(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3888036号

(P3888036)

(45)発行日　平成19年2月28日(2007.2.28)　(24)登録日　平成18年12月8日(2006.12.8)

(51)Int.Cl.		F I		
H01S 5/323	(2006.01)	H01S	5/323	
H01L 33/00	(2006.01)	H01L	33/00	C
H01L 21/20	(2006.01)	H01L	21/20	
H01L 21/203	(2006.01)	H01L	21/203	M
H01L 21/205	(2006.01)	H01L	21/205	

請求項の数 6　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2000-184901(P2000-184901)
(22)出願日　平成12年6月20日(2000.6.20)
(62)分割の表示　特願平7-305279の分割
原出願日　平成7年11月24日(1995.11.24)
(65)公開番号　特開2001-28473(P2001-28473A)
(43)公開日　平成13年1月30日(2001.1.30)
審査請求日　平成14年11月25日(2002.11.25)

(73)特許権者　000226057
日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡４９１番地１００
(74)代理人　100118681
弁理士　田村　啓
(74)代理人　100091465
弁理士　石井　久夫
(72)発明者　長濱　慎一
徳島県阿南市上中町岡４９１番地１００
日亜化学工業株式会社内
(72)発明者　岩佐　成人
徳島県阿南市上中町岡４９１番地１００
日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ｎ型窒化物半導体の成長方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

窒化物半導体（$In_XAl_YGa_{1-X-Y}N$、０≦Ｘ、０≦Ｙ、Ｘ＋Ｙ≦１）よりなり、ダブルヘテロ構造を有する窒化物半導体発光素子であって、

ＡｌＧａＮ又はＧａＮよりなる第１のｎ型層の上に、

Ｉｎを含むｎ型の窒化物半導体から成り、膜厚が１００Å以上、０．５μｍ以下である第２のｎ型層と、

ＡｌＧａＮから成る第３のｎ型層と、

ＩｎＧａＮを含む窒化物半導体からなる井戸層を有する活性層と、

ＧａＮまたはＩｎＧａＮから成るｐ型層と、

ＡｌＧａＮから成るｐ型層とが積層されたことを特徴とする窒化物半導体発光素子。

【請求項２】

前記第３のｎ型層の膜厚が、０．５μｍ以上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発光素子。

【請求項３】

前記ＡｌＧａＮから成るｐ型層の膜厚が、０．１μｍ～１μｍであることを特徴とする請求項１又は２に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項４】

