[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01S 5/343 (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)
C30B 25/14 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410032116.X

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1271767C

[22] 申请日 1999.9.16
[21] 申请号 200410032116.X
分案原申请号 99810355.1
[30] 优先权
[32] 1998. 9.17 [33] JP [31] 263625/1998
[32] 1999. 1.14 [33] JP [31] 7830/1999
[71] 专利权人 松下电器产业株式会社
地址 日本大阪府
[72] 发明人 木户口勋 石桥明彦 粂雅博
伴雄三郎 上山智
审查员 王治华

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 汪惠民

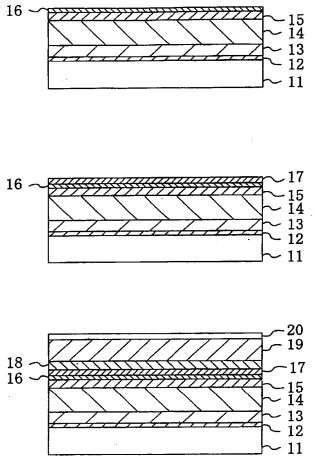
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 7 页

[54] 发明名称

氮化物半导体器件制造方法

[57] 摘要

首先，将衬底温度升高到 1020℃，在由蓝宝石构成的衬底(11)上顺序生长由 n 型 $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 组成的 n 型包层(14)、由 n 型 GaN 组成的 n 型光波导层(15)、及由 n 型 $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ 组成的、抑制 n 型光波导层(15)构成原子的再蒸发的平坦性维持层(16)。接着，停止 III 族原料气体供给，将衬底温度降低到 780℃，与此同时将运载气体由氢气更换为氮气，然后选择性导入 V 族源 NH_3、III 族源 TMI 和 TMG 生长具有多量子阱结构的有源层(17)。



1．一种氮化物半导体器件制造方法，其特征在于，该方法包括：

用规定的温度对衬底进行热处理的工序，

在上述衬底上通过层叠形成多层的工序，

使用第 1 运载气体、在上述多层上通过导入III族原料气体及 V 族原料气体，形成在上述多层上的由第 1 氮化物半导体构成的半导体层的形成工序；

停止上述 III 族原料的供应、将所述第 1 运载气体更换为组成与该第 1 运载气体不同的第 2 运载气体的运载气体更换工序；

使用第 2 运载气体、 在所述半导体层上，通过导入III族原料气体及 V 族原料气体，形成在所述半导体层的上面的由第 2 氮化物半导体组成的有源层的形成工序；

所述运载气体更换工序是在所述半导体层的周围气氛成为压力在 1 个大气压以上的含氮的条件下进行的工序。

氮化物半导体器件制造方法

本申请是分案申请，其母案申请的申请号：99810355.1，申请日：1999.9.16，发明名称：氮化物半导体器件制造方法。

技术领域

本发明涉及短波长发光器件，尤其涉及 GaN 系半导体激光器等半导体器件制造方法。短波长发光器件在光信息处理领域有广阔应用前景。

背景技术

III—V 族化合物半导体中，含有 V 族元素氮（N）的氮化物半导体，由于其禁带宽度比较大，极有希望用作短波长发光器件材料。其中氮化镓系化合物，例如，GaN 系半导体由 $A1_xGa_y\ In_z\ N$ 组成（0≦X，Y，Z≦1、 X+Y+Z=1），当前，对这种氮化物半导体的研究非常活跃，蓝色及绿色发光二极管器件（LED）已经实用化。为实现光盘装置的大容量化，迫切需要振荡波长在 400nm 的半导体激光器，使用 GaN 系半导体的半导体激光器引人注目，现在正在向达到实用化水平进展。

下面，参照附图说明已有的 GaN 系半导体激光器。

图 7 示出确认有激光振荡的已有 GaN 系半导体激光器的断面结构。如图 7 所示，由蓝宝石构成的衬底 101，在 101 衬底上用金属有机化合物气相生长法（MOVPE）生长的 102、103、104、105、106、107、108、109 等各层，其中 102 是缓冲层，它由 GaN 构成，以缓和 101 衬底及在 101 衬底上生长的 GaN 系半导体的晶格不匹配，103 层是 n 型接触层，它由具有器件形成区及 n 侧电极形成区的 n 型 GaN 构成，在 n 型接触层 103 上的器件形成区域依次形成由 n 型 $AI_{0.07}\ Ga_{0.93}\ N$ 构成的第一包层 104，由 n 型 GaN 构成的第 1 光波导层 105，由 $Ga_{1-x}\ In_x\ N/Ga_{1-y}\ In_y\ N(0<y<x<1)$叠层构成的多量子阱有源区 106，由 P 型 GaN 构成的第二光波导层 107，由 P 型 $AI_{0.07}Ga_{0.93}N$ 构成的第二包层 108，由 P 型 GaN 构成

的 P 型接触层 109 等多层结构。

在第二包层 108 的上部形成宽 3μm~10μm 左右的脊形条 108a，P 型接触层 109 形成在脊形条 108a 上，此外，在 P 型接触层 109 及位于第二包层 108 上的脊形条 108a 的侧边区域，以及外延层的侧面都由绝缘膜 110 披覆。

在绝缘膜 110 上形成 P 侧电极 111，该电极由 Ni/Au 叠层体构成并与 P 型接触层 109 接触，在 n 型接触层 103 上的 n 侧电极形成区内形成 n 侧电极 112，该电极由 Ti/Al 叠层体构成。

具有这种构造的半导体激光器，将 n 侧电极 112 接地，P 侧电极 111 加上电压后，就从多量子阱有源区 106 的 P 电极 111 侧注入空穴，与此同时由 n 侧电极 112 侧注入电子，由于注入的空穴及电子在多量子阱有源区 106 产生光学增益，引起振荡波长大约 400nm 的激光振荡。但是由于构成多量子阱有源层 106 的 $Ga_{1-x}In_xN/Ga_{1-y}In_yN$ 的组成及膜厚不同，振荡波长不同。现在，本构造半导体激光器已实现室温以上连续振荡。

在这里，我们指明在用 MOVPE 方法生长含 In 的 GaN 系半导体（即由 GaInN 组成的半导体）时，结晶生长温度最好在 800℃左右，载运气体最好用氮气（N_2）。（Applied physics lettere vol 59 P2251（1991））。与此相反，生长由 $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ 构成的包层 104，108 及由 GaN 构成的光波导层 105，107 等不含 In 的半导体层时，一般是生长温度在 1000℃以上，载运气体用氢气（H_2）。生长的工艺过程在特开平 6-196757 号及特开平 6-177423 号公报有详细论述。

