900以上として、前記下地層を形成することを特徴とする請求項1～22の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 24】

基板上に、少なくともIII族窒化物化合物からなる中間層が積層され、該中間層上に、下地層を備えるn型半導体層、発光層、及びp型半導体層が順次積層されてなるIII族窒化物化合物半導体発光素子であって、 40

前記基板が、プラズマ処理によって前処理されたものであり、

前記中間層が、スパッタ法によって成膜されたものである、ことを特徴とするIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項 25】

前記中間層が、単結晶として形成されていることを特徴とする請求項24に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項 26】

前記中間層が、柱状結晶として形成されていることを特徴とする請求項24に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項 27】

前記中間層は、前記柱状結晶の各々のグレインの幅の平均値が1～100nmの範囲として形成されていることを特徴とする請求項26に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項28】

前記中間層は、前記柱状結晶の各々のグレインの幅の平均値が1～70nmの範囲として形成されていることを特徴とする請求項26に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項29】

前記中間層が、前記基板表面の少なくとも90%を覆うように形成されていることを特徴とする請求項24～28の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

10

【請求項30】

前記中間層の膜厚が、10～500nmの範囲とされていることを特徴とする請求項24～29の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項31】

前記中間層の膜厚が、20～100nmの範囲とされていることを特徴とする請求項24～30の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項32】

前記中間層が、Alを含む組成からなることを特徴とする請求項24～31の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項33】

前記中間層が、AlNからなることを特徴とする請求項32に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

20

【請求項34】

前記下地層が、GaN系化合物半導体からなることを特徴とする請求項24～33の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項35】

前記下地層が、AlGaNからなることを特徴とする請求項34に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子。

【請求項36】

請求項1～23の何れか1項に記載の製造方法で得られるIII族窒化物化合物半導体発光素子。

30

【請求項37】

請求項24～36の何れか1項に記載のIII族窒化物化合物半導体発光素子が用いられてなるランプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)、電子デバイス等に、好適に用いられるIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法、及びIII族窒化物化合物半導体発光素子、並びにランプに関する。

40

【背景技術】

【0002】

III族窒化物化合物半導体発光素子は、可視光から紫外光領域の範囲に相当するエネルギーの直接遷移型のバンドギャップを有し、発光効率に優れていることから、LEDやLD等の発光素子として用いられている。

また、電子デバイスに用いた場合でも、III族窒化物化合物半導体発光素子は、従来のIII-V族化合物半導体を用いた場合に比べ、優れた特性を有する電子デバイスが得られる。

【0003】

従来、III-V族化合物半導体の単結晶ウェーハとしては、異なる材料の単結晶ウェ

50

一八上に結晶を成長させて得る方法が一般的である。このような、異種基板と、その上にエピタキシャル成長させるⅢ族窒化物半導体結晶との間には、大きな格子不整合が存在する。例えば、サファイア(Al_2O_3)基板上に窒化ガリウム(GaN)を成長させた場合、両者の間には16%の格子不整合が存在し、SiC基板上に窒化ガリウムを成長させた場合には、両者の間に6%の格子不整合が存在する。

一般に、上述のような大きな格子不整合が存在する場合、基板上に結晶を直接エピタキシャル成長させることが困難となり、また、成長させた場合であっても結晶性の良好な結晶が得られないという問題がある。

【0004】

そこで、有機金属化学気相成長(MOCVD)法により、サファイア単結晶基板もしくはSiC単結晶基板の上に、Ⅲ族窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長させる際、基板上に、まず、窒化アルミニウム(AlN)やAlGaNからなる低温バッファ層と呼ばれる層を積層し、その上に高温でⅢ族窒化物半導体結晶をエピタキシャル成長させる方法が提案されており、一般に行われている(例えば、特許文献1、2)。

【0005】

しかしながら、特許文献1及び2に記載された方法では、基本的に、基板とその上に成長されるⅢ族窒化物半導体結晶との間が格子整合していないため、成長した結晶の内部に、表面に向かって伸びる貫通転位と呼ばれる転位を内包した状態となる。このため、結晶に歪みが生じてしまい、構造を適正化しなければ十分な発光強度を得ることができず、また、生産性が低下してしまう等の問題があった。

【0006】

また、上記バッファ層をMOCVD以外の方法で成膜する技術も提案されている。

例えば、高周波スパッタで成膜したバッファ層上に、MOCVDによって同じ組成の結晶を成長させる方法が提案されている(例えば、特許文献3)。しかしながら、特許文献3に記載の方法では、基板上に、安定して良好な結晶を積層することができないという問題がある。

【0007】

そこで、安定して良好な結晶を得るため、バッファ層を成長させた後、アンモニアと水素からなる混合ガス中でアニールする方法(例えば、特許文献4)や、バッファ層を400以上の温度で、DCスパッタによって成膜する方法(例えば、特許文献5)等が提案されている。また、特許文献4、5では、基板に用いる材料として、サファイア、シリコン、炭化シリコン、酸化亜鉛、リン化ガリウム、ヒ化ガリウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、Ⅲ族窒化物系化合物半導体単結晶等が挙げられ、この中でもサファイアのa面基板が最も適合することが記載されている。

【0008】

一方、半導体層上に電極を形成する際に、半導体層に対する前処理としてArガスを用いて逆スパッタを行なう方法がある(例えば、特許文献6)。特許文献6に記載された方法によれば、Ⅲ族窒化物化合物半導体層の表面に逆スパッタを施すことにより、半導体層と電極との間の電氣的接触特性を改善することができるというものである。

しかしながら、特許文献6に記載の方法を基板の前処理に適用しても、基板と半導体層との間が格子整合せず、基板上に良好な結晶性を有する半導体層を形成することが出来ないという問題があった。

【特許文献1】特許第3026087号公報

【特許文献2】特開平4-297023号公報

【特許文献3】特公平5-86646号公報

【特許文献4】特許第3440873号公報

【特許文献5】特許第3700492号公報

【特許文献6】特開平8-264478号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

上述したように、上記何れの方法においても、基板上にそのままバッファ層を積層した後、ⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体をエピタキシャル成長させる方法であるため、基板とⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶との間が格子不整合となり、安定して良好な結晶を得ることができないという問題があった。

【 0 0 1 0 】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、基板上に、均一性の良い結晶膜を短時間で成膜することが可能な方法でバッファ層を形成し、その上に結晶性の良好なⅢⅢⅢ族窒化物半導体を成長させることができ、生産性に優れるとともに、優れた発光特性を備えたⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法、及びⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子、並びにランプを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者等は、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、スパッタ法によるバッファ層の成膜前に基板の前処理を適切に行ない、ⅢⅢⅢ族窒化物化合物との間で結晶の格子構造が整合するように基板表面を露出させることにより、ⅢⅢⅢ族窒化物半導体結晶を安定した良好な結晶として得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は以下に関する。

【 0 0 1 2 】

[1] 基板上に、少なくともⅢⅢⅢ族窒化物化合物からなる中間層を積層し、該中間層上に、下地層を備えるn型半導体層、発光層、及びp型半導体層を順次積層するⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法であって、前記基板に対してプラズマ処理を行う前処理工程と、該前処理工程に次いで、前記基板上に前記中間層をスパッタ法によって成膜するスパッタ工程が備えられていることを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

20

[2] 前記前処理工程は、窒素を含有するガスをチャンバ内に流通させて行なうことを特徴とする[1]に記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[3] 前記前処理工程は、前記チャンバ内に流通する前記窒素を含有するガスの分圧が $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ Pa}$ の範囲であることを特徴とする[2]に記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

30

[4] 前記前処理工程は、前記チャンバ内の圧力を $0.1 \sim 5 \text{ Pa}$ の範囲として行なわれることを特徴とする[1]～[3]の何れかに記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【 0 0 1 3 】

[5] 前記前処理工程は、処理時間を30秒～3600秒の範囲として行なわれることを特徴とする[1]～[4]の何れかに記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[6] 前記前処理工程は、処理時間を60秒～600秒の範囲として行なわれることを特徴とする[5]に記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[7] 前記前処理工程は、前記基板の温度を $25 \sim 1000$ の範囲として行なわれることを特徴とする[1]～[6]の何れかに記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

40

[8] 前記前処理工程は、前記基板の温度を $300 \sim 800$ の範囲として行なわれることを特徴とする[7]に記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[9] 前記前処理工程及び前記スパッタ工程を同一のチャンバ内で行うことを特徴とする[1]～[8]の何れかに記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[10] 前記前処理工程におけるプラズマ処理が逆スパッタであることを特徴とする[1]～[9]の何れかに記載のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[11] 前記前処理工程は、高周波を用いた電源によってプラズマを発生させることにより、逆スパッタを行なうことを特徴とする[1]～[10]の何れかに記載のⅢⅢⅢ族

50

窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[1 2] 前記前処理工程は、高周波を用いた電源によって窒素プラズマを発生させることにより、逆スパッタを行なうことを含むことを特徴とする [1 1] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[1 3] 前記中間層を、前記基板表面の少なくとも 9 0 % を覆うように形成することを特徴とする [1] ~ [1 2] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【 0 0 1 4 】

[1 4] 前記スパッタ工程は、V 族元素を含有する原料を用いることを特徴とする [1] ~ [1 3] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[1 5] 前記スパッタ工程は、前記中間層を、V 族元素を含有する原料をリアクタ内に流通させるリアクティブスパッタ法によって成膜することを特徴とする [1] ~ [1 4] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[1 6] 前記 V 族元素が窒素であることを特徴とする [1 4] 又は [1 5] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[1 7] 前記 V 族元素を含む原料としてアンモニアを用いることを特徴とする [1 4] 又は [1 5] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[1 8] 前記スパッタ工程は、前記中間層を、R F スパッタ法によって成膜することを特徴とする [1] ~ [1 7] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[1 9] 前記スパッタ工程は、前記中間層を、R F スパッタ法を用いて、カソードのマグネットを移動させつつ成膜することを特徴とする [1 8] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[2 0] 前記スパッタ工程は、前記中間層を、前記基板の温度を 4 0 0 ~ 8 0 0 の範囲として形成することを特徴とする [1] ~ [1 9] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【 0 0 1 5 】