前記活性層と前記ＧａＮまたはＩｎＧａＮから成るｐ型層の間に、前記活性層に接して、Ａｌを含むｐ型窒化物半導体層から成るｐ型層を形成したことを特徴とする請求項１乃

至３のいずれか１項に記載の窒化物半導体発光素子。
【請求項５】
前記活性層に接して形成されたＡｌを含むｐ型窒化物半導体層から成るｐ型層の膜厚が、０．１μｍ以下であることを特徴とする請求項４に記載の窒化物半導体発光素子。
【請求項６】
前記ＡｌＧａＮから成るｐ型層の上に、ＧａＮから成るｐ型コンタクト層が形成されたことを特徴とする請求項１乃至５のいずれか１項に記載の窒化物半導体発光素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はｎ型窒化物半導体（$In_XAl_YGa_{1-X-Y}N$、０≦Ｘ、０≦Ｙ、Ｘ＋Ｙ≦１）の成長方法に係り、特にＡｌを含むｎ型の窒化物半導体層の成長方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
$In_XAl_YGa_{1-X-Y}N$（０≦Ｘ、０≦Ｙ、Ｘ＋Ｙ≦１）で示される窒化物半導体はＭＯＶＰＥ（有機金属気相成長法）、ＭＢＥ（分子線ビーム気相成長法）、ＨＤＶＰＥ（ハライド気相成長法）等の気相成長法を用いて基板上にエピタキシャル成長されている。またこの半導体材料は直接遷移型の広ワイドギャップ半導体であるため、紫外から赤色までの発光素子の材料として知られており、最近この材料で高輝度な青色ＬＥＤ、緑色ＬＥＤが実現され、次の目標としてレーザダイオード（ＬＤ）の実現が望まれている。
【０００３】
ＬＤでは活性層が屈折率差の大きいｎ型とｐ型のクラッド層で挟まれたダブルヘテロ構造が採用される。窒化物半導体でＬＤを作製する際、例えばＩｎＧａＮを活性層とするダブルヘテロ構造を実現する場合には、ｎ型、ｐ型のクラッド層をＧａＮ、ＡｌＧａＮ等として、ＩｎＧａＮ活性層と屈折率差の大きい材料を成長させる必要がある。特にｎ型のクラッド層はそのクラッド層の上に活性層、及びｐ型クラッド層を成長させなければならないため、膜質に優れた結晶を成長させる必要がある。ｎ型クラッド層にクラック、凹凸等の欠陥が発生すると、その上に成長する活性層、ｐ型クラッド層が結晶性良く成長できず、素子作製ができない状態となる。
【０００４】
またＬＤの場合、ＬＥＤと異なりクラッド層で活性層の光を閉じ込めるため、クラッド層に例えば０．１μｍ以上の厚膜を必要とする。しかしながらＡｌを含む窒化物半導体は結晶成長方法が非常に難しく、厚膜を形成すると結晶中にクラックが入りやすいという性質がある。例えばＧａＮ層、ＡｌＧａＮ層の上に直接ＡｌＧａＮ層を厚膜で成長させるのは非常に困難である。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
窒化物半導体よりなるＬＤを実現する場合、まずクラッド層の上に成長させる窒化物半導体層を結晶性良く成長させるために、Ａｌを含む窒化物半導体層よりなるクラッド層を膜質良く成長させる必要がある。さらにそのクラッド層を光閉じ込め、光ガイド層として作用させるには例えば０．１μｍ以上の厚膜で成長させる必要がある。
【０００６】
従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、窒化物半導体よりなるＬＤを作製するにあたり、Ａｌを含む窒化物半導体層よりなるｎ型クラッド層を膜質良く、厚膜で成長できる方法を提供することにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明に係る窒化物半導体発光素子は、窒化物半導体（$In_XAl_YGa_{1-X-Y}N$、０≦Ｘ、０≦Ｙ、Ｘ＋Ｙ≦１）よりなり、ダブルヘテロ構造を有する窒化物半導体発光素子であって、

ＡｌＧａＮ又はＧａＮよりなる第１のｎ型層の上に、
Ｉｎを含むｎ型の窒化物半導体からなり、膜厚が１００Å以上、０．５μｍ以下である第２のｎ型層と、ＡｌＧａＮから成る第３のｎ型層と、ＩｎＧａＮを含む窒化物半導体からなる井戸層を有する活性層と、ＧａＮまたはＩｎＧａＮから成るｐ型層と、ＡｌＧａＮから成るｐ型層とが積層されたことを特徴とする。

【０００８】

また、本発明に係る窒化物半導体発光素子は、さらに、前記第３のｎ型層の上にｎ型ＩｎＧａＮ、若しくはｎ型ＧａＮよりなる第４のｎ型層を成長させ、第４のｎ型層の上に量子井戸構造を有する活性層を成長させても良い。

【０００９】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る実施の形態について説明する。

本発明に係る実施の形態のｎ型窒化物半導体の成長方法は、少なくともＡｌを含むｎ型窒化物半導体、若しくはｎ型ＧａＮよりなる第一のｎ型層の上に、少なくともＩｎを含むｎ型窒化物半導体よりなる第二のｎ型層を成長させ、第二のｎ型層の上に少なくともＡｌを含むｎ型窒化物半導体よりなる第三のｎ型層を成長させることを特徴とするものである。

本発明の方法において、第一のｎ型層は$Al_XGa_{1-X}N$（０≦Ｘ≦１）の三元混晶又は二元混晶とする方が結晶性の良いものが得られる。またこの第一のｎ型層は基板の上に成長することが望ましい。基板にはサファイア（Al_2O_3）、スピネル１１１面（$MgAl_2O_4$）、ＳｉＣ、ＭｇＯ、Ｓｉ、ＺｎＯ等の単結晶よりなる従来より知られている基板が用いられる。さらに、基板の上にＧａＮ、ＡｌＮ、ＡｌＧａＮよりなるバッファ層を成長させてもよい。特に第一のｎ型層にＡｌＧａＮを成長させる場合にはバッファ層を成長させると、結晶性が良くなる。このバッファ層を成長させることにより、基板の上に成長させる第一のｎ型層の結晶性が良くなることが知られているが、成長方法、基板の種類等によりバッファ層が成長されない場合もある。

