

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/164847 A1

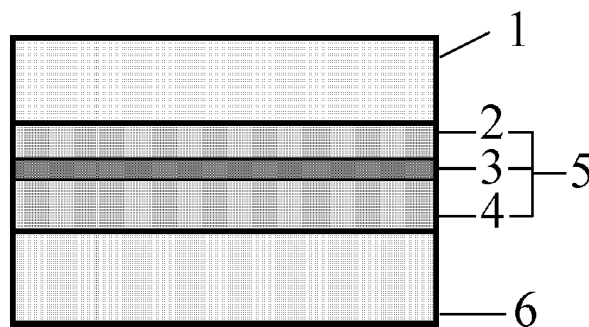
- (51) 国際特許分類:
H01L 33/30 (2010.01) *H01L 21/205* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003192
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 16 日(16.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-124564 2011 年 6 月 2 日(02.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 雅宣 (TAKAHASHI, Masanobu) [JP/JP]; 〒3790196 群馬県安中市磯部 2 丁目 1 3 番 1 号信越半導体株式会社 磯部工場内 Gunma (JP). 酒井 健滋 (SAKAI, Kenji) [JP/JP]; 〒3790196 群馬県安中市磯部 2 丁目 1 3 番 1 号信越半導体株式会社 磯部工場内 Gunma (JP). 篠原 政幸 (SHINOHARA, Masayuki) [JP/JP]; 〒3790196 群馬県安中市磯部 2 丁目 1 3 番 1 号信越半導体株式会社 磯部工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野 7 丁目 6 番 1 1 号第一下谷ビル 8 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: COMPOUND SEMICONDUCTOR SUBSTRATE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LIGHT EMITTING ELEMENT USING COMPOUND SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 化合物半導体基板、及びその製造方法、並びにその化合物半導体基板を用いた発光素子

[図1]



(57) Abstract: This compound semiconductor substrate has, on a second GaP window layer, a light emitting layer configured of a double hetero structure composed of a lower cladding layer represented by the formula of $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$), an active layer, and an upper cladding layer, and has a first GaP window layer on the light emitting layer. The compound semiconductor substrate is characterized in that the lattice constants of the lower cladding layer, the active layer, and the upper cladding layer match such that respective differences ($\Delta\theta$) between a Bragg angle on the (400) plane of a GaAs single crystal and respective Bragg angles on the (400) planes of the lower cladding layer, the active layer and the upper cladding layer are within the range of 50"-200" at a room temperature. Consequently, the high-quality compound semiconductor substrate is provided, said semiconductor substrate having improved light emitting service life characteristics, less variance of the light emitting service life characteristics within the plane, and furthermore, improved luminance.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/164847 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、第 2 GaP 窓層上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) で示される下クラッド層、活性層、及び上クラッド層のダブルヘテロ構造からなる発光層を有し、該発光層上に第 1 GaP 窓層を有する化合物半導体基板であって、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の (400) 面でのブラッグ角と GaAs 単結晶の (400) 面でのブラッグ角の差 $\Delta\theta$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 200^\circ$ となるように、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の格子定数が整合されたものであることを特徴とする化合物半導体基板である。これにより、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された高品質の化合物半導体基板を提供することを目的とする。

明 細 書

発明の名称：

化合物半導体基板、及びその製造方法、並びにその化合物半導体基板を用いた発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、化合物半導体基板、及びその製造方法、並びにその化合物半導体基板を用いた発光素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、例えば緑色から赤色の範囲にわたって比較的高輝度の発光が得られやすいことから、発光素子として、GaAs基板上に $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （以下、単にAlGaInPと記載することがある）4元混晶からなる発光層をエピタキシャル成長させた化合物半導体基板から製造されたものがよく利用されている。

[0003] しかしながら、このようにAlGaInP等のGaAsと格子定数が異なる発光層をGaAs基板上に形成する場合、その格子定数の差が大きいほど、例えば発光素子の輝度や発光寿命特性に与える影響は大きく、それらの諸特性が低下してしまっていた。また、化合物半導体基板に転位が発生してしまうことがあった。

[0004] そこで、従来では、例えば特許文献1に開示されているように、AlGaInPをエピタキシャル成長させる時において、AlGaInPとGaAsの格子面（400）のブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が 0° ～低角となるように、AlGaInPとGaAsとの格子定数を整合させて、AlGaInPの組成を調整し、発光層を形成する方法が行われていた。

[0005] また、GaAsからAlGaInPの格子定数まで徐々に混晶率が変化する層を形成したり、不整合を緩和する層を形成したりすることにより、エピタキシャル成長させたAlGaInP層の格子定数をGaAsの格子定数に

近づける試みが行われていた。

- [0006] しかしながら、このような従来のエピタキシャル成長温度における格子定数を考慮した製造方法や、 AlGaInP と GaAs との格子定数の差を小さくするための層を間に形成する製造方法のみでは、製造された発光素子（化合物半導体基板）の輝度および発光寿命特性等の諸特性が不安定であり、必ずしも満足する結果が得られていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平9－186360号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] さらに、 AlGaInP をエピタキシャル成長させる時において、 AlGaInP と GaAs の格子面（400）のブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が $0''$ ～低角となるように、 AlGaInP と GaAs との格子定数を整合させて、 AlGaInP の組成を調整し、発光層を形成する方法の場合には、発光層へ転位が伝播しやすいため、化合物半導体基板全体の発光寿命特性の劣化や、化合物半導体基板面内における発光寿命特性のバラツキが生じ、またその劣化やバラツキの程度もバッチ間で不安定となることが分かった。