以下说明其工艺过程的概要。

首先，将衬底 101 保持在反应室里，一面导入 H_2 气，一面将衬底温度升高到 1050℃进行热处理。然后，将衬底温度降到 510℃后，将反应气体氨气（NH_3）和三甲基镓（TMG）导入到衬底 101 上，生长由 GaN 组成的缓冲层 102。

其次，停止导入 TMG 的同时将衬底温度升高到 1030℃，以 H_2 气为载运气体，将 TMG，硅烷（SiH_4）导入，生长由 n 型 GaN 构成的 n 型接触层 103，然后，追加含 Al 的Ⅲ族原料气体三甲基铝（TMA）生成由 n 型 $Al_{0.07}Ga_{0.93}N$ 组成的第一包层 104。

再在停止各种原料气体供应的同时将衬底温度降到800℃，接着，将载运气体由H_2更换为N_2，导入Ⅲ族原料气体TMG和三甲基铟（TMI），形成由$Ga_{1-x}In_xN/Ga_{1-y}In_yN$叠层体构成的多量子阱有源层106。

然后，停止供给Ⅲ族原料气体，再一次将衬底温度升高到1020℃，与此同时再次将载运气体由N_2更换为H_2，导入TMG，TMA及P型掺杂剂（Cp_2Mg）顺序生长由P型GaN组成的第二光波导层107、由P型$Al_{0.07}Ga_{0.93}N$组成的第二包层108和由P型GaN组成的P型接触层109。

此外，在有源层形成后的升温工艺时，为防止In从多量子阱有源层106再蒸发，有时形成一层由GaN组成的保护层（特开平9-186363号公报）或由$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$组成的保护层（例如：Japanese Journal of Applied physics vol 35 P.L74, 1996）。

但是，前面所述已有GaN系半导体激光器中，由于作为多量子阱有源层生长前的底层的n型接触层103或者第一包层104的品质退化常常引起在它上面生长的多量子阱有源层106的结晶品质下降，从而引起发光二极管及半导体激光器发光效率降低及阈值电流增大，其中103层由n型GaN组成，104层由n型$Al_{0.07}Ga_{0.93}N$组成（但是，在特开平6-196757号公报和特开平6-177423号公报中Al的组成是0.1）。

鉴于上述已有器件的问题，本发明的目的是提高有源区及该有源区周边区域结晶品质，从而实现动态特性优异的氮化物半导体器件。

发明内容

本发明提供了一种氮化物半导体器件制造方法，其特征在于，该方法包括：用规定的温度对衬底进行热处理的工序，在上述衬底上通过层叠形成多层的工序，使用第1运载气体，通过在上述多层的上面导入III族原料气体和V族原料气体，在上述多层上形成由第1氮化物半导体组成的半导体层的工序；通过在所述半导体层上导入含铝的III族原料气体、形成平坦性维持层以抑制所述半导体层构成原子的蒸发、维持所述半导体层表面平坦性的并且与上述半导体层相比含有更多的铝的由第2氮化物半导体组成的平坦性维持层的形成工序，其中，铝作为构成元素；停止上述III族原料的供应、从上述第1运载气体更换到第2运载气体的工序，

使用上述第 2 运载气体、通过在所述平坦性维持层上导入 III 族原料气体和 V 族原料气体，形成由第 3 氮化物半导体组成的有源层的有源层形成工序。

本发明还提供了一种氮化物半导体器件制造方法，其特征在于，该方法包括：用规定的温度对衬底进行热处理的工序，在上述衬底上通过层叠形成多层的工序，使用第 1 运载气体、在上述多层上通过导入III族原料气体及 V 族原料气体，形成在上述多层上的由第 1 氮化物半导体构成的半导体层的形成工序；停止上述 III 族原料的供应、 将所述第 1 运载气体更换为组成与该第 1 运载气体不同的第二运载气体的运载气体变更工序；使用第 2 运载气体、 在所述半导体层上，通过导入III族原料气体及 V 族原料气体，形成在上述半导体层的上面的由第 2 氮化物半导体组成的有源层的形成工序；所述运载气体更换工序是在所述第 1 半导体层的周围气氛成为压力在 1 个大气压以上的含氮的条件下进行的工序。

也就是说， 为达到上述目的，本发明的第 1 方面是在衬底和有源区之间形成半导体层的晶体生长时，设置一个平坦性维持层，以抑制该半导体层构成原子的蒸发，维持半导体层的表面平坦性，平坦性维持层由氮化物半导体构成。特别是在较高温度下生长的第一半导体层与比该第一半导体层较低温度下生长的第二半导体层之间设置一个上述的平坦性维持层。

本发明的第 2 方面是在形成第一半导体层工艺和形成第二半导体层工艺之间，遇到III族原料气体更换，发生III族原料气体一时停止或载运气体变更时，衬底的周围气氛要由 1 个气压以上的含氮元素气体构成，例如氨气。

本申请的发明者们对 GaN 系 半导体器件的有源区及其周边区域结晶性降低的原因一一检讨后，得出结论如下：

即，生长含 GaN 系材料时，生长含 In 层（例如在图 7 中所示的多量子阱有源层 106）和不含 In 层（例如图 7 中所示的包层 104 和波导层 105 等）时，相互的原料气体的运载气体不同。生长含 In 层时运载气体一般用氮气，而生长不含 In 层时运载气体一般用氢气。这样在形成半导体激光器那样由多层膜组成的器件时，必须每一层每一层更换运载气体。

此外，在生长含 In 的多量子阱有源层 106 和不含 In 的包层 104 时，为抑制 In 的蒸气压，含 In 层的生长温度必须低于不含 In 层的生长温度。

运载气体更换时，Ⅲ族原料气体停止供给，衬底 101 上不生长新的结晶，处于平衡状态。在这种平衡状态下，在衬底温度达 1000℃的高温状态或 1 个气压以下的压力状态下，将发生构成原子从已生长半导体层脱离的现象（再蒸发）。即，在原料气体更换的平衡状态下，由于构成原子从半导体结晶的生长界面脱离造成结晶品质的退化。

对此，在原料气体更换时的平衡状态下，作为防止构成原子从 GaN 系半导体结晶生长界面脱离的第一个解决手段，本申请的发明者们在底层的表面设置一层由含 Al 的氮化物半导体构成的平坦性维持层，由此可以使在底层上生长的有源层的结晶品质不发生退化。

