

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4284944号  
(P4284944)

(45) 発行日 平成21年6月24日(2009. 6. 24)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009. 4. 3)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 S 5/343 (2006.01)

H O 1 S 5/343 6 1 0

H O 1 L 21/205 (2006.01)

H O 1 L 21/205

H O 1 S 5/323 (2006.01)

H O 1 S 5/323 6 1 0

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-243158 (P2002-243158)  
 (22) 出願日 平成14年8月23日(2002. 8. 23)  
 (65) 公開番号 特開2004-87565 (P2004-87565A)  
 (43) 公開日 平成16年3月18日(2004. 3. 18)  
 審査請求日 平成17年6月29日(2005. 6. 29)

(73) 特許権者 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (74) 代理人 100120640  
 弁理士 森 幸一  
 (72) 発明者 中島 博  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内

審査官 高椋 健司

(56) 参考文献 特開平10-144612 (JP, A)  
 特開2001-144325 (JP, A)  
 )

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キャリアガスとして水素ガスを、窒素原料としてNH<sub>3</sub> ガスを用い、MOCVD法によ  
 り、900 を越える成長温度で、n型GaN基板上にn型GaNバッファ層、n型Al  
 GaNクラッド層及びn型GaNガイド層を順次成長させる工程と、

前記n型GaNバッファ層、前記n型AlGa<sub>0.3</sub>Nクラッド層及び前記n型GaNガイド  
 層を成長させた後、キャリアガスを窒素ガスに切り替え、成長温度を700～800 に  
 下げて、窒素原料としてNH<sub>3</sub> ガスを用い、MOCVD法により、井戸層がIII 族金属の  
 20原子%以上50原子%以下のインジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる  
 多重量子井戸構造の活性層を成長させる工程と、

前記活性層を成長させた後、再びキャリアガスを水素ガスに切り替えると同時に、NH  
<sub>3</sub> ガスの供給を停止し、窒素原料としてヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)又はヒドラジンの置換体  
 を供給しながら、前記活性層の成長温度以上900 以下の成長温度で、MOCVD法に  
 より、前記活性層上に、p型GaNガイド層、p型AlGa<sub>0.3</sub>Nクラッド層及びp型GaN  
 コンタクト層を順次成長させる工程と、

前記p型GaNコンタクト層を成長させた後、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)又はヒドラジン  
 の置換体を供給しながら400 まで降温する工程と

を有する窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造方法。

【請求項2】

キャリアガスとして水素ガスを、窒素原料としてNH<sub>3</sub> ガスを用い、MOCVD法によ

10

20

り、900 を越える成長温度で、n型Ga<sub>0.99</sub>N基板上にn型Ga<sub>0.99</sub>Nバッファ層、n型Al<sub>0.01</sub>GaNクラッド層及びn型Ga<sub>0.99</sub>Nガイド層を順次成長させる工程と、

前記n型Ga<sub>0.99</sub>Nバッファ層、前記n型Al<sub>0.01</sub>GaNクラッド層及び前記n型Ga<sub>0.99</sub>Nガイド層を成長させた後、キャリアガスとして水素ガスを、窒素原料としてヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)又はヒドラジンの置換体を用い、成長温度を700～800 に下げて、MOCVD法により、井戸層がIII族金属の20原子%以上50原子%以下のインジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる多重量子井戸構造の活性層を成長させる工程と、

前記活性層を成長させた後、キャリアガスとして水素ガスを、窒素原料としてヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)又はヒドラジンの置換体を用い、前記活性層の成長温度以上900 以下の成長温度で、MOCVD法により、前記活性層上に、p型Ga<sub>0.99</sub>Nガイド層、p型Al<sub>0.01</sub>GaNクラッド層及びp型Ga<sub>0.99</sub>Nコンタクト層を順次成長させる工程と、

前記p型Ga<sub>0.99</sub>Nコンタクト層を成長させた後、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)又はヒドラジンの置換体を供給しながら400 まで降温する工程と

を有する窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造方法。

#### 【請求項3】

前記p型Ga<sub>0.99</sub>Nガイド層、前記p型Al<sub>0.01</sub>GaNクラッド層及び前記p型Ga<sub>0.99</sub>Nコンタクト層を成長させる工程では、窒素原料としてヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)又はヒドラジンの置換体に加えて、同時にNH<sub>3</sub>を用いる請求項1又は2に記載の窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造方法。

#### 【請求項4】

前記n型Ga<sub>0.99</sub>Nバッファ層、前記n型Al<sub>0.01</sub>GaNクラッド層及び前記n型Ga<sub>0.99</sub>Nガイド層を1000 で成長させ、前記活性層を700 で成長させ、前記p型Ga<sub>0.99</sub>Nガイド層、前記p型Al<sub>0.01</sub>GaNクラッド層及び前記p型Ga<sub>0.99</sub>Nコンタクト層を800 で成長させる請求項1に記載の窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造方法。