- [0009] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、発光層への転位の伝播が抑制されることで、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された高品質の化合物半導体基板、及びその製造方法を提供することを目的とする。更に、本発明では、前記化合物半導体基板を用いた発光素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明では、第2GaP窓層上に、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で示される下クラッド層、活性層、及び上クラ

ッド層のダブルヘテロ構造からなる発光層を有し、該発光層上に第1 GaP 窓層を有する化合物半導体基板であって、

前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の(400)面でのブラッグ角とGaAs単結晶の(400)面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ (以下、単に $\Delta\omega$ と記載することがある)が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ となるように、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の格子定数が整合されたものであることを特徴とする化合物半導体基板を提供する。

[0011] このように、 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合された化合物半導体基板であれば、化合物半導体基板の各層間の応力緩和が有効に働き、ミスフィット転位等の転位の発光層各層への伝播が抑制されたものとなるため、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された化合物半導体基板となる。

[0012] また、 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 150''$ 、特には $50'' \sim 100''$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数が整合されたものであることが好ましい。

[0013] このような $\Delta\omega$ の範囲であれば、化合物半導体基板の各層間の応力緩和がより有効に働き、ミスフィット転位等の転位の発光層各層への伝播が抑制されたものとなるため、一層、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された化合物半導体基板となる。

[0014] さらに、本発明では、前記化合物半導体基板から製造されたものであることを特徴とする発光素子を提供する。

[0015] このような発光素子であれば、発光寿命特性が増大され、発光素子間で発光寿命特性のバラツキが改善され、更に輝度が改善された発光素子となる。

[0016] また、本発明では、GaAs基板上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)で示される下クラッド層、活性層、及び上クラッド層のダブルヘテロ構造からなる発光層をエピタキシャル成長する発

光層成長工程と、

前記発光層上に第1 GaP窓層をエピタキシャル成長する第1 GaP窓層成長工程と、

前記GaAs基板をエッチング除去し、前記下クラッド層を露出させるエッチング工程と、

前記露出した下クラッド層上に第2 GaP窓層を形成する第2 GaP窓層形成工程とを含む化合物半導体基板の製造方法であって、

前記発光層成長工程において、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の(400)面でのブラッグ角と前記GaAs基板の(400)面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 200^\circ$ となるように、前記GaAs基板上に前記発光層をエピタキシャル成長することを特徴とする化合物半導体基板の製造方法を提供する。

[0017] このような発光層成長工程を有する化合物半導体基板の製造方法であれば、製造時において、化合物半導体基板の各層間の応力緩和が有効に働き、ミスフィット転位等の転位が発光層各層に伝播しにくいため、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された化合物半導体基板を製造することができる方法となる。

[0018] また、発光層成長工程において、前記 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 150^\circ$ 、特には $50^\circ \sim 100^\circ$ となるように、GaAs基板上に発光層をエピタキシャル成長することが好ましい。

[0019] このような発光層成長工程であれば、製造時において、化合物半導体基板の各層間の応力緩和がより有効に働き、ミスフィット転位等の転位が発光層各層により伝播しにくくなるため、一層、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された化合物半導体基板を製造することができる方法となる。

発明の効果

[0020] 以上説明したように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の(400)面でのブラッグ角とGaAs単結晶の(400)面でのブラッグ角の差

$\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 200^\circ$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合する本発明の化合物半導体基板であれば、化合物半導体基板の各層間の応力が緩和され、ミスフィット転位等の転位の発光層各層への伝播が抑制されたものとなるので、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された化合物半導体基板となる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の化合物半導体基板の概略断面図である。

[図2] (a) $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $0^\circ \sim$ 低角となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合した場合の化合物半導体基板の概略断面図に、内部応力に伴う転位の伝播方向を示した図であり、(b) $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 200^\circ$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合した場合の化合物半導体基板の概略断面図に、内部応力に伴う転位の伝播方向を示した図である。

[図3] (a) $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ 0° となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合した場合の化合物半導体基板の活性層のX線トポグラフィ写真であり、(b) $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ 100° となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合した場合の化合物半導体基板の活性層のX線トポグラフィ写真である。

[図4]本発明の化合物半導体基板の製造方法のフロー図である。

[図5]実施例1～5及び比較例1～2の発光素子の発光寿命特性、及び面内の発光寿命特性のバラツキを表わしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。前述のように、発光層への転位の伝播が抑制された化合物半導体基板が望まれていた。

[0023] 本発明者らは、上記課題に対し鋭意検討を重ねた結果、下クラッド層、活

性層、及び上クラッド層の（４００）面でのブラッグ角とGaAs単結晶の（４００）面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合された化合物半導体基板であれば、化合物半導体基板の各層間の応力が緩和されることを見出し、これにより発光層へのミスフィット転位等の転位の伝播が抑制され、発光寿命特性、面内の発光寿命特性のバラツキ、及び輝度が改善されることを見出して、本発明を完成させた。以下、図１～５を参照して、詳細に説明する。

[0024] [化合物半導体基板]

本発明では、第２GaP窓層上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で示される下クラッド層、活性層、及び上クラッド層のダブルヘテロ構造からなる発光層を有し、該発光層上に第１GaP窓層を有する化合物半導体基板であって、

