

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5948698号
(P5948698)

(45) 発行日 平成28年7月6日(2016.7.6)

(24) 登録日 平成28年6月17日(2016.6.17)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 33/32 (2010.01) H O 1 L 33/00 1 8 6

請求項の数 9 (全 19 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-91764 (P2012-91764) (22) 出願日 平成24年4月13日 (2012.4.13) (65) 公開番号 特開2013-222746 (P2013-222746A) (43) 公開日 平成25年10月28日 (2013.10.28) 審査請求日 平成27年2月10日 (2015.2.10)</p>	<p>(73) 特許権者 314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 (74) 代理人 100087767 弁理士 西川 恵清 (72) 発明者 高野 隆好 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニック株式会社内 (72) 発明者 橋 健治 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニック株式会社内 審査官 村井 友和</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外発光素子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単結晶基板と、単結晶基板の一表面上に形成され $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる複数の島状の核と、隣り合う前記核の間の隙間を埋め込み且つ全ての前記核を覆うように前記単結晶基板の前記一表面側に形成された $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 < y < 1$) からなるバッファ層と、前記バッファ層上に形成された n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) からなる n 形窒化物半導体層と、前記 n 形窒化物半導体層における前記バッファ層側とは反対側に形成され $Al_aGa_{1-a}N$ ($0 < a < 1$) からなる井戸層を有する量子井戸構造の発光層と、前記発光層における前記 n 形窒化物半導体層側とは反対側に形成された p 形窒化物半導体層とを備え、 $x < y$ であることを特徴とする紫外発光素子。

【請求項2】

$y = 1$ であることを特徴とする請求項1記載の紫外発光素子。

【請求項3】

$a < x$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の紫外発光素子。

【請求項4】

$z < x$ であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の紫外発光素子。

【請求項5】

前記核は、前記単結晶基板から離れるにつれて Al の組成である x が大きくなっていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の紫外発光素子。

【請求項6】

前記単結晶基板がc面サファイア基板であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の紫外発光素子。

【請求項7】

請求項1乃至6のいずれか1項に記載の紫外発光素子の製造方法であって、前記単結晶基板を準備して反応炉内に配置した後に、前記単結晶基板の前記一表面上に複数の前記核を形成する第1工程と、前記バッファ層を形成する第2工程と、前記n形窒化物半導体層を形成する第3工程と、前記発光層を形成する第4工程と、前記p形窒化物半導体層を形成する第5工程とを備え、前記第1工程は、第1基板温度および第1成長圧力下において、前記反応炉内にAlの原料ガスとGaの原料ガスとNの原料ガスとを所定のモル比で供給することによって、前記単結晶基板の前記一表面上に複数の $Al_bGa_{1-b}N$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる結晶核を形成する第1ステップと、 $Al_bGa_{1-b}N$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる前記結晶核を $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる前記核とするようにGaを脱離させる第2ステップとを備えることを特徴とする紫外発光素子の製造方法。

10

【請求項8】

前記第2ステップでは、Alの前記原料ガスとGaの前記原料ガスとを供給せずにNの前記原料ガスを供給し、且つ、前記単結晶基板の温度である基板温度を、前記第1ステップでの前記第1基板温度よりも高く設定した状態での熱処理を行うことを特徴とする請求項7記載の紫外発光素子の製造方法。

【請求項9】

20

前記第2ステップでは、Alの前記原料ガスとGaの前記原料ガスとを供給せずにNの前記原料ガスを供給し、且つ、前記単結晶基板の温度である基板温度を、前記第1ステップでの前記第1基板温度よりも下げずに、前記反応炉へ供給する水素ガスの供給量を、前記第1ステップにおいて前記原料ガスを輸送するためのキャリアガスである水素ガスの供給量よりも多く設定した状態で熱処理を行うことを特徴とする請求項7記載の紫外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、紫外発光素子およびその製造方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

可視光～紫外線の波長域で発光する窒化物半導体発光素子は、低消費電力、小型という利点から、衛生、医療、工業、照明、精密機械などの様々な分野への応用が期待されており、青色光の波長域など、一部の波長域では既に実用化に至っている。

【0003】

しかしながら、窒化物半導体発光素子においては、青色光を発光する窒化物半導体発光素子（以下、青色発光素子と称する）に限らず、発光効率および光出力の、より一層の向上が望まれている。特に、紫外線の波長域の光を発光する窒化物半導体発光素子（以下、紫外発光素子と称する）は、現状では、青色発光素子に比べて外部量子効率および光出力が著しく劣るという問題が実用化への大きな障壁となっている。その原因の一つとしては、発光層の発光効率（以下、内部量子効率と称する）が低いことが挙げられる。

40

【0004】

窒化物半導体結晶により構成される発光層の内部量子効率は、貫通転位の影響を受ける。ここで、貫通転位の転位密度が高い場合には、非発光再結合が支配的になり、内部量子効率を低下させる原因となる。

【0005】

これに対し、230nm～350nmの紫外波長領域で発光する深紫外発光素子に関しては、サファイア（0001）基板上にAlN高品質バッファ成長構造を設けることで発光効率を向上させたものが提案されている（特許文献1）。

50

【0006】

上述のAlN高品質バッファ成長構造は、サファイア(0001)基板上に順次形成された、AlN核形成層と、パルス供給AlN層と、連続成長AlN層とを有している。

【0007】

AlN核形成層と、パルス供給AlN層と、連続成長AlN層とは、MOCVD装置により形成されている。AlN核形成層は、NH₃パルス供給法を用い第1の成長モードである初期核形成モードで成長され、パルス供給AlN層は、NH₃パルス供給法を用い第2の成長モードである低速成長モードで成長され、連続成長AlN層は、高速縦方向成長モードで成長されている。ここで、特許文献1には、第2の成長モードは、グレインサイズを拡張し、転位を低減するモードであり、凹凸を有するAlN核形成層を平坦に埋め込むことができる旨が記載されている。また、特許文献1には、高速縦方向成長モードは、さらに平坦性を向上させるとともにクラックの発生を抑制するモードであり、NH₃パルス供給法によるAlN成長法を用いていない旨が記載されている。NH₃パルス供給法によるAlN成長法は、AlソースであるTMAIを連続的に供給するとともに、NソースであるNH₃をパルス状に供給する方法である。

10

【0008】

特許文献1では、AlN核形成層、パルス供給AlN層および連続成長AlN層の成長温度が、それぞれ、1300、1200および1200となっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0009】

【特許文献1】特開2009-54780号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上述の貫通転位は、窒化物半導体に対して格子不整合の大きいサファイアなどの材料からなる基板をエピタキシャル成長用の単結晶基板として用いた場合に、特に成長界面で発生し易い。従って、貫通転位密度の少ない窒化物半導体結晶層を得るためには、成長初期の各構成元素の振る舞いを制御することが非常に重要な要素となる。

【0011】

30

一方、特許文献1に記載された深紫外発光素子のAlN高品質バッファ成長構造では、成長初期に、サファイア(0001)基板上に多数のAlN核を形成している。ここで、貫通転位は、隣り合うAlN核が結合する際に、その境界で発生しやすい。

