

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4383172号  
(P4383172)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 S	5/323	(2006.01)	HO 1 S	5/323	6 1 0
HO 1 L	21/205	(2006.01)	HO 1 L	21/205	
HO 1 L	33/00	(2006.01)	HO 1 L	33/00	1 8 6

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-544869 (P2003-544869)	(73) 特許権者	502177901
(86) (22) 出願日	平成14年10月28日(2002.10.28)		アンモノ・スブウカ・ジ・オグラニチヨノ
(86) 国際出願番号	PCT/1B2002/004441		ン・オドボヴィエドニアウノシツィオン
(87) 国際公開番号	W02003/043150		AMMONO Sp. z o. o.
(87) 国際公開日	平成15年5月22日(2003.5.22)		ポーランド00-377ワルシャワ、チェ
審査請求日	平成16年9月7日(2004.9.7)		ルヴォネゴ・クシジャ2/31番
(31) 優先権主張番号	P.350375	(73) 特許権者	000226057
(32) 優先日	平成13年10月26日(2001.10.26)		日亜化学工業株式会社
(33) 優先権主張国	ポーランド(PL)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(31) 優先権主張番号	P.354739	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成14年6月26日(2002.6.26)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	ポーランド(PL)	(74) 代理人	100138863
			弁理士 言上 恵一
		(74) 代理人	100145403
			弁理士 山尾 憲人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物バルク単結晶層を用いる発光素子構造及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

GaN基板と、該GaN基板上に気相成長法で形成される、n型ガリウム含有窒化物半導体層と、p型ガリウム含有窒化物半導体層とを備えた発光素子の製造方法において、

前記n型ガリウム含有窒化物半導体層と、前記p型ガリウム含有窒化物半導体層とを前記GaN基板のA面またはM面の上に形成する工程と、

I nを含むガリウム含有窒化物半導体活性層を形成する工程と、

前記活性層の上に単結晶Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(0 < x < 1)からなる保護膜を形成する工程と、を備え

該保護膜を、

アルミニウムまたはガリウムを含有するフィードストックと前記窒化物半導体活性層よりなるシードとを有するオートクレーブ中にアルカリ金属のイオンを含有する超臨界アンモニア溶媒を形成し、

前記オートクレーブ中の溶解領域で前記超臨界アンモニア溶媒中に上記ガリウム含有フィードストックを溶解させ、

前記オートクレーブ中であつ上記溶解領域より下部に位置する結晶化領域で、上記超臨界アンモニア溶媒への前記アルミニウムまたはガリウムを含有するフィードストックの溶解時より高温の条件において前記アルミニウムまたはガリウムを含有するフィードストックの溶解した前記超臨界アンモニア溶媒から前記窒化物半導体活性層よりなるシードに結晶化させることにより得ることを特徴とする発光素子の製造方法。

## 【請求項2】

前記保護層を形成する工程の前に、保護膜を形成する以外の部分に、超臨界アンモニアに対して溶解度が同等または低いマスクを形成する工程を備えた請求項1に記載の発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【技術分野】

本発明は、超臨界アンモニアを用いて形成される単結晶窒化物層をレーザ構造等の発光素子の基板または中間層として用いる構造に関するものである。

## 【0002】

10

## 【背景技術】

レーザ構造における導波路における欠陥は、非輻射再結合の原因となり、理想的には、導波路における欠陥密度はレーザの機能上、 $10^4 / \text{cm}^2$ 以下の欠陥密度が求められる。しかしながら、現状では気相エピタキシャル成長法(MOCVDおよびHVPE)を用い、しかもサファイア、SiCなどの異種基板上に成長させる関係上、繰り返しELOG(Epitaxial lateral overgrowth)法を用いても欠陥密度の減少は $\sim 10^6 / \text{cm}^2$ が限度である。

## 【0003】

また、サファイア、SiC上へ気相成長でのエピタキシャル層をクラックなしで成長させるには、その膜厚の限度はせいぜい、 $100 \mu\text{m}$ である。しかもSiCやサファイア基板等の異種基板上に気相成長で形成される窒化物結晶はC面をエピ形成面として成長するため、その上に形成されるレーザ構造の活性層には自発分極またはピエゾ分極等の分極により、発光のレッドシフト、再結合の低下および閾値電流の上昇の原因など性能劣化の原因となることが見出される。

20

## 【0004】

さらに、異種基板上に形成される活性層をInを含む量子井戸層で形成する場合、下地となるn型窒化物層の結晶状態の影響を受けるため、ノンドープのGaN層または超格子構造層を形成する場合がある。他方、活性層がInを含む場合、p型窒化物層を積層するにあたり、活性層からのInの蒸散による劣化を避けるために保護層を設けることが推奨されているが、かかる保護層をGaNまたはAlGaN層で形成する場合、活性層の形成温度より低い、 $800 \sim 900$  で形成される。そのため、形成される窒化物層は、アモルファス状態で形成されるので、その上に形成される光ガイド層、p型クラッド層の結晶状態に影響を与えるという問題がある。

30

このように、気相成長法によりレーザ素子の層形成には限界がある。他方、発光ダイオードにおいてもより高輝度高出力とする場合、基板および中間層の結晶欠陥は重大な問題となることが予測される。

## 【0005】

## 【発明の開示】

(発明が解決しようとする技術的課題)

したがって、本発明の第1の目的は、現状の気相成長でなく、超臨界状態のアンモニアを用いて $10^5 / \text{cm}^2$ 以下、好ましくは、 $10^4 / \text{cm}^2$ 以下の低欠陥密度の窒化物基板を形成し、その基板上に非輻射再結合の原因となる結晶欠陥の少ないレーザ構造を形成することにある。

40

## 【0006】

また、本発明の第2の目的は、気相成長でなく、超臨界状態で窒化物のバルク単結晶層を得ることにより、分極のない窒化物A面またはM面基板上にレーザ構造を形成し、分極の影響のないレーザ素子を提供することにある。

## 【0007】

さらに、本発明の第3の目的はレーザ素子等の発光素子構造において、特に活性層の結晶性に影響を与える中間層を気相成長でなく、超臨界状態のアンモニアを用いて形成するこ

50

とにより気相成長法では得られない低結晶欠陥の中間層を有する発光素子構造を提供するものである。

【0008】

(その解決方法)