[2 1] 前記下地層を、M O C V D 法によって前記中間層上に成膜することを特徴とする [1] ~ [2 0] の何れか 1 項に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[2 2] 前記下地層を、リアクティブスパッタ法によって前記中間層上に成膜することを特徴とする [1] ~ [2 0] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

[2 3] 前記基板の温度を 9 0 0 以上として、前記下地層を形成することを特徴とする [1] ~ [2 2] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法。

【 0 0 1 6 】

[2 4] 基板上に、少なくとも I I I 族窒化物化合物からなる中間層が積層され、該中間層上に、下地層を備える n 型半導体層、発光層、及び p 型半導体層が順次積層されてなる I I I 族窒化物化合物半導体発光素子であって、前記基板が、プラズマ処理によって前処理されたものであり、前記中間層が、スパッタ法によって成膜されたものである、ことを特徴とする I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[2 5] 前記中間層が、単結晶として形成されていることを特徴とする [2 4] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[2 6] 前記中間層が、柱状結晶として形成されていることを特徴とする [2 4] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[2 7] 前記中間層は、前記柱状結晶の各々のグレインの幅の平均値が 1 ~ 1 0 0 n m の範囲として形成されていることを特徴とする [2 6] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[2 8] 前記中間層は、前記柱状結晶の各々のグレインの幅の平均値が 1 ~ 7 0 n m の範囲として形成されていることを特徴とする [2 6] に記載の I I I 族窒化物化合物半導

10

20

30

40

50

体発光素子。

[2 9] 前記中間層が、前記基板表面の少なくとも 9 0 % を覆うように形成されていることを特徴とする [2 4] ~ [2 8] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

【 0 0 1 7 】

[3 0] 前記中間層の膜厚が、1 0 ~ 5 0 0 n m の範囲とされていることを特徴とする [2 4] ~ [2 9] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[3 1] 前記中間層の膜厚が、2 0 ~ 1 0 0 n m の範囲とされていることを特徴とする [2 4] ~ [2 9] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[3 2] 前記中間層が、A l を含む組成からなることを特徴とする [2 4] ~ [3 1] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[3 3] 前記中間層が、A l N からなることを特徴とする [3 2] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[3 4] 前記下地層が、G a N 系化合物半導体からなることを特徴とする [2 4] ~ [3 3] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[3 5] 前記下地層が、A l G a N からなることを特徴とする [3 4] に記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

【 0 0 1 8 】

[3 6] 上記 [1] ~ [2 3] の何れかに記載の製造方法で得られる I I I 族窒化物化合物半導体発光素子。

[3 7] 上記 [2 4] ~ [3 6] の何れかに記載の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子が用いられてなるランプ。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法、及び I I I 族窒化物化合物半導体発光素子によれば、基板に対してプラズマ処理を行う前処理工程を備え、該前処理工程に次いで、前記基板上に中間層をスパッタ法によって成膜するスパッタ工程が備えられた上記構成とすることにより、基板表面に均一性の高い結晶構造を有する中間層が成膜され、基板と I I I 族窒化物半導体からなる半導体層との間に格子不整合が生じることが無い。

従って、基板上に結晶性の良好な I I I 族窒化物半導体を効率良く成長させることができ、生産性に優れるとともに、優れた発光特性を備えた I I I 族窒化物化合物半導体発光素子が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

以下に、本発明に係る I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法、及び I I I 族窒化物化合物半導体発光素子、並びにランプの一実施形態について、図 1 ~ 6 を適宜参照しながら説明する。

【 0 0 2 1 】

本実施形態の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法は、基板 1 1 上に、少なくとも I I I 族窒化物化合物からなる中間層 1 2 を積層し、該中間層 1 2 上に、下地層 1 4 a を備える n 型半導体層 1 4、発光層 1 5、及び p 型半導体層 1 6 を順次積層する方法であって、基板 1 1 に対してプラズマ処理を行う前処理工程を備え、該前処理工程に次いで、基板 1 1 上に中間層 1 2 をスパッタ法によって成膜するスパッタ工程が備えられている方法である。

【 0 0 2 2 】

本実施形態の製造方法は、基板 1 1 上に I I I 族窒化物化合物半導体結晶をエピタキシャル成長させる際、スパッタ工程において I I I 族窒化物化合物よりなる中間層 1 2 を基板 1 1 上に成膜するための前工程として前処理工程が備えられ、該前処理工程において基板 1 1 に対してプラズマ処理を行うものである。基板 1 1 に対してプラズマ処理を行うこ

10

20

30

40

50

とにより、結晶性の良好な I I I 族窒化物半導体を効率良く成長させることができる。

【 0 0 2 3 】

また、本実施形態の製造方法で得られる I I I 族窒化物化合物半導体発光素子（以下、発光素子と略称することがある）は、図 1 に示すような半導体積層構造を有しており、この積層半導体 1 0 は、基板 1 1 上に、少なくとも I I I 族窒化物化合物からなる中間層 1 2 が積層され、該中間層 1 2 上に、下地層 1 4 a を備える n 型半導体層 1 4、発光層 1 5、及び p 型半導体層 1 6 が順次積層されるとともに、下地層 1 4 a が中間層 1 2 上に積層されてなり、基板 1 1 が、プラズマ処理によって前処理されたものであり、中間層 1 2 が、スパッタ法によって成膜されたものとして概略構成されている。

【 0 0 2 4 】

そして、本実施形態の積層半導体 1 0 は、図 2 及び図 3 に示す例のように、p 型半導体層 1 6 上に透光性正極 1 7 が積層され、その上に正極ボンディングパッド 1 8 が形成されるとともに、n 型半導体層 1 4 の n 型コンタクト層 1 4 b に形成された露出領域 1 4 d に負極 1 9 が積層されてなる発光素子 1 を構成することができる。

【 0 0 2 5 】

以下、本実施形態の I I I 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法に備えられた、前処理工程、及び、スパッタ工程について詳述する。

【 0 0 2 6 】

[前処理工程]

本実施形態の前処理工程で行われるプラズマ処理は、窒素、酸素等、活性なプラズマ種を発生するガスを含むプラズマ中に行なうことが好ましい。中でも、窒素ガスが特に好適である。

また、本実施形態の前処理工程におけるプラズマ処理は、逆スパッタとすることが好適である。

本実施形態の前処理工程では、基板 1 1 とチャンバとの間に電圧を印加することにより、プラズマ粒子が効率的に基板 1 1 に作用する。

【 0 0 2 7 】

基板 1 1 にプラズマ処理を行うための原料ガスは、一種類のみの成分からなるガスで構成しても良いし、また、数種類の成分のガスを混合した構成のものを用いても良い。中でも、窒素等の原料ガスの分圧が、 $1 \times 10^{-2} \sim 10 \text{ Pa}$ の範囲であることが好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ Pa}$ の範囲であることが更に好ましい。原料ガスの分圧が高すぎると、プラズマ粒子の持つエネルギーが低下し、基板 1 1 の前処理効果が低下する。また、上記分圧が低すぎると、プラズマ粒子の持つエネルギーが高すぎ、基板 1 1 にダメージを与えてしまうことがある。

【 0 0 2 8 】

プラズマ処理による前処理を行う時間は、30 秒から 3600 秒（1 時間）の範囲であることが好ましい。処理時間が上記範囲よりも短いと、プラズマ処理による効果が得られないことは言うまでもないが、上記範囲より長い場合も特段に特性が良くなるということはなく、かえって稼働率を低下させる虞がある。プラズマ処理による前処理を行なう時間は、より好ましくは 60 秒（1 分）から 600 秒（10 分）の範囲である。

【 0 0 2 9 】

プラズマ処理を行う際の温度としては、 $25 \sim 1000$ の範囲であることが好ましい。処理温度が低すぎると、プラズマ処理を行ったとしても効果が十分に発揮されず、また、処理温度が高すぎると、基板表面にダメージを残すことがあり、さらに好ましくは、 $300 \sim 800$ の範囲である。

【 0 0 3 0 】

本実施形態の前処理工程において、プラズマ処理で用いるチャンバは、後述のスパッタ工程において中間層を成膜する際に用いるチャンバと同じものを用いても良いし、別のチャンバを用いても良い。前処理工程で用いるチャンバ、及びスパッタ工程で用いるチャンバを共通の構成とすれば、製造設備をコストダウンすることができる点で好適であり、ま

10

20

30

40

50

た、中間層の成膜に用いる条件で、プラズマ処理として逆スパッタを行なう場合、スパッタ条件の変更に変更する時間をロスすることが無いので、稼働率が向上する。

【0031】

本実施形態の前処理工程では、プラズマ処理に用いるプラズマをRF放電によって発生させることが好ましい。プラズマをRF放電によって発生させることにより、絶縁体からなる基板に対しても、プラズマ処理によって前処理を施すことが可能となる。

【0032】

なお、基板11に施す前処理は、湿式の方法を併せて採用することもできる。例えば、シリコンからなる基板に対しては、従来公知のRCA洗浄方法などを行い、基板表面を水素終端させておくことにより、詳細を後述するスパッタ工程において、基板上に中間層を成膜する際のプロセスが安定する。

【0033】

本実施形態では、前処理工程において基板11に対してプラズマ処理を行なった後、後述するスパッタ工程においてIII族窒化物化合物からなる中間層12を積層し、該中間層12上に下地層14aが備えられたn型半導体層14を形成することにより、後述の実施例に示すように、III族窒化物半導体の結晶性が格段に向上し、発光素子の発光特性が高まる。

基板11に対してプラズマ処理を行なうことにより上記効果が得られるメカニズムとしては、基板11表面に付着したコンタミ等が逆スパッタによって除去されることにより、基板11の表面がIII族窒化物化合物との間で結晶の格子構造が整合するように露出されることが挙げられる。