#### 【請求項5】

前記n型Ga<sub>0.99</sub>Nバッファ層、前記n型Al<sub>0.01</sub>GaNクラッド層及び前記n型Ga<sub>0.99</sub>Nガイド層を1000 で成長させ、前記活性層を700 で成長させ、前記p型Ga<sub>0.99</sub>Nガイド層、前記p型Al<sub>0.01</sub>GaNクラッド層及び前記p型Ga<sub>0.99</sub>Nコンタクト層を700 で成長させる請求項2に記載の窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法に関し、更に詳細には、活性層の結晶劣化を招くことなく、発光層中のインジウム組成を高くできる、窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法に関するものである。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

窒化ガリウム(GaN)に代表される窒化物系III-V族化合物半導体は、緑色から青色の可視領域、更には紫外領域までの発光を得ることができる発光素子を構成する材料として、盛んに研究されている。

特に、窒化物系III-V族化合物半導体を用いた窒化物系半導体レーザ素子は、光ディスク装置の光源等として注目されている。

#### 【0003】

ここで、図4を参照し、窒化ガリウム系化合物半導体で構成された窒化物系半導体レーザ素子の基本的な構成を説明する。図4は窒化物系半導体レーザ素子の基本的構成を示す模式的断面図である。

窒化物系半導体レーザ素子10は、窒化ガリウム系化合物半導体で構成された半導体レーザ素子であって、図4に示すように、n-GaN基板12上に、順次、積層された、膜厚3μmのn-GaNバッファ層14、膜厚1.3μmのn-Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>Nクラッド層16、膜厚0.1μmのn-GaNガイド層18、MQW活性層20、膜厚0.1μ

10

20

30

40

50

mのp-GaNガイド層22、膜厚0.5μmのp-Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層24、及び膜厚0.1μmのp-GaNコンタクト層26の積層構造を有する。

【0004】

MQW活性層20は、n-In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N(50 )/n-In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N(25 )/n-In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N(50 )からなる障壁層、井戸層、及び障壁層として構成されている。

また、p-GaNコンタクト層26及びp-Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層24の上部層は、ストライプ状リッジ28に加工されている。

リッジ28の両側及びp-Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層24の残り層上には、p-GaNコンタクト層26上を開口したSiO<sub>2</sub>膜30が絶縁膜として設けてある。

開口したp-GaNコンタクト層24上にはp側電極32が、n-GaN基板12の裏面にはn側電極34が設けてある。

【0005】

ここで、図5を参照して、上述した窒化物系半導体レーザ素子を製造する際の従来の方法を説明する。図5は従来の方法を適用して窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる際の成長工程と成長温度の関係を示すグラフである。

図5に示すように、まず、第1成長工程では、キャリアガスとして水素ガスを、窒素原料としてNH<sub>3</sub>ガスをを用いて、成長温度約1000 でMOCVD法により、n-GaN基板12上に、膜厚3μmのn-GaNバッファ層14、膜厚1.3μmのn-Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>Nクラッド層16、及び膜厚0.1μmのn-GaNガイド層18を順に成長させる。

次に、第2成長工程に移行して、キャリアガスを窒素ガスに切り替え、図5に示すように、成長温度を約700 に下げて、n-In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N(50 )/n-In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N(25 )/n-In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N(50 )MQW活性層20を成長させる。

【0006】

次に、第3成長工程に移行して、再びキャリアガスを水素に切り替え、図5に示すように、成長温度を再び1000 に上げ、膜厚0.1μmのp-GaNガイド層22、膜厚0.5μmのp-Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層24、及び0.1μmのp-GaNコンタクト層26を順に成長させる。

上述のように、従来の方法では、窒素原料としてはNH<sub>3</sub>を用い、窒化ガリウム系化合物半導体層の成長中は常にNH<sub>3</sub>を供給し続けている。

【0007】

次いで、p-GaNコンタクト層26及びp-Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層24の上部層をエッチングしてリッジ28を形成する。続いて、SiO<sub>2</sub>膜30を基板全面に成膜し、p-GaNコンタクト層26上のSiO<sub>2</sub>膜30を開口して、p-GaNコンタクト層26上にp側電極32を形成し、n-GaN基板12の裏面を研磨して所定の基板厚さに調整した後、基板裏面にn側電極34を形成する。

これにより、上述した窒化物系半導体レーザ素子10を形成することができる。

【0008】

窒化物系半導体レーザ素子を作製する際、従来、上述のように、窒素原料としてアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いたMOCVD法により窒化ガリウム系化合物半導体を成膜することが多い。