本発明者らは、超臨界状態アンモニアを用いてガリウム含有窒化物を再結晶させる技術(以下、AMMONO法という)を用いれば、MOCVD気相成長法に比較して、著しくGa/NH<sub>3</sub>比を向上(20倍以上)させることができ、しかも1000以上で行われる窒化物の気相成長法に比して極めて低温(600以下)で、低欠陥密度のバルク単結晶が得られ、そして、従来の気相成長法では決して得ることができなかつたA面またはM面をエピ成長面とすることが可能な単結晶基板が得られることを見出した。

10

【0009】

すなわち、第1の発明は、ガリウム含有窒化物の単結晶基板と、その基板の上に気相成長法で形成される、n型ガリウム含有窒化物半導体層と、ガリウム含有窒化物半導体活性層とp型ガリウム含有窒化物半導体層とからなる発光素子において、上記単結晶基板がガリウム含有窒化物のバルク単結晶から切り出され、欠陥密度が $10^5 / \text{cm}^2$ 以下であるエピタキシャル成長面を有することを特徴とするものである。本件発明における基板のエピタキシャル成長面は結晶欠陥が従来気相成長法でしかもELOG法を使って得られるものよりも低減できるので、その上に形成されるエピタキシャル層は低温成長緩衝層を形成することなく、良好な結晶品質のものが得られ、優れたデバイス構造を形成することができる。

20

【0010】

本発明において、ガリウム含有窒化物単結晶基板とはその全体がガリウム含有窒化物で形成されている場合だけでなく、異種基板の上にガリウム含有窒化物を成長させた複合基板(テンプレート)を含む。異種基板の上に超臨界アンモニア中でガリウム含有窒化物を成長させるには異種基板の上にGaN、AlNまたはAlGaNの層を予め形成してこの上にガリウム含有窒化物を成長させる方法が採用される。

【0011】

また、第2の発明は、ガリウム含有窒化物の単結晶基板と、その基板の上に気相成長法で形成される、n型ガリウム含有窒化物半導体層と、ガリウム含有窒化物半導体活性層とp型ガリウム含有窒化物半導体層とからなる発光素子において、上記単結晶基板がガリウム含有窒化物のバルク単結晶から切り出され、六方晶のC軸に平行なエピタキシャル成長のためのA面またはM面を備え(図5)、該面の上に直接またはAl(Ga)Nバッファ層を介して上記n型半導体層が積層されてなることを特徴とする発光素子構造にある。

30

【0012】

本発明によれば、AMMONO法を利用して図示のような窒化物バルク単結晶を形成することができるから、これから六方晶のC軸に平行なエピタキシャル成長のためのA面またはM面を切り出すことができる(図5参照)。現状では100mm<sup>2</sup>の面積を有することによりデバイス構成に必要なエピタキシャル成長を行うことができる。A面およびM面はC面に比し分極がない(non-polar)ので、発光のレッドシフト、再結合の低下および閾値電流の上昇の原因など性能劣化の原因のないレーザ素子を提供することができる。

40

上記基板はガリウム含有窒化物のA面またはM面であって、しかも、欠陥密度が $10^5 / \text{cm}^2$ 以下であるのが好ましい。

【0013】

上記第1および第2の発明では、ガリウム含有窒化物単結晶基板の片面にエピタキシャル層を成長させたが、AMMONO法で形成されるノンドープGaN、AlNまたはAlGaN層を中間層として用いるべく、基板の両面にエピタキシャル層を成長させて発光素子を形成することができる。すなわち、第3の発明は、n型窒化物半導体層とp型窒化物半導体層との間にInを含む窒化物活性層を形成してなる窒化物系発光素子において、窒化物バルク単結晶基板の一方の面に少なくともn型不純物を含むn型窒化物半導体層を形成し、窒化物バルク単結晶の他方の面に直接、またはn型窒化物半導体層を介して窒化物活

50

性層およびp型窒化物半導体層を形成してなることを特徴とする発光素子にある。

【0014】

上記基板はデバイスの中間層であるため、片面エピの成長後所定の膜厚まで薄くする必要があるが、AMMONO法で形成される基板の結晶欠陥が非常にすくないため、従来n型バッファ層、ノンドープGaN層、n型超格子層などを介して形成していた活性層を直接、または必要なn型窒化物半導体層、例えばn型クラッド層、n型ガイド層を介して形成することができ、活性層の結晶品質を向上させることができる。特に、A面またはM面の基板を用いることにより活性層への分極の影響をなくすることができる。

【0015】

上記第3の発明では、中間層としてAMMONO法で形成した窒化物バルク単結晶層を用いたが、AMMONO法を用いて直接、中間層を形成することができる。第4の発明では、n型窒化物Inを含む窒化物活性層の上に活性層のInが蒸発しない、Inを含む活性層を劣化させない低温でGaNまたはAlGaN単結晶層を形成するものである。

【0016】

ここで、Inを含む窒化物半導体からなる活性層を劣化させない低温とは、Inを含む窒化物半導体からなる活性層の形成温度以下をいう。Inを含む窒化物半導体からなる活性層は通常成長温度900で成長させるので、その成長温度以下の温度であれば、上記活性層が分解等により損傷を受けない。AMMONO法では窒化物の成長温度が600以下、より好ましくは550以下であるので、単結晶のGaNまたはAlGaN層をInを含む活性層を劣化させることなく、成長させることができる。

【0017】

本発明においては、活性層の保護層は、単結晶 $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 1$ )から構成される。この混晶比率は光ガイド層およびクラッド層より高く形成されるのがよい。AMMONO法では通常、かかる単結晶層がノンドープの単結晶で形成される。特にAlGaN層は厚さ方向混晶比が均一でなく、形成初期の混晶比から減少する傾向を示しても本件保護層としての機能には支障はない。また、かかるキャップ層は数～数十nmの薄層でその機能を達成することができるから、AMMONO法の適用にあつては、ミネラライザーとしてアルカリ金属を用いるが、中でもLiイオンが好ましい。なお、活性層はInGaN井戸層/GaN障壁層のGaN障壁層で終了する形式がAMMONO法の適用にはなじむものであり、AMMONO法適用初期における超臨界アンモニアとの接触による溶解を考慮して通常の障壁層の終端膜厚をやや大きくするのが好ましい場合がある。

【0018】

本発明の窒化物半導体レーザ素子が超臨界アンモニア中で成長させたGaN基板のA面上に形成されると、レーザ素子の活性層に分極作用を与えず、しかも共振器出射面がM面となり、M面上にM面端面膜が形成され、へき開に有利である。前記窒化物半導体レーザ素子が超臨界アンモニア中で成長させたGaN基板のM面上に形成されると、活性層に分極作用が及ばず、しかも共振器出射面に極性のないA面端面膜を形成することができる。

