(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3995790号
(P3995790)
(45)発行日　平成19年10月24日(2007.10.24)　(24)登録日　平成19年8月10日(2007.8.10)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/205	(2006.01)	H01L	21/205	
H01S 5/00	(2006.01)	H01S	5/00	
H01S 5/323	(2006.01)	H01S	5/323	610
H01S 5/343	(2006.01)	H01S	5/343	610

請求項の数 3　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平10-98841
(22)出願日　平成10年4月10日(1998.4.10)
(65)公開番号　特開平11-297630
(43)公開日　平成11年10月29日(1999.10.29)
審査請求日　平成17年3月24日(2005.3.24)

(73)特許権者　000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号
(74)代理人　100064746
弁理士　深見　久郎
(74)代理人　100085132
弁理士　森田　俊雄
(74)代理人　100083703
弁理士　仲村　義平
(74)代理人　100096781
弁理士　堀井　豊
(74)代理人　100098316
弁理士　野田　久登
(74)代理人　100109162
弁理士　酒井　將行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
成長抑制効果のある物質からなる第１のパターン化マスクを含む基板上に窒化物半導体結晶を成長させる結晶製造方法において、
前記第１のパターン化マスクの開口部から連続膜でない島状の窒化物半導体結晶を成長させる工程と、
前記島状の窒化物半導体結晶の上面に成長抑制効果のある物質からなる第２のパターン化マスクを形成する工程と、
前記島状の窒化物半導体結晶の側面からさらに結晶成長させて前記第２のパターン化マスクをも覆う工程を具備することを特徴とする結晶製造方法。
【請求項２】
前記第１のパターン化マスクと同じ材料で前記第２のパターン化マスクが形成されることを特徴とする請求項１に記載の結晶製造方法。
【請求項３】
前記基板がＧａＮ基板であることを特徴とする請求項１または２に記載の結晶製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、格子定数の異なる基板の上に品質のよい結晶を成長させその上に発光素子や

電子デバイスを作製することにより、高性能で高信頼性のデバイスを得るための結晶製造方法に関し、特に、高効率で高信頼性の窒化ガリウム（ＧａＮ）系青色発光素子を作製するための結晶製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

光電気集積回路（ＯＥＩＣ）は、光素子とＳｉ系ＬＳＩとの集積により、大量の情報を高速に処理するためのデバイスであり、高度情報化社会には必須のデバイスとして期待され研究されて来た。光デバイスではＡｌＧａＡｓレーザをＳｉ基板上に作製する技術の開発が主目的であった。しかし、ＡｌＧａＡｓ結晶とＳｉ基板の格子定数、および熱膨張係数の大きな差のため、良質なＡｌＧａＡｓ結晶が製造できず、完成には至っていない。

【０００３】

Ｓｉ系ＬＳＩでは超高速、低消費電力次世代集積回路として、ＳＯＩやＳＩＭＯＸが提案され、開発が急がれている。

【０００４】

窒化ガリウム（ＧａＮ）系青色発光素子は、その大きな分解圧のため、大きなバルク結晶が得られていないため、サファイア等の異種材料を基板としてＧａＮ結晶の製造が行われている。

【０００５】

これらの代用基板では、窒化物半導体との格子定数差または熱膨張係数差が大きいために、該当基板直上に結晶欠陥、または結晶転位密度の少ない良好な結晶をエピタキシャル成長させることは困難である。例えば、窒化物半導体（ＧａＮ）の代用基板として、サファイア基板を使用した場合、該基板上に結晶成長した窒化物半導体（ＧａＮ）層内には10^{9}～$10^{10}cm^{-2}$の貫通転位が存在することが知られている。

【０００６】

この解決策として、図７に第５８回応用物理学会学術講演会予稿集２ｐ－Ｑ－１４，Ｎｏ．１（１９９７）ｐ２６５に報告されている第１の従来例を示す。

【０００７】

図において、７００はサファイア基板、７０１はSiO_2パターン、７０２はSiO_2に設けられた開口部、７０３はＭＯＣＶＤ法で成長されたＧａＮ単結晶膜である。本従来例に於いては、開口部から結晶成長が開始されるようなSiO_2パターンによる成長抑制効果を用いたことにより、SiO_2上のＧａＮ単結晶７０４に於いてのみ、欠陥密度10^{5}～$10^{6}/cm^{2}$が得られており、SiO_2パターンを用いない上記結晶よりも４桁程度欠陥密度が低減された。

