(12) 特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第4631884号

(P4631884)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(19) **日本国特許庁(JP)**

(24) 登録日 平成22年11月26日 (2010.11.26)

D

6

(51) Int.Cl.		FΙ		
СЗОВ 2	7/38 (2006.01)	C 3 O B	29/38	
C23C 16	6/01 (2006 .01)	C 2 3 C	16/01	
HO1L 33	3/32 (2010.01)	HO1L	33/00	18
HOIS 5	5/02 (2006.01)	HO1S	5/02	
C30B 23 C23C 16 H01L 33 H01S 5	9/38 (2006.01) 5/01 (2006.01) 3/32 (2010.01) 5/02 (2006.01)	C 3 O B C 2 3 C H O 1 L H O 1 S	29/38 16/01 33/00 5/02	13

請求項の数 10	(全 16 頁)
----------	----------

(21) 出願番号	特願2007-216222 (P2007-216222)	(73)特許権者	聋 000005120
(22) 出願日	平成19年8月22日 (2007.8.22)		日立電線株式会社
(65) 公開番号	特開2009-46368 (P2009-46368A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成21年3月5日(2009.3.5)	(74) 代理人	100071526
審査請求日	平成21年6月19日 (2009.6.19)		弁理士 平田 忠雄
		(74) 代理人	100099597
			弁理士 角田 賢二
		(74) 代理人	100119208
			弁理士 岩永 勇二
		(74) 代理人	100124235
			弁理士 中村 恵子
		(74) 代理人	100124246
			弁理士 遠藤 和光
		(74) 代理人	100128211
			弁理士 野見山 孝
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板、 閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法、 及び 閃亜鉛鉱 型窒化物半導体自立基板を用いた発光装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面と、前記表面の反対側の裏面とを有し、

前記表面と前記裏面との間が200µm以上<u>の膜厚を有するGaN結晶</u>であり、前記表 面において、閃亜鉛鉱構造の<u>GaN</u>半導体が占める面積の割合が95%以上である閃亜鉛 鉱型窒化物半導体自立基板。

【請求項2】

前記裏面から前記表面へGaN結晶の膜厚が増加するに伴い、ウルツ鉱構造の割合及び As濃度が減少している請求項1に記載の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板。

【請求項3】

10

前記表面近傍のAs濃度が、1×10¹⁹/cm³以下である請求項<u>2</u>に記載の閃亜鉛鉱 型窒化物半導体自立基板。

【請求項4】

前記表面における転位密度が、7×10⁶/cm²以下である請求項<u>3</u>に記載の閃亜鉛鉱 型窒化物半導体自立基板。

【請求項5】

請求項1に記載の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を製造する方法であって、

<u>閃亜鉛鉱型のGaAs基板の裏面に、Asを透過しない保護層を形成する保護層形成工</u> 程と、

前記保護層を形成した後、閃亜鉛鉱型のGaAs基板の表面に、閃亜鉛鉱型の窒化物半 20

導体からなる低温バッファ層を形成する低温バッファ層形成工程と、

前記低温バッファ層上に閃亜鉛鉱型の<u>GaN</u>半導体層を<u>HVPE法により</u>形成する窒化物 半導体層形成工程と、

前記<u>GaN</u>半導体層を形成した後、前記GaAs基板を除去して閃亜鉛鉱型の窒化物半 導体自立基板を形成するGaAs基板除去工程と

を備える閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法。

【請求項6】

前記GaAs基板の表面が、(001)面、(111)A面、又は(111)B面のいずれかの面を有する請求項5に記載の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法。

【請求項7】

請求項1に記載の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板と、

前記閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板上に形成された発光層とを備える閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用いた発光装置。

【請求項8】

前記閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の表面近傍のAs濃度が、1×10¹⁹/cm³以下である請求項7に記載の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用いた発光装置。

【請求項9】

前記閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の前記表面における転位密度が、7×10⁶/c m²以下である請求項7又は8に記載の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用いた発光装 置。

20

30

10

【請求項10】

前記発光層が、緑色領域の光を発する請求項7から9のいずれか1項に記載の閃亜鉛鉱 型窒化物半導体自立基板を用いた発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板、閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造 方法、及び閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用いた発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、青色、緑色、紫外発光デバイス材料、又は高出力用途の電子デバイス材料として 応用されている窒化物半導体は、六方晶系に属するウルツ鉱構造を有している。ウルツ鉱 構造を有する窒化物半導体は、例えば、サファイア、4H-SiC等の六方晶系の基板上 に、低温GaNバッファ層、AINバッファ層、又は高温AINバッファ層を介して窒化 物半導体を成長して形成される。このようなウルツ鉱構造の窒化物半導体を用いて、青紫 レーザダイオード(LD)、青色発光ダイオード(LED)、緑色LED、及び高電子移 動度トランジスタ(HEMT)などが実用化されている。

ここで、ウルツ鉱構造を有する窒化物半導体から形成される緑色LEDの発光出力は、 同じ構造を有する青色LEDの半分程度である。これは、ウルツ鉱構造を有する窒化物半 導体から形成される緑色LEDの活性層の結晶品質が、青色LED(発光波長:約460 nm)の活性層の結晶品質に比して悪いからである。ウルツ鉱構造を有する窒化物半導体 から形成される緑色LED(発光波長:約525nm)の活性層の結晶品質が悪いのは、 以下の理由による。すなわち、ウルツ鉱構造を有する窒化物半導体から形成される緑色L EDの活性層は、青色LED(典型的に、In組成=0.15)よりもInを多く含むI nGaN層(典型的には、In組成=0.25)から形成することを要するので、ウルツ 鉱構造を有する窒化物半導体から形成される緑色LEDの活性層の成長温度は、青色LE Dの場合よりも低くしなければならないからであり、また、下地層として用いられるGa N層と活性層との格子不整合が大きいためである。同様にして、実用的な窒化物半導体の 緑色LDの製作も困難である。