【0019】

AMMONO法を利用して中間層を形成する場合は、それ以外の部分に、超臨界アンモニアに対して溶解度が同等または低いマスクを形成しておくのが好ましい。このマスクを形成することで溶解性の強い超臨界アンモニア中において窒化物半導体の他の層、特に活性層が端面から溶解することを抑制することができる。前記マスクは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、モリブデン、タングステンから成る群から選ばれるのがよい。これらのマスク材は超臨界アンモニア中でGaNに比べて安定であるため、該マスク材で覆われた領域のコンタクト表面では溶解を抑制することができる。マスクは後工程でリッジの形成時には除去が容易である。

【0020】

なお、本明細書で、超臨界アンモニアを使用したAMMONO法とは、超臨界状態のアンモニア中で窒化ガリウム系化合物が負の溶解度曲線を示すことを利用した窒化物半導体の成長方法で、ポーランド出願(P-347918号およびP-350375号)およびP

10

20

30

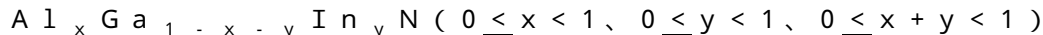
40

50

CT出願(PCT/IB02/04185)に詳細が記載してあり、当業者は以下の要約および実施例を参照して容易に本件発明を実施することができる。

【0021】

本発明において、ガリウム含有窒化物又は窒化物は以下のように定義される。



用途に応じてドナー、アクセプタまたは磁気性のドーブを含有できる。超臨界溶媒は以下のように定義され、NH<sub>3</sub>またはその誘導体を含み、ミネライザーとしてアルカリ金属イオン、少なくともリチウム、ナトリウムまたはカリウムのイオンを含有する。他方、ガリウム含有フィードストックは主にガリウム含有窒化物またはその前駆体で構成され、前駆体はガリウムを含有するアジド、イミド、アミドイミド、アミド、水素化物、金属間化合物、合金および金属ガリウムから選ばれ、以下のように定義される。

10

【0022】

本発明において、シードはHVPEで製造したGaNまたはAMMONO法で自発成長によりオートクレーブ壁面に成長した結晶、フラックス法で得られる結晶、高压法で得られる結晶を用いることができる。異種シードとしては、a<sub>0</sub>軸の格子定数が2.8~3.6であるシード面を有し、その結晶層における表面欠陥密度は10<sup>6</sup>/cm<sup>2</sup>以下であるのが好ましい。具体的に、体心立方結晶系のMo, W、六方最密充填結晶系のHf、

Zr、正方晶系ダイヤモンド、WC構造結晶系WC, W<sub>2</sub>C、ZnO構造結晶系SiC特に-SiC、TaN、NbN、AlN、六方晶(P6/mmm)系AgB<sub>2</sub>、AuB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、六方晶(P6<sub>3</sub>/mmc)系-MoC、-Mbn、ZrB<sub>2</sub>から選ばれる。異種シードの場合は、表面特性を結晶成長に適切な形態とするべく、Ga極性、N極性を持つように、Ga照射、NH<sub>3</sub>処理、Oプラズマ処理を適宜行なうべきである。また、表面清浄化のためにHCl処理、HF処理をも適宜行なうべきである。或いは気相成長法でGaN、AlN層を異種シード上に形成してAMMONO法での結晶化を促進することができる。

20

【0023】

本発明において、ガリウム含有窒化物の結晶化は100~800 範囲で行うことができるが、好ましくはの300~600、より好ましくは400~550 温度で行われるのがよい。また、ガリウム含有窒化物の結晶化は100~10000barで行うことができるが、好ましくは1000~5500bar、より好ましくは1500~3000barの圧力で行われるのがよい。

30

【0024】

超臨界溶媒内のアルカリ金属イオンの濃度はフィードストック及びガリウム含有窒化物の特定溶解度を確保できるように調整され、超臨界溶液内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比は1:200~1:2であるが、好ましくは1:100~1:5、より好ましくは1:20~1:8の範囲以内に管理するのがよい。

【0025】

なお、本発明は、アンモノ塩基性(ammono-basic)を付与する1種または複数のミネライザーを含む超臨界アンモニア溶媒中で化学輸送が起き、ガリウム含有窒化物の単結晶成長を得る、アンモノ塩基性結晶成長技術に関するものであり、極めてオリジナリティの高い技術であるため、本件発明において使用される以下の用語は、以下の本件明細書で定義された意味に解すべきである。

40

【0026】

ガリウム含有窒化物とは、少なくとも構成要素として少なくともガリウムと窒素原子を含む化合物で、少なくとも二元化合物GaN、三元化合物AlGaN、InGaNおよび四元化合物AlInGaNを含み、上記アンモノ塩基性結晶成長技術に反しない限り、ガリウムに対する他の元素の組成範囲は変わりうる。

【0027】

ガリウム含有窒化物のバルク単結晶とは、MOCVDまたはHVPE等のエピ成長方法によりLED又はLDのような光および電子デバイスを形成することができるガリウム含有

50

窒化物単結晶基板を意味する。

【0028】

ガリウム含有窒化物の前駆物質とは、少なくともガリウム、要すればアルカリ金属、XIII族元素、窒素および/又は水素を含む物質またはその混合物であって、金属Ga、その合金または金属間化合物、その水素化物、アミド類、イミド類、アミド-イミド類、アジド類であって、以下に定義する超臨界アンモニア溶媒に溶解可能なガリウム化合物を形成できるものをいう。

【0029】

ガリウム含有フィードストックとは、ガリウム含有窒化物またはその前駆物質をいう。超臨界アンモニア溶媒とは、少なくともアンモニアを含み、超臨界アンモニア溶媒はガリウム含有窒化物を溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオンを含むものと理解する。

10

ミネライザーとは、超臨界アンモニア溶媒にガリウム含有窒化物を溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオン(Li, K, Na, Cs)を供給するものをいう。

【0030】

AMMONO法におけるガリウム含有フィードストックの溶解とは、上記フィードストックが超臨界溶媒に対し溶解性ガリウム化合物、例えばガリウム錯体化合物の形態をとる可逆性または非可逆性の過程をいい、ガリウム錯体化合物とはNH<sub>3</sub>又はその誘導体NH<sub>2</sub><sup>-</sup>、NH<sup>2-</sup>のような配位子がガリウムを配位中心として取り囲む錯体化合物を意味する。

