

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4647723号
(P4647723)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

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

請求項の数 15 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2010-519040 (P2010-519040)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成21年11月26日(2009.11.26)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/006400		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02010/100699	(74) 代理人	100101683
(87) 国際公開日	平成22年9月10日(2010.9.10)		弁理士 奥田 誠司
審査請求日	平成22年5月14日(2010.5.14)	(72) 発明者	井上 彰
(31) 優先権主張番号	特願2009-541111 (P2009-541111)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(32) 優先日	平成21年3月6日(2009.3.6)	(72) 発明者	加藤 亮
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	藤金 正樹
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体の結晶成長方法および半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、

表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有する基板を反応室内に配置する工程(S1)と、

前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程(S2)と、前記昇温工程(S2)の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程(S3)と、

を含み、

前記昇温工程(S2)は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含み、

前記昇温工程(S2)は、サーマルクリーニング時の温度からn型窒化物半導体層の成長温度まで温度を上昇させる工程及びInGaN活性層の成長温度からp-GaN層の成長温度まで温度を上昇させる工程、又はサーマルクリーニング時の温度からn型窒化物半導体層の成長温度まで温度を上昇させる工程及びInGaN活性層の成長温度からアンドープGaN層の成長温度まで温度を上昇させる工程を含む窒化物半導体層の形成方法。

【請求項2】

有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、

表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有する基板を反応室内に配置する工程(S1)と、

前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程(S2)と、前記昇温工程(S2)の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程(S3)とを含み、

前記昇温工程(S2)は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含み、

前記昇温工程(S2)において前記反応室に供給する前記III族元素原料ガスの供給レートを前記成長工程(S3)において前記反応室に供給する前記III族元素原料ガスの供給レートよりも小さく設定する窒化物半導体層の形成方法。

10

【請求項3】

有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、

表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有する基板を反応室内に配置する工程(S1)と、

前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程(S2)と、前記昇温工程(S2)の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程(S3)とを含み、

前記昇温工程(S2)は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含み、

20

前記昇温工程(S2)で成長させる前記窒化物半導体層の厚さは、前記III族元素原料ガスを供給しない場合において昇温工程(S2)中に生じる表面荒れの段差に応じて決定される窒化物半導体層の形成方法。

【請求項4】

有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、

表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有する基板を反応室内に配置する工程(S1)と、

前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程(S2)と、前記昇温工程(S2)の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程(S3)と、

30

を含み、

前記昇温工程(S2)は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含み、

前記窒素原料ガスおよび前記III族元素原料ガスの前記反応室への供給は、前記基板温度が950に達する前に開始し、前記成長工程(S3)は、前記窒化物半導体層を5μm以下の厚さに成長させる窒化物半導体層の形成方法。

【請求項5】

前記昇温工程(S2)は、昇温中において、窒化物半導体からなる連続した初期成長層を前記基板上に形成する工程を含む請求項1から4のいずれかに記載の窒化物半導体層の形成方法。

40

【請求項6】

前記昇温工程(S2)と前記成長工程(S3)との間において、前記窒化物半導体結晶の表面は平滑に維持される請求項1から4のいずれかに記載の窒化物半導体層の形成方法。

【請求項7】

前記昇温工程(S2)の昇温の途中において、前記窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスの前記反応室への供給を開始する請求項1から4のいずれかに記載の窒化物半導体層の形成方法。

【請求項8】

50

前記成長工程（S3）は、前記窒化物半導体層を5 μm以下の厚さに成長させる請求項1から3のいずれかに記載の窒化物半導体層の形成方法。

【請求項9】

表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有する基板を用意する工程と、前記基板上に半導体積層構造を形成する工程と、

を含む半導体装置の製造方法であって、

前記半導体積層構造を形成する工程は、

請求項1から4のいずれかに記載の窒化物半導体層の形成方法によって窒化物半導体層を形成する工程を含む半導体装置の製造方法。

【請求項10】

前記基板の少なくとも一部を除去する工程を更に含む請求項9に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項11】

有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、

窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有し、前記上面の法線とm面の法線とが形成する角度が1°以上5°以下である基板を反応室内に配置する工程（S1）と、

前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程（S2）と、

前記昇温工程（S2）の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程（S3）と、

を含み、

前記昇温工程（S2）は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含み、

前記昇温工程（S2）は、サーマルクリーニング時の温度からn型窒化物半導体層の成長温度まで温度を上昇させる工程及びInGaN活性層の成長温度からp-GaN層の成長温度まで温度を上昇させる工程、又はサーマルクリーニング時の温度からn型窒化物半導体層の成長温度まで温度を上昇させる工程及びInGaN活性層の成長温度からアンダーープGaN層の成長温度まで温度を上昇させる工程を含む窒化物半導体層の形成方法。

【請求項12】

有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、

窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有し、前記上面の法線とm面の法線とが形成する角度が1°以上5°以下である基板を反応室内に配置する工程（S1）と、

前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程（S2）と、

前記昇温工程（S2）の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程（S3）とを含み、

前記昇温工程（S2）は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含み、

前記昇温工程（S2）において前記反応室に供給する前記III族元素原料ガスの供給レートを前記成長工程（S3）において前記反応室に供給する前記III族元素原料ガスの供給レートよりも小さく設定する窒化物半導体層の形成方法。

【請求項13】

有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、

窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有し、前記上面の法線とm面の法線とが形成する角度が1°以上5°以下である基板を反応室内に配置する工程（S1）と、

前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程（S2）と、

前記昇温工程（S2）の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程（S3）とを含み、

前記昇温工程（S2）は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に

10

20

30

40

50

供給する工程を含み、

前記昇温工程（S2）で成長させる前記窒化物半導体層の厚さは、前記III族元素原料ガスを供給しない場合において昇温工程（S2）中に生じる表面荒れの段差に応じて決定される窒化物半導体層の形成方法。

【請求項14】

有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、

窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有し、前記上面の法線とm面の法線とが形成する角度が1°以上5°以下である基板を反応室内に配置する工程（S1）と、

前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程（S2）と、

前記昇温工程（S2）の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程（S3）と、

を含み、

前記昇温工程（S2）は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含み、

前記窒素原料ガスおよび前記III族元素原料ガスの前記反応室への供給は、前記基板温度が950℃に達する前に開始し、

前記成長工程（S3）は、前記窒化物半導体層を5μm以下の厚さに成長させる窒化物半導体層の形成方法。

【請求項15】

前記基板は、c軸方向またはa軸方向に傾斜している請求項11から14のいずれかに記載の窒化物半導体層の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機金属気相成長法を用いた窒化物半導体の結晶成長方法に関する。また、本発明は、窒化物系半導体素子の製造方法に関する。特に、本発明は、紫外から青色、緑色、オレンジ色および白色などの可視域全般の波長域における発光ダイオード、レーザーダイオード等のGaN系半導体発光素子に関する。このような発光素子は、表示、照明および光情報処理分野等への応用が期待されている。

【背景技術】

【0002】

V族元素として窒素（N）を有する窒化物半導体は、そのバンドギャップの大きさから、短波長発光素子の材料として有望視されている。そのなかでも、III族元素としてGaを含む窒化ガリウム系化合物半導体（GaN系半導体： $Al_xGa_yIn_zN$ （ $0 < x, y, z < 1$ 、 $x + y + z = 1$ ）の研究は盛んに行われ、青色発光ダイオード（LED）、緑色LED、ならびに、GaN系半導体を材料とする半導体レーザーも実用化されている。

【0003】

GaN系半導体は、ウルツ鉱型結晶構造を有している。図1は、GaNの単位格子を模式的に示している。 $Al_xGa_yIn_zN$ （ $0 < x, y, z < 1$ 、 $x + y + z = 1$ ）半導体の結晶では、図1に示すGaの一部がAlおよび/またはInに置換され得る。

【0004】

図2は、ウルツ鉱型結晶構造の基本並進ベクトル（primitive translation vectors） a_1 、 a_2 、 a_3 、 c を示している。基本並進ベクトル c は、 $[0001]$ 方向に延びており、この方向は「c軸」と呼ばれる。c軸に垂直な面（plane）は「c面」または「 (0001) 面」と呼ばれている。さらに、GaなどのIII族元素で終端されている面は「+c面」または「 (0001) 面」と呼ばれ、窒素などのV族元素で終端されている面は「-c面」または「 $(000-1)$ 面」と呼ばれ、区別される。なお、「c軸」および「c面」は、それぞれ、「C軸」および「C面」と表記される場合もある。

