

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5704724号
(P5704724)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 21/205	(2006.01)	HO 1 L 21/205	
HO 1 L 33/10	(2010.01)	HO 1 L 33/00	1 3 0
HO 1 L 33/06	(2010.01)	HO 1 L 33/00	1 1 2
HO 1 L 33/32	(2010.01)	HO 1 L 33/00	1 8 6
C 2 3 C 16/34	(2006.01)	C 2 3 C 16/34	

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-529977 (P2011-529977)	(73) 特許権者	000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(86) (22) 出願日	平成22年9月7日(2010.9.7)	(73) 特許権者	503359821 独立行政法人理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/065319	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清
(87) 国際公開番号	W02011/027896	(74) 代理人	100155745 弁理士 水尻 勝久
(87) 国際公開日	平成23年3月10日(2011.3.10)	(74) 代理人	100155756 弁理士 坂口 武
審査請求日	平成25年7月8日(2013.7.8)	(74) 代理人	100161883 弁理士 北出 英敏
(31) 優先権主張番号	特願2009-206082 (P2009-206082)		
(32) 優先日	平成21年9月7日(2009.9.7)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体多層構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

単結晶基板を反応炉内に配置した状態において、減圧MOVPE法を用いて、所定の基板温度及び所定の成長圧力下で、A1の原料ガスの物質量に対するNの原料ガスの物質量の比が第1物質量比に設定された状態で前記反応炉内にA1の原料ガスとNの原料ガスとを供給することによって、前記単結晶基板の一表面上にA1を構成元素として含む窒化物半導体からなる多数の島状の核を形成するステップaと、所定の基板温度及び所定の成長圧力下で、A1の原料ガスの物質量に対するNの原料ガスの物質量の比が第2物質量比に設定された状態で前記反応炉内にA1の原料ガスとNの原料ガスとを供給することによって、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第1の窒化物半導体層を形成するステップbと、所定の基板温度及び所定の成長圧力下で、A1の原料ガスの物質量に対するNの原料ガスの物質量の比が第3物質量比に設定された状態で前記反応炉内にA1の原料ガスとNの原料ガスとを供給することによって、前記第1の窒化物半導体層上に第2の窒化物半導体層を形成するステップcとを有する窒化物半導体多層構造体の製造方法であって、

前記第1の窒化物半導体層と前記第2の窒化物半導体層は、それぞれA1を構成元素として含み、

前記の各ステップa~cにおいて、同じ基板温度であり、かつ、前記核および前記第1の窒化物半導体層および前記第2の窒化物半導体層を形成するための成長圧力は同じに設定されることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の製造方法において、前記ステップ a における前記第 1 物質質量比は 10 ~ 1000 に設定されることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の製造方法において、前記ステップ b における前記第 2 物質質量比は 40 ~ 60 に設定されることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記ステップ c における前記第 3 物質質量比は 1 ~ 100 に設定されることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

10

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記ステップ a における、前記 A1 の原料ガスの供給量は標準状態で 0.01 L/min ~ 0.1 L/min であって、前記 N の原料ガスの供給量は標準状態で 0.01 L/min ~ 0.1 L/min であることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記ステップ b における、前記 A1 の原料ガスの供給量は標準状態で 0.1 L/min ~ 1 L/min であって、前記 N の原料ガスの供給量は標準状態で 0.1 L/min ~ 1 L/min であることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記ステップ c における、前記 A1 の原料ガスの供給量は標準状態で 0.1 L/min ~ 1 L/min であって、前記 N の原料ガスの供給量は標準状態で 0.01 L/min ~ 1 L/min であることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記の各ステップ a ~ c で供給される前記 A1 の原料ガスはトリメチルアルミニウムであることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記の各ステップ a ~ c で供給される前記 N の原料ガスは NH₃ であることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

30

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記の各ステップ a ~ c で供給されるキャリアガスは水素であることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、前記基板温度は 1300 以上 1500 以下に設定されることを特徴とする窒化物半導体多層構造体の製造方法。

40

【請求項 12】

前記の各ステップ a ~ c それぞれにおいて前記 A1 の原料ガスを反応炉内に連続的に供給し、且つ前記ステップ a と前記ステップ b それぞれにおいて前記 N の原料ガスを間欠的に供給することを特徴とする請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体多層構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、構成元素として A1 を含有する窒化物半導体多層構造体の製造方法に関する

50

ものである。

【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、青色発光ダイオードと称する）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、紫外発光ダイオードと称する）は、現状では、青色発光ダイオード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。外部量子効率および光出力が著しく劣る原因の一つに発光層の発光効率（以下、内部量子効率と称する）が低いことが挙げられる。

10

【0004】

ここにおいて、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、内部量子効率を大きく低下させる原因となる。

【0005】

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。特にAlを含有した窒化物半導体結晶（特にAlN）では、Alを含有していない窒化物半導体結晶（特にGaN）に比べ、成長技術の確立が進んでおらず、相対的に高密度の貫通転位が存在する。従って、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線発光ダイオードを製造する場合、GaNを主体とした窒化物半導体結晶で構成される青色発光ダイオードと比較して、窒化物半導体結晶内に多く貫通転位が存在してしまうため、発光効率が低かった。

20

【0006】

そこで、波長が230nm～350nmの深紫外域において室温で発光する発光層を備えた紫外発光ダイオードの発光効率を高めるために、サファイア基板からなる単結晶基板の一表面側に形成するバッファ層の高品質化を図る目的で、減圧MOVPE法により形成する上述のバッファ層を、単結晶基板の上記一表面上に形成されたAlNからなる多数の島状の核（以下、AlN核と称する）と、III族原料であるTMAIを連続して供給しながらV族原料であるNH₃を間欠的（パルスの）に供給することにより単結晶基板の上記一表面側においてAlN核の隙間を埋め込み且つAlN核を覆うように形成されたAlN層（パルス供給AlN層）からなる第1の窒化物半導体層と、TMAIとNH₃との両方を同時に連続して供給することにより第1の窒化物半導体層上に形成されたAlN層（連続成長AlN層）からなる第2の窒化物半導体層とを有する窒化物半導体多層構造体とすることが提案されている（特許文献1）。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-54780号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、上記特許文献1に記載の窒化物半導体多層構造体をバッファ層として備えた紫外発光ダイオードでは、貫通転位密度の低減による発光効率の向上を図ることができる

50

。しかしながら、上記特許文献1には、高品質の窒化物半導体多層構造体を得るための、単結晶基板の上記一表面上のAlN核の密度(核密度)について具体的に開示されていなかった。これに対して、本願発明者らは、鋭意研究の結果、単結晶基板の上記一表面上のAlN核の密度によっては、窒化物半導体多層構造体および発光層の貫通転位密度が増加して発光効率を向上する効果が得られにくくなる可能性があるという知見を得た。

【0009】

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、構成元素としてAlを含有した窒化物半導体からなる高品質の窒化物半導体多層構造体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本願の別の第1の発明は、単結晶基板の一表面上に形成されAlを構成元素として含む窒化物半導体からなる多数の島状の核と、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Alを構成元素として含む第1の窒化物半導体層と、第1の窒化物半導体層上に形成されAlを構成元素として含む第2の窒化物半導体層とを備え、前記核の密度が 6×10^9 個 cm^{-2} を超えないことを特徴とする。