【００１０】

第二のｎ型層は$In_YGa_{1-Y}N$（０＜Ｙ≦１）の三元混晶又は二元混晶とする方が結晶性の良いものが得られる。この第二のｎ型層は第一のｎ型層の上に成長させることにより結晶性良く成長させることができる。第二のｎ型層の成長方法に関しては、例えば我々が先に出願した特開平６－２０９１２１号公報に記載されている。第二のｎ型層は１００オングストローム以上、０．５μｍ以下の膜厚で成長させることが好ましく、１００オングストロームよりも薄いと前記のようにバッファ層として作用しにくく、０．５μｍよりも厚いと、結晶自体が黒変する傾向にある。

【００１１】

次に第三のｎ型層も$Al_ZGa_{1-Z}N$（０＜Ｚ≦１）の三元混晶又は二元混晶とする方が結晶性の良いものが得られる。第三のｎ型層は例えば０．１μｍ以上の厚膜で成長させても、あるいはＬＤのクラッド層として使用する際に０．５μｍ以上の厚膜で成長させても、結晶中にクラックが入ることなく膜質良く成長できる。

【００１２】

なお窒化物半導体層はノンドープ（何もドープしない状態）でもｎ型となる性質があるが、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ等のドナー不純物を結晶成長中にドープすることにより、キャリア濃度が大きい好ましいｎ型を得ることができる。

【００１３】

以上のように構成された本実施の形態の方法では、第二のｎ型層がバッファ層として作用する。つまり、第一のｎ型層の上に、直接第三のｎ型層を成長させると、第三のｎ型層は非常にクラックが入りやすい状態となる。そこでＩｎを含む窒化物半導体よりなる第二のｎ型層を第一のｎ型層の上に成長させることにより、第二のｎ型層がバッファ層となり第三のｎ型層にクラックが入るのを防止することができる。しかも第三のｎ型層を厚膜で成長させても、第二のｎ型層が存在するために膜質良く成長できる。

【００１４】

【実施例】
以下、ＭＯＶＰＥ法を用いた本発明の成長法を説明するが、本発明の方法はＭＯＶＰＥ方だけではなく、ＭＢＥ、ＨＤＶＰＥ法等の窒化物半導体をエピタキシャル成長させる他の方法にも適用できることは云うまでもない。
【００１５】
［実施例１］
よく洗浄されたサファイア基板（０００１）をＭＯＶＰＥ装置の反応容器内に設置した後、原料ガスにＴＭＧ（トリメチルガリウム）と、アンモニアを用い、温度５００℃でサファイア基板の表面にＧａＮよりなるバッファ層を２００オングストロームの膜厚で成長させた。このバッファ層は他にＡｌＮ、ＡｌＧａＮ等を成長させることも可能である。
【００１６】
続いて温度を１０５０℃に上げ、原料ガスにＴＭＧ、アンモニア、ドナー不純物としてSiH_4（シラン）ガスを用いて、ＳｉドープＧａＮよりなる第一のｎ型層を４μｍの膜厚で成長させた。
【００１７】
次に温度を７５０℃まで下げ、原料ガスにＴＥＧ、ＴＭＩ（トリメチルインジウム）、アンモニア、不純物ガスにシランガスを用い、Ｓｉドープ$In_{0.1}Ga_{0.9}N$よりなる第二のｎ型層を２００オングストロームの膜厚で成長させた。
【００１８】
続いて、温度を１０５０℃にして、原料ガスにＴＥＧ、ＴＭＡ（トリメチルアルミニウム）、アンモニア、不純物ガスにシランガスを用いて、Ｓｉドープｎ型$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$よりなる第三のｎ型層を０．５μｍの膜厚で成長させた。
【００１９】
このようにして得られたウェーハを反応容器から取り出し、第三のｎ型層の表面を顕微鏡観察したところ、クラックは全く発生しておらず、また鏡面均一な面が得られていた。さらに第三のｎ型層のＸ線ロッキングカーブの半値幅を測定したところ、２分であり、非常に結晶性の良いものが得られていることが分かった。
【００２０】
［実施例２］
第一のｎ型層を成長させる際、原料ガスにＴＭＡを添加してＳｉドープＡｌＧａＮ層を成長させる他は実施例１と同様にして第三のｎ型層まで成長させたところ、実施例１と同じく第三のｎ型層の表面にクラックは発生せず、鏡面均一の結晶面が得られていた。なお、Ｘ線ロッキングカーブの半値幅は４分であり、第一のｎ型層を$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$としたために第三のｎ型層の結晶性がやや悪くなっていた。
【００２１】
［実施例３］
図１は本発明の方法により得られたレーザ素子の構造を示す断面図であり、この実施例はこの図を参照して説明する。
【００２２】
サファイア基板１の上に実施例１と同様にして２００オングストロームの膜厚のＧａＮよりなるバッファ層２を成長させた。
【００２３】
次に実施例１と同様にしてバッファ層２の上にＳｉドープＧａＮよりなる第一のｎ型層３を４μｍの膜厚で成長させた。この第一のｎ型層３は電極を形成すべきｎ型コンタクト層として作用する。特にｎ型のコンタクト層をＧａＮとすることにより、キャリア濃度が高い層が得られ、負電極と良好なオーミックを得ることができる。
【００２４】
次に実施例１と同様にして、第一のｎ型層３の上にＳｉドープｎ型$In_{0.1}Ga_{0.9}N$よりなる第二のｎ型層４を５００オングストロームの膜厚で成長させた。
【００２５】