【0005】

GaN系半導体を用いて半導体素子を作製する場合、GaN系半導体結晶を成長させる基板として、c面基板すなわち(0001)面を表面に有する基板が使用される。しかしながら、c面においてはGa原子と窒素原子が同一原子面上に存在しないため、分極(Electrical Polarization)が形成される。このため、「c面」は「極性面」とも呼ばれている。分極の結果、活性層におけるInGaNの量子井戸にはc軸方向に沿ってピエゾ電界が発生する。このようなピエゾ電界が活性層に発生すると、活性層内における電子およびホール分布に位置ずれが生じるため、キャリアの量子閉じ込めシュタルク効果により、内部量子効率が低下し、半導体レーザーであれば、しきい値電流の増大が引き起こされ、LEDであれば、消費電力の増大や発光効率の低下が引き起こされる。また、注入キャリア密度の上昇と共にピエゾ電界のスクリーニングが起こり、発光波長の変化も生じる。

10

【0006】

そこで、これらの課題を解決するため、非極性面、例えば[10-10]方向に垂直な、m面と呼ばれる(10-10)面を表面に有する基板(m面GaN系基板)を使用することが検討されている。ここで、ミラー指数を表すカッコ内の数字の左に付された「-」は、「バー」を意味する。m面は、図2に示されるように、c軸(基本並進ベクトルc)に平行な面であり、c面と直交している。m面においてはGa原子と窒素原子は同一原子面上に存在するため、m面に垂直な方向に自発分極は発生しない。その結果、m面に垂直な方向に半導体積層構造を形成すれば、活性層にピエゾ電界も発生しないため、上記課題を解決することができる。なお、m面は、(10-10)面、(-1010)面、(1-100)面、(-1100)面、(01-10)面、(0-110)面の総称である。

20

【0007】

なお、本明細書では、六方晶ウルツ鉱構造のX面(X=c,m)に垂直な方向にエピタキシャル成長が生じることを「X面成長」と表現する。X面成長において、X面を「成長面」と称し、X面成長によって形成された半導体の層を「X面半導体層」と称する。

【0008】

特許文献1は、m面成長によって窒化化合物半導体層を形成する方法を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0009】

【特許文献1】特開2008-91488号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来のc面成長と同様の成長方法により、m面GaN基板の上にGaN結晶層を成長させると、成長したGaN層の厚さによってGaN層の表面モフォロジーが大きく変化することがわかった。後に詳しく説明するように、GaN層の厚さが5 μ m以下の場合、GaN層の表面にテラス状モフォロジーやピットが形成され、表面に数 μ m程度の大きな段差が生じる。このような段差がGaN層の表面に存在すると、その上に薄い発光層(典型的な厚さ:3nm程度)を一様に形成することが困難である。また、このような凹凸を有する面に電極を形成し発光素子を作製した場合、半導体層の形成が不十分なため、pn接合が短絡する場合がある。

40

【0011】

これらの理由から、m面成長によって発光素子を実現するには、表面に段差が生じないようにGaN層を厚く形成する必要がある。具体的には、GaN層の厚さを5.0 μ m以上、より好ましくは7.5 μ m以上にすることが必要であった。このように厚く成長させたGaN層によれば、表面の平坦性を確保することができるが、製造のスループットが低下するため、量産化にとっては大きな支障となる。

【0012】

50

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、GaN層を厚く成長させない場合でも、GaN層の表面平坦性を確保することができる新規な窒化物半導体層の形成方法を提供することにある。

【0013】

また、本発明の他の目的は、この窒化物半導体層の形成方法によって窒化物半導体層を形成する工程を含む半導体装置の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明による第1の窒化物半導体層の形成方法は、有機金属気相成長法によって窒化物半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有する基板を反応室内に配置する工程(S1)と、前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板の温度を上昇させる昇温工程(S2)と、前記昇温工程(S2)の後、前記基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程(S3)とを含み、前記昇温工程(S2)は、窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含む。

10

【0015】

好ましい実施形態において、前記昇温工程(S2)は、昇温中において、窒化物半導体からなる連続した初期成長層を前記基板上に形成する工程を含む。

【0016】

好ましい実施形態において、前記昇温工程(S2)と前記成長工程(S3)との間において、前記窒化物半導体結晶の表面は平滑に維持される。

20

【0017】

好ましい実施形態において、前記III族元素原料ガスの供給レートに対する前記窒素原料ガスの供給レートの比率によってV/III比を定義するとき、前記昇温工程(S2)におけるV/III比を、前記成長工程(S3)におけるV/III比よりも大きくする。

【0018】

好ましい実施形態において、前記昇温工程(S2)におけるV/III比を、4000以上に設定する。

【0019】

好ましい実施形態において、前記昇温工程(S2)において前記反応室に供給する前記III族元素原料ガスの供給レートを前記成長工程(S3)において前記反応室に供給する前記III族元素原料ガスの供給レートよりも小さく設定する。

30

【0020】

好ましい実施形態において、前記窒素原料ガスはアンモニアガスである。

【0021】

好ましい実施形態において、前記III族元素原料ガスはGa原料ガスである。

【0022】

好ましい実施形態において、前記昇温工程(S2)は、前記基板の温度を、950よりも低い温度から950以上の温度に上昇させる工程を含む。

40

【0023】

好ましい実施形態において、前記III族元素原料ガスの前記反応室への供給は、前記基板の温度が950に達する前に開始する。

【0024】

好ましい実施形態において、前記昇温工程(S2)の昇温の途中に、前記窒素原料ガスおよびIII族元素原料ガスの前記反応室への供給を開始する。

【0025】

好ましい実施形態において、前記昇温工程(S2)は、サーマルクリーニング時の温度からn型窒化物半導体層の成長温度まで温度を上昇させる工程である。

【0026】

50

好ましい実施形態において、前記昇温工程（S2）は、InGaN層の成長温度からp-GaN層の成長温度まで温度を上昇させる工程である。

【0027】

好ましい実施形態において、前記昇温工程（S2）は、サーマルクリーニング時の温度からn型窒化物半導体層の成長温度まで温度を上昇させる工程、およびInGaN活性層の成長温度からp-GaN層の成長温度まで温度を上昇させる工程を含む。

【0028】

好ましい実施形態において、前記成長工程（S3）は、前記基板の温度を990以上
に保持した状態で前記窒化物半導体層を成長させる。

【0029】

好ましい実施形態において、前記成長工程（S3）は、前記窒化物半導体層を5μm以下
の厚さに成長させる。

【0030】

本発明による半導体装置の製造方法は、表面がm面である窒化物半導体結晶を少なく
とも上面に有する基板を用意する工程と、前記基板上に半導体積層構造を形成する工程とを
含む半導体装置の製造方法であって、前記半導体積層構造を形成する工程は、上記いずれ
かの窒化物半導体層の形成方法によって窒化物半導体層を形成する工程を含む。

【0031】

好ましい実施形態において、前記基板の少なくとも一部を除去する工程を更に含む。

【0032】

本発明によるエピ付基板の製造方法は、表面がm面である窒化物半導体結晶を少なく
とも上面に有する基板を用意する工程と、上記何れかの窒化物半導体層の形成方法によ
って窒化物半導体層を前記基板上に形成する工程とを含む。

【0033】

本発明による第2の窒化物半導体層の形成方法は、有機金属気相成長法によって窒化物
半導体層を成長させる窒化物半導体層の形成方法であって、窒化物半導体結晶を少なく
とも上面に有し、前記上面の法線とm面の法線とが形成する角度が1°以上5°以下である
基板を反応室内に配置する工程（S1）と、前記反応室内の前記基板を加熱し、前記基板
の温度を上昇させる昇温工程（S2）と、前記昇温工程（S2）の後、前記基板上に窒化
物半導体層を成長させる成長工程（S3）と、を含み、前記昇温工程（S2）は、窒素原
料ガスおよびIII族元素原料ガスを前記反応室内に供給する工程を含む。

【0034】

好ましい実施形態において、前記基板は、c軸方向またはa軸方向に傾斜している。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、成長させる窒化物半導体層の厚さが400nm以下であっても、平滑
な表面を有するm面窒化物半導体層を形成できるため、その成長時間を大幅に短縮する
ことが可能となり、結晶成長工程のスループットを高めることが可能となる。m面から1°
以上の角度で傾斜した面を主面とするGaN基板を用いた場合であっても同様の効果を奏
する。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】GaNの単位格子を模式的に示す斜視図である。

【図2】ウルツ鉱型結晶構造の基本並進ベクトル（primitive translation vectors） a_1 、 a_2 、 a_3 、 c を示す斜視図である。