ところで、窒素原料として用いられるNH<sub>3</sub>の分解効率は、1000 程度でも数%程度であり、800 以下では急激に低くなる。その結果、800 以下の成長温度で窒化物半導体層を成長させると、窒素が不足した状態になり、窒化物半導体層の結晶性が悪化してしまう。従って、NH<sub>3</sub>を窒素原料として、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させるには、成長温度として800 、望ましくは1000 を越える温度にすることが必要である。

【0009】

MOCVD法を適用して窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる際の成長温度は、原料の分解温度による制約に加えて、窒化ガリウム系化合物半導体の組成によっても異なる。一般的に、Ga<sub>0.98</sub>NやAlGa<sub>0.98</sub>N混晶などのIn（インジウム）を含まない窒化物半導体層を成長させる場合には、十分に窒素を供給して良好な窒化物半導体層を成膜するために、1000 程度の成長温度が必要である。

一方、GaInN混晶などのInを含む窒化物半導体層を成長させる場合には、Inの蒸気圧が高いためInが脱離し易く、これを抑制するために、Ga<sub>0.98</sub>Nなどの成長温度よりも低くすることが必要である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

10

ところで、発光層としてGaInN層を使って、産業的に需要の多い青色や緑色のレーザー光を発光する、窒化物系半導体レーザー素子を実現するためには、GaInN層のIII族元素のインジウム組成を20原子%～50原子%にする必要がある。

そのためには、GaInN層のMOCVD成長の際、蒸気圧が高く、脱離し易いInの脱離を抑制するために、成長温度を700 ～800 程度にしなければならない。

【0011】

半導体レーザー素子等の発光素子では、一般的に、発光層をそれよりも屈折率の小さいクラッド層でサンドイッチした、ダブルヘテロ構造といわれる積層構造を形成している。

従って、GaInN層を発光層とし、AlGa<sub>0.98</sub>N層又はGa<sub>0.98</sub>N層をクラッド層とする窒化物系半導体レーザー素子では、下部クラッド層として設けられたAlGa<sub>0.98</sub>N層又はGa<sub>0.98</sub>N層上に、発光層としてGaInN層を700 から800 の成長温度で成長させた後に、上部クラッド層としてAlGa<sub>0.98</sub>N層又はGa<sub>0.98</sub>N層をGaInN層上に成膜することが必要である。

20

【0012】

しかし、NH<sub>3</sub>を窒素原料として上部クラッド層のAlGa<sub>0.98</sub>N層又はGa<sub>0.98</sub>N層を成長させるには、上述のように、1000 の成長温度が必要であるものの、AlGa<sub>0.98</sub>N層又はGa<sub>0.98</sub>N層を1000 で成長させると、GaInN結晶中のInN結合が弱いため、発光層であるGaInN層は、AlGa<sub>0.98</sub>N層又はGa<sub>0.98</sub>N層の成長中に熱により劣化して結晶構造が崩れてしまい、その結果、発光効率が低下するという問題があった。

特に、青から緑といった可視光を得るには、発光層のインジウム組成を20～50%にする必要があるが、このような高In組成では、前述した熱によるGaInN層の劣化の度合いがより一層顕著になる。

30

そこで、GaInN層の劣化を防ぐために、GaInN層上に設けるAlGa<sub>0.98</sub>N層またはGa<sub>0.98</sub>N層を1000 以下で成長させると、発光層の結晶性の劣化は防げるものの、NH<sub>3</sub>の分解効率が低下して、AlGa<sub>0.98</sub>NまたはGa<sub>0.98</sub>Nの結晶性が悪化してしまう。

【0013】

以上のように、従来の方法では、インジウム組成が高く、しかも結晶性の良好な発光層を備えた窒化ガリウム系化合物からなる、青色から緑色系の半導体レーザー素子を製造することは難しかった。今まで、半導体レーザー素子を例にして問題を説明したが、これは発光ダイオードを含む半導体発光素子全般に該当する問題である。

40

よって、本発明の目的は、インジウム組成が高く、結晶性の良好な発光層を有するダブルヘテロ構造を備えた、青色から緑色発光用の窒化ガリウム系半導体発光素子を製造する方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、MQW活性層の熱による劣化を検討するために、以下の実験を行った。

まず、サファイア基板上に温度500 で膜厚30nmのGa<sub>0.98</sub>N層をMOCVD法により成長させ、次いで温度1000 で膜厚2μmのGa<sub>0.98</sub>N層、温度700 でn-In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N(50 )/n-In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N(25 )/n-In<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N(50 )からなるInを20%含むMQW活性層、及び膜厚0.1μmのGa<sub>0.98</sub>N層を温度