(2)

[0004]

これらの問題点を解決する一つの有望な候補として、閃亜鉛鉱構造の窒化物半導体を用 いることが考えられる。閃亜鉛鉱構造のGaN結晶のバンドギャップエネルギーは3.2 2 e V であり、ウルツ鉱構造のGaN結晶のバンドギャップエネルギー(3.42 e V) よりも0.2 e V 低い。したがって、閃亜鉛鉱構造の窒化物半導体を用いることにより、 発光装置の発光効率の向上が期待できる。これは、両者のバンドギャップエネルギー差の ために、ウルツ鉱構造と閃亜鉛鉱構造の窒化物半導体で、同じIn組成を持つInGaN 活性層を持つLEDあるいはLDを製作した場合には、閃亜鉛鉱構造の方がウルツ鉱構造 よりも、より長波長での発光が可能となるからである。

[0005]

例えば、緑色LEDの典型的な発光波長である525nmを得るためには、ウルツ鉱構造のInGaNの場合にはIn組成を0.25程度にすることを要するが、閃亜鉛鉱構造のInGaNを用いた場合には、In組成は0.2以下でよい。このため、閃亜鉛鉱構造を用いた場合には、ウルツ鉱構造の場合よりも、高温成長でかつ格子不整合の少ない高品質なInGaN層を活性層として形成することができるので、緑色LEDの発光効率の向上が期待できる。更に、ウルツ鉱構造では困難であった緑色LDが実現できる可能性が高くなる。

[0006]

このような閃亜鉛鉱構造の窒化物半導体を用いた半導体発光素子として、例えば、閃亜 鉛鉱構造のGaAs基板上に閃亜鉛鉱構造の複数の窒化物半導体層を形成した構成を有す る半導体発光素子について知られている(例えば、特許文献1参照)。この半導体発光素 子は、n型GaAs基板と、n型GaAs基板上に形成される表面窒化層と、表面窒化層 の上に形成されるn型AlGaN層と、n型AlGaN層の上に形成されるGaN/Al GaN多重量子井戸層と、GaN/AlGaN多重量子井戸層の上に形成されるp型Al GaNクラッド層と、p型AlGANクラッド層の上に形成されるp型GaNコンタクト 層とを備える。この半導体発光素子は、GaAs基板からp型GaNコンタクト層までの 全ての層が、閃亜鉛鉱型結晶により構成されている。

【特許文献1】特開平8-181386号公報 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

しかし、特許文献1に記載の半導体発光素子を形成する窒化物半導体含むこれまでの閃 亜鉛鉱構造の窒化物半導体層では、数10%以上の割合でウルツ鉱構造のGaN層を含む ことが多いとの知見を発明者は得た。閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造とが混在しているGa N層上に発光素子構造を成長すると、閃亜鉛鉱構造の部分とウルツ鉱構造の部分とに成長 した窒化物半導体の活性層は異なる波長でそれぞれ発光する。このため、例えば、緑色L E Dを製作した場合であっても、緑色単色の発光は得られず、青緑がかった発光となる。 また、緑色LDの製作を試みた場合であっても、発光の単色性が悪いと高い利得が得られ ないので、閾値電流が向上して、室温でレーザ発振しない不都合がある。

したがって、本発明の目的は、閃亜鉛鉱構造の窒化物半導体のウルツ鉱構造の窒化物半 導体に対する割合が、実用的な発光装置を形成することのできるほど高い割合の閃亜鉛鉱 型窒化物半導体自立基板を提供すると共に、当該閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造 方法と、当該閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用いた発光装置とを提供することにある

【課題を解決するための手段】

[0009]

本発明は、上記目的を達成するため、表面と、表面の反対側の裏面とを有し、表面と裏面との間が200µm以上の膜厚を有するGaN結晶であり、表面において、閃亜鉛鉱構造のGaN半導体が占める面積の割合が95%以上である閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基

10

20

30

【 0 0 1 0 】

また、上記閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板は、表面近傍のAs濃度が、1×10^{1 9} /cm³以下であってよい。また、表面における転位密度が、7×10⁶ /cm²以下で あってもよい。

【0011】

また、本発明は、上記目的を達成するため、<u>閃亜鉛鉱型のGaAs基板の裏面に、As</u> を透過しない保護層を形成する保護層形成工程と、前記保護層を形成した後、閃亜鉛鉱型 のGaAs基板の表面に、閃亜鉛鉱型の窒化物半導体からなる低温バッファ層を形成する 低温バッファ層形成工程と、低温バッファ層上に閃亜鉛鉱型の<u>GaN</u>半導体層を<u>HVPE</u> 法により形成する窒化物半導体層形成工程と、<u>GaN</u>半導体層を形成した後、GaAs基 板を除去して閃亜鉛鉱型の窒化物半導体自立基板を形成するGaAs基板除去工程とを備 える閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法が提供される。

【0012】

<u>ま</u>た、GaAs基板の表面が、(001)面、(111)A面、又は(111)B面の いずれかの面を有していてもよい。

【0013】

また、本発明は、上記目的を達成するため、<u>前記</u>閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板と、 閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板上に形成された発光層とを備える閃亜鉛鉱型窒化物半導 体自立基板を用いた発光装置が提供される。

20

30

40

10

【0014】

また、上記発光装置は、閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の表面近傍のAs濃度が、1×10¹⁹/cm³以下であってもよい。また、閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の表面における転位密度が、7×10⁶/cm²以下であってもよい。そして、発光層が、緑色領域の光を発してもよい。

