

(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2010-16191

(P2010-16191A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 L 21/205 (2006.01)		H O 1 L 21/205		4 K O 3 O
H O 1 L 33/32 (2010.01)		H O 1 L 33/00	C	5 F O 4 1
C 2 3 C 16/34 (2006.01)		C 2 3 C 16/34		5 F O 4 5

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-174889 (P2008-174889)	(71) 出願人	000002130
(22) 出願日	平成20年7月3日 (2008.7.3)		住友電気工業株式会社
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657
			弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100108257
			弁理士 近藤 伊知良
		(72) 発明者	善積 祐介
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
			最終頁に続く

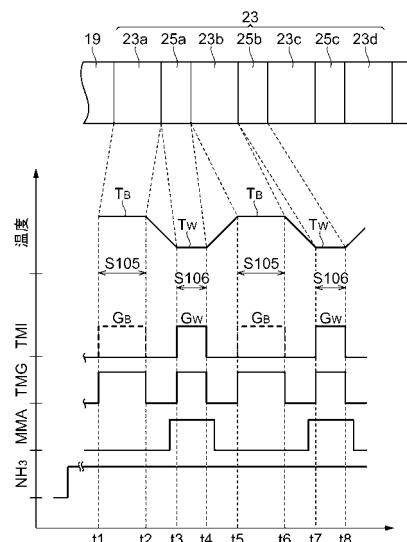
(54) 【発明の名称】 III族窒化物系発光素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法

(57) 【要約】

【課題】 InGa_N半導体の成長におけるドロップレットの発生が低減される、III族窒化物系発光素子を作製する方法が提供される。

【解決手段】、490nm以上550nm以下の波長領域にピーク波長を有する光を発生する活性層21を形成する。障壁層23aの成長は、時刻t1～t2において摂氏880度の成長温度T_Bで行われる。時刻t2～t3の間で、長炉10の基板温度を温度T_Bを温度T_Wに降下する。時刻t3～t4で原料ガスG_Wを成長炉10に供給して、アンドープIn_{0.2}Ga_{0.8}N井戸層25aを温度T_Wで障壁層23a上に成長する。成長温度T_Wは摂氏800度である。原料ガスG_Wは、III族原料と共に、NH₃及びモノメチルアミンを含む。モノメチルアミンの流量とアンモニアの流量との流量比([モノメチルアミン]/[アンモニア])が1/1000以下である。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

III族窒化物系発光素子を作製する方法であって、
490nm以上550nm以下の波長領域にピーク波長を有する光を発生する活性層を窒化ガリウム系半導体領域上に成長する工程を備え、
前記活性層を成長する前記工程は、
III族原料及び窒素原料を成長炉に供給して、InGaN井戸層を成長する工程と、
窒化ガリウム系半導体からなる障壁層を成長する工程と
を含み、

前記井戸層の成長温度は前記障壁層の成長温度よりも低く、
前記窒素原料は、アンモニア及びモノメチルアミンを含み、
前記モノメチルアミンの流量と前記アンモニアの流量との流量比（[モノメチルアミン] / [アンモニア]）が1 / 10000以下である、ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記流量比（[モノメチルアミン] / [アンモニア]）が1 / 100000以上である、ことを特徴とする請求項 1 に記載された方法。

【請求項 3】

前記モノメチルアミンの流量は0.01sccm以上であり、10sccm以下である、ことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載された方法。

【請求項 4】

前記アンモニアの流量は1slm以上であり、100slm以下である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載された方法。

【請求項 5】

前記InGaN井戸層の成長において、（アンモニアのモル分率） / （III族原料のモル分率）は5000以上であり、1000000以下である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載された方法。

【請求項 6】

$1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下の転位密度の領域を含む窒化ガリウム基板を準備する工程と、
前記窒化ガリウム基板の主面上に前記窒化ガリウム系半導体領域を成長する工程を更に備え、

前記転位密度は、該窒化ガリウム基板のc軸に直交する平面において規定される、ことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載された方法。

【請求項 7】

半極性または非極性を示す主面を有する窒化ガリウム基板を準備する工程と、
前記窒化ガリウム基板の前記主面上に前記窒化ガリウム系半導体領域を成長する工程とを更に備える、ことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載された方法。

【請求項 8】

前記主面は該窒化ガリウム基板のc軸に対して15度以上60度以下の範囲の角度で傾斜している、ことを特徴とする請求項 6 または請求項 7 のいずれか一項に記載された方法。

【請求項 9】

前記InGaN井戸層のインジウム組成は0.18以上0.25以下である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか一項に記載された方法。

【請求項 10】

III族窒化物系発光素子のためのエピタキシャルウエハを作製する方法であって、
窒化ガリウム基板を準備する工程と、
第1導電型窒化ガリウム系半導体領域を前記窒化ガリウム基板上に形成する工程と、
前記第1導電型窒化ガリウム系半導体領域上に、490nm以上550nm以下の波長領域にピーク波長を有する光を発生する活性層を成長する工程と、
前記活性層上に、第2導電型窒化ガリウム系半導体領域を形成する工程と

を備え、

前記活性層を成長する前記工程は、

III族原料及び窒素原料を成長炉に供給して、InGaN井戸層を成長する工程と、
窒化ガリウム系半導体からなる障壁層を成長する工程と

を含み、

前記III族原料は有機ガリウム原料及び有機インジウム原料を含み、

前記井戸層の成長温度は前記障壁層の成長温度よりも低く、

前記窒素原料は、アンモニア及びモノメチルアミンを含み、

前記モノメチルアミンの流量と前記アンモニアの流量との流量比（[モノメチルアミン]
]/[アンモニア]）が1/10000以下である、ことを特徴とする方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、III族窒化物系発光素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、窒化物系III-V族化合物半導体の製造方法が記載されている。この方法によれば、低温における結晶成長において構成元素の窒素の供給量が不足することなく窒化物系III-V族化合物半導体を製造できる。

20

【特許文献1】特開2001-144325号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

III族窒化物系発光素子において長波長の発光を得ることが求められている。このためには、大きなインジウム組成のInGaN井戸層を成長することが必要である。InGaN半導体のインジウム組成を増加させるためには、低い温度でInGaN半導体を成長する必要がある。有機金属気相成長法によるInGaN半導体成長では、有機ガリウム及び有機インジウムの原料を成長炉に供給すると共に、窒素原料としてアンモニア(NH₃)を供給する。窒化物形成のための活性窒素は、アンモニアの分解により供給される。ところが、井戸層の成長温度を下げると、アンモニアの分解により供給される活性窒素の量が指数関数的に減少する。これ故に、良質なInGaN半導体の結晶が得られない。

30

【0004】

特許文献1では、窒素の原料として、ヒドラジンまたはその置換体、アミンあるいはアジ化物を用いており、また、これらの窒素含有化合物の分解効率は、アンモニアよりも高い。このため、摂氏900度以下の成長温度においても、基板の成長面に、成長に寄与する窒素原料種を多量に供給できる。例えばt-ブチルアミン((CH₃)₃C-NH₂)及びアンモニアを供給して、サファイア基板(或いは、炭化ケイ素基板)上に、組成の異なるInGaN層を積層した多重量子井戸構造を形成している。

