

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4724901号
(P4724901)

(45) 発行日 平成23年7月13日 (2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月22日 (2011.4.22)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 33/30 (2010.01)

H O 1 L 33/00 1 8 4

C 2 3 C 16/34 (2006.01)

C 2 3 C 16/34

H O 1 L 21/205 (2006.01)

H O 1 L 21/205

H O 1 S 5/343 (2006.01)

H O 1 S 5/343

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-220454 (P2000-220454)
 (22) 出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)
 (65) 公開番号 特開2002-43618 (P2002-43618A)
 (43) 公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)
 審査請求日 平成19年7月13日 (2007.7.13)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (74) 代理人 100120156
 弁理士 藤井 兼太郎
 (72) 発明者 武石 英見
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内
 (72) 発明者 亀井 英徳
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の上に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し、 $0 < x < 1$) からなる井戸層と、前記井戸層よりもバンドギャップエネルギーが大きい $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$ (但し、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < y + z < 1$ 、 $x > y$) からなる障壁層と、を交互に積層した多重量子井戸構造を有する窒化物半導体を製造する方法であって、第1の基板温度で前記井戸層を成長させる第1の工程と、前記第1の基板温度から前記第1の基板温度より高い第2の基板温度に向かって昇温しながら前記障壁層を成長させる第2の工程と、前記第2の基板温度から前記第1の基板温度に降温する第3の工程と、前記第2の工程により前記障壁層を成長させた後、前記第3の工程の前に、前記第2の基板温度を略一定に保った基板温度で更に前記障壁層を成長させる第4の工程と、を順に繰り返すことによって多重量子井戸を形成し、前記第3の工程の少なくとも一部において、前記障壁層を成長させることを特徴とする窒化物半導体の製造方法。

【請求項 2】

前記第4の工程における前記障壁層の成長の少なくとも一部における成長速度が、前記第2の工程における前記障壁層の成長速度より大きいことを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 3】

前記第4の工程における前記障壁層の成長時の少なくとも一部における雰囲気中の水素濃度が、前記第2の工程における前記障壁層の成長時の雰囲気中の水素濃度より大きいこ

とを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 4】

前記第 4 の工程における前記障壁層の成長時の少なくとも一部における III 族原料供給量に対する V 族原料供給量の比（以下 V / III 比と呼ぶ）が、前記第 2 の工程における前記障壁層の成長時の V / III 比より小さいことを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 5】

前記障壁層が GaN であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 の基板温度が 500 ~ 900 であり、前記第 2 の基板温度が 800 ~ 1200 であることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 7】

前記障壁層の成長開始時の Ga 原料供給量が、前記井戸層の成長時の Ga 原料供給量より少ないことを特徴とする請求項 1 から 6 までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 8】

前記基板がサファイアまたは SiC を含み、前記第 1 の基板温度より低温の基板温度で前記基板の上に窒化物半導体を含むバッファ層を形成し、前記バッファ層の上に窒化物半導体を含む下地層を形成し、前記下地層の上に前記多重量子井戸を形成することを特徴とする請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 9】

前記基板が窒化物半導体を含み、前記基板の上に窒化物半導体を含む下地層を形成し、前記下地層の上に前記多重量子井戸を形成することを特徴とする請求項 1 から 8 までのいずれかに記載の窒化物半導体の製造方法。

【請求項 10】

前記基板が GaN であることを特徴とする請求項 9 に記載の窒化物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は発光ダイオードや半導体レーザダイオード等の光デバイスに利用される窒化物半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

III 族元素として Al、Ga、In 等を含み、5 族元素として N 等を含む AlGaInN で表される窒化物半導体は、可視光の発光デバイスや高温動作電子デバイス用の半導体材料として多用されるようになっており、青色や緑色の発光ダイオードや、青紫色のレーザダイオードの分野で実用化が進んでいる。

【0003】

この窒化物半導体を用いた発光素子の製造においては、有機金属気相成長（MOCVD）法によって窒化物半導体薄膜結晶を成長させるのが近來では主流である。この方法は、サファイアや SiC、GaN 等からなる基板を設置した反応管内に III 族元素の原料ガスとして有機金属化合物ガス（トリメチルガリウム（以下、「TMG」と略称する。）、トリメチルアルミニウム（以下、「TMA」と略称する。）、トリメチルインジウム（以下、「TMI」と略称する。）等）と、V 族元素の原料ガスとしてアンモニアやヒドラジン等を供給し、基板温度をおよそ 700 ~ 1100 の高温で保持して、基板上に n 型層と発光層と p 型層とを成長させてこれらを積層形成するというものである。n 型層の成長時には n 型不純物原料ガスとしてモノシラン（SiH₄）やゲルマン（GeH₄）等を、p 型層の成長時には p 型不純物原料ガスとしてシクロペンタジエニルマグネシウム（Cp₂M

10

20

30

40

50

g) やジメチル亜鉛 ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) 等を III 族元素の原料ガスと同時に流しながら成長させる。

【0004】

そして、この成長形成の後、n 型層の表面および p 型層の表面のそれぞれに n 側電極および p 側電極を形成し、チップ状に分離することによって、発光素子を得ることができる。

【0005】

発光層は、所望の発光波長となるように In の組成を調整した InGa_{1-x}N を用い、これを発光層よりバンドギャップエネルギーの大きいクラッド層で挟み込んだダブルヘテロ構造や、更に発光層を量子サイズ効果が生じるような薄い層で形成した量子井戸構造が一般的に用いられているが、最近では、発光効率の高い量子井戸構造の方が主流となっている。

10

【0006】

この量子井戸構造は井戸層と呼ばれるバンドギャップエネルギーの小さい層を井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きい層で挟み込むことによって形成される。

【0007】

また、井戸層が一つである単一量子井戸よりも発光効率の高い多重量子井戸 (MQW) は、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) からなる井戸層と、 $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$ ($0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < y + z < 1, x > y$) からなる障壁層を交互に積層することによって形成され、従来の MQW の作製方法としては以下の 3 通りに大別される。