【０００８】

また図８は、第５８回応用物理学会学術講演会講演予稿集２ｐ－Ｑ－１５，Ｎｏ．１（１９９７）ｐ２６６に報告された第２の従来例である。図において、８００はサファイア基板、８０１はＭＯＣＶＤ法で成長されたＧａＮ単結晶である。８０２はSiO_2パターン、８０３はSiO_2に設けられた開口部、８０４はＨｙｄｒｉｄｅ－ＶＰＥ法で成長されたＧａＮ結晶である。本従来例においてもＨｙｄｒｉｄｅ－ＶＰＥ法で成長されたＧａＮ結晶８０４の表面付近において、欠陥密度$6\times10^{7}/cm^{2}$が得られており、従来得られていた結晶よりも３桁程度欠陥密度が低減された。このような、従来例に示されたＧａＮ単結晶膜をＧａＮ系半導体デバイスの成長用基板として用いることによって、電子デバイスの高性能化が期待された。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の従来例によっても、得られたＧａＮ単結晶基板の品質は、今だ十分なものでなかった。例えば、半導体レーザデバイスでは発光領域付近に欠陥が存在しなければ、製品寿命に革新的な向上がもたらされるが、そのためには欠陥密度$10^{5}/cm^{2}$以下が要求される。この意味において、上述の欠陥密度の低減は不十分であった。望ましくは、ＧａＡｓ等の他のＩＩＩ－Ｖ族半導体基板と同様の欠陥密度$10^{4}/cm^{2}$以下が求

められる。

【００１０】

また、第１の従来例においては、欠陥密度の低減された高品質結晶は、SiO_2パターン上に限られ、その他の領域は従来同様の結晶品質であって、結晶成長用基板としては使い難いものであった。

【００１１】

第２の従来例においては、Ｈｙｄｒｉｄｅ－ＶＰＥ法により、数１０μｍと、エピタキシャル成長膜としては比較的厚い膜が成長されるため、その表面付近ではSiO_2パターンの影響が緩和されて欠陥が均一に分布するので、このような問題が無いものの、欠陥密度の点からは、第１の従来例に劣るものであった。本発明は、このような従来の問題を解消することを目的とする。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

成長抑制効果のある物質からなる第１のパターン化マスクを含む基板上に窒化物半導体結晶を成長させる結晶製造方法において、第１のパターン化マスクの開口部から連続膜でない島状の窒化物半導体結晶を成長させる工程と、島状の窒化物半導体結晶の上面に成長抑制効果のある物質からなる第２のパターン化マスクを形成する工程と、島状の窒化物半導体結晶の側面からさらに結晶成長させて第２のパターン化マスクをも覆う工程を具備することを特徴としている。

【００１３】

なお、第１のパターン化マスクと同じ材料で第２のパターン化マスクが形成されることが好ましい。また、基板がＧａＮ基板であることが好ましい。

【００１４】

【発明の実施の形態】

〔参考実施形態１〕

図１を参照して、本発明に密接に関連する参考実施形態１の結晶成長方法を解説する。

【００１５】

先ず、所定の成長炉内に設置された、Ｃ面を表面として有するサファイア基板１００上にトリメチルガリウム（ＴＭＧ）とアンモニア（NH_3）を原料に用いて、ＧａＮ層１０１を４μｍ厚成長させる。

【００１６】

次いで、第１のパターン化したマスクを形成するため、ＧａＮ層１０１上に成長抑制物質としてスパッタ法にて厚さ２００ｎｍのSiO_2膜を形成した。SiO_2膜の形成方法としてスパッタ法に限定されなくて、他の方法例えば、真空蒸着法、ＣＶＤ法でもよい。また、成長抑制物質としては、SiO_2以外にAl_2O_3、TiO_2等の酸化物やSiN_xでもよい。次いで、通常のフォトレジスト法によりSiO_2膜をストライプ幅７μｍピッチ１０μｍの周期的ストライプ状パターンとし、第１のSiO_2マスク１０２を形成した。ストライプの方向はＧａＮ層１０１の結晶の〈１－１００〉方向が望ましかった。

【００１７】

このような基板を用いて、ＭＯＶＰＥ法（有機金属気相成長法）でＧａＮ結晶膜１０３を成長させた。所定の成長炉内でトリメチルガリウム（ＴＭＧ）とアンモニア（NH_3）を原料に用いて、成長温度１０５０℃で厚さ３μｍのＧａＮ結晶膜１０３を成長させた。ＧａＮ結晶膜１０３は第１のマスクの開口部から成長を始め、基板に垂直方向より水平方向の方が成長速度が早いと言う異方性により、ほぼ基板全面に渡って平滑に成長した。

【００１８】

しかし、第１のマスク直上では欠陥密度は10^5個／cm^2以下であったが、マスク開口部のサファイア基板直上では依然として、欠陥密度が10^7個／cm^2であった。従来例ではこのような場所を避けてレーザ素子を形成していたが、信頼性および歩留まりの点で不十分であった。

【００１９】

次いで、前記ＧａＮ結晶膜１０３上に第２のマスクを形成した。第１のマスク形成と同じ方法のスパッタ法で２００ｎｍの厚さのSiO_2膜を形成し、フォトレジスト法でストライプ幅８μｍ、ピッチ１０μｍの周期的ストライプ状パターンとし第２のSiO_2マスク１０４を形成した。この時、第２のマスクの位置は第１のマスクの開口部とほぼ一致させることが肝要である。