【0034】

また、本実施形態の前処理工程では、イオン成分と、電荷を持たないラジカル成分とが混合された雰囲気で行なわれるプラズマ処理により、基板11の表面を処理する方法としている。

ここで、基板の表面からコンタミ等を除去する際、例えば、イオン成分等を単独で基板表面に供給した場合には、エネルギーが強すぎて基板表面にダメージを与えてしまい、基板上に成長させる結晶の品質を低下させてしまうという問題がある。

本実施形態の前処理工程では、上述のように、イオン成分とラジカル成分とが混合された雰囲気で行なわれるプラズマ処理を用いた方法とし、基板11に適度なエネルギーを持つ反応種を作用させることにより、基板11表面にダメージを与えずにコンタミ等の除去を行なうことが可能となる。このような効果が得られるメカニズムとしては、イオン成分の割合が少ないプラズマを用いることで基板表面に与えるダメージが抑制されることと、基板表面にプラズマを作用させることによって効果的にコンタミを除去できること等が考えられる。

【0035】

[スパッタ工程]

本実施形態のスパッタ工程は、スパッタ法を用いて基板11上に中間層12を成膜する工程であり、例えば、金属原料とV族元素を含んだガスとをプラズマで活性化して反応させることにより、中間層12が成膜される。

【0036】

スパッタ法では、磁場内にプラズマを閉じ込めることによってプラズマ密度を高くし、効率を向上させる技術が一般的に用いられており、マグネットの位置を移動させることにより、スパッタされるターゲットの面内での均一化が可能となる。具体的なマグネットの運動方法は、スパッタ装置によって適宜選択することができ、例えば、マグネットを揺動させたり、又は回転運動させたりすることができる。

このように、カソードのマグネットを揺動、又は回転等の方法で移動させつつ成膜するRFスパッタ法は、詳細を後述する、基板11側面に中間層12を成膜する際の成膜効率に優れる点で好適である。

【0037】

10

20

30

40

50

図 8 に示す例の RF スパッタ装置 40 では、金属ターゲット 47 の下方（図 8 の下方）にマグネット 42 が配され、該マグネット 42 が図示略の駆動装置によって金属ターゲット 47 の下方で揺動する。チャンバ 41 には窒素ガス、及びアルゴンガスが供給され、ヒータ 44 に取り付けられた基板 11 上に、中間層が成膜される。この際、上述のようにマグネット 42 が金属ターゲット 47 の下方で揺動しているため、チャンバ 41 内に閉じ込められたプラズマが移動し、基板 11 の表面 11 a の他、側面 11 b に対しても、ムラ無く中間層を成膜することが可能となる。

【0038】

また、スパッタ法を用いて中間層 12 を成膜する場合、基板 11 の温度以外の重要なパラメータとしては、炉内の圧力や窒素分圧が挙げられる。

スパッタ法を用いて中間層 12 を成膜する際の炉内の圧力は、0.3 Pa 以上であることが好ましい。この炉内の圧力が 0.3 Pa 未満だと、窒素の存在量が小さく、スパッタされた金属が窒化物とならずに基板 11 に付着する虞がある。この炉内の圧力の上限は特に限定されないが、プラズマを発生させることができる程度の圧力に抑制することが必要である。

【0039】

また、窒素 (N_2) と Ar とを合わせた流量における窒素の比は、20% 以上 80% 以下であることが好ましい。窒素の流量比が 20% 未満だと、スパッタ金属が窒化物とならず、金属のまま基板 11 に付着する虞がある。窒素の流量比が 80% を超えると、Ar の量が相対的に少なくなり、スパッタレートが低下してしまう。窒素 (N_2) と Ar とを合わせた流量における窒素の比は、特に好ましくは、50% 以上 80% 以下の範囲である。

【0040】

また、中間層 12 を成膜する際の成膜レートは、0.01 nm/s ~ 10 nm/s の範囲とすることが好ましい。成膜レートが 0.01 nm/s 未満だと、膜が層とならずに島状に成長してしまい、基板 11 の表面を覆うことができなくなる虞がある。成膜レートが 10 nm/s を超えると、膜が結晶体とならずに非晶質となってしまう。

【0041】

なお、中間層 12 をスパッタ法で成膜する際、V 族原料をリアクタ内に流通させるリアクティブスパッタ法によって成膜する方法とすることが好ましい。

一般に、スパッタ法においては、ターゲット材料の純度が高い程、成膜後の薄膜の結晶性等の膜質が良好となる。中間層 12 をスパッタ法によって成膜する場合、原料となるターゲット材料として III 族窒化物化合物半導体を用い、Ar ガス等の不活性ガスのプラズマによるスパッタを行なうことも可能であるが、リアクティブスパッタ法においてターゲット材料に用いる III 族金属単体並びにその混合物は、III 族窒化物化合物半導体と比較して高純度化が可能である。このため、リアクティブスパッタ法では、成膜される中間層 12 の結晶性をより向上させることが可能となる。

【0042】

中間層 12 を成膜する際の基板 11 の温度は、300 ~ 800 の範囲とすることが好ましく、400 ~ 800 の範囲とすることがより好ましい。基板 11 の温度が上記下限未満だと、中間層 12 が基板 11 全面を覆うことができず、基板 11 表面が露出する虞がある。基板 11 の温度が上記上限を超えると、金属原料のマイグレーションが活発となり過ぎ、パフ層としての機能の点から不適な層となる虞がある。

【0043】

スパッタ法を用いて金属原料をプラズマ化し、中間層として混晶を成膜する際には、ターゲットとなる金属を予め金属材料の混合物（必ずしも、合金を形成していなくても構わない）として作製する方法もあるし、異なる材料からなる 2 つのターゲットを用意して同時にスパッタする方法としても良い。例えば、一定の組成の膜を成膜する場合には混合材料のターゲットを用い、組成の異なる何種類かの膜を成膜する場合には複数のターゲットをチャンバ内に設置すれば良い。

【0044】

10

20

30

40

50

本実施形態で用いる窒素原料としては、一般に知られている窒素化合物を何ら制限されることなく用いることができるが、アンモニアや窒素 (N_2) は取り扱いが簡単であるとともに、比較的安価で入手可能であることから好ましい。

アンモニアは分解効率が良好であり、高い成長速度で成膜することが可能であるが、反応性や毒性が高いため、除害設備やガス検知器が必要となり、また、反応装置に使用する部材の材料を化学的に安定性の高いものにする必要がある。

また、窒素 (N_2) を原料として用いた場合には、装置としては簡便なものを用いることができるが、高い反応速度は得られない。しかしながら、窒素を電界や熱等により分解してから装置に導入する方法とすれば、アンモニアよりは低いものの工業生産的に利用可能な程度の成膜速度を得ることができるため、装置コストとの兼ね合いを考えると、最も好適な窒素源である。

10

【0045】

また、上述したように、中間層12は、基板11の側面を覆うようにして形成することが好ましい。さらに、中間層12は、基板11の側面及び裏面を覆うようにして形成することが最も好ましい。しかしながら、従来の成膜方法で中間層を成膜した場合、最大で6回から8回程度の成膜処理を行う必要があり、長時間の工程となってしまう。これ以外の成膜方法としては、基板を保持せずにチャンバ内に設置することにより、基板全面に成膜する方法も考えられるが、基板を加熱する必要がある場合には装置が複雑になる虞がある。

【0046】

20

そこで、上述したように、例えば、基板を揺動させたり又は回転運動させたりすることにより、基板の位置を、成膜材料のスパッタ方向に対して変更させつつ、成膜する方法が考えられる。このような方法とすることにより、基板の表面及び側面を一度の工程で成膜することが可能となり、次いで基板裏面への成膜工程を行うことにより、計2回の工程で基板全面を覆うことが可能となる。

【0047】

また、成膜材料源が、大きな面積の発生源から生じる構成とし、且つ、材料の発生位置を移動させることにより、基板を移動させずに基板全面に成膜する方法としても良い。このような方法としては、上述したように、マグネットを揺動させたり又は回転運動させたりすることにより、カソードのマグネットの位置をターゲット内で移動させつつ成膜する、RFスパッタ法が挙げられる。また、このようなRFスパッタ法で成膜を行なう場合、基板側とカソード側の両方を移動させる方法としても良い。さらに、材料の発生源であるカソードを基板近傍に配することにより、発生するプラズマを基板に対してビーム状に供給するのではなく、基板を包み込むように供給するような構成とすれば、基板表面及び側面の同時成膜が可能となる。

30

【0048】

なお、プラズマを発生させる方法としては、本実施形態のような特定の真空度で高電圧をかけて放電するスパッタ法その他、高いエネルギー密度のレーザを照射してプラズマを発生させるPLD法、電子線を照射させることでプラズマを発生させるPED法等、幾つかの方法があるが、この中でも、スパッタ法が最も簡便で量産にも適しているため、好適な方法と言える。なお、DCスパッタを用いる場合、ターゲット表面のチャージアップを招き、成膜速度が安定しない可能性があるため、パルスDCとするか、上述のようなRFスパッタ法とすることが望ましい。

40

【0049】

本実施形態のスパッタ工程では、前処理工程において逆スパッタを施された基板の上に、スパッタ法により中間層を成膜するので、基板とIII族窒化物半導体結晶との間に格子不整合が生じることなく、結晶性が安定して良好な中間層が得られる。

【0050】

以下、上述のような前処理工程、及び、スパッタ工程が備えられた本実施形態のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法で得られる発光素子1の構成について詳述する

50

。

【 0 0 5 1 】

〔 基板 〕

本実施形態において、ⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体結晶が表面上にエピタキシャル成長される基板 1 1 としては、特に限定されず、各種材料を選択して用いることができ、例えば、サファイア、SiC、シリコン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、酸化マンガン亜鉛鉄、酸化マグネシウムアルミニウム、ホウ化ジルコニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化リチウムガリウム、酸化リチウムアルミニウム、酸化ネオジウムガリウム、酸化ランタンストロンチウムアルミニウムタンタル、酸化ストロンチウムチタン、酸化チタン、ハフニウム、タングステン、モリブデン等が挙げられ、特にサファイアが好ましい。