【0008】

第一の従来の技術は、特開平 10 - 12922 号公報に開示されている。これは、AlGa_{1-x}N からなる障壁層と InGa_{1-x}N からなる井戸層を交互に積層した MQW からなる窒化物半導体発光素子であり、MOCVD 装置を用いて、サファイア基板上に AlN からなるバッファ層、Si をドープした GaN 層を順次に積層した後、MQW からなる発光層を積層し、その上に Mg をドープしたクラッド層及びコンタクト層を順次に積層したものである。

20

【0009】

この発光素子における MQW の成長方法については、まず基板温度を 1100 °C に保持し、N₂ 又は H₂、アンモニア、TMG、TMA を導入して Al_{0.05}Ga_{0.95}N からなる厚さ 50 nm の障壁層を形成し、続いて基板温度を 800 °C に下げて保持し、N₂ 又は H₂、アンモニア、TMG、TMI を供給し、シリコンと亜鉛がドープされた In_{0.20}Ga_{0.80}N からなる厚さ 50 nm の井戸層を形成する。そして、前記障壁層と前記井戸層を交互に成長し、全体の厚さが 0.055 μm の MQW からなる発光層を形成する。この時、障壁層は井戸層の成長速度と同じにしている。

30

【0010】

この構造では、発光層に井戸層と障壁層との歪超格子からなる MQW を用いているため、転位の少ない良質な結晶を得ることができ、窒化物半導体発光素子の発光効率が向上することが示されている。

【0011】

第二の従来の技術は、特開平 10 - 135514 号公報に開示されている。これは、前記発光素子の MQW の成長方法において、基板温度を 900 °C に保持し、N₂、TMG、アンモニアを導入して厚さ 3.5 nm の GaN からなる障壁層を形成する。次に、基板温度を 750 °C に保持し N₂、TMG、アンモニアの他に、TMI を導入して厚さ 3.5 nm の In_{0.16}Ga_{0.84}N からなる井戸層を形成する。そして、前記障壁層と前記井戸層を交互に成長し、5 層の障壁層と井戸層を形成する。さらに、基板温度を 900 °C に保持し、14 nm の GaN からなる最上の障壁層を 5 段目の量子井戸層上に形成する。この時、障壁層は井戸層の成長速度と同じにしている。

40

【0012】

この構造では、Si ドープの GaN 層および Mg ドープのクラッド層に接する側の層を障壁層とし、かつ各障壁層の厚みを均一にすることによって、発光する光の波長シフトが防止できることが示されている。

50

第三の従来の技術は、特開平 11 - 224972 号公報に開示されている。これは、前記発光素子の MQW の成長方法において、基板温度を 750 に保持して、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ からなる井戸層を 25 の膜厚で形成する。次に、TMI のモル比を変化させるのみで同じ基板温度で、 $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ からなる障壁層を 50 の膜厚で形成する。この操作を 13 回繰り返し、最後に井戸層を形成し、総膜厚が 0.1 μm の多重量子井戸構造からなる活性層を形成する。この時、障壁層は井戸層の成長速度と同じにしている。

【0013】

この例では、障壁層を井戸層よりもバンドギャップの大きい InGaN として形成したものであり、井戸層の上に InGaN からなる障壁層を形成した場合、 InGaN からなる障壁層は GaN や AlGaIn 結晶に比較して結晶が柔らかいため、MQW よりも上のクラッド層にクラックが発生し難くなり、前記クラッド層を厚くできるため、特に窒化物半導体からなる半導体レザの高品質化に有効であることが示されている。

10

【0014】

また、障壁層も InGaN の場合、井戸層と障壁層が同じ温度で成長できるため、先に形成した井戸層の分解が抑制されるので、結晶性のよい MQW を形成できるし、井戸層と障壁層を連続して成長できるので、MQW の成長時間も短縮できることが示されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述のような MQW の形成方法においては以下のような問題点がある。

【0016】

まず、第一の従来の技術においては、 InGaN からなる井戸層を成長後、 AlGaIn からなる障壁層を成長させる基板温度 (1100) まで昇温する過程において、井戸層が分解してしまうため、結晶性のすぐれた井戸層を成長させることは困難である。

20

【0017】

次に、第二の従来の技術においても、 InGaN からなる井戸層を成長後、 GaN からなる障壁層を成長させる基板温度 (900) まで昇温する過程において、少なくとも井戸層の分解が発生するため、結晶性のすぐれた井戸層を成長させることは困難である。

【0018】

一方、第三の従来の技術においては、井戸層と障壁層を成長させる基板温度が同じであるため、井戸層の分解は少ない。しかしながら、MQW において、障壁層が十分機能するためには、障壁層は井戸層に比較して十分低い In 組成にする必要がある。この例では、障壁層の In 組成は 0.01 であり、このような低い In 組成を制御することは困難である。

30

【0019】

また、前記障壁層の InGaIn は、実質的には GaN に近い結晶である。これより、 GaN に近い結晶である障壁層を井戸層と同じ基板温度 (750) で成長させることになるため、障壁層の結晶性は従来の技術 1 の 1100 付近で成長した場合に比較して悪くなる。

【0020】

このように、従来の MQW の製造方法では、障壁層の結晶性向上のために、障壁層を成長させる基板温度を井戸層を成長させる基板温度よりも上げると井戸層が劣化し、障壁層と井戸層を同じ基板温度で成長させると、障壁層の結晶性が不十分となり、MQW の品質が低下するという問題があった。

40

【0021】

また、高品質な MQW を作製するためには、障壁層は井戸層に比較して厚く形成する必要がある。前記 3 つの従来の技術に共通するように、障壁層と井戸層を同じ成長速度で成長させる方法では、障壁層を厚くした場合や MQW の周期数を増やした場合に成長時間が長くなり、MQW の製造コストが高くなる上、MQW の結晶性が低下するという問題があった。