【0011】

この発明によれば、構成元素としてAlを含有した窒化物半導体からなる高品質の窒化物半導体多層構造体を得ることができる。ここにおいて、単結晶基板の前記一表面上に形成される多数の島状の核は、核の成長の進行に伴ってサイズが大きくなり、隣り合う核と結合する際に、結合界面で貫通転位が生じやすいが、核の密度を 6×10^9 個 cm^{-2} を超えない範囲とすることにより、結合界面を減少させることができ、結果として、隣り合う核同士が結合する際に生じる貫通転位を低減させることができ、貫通転位の少ない高品質の窒化物半導体多層構造体を得ることができる。

【0012】

本願の別の第2の発明は、前記核の密度が 1×10^6 個 cm^{-2} 以上であることを特徴とする。核の密度が 1×10^6 個 cm^{-2} 以上にあることで、核の間の隙間を埋め込み全ての核を覆うために、小さな膜厚で前記第1窒化物半導体層を形成できる。したがって、核の密度が 1×10^6 個 cm^{-2} 以上にあることで、膜厚が大きくなりすぎることによるクラックの発生を防止できるとともに、核を埋め込み且つ平坦な膜を得ることが容易になる。

【0013】

本願の別の第3の発明は、前記核の密度が 1×10^8 個 cm^{-2} 以上である。核の密度がこの範囲内では、隣り合う核の距離が $1 \mu\text{m}$ 程度になるので、低い転位密度を有しながら、且つ容易に平坦な膜を得られるようになる。従って、転位に起因する非発光再結合中心が少なく、良好な界面を有する高品質の発光層を形成できる。

【0014】

本願の別の第4の発明は、第1の発明から第3の発明のいずれか1つに記載の発明において、前記核は、前記単結晶基板の前記一表面から傾いた面を有することを特徴とする。

【0015】

この発明によれば、前記核が、前記単結晶基板の前記一表面から傾いた面を有しているので、前記第1の窒化物半導体層の形成時に前記単結晶基板の前記一表面の法線方向への成長が抑制され前記一表面に沿った横方向への成長が進行し易くなる。貫通転位は、成長方向に沿って入りやすいので、前記第1の窒化物半導体層の成長方向と同様に、前記単結晶基板の前記一表面の法線方向へ延びづらくなり、前記一表面に平行な方向へ曲がるから、近傍の貫通転位と転位ループを作り消滅し易くなる。結果として、前記第2の窒化物半導体層の表面の貫通転位の密度を減少させることができる。

【0016】

本願の別の第5の発明は、第1の発明から第4の発明のいずれか1つに記載の発明において、前記核を構成する前記窒化物半導体は、AlNであることを特徴とする。本願の別

10

20

30

40

50

の第6の発明は、第5の発明において、前記第1の窒化物半導体層と前記第2の窒化物半導体層は、AlNにより形成されることを特徴とする。

【0017】

この発明によれば、前記核となる前記窒化物半導体の構成元素の数が少ないので、前記核を形成する際の制御が容易である。また、AlNは、バンドギャップエネルギーが6.2 eVと大きい材料であるので、前記第2の窒化物半導体層の表面側に紫外光を発光する発光層を形成して窒化物半導体発光素子（紫外発光ダイオード）を製造した場合に、発光層から放射される紫外光が前記核により吸収されるのを防止することができ、窒化物半導体発光素子の外部量子効率の向上を図れる。

【0018】

本願の別の第7の発明は、第1の発明から第6の発明のいずれか1つに記載の発明において、前記単結晶基板はサファイア基板であって、前記一表面はc面に対するオフ角が0°～0.2°であることを特徴とする。

【0019】

この発明によれば、オフ角をこの範囲に定めることにより、核の密度が 6×10^9 個 cm^{-2} を超えないようにでき、高品質の窒化物半導体多層構造体を提供することができる。核を形成するために供給される原子は、基板表面を拡散し、安定な場所で結晶となる。原子の拡散距離が十分長い場合、特にテラスで前記核が形成され易くなる。従って、前記単結晶基板のオフ角が小さいほど、テラス幅が長くなるので、核の密度を下げ易くなる。

【0020】

請求項1に記載の発明は、単結晶基板を反応炉内に配置した状態において、減圧MOVPE法を用いて、所定の基板温度及び所定の成長圧力下で、Alの原料ガスの物質量に対するNの原料ガスの物質量の比が第1物質量比に設定された状態で前記反応炉内にAlの原料ガスとNの原料ガスとを供給することによって、前記単結晶基板の一表面上にAlを構成元素として含む窒化物半導体からなる多数の島状の核を形成するステップaと、所定の基板温度及び所定の成長圧力下で、Alの原料ガスの物質量に対するNの原料ガスの物質量の比が第2物質量比に設定された状態で前記反応炉内にAlの原料ガスとNの原料ガスとを供給することによって、隣り合う前記核の間隙を埋め込み且つ全ての前記核を覆うように第1の窒化物半導体層を形成するステップbと、所定の基板温度及び所定の成長圧力下で、Alの原料ガスの物質量に対するNの原料ガスの物質量の比が第3物質量比に設定された状態で前記反応炉内にAlの原料ガスとNの原料ガスとを供給することによって、前記第1の窒化物半導体層上に第2の窒化物半導体層を形成するステップcとを有する窒化物半導体多層構造体の製造方法であって、前記第1の窒化物半導体層と前記第2の窒化物半導体層は、それぞれAlを構成元素として含み、前記の各ステップa～cにおいて、同じ基板温度であり、かつ、前記核および前記第1の窒化物半導体層および前記第2の窒化物半導体層を形成するための成長圧力は同じに設定されることを特徴とする。この発明によれば、各ステップ毎に基板温度や成長圧力を変えなく、核や半導体層を形成できるので、製造時間を短縮できるとともに、基板温度や成長圧力の変化に伴う前記核と前記第1の窒化物半導体層の劣化を防止できる。

【0021】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の製造方法において、前記ステップaにおける前記第1物質量比は10～1000に設定されることを特徴とする。

【0022】

請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の製造方法において、前記ステップbにおける前記第2物質量比は40～60に設定されることを特徴とする。この発明によれば、原料ガス的一方が過剰に供給されることによる白濁を防止できる。

【0023】

請求項4に記載の発明は、請求項1から3のいずれか1項に記載の製造方法において、前記ステップcにおける前記第3物質量比は1～100に設定されることを特徴とする。この発明によれば、表面状態を悪化させることなく、第2の窒化物半導体層を形成するこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0024】

請求項5に記載の発明は、請求項1から4のいずれか1項に記載の製造方法において、前記ステップaにおける、Alの原料ガスの供給量は標準状態で0.01L/min~0.1L/minであって、Nの原料ガスの供給量は標準状態で0.01L/min~0.1L/minであることを特徴とする。