【0012】

しかしながら、上述のAlN核形成層を備えたAlN高品質バッファ成長構造では、AlN核形成層を成長するときに、Alの拡散長が短く、成長初期にAlN核が高密度で生成される。また、特許文献1では、深紫外発光素子の製造装置としてMOCVD装置を用い、Alの原料ガスとしてトリメチルアルミニウム(TMAI)を用い、Nの原料ガスとしてアンモニア(NH₃)を用いている。上述の深紫外発光素子では、その製造に際して、AlN核形成層を成長するときに、一般的なAlの原料ガスであるTMAIと一般的なNの原料ガスであるNH₃とが気相中で反応し、ナノメートルオーダのパーティクル(ナノパーティクル)が形成されてしまうことが推測される。このため、上述の深紫外発光素子では、AlN核形成層を成長するときに、ナノパーティクルが単結晶基板の表面に存在し、AlN結晶の成長を阻害するものと推測される。したがって、窒化物半導体結晶の構成元素にAlを含めなければならない紫外発光素子を製造する場合には、窒化物半導体結晶の構成元素にAlを含まない青色発光素子と比較して、窒化物半導体結晶内に多くの貫通転位が存在してしまうため、発光効率が低かった。

40

【0013】

本発明は上記事由に鑑みて為されたものであり、その目的は、貫通転位を低減することが可能な紫外発光素子およびその製造方法を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の紫外発光素子は、単結晶基板と、単結晶基板の一表面上に形成され $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる複数の島状の核と、隣り合う前記核の間の隙間を埋め込み且つ全ての前記核を覆うように前記単結晶基板の前記一表面側に形成された $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 < y < 1$) からなるバッファ層と、前記バッファ層上に形成された n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) からなる n 形窒化物半導体層と、前記 n 形窒化物半導体層における前記バッファ層側とは反対側に形成され $Al_aGa_{1-a}N$ ($0 < a < 1$) からなる井戸層を有する量子井戸構造の発光層と、前記発光層における前記 n 形窒化物半導体層側とは反対側に形成された p 形窒化物半導体層とを備え、 $x < y$ であることを特徴とする。

10

【0015】

この紫外発光素子において、 $y = 1$ であることが好ましい。

【0016】

この紫外発光素子において、 $a < x$ であることが好ましい。

【0017】

この紫外発光素子において、 $z < x$ であることが好ましい。

【0018】

この紫外発光素子において、前記核は、前記単結晶基板から離れるにつれて Al の組成である x が大きくなっていることが好ましい。

【0019】

この紫外発光素子において、前記単結晶基板が c 面サファイア基板であることが好ましい。

20

【0020】

本発明の紫外発光素子の製造方法は、前記紫外発光素子の製造方法であって、前記単結晶基板を準備して反応炉内に配置した後に、前記単結晶基板の前記一表面上に複数の前記核を形成する第1工程と、前記バッファ層を形成する第2工程と、前記 n 形窒化物半導体層を形成する第3工程と、前記発光層を形成する第4工程と、前記 p 形窒化物半導体層を形成する第5工程とを備え、前記第1工程は、第1基板温度および第1成長圧力下において、前記反応炉内に Al の原料ガスと Ga の原料ガスと N の原料ガスとを所定のモル比で供給することによって、前記単結晶基板の前記一表面上に複数の $Al_bGa_{1-b}N$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる結晶核を形成する第1ステップと、 $Al_bGa_{1-b}N$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる前記結晶核を $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる前記核とするように Ga を脱離させる第2ステップとを備えることを特徴とする。

30

【0021】

この紫外発光素子の製造方法において、前記第2ステップでは、 Al の前記原料ガスと Ga の前記原料ガスとを供給せずに N の前記原料ガスを供給し、且つ、前記単結晶基板の温度である基板温度を、前記第1ステップでの前記第1基板温度よりも高く設定した状態での熱処理を行うことが好ましい。

【0022】

この紫外発光素子の製造方法において、前記第2ステップでは、 Al の前記原料ガスと Ga の前記原料ガスとを供給せずに N の前記原料ガスを供給し、且つ、前記単結晶基板の温度である基板温度を、前記第1ステップでの前記第1基板温度よりも下げずに、前記反応炉へ供給する水素ガスの供給量を、前記第1ステップにおいて前記原料ガスを輸送するためのキャリアガスである水素ガスの供給量よりも多く設定した状態で熱処理を行うことが好ましい。

40

【発明の効果】

【0023】

本発明の紫外発光素子においては、単結晶基板の一表面上に形成され $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる複数の島状の核と、隣り合う前記核の間の隙間を埋め込み且つ全ての前記核を覆うように前記単結晶基板の前記一表面側に形成された $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 <$

50

$y > 1$) からなるバッファ層とを備え、 $x < y$ であるので、貫通転位を低減することが可能となるという効果がある。

【0024】

本発明の紫外発光素子の製造方法においては、前記単結晶基板の前記一表面上に複数の前記核を形成する第1工程と、前記バッファ層を形成する第2工程とを備え、前記第1工程は、前記単結晶基板の前記一表面上に複数の $Al_bGa_{1-b}N$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる結晶核を形成する第1ステップと、 $Al_bGa_{1-b}N$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる前記結晶核を $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる前記核とするように Ga を脱離させる第2ステップとを備えるので、貫通転位を低減することが可能な紫外発光素子を提供できるという効果がある。

10

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施形態1の紫外発光素子の概略断面図である。

【図2】実施形態2の紫外発光素子の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

(実施形態1)

以下では、本実施形態の紫外発光素子について図1に基づいて説明する。

【0027】

紫外発光素子は、単結晶基板1と、単結晶基板1の一表面上に形成された複数の島状の核2と、隣り合う核2の間の隙間を埋め込み且つ全ての核2を覆うように単結晶基板1の上記一表面側に形成されたバッファ層3とを備えている。ここにおいて、紫外発光素子は、核2が、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなり、バッファ層3が、 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 < y < 1$) からなり、 $x < y$ となっている。

20

【0028】

さらに、紫外発光素子は、バッファ層3上に形成された n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) からなる n 形窒化物半導体層4と、 n 形窒化物半導体層4におけるバッファ層3側とは反対側に形成された量子井戸構造の発光層5とを備えている。ここにおいて、紫外発光素子は、 n 形窒化物半導体層4が、 n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) からなる。また、紫外発光素子は、量子井戸構造の井戸層5bが、 $Al_aGa_{1-a}N$ ($0 < a < 1$) からなる。

30

【0029】

さらに、紫外発光素子は、発光層5における n 形窒化物半導体層4側とは反対側に形成された p 形窒化物半導体層7を備えている。

【0030】

また、紫外発光素子は、 n 形窒化物半導体層4に電氣的に接続された第1電極14と、 p 形窒化物半導体層7に電氣的に接続された第2電極17とを備えている。

【0031】

また、紫外発光素子は、 p 形窒化物半導体層7における発光層5側とは反対側に p 形コンタクト層8を設け、第2電極17を、 p 形コンタクト層8の一部の上に形成することが好ましい。要するに、紫外発光素子は、第2電極17が、 p 形コンタクト層8を介して p 形窒化物半導体層7に電氣的に接続されていることが好ましい。ここで、紫外発光素子は、発光層5と p 形窒化物半導体層7との間に電子ブロック層6を設けることが好ましい。

40

【0032】

また、紫外発光素子は、メサ構造を有しており、 n 形窒化物半導体層4における発光層5側において露出させた表面4aの一部の上に第1電極14が形成されている。

【0033】

また、紫外発光素子は、上述のように発光層5の井戸層5bが $Al_aGa_{1-a}N$ ($0 < a < 1$) からなり、 $210\text{nm} \sim 360\text{nm}$ の紫外波長領域に発光波長(発光ピーク波長)を有する紫外発光ダイオードである。