【0022】

50

本発明において解決すべき課題は、井戸層の劣化を抑制し、かつ障壁層の結晶性を向上させることで、発光効率の向上したMQWの製造方法を提供することと、MQWの形成時間の短縮化により製造コストを低減した窒化物半導体からなる発光素子の製造方法を提供することである。

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、MQWの製造方法（特に、基板温度、成長速度、雰囲気の水素濃度及びV/III比）について鋭意検討を行った。その結果、井戸層の成長に適した基板温度で井戸層を成長させた後に、基板を昇温しながら障壁層の一部（以下、「障壁層A」と略称する。）を成長し、さらに昇温後に略一定の基板温度で障壁層の一部（以下、「障壁層B」と略称する。）を成長した後、基板温度を井戸層を成長させる温度まで降温し、井戸層を成長させるといった工程を繰り返すことにより、結晶性に優れ、発光効率の高いMQW発光層を形成できることを見出した。

10

【0024】

次に、障壁層Bを成長させる際に、雰囲気の水素濃度を障壁層Aを成長させる場合よりも高くすることや、V/III比を障壁層Aを成長させる場合よりによって、障壁層Bの結晶性を改善できることを見出した。

【0025】

また、障壁層Bを成長させる際に、井戸層および障壁層Aよりも速い成長速度で成長させることや、障壁層Bを成長した後、井戸層を成長させる基板温度まで降温する際にも、少なくとも障壁層の一部を成長させる工程を加えることによって、障壁層が厚い場合や、MQWの周期数が多い場合でも、MQWの形成時間がさらに短縮できることを見出した。

20

【0026】

このような構成によれば、MQWの形成時において、井戸層の分解を抑制できると同時に、障壁層の結晶性を向上させることができ、発光効率の高いMQW発光層を作製することが可能となる。また、MQW発光層の形成時間を短縮化することができるため、窒化物半導体からなる発光素子の製造コストを低減することが可能となる。

【0027】

【発明の実施の形態】

本願第1の発明は、基板の上に、窒化物半導体からなる井戸層と、前記井戸層よりもバンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体からなる障壁層と、を交互に積層した多重量子井戸構造を有する窒化物半導体を製造する方法であって、第1の基板温度で前記井戸層を成長させる第1の工程と、前記第1の基板温度から前記第1の基板温度より高い第2の基板温度に向かって昇温しながら前記障壁層を成長させる第2の工程と、前記第2の基板温度から前記第1の基板温度に降温する第3の工程と、を順に繰り返すことによって多重量子井戸を形成することを特徴とする窒化物半導体の製造方法である。

30

【0028】

この方法は、井戸層の成長直後より、昇温しながら障壁層を成長させるので、昇温時におけるInGaNからなる井戸層の分解が抑制できると同時に、障壁層の結晶性を高めることができるという作用を有する。

40

【0029】

本願第2の発明は、前記第2の工程により前記障壁層を成長させた後、前記第3の工程の前に、前記第2の基板温度を略一定に保った基板温度で更に前記障壁層を成長させる第4の工程を設けることを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、井戸層を成長させる基板温度より高い基板温度で保持した状態において、障壁層の一部を成長させるので、障壁層の結晶性をさらに高めることができるという作用を有する。

【0030】

本願第3の発明は、前記第4の工程における前記障壁層の成長の少なくとも一部における成長速度が、前記第2の工程における前記障壁層の成長速度より大きいことを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、井戸層よりも相対的に厚い障壁層や周期数の多いMQ

50

Wを短時間で成長でき、ト - タルのMQWの成長時間を短縮できるため、MQWからなる窒化物半導体の製造コストを低減できるという作用を有する。

【0031】

本願第4の発明は、前記第4の工程における前記障壁層の成長時の少なくとも一部における雰囲気中の水素濃度が、前記第2の工程における前記障壁層の成長時の雰囲気中の水素濃度より大きいことを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、前記第4の工程で水素濃度を高めることにより、基板表面での原子のマイグレーションが促進され、障壁層の結晶性をさらに高めることができるという作用を有する。

【0032】

本願第5の発明は、前記第4の工程における前記障壁層の成長時の少なくとも一部におけるIII族原料供給量に対するV族原料供給量の比（以下V/III比と呼ぶ）が、前記第2の工程における前記障壁層の成長時のV/III比より小さいことを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、障壁層Bを成長させる際に、障壁層Bの結晶性を悪化させずにアンモニアの供給量を大幅に低減でき、MQWからなる窒化物半導体の製造コストを低減できるという作用を有する。

【0033】

本願第6の発明は、前記井戸層が $In_xGa_{1-x}N$ （但し、 $0 < x < 1$ ）であり、前記障壁層が $In_yAl_zGa_{1-y-z}N$ （但し、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < y + z < 1$ 、 $x > y$ ）であることを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、井戸層及び障壁層を構成する窒化物半導体材料を上記の材料に限定することで、MQWを高品質化することができ、光学的特性のすぐれたMQWからなる窒化物半導体を作製できるという作用を有する。

【0034】

本願第7の発明は、前記障壁層がGaNであることを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、障壁層の結晶性をさらに高めることができ、光学特性のすぐれたMQWからなる窒化物半導体を作製できるという作用を有する。

【0035】

本願第8の発明は、前記第1の基板温度が500 ~ 900 であり、前記第2の基板温度が800 ~ 1200 であることを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、前記第1の基板温度および前記第2の基板温度を上記の範囲に限定することにより、結晶性のすぐれた井戸層及び障壁層を作製できるという作用を有する。

【0036】

本願第9の発明は、前記障壁層の成長開始時のGa原料供給量が、前記井戸層の成長時のGa原料供給量より少ないことを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、井戸層の劣化が抑制できると同時に、障壁層の結晶性を高めることができるという作用を有する。