【0025】

請求項6に記載の発明は、請求項1から5のいずれか1項に記載の製造方法において、前記ステップbにおける、Alの原料ガスの供給量は標準状態で0.1L/min~1L/minであって、Nの原料ガスの供給量は標準状態で0.1L/min~1L/min

10

【0026】

請求項7に記載の発明は、請求項1から6のいずれか1項に記載の製造方法において、前記ステップcにおける、Alの原料ガスの供給量は標準状態で0.1L/min~1L/minであって、Nの原料ガスの供給量は標準状態で0.01L/min~1L/minであることを特徴とする。

【0027】

請求項8に記載の発明は、請求項1から7のいずれか1項に記載の製造方法において、前記の各ステップa~cで供給されるAlの原料ガスはトリメチルアルミニウムであることを特徴とする。

20

【0028】

請求項9に記載の発明は、請求項1から8のいずれか1項に記載の製造方法において、前記の各ステップa~cで供給されるNの原料ガスはNH₃であることを特徴とする。

【0029】

請求項10に記載の発明は、請求項1から9のいずれか1項に記載の製造方法において、前記の各ステップa~cで供給されるキャリアガスは水素であることを特徴とする。

【0030】

請求項11に記載の発明は、請求項1から10のいずれか1項に記載の窒化物半導体多層構造体の製造方法において、当該基板温度は1300以上1500以下に設定されることを特徴とする。この発明によれば、前記核を形成する際に、基板温度が1300

30

【0031】

請求項12に記載の発明は、請求項1から11のいずれか1項に記載の窒化物半導体多層構造体の製造方法において、前記Alの原料ガスを前記の各ステップa~cそれぞれにおいて連続的に供給し、且つ前記Nの原料ガスを前記ステップaおよび前記ステップbそれぞれにおいて間欠的に供給することを特徴とする。この発明によれば、前記核および上記第1の窒化物半導体層前記窒化物半導体層をより確実に形成できる。

40

【0032】

本願の別の第8の発明は、窒化物半導体多層構造体を備えた窒化物半導体発光素子である。この窒化物半導体多層構造体は、単結晶基板の一表面上に形成されAlを構成元素として含む窒化物半導体からなる多数の島状の核と、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Alを構成元素として含む第1の窒化物半導体層と、前記第1の窒化物半導体層上に形成されAlを構成元素として含む第2の窒化物半導体層とを含んでいる。この窒化物半導体発光素子は、さらに前記窒化物半導体多層構造体上に形成されたn形窒化物半導体層と、前記n形窒化物半導体層上に形成された発光層と、前記発光層上に形成されたp形窒化物半導体層とを備えていて、前記核の密度が 6×10^9 個 cm^{-2} を超えないことを特徴とする。

50

【0033】

この発明によれば、貫通転位の少ない高品質の窒化物半導体多層構造体上にn形窒化物半導体層と発光層とp形窒化物半導体層との積層構造を形成することができるので、高品質の窒化物半導体多層構造体および発光層とすることができ、貫通転位に起因する非発光再結合中心を低減することができ、結果として発光効率の向上を図ることができる。

【発明の効果】

【0034】

本願の別の第1の発明では、構成元素としてAlを含有した窒化物半導体からなる高品質の窒化物半導体多層構造体を得ることができるという効果がある。

【0035】

請求項1の発明では、製造時間を短縮できるとともに、基板温度や成長圧力の変化に伴う上記核と上記第1の窒化物半導体層の劣化を防止できる窒化物半導体多層構造体の製造方法が達成できるという効果がある。

【0036】

請求項1, 2の発明では、構成元素としてAlを含有した窒化物半導体からなる高品質の窒化物半導体多層構造体を提供することができるという効果がある。

【0037】

本願の別の第8の発明では、高品質の窒化物半導体多層構造体および発光層とすることができ、貫通転位に起因する非発光再結合中心を低減することができ、結果として発光効率の向上を図ることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1A】実施形態における窒化物半導体発光素子の概略断面図である。

【図1B】実施形態における窒化物半導体発光素子の要部概略断面図である。

【図2A】同上において用いる単結晶基板の一表面上にAlを構成元素として含有した窒化物半導体からなる多数の核を形成した表面状態を示し、基板温度を1300として形成した表面状態のAFM像図である。

【図2B】同上において用いる単結晶基板の一表面上にAlを構成元素として含有した窒化物半導体からなる多数の核を形成した表面状態を示し、基板温度を1000として形成した表面状態のAFM像図である。

【図3】同上において用いる単結晶基板の一表面側に窒化物半導体多層構造体を形成した実施例および比較例のX線ロックアップカーブ図である。

【図4】同上における窒化物半導体多層構造体の表面のAFM像図である。

【発明を実施するための形態】

【0039】

本実施形態の窒化物半導体発光素子は、紫外発光ダイオードであって、図1Aに示すように、エピタキシャル成長用の単結晶基板1の一表面側に、構成元素としてAlを含有した窒化物半導体多層構造体のバッファ層2を介してn形窒化物半導体層3が形成され、n形窒化物半導体層3の表面側に発光層4が形成され、発光層4の表面側にp形窒化物半導体層5が形成されている。なお、図示していないが、n形窒化物半導体層3にはカソード電極が形成され、p形窒化物半導体層5にはアノード電極が形成されている。

【0040】

ここにおいて、単結晶基板1として、サファイア基板を用いている。この単結晶基板1は、(0001)面、つまり、c面に対するオフ角が0.15°である上記一表面を有する。

【0041】

バッファ層2は、n形窒化物半導体層3の貫通転位を低減するとともにn形窒化物半導体層3の残留歪みを低減するために設けたものである。

【0042】

ここで、バッファ層2を構成する窒化物半導体多層構造は、図1Bに示すように、サフ

10

20

30

40

50

アイア基板からなる単結晶基板1の上記一表面上に形成されA1を構成元素として含む窒化物半導体であるA1Nからなる多数の島状の核(成長核)2aと、隣り合う核2aの間の隙間を埋め込み且つ全ての核2aを覆うように単結晶基板1の上記一表面側に形成されA1を構成元素として含むA1N層からなる第1の窒化物半導体層2bと、第1の窒化物半導体層2b上に形成されA1を構成元素として含むA1N層からなる第2の窒化物半導体層2cとを備えている。さらに、バッファ層2は、当該バッファ層2の膜厚を厚くすることを目的として、第2の窒化物半導体層2c上に形成されA1を構成元素として含むA1Nからなる多数の島状結晶2dと、隣り合う島状結晶2dの間の隙間を埋め込み且つ全ての島状結晶2dを覆うように形成されA1を構成元素として含むA1N層からなる第2の窒化物半導体層2cとで構成される単位層を3回繰り返して形成してある。ここで島状結晶2dは、貫通転位を屈曲させることで隣り合う貫通転位とループを形成させることにより、貫通転位をさらに低減させることを目的として形成されている。しかしながら、単結晶基板1の上記一表面上に形成された核2aの効果によって貫通転位は十分に低減されているので、島状結晶2dに達する貫通転位は極めて少ない。従って、島状結晶2dで貫通転位を減少させる効果は、ループを形成出来る貫通転位が極めて少ないことから、核2aでの貫通転位を減少させる効果に比べて十分に小さい。なお、本実施形態では、核2aの高さを30nm程度、第1の窒化物半導体層2bの膜厚を500nm、第2の窒化物半導体層2cの膜厚を1 μ m、島状結晶2dの高さを10nm程度に設定してあり、バッファ層2全体の膜厚が4.5 μ m程度となっているが、これらの値は一例であって特に限定するものではない。なお、バッファ層2全体の膜厚は、貫通転位を減少させて放熱性を向上させるためには、大きくなるように設定されることが望ましい。ただし、バッファ層2全体の膜厚が大きくなりすぎると、単結晶基板1とバッファ層2の格子不整合に起因してクラックが発生する可能性が高くなるので、製造時のクラックの発生を防止する観点からは、10 μ mを超えないことが望ましい。また、島状結晶2dと第2の窒化物半導体層2cとからなる単位層の積層数は、クラックの発生が起こらない数であれば特に限定するものではない。また、バッファ層2の窒化物半導体は、A1Nに限定するものではなく、構成元素としてA1を含有していればよく、例えば、A1GaN、A1InNなどを採用してもよい。また、バッファ層2は、少なくとも、多数の核2aと第1の窒化物半導体層2bと第2の窒化物半導体層2cとを備えていればよく、上述の単位層は必ずしも設ける必要はないが、単位層を設けた方が貫通転位密度を低減する観点からは有利である。