进一步，在原料气体更换的平衡状态下，作为防止构成原子从半导体结晶生长界面脱离的第二个解决手段，将底层的周围气氛设置为含有加压状态的氮气气氛时，在底层上生长的有源层的结晶品质不发生退化。

以下，列举出具体的解决手段：

与本发明有关的第一种氮化物半导体器件制造方法具备以下各工序：作为第一解决问题手段，在衬底上形成由第一氮化物半导体构成的半导体层工序，和在半导体层上形成由第二氮化物半导体构成的平坦性维持层工序以及在平坦性维持层上形成由第 3 氮化物半导体构成的有源区工序。平坦性维持层由于抑制半导体层构成原子的蒸发能够维持半导体层的表面平坦性。

按照第一种氮化物半导体器件制造方法，在有源层形成之前，在作为有源层底层的半导体层上形成平坦性维持层，平坦性维持层抑制半导体层构成原子的蒸发、维持半导体层的表面平坦性，再在平坦性维持层上形成有源层，这样就能维持该有源层优良的结晶性。其结果，提高了半导体器件的动态特性，同时也确保器件的长期可靠性。

在第一种氮化物半导体器件制造方法中，最好在第二氮化物半导体中含有 Al，在第三氮化物半导体中含有 Ga 及 In。这样做，如后面所述，氮化铝（AlN）比氮化镓（GaN）的蒸气压还小，因此，平坦性维持层的构成原子难以蒸发，其结果，可以更好保护作为底层的半导体层。此外，

由于构成有源层的第 3 氮化物半导体含有铟（In），其能带间隙变窄，可确保在第 3 氮化物半导体上形成量子阱构造。

与本发明相关的第二种氮化物半导体器件制造方法具备以下各工序，作为第一解决手段，在衬底上，以第 1 生长温度生长由第 1 氮化物半导体构成的第 1 半导体层工序，在第 1 半导体层上形成由第 2 氮化物半导体构成的平坦性维持层工序、在平坦性维持层上以比第 1 生长温度更低的第 2 生长温度生长由第 3 氮化物半导体构成的第 2 半导体层工序。平坦性维持层抑制第 1 半导体层构成原子的蒸发，维持第 1 半导体层的表面平坦性。

按照第二种氮化物半导体器件制造方法，由于以第 1 生长温度，在第 1 半导体层上形成了维持第 1 半导体层表面平坦性的平坦性维持层，在温度由第 1 温变降到第 2 温度期间，能够抑制构成原子从第 1 半导体层表面的蒸发。因此，可以维持第 1 半导体层的结晶性及平坦性，这样在第 1 半导体层上形成第 2 半导体层作为有源区域时，由于维持该有源区优良的结晶性，可以提高半导体器件的动态特性，并确保半导体器件的长期可靠性。

在第一及第二种氮化物半导体器件制造方法中，第 2 氮化物半导体最好由 $Al_xGa_{1-x}N(0.1<x\leqslant 1)$构成。这样构成原子就不会从成为平坦性维持层的第 2 氮化物半导体再蒸发，因此，可以保证抑制在平坦性维持层下方形成的由第 1 氮化物半导体构成的半导体层的构成原子蒸发。

在第一及第二种氮化物半导体器件制造方法中，第 2 氮化物半导体最好由 $Al_xGa_{1-x}N\ (0.2\leqslant x\leqslant 1)$构成。这样，可以更能确保抑制在平坦性维持层下方形成的由第 1 氮化物半导体构成的半导体层的构成原子蒸发。

在第一及第二种氮化物半导体制造方法中，平坦性维持层的膜厚最好小于 0.5μm，这样，平坦性维持层不发生裂纹。

与本发明有关的第三种氮化物半导体器件制造方法，具备以下各工序：作为第 2 解决手段，在衬底上导入Ⅲ族原料气体与Ⅴ族原料气体，在衬底上形成由第 1 氮化物半导体构成的第 1 半导体层的第 1 半导体层形成工序；停止导入Ⅲ族原料气体的Ⅲ族原料气体停止工序；在第 1 半导体层上导入Ⅲ族原料气体及Ⅴ族原料气体，在第 1 半导体层上形成由

第 2 氮化物半导体构成的第 2 半导体层的第 2 半导体层形成工序。III族原料气体停止工序是包含着将第 1 半导体层周围气氛变成压力在 1 个大气压以上含氮气氛的工序。

按照第三种氮化物半导体器件制造方法，能够抑制第 1 半导体层的构成原子，特别是氮原子从第 1 半导体层的表面蒸发。由此，可以维持第 1 半导体层的结晶性和平坦性，这样在第 1 半导体层上形成第 2 半导体层时，能够维持该第 2 半导体层的优秀结晶性。其结果，如果用这样的第 2 半导体层作为有源区域时，因为维持了该有源区域优秀的结晶性，，可以确保半导体器件动态特性的提高和器件的长期可靠性。

与本发明相关的第四种氮化物半导体器件制造方法具备以下各工序：作为第 2 解决手段，在衬底上与第 1 运载气体同时导入III族及Ⅴ族原料气体，在衬底上形成由第 1 氮化物半导体构成的第 1 半导体层的第 1 半导体层形成工序；将第 1 运载气体更换成组成与第 1 运载气体不同的第 2 运载气体的运载气体变更工序；在第 1 半导体层上与第 2 运载气体同时导入III族原料气体与Ⅴ族原料气体，在第 1 半导体层上形成由第 2 氮化物半导体构成的第 2 半导体层的第 2 半导体层形成工序。运载气体变更工序是包含将第 1 半导体层的周围气氛变成压力为 1 个大气压以上的含氮气氛的工序。

按照第四种氮化物半导体器件制造方法，能够抑制第 1 半导体层的构成原子、特别是氮气原子从该第 1 半导体层表面的蒸发。由此，能够得到与第 3 氮化物半导体器件制造方法同样的效果。