【0037】

本願第10の発明は、前記第3の工程の少なくとも一部において、前記障壁層を成長させることを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、降温時にも障壁層の一部を成長させることにより、特に障壁層を厚くする場合やMQWの周期数を多くする場合でもMQWの形成時間を短縮化することができ、MQWからなる窒化物半導体の製造コストを低減することができるという作用を有する。

【0038】

本願第11の発明は、前記基板がサファイアまたはSiCを含み、前記第1の基板温度より低温の基板温度で前記基板の上に窒化物半導体を含むバッファ層を形成し、前記バッファ層の上に窒化物半導体を含む下地層を形成し、前記下地層の上に前記多重量子井戸を形成することを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、高い結晶性をもつ下地層を作製でき、その上に成長させるMQWを高品質化できるため、MQWからなる発光層をもつ窒化物半導体発光素子の発光効率を高めることができるという作用を有する。

【0039】

本願第12の発明は、前記基板が窒化物半導体を含み、前記基板の上に窒化物半導体を含む下地層を形成し、前記下地層の上に前記多重量子井戸を形成することを特徴とする窒

10

20

30

40

50

化物半導体の製造方法であり、さらに高い結晶性をもつ下地層を作製でき、その上に成長させるMQWを高品質化できるため、MQWからなる発光層をもつ窒化物半導体発光素子の発光効率を高めることができるという作用を有する。

【0040】

本願第13の発明は、前記基板がGaNであることを特徴とする窒化物半導体の製造方法であり、基板と前記下地層が同一材料であるため、さらに高い結晶性をもつ下地層を作製でき、その上に成長させるMQWを高品質化できるため、MQWからなる発光層をもつ窒化物半導体発光素子の発光効率を高めることができるという作用を有する。

【0041】

以下に、本発明の実施の形態の具体例を、図面を参照しながら説明する。

10

【0042】

図1には、本発明の一実施の形態に係るMQWからなる窒化物半導体発光素子の層構造を表す断面図を示す。

【0043】

この発光素子は、サファイアからなる基板1の上に、GaNからなるバッファ層2と、GaNからなる第1のn型クラッド層3と、AlGaNからなる第2のn型クラッド層4と、InGaNからなる井戸層5およびGaNからなる障壁層6を交互に成長させたMQW層(5~10)と、AlGaNからなるp型クラッド層11とが順に積層されている。また、p型クラッド層11の表面には透光性電極12、p側電極13が順に形成され、第1のn型クラッド層3の表面にはn側電極14が形成されている。

20

【0044】

この発光素子におけるMQWは、MOCVD法を用いて、以下の方法によって作製される。

【0045】

まず、反応管内に十分洗浄したサファイアからなる基板1を装入し、反応管内に窒素と水素を流しながら、基板1を約1050℃で10分間加熱し、基板1の表面のクリーニングを行う。

【0046】

次に、基板1の温度を550℃まで降下させ、窒素、TMG、アンモニアをそれぞれ流してGaNバッファ層2を基板1の上に形成する。バッファ層2を形成後は、窒素とアンモニアをそれぞれを流しながら基板1の温度を1050℃まで昇温し、この温度下において、窒素、水素、TMG、アンモニア、SiH₄をそれぞれ流して第1のn型GaNクラッド層3を形成する。第1のn型GaNクラッド層3を形成後は、引き続き1050℃において、窒素、水素、TMG、TMA、アンモニアをそれぞれ流して第2のn型AlGaNクラッド層4を形成する。

30

【0047】

次に、水素、TMG、TMAの各供給を止めて、基板1の温度を750℃まで下げ、窒素、TMG、TMI、アンモニアをそれぞれ流して、InGaNからなる井戸層5を形成する。

【0048】

その後、TMIの供給のみを止めて、引き続き、基板温度を750℃から1050℃まで昇温しながら障壁層Aを形成し、更に1050℃において、窒素、水素、TMG、アンモニアをそれぞれ流しながら、障壁層Bを形成し、障壁層Aと障壁層Bを合わせて障壁層6とする。次に、水素とTMGの供給を止め、基板1の温度を750℃まで下げる。あとは、井戸層5と障壁層6と同様の手順を繰返し、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10を順次積層し、MQWを形成する。この方法によれば、井戸層の分解が抑制できると同時に、障壁層の結晶性を高めることができる。

40

【0049】

本発明者らの知見によれば、障壁層Bの成長速度は障壁層Aの成長速度より大きくすることが望ましい。具体的には、障壁層Aの成長速度は0.01μm/h~0.5μm/hで

50

あるのに対し、障壁層 B の成長速度は $0.1 \mu\text{m/h} \sim 10 \mu\text{m/h}$ であることが好ましい。障壁層 B の成長速度が $0.1 \mu\text{m/h}$ よりも小さいと MQW の形成に時間がかかり過ぎるし、 $10 \mu\text{m/h}$ より大きいと障壁層 B の結晶性が悪化する。障壁層の膜厚は井戸層に比較して厚く形成する必要があり、特に、障壁層 B の成長時に、障壁層 A よりも高い成長速度とすることによって、高温（概略一定温度）での成長速度が大きくなるので、障壁層の結晶性が向上すると同時に、障壁層を厚くする場合や、MQW の周期数を増やす場合に、成長時間を従来よりも短縮することができ、MQW からなる窒化物半導体の製造コストを低減できる。

【0050】

次に、障壁層 B の成長時の雰囲気の水素濃度は障壁層 A の成長時の雰囲気の水素濃度よりも高くすることが望ましい。具体的には、障壁層 A の成長時の雰囲気の水素濃度が $0\% \sim 5\%$ であるのに対し、障壁層 B の成長時の雰囲気の水素濃度は $5\% \sim 70\%$ が好ましい。ここで、水素濃度は水素ガスの容量比である。障壁層 B の成長時の雰囲気の水素濃度が 5% より低い場合は、障壁層 B の結晶性が悪化するし、 70% 以上では、基板面内での膜厚等の均一性が悪化する。