10

【 0 0 5 2 】

なお、アンモニアを使用せずに中間層を成膜するとともに、アンモニアを使用する方法で後述の下地層を成膜し、さらに、上記基板材料の内、高温でアンモニアに接触することで化学的な変性を引き起こすことが知られている酸化物基板や金属基板等を用いた場合には、本実施形態の中間層がコート層として作用するので、基板の化学的な変質を防ぐ点で効果的である。

【 0 0 5 3 】

〔 中間層 〕

本実施形態の積層半導体 1 0 は、基板 1 1 上に、スパッタ法によってⅢⅢⅢ族窒化物化合物からなる単結晶の中間層 1 2 が成膜されている。中間層 1 2 は、スパッタ法により、例えば、金属原料とⅤ族元素を含んだガスとがプラズマで活性化されて反応することで成膜される。

20

【 0 0 5 4 】

中間層 1 2 は、基板 1 1 の表面 1 1 a の少なくとも 6 0 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上を覆っている必要があり、9 0 % 以上を覆うように形成されていることが、基板 1 1 のコート層としての機能面から好ましい。また、中間層 1 2 は、基板 1 1 の表面 1 1 a 上を隙間無く覆うように形成されていることが最も好ましい。

中間層 1 2 が基板 1 1 を覆っておらず、基板 1 1 の表面が露出していると、中間層 1 2 上に成膜される下地層 1 4 a と基板 1 1 上に直接成膜される下地層 1 4 a とでは格子定数が異なるため、均一な結晶とならず、ヒロックやピットを生じてしまう。

30

【 0 0 5 5 】

なお、上述のスパッタ工程において、基板 1 1 上に中間層を形成する際、図 7 (a) に示す例の中間層 1 2 a のように、基板 1 1 の表面 1 1 a のみを覆うように形成しても良いが、図 7 (b) に示す中間層 1 2 b のように、基板 1 1 の表面 1 1 a 及び側面 1 1 b を覆うように形成しても良い。また、図 7 (c) に示す中間層 1 2 c のように、基板 1 1 の表面 1 1 a、側面 1 1 b 及び裏面 1 1 c を覆うようにして形成することが、コート層としての機能面から最も好ましい。

上述したように、MOCVD法では、原料ガスが基板の側面、もしくは裏面にまで回りこむことがあることから、後述のⅢⅢⅢ族窒化物化合物半導体結晶からなる各層の何れかをMOCVD法で成膜する場合、原料ガスと基板との反応を回避するためには、基板側面、もしくは裏面をも保護できるように、中間層を、図 7 (c) に示す中間層 1 2 c のように構成することが好ましい。

40

【 0 0 5 6 】

このような中間層をなすⅢⅢⅢ族窒化物化合物の結晶は、六方晶系の結晶構造を持ち、成膜条件をコントロールすることにより、単結晶膜とすることができる。また、ⅢⅢⅢ族窒化物化合物の結晶は、上記成膜条件をコントロールすることにより、六角柱を基本とした集合組織からなる柱状結晶とすることも可能である。なお、ここで説明する柱状結晶とは、隣接する結晶粒との間に結晶粒界を形成して隔てられており、それ自体は縦断面形状として柱状になっている結晶のことをいう。

50

【 0 0 5 7 】

中間層 1 2 は、単結晶構造であることが、バッファ機能の面から好ましい。上述したように、III 族窒化物化合物の結晶は六方晶系の結晶を有し、六角柱を基本とした組織を形成する。III 族窒化物化合物の結晶は、成膜等の条件を制御することにより、面内方向にも成長した結晶を成膜することが可能となる。このような単結晶構造を有する中間層 1 2 を基板 1 1 上に成膜した場合、中間層 1 2 のバッファ機能が有効に作用するため、その上に成膜される III 族窒化物半導体の層は、良好な配向性及び結晶性を持つ結晶膜となる。

【 0 0 5 8 】

また、中間層を、柱状結晶の集合体からなる多結晶として形成した場合には、前記柱状結晶の各々のグレインの幅の平均値が、1 ~ 100 nm の範囲とされていることが、バッファ層としての機能面から好ましく、1 ~ 70 nm の範囲とされていることがより好ましい。中間層を柱状結晶の集合体として形成した場合、その上に形成される III 族窒化物化合物半導体の結晶層の結晶性を良好にするためには、柱状結晶の各々の結晶のグレインの幅を適正に制御する必要があり、具体的には、上記範囲とすることが好ましい。このような結晶のグレインの幅は、断面 TEM 観察などにより容易に測定することが可能である。

また、中間層を多結晶として形成した場合には、結晶のグレインが、上述したような略柱状の形状とされていることが望ましく、中間層が、柱状のグレインが集合して層を成していることが望ましい。

ここで、本発明で説明するグレインの幅とは、中間層が柱状グレインの集合体である場合は、結晶の界面と界面の距離のことをいう。一方、グレインが島状に点在する場合には、グレインの幅とは、結晶グレインが基板面に接する面の最も大きい、さし渡しの長さを言う。

【 0 0 5 9 】

中間層 1 2 の膜厚は、10 ~ 500 nm の範囲とされていることが好ましく、20 ~ 100 nm の範囲とされていることがより好ましい。

中間層 1 2 の膜厚が 10 nm 未満だと、バッファ層としての機能が充分でなくなる。また、500 nm を超える膜厚で中間層 1 2 を形成した場合、バッファ層としての機能には変化が無いのにも関わらず、成膜処理時間が長くなり、生産性が低下する虞がある。

【 0 0 6 0 】

中間層 1 2 は、Al を含有する組成とされていることが好ましく、AlN からなる構成とすることが特に好ましい。

中間層 1 2 を構成する材料としては、一般式 $AlGaInN$ で表される III 族窒化物化合物半導体であれば、どのような材料でも用いることができる。さらに、V 族として、As や P が含有される構成としても良い。

中間層 1 2 を、Al を含んだ組成とした場合、中でも、GaAlN とすることが好ましく、この際、Al の組成が 50 % 以上とされていることが好ましい。

また、中間層を柱状結晶の集合体として形成する場合には、AlN からなる組成とすることにより、効率的に柱状結晶集合体とすることができる。

【 0 0 6 1 】

[積層半導体]

図 1 に示すように、本実施形態の積層半導体 10 は、基板 1 1 上に、上述のような中間層 1 2 を介して、窒化物系化合物半導体からなる n 型半導体層 1 4、発光層 1 5 及び p 型半導体層 1 6 からなる発光半導体層が積層されている。

そして、n 型半導体層 1 4 は、少なくとも III 族窒化物化合物半導体からなる下地層 1 4 a を有しており、中間層 1 2 上に下地層 1 4 a が積層されている。

【 0 0 6 2 】

III 族窒化物化合物半導体からなる下地層 1 4 a の上には、上述したように、図 1 に示す積層半導体 10 のような機能性を持つ結晶積層構造が積層された構成とすることがで

10

20

30

40

50

きる。例えば、発光素子のための半導体積層構造を形成する場合、Si、Ge、Sn等のn型ドーパントをドーパしたn型導電性の層や、マグネシウムなどのp型ドーパントをドーパしたp型導電性の層等を積層して形成することができる。また、材料としては、発光層等にはInGaNを用いることができ、クラッド層等にはAlGaNを用いることができる。このように、下地層14a上に、さらに機能を持たせたIII族窒化物半導体結晶層を形成することにより、発光ダイオードやレーザダイオード、あるいは電子デバイス等の作製に用いられる、半導体積層構造を有するウェーハを作製することが出来る。

以下に、積層半導体10について詳述する。

【0063】

窒化物系化合物半導体としては、例えば一般式 $Al_xGa_yIn_zN_{1-A}M_A$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ で且つ、 $x + y + z = 1$ 。記号Mは窒素(N)とは別の第V族元素を表し、 $0 < A < 1$ である。)で表わされる窒化ガリウム系化合物半導体が多数知られており、本発明においても、それら周知の窒化ガリウム系化合物半導体を含めて一般式 $Al_xGa_yIn_zN_{1-A}M_A$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ で且つ、 $x + y + z = 1$ 。記号Mは窒素(N)とは別の第V族元素を表し、 $0 < A < 1$ である。)で表わされる窒化ガリウム系化合物半導体を何ら制限なく用いることができる。

10

【0064】

窒化ガリウム系化合物半導体は、Al、GaおよびIn以外に他のIII族元素を含有することができ、必要に応じてGe、Si、Mg、Ca、Zn、Be、P、As及びB等の元素を含有することもできる。さらに、意図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場合もある。

20

【0065】

これらの窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法は特に限定されず、MOCVD(有機金属化学気相成長法)、HVPE(ハイドライド気相成長法)、MBE(分子線エピタキシー法)等、窒化物半導体を成長させることが知られている全ての方法を適用できる。好ましい成長方法としては、膜厚制御性、量産性の観点からMOCVD法である。MOCVD法では、キャリアガスとして水素(H_2)または窒素(N_2)、III族原料であるGa源としてトリメチルガリウム(TMGa)またはトリエチルガリウム(TEGa)、Al源としてトリメチルアルミニウム(TMA)またはトリエチルアルミニウム(TEA)、In源としてトリメチルインジウム(TMI)またはトリエチルインジウム(TEI)、V族原料であるN源としてアンモニア(NH_3)、ヒドラジン(N_2H_4)などが用いられる。また、ドーパントとしては、n型にはSi原料としてモノシラン(SiH_4)またはジシラン(Si_2H_6)を、Ge原料としてゲルマンガス(GeH_4)や、テトラメチルゲルマニウム($(CH_3)_4Ge$)やテトラエチルゲルマニウム($(C_2H_5)_4Ge$)等の有機ゲルマニウム化合物を利用できる。MBE法では、元素状のゲルマニウムもドーピング源として利用できる。p型にはMg原料としては例えばビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp_2Mg)またはビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム($EtCp_2Mg$)を用いる。

