

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5170051号
(P5170051)

(45) 発行日 平成25年3月27日 (2013. 3. 27)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 33/32 (2010. 01)

H O 1 L 33/00 1 8 6

H O 1 S 5/323 (2006. 01)

H O 1 S 5/323 6 1 0

C 3 O B 25/18 (2006. 01)

C 3 O B 25/18

C 3 O B 29/38 (2006. 01)

C 3 O B 29/38 D

H O 1 L 21/205 (2006. 01)

H O 1 L 21/205

請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-226654 (P2009-226654)
 (22) 出願日 平成21年9月30日 (2009. 9. 30)
 (65) 公開番号 特開2011-77265 (P2011-77265A)
 (43) 公開日 平成23年4月14日 (2011. 4. 14)
 審査請求日 平成23年12月26日 (2011. 12. 26)

(73) 特許権者 000241463
 豊田合成株式会社
 愛知県清須市春日長畑 1 番地
 (74) 代理人 100087723
 弁理士 藤谷 修
 (72) 発明者 中田 尚幸
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
 番地 豊田合成株式会社内
 (72) 発明者 牛田 泰久
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1
 番地 豊田合成株式会社内

審査官 清水 靖記

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III 族窒化物半導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a 面もしくは c 面を主面とするサファイア基板の表面に、すべての側面が、III 族窒化物半導体の結晶成長を阻害する面である高指数面であって、前記サファイア基板の主面に平行な面を有する凹凸形状を形成する工程と、

前記凹凸形状が形成された側の前記サファイア基板上に、スパッタ法によりバッファ層を形成する工程と、

前記バッファ層を介して前記サファイア基板上に c 面を主面とする III 族窒化物半導体を成長させる工程と、

を有することを特徴とする III 族窒化物半導体の製造方法。

10

【請求項 2】

前記バッファ層は、AlNであることを特徴とする請求項 1 に記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【請求項 3】

前記凹凸形状は、複数の凹部または凸部が所定の間隔で周期的に配列された形状である、ことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【請求項 4】

前記凹部または前記凸部は正六角柱または正六角錐台であり、複数の前記凹部または前記凸部が所定の間隔でハニカム状に配列されている、ことを特徴とする請求項 3 に記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

20

【請求項 5】

前記正六角柱または前記正六角錐台の上面である六角形は、その六角形の各辺が m 軸方向に対して 15° を成すことを特徴とする請求項 4 に記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【請求項 6】

前記凸部ないし凹部は、側面のうち少なくとも 1 面が低指数面である凸部ないし凹部を、その凸部ないし凹部の中心軸の回りに回転させることで、すべての側面を高指数面とした形状である、ことを特徴とする請求項 3 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【請求項 7】

前記 III 族窒化物半導体は、GaN であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の III 族窒化物半導体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載の III 族窒化物半導体の製造方法を用いることを特徴とする III 族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、III 族窒化物半導体の製造方法であって、凹凸加工が施されたサファイア基板上に、III 族窒化物半導体を結晶成長させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

サファイア基板上に III 族窒化物半導体を結晶成長させて III 族窒化物半導体発光素子を作製する場合、光取り出し効率を向上させるために、サファイア基板の III 族窒化物半導体成長側の表面に凹凸加工を施す技術が開発されている（たとえば特許文献 1、2）。

【0003】

サファイア基板に凹凸加工を施し、その凹凸加工側のサファイア基板上に III 族窒化物半導体を成長させた場合、凹部または凸部の側面付近にボイドが生じるなどして III 族窒化物半導体の結晶性、平坦性が悪化してしまうという問題がある。そこで、特許文献 3 では、凹凸形状における凹部または凸部の平面視における構成辺が、サファイア基板の a 面に対して交差するようにしている。このように凹部または凸部を形成すると、凹凸加工がなされずに残されたサファイア基板表面上と、凹凸加工により露出したサファイア基板表面に平行な面上とから GaN が成長し、凹部または凸部の側面からは GaN が成長しにくくなる。そして成長が進んで結晶同士が合体し始めると、凹部または凸部の側面からの成長が速くなるので、ボイドのない結晶性に優れ、平坦性の高い GaN が得られる。一方、構成辺をサファイア基板の a 面と平行にすると、凹部または凸部の側面からの成長が遅いまま、凹部または凸部の側面付近が埋まりにくく、GaN の結晶性が悪化してしまう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 200523