【0051】

障壁層 A においては、井戸層の分解を抑制することが重要となるため、障壁層の成長時の雰囲気の水素濃度は低い方が、井戸層の分解が抑えられる。これに対し、障壁層 B は障壁層の結晶性を向上させることが重要となるため、高温（ 1050°C ）で障壁層 A よりも成長時の雰囲気の水素濃度を高めることにより、成長表面でのマイグレーションを促進し、障壁層の結晶性を向上させることができる。

【0052】

次に、障壁層 B の成長時の V/III 比は障壁層 A の成長時の V/III 比よりも小さくすることが望ましい。具体的には、障壁層 A の V/III 比が $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ であるのに対し、障壁層 B の V/III 比は $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ が好ましい。障壁層 B の V/III 比が 5×10^2 よりも小さい場合は、障壁層 B の成長時に成長表面での窒素分圧不足によりピット等が発生しやすくなり、 1×10^4 以上になると成長表面の極性が窒素面となることにより障壁層 B の表面モフォロジーが悪化するようになる。

【0053】

次に、MQW の井戸層は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < y$)、障壁層は $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$ ($0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < y + z < 1$ 、 $x > y$) とすることが望ましい。井戸層の成長直後に昇温しながら障壁層の一部を成長させるので、障壁層の材料を窒化物半導体、すなわち $\text{In}_y\text{Al}_z\text{Ga}_{1-y-z}\text{N}$ ($0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < y + z < 1$ 、 $x > y$) とすることにより、井戸層の劣化が抑制されると同時に、障壁層の結晶性も高めることができるため、発光特性のすぐれた MQW からなる窒化物半導体を作製することができる。

【0054】

また、障壁層を GaN とすれば、障壁層の結晶性をさらに高めることができる。

【0055】

次に、基板温度については、井戸層は $500 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲が望ましい。井戸層では、成長時においても分解が発生するので、 900°C よりも高いと InGaN の分解が促進されて井戸層がほとんど成長しなくなり、 500°C よりも低いと井戸層の結晶性が悪くなる。一方、昇温後の基板温度は $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ が望ましい。基板温度がより高い方が障壁層の結晶性は向上するが 1200°C よりも高いと、ウェハーの表面荒れが発生するし、MOCVD 装置の基板加熱源への負荷も大きくなり、好ましくない。また、基板温度が 800°C よりも低いと、十分な結晶性をもつ障壁層が成長できない。

【0056】

次に、少なくとも障壁層 A の成長開始時の Ga 原料供給量は井戸層の Ga 原料供給量より少なくすることが望ましい。具体的には、井戸層成長時の TMG 供給量が $2 \mu\text{mol/分} \sim 10 \mu\text{mol/分}$ であるのに対し、障壁層 A の成長開始時の TMG 供給量は $0.4 \mu\text{mol/分}$

10

20

30

40

50

0.1 / 分 ~ 4 μmol / 分が好ましい。障壁層 A の成長開始時の TMG 供給量が 0.4 μmol / 分よりも小さいと、障壁層 A を成長させる際、井戸層の分解を抑制することが困難となるし、4 μmol / 分よりも大きいと、障壁層 A の結晶性が悪化する。これは、障壁層 A の TMG 供給量を増やすと井戸層の分解は抑制され易くなるが、障壁層を低温で比較的速い成長速度で成長させることになるので、障壁層の結晶性がより悪化するためである。

【0057】

また、障壁層 A を基板温度を昇温させながら成長させる際に、基板温度の上昇に伴い、障壁層 A の成長速度を徐々に速めることもできる。この場合、Ga 原料供給量は障壁層 A の成長開始初期は 0.4 μmol / 分 ~ 4 μmol / 分で、障壁層 A の成長終了直前では 20 μmol / 分 ~ 100 μmol / 分とすることができる。

10

【0058】

次に、井戸層を成長させる基板温度よりも高い基板温度で障壁層を成長した後、基板温度を井戸層を成長させる温度まで降温する際にも、少なくとも障壁層の一部を成長させることが、成長時間短縮の点で望ましい。前記降温時は井戸層成長後の昇温時に比較して井戸層への影響（結晶性の劣化）が少なくなるため、前記昇温時に比較して、成長速度を早くできるという利点がある。なお、高温の方が障壁層の結晶性がよいことは明らかなため、降温開始時の成長速度を早くし、温度の低下と共に徐々に成長速度を遅くすることも可能である。これにより、MQW の成長時間が短縮され、MQW 発光層からなる窒化物半導体の製造コストを低減することができる。

20

【0059】

次に、基板はサファイアや SiC を用い、その上にバッファ層を積層し、さらに窒化物半導体からなる下地層を成長させることにより、高い結晶性をもつ下地層を成長させることができ、その上に成長させる MQW の品質が向上するため、MQW からなる窒化物半導体の発光効率を高めることができる。

【0060】

さらに、基板を窒化物半導体基板とすることができる。これにより、基板と下地層の格子定数差および熱膨張係数差を従来よりも減らすことができ、窒化物半導体からなる下地層の結晶性をさらに高めることができる。これにより、前記下地層の上に成長させる MQW の品質がさらに向上するため、MQW からなる窒化物半導体の発光効率を高めることができる。

30

【0061】

また、MQW の下地層は一般的に GaN が用いられており、基板を GaN とすることにより、基板と下地層が同一材料となり、さらに結晶性にすぐれた下地層を成長できるため、その上に積層する MQW の品質をさらに高めることができ、MQW からなる窒化物半導体の発光効率を高めることができる。

【0062】

上記以外にもサファイア、SiC、GaAs 等の基板の上に厚膜の GaN を積層した GaN 積層基板を用いてもよいし、前記の GaN 積層基板や前記の窒化物半導体基板上に SiO₂ 等のマスクでパターニングしたものを基板として用いても同様に MQW からなる窒化物半導体の発光効率を高めることができる。

40

【0063】

【実施例】

以下、本発明の MQW 構造をもつ窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法の具体例について図面を参照しながら説明する。