前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の（４００）面でのブラッグ角とGaAs単結晶の（４００）面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ となるように、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の格子定数が整合されたものであることを特徴とする化合物半導体基板を提供する。

[0025] [第１GaP窓層及び第２GaP窓層]

本発明における第１GaP窓層１及び第２GaP窓層６は、GaPからなる透明導電性膜であれば特に限定されない（図１）。第１GaP窓層及び第２GaP窓層は、例えば厚膜透明導電性膜とすることができ、第１GaP窓層の厚さとしては、 $10\mu m \sim 100\mu m$ が好ましい。また、第２GaP窓層の厚さとしては、 $10\mu m \sim 100\mu m$ が好ましい。このように厚膜の第１GaP窓層及び第２GaP窓層であっても、本発明の化合物半導体基板であれば発光寿命特性、面内の発光寿命特性のバラツキ、及び輝度が改善されたものとなる。

[0026] また、第１GaP窓層及び第２GaP窓層は電流拡散層であることが好ま

しい。第1 GaP窓層及び第2 GaP窓層が電流拡散層であれば、電極の近傍だけでなく、広い範囲で効率よく発光させることが可能となる。

[0027] 〔発光層〕

本発明における発光層5は、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で示される下クラッド層4、活性層3、及び上クラッド層2のダブルヘテロ構造からなる（図1）。

[0028] 下クラッド層4、活性層3、及び上クラッド層2の格子定数は、下クラッド層4、活性層3、及び上クラッド層2の（400）面でのブラッグ角とGaAs単結晶の（400）面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ 、好ましくは $50'' \sim 150''$ 、より好ましくは $50'' \sim 100''$ となるように、整合されたものである。

[0029] $\Delta\omega$ の算出としては、測定用のX線として波長 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ のCuK α 1線を用い、GaAs基板の（400）面でのブラッグ角 ω とAlGaInP下クラッド層、活性層、上クラッド層の（400）面でのブラッグ角 ω' をそれぞれ測定し、その差 $\Delta\omega (= \omega' - \omega)$ を求めることで行うことができる。

[0030] このように、 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ 、好ましくは $50'' \sim 150''$ 、より好ましくは $50'' \sim 100''$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合されることにより、化合物半導体基板の各層間の応力緩和が有効に働き、ミスフィット転位等の転位の発光層各層への伝播が抑制されたものとなる。そのため、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された化合物半導体基板となる。以下、図2、3を参照してより詳細に説明する。

[0031] $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $0'' \sim$ 低角となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合した場合の化合物半導体基板の概略断面図図2（a）に、内部応力に伴う転位の伝播方向を示した。また、 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合した場合の化合物半導体基板の概略断面図図

2 (b) に、内部応力に伴う転位の伝播方向を示した。

[0032] 図2 (a) に示すように $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $0''$ ~ 低角であると、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) で示される下クラッド層、活性層、及び上クラッド層に圧縮圧力がかかり、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層にミスフィット転位等の転位が伝播する。これにより、従来は化合物半導体基板の発光寿命特性が劣化し、化合物半導体基板面内の発光寿命特性のバラツキが生じ、更に輝度が悪化していた。一方で、図2 (b) に示すように $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50''$ ~ $200''$ であると、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層にかかる応力は緩和され、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層のミスフィット転位などの転位の伝播は抑制される。これにより、本発明の化合物半導体基板では発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善されたものとなる。

[0033] $\Delta\omega$ と転位の関係を示すために、化合物半導体基板の下クラッド層と第2 GaP 窓層の界面のX線トポグラフィ写真を撮影した。 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $0''$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合した場合の化合物半導体基板の活性層のX線トポグラフィ写真を図3 (a) に示す。また、 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $100''$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合した場合の化合物半導体基板の活性層のX線トポグラフィ写真を図3 (b) に示す。

[0034] $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $0''$ であると下クラッド層、活性層、及び上クラッド層に圧縮圧力がかかり、化合物半導体基板の各層間の内部応力バランスが悪くなる。これにより、転位 (ミスフィット等) が下クラッド層/GaAs 基板除去面 (第2 GaP 層) 界面から発光層方向に伸びる (図2 (a) 参照)。その結果、図3 (a) に示すように活性層など発光層各層に転位が生じ、発光寿命特性の悪化、面内のバラツキ、輝度の低下が生じることとなる。

[0035] 一方で、本発明の化合物半導体基板のように $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $100''$ であると、 $\Delta\omega$ を $50''$ ~ $200''$ にする事で内部応力が緩和され、転位

が下クラッド層／GaAs基板除去面（第2GaP層）界面から発光層方向へ伸びるのに代わり、第2GaP層方向に伸びやすい（図2（b）参照）。その結果、図3（b）に示すように、活性層など発光層各層のミスフィット転位などの転位は抑制される。そのため、本発明の化合物半導体基板は発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善されたものとなる。

[0036] [化合物半導体基板の製造方法]

また、本発明では、GaAs基板上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で示される下クラッド層、活性層、及び上クラッド層のダブルヘテロ構造からなる発光層をエピタキシャル成長する発光層成長工程と、

