

(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2010-87056

(P2010-87056A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(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	5 F O 4 1
H O 1 L 33/32 (2010.01)	H O 1 L 33/00 C	5 F O 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-251969 (P2008-251969)	(71) 出願人	000241463
(22) 出願日	平成20年9月30日 (2008. 9. 30)		豊田合成株式会社
			愛知県清須市春日長畑 1 番地
		(74) 代理人	100095577
			弁理士 小西 富雅
		(74) 代理人	100100424
			弁理士 中村 知公
		(74) 代理人	100114362
			弁理士 萩野 幹治
		(72) 発明者	青木 真登
			愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
			番地 豊田合成株式会社内
		(72) 発明者	守山 実希
			愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
			番地 豊田合成株式会社内

最終頁に続く

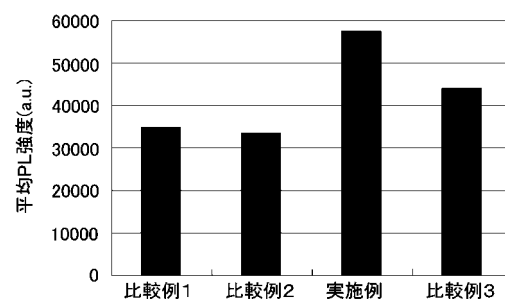
(54) 【発明の名称】 III族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 III族窒化物系化合物半導体発光素子の p 型層の熱処理条件を緩和しつつ活性層中の In を含む半導体層の結晶性を向上させた III族窒化物系化合物半導体発光素子を提供する。

【解決手段】 In を含む半導体層を備える活性層の上に p クラッド層を第 1 の温度 (800~900℃) で成長させ、その後、窒素ガスとアンモニアガスのみを流通させながら、第 1 の温度より高い第 2 の温度 (900~1000℃) で半導体の積層体を熱処理する。その後、p クラッド層の上に p コンタクト層を第 2 の温度より低い第 3 の温度 (800~900℃) で成長させる。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

III族窒化物系化合物半導体からなる半導体発光素子を製造する方法であって、

I nを含む半導体層を備える活性層の上にpクラッド層を第1の温度（800～900℃）で成長させるpクラッド層成長ステップと、

前記pクラッド層成長ステップで得られた積層体を前記第1の温度より高い第2の温度で熱処理する熱処理ステップと、

前記pクラッド層の上にpコンタクト層を前記第2の温度より低い第3の温度で成長させるpコンタクト層成長ステップと、

を備えることを特徴とする、III族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記第2の温度は900～1000℃であり、前記第3の温度は800～900℃である、ことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記pクラッド層成長ステップはMOCVD装置により実行され、前記熱処理ステップは前記積層体を該MOCVD装置内において実行される、ことを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記熱処理ステップでは、窒素ガスとアンモニアガスとの混合気を前記MOCVD装置内に流通させ、III族窒化物系化合物半導体をp型化するドーパント用ガスを流通させない、ことを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

20

【請求項 5】

前記半導体素子の基板はサファイアからなる、ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はIII族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

30

短波長用の半導体発光素子として利用されるIII族窒化物系化合物半導体発光素子から放出される光の波長を制御するため、その活性層にI nを含んだI nGa Nを利用することがある。

I nを含むIII族窒化物系化合物半導体層（以下、単に「半導体層」ということがある）をMOCVD法により成長させる場合、その成長温度はGa NとAlGa Nに比べて低温（800℃以下）に維持される。I nGa Nの乖離蒸気圧が低いため、高い温度で成長させると、結晶中にI nが取り込まれにくくなるからである。

当該活性層の上に形成されるGa N等からなるp型層は、活性層の組成如何にかかわらず（即ち、活性層にI nが含まれていても）、一般的に、比較的高温（900～1000℃）で成長される。従って、p型層の形成時に活性層からI nGa Nが昇華することを防止するため、I nを含む半導体層を備える活性層では最上キャップ層を設けるなどの対策がなされていた。

40

【0003】

また、I nを含む半導体層を備える活性層の上に形成するp型層の成長条件をシビアに管理することで、当該活性層を高品質にし、もって発光出力の向上を図る技術が特許文献1に開示されている。

本発明に関連する技術を開示する文献として特許文献2及び特許文献3を参照されたい。

【特許文献1】特開2008-47774号公報

【特許文献2】特開2005-136421号公報

50

【特許文献3】特開2006-303259号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に開示の技術ではp型層の成長時にその熱条件（成長温度及び時間）をシビアに管理しなければならないので、製造に手間がかかり、ひいては発光素子の製造コストを上昇させるおそれがある。