【００２０】

次いで、このような基板を用いて、ＭＯＶＰＥ法（有機金属気相成長法）でＧａＮ単結晶膜１０５を成長させた。所定の成長炉内でトリメチルガリウム（ＴＭＧ）とアンモニア（NH_3）を原料に用いて、成長温度１０５０℃で厚さ３μｍのＧａＮを成長させた。このように成長させたＧａＮ単結晶膜１０５は全面に渡って、欠陥密度が１５００個／cm^2以下に減少し、極めて結晶性が向上した。

【００２１】

上記参考実施形態１において、第１のマスクと第２のマスクを共にストライプ幅４μｍ、ピッチ１０μｍとし、互いに半ピッチずれた位置に配した場合（第１のマスクの欠如部より第２のマスク幅が小さい場合）においては、欠陥密度は５０００個／cm^2になり、従来の第１のマスクのみの場合に比べれば、十分に結晶欠陥の低減効果が観測された。この低減効果は、第１のマスクの欠如部より第２のマスク幅が大きく、両マスクにて完全にサファイア基板１００から直上に伸びる結晶貫通転位をカバーしている場合に比べて、多少、欠陥密度は大きくなっており、第１のマスクの欠如部を完全に覆うように第２のマスクを形成することが肝要であることが確認できた。

【００２２】

しかしながら、第１のマスクの欠如部より第２のマスク幅が小さい場合にはある程度の欠陥低減（約５０００個／cm^2）の効果と共に、ＧａＮ連続膜のｃ軸配向性が向上することがＸ線回析測定により分かった。第１のマスクの欠如部より第２のマスク幅が大きい場合には配向のばらつきを示すＸ線回析のω値（半値幅）は４～６分程度であったが、本形状のマスクを使用することにより、ウエハ面内における、結晶の配向のばらつき（ω値）を２分まで低減することが確認された。従って、第１のマスクの欠如部より第２のマスク幅が小さい形状にてＬＥＤや半導体レーザを作製した場合、第１のマスクの欠如部より第２のマスク幅が大きい場合に比べて、発光効率は多少劣るものの、ウエハ面内の発光効率やレーザの閾値電流の均一性は向上し、素子の作製歩留りは向上させることが可能であることが分かった。従って、必要とされる発光素子の特性に会わせて、第１のマスクの欠如部と第２のマスクの幅の関係を選択することが重要である。また、第１のマスクと第２のマスクを同一材料で形成すれば、蒸着装置を統一化でき、かつ同一の成長抑制効果により結晶膜の品質の安定化が可能となる（発光効率を優先する場合には、第１のマスクの欠如部より第２のマスクの幅を大きく選択し、特性の均一性や歩留まりを優先する場合には、第１のマスクの欠如部より第２のマスクの幅を小さく選択すべきである）。

【００２３】

〔実施形態１〕

図２に本発明の実施形態１を示す。本実施形態１は、前述の参考実施形態１に比べて、第１のマスクを用いて成長させたＧａＮ結晶膜２０３が連続膜でなく、第２のマスクが島状に成長したＧａＮ結晶膜２０３の上面に形成されるところが異なるだけである。

【００２４】

まず、サファイア基板２００上にＧａＮ層２０１を厚さ４μｍに、参考実施形態１と同様に成長させる。本実施形態１の場合、第１のSiO_2マスク２０２を用いて成長させた第１のＧａＮ結晶膜２０３は、厚さ１μｍ、幅７μｍ、ピッチ１０μｍとした。次いで、第２のSiO_2マスク２０４（厚さ２００μｍ）を用いて第２のＧａＮ単結晶膜２０５（厚さ）を成長させたところ欠陥密度が８００個／cm^2以下であり、良好な結晶が得られた。これは、ＧａＮ単結晶膜２０５が第１のＧａＮ結晶の欠陥の少ない側面２０６からのみ成長する効果である。

【００２５】

〔参考実施形態２〕

図３を参照して、本発明に密接に関連する参考実施形態２を解説する。参考実施形態１ではパターン化マスクへのＧａＮの結晶成長を２回の工程で行う必要があったが、本参考実施形態２では１回で済み、コスト的に有利である。本参考実施形態２においても、先ず、ＧａＮ層３０１を形成したサファイア基板３００に参考実施形態１と同様にスパッタ法でSiO_2膜を２００ｎｍ形成する。これを通常のフォトレジスト法で幅４μｍピッチ８μｍでストライプ状にエッチングし、第１のSiO_2マスク３０２を作製する。次いで、このような基板に同様にSiO_2膜を形成し、第１のマスク上に幅２μｍピッチ８μｍのストライプ状の第２の下部SiO_2マスク３０３を形成する。次に通常のフォトリソグラフ法により下部SiO_2マスク３０３以外をフォトレジスト膜で被覆する。この方法は全面に例えばシプレー社のＡＺなどのフォトレジストをスピンコートし、下部SiO_2マスク３０３部のみ露光、現像しレジスト膜を除去すればよい。更に、SiO_2膜を形成し幅５μｍピッチ８μｍのストライプ状の第２の上部SiO_2マスク３０４を形成する。その後、前述のフォトレジスト膜をアセトンなどの溶剤で除去する。この第２の下部SiO_2マスク３０３と第２の上部SiO_2マスク３０４とで第２のマスクとし、Ｌ字型を形成している。このような基板を用いて、ＭＯＶＰＥ法でＧａＮを成長させた。所定の成長炉内でトリメチルガリウム（ＴＭＧ）とアンモニア（NH_3）を原料に用いて、成長温度１０５０℃で厚さ３μｍのＧａＮ単結晶膜３０５を成長させた。成長は第１のSiO_2マスク３０２の開口部から開始し、第２の上部SiO_2マスクの３０４で基板に垂直方向の成長は停止し、その後基板と平行方向に成長し、第２の上部SiO_2マスク３０４の開口部から基板に垂直方向へも成長を始め、最終的に、基板全面に渡って均一に成長した。ＧａＮ層３０１とサファイア基板３００の界面から発生した該基板と垂直方向の転位は直上の第２の上部SiO_2マスク３０４で停止し、かつ、基板と平行方向への転位は第２の下部SiO_2マスク３０３によって停止する。従って、得られたＧａＮ単結晶膜３０５は欠陥密度６００／cm^2以下と極めて良質のものであった。