前記発光層上に第1GaP窓層をエピタキシャル成長する第1GaP窓層成長工程と、

前記GaAs基板をエッチング除去し、前記下クラッド層を露出させるエッチング工程と、

前記露出した下クラッド層上に第2GaP窓層を形成する第2GaP窓層形成工程とを含む化合物半導体基板の製造方法であって、

前記発光層成長工程において、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の（400）面でのブラッグ角と前記GaAs基板の（400）面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ となるように、前記GaAs基板上に前記発光層をエピタキシャル成長することを特徴とする化合物半導体基板の製造方法を提供する。以下、図4を参照して詳細に説明する。

[0037] [GaAs基板の準備（図4の（I）工程）]

GaAs基板としては、一般にAlGaInP混晶を成長させる基板となるものであれば特に制限されないが、例えば面方位（100）のオフアングル $2 \sim 15$ 度のものを用いることができる。このGaAs基板上に、GaAs、AlGaAs、AlGaInP、InGaP、GaP、GaAsPなど

の化合物半導体膜が形成されたGaAs基板も用いることができる。これらの化合物半導体膜をMOVPE法でGaAs基板上に形成する場合は、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）、AsH₃、PH₃などの原料ガスが用いられ、また、導電型を制御するための半導体不純物用ガスとしては、DMZ（ジメチルジンク）、DEZ（ジエチルジンク）やCp₂Mg、SiH₄、H₂Seなどが用いられる。このようにして形成される化合物半導体膜は、例えば発光ダイオードなどの発光素子等の用途に応じて適宜選択することができる。

[0038] 〔発光層成長工程（図4の（I I）工程）〕

本発明における発光層成長工程では、GaAs基板上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で示される下クラッド層、活性層、及び上クラッド層のダブルヘテロ構造からなる発光層をエピタキシャル成長する。この発光層成長工程では、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の（400）面でのブラッグ角と前記GaAs基板の（400）面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ 、好ましくは $50'' \sim 150''$ 、より好ましくは $50'' \sim 100''$ となるように、GaAs基板上に発光層をエピタキシャル成長する。発光層の成長方法としては特に制限されないが、減圧200mbar以下、600℃以上の条件でMOVPE法を用いて行うことができる。例えば、原料ガスとしては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）、PH₃などが用いられ、また、導電型を制御するための半導体不純物用ガスとしては、DMZ（ジメチルジンク）、DEZ（ジエチルジンク）やCp₂Mg、SiH₄、H₂Seなどが用いられる。

[0039] AlGaInPからなる発光層各層の調整条件は、例えば、GaAsの格子面（400）の室温でのブラッグ角と $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）の格子面（400）の室温におけるブラッグ角を測定しておき、これらを比較して $\Delta\omega$ が $50'' \sim 200''$ の範囲になるような調整条件を予め特定することで決定することができる。

[0040] [第1 GaP窓層成長工程（図4の（I I I）工程）]

本発明における第1 GaP窓層成長工程では、発光層上に第1 GaP窓層をエピタキシャル成長する。成長方法は特に限定されないが、例えば600℃以上の条件でVPE法により厚膜透明導電性膜（GaP）をエピタキシャル成長させることができる。第1 GaP窓層の厚さとしては、特に制限されないが10μm～100μmが好ましい。このように厚膜の第1 GaP窓層であっても、本発明の化合物半導体基板の製造方法であれば発光寿命特性、面内の発光寿命特性のバラツキ、及び輝度が改善された化合物半導体基板を製造することができる。

[0041] [エッチング工程（図4の（V I）工程）]

本発明におけるエッチング工程では、GaAs基板をエッチング除去し、下クラッド層を露出させる。

[0042] [第2 GaP窓層形成工程（図4の（V）工程）]

本発明における第2 GaP窓層形成工程では、露出した下クラッド層上に第2 GaP窓層をエピタキシャル成長し、又は透明導電性GaP基板を接合することで第2 GaP窓層を形成することができる。エピタキシャル成長方法は特に限定されず、例えば600℃以上の条件でVPE法により行うことができる。また、接合方法も特に制限されず、100℃以上で熱処理することで接合することができる。

[0043] [発光素子]

さらに、本発明では上記化合物半導体基板から製造されたものであることを特徴とする発光素子を提供する。特に制限されないが、上記化合物半導体基板にAu系P型及びN型のオーミック電極を形成し、任意のサイズ、例えば250μm～300μm角にチップ化して発光素子を製造することができる（図4の（V I）工程）。このような発光素子であれば、発光寿命特性が増大され、発光素子間で発光寿命特性のバラツキが改善され、更に輝度が改善された発光素子となる。

実施例

[0044] 以下、本発明の実施例および比較例をあげてさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0045] (実施例 1)

GaAs 基板上に、MOVPE 法によって N 型 Si ドープ (キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$)、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の GaAs バッファ層と N 型 Si ドープ (キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$)、厚さ $1 \mu\text{m}$ の AlGaInP 下クラッド層をエピタキシャル成長させ、ノンドープ、厚さ $1 \mu\text{m}$ の AlGaInP 活性層をエピタキシャル成長させ、P 型 Mg ドープ (キャリア濃度 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$)、厚さ $1 \mu\text{m}$ の AlGaInP 上クラッド層をエピタキシャル成長させた (発光層成長工程)。

[0046] この発光層成長工程において、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の (400) 面でのブラッグ角と前記 GaAs 基板の (400) 面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50''$ となるように、発光層の結晶組成を調整して、GaAs 基板上に発光層をエピタキシャル成長させた。