【図3】MOCVD装置の反応室の構成例を示す図である。

【図4】従来のプロセスを示す図である。

【図5】（a）および（b）は、従来方法で作製した厚さ120nmのm面GaN層の表
面を示す光学顕微鏡写真である。

【図6】（a）および（b）は、従来方法で作製した厚さ2.5μmのm面GaN層の表

10

20

30

40

50

面を示す光学顕微鏡写真である。

【図7】(a)および(b)は、従来方法で作製した厚さ5.0 μmのm面GaN層の表面を示す光学顕微鏡写真である。

【図8】(a)および(b)は、従来方法で作製した厚さ7.5 μmのm面GaN層の表面を示す光学顕微鏡写真である。

【図9A】+c面GaN層の表面原子配列を模式的に示す図である。

【図9B】m面GaN層の表面原子配列を模式的に示す図である。

【図10】(a)および(b)は、それぞれ、990で形成した+c面GaN基板およびm面GaN基板表面の光学顕微鏡写真である。

【図11】(a)および(b)は、それぞれ、1090で形成した+c面GaN基板およびm面GaN基板表面の光学顕微鏡写真である。

【図12】本発明による窒化物半導体層の形成方法を示すフローチャートである。

【図13】本発明のプロセスを示す図である。

【図14】本発明の他のプロセスを示す図である。

【図15】本発明による窒化物半導体層の形成方法によって得られた窒化物半導体層を示す断面図である。

【図16】本発明による窒化物半導体層の形成方法によって得られた他の窒化物半導体層を示す断面図である。

【図17】実施例1におけるGaN表面の光学顕微鏡写真である。

【図18】実施例2におけるGaN表面の光学顕微鏡写真である。

【図19】実施例3におけるm面GaN基板上に作製した発光素子の構造を示す断面図である。

【図20】実施例3におけるm面GaN基板上に作製した発光素子表面の光学顕微鏡写真である。

【図21】実施例4の24個の発光素子の電流電圧特性を示すグラフである。

【図22】実施例5の発光素子の構造を示す断面図である。

【図23】実施例5の24個の発光素子の電流電圧特性を示すグラフである。

【図24】オフカット基板であるGaN基板110と、GaN基板110の上に形成された窒化物半導体層120、130とを示す断面図である。

【図25】オフカット基板であるGaN基板110と、GaN基板110の上に形成された窒化物半導体層130とを示す断面図である。

【図26】(a)は、GaN基板の結晶構造(ウルツ鉱型結晶構造)を模式的に示す図であり、(b)は、m面の法線と、+c軸方向およびa軸方向との関係を示す斜視図である。

【図27】(a)および(b)は、それぞれ、GaN基板の主面とm面との配置関係を示す断面図である。

【図28】(a)および(b)は、GaN基板8の主面とその近傍領域を模式的に示す断面図である。

【図29】(a)は、m面から-c軸方向に5°傾斜したGaN基板を用いて、昇温工程にガリウム原料ガスを供給することによって形成したGaN層(厚さ400 nm)の表面の光学顕微鏡写真を示す。(b)は、m面から-c軸方向に5°傾斜したGaN基板を用いて、昇温工程にガリウム原料ガスを供給せずに形成したGaN層(厚さ400 nm)の表面の光学顕微鏡写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0037】

本発明を説明する前に、従来の有機金属気相成長(MOCVD)法により、m面GaN基板上にGaN層の結晶成長を行った場合の問題点を説明する。

【0038】

まず、m面GaN基板を用意し、硫酸および過酸化水素の混合液中で10分間の洗浄を行った。その後、バッファードフッ酸による表面処理を10分間行い、水洗を10分間行

10

20

30

40

50

った。

【0039】

次に、図3に示すMOCVD装置の反応室1においてGaN層のm面成長を行った。図3の反応室1の内部には、m面GaN基板2を支持する石英トレイ3と、石英トレイ3を乗せるカーボンサセプタ4とが設けられている。カーボンサセプタ4の内部には、不図示の熱電対が挿入されて、カーボンサセプタ4の温度が実測される。カーボンサセプタ4は、不図示のコイルからRF誘導加熱方式によって加熱される。基板2は、カーボンサセプタ4からの熱伝導によって加熱されることになる。なお、本明細書における「基板温度」は、熱電対によって測定される温度である。この温度は、基板2に対する直接的な熱源となるカーボンサセプタ4の温度である。熱電対によって測定される温度は、基板2の温度にほぼ等しいと考えられる。

10

【0040】

図3に示す反応室1は、ガス供給装置5と連結されており、ガス供給装置5からは各種のガス(原料ガス、キャリアガス、ドーパントガス)が反応室1の内部に供給される。また反応室1にはガス排気装置6が連結されており、ガス排気装置6によって反応室1の排気が行われる。

【0041】

上述の洗浄を施したm面GaN基板2を反応室1の内部に搬入し、石英トレイ3上に搭載した後、反応室1にアンモニア、水素、窒素を供給し、これらの混合ガス雰囲気において、m面GaN基板2に対する10分間のサーマルクリーニングを行った。サーマルクリーニングは、基板温度を850で行った。サーマルクリーニングの後、アンモニア、水素、窒素の混合ガス雰囲気において、基板温度を1090まで上昇させた。基板温度が1090に到達した後、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウムの成長雰囲気において、GaN層の結晶成長を行った。III族元素原料ガスの供給レートに対する窒素原料ガスの供給レートの比率によってV/III比を定義する。GaN層成長中のV/III比は2300程度に設定した。

20

【0042】

図4は、上記のプロセスを示す図であり、図中の横軸は時間、縦軸は基板温度である。時刻t1から時刻t2までの期間が昇温工程であり、時刻t2から時刻t3までの期間が成長工程である。

30

【0043】

図5から図8は、上述した従来の方法によって得られたGaN層の表面を示す光学顕微鏡写真であり、図5から図8は、それぞれ、厚さが120nm、2.5μm、5.0μm、7.5μmの試料に関する写真である。各図の(a)と(b)との相違点は、光学顕微鏡写真の倍率である。(b)の写真の倍率が(a)の写真の倍率よりも高い。

【0044】

図5に示されるように、結晶成長の初期段階において、薄いGaN層の表面には小さな山が高密度に形成されている。GaN層の厚さが2.5μm程度になると、図6に示されるように、明瞭なテラス状モフォロジーが観察される。テラス状モフォロジーが観察される状態では、ほとんど結晶成長していない領域と、設定膜厚程度の膜厚が結晶成長している領域とが混在しているため、GaN表面には非常に大きな段差が発生している。

40

【0045】

GaN層の厚さが5.0μm程度になると、図7に示されるように、テラス状成長はほとんど観察されず、緩やかな傾斜面で囲まれたヒロック状のモフォロジーが観察されるようになる。しかし、GaN層表面には一部にピットが観察される。このピットは、GaN層の膜厚が厚くなるにつれてテラス部分が横方向に成長する際に発生しているピットであると考えられる。

【0046】

GaN層の厚さが7.5μm程度になると、図8に示されるように、表面にピットも観察されなくなり、表面全体にヒロック状モフォロジーが観察されるようになる。厚さが7

50

．5 μm以上のGaN層の表面モフォロジーはヒロック状モフォロジーで安定する。

【0047】

このようにm面GaN層の表面に、テラス状の異常な表面モフォロジーによって大きな段差が発生することは、従来のc面成長では知られていなかった現象である。本発明者らは、以下に示す実験から、GaN層の表面モフォロジーに異常が生じる原因が、GaN層成長前における下地表面（m面GaN基板表面）の荒れにあると考え、本発明を完成するに至った。

【0048】

<熱による表面荒れの実験>

まず、+c面GaN基板およびm面GaN基板を用意し、これらの基板に対して硫酸および過酸化水素の混合液中で10分間の洗浄を行った。次に、バッファードフッ酸による表面処理を10分間行い、さらに10分間の水洗を行った。その後、これらのGaN基板をMOCVD装置の反応室内に搬入し、アンモニア（窒素原料ガス）、水素、窒素の混合ガス雰囲気中で基板温度850、10分間のサーマルクリーニングを行った。

【0049】

次に、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウム（III族元素原料ガス）を反応室内に供給し、基板温度を850に保持した状態で、厚さ400nmのGaN層を基板上に成長させた。基板温度が850であり、通常の成長工程中の温度（例えば1000）よりも低いため、いずれの基板上に成長させたGaN層についても、表面荒れは観察されなかった。

【0050】

次に、基板温度を850から、950、970、990、1100の各設定温度まで昇温させた。850からそれぞれの温度への昇温中は、雰囲気中にアンモニア、水素、窒素を存在させた。

【0051】

+c面GaN基板上に成長したGaN層では、850から1090までの全てのサンプルにおいて、GaN層表面に顕著な凹凸は観察されなかった。しかし、m面GaN層では、950からGaN層表面に凹凸が観察され、950以上の温度（例えば970）ではGaN層表面に凹凸が顕著に生じ始めることがわかった。GaN層表面における凹凸は、下地であるm面GaN基板の表面荒れが原因で発生するものと考えられる。