50

1000 で順次MOCVD法により成長させ、GaN系の積層構造を作製した。  
次いで、MOCVD炉より積層構造を取り出し、積層構造を3分割して、試料1、2、3とした。試料1、2について、以下のようにして、再度、MOCVD炉内でアニール処理を施し、試料3にはアニール処理を施さなかった。

【0015】

NH<sub>3</sub>ガスを供給しながらN<sub>2</sub>雰囲気中にて試料1は900 で、試料2は1000 のアニール温度で30分間それぞれアニール処理した。30分間というアニール時間は、前述した窒化物系半導体レーザ素子10の作製に当たり、MQW活性層上に、p-GaNガイド層、p-Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層、及びp-GaNコンタクト層を成長するための所要時間と同じで時間である。

そして、2種類のアニール処理した試料1、2と、アニール処理していない試料3のフォトルミネッセンススペクトルを測定した。

それら3種類のフォトルミネッセンススペクトルは、図6の通りである。

【0016】

図6に示すように、アニール処理を施さなかった試料3では、活性層から波長450nmのPL波長の発光があったことが確認された。

しかし、1000 でアニール処理した試料2からは、波長450nmのPL波長の顕著な発光が観察できなかった。一方、900 でアニール処理した試料1からはアニール処理を施さなかった試料3とほぼ同等な光強度で波長450nmのPL波長の発光が観察できた。

【0017】

以上の実験結果は、1000 でアニール処理した試料2では、アニール処理した際の熱により活性層が劣化して発光機能が著しく低下してしまったことを示している。

一方、900 でアニール処理したときには、活性層の劣化程度は限定的で、発光機能が維持されていることを示している。

【0018】

そこで、本発明者は、少なくとも発光層上の窒化ガリウム系化合物半導体層を有機金属気相成長法により成長させる際には、比較的低い温度でも分解効率の高いヒドラジンなどの窒素含有有機化合物を窒素原料として用い、900 以下で窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させることにより、発光層の熱による結晶性の劣化を防ぐことを着想した。

そして、本発明者は、実験によりこの着想が有効であることを確認し、本発明を発明するに到った。

【0019】

上記目的を達成するために、本発明に係る窒化物系半導体レーザ素子の製造方法（以下、第1の発明方法と言う）は、基板上に、順次、MOCVD法により、インジウムを実質的に含まない第1の窒化ガリウム系化合物半導体層、インジウムを含有する第2の窒化ガリウム系化合物半導体層、及びインジウムを実質的に含まない第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を含む積層構造を形成する工程を有する窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法において、

窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用い、900 を越える成長温度でMOCVD法により第1の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる工程と、

次に、窒素原料としてNH<sub>3</sub>を用い、900 以下の第1の成長温度でMOCVD法により第2の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる工程と、

次に、窒素原料としてNH<sub>3</sub>以外の有機窒素化合物を用い、第1の成長温度以上900 以下の成長温度でMOCVD法により第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる工程と

を有することを特徴としている。

【0020】

第1の発明方法では、第1の窒化ガリウム系化合物半導体層をMOCVD法により成長させる際、NH<sub>3</sub>ガスを窒素原料として用い、900 を越える成長温度で成長させること

10

20

30

40

50

により、結晶性の良好な第1の窒化ガリウム系化合物半導体層を速やかな成長速度で成長させることができる。

また、第2の窒化ガリウム系化合物半導体層をMOCVD法により成長させる際には、 $\text{NH}_3$ ガスを窒素原料として用い、かつ900以下の第1の成長温度、例えば700で成長させることにより、インジウム組成が高く、結晶性の良好な第2の窒化ガリウム系化合物半導体層を速やかな成長速度で成長させることができる。

また、第3の窒化ガリウム系化合物半導体層をMOCVD法により成長させる際には、窒素原料として分解温度の比較的低いヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )又はヒドラジンの置換体などの有機窒素化合物を用い、900以下の成長温度で第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させることにより、インジウムを含む第2の窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶劣化を防止している。

10

つまり、本発明方法では、第1及び第2の窒化ガリウム系化合物半導体層の成長工程の条件は、従来の方法とほぼ同じであるが、第3の窒化ガリウム系化合物半導体層の成長温度を低くすることにより、第2の窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶劣化を防止している。

#### 【0021】

本発明に係る窒化物系半導体レーザ素子の別の製造方法(以下、第2の発明方法と言う)は、基板上に、順次、MOCVD法により、インジウムを実質的に含まない第1の窒化ガリウム系化合物半導体層、インジウムを含有する第2の窒化ガリウム系化合物半導体層、及びインジウムを実質的に含まない第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を含む積層構造を形成する工程を有する窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法において、窒素原料として $\text{NH}_3$ を用い、900を越える成長温度でMOCVD法により第1の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる工程と、