次に実施例１と同様にして、第二のｎ型層４の上にＳｉドープｎ型$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$よりなる第三のｎ型層５を０．５μｍの膜厚で成長させた。この第三のｎ型層５は、ＬＤの場合光閉じ込め層として作用し、０．１μｍ～１μｍの膜厚で成長させることが望ましい。

【００２６】

続いて、原料ガスにＴＭＧ、アンモニア、不純物ガスにシランガスを用い、Ｓｉドープｎ型ＧａＮよりなる第四のｎ型層６を５００オングストロームの膜厚で成長させた。この第四のｎ型層６は、ＬＤの場合光ガイド層として作用し、通常１００オングストローム～１μｍの膜厚で成長させることが望ましく、ＧａＮの他にＩｎＧａＮ等のＩｎを含むｎ型窒化物半導体で成長させることもでき、特にＩｎＧａＮ、ＧａＮとすることにより次の活性層を量子井戸構造とすることが可能になる。

【００２７】

次に原料ガスにＴＭＧ、ＴＭＩ、アンモニアを用いて活性層７を成長させた。活性層７は温度を７５０℃に保持して、まずノンドープ$In_{0.2}Ga_{0.8}N$よりなる井戸層を２５オングストロームの膜厚で成長させる。次にＴＭＩのモル比を変化させて、ノンドープ$In_{0.01}Ga_{0.95}N$よりなる障壁層を５０オングストロームの膜厚で成長させる。この操作を１３回繰り返し、最後に井戸層を成長させ総膜厚０．１μｍの膜厚の多重量子井戸構造よりなる活性層７を成長させた。井戸層の好ましい膜厚は１００オングストローム以下、障壁層は１５０オングストローム以下の膜厚で成長することにより、井戸層、障壁層が弾性的に変形して結晶欠陥が少なくなり、素子の出力が飛躍的に向上するので、レーザ発振が可能となる。さらに井戸層はＩｎＧａＮ等のＩｎＧａＮを含む窒化物半導体、障壁層はＧａＮ、ＩｎＧａＮ等で構成することが望ましく、特に井戸層、障壁層ともＩｎＧａＮとすると、成長温度が一定に保持できるので生産技術上非常に好ましい。

【００２８】

活性層７成長後、温度を１０５０℃にしてＴＭＧ、ＴＭＡ、アンモニア、アクセプター不純物源としてCp_2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Ｍｇドープｐ型$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$よりなる第一のｐ型層８を１００オングストロームの膜厚で成長させた。この第一のｐ型層８は０．１μｍ以下の膜厚で成長させることにより、ＩｎＧａＮよりなる活性層が分解するのを防止するキャップ層としての作用があり、また活性層の上にＡｌを含むｐ型窒化物半導体よりなる第一のｐ型層を成長させることにより、発光出力が向上する。またｐ型窒化物半導体層はＺｎ、Ｍｇ、Ｃｄ、Ｃａ、Ｂｅ、Ｃ等のアクセプター不純物を成長中にドープすることにより得られるが、その中でもＭｇが最も好ましいｐ型特性を示す。さらに、アクセプター不純物をドープした後、不活性ガス雰囲気中で４００℃以上のアニーリングを行うとさらに好ましいｐ型が得られる。

【００２９】

次に温度を１０５０℃に保持しながら、ＴＭＧ、アンモニア、Cp_2Mgを用いＭｇドープｐ型ＧａＮよりなる第二のｐ型層９を５００オングストロームの膜厚で成長させた。この第二のｐ型層９はＬＤの場合、光ガイド層として作用し、通常１００オングストローム～１μｍの膜厚で成長させることが望ましく、ＧａＮの他にＩｎＧａＮ等のＩｎを含むｐ型窒化物半導体で成長させることもでき、特にＩｎＧａＮ、ＧａＮとすることにより次のＡｌを含む第三のｐ型層１０を結晶性良く成長できる。