50

【0034】

以下、紫外発光素子の各構成要素について詳細に説明する。

【0035】

単結晶基板1は、エピタキシャル成長用の基板である。この単結晶基板1は、上記一表面が(0001)面のサファイア基板、つまり、c面サファイア基板($\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板)が好ましい。ただし、c面サファイア基板は、(0001)からのオフ角が、 $0 \sim 0.2^\circ$ のものが好ましい。これにより、紫外発光素子の製造時において、単結晶基板1の上記一表面上に核2の群を形成する際に、核2の密度を低減することが可能となり、バッファ層3の高品質化を図ることが可能となる。これは、核2を形成するために供給される原子が、単結晶基板1の上記一表面上で拡散し安定な場所で結晶成長に寄与しやすくなり、単結晶基板1のオフ角が小さいほどテラス幅が長く、核2の密度を減少させやすくなるからである。なお、単結晶基板1は、c面サファイア基板に限らず、例えば、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板などの酸化ガリウム基板でもよい。

10

【0036】

複数の島状の核2は、単結晶基板1とn形窒化物半導体層4との格子定数差などに起因してn形窒化物半導体層4に発生する貫通転位を低減するために設けたものである。本実施形態の紫外発光素子では、核2の高さ寸法を10nm程度に設定してあるが、この値に特に限定するものではない。核2の高さ寸法については、大きすぎると、格子定数の関係から、バッファ層3にクラックが生じ、小さすぎると、バッファ層3を形成するための成長核としての機能を発揮できなくなる懸念がある。このため、核2の高さ寸法は、例えば、 $0.5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ 程度の範囲で設定することが好ましく、 $1 \text{ nm} \sim 25 \text{ nm}$ 程度の範囲で設定することが、より好ましい。要するに、核2は、高さ寸法が $0.5 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ 程度の微結晶であることが好ましく、高さ寸法が $1 \text{ nm} \sim 25 \text{ nm}$ 程度の微結晶であることが、より好ましい。また、複数の島状の核2は、高さ寸法のばらつきが小さいほうが好ましい。

20

【0037】

また、核2は、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) からなる。ここで、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) の組成比は、特に限定するものではないが、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) のバンドギャップエネルギーが、n形窒化物半導体層4および井戸層5bそれぞれのバンドギャップエネルギーよりも高くなるように設定することが好ましい。例えば、n形窒化物半導体層4のAlの組成であるzが0.65、井戸層5bのAlの組成であるaが0.5の場合、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) のAlの組成であるxは、 $0.66 \sim 0.99$ の範囲で設定することが好ましい。ここで、核2は、xを0.66とした場合、 $\text{Al}_{0.66}\text{Ga}_{0.34}\text{N}$ からなり、xを0.99とした場合、 $\text{Al}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{N}$ からなる。本実施形態の紫外発光素子では、一例として、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) のAlの組成であるxを0.8としてある。つまり、本実施形態の紫外発光素子の一例では、核2を、 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ により構成してある。なお、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) は、Gaの組成である $1-x$ が0.01未満でもよい。つまり、核2は、この核2の成長時にGaがドーピングされたAlNでもよい。

30

【0038】

バッファ層3は、貫通転位を減少させることを目的として設けたものであり、膜厚が薄すぎると貫通転位の減少が不十分となりやすく、膜厚が厚すぎると格子不整合に起因したクラックの発生や、複数の紫外発光素子を形成するウェハの反りが大きくなる懸念がある。このため、バッファ層3の膜厚は、 $500 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の範囲で設定することが好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で設定することが、より好ましい。また、バッファ層3の膜厚は、このバッファ層3の表面が平坦化されるように設定することが好ましい。本実施形態の紫外発光素子では、一例として、バッファ層3の膜厚を $3 \mu\text{m}$ に設定してあるが、一例であり、特に限定するものではない。

40

【0039】

バッファ層3は、 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0 < y < 1$) からなり、 $x < y$ となっていればよい

50

。本実施形態の紫外発光素子では、一例として、 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 < y < 1$) の Al の組成である y を 1 としてある。つまり、本実施形態の紫外発光素子の一例では、バッファ層 3 を、 AlN により構成してある。

【0040】

n 形窒化物半導体層 4 は、発光層 5 へ電子を輸送するためのものである。 n 形窒化物半導体層 4 の膜厚は一例として $2 \mu m$ に設定してあるが、膜厚は特に限定するものではない。また、 n 形窒化物半導体層 4 は、 n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) からなる。ここで、 n 形窒化物半導体層 4 を構成する n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) の組成比は、発光層 5 で発光する紫外光を吸収しない組成比であれば、特に限定するものではない。例えば、発光層 5 における井戸層 5 b の Al の組成である a が 0.5、障壁層 5 a の Al の組成が 0.65 の場合、 n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) の Al の組成である x は、障壁層 5 a の Al の組成と同じ 0.65 とすることができる。すなわち、発光層 5 の井戸層 5 b が $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ からなり、障壁層 5 a が $Al_{0.65}Ga_{0.35}N$ からなる場合、 n 形窒化物半導体層 4 は、例えば、 n 形 $Al_{0.65}Ga_{0.35}N$ とすることができる。また、本実施形態の紫外発光素子では、一例として、 n 形窒化物半導体層 4 の膜厚を $2 \mu m$ に設定してあるが、この膜厚に限定するものではない。なお、 n 形窒化物半導体層 4 のドナー不純物としては、例えば、 Si が好ましい。また、 n 形窒化物半導体層 4 の電子濃度は、例えば、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19} cm^{-3}$ 程度の範囲で設定すればよい。本実施形態では、一例として、 n 形窒化物半導体層 4 の電子濃度を $8 \times 10^{18} cm^{-3}$ に設定してある。

【0041】

発光層 5 は、注入されたキャリア（ここでは、電子と正孔）を光に変換するものであり、量子井戸構造を有している。量子井戸構造は、障壁層 5 a と井戸層 5 b とからなる。図 1 に示した例では、障壁層 5 a と井戸層 5 b とが交互に積層されており、井戸層 5 b の数が 2 であるが、井戸層 5 b の数は特に限定するものではない。要するに、量子井戸構造は、多重量子井戸構造でもよいし、単一量子井戸構造でもよい。また、井戸層 5 b および障壁層 5 a の各膜厚も特に限定するものではない。ただし、発光層 5 は、井戸層 5 b の膜厚が厚すぎると、井戸層 5 b に注入された電子および正孔が、量子井戸構造における格子不整合に起因するピエゾ電界に起因して、空間的に分離してしまい、発光効率が低下する。また、発光層 5 は、井戸層 5 b の膜厚が薄すぎる場合、キャリアの閉じ込め効果が低下し、発光効率が低下する。このため、井戸層 5 b の膜厚は、 $1 nm \sim 5 nm$ 程度が好ましく、 $1.3 nm \sim 3 nm$ 程度が、より好ましい。また、障壁層 5 a の膜厚は、例えば、 $5 nm \sim 15 nm$ 程度の範囲で設定することが好ましい。本実施形態では、一例として、井戸層 5 b の膜厚を $2 nm$ に設定し、障壁層 5 a の膜厚を $10 nm$ に設定してあるが、これらの膜厚に限定するものではない。

【0042】

発光層 5 は、所望の発光波長の紫外光を発光するように井戸層 5 b の Al の組成を設定してある。ここにおいて、 $Al_aGa_{1-a}N$ ($0 < a < 1$) からなる井戸層 5 b を備えた発光層 5 は、井戸層 5 b の Al の組成である a を変化させることにより、発光波長を $210 nm \sim 360 nm$ の範囲で任意の発光波長に設定することが可能である。例えば、所望の発光波長が $265 nm$ 付近である場合には、 Al の組成である a を 0.50 に設定すればよい。