【発明の効果】

[0015]

本発明の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法によれば、閃亜鉛鉱構造の窒化物 半導体のウルツ鉱構造の窒化物半導体に対する割合が、実用的な発光装置を形成すること のできるほど高い割合の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を製造することができると共に 、閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法により製造した閃亜鉛鉱型窒化物半導体自 立基板と、当該閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用いた発光装置とを提供することがで きる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0016]

「実施の形態]

図1は、本発明の実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造の流れを示す。

[0017]

本発明の実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法では、In _x A l_yGa_zN(x 0、y 0、z 0、x+y+z=1)で表される閃亜鉛鉱型の窒化 物半導体自立基板を製造する。本実施の形態においては、一例として、閃亜鉛鉱型のGa N自立基板を製造する。

[0018]

まず、図1(a)に示すように、一例として、直径が2インチであり、(001)面を 有するGaAs基板10の裏面に、真空蒸着法、スパッタ法等を用いて1µm厚の保護層 としてのSiO₂層20を形成する。そして、SiO₂層20を有するGaAs基板10 を、有機金属気相エピタキシャル成長(Metal Organic Vapor Ph ase Epitaxy:MOVPE)装置に導入する。なお、(111)A面又は(1

1 1) B 面を有する G a A s 基板 1 0 を用いてもよい。また、保護層は、少なくとも A s を透過しない S i N 等から形成することもできる。 【 0 0 1 9 】

次に、MOVPE装置内を、1.733×10⁴Pa(130Torr)に減圧した後 に、水素雰囲気中、600 で、GaAs基板10の表面の熱清浄を実施する。続いて、 MOVPE装置内を、600 の窒素雰囲気にして、図1(b)に示すように、GaAs 基板10上に約10nmのGaN結晶、すなわち低温バッファ層としてのGaNバッファ 層12を成長する。なお、このGaNバッファ層12の成長は、V/IIII比を3800 に設定して、成長速度を600nm/hourに設定して実施する。 【0020】

次に、GaAs基板10の温度を820 に設定して、5分間のアニールを実施する。 このアニールを実施した後、図1(c)に示すように、MOVPE装置内でGaAs基板 10の温度を930 まで加熱して、GaNバッファ層12上に1800nmのGaN層 14を成長する。なお、GaN層14の成長の時のV/IIII比は52に設定して、成長 速度は1800nm/hourに設定する。ここで、GaNバッファ層12及びGaN層 14の成長には、IIII族原料としてトリメチルガリウム(TMG)を水素でバブリング して用いると共に、V族原料としてNH₃を用いる。

【0021】

この段階で形成されるGaN層14は、閃亜鉛鉱構造を主体とする窒化物半導体層であ る。また、本実施形態において、GaN層14の表面におけるウルツ鉱構造の割合は、一 例として、30%程度であると共に、転位密度は6×10⁹/cm²であった。なお、G aN層14の表面における閃亜鉛鉱構造/ウルツ鉱構造の割合は、GaN層14の表面の カソードルミネセンス(CL)像において、3.22eVの発光ピーク位置の領域と3. 42eVの発光ピーク位置の領域との面積比より求めた。また、転位密度は、CL像での 暗点の密度より求めた値である。

[0022]

続いて、図1(c)において形成されたGaN層14を有するGaAs基板を、ハライ ド気相エピタキシー(Halide Vapor Phase Epitaxy:HVP E)装置に導入する。そして、図1(d)に示すように、HVPE法を用いて、GaN層 14の上に所定膜厚のGaN層16を成長する。この場合におけるGaN結晶の成長条件 は、HVPE炉内の雰囲気を窒素雰囲気、成長温度を950、V/IIII比を3に設定 する。また、成長速度は100µm/hourに設定する。そして、本実施形態において は、様々な厚さのGaN層16を成長する。これにより、成長基板1が形成される。 【0023】

そして、成長基板1のGaAs基板10及びGaNバッファ層12を研磨、エッチング 等により除去して、本実施形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板としてのGaN自 立基板が形成される。GaAs基板10のエッチングには、一例として、硫酸と過酸化水 素水とを混合したエッチャントを用いて実施することができる。ここで、本実施形態にお いては、GaN自立基板のGaAs基板10と接していた側の面がGaN自立基板の裏面 であり、裏面の反対側の面、すなわちGaAs基板10と接していなかった側の面がGa N自立基板の表面である。したがって、GaN自立基板の表面のAs濃度は、裏面のAs 濃度よりも低くなる。

[0024]

なお、HVPE法を用いたGaN結晶の成長においては、III族原料として金属Ga 上にHCIガスを流して生成したGaCIを用いる。また、V族原料としてNH₃を用い る。更に、本実施形態では、HVPE法を用いたGaN結晶の成長時にIIII族原料ガス 及びV族原料ガスと共に、ジクロロシランを供給してGaN層16をn型とする。なお、 GaN層16のキャリア濃度は、約5×10¹⁷/cm³となるようにジクロロシランは 供給される。

[0025]

10

20

30

40

なお、上記説明においてはn型の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法を記載したが、本実施の形態において製造する閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板は、n型、i型、 又はp型のいずれであってもよい。そして、ドーパントとしては、Si、Ge、O、Se 、Fe、Mg、Zn等を用いることができる。

(6)

【0026】

(実施の形態の比較例)

ここで、本発明の実施の形態の比較例に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法を説明する。比較例に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法では、本発明の 実施の形態においてGaAs基板10の裏面に形成するSiO₂層20を形成しない点を 除き、本発明の実施の形態と同一工程により窒化物半導体自立基板を形成する。したがっ て、相違点を除き詳細な説明は省略する。