【0043】

上述したように、核2aと第1の窒化物半導体層2bが形成される単結晶基板1の一表面はc面に対するオフ角が0.15°である。すなわち、c面に対するオフ角が0°~0.2°の範囲内にある単結晶基板1の一表面上に核が形成される。核2aを形成する為に供給される原子は、単結晶基板1の表面を拡散し、安定な場所で結晶となる。原子の拡散距離が十分長い場合、特にテラスで核2aが形成され易くなる。従って、本実施形態のように、単結晶基板1のオフ角が小さいほど、テラス幅が長くなるので、核2aの密度を減少させ易くなり、高品質の窒化物半導体多層構造体を提供することができる。単結晶基板1のオフ角が0.2°よりも大きくなると、テラス幅が短くなるので、核2aの密度も増加し、高品質な窒化物半導体多層構造体を得られにくくなる。

【0044】

バッファ層2の形成にあたっては、サファイア基板からなる単結晶基板1をMOVPE装置の反応炉内に導入した後、反応炉内の圧力を所定の成長圧力(例えば、10kPa~76Torr)に保ちながら基板温度を1300以上1500以下の所定温度(例えば、1300)まで上昇させてから所定時間(例えば、5分間)の加熱を行うことにより単結晶基板1の上記一表面を浄化し、その後、基板温度を上記所定温度と同じ温度(例えば、1300)に保持した状態で、アルミニウムの原料(III族原料)であるトリメチルアルミニウム(TMA1)の流量を標準状態で0.02L/min(20SCCM)に設定し、且つ、窒素の原料(V族原料)であるアンモニア(NH₃)の流量を標準状態で0.02L/min(20SCCM)に設定してから、反応炉内へTMA1を流した状

10

20

30

40

50

態で、反応炉内へ NH_3 を間欠的（パルスの）に流すことにより、第1の所定高さ（例えば、 30nm ）の AlN からなる多数の島状の核2aを形成する。核2aを形成するにあたって、反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの物質質量比は、本実施形態では32であり、 $10 \sim 1000$ の範囲内に設定されている。また、本発明において、反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの流量は標準状態において $0.02\text{L}/\text{min}$ に限定されず、標準状態で $0.01\text{L}/\text{min} \sim 0.1\text{L}/\text{min}$ の間で適宜設定される。 AlN を成長する際に一般的な原料として用いられる NH_3 と TMAI は、単結晶基板1に輸送される過程において反応（寄生反応）することにより、微粒子を形成してしまう。また、これらの原料を連続的に供給した場合、寄生反応は起こり易くなり、微粒子も多く形成されてしまう。この微粒子の一部は、単結晶基板1上に供給されてしまうことにより、 AlN の成長の妨げとなる。そこで、寄生反応を抑制するために、 NH_3 を間欠的に供給している。ここにおいて、 TMAI および NH_3 それぞれを輸送するためのキャリアガスとしては H_2 ガスを用いている。

【0045】

上述の核2aを形成した後の第1の窒化物半導体層2bの形成にあたっては、反応炉内の圧力を上記所定の成長圧力（すなわち、 $10\text{kPa} \sim 76\text{Torr}$ ）に保ちながら基板温度を上記所定温度（すなわち、 1300 ）に保持した後、 TMAI の流量を $0.29\text{L}/\text{min}$ （ 290SCCM ）、 NH_3 の流量を $0.4\text{L}/\text{min}$ （ 400SCCM ）に設定してから、核2aの形成時と同様に反応炉内へ TMAI を流した状態で、反応炉内へ NH_3 を間欠的に流すことにより、第1の所定膜厚（例えば、 500nm ）の AlN 層からなる第1の窒化物半導体層2bを成長させる。第1の窒化物半導体層2bを形成するにあたって、反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの物質質量比は、本実施形態では50であり、 $40 \sim 60$ の範囲内に設定されている。反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの物質質量比が $40 \sim 60$ の範囲内に設定されることで、原料ガス的一方が過剰に供給されることによる白濁を防止できる。また、本発明において、反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの流量は上記の値に限定されず、標準状態においてどちらも $0.1\text{L}/\text{min} \sim 1\text{L}/\text{min}$ の間で適宜設定される。ここにおいて、核2aの形成時と同様、 TMAI および NH_3 それぞれのキャリアガスとしては、例えば、 H_2 ガスを用いればよい。

【0046】

また、第2の窒化物半導体層2cの形成にあたっては、反応炉内の圧力を上記所定の成長圧力（すなわち、 $10\text{kPa} \sim 76\text{Torr}$ ）に保ちながら基板温度を上記所定温度（すなわち、 1300 ）に保持した後、 TMAI の流量を $0.29\text{L}/\text{min}$ （ 290SCCM ）、 NH_3 の流量を $0.02\text{L}/\text{min}$ （ 20SCCM ）に設定した後、 TMAI と NH_3 とを同時に連続して流すことにより、第2の所定膜厚（例えば、 $1\mu\text{m}$ ）の AlN 層からなる第2の窒化物半導体層2cを形成する。第2の窒化物半導体層2cを形成するにあたって、反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの物質質量比は、本実施形態では2.5であり、 $1 \sim 100$ の範囲内に設定されている。反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの物質質量比が $1 \sim 100$ の範囲内に設定されることで、表面状態を悪化させることなく第2の窒化物半導体層2cを形成することができる。また、本発明において、反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの流量は上記の値に限定されず、標準状態においてそれぞれ $0.1\text{L}/\text{min} \sim 1\text{L}/\text{min}$ 、 $0.01\text{L}/\text{min} \sim 1\text{L}/\text{min}$ の間で適宜設定される。ここで、寄生反応を抑制するためには、 NH_3 を間欠的に流すことが好ましいが、 NH_3 が供給されない時間が生じるので、連続的に供給した場合に比べ成長速度が低下する可能性がある。第2の窒化物半導体層2cは、本実施形態では合計 $4\mu\text{m}$ （ $1\mu\text{m}$ を4回）と厚く積層させる必要がある為、成長速度を大きくするために TMAI と NH_3 を同時に連続的に流す手法により形成されている。ここにおいて、 TMAI および NH_3 それぞれのキャリアガスとしては、例えば、 H_2 ガスを用いればよい。