40

【0005】

発明者の知見によれば、モノメチルアミン(CH₃NH₂:MMA)は、アンモニアよりも低温で分解可能な原料である。モノメチルアミンのこの特徴を利用するために、モノメチルアミン及びアンモニアの両方を成長炉に窒素原料として供給して、InGaN半導体を成長した。ところが、InGaN半導体のインジウム組成は、期待された値よりも低かった。つまり、ドロップレットはInGaN表面に現れないけれども、InGaN半導体のインジウム組成は、モノメチルアミン及びアンモニアの供給により高まることなく低下した。

【0006】

本発明は、このような事情を鑑みて為されたものであり、InGaN半導体を含むIII

50

族窒化物系発光素子を作製する方法及びエピタキシャルウエハを作製する方法を提供することを目的とし、これらの方法によれば、モノメチルアミンの添加によるIn組成の低下を抑えながら、InGa_{0.5}N半導体の成長におけるドロップレットの発生が低減される。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一側面は、III族窒化物系発光素子を作製する方法である。この方法は、490nm以上550nm以下の波長領域にピーク波長を有する光を発生する活性層を窒化ガリウム系半導体領域上に成長する工程を備える。前記活性層を成長する前記工程は、III族原料及び窒素原料を成長炉に供給して、InGa_{0.5}N井戸層を成長する工程と、窒化ガリウム系半導体からなる障壁層を成長する工程とを含む。前記井戸層の成長温度は前記障壁層の成長温度よりも低く、前記窒素原料は、アンモニア及びモノメチルアミンを含み、前記モノメチルアミンの流量と前記アンモニアの流量との流量比（[モノメチルアミン]/[アンモニア]）が1/10000以下である。

10

【0008】

この方法によれば、モノメチルアミンとアンモニアとを用いるInGa_{0.5}N成長において、流量比（[モノメチルアミン]/[アンモニア]）が1/10000以下である。故に、モノメチルアミン添加により成長温度を下げることができると共に、Inドロップレットを生成することなくInGa_{0.5}Nを成長できる。したがって、良好な発光特性の活性層を作製できる。

【0009】

20

本発明に係る方法では、前記流量比（[モノメチルアミン]/[アンモニア]）が1/10000以上であることができる。この方法によれば、モノメチルアミンの添加が有効にならない。

【0010】

本発明に係る方法では、前記モノメチルアミンの流量は0.01sccm以上であることが好ましい。また、前記モノメチルアミンの流量は10sccm以下であることが好ましい。

【0011】

本発明に係る方法では、前記アンモニアの流量は1slm以上であることが好ましい。この方法によれば、この値を下回ると、アンモニアの供給量がInGa_{0.5}N成長のために不足する。また、前記アンモニアの流量は100slm以下であることが好ましい。この方法によれば、この値を上回ると、アンモニアの供給量がInGa_{0.5}N成長のために不足する。

30

【0012】

本発明に係る方法では、前記InGa_{0.5}N井戸層の成長において、（アンモニアのモル分率）/（III族原料のモル分率）は5000以上であることが好ましい。この方法によれば、モル比が5000未満であるとき、InGa_{0.5}Nの結晶品質が悪い。また、（アンモニアのモル分率）/（III族原料のモル分率）は100000以下であることが好ましい。この方法によれば、モル比が100000を超えると、InGa_{0.5}Nの結晶品質が悪い。

40

【0013】

本発明に係る方法は、 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下の転位密度の領域を含む窒化ガリウム基板を準備する工程と、前記窒化ガリウム基板の主面上に前記窒化ガリウム系半導体領域を成長する工程を更に備えることができる。前記転位密度は、該窒化ガリウム基板のc軸に直交する平面において規定される。この方法によれば、良好な窒化ガリウム系半導体の結晶品質を得られる。

【0014】

本発明に係る方法は、半極性または非極性を示す主面を有する窒化ガリウム基板を準備する工程と、前記窒化ガリウム基板の前記主面上に前記窒化ガリウム系半導体領域を成長する工程とを更に備えることができる。この方法によれば、発光に対するピエゾ電界の影

50

響が低減される。

【0015】

本発明に係る方法では、前記主面は該窒化ガリウム基板のc軸に対して15度以上60度以下の範囲の角度で傾斜していることが好ましい。この方法によれば、InGaN半導体の成長においてインジウムの取り込みが小さい半極性面においても、InGaN半導体の成長におけるドロップレットの発生が低減される。

【0016】

本発明に係る方法では、前記InGaN井戸層のインジウム組成は0.18以上0.25以下であることが好ましい。この方法によれば、この範囲のInGaN半導体の成長においてInドロップレットの発生が低減される。

10

【0017】

本発明の別の側面は、III族窒化物系発光素子のためのエピタキシャルウエハを作製する方法である。この方法は、窒化ガリウム基板を準備する工程と、第1導電型窒化ガリウム系半導体領域を前記窒化ガリウム基板上に形成する工程と、前記第1導電型窒化ガリウム系半導体領域上に、490nm以上550nm以下の波長領域にピーク波長を有する光を発生する活性層を成長する工程と、前記活性層上に、第2導電型窒化ガリウム系半導体領域を形成する工程とを備える。前記活性層を成長する前記工程は、III族原料及び窒素原料を成長炉に供給して、InGaN井戸層を成長する工程と、窒化ガリウム系半導体からなる障壁層を成長する工程とを含む。前記井戸層の成長温度は前記障壁層の成長温度よりも低く、前記III族原料は有機ガリウム原料及び有機インジウム原料を含み、前記窒素原料は、アンモニア及びモノメチルアミンを含み、前記モノメチルアミンの流量と前記アンモニアの流量との流量比([モノメチルアミン]/[アンモニア])が1/10000以下である。

20

【0018】

この方法によれば、モノメチルアミンとアンモニアとを用いるInGaN成長において、流量比([モノメチルアミン]/[アンモニア])が1/10000以下である。故に、モノメチルアミン添加により成長温度を下げることができると共に、Inドロップレットを生成することなくInGaNを成長できる。したがって、良好な結晶品質のエピタキシャルウエハを作製できる。

【0019】

本発明の上記の目的および他の目的、特徴、並びに利点は、添付図面を参照して進められる本発明の好適な実施の形態の以下の詳細な記述から、より容易に明らかになる。

30

【発明の効果】

【0020】

以上説明したように、本発明の一側面によれば、InGaN半導体を含むIII族窒化物系発光素子を作製する方法が提供され、この方法によれば、モノメチルアミンの添加によるIn組成の低下を抑えながら、InGaN半導体の成長におけるドロップレットの発生が低減される。また、本発明の別の側面によれば、エピタキシャルウエハを作製する方法が提供され、この方法によれば、モノメチルアミンの添加によるIn組成の低下を抑えながら、InGaN半導体の成長におけるドロップレットの発生が低減される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の知見は、例示として示された添付図面を参照して以下の詳細な記述を考慮することによって容易に理解できる。引き続いて、添付図面を参照しながら、本発明のIII族窒化物系発光素子を作製する方法、及びエピタキシャルウエハを作製する方法に係る実施の形態を説明する。可能な場合には、同一の部分には同一の符号を付する。