【0052】

このことから、m面GaN基板の表面は、+c面GaN基板の表面よりも熱的に不安定であると考えられる。本来、昇華温度は材料によって決まるが、GaNという材料は、+c面とm面という面方位の違いによって熱的安定性が異なることがわかった。

【0053】

+c面表面とm面表面との間にある熱的安定性の違いは、表面の原子配列の違いに起因していると考えられる。以下、図9Aおよび図9Bを参照しながら、この点を説明する。図9Aは、+c面GaN結晶の構造を模式的に示す斜視図であり、図9Bは、m面GaN結晶の構造を模式的に示す斜視図である。

【0054】

図9Aに示すように、+c面GaN結晶の表面はガリウム原子で終端している。最表面のガリウム原子は上方に1つの結合手と、下方に3つの結合手を有している。下方に延びた3本の結合手が窒素原子と結合しているため、安定な面を形成している。例えば、表面のガリウム原子が一つ脱離したとしても、その下にある窒素元素は3つの結合手で固定されているため、原子の脱離に対して安定と考えることができる。

【0055】

一方、図9Bに示すように、m面GaN結晶の表面は、同数のガリウム原子および窒素原子で終端している。最表面にあるガリウム原子に注目した場合、下方に2つの結合手と、横方向に1つの結合手と、斜め上方に1つの結合手を有している。したがって、ガリウム原子が一つ脱離すると、このガリウム原子と横方向の結合手で接続されていた窒素原子

10

20

30

40

50

は、下方に延びる2つの結合手のみで固定されることになり、不安定となる。すなわち、m面GaN表面は横方向の結合手を有するため、最表面の原子が一旦脱離すると、脱離した原子と結合していた原子は不安定になりやすいと言える。

【0056】

従来、GaN基板の表面荒れを抑制する方法として、基板温度を上昇させる過程でアンモニアガスをGaN基板の表面に供給することが行われてきた。これは、温度上昇に伴ってGaN結晶からN原子が離脱するため、基板表面にN原子原料ガス(アンモニア)を供給することにより、GaN結晶表面からのN原子抜けを防止することを目的としている。特許文献1は、m面GaN基板に対しても同様のことを行うことを開示している。

【0057】

しかしながら、本発明者による詳細な検討の結果、昇温工程でアンモニアを供給しても、m面GaN基板の表面荒れを十分に抑制できないことが明らかとなった。

【0058】

図10は、昇温工程でアンモニアを供給した後に厚さ400nmに成長させたGaN層の光学顕微鏡写真である。図10(a)は、+c面基板を用いたサンプル、図10(b)は、m面GaN基板を用いたサンプルに関する。GaN結晶の成長は、以下の手順で行った。

【0059】

まず、MOCVD装置の反応室内において、アンモニア、水素、および窒素を供給しながら、基板温度850で10分間のサーマルクリーニングを行った後、アンモニア、水素、窒素を供給しながら、基板温度を850から990まで昇温させた。基板温度が990に達した後、アンモニア、水素、および窒素に加え、トリメチルガリウム(TMG)の供給を開始し、GaN層を厚さ400nmまで成長させた。GaN層成長中のV族原料とIII族原料の供給比(V/III比)は2300程度に設定した。

【0060】

図10(a)の+c面GaN層表面には凹凸は観察されず良好な表面モフォロジーを有しているが、図10(b)のm面GaN層表面には、テラス状のモフォロジーが観察される。

【0061】

図11は、成長工程の基板温度を1090に設定した点を除けば、図10のサンプルと同様の条件でGaN層(厚さ400nm)を成長させたサンプルの光学顕微鏡写真である。基板温度990の場合と同様に、+c面GaN層表面には凹凸は観察されず良好な表面モフォロジーを有しているが、m面GaN層表面には、テラス状のモフォロジーが観察される。

【0062】

ここで、m面成長によって生じるテラス状の表面モフォロジーは、従来の+c面GaNでは問題にされていなかった昇温時におけるGaN基板の表面荒れが原因であると考えられる。

【0063】

本発明者は、昇温工程で生じる、このようなm面GaN層表面の異常な表面モフォロジーを抑制する方法を鋭意検討した結果、昇温工程中に、窒素原料ガス(V族元素原料ガス)だけでは無く、III族元素原料ガスを反応室内に供給すれば、m面GaN層表面の異常な表面モフォロジーを抑制できることを見出した。

【0064】

以下、図12から図14を参照して、本発明による窒化物半導体層の形成方法を説明する。

【0065】

まず、図12を参照する。

【0066】

本発明では、図12に示すように、表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上

10

20

30

40

50

面に有する基板をMOCVD装置の反応室内に配置する工程(S1)と、反応室内の基板を加熱し、基板の温度を上昇させる昇温工程(S2)と、基板上に窒化物半導体層を成長させる成長工程(S3)とを実行する。

【0067】

表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有する基板は、典型的には、m面GaN基板である。ただし、このような基板は、m面GaN基板に限定されず、m面GaN層が表面に設けられたSiC基板、m面GaN層が表面に設けられたサファイア基板であってもよい。また、基板表面のm面窒化物半導体結晶は、GaN結晶に限定されず、 Al_xGa_yN 層($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y = 1$)結晶であればよく、単層構造を有している必要も無い。

10

【0068】

本発明において最も特徴的な点は、昇温工程(S2)が、窒素原料ガス(V族元素原料ガス)およびIII族元素原料ガスを反応室内に供給する工程を含む点にある。従来の昇温工程では、GaN結晶から抜けやすいN原子の原料ガスとしてアンモニアを供給するが、III族元素原料ガスを供給することは無かった。これは、III族元素であるGaの原子は、V族元素のN原子に比べてGaN結晶表面から抜けにくく、昇温工程中にGa原子の昇華を防止する必要が無いと考えられていたからである。また、昇温工程中に窒素原料ガス(アンモニア)とともにIII族元素原料ガスを供給すると、本来の成長温度(典型的には1000以上)に達する前に低温でIII-V族化合物層(GaN層)の成長が始まるため、GaN層の結晶性が劣化してしまうことが予想されたからである。周知のように、GaN層の結晶性は、成長温度が低くなると劣化するため、通常は基板温度を1000以上に設定し、設定温度に達してから結晶成長が開始される。

20

【0069】

しかしながら、m面成長の場合は、本発明者が昇温工程中に窒素原料ガス(アンモニア)とともにIII族元素原料ガス(Ga原料ガス)を供給してみると、意外にも、薄いGaN層(厚さ:例えば400nm)を形成しても、その表面モフォロジーが著しく改善されることがわかった。また、得られたGaN層の結晶品質も特に低下することが無かった。これは、昇温工程における下地(m面)の荒れが抑制されたためと考えられる。

【0070】

実験によると、昇温工程(S2)のガス供給条件に応じて、昇温中に窒化物半導体からなる連続した初期成長層が基板上に形成されたり、あるいは、GaN層の成長は生じないが、m面窒化物半導体結晶の表面が平滑に維持されることがわかった。いずれの場合も、最終的に得られるGaN層の表面は平滑であった。

30

【0071】

本発明で使用する窒素原料ガスは、典型的にはアンモニアである。また、III族元素原料ガスは、トリメチルガリウム(TMGa)、トリエチルガリウム(TEGa)、トリメチルインジウム(TMI)、トリメチルアルミニウム(TMA)などの有機金属ガスである。有機金属ガスは、窒素ガスや水素ガスをキャリアガスとして混合された状態で反応室に供給されることが好ましい。なお、反応室には、これらの原料ガスに加えて、別途、窒素ガスや水素ガスを供給してもよい。また、適宜、ドーパントガスを含んでいてもよい。

40

【0072】

昇温工程(S2)における好ましいガス供給条件は、III族元素原料ガスを供給しない場合において昇温中に生じ得る表面荒れの程度(凹凸段差)に応じて決定される。凹凸段差がH[nm]であれば、例えば厚さH[nm]程度のGaN層を成長させ得る条件で原料ガスの供給レートを決定することが好ましい。

【0073】

結晶成長速度を安定化させ、半導体装置を歩留まり良く形成するという理由から、窒素原料ガスの供給レートは、昇温工程(S2)と成長工程(S3)との間でほぼ一定に維持されることが好ましい。また、本来の成長温度に達する前に昇温工程(S2)で成長する結晶層は厚すぎないことが好ましいため、昇温工程(S2)では成長工程(S3)よりも

50

III族元素原料ガスの供給レートを相対的に小さくすることが好ましい。これらの結果として、昇温工程(S2)におけるV/III比は、成長工程(S3)におけるV/III比よりも大きく設定されることが好ましい。昇温工程(S2)におけるV/III比は、例えば4000以上に設定される。