そこで本発明は、p型層の熱処理条件を緩和しつつ活性層中のInを含む半導体層の結晶性を向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねてきた結果、p型層の成長温度と活性層中のInを含む半導体層の結晶品質について、次の関係があることを見出した。

p型層の成長温度が高温（約1000℃）のとき、Inを含む半導体層（低温成長の故に結晶性が劣っていた）の結晶性が向上するが（p型層でキャップされておりInの昇華がないことを条件にして）、p型層のドーパントであるMgが活性層へ拡散し、これが原因となり活性層の結晶性が低下する。

p型層の成長温度が低温（900℃未満）のとき、p型層のドーパントであるMgの活性層への拡散は防止できるが、もともと低温成長されて良好な結晶構造を得がたいInを含む半導体層の結晶性が、上記高温成長時のときのように、改善されない。

なお、いままでの半導体発光素子の製造工程では、上記の知見を知らずとも、p型層の成長条件を微妙に調節して、Inを含む半導体層の結晶構造の改善とMgの拡散という二律背反性のバランスをとるものとなっていた。

【0006】

この発明は上記の知見に基づきなされたものであり、その第1の局面は次のように規定される。即ち、

III族窒化物系化合物半導体からなる半導体発光素子を製造する方法であって、

Inを含む半導体層を備える活性層の上にpクラッド層を第1の温度（800～900℃）で成長させるpクラッド層成長ステップと、

前記pクラッド層成長ステップで得られた積層体を前記第1の温度より高い第2の温度で熱処理する熱処理ステップと、

前記pクラッド層の上にpコンタクト層を前記第2の温度より低い第3の温度で成長させるpコンタクト層成長ステップと、

を備えることを特徴とする、III族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【0007】

このように規定されるIII族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法によれば、p型ドーパントであるMgのドーブ量が比較的少ないpクラッド層を比較的低温で（第1の温度）で形成する。従って、pクラッド層形成時に供給されるMgが活性層へ拡散することを防止できる。pクラッド層形成後に比較的高温の第2の温度で熱処理を行うが、pクラッド層に含まれるMgの量はわずかであり、pクラッド層から活性層へMgはほとんど拡散しない。他方、この熱処理温度はInを含んだ半導体層及びp型クラッド層の結晶性を改善するには十分である。

Mgのドーブ量が比較的に多いpコンタクト層は上記熱処理後に比較的低温（第3の温度）で成長される。そのため、当該pコンタクト層に起因するMgの拡散はほとんど生じない。

ここに、第2の温度及び第3の温度は一定の温度に固定することができ、かつ精密に調整する必要もない。よって、p型層を形成する際の熱処理条件に大きなマージンをとることができ、もって、半導体発光素子の製造条件が緩和される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

10

20

30

40

50

熱処理を行う第2の温度の最適値は、発光層におけるInを含む半導体層の成長温度によって異なるが、Inを含む半導体層の成長温度に対しておおよそ100～200℃高い温度とすることが好ましい。これは、例えば青色発光素子の場合には900～1000℃に該当する。900℃未満であると、Inを含む半導体層の結晶構造の改善がすすまない。他方、1000℃を超える温度で熱処理を行うと、Inを含む半導体層の結晶品質が低下してしまうので好ましくない。

熱処理時間は、半導体の組成や膜厚等に応じて任意に選択可能であるが、100～300秒程度が好ましい。

これに対し、pコンタクト層を形成する第3の温度は800～900℃とすることが好ましい。900℃を超える温度とするとMgの拡散が生じるおそれがあり、他方800℃未満であるとpコンタクト層に十分な結晶性が得られず高抵抗、低透光性となるおそれがあり、それぞれ好ましくない。

【0009】

pクラッド層の成膜後、いわゆるアズグロウンの状態で行うことが、製造工程を簡素化する見地から好ましい。即ち、MOCVD装置により半導体層を成長させる一連の工程において、pクラッド層の成長が完了した時点でIII族窒化物系化合物半導体のIII族材料及びドーパントとなるガスの供給を止め、窒素ガス及びアンモニアガスのみを流通させる。そして、MOCVD装置の温度（例えばワークの基板へ与えられる温度）を第2の温度まで昇温する。