【0022】

図1は、本実施の形態に係るIII族窒化物系発光素子を作製する方法及びエピタキシャルウエハを作製する方法の主要な工程を示す図面である。図2及び図3は、本実施の形態に係るIII族窒化物系発光素子を作製する方法及びエピタキシャルウエハを作製する方法

50

の主要な工程における断面を示す図面である。フローチャート100を参照すると、工程S101～S110が示されている。工程S101では、図2(a)に示されるような窒化ガリウム基板11を準備する。窒化ガリウム基板の主面が例えば半極性または非極性を示すとき、発光に対するピエゾ電界の影響が低減される。特に半極性の主面の窒化ガリウム基板によれば、III族窒化物系発光素子を作製する方法及びエピタキシャルウエハを作製する方法に、大口径の窒化ガリウムウエハを適用できる。具体的には、窒化ガリウムウエハのエッジ上の2点間の距離の最大値は、例えば45ミリメートル以上であることができる。また、窒化ガリウム基板11は、 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下の転位密度の領域を含むことが好ましい。例えば、窒化ガリウム基板は、 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 以下の転位密度の第1の領域と、 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ より大きい転位密度の第2の領域とを含む。具体的には、第1及び第2の領域の各々はストライプ状であり、第1及び第2の領域が交互に配列されていることが好ましい。この窒化ガリウム基板によれば、良好な窒化ガリウム系半導体の結晶品質を提供される。

10

【0023】

工程S102では、図2(b)に示されるように、窒化ガリウム基板11を成長炉10に配置する。熱処理のためのガス G_{TH} を成長炉10に供給しながら、窒化ガリウム基板11の主面11aの熱処理を行う。ガス G_{TH} は、例えばアンモニア及び水素を含み、成長炉の圧力は常圧、例えば101kPaであり、また熱処理温度は例えば摂氏1050度である。

20

【0024】

工程S103では、第1導電型窒化ガリウム系半導体領域13(図3(a)参照)を窒化ガリウム基板11の主面11a上に形成する。引き続き結晶成長は、例えば有機金属相成長法で行われる。ガリウム原料、インジウム原料、アルミニウム原料、窒素原料として、それぞれ、例えばトリメチルガリウム(TMG)、トリメチルインジウム(TMI)、トリメチルアルミニウム(TMA)及びアンモニアであり、n型ドーパント原料及びp型ドーパント原料として、例えばモノシラン(SiH_4)及びシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp_2Mg)が用いられる。

【0025】

本実施例の工程S103の一例を以下に説明する。例えば、図2(c)に示されるように、原料ガスG1を成長炉10に供給して、n型窒化ガリウム系半導体層15を窒化ガリウム基板11の主面11a上に成長温度 T_{N1} で成長する。窒化ガリウム系半導体層15は例えば $Al_xGa_{1-x}N$ 層15であることができる。原料ガスG1は、例えばTMG、TMA、 NH_3 及び SiH_4 を含む。成長温度 T_{N1} は例えば摂氏1050度である。 GaN 基板11の主面10aはn型 $Al_xGa_{1-x}N$ 層で覆われる。n型 $Al_xGa_{1-x}N$ 層の厚みは例えば50nm程度であり、アルミニウム組成Xは0.08である。

30

【0026】

次いで、図2(d)に示されるように、原料ガスG2を成長炉10に供給して、成長温度 T_{N2} でn型窒化ガリウム系半導体層17をn型窒化ガリウム系半導体層15上に成長する。窒化ガリウム系半導体層17は例えば GaN 層であることができる。原料ガスG2は、例えばTMG、 NH_3 及び SiH_4 を含む。成長温度 T_{N2} は例えば摂氏1050度である。 $AlGaN$ 層の主面はn型 GaN 層で覆われる。n型 GaN 層の厚みは、例えば2000nm程度である。

40

【0027】

この後に、図3(a)に示されるように、原料ガスG3を成長炉10に供給して、成長温度 T_{N2} より低い成長温度 T_{N3} でn型窒化ガリウム系半導体層17上に、III族構成元素としてインジウムを含むn型窒化ガリウム系半導体層19を成長する。窒化ガリウム系半導体層19は例えば $InGaN$ 層であることができる。原料ガスG3は、例えばTMG、TMI、 NH_3 及び SiH_4 を含む。成長温度 T_{N3} は、例えば摂氏800度である。 GaN 層の主面はn型 $InGaN$ 層で覆われる。n型 $InGaN$ 層の厚みは、例えば50nm程度である。これにより、窒化ガリウム基板と量子井戸層との格子不整合に起因し

50

た歪みを緩和でき、発光効率を向上できる。

【0028】

工程S104では、図3(b)に示されるように、活性層21を第1導電型窒化ガリウム系半導体領域13上に形成する。活性層21は、490nm以上550nm以下の波長領域にピーク波長を有する光を発生するように成長される。図4は、活性層21の形成における温度プロファイル及びガス供給のタイミングチャートを示す図面である。

【0029】

まず、工程S105では、原料ガス G_B を成長炉10に供給して、成長温度 T_{N3} より高い第1の温度 T_B で障壁層23aを第1導電型窒化ガリウム系半導体領域13上に成長する。障壁層23aの成長は、時刻 $t_1 \sim t_2$ において行われる。障壁層23aは、例えばGa₂NまたはInGa₂Nからなることができる。引き続く実施例では、障壁層23aは、例えばGa₂Nである。原料ガス G_B は、例えばTMG及びNH₃を含む。成長温度 T_B は、例えば摂氏880度である。Ga₂N層は例えばアンドープであることができる。Ga₂N層の厚みは、例えば15nm程度である。

【0030】

次いで、時刻 $t_2 \sim t_3$ の間において、成長炉10の基板温度を第1の温度 T_B を第2の温度 T_W に変更する。工程S106では、原料ガス G_W を成長炉10に供給して、成長温度 T_B より低い第2の温度 T_W で井戸層25aを障壁層23a上に成長する。井戸層25aの成長は、時刻 $t_3 \sim t_4$ において行われる。井戸層25aは、例えばInGa₂Nからなることができる。In_YGa_{1-Y}N井戸層は例えばアンドープであることができる。InGa₂N井戸層の厚みは、例えば3nm程度であり、InGa₂N井戸層のインジウム組成Yは0.2である。成長温度 T_W は、例えば摂氏800度である。原料ガス G_W は、III族原料として有機ガリウム原料及び有機インジウム原料を含むと共に、窒素原料を含む。III族原料は例えばTMG及びTMIを含み、また窒素原料は、例えばNH₃及びモノメチルアミンを含む。モノメチルアミンの供給は、III族原料の供給に先立って開始されることが好ましい。In組成への影響が大きいため、気相中のモノメチルアミン濃度を安定化させる必要があるからである。また、モノメチルアミンの供給は、III族原料の供給停止の後に終了されることが好ましい。InGa₂Nの成長が完全に定常状態に到達した後に供給停止しなければ、In組成が安定しないからである。