【0043】

電子ブロック層 6 は、発光層 5 へ注入された電子のうち、発光層 5 中で正孔と再結合されなかった電子が、 p 形窒化物半導体層 7 側へ漏れる（オーバーフロー）のを抑制するために、発光層 5 と p 形窒化物半導体層 7 との間に設けてある。電子ブロック層 6 は、 p 形 $Al_cGa_{1-c}N$ ($0 < c < 1$) からなる。ここで、 p 形 $Al_cGa_{1-c}N$ ($0 < c < 1$) の組成比は、特に限定するものではないが、電子ブロック層 6 のバンドギャップエネルギーが、 p 形窒化物半導体層 7 もしくは障壁層 5 a のバンドギャップエネルギーよりも高くなるように設定することが好ましい。また、電子ブロック層 6 の正孔濃度は、特に限定するものではない。また、電子ブロック層 6 の膜厚については、特に限定するものではないが、膜

10

20

30

40

50

厚が薄すぎるとオーバーフロー抑制効果が減少し、膜厚が厚すぎると紫外発光素子の抵抗が大きくなってしまふ。ここで、電子ブロック層6の膜厚については、Alの組成であるcや正孔濃度などの値によって適した膜厚が変化するので、一概には言えないが、1nm~50nmの範囲で設定することが好ましく、5nm~25nmの範囲で設定することが、より好ましい。

【0044】

p形窒化物半導体層7は、発光層5へ正孔を輸送するためのものである。また、p形窒化物半導体層は、p形 $Al_dGa_{1-d}N$ ($0 < d < 1$) からなる。ここで、p形 $Al_dGa_{1-d}N$ ($0 < d < 1$) の組成比は、発光層5で発光する紫外光を吸収しない組成比であれば、特に限定するものではない。例えば、上述のように発光層5における井戸層5bのAlの組成が0.5、障壁層5aのAlの組成が0.65の場合、p形 $Al_dGa_{1-d}N$ ($0 < d < 1$) のAlの組成であるdは、例えば、障壁層5aのAlの組成であるaと同じ0.65とすることができる。すなわち、発光層5の井戸層5bが $Al_{0.5}Ga_{0.5}N$ からなる場合、p形窒化物半導体層7は、例えば、p形 $Al_{0.65}Ga_{0.35}N$ により構成することができる。p形窒化物半導体層7のアクセプタ不純物としては、Mgが好ましい。

10

【0045】

また、p形窒化物半導体層7の正孔濃度は、特に限定するものではなく、p形窒化物半導体層7の膜質が劣化しない正孔濃度の範囲において、より高い濃度のほうが好ましい。しかしながら、p形 $Al_dGa_{1-d}N$ ($0 < d < 1$) の正孔濃度がn形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) の電子濃度よりも低いので、p形窒化物半導体層7の膜厚が、厚すぎると、紫外発光素子の抵抗が大きくなりすぎる。このため、p形窒化物半導体層7の膜厚は、200nm以下が好ましく、100nm以下が、より好ましい。なお、本実施形態の紫外発光素子では、一例として、p形窒化物半導体層7の膜厚を20nmに設定している。

20

【0046】

p形コンタクト層8は、第2電極17との接触抵抗を下げ、第2電極17との良好なオーミック接触を得るために設けてある。p形コンタクト層8は、p形GaNからなる。ここで、p形コンタクト層8を構成するp形GaNの正孔濃度は、p形窒化物半導体層7よりも高濃度とすることが好ましく、例えば、 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度とすることにより、第2電極17との良好な電氣的接触を得ることが可能である。ただし、p形GaNの正孔濃度は、特に限定するものではなく、第2電極17との良好な電氣的接触が得られる正孔濃度の範囲で適宜変更してもよい。p形コンタクト層8の膜厚は、100nmに設定してあるが、これに限らず、例えば、50nm~150nmの範囲で設定すればよい。

30

【0047】

n電極である第1電極14は、膜厚が20nmのTi膜と、膜厚が100nmのAl膜と、膜厚が20nmのTi膜と、膜厚が200nmのAu膜とが積層された積層膜を形成してから、アニール処理を行うことにより形成されている。この積層膜の構成や膜厚は特に限定するものではない。また、紫外発光素子は、第1電極14上に、例えばAu膜からなる第1パッド(図示せず)が形成されている。この第1パッドは、第1電極14の形成後に、形成してある。なお、第1パッドについては、第1電極14と別途に形成せずに、第1電極14が第1パッドを兼ねるようにしてもよい。

40

【0048】

p電極である第2電極17は、膜厚が15nmのNi膜と、膜厚が100nmのAu膜との積層膜を形成してから、アニール処理を行うことにより形成されている。この積層膜の構成や膜厚は特に限定するものではない。また、紫外発光素子は、第2電極17上に、例えばAu膜からなる第2パッド(図示せず)が形成されている。この第2パッドは、第2電極17の形成後に、形成してある。

【0049】

以下、本実施形態の紫外発光素子の製造方法について説明する。

【0050】

(1) 単結晶基板1を反応炉に導入する工程

50

この工程では、例えばc面サファイア基板からなる単結晶基板1をMOCVD装置の反応炉内に導入する。この工程では、反応炉への単結晶基板1の導入前に、単結晶基板1に対して薬品による前処理を行うことにより、単結晶基板1の表面を清浄化することが好ましい。また、この工程では、反応炉へ単結晶基板1を導入した後、反応炉の内部の真空引きを行い、その後、高純度化された窒素ガスなどを反応炉内へ流すことによって反応炉内を窒素ガスで満たしてから、排気するようにしてもよい。これにより、この工程では、単結晶基板1を導入する際に意図せず混入した空気などの気体を排気することが可能となる。なお、単結晶基板1は、紫外発光素子を複数形成することが可能なウェハ状態のものが好ましい。

【0051】

(2) 単結晶基板1を加熱して単結晶基板1の上記一表面を清浄化する工程

この工程は、反応炉内に導入された単結晶基板1の温度である基板温度を、第1規定温度まで昇温し、さらに、この第1規定温度での加熱により単結晶基板1の上記一表面を清浄化する。第1規定温度は、1100に設定している。

【0052】

より具体的に説明すれば、この工程では、反応炉内の圧力を第1規定圧力に減圧した後、反応炉内を第1規定圧力に保ちながら基板温度を第1規定温度まで上昇させてから、この第1規定温度で第1規定時間の加熱を行うことにより単結晶基板1の上記一表面を清浄化する。この工程では、反応炉内へH₂ガスを供給した状態で単結晶基板1を加熱することにより、清浄化を効果的に行うことができる。

【0053】

ここにおいて、第1規定圧力は、10kPa 76Torrに設定している。第1規定温度は、1000~1150の温度範囲で設定することが好ましく、1050~1100の温度範囲で設定することが、より好ましい。基板温度が1000よりも低い場合には、清浄化の効果が得られにくくなる。第1規定時間は、10分間に設定している。なお、第1規定圧力および第1規定時間それぞれの値は、一例であり、特に限定するものではない。

【0054】

(3) Al_xGa_{1-x}N (0 < x < 1) からなる複数の島状の核2を形成する工程 (第1工程)

この工程では、反応炉内の圧力を第2規定圧力に保ちながら基板温度を第1規定温度と同じ第2規定温度で保持した状態で、反応炉内へAlの原料ガスとGaの原料ガスとNの原料ガスを供給することによって単結晶基板1の上記一表面上に複数の島状の核2を形成する。つまり、この工程では、核2の群を形成する。