【００２６】

〔参考実施形態３〕

図４を参照して、本発明に密接に関連する参考実施形態３を解説する。先ず、ＧａＮ層４０１を形成したサファイア基板４００に参考実施形態１と同様にスパッタ法でSiO_2膜を２００ｎｍ厚形成する。これを通常のフォトレジスト法で幅４μｍピッチ８μｍでストライプ状にエッチングし、第１の$Si0_2$マスク４０２を作製する。次いで、上記と同様の手法を用いて、ＧａＮ層４０１上に幅２μｍピッチ８μｍの第２の下部SiO_2マスク４０３をストライプ状に形成する。次に通常のフォトリソグラフ法により下部SiO_2マスク４０３以外をフォトレジスト膜で被覆する。この方法は全面に例えばシプレー社のＡＺなどのフォトレジストをスピンコートし、下部SiO_2マスク４０３部のみ露光、現像しレジスト膜を除去すればよい。更に、SiO_2の幅５μｍピッチ８μｍのストライプ状の第２の上部SiO_2マスク４０４を、上記第２の下部SiO_2マスク４０３上に形成する。この後、前述のフォトレジスト膜をアセトンなどの溶剤で除去する。このマスク第２の下部SiO_2マスク４０３と第２の上部SiO_2マスク４０４とで第２のマスクとしＴ字型を形成している。このような基板を用いて、ＭＯＶＰＥ法でＧａＮを成長させた。所定の成長炉内でトリメチルガリウム（ＴＭＧ）とアンモニア（NH_3）を原料に用いて、成長温度１０５０℃で厚さ３μｍのＧａＮ単結晶膜４０５を成長させた。成長は第１のSiO_2マスク４０２の開口部から開始し、第２の上部SiO_2マスク４０４で基板に垂直方向の成長は停止し、その後基板と平行方向に成長し、第２の上部SiO_2マスク４０４の開口部から基板に垂直方向へも成長を始め、最終的に、基板全面に渡って均一に成長した。ＧａＮ層４０１とサファイア基板４００の界面から発生した該基板と垂直方向の転位は直上の第２の上部SiO_2マスク４０４で停止し、基板と平行方向への転位は第２の下部SiO_2マスク４０３によって停止する。従って、得られたＧａＮ単結晶膜４０５は欠陥密度８００／cm_2と極めて良質のものであった。

【００２７】

〔参考実施形態４〕

図５を参照して、本発明に密接に関連する参考実施形態４を解説する。始めに、第１のパターン化したマスクを形成するため、ＧａＮ層５０１を形成したＣ面を表面とするサファイア基板５００上に成長抑制物質としてスパッタ法にて厚さ２００ｎｍのSiO_2膜を形成した。SiO_2膜の成長方法としてスパッタ法に限定されなくて、他の方法例えば、真空蒸着法、ＣＶＤ法でもよい。また、成長抑制物質としては、SiO_2以外にAl_2O_3、TiO_2等の酸化物やSiN_xでもよい。次いで、通常のフォトレジスト法によりSiO_2膜を幅３μｍピッチ１０μｍのストライプ状で開口部を設け、第１のSiO_2マスク５０２を形成した。ストライプの方向はＧａＮ層５０１に関して〈１－１００〉が望ましかった。

【００２８】

このような基板を用いて、ＭＯＶＰＥ法でＧａＮを成長させた。所定の成長炉内でトリメチルガリウム（ＴＭＧ）とアンモニア（NH_3）を原料に用いて、成長温度１０５０℃で厚さ０．５μｍのＧａＮを成長させた。ＧａＮ５０３は第１のマスクのエッジ部のみに成長し、第１のSiO_2マスク５０２を埋めるまでには至らなかった。このエッジ部は結晶成長に対してポテンシャルの低い特異な点であるため、ＧａＮ５０３は欠陥のない極めて良質なものであった。