【0010】

なお、この明細書において、III族窒化物系化合物半導体とは、一般式として $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$) の四元系で表され、AlN、GaN及びInNのいわゆる2元系、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $Al_xIn_{1-x}N$ 及び $Ga_xIn_{1-x}N$ （以上において $0 < x < 1$ ）のいわゆる3元系を包含する。III族元素の少なくとも一部をボロン（B）、タリウム（Tl）等で置換しても良く、また、窒素（N）の少なくとも一部もリン（P）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）等で置換できる。III族窒化物系化合物半導体層は任意のドーパントを含むものであっても良い。n型不純物として、Si、Ge、Se、Te、C等を用いることができる。p型不純物として、Mg、Zn、Be、Ca、Sr、Ba等を用いることができる。

また、Inを含む半導体層とは上記III族窒化物系化合物半導体の定義において、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y < 1$) の場合を指す。

III族窒化物系化合物半導体層は、周知の有機金属気相成長法（MOCVD法）、分子線結晶成長法（MBE法）、ハライド系気相成長法（HVPE法）、スパッタ法、イオンプレーティング法等によって形成することができる。

なお、p型不純物をドーパした後にIII族窒化物系化合物半導体を電子線照射、プラズマ照射若しくは炉による加熱にさらすことも可能である。

【0011】

また、性能（膜質）重視の場合、前記第1の温度で成長させるpクラッド層成長ステップ、前記第2の温度で熱処理する熱処理ステップ、及び前記第3の温度で成長させるpコンタクト層成長ステップを、それぞれ別々のチャンバーや装置内で分割して行ってもよい。分割して処理することによって、Mgの汚染を減らし、熱処理ではRTA（急速熱処理装置）を使ってMgの拡散を最小限に抑えることが可能である。

【0012】

発光素子にかかるIII族窒化物系化合物半導体を積層して構成される。発光のための活性層の層構成として量子井戸構造（多重量子井戸構造若しくは単一量子井戸構造）を採用することができる。そのほか、シングルヘテロ型、ダブルヘテロ型、ホモ接合型を採用することもできる。

【実施例】

【0013】

10

20

30

40

50

以下、この発明の実施例の半導体発光素子100の例を説明をする。

図1の発明の実施例の半導体発光素子100の基本的半導体積層構造を示す。

サファイア基板1の上に、窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層2が成膜され、その上にシリコン(Si)をドーブしたGaNから成るnコンタクト層3が形成される。

【0014】

また、このnコンタクト層3の上には、アンドープInGaN層1041とSiをドーブしたn-GaN層1042とを繰り返し積層したnクラッド層4が形成される。

nクラッド層4の上には、アンドープInGaNから成る井戸層とアンドープGaNから成る障壁層を繰り返し積層した多重量子井戸構造の活性層5が形成される。

活性層5の上には、MgをドーブしたAlGaN層とMgをドーブしたInGaN層を繰り返し積層したpクラッド層6が形成される。

【0015】

pクラッド層6の上には、MgをドーブしたGaN層から成るp⁻コンタクト層7が形成されており、その上には、上記のp⁻コンタクト層よりMg濃度の高いp-GaN層から成るp⁺コンタクト層8が形成される。

p⁺コンタクト層8の上には金属蒸着による透光性薄膜p電極10が、nコンタクト層3上にはn電極40が形成される。透光性薄膜p電極10は、p⁺コンタクト層8に直接接合するコバルト(Co)より成る第1層11と、このコバルト膜に接合する(Au)より成る第2層12とで構成される。透光性薄膜p電極はニッケル-金合金製とすることもできるし、また、ITOで形成することもできる。

【0016】

厚膜p電極20は、バナジウム(V)より成る第1層21と、金(Au)より成る第2層22と、アルミニウム(Al)より成る第3層23とを透光性薄膜p電極10の上から順次積層させることにより構成される。

多層構造のn電極40は、nコンタクト層3の一部露出された部分の上から、バナジウム(V)より成る第1層41とアルミニウム(Al)より成る第2層42とを積層させることにより構成される。

また、最上部には、SiO₂膜より成る保護膜30が形成される。

なお、サファイア基板1の底面に当たる外側の最下部には、膜厚約500nmのアルミニウム(Al)より成る反射金属層を金属蒸着により成膜することができる。尚、この反射金属層は、Rh、Ti、W等の金属の他、TiN、HfN等の窒化物で形成しても良い。

【0017】

図1に示したIII族窒化物系化合物半導体発光素子100は下記のようにして形成される。

まず、サファイア基板上にバッファ層2、nコンタクト層3、nクラッド層4、活性層5、pクラッド層6を形成する。その後、MOCVD装置の反応容器内に窒素ガスとアンモニアガスのみを供給し熱処理を行う。熱処理終了後、p⁻コンタクト層7及びp⁺コンタクト層8を成長させる。