[0047] 続いて、第 1 GaP 窓層として P 型 Mg ドープ (キャリア濃度 $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$)、厚さ $2 \mu\text{m}$ の GaP 層をエピタキシャル成長させ、その後 VPE 法で P 型 Zn ドープ (キャリア濃度 $8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$)、厚さ $50 \mu\text{m}$ の厚膜透明導電性 GaP 層をエピタキシャル成長させ (第 1 GaP 窓層成長工程)、その後に GaAs 基板をエッチング除去した (エッチング工程)。最後に、VPE 法で第 2 GaP 窓層として N 型 S ドープ (キャリア濃度 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$)、厚さ $100 \mu\text{m}$ の GaP 層をエピタキシャル成長させて (第 2 GaP 窓層形成工程) 化合物半導体基板を作製した。

[0048] この化合物半導体基板に Au 系 P 型及び N 型のオーミック電極を形成し、任意のサイズにチップ化して発光素子を製造した。このようにして製造された本発明の発光素子の輝度および発光寿命特性を測定した。測定時の温度は 85°C 、湿度は 45% とし、電流 20mA での発光出力 $P_o (\text{mW})$ を測定

し、また、50 mA以上の電流を100時間通電させた後に再度発光出力を測定し、発光寿命特性(%)を算出した。その測定結果を表1に示す。

[0049] また、2結晶X線回折法により測定したAlGaInP活性層の格子面(400)のブラッグ角、該ブラッグ角から算出した変形格子定数並びに緩和格子定数、及びGaAs単結晶とAlGaInP活性層の格子不整合率の結果も表1に示す。なお、2結晶X線回折法では測定用のX線として波長 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ のCuK α 1線を用いた。

[0050] なお、変形格子定数、緩和格子定数、及び格子不整合率は下記式(1)、(2)、(3)で求めることができる。

変形格子定数 = $2 \times \text{CuK}\alpha 1 \text{ 線の波長 } \lambda / \sin(\text{AlGaInP 活性層の}(400)\text{ 面でのブラッグ角 } \omega' \cdot \pi / 180)$

..... (1)

緩和格子定数 = $0.47 \times \text{GaAs 格子定数} + 0.53 \times \text{変形格子定数}$

..... (2)

格子不整合率 = $(\text{緩和格子定数} - \text{GaAs 格子定数}) / \text{GaAs 格子定数}$

..... (3)

ここで、GaAs格子定数は $5.65325 \text{ \AA}$ とした。

[0051] (実施例2)

$\Delta\omega$ が室温でそれぞれ 75° となるように、発光層の結晶組成を調整して、GaAs基板上に発光層をエピタキシャル成長させた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

[0052] (実施例3)

$\Delta\omega$ が室温でそれぞれ 100° となるように、発光層の結晶組成を調整して、GaAs基板上に発光層をエピタキシャル成長させた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

[0053] (実施例 4)

$\Delta\omega$ が室温でそれぞれ150°となるように、発光層の結晶組成を調整して、GaAs基板上に発光層をエピタキシャル成長させた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

[0054] (実施例 5)

$\Delta\omega$ が室温でそれぞれ200°となるように、発光層の結晶組成を調整して、GaAs基板上に発光層をエピタキシャル成長させた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

[0055] (比較例 1)

$\Delta\omega$ が室温でそれぞれ-100°となるように、発光層の結晶組成を調整して、GaAs基板上に発光層をエピタキシャル成長させた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

[0056] (比較例 2)

$\Delta\omega$ が室温でそれぞれ0°となるように、発光層の結晶組成を調整して、GaAs基板上に発光層をエピタキシャル成長させた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

[0057] 以上のようにして製造された実施例1～5、比較例1～2の発光素子の出力 P_o (mW)、発光寿命特性(%)、AlGaInP活性層の格子面(400)でのブラッグ角、変形格子定数、緩和格子定数、格子不整合率を表1に示す。

[0058] さらに、実施例1～5、比較例1～2の発光素子の発光寿命特性と、面内での発光寿命特性のバラツキを測定した結果を図5に示す。図5の横軸は化合物半導体基板の面内位置を示し、縦軸はその面内位置に対応する発光寿命特性を示す。

[0059]

[表1]

	$\Delta \omega$ ($''$)	活性層の (400) θ B (deg)	活性層の 変形格子定数 (Å)	活性層の 緩和格子定数 (Å)	格子不整合率		発光寿命 特性(%)	出力 Po(mW)
					%	ppm		
比較例1	-100	32.9966	5.6575	5.6555	0.040%	396	58.8	3.30
比較例2	0	33.0244	5.6533	5.6533	0.000%	0	74.1	3.17
実施例1	50	33.0383	5.6511	5.6521	-0.020%	-198	93.0	3.35
実施例2	75	33.0452	5.6501	5.6516	-0.030%	-296	93.4	3.63
実施例3	100	33.0522	5.6490	5.6510	-0.039%	-395	95.2	3.06
実施例4	150	33.0661	5.6469	5.6499	-0.059%	-592	94.0	2.93
実施例5	200	33.0800	5.6448	5.6488	-0.079%	-789	92.3	2.81