20

続いて、窒素原料として $\text{NH}_3$ 以外の有機窒素化合物を用い、900以下の成長温度でMOCVD法により第2の窒化ガリウム系化合物半導体層、次いで第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる工程とを有することを特徴としている。

#### 【0022】

第2の発明方法では、第1の窒化ガリウム系化合物半導体層をMOCVD法により成長させる際、 $\text{NH}_3$ ガスを窒素原料として用い、かつ900を越える成長温度で成長させることにより、結晶性の良好な第1の窒化ガリウム系化合物半導体層を速やかな成長速度で成長させることができる。

30

また、第2及び第3の窒化ガリウム系化合物半導体層をMOCVD法により成長させる際には、窒素原料として分解温度の比較的低いヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )又はヒドラジンの置換体などの有機窒素化合物を用い、900以下の成長温度で第2の窒化ガリウム系化合物半導体層、次いで第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させることにより、インジウムを含む第2の窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶劣化を防止している。

第2の窒化ガリウム系化合物半導体層、次いで第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる工程では、第2の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる際の成長温度と、第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる際の成長温度とが同じであっても、相互に異なっても良い。

40

#### 【0023】

第1及び第2の発明方法は、第2の窒化ガリウム系化合物半導体層が、多重量子井戸構造の活性層であって、井戸層がIII族金属の20原子%以上50原子%以下のインジウムを含む層であるとき、最適に適用できる。つまり、450nmから520nmの青色光から緑色光を発光させる窒化ガリウム系半導体発光素子の製造に最適である。

#### 【0024】

本発明方法で、窒化ガリウム系化合物半導体とは、Ga及びNを含む窒化物系化合物半導体であって、例えばGaN、GaInN、AlGaN等を言う。

#### 【0025】

50

本発明方法で、有機窒素化合物とは無機窒素化合物に対比する用語であって、 $\text{NH}_3$  以外の有機窒素化合物とは、例えばヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )、ヒドラジンの置換体、アミン系の窒素化合物等である。

また、窒素原料として  $\text{NH}_3$  以外の有機窒素化合物を用い、窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる工程では、窒素原料として  $\text{NH}_3$  以外の有機窒素化合物に加えて、同時に  $\text{NH}_3$  を用いて良い。

#### 【0026】

ヒドラジンの置換体とは、ヒドラジンを構成する水素原子の少なくとも一部がメチル基によって置換された化合物であって、例えばモノメチルヒドラジン ( $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{NH}_2$ )、1, 1 - ジメチルヒドラジン ( $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{NH} - \text{CH}_3$ ) 等を言う。

ヒドラジン及びその置換体は、分解効率が同じ温度で  $\text{NH}_3$  より高い。例えばV族元素として窒素のみを含有するIII - V族化合物半導体を成長させる際、窒素原料として  $\text{NH}_3$  を用いた場合には、 $\text{NH}_3$  とIII族元素の原料である有機金属とのモル比(供給比)は、 $\text{NH}_3$  / 有機金属 = 10000程度である。

一方、窒素原料としてヒドラジン及びその置換体を用いた場合には、 $\text{NH}_3$  を用いた場合と同じ成長温度で、ヒドラジン及びその置換体 / 有機金属 = 50程度にまで窒素原料の供給量を減少させることができる。

この窒素原料の供給量の減少傾向は、成長温度が低くなるに従って顕著になる。つまり、成長温度が低くても、成長に寄与する窒素原料種を基板上で増加させることができるので、窒素不足が改善され、結晶性の良好な窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させることができる。

本発明方法によれば、発光層を劣化させることなくダブルヘテロ構造を成長させることができる。

#### 【0027】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、添付図面を参照し、実施形態例を挙げて本発明の実施の形態を具体的かつ詳細に説明する。

##### 実施形態例 1

本実施形態例は、第1の発明方法に係る窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法を、前述した窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造に適用した実施形態の一例である。図1は実施形態例1及び2の方法を適用する際のMOCVD装置の構成を示す模式図であり、図2は本実施形態例の方法を適用して窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる際の成長工程と成長温度との関係を示すグラフである。

#### 【0028】

先ず、図1を参照して、本実施形態例の方法を適用して窒化ガリウム系化合物半導体層を成膜するMOCVD装置の構成を説明する。

MOCVD装置40は、図1に示すように、内部に基板Wを保持するサセプタ42と、サセプタ42の下側に設けられ、サセプタ42を介して基板Wを加熱する加熱ヒータ44とを収容した反応管46と、反応管46に原料ガスを供給する原料ガス供給系48と、反応管46から排ガスを排気して処理する排ガス処理装置50とを備えている。