【0031】

インジウム組成Yは0.18以上であることが好ましい。また、インジウム組成Yは0.25以下であることが好ましい。この方法によれば、この範囲のInGa₂N半導体の成長においてインドロップレットの発生が低減される。極性面上にInGa₂N井戸層を成長する際において、基板温度 T_{W_P} は、摂氏750度以上であり、また摂氏820度以下である。半極性面では基板温度 $T_{W_{SP}}$ は、摂氏690度以上であり、また摂氏770度以下である。非極性面では基板温度 $T_{W_{NP}}$ は、摂氏750度以上であり、また摂氏820度以下である。

【0032】

窒化ガリウム基板11の主面11aが該窒化ガリウム基板のc軸に対して15度以上60度以下の範囲の角度で傾斜しているとき、主面11aが半極性を示す。InGa₂N半導体の成長において半極性面のインジウム取り込みは小さい。本実施例によれば、インジウムの取り込みが小さい半極性面においても、InGa₂N半導体の成長におけるドロップレットの発生が低減される。

【0033】

井戸層の成長における窒素原料のモノメチルアミンの流量とアンモニアの流量との流量比 R_N （[モノメチルアミン]/[アンモニア]）が1/10000以下である。故に、モノメチルアミン添加により成長温度を下げることもできると共に、490nm以上550nm以下の波長領域にピーク波長を有する光を発生する活性層のためのInGa₂N井戸層をインドロップレットを生成することなく成長できる。したがって、良好な発光特性の活性層を作製できる。また、流量比 R_N （[モノメチルアミン]/[アンモニア]）が1/

10

20

30

40

50

100000以上であることができる。この方法によれば、モノメチルアミンの添加が有効に作用する。

【0034】

InGaN井戸層の成長におけるモノメチルアミン流量は0.01sccm以上であることが好ましい。これよりも小さな流量では、モノメチルアミンによるドロップレット低減の効果はほとんど無いからである。また、このモノメチルアミン流量は10sccm以下であることが好ましい。これよりも大きな流量では、インジウム組成低下が顕著で、所望の波長を得ることが困難となるからである。

【0035】

InGaN井戸層の成長におけるアンモニア流量は1slm以上であることが好ましい。これよりも小さな流量では、実験的にInGaNの結晶性が低下するからである。このアンモニア流量は100slm以下であることが好ましい。これよりも大きな流量では、流量制御装置の増設の必要や除害装置の能力向上が必要となり、コスト増加のため生産に向かない。

【0036】

InGaN井戸層の成長において、(アンモニアのモル分率)/(III族原料のモル分率)は5000以上であることが好ましい。この値よりも低いと、結晶性が悪化し易いからである。(アンモニアのモル分率)/(III族原料のモル分率)は100000以下であることが好ましい。この値よりも高いと、結晶性が悪化し易いからである。

【0037】

井戸層25aを成長した後に、時刻t4~t5の間において、成長炉10の基板温度を第2の温度 T_w を第1の温度 T_b に上昇する。工程S107では、原料ガス G_b を成長炉10に供給して、第1の温度 T_b で障壁層23bを井戸層25a上に成長する。障壁層23bの成長は、時刻t5~t6の間で行われる。障壁層23bは、障壁層23aと同じくGa₂Nからなることができる。

【0038】

次いで、工程S108において、工程S105及び工程S106を繰り返して、所望の構造の多重量子井戸構造を形成する。井戸層25bの成長は、時刻t7~t8の間で行われる。工程S108における井戸層の成長においても、原料ガス G_w は、III族原料として有機ガリウム原料及び有機インジウム原料を含むと共に、窒素原料を含む。III族原料は例えばTMG及びTMIを含み、また窒素原料は、例えばNH₃及びモノメチルアミンを含むことが好ましい。活性層21の成長の結果、多重量子井戸構造はInGa₂N井戸層25a~25c及び障壁層23a~25dを含む。

【0039】

工程S109では、第2導電型窒化ガリウム系半導体領域27(図3(d)参照)を活性層21の主面上に形成する。本実施例の工程S109の一例を以下に説明する。工程S109では、電子ブロック層及びp型コンタクト層を順に成長する。例えば、図3(c)に示されるように、原料ガス G_4 を成長炉10に供給して、p型窒化ガリウム系半導体層29を活性層21の主面上に成長温度 T_{p1} で成長する。窒化ガリウム系半導体層29は例えばp型Al_{0.5}Ga_{0.5}N層であることができる。原料ガス G_4 は、例えばTMG、TMA、NH₃及びCp₂Mgを含む。成長温度 T_{p1} は例えば摂氏1000度である。活性層21の表面がp型Al_{0.5}Ga_{0.5}N層で覆われる。p型Al_{0.5}Ga_{0.5}N層の厚みは例えば20nm程度であり、アルミニウム組成Xは0.08である。

【0040】

次いで、図3(d)に示されるように、原料ガス G_5 を成長炉10に供給して、成長温度 T_{p2} でp型窒化ガリウム系半導体層31をp型窒化ガリウム系半導体層29上に成長する。窒化ガリウム系半導体層31は、例えばp型Ga₂N層であることができる。原料ガス G_5 は、例えばTMG、NH₃及びCp₂Mgを含む。成長温度 T_{p2} は、例えば摂氏1000度である。p型AlGa₂N層の主面はp型Ga₂N層で覆われる。p型Ga₂N層の厚みは、例えば50nm程度である。

10

20

30

40

50

【0041】

これらの工程の結果、エピタキシャルウエハEが作製された。図5は、実施例におけるエピタキシャルウエハEの構造を示す図面である。窒化物系発光素子のためのエピタキシャルウエハEは、Ga_{0.98}N基板11、Siドープn型Al_{0.08}Ga_{0.92}Nバッファ層15、Siドープn型Ga_{0.92}Nバッファ層17、Siドープn型In_{0.04}Ga_{0.96}Nバッファ層19、活性層21（アンドープGa_{0.92}N障壁層23a～23d、アンドープIn_{0.20}Ga_{0.80}N井戸層25a～25c）、Mgドープp型Al_{0.08}Ga_{0.92}N層29、Mgドープp型Ga_{0.92}N層31を含む。エピタキシャルウエハEのPLピーク波長は約510nmであった。

【0042】

次いで、工程S110において、アノード電極及びカソード電極を形成する。アノード電極は、例えばp型コンタクト層上に形成され、またカソード電極は、例えばGa_{0.92}N基板の裏面上に形成される。