【００２９】

次いで、このような基板上に第２のマスクを形成した。第１のマスク形成と同じスパッタ法で２００ｎｍの厚さのSiO_2を形成し、フォトレジスト法で幅５μｍピッチ１０μｍのストライプ状に第２のSiO_2マスク５０４を形成した。

【００３０】

次いで、このような基板を用いて、ＭＯＶＰＥ法でＧａＮ単結晶膜５０５を成長させた。所定の成長炉内でトリメチルガリウム（ＴＭＧ）とアンモニア（NH_3）を原料に用いて、成長温度１０５０℃で厚さ３μｍのＧａＮを成長させた。このように成長させたＧａＮ単結晶膜５０５は全面に渡って、欠陥密度が１０００個／cm_2以下に減少し、極めて結晶性が向上した。

【００３１】

ここで、第２のマスクの遮光部が第１のマスクの開口部を塞ぐことが肝要である。

【００３２】

〔参考実施形態５〕

図６を参照して、本発明に密接に関連する参考実施形態５を解説する。図６におけるサファイア基板６００からＧａＮ単結晶膜６０５は、図１におけるサファイア基板１００からＧａＮ単結晶膜１０５と対応する。

【００３３】

この図６において、６０６はｎ－ＧａＮコンタクト層、６０７は$n-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層、６０８はｎ－ＧａＮガイド層、６０９は５層の$In_{0.2}Ga_{0.8}N$量子井戸層と６層の$In_{0.05}Ga_{0.95}N$障壁層からなる多重量子井戸構造活性層、６１０は$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$蒸発防止層、６１１はｐ－ＧａＮガイド層、６１２は$p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層、６１３はｐ－ＧａＮコンタクト層、６１４はｐ型電極、６１５はｎ型電極、６１６はSiO_2絶縁膜である。

【００３４】

本参考実施形態５において、サファイア基板６００の表面はａ面、ｒ面、ｍ面等の他の面方位であっても構わない。また、サファイア基板に限らずＧａＮ基板、ＳｉＣ基板、スピネル基板、ＭｇＯ基板、Ｓｉ基板、ＧａＡｓ基板も用いることが出来る。特に、ＧａＮ基板の場合にはサファイア基板に比べて基板に堆積した窒化ガリウム系半導体材料との格子定数差が小さく良好な結晶性の膜が得られ、さらに、劈開しやすいため、劈開によるレーザ共振器の形成が容易であるという利点がある。ｎ型クラッド層およびｐ型クラッド層は、$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$以外のＡｌ組成をもつＡｌＧａＮ３元混晶でも良い。この場合、Ａｌ組成を大きくすると活性層とクラッド層とのエネルギーギャップ差および屈折率差が大

きくなり、キャリアや光が活性層に閉じ込められてさらに発振閾値電流の低減および温度特性の向上が図れる。また、キャリアや光の閉じ込めが保持される程度でＡｌ組成を小さくしていくと、クラッド層におけるキャリアの移動度が大きくなるため、半導体レーザ素子の素子抵抗を小さくできる利点がある。さらにこれらのクラッド層は微量に他の元素を含んだ４元混晶半導体でもよく、ｎ－$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層６０７とｐ－$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層６１２とで混晶の組成が同一でなくても構わない。

【００３５】

ｎ－ＧａＮガイド層６０８とｐ－ＧａＮガイド層６１１は、そのエネルギーギャップが、多重量子井戸構造活性層６０９を構成する量子井戸層のエネルギーギャップとｎ－$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層６０７、ｐ－$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層６１２のエネルギーギャップの間の値を持つような材料であればＧａＮにこだわらず他の材料、例えばＩｎＧａＮ、ＡｌＧａＮ３元混晶等を用いてもよい。また、ガイド層全体にわたってドナー又はアクセプタをドーピングする必要はなく、多重量子井戸構造活性層６０９側の一部のみをノンドープとしてもよく、さらにはガイド層全体をノンドープとしてもよい。この場合、ガイド層に存在するキャリアが少なくなり、自由キャリアによる光の吸収が低減されて、さらに発振閾値電流が低減できるという利点がある。

【００３６】

多重量子井戸構造活性層６０９を構成する$In_{0.2}Ga_{0.8}N$量子井戸層と$In_{0.05}Ga_{0.95}N$障壁層は、必要なレーザ発振波長に応じてその組成を設定すればよく、発振波長を長くしたい場合は量子井戸層のＩｎ組成を大きくし、短くしたい場合は量子井戸層のＩｎ組成を小さくする。また量子井戸層と障壁層はＩｎＧａＮ３元混晶に微量の他の元素を含んだ４元以上の混晶半導体でもよい。さらに障壁層は単にＧａＮを用いてもよい。