[0060] 以上のように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の(400)面でのブラッグ角と前記GaAs基板の(400)面でのブラッグ角の室温付近での差 $\Delta \omega$ を $-100''$ から $+200''$ まで振って比較すると、 $\Delta \omega$ が $50'' \sim 200''$ のときに発光寿命特性が上昇していることがわかる(表1)。さらに、 $\Delta \omega$ が $50'' \sim 200''$ である本発明の化合物半導体基板の実施例1～5では発光寿命特性の向上と同時に面内のバラツキ、出力(輝度)も改善されていることが示された(図5)。

[0061] 一方で、GaAs基板とAlGaInP活性層の(400)面でのブラッグ角の差 $\Delta \omega$ が $0''$ から低角側の比較例1及び比較例2では、化合物半導体基板の各層間の内部応力バランスが悪く、転位(ミスフィット等)が下クラッド層/GaAs基板除去面(第2GaP層)界面から発光層方向に伸びるため、発光層に転位が生じ発光寿命特性の悪化、面内のバラツキ、輝度の低下が生じていることが示された。

[0062] 以上説明したように、クラッド層、活性層、及び上クラッド層の(400)面でのブラッグ角とGaAs単結晶の(400)面でのブラッグ角の差 $\Delta \omega$ が室温でそれぞれ $50'' \sim 200''$ となるように、下クラッド層、活性層、及び上クラッド層の格子定数を整合する本発明の化合物半導体基板であれば、化合物半導体基板の各層間の応力が緩和され、ミスフィット転位等の転位の発光層各層への伝播が抑制されたものとなるので、発光寿命特性が増大され、発光寿命特性の面内のバラツキが改善され、更に輝度が改善された化合物半導体基板となる。

[0063] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] 第2 GaP窓層上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で示される下クラッド層、活性層、及び上クラッド層のダブルヘテロ構造からなる発光層を有し、該発光層上に第1 GaP窓層を有する化合物半導体基板であって、
- 前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の（400）面でのブラッグ角とGaAs単結晶の（400）面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 200^\circ$ となるように、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の格子定数が整合されたものであることを特徴とする化合物半導体基板。
- [請求項2] 前記 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 150^\circ$ となるように、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の格子定数が整合されたものであることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体基板。
- [請求項3] 前記 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 100^\circ$ となるように、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の格子定数が整合されたものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の化合物半導体基板。
- [請求項4] 請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の化合物半導体基板から製造されたものであることを特徴とする発光素子。
- [請求項5] GaAs基板上に、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で示される下クラッド層、活性層、及び上クラッド層のダブルヘテロ構造からなる発光層をエピタキシャル成長する発光層成長工程と、

前記発光層上に第1 GaP窓層をエピタキシャル成長する第1 GaP窓層成長工程と、

前記GaAs基板をエッチング除去し、前記下クラッド層を露出させるエッチング工程と、

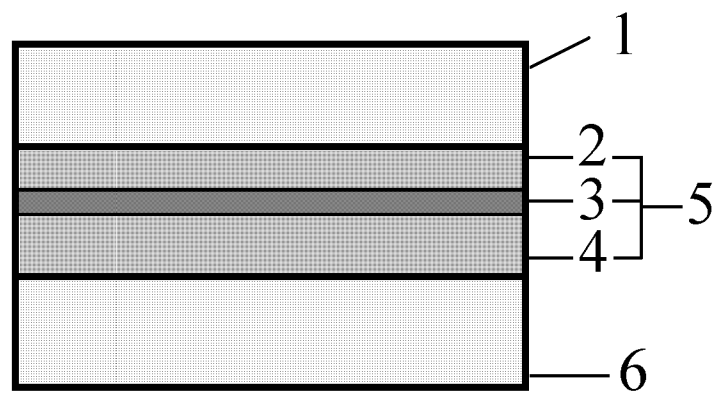
前記露出した下クラッド層上に第2 GaP窓層を形成する第2 GaP窓層形成工程とを含む化合物半導体基板の製造方法であって、

前記発光層成長工程において、前記下クラッド層、前記活性層、及び前記上クラッド層の(400)面でのブラッグ角と前記GaAs基板の(400)面でのブラッグ角の差 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 200^\circ$ となるように、前記GaAs基板上に前記発光層をエピタキシャル成長することを特徴とする化合物半導体基板の製造方法。

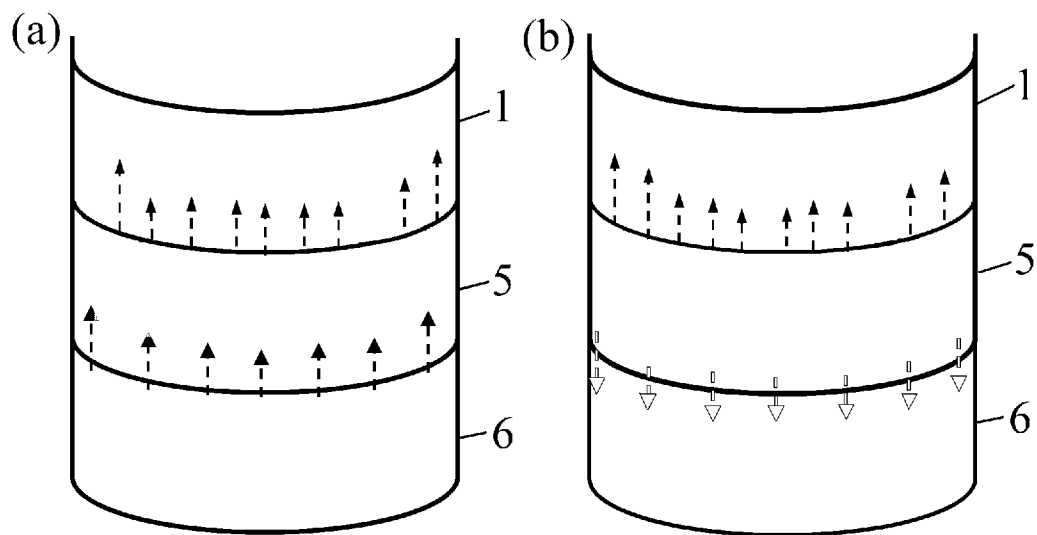
[請求項6] 前記発光層成長工程において、前記 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 150^\circ$ となるように、前記GaAs基板上に前記発光層をエピタキシャル成長することを特徴とする請求項5に記載の化合物半導体基板の製造方法。