【0043】

（実施例1）

以下の通り有機金属気相成長法によりInGa_{0.92}Nを成長した。原料にはトリメチルガリウム、トリメチルアルミニウム、トリメチルインジウム、アンモニア、モノメチルアミンを用いた。（0001）Ga_{0.92}N基板41を準備した。Ga_{0.92}N基板41をサセプタ上に配置した。この後に、成長炉の内圧力を101kPaにコントロールしながら成長炉内にH₂及びNH₃を導入して、摂氏1050度の基板温度で10分間のサーマルクリーニングを行った。次いで、摂氏475度の基板温度に変更する。この温度で、トリメチルガリウム及びアンモニアを導入して、Ga_{0.92}N低温バッファ層43を成長した。その後、NH₃雰囲気中で摂氏1050度の基板温度まで昇温して、トリメチルガリウム、アンモニアを供給して、n型Ga_{0.92}N層45を成長した。成長速度は例えば4マイクロメートル/hであり、NH₃流量は12slmであり、トリメチルガリウム流量は40sccmであった。Ga_{0.92}N層43の厚さは1.5マイクロメートルであった。

【0044】

その後、摂氏750度まで基板温度を降温した。NH₃流量は29.6slmであった。InGa_{0.92}N井戸層47の成長開始に先だて、モノメチルアミンの供給を開始した。モノメチルアミン供給を開始して所定の時間の後に、例えば1分後に、ガリウム原料を開始して、InGa_{0.92}N井戸層47の成長を開始した。InGa_{0.92}N井戸層47の厚さは約30nmであった。その後、ガリウム原料の供給を停止した後に、モノメチルアミンの供給を停止した。さらに、NH₃雰囲気中で室温まで降温した。モノメチルアミンとアンモニアとの流量比を変更して、いくつかのエピタキシャルウエハ49を成長した。これらのエピタキシャルウエハ49は、図6(a)に示される。エピタキシャルウエハ49を成長炉内から取り出した後に、In組成をX線回折から見積もった。図6(b)には、データD1～D4が表されており、流量比(MMA/NH₃)R_vとInGa_{0.92}Nのインジウム組成との関係が示されている。

データ名、流量比R _v 、	In組成
D1: 0.000034、	0.182
D2: 0.000068、	0.170
D3: 0.0034、	0.02
D4: 0.034、	0.0

図6(b)に示されるように、InGa_{0.92}N薄膜の成長におけるMMA/NH₃流量比が大きくなると、InGa_{0.92}N薄膜のIn組成は単調に減少している。つまり、In組成は、MMA添加で大幅に低下する。In組成が低下してしまうと、緑領域の波長を得られない。

【0045】

上記の実験及び発明者らの別の実験から、3sccm以下（流量比0.0001以下）のMMA流量では、In組成の減少は非常に小さいことが示された。この減少は、成長温度やIn気相比の僅かな調整により補償でき、これによって、MMA添加による技術的な

利益（例えば、Inドロップレットの発生等）を生かしながら、所望のIn組成のInGa_{0.205}N_{0.795}薄膜を成長できる。

【0046】

次に、結晶品質へのMMA添加の影響を調査するために、InGa_{0.205}N_{0.795}薄膜の成長条件を調整して同じIn組成のInGa_{0.205}N_{0.795}膜を成長した。MMA添加ありとMMA無添加との結晶性の比較を行った。図7は、X線回折の2θ-ωスキンの結果を示す図面である。特性線C_{x1}、C_{x2}が示されている。MMA添加無しの特性線（C_{x1}）を参照すると、回折強度が弱い。また、フリンジが観察されないので、表面平坦性が悪いことがわかる。MMA添加あり（1sccm）の特性線（C_{x2}）を参照すると、回折強度が強く、また、フリンジも観察されるので、良好な結晶性である。

10

【0047】

また、エピタキシャルウエハの表面状態を走査型電子顕微鏡で観察した。図8（a）は、摂氏750度においてMMA添加無しの条件で成長されたIn_{0.205}Ga_{0.795}Nの表面の走査型電子顕微鏡像を示す。図8（a）を参照すると、MMA添加なしの成長では、InGa_{0.205}N_{0.795}表面に球状の斑点が観察された。これは、活性な窒素が減少したことによるInドロップレットである。図8（b）は、摂氏740度においてMMA添加あり（1sccm）の条件で成長されたIn_{0.205}Ga_{0.795}Nの表面の走査型電子顕微鏡像を示す。図8（b）を参照すると、MMA添加ありの成長では、上記のような斑点を有する領域は観察されず、これは良好な表面平坦性を表している。このInGa_{0.205}N_{0.795}表面の表面粗さは、例えば高さ10nm以下である。したがって、この比較により、MMA添加によりInドロップレットを低減できることが示された。しかしながら、アンモニアに対して多量のMMAを追加すると、InGa_{0.205}N_{0.795}薄膜のIn組成が低下する。故に、MMAとNH₃との流量比（MMA/NH₃）は0.0001以下である。成長温度や成長速度に関係なく、どのような成長条件であっても、MMA添加によって、In組成は低下する。ドロップレットが発生しないような比較的高温での成長や、低In組成のInGa_{0.205}N_{0.795}では、ドロップレットの発生が無いため、MMA添加による技術的利益は少ない。しかし、ドロップレットが発生し易い、高In組成を狙った低温での成長では、MMA添加でInドロップレットの発生を抑制できるため、結晶性を向上できる。元々、In組成を高くしたいために、成長条件としては、低温化に加えて高気相比の条件を採用する。例えば、気相比0.7程度でIn組成は0.2が得られており、大半のインジウムは結晶に取り込まれていない。従って、成長表面には、過剰なインジウムが滞在しており、これが結晶性を低下させる原因になっていると考えられる。MMA添加によって、この過剰なインジウムを取り除き、これがドロップレット低減に繋がり、結晶性を向上することができる。

20

30

【0048】

（実施例2）

以下の通り有機金属気相成長法によりLED構造を作製した。原料として、トリメチルガリウム（TMG）、トリメチルインジウム（TMI）、トリメチルアルミニウム（TMA）、アンモニア（NH₃）及びモノメチルアミン（MMA）を用いた。また、ドーパントガスとして、シラン（SiH₄）及びシクロペンタジエニルマグネシウム（Cp₂Mg）を用いた。（0001）Ga_{0.205}N_{0.795}基板を準備した。Ga_{0.205}N_{0.795}基板を反応炉内のサセプタ上に配置した後、以下に成長手順でエピタキシャル層を成長した。

40

【0049】

まず、成長炉内の圧力を101kPaにコントロールしながら炉内にNH₃とH₂を導入し、摂氏1050度の基板温度で10分間のクリーニングを行った。その後、TMG、TMA、NH₃、SiH₄を成長炉に供給して、厚さ50nmのSiドープn型Al_{0.08}Ga_{0.92}Nバッファ層を形成した。続いて、TMG、NH₃、SiH₄を成長炉に供給して、同じ温度及び成長速度4μm/hの成長速度で、2000nmのSiドープn型Ga_{0.205}N_{0.795}バッファ層を成長した。基板温度を摂氏800度まで降温した。この温度で、TMG、TMI、NH₃、SiH₄を成長炉に供給して、厚さ50nmのSiドープn型In_{0.04}Ga_{0.96}Nバッファ層を成長した。摂氏880度に基板温度を昇温した