20

【0031】

超臨界アンモニア溶液とは、上記超臨界アンモニア溶媒とガリウム含有フィードストックの溶解から生ずる溶解性ガリウム化合物を含む溶液を意味する。我々は実験により、十分な高温高压では固体のガリウム含有窒化物と超臨界溶液との間に平衡関係が存在するを見出し、したがって、溶解性ガリウム含有窒化物の溶解度は固体のガリウム含有窒化物の存在下で上記溶解性ガリウム化合物の平衡濃度と定義することができる。かかる工程では、この平衡は温度および/または圧力の変化によりシフトさせることができる。

【0032】

ガリウム含有窒化物は超臨界アンモニア中で溶解度の負の温度係数を示すが、それは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が温度の減少関数(monotonically decreasing function)で表されることを意味し、同様に、溶解度の正の圧力係数とは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が圧力の増加関数で表されることを意味する。我々の研究では、超臨界アンモニア溶媒におけるガリウム含有窒化物の溶解度は少なくとも300から550に渡る温度領域、そして1から5.5Kbarの圧力範囲で負の温度係数および正の圧力係数として現れる事を見出している。

30

【0033】

ガリウム含有窒化物の結晶化には、超臨界アンモニア溶液の過飽和状態を必要とするが、その過飽和とは、上記超臨界アンモニア溶液中での可溶性ガリウム化合物の濃度が平衡状態の濃度、すなわち溶解度より高い事を意味する。閉鎖系ではガリウム含有窒化物の溶解の場合、このような過飽和は溶解度の負の温度係数または正の圧力係数に従い、温度の増加または圧力の減少により到達させることができる。

40

【0034】

超臨界アンモニア溶液におけるガリウム含有窒化物は低温度の溶解領域から高温の結晶化領域への化学輸送が重要であるが、その化学輸送とは、ガリウム含有フィードストックの溶解、可溶性ガリウム化合物の超臨界アンモニア溶液を通しての移動、過飽和超臨界アンモニア溶液からのガリウム含有窒化物の結晶化を含む、連続工程をいい、一般に化学輸送工程は温度勾配、圧力勾配、濃度勾配、溶解したフィードストックと結晶化した生成物の化学的又は物理的に異なる性質などの、ある駆動力により行われる。本件発明方法によりガリウム含有窒化物のバルク単結晶をえることができるが、上記化学輸送は溶解工程と結晶化工程を別々の領域で行い、結晶化領域を溶解領域より高い温度に維持することによ

50

り達成するのが好ましい。

【0035】

シードとは上述したように、本発明ではガリウム含有窒化物の結晶化を行う領域を提供するものであり、結晶の成長品質を支配するので、品質の良いものが選ばれる。

【0036】

自発的結晶化 (Spontaneous crystallization) とは、過飽和の超臨界アンモニア溶液からガリウム含有窒化物の核形成及び成長がオートクレーブ内でいずれのサイトにも起こる、望ましくない工程をいい、シード表面での異なる方向性の成長 (disoriented growth) を含む。

【0037】

シードへの選択的結晶化とは、自発的成長なく、結晶化がシード上で行われる工程をいう。バルク単結晶の成長には欠かせない実現すべき工程であり、本発明ではAMMONO法を適用して中間層を形成するための条件の1つでもある。

オートクレーブとは形態を問わず、アンモノ塩基性結晶成長を行うための閉鎖系反応室をいう。

【0038】

なお、本件発明の実施例ではオートクレーブ内の温度分布は超臨界アンモニアの存在しない、空のオートクレーブで測定したもので、実際の超臨界温度ではない。また、圧力は直接測定をおこなったか最初に導入したアンモニアの量およびオートクレーブの温度、容積から計算により決定したものである。

【0039】

上記方法を実施するにあたっては、以下の装置を使用するのが好ましい。すなわち、本発明は超臨界溶媒を生成するオートクレーブを有する設備であって、前記オートクレーブには対流管理装置が設置され、加熱装置または冷却装置を備えた炉ユニットを特徴とする。

【0040】

上記炉ユニットは、オートクレーブの結晶化領域に相当する、加熱装置を備えた高温領域およびオートクレーブの溶解領域に相当する、加熱装置または冷却装置を備えた低温領域を有する。対流管理装置は、結晶化領域と溶解領域を区分し、中心あるいは周囲に穴のある横型バッフルの一枚又は数枚で構成される。オートクレーブ内には、フィードストックを溶解領域に、シードを結晶化領域に配置し、と領域間の超臨界溶液の対流を管理装置によって設定するように構成される。溶解領域は横型バッフルの上位に、結晶化領域は横型バッフルの下位にある。

【0041】

かかる方法について、要約すると、上記負の溶解度曲線とは反応系内において、高温領域における窒化物半導体の溶解度が低く、低温領域は窒化物半導体の溶解度が高いことを意味し、オートクレーブ中において高温領域と低温領域を形成してその温度差を適切に管理すると、低温領域では窒化物の溶解が生じる一方、高温領域では窒化物の再結晶が起き、低温領域から高温領域に対流を行わせることにより高温領域で窒化物を所定の濃度に維持し、窒化物成長をシード上に選択的に行うものである。

【0042】

したがって、上記ウェハは上記オートクレーブ反応系内において高温領域に配置され、フィードストックは低温領域に配置される。これにより、まず低温領域のフィードストックが溶解し、過飽和状態を形成する。次に反応系内では対流が起こり、溶解したフィードストックは高温領域に流れる。この高温領域は溶解度が低いため、溶解したフィードストックはシードであるウェハ上に再結晶する。この再結晶によって、本発明はバルク単結晶層を形成する。また、この方法は窒化物半導体の気相成長のような900 以上で窒化物半導体を成長させるのではなく、600 以下、より好ましくは550 以下の低温で窒化物半導体を成長させることが特徴であるため、高温領域に配置されたウェハのInを含む活性層は熱による分解は発生しない。

【0043】

上記フィードストックには単結晶層の組成によって変るが、GaNで形成する場合は一般に、GaN単結晶または多結晶を用いるか、またはGaNの前駆体やGaメタルを用い、一旦GaN単結晶または多結晶を形成し、これを再結晶させることができる。GaNはHVPE法やMOCVD法の気相成長法によって形成されたものやAMMONO法、フラックス法や高圧法によって形成されたものを用いることができる。GaNの前駆体にはガリウムアジド、ガリウムイミド、ガリウムアミドまたはこれらの混合物を用いることができる。AlNの場合は、GaNと同様にAlN単結晶または多結晶を用いるか、またはAlNの前駆体やAlメタルを用い、一旦AlN単結晶または多結晶を形成し、これを再結晶させることができる。AlGaNの場合は、AlNとGaNの共晶であるから、両者のフィードストックを適宜混合して用いるが、メタルと単結晶または多結晶（例えば、AlメタルとGaN単結晶または多結晶）を用い、好ましくはミネライザーを2種以上用いるなどにより所定の組成を得ることが可能である。