【0055】

より具体的に説明すれば、この工程では、単結晶基板1の温度である基板温度を、Al_xGa_{1-x}N (0 < x < 1) からなる複数の島状の核2を成長可能な第2規定温度とする。この第2規定温度は、第1規定温度と同様、c面サファイア基板からなる単結晶基板1の上記一表面が変質しない温度が好ましく、1000~1150の温度範囲で設定することが好ましく、1000~1100の温度範囲で設定することが、より好ましい。この工程では、単結晶基板1の上記一表面上でのGaの拡散長がAlの拡散長よりも長いので、III-V族の窒化物半導体からなる核2におけるIII族の構成元素がAlだけの場合に比べて、単結晶基板1の上記一表面上に形成される核2の密度(単位面積当たりの核2の数)を低減することが可能となる。この工程では、基板温度が1000よりも低い場合、Al原子の拡散が十分に行われなくなって、単結晶基板1の上記一表面上に形成される核2の密度の制御が難しくなる(低密度化することが難しくなる)。このため、後述の第2工程での成長時において、隣り合う2同士が結合する際に界面で発生する転位が増加し、結果として高品質なバッファ層3が得られなくなる可能性が高くなる。

【0056】

この工程では、第2規定圧力を第1規定圧力と同じ10kPaとし、第2規定温度を第

10

20

30

40

50

1 規定温度と同じ 1100 としている。なお、第 2 規定圧力および第 2 規定温度それぞれの値は、一例であり、特に限定するものではない。

【0057】

また、この工程では、TMA1 の流量を標準状態で 0.05 L/min (50 SCCM)、TMGa の流量を標準状態で 0.01 L/min (10 SCCM)、NH₃ の流量を標準状態で 0.05 L/min (50 SCCM) にそれぞれ設定してある。ここにおいて、TMA1、TMGa および NH₃ それぞれのキャリアガスとしては、例えば、H₂ ガスを採用することが好ましい。なお、TMA1、TMGa および NH₃ それぞれの流量は一例であり、特に限定するものではない。

【0058】

(4) Al_yGa_{1-y}N (0 < y < 1) からなるバッファ層 3 を形成する工程 (第 2 工程)

この工程は、第 1 工程の後で III 族の構成元素の原料ガスと V 族の構成元素の原料ガスとを供給することによって Al_yGa_{1-y}N (0 < y < 1) からなるバッファ層 3 を形成する工程である。ここにおいて、各原料ガスそれぞれのキャリアガスとしては、例えば、H₂ ガスを採用することが好ましい。

【0059】

この工程は、単結晶基板 1 の上記一表面上に形成されている核 2 の群を基に所定膜厚 (例えば、3 μm) のバッファ層 3 を形成する。バッファ層 3 は、貫通転位密度を低減させることを目的として設けるものである。

【0060】

この工程では、例えば、反応炉内の圧力を第 3 規定圧力に保ちながら基板温度を第 3 規定温度 (所定の成長温度) に保持した状態で、Al_yGa_{1-y}N (0 < y < 1) の III 族の原料ガスおよび V 族の原料ガスを反応炉内へ供給開始して、バッファ層 3 を形成する。この工程では、第 3 規定圧力を第 1 規定圧力と同じ 10 kPa とし、第 3 規定温度を 1200 としている。なお、第 3 規定圧力および第 3 規定温度それぞれの値は、一例であり、特に限定するものではない。

【0061】

この工程では、例えば、Al_yGa_{1-y}N (0 < y < 1) の Al の組成である y を 1 とする場合、つまり、バッファ層 3 を AlN とする場合、例えば、III 族の原料ガスとしての TMA1 と、V 族の原料ガスとしての NH₃ とを反応炉内へ供給する。この場合には、例えば、TMA1 の流量を標準状態で 0.05 L/min (50 SCCM) に設定し、且つ、NH₃ の流量を標準状態で 0.1 L/min (100 SCCM) に設定してから、TMA1 と NH₃ とを反応炉内へ供給すればよい。

【0062】

また、この工程では、Al_yGa_{1-y}N (0 < y < 1) の Al の組成である y を 1 未満とする場合、III 族の原料ガスとしての TMA1 および TMGa と、V 族の原料ガスとしての NH₃ とを反応炉内へ供給すればよい。この場合には、Al の組成である y が所望の値 (0 < y < 1) となるように III 族の原料ガスにおける TMA1 のモル比 ([TMA1] / { [TMA1] + [TMGa] }) などを設定すればよい。

【0063】

(5) n 形窒化物半導体層 4 を形成する工程 (第 3 工程)

この工程は、バッファ層 3 上に n 形窒化物半導体層 4 を形成する工程である。

【0064】

この工程では、例えば、反応炉内の圧力を第 4 規定圧力に保ちながら基板温度を第 4 規定温度 (所定の成長温度) に保持した状態で、n 形 Al_zGa_{1-z}N (0 < z < 1) の III 族の原料ガス、V 族の原料ガスおよび n 形導電性を付与する不純物の原料ガスを反応炉内へ供給開始して、n 形窒化物半導体層 4 を形成する。この工程では、第 4 規定圧力を第 1 規定圧力と同じ 10 kPa とし、第 4 規定温度を 1100 としている。なお、第 4 規定圧力および第 4 規定温度それぞれの値は、一例であり、特に限定するものではない。

10

20

30

40

50

【0065】

この工程では、Alの原料ガスとしてTMA1、Gaの原料ガスとしてTMGa、Nの原料ガスとしてNH₃、n形導電性を付与する不純物であるSiの原料ガスとしてテトラエチルシラン(TESi)を用いている。また、各原料ガスを輸送するためのキャリアガスとしては、H₂ガスを用いている。ここで、TESiの流量は標準状態で0.0009 L/min(0.9SCCM)としている。また、Alの組成が所望の値(例えば、0.65)となるようにIII族の原料ガスにおけるTMA1のモル比($[TMA1] / \{ [TMA1] + [TMGa] \}$)を設定している。なお、各原料ガスは特に限定するものではなく、例えば、Gaの原料としてトリエチルガリウム(TEGa)、Nの原料ガスとしてヒドラジン誘導体、Siの原料としてモノシラン(SiH₄)を用いてもよい。また、各原料ガスそれぞれの流量は、一例であり、特に限定するものではない。

10

【0066】

(6) 発光層5を形成する工程(第4工程)

この工程は、n形窒化物半導体層4上に発光層5を形成する工程である。

【0067】

この工程では、例えば、反応炉内の圧力を第5規定圧力に保ちながら基板温度を第5規定温度(所定の成長温度)に保持した状態で、III族の原料ガスおよびV族の原料ガスを反応炉内へ供給開始して、発光層5を形成する。この工程では、第5規定圧力を第1規定圧力と同じ10kPaとし、第5規定温度を1100としている。なお、第5規定圧力および第5規定温度それぞれの値は、一例であり、特に限定するものではない。

20

【0068】

この工程では、一例として、発光層5の井戸層5bがAl_{0.5}Ga_{0.5}Nとなり、障壁層5aがAl_{0.65}Ga_{0.35}Nとなるように井戸層5bおよび障壁層5aそれぞれの成長条件を設定している。なお、井戸層5bおよび障壁層5aそれぞれの組成比は特に限定するものではなく、この工程では、井戸層5bおよび障壁層5aそれぞれの所望の組成比に基づいて、井戸層5bおよび障壁層5aそれぞれの成長条件を設定すればよい。

【0069】

この工程では、Alの原料ガスとしてTMA1、Gaの原料ガスとしてTMGa、Nの原料ガスとしてNH₃を用い、各原料ガスを輸送するためのキャリアガスとしてH₂ガスを用いている。ここで、発光層5の井戸層5bの成長条件については、所望の組成比が得られるように、III族の原料ガスにおけるTMA1のモル比($[TMA1] / \{ [TMA1] + [TMGa] \}$)を設定している。また、この工程では、井戸層5bの成長条件における上記モル比を、障壁層5aの成長条件における上記モル比よりも小さく設定している。なお、本実施形態の紫外発光素子では、障壁層5aに不純物をドーピングしていないが、これに限らず、障壁層5aの結晶品質が劣化しない程度の濃度でSiなどの不純物をドーピングしてもよい。ここで、Siの原料ガスとしては、例えば、TESiを用いることができる。各原料ガスは、特に限定するものではなく、例えば、Gaの原料としてTEGa、Nの原料ガスとしてヒドラジン誘導体、Siの原料としてSiH₄を用いてもよい。また、各原料ガスそれぞれの流量は、一例であり、特に限定するものではない。