【特許文献 2】特開 2005 - 101566

【特許文献 3】特開 2003 - 318441

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献 3 には a 面を主面とするサファイア基板を用いる場合については詳しい記載がなく、また、バッファ層をどのような方法で形成するのか具体的な記載はない。

【0006】

また、特許文献 3 には、c 面サファイア基板に側面が a 面の凸部を設けた場合、側面が

10

20

30

40

50

らの成長が遅いことが示されているが、発明者の検討によると、側面からの成長は遅くなく、側面から成長したGaNはサファイア基板の主面に平行な面から成長したGaNとは極性が異なっているために、得られたGaN層は極性の混在した結晶性の悪いものであることがわかった。また、側面からの成長とサファイア基板の主面に平行な面からの成長とが互いに阻害し合うために凹凸の埋め込みができず、平坦性も低かった。特に、バッファ層をスパッタによって形成した場合に結晶性、平坦性の悪化が顕著であった。また、a面サファイア基板に側面がc面の凸部を設けた場合についても発明者が検討したところ、同様に極性が混在して結晶性が悪化し、平坦性も低いものであった。その検討の詳細を以下で説明する。

【0007】

まず、図6に示すように、a面サファイア基板に、六角柱状の凸部10がハニカム状に複数配列された形状であって、その凸部10側面のうち対向するある2つの側面10aがc面となるような形状の加工を施した。図6は、その六角柱状の凸部10を上部から見た六角形の形状を示し、その形状のサファイア基板のc軸方向、m軸方向、a軸方向との対応を示した図である。凸部10の側面のうち、ある対向する2つの側面10a以外の4つの側面は、サファイア基板のa面に角度を成している。その凹凸加工側のサファイア基板上に、スパッタによってAlNからなるバッファ層を形成し、バッファ層を介してc面GaN層を成長させたところ、GaN層はc面を主面とする結晶だけでなく、他の面方位の結晶も混在していて結晶性が悪く、平坦性も低かった。図7は、そのGaNの表面を示した写真である。六角柱を横倒ししたような形状の微小な結晶が多数見られることがわかり、その微小な結晶がc面を主面とするものでないことが容易に推察される。結晶性が悪化しているのは、凸部10の2つの側面10aがc面であるため、側面10aからのGaNの成長が速く、凸部10上面や凸部10の形成されていない平坦面から成長するGaNと、それとは極性が異なる側面10aから成長するGaNとが混ざってしまっていることが原因と考えられる。また、平坦性が低い原因は、凸部10の側面10aからのGaNの成長が、凸部10上面や凸部10の形成されていない平坦面からの成長を阻害してしまい、凸部10間を十分に埋め込むことができないことが原因と考えられる。

【0008】

また、発明者のこれらの検討により、バッファ層をスパッタによって形成すると、MOCVD法によって形成する場合に比べて凸部の側面から成長しやすくなることもわかった。これは側面をc面とする場合もa面とする場合も同様であった。

【0009】

本発明は上記のような発明者の検討によってなされたものであり、その目的は、凹凸形状が施されたa面またはc面サファイア基板上に、平坦性、結晶性に優れたIII族窒化物半導体を成長させることである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

第1の発明は、a面もしくはc面を主面とするサファイア基板の表面に、すべての側面が、III族窒化物半導体の結晶成長を阻害する面である高指数面であって、サファイア基板の主面に平行な面を有する凹凸形状を形成する工程と、凹凸形状が形成された側のサファイア基板上に、スパッタ法によりバッファ層を形成する工程と、バッファ層を介してサファイア基板上にc面を主面とするIII族窒化物半導体を成長させる工程と、を有することを特徴とするIII族窒化物半導体の製造方法である。

【0011】

【0012】

【0013】

ここで本発明においてIII族窒化物半導体とは、一般式 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x, y, z \leq 1$)で表される半導体であり、Al、Ga、Inの一部を他の第13族元素(第3B族元素)であるBやTlで置換したもの、Nの一部を他の第15族元素(第5B族元素)であるP、As、Sb、Biで置換したものをも含むものとする