[請求項7] 前記発光層成長工程において、前記 $\Delta\omega$ が室温でそれぞれ $50^\circ \sim 100^\circ$ となるように、前記GaAs基板上に前記発光層をエピタキシャル成長することを特徴とする請求項5又は請求項6に記載の化合物半導体基板の製造方法。

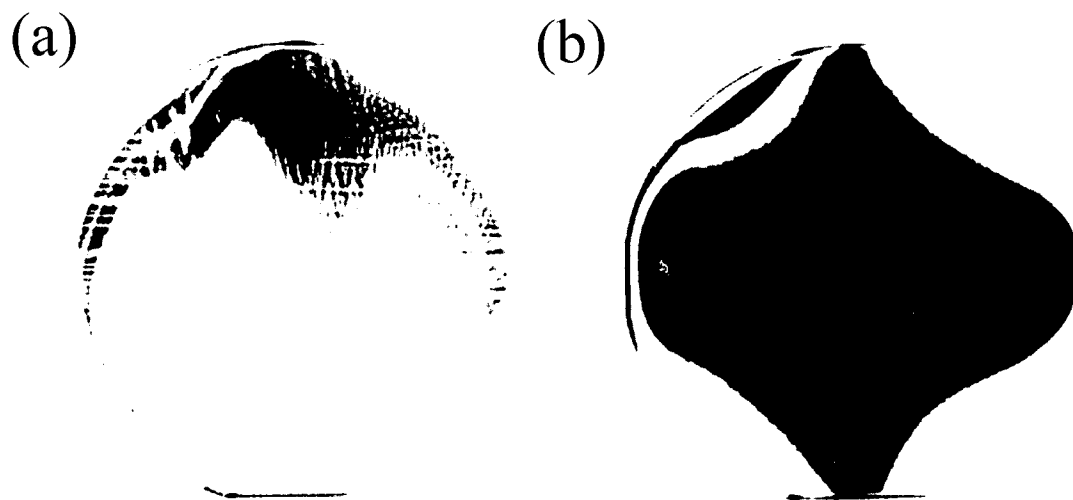
[図1]



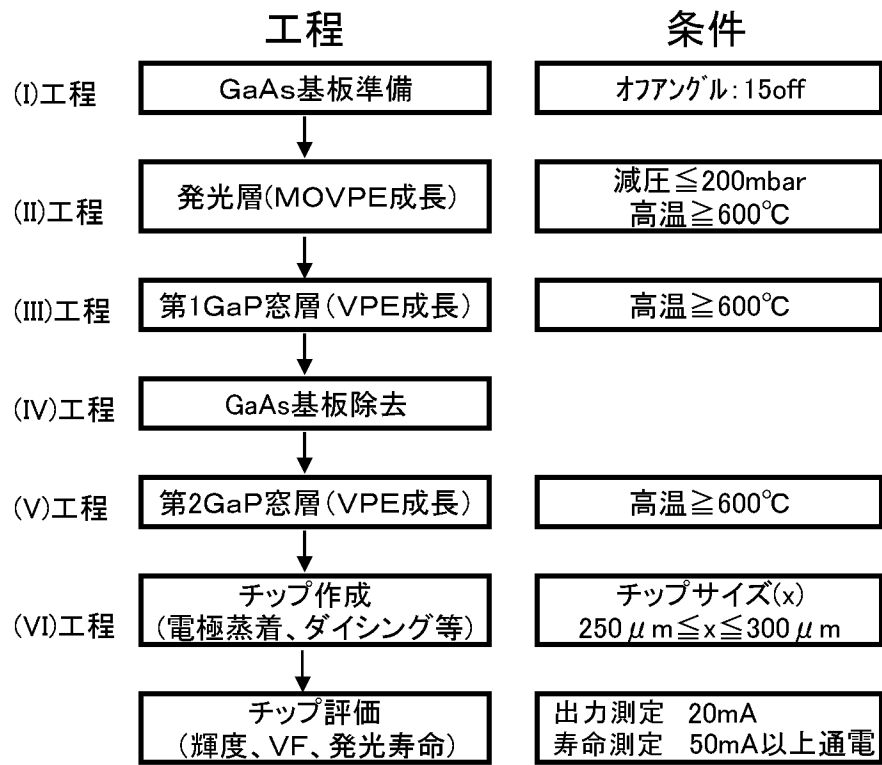
[図2]