附图说明

图 1（a）～图 1（c）示出与本发明第 1 实施方式相关的氮化物半导体器件制造方法工艺顺序的构成剖面图。

图 2 示出与本发明第 1 实施方式相关的氮化物半导体器件制造工艺顺序的构成剖面图。

图 3(a)是与本发明第 1 实施方式相关的氮化物半导体器件的能带图。

图 3（b）是与本发明第 1 实施方式的一个变形例子相关的氮化物半导体器件的能带图。

图 4 示出与本发明第 1 实施方式相关的氮化镓(GaN)和氮化铝（AIN）的平衡蒸气压与温度的关系。

图 5（a）～图 5（c）示出与本发明第 2 实施方式相关的氮化物半导体器件制造方法工艺顺序的构成剖面图。

图 6 示出与本发明第 2 实施方式相关的氮化物半导体器件制造工艺顺序的构成剖面图。

图 7 示出已有的 GaN 系量子阱半导体激光器的构成剖面图。

实施本发明的最佳方式

具体实施方式

第 1 实施方式

下面参照附图说明本发明的第 1 实施方式。

图 1（a）～图 1（c）及图 2 表示出与本发明第 1 实施方式相关的氮化物半导体器件——半导体激光器制造方法的工艺顺序构成剖面。

首先，如图 1（a）所示，用 MOVPE 法对放置在反应室（图上未显示）内的蓝宝石衬底 11 在 1000℃下进行热处理，然后将衬底温度降到 500℃，运载气体用 H_2 气、反应室的压力约 300Torr(约 0.4 大气压)，将Ⅲ族源 TMG 与氮气源 NH_3 导入到衬底 11 上，在衬底 11 上生长由 GaN 组成的缓冲层 12，缓冲层的作用是缓和衬底蓝宝石结晶与在蓝宝石单晶上生长的 GaN 系半导体结晶的晶格不匹配、抑制 GaN 系半导体结晶产生缺陷。

其次，将衬底温度升高到 1020℃，导入含 n 型掺杂剂的 SiH_4、Ⅲ族源 TMG 及氮气源 NH_3，生长 n 型接触层 13，n 型接触层 13 由 n 型 GaN 组成、包含器件形成区域和欧姆电极形成区域。接着、追加Ⅲ族源 TMA 生长由 n 型 $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 组成的 n 型包层 14，n 型包层 14 的作用是在有源区上形成势垒，关闭住 n 型载流子。然后，停止 TMA 的导入，生长由 n 型 GaN 组成的 n 型光波导层 15，它将把在有源区生成的发光关闭在波导中。而后，再导入 TMA,生长由 $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ 组成的平坦性维持层 16，它的膜厚 20nm，抑制 n 型光波导层 15 的组成原子再蒸发，维持 n 型光波导层 15 的表面平坦性。

接着，如图 1（b）所示，停止Ⅲ族原料气体供应，将衬底温变降到

780℃，与此同时，将运载气体由 H_2 气更换成 N_2 气。然后，Ⅴ族源用 NH_3，Ⅲ族源选择性的导入 TMI 和 TMG，生长有源层 17。有源层 17 由导入 TMG 及 TMI 形成膜厚为 2.5nm 的 $Ga_{0.8}In_{0.2}N$ 的阱层和仅导入 TMG 形成的膜厚为 6.0nm 的 GaN 势垒层 17 构成的多量子阱结构，这部分图上没有显示。此外，运载气体也可以采用隋性气体氩气（Ar）。

再，如图 1（c）所示，一度停止导入Ⅲ族原料气体及运载气体，同时将衬底 11 的温度升高到 1020℃。接着将运载气体由 N_2 换成 H_2，导入含有 P 型掺杂剂 Cp_2Mg 的Ⅲ族源 TMG 及氮气源 NH_3，在有源层 17 上生长 P 型波导层 18，波导层 18 由 P 型 GaN 组成，它把有源层 17 内产生的发光限制在 P 型光波导层内。紧接着在Ⅲ族源中追加 TMA，生长 P 型包层 19，P 型包层 19 由 P 型 $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 组成，在有源层 17 上形成势垒，限制住 P 型载流子。然后，再度停止 TMA 的导入，生长 P 型接触层 20，它由 P 型 GaN 组成，与电极成欧姆接触。

再，如图 2 所示，将长好了各外延层的衬底 11 从反应室中取出，对 P 型接触层 20 和 P 型包层 19 进行腐蚀，在 P 型接触层 20 和 P 型包层 19 上形成条宽 5μm 的脊形条。接着，生长由二氧化硅（SiO_2）组成的绝缘膜 21，它生长在 P 型接触层 20 及 P 型包层 19 的侧壁、以及位在 P 形光波导层上面脊形条的 P 接触层 20 和 P 型包层 19 的侧方区域。

然后，用蒸发等方法在含有 P 型接触层 20 上面的区域形成 P 侧电极 22，P 电极由 Ni/Au 的多层体组成。此外，用掩膜将器件形成区域掩蔽后进行腐蚀，使在 n 型接触层 13 上的欧姆电极形成区域暴露出来，用蒸发等方法在该区域形成 n 侧电极 23，n 电极 23 由 Ti/Al 多层体组成。

这样形成的半导体激光器，n 侧电极 23 接地，P 侧电极 22 加上电压后在有源区 17 内，从 P 侧电极 22 注入空穴，从 n 侧电极 23 注入电子，注入的电子和空穴在有源层 17 内复合产生光学增益，产生振荡波长为 405nm 的激光振荡。

图 3（a）示出与本实施方式相关的半导体激光器的能带图。在图 3（a）中，与图 2 所示组成部分材料相对应的能量区域都标以相同的符号，如图 3（a）所示，作为本实施方式的特征，由阱区 17a 和势垒区 17b 组成的有源区与其底下一层的 n 型光波导 15 之间，设有一个 Al 组分较通常

高的平坦性维持层，其组分为 $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$。

通常，当高 Al 组分层设置在有源层 17 的下侧时，因为 Al 原子的原子半径比 Ga 小，AlGaN 的晶格常数与 GaN 的晶格常数的偏差变大。由于热膨胀系数的差，在有源层 17 里易产生裂纹，有可能对器件特性带来坏的影响。但是，在本实施方式中，由于平坦性维持层 16 的膜厚仅 20nm，比较小，可以防止裂纹发生，同时还能提高有源层 17 的结晶品质。此外，只要平坦性维持层 16 的膜厚小于 0.5 μm，可确认在平坦性维持层 16 中不产生裂纹。

下面就在 GaInN/GaN 叠层体组成的有源区 17 的下方设置高 Al 组分平坦性维持层 16 提高有源区 17 结晶品质的原因作一定性说明。

n 型光波导层 15 成了有源层 17 的底层，在生长含 In 的有源层之前运载气体由 H_2 更换为 N_2，同时，由于必须降低底层较高的生长温度，有源层 17 生长之前，在 n 型光波导层 15 的表面并没有III族原料的供给，仅仅吹的是高温气体，这种情况下像 n 型光波导层 15 那样不含 Al 的 GaN 系结晶层或 Al 组分很少的结晶层（例如，上述的特开平 6-196757 号公报所公开的 $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ 结晶层）的情况下，产生组分原子从表面的再蒸发，造成结晶性恶化与平坦性的恶化。