50

。この温度で、厚さ15 nmのアンダーブGaN障壁層を成長した。次に、NH₃以外の原料の供給を停止した後に、摂氏750度程度に基板温度を下げた。この温度で、TMG、TMI、MMAの供給を同時に開始して、V族としてMMA及びNH₃を供給しながら、厚さ3 nmのアンダーブIn_{0.20}Ga_{0.80}N井戸層を成長した。その後、基板温度を再び摂氏880度に昇温して、厚さ15 nmのアンダーブGaN障壁層を成長した。この手順を繰り返して、3重量子井戸構造を作製した。活性層の形成後に、摂氏1000度に基板温度を昇温し、厚さ20 nmのMgドープp型Al_{0.08}Ga_{0.92}N層を成長し、引き続き厚さ50 nmのMgドープp型GaNを成長した。その後、降温して成長炉からエピタキシャルウエハE_pを取り出した。こうして、LED構造を作製した。

10

【0050】

比較のために、井戸層の成長の際にMMA添加を行うことなく成長されたInGaN井戸層を含むエピタキシャルウエハE_cも作製した。

【0051】

引き続き、以下の順にデバイスプロセスを行った：半透明p側電極の形成、素子分離のためのメサの形成、n側電極の形成、電極アニール、pパッド電極の形成。電極材の堆積には、例えば蒸着法を用い、メサのパターン形成にはフォトリソグラフィ法を用い、メサの形成には反応性イオンエッチング法を用いた。チップにしたとき、デバイスサイズ400 μm × 400 μmの発光ダイオードがエピタキシャルウエハ上にアレイ状に配列されている。

20

【0052】

図9は、本実施例に従って作製された発光ダイオードの構造を示す。発光ダイオードLEDは、GaN基板51、Siドープn型Al_{0.08}Ga_{0.92}Nバッファ層53、Siドープn型GaNバッファ層55、Siドープn型In_{0.04}Ga_{0.96}Nバッファ層57、活性層59（アンダーブGaN障壁層59a、アンダーブIn_{0.20}Ga_{0.80}N井戸層59b）、Mgドープp型Al_{0.08}Ga_{0.92}N層61、Mgドープp型GaN層63、p側電極65、n側電極67を含む。発光ダイオードLEDからの光Lのピーク波長は約510 nmであった。

【0053】

図10は、通電した際の光出力の測定値を示す。特性線Pは、エピタキシャルウエハE_pから作製されたLEDの特性を示し、特性線CはエピタキシャルウエハE_cから作製されたLEDの特性を示す。電流20 mAにおけるオンウェハのLEDの光出力は、それぞれ以下の通りであった。

30

MMA添加のLED：1.9 mW

MMAなしのLED：0.9 mW。

MMAの添加により、ドロップレットが低減されたので、長波長の発光のLEDのための活性層は良好な品質の井戸層を有する。このため、LEDの光出力が向上したと考えられる。

【0054】

好適な実施の形態において本発明の原理を図示し説明してきたが、本発明は、そのような原理から逸脱することなく配置および詳細において変更され得ることは、当業者によって認識される。本発明は、本実施の形態に開示された特定の構成に限定されるものではない。したがって、特許請求の範囲およびその精神の範囲から来る全ての修正および変更権利を請求する。

40

【産業上の利用可能性】

【0055】

窒化ガリウム系発光素子において緑領域の発光を得るためには、In組成を増加させる必要がある。In組成を増加させるためには、成長温度を下げる必要がある。温度の低下により、NH₃から供給される活性窒素の量が、指数関数的に減少する。この条件でInGaNを成長するとき、その品質が悪くなる。これは、緑の波長領域の発光素子における

50

発光効率の低下の原因の一つである。

【0056】

アンモニア (NH_3) よりも低温で分解し易い原料として、発明者は、モノメチルアミン (CH_3NH_2 、MMA) に着目した。モノメチルアミンを NH_3 と混合して、InGa_{0.205}N 成長の窒素原料として供給した。しかしながら、所望の In 組成の InGa_{0.205}N 層は成長されなかった。発明者の検討によれば、MMA 流量の増加により InGa_{0.205}N 膜の In 組成が低下することがわかった。MMA の添加により、活性 V 族粒子の量は増加する。しかしながら、水素 (H_2) 発生により、InGa_{0.205}N の In 組成は低下すると考えられる。MMA を微量に添加することにより、成長表面の過剰なインジウムを取り除き、Inドロップレットを低減し、結晶性を向上することができる。

10

【0057】

発明者の更なる検討によれば、例えば NH_3 (流量 29.6 s l m) に対して MMA (流量 3 s c c m 以下) の添加では、In 組成の低下は少なく、他の成長条件の調整により補償可能であった。MMA / NH_3 比を 1 / 10000 以下にして、MMA の分解による過剰な水素 (H_2) 発生を抑制することが好適である。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】図1は、本実施の形態に係る III 族窒化物系発光素子を作製する方法及びエピタキシャルウエハを作製する方法の主要な工程を示す図面である。

【図2】図2は、本実施の形態に係る III 族窒化物系発光素子を作製する方法及びエピタキシャルウエハを作製する方法の主要な工程における断面を示す図面である。

20

【図3】図3は、本実施の形態に係る III 族窒化物系発光素子を作製する方法及びエピタキシャルウエハを作製する方法の主要な工程における断面を示す図面である。

【図4】図4は、活性層の形成における温度プロファイル及びガス供給のタイミングチャートを示す図面である。

【図5】図5は実施例におけるエピタキシャルウエハの構造を示す図面である。

【図6】図6(a)は、エピタキシャルウエハの構造を示す図面である。図6(b)は、流量比 (MMA / NH_3) R_V と InGa_{0.205}N のインジウム組成との関係を示すグラフである。

【図7】図7は、X線回折の $2\theta - \omega$ スキャンの結果を示す図面である。

30

【図8】図8(a)は、摂氏 750 度において MMA 添加無しの条件で成長された In_{0.205}Ga_{0.795}N の表面の走査型電子顕微鏡像を示す図面である。図8(b)は、摂氏 740 度において MMA 添加有りの条件で成長された In_{0.205}Ga_{0.795}N の表面の走査型電子顕微鏡像を示す図面である。