【0074】

図13は、本発明のプロセスを示す図であり、図中の横軸は時間、縦軸は基板温度である。時刻t1から時刻t2までの期間が昇温工程(S2)であり、時刻t2から時刻t3までの期間が成長工程(S3)である。図4と比較すると明らかなように、昇温中に原料ガス(NおよびGaの原料ガス)を供給する点に本発明の特徴点が存在する。

【0075】

時刻t1から時刻t2までの長さは、例えば3分から10分程度である。この時刻t1から時刻t2までの期間、常に、原料ガスが供給され続ける必要は無い。重要な点は、反応室の雰囲気中に窒素原料ガスおよびIII族原料ガスが含まれることにある。したがって、昇温工程(S2)中において、原料ガスの供給が周期的または一時的に中断しても、反応室の雰囲気中に十分な量の原料ガスが存在すればよい。

【0076】

昇温工程(S2)における基板温度の上昇レート(昇温速度)は、例えば20 /分から80 /分の範囲に設定され得る。昇温速度は、一定である必要は無く、昇温工程中に、基板温度が一時的に一定値に保持されたり、一時的に低下することがあってもよい。

【0077】

なお、昇温工程(S2)は、基板温度を、サーマルクリーニング時の温度(600 から900 程度)から窒化物半導体層成長温度(950 から1100 程度)まで上昇させる工程に限定されない。基板温度を、InGaN層の成長温度(650 から850 程度)からp-GaN層の成長温度(950 から1100 程度)まで上昇させる工程であってもよい。図14は、InGaN層の成長温度(650 から850 程度)からp-GaN層の成長温度(950 から1100 程度)まで基板温度を上昇させる工程で原料ガスを供給する例を示す図である。図14の例では、時刻t4から時刻t5までの期間が昇温工程(S2)であり、時刻t5から時刻t6までの期間が成長工程(S3)である。InGaN層の成長前に下地(m面GaN基板)の表面を平滑にするためには、時刻t4の前に、図13に示す各工程を実行することが好ましい。

【0078】

前述したように、昇温工程(S2)では、基板温度が950 以上になると、m面GaN表面からGa原子およびN原子が盛んに昇華するため、表面に凹凸が発生しやすい。しかし、本発明によれば、窒素原料ガス(アンモニア)とともにIII族元素原料ガスを供給することにより、m面GaN表面からN原子のみならずGa原子の昇華も抑制することができる。

【0079】

昇温工程(S2)におけるIII族原料ガスの供給レートは、昇温中のGa原子の昇華によってGaN層表面に形成され得る凹部を補うように設定される。例えば、850 から1000 程度に昇温する場合において、従来の条件ではm面GaN層の表面に90nm程度の凹部が形成されるときは、厚さ90nm程度以上のGaN層を昇温工程中に成長させるようにGa元素原料ガスを供給すればよい。

【0080】

図15は、本発明による窒化物半導体層の形成方法によって形成された窒化物半導体層を示す断面図である。図15の例では、m面を表面とするGaN基板11上に、窒化物半導体層12と窒化物半導体層13とが積層された構造が示されている。窒化物半導体層12は昇温工程(S2)によって形成され、窒化物半導体層13は、成長工程(S3)によって形成されたものである。窒化物半導体層13は、GaNの単層膜である必要は無く、AlGaN層、InGaN層などの混晶を含む多層膜、p-GaN層、n-GaN層などを含む多層膜であってもよい。

10

20

30

40

50

【0081】

図16は、本発明による窒化物半導体層の形成方法によって形成された窒化物半導体層を示す他の断面図である。図16の例では、m面を表面とするGa_{0.5}N基板11上に、窒化物半導体層13が成長した構造が示されている。昇温工程(S2)によって形成された窒化物半導体層の存在は確認できないが、窒化物半導体層13の表面は平滑な表面モフォロジーを有しており、昇温工程(S2)でm面Ga_{0.5}N基板11の表面が平滑に維持されたことがわかる。

【0082】

本発明における昇温工程(S2)は、950よりも低い温度から950よりも高い温度に温度を変化させる工程であることが好ましい。前述の実験によれば、基板温度を950よりも高い温度に上昇させるとき、m面Ga_{0.5}N基板表面に荒れが発生する。したがって、昇温工程(S2)において、基板温度が950以上に上昇するとき、窒素原料ガスおよびIII族原料ガスを成長面に供給することが重要である。そうすることにより、窒化物半導体層の成長工程(S3)の直前において、平滑なm面Ga_{0.5}N表面を得ることができる。したがって、昇温工程(S2)中における原料ガスの供給は、基板温度が950に達する前に開始することが好ましい。

【0083】

なお、窒化物半導体層の成長工程(S3)は、基板温度を990以上に設定して行うことが好ましい。そのような高温での成長を行う場合に、本発明の効果が顕著となるからである。

【0084】

(実施例1)

m面Ga_{0.5}N基板をMOCVD装置内に配置し、アンモニア、水素、窒素の混合ガス雰囲気中で、基板温度850、10分間の熱処理を行った。

【0085】

次に、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウムの雰囲気中で基板温度を850から1090まで昇温させた。昇温中のV族原料とIII族原料の供給比(V/III比)は4600程度である。昇温中に結晶成長したGa_{0.5}N層の厚さは、計算上、100nm程度である。

【0086】

基板温度が1090に到達した後、トリメチルガリウムの供給を停止し、アンモニア、水素、窒素の混合ガス雰囲気中で降温した。

【0087】

図17は、上記昇温中に結晶成長したGa_{0.5}N層表面の光学顕微鏡写真である。テラス状の異常な表面モフォロジーは観測されていない。この試料の表面粗さをレーザ顕微鏡によって測定したところ、二乗平均粗さRMSは6nmであった。従来例では、表面の二乗平均粗さRMSは94nmであり、本発明によってGa_{0.5}N層の表面モフォロジーが大幅に改善されていることがわかる。

【0088】

(実施例2)

m面Ga_{0.5}N基板をMOCVD装置内に配置し、アンモニア、水素、窒素の混合ガス雰囲気中で、基板温度850、10分間の熱処理を行った。次に、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウムの雰囲気中で基板温度を850から1090まで昇温させた。昇温中のV族原料とIII族原料の供給比(V/III比)は4600程度である。昇温中に結晶成長したGa_{0.5}N層の厚さは、計算上、100nm程度である。

【0089】

基板温度が1090に到達した後、トリメチルガリウムの供給レートを増加させ、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウムの混合ガス雰囲気中で、厚さ400nmのGa_{0.5}N層の結晶成長を行った。Ga_{0.5}N層結晶成長時のV/III比は2300程度である。Ga_{0.5}N層の成長後、トリメチルガリウムの供給を停止し、アンモニア、水素、窒素の混合

10

20

30

40

50

ガス雰囲気中で降温した。

【0090】

図18は、上記GaN層表面の光学顕微鏡写真である。従来例と比較すると、テラス状の異常な表面モフォロジーは観測されていない。この試料の表面粗さをレーザ顕微鏡によって測定したところ、二乗平均粗さRMSは8nmであった。従来例では、表面の二乗平均粗さRMSは300nmであり、本発明によってGaN層の表面モフォロジーが大幅に改善されていることがわかる。

【0091】

(実施例3)

図19を参照しながら、本発明の方法を用いてm面GaN基板上に製作した発光素子の例を説明する。

【0092】

まず、m面GaN基板21をMOCVD装置内に配置し、アンモニア、水素、窒素の混合ガス雰囲気中で、基板温度850、10分間の熱処理を行った。次に、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウム、シランの雰囲気中で基板温度を850から1090まで昇温させた。昇温中のV族原料とIII族原料の供給比(V/III比)は4600程度である。昇温中に結晶成長したn型GaN層22の厚さは、計算上、100nm程度である。

【0093】

基板温度が1090に到達した後、トリメチルガリウムの供給レートを増加させ、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウム、シランの混合ガス雰囲気中で、厚さ2.5μmのn型GaN層23の結晶成長を行った。GaN層結晶成長時のV/III比は2300程度である。続けて、成長温度を780まで降温し、InGaN活性層9nm、GaNバリア層15nmからなる発光層24を形成した。降温時にはIII族原料の供給は停止している。In原料には、トリメチルインジウムを用いた。

【0094】

次に、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウムの雰囲気中で成長温度を995まで昇温した。昇温中に結晶成長したアンドープGaN層25の膜厚は、計算上、80nm程度である。さらに、第1のp-GaN層26を5nm、p-AlGaN層27を20nm、第2のp-GaN層28を500nm結晶成長した。p型の不純物にはMgを用いた。p-AlGaN層27のAl組成は15%程度である。次に、塩素ガスを用いたドライエッチングによってn型GaN層23の一部を露出させた後、n型GaN層23が露出した箇所にn型電極30を、p-GaN層28の上部にはp型電極29を形成し、発光素子を製作した。