上記の工程において、pクラッド層6の成長温度は850℃であり、熱処理条件は1000℃、120秒とした。その後のp⁻コンタクト層7及びp⁺コンタクト層8の成長は900℃で行った。

なお、活性層においてInを含む半導体層の成長温度は約770℃である。

【0018】

このようにして製造された半導体発光素子100によれば、活性層の結晶品質を高くなる。その結果、高い発光効率の発光素子となる。

発光効率の向上性について検証するため、上記実施例の熱処理条件を変えてみた。比較例1では熱処理を行っていない。比較例2では活性層の形成後であってpクラッド層成長前に熱処理(1000℃×120秒)を行った。比較例3では実施例における熱処理温度

10

20

30

40

50

を $1100^{\circ}\text{C} \times 120$ 秒とした。

P L 試験の結果を図 2 に示す。

比較例 1 から熱処理の効果で P L 強度が増大していることがわかる。

比較例 2 から、p クラッド層を成長した姿で熱処理をほどこすことが有効であることが分かる。これは、p クラッド層が発光層のキャップ層として機能し、I n G a N の熱分解が抑制されたためと考えられる。

比較例 3 から、熱処理温度が高すぎると I n G a N の熱分解をおさえきれなくなり、熱処理の効果が小さくなることがわかる。

【0019】

なお、本発明者らの検討によれば、発光素子の基板を G a N 製とした場合にも、上記と同様に熱処理の効果が確認できた。しかしながら、効果の程度（P L 強度の増加率）はサファイア基板に比べて G a N 基板は小さかった。これは、サファイアを基板としたときのほうが、活性層中の I n を含む半導体層中に生じる格子欠陥が大きく、熱処理による格子欠陥の改善効果が大きくあらわれるためと考えられる。

【0020】

この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】この発明の実施例の発光素子の構造を示す模式図である。

【図 2】実施例と比較例の P L 強度を示すグラフである。

【符号の説明】

【0022】

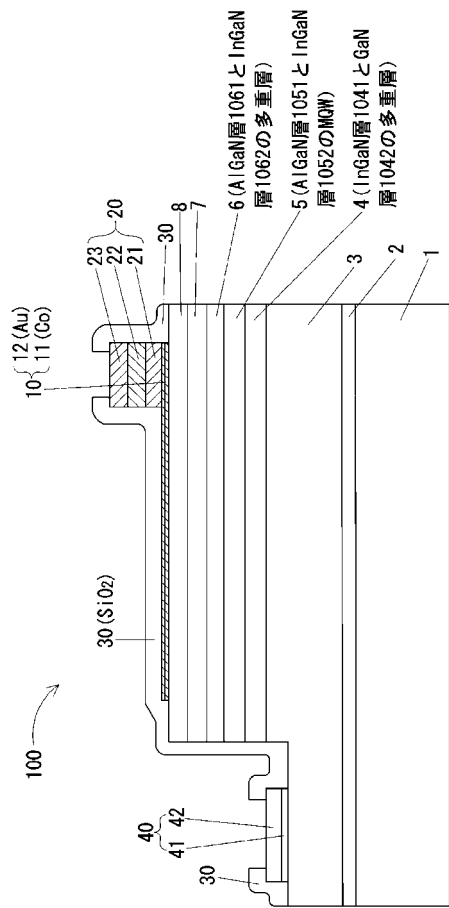
- 1 サファイア基板
- 2 バッファ層
- 3 n コンタクト層
- 4 n クラッド層
- 5 活性層
- 6 p クラッド層
- 7、8 p コンタクト層

10

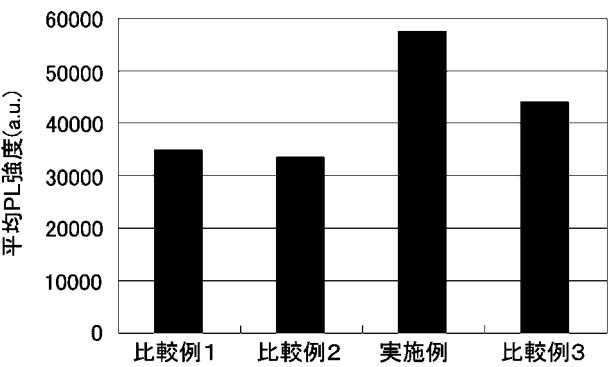
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA40 CA04 CA05 CA12 CA40 CA57 CA65 CA73
5F045 AA04 AB14 AB17 AC12 AC15 AD12 AD13 AD14 AF09 BB08
CA09 DA53 DA55