【0064】

（実施例 1）

図 2 は、本発明の実施例 1 に係る MQW からなる窒化物半導体の層構造を表す断面図であり、図 3 は、本発明の実施例 1 に係る MQW からなる窒化物半導体の成長プロファイル（基板温度、成長速度、水素濃度、アンモニア流量）を示す図である。

50

【0065】

まず、表面を鏡面に仕上げられたサファイアの基板1をMOCVD装置の反応管内の基板ホルダーに載置した後、基板1の温度を1000 に保ち、窒素を5リットル/分、水素を5リットル/分、で流しながら基板1を10分間加熱することにより、基板1の表面に付着している有機物等の汚れや水分を取り除いた。

【0066】

次に、基板1の温度を550 にまで降下させ、キャリアガスとして窒素を16リットル/分、アンモニアを4リットル/分、TMGを40 μmol /分、で供給して、GaNからなるパuffers層2を25 nmの厚さで成長させた。

【0067】

次に、TMGの供給のみを止めて基板1の温度を1050 まで昇温させた後、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80 μmol /分、で供給して、アンドープのGaNからなる下地層22を2 μm の厚さで成長させた。

【0068】

下地層22を成長後、TMGの供給を止め、基板1の温度を750 にまで降下させ、この温度に維持して、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを4 μmol /分、TMIを5 μmol /分、で供給して、アンドープの $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ からなる量子井戸構造の井戸層5を2 nmの厚さで成長させた。

【0069】

井戸層5を成長後、TMIの供給を止め、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを2 μmol /分で供給して、基板1の温度を1050 に向けて昇温させながら、引き続きアンドープのGaN(障壁層A)を3 nmの厚さで成長させ、基板1の温度が1050 に達したら、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 μmol /分、で供給して、引き続きアンドープのGaN(障壁層B)を12 nmの厚さで成長させた。こうしてアンドープのGaNからなる厚さ15 nmの障壁層6を形成した。そして、キャリアガスとして窒素を19リットル/分、アンモニアを1リットル/分で流しながら、基板温度を再度750 にまで降下させ、井戸層5と障壁層6の製法と同様の手順を繰り返すことにより、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10を形成した。

【0070】

障壁層10を成長後は、基板1の温度を1050 に保ち、引き続き、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80 μmol /分、で供給して、アンドープのGaNからなるキャップ層23を100 nm成長させた。

【0071】

このようにして、3層の井戸層からなるMQWを形成し、試料1とした。

【0072】

(比較例1)

上記の実施例1の製造方法の中のMQWを形成する工程において、下地層22を成長後、TMGの供給を止め、基板1の温度を750 にまで降下させ、750 において、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを4 μmol /分、TMIを5 μmol /分、で供給して、アンドープの $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ からなる単一量子井戸構造の井戸層5を2 nmの厚さで成長させた。次に、基板温度は750 のまま保持し、キャリアガスとして窒素を14リットル/分で流しながら、アンモニアを6リットル/分、TMGを2 μmol /分で供給してアンドープのGaNを15 nmの厚さで成長させ、障壁層6とした。

【0073】

以降、井戸層5と障壁層6の製法と同様の手順を繰り返すことにより、井戸層7、障壁層

10

20

30

40

50

8、井戸層9、障壁層10を順次に形成した。

【0074】

次に、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを1リットル/分で流しながら、基板1の温度を1050℃まで昇温させ、昇温後はキャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80μmol/分、で供給してキャップ層23を100nm積層した。

【0075】

このようにして、実施例1と同一構造の3層の井戸層からなるMQWを形成し、試料2とした。

【0076】

まず、実施例1の試料1と、比較例1の試料2についてフォトルミネッセンス(PL)測定装置を用いて光学特性の比較を行なった。PL測定装置に用いた励起光はHe-Cdレーザ(波長325nm)で、励起強度は10mWとした。

【0077】

図4は、試料1および試料2のフォトルミネッセンススペクトルを示す図である。試料1のPLスペクトル31は試料2のPLスペクトル32に比較して約4倍の発光強度であった。これは、試料1の方がより高い温度で障壁層を成長したので、MQWの結晶性が向上したためと考えられる。また、昇温後(1050℃の一定温度)に障壁層の成長速度を20倍に高めることにより、試料1のMQWの成長時間が試料2よりも約30分間短縮できた。

【0078】

(実施例2)

本発明の第2の実施例である窒化物半導体を用いた発光素子の製造方法について図1を参照しながら説明する。

【0079】

先ず、表面を鏡面に仕上げられたサファイアの基板1をMOCVD装置の反応管内の基板ホルダーに載置した後、基板1の温度を1000℃に保ち、窒素を5リットル/分、水素を5リットル/分、で流しながら基板を10分間加熱することにより、基板1の表面に付着している有機物等の汚れや水分を取り除いた。

【0080】

次に、基板1の温度を550℃にまで降下させ、キャリアガスとして窒素を16リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを40μmol/分、で供給して、アンドープのGaNからなるバッファ層2を25nmの厚さで成長させた。

【0081】

次に、TMGの供給を止めて1050℃まで昇温させた後、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80μmol/分、10ppm希釈のSiH₄を10cc/分、で供給して、SiをドーブしたGaNからなる第1のn型クラッド層3を2μmの厚さで成長させた。

【0082】

第1のn型クラッド層3を成長後、基板1の温度を1050℃に保ち、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40μmol/分、TMAを3μmol/分、で供給して、アンドープのAl_{0.05}Ga_{0.95}Nからなる第2のn型クラッド層4を20nmの厚さで成長させた。

【0083】

第2のn型クラッド層4を成長後、TMGとSiH₄の供給を止め、基板温度を750℃にまで降下させ、750℃において、キャリアガスとして窒素を14リットル/分で流しながら、アンモニアを6リットル/分、TMGを4μmol/分、TMIを5μmol/分、で供給して、アンドープのIn_{0.15}Ga_{0.85}Nからなる量子井戸構造の井戸層5を2nmの厚さで成長させた。