【0095】

なお、本実施例では、アンドープGaN層25の結晶成長を昇温中に行ったが、昇温後に実施してもよい。すなわち、発光層24の成長温度から昇温する際にはガリウム原料ガスを供給せず、昇温後にガリウム原料ガスを供給してアンドープGaN層25の結晶成長を行ってもよい。ただし、昇温中にアンドープGaN層25を形成する方がより好ましい。昇温中に発光層24の結晶表面に荒れが発生することを抑制できるからである。

【0096】

また、アンドープGaN層25を形成せず、発光層24のうえに直接第1のp-GaN層26を形成してもよい。この場合、発光層24の成長温度から昇温する際に第1のp-GaN層26を形成してもよいし、昇温後に第1のp-GaN層26を形成してもよい。

【0097】

図20は、p-GaN層28の表面を示す光学顕微鏡写真である。m面GaN基板に成長した窒化物半導体層(複数)の合計厚さは3.2μmである。このように薄い積層構造を従来の製造方法によって形成した場合、テラス状の異常な表面モフォロジーが観測されていたが、本発明によれば、良好な表面モフォロジーを実現できた。

【0098】

10

20

30

40

50

(実施例4)

以下、実施例3と同様の方法で発光素子を製造し、そのI-V特性を測定した結果を説明する。本実施例の発光素子は、実施例3と同様の方法によって作製した。すなわち、本実施形態の製造方法では、n型Ga_{0.99}N層23を形成する前の昇温工程、および、発光層24を形成した後第1のp-GaN層26を形成する前の昇温工程においてGaの原料ガスの供給を行った。本実施例では、n型電極30としてTi/Alの積層からなる電極、およびp型電極29としてPd/Ptの積層からなる電極を用いた。

【0099】

図21は、実施例4の24個の発光素子の電流電圧特性を示すグラフである。図21に示すように、24個のうち1個の発光素子において異常な電流電圧特性が観察され、23個の発光素子が良品であった。この結果から、本実施例では、96%の高い歩留まりを実現できることがわかった。

10

【0100】

(実施例5)

以下、実施例3とは異なる方法で発光素子を製造し、そのI-V特性を測定した結果を説明する。本実施例では、n型Ga_{0.99}N層23を形成する前の昇温工程においてGaの原料ガスの供給を行わず、発光層24を形成した後第1のp-GaN層26を形成する前の昇温工程においてGaの原料ガスの供給を行った。

【0101】

図22は、実施例5の発光素子の構造を示す断面図である。本実施例の製造方法では、まず、m面Ga_{0.99}N基板21をMOCVD装置内に配置し、アンモニア、水素、窒素の混合ガス雰囲気中で、基板温度850、10分間の熱処理を行った。次に、アンモニア、水素、窒素の雰囲気中で基板温度を850から1090まで昇温させた。

20

【0102】

基板温度が1090に到達した後、MOCVD装置内にトリメチルガリウムおよびシランの供給を開始し、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウム、シランの混合ガス雰囲気中で、厚さ2.5μmのn型Ga_{0.99}N層23の結晶成長を行った。Ga_{0.99}N層結晶成長時のV/III比は2300程度である。続けて、成長温度を780まで降温し、InGa_{0.01}N活性層9nm、Ga_{0.99}Nバリア層15nmからなる発光層24を形成した。降温時にはIII族原料の供給は停止している。In原料には、トリメチルインジウムを用いた。

30

【0103】

次に、アンモニア、水素、窒素、トリメチルガリウムの雰囲気中で成長温度を995まで昇温した。昇温中に結晶成長したアンドープGa_{0.99}N層25の膜厚は、計算上、80nm程度である。第1のp-GaN層26を5nm、p-AlGa_{0.99}N層27を20nm、第2のp-GaN層28を500nm結晶成長した。p型の不純物にはMgを用いた。p-AlGa_{0.99}N層27のAl組成は15%程度である。次に、塩素ガスを用いたドライエッチング装置によってn型Ga_{0.99}N層2223の一部を露出させた後、n型Ga_{0.99}N層2223が露出した箇所にPd/PtTi/Alからなるn型電極30を、p-GaN層28の上部にはPd/Ptからなるp型電極29を形成し、24個の発光素子を製作した。

【0104】

図23は、このように作製した24個の発光素子の電流電圧特性を示すグラフである。図23に示すように、24個のうち13個の発光素子において異常な電流電圧特性が観察され、11個の発光素子が良品であった。この結果から、本実施例によると、45.8%の歩留まりが得られることがわかった。

40

【0105】

実施例4と実施例5とを比較すると、実施例4のほうが実施例5よりも高い歩留まりが得られている。この結果から、本発明では、n型Ga_{0.99}N層23を形成する前の昇温工程(すなわち、n型Ga_{0.99}N層22を形成する工程)においてGaの原料ガスを供給することにより、より高い歩留まりが得られることがわかる。

【0106】

50

本発明によれば、上述のように窒化物半導体層の積層構造を備える半導体装置を好適に製造することができるが、本発明は、最終的な半導体装置を製造するだけでなく、高品質なエピタキシャル層を表面に有する基板（エピ付基板）の製造に使用することも可能である。すなわち、表面がm面である窒化物半導体結晶を少なくとも上面に有する基板を用意する工程と、上述の窒化物半導体層の形成方法によって窒化物半導体層を基板上に形成する工程とを実行すれば、図15または図16に示される構成を有するエピ付基板を製造することが可能である。

【0107】

なお、現実のm面は、m面に対して完全に平行な面である必要は無く、m面から僅かな角度（ $0 \sim \pm 1^\circ$ ）だけ傾斜していても良い。基板や半導体の表面（主面）をm面から10
 1° 以上の角度で傾斜させることを意図的に行う場合がある。以下に説明する実施例では、GaN基板についても、その上に形成される窒化物半導体層についても、その表面（主面）をm面から 1° 以上の角度で意図的に傾斜させている。

【0108】

（実施例6）

本実施例では、m面GaN基板にかえて、m面から 1° 以上の角度で傾斜させた面を主面とするGaN基板（オフ基板）を用いている。図24または図25に示すGaN基板110は、図15、16のGaN基板11にかえて、その表面がm面から 1° 以上の角度で傾斜したGaN基板を用いている。このようなGaN基板110は、一般に「オフ基板」と称される。オフ基板は、単結晶インゴットから基板をスライスし、基板の表面を研磨する工程で、意図的にm面から特定方位に傾斜した面を主面とするように作製され得る。20

【0109】

このGaN基板110上に、窒化物半導体層120、窒化物半導体層130を形成する。図24または図25に示す半導体層120、130は主面がm面から 1° 以上の角度で傾斜している。これは傾斜した基板の主面上に、各種半導体層が積層されると、これらの半導体層の表面（主面）もm面から傾斜するからである。

【0110】

次に、図26を参照しながら、本実施例におけるGaN基板の傾斜について詳細を説明する。

【0111】

図26(a)は、GaN基板の結晶構造（ウルツ鉱型結晶構造）を模式的に示す図であり、図2の結晶構造の向きを 90° 回転させた構造を示している。GaN結晶のc面には、+c面および-c面が存在する。+c面はGa原子が表面に現れた（0001）面であり、「Ga面」と称される。一方、-c面はN（窒素）原子が表面に現れた（000-1）面であり、「N面」と称される。+c面と-c面とは平行な関係にあり、いずれも、m面に対して垂直である。c面は、極性を有するため、このように、c面を+c面と-c面に分けることができるが、非極性面であるa面を、+a面と-a面に区別する意義はない。

【0112】

図26(a)に示す+c軸方向は、-c面から+c面に垂直に伸びる方向である。一方、a軸方向は、図2の単位ベクトル a_2 に対応し、m面に平行な $[-12-10]$ 方向を向いている。図26(b)は、m面の法線、+c軸方向、およびa軸方向の相互関係を示す斜視図である。m面の法線は、 $[10-10]$ 方向に平行であり、図26(b)に示されるように、+c軸方向およびa軸方向の両方に垂直である。40

【0113】

GaN基板の主面がm面から 1° 以上の角度で傾斜するということは、このGaN基板の主面の法線がm面の法線から 1° 以上の角度で傾斜することを意味する。

【0114】

次に、図27を参照する。図27(a)および(b)は、それぞれ、GaN基板の主面およびm面の関係を示す断面図である。この図は、m面およびc面の両方に垂直な断面図 50

である。図 27 には、+ c 軸方向を示す矢印が示されている。図 26 に示したように、m 面は + c 軸方向に対して平行である。従って、m 面の法線ベクトルは、+ c 軸方向に対して垂直である。