【００３７】

また、本参考実施形態５では、多重量子井戸構造活性層６０９に接するように$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$蒸発防止層６１０を形成しているが、これは多重量子井戸構造活性層６０９が成長温度を上昇している間に蒸発してしまうことを防ぐためである。従って、該多重量子井戸構造活性層を保護するものであれば$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$蒸発防止層６１０として用いることが出来、他のＡｌ組成を有するＡｌＧａＮ３元混晶やＧａＮを用いてもよい。また、この$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$蒸発防止層６１０にＭｇをドーピングしてもよく、この場合はｐ－ＧａＮガイド層６１１やｐ－$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層６１２から正孔が注入され易くなるという利点がある。さらに、該多重量子構造活性層を構成している、量子井戸層のＩｎ組成が小さい場合は$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$蒸発防止層６１０を形成しなくても量子井戸層は蒸発しないため、特に、$Al_{0.2}Ga_{0.8}N$蒸発防止層６１０を形成しなくても、本参考実施形態５の窒化ガリウム系半導体レーザ素子の特性は損なわれない。

【００３８】

次に、図６を参照して、上記窒化ガリウム系半導体レーザ作製方法を説明する。以下の説明では、ＭＯＶＰＥ法を用いた場合を示しているが、ＧａＮをエピタキシャル成長できる成長方法であればよく、ＭＢＥやＨＶＰＥ等の他の気相成長法を用いることも出来る。

【００３９】

先ず所定の成長炉内において、参考実施形態１と同様に作製された基板上に、トリメチルガリウム（ＴＭＧ）とアンモニア（NH_3）およびシランガス（SiH_4）を原料に用いて、成長温度１０５０℃で厚さ３μｍのＳｉをドープしたｎ－ＧａＮコンタクト層６０６を成長する。さらに、続けてトリメチルアルミニウム（ＴＭＡ）を原料に加え、成長温度１０５０℃のままで０．４μｍのＳｉドープｎ－$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層６０７を成長する。続けて、ＴＭＡを原料から除いて、成長温度は１０５０℃のままで厚さ０．１μｍのＳｉをドープしたｎ－ＧａＮガイド層６０８を成長する。

【００４０】

次に、成長温度を７５０℃に下げて、ＴＭＧとNH_3、及びトリメチルインジウム（ＴＭＩ）を原料に用いて、$In_{0.05}Ga_{0.95}N$障壁層（厚さ５ｎｍ）／$In_{0.2}Ga_{0.8}N$量子井戸層（厚さ２ｎｍ）を５周期成長した後、$In_{0.05}Ga_{0.95}N$障壁層（厚さ５ｎｍ）

を成長することにより多重量子井戸構造活性層６０９（トータルの厚さ４０ｎｍ）を作製する。さらに続けてＴＭＧ，ＴＭＡとＮＨ$_3$を原料に用いて、成長温度は７５０℃のままで厚さ２０ｎｍのＡｌ$_{0.2}$Ｇａ$_{0.8}$Ｎ蒸発防止層６１０を成長する。

【００４１】

次に、再び成長温度を１０５０℃に上昇して、ＴＭＧとＮＨ$_3$、およびビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム（ＥｔＣｐ$_2$Ｍｇ）を原料に用いて、厚さ０．１μｍのＭｇドープｐ－ＧａＮガイド層６１１を成長する。さらに続けてＴＭＡを原料に加え、成長温度は１０５０℃のままで厚さ０．４μｍのＭｇドープｐ－Ａｌ$_{0.1}$Ｇａ$_{0.9}$Ｎクラッド層６１２を成長する。続けて、ＴＭＡを原料から除いて、成長温度は１０５０℃のままで厚さ０．２μｍのＭｇをドープしたｐ－ＧａＮコンタクト層６１３を成長して、窒化ガリウム系エピキシャルウエハを完成する。その後、このウエハを８００℃の窒素ガス雰囲気中でアニールして、Ｍｇドープのｐ型層を低抵抗化する。

【００４２】

さらに、通常のフォトリソグラフィとドライエッチング技術を用いて、２００μｍ幅のストライプ状にｐ－ＧａＮコンタクト層６１３の最表面から、ｎ－ＧａＮコンタクト層６０６が露出するまでエッチングを行いメサ構造を作製する。次に、上記と同様のフォトリソグラフィとドライエッチング技術を用いて、残ったｐ－ＧａＮコンタクト層６１３、ｐ－Ａｌ$_{0.1}$Ｇａ$_{0.9}$Ｎクラッド層６１２をエッチングする。この時、ストライプ状のリッジ構造は、２００μｍの両端より３μｍ以上離しておけばよく、本参考実施形態５ではｎ型電極６１５を形成する側のメサ構造の端より１０μｍ離れたところにストライプ状のリッジ構造を形成した。このようにｎ型電極６１５に近付けるようにストライプ状のリッジ構造を配置すれば、素子の電気抵抗が小さくなり動作電圧が低減される。また、このドライエッチシグの際には多重量子井戸構造活性層６０９に達しないようにエッチングを停止しているので、活性層へのエッチングダメージが抑えられており、信頼性の低下や発振閾値電流の増大が防がれている。