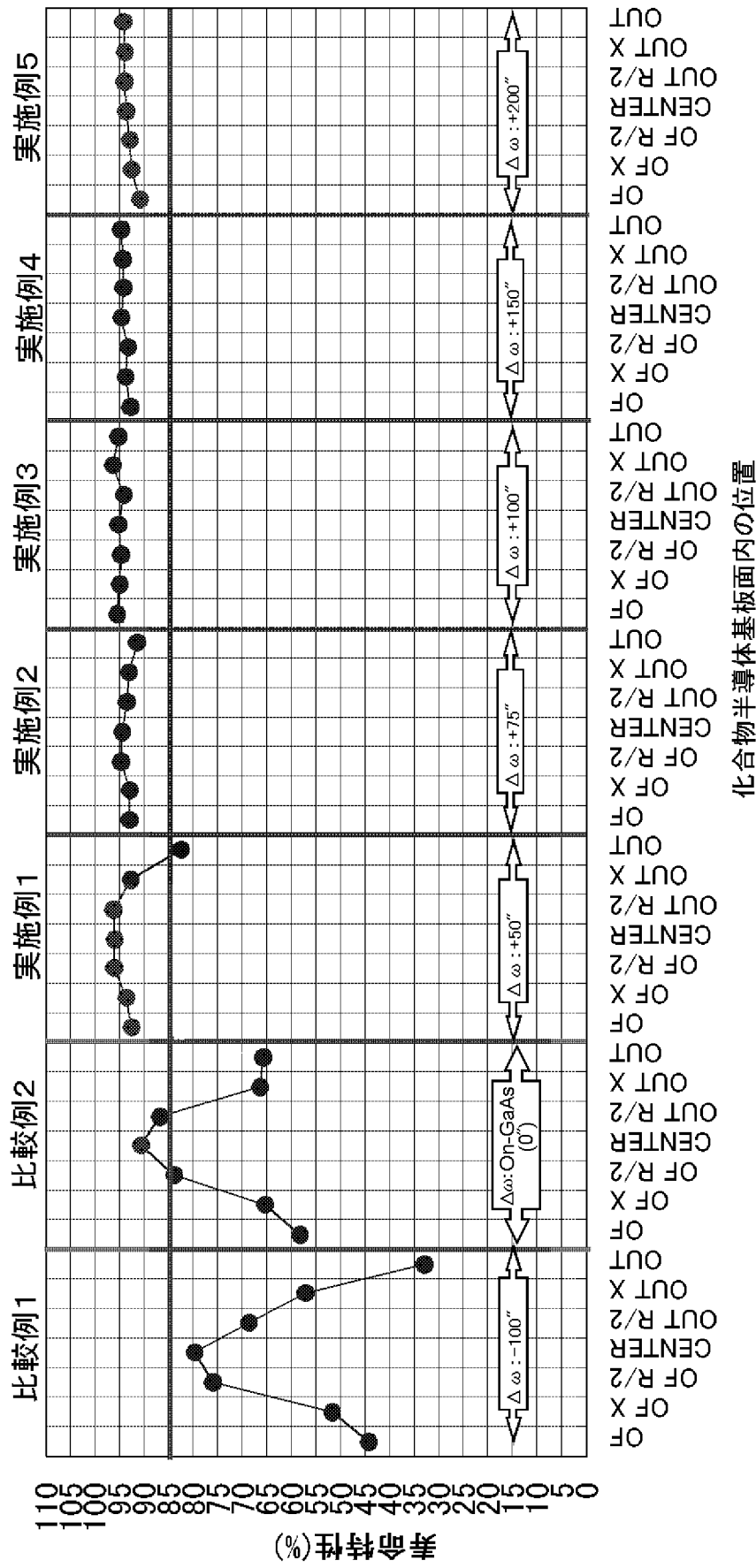
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/30(2010.01) i, H01L21/205(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L33/00-33/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-141201 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), paragraphs [0046], [0060] to [0065], [0069], [0072], [0075]; fig. 2 (Family: none)	1-7
Y	JP 2011-77496 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0035], [0049]; fig. 1 & TW 201104918 A	1-7
A	JP 9-186360 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 July 1997 (15.07.1997), entire text; all drawings & US 5744829 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2012 (01.06.12)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003192

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-93895 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), paragraph [0034] & US 2005/0062054 A1 & EP 1517379 A2 & NO 20041523 A & TW 232599 B & KR 10-2005-0029103 A & CN 1599086 A	1-7
A	JP 2010-245362 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. H01L33/30(2010.01)i, H01L21/205(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L33/00 - 33/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-141201 A（信越半導体株式会社） 2010.06.24, [0046][0060]-[0065][0069][0072][0075][図2] （ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2011-77496 A（信越半導体株式会社） 2011.04.14, [0035][0049][図1] & TW 201104918 A	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 0 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日
 1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁（I S A / J P）
 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	2 K	3 2 0 7
村井 友和		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-186360 A (昭和電工株式会社) 1997. 07. 15, 全文・全図 & US 5744829 A	1-7
A	JP 2005-93895 A (住友電気工業株式会社) 2005. 04. 07, [0034] & US 2005/0062054 A1 & EP 1517379 A2 & NO 20041523 A & TW 232599 B & KR 10-2005-0029103 A & CN 1599086 A	1-7
A	JP 2010-245362 A (信越半導体株式会社) 2010. 10. 28, 全文・全図 (ファミリーなし)	1-7