30

【0070】

(7) 電子ブロック層6を形成する工程

この工程は、発光層5上に電子ブロック層6を形成する工程である。

【0071】

この工程では、例えば、反応炉内の圧力を第6規定圧力に保ちながら基板温度を第6規定温度(所定の成長温度)に保持した状態で、III族の原料ガスおよびV族の原料ガスを反応炉内へ供給開始して、電子ブロック層6を形成する。この工程では、第6規定圧力を第1規定圧力と同じ10kPaとし、第6規定温度を1100としている。なお、第6規定圧力および第6規定温度それぞれの値は、一例であり、特に限定するものではない。発光層5の成長条件における基板温度と電子ブロック層6の成長条件における基板温度とは、同じ温度であることが好ましいが、必ずしも同じ温度である必要はない。

40

50

【0072】

この工程では、Alの原料ガスとしてTMA1、Gaの原料ガスとしてTMGa、Nの原料ガスとしてNH₃、p形導電性に寄与する不純物であるMgの原料ガスとしてビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)を用い、各原料ガスを輸送するためのキャリアガスとしてH₂ガスを用いている。ここで、Alの組成が所望の値(例えば、0.9)となるようにIII族の原料ガスにおけるTMA1のモル比($\frac{[TMA1]}{[TMA1] + [TMGa]}$)を設定している。各原料ガスは、特に限定するものではなく、例えば、Gaの原料としてTEGa、Nの原料ガスとしてヒドラジン誘導体を用いてもよい。各原料ガスそれぞれの流量は、一例であり、特に限定するものではない。

【0073】

(8) p形窒化物半導体層7を形成する工程(第5工程)

この工程は、電子ブロック層6上にp形窒化物半導体層7を形成する工程である。なお、電子ブロック層6を設けていない場合には、発光層5上にp形窒化物半導体層7を形成する工程となる。

【0074】

この工程では、例えば、反応炉内の圧力を第7規定圧力に保ちながら基板温度を第7規定温度(所定の成長温度)に保持した状態で、III族の原料ガスおよびV族の原料ガスを反応炉内へ供給開始して、p形窒化物半導体層7を形成する。この工程では、第7規定圧力を第1規定圧力と同じ10kPaとし、第7規定温度を1100としてしている。なお、第7規定圧力および第7規定温度それぞれの値は、一例であり、特に限定するものではない。

【0075】

この工程では、Alの原料ガスとしてTMA1、Gaの原料ガスとしてTMGa、Nの原料ガスとしてNH₃、p形導電性を付与する不純物であるMgの原料ガスとしてCp₂Mgを用い、各原料ガスを輸送するためのキャリアガスとしてはH₂ガスを用いている。ここで、Alの組成が所望の値(例えば、0.65)となるようにIII族の原料ガスにおけるTMA1のモル比($\frac{[TMA1]}{[TMA1] + [TMGa]}$)を設定している。Alの組成がn形窒化物半導体層4におけるAlの組成と同じ場合には、n形窒化物半導体層4の成長条件と同じモル比に設定することができる。各原料ガスそれぞれの流量は、一例であり、特に限定するものではない。

【0076】

(9) p形コンタクト層8を形成する工程

この工程は、p形窒化物半導体層7上にp形コンタクト層8を形成する工程である。

【0077】

この工程では、例えば、反応炉内の圧力を第8規定圧力に保ちながら基板温度を第8規定温度(所定の成長温度)に保持した状態で、III族の原料ガスおよびV族の原料ガスを反応炉内へ供給開始して、p形コンタクト層8を形成する。この工程では、第8規定圧力を第1規定圧力と同じ10kPaとし、第8規定温度を1050としてしている。なお、第8規定圧力および第8規定温度それぞれの値は、一例であり、特に限定するものではない。

【0078】

この工程では、Gaの原料ガスとしてTMGa、Nの原料ガスとしてNH₃、p型導電性を付与する不純物であるMgの原料ガスとして、Cp₂Mgを用い、各原料ガスを輸送するためのキャリアガスとしてH₂ガスを用いている。

【0079】

(1)の工程においてMOCVD装置の反応炉内に単結晶基板1を導入した後、(9)の工程が終了するまでは、MOCVD装置の反応炉内で連続的に結晶成長を行う。そして、p形コンタクト層8の成長が終わった後、基板温度を室温付近まで降温させ、核2とバッファ層3とn形窒化物半導体層4と発光層5と電子ブロック層6とp形窒化物半導体層7とp形コンタクト層8との積層構造が成長されている単結晶基板1をMOCVD装置か

10

20

30

40

50

ら取り出す。要するに、本実施形態の紫外発光素子の製造方法では、核2とバッファ層3とn形窒化物半導体層4と発光層5と電子ブロック層6とp形窒化物半導体層7とp形コンタクト層8との積層構造を、MOCVD法により形成している。

【0080】

(10) p形不純物を活性化するためのアニールを行う工程

この工程は、アニール装置のアニール炉内において所定のアニール温度で所定のアニール時間だけ保持することにより、電子ブロック層6、p形窒化物半導体層7およびp形コンタクト層8のp形不純物を活性化する工程である。ここでは、アニール温度を750、アニール時間を10分に設定してあるが、これらの値は一例であり、特に限定するものではない。アニール装置としては、例えば、ランプアニール装置、電気炉アニール装置などを採用することができる。

10

【0081】

(11) メサ構造を形成する工程

まず、一般的なフォトリソグラフィ技術を利用して、単結晶基板1の上記一表面側に成長された上記積層構造において、メサ構造の上面に対応する領域上に、第1のレジスト層を形成する。続いて、第1のレジスト層をマスクとして、上記積層構造を表面側(ここでは、p形コンタクト層8の表面側)からn形窒化物半導体層4の途中までエッチングすることによって、メサ構造を形成する。その後、第1のレジスト層を除去する。上記積層構造のエッチングは、例えば、反応性イオンエッチングにより行うことができる。なお、メサ構造の面積および形状は特に限定するものではない。

20

【0082】

(12) n形窒化物半導体層4の露出させた表面4a上に第1電極14を形成する工程

単結晶基板1の上記一表面側における第1電極14の形成予定領域のみ(つまり、n形窒化物半導体層4のうち厚みが薄くなった部位の一部)が露出するようにパターニングされた第2のレジスト層を形成する。その後、例えば、膜厚が20nmのTi膜と膜厚が100nmのAl膜と膜厚が20nmのTi膜と膜厚が200nmのAu膜との積層膜を電子ビーム蒸着法により成膜し、リフトオフを行うことにより、第2のレジスト層および当該第2のレジスト層上の不要膜を除去する。その後、第1電極14とn形窒化物半導体層4との接触がオーミック接触となるように、N₂ガス雰囲気中でRTA(Rapid Thermal Annealing)処理を行う。積層膜の構造および各膜厚は一例であり、特に限定するものではない。また、RTA処理の条件は、例えば、アニール温度を800、アニール時間を1分とすればよいが、これらの値は一例であり、特に限定するものではない。