【００４３】

続いて、リッジの側面とリッジ以外のｐ型層表面に厚さ２００ｎｍのＳｉＯ$_2$絶縁膜６１６を電流阻止層として形成する。このＳｉＯ$_2$絶縁膜６１６とｐ－ＧａＮコンタクト層６１３の表面にニッケルと金からなるｐ型電極６１４を形成し、エッチングにより露出したｎ－ＧａＮコンタクト層６０６の表面にチタンとアルミニウムからなるｎ型電極６１５を形成して、窒化ガリウム系ＬＤウエハを完成する。

【００４４】

その後、このウエハをリッジストライプと垂直な方向に劈開してレーザの共振面を形成し、さらに個々のチップに分割する。そして、各チップをステムにマウントし、ワイヤボンディングにより各電極とリード端子とを接続して、窒化ガリウム系半導体レーザ素子を完成する。

【００４５】

以上のようにして作製された半導体レーザ素子は、発振波長４１０ｎｍ、発振閾値２０ｍＡという良好なレーザ特性が得られた。また、結晶欠陥の減少により、寿命が10^5時間（６０℃）と極めて信頼性の高いレーザ素子であった。また、結晶欠陥を有するレーザ素子の割合が極めて低下し、素子歩留まり８０％以上が得られた。

【００４６】

なお、本参考実施形態５では、多重量子井戸構造活性層６０９を構成する量子井戸層と障壁の層厚をそれぞれ２ｎｍ，５ｎｍとしたが、量子井戸層と障壁層の各層厚を１０ｎｍ以下とすれば、本参考実施形態５に拘らず、他の層厚でも同等の効果が得られる。また、多重量子井戸構造活性層６０９の量子井戸層数は４層や３層でもよく、単一量子井戸構造活性層でも構わない。

【００４７】

さらに本参考実施形態５では絶縁体であるサファイアを基板として用いたため、エッチングにより露出した、ｎ－ＧａＮコンタクト層６０６の表面にｎ型電極６１５を形成して

いるが、ｎ型導電性を有するＧａＮ，ＳｉＣ，Ｓｉ，ＧａＡｓ等を用いれば、この基板の裏面にｎ型電極６１５を形成してもよい。この場合、２００μｍ幅のストライプ状のリッジ構造は半導体レーザ素子チップの両端より３μｍ以上離しておけばよい。また、ｐ型とｎ型の構成を逆にしても構わない。

【００４８】

【発明の効果】

上述したように、本発明による窒化ガリウム結晶では、成長抑制効果のある物質を異なる面に貫通転位の成長が阻止されるように逆のマスクパターンで形成することにより、結晶欠陥密度が$10^4 cm^2$以下と極めて少ない結晶が得られた。このような結晶を用いて作製した窒化ガリウム半導体レーザは信頼性が高くかつ極めて歩留まりがよく低コストで生産できた。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明に密接に関連する参考実施形態１を示す窒化ガリウム半導体基体の断面図である。

【図２】　本発明の実施形態１を示す窒化ガリウム半導体基体の断面図である。

【図３】　本発明に密接に関連する参考実施形態２を示す窒化ガリウム半導体基体の断面図である。

【図４】　本発明に密接に関連する参考実施形態３を示す窒化ガリウム半導体基体の断面図である。

【図５】　本発明に密接に関連する参考実施形態４を示す窒化ガリウム半導体基体の断面図である。

【図６】　本発明に密接に関連する参考実施形態５を示す窒化ガリウム半導体基体の断面図である。

【図７】　第１の従来例のＧａＮ結晶膜を示す断面図である。

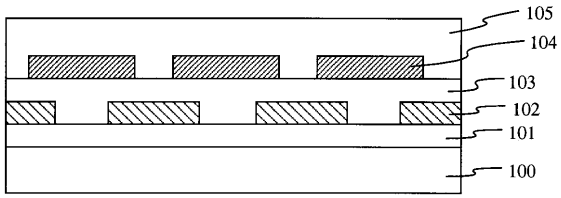
【図８】　第２の従来例のＧａＮ結晶膜を示す断面図である。

【符号の説明】

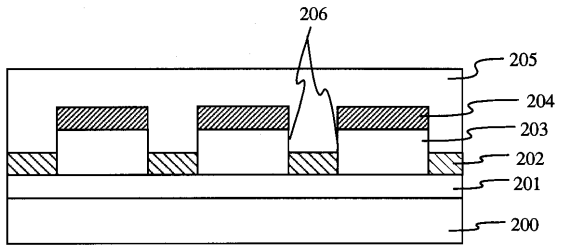
１００，２００，３００，４００，５００，６００ サファイア基板
１０１，２０１，３０１，４０１，５０１，６０１ ＧａＮ層
１０２，２０２，３０２，４０２，５０２，６０２ 第１のSiO_2マスク
１０３，２０３，６０３ ＧａＮ結晶膜
１０４，２０４，５０４ 第２のSiO_2マスク
１０５，２０５，３０５，４０５，５０５，６０５ ＧａＮ単結晶膜
２０６ ＧａＮ 結晶膜２０３結晶の側面
３０３，４０３，　第２の下部SiO_2マスク
３０４，４０４ 第２の上部SiO_2マスク
５０３ ＧａＮ
６０４ 第２のSiO_2マスク
６０６ ｎ－ＧａＮコンタクト層
６０７ ｎ－$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層
６０８ ｎ－ＧａＮガイド層
６０９ 多重量子井戸構造活性層
６１０ $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$蒸発防止層
６１１ ｐ－ＧａＮガイド層
６１２ ｐ－$Al_{0.1}Ga_{0.9}N$クラッド層
６１３ ｐ－ＧａＮコンタクト層
６１４ ｐ型電極
６１５ ｎ型電極
６１６ SiO_2絶縁膜
７００，８００ サファイア基板
７０１，８０２ SiO_2パターン