【0047】

また、島状結晶 2 d の形成にあたっては、基板温度を上記所定温度（例えば、1300）に保持した後、TMAI の流量を 0.29 L/min (290 SCCM)、NH₃ の流量を 0.02 L/min (20 SCCM) に設定した後、反応炉内へ TMAI を流した状態で、反応炉内へ NH₃ を間欠的に流すことにより、第 2 の所定高さ（例えば、10 nm）の AlN からなる多数の島状結晶 2 d を形成する。島状結晶 2 d を形成するにあたって、反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの物質質量比は、本実施形態では 2.5 であり、1 ~ 50 の範囲内に設定されている。反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの物質質量比が 1 ~ 50 の範囲内に設定されることで、表面状態を悪化させることなく島状結晶 2 d を形成することができる。また、本発明において、反応炉内に供給されるトリメチルアルミニウムとアンモニアの流量は上記の値に限定されず、標準状態においてどちらも 0.1 L/min ~ 1 L/min の間で適宜設定される。ここにおいて、TMAI および NH₃ それぞれのキャリアガスとしては、例えば、H₂ ガスを用いればよい。

10

【0048】

次に、第 2 の窒化物半導体層 2 c を形成する過程と島状結晶 2 d を形成する過程とを繰り返し、バッファ層 2 全体の膜厚が第 3 の所定膜厚（例えば、4.5 μm）となるようにする。ただし、バッファ層 2 の最表層は第 2 の窒化物半導体層 2 c とする。

【0049】

上述の説明から分かるようにバッファ層 2 は、複数の成長条件を適宜組み合わせることにより、多数の核 2 a、第 1 の窒化物半導体層 2 b、第 2 の窒化物半導体層 2 c、多数の島状結晶 2 d を有する窒化物半導体多層構造を形成している。また、核 2 a、第 1 の窒化物半導体層 2 b、第 2 の窒化物半導体層 2 c の形成時それぞれにおいて、同じ基板温度かつ同じ成長圧力に設定されている。したがって、本実施形態では基板温度や成長圧力を変えることなく、核 2 a や窒化物半導体層 2 b、2 c を形成できるので、製造時間を短縮できるとともに、基板温度や成長圧力の変化に伴う核 2 a と第 1 の窒化物半導体層 2 b の劣化を防止できる。

20

【0050】

さらに、本実施形態では、設定されている基板温度は 1300 以上 1500 以下の範囲内であるので、基板温度が 1300 よりも低温の場合に比べて、単結晶基板 1 の上記一表面に付着した構成元素の拡散長が長くできるので、容易に核 2 a の密度を 6×10^9 個 cm^{-2} を超えない程度まで低減することが可能となる。なお、基板温度が 1500 を超えると、キャリアガス中の水素ガスによって、単結晶基板 1 である サファイア基板 の上記一表面が還元作用を受け易くなる。その結果、サファイア基板 の上記一表面での結晶状態が変化し易くなり、その結果、核 2 a が形成されにくくなる。また、基板温度が 1500 を超えると、減圧 MOPVE 装置の構成に対して高い耐熱性が要求されることになり、構成の変更、耐熱性部材の使用が求められることで非常にコストが高くなる。従って、基板温度が 1500 を超える領域で核 2 a を形成することは、本発明では適さない。

30

【0051】

ここにおいて、核 2 a、第 1 の窒化物半導体層 2 b、および島状結晶 2 d の形成時に、TMAI を反応炉内へ供給し続けながら、NH₃ を間欠的に流す成長方法を採用しているが、これに限定されるものではなく、例えば、TMAI と NH₃ とを同時に流す成長方法（同時供給法）、TMAI と NH₃ とを交互に流す成長方法（交互供給法）などを採用してもよい。

40

【0052】

n 形窒化物半導体層 3 は、発光層 4 へ電子を注入するためのものであり、バッファ層 2 上に形成された Si ドープの n 形 Al_{0.55}Ga_{0.45}N 層で構成してある。ここで、n 形窒化物半導体層 3 の膜厚は 2 μm に設定してあるが、特に限定するものではない。また、n 形窒化物半導体層 3 は、単層構造に限らず、多層構造でもよく、例えば、バッファ層 2 上の Si ドープの n 形 Al_{0.7}Ga_{0.3}N 層と、当該 n 形 Al_{0.7}Ga_{0.3}N 層上の Si ドープの n 形 Al_{0.55}Ga_{0.45}N 層とで構成してもよい。

50

【0053】

ここにおいて、n形窒化物半導体層3の成長条件としては、成長温度を1200、成長圧力を所定の圧力(例えば10kPa)とし、アルミニウムの原料としてTMA1、ガリウムの原料としてトリメチルガリウム(TMGa)、窒素の原料としてNH₃、n形導電性を付与する不純物であるシリコンの原料としてはテトラエチルシラン(TESi)を用い、各原料を輸送する為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0.0009L/min(0.9SCCM)としている。なお、各原料は特に限定するものではなく、例えば、ガリウムの原料としてトリエチルガリウム(TEGa)、窒素の原料としてヒドラジン誘導体、シリコンの原料としてモノシラン(SiH₄)を用いてもよい。

10

【0054】

また、発光層4は、量子井戸構造を有し、障壁層4aと井戸層4bとを井戸層4bの数が3となるように交互に積層してある。ここで、発光層4は、障壁層4aを膜厚が8nmのAl_{0.55}Ga_{0.45}N層により構成し、井戸層4bを膜厚が2nmのAl_{0.4}Ga_{0.60}N層により構成してある。なお、障壁層4aおよび井戸層4bの各組成は限定するものではなく、所望の発光波長に応じて適宜設定すればよい。また、発光層4における井戸層4bの数は特に3つに限定するものではなく、井戸層4bを複数備えた多重量子井戸構造の発光層4に限らず、井戸層4bを1つとした単一量子井戸構造の発光層4を採用してもよい。また、障壁層4aおよび井戸層4bの各膜厚も特に限定するものではない。また、井戸層と障壁層の材料の組み合わせは、これに限定されるものではなく、構成元素にAlを含み、且つバンドギャップエネルギーがGaNよりも大きいものが良い。従って、AlGaInN、AlInNでも組成を適宜調整する事で用いる事が出来る。具体的に井戸層/障壁層の組み合わせとしては、AlGaN/AlGaInN、AlGaN/AlInN、AlGaInN/AlGaInN、AlGaInN/AlGaN、AlGaInN/AlInN、AlInN/AlInN、AlInN/AlGaN、AlInN/AlGaInNが挙げられる。ただし、量子井戸の機能を発現させる為に、井戸層よりも障壁層のバンドギャップエネルギーを大きくする必要がある。