【0027】

比較例に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法では、GaAs基板10の裏面にSiO2層20を形成せずに、GaNバッファ層12を成長する。そして、GaNバッファ層12上に、GaN層14を形成する。続いて、比較例に係るGaN層14を有するGaAs基板10をHVPE炉に投入して、本発明の実施の形態と同様にGaN層16を形成した。これにより、比較例に係る窒化物半導体自立基板を形成した。

【0028】

図2は、本発明の実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法、及び 比較例に係る窒化物半導体自立基板の製造方法により製造した窒化物半導体自立基板のH 20 VPE法による成長膜厚と製造した窒化物半導体自立基板の表面におけるウルツ鉱構造の 割合の関係を示す。

【0029】

図2を参照すると、本発明の実施の形態に係る窒化物半導体自立基板の製造方法を用い て製造した窒化物半導体としてのGaN結晶のHVPE法による成長膜厚の増加に伴い、 GaN自立基板の表面のウルツ鉱構造の割合は減少する。具体的には、MOVPE装置を 用いて成長したGaN層14の表面のウルツ鉱構造の割合が約30%であったところ、本 発明の実施の形態においては、HVPE法で成長したGaN層16の厚さが100µmで GaN層14の表面のウルツ鉱構造の割合が10%以下に低下した。更に、HVPE法に より成長するGaN層16の厚さを増加させると、例えば、GaN層16の厚さが200 µmでGaN層14の表面のウルツ鉱構造の割合が5%、GaN層16の厚さが500µ mでGaN層14の表面のウルツ鉱構造の割合が1.5%まで低下した。

【0030】

一方、比較例に係る窒化物半導体自立基板の製造方法においても、HVPE法によるG a N層の成長厚が増加すると、GaN層の表面におけるウルツ鉱構造の割合が減少する傾 向を示した。すなわち、窒素雰囲気下における成長であって、ウルツ鉱構造の形成に最適 な成長温度である1000 よりも低い成長温度では、ウルツ鉱構造よりも閃亜鉛鉱構造 のGaNの方が安定な状態であることが示された。しかし、比較例に係る窒化物半導体自 立基板の製造方法により得られたGaN自立基板は、本発明の実施の形態により得られた GaN自立基板の場合に比べて、HVPE法によるGaN層の厚さを増加させてもウルツ 鉱構造の減少度合いには限界があった。具体的には、比較例において得られたGaN自立 基板の場合、HVPE法によるGaN層の成長厚が200μmを超えても、ウルツ鉱構造 の割合は15%以上を維持したままであった。

【0031】

図3は、本発明の実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法におい て製造した窒化物半導体自立基板のHVPE法による成長膜厚と窒化物半導体自立基板の 表面における転位密度との関係を示す。

【0032】

図3を参照すると、HVPE法により成長したGaN層16の厚さが増加するに伴い、 GaN層16の表面での転位密度も減少する。具体的には、MOVPE装置によって成長 ⁵⁰

30

した G a N 層 1 4 の表面の転位密度は 6 × 1 0 ⁹ / c m ² であったところ、 H V P E 法に より 成長した G a N 層 1 6 の 厚 さが 2 0 0 µ m では 7 × 1 0 ⁶ / c m ² となり、 G a N 層 1 6 の 厚 さが 5 0 0 µ m では 3 × 1 0 ⁶ / c m ² まで減少した。転位密度の観点からは、 本発明の実施の形態に係る 閃 亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法は、 H V P E 法に より G a N 層 1 6 を 2 0 0 µ m 以上となるように成長すると、発光ダイオード(L i g h t E m i t t i n g D i o d e : L E D)、及びレーザダイオード(L a s e r D i o d e : L D)の双方に適用することができる低転位な G a N 自立基板を形成すること ができることが示された。

【 0 0 3 3 】

図4は、本発明の実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法、及び 10 比較例に係る窒化物半導体自立基板の製造方法により製造した窒化物半導体自立基板のH VPE法による成長膜厚とそれぞれの表面近傍のAs濃度との関係を示す。 【0034】

本実施形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法におけるHVPE法によ り成長したGaN層16の表面のAs濃度を、質量分析装置(SIMS)により測定した 。図4を参照すると、HVPE法により成長したGaN層の厚さが約100µm以下の場 合には、GaN層16の表面に1×10¹⁹/cm³以上の高濃度でAsが混入している ことが示された。そして、HVPE法により成長したGaN層16の厚さが増大するにし たがい、GaN層16の表面のAs濃度は急激に減少することが示された。一例として、 HVPE法により成長したGaN層の厚さが200µm以上の場合には、As濃度を1× 10¹⁸/cm³以下に抑制することができた。

[0035]

一方、比較例に係る窒化物半導体自立基板の製造方法においては、HVPE法により成長したGaN層の厚さにかかわらず、HVPE法により成長したGaN層の表面近傍のAs濃度は、1×10¹⁹/cm³以上の高い濃度となっていることが示された。
【0036】

図2から図4の結果は、GaN層16の成長表面における砒素濃度(As濃度)を低減 させることが、GaN層16の表面のウルツ鉱構造の割合を閃亜鉛鉱構造の割合に対して 急激に減少させるために極めて重要であることを示唆する。すなわち、本発明の実施の形 態においては、GaAs基板10の裏面にSiO2層20を保護層として形成することに より、GaAs基板10の裏面からのAsの蒸発を防止して、閃亜鉛鉱型窒化物半導体自 立基板へのAsの混入を低減することができる。

[0037]