10

#### 【0044】

上記ミネライザーには、アルカリ金属(Li、Na、K、Cs)または、アルカリ金属錯体(アルカリ金属アミド、アルカリ金属イミド)を用いることができる。ここで、前記アルカリ金属はアンモニアとのモル比が1:200~1:2であって、好ましくはLiを用いる。Liは溶解度が低いミネライザーであるため、露出させた端面が溶解することを抑制することができ、しかも数~十nm程度の薄い保護膜形成に都合が良い。

#### 【0045】

##### 【明を実施するための最良の形態】

20

以下、本発明に係る実施の形態について説明する。

図1は本発明に係る半導体レーザの断面図で、GaN基板1上にn型窒化物半導体層2とp型窒化物半導体層4とが積層され、その間に、Inを含む窒化物半導体からなる単一、または多重量子井戸構造の活性層3が形成されている。これにより、近紫外から可視光の緑色までの波長領域(370nm以上550nm以下)で発光効率に優れたレーザ素子が得られる。n型窒化物半導体層2は、n-GaNコンタクト層21、InGaNクラック防止層22、n型AlGaNクラッド層23及びn型GaN光ガイド層24とからなる。なお、前記クラック防止層22は省略可能である。p型窒化物半導体層4はAlGaN保護層41、p型AlGaN光ガイド層42、p型AlGaNクラッド層43、p-GaNコンタクト層44からなる。ここで、前記GaN基板1はバルク単結晶からなり、転位欠陥が $10^4/cm^2$ 程度と極めて低いので、低減層としてのELO層やピット低減を目的としたAlGaN層を介することなく、n-コンタクト層21を形成している。前記上記実施態様では、半導体レーザ素子の共振器は上記活性層3とp型層およびn型層の光ガイド層24、42、またキャップ層41から構成されている。共振器端面の出射端面には、単結晶 $Al_xGa_{1-x}N$ ( $0 < x < 1$ )からなる端面膜5が形成される。

30

#### 【0046】

以下、本実施の形態に係る窒化物半導体レーザ素子の代表的な2つの製造方法を説明する。

#### 【0047】

図2A~EはGaN基板のC面上にレーザ構造を形成し、共振器の出射端面側以外にマスクを設け、出射端面に端面膜を形成する工程を示し、

40

図3A~Eは図5に示すGaN基板のA面上にレーザ構造を形成し、共振器の出射端面をM面とし、リッジ、電極を形成後にへき開で出射端面を形成する。次に、その端面側以外にマスクを設け、出射端面にM面端面膜を形成し、その後へき開等によりチップ化することでレーザ素子を形成する工程を示す。

#### 【0048】

図2に示す第1の方法では、まず、GaN基板1のC面上にn型窒化物半導体層2、すなわちn-コンタクト層21、クラック防止層22、n型クラッド層23及びn型光ガイド層24、次いで活性層3、p型窒化物半導体層4、すなわち保護層41、p型光ガイド層42、p型クラッド層43、pコンタクト層44を順次成長させたウェハを準備する(図

50

2 A)。ここで、GaN基板を使用するので、第1法のように低温バッファ層11上にELO層を介してn型窒化物半導体層2を成長させることなく、エピ層の欠陥を低減させることができる。

【0049】

次に、上記ウェハをエッチングによって共振器端面、及びn-コンタクト層21を露出し、共振器端面の出射面側を除いてマスク7を形成する(図2B)。その後、共振器端面を露出したウェハにAMMONO法を適用して端面膜5を形成する(図2C)。

【0050】

次に、端面膜を形成した後、マスク7を取って、通常のデバイス工程によりリッジを形成する(図2D)。光導波を行うリッジストライプは共振器方向に形成される。リッジの幅は1.0~2.0μmであって、リッジの深さはp型クラッド層またはp型ガイド層まで到達している。その後、リッジを覆うように、ZrO<sub>2</sub>膜からなる埋め込み層70を形成する。リッジの最上部のp型コンタクト層43に接触するようにpオーミック電極80を形成する。前記リッジの数は単数だけでなく、複数形成してマルチストライプ型レーザ素子とすることもできる。次に、n型コンタクト層21の表面にn電極90をp電極と平行に形成する。

10

【0051】

次に、p-パッド電極110、n-パッド電極120を形成する。さらに、SiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>とを交互に形成しパターンニングすることによりp電極及びn電極の上を除く素子全体を覆うように、SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>絶縁膜をレーザ発振のための反射膜100として機能するように形成する。最後に、ウェハからスクライビングにより、個々の窒化物半導体レーザ素子に分割する。以上のようにして窒化物半導体レーザ素子を作製することができる(図2E, 図1)。

20

【0052】

また、前記端面膜上に共振を効率よく行うための保護膜を設けてもよい。該保護膜は端面膜であるAlGaNと屈折率差を有するものである。具体的にはNb、Ni、Cr、Ti、Cu、Fe、Zr、Hf、W、Rh、Ru、Mg、Al、Sc、Y、Mo、Ta、Co、Pd、Ag、Au、Pt、Ga、更にはこれらの酸化物、窒化物、フッ化物などの化合物である。

【0053】

図3A~Eは第2の方法として、図5に示すようにバルク単結晶から、基板としてGaN基板1のA面を切り出して用い、出射端面をM面としてへき開によりレーザ素子を得る工程を示す。このGaN基板1上に第1法と同様に窒化物半導体レーザ素子を形成する。同一部材には同一番号を付して説明を省略する。次に、エッチングによりn型コンタクト層21を露出させる(図3A)。その後、リッジを形成し(図3B)、さらにリッジの最上部のp型コンタクト層43に接触するようにpオーミック電極80を形成する。次に、n型コンタクト層21の表面にn電極90を形成する。次に、p-パッド電極110、n-パッド電極120を形成する(図3C)。次に、出射端面をへき開により形成する。これにより、ウェハはバー状になる。その後、超臨界アンモニア中で端面膜5を形成する(図3D)。これをへき開してレーザ素子を作製することができる(図3E)。