【００３０】

続いて、ＴＭＧ、ＴＭＡ、アンモニア、Cp_2Mgを用いてＭｇドープ$Al_{0.3}Ga_{0.7}N$よりなる第三のｐ型層１０を０．５μｍの膜厚で成長させた。この第三のｐ型層１０はＬＤの場合、光閉じ込め層として作用し、０．１μｍ～１μｍの膜厚で成長させることが望ましく、ＡｌＧａＮのようなＡｌを含むｐ型窒化物半導体とすることにより、好ましく光閉じ込め層として作用する。

【００３１】

続いて、ＴＭＧ、アンモニア、Cp_2Mgを用い、Ｍｇドープｐ型ＧａＮよりなるｐ型コンタクト層１１を０．５μｍの膜厚で成長させた。このｐ型コンタクト層はＭｇを含むＧａＮとすると、最もキャリア濃度の高いｐ型層が得られて、正電極の材料と良好なオーミ

ック接触が得られる。

【００３２】

以上のようにして窒化物半導体を積層したウェーハを反応容器から取り出し、図１に示すように最上層のｐ型コンタクト層１１より選択エッチングを行い、ｎ型コンタクト層３の表面を露出させ、露出したｎ型コンタクト層３と、ｐ型コンタクト層１１の表面にそれぞれストライプ状の電極を形成した後、ストライプ状の電極に直交する方向から、さらにエッチングを行い垂直なエッチング端面を形成して、そのエッチング面に常法に従って反射鏡を形成して共振面とした。共振面側から見たレーザ素子の断面図が図１に示す断面図である。このレーザ素子をヒートシンクに設置し、ＬＤとしたところ、非常に優れた結晶が積層できていたため、常温において、しきい値電流密度４．０ｋＡ／cm^2で発光波長４１０ｎｍ、半値幅２ｎｍのレーザ発振を示した。

【００３３】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の方法によりＡｌを含むｎ型窒化物半導体が結晶性良く、しかも厚膜で成長できるので、Ａｌを含む窒化物半導体を光閉じ込め層、光ガイド層のように、活性層と屈折率差の大きいクラッド層にすることができ、ＬＤを実現することができる。しかも結晶性良く成長できるため、ｎ型層の上に成長させる活性層、ｐ型クラッド層等の結晶性も良くなるために、容易にレーザ発振する。特に本発明の方法による第三のｎ型層を利用すると、実施例に示すように、結晶性の良い多重量子井戸構造の活性層が成長できるためＬＤの発振が可能となる。このように本発明の方法でＬＤが実現されたことは、短波長半導体レーザを実用化するうえにおいて、非常にその利用価値は大きい。

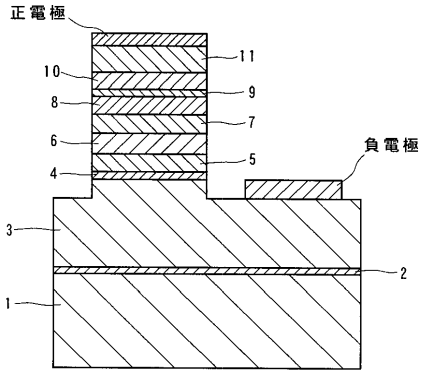
【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の一実施例によるＬＤの構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

１・・・基板
２・・・ＧａＮバッファ層
３・・・ｎ型ＧａＮ（第一のｎ型層、兼ｎ型コンタクト層）
４・・・ｎ型ＩｎＧａＮ（第二のｎ型層）
５・・・ｎ型ＡｌＧａＮ（第三のｎ型層）
６・・・ｎ型ＧａＮ（第四のｎ型層）
７・・・活性層
８・・・ｐ型ＡｌＧａＮ（第一のｐ型層）
９・・・ｐ型ＧａＮ（第二のｐ型層）
１０・・・ｐ型ＡｌＧａＮ（第三のｐ型層）
１１・・・ｐ型ＧａＮ（ｐ型コンタクト層）

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　中村　修二
徳島県阿南市上中町岡４９１番地１００　日亜化学工業株式会社内

審査官　居島　一仁

(56)参考文献　特開平０９－１４８２４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２４９７９５（ＪＰ，Ａ）
Jpn. J. Appl. Phys. Part1，１９９５年，Vol.34 No.8A，p.4085-4086
Jpn. J. Appl. Phys. Part2，１９９５年，Vol.34 No.11B，p.L1517-L1519

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01S5/00-5/50
H01L21/20-21/205
H01L33/00