。より一般的には、Gaを少なくとも含むGaN、InGaN、AlGaN、AlGaInNを示す。n型不純物としてはSi、p型不純物としてはMgが通常用いられる。

【0014】

また、本発明にいう高指数面とは低指数面以外の面であり、低指数面とはIII族窒化物半導体の面方位をミラー指数で表記した場合に、4つの指数のすべてが絶対値2以下の整数である面をいうものとする。m面である(10-10)面、a面である(11-20)面、c面である(0001)面あるいは(000-1)面、r面である(1-102)面、S面である(1-101)面などの面は、低指数面であり本発明の高指数面には当たらない面である。

【0015】

また、凹凸形状の側面とは、サファイア基板の主面に平行でない凹凸形状の面をいう。凹凸形状は任意の形状でよく、たとえば正六角形、正三角形、正方形、などのドット状の凹部ないし凸部が周期的に配列された形状や、ストライプ状、格子状などの形状である。

【0016】

また、凹凸形状の有するサファイア基板の主面に平行な面とは、具体的には凹凸加工においてエッチングされずに残されたサファイア基板表面や、エッチングによって露出したサファイア基板表面に平行な平坦面であり、その一方のみであってもよい。

【0017】

バッファ層は、スパッタ法によって形成する。スパッタ法としては、マグネトロンスパッタなどの方法を用いることができる。スパッタ法によりバッファ層を形成する場合、基板加熱温度は400～700とし、バッファ層の厚さは10～100nmとすることが望ましい。基板加熱温度、厚さが上記範囲であれば、III族窒化物半導体を結晶性、平坦性よく成長させることができる。また、バッファ層には、 Al_xGa_yN ($x+y=1$ 、 $0 \leq x, y \leq 1$)を用いることができ、特に格子整合性や形成の容易さなどからAlNを用いることが望ましい。また、バッファ層は単層でもよいが、複数の層で構成してもよい。

【0018】

第2の発明は、第1の発明において、AlNであることを特徴とするIII族窒化物半導体の製造方法である。

【0019】

第3の発明は、第1の発明または第2の発明において、凹凸形状は、複数の凹部または凸部が所定の間隔で周期的に配列された形状である、ことを特徴とするIII族窒化物半導体の製造方法である。

【0020】

第4の発明は、第3の発明において、凹部または凸部は正六角柱または正六角錐台であり、複数の凹部または凸部が所定の間隔でハニカム状に配列されている、ことを特徴とするIII族窒化物半導体の製造方法である。

【0021】

第5の発明は、第4の発明において、正六角柱または正六角錐台の上面である六角形は、その六角形の各辺がm軸方向に対して15°を成すことを特徴とするIII族窒化物半導体の製造方法である。

第6の発明は、第3の発明から第5の発明において、凸部ないし凹部は、側面のうち少なくとも1面が低指数面である凸部ないし凹部を、その凸部ないし凹部の中心軸の回りに回転させることで、すべての側面を高指数面とした形状である、ことを特徴とするIII族窒化物半導体の製造方法である。

【0022】

第7の発明は、第1の発明から第6の発明において、III族窒化物半導体は、GaNであることを特徴とするIII族窒化物半導体の製造方法である。

【0023】

第8の発明は、第1の発明から第7の発明のIII族窒化物半導体の製造方法を用いるこ

10

20

30

40

50

とを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子の製造方法である。

【発明の効果】

【0024】

第1の発明によれば、凹凸形状の側面を高指数面としているため、その側面からのIII族窒化物半導体の成長を抑制することができ、サファイア基板の主面に平行な面からの成長が主体となるため、平坦性、結晶性の高いc面を主面とするIII族窒化物半導体を得ることができる。

【0025】

また、第1の発明のように、スパッタによりバッファ層を形成する場合に、平坦性、結晶性の改善効果が顕著である。スパッタによりバッファ層を形成した場合、MOCVD法

10

によってバッファ層を形成した場合よりも、凹凸形状の側面からIII族窒化物半導体が成長し易いからである。

【0026】

また、第2の発明のように、バッファ層としてAlNを用いれば、III族窒化物半導体の結晶性をより良好とすることができる。

【0027】

また、第3の発明のように、凹凸形状として複数の凹部または凸部が所定の間隔で周期的に配列された形状とすることができ、本発明を用いてIII族窒化物半導体からなる発光素子をした場合の光取り出し効率をより向上させることができる。