#### 【0029】

ガス供給系48は、 $\text{NH}_3$  ガスボンベ52を有し、第1ガス供給管54により反応管46に $\text{NH}_3$  ガスを供給する系統と、マスフローコントローラ(MFC)56及びジメチルヒドラジンを収容したバブラー58を有し、キャリアガスとして $\text{H}_2$  又は $\text{N}_2$  を用い、第1ガス供給管54を経由して反応管46に窒素原料としてジメチルヒドラジンを供給する系統と、マスフローコントローラ(MFC)60及びIII族有機金属を収容したバブラー62を有し、キャリアガスとして $\text{H}_2$  又は $\text{N}_2$  を用い、第2ガス供給管64により反応管46にIII族有機金属を供給する系統とを有する。

また、配管の必要な箇所にはバイパスラインと開閉弁が設けてある。

#### 【0030】

以上の構成により、 $\text{NH}_3$  又はジメチルヒドラジンが、V 族元素である窒素の原料として、水素または窒素などのキャリアガスとともに第 1 ガス供給管 54 によって反応管 46 に供給される。

TMG (トリメチルガリウム)、TMA (トリメチルアルミニウム)、TMI (トリメチルインジウム) が、それぞれ、III 族元素であるガリウム、アルミニウム、インジウムの原料として、水素または窒素などのキャリアガスとともに第 2 ガス供給管 64 によって反応管 46 に供給される。

n 型不純物を注入する際には、例えば  $\text{SiH}_4$  ガスを使用して珪素イオンを注入する。また、p 型不純物を注入する際には、例えばピス = シクロペンタマグネシウム ( $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ ) を原料としてマグネシウムイオンを注入する。

尚、全てのガスの供給量はマスフローコントローラにより制御される。

#### 【0031】

次に、上述の MOCVD 装置 40 を使って、窒化物系半導体レーザ素子 10 を構成する窒化ガリウム系化合物半導体層を MOCVD 法により結晶成長させる方法を説明する。

先ず、図 2 に示すように、第 1 成長工程で、キャリアガスとして水素ガスを、窒素原料として  $\text{NH}_3$  ガスを用い、MOCVD 法により、成長温度約 1000 で、n - GaN 基板 12 上に、膜厚 3  $\mu\text{m}$  の n - GaN バッファ層 14、膜厚 1.3  $\mu\text{m}$  の n -  $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$  クラッド層 16、及び膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  の n - GaN ガイド層 18 を、順次、成長させる。

#### 【0032】

次に、第 2 成長工程で、キャリアガスを窒素ガスに切り替え、図 2 に示すように、成長温度を 700 に下げて、n -  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  (50) / n -  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  (25) / n -  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  (50) MQW 活性層 20 を成長させる。

次いで、第 3 成長工程で、再びキャリアガスを水素ガスに切り替えると同時に、 $\text{NH}_3$  ガスの供給を停止し、窒素原料としてジメチルヒドラジンを供給しながら、図 2 に示すように、成長温度を 800 に上げ、膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  の p - GaN ガイド層 22、膜厚 0.5  $\mu\text{m}$  の p -  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 24、及び膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  の p - GaN コンタクト層 26 を MOCVD 法により順次成長させる。

#### 【0033】

p - GaN コンタクト層 26 を成長させた後、成膜表面から窒素が脱離しないようにジメチルヒドラジンを供給しながら 400 まで降温する。

以下、フォトリソグラフィ処理工程、エッチング工程などを経てストライプ状リッジ 28 を形成し、従来と同様にして窒化物系半導体レーザ素子 10 を製造する。

#### 【0034】

本実施形態例では、MQW 活性層 18 上に p - 窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる際、 $\text{NH}_3$  ガスを供給し、窒素原料として、ジメチルヒドラジンを供給しているが、 $\text{NH}_3$  ガスの供給を停止することなく、窒素原料として  $\text{NH}_3$  ガスとジメチルヒドラジンとの混合ガスを供給しても良い。

また、p - GaN ガイド層 22、p -  $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$  クラッド層 24、及び p - GaN コンタクト層 26 の成長温度は 800 である必要はなく、成長温度を 700 ~ 900 の範囲の温度にすることもできる。

#### 【0035】

本実施形態例では、基板として GaN 基板を使用しているが、サファイア基板や SiC 基板を使用し、低温緩衝層を介して基板上に窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させるようにしても良い。

#### 【0036】

#### 実施形態例 2

本実施形態例は、第 2 の発明方法に係る窒化ガリウム系半導体発光素子の製造方法を、前述した窒化ガリウム系半導体レーザ素子の製造に適用した実施形態の一例である。図 3 は本実施形態例の方法を適用した際の窒化ガリウム系化合物半導体層の成長工程と成長温度