20

【0055】

発光層4の成長条件としては、成長温度をn形窒化物半導体層3と同じ1200、成長圧力を上記所定の成長圧力(例えば、10kPa)とし、アルミニウムの原料としてTMA1、ガリウムの原料としてTMGa、窒素の原料としてNH₃を用いている。障壁層4aの成長条件については、TESiを供給しないことを除けば、n形窒化物半導体層3の成長条件と同じに設定している。また、井戸層4bの成長条件については、所望の組成が得られるように、III族原料におけるTMA1のモル比($\{TMA1\} / \{\{TMA1\} + \{TMGa\}\}$)を障壁層4aの成長条件よりも小さく設定している。なお、本実施形態では、障壁層4a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4aの結晶品質が劣化しない程度の不純物濃度でシリコンなどのn形不純物をドーピングしてもよい。

30

【0056】

p形窒化物半導体層5は、発光層4上に形成されたMgドープのp形AlGaN層からなる第1のp形窒化物半導体層5aと、第1のp形窒化物半導体層5a上に形成されたMgドープのp形AlGaN層からなる第2のp形窒化物半導体層5bと、第2のp形窒化物半導体層5b上に形成されたMgドープのp形GaN層からなる第3のp形窒化物半導体層5cとで構成してある。ここで、第1のp形窒化物半導体層5aおよび第2のp形窒化物半導体層5bの各組成は、第1のp形窒化物半導体層5aのバンドギャップエネルギーが第2のp形窒化物半導体層5bのバンドギャップエネルギーよりも大きくなるように設定してある。また、第2のp形窒化物半導体層5bの組成は、バンドギャップエネルギーが発光層4の障壁層4aと同じになるように設定してある。また、p形窒化物半導体層5は、第1のp形窒化物半導体層5aの膜厚を15nm、第2のp形窒化物半導体層5bの膜厚を50nm、第3のp形窒化物半導体層5cの膜厚を15nmに設定してあるが、これら

40

50

の膜厚は特に限定するものではない。また、p形窒化物半導体層5で採用する窒化物半導体も特に限定するものではなく、例えば、AlGaInNを用いてもよい。また、第3のp形窒化物半導体層5cにはAlGaInNだけではなく、InGaNも用いてもよい。

【0057】

ここにおいて、p形窒化物半導体層5の第1のp形窒化物半導体層5aおよび第2のp形窒化物半導体層5bの成長条件としては、成長温度を1050、成長圧力を上記所定の成長圧力(ここでは、10kPa)とし、アルミニウムの原料としてTMAI、ガリウムの原料としてTMGa、窒素の原料としてNH₃、p形導電性を付与する不純物であるマグネシウムの原料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。また、第3のp形窒化物半導体層5cの成長条件は、基本的に第2のp形窒化物半導体層5bの成長条件と同じであり、TMAIの供給を停止している点が相違する。ここにおいて、第1~第3のp形窒化物半導体層5a~5cいずれの成長時もCp₂Mgの流量は標準状態で0.02L/min(20SCCM)とし、第1~第3のp形窒化物半導体層5a~5cそれぞれの組成に応じてIII族原料のモル比(流量比)を適宜変化させる。

【0058】

ところで、バッファ層2を構成する窒化物半導体多層構造における核2aの形成温度(成長温度)が単結晶基板1の上記一表面上に形成される核2aの密度に与える影響を確認するために、サファイア基板からなる単結晶基板1の上記一表面(c面)上にAlNからなる多数の核2aを形成する際の基板温度を異ならせた試料について、表面状態を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。一例として、基板温度を1300として単結晶基板1の上記一表面上に多数の核2aを形成した試料のAFM像図を図2Aに、基板温度を1300として単結晶基板1の上記一表面上に多数の核2aを形成した試料のAFM像図を図2Bに示す。図2A、図2Bから、基板温度を1300、1000のいずれとした場合にも、単結晶基板1の上記一表面上に島状の核2aが形成されていることが確認された。また、いずれの場合も、各核2aの表面の大部分が、成長面であるc面から傾いた面によって形成されていることが確認された。さらに、図2Bのように1000の基板温度で形成した核2aの密度が 3×10^{10} 個 cm^{-2} であるのに対して、図2Aのように1300の基板温度で形成した核2aの密度が 6×10^9 個 cm^{-2} となり、後者の核2aの密度が前者の5分の1程度となっており、隣り合う核2a同士の結合界面が少なくなっていることが分かる。

【0059】

次に、バッファ層2を構成する窒化物半導体多層構造体について、AlNからなる核2aの形成温度を1300とし(つまり、核2aの密度を 6×10^9 個 cm^{-2} とし)、第1の窒化物半導体層2b、第2の窒化物半導体層2c、島状結晶2dそれぞれをAlNとして高さや膜厚などを上述の数値例とした実施例、AlNからなる核2aの形成温度を1000とし(つまり、核2aの密度を 3×10^{10} 個 cm^{-2} とし)、第1の窒化物半導体層2b、第2の窒化物半導体層2c、島状結晶2dそれぞれをAlNとして高さや膜厚などを上述の数値例とした比較例を製造し、実施例、比較例それぞれの窒化物半導体多層構造体について、混合転位および刃状転位の密度を反映するAlN(10-12)面に対するX線回折のスキャン(結晶のc軸方向の揺らぎの程度を示す指標)を行なった時のX線ロッキングカーブ(X-Ray Rocking Curve: XRC)図を図3に示す。

【0060】

図3から、核2aの密度を 3×10^{10} 個 cm^{-2} とした比較例の窒化物半導体多層構造体のXRC(点線)の半値幅が600arcsであるのに対して、核2aの密度を 6×10^9 個 cm^{-2} とした実施例の窒化物半導体多層構造体のXRC(実線)の半値幅が440arcsとなっており、実施例の方が比較例に比べてXRCの半値幅が大きく減少しており、混合転位および刃状転位の密度が低減され、貫通転位密度が低減された高品質の窒化物半導体多層構造であることが分かる。

【0061】

また、核2aの密度が小さいほど貫通転位の密度が小さくなるのが断面TEM (Transmission Electron microscope) 観察などにより確認された。その一方で、核2aの密度が小さくなるほど、隣り合う核2aの間隔が大きくなり、隣り合う核2aの間隙を埋め込み且つ全ての核2aを覆う第1の窒化物半導体層2bの膜厚が大きくなる。ここにおいて、第1の窒化物半導体層2bの膜厚が大きくなりすぎると、単結晶基板と第1の窒化物半導体層2bとの格子不整合に起因してクラックが発生する。ここで、従来から知られている、選択波長マスクを用いた選択波長と横方向成長とを組み合わせた結晶成長技術である横方向エピタキシャル埋め込み成長法 (Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO) においては、隣り合う成長膜同士が繋がって表面が平坦な窒化物半導体層 (GaN層) を成長させるためには、隣り合う選択波長マスクの間隔と同程度の成長膜厚が必要である。また、単結晶基板の一表面側にAlを構成元素として含む第1の窒化物半導体層2bをヘテロエピタキシャル成長させる場合、第1の窒化物半導体層2bの膜厚が10 μ mを超えると単結晶基板1と第1の窒化物半導体層2bとの格子不整合に起因してクラックが発生する可能性が高くなるので、製造時のクラックの発生を防止する観点からは、隣り合う核2aの間隔は10 μ m以下であることが好ましい。そこで、隣り合う核2aの間隔を10 μ mとしたときの核2aの密度が、 1×10^6 個 cm^{-2} であることから、核2aの密度を 1×10^6 個 cm^{-2} 以上とすることが好ましい。さらに、核2aの間隔が1 μ m以下となるように、核2aの密度を 1×10^8 個 cm^{-2} 以上とすることが好ましい。