【0028】

20

また、第4の発明のように、凹部または凸部を正六角柱または正六角錐台として、複数の凹部または凸部が所定の間隔でハニカム状に配列された凹凸形状とすることができ、本発明を用いてIII族窒化物半導体からなる発光素子をした場合の光取り出し効率をより向上させることができる。また、第5の発明のように、正六角柱または正六角錐台の底面である六角形の各辺がm軸方向に対して15°を成すようにすれば、さらに平坦性、結晶性の高いIII族窒化物半導体を得ることができる。

【0029】

また、第7の発明のように、本発明はGaNを成長させる場合に適用することができる。

【0030】

30

また、第8の発明のように、本発明をIII族窒化物半導体発光素子に適用すれば、光出力を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】実施例1における凸部1を上部から見た形状と、サファイア基板の結晶方位との関係を示した図。

【図2】凹凸形状を上部から見た図。

【図3】GaN層の表面を撮影した写真。

【図4】実施例2における凸部2を上部から見た形状と、サファイア基板の結晶方位との関係を示した図。

40

【図5】実施例3における発光素子の構成を示した図。

【図6】凸部10を上部から見た形状と、サファイア基板の結晶方位との関係を示した図。

【図7】GaN層の表面を撮影した写真。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の具体的な実施例について図を参照に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0033】

50

c面を主面とするサファイア基板の一方の表面に、複数の正六角柱の凸部1をハニカム状に配列したパターンの凹凸形状をドライエッチングにより形成した。サファイア基板には厚さ500 μm のものをを用い、エッチング深さ(言い換えれば凸部1の高さである)は、0.7 μm とした。図2は、凹凸形状を上部から見た図である。凸部1の上面(図2の正六角形部分)は、エッチングされずに残されたサファイア基板の表面であり、各凸部1間はエッチングによって露出したサファイア基板表面に平行な平坦面である。凸部1の上面と各凸部1間の平坦面は、いずれもサファイアのc面である。また、凸部1の対向する2つの側面1aの間隔L1は3 μm 、隣接する凸部1間の間隔L2は2 μm とした。ここで、各正六角柱の凸部1の側面1aには、サファイアのa面とm面に対して15°の角度を成し、かつサファイアのc面に垂直な面が露出するように凹凸形状を形成した。図1は、正六角柱状の凸部1を上部から見た形状を示し、その形状のサファイア基板のc軸方向、m軸方向、a軸方向との対応を示した図である。図1において紙面奥から手前に向かって垂直な方向が+c軸方向である。凸部1は、側面がm面である正六角柱状の凸部を、その正六角柱の中心軸1bの回りに反時計回りに15°回転させた形状である。したがって、凸部1の側面1aは、低指数面であるa面やm面ではない高指数面である。

【0034】

次に、マグネトロンスパッタ装置を用い、高純度のアルミニウムと窒素を原材料として、基板温度500℃にてスパッタを行い、凹凸形状が形成された側のc面サファイア基板上にAlNからなるバッファ層を10~30nmの厚さで形成した。

【0035】

次に、凹凸形状が形成された側のサファイア基板上に、バッファ層を介してMOCVD法によってc面を主面とするGaN層を凸部1上面から3.6 μm の厚さに成長させた。このMOCVD法において、原料ガスにはTMG(トリメチルガリウム)とアンモニアを用い、キャリアガスには水素と窒素を用いた。

【0036】

このGaN層の成長において、凸部1の側面1aはいずれも高指数面であるため、その側面1aからの結晶成長は阻害されており、凸部1の上面と凸部1間の平坦面とからのc面成長が主体となる。その結果、凹凸形状はGaNによって容易に埋め込まれ、平坦なGaN層がサファイア基板上に形成される。また、側面1aからの結晶成長が阻害されるため、凸部1の上面と凸部1間の平坦面とから成長するGaNとは極性の異なるGaNが混じらず、結晶性にすぐれたc面GaN層が形成される。