更に、 H V P E 法により成長した G a N 層 1 6 の厚さを増大させることで G a N 層 1 6 の成長表面の A s 濃度を低減させることができる。なお、窒化物半導体層としての G a N 層 1 6 の厚さが 1 0 0 µ m よりも薄い場合には、G a A s 基板 1 0 から G a N 層 1 6 へ 1 × 1 0 ^{1 9} / c m ³ 以上の A s が拡散する。そして、その様な G a N 層の表面におけるウルツ鉱構造の割合は、G a N 層の表面の A s 濃度が 1 × 1 0 ^{1 8} / c m ³ 以下の場合に比べて高い結果であった。

【0038】

これにより、GaN層16の表面におけるウルツ鉱構造の割合を大幅に低減させる要因 は、GaN層16の表面のAs濃度が所定の濃度以下であることと発明者は考えた。ここ で、所定の濃度は、1×10¹⁹/cm³である。なお、(111)A面、(111)B 面を表面とするGaAs基板10を用いて製造したGaN自立基板を用いた場合であって も、図2から図4と略同様の結果が得られている。

【0039】

ここで、GaN層16の表面のAs濃度を低減させると、GaN層16の表面における ウルツ鉱構造の割合が低減するメカニズムの詳細は明らかではないものの、本発明者は、 高濃度のSiをドーピングした場合に、ウルツ鉱構造のGaN結晶が平坦に成長しなくな る等の知見などから、高濃度の不純物を混入することにより、成長するGaN結晶の形態

20

が変化すると推測した。そして比較例においては、高濃度のAsが存在することにより、 ウルツ鉱構造のGaN結晶が閃亜鉛鉱構造のGaN結晶よりも安定化すると、発明者は推 測した。

【0040】

(実施の形態の効果)

本発明の実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法によれば、厚さ が200µm以上であり、ウルツ鉱構造の窒化物半導体が窒化物半導体自立基板の表面全 体に占める割合が5%以下であり、更に、窒化物半導体自立基板の表面近傍におけるAs 濃度が1×10¹⁹/cm³以下の閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を形成することがで きる。すなわち、本実施の形態によれば、主として閃亜鉛鉱型から形成される窒化物半導 体自立基板を形成することができる。これにより、本実施の形態において形成された窒化 物半導体自立基板を用いて、発光の単色性のよいLED、LD等の発光装置の製造をする ことができる。

【0041】

また、本発明の実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法によれば、HVPE法により形成した窒化物半導体の厚さを200µm以上とすることにより、形成された閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の表面の転位密度を7×10⁶/cm²以下にすることができる。したがって、本発明の実施の形態によって形成された閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板は、実用的なLED及びLD等の発光装置の製造に用いることができる

20

10

【0042】

(応用例1)

図5Aは、本発明の実施の形態において形成された閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板上 に緑色LED構造を形成する応用例の工程を示す。

【0043】

まず、図5A(a)に示すように、図1(d)に示した成長基板1を形成する。そして、成長基板1のGaAs基板10をエッチングにより除去することにより、図5(b)に示すような閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板としてのGaN自立基板30が形成される。 【0044】

次に、図5A(c)に示すように、GaN自立基板30上に、緑色LED構造の半導体 30 積層構造を、MOVPE法を用いて形成する。具体的には、まず、GaN自立基板30上 にn型GaN層32を形成する。n型GaN層32は、一例として、ドーパントとしてS iを所定の濃度ドーピングして940 で成長する。n型GaN層32は、一例として、 2µm厚に形成される。

【0045】

続いて、 n 型 G a N 層 3 4 の上に活性層 3 4 を成長する。活性層 3 4 は、具体的には、 I n G a N / G a N 層を 3 ペア含む多重量子井戸構造を有する。活性層 3 4 は、一例とし て、 7 0 0 で成長する。そして、 I n G a N / G a N 層の I n G a N 井戸層は、一例と して、 3 n m 厚であり、 I n 組成が 0 . 1 8 となるように形成する。また、 G a N 障壁層 は、一例として、 1 0 n m 厚に形成する。

[0046]

次に、活性層34の上にp型A1GaN層36を形成する。p型A1GaN層36は、 940 で成長する。p型A1GaN層36は、一例として、60nm厚に形成される。 更に、p型A1GaN層36の上に、p型GaN層38を形成する。p型GaN層38は 、一例として、200nm厚に形成される。なお、p型ドーパントとしては、一例として 、Mgを用いることができる。これにより、GaN自立基板30上に緑色LED構造を有 したエピタキシャル基板2が形成される。

【0047】

図 5 B は、本発明の実施の形態において形成された閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を 用いて形成した応用例に係る緑色 L E D の断面図を示す。

【0048】

応用例に係る緑色LEDとしての発光装置100は、GaN自立基板30と、GaN自 立基板30の上に形成されるn型GaN層32と、n型GaN層32の上の所定の領域に 形成される活性層34と、活性層34の上に形成されるp型AlGaN層36と、p型A lGaN層36の上に形成されるp型GaN層38と、n型GaN層32の一部をエッチ ング等により除去して形成した所定の領域に形成されるn型用電極45と、p型GaN層 38の表面の所定の領域に形成されるp型用電極40とを備える。

【0049】

応用例に係る発光装置100は、図5Aにおいて得られたエピタキシャル基板2を用いて形成する。すなわち、まず、 n型用電極45を形成する領域を、フォトリソグラフィー技術及びリアクティブイオンエッチング(RIE)技術を用いてエピタキシャル基板2上の所定の領域に形成する。すなわち、エピタキシャル基板2のp型GaN層38からn型GaN層32の一部までをRIE技術でエッチングすることにより、 n型GaN層32の一部を露出させる。

【0050】

続いて、露出させた n 型G a N 層 3 2 の所定の位置に、フォトリソグラフィー技術、及 び真空蒸着技術を用いて、 n 型用電極 4 5 としての T i / A 1 電極を形成する。更に、 p 型G a N 層 3 8 の所定の領域に、フォトリソグラフィー技術、及び真空蒸着技術を用いて 、 p 型用電極 4 0 としての N i / A u 半透明電極を形成する。これにより、緑色 L E D と しての発光装置 1 0 0 が形成される。