【0115】

図 27 (a) および (b) に示す例では、GaN 基板における主面の法線ベクトルが、m 面の法線ベクトルから c 軸方向に傾斜している。より詳細に述べれば、図 27 (a) の例では、主面の法線ベクトルは + c 面の側に傾斜しているが、図 27 (b) の例では、主面の法線ベクトルは - c 面の側に傾斜している。本明細書では、前者の場合における m 面の法線ベクトルに対する主面の法線ベクトルの傾斜角度 (傾斜角度) を正の値にとり、後者の場合における傾斜角度を負の値にとることにする。いずれの場合でも、「主面は c 軸方向に傾斜している」といえる。

10

【0116】

本実施例では、傾斜角度が 1° 以上 5° 以下の範囲にある場合、および、傾斜角度が -5° 以上 -1° 以下の範囲にあるので、傾斜角度が 0° より大きく ±1° 未満の場合と同様に本発明の効果を奏することができる。以下、図 28 を参照しながら、この理由を説明する。図 28 (a) および (b) は、それぞれ、図 27 (a) および (b) に対応する断面図であり、m 面から c 軸方向に傾斜した GaN 基板 8 における主面の近傍領域を示している。傾斜角度が 5° 以下の場合には、図 28 (a) および (b) に示すように、GaN 基板 8 の主面には、複数のステップが形成されている。各ステップは、単原子層分の高さ (2.7) を有し、ほぼ等間隔 (30 以上) で平行に並んでいる。このようなステップの配列により、GaN 基板 8 の主面は全体として m 面から傾斜しているが、微視的には多数の m 面領域が露出していると考えられる。主面が m 面から傾斜した GaN 基板 8 の表面がこのような構造となるのは、m 面がもともと結晶面として非常に安定だからである。

20

【0117】

このような GaN 基板 8 の上に GaN 系化合物半導体層を形成すると、GaN 系化合物半導体層の主面にも、GaN 基板 8 の主面と同様の形状が現れる。すなわち、GaN 系化合物半導体層の主面には複数のステップが形成され、GaN 系化合物半導体層の主面は、全体として m 面から傾斜する。

【0118】

同様の現象は、主面の法線ベクトルの傾斜方向が + c 面および - c 面以外の面方位を向いていても生じると考えられる。主面の法線ベクトルが例えば a 軸方向に傾斜していても、傾斜角度が 1° 以上 5° 以下の範囲にあれば同様であると考えられる。

30

【0119】

図 29 (a)、(b) は、共に、m 面から - c 軸方向に 5° 傾斜した GaN 基板の上に形成された GaN 層 (厚さ 400 nm) の表面の光学顕微鏡写真を示す。図 29 (a) に示す GaN 層は、850 で熱処理を行った後の昇温過程 (850 から 1090 までの昇温過程) においてガリウム原料ガスを供給することによって形成した。それに対し、図 29 (b) に示す GaN 層は、昇温過程 (850 から 1090 までの昇温過程) においてガリウム原料ガスを供給せず、昇温後にガリウム原料ガスを供給することによって形成した。図 29 (a)、(b) に示す GaN 層の他の成長条件は実施例 1 のサンプルと同様であるため、ここではその説明を省略する。

40

【0120】

図 29 (b) においては、表面に縞状モフォロジが発生しているのに対し、図 29 (a) ではテラス状の異常な表面モフォロジは観測されていない。この結果から、GaN 基板の傾斜角度が 1° 以上 5° 以下の範囲にあれば、本発明の製造方法を用いることによって GaN 層の表面モフォロジの発生は抑制されることがわかる。

【0121】

なお、傾斜角度の絶対値が 5° より大きくなると、ピエゾ電界によって内部量子効率が低下する。このため、ピエゾ電界が顕著に発生するのであれば、m 面成長により半導体

50

発光素子を実現することの意義が小さくなる。したがって、本発明では、傾斜角度の絶対値を 5° 以下に制限する。しかし、傾斜角度を例えば 5° に設定した場合でも、製造ばらつきにより、現実の傾斜角度は 5° から $\pm 1^\circ$ 程度ずれる可能性がある。このような製造ばらつきを完全に排除することは困難であり、また、この程度の微小な角度ずれは、本発明の効果を妨げるものでもない。

【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明は、m面を表面とするGaN基板上の結晶成長において課題となっていたテラス状の異常成長を抑制し、表面モフォロジーを大幅に改善することができる。本発明では、400nm程度の薄いGaN層を均一な厚さに成長することができるため、厚膜GaNが不要となる。このことは、発光デバイス結晶成長時のスループットを大幅に改善する。

10

【符号の説明】

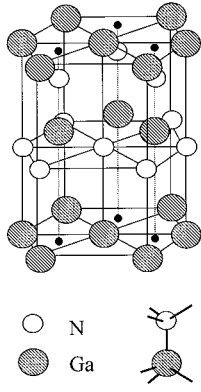
【0123】

- 8 半導体層
- 11 m面GaN基板
- 12 昇温中に成長した窒化物半導体層
- 13 窒化物半導体層
- 21 m面GaN基板
- 22 昇温中に成長したn型GaN層
- 23 n型GaN層
- 24 InGaN発光層
- 25 昇温中に成長したアンドープGaN層
- 26 第1のp-GaN層
- 27 p-AlGaN層
- 28 第2のp-GaN層
- 29 p型電極
- 30 n型電極
- 110 GaN基板(オフカット基板)
- 120 昇温中に成長した窒化物半導体層
- 130 窒化物半導体層