30

【0083】

(13) 第2電極17を形成する工程

単結晶基板1の上記一表面側における第2電極17の形成予定領域のみ(ここでは、p形コンタクト層8の表面の一部)が露出するようにパターニングされた第3のレジスト層を形成する。その後、例えば膜厚が15nmのNi膜と膜厚が100nmのAu膜を電子ビーム蒸着法により成膜し、リフトオフを行うことにより、第3のレジスト層および当該第3のレジスト層上の不要膜を除去する。その後、第2電極17とp形コンタクト層8との接触がオーミック接触となるように、N₂ガス雰囲気中でRTA処理を行う。積層膜の構造および各膜厚は一例であり、特に限定するものではない。また、RTA処理の条件は、例えば、アニール温度を400、アニール時間を15分とすればよいが、これらの値は一例であり、特に限定するものではない。

40

【0084】

(14) 第1パッドおよび第2パッドを形成する工程

この工程では、フォトリソグラフィ技術および薄膜形成技術を利用して第1パッドおよび第2パッドを形成する。薄膜形成技術としては、例えば、電子ビーム蒸着法などを採用することができる。

【0085】

この工程が終了することにより、紫外発光素子が複数形成されたウェハが完成する。要

50

するに、上述の(1)～(14)の工程を順次行うことにより、紫外発光素子が複数形成されたウェハが完成する。

【0086】

(15) ウェハから個々の紫外発光素子に分割する工程

この工程は、ダイシング工程であり、ウェハをダイシングソーなどによって裁断することで、個々の紫外発光素子(チップ)に分割する。これにより、1枚のウェハから複数の紫外発光素子を得ることができる。紫外発光素子のチップサイズとしては、例えば、 $350\mu\text{m}$ や 1mm などが挙げられるが、特に限定するものではない。

【0087】

ところで、上述の第1工程は、以下に説明する第1ステップと第2ステップとを備えた工程としてもよい。

【0088】

第1ステップは、第1基板温度および第1成長圧力(第1規定圧力)下において、反応炉内にAlの原料ガスとGaの原料ガスとNの原料ガスとを所定のモル比で供給することによって、単結晶基板1の上記一表面上に複数の $\text{Al}_b\text{Ga}_{1-b}\text{N}$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる結晶核を形成するステップである。この第1ステップでは、例えば、第1基板温度を 1100 、第1成長圧力を 10kPa とすればよいが、これらの数値は一例であり、特に限定するものではない。

【0089】

第2ステップは、 $\text{Al}_b\text{Ga}_{1-b}\text{N}$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる結晶核を $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) からなる核2とするようにGaを脱離させるステップである。要するに、第1ステップと第2ステップとを備えた第1工程では、第1ステップと第2ステップとを行うことにより、所望の組成の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) からなる核2を形成することができる。

【0090】

第2ステップとしては、以下の例がある。

【0091】

第2ステップの一例では、Alの原料ガスとGaの原料ガスとを供給せずにNの原料ガスを供給し、且つ、単結晶基板1の温度である基板温度を、第1ステップでの基板温度よりも高く設定した状態での熱処理を行う。この熱処理を行う基板温度は、例えば、 1300 とすればよい。また、この熱処理を行う熱処理時間は、例えば、2分とすればよい。要するに、熱処理は、基板温度を 1300 として2分間だけ行うようにすればよい。第2ステップにおいて熱処理を行う基板温度は、 1300 に限らない。ただし、基板温度が低すぎるとGaが脱離せず、また、基板温度が高すぎると、GaだけでなくAlも脱離してしまう。このため、基板温度は、例えば、Gaを脱離させることが可能で且つAlの脱離を抑制することが可能な $1100 \sim 1350$ 程度の範囲で設定するのが好ましく、 $1150 \sim 1300$ が、より好ましい。また、熱処理時間は、核2の組成比や構造、熱処理を行う基板温度などに基づいて適宜設定すればよい。

【0092】

また、第2ステップの他の例では、Alの原料ガスとGaの原料ガスとを供給せずにNの原料ガスを供給し、且つ、単結晶基板1の温度である基板温度を、第1ステップでの基板温度よりも下げずに、反応炉へ供給する H_2 ガス(水素ガス)の供給量を、第1ステップにおいて原料ガスを輸送するためのキャリアガスである H_2 ガスの供給量よりも多く設定した状態で熱処理を行う。第1ステップおよび第2ステップそれぞれの H_2 ガスの供給量は、例えば、標準状態で $5\text{L}/\text{min}$ (5SLM)、標準状態で $10\text{L}/\text{min}$ (10SLM) とすればよい。なお、第1ステップおよび第2ステップそれぞれの H_2 ガスの供給量の値は、特に限定するものではない。

【0093】

以上説明した本実施形態の紫外発光素子は、単結晶基板1と、単結晶基板1の一表面上に形成された複数の島状の核2と、隣り合う核2の間の隙間を埋め込み且つ全ての核2を

10

20

30

40

50

覆うように単結晶基板 1 の上記一表面側に形成されたバッファ層 3 とを備えている。さらに、紫外発光素子は、バッファ層 3 上に形成された n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) からなる n 形窒化物半導体層 4 と、n 形窒化物半導体層 4 上に形成された量子井戸構造の発光層 5 と、p 形窒化物半導体層 7 とを備えている。ここで、紫外発光素子は、n 形窒化物半導体層 4 が、n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) からなり、量子井戸構造の井戸層 5 b が、 $Al_aGa_{1-a}N$ ($0 < a < 1$) からなる。また、紫外発光素子は、核 2 が、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなり、バッファ層 3 が、 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 < y < 1$) からなり、 $x < y$ となっている。

【0094】

紫外発光素子は、核 2 が $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる一方でバッファ層 3 が $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 < y < 1$) からなり、 $x < y$ であるので、従来のように AlN 核を形成する場合や核 2 の組成をバッファ層 3 と同じ組成に設定する場合に比べて、製造時に、単結晶基板 1 の上記一表面上での III 族原子の平均の拡散長を長くすることが可能となる。しかして、本実施形態の紫外発光素子では、核 2 の密度を低減可能となる。これにより、本実施形態の紫外発光素子では、貫通転位を低減することが可能となる。要するに、本実施形態の紫外発光素子では、バッファ層 3 の貫通転位密度を低減することが可能となつて、発光層 5 の貫通転位密度を低減することが可能となる。よつて、本実施形態の紫外発光素子では、発光効率の向上を図ることが可能となる。

【0095】

また、紫外発光素子は、複数の核 2 の各々が島状に形成されているので、核 2 に応力がかかりにくく、バッファ層 3 の厚膜化を図りながらも、クラックの発生が起こりにくくなる。これにより、紫外発光素子は、貫通転位密度のより一層の低減を図ることが可能となる。また、紫外発光素子は、製造時におけるウェハの反りを低減することが可能となり、取り扱いが容易になる。その結果、紫外発光素子は、量産性や製造歩留まりを向上させることが可能となる。

【0096】

また、紫外発光素子は、 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 < y < 1$) からなるバッファ層 3 の Al の組成である y について、 $y = 1$ としてもよい。この場合、紫外発光素子は、バッファ層 3 が AlN となる。 AlN のバンドギャップエネルギーが $6.2 eV$ であるので、紫外発光素子は、例えば、 $220 nm$ 程度の発光波長の紫外光を発光するように発光層 5 が設計されたとしても、発光層 5 で発光した紫外光がバッファ層 3 で吸収されるのを防止することができ、効率良く取り出される。

【0097】

また、紫外発光素子は、核 2 を構成する $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) における Al の組成である x と、井戸層 5 b を構成する $Al_aGa_{1-a}N$ ($0 < a < 1$) における Al の組成である a との関係について、 $a < x$ であることが好ましい。これにより、紫外発光素子は、さらに核密度を減少させ転位密度を低減させることが可能となり、また、井戸層 5 b で発光した紫外光が核 2 で吸収されることなく効率良く取り出される。紫外発光素子は、単結晶基板 1 側から紫外光を取り出す場合、発光効率を向上させるために $a < x$ とすることが重要である。