20

10

【0051】

表1は、図5Bにおいて形成された応用例に係る発光装置の特性と形成した発光装置に 用いた閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の特性とを示す。

[0052]

【表1】

H V P E 法によ る成長厚 (µ m)	自立基板の特性		LED特性		
	表面のウルツ 鉱構造の割合 (%)	転位密度 (/cm²)	L E Dの 発光色	LED出力 (mW@20 mA)	寿命(時間)
160	9	5×107	青緑	8. 3	100
200	5	7×10 ⁶	緑	10. 5	4900
320	2	5×10 ⁶	緑	11. 5	4900
500	1. 5	3×10 ⁶	緑	11. 2	5000

[0053]

厚さが200µm以上のGaN自立基板30を用いると共に、InGaN井戸層のIn 組成を0.18として緑色LEDを形成した場合、従来のウルツ鉱構造のGaN系緑色L EDのIn組成(~0.25)よりも低いIn組成であるにもかかわらず、応用例1に係 る発光装置100においては、緑色の発光が得られた。発光装置100が発する光の中心 波長は525nmであり、従来の緑色LEDと同一であった。また、20mA通電時の発 光出力は、従来のウルツ鉱構造のGaN系緑色LEDの場合は約5mWであるのに対して 、応用例1に係る発光装置100では、その2倍以上となる10mW以上の発光出力が得 られた。

【0054】

この発光出力の値は、従来のウルツ鉱構造のGaN系青色LEDと同等以上の発光出力 である。したがって、本発明に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法により製 造された窒化物半導体自立基板上にInGaN井戸層を含む活性層34を形成した場合、 従来の青色LEDと同等以上の結晶品質を有する活性層34が形成することができること を示している。 30

(10)

[0055]

一方、HVPE法により成長したGaN層の厚さが200µmに満たないGaN自立基 板30を用いて発光装置100を形成すると、発光出力は従来の緑色LEDよりも高いも のの、発光色が純粋な緑色ではなく青緑色であった。HVPE法により成長したGaN層 の厚さが200µmに満たない場合、HVPE法により成長したGaN層の表面にはウル ツ鉱構造のGaNが所定の割合、含まれる。そして、ウルツ鉱構造のGaN層の上にはウ ルツ鉱構造のInGaN活性層が形成され、このウルツ鉱構造のInGaN活性層が青く 光る。したがって、GaN自立基板の厚さが薄く、表面のウルツ鉱構造のGaNの割合が 所定の割合より高い場合には、純粋な緑色の発光を得るのが困難となる。

【0056】

また、素子寿命(50mA通電時、発光出力が初期の発光出力の80%になる時間と定義)を比較した場合、GaN自立基板の厚さが200µm以上の場合には実用レベルの4000時間以上であるが、GaN自立基板の厚さが200µmよりも薄い場合には、素子寿命が100時間程度と非常に短時間である。これは、GaN自立基板が所定厚より薄い場合には、GaN自立基板の表面の転位密度が高いため、素子の劣化が加速されてしまうこと、及びGaN自立基板の表面のAs濃度が高いため、通電中に活性層へAsが拡散して素子の劣化を加速してしまうことに起因する。

【0057】

以上の結果より、発光波長が525nmの光を含む緑色光を発する緑色LEDの下地基 板として用いることができるのは、HVPE法により成長したGaN層の厚さが200µ m以上であるGaN自立基板に限られることが示された。すなわち、GaN自立基板の表 面におけるウルツ鉱構造の割合が5%以下の場合、その表面上に形成したInGaN活性 層の単色性は、ウルツ鉱構造の割合が数10%の場合と比較して非常に良くなるので、本 発明の実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板は、実用的な発光装置等のデバ イスへ十分に応用することができる。

【0058】

なお、厚さが160µmに満たないGaN自立基板は、GaAs基板10を除去するためのエッチング時、及びMOVPE装置への搬送時に破損する可能性が高い。したがって、厚さが160µmに満たないGaN自立基板は半導体層の成長用の下地基板として用いることが困難であるため、緑色LEDの構造の成長は実施せず、応用例に係る発光装置1 00の形成はしていない。

30

10

20

【0059】

(応用例1の変形例)

図5(b)に示すような閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板としてのGaN自立基板30 を形成した後、GaN自立基板30の表面と裏面を研磨して、両側が鏡面のGaN自立基 板を形成した。そして、両側を鏡面としたGaN自立基板を用いて、応用例1と同様に緑 色LEDを製作した。製作した応用例1の変形例に係る緑色LEDも、応用例1と略同様 の結果を示した。

[0060]

更に、図5(b)に示すような閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板としてのGaN自立基 40 板30を形成した後、GaN自立基板30の表面側を鏡面研磨すると共に、裏面をラップ 面(非鏡面)としたGaN自立基板を形成した。このGaN自立基板を用いて応用例1と 同様な緑色LEDを製作した場合も、応用例1と略同様の結果を示した。なお、(111)A面、(111)B面を表面とするGaAs基板10を用いて製造したGaN自立基板 を用いた場合であっても、略同様の結果が得られている。

【0061】

(応用例1の比較例)

図6は、本発明の応用例の比較例に係る窒化物半導体自立基板上に緑色LED構造を形 成する工程を示す。

【0062】

応用例1においては、図5A(a)に示すように、図1(d)に示した成長基板1のG a A s 基板10をエッチングにより除去することにより、図5(b)に示すような閃亜鉛 鉱型窒化物半導体自立基板としてのGaN自立基板30を形成する。一方、応用例1の比 較例においては、GaAs基板10を除去せずに、応用例1と同様にして緑色LEDの構 造をGaN層16の上に形成する。応用例1の比較例は、GaAs基板10を除去しない 点を除き、応用例1と略同一の工程で緑色LEDを製作する。したがって、詳細な説明は 省略する。