10

20

30

40

50

との関係を示すグラフである。

先ず、第1成長工程で、実施形態例1と同様にして、キャリアガスとして水素ガスを、窒素原料として $\text{NH}_3$ ガスを用い、MOCVD法により、図3に示すように、成長温度約1000で、 $n\text{-GaIn}$ 基板12上に、膜厚3 $\mu\text{m}$ の $n\text{-GaIn}$ バッファ層14、膜厚1.3 $\mu\text{m}$ の $n\text{-Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ クラッド層16、及び膜厚0.1 $\mu\text{m}$ の $n\text{-GaIn}$ ガイド層18を、順次、成長させる。

#### 【0037】

次に、第2成長工程で、キャリアガスとして水素ガスを、窒素原料として $\text{NH}_3$ ガスからジメチルヒドラジンに切り替え、図3に示すように、成長温度を700に下げて、 $n\text{-In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ (50)/ $n\text{-In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ (25)/ $n\text{-In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ (50)MQW活性層20を成長させる。

続いて、第3成長工程で、図3に示すように、成長温度を700に維持したまま、膜厚0.1 $\mu\text{m}$ の $p\text{-GaIn}$ ガイド層22、膜厚0.5 $\mu\text{m}$ の $p\text{-Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層24、及び膜厚0.1 $\mu\text{m}$ の $p\text{-GaIn}$ コンタクト層26を順次成長させる。

#### 【0038】

$p\text{-GaIn}$ コンタクト層26を成長させた後、成膜表面から窒素が脱離しないようにジメチルヒドラジンを供給しながら400まで降温する。

以下、フォトリソグラフィ処理工程、エッチング工程などを経てストライプ状リッジ28を形成し、従来と同様にして窒化物系半導体レーザ素子10を製造する。

本実施形態例の方法では、第1及び第2成長工程との間で成長温度を変更する必要がないので、生産性を向上させることができる。

#### 【0039】

#### 【発明の効果】

第1及び第2の発明方法によれば、インジウムを含む第2の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させた後、インジウムを実質的に含まない第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を第2の窒化ガリウム系化合物半導体層上に成膜する際、窒素原料としてヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )又はヒドラジンの置換体を用い、900以下の成長温度で第3の窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させることにより、第2の窒化ガリウム系化合物半導体層の熱劣化を防止することができる。

本発明方法を用いてインジウム組成の大きな窒化ガリウム系半導体発光素子を製造することにより、発光特性が安定し、しかも発光効率が向上した、青色光から緑色光を発光する発光素子を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1及び2の方法を適用する際に使用するMOCVD装置の構成を示す模式図である。

【図2】実施形態例1の方法を適用した際の窒化ガリウム系化合物半導体層の成長工程と成長温度との関係を示すグラフである。

【図3】実施形態例の方法を適用した際の窒化ガリウム系化合物半導体層の成長工程と成長温度との関係を示すグラフである。

【図4】窒化物系半導体レーザ素子の基本的構成を示す模式的断面図である。

【図5】従来の方法を適用した際の窒化ガリウム系化合物半導体層の成長工程と成長温度との関係を示すグラフである。

【図6】3種類の積層構造試料のフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

#### 【符号の説明】

10.....窒化物系半導体レーザ素子、12..... $n\text{-GaIn}$ 基板、14..... $n\text{-GaIn}$ バッファ層、16..... $n\text{-Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ クラッド層、18..... $n\text{-GaIn}$ ガイド層、20.....MQW活性層、22..... $p\text{-GaIn}$ ガイド層、24..... $p\text{-Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ クラッド層、26..... $p\text{-GaIn}$ コンタクト層、28.....リッジ、30..... $\text{SiO}_2$ 膜、32..... $p$ 側電極、34..... $n$ 側電極、40.....MOCVD装置、42.....サセプタ、44.....加熱ヒータ、46.....反応管、48.....原料ガス供給系、50.....排ガス処理装置、