图 4 表示 GaN 与 AlN 的平衡蒸气压与温度的关系图，即平衡蒸气压曲线，图 4 所示曲线是在氮气环境气氛情况下，如图 4 所示，在温度为 1000℃时，平衡蒸气压如果不超过 7500Torr（1 气压是 760Torr）GaN 就不能做为固态稳定存在，相反的，在 10^{-12}Torr 的减压状态下 AlN 也能以固体状态存在。因此，AlGaN 混晶的平衡蒸气压曲线存在于 GaN 与 AlN 之间，随着 AlGaN 混晶中 Al 组分的增大，即使在 1000℃的高温下它也能做为固体稳定存在。

但是，实际的 GaN 系半导体层生长时，存在 NH_3 等气体，图 4 的曲线就有一些偏离。本申请的发明者们发现：AlGaN 的 Al 组分 X 超过 0.1 的 $Al_xGa_{1-X}N$ 混晶（$0.1<x\leqslant 1$）就表现出抑制再蒸发的效果，理想的 Al 组分 X 是 0.2 以上($0.2\leqslant X\leqslant 1$)，这时可以确保抑制再蒸发，维持良好的结晶品质。

这样，由 $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ 组成的平坦性维持层 16 可以维持良好的结晶品

质，在平坦性维持层 16 上叠层生长的有源层 17 的结晶品质与不设平坦性维持层相比有明显的提高。

因此，在衬底 11 与有源层 17 间设有由 $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ 组成平坦性维持层 16 的半导体激光器具有下述特征：

（1）由于平坦性维持层 16 及在它上面生长的半导体层的界面平坦性提高，不设平坦性维持层 16 时在含有 GaInN 的有源层 17 内常常看到的 In 的偏析被抑制，减少了半导体激光器的导波损失。

（2）在已有结构的 GaN 半导体层中，形成浅施主能级的氮空位达 $10^{19}cm^{-3}$ 量级，半导体激光器的自由载流子损失增大，由于在本实施方式中设置了平坦性维持层 16，自由载流子损失大大减低。

对设有平坦性维持层 16 的半导体激光器动态特性测定的结果表明，阈值电流与不设平坦性维持层 16 时相比降低了约 1/2，寿命试验（可靠性试验）也大大提高。

如图 3（a）的能带图所示，与本实施方式相关的平坦性维持层 16 最好与有源层 17 相邻生成，这是因为含 In 的有源层 17 和不含 In 的半导体层的各生长工序间运载气体的更换很多。图 3（b）示出一个变形的例子，如图所示，也可以在有源层两侧，在 n 型光波导层 15 与有源层 17 之间设置第 1 平坦性维持层 16A，在有源层 17 与 P 型光波导层 18 之间设置第 2 平坦性维持层 16B。

还有，在本实施方式中，我们以 GaN 系半导体激光器为例作了说明，但并不仅限于此，在形成发光二极管或电子器件的有源区时可获得同样的效果。例如，可使发光二极管发光效率大大提高，可使电子器件载流子迁移率明显增大。

此外，与本实施方式相关的制造方法，不仅仅局限于 MOVPE 法，也适用于 H-VPE 法，分子束外延（MBE）等一切氮化物半导体生长方法。

第 2 实施方式：

以下，参照附图说明本发明的第二实施方式。

图 5（a）～图 5（c）及图 6 示出了与本发明第 2 实施方式相关的氮化物半导体器件——半导体激光器工艺顺序剖面结构。

在第 1 实施方式中，为提高有源区的结晶品质，在有源区的下方设置

了一个由氮化物半导体组成的新的平坦性维持层，在本实施方式中，并不设置新的氮化物半导体层，而采用适当的工艺条件提高有源区的品质，现就这种方法予以说明。

首先，如图5（a）所示，用MOVPE法，对放置在反应室里的蓝宝石衬底31进行1000℃的热处理。然后，将衬底温度降到500℃，运载气体主要用H_2气，生长压力1000Torr（约1.3气压）、将Ⅲ族源TMG和氮气源NH_3导入到衬底31上，在衬底31上生长缓冲层32，它由GaN组成，以缓和构成衬底31的蓝宝石结晶与在衬底上生长的GaN系半导体结晶间的晶格不匹配，抑制GaN系半导体结晶内缺陷的发生。

其次，将衬底温度升到1020℃，导入含n型掺杂剂的SiH_4、Ⅲ族源TMG及氮气源NH_3，首先在缓冲层32上生长n型接触层33，它由n型GaN组成、具有器件形成区及欧姆电极两个区域。随后追加Ⅲ族源TMA，生长n型包层34，它由n型$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$组成，在有源层内形成势垒将n型载流子限制在n型包层内。接着，停止导入TMA,生长n型光波导层35，它由n型GaN组成，将在有源层内产生的发光限制在n型光波导层。

再，如图5（b）所示，停上Ⅲ族原料气体供给，将衬底温度降到820℃，与此同时，将运载气体由H_2更换成N_2，反应室的压力维持在1000Torr。随后，Ⅴ族源采用NH_3，Ⅲ族源选择性的导入TMI和TMG，生长有源层36。与本实施方式相关的有源层36是由厚3.0nm的$Ga_{0.8}In_{0.2}N$阱层和厚7.5nm的GaN势垒层组成的多重量子阱结构，导入TMI时形成阱层，停止TMI导入时形成势垒层，这些在图中没有显示出。

再，如图5（c）所示，短暂停止Ⅲ族原料气体和运载气体导入，同时将衬底温度31升高到1020℃，接着，将运载气体由N_2更换为H_2，导入含P型掺杂剂的Cp_2Mg、Ⅲ族源TMG和氮气源NH_3，在有源层36上生长P型光波导层37。P型光波导层37由P型GaN组成，它将在有源层36内产生的发光限制在P型光波导层内。接着，追加Ⅲ族源TMA，生长由P型$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$组成的P型包层38，它在有源层36上形成势垒，以限制P型载流子。紧接着，再次停止TMA导入，生长P型接触层39，它由P型GaN组成，与电极成欧姆接触。

再，如图6所示，将已生长了各外延层的衬底31从反应室里取出，

对 P 型接触层 39 和 P 型包层 38 进行腐蚀，将其制成宽 5μm 左右的脊形条，接着，生长二氧化硅（SiO_2）形成绝缘膜 40，绝缘膜 40 覆盖 P 型接触层 39 及 P 型包层 38 的侧壁，以及位于 P 型波导层 37 上的脊形条 P 型接触层区域和 P 型包层 38 侧面区域。