【0098】

また、紫外発光素子は、核 2 を構成する $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) における Al の組成である x と、n 形窒化物半導体層 4 を構成する n 形 $Al_zGa_{1-z}N$ ($0 < z < 1$) における Al の組成である z との関係について、 $z < x$ であることが好ましい。これにより、紫外発光素子は、核 2 の格子定数が n 形窒化物半導体層 4 の格子定数よりも小さくなるので、n 形窒化物半導体層 4 が核 2 から圧縮応力を受けることとなり、n 形窒化物半導体層 4 にクラックが発生しなくなる。

【0099】

また、紫外発光素子は、単結晶基板 1 が c 面サファイア基板であることが好ましい。これにより、紫外発光素子は、単結晶基板 1 が紫外光の透過性に優れているので、発光効率

10

20

30

40

50

の向上を図ることが可能となる。

【0100】

また、上述した紫外発光素子の製造方法は、単結晶基板1を準備して反応炉内に配置した後、単結晶基板1の上記一表面上に複数の核2を形成する第1工程と、バッファ層3を形成する第2工程と、n形窒化物半導体層4を形成する第3工程と、発光層5を形成する第4工程と、p形窒化物半導体層7を形成する第5工程とを備えている。そして、上述の紫外発光素子の製造方法では、第1工程を第1ステップと第2ステップとを備えた工程とすることが好ましい。第1ステップは、第1基板温度および第1成長圧力下において、反応炉内にAlの原料ガスとGaの原料ガスとNの原料ガスとを所定のモル比で供給することによって、単結晶基板1の上記一表面上に複数の $Al_bGa_{1-b}N$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる結晶核を形成するステップである。また、第2ステップは、 $Al_bGa_{1-b}N$ ($0 < b < 1$ 、且つ、 $b < x$) からなる結晶核を $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる核2とするようにGaを脱離させるステップである。これにより、本実施形態の紫外発光素子の製造方法では、貫通転位を低減することが可能な紫外発光素子を提供できる。また、紫外発光素子は、第1工程でのIII族原子の拡散を促進させる観点から、核2のAlの組成が小さいことが好ましいが、Alの組成が小さくなるにつれ、クラックが発生する懸念や、井戸層5bで発光した紫外光が核2で吸収されてしまう懸念が生じる。これに対して、本実施形態の紫外発光素子の製造方法では、第1工程を、上述の第1ステップと第2ステップとを備えた工程とすることにより、第1ステップでIII族原子の平均の拡散長を長くすることによる核密度の低減を図り、第2ステップで所望の発光波長の紫外光の吸収を防止可能な組成比の核2を形成することが可能となる。

10

20

【0101】

なお、核2の密度を左右する成長条件として、基板温度、V/III比、各原料ガスそれぞれの供給量、成長圧力などが考えられる。しかしながら、単結晶基板1の上記一表面においてAl原子を拡散させるためには、Al原子に運動エネルギーを基板温度で与えることが必要であり、運動エネルギーが小さければ、たとえ基板温度以外のパラメータを変化させたとしても、拡散長が短いため、核2の密度を制御することが難しい。また、AlはGaに比べて拡散長が短い。このため、核2での紫外光の吸収が防止され且つ核密度を低減することが可能な紫外発光素子を製造するために第1工程で重量なパラメータは、III族の原料ガスにおけるTMAIのモル比 ($\{TMAI\} / \{\{TMAI\} + \{TMGa\}\}$)、基板温度であると考えられる。

30

【0102】

この製造方法では、第2ステップにおいて、Alの原料ガスとGaの原料ガスとを供給せずNの原料ガスを供給し、且つ、単結晶基板1の温度である基板温度を、第1ステップでの基板温度よりも高く設定した状態での熱処理を行うようにすることが好ましい。これにより、この製造方法では、熱処理を行う基板温度を第1ステップでの基板温度よりも高くすることでGaの脱離が促進されるから、第2ステップを比較的短い時間で終了させることが可能となり、生産性を向上させることが可能となる。

【0103】

また、この製造方法では、第2ステップにおいて、Alの原料ガスとGaの原料ガスとを供給せずNの原料ガスを供給し、且つ、単結晶基板1の温度である基板温度を、第1ステップでの基板温度よりも下げずに、反応炉へ供給する水素ガスの供給量を、第1ステップにおいて原料ガスを輸送するためのキャリアガスである水素ガスの供給量よりも多く設定した状態で熱処理を行うことが好ましい。これにより、この製造方法では、第2ステップにおいて還元性ガスである水素ガスの流量を多くすることでGaの脱離が促進されるから、第2ステップを比較的短い時間で終了させることが可能となり、生産性を向上させることが可能となる。

40

【0104】

(実施形態2)

以下では、本実施形態の紫外発光素子について図2に基づいて説明する。

50

【 0 1 0 5 】

本実施形態の紫外発光素子は、核 2 の構造が実施形態 1 の紫外発光素子とは相違する。なお、実施形態 1 と同様の構成要素については、同様の符号を付して説明を省略する。

【 0 1 0 6 】

本実施形態の紫外発光素子における核 2 は、単結晶基板 1 から離れるにつれて A 1 の組成である x が大きくなっていることが好ましい。

【 0 1 0 7 】

(実施形態 2)

本実施形態の紫外発光素子では、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) からなる複数の島状の核 2 の各々を、単結晶基板 1 の上記一表面上に形成された $Al_{0.7}Ga_{0.3}N_{2a}$ と、この $Al_{0.7}Ga_{0.3}N_{2a}$ 上に形成された $Al_{0.9}Ga_{0.1}N_{2b}$ とで構成してある。なお、本実施形態の紫外発光素子では、単結晶基板 1 の上記一表面の法線方向における $Al_{0.7}Ga_{0.3}N_{2a}$ の高さ寸法を 5 nm、 $Al_{0.9}Ga_{0.1}N_{2b}$ の高さ寸法を 5 nm に設定してあるが、これらの値は一例であり、特に限定するものではない。

10

【 0 1 0 8 】

本実施形態の紫外発光素子では、核 2 とバッファ層 3 との格子定数差などに起因して新たな欠陥が生じるのを抑制することが可能となり、転位密度の低減および発光効率の向上を図ることが可能となる。

【 0 1 0 9 】

本実施形態の紫外発光素子では、核 2 における A 1 の組成である x が、上記法線方向において 2 段階に変化しているが、これに限らず、3 段階以上でもよいし、連続的に変化した構成でもよい。

20

【 0 1 1 0 】

本実施形態の紫外発光素子の製造方法は、基本的には実施形態 1 で説明した製造方法と同じであり、所望の核 2 の構成に基づいて、第 1 工程の成長条件を適宜変更すればよい。

【 0 1 1 1 】

実施形態 1, 2 の紫外発光素子では、発光層 5 の発光波長が 210 nm ~ 360 nm の範囲内で設定されているので、発光波長が紫外域の発光ダイオードを実現できるから、水銀ランプや、エキシマランプなどの深紫外光源の代替光源として用いることが可能となる。

30

【符号の説明】

【 0 1 1 2 】

- 1 単結晶基板
- 2 核
- 3 バッファ層
- 4 n 形窒化物半導体層
- 5 発光層
- 5 b 井戸層
- 7 p 形窒化物半導体層

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-243302(JP,A)
特開2009-054780(JP,A)
特開2005-244202(JP,A)
特開2006-108656(JP,A)
特開2003-158297(JP,A)
特開平04-297023(JP,A)
国際公開第2011/027896(WO,A1)
特開2005-057224(JP,A)
特開2003-158294(JP,A)
特開2005-327821(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 33/00 - 33/64