30

【0066】

<n型半導体層>

n型半導体層14は、通常、前記中間層12上に積層され、下地層14a、n型コンタクト層14b及びn型クラッド層14cから構成される。なお、n型コンタクト層は、下地層、及び/又は、n型クラッド層を兼ねることが可能であるが、下地層が、n型コンタクト層、及び/又は、n型クラッド層を兼ねることも可能である。

40

【0067】

「下地層」

下地層14aは、III族窒化物化合物半導体からなり、基板11上に積層して成膜される。

下地層14aの材料としては、基板11上に成膜された中間層12と異なる材料を用い

50

ても構わないが、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x < 1$ 、好ましくは $0 < x < 0.5$ 、さらに好ましくは $0 < x < 0.1$) から構成されることが好ましい。

【0068】

下地層14aに用いる材料としては、Gaを含むIII族窒化物化合物、即ちGaN系化合物半導体が用いられ、特に、 $AlGaN$ 、又はGaNを好適に用いることができる。

また、中間層12を、 AlN からなる柱状結晶の集合体として形成した場合には、下地層14aが中間層12の結晶性をそのまま引き継がないように、マイグレーションによって転位をループ化させる必要があるが、このような材料としても上記Gaを含むGaN系化合物半導体が挙げられ、特に、 $AlGaN$ 、又はGaNが好適である。

【0069】

下地層の膜厚は $0.1\mu m$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5\mu m$ 以上であり、 $1\mu m$ 以上が最も好ましい。この膜厚以上にした方が結晶性の良好な $Al_xGa_{1-x}N$ 層が得られやすい。

【0070】

下地層14aには、必要に応じて、 n 型不純物を $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} / cm^3$ の範囲内であればドーピングしても良いが、アンドープ ($< 1 \times 10^{17} / cm^3$) とすることもでき、アンドープの方が良好な結晶性の維持という点で好ましい。 n 型不純物としては、特に限定されないが、例えば、Si、GeおよびSn等が挙げられ、好ましくはSiおよびGeが挙げられる。

【0071】

基板11に導電性の基板を用いる場合には、下地層14aをドーピングして、下地層14aの層構造を縦方向に電流が流れるようにすることにより、発光素子のチップ両面に電極を設ける構造とすることができる。

また、基板11に絶縁性の基板を用いる場合には、発光素子のチップの同じ面に電極が形成されるチップ構造を採用することになるので、基板11上に中間層12を介して積層される下地層14aはドーピングしない結晶とした方が、結晶性が良好となる。

【0072】

(下地層の成膜方法)

本実施形態の下地層の成膜方法について、以下に説明する。

本実施形態では、上述した方法で基板11に中間層12を成膜した後、III族窒化物化合物半導体からなる下地層14aを成膜することができるが、該下地層14aを成膜する前に、アニール処理を行うことは特段に必要ではない。しかしながら、一般に、III族窒化物化合物半導体の成膜をMOCVD、MBE、VPE等の気相化学成膜方法で行なう場合、成膜を伴わない昇温過程及び温度の安定化過程を経て処理されるが、これらの過程においてV族の原料ガスをチャンバ内に流通させることが多いので、結果としてアニール効果が生じることがある。

【0073】

また、その際に流通させるキャリアガスとしては、一般的なものを何ら制限無く使用することができ、MOCVD等の気相化学成膜方法で広く用いられる水素や窒素を用いても良い。しかしながら、キャリアガスとして水素を用いた場合、比較的活性な水素中での昇温は、化学的には結晶性や結晶表面の平坦性を損なう虞があるため、処理時間を短くすることが好ましい。

【0074】

下地層14aを積層する方法としては、特に限定されず、上述した各方法のように、転位のループ化を生じさせることができる結晶成長方法であれば、何ら制限なく用いることができる。特に、MOCVD法やMBE法、VPE法は、上述したようなマイグレーションを生じることができるため、良好な結晶性の膜を成膜することが可能となることから好適である。中でも、MOCVD法は、最も結晶性の良い膜を得ることができる点でより好適に用いることができる。

【0075】

10

20

30

40

50

また、スパッタ法を用いてIII族窒化物化合物半導体からなる下地層14aを成膜することもできる。スパッタ法を用いる場合には、MOCVD法やMBE法等と比較して、装置を簡便な構成とすることが可能となる。

【0076】

下地層14aをスパッタ法で成膜する際、V族原料をリアクタ内に流通させるリアクティブスパッタ法によって成膜する方法とすることが好ましい。

上述したように、一般に、スパッタ法においては、ターゲット材料の純度が高い程、成膜後の薄膜の結晶性等の膜質が良好となる。下地層14aをスパッタ法によって成膜する場合、原料となるターゲット材料としてIII族窒化物化合物半導体を用い、Arガス等の不活性ガスのプラズマによるスパッタを行なうことも可能であるが、リアクティブスパッタ法においてターゲット材料に用いるIII族金属単体並びにその混合物は、III族窒化物化合物半導体と比較して高純度化が可能である。このため、リアクティブスパッタ法では、成膜される下地層14aの結晶性をより向上させることが可能となる。

10

【0077】

下地層14aを成膜する際の基板11の温度、つまり、下地層14aの成長温度は、800以上とすることが好ましく、より好ましくは900以上の温度であり、1000

以上の温度とすることが最も好ましい。これは、下地層14aを成膜する際の基板11の温度を高くすることによって原子のマイグレーションが生じやすくなり、転位のループ化が容易に進行するからである。また、下地層14aを成膜する際の基板11の温度は、結晶の分解する温度よりも低温である必要があるため、1200未満とすることが好ましい。下地層14aを成膜する際の基板11の温度が上記温度範囲内であれば、結晶性の良い下地層14aが得られる。

20

また、MOCVD成長炉内の圧力は15~40kPaに調整することが好ましい。

【0078】

「n型コンタクト層」

n型コンタクト層14bとしては、下地層14aと同様に $Al_xGa_{1-x}N$ 層($0 < x < 1$ 、好ましくは $0 < x < 0.5$ 、さらに好ましくは $0 < x < 0.1$)から構成されることが好ましい。また、n型不純物がドーピングされていることが好ましく、n型不純物を $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の濃度で含有すると、負極との良好なオーミック接触の維持、クラック発生の抑制、良好な結晶性の維持の点で好ましい。n型不純物としては、特に限定されないが、例えば、Si、GeおよびSn等が挙げられ、好ましくはSiおよびGeである。成長温度は下地層と同様である。

30

【0079】

下地層14a及びn型コンタクト層14bを構成する窒化ガリウム系化合物半導体は同一組成であることが好ましく、これらの合計の膜厚を1~20 μm 、好ましくは2~15 μm 、さらに好ましくは3~12 μm の範囲に設定することが好ましい。膜厚がこの範囲であると、半導体の結晶性が良好に維持される。

【0080】

n型コンタクト層14bと後述の発光層15との間には、n型クラッド層14cを設けることが好ましい。n型クラッド層14cを設けることにより、n型コンタクト層14bの最表面に生じた平坦性の悪化を埋めることができる。n型クラッド層14cはAlGaInN、GaInN、GaInN等によって形成することが可能である。また、これらの構造のヘテロ接合や複数回積層した超格子構造としてもよい。GaInNとする場合には、発光層15のGaInNのバンドギャップよりも大きくすることが望ましいことは言うまでもない。

40

【0081】

「n型クラッド層」

n型クラッド層14cの膜厚は、特に限定されないが、好ましくは5~500nmの範囲であり、より好ましくは5~100nmの範囲である。

50

また、n型クラッド層14cのn型ドーパ濃度は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ の範囲である。ドーパ濃度がこの範囲であると、良好な結晶性の維持および発光素子の動作電圧低減の点で好ましい。

【0082】

< p型半導体層 >

p型半導体層16は、通常、p型クラッド層16a及びp型コンタクト層16bから構成される。しかし、p型コンタクト層がp型クラッド層を兼ねてもよい。

【0083】

「p型クラッド層」

p型クラッド層16aとしては、発光層15のバンドギャップエネルギーより大きくなる組成であり、発光層15へのキャリアの閉じ込めができるものであれば特に限定されないが、好ましくは、 $\text{Al}_d\text{Ga}_{1-d}\text{N}$ ($0 < d < 0.4$ 、好ましくは $0.1 < d < 0.3$)のものが挙げられる。p型クラッド層16aが、このような AlGaN からなると、発光層15へのキャリアの閉じ込めの点で好ましい。p型クラッド層16aの膜厚は、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 400 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $5 \sim 100 \text{ nm}$ である。p型クラッド層16aのp型ドーパ濃度は、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ である。p型ドーパ濃度が上記範囲であると、結晶性を低下させることなく良好なp型結晶が得られる。

【0084】

「p型コンタクト層」

p型コンタクト層16bとしては、少なくとも $\text{Al}_e\text{Ga}_{1-e}\text{N}$ ($0 < e < 0.5$ 、好ましくは $0 < e < 0.2$ 、より好ましくは $0 < e < 0.1$)を含んでなる窒化ガリウム系化合物半導体層である。Al組成が上記範囲であると、良好な結晶性の維持およびpオーミック電極（後述の透光性電極17を参照）との良好なオーミック接触の点で好ましい。

また、p型ドーパントを $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲の濃度で含有していると、良好なオーミック接触の維持、クラック発生の防止、良好な結晶性の維持の点で好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の範囲である。

p型不純物としては、特に限定されないが、例えば、好ましくはMgが挙げられる。

p型コンタクト層16bの膜厚は、特に限定されないが、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 200 \text{ nm}$ である。膜厚がこの範囲であると、発光出力の点で好ましい。