30

40

【0054】

上記保護層41の形成にはAMMONO法を適用して500 から600 の低温で単結晶のAlGaN層を形成することができる。この場合、Inを含む活性層を劣化させることなく、p型窒化物層を形成できる。

【0055】

図4は、超臨界アンモニア法で得られるGaN基板201上にLED素子を形成した場合を示す。

【0056】

低温成長バッファ層を形成することなく、GaN基板201上に直接、n-コンタクト層202を形成した後、アンドープGaN/SiドープGaN/アンドープGaNの変調ド

50

ープ層203および超格子層204を介してInGaN井戸層/GaN障壁層からなる活性層205が形成される。活性層205の上側に、pクラッド層206、ノンドープAlGaIn層207、p-コンタクト層208を順に形成することによりLEDを形成している。なお、209はp電極、210はn電極である。

#### 【0057】

上記変調ドープ層203および超格子層204に代えて本件発明に係るバルク単結晶基板を中間層として用い、下側の片面に上記n-コンタクト層202を成長させる一方、上側に活性層205、pクラッド層206、ノンドープAlGaIn層207、p-コンタクト層208を順に形成することにより同様の層構造を形成することができる。このように、低温で単結晶を形成できるAMMONO法を用いることにより結晶欠陥のない中間層を形成でき、素子構造の簡略化に役立てることができる。

10

#### 【0058】

以下に本発明に係る実施例を示す。

尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1.

まず、2インチ、C面を主面としたGaN基板1をMOCVD反応容器内にセットし、温度を1050にして、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)を用いる。

(1) n型コンタクト層としてSiを $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGaNを4 $\mu\text{m}$ 、  
(2) n型クラッド層として、アンドープAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nを25と、Siを $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたn型GaN層とを交互に繰り返し積層して総膜厚1.2 $\mu\text{m}$ の超格子、

20

(3) n型光ガイド層としてアンドープGaNを0.2 $\mu\text{m}$ 、

(4) 活性層としてSiドープIn<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nよりなる障壁層100とアンドープIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nよりなる井戸層40とを交互に積層した、障壁層/井戸層/障壁層/井戸層/障壁層からなる総膜厚380の量子井戸層を積層する。

(5) ウエハを系内が超臨界アンモニアである反応容器(オートクレーブ)内に配置させる。オートクレーブ(36 $\text{cm}^3$ )内には、ウエハの他にはフィードストックとしてGaNを0.5g、アンモニアを14.7g、またミネライザーとしてLiを0.036g、準備して密閉する。このオートクレーブ内の温度は500以下であって、高温領域と低温領域とを形成する。550の高温領域にはウエハを配置させ、450の低温領域にはフィードストックのGaN、Gaメタルを配置させる。このオートクレーブ内を密閉した状態で3日間放置する。これにより、低温条件で超臨界アンモニア中で単結晶GaNよりなる保護膜を100の膜厚でn型活性層のGaN障壁層上に成長させる。

30

このウエハを取りだし、MOCVD反応容器内にセットし、温度を1050にして

(6) p型光ガイド層としてアンドープGaN層を0.2 $\mu\text{m}$ 、

(7) p型クラッド層としてアンドープAl<sub>0.16</sub>Ga<sub>0.84</sub>N25とアンドープGaN25とを交互に積層した総膜厚0.6 $\mu\text{m}$ の超格子層、

(8) p型コンタクト層としてMgを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型GaN層を150、順次積層する。

40

#### 【0059】

積層後、MOCVD反応装置内を窒素雰囲気として、700でウエハをアニーリングし、p型の窒化物半導体層を更に低抵抗化する。

#### 【0060】

アニーリング後、ウエハを反応容器から取り出し、最上層のp型コンタクト層の表面にストライプ状のSiO<sub>2</sub>よりなる保護膜(マスク)を形成して、RIEによりエッチングを行いストライプを形成して共振器端面及びn型コンタクト層の表面を露出させる。p型コンタクト層の表面に形成されたSiO<sub>2</sub>保護膜(マスク)はウェットエッチングにより除去する。

#### 【0061】

50

次に、低温条件で超臨界アンモニア中で単結晶 GaN よりなる端面膜を 100 の膜厚でストライプの端面と側面及び露出された n 型コンタクト層の表面、p 型コンタクト層の表面に成長させる。

【0062】

次に、単結晶 GaN からなる端面膜を形成した後、最上層の p 型コンタクト層の上面に形成した単結晶 GaN をエッチング除去した後、この p 型コンタクト層の上面に幅 1.5 μm のストライプ形状の SiO<sub>2</sub> マスクを形成し、p 型クラッド層の途中までエッチングすることにより、ストライプ部においてさらにリッジを形成する。このエッチングは、エッチング後のリッジの両側の p 型クラッド層の膜厚が 0.1 μm になるように行う。

以上のようにして幅 1.5 μm のリッジ部を形成する。

10

【0063】

次に、スパッタ法を用いて、SiO<sub>2</sub> マスクの上から、ストライプ部の上面を覆うように ZrO<sub>2</sub> 膜を 0.5 μm の膜厚で形成する。

【0064】

その熱処理後、ストライプ部の上面において、リッジ部の側面及びリッジ部の両側の p クラッド層の表面に ZrO<sub>2</sub> 膜から成る埋め込み層 70 を形成する。この ZrO<sub>2</sub> 膜によってレーザ発振時の横モードを安定させることができる。

【0065】

次に、p 型コンタクト層にオーミック接触するように Ni/Au からなる p 電極 80 を形成し、n 型コンタクト層の上に Ti/Al からなる n 電極 90 を形成する。次に、ウエー 20  
ハを 600 で熱処理する。その後、p, n 電極上に Ni(1000) - Ti(1000) - Au(8000) からなるパッド電極をそれぞれ形成する。そして、SiO<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> からなる反射膜 100 を形成した後、最後に、ウエハからスクライビングにより、個々の窒化物半導体レーザ素子に分割する。

【0066】

以上のようにして得られる窒化物半導体レーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振を行えば、COD レベルの向上によりしきい値 2.0 kA/cm<sup>2</sup>、100 mW、好ましくは 200 mW の出力での発振波長 405 nm の連続発振時間の向上が期待できる。

【0067】

実施例 2 .