７０２，８０３ 開口部
７０３ ＧａＮ単結晶膜
７０４ SiO_2上のＧａＮ単結晶
８０１ ＭＯＣＶＤ法で成長されたＧａＮ単結晶
８０４ Ｈｙｄｒｉｄｅ－ＶＰＥ法で成長されたＧａＮ結晶

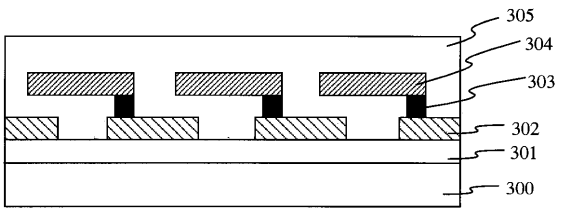
【図１】



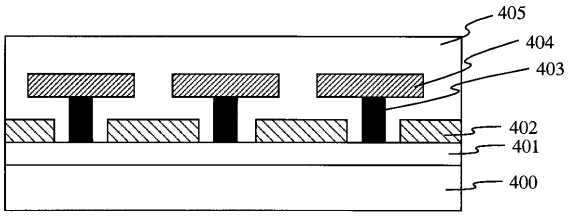
【図２】



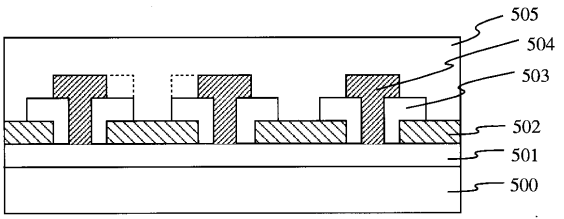
【図３】



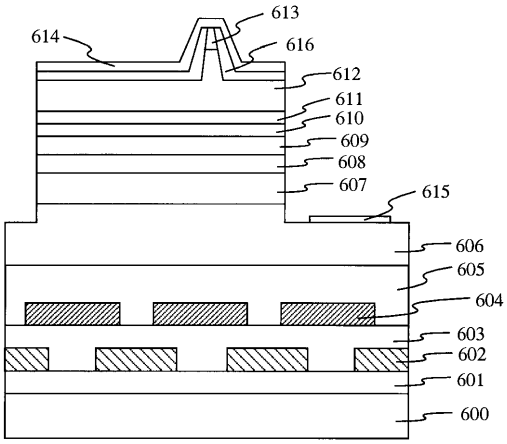
【図４】



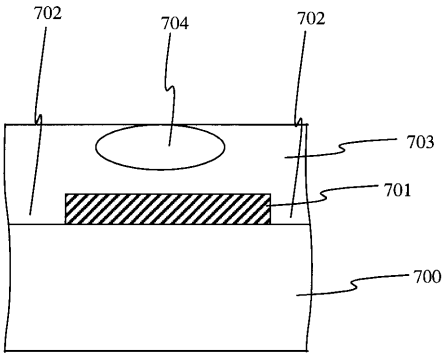
【図５】



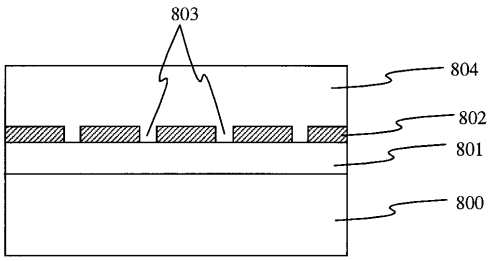
【図６】


613
614
616
612
611
610
609
608
607
615
606
605
604
603
602
601
600

【図７】


702
704
702
703
701
700

【図８】


803
804
802
801
800

フロントページの続き

(74)代理人 100103296
弁理士 小池 隆彌
(72)発明者 津田 有三
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 シャープ株式会社内
(72)発明者 伊藤 茂稔
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 シャープ株式会社内
(72)発明者 矢野 盛規
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 シャープ株式会社内

審査官 池渕 立

(56)参考文献 特開平１１－１９１６３７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１９１６５９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／０１１５１８（WO，Ａ１）
特開平１０－３２６９１２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１２９７１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１３５７７０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３２１５２９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 21/205
C23C 16/00-16/56
H01L 33/00
H01S 5/00-5/50
C30B 29/38