【0085】

< 発光層 >

発光層15は、n型半導体層14上に積層されるとともにp型半導体層16がその上に積層される層であり、図1に示すように、窒化ガリウム系化合物半導体からなる障壁層15aと、インジウムを含有する窒化ガリウム系化合物半導体からなる井戸層15bとが交互に繰り返して積層され、且つ、n型半導体層14側及びp型半導体層16側に障壁層15aが配される順で積層して形成される。

また、図1に示す例では、発光層15は、6層の障壁層15aと5層の井戸層15bとが交互に繰り返して積層され、発光層15の最上層及び最下層に障壁層15aが配され、各障壁層15a間に井戸層15bが配される構成とされている。

【0086】

障壁層15aとしては、例えば、インジウムを含有した窒化ガリウム系化合物半導体からなる井戸層15bよりもバンドギャップエネルギーが大きい $\text{Al}_c\text{Ga}_{1-c}\text{N}$ ($0 < c < 0.3$)等の窒化ガリウム系化合物半導体を、好適に用いることができる。

また、井戸層15bには、インジウムを含有する窒化ガリウム系化合物半導体として、例えば、 $\text{Ga}_{1-s}\text{In}_s\text{N}$ ($0 < s < 0.4$)等の窒化ガリウムインジウムを用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

[透光性正極]

透光性正極 17 は、上述のようにして作製される積層半導体 10 の p 型半導体層 16 上に形成される透光性の電極である。

透光性正極 17 の材質としては、特に限定されず、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$)、AZO ($\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$)、IZO ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$)、GZO ($\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$) 等の材料を、この技術分野でよく知られた慣用の手段で設けることができる。また、その構造も、従来公知の構造を含めて如何なる構造のものも何ら制限なく用いることができる。

【 0 0 8 8 】

透光性正極 17 は、Mg ドープ p 型半導体層 16 上のほぼ全面を覆うように形成しても構わないし、隙間を開けて格子状や樹形状に形成しても良い。透光性正極 17 を形成した後に、合金化や透明化を目的とした熱アニールを施す場合もあるが、施さなくても構わない。

【 0 0 8 9 】

[正極ボンディングパッド及び負極]

正極ボンディングパッド 18 は、上述の透光性正極 17 上に形成される電極である。

正極ボンディングパッド 18 の材料としては、Au、Al、Ni および Cu 等を用いた各種構造が周知であり、これら周知の材料、構造のものを何ら制限無く用いることができる。

正極ボンディングパッド 18 の厚さは、100 ~ 1000 nm の範囲内であることが好ましい。また、ボンディングパッドの特性上、厚さが大きい方が、ボンダビリティーが高くなるため、正極ボンディングパッド 18 の厚さは 300 nm 以上とすることがより好ましい。さらに、製造コストの観点から 500 nm 以下とすることが好ましい。

【 0 0 9 0 】

負極 19 は、基板 11 上に、n 型半導体層 14、発光層 15 及び p 型半導体層 16 が順次積層された半導体層において、n 型半導体層 14 の n 型コンタクト層 14b に接するように形成される。

このため、負極ボンディングパッド 17 を形成する際は、発光層 15、p 型半導体層 16、及び n 型半導体層 14 の一部を除去して n 型コンタクト層 14b の露出領域 14d を形成し、この上に負極 19 を形成する。

負極 19 の材料としては、各種組成および構造の負極が周知であり、これら周知の負極を何ら制限無く用いることができ、この技術分野でよく知られた慣用の手段で設けることができる。

【 0 0 9 1 】

以上説明したような、本実施形態の III 族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法によれば、基板 11 に対してプラズマ処理する前処理工程を備え、該前処理工程に次いで、基板 11 上に中間層 12 をスパッタ法によって成膜するスパッタ工程が備えられた構成とすることにより、基板 11 表面に均一性の高い結晶構造を有する中間層 12 が成膜され、基板 11 と III 族窒化物半導体からなる半導体層との間に格子不整合が生じることが無い。従って、基板 11 上に結晶性の良好な III 族窒化物半導体を効率良く成長させることができ、生産性に優れるとともに、優れた発光特性を備えた III 族窒化物化合物半導体発光素子 1 を得ることができる。

【 0 0 9 2 】

上述したように、基板 11 に逆スパッタを施すことによって上記効果が得られるメカニズムとしては、基板 11 表面に付着したコンタミ等がプラズマガスに曝され、化学反応で除去されることにより、基板 11 の表面が III 族窒化物化合物との間で結晶の格子構造が整合するように露出されることが挙げられる。

【 0 0 9 3 】

本実施形態の製造方法によれば、上述したような作用により、例えば、Ar ガスを用い

10

20

30

40

50

て物理的衝撃によって基板上の汚れを除去するボンバードメントと呼ばれる方法等と異なり、基板に対してダメージを与えることなく、基板を良好な表面状態として前処理を施すことが可能となる。

【0094】

なお、本実施形態で説明する基板及び中間層並びに下地層の構成は、III族窒化物化合物半導体発光素子に限定されるものではなく、例えば格子定数が近い材料同士を用いて成膜等を行なう際に、高温下において原料ガスと基板とが反応する虞がある場合、何ら制限されることなく適用することが可能である。

【0095】

[ランプ]

以上説明したような、本発明に係るIII族窒化物化合物半導体発光素子と蛍光体とを組み合わせることにより、当業者周知の手段によってランプを構成することができる。従来より、発光素子と蛍光体と組み合わせることによって発光色を変える技術が知られており、このような技術を何ら制限されることなく採用することが可能である。

例えば、蛍光体を適正に選定することにより、発光素子より長波長の発光を得ることも可能となり、また、発光素子自体の発光波長と蛍光体によって変換された波長とを混ぜることにより、白色発光を呈するランプとすることもできる。

また、ランプとしては、一般用途の砲弾型、携帯のバックライト用途のサイドビュー型、表示器に用いられるトップビュー型等、何れの用途にも用いることができる。

【0096】

例えば、図4に示す例のように、同一面電極型のIII族窒化物化合物半導体発光素子1を砲弾型に実装する場合には、2本のフレームの内の一方(図4ではフレーム21)に発光素子1を接着し、また、発光素子1の負極(図3に示す符号19参照)をワイヤー24でフレーム22に接合し、発光素子1の正極ボンディングパッド(図3に示す符号18参照)をワイヤー23でフレーム21に接合する。そして、透明な樹脂からなるモールド25で発光素子1の周辺をモールドすることにより、図4に示すような砲弾型のランプ2を作成することができる。

【0097】

また、本発明に係るIII族窒化物化合物半導体発光素子は、上述の発光素子の他、レーザ素子や受光素子等の光電気変換素子、又は、HBTやHEMT等の電子デバイスなどに用いることができる。

【実施例】

【0098】

次に、本発明のIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法、及びIII族窒化物化合物半導体発光素子を、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0099】

[実施例1]

本例では、サファイアからなる基板11のc面上に、中間層12としてRFスパッタ法を用いてAlNからなる柱状結晶の集合体を形成し、その上に、下地層14aとして、MOCVD法を用いてアンドープのGaN系半導体からなる層を形成し、実施例1のサンプルを作成した。

【0100】

まず、片面のみをエピタキシャル成長に使用できる程度に鏡面研磨したサファイアからなる基板11を、特に湿式等の前処理を行わずにスパッタ機の中へ導入した。ここで、スパッタ装置としては、高周波式の電源を有し、また、ターゲット内でマグネットの位置を動かすことができる機構を有する装置を使用した。

そして、スパッタ装置内で基板11を750℃まで加熱し、窒素ガスのみを30sccmの流量で導入した後、チャンパ内の圧力を0.08Paに保持し、基板11側に50Wの高周波バイアスを印加し、基板11を窒素プラズマに曝した(逆スパッタ)。この際の

10

20

30

40

50

基板 11 の温度は 500 とし、処理時間は 200 秒とした。

【0101】

次いで、基板 11 の温度を 500 に保持したまま、スパッタ装置内にアルゴンおよび窒素ガスを導入した。そして、2000W の高周波バイアスを金属 Al ターゲット側に印加し、炉内の圧力を 0.5 Pa に保ち、Ar ガスを 15 sccm、窒素ガスを 5 sccm 流通させた条件下（ガス全体における窒素の比は 75%）で、サファイアからなる基板 11 上に AlN からなる柱状結晶の中間層 12 を成膜した。この際の成長レートは 0.12 nm/s であった。

なお、ターゲット内のマグネットは、基板 11 の逆スパッタ時、及び成膜時の何れにおいても揺動させた。

そして、予め測定した成膜速度に従い、規定した時間の処理を行い、50nm の AlN（中間層 12）を成膜後、プラズマ動作を停止し、基板 11 の温度を低下させた。

【0102】

次いで、中間層 12 が成膜された基板 11 をスパッタ装置から取り出し、MOCVD 炉に導入した。そして、GaN 層（III 族窒化物半導体）が成膜された試料を、MOCVD 法を用いて以下の手順で作製した。

まず、基板 11 を反応炉中に導入した。基板 11 は、窒素ガス置換されたグローブボックスの中で、加熱用のカーボン製のサセプタ上に載置した。そして、窒素ガスを炉内に流通させた後、ヒータによって基板 11 の温度を 1150 に昇温させた。基板 11 が 1150 の温度で安定したことを確認した後、アンモニア配管のバルブを開き、アンモニアの炉内への流通を開始した。次いで、TMGa の蒸気を含む水素を炉内へ供給し、基板 11 上に成膜された中間層 12 の上に、下地層 14a をなす GaN 系半導体を付着させる処理を行った。アンモニアの量は、V/III 比が 6000 となるように調節した。約 1 時間に渡って上記 GaN 系半導体の成長を行った後、TMGa の配管のバルブを切り替え、原料の反応炉内への供給を停止して成長を停止させた。そして、GaN 系半導体の成長を終了させた後、ヒータへの通電を停止して、基板 11 の温度を室温まで降温した。