【図9】図9は、本実施例に従って作製された発光ダイオードの構造を示す図面である。

【図10】図10は、通電した際の光出力の測定値を示すグラフである。

【符号の説明】

【0059】

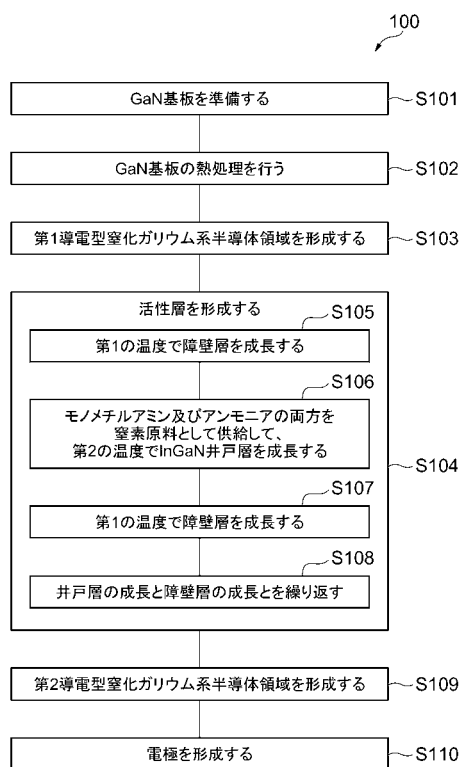
E ... エピタキシャルウエハ、11 ... GaN 基板、13 ... 第1導電型窒化ガリウム系半導体領域、15 ... n 型窒化ガリウム系半導体層 (Si ドープ n 型 Al_{0.08}Ga_{0.92}N バッファ層)、17 ... n 型窒化ガリウム系半導体層 (Si ドープ n 型 GaN バッファ層)、19 ... n 型窒化ガリウム系半導体層 (Si ドープ n 型 In_{0.04}Ga_{0.96}N バッファ層)、21 ... 活性層、23a ~ 23d ... アンドープ障壁層、25a ~ 25c ... アンドープ InGa_{0.205}N 井戸層、27 ... 第2導電型窒化ガリウム系半導体領域、29 ... p 型窒化ガリウム系半導体層 (Mg ドープ p 型 Al_{0.08}Ga_{0.92}N 層)、31 ... p 型窒化ガリウム系半導体層 29 (Mg ドープ p 型 GaN 層)、LED ... 発光ダイオード、51 ... GaN 基板、53 ... Si ドープ n 型 Al_{0.08}Ga_{0.92}N バッファ層、55 ... Si ドープ n 型 GaN バッファ層、57 ... Si ドープ n 型 In_{0.04}Ga_{0.96}N バッファ層、59 ... 活性層、59a ... アンドープ GaN 障壁層、59b ... アンドープ In_{0.205}Ga_{0.80}N 井戸層、61 ... Mg ドープ p 型 Al_{0.08}Ga_{0.92}N 層、63 ... M

40

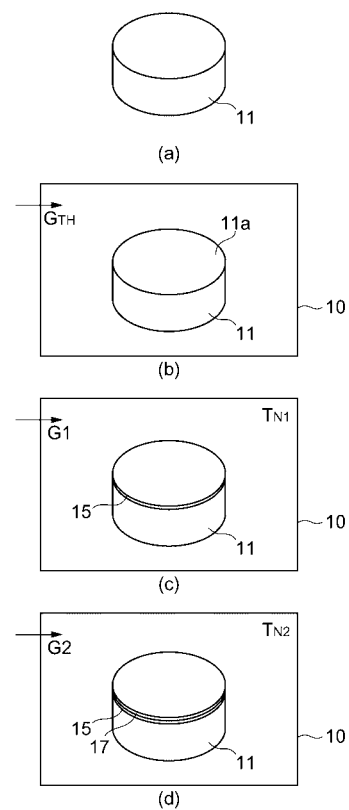
50

g ドープ p 型 GaN 層、65... p 側電極、67... n 側電極

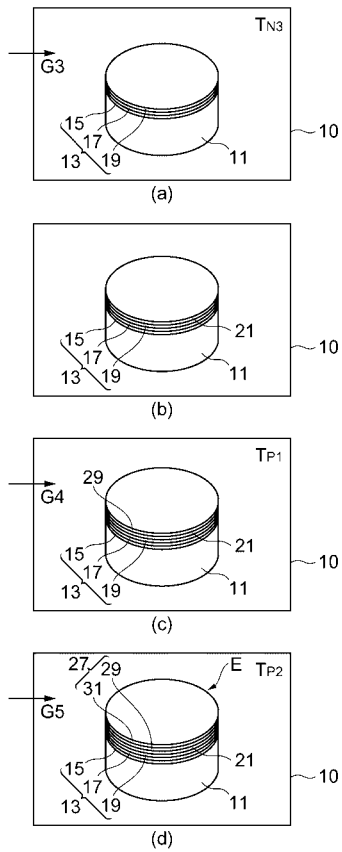
【図1】



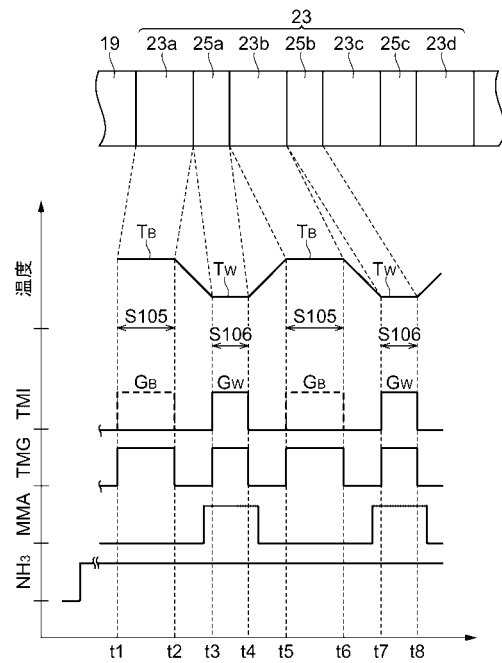
【図2】



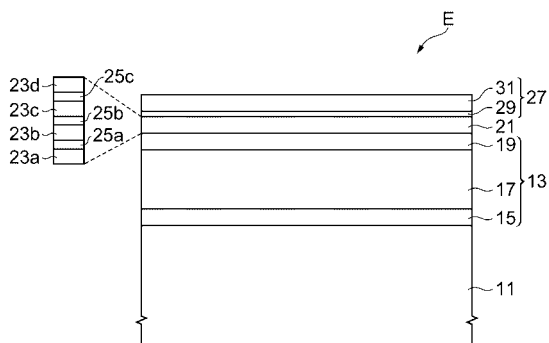
【図3】



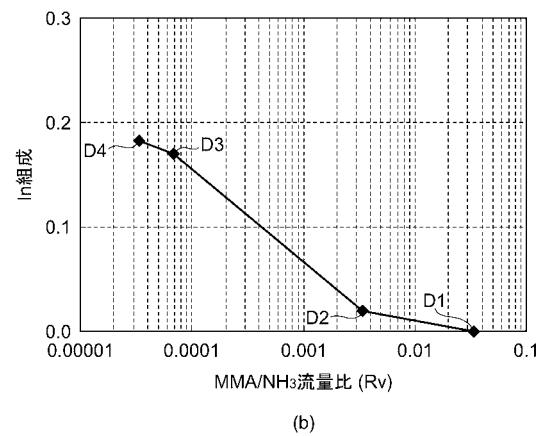
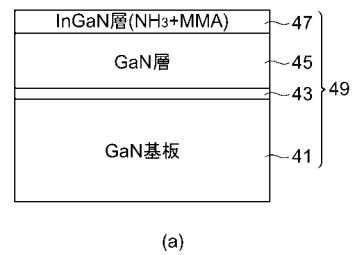
【図4】