然后，在含有 P 接触层 39 上方区域，用蒸发法生成由 Ni/Au 叠层体组成的 P 侧电极 41，在 n 型接触层 33 上，用腐蚀法使欧姆接触电极形成区暴露出来后，蒸发 Ti/Al 叠层体形成 n 侧电极 42。

本实施方式的特点是：从缓冲层 32 到 P 型接触层 39 的各生长工艺都是在 MOVPE 装置的反应室里，在 1000Torr 的加压状态下进行的，其周围气氛是含氮气的气氛。

这样，在各半导体层的生长工艺间，在原料气体或运载气体更换时，如果处于加压状态，就可以维持各生长半导体层的表面结晶性及平坦性，特别是可以维持位在含 In 有源层 36 正下方的 n 型波导层 35 的高度结晶性和平坦性，其理由如下所述。

做为有源层 36 底层的 n 型光波导层 35，在含 In 的有源层 36 生长工艺开始之前，运载气体由 H_2 气更换成 N_2 气，同时生长温度也必须由较高的底层温度降下来，有源层 36 生长之前 n 型光波导层 35 的表面并没有Ⅲ族原料供给，仅仅吹的高温气体。这时，如果处于低压力状态，n 型光波导层 35 发生再蒸发，氮空位等固有缺陷增加，产生平坦性下降。

本申请的发明者们发现，当更换原料气体或运送原料气体的运载气体时，使它周围的气氛成为含氮气的气氛（NH_3），而且压力在 1000Torr（即超过一个大气压）的加压状态，就能使得底层组成原子的再蒸发变得困难，这样可以获得良好结晶品质。由 n 型 GaN 组成的 n 型光波导层 35 的表面平坦性及结晶品质明显改善，就使得在它上面生长的有源区 36 的结晶品质与通常压力下，即一个大气压（760Torr）或减压状态下生长的结晶相比，结晶品质大大提高。

进一步，在加压状态下生长 GaInN 结晶，GaInN 结晶中的空位等固有缺陷就会减少。

GaInN 混晶的生长，如前面所述的 Appled physics letter vol59 及特开平 6－196757 号公报所公开的那样，生长温度必须在 800℃左右，比

不含 In 层还要低，这是因为在 GaInN 中，InN 特别容易分解。一方面，Ⅴ族源 NH_3 气体分解温度非常高，当温度为 800℃时，氮原子不能有效的进入 GaInN 结晶中，就产生氮的空位。这样，固体 InN 与 NH_3 气体的热分解就有相互平衡的关系。

采用本实施方式的制造方法，在加压状态下生长 GaInN 可以充分抑制固体 InN 的热分解，同时，导入到衬底 31 上方的 NH_3 数量（密度）也增多，由 NH_3 热分解产生的氮原子数也增加。根据我们的实验，在将 NH_3 气体导入衬底 31 上的条件下生长 GaInN 混晶时，在超过 1 大气压的加压状态下，氮空位大大减低，通过光荧光等光学评价可以确认 GaInN 混晶（例如有源层 36）的结晶性得到明显改善。

这样，用有关本实施方式的制造方法制造的半导体激光器的动态特性测定结果表明，其阈值电流仅为用已有方法制作的 1/2。

还有，在本实施方式中，各半导体层的生长工艺和生长工艺间的更换工艺中都采用加压状态，也可以仅仅在更换工艺中采用加压状态。

本实施方式中，我们采用 GaN 系半导体激光器作为例子进行了说明，但不仅仅限于激光器，在发光二极管和电子器件的有源区形成时也有同样效果。

此外，采用第 2 实施方式的制造方法，制造具有第 1 实施方式平坦性维持层的半导体激光器，无疑可以得到具有更优秀结晶性的有源层。

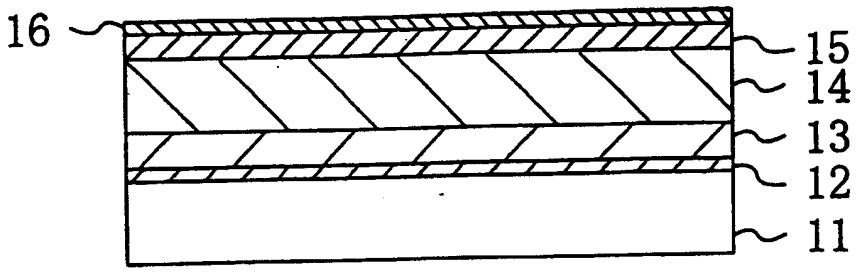


图 1(a)

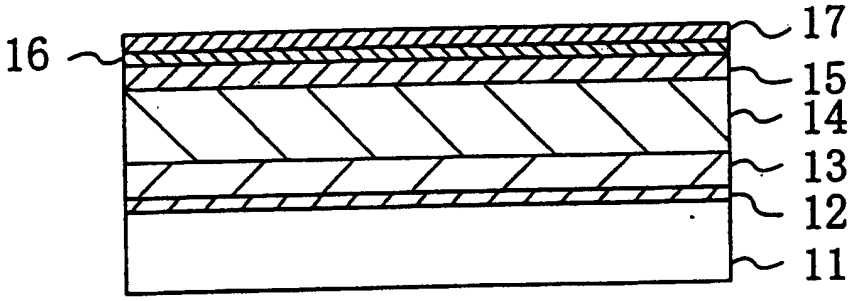


图 (b)

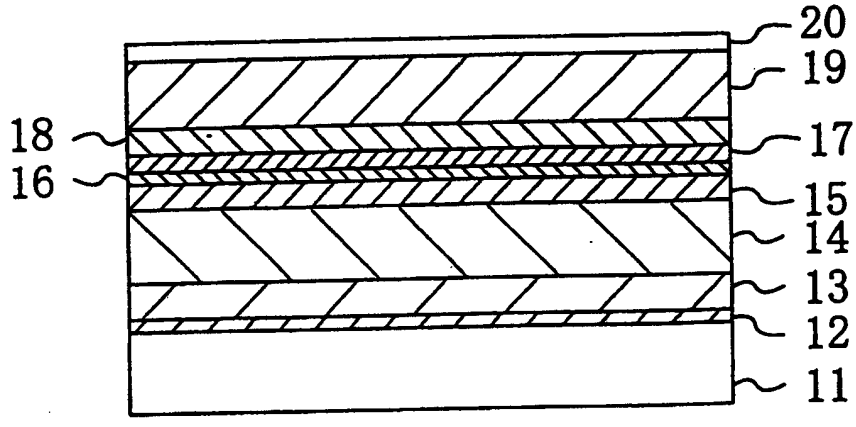


图 1(c)