実施例 1 において、更にストライプ部の一方の出射端面のみに、単結晶 GaN からなる端面膜を膜厚 1 μm で成長させ、その他の点は実施例 1 と同様にして窒化物半導体レーザ素子を作製した。

以上のようにして得られたレーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振させたところ、実施例 1 と同様、しきい値 2.0 kA/cm<sup>2</sup>、100 mW の出力で発振波長 405 nm の連続発振での長寿命を期待できる。

【0068】

実施例 3 .

実施例 1 において、最上層の p 型コンタクト層の表面に格子パターン状の SiO<sub>2</sub> よりなる保護膜を形成して、RIE によりエッチングを行い共振器端面及び n 型コンタクト層の表面を露出させる。次に、p 型コンタクト層の表面に形成された前記 SiO<sub>2</sub> マスクを膜厚 0.5 μm で有する状態で、ウエハを系内が超臨界アンモニアである反応容器（オートクレーブ）内に配置させる。その他の点は実施例 1 と同様にして窒化物半導体レーザ素子を作製した。

40

以上のようにして得られたレーザ素子にそれぞれヒートシンクを設けて、レーザ発振させたところ、実施例 1 と同様、しきい値 2.0 kA/cm<sup>2</sup>、100 mW の出力で発振波長 405 nm の連続発振での長寿命を期待できる。

【0069】

【産業上の利用可能性】

50

以上説明したように、本発明に係る窒化物半導体発光素子は、超臨界アンモニアを用いて得られるバルク単結晶基板を用いるので、非輻射再結合の原因を発生させる結晶欠陥が少ない基板上にレーザ素子を形成できるので、効率のよりレーザ素子を提供できる。

また、バルク単結晶から分極のない窒化物A面またはM面を切り出し、その面をエピ成長面として素子形成できるので、活性層が分極の影響を受けず、発光のレッドシフト、再結合の低下および閾値電流の上昇の原因など性能劣化の原因のないレーザ素子を提供することができる。

さらに、中間層として結晶欠陥の少ないバルク単結晶層を利用することにより、レーザ素子を含む発光素子構造を簡略化することが可能である。

さらにまた、窒化物層を低温で単結晶として形成できるので、活性層がInを含む場合にもこれを劣化、またはこれに損傷を与えることないので、素子の機能および寿命を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る窒化物半導体レーザ素子の端面切断図である。

【図2A】本発明に係る実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の製造工程を示す断面図である。

【図2B】本発明に係る実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の製造工程を示す断面図である。

【図2C】本発明に係る実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の製造工程を示す断面図である。

【図2D】本発明に係る実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の製造工程を示す断面図である。

【図2E】本発明に係る実施の形態の窒化物半導体レーザ素子の製造工程を示す断面図である。

【図3A】へき開による窒化物半導体レーザ素子の製造方法に本発明を適用した場合の工程説明図である。

【図3B】へき開による窒化物半導体レーザ素子の製造方法に本発明を適用した場合の工程説明図である。

【図3C】へき開による窒化物半導体レーザ素子の製造方法に本発明を適用した場合の工程説明図である。

【図3D】へき開による窒化物半導体レーザ素子の製造方法に本発明を適用した場合の工程説明図である。

【図3E】へき開による窒化物半導体レーザ素子の製造方法に本発明を適用した場合の工程説明図である。

【図4】バルク単結晶基板上に形成したLED素子の断面図である。

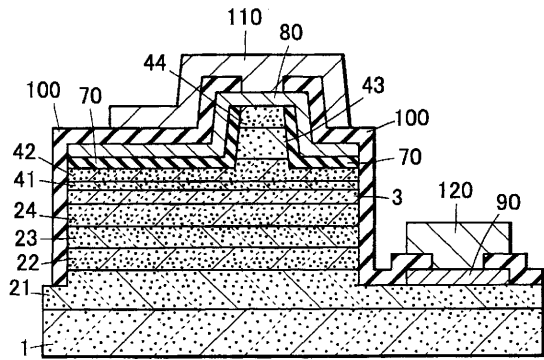
【図5】バルク単結晶からc軸に平行なA面(A-Plane)を切り出し、出射端面側をM面(M-Plane)とする基板の模式図である。