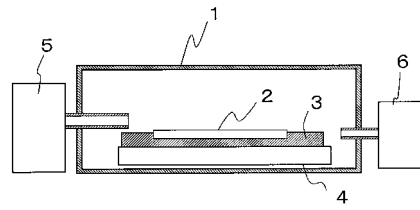
20

30

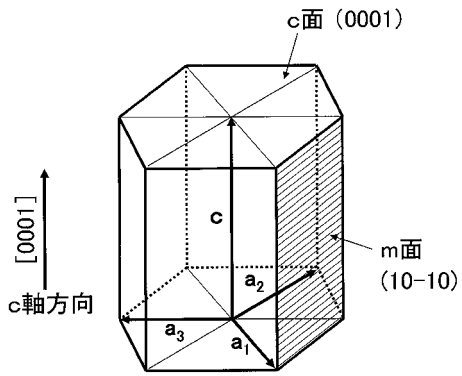
【図1】



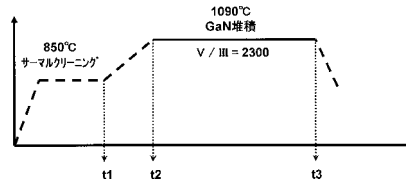
【図3】



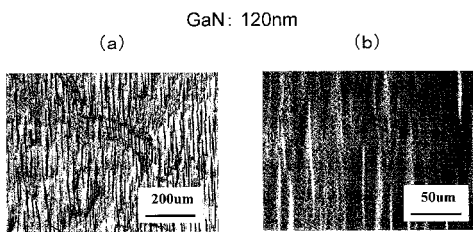
【図2】



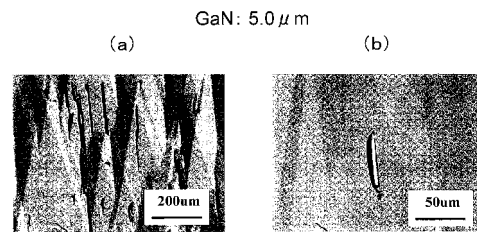
【図4】



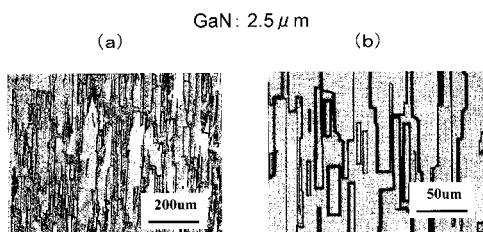
【図5】



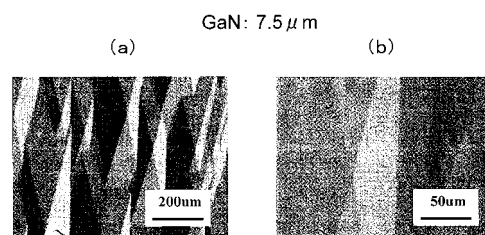
【図7】



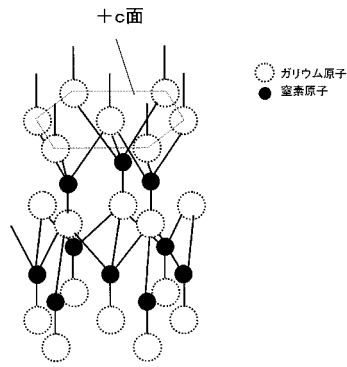
【図6】



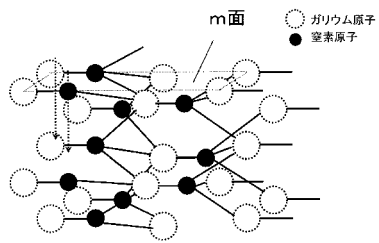
【図8】



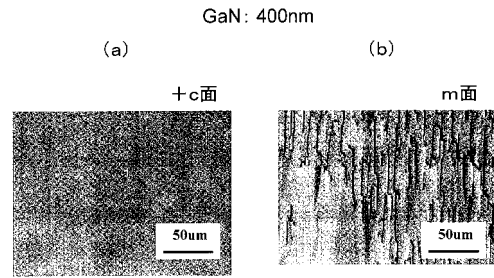
【図9A】



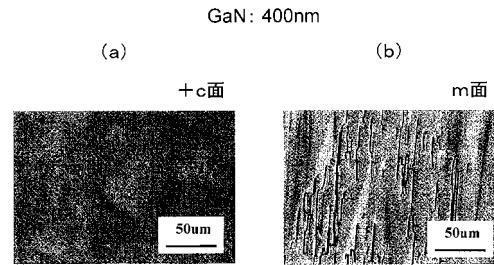
【図9B】



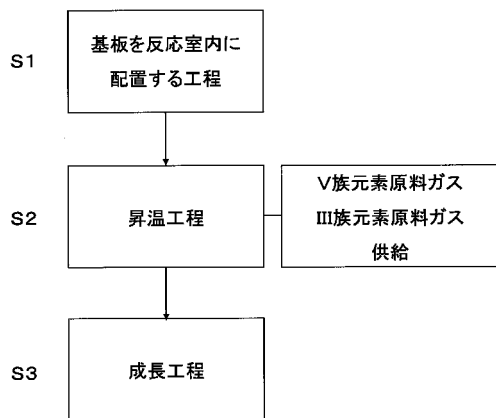
【図10】



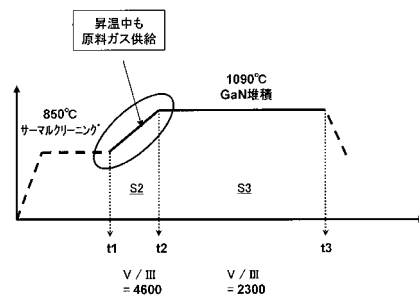
【図11】



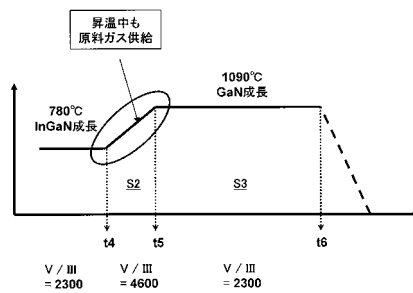
【図12】



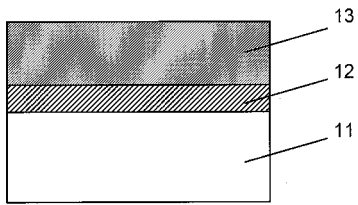
【図13】



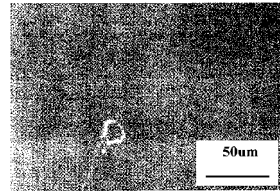
【図14】



【図15】



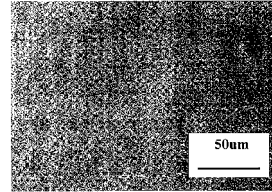
【図17】



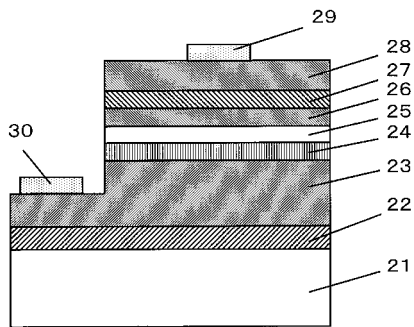
【図16】



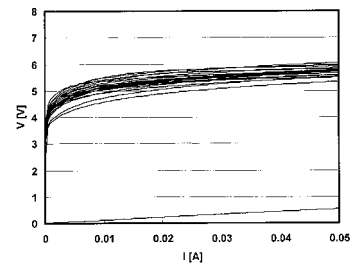
【図18】



【図19】

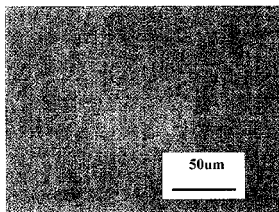


【図21】

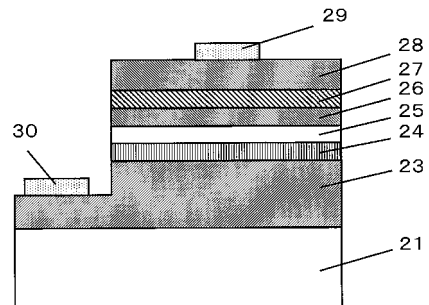


良品数: 23/24

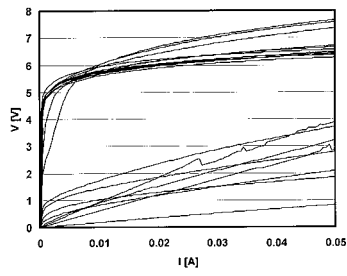
【図20】



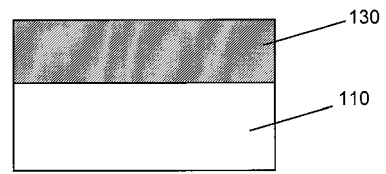
【図22】



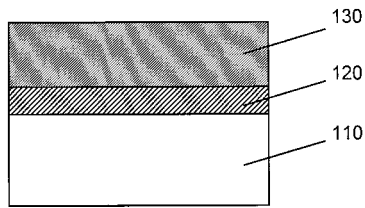
【図 2 3】



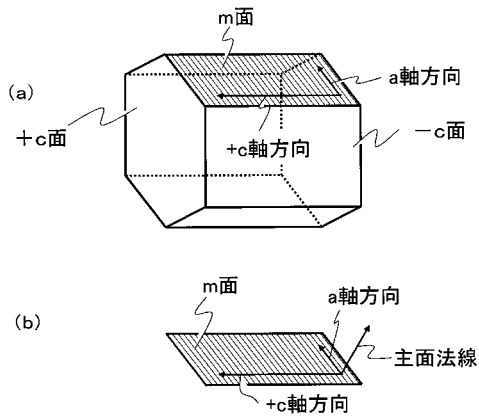
【図 2 5】



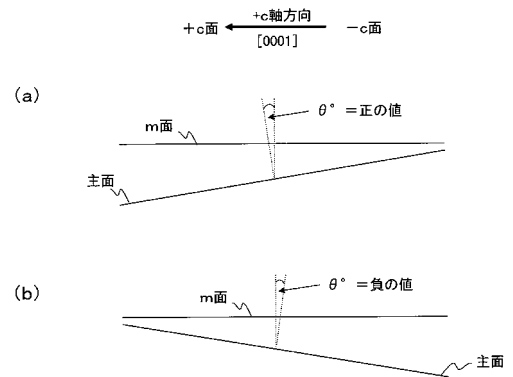
【図 2 4】



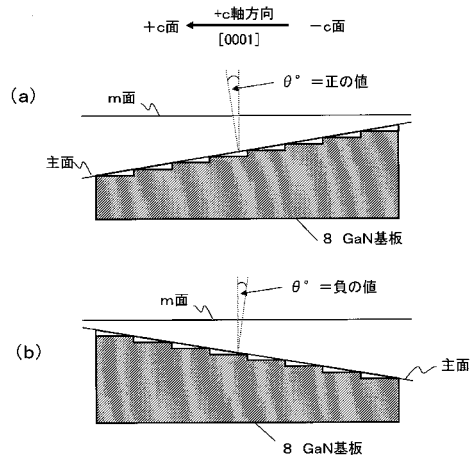
【図 2 6】



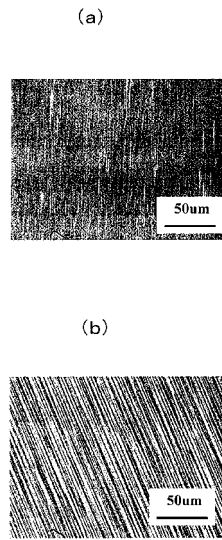
【図 2 7】



【 図 2 8 】



【 図 2 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 横川 俊哉
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開2003-059835(JP,A)
特開2001-044126(JP,A)
国際公開第2008/093573(WO,A1)
国際公開第2008/041519(WO,A1)
特開2001-160656(JP,A)
特開2004-055719(JP,A)
特開平10-154831(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/205
C23C 16/00~16/56