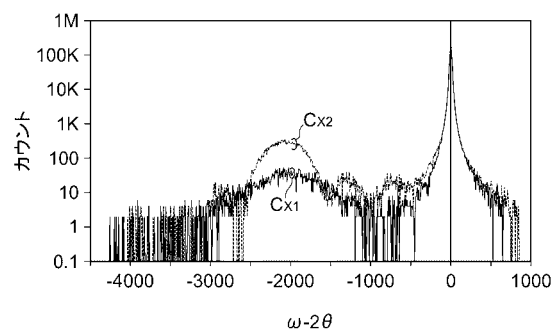
【図5】



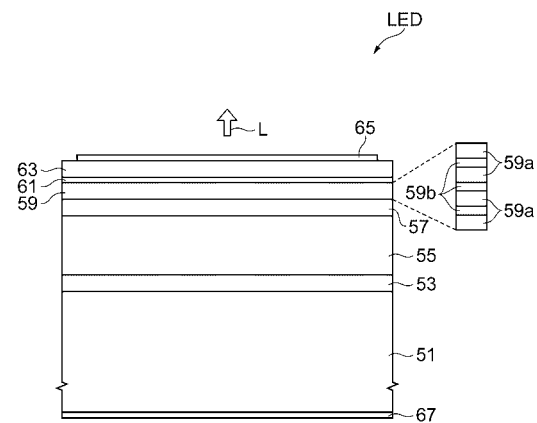
【図6】



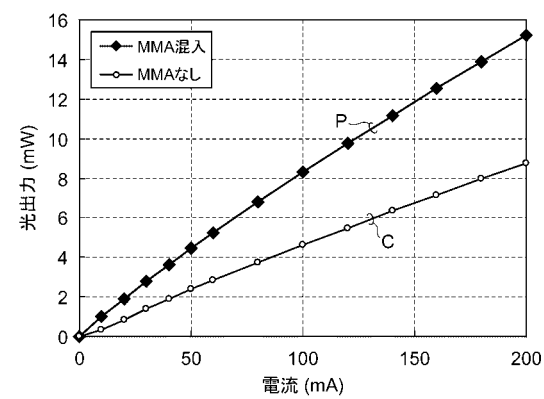
【 図 7 】



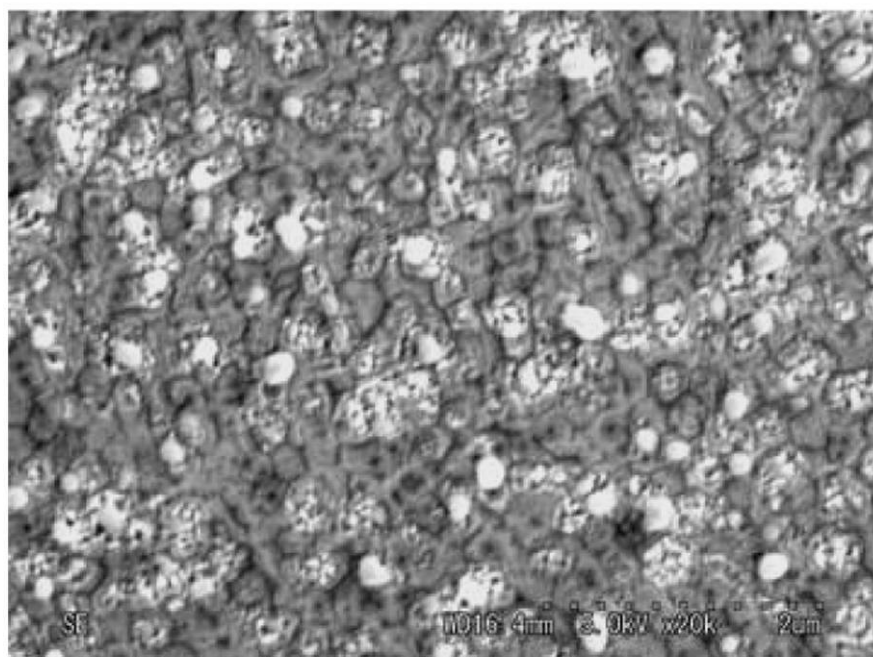
【 図 9 】



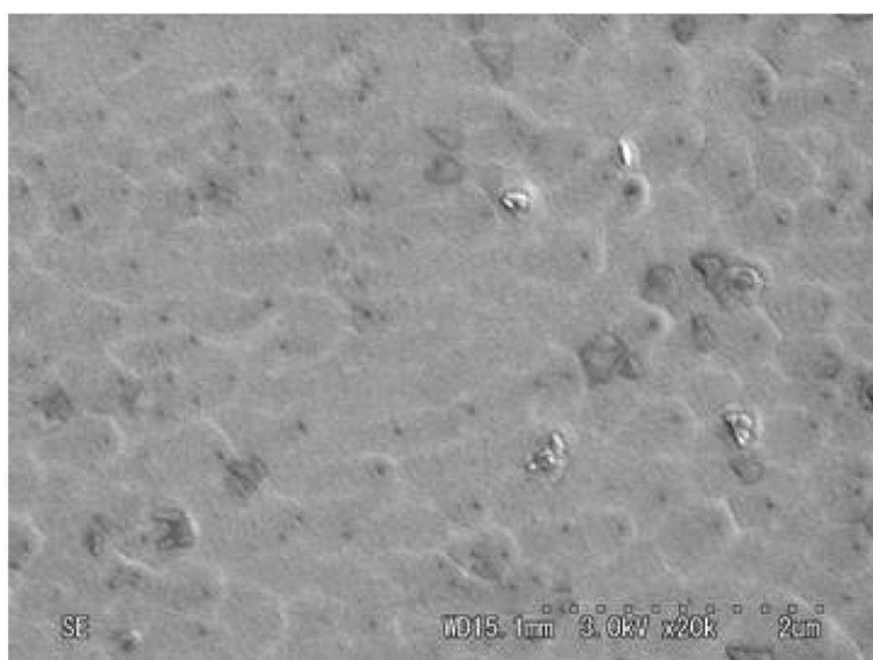
【 図 1 0 】



【 図 8 】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 上野 昌紀

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA13 BA08 BA11 BA38 BB02 LA12

5F041 AA03 AA40 CA04 CA05 CA23 CA40 CA65

5F045 AA04 AB14 AB17 AC08 AC12 AD12 AF04 AF13 DA53 DA55

DA57 EE12