10

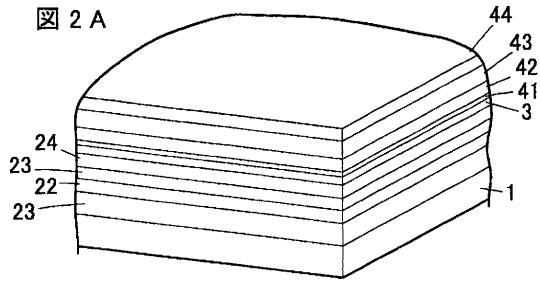
20

30

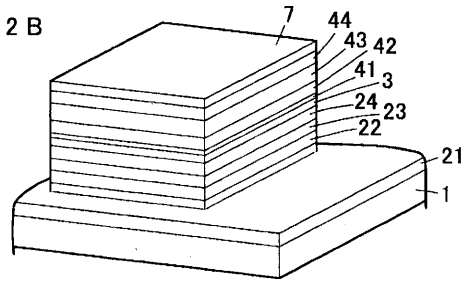
【図 1】  
図 1



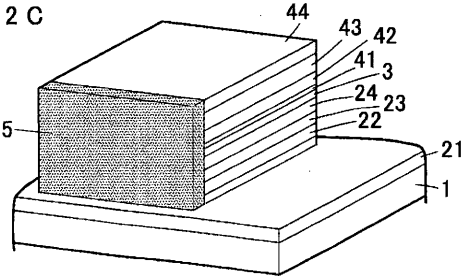
【図 2 A】  
図 2 A



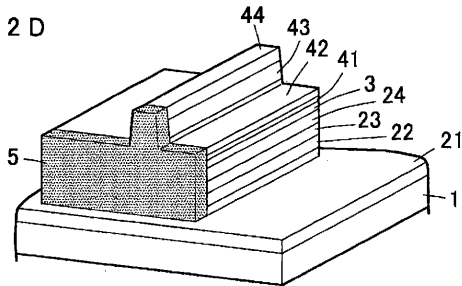
【図 2 B】  
図 2 B



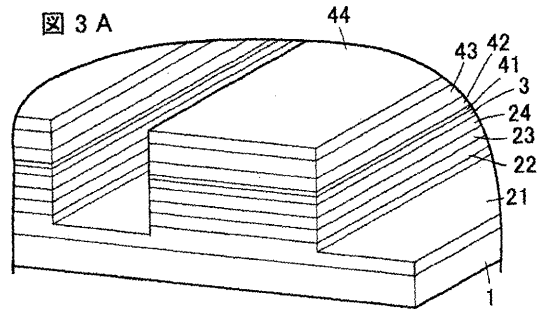
【図 2 C】  
図 2 C



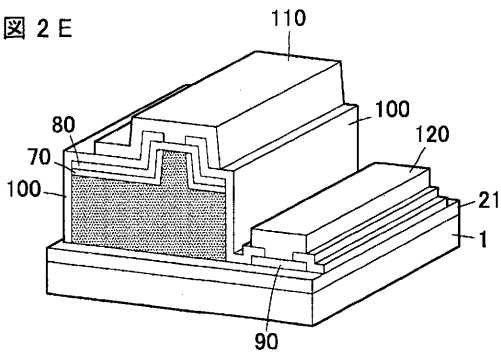
【図 2 D】  
図 2 D



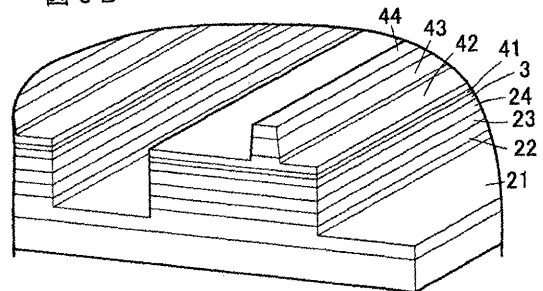
【図 3 A】  
図 3 A



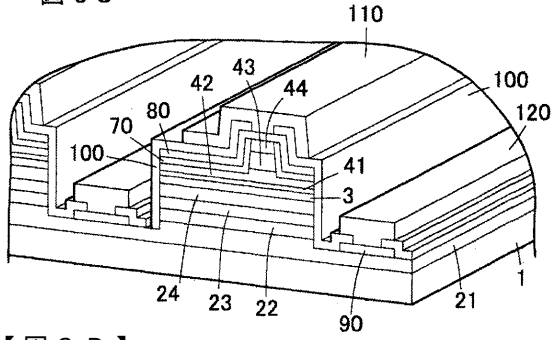
【図 2 E】  
図 2 E



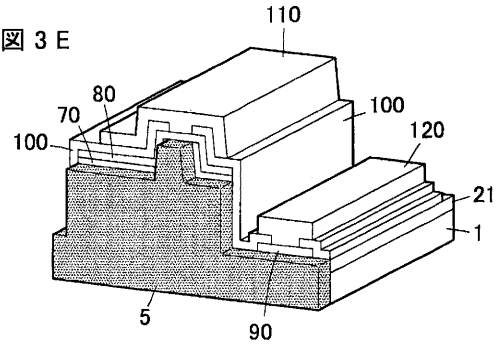
【図 3 B】  
図 3 B



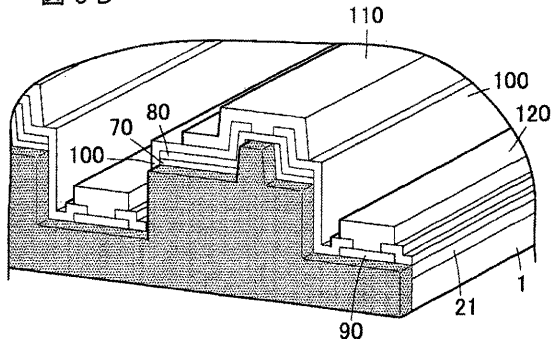
【 3 C 】  
3 C



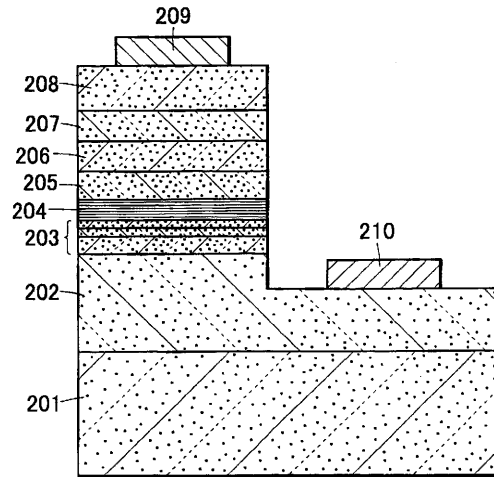
【 3 E 】  
3 E



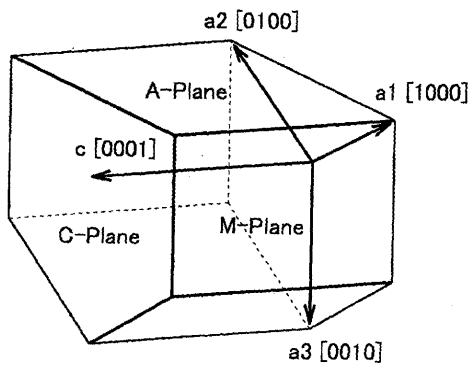
【 3 D 】  
3 D



【 4 】  
4



【 5 】  
5



## フロントページの続き

- (74)代理人 100068526  
弁理士 田村 恭生
- (74)代理人 100091465  
弁理士 石井 久夫
- (74)代理人 100100479  
弁理士 竹内 三喜夫
- (74)代理人 100118681  
弁理士 田村 啓
- (72)発明者 ロベルト・ドヴィリニスキ  
ポーランド01-875ワルシャワ、ウーリツァ・ズグルボヴァニャ・ジミヤ23/12番
- (72)発明者 ロマン・ドラジニスキ  
ポーランド02-793ワルシャワ、ウーリツァ・ベルグラズカ4/115番
- (72)発明者 イエジ・ガルチニスキ  
ポーランド05-092ウオミャンキ、ウーリツァ・バチニスキェゴ20/7番
- (72)発明者 レシェック・シェシュプトフスキ  
アメリカ合衆国07083-7944ニュージャージー州ユニオン、ハンティングトン・ロード304番
- (72)発明者 神原 康雄  
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 小林 和幸

- (56)参考文献 特開平11-340573(JP,A)  
特開2001-148510(JP,A)  
特開平09-293897(JP,A)  
仏国特許出願公開第02796657(FR,A1)  
特開2000-082867(JP,A)  
Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia, Douglas R. Ketchum, et al  
, Journal of Crystal Growth, NL, 2001年 1月, 222, 431-434  
AMMONO method of GaN and AlN production, R. Dwilinski, et al, DIAMOND and RELATED MATERIALS, NL, 1998年, 7, 1348-1350

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01S 5/00-5/50  
H01L 33/00