【0103】

以上の工程により、サファイアからなる基板 11 上に、AlN からなる柱状結晶の中間層 12 を形成し、その上に、アンドープで 2 μm の膜厚の GaN 系半導体からなる下地層 14a を形成した実施例 1 の試料を作製した。取り出した基板は無色透明のミラー状を呈した。

【0104】

そして、上記方法で得られたアンドープ GaN 層の X 線ロックアップカーブ（XRC）を、4 結晶 X 線測定装置（パナリティカル社製、型番：X'part）を用いて測定した。この測定は、Cu 線 X 線発生源を光源として使い、対称面である（0002）面と非対称面である（10-10）面で行った。一般的に、III 族窒化物化合物半導体の場合、（0002）面の XRC スペクトル半値幅は結晶の平坦性（モザイシティ）の指標となり、（10-10）面の XRC スペクトル半値幅は転位密度（ツイスト）の指標となる。この測定の結果、本発明の製造方法で作製したアンドープ GaN 層は、（0002）面の測定では半値幅 100 秒、（10-10）面では半値幅 320 秒を示した。

【0105】

また、中間層 12、下地層 14a の成膜条件を上記と同様とした上で、中間層 12 の成膜条件の内、前処理工程における基板温度と処理時間を変化させた場合の、GaN 結晶の X 線半値幅のデータを、図 5 及び図 6 に示す。

【0106】

[実施例 2]

本例では、実施例 1 と同様の条件で成膜した 6 μm のアンドープ GaN 結晶（下地層 14a）上に、Ge をドーパントとした n 型コンタクト層 14b を成膜し、さらに各半導体層を積層することにより、最終的に、図 1 に示すような III 族窒化物化合物半導体発光素子用のエピタキシャル層構造を有するエピタキシャルウェーハ（積層半導体 10）を作

10

20

30

40

50

製した。

このエピタキシャルウェーハは、c面を有するサファイアからなる基板11上に、実施例1と同じ成長方法により、柱状結晶構造を有するAlNからなる中間層12を成膜した後、基板11側から順に、6 μ mのアンドープGaNからなる下地層14a、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度を持つ2 μ mのGeドープGaNからなるn型コンタクト層14b、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の電子濃度を持つ20nmのIn_{0.1}Ga_{0.9}N型クラッド層(n型クラッド層14c)、GaN障壁層に始まりGaN障壁層に終わる積層構造であって、層厚を16nmとしたGaNからなる6層の障壁層15aと、層厚を3nmとしたノドープのIn_{0.2}Ga_{0.8}Nからなる5層の井戸層15bとが交互に積層される発光層(多重量子井戸構造)15、5nmのMgをドープしたAl_{0.1}Ga_{0.9}Nからなるp型クラッド層16a、及び膜厚200nmのMgドープAl_{0.02}Ga_{0.98}Nからなるp型コンタクト層16bとを具備したp型半導体層16を積層した構造を有する。

10

【0107】

上記の半導体発光素子構造のエピタキシャル層を有するウェーハの作製において、サファイアからなる基板11上に柱状結晶構造を有するAlNからなる中間層12を形成するまでの工程は、実施例1と同じ手順を用いた。

その後の半導体積層構造の積層も、同じMOCVD装置を用いて、下地層14aの成膜と同様にして行った。

20

【0108】

以上のような手順により、半導体発光素子用のエピタキシャル層構造を有するエピタキシャルウェーハを作製した。ここで、MgドープAl_{0.02}Ga_{0.98}Nからなるp型コンタクト層16bは、p型キャリアを活性化するためのアニール処理を行わなくてもp型特性を示した。

【0109】

次いで、上述のようなサファイアからなる基板11上にエピタキシャル層構造が積層されたエピタキシャルウェーハ(図1の積層半導体10参照)を用いて、半導体発光素子の一種である発光ダイオードを作製した(図2及び3の発光素子1を参照)。

まず、作製したウェーハについて、公知のフォトリソグラフィによってMgドープAl_{0.02}Ga_{0.98}Nからなるp型コンタクト層16bの表面上に、ITOからなる透光性正極17と、その上に表面側から順にチタン、アルミニウム、金を積層した構造を有する正極ボンディングパッド18を形成した。また、ウェーハの一部にドライエッチングを施し、n型コンタクト層14b上の露出領域14dを露出させ、この部分にNi、Al、Ti、Auの4層よりなる負極19を作製した。これらの工程により、ウェーハ上に、図2及び3に示すような形状を持つ各電極を作製した。

30

【0110】

上述のようにしてp型半導体層及びn型半導体層の両方に電極を形成したウェーハを、基板11の裏側を研削及び研磨してミラー状の面として350 μ m角の正方形のチップに切断し、各電極が上になるようにリードフレーム上に載置し、金線でリードフレームに結線することにより、半導体発光素子とした。この半導体発光素子(発光ダイオード)の正極ボンディングパッド18及び負極19の電極間に順方向電流を流したところ、電流20mAにおける順方向電圧は3.0Vであった。また、p側の透光性正極17を通して発光状態を観察したところ、発光波長は470nmであり、発光出力は15mWを示した。このような発光ダイオードの発光特性は、作製したウェーハのほぼ全面から作製された発光ダイオードについて、ばらつきなく得られた。

40

前処理工程における逆スパッタ条件と、X線半値幅及び発光出力の測定結果を下記表1に示す。

【0111】

[比較例1]

本例では、サファイアからなる基板のc面上に、逆スパッタによる前処理工程を行なわ

50

ずに、基板上に AlN からなる中間層を形成し、その上に、MOCVD法を用いて GaN からなる下地層 14a を形成した点を除き、実施例 2 と同様にして半導体発光素子を作製した。

【0112】

比較例 1 の半導体発光素子は、電流 20 mA における順方向電圧が 3.0 V、発光波長が 470 nm であったが、発光出力は 10 mW であり、実施例 2 の半導体発光素子に比べて発光出力が劣っていた。

また、比較例 1 の方法で成長させた GaN からなる下地層 14a の X 線ロックアップ (XRC) を測定したところ、(0002) 面の測定においては半値幅 300 秒、(10-10) 面においては半値幅 500 秒を示し、結晶性が劣っていることが明らかとなった。

10

【0113】

[実施例 3 ~ 7、及び、比較例 2 ~ 3]

実施例 3 ~ 7、及び、比較例 2 ~ 3 では、前処理工程における逆スパッタを下記表 1 に示す条件とした点を除き、実施例 2 と同様にして半導体発光素子を作製した。

前処理工程における逆スパッタ条件と、X 線半値幅及び発光出力の測定結果を下記表 1 に示す。

【0114】

[実施例 8]

本例では、Si (111) からなる基板上への中間層の成膜前に、前処理工程として Ar プラズマによる逆スパッタを基板に施し、中間層として、回転カソード式の RF スパッタ装置を用いて AlGaN からなる単結晶の層を形成した。ここで、スパッタ時の基板温度は 500 とした。

20

そして、上記中間層上に、下地層として、MOCVD法を用いて Si をドーブした AlGaN からなる層を形成し、更にその上に、実施例 2 と同様の発光素子半導体積層構造を成膜した。この際、中間層の Al 組成は 70% とし、下地層の Al 組成は 15% とした。

そして、MOCVD法による半導体発光素子積層構造の成長後、ウェーハを反応装置から取り出したところ、ウェーハの表面は鏡面であった。

【0115】

このようにして作製したウェーハを、実施例 2 と同様にして発光ダイオードチップとした。本例では、各電極を半導体側と基板側の上下に設置した。

30

そして、各電極間に順方向電流を流したところ、電流 20 mA における順方向電圧は 2.9 V であった。また、p 側の透光性正極を通して発光状態を観察したところ、発光波長は 460 nm であり、発光出力は 10 mW を示した。このような発光ダイオードの特性は、作製したウェーハのほぼ全面から作製された発光ダイオードについて、ばらつきなく得られた。

前処理工程における逆スパッタ条件、及び測定結果を下記表 1 に示す。

【0116】

[実施例 9]

本例では、ZnO (0001) からなる基板上への中間層の成膜前に、前処理工程として O₂ ガスのプラズマによる逆スパッタを施し、DC スパッタ装置を用いて柱状結晶の AlN からなる中間層を形成した。ここで、スパッタ時の基板温度は 750 とした。

40

そして、上記中間層上に、MOCVD法を用いて Ge をドーブした AlGaN からなる下地層を形成し、更にその上に、実施例 2 と同様の発光素子半導体積層構造を成膜した。この際の下地層の Al 組成は 10% とした。また、本例では、発光波長が 525 nm 付近の緑色 LED の作製を試み、発光層の In 原料の流量を増量した。

そして、MOCVD法による半導体発光素子積層構造の成長後、ウェーハを反応装置から取り出したところ、ウェーハの表面は鏡面であった。

【0117】

このようにして作製したウェーハを、実施例 2 と同様にして発光ダイオードチップとし

50

た。本例では、各電極を半導体側と基板側の上下に設置した。

そして、各電極間に順方向電流を流したところ、電流 20 mA における順方向電圧は 3.3 V であった。また、p 側の透光性正極を通して発光状態を観察したところ、発光波長は 525 nm であり、緑色発光を呈した。また、発光出力は 10 mW を示した。このような発光ダイオードの特性は、作製したウェーハのほぼ全面から作製された発光ダイオードについて、ばらつきなく得られた。

実施例 2 ~ 9、並びに、比較例 1 ~ 3 における、前処理工程の逆スパッタ条件と、X 線半値幅及び発光出力の測定結果を下記表 1 に示す。

【0118】

【表 1】

	前処理工程		X線半値幅(0002)	発光出力
	逆スパッタ温度	逆スパッタ時間		
実施例2	500°C	200秒	50秒	15mW
実施例3	500°C	300秒	75秒	15mW
実施例4	500°C	60秒	180秒	13mW
実施例5	300°C	200秒	200秒	13mW
実施例6	800°C	200秒	65秒	15mW
実施例7	800°C	60秒	140秒	13mW
実施例8	500°C	200秒	200秒	10mW
実施例9	200°C	300秒	50秒	10mW
比較例1	-	0	300秒	10mW
比較例2	1500°C	600秒	1000秒	3mW
比較例3	500°C	10秒	400秒	10mW