10

20

30

40

50

【0084】

井戸層5を成長後、TMIの供給を止め、キャリアガスとして窒素を14リットル/分、アンモニアを6リットル/分、TMGを2 μ mol/分で供給して、基板1の温度を1050 に向けて昇温させながら、引き続きアンドープのGaN(障壁層A)を3nmの厚さで成長させ、基板1の温度が1050 に達したら、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 μ mol/分、で供給して、引き続きアンドープのGaN(障壁層B)を12nmの厚さで成長させた。こうしてアンドープのGaNからなる厚さ15nmの障壁層6を形成した。そして、キャリアガスとして窒素を19リットル/分、アンモニアを1リットル/分で流しながら、基板温度を再度750 にまで降下させ、井戸層5と障壁層6の製法と同様の手順を繰り返すことにより、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10を順に形成した。

10

【0085】

障壁層10を形成後は、基板1の温度を1050 に保ち、引き続き、キャリアガスとして窒素と水素を各々15リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを2リットル/分、TMGを40 μ mol/分、TMAを3 μ mol/分、Cp₂Mgを0.4 μ mol/分、で供給して、MgをドーピングさせたAl_{0.05}Ga_{0.95}Nからなるp型クラッド層11を0.2 μ mの厚さで成長させた。

【0086】

p型クラッド層11を成長後、TMGとTMAとCp₂Mgの供給を止め、窒素を18リットル/分、アンモニアを2リットル/分、で流しながら、基板の温度を室温程度にまで冷却させて、基板の上に窒化物半導体が積層されたウェハーを反応管から取り出した。

20

【0087】

尚、有機金属化合物であるTMGと、TMIと、TMAと、Cp₂Mgはすべて水素キャリアガスによって気化することで、反応管に供給した。

【0088】

このようにして形成した窒化ガリウム系化合物半導体からなる積層構造に対して、別途アニールを施すことなく、その表面上に、蒸着法により、ニッケル(Ni)と金(Au)をそれぞれ5nmの厚さで全面に積層した後、フォトリソグラフィ法とウェットエッチング法により、透光性電極12を形成した。

30

【0089】

この後、透光性電極12と露出したp型クラッド層11の上にCVD法によりSiO₂からなる絶縁膜(図示せず)を0.5 μ mの厚さで堆積させ、フォトリソグラフィ法と反応性イオンエッチング法により、透光性電極12を覆うと同時にp型クラッド層11の表面の一部を露出させる絶縁膜からなるマスクを形成した。

【0090】

次に、上記のマスクを用いて、塩素系ガスを用いた反応性イオンエッチング法により、露出させたp型クラッド層11の表面側から、p型クラッド層11とMQW層(5~10)と第2のn型クラッド層4を約0.4 μ mの深さで除去して、第1のn型クラッド層3の表面を露出させた。

40

【0091】

上記の工程の後、一旦、絶縁膜をウェットエッチング法により除去して、蒸着法およびフォトリソグラフィ法により、透光性電極12の表面上の一部と、露出させた第1のn型クラッド層3の表面の一部とに、0.1 μ m厚のチタン(Ti)と0.5 μ m厚のAuを積層して、それぞれp側電極13とn側電極14とした。その後、プラズマCVD法とフォトリソグラフィ法により、透光性電極12の表面を被覆する0.2 μ m厚のSiO₂からなる絶縁性膜(図示せず)を形成した。

【0092】

この後、サファイアの基板1の裏面を研磨して100 μ m程度にまで薄くし、スクライブによりチップ状に分離した。このチップを電極形成面側を上向きにしてステムに接着した

50

後、チップのp側電極13とn側電極14をそれぞれステム上の電極にワイヤで結線し、その後樹脂モールドして発光素子を作製し、試料3とした。この発光素子を20mAの順方向電流で駆動したところ、ピーク波長470nmの青色で発光した。このときの発光出力は4mWであり、順方向動作電圧は3.8Vであった。

【0093】

(実施例3)

本発明の第3の実施例である窒化物半導体を用いた発光素子の製造方法について図面を参照しながら説明する。

【0094】

図5は本発明の実施例3に係るMQW構造をもつ窒化物半導体からなる発光素子の層構造を表す断面図である。

10

【0095】

実施例2に示したMQW構造をもつ窒化物半導体からなる発光素子において、基板が窒化物半導体の場合について試作し、発光出力を調べた。例として、窒化物半導体基板がGaNである発光素子を作製した。基板は、HVPE法(ハイドライド気相成長)により、サファイア基板上に100μm厚のGaNを積層した後、基板表面の凹凸を除去するために、ダイヤモンドスラリーを用いて深さ10μmの研磨を行なった。研磨後は、GaN表面に発生した機械加工によるダメージ層を除去し、最後にサファイア基板を除去してGaN基板21とした。GaN基板21は研磨時の潤滑油、ワックス等の有機物や不純物を除去するため、有機洗浄および超純水洗浄を実施し、乾燥後に、MOCVD装置の反応管内の基板ホルダーに載置した。

20

【0096】

まず、GaN基板21の温度を室温から直接1050℃まで昇温させた後、キャリアガスとして窒素と水素を各々13リットル/分と3リットル/分で流しながら、アンモニアを4リットル/分、TMGを80μmol/分、10ppm希釈のSiH₄を10cc/分、で供給して、SiをドーピングしたGaNからなる第1のn型クラッド層3を2μmの厚さで成長させた。

【0097】

その後は、実施例2と同様の成長手順により、第2のn型クラッド層4、井戸層5、障壁層6、井戸層7、障壁層8、井戸層9、障壁層10、MgドーピングAlGaNクラッド層11を順次に積層し、電極プロセスとして透光性電極12、p側電極13、n側電極14を形成して発光素子を作製し、試料4とした。この発光素子を20mAの順方向電流で駆動したところ、ピーク波長470nmの青色で発光した。このときの発光出力は4mWであり、順方向動作電圧は3.4Vであった。この場合、発光出力は実施例2で示したサファイア基板を用いた発光素子(試料3)と同等レベルのものが得られている。これより、基板がGaNの場合、実施例2と同様に発光素子の発光効率が大幅に向上し、順方向動作電圧がさらに低減されることを確認した。