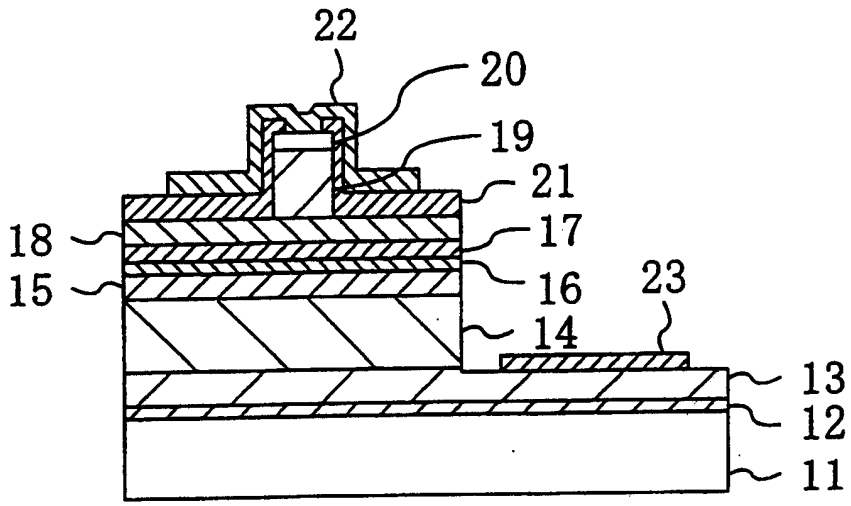


图 2

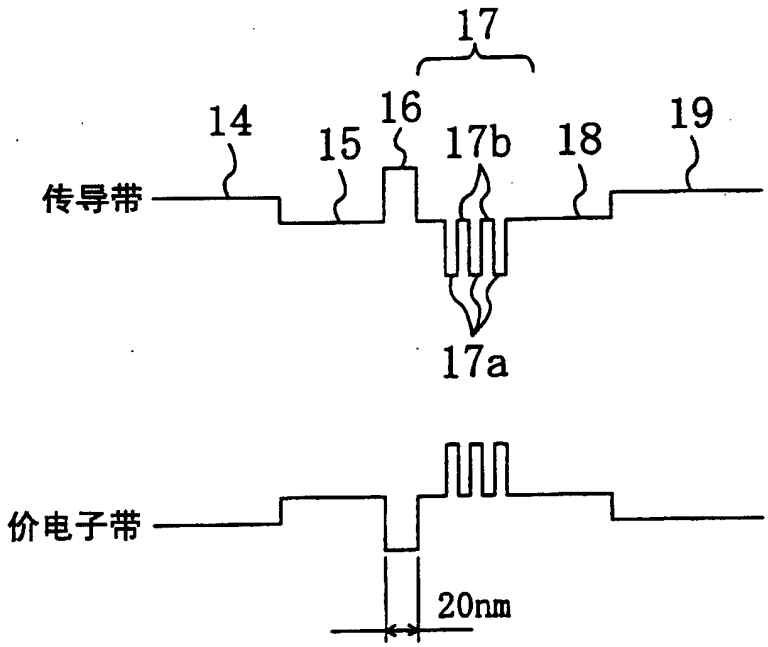

17
14
15
16
17b
18
19
传导带
17a
价电子带
20nm

图 3(a)

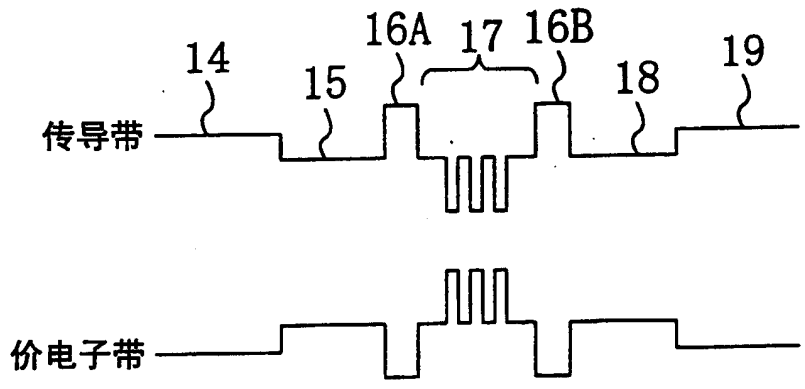

16A
17
16B
14
15
18
19
传导带
价电子带

图 3(b)

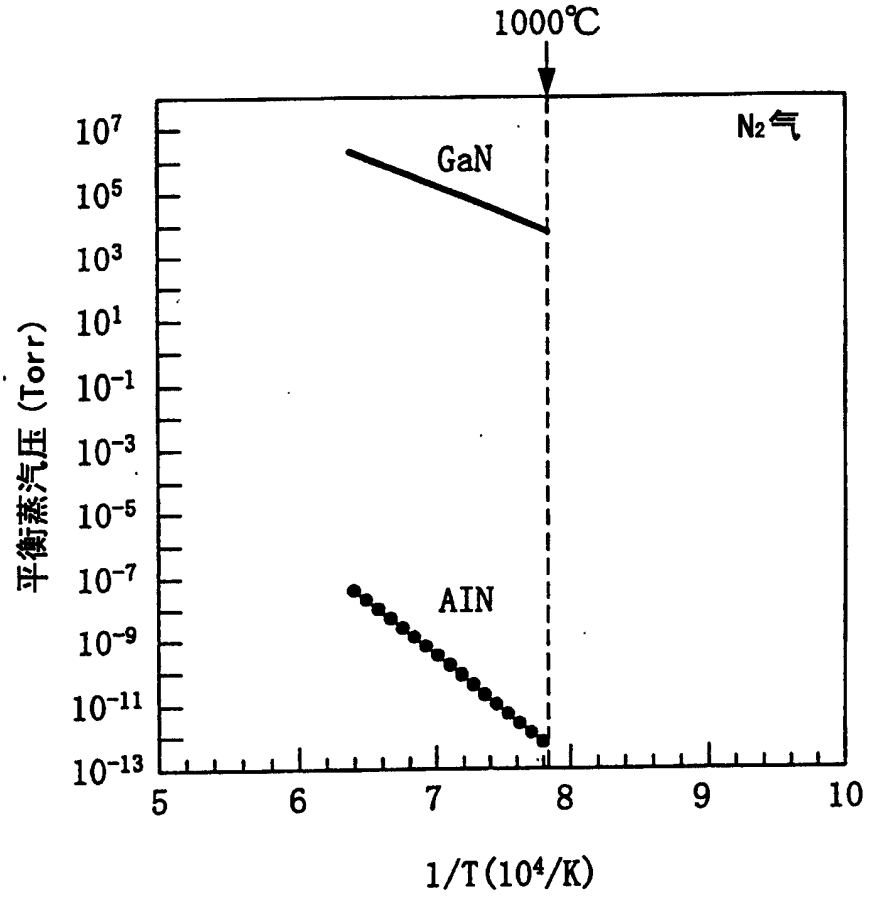

1000℃
N2气
GaN
AlN
平衡蒸汽压 (Torr)
10^7
10^5
10^3
10^1
10^-1
10^-3
10^-5
10^-7
10^-9
10^-11
10^-13
5
6
7
8
9
10
1/T(10^4/K)