10

20

【0062】

核2aの密度を制御するパラメータとして、例えばV/III比 (V族原料とIII族原料のモル比)、III族原料の供給量等も想定される。しかしながら、原子を拡散させるには運動エネルギーを基板温度で与える事が必要であり、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、もともとの拡散距離が短い為、核2aの密度が高い状態で制御する事が出来ない。従って、基板温度が最も本質的なパラメータであり、核密度の制御に最も強い影響を与えられられる。

【0063】

次に、上述の実施例の窒化物半導体多層構造体の表面状態をAFMにより観察することにより得られたAFM像図を図4に示す。図4から、窒化物半導体多層構造体の表面に、多数の島状の核2aに起因した凹凸構造は観察されず、原子レベルで平坦な膜が得られていることが分かった。

30

【0064】

以上説明した本実施形態の窒化物半導体多層構造体は、単結晶基板1の上記一表面上に形成されAlを構成元素として含む窒化物半導体からなる多数の島状の核2aと、隣り合う核2aの間隙を埋め込み且つ全ての核2aを覆うように単結晶基板1の上記一表面側に形成されAlを構成元素として含む第1の窒化物半導体層2bと、第1の窒化物半導体層2b上に形成されAlを構成元素として含む第2の窒化物半導体層2cとを備え、核2aの密度が 6×10^9 個 cm^{-2} を超えないので、構成元素としてAlを含有した窒化物半導体からなる高品質の窒化物半導体多層構造体を得ることができる。ここにおいて、単結晶基板1の上記一表面上に形成される多数の島状の核2aは、核2aの成長の進行に伴ってサイズが大きくなり、隣り合う核2aと結合する際に、結合界面で貫通転位が生じやすいが、核2aの密度が 6×10^9 個 cm^{-2} を超えないことにより、結合界面を減少させることができ、結果として、隣り合う核2a同士が結合する際に生じる貫通転位を低減させることができ、貫通転位の少ない高品質の窒化物半導体多層構造体を得ることができる。

40

【0065】

また、本実施形態の窒化物半導体多層構造体において、各核2aの表面の大部分が、成長面であるc面から傾いた面によって形成されているので、第1の窒化物半導体層2bの形成時に単結晶基板1の上記一表面の法線方向 (垂直方向) への成長が抑制され上記一表

50

面に沿った横方向への成長が進行し易くなり、成長方向に沿って入りやすい貫通転位が、第1の窒化物半導体層2bの成長方向と同様に、単結晶基板1の上記一表面の法線方向へ延びづらく上記一表面に平行な方向へ曲がるから、近傍の貫通転位と転位ループを作り消滅し易くなり、結果として、第2の窒化物半導体層2cの表面の貫通転位の密度を減少させることができ、窒化物半導体多層構造体の表面の貫通転位の密度を減少させることができる。

【0066】

また、本実施形態の窒化物半導体多層構造体では、核2aを構成する窒化物半導体としてAlNを採用すれば、核2aとなる窒化物半導体の構成元素の数を少なくできるので、核2aを形成する際の制御が容易である。また、AlNは、バンドギャップエネルギーが6.2 eVと大きい材料であるので、第2の窒化物半導体層2cの表面側に波長200~350 nmの紫外光を発光する発光層4を形成して窒化物半導体発光素子（紫外発光ダイオード）を製造した場合に、発光層4から放射される紫外光が核2aにより吸収されるのを防止することができ、窒化物半導体発光素子の外部量子効率の向上を図れる。例えば、GaNは、上記波長領域の紫外光を吸収してしまい、外部量子効率を低下させてしまう原因となるので、用いることができない。

【0067】

また、本実施形態の窒化物半導体多層構造体の製造方法では、単結晶基板1の上記一表面上に減圧MOVPE法により核2aを形成するにあたり、核2aの密度が 6×10^9 個 cm^{-2} を超えない基板温度の条件で核2aを成長させるので、核2aの密度の制御を基板温度の条件で制御することができ、構成元素としてAlを含有した窒化物半導体からなる高品質の窒化物半導体多層構造体を提供することができる。また、本実施形態の窒化物半導体多層構造体の製造方法では、単結晶基板1の上記一表面上に減圧MOVPE法によりAlNからなる核2aを形成するにあたり、核2aの密度が 6×10^9 個 cm^{-2} を超えない基板温度の条件で核2aを成長させるようにし、当該基板温度を1300 以上とするので、核2aを形成する際に、基板温度が1300 よりも低温の場合に比べて、単結晶基板1の上記一表面に付着した構成元素の拡散長が長くなるから、核2aの密度を低減することができ、核2aの密度を容易に 6×10^9 個 cm^{-2} を超えないようにすることが可能となり、構成元素としてAlを含有した窒化物半導体からなる高品質の窒化物半導体多層構造体を提供することができる。

【0068】

また、本実施形態の窒化物半導体発光素子は、上述の窒化物半導体多層構造体からなるバッファ層2と、当該バッファ層2上に形成されたn形窒化物半導体層3と、当該n形窒化物半導体層3上に形成された発光層4と、当該発光層4上に形成されたp形窒化物半導体層5とを備えているので、貫通転位の少ない高品質の窒化物半導体多層構造体からなるバッファ層2上にn形窒化物半導体層3と発光層4とp形窒化物半導体層5との積層構造を形成することができるから、高品質のバッファ層2および発光層4とすることができ、貫通転位に起因する非発光再結合中心を低減することができ、結果として発光効率の向上を図ることができる。

【0069】

上記実施形態では、窒化物半導体多層構造体や当該窒化物半導体多層構造体をバッファ層2として備えた窒化物半導体発光素子の製造方法として減圧MOVPE法を例示したが、これに限らず、例えば、ハライド気相成長法（HVPE法）、分子線成長法（MBE法）などの成長法を採用することも可能である。

【0070】

また、上記実施形態では、単結晶基板1としてサファイア基板を用いているが、単結晶基板1はサファイア基板に限定されるものではなく、例えば、スピネル基板、シリコン基板、炭化シリコン基板、酸化亜鉛基板、燐化ガリウム基板、砒化ガリウム基板、酸化マグネシウム基板、硼化ジルコニウム基板、III族窒化物系半導体結晶基板などを用いてもよい。また、本発明の技術思想は、上記実施形態で説明した基本構成が適用できれば、様々