(11)

[0063]

応用例1の比較例においては、図6(b)に示すように、GaAs基板10を除去しな 10 い状態で、GaN層16の上にLED構造を形成する。これにより、エピタキシャル基板 3が得られる。続いて、応用例1と同様にして、発光装置を形成する。すなわち、まず、 n型用電極を形成する領域を、フォトリソグラフィー技術及びRIE技術を用いてエピタ キシャル基板3上の所定の領域に形成する。すなわち、エピタキシャル基板3のp型Ga N層38からn型GaN層32の一部までをRIE技術でエッチングすることにより、 n 型 G a N 層 3 2 の 一 部 を 露 出 さ せ る 。

[0064]

続いて、露出させたn型GaN層32の所定の位置に、フォトリソグラフィー技術、及 び真空蒸着技術を用いて、n型用電極としてのTi/A1電極を形成する。更に、p型G a N 層 3 8 の所定の領域に、フォトリソグラフィー技術、及び真空蒸着技術を用いて、 p 型用電極としてのNi/Au半透明電極を形成する。これにより、応用例1の比較例に係 る発光装置が形成される。

[0065]

応用例1の比較例に係る発光装置としてのLEDの発光出力は2mW以下であり、寿命 は50時間以下であった。応用例1の比較例に係る発光装置の発光出力が低い原因は、活 性層34が発する光をGaAs基板10が吸収するためと発明者は推測した。そこで、応 用例1の比較例に係る発光装置の製作後にGaAs基板10を除去して、再度発光出力を 測定した。その結果、発光出力は5mW程度に増加した。しかしながら、この発光出力の 値は、応用例1に係る発光装置100の発光出力の半分程度である。これは、GaAs基 板10を有した状態でGaN層16の上にMOVPE装置を用いて窒化物半導体の成長を 実施した場合には、GaAs基板10がない場合よりもInGaN活性層の結晶性が低下 するためと考えられる。応用例1の比較例に係る発光装置の寿命が50時間と非常に短い ことも、この考えを裏付ける。

[0066]

そして、応用例1の比較例に係る発光装置の活性層近傍の不純物濃度を分析したところ 、活性層の内部に 5 × 1 0 ^{1 8} / c m ³を超える高濃度の A s が含まれていた。したがっ て、活性層の内部の高濃度のAsが、InGaN活性層の結晶性を低下させている原因と 考えられる。これは、MOVPE装置での半導体層の成長速度は、HVPE法での半導体 層の成長速度の1/100程度であり、GaAs基板10を有した状態でMOVPE装置 内において窒化物半導体層の成長を実施すると、窒化物半導体層がGaAs基板10と共 に長時間、同一装置内に配置されることにより、GaAs基板10から多量のAsが成長 層に混入することに起因する。

[0067]

以上の結果から、実用レベルの緑色光の発光出力を有する発光装置(LED、LD)の デバイス用の下地基板を製造するには、SiO,層20を裏面に有する種結晶としてのG a A s 基板10上にG a N 層16を形成した後、G a A s 基板10を除去しなければなら ないことが示された。すなわち、GaAs基板10を除去して得られたGaN自立基板を 、発光装置の下地基板として用いなければならないことが示された。なお、(111)A 面、(111)B面を表面とするGaAs基板10を用いて製造したGaN自立基板を用 いた場合であっても、略同様の結果が得られている。 [0068]

20

(12)

(応用例2)

図7は、本発明の実施の形態において形成された閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用 いて形成した応用例に係る緑色LDの断面図を示す。

【0069】

本発明の応用例2に係るLDとしての発光装置105は、GaN自立基板30と、Ga N自立基板30上に形成される半導体積層構造50と、半導体積層構造50のGaN自立 基板30と接する面の反対側の面の所定の領域に形成される絶縁層60と、絶縁層60が 形成されていない領域において半導体積層構造50と電気的に接続するp型用電極40と 、GaN自立基板30の半導体積層構造50が形成されている面の反対側の略全面に形成 されるn型用電極45とを備える。

【0070】

具体的に、半導体積層構造50は、GaN自立基板30上に形成されるn型クラッド層500と、n型クラッド層500の上に形成されるn型ガイド層505と、n型ガイド層505の上に形成される活性層510と、活性層510の上に形成される不純物がドーピングされていないアンドープ(un) - キャップ層515と、un - キャップ層5150 上に形成されるp型ガイド層520と、p型ガイド層520の上に形成されるp型クラッド層525と、p型クラッド層525の上の所定の領域にストライプ状に形成されるp型 コンタクト層530とを有する。

【0071】

なお、 p型クラッド層 5 2 5 上には、 p型コンタクト層 5 3 0 を有する領域にリッジ形 20 状が形成されている。そして、 p型クラッド層 5 2 5 のリッジ形状の上に、 p型コンタク ト層 5 3 0 が形成される。更に、 p型クラッド層 5 2 5 上には、リッジ形状の上を除く p 型コンタクト層 5 3 0 が形成されていない領域に、絶縁層 6 0 が形成される。

【0072】

なお、半導体積層構造50はMOVPE法により形成する。一例として、n型クラッド 層500は、n型AlGaN/n型GaN超格子から形成することができ、n型ガイド層 505は、n型GaN層から形成することができる。また、活性層510は、In_{1-x} Ga_xN/In_{1-y}Ga_yN(0<y<x<1)半導体層を含む多重量子井戸構造から 形成することができる。そして、un - キャップ層515は、un - AlGaN層から形 成することができ、p型ガイド層520は、p型GaN層から形成することができる。更 に、p型クラッド層525は、p型AlGaN/p型GaN超格子から形成することがで き、p型コンタクト層530は、p⁺型GaN層から形成することができる。 【0073】