图 4

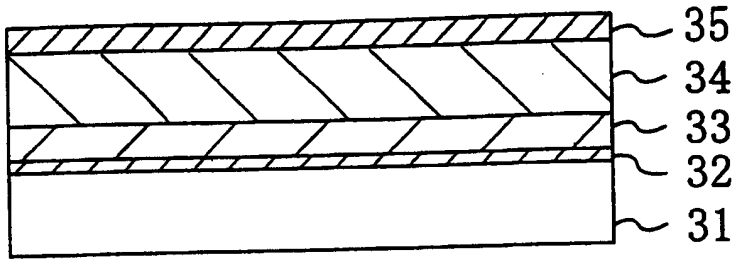


图 5(a)

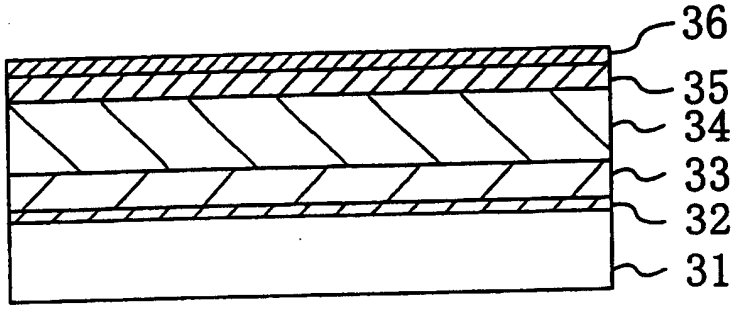


图 5(b)

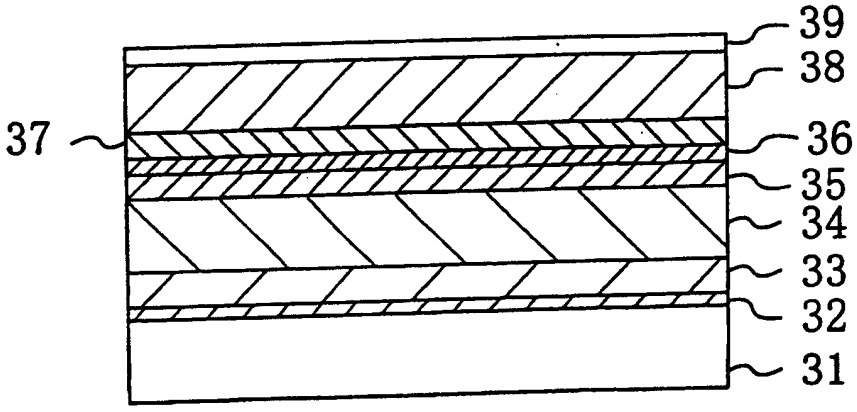


图 5(c)

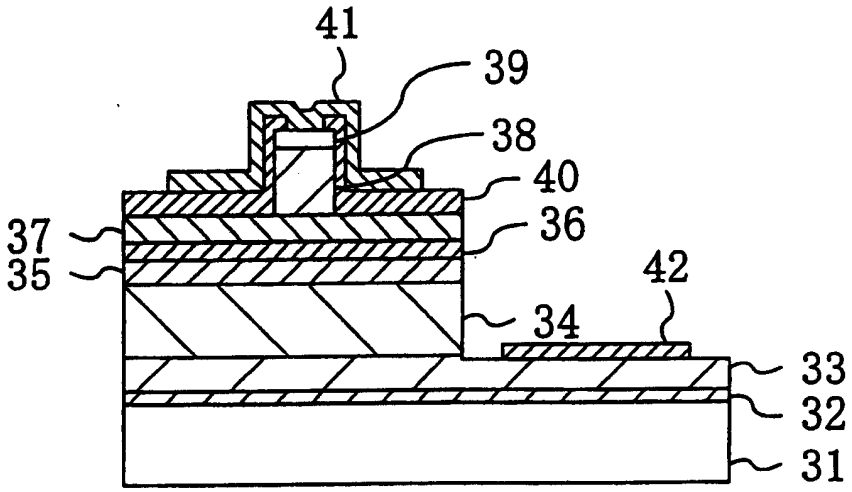


图 6

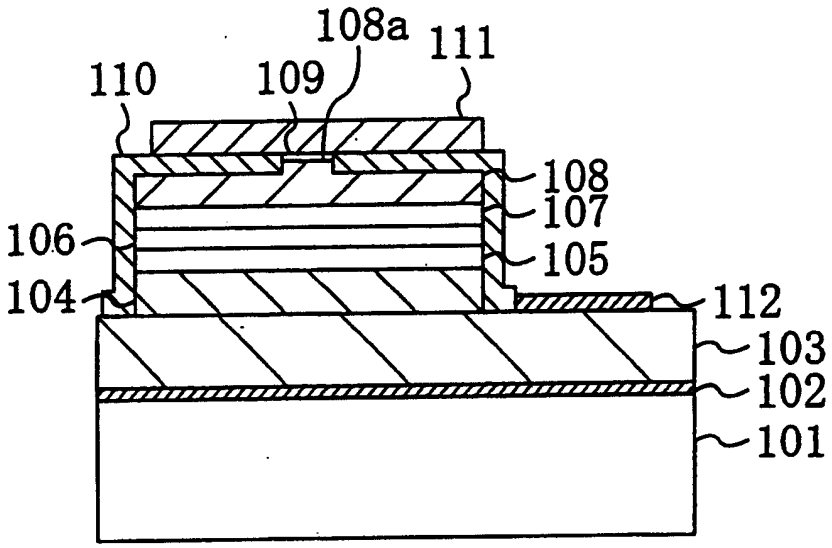


图 7