【0037】

図3は、以上のようにして形成したc面を主面とするGaN層の表面を撮影した写真である。非常に平坦な結晶が得られていることがわかる。

【実施例2】

【0038】

a面を主面とするサファイア基板の一方の表面に、複数の正六角柱の凸部2をハニカム状に配列したパターンの凹凸形状をドライエッチングにより形成した。a面サファイア基板には厚さ500 μm のものをを用い、エッチング深さ(言い換えれば凸部2の高さである)は、0.7 μm とした。凸部2の上面は、エッチングされずに残されたサファイア基板の表面であり、各凸部2間はエッチングによって露出したサファイア基板表面に平行な平坦面である。この凸部2の上面と各凸部2間の平坦面は、いずれもサファイアのa面である。また、この凹凸形状を上部から見た形状は図2に示したパターンと同様とし、凸部2の対向する2つの側面2aの間隔L1、隣接する凸部1間の間隔L2もまた実施例1と同様に、L1は3 μm 、L2は2 μm とした。ここで、各正六角柱の凸部2の側面2aは、以下に説明する面となるように凹凸形状を形成した。図4は、正六角柱状の凸部2を上部から見た形状を示し、その形状のサファイア基板のc軸方向、m軸方向、a軸方向との対応を示した図である。図4において紙面に垂直な方向がa軸方向である。凸部2は、6つの側面のうち、ある対向する2つの側面が+c面と-c面である正六角柱状の凸部10を、その正六角柱の中心軸2bの回りに反時計回りに15°回転させた形状である(図4と

図6を比較参照のこと)。したがって、凸部2の側面2aは、低指数面であるc面、a面、m面などではない高指数面となっている。

【0039】

上記のように凹凸形状を施したサファイア基板上に、実施例1と同様の工程によってc面を主面とするGaN層を形成した。つまり、凹凸形状を施した側のサファイア基板上にスパッタ法によってAlNからなるバッファ層を形成し、バッファ層を介してMOCVD法によってc面を主面とするGaN層を形成した。

【0040】

このGaN層の成長において、凸部2の側面2aはいずれも高指数面であるため、その側面2aからの結晶成長は阻害されており、凸部2の上面と凸部2間の平坦面とからのc面成長が主体となる。その結果、凹凸形状はGaNによって容易に埋め込まれ、平坦なc面GaN層がa面サファイア基板上に形成される。また、側面2aからの結晶成長が阻害されるため、凸部2の上面と凸部2間の平坦面とから成長するGaNとは極性の異なるGaNが混じらず、結晶性にすぐれたc面GaN層が形成される。

【実施例3】

【0041】

実施例3は、III族窒化物半導体からなる発光素子の製造方法である。まず、a面を主面とするサファイア基板100にドライエッチングによって実施例2と同様の凹凸形状を形成し、その凹凸形状が施された側のサファイア基板100上にスパッタ法によってAlNからなるバッファ層101を形成した。次に、凹凸形状が施された側のサファイア基板100上にバッファ層101を介してIII族窒化物半導体からなるn型層102、発光層103、p型層104をMOCVD法によって順に積層した。次に、p型層104、発光層103の一部をドライエッチングによって除去してn型層104を露出させ、その露出したn型層104上にn電極105、p型層104上にITOからなる透明電極106を形成し、透明電極106上にp電極107を形成することで、発光素子を作製した。

【0042】

この発光素子の製造方法では、実施例2のGaN層の製造方法と同様の製造方法によってn型層102、発光層103、p型層104を形成しているため、n型層102、発光層103、p型層104の結晶性、平坦性を高くすることができ、内部量子効率を向上させることができる。また、サファイア基板100に凹凸形状を形成するため、光取り出し効率も向上させることができる。したがって、発光素子の光出力を向上させることができる。

【0043】

なお、実施例1～3において、凹凸形状は正六角柱状の凸部がハニカム状に配列されたパターンとしたが、すべての側面が高指数面であり、サファイア基板の主面に平行な面を有する凹凸形状であれば、任意の凹凸形状でよい。たとえば、正六角形、正三角形、正方形、などのドット状の凹部または凸部が周期的に配列された形状や、ストライプ状、格子状などの形状である。特に凹部または凸部が所定の間隔で周期的に複数配列された形状が望ましく、凹部または凸部の形状は正六角柱や正六角錐台の形状が特に望ましい。発光素子の製造に本発明を適用した場合に、より光取り出し効率を向上させることができるからである。

【0044】

また、実施例1～3では、バッファ層をAlNとしたが、これに限るものではなく、 Al_xGa_yN ($x+y=1$ 、 $0 \leq x, y \leq 1$)であればよい。また、バッファ層は単層でもよいが、複数の層で構成してもよい。