このような構成を有するLDとしての発光装置105は、HVPE法により形成したG aN層が200µm以上の場合のみ、すなわち、GaN自立基板30の厚さが200µm 以上の場合のみ、室温で緑色レーザを発振した。この発光装置105の発振開始電流は2 3mAであり、発振波長は525nmであり、発光出力は10mWであった。また、発光 装置105の動作電圧は5.1V、動作電流は30mAである。なお、(111)A面、 (111)B面を表面とするGaAs基板10を用いて製造したGaN自立基板を用いた 場合であっても、略同様の結果が得られている。

【0074】

なお、本発明の実施の形態、本発明の応用例1、及び本発明の応用例2のそれぞれにお いて、窒化物半導体自立基板を形成する半導体材料を、GaNからA1N、A1GaN、 InGaN、又はInA1GaNなど様々に変えて実施した。その結果、閃亜鉛鉱型窒化 物半導体自立基板の構成材料が、In_×A1_yGa_zN(× 0、y 0、z 0、x + y + z = 1)であれば、上記した本発明の実施の形態、本発明の応用例1、及び本発明の 応用例2のそれぞれと略同様の結果が得られた。但し、発光装置用の窒化物半導体自立基 板としては、発光装置が発する光の波長に適合したバンドギャップエネルギーを有する半 導体材料を選択することを要する。

[0075]

10

以上、本発明の実施の形態を説明したが、上記に記載した実施の形態は特許請求の範囲 に係る発明を限定するものではない。また、実施の形態の中で説明した特徴の組合せの全 てが発明の課題を解決するための手段に必須であるとは限らない点に留意すべきである。 【図面の簡単な説明】

(13)

[0076]

【図1】実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造の流れを示す図である -

【図2】実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法、及び比較例に係る窒化物半導体自立基板の製造方法により製造した窒化物半導体自立基板のHVPE法による成長膜厚と製造した窒化物半導体自立基板の表面におけるウルツ鉱構造の割合の関係を示す図である。

10

【図3】実施の形態に係る窒化物半導体自立基板の製造方法において製造した窒化物半導体自立基板のHVPE法による成長膜厚と窒化物半導体自立基板の表面における転位密度 との関係を示す図である。

【図4】実施の形態に係る閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板の製造方法、及び比較例に係る窒化物半導体自立基板の製造方法により製造した窒化物半導体自立基板のHVPE法による成長膜厚とそれぞれの表面近傍のAs濃度との関係を示す図である。

【図 5 A】実施の形態において形成された閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板上に緑色 LED構造を形成する応用例の工程を示す図である。

【図5B】実施の形態において形成された閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用いて形成 20 した応用例に係る緑色LEDの断面図である。

【図6】応用例の比較例に係る窒化物半導体自立基板上に緑色LED構造を形成する工程 を示す図である。

【図7】実施の形態において形成された閃亜鉛鉱型窒化物半導体自立基板を用いて形成した応用例に係る緑色LDの断面図である。

【符号の説明】

[0 0 7 7]

- 1 成長基板
- 2、3 エピタキシャル基板
- 10 G a A s 基板 12 G a N バッファ層

14、16 GaN層

- 20 SiO₂層
- 30 G a N 自立基板
- 32 n型GaN層
- 34 活性層
- 36 p型AlGaN層
- 38 p型GaN層
- 40 p型用電極
- 45 n型用電極
- 50 半導体積層構造
- 60 絶縁層
- 100、105 発光装置
- 500 n型クラッド層
- 505 n型ガイド層
- 5 1 0 活性層
- 515 un-キャップ層
- 520 p型ガイド層
- 525 p型クラッド層
- 530 p型コンタクト層

30

【図1】

【図3】

図 1 (実施の形態)









200

400

HVPE法による成長厚(µm)

600

図2

【図4】

0

1.E+10
1.E+09
1.E+08
1.E+08
1.E+07
1.E+06
0 200 400 600
HVPE法による成長厚(µm)

図 3



図4

【図2】











図5B (応用例1)





図6

(応用例1の比較例)

【図6】







【図 5 B】

フロントページの続き

(72)発明者 藤倉 序章 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 特開2002-075871(JP,A)

特開2002-241198(JP,A)

特開2007-197240(JP,A)

特開2005-322840(JP,A)

小川雅弘 他,MOVPE成長した立方晶GaNへの六方晶成分の混入,電子情報通信学会技術研究報告,日本,社団法人電子情報通信学会,1998年11月 6日,第98巻,第386号(CPM98 136-15 0),第7-12頁

M. Ogawa et al. , The role of growth rates and buffer layer structures for quality imp rovement of cubic GaN grown on GaAs, Jpn. J. Appl. Phys. , 日本 , Publication Board. Ja panese Journal of Applied Physics , 2000年 2月 1日 , Vol. 39, Pt. 2A , pp. L69-L7 2

H. Tsuchiya et al. , Cubic dominant GaN growth on (001) GaAs substrates by hydride vap or epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys. , 日本, The Japan Society Applied Physics, 1997年 1月15日, Vol. 36, pp. L1-L3

L. Liu and J. H. Edgar, Substrates for gallium nitride epitaxty, Mater. Sci. Eng. R, スイス, Elsevier Science B. V., 2002年 4月30日, Vol. 37, No. 3, pp. 61-127

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0 C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6 H 0 1 L 3 3 / 3 2 H 0 1 S 5 / 0 2