10

20

30

【0119】

上記各結果に示すように、本発明に係る III 族窒化物化合物半導体発光素子（実施例 1 ~ 9）のサンプルは、アンドープ GaN からなる下地層 14a の X 線ロックアップカーブ（XRC）の半値幅が 50 ~ 200 秒の範囲であり、下地層の X 線ロックアップカーブ（XRC）の半値幅が 300 ~ 1000 秒の範囲である比較例 1 ~ 3 の発光素子に対して、III 族窒化物化合物からなる半導体層の結晶性が、今までに無いほど格段に向上している。また、実施例 2 ~ 7 の発光素子は、発光出力が 13 ~ 15 mW の範囲であり、比較例 1 ~ 3 の発光素子の発光出力が 3 ~ 10 mW であるのに対して、大きく向上していることがわかる。

このように、本発明に係る III 族窒化物化合物半導体発光素子は、生産性に優れるとともに、優れた発光特性を備えていることが明らかである。

40

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図 1】本発明に係る III 族窒化物化合物半導体発光素子の一例を模式的に説明する図であり、積層半導体の断面構造を示す概略図である。

【図 2】本発明に係る III 族窒化物化合物半導体発光素子の一例を模式的に説明する図であり、平面構造を示す概略図である。

【図 3】本発明に係る III 族窒化物化合物半導体発光素子の一例を模式的に説明する図であり、断面構造を示す概略図である。

【図 4】本発明に係る III 族窒化物化合物半導体発光素子を用いて構成したランプを模

50

式的に説明する概略図である。

【図5】本発明に係るIII族窒化物化合物半導体発光素子の実施例を説明する図であり、GaN結晶のX線半値幅のデータを示すグラフである。

【図6】本発明に係るIII族窒化物化合物半導体発光素子の実施例を説明する図であり、GaN結晶のX線半値幅のデータを示すグラフである。

【図7】本発明に係るIII族窒化物化合物半導体発光素子の一例を模式的に説明する図であり、基板上に成膜された中間層の構造を示す概略図である。

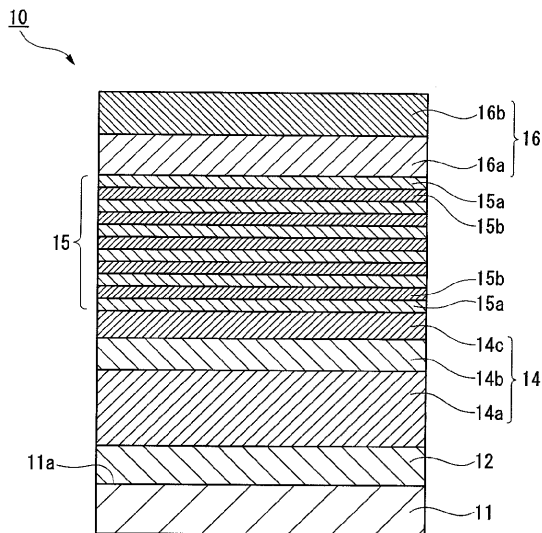
【図8】本発明に係るIII族窒化物化合物半導体発光素子の製造方法の一例を模式的に説明する図であり、スパッタ装置の構造を示す概略図である。

【符号の説明】

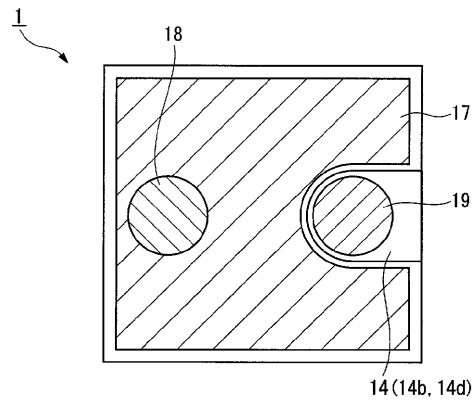
【0121】

1...III族窒化物化合物半導体発光素子、10...積層半導体、11...基板、11a...表面、12...中間層、14...n型半導体層、14a...下地層、15...発光層、16...p型半導体層、17...透光性正極、2...ランプ

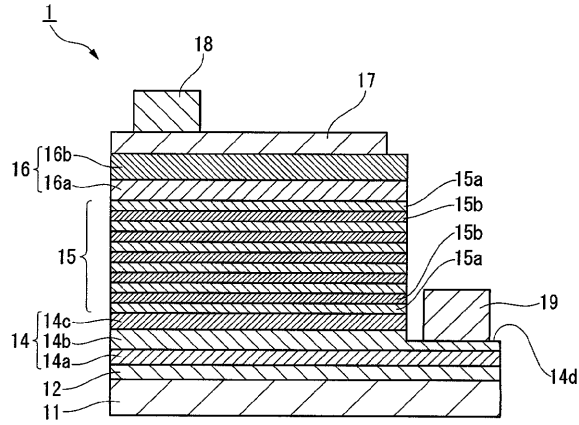
【図1】



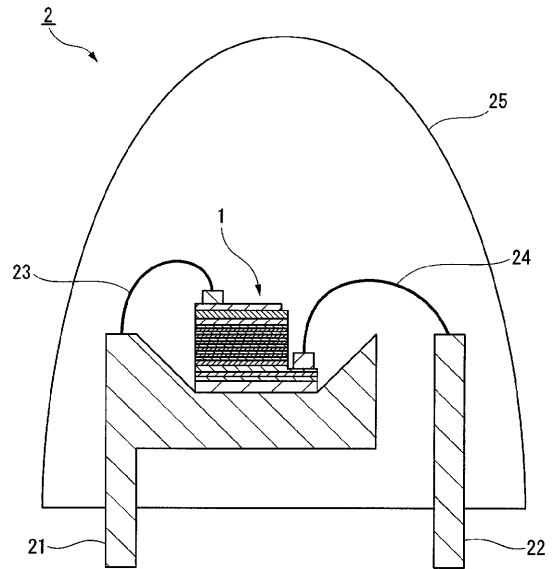
【図2】



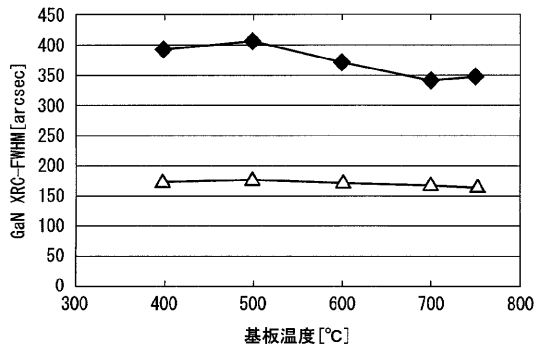
【 図 3 】



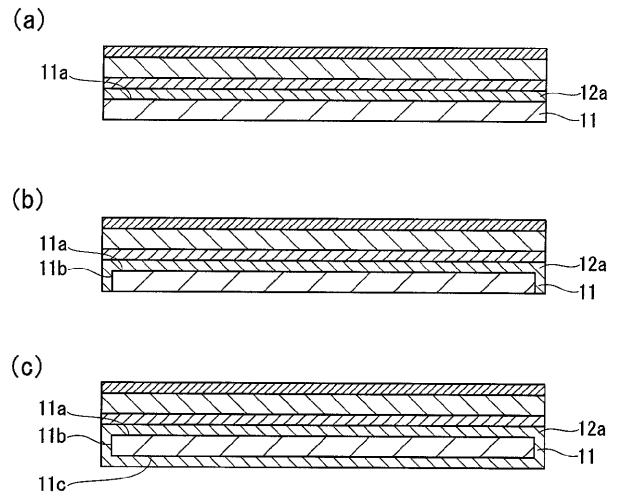
【 図 4 】



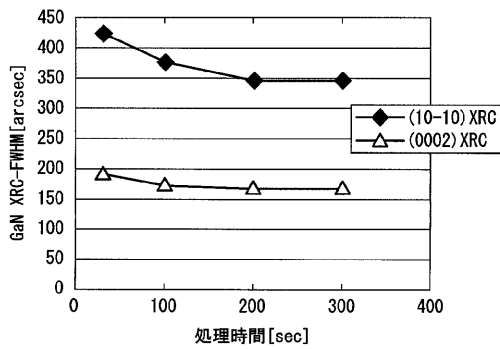
【 図 5 】



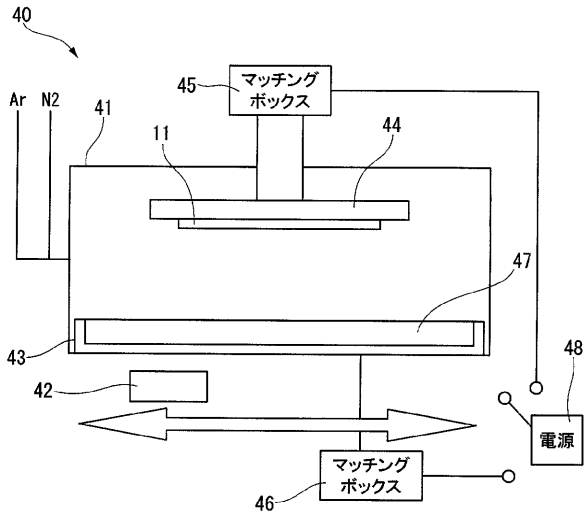
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 横山 泰典
千葉県市原市八幡海岸通り5 - 1 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 酒井 浩光
千葉県市原市八幡海岸通り5 - 1 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 三木 久幸
千葉県市原市八幡海岸通り5 - 1 昭和電工株式会社内
- Fターム(参考) 5F041 AA40 CA04 CA05 CA40 CA65 CA67