【0045】

また、実施例2、3ではバッファ層をスパッタ法によって形成しているが、バッファ層をMOCVD法によって形成してもよい。

【産業上の利用可能性】

【0046】

10

20

30

40

50

本発明は、III族窒化物半導体発光素子の製造方法に適用することができる。

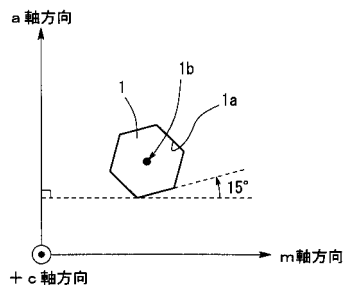
【符号の説明】

【0047】

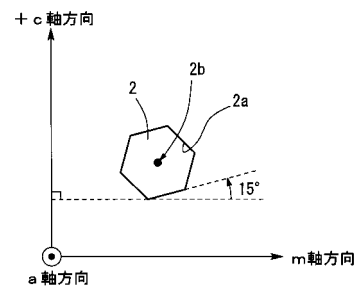
- 1、2、10：凸部
- 100：サファイア基板
- 101：バッファ層
- 102：n型層
- 103：発光層
- 104：p型層
- 105：n電極
- 106：透明電極
- 107：p電極

10

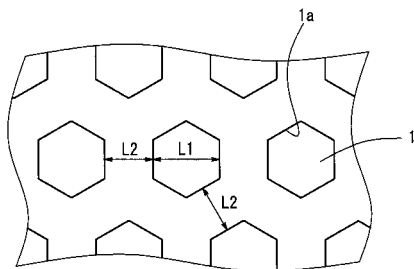
【図1】



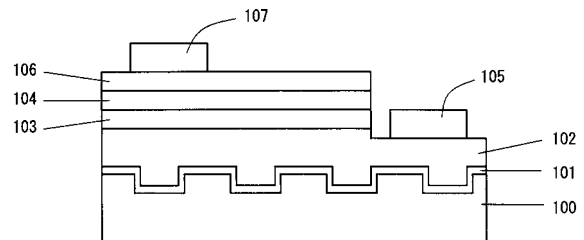
【図4】



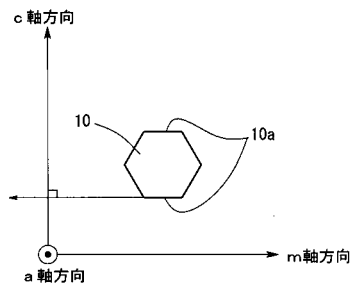
【図2】



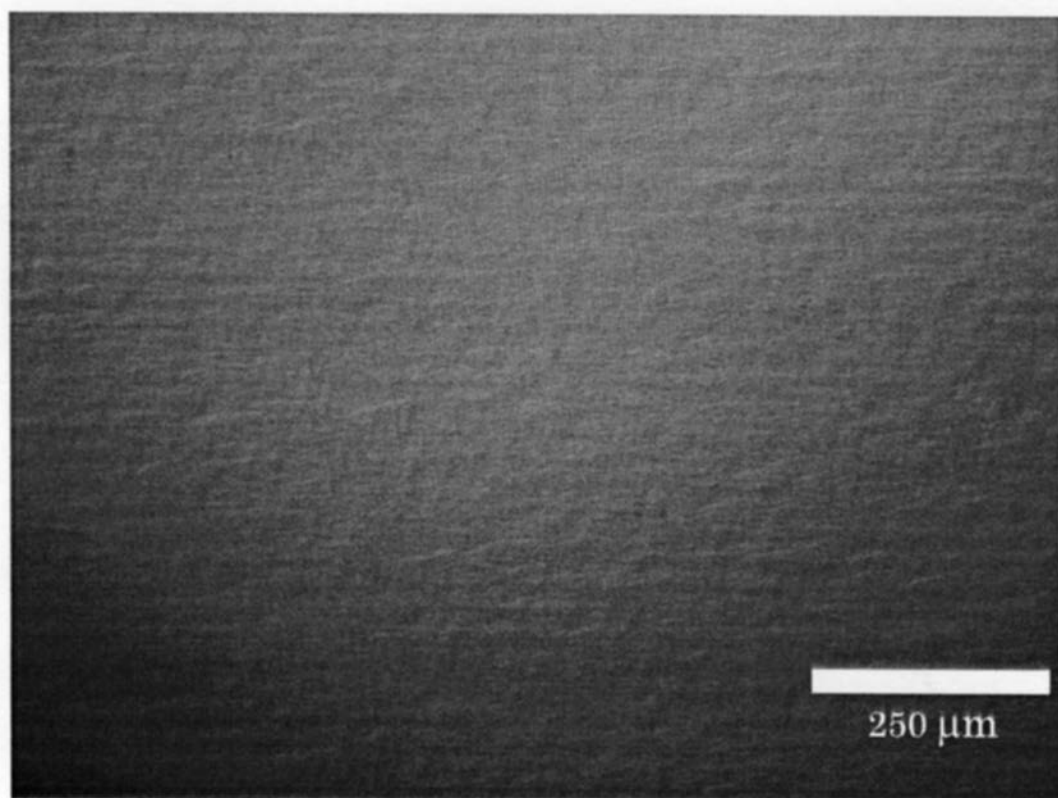
【図5】



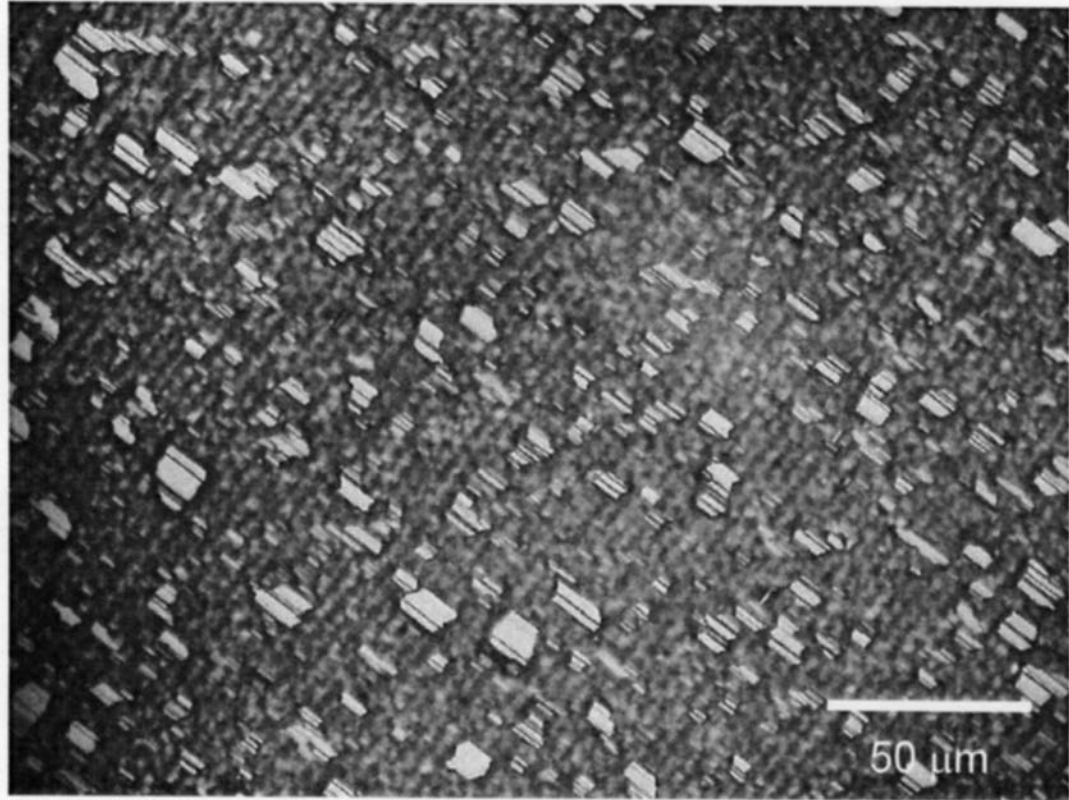
【図 6】



【図 3】



【図 7】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 L 21/203 (2006.01) H 0 1 L 21/203 S

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 6 0 5 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 6 5 0 7 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 1 0 6 4 5 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 1 2 3 7 1 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 0 3 6 5 6 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 3 4 7 8 3 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 1 0 5 4 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 1 8 4 8 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 8 1 1 4 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 1 4 8 2 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 1 4 5 5 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 7 7 3 4 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 3 3 / 0 0 - 3 3 / 6 4
 H 0 1 S 5 / 0 0 - 5 / 5 0
 C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0
 H 0 1 L 2 1 / 2 0 5 - 2 1 / 3 1、2 1 / 3 6 5、
 2 1 / 4 6 9、2 1 / 8 6