10

20

30

40

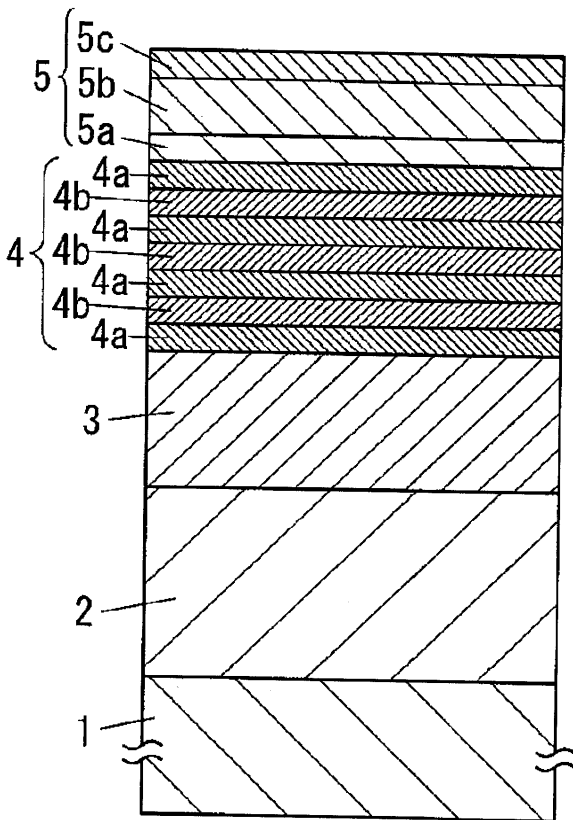
50

な構造に応用、発展させることが可能である。

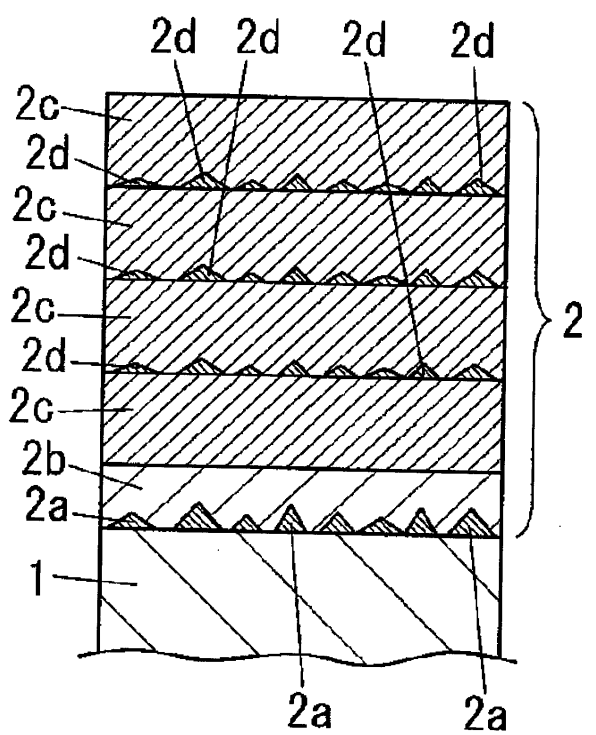
【0071】

また、上記実施形態の窒化物半導体発光素子では、発光層4の発光波長が250nm～300nm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。

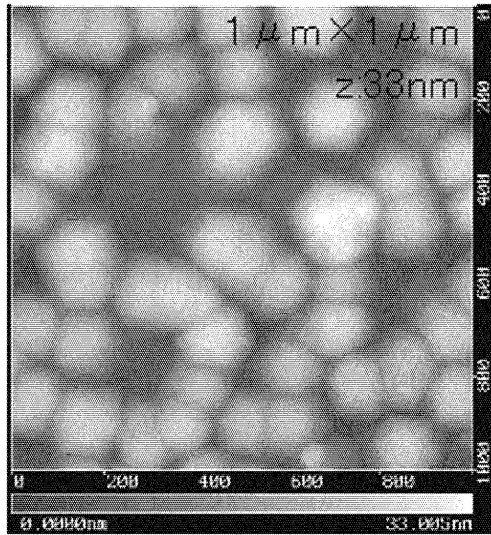
【図1A】



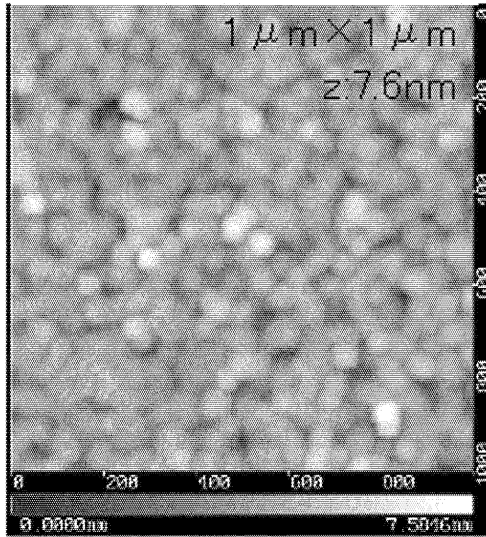
【図1B】



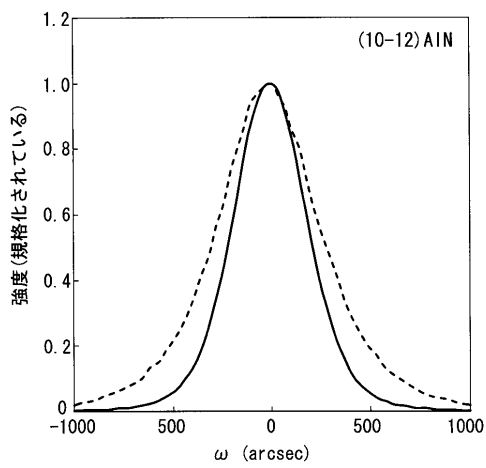
【 図 2 A 】



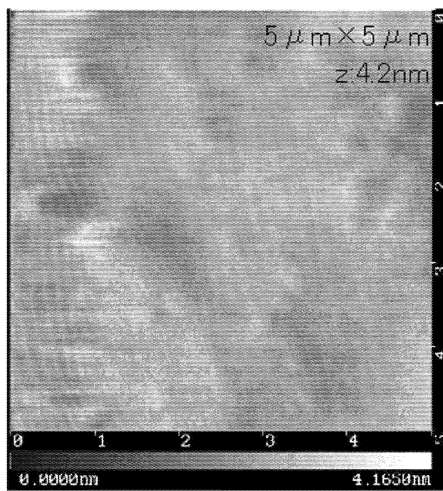
【 図 2 B 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100167830
弁理士 仲石 晴樹
- (72)発明者 高野 隆好
大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電工株式会社内
- (72)発明者 椿 健治
大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電工株式会社内
- (72)発明者 平山 秀樹
埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内
- (72)発明者 藤川 紗千恵
埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所内

審査官 李 哲次

- (56)参考文献 特開2009-054780(JP,A)
特開2002-093720(JP,A)
特開2000-236142(JP,A)
特開2004-142953(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205
C23C 16/34
H01L 33/06
H01L 33/10
H01L 33/32