30

【0098】

なお、以上説明した実施の形態では主として発光ダイオードに適用した例を説明したが、本発明は発光ダイオードに限らず、窒化物半導体を用いた半導体レーザ等の各種の半導体素子に適用することも可能である。

40

【0099】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、多重量子井戸構造(MQW)からなる窒化物半導体において、井戸層成長直後に基板を昇温しながら障壁層を成長させることによって、井戸層の劣化を抑制すると同時に、障壁層の結晶性を向上させることができ、前記窒化物半導体からなる発光素子における発光効率を向上させることができるという優れた効果が得られる。

【0100】

また、障壁層を厚く形成したり、MQWの周期数を増やしたりする場合に、MQW発光層の形成時間を従来よりも短縮化することができ、窒化物半導体からなる発光素子の製造コ

50

ストを低減することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る M Q W からなる窒化物半導体発光素子の層構造を表す断面図

【図 2】本発明の実施例 1 に係る M Q W からなる窒化物半導体の層構造を表す断面図

【図 3】本発明の実施例 1 に係る M Q W からなる窒化物半導体の成長プロファイル（基板温度、成長速度、水素濃度、アンモニア流量）を示す図

【図 4】試料 1 および試料 2 のフォトルミネッセンススペクトルを示す図

【図 5】本発明の実施例 3 に係る M Q W 構造をもつ窒化物半導体からなる発光素子の層構造を表す断面図

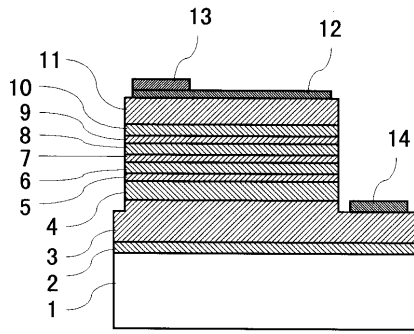
10

【符号の説明】

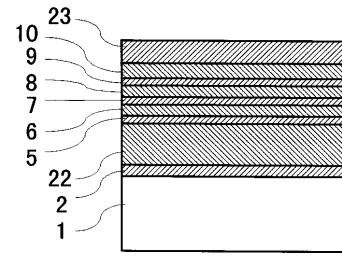
- 1 基板
- 2 バッファ層
- 3 第 1 の n 型クラッド層
- 4 第 2 の n 型クラッド層
- 5、7、9 井戸層
- 6、8、10 障壁層
- 11 p 型クラッド層
- 12 透光性電極
- 13 p 側電極
- 14 n 側電極
- 21 GaN 基板
- 22 下地層
- 23 キャップ層
- 31 試料 1 の P L 強度
- 32 試料 2 の P L 強度

20

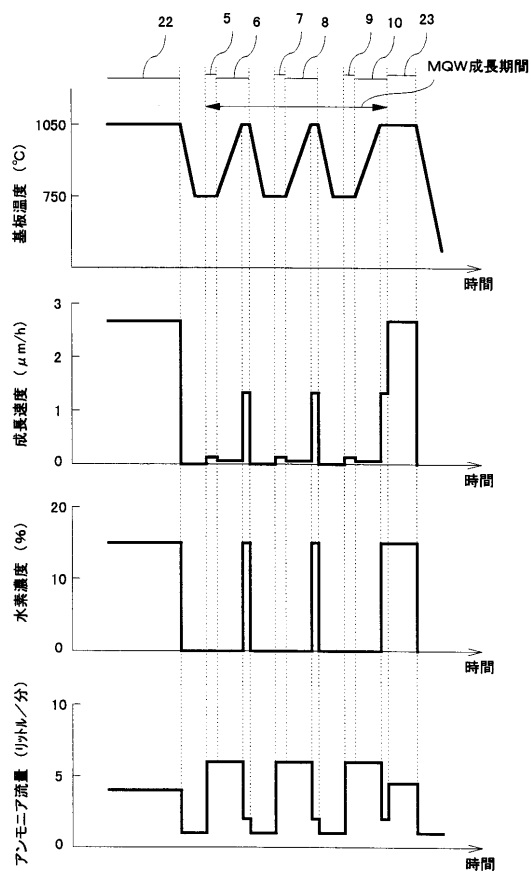
【図 1】



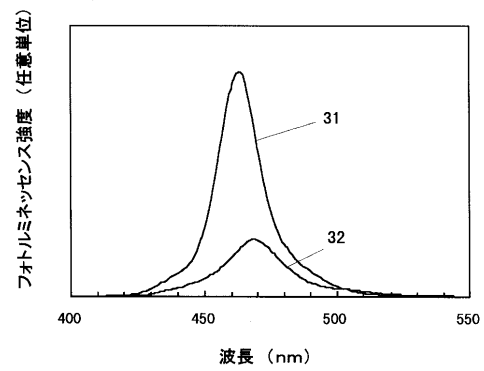
【図 2】



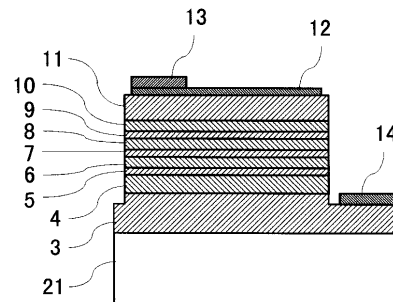
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 品川 修一

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 多田 春奈

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 4 9 3 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 7 7 7 8 3 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 9 0 0 2 7 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 1 2 9 2 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 3 2 3 4 9 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 3 5 5 1 4 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 6 5 2 7 1 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 8 4 1 6 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 6 8 1 5 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 33/00-33/64

H01S 5/00- 5/50

C23C 16/34

H01L 21/205