10

20

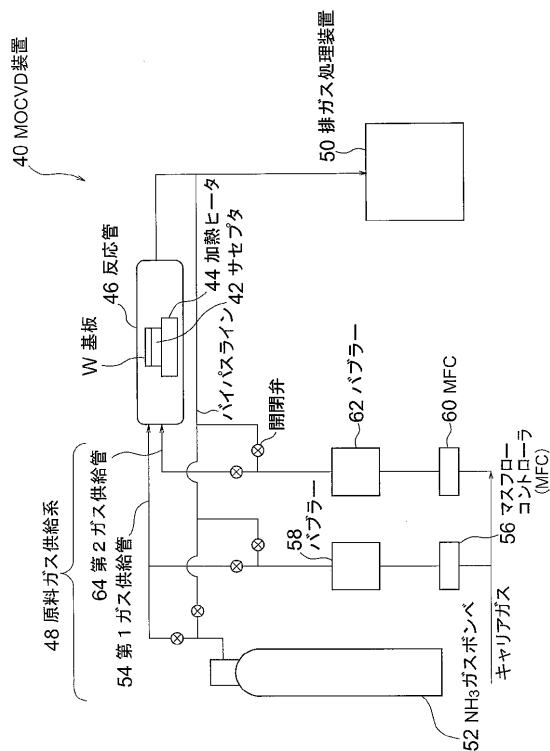
30

40

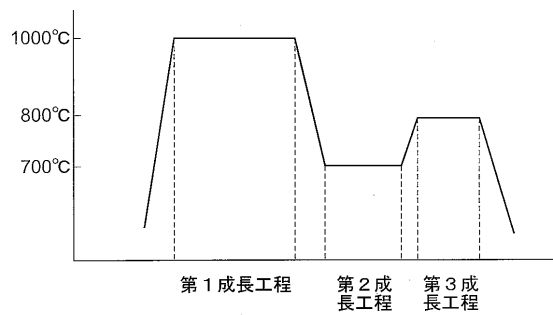
50

5 2 .....  $\text{NH}_3$  ガスポンベ、5 4 ..... 第 1 ガス供給管、5 6 ..... マスフローコントローラ (MFC)、5 8 ..... バブラー、6 0 ..... マスフローコントローラ (MFC)、6 2 ..... バブラー、6 4 ..... 第 2 ガス供給管。

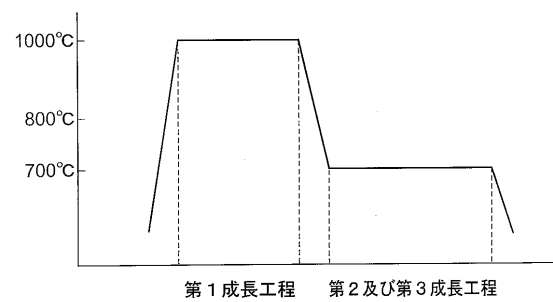
【図 1】



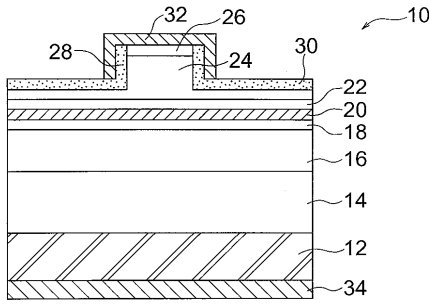
【図 2】



【図 3】

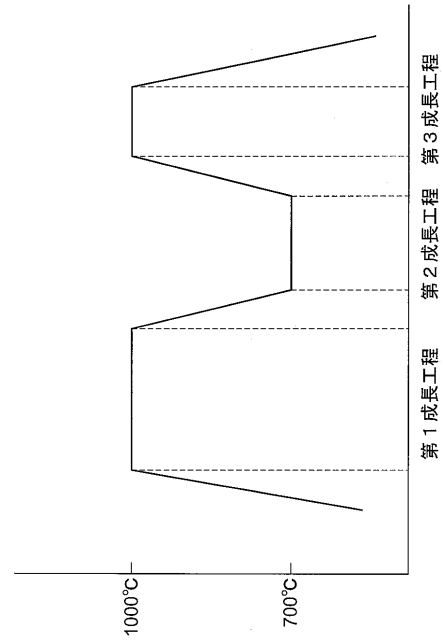


【図 4】

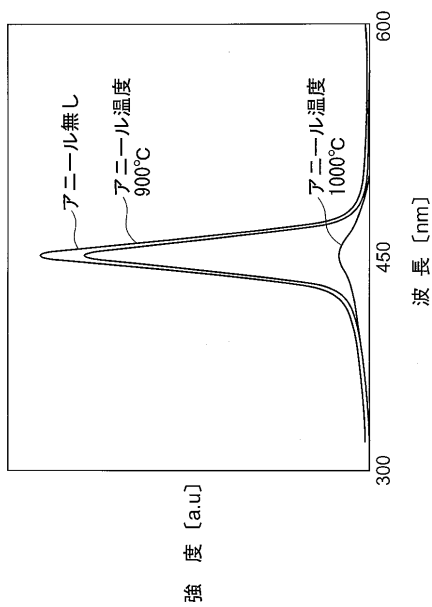


- 10:窒化物系半導体レーザ素子  
 12:n-GaN基板  
 14:n-GaNバッファ層  
 16:n-Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>Nクラッド層  
 18:n-GaNガイド層  
 20:MQW活性層  
 22:p-GaNガイド層  
 24:p-Al<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.93</sub>Nクラッド層  
 26:p-GaNコンタクト層  
 28:リッジ  
 30:SiO<sub>2</sub>膜  
 32:p側電極  
 34:n側電極

【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01S 5/00-5/50

H01L 33/00