

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3788344号

(P3788344)

(45) 発行日 平成18年6月21日(2006.6.21)

(24) 登録日 平成18年4月7日(2006.4.7)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 L	33/00	(2006.01)	HO 1 L	33/00	C
C 2 3 C	16/34	(2006.01)	C 2 3 C	16/34	
C 3 0 B	29/38	(2006.01)	C 3 0 B	29/38	D
HO 1 L	21/205	(2006.01)	HO 1 L	21/205	
HO 1 S	5/323	(2006.01)	HO 1 S	5/323	6 1 0

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-385834 (P2001-385834)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成13年12月19日(2001.12.19)		住友化学株式会社
(62) 分割の表示	特願平8-322911の分割		東京都中央区新川二丁目27番1号
原出願日	平成8年12月3日(1996.12.3)	(74) 代理人	100093285
(65) 公開番号	特開2002-270897 (P2002-270897A)		弁理士 久保山 隆
(43) 公開日	平成14年9月20日(2002.9.20)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成15年11月20日(2003.11.20)		弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471
			弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	冢近 泰
			茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
			会社内
		(72) 発明者	高田 朋幸
			茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
			会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体の生産性向上方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $G a_a A l_b N$ (式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層を1000℃を超える温度で成長させた後、一般式 $I n_x G a_y A l_z N$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $x + y + z = 1$) で表される3-5族化合物半導体層からなる第2の層を1000℃以下で成長させる3-5族化合物半導体の成長方法において、第2の層の膜厚が5nm以上90nm以下であり、第2の層を成長させる前に一般式 $G a_v A l_w N$ (式中、 $0.8 < v < 1$ 、 $0 < w < 0.2$ 、 $v + w = 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層を1000℃以下の温度で成長させること、かつ該第3の層がSiをドーピングした層であることを特徴とする3-5族化合物半導体の生産性向上方法。

10

【請求項2】

第1の層が一般式 $G a_a A l_b N$ (式中、 $0.8 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $a + b = 1$) で表される3-5族化合物半導体からなることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】

第3の層の膜厚が5nm以上1μm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

第2の層に含まれるSi、Ge、Zn、CdおよびMgの各元素の濃度がいずれも $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項1、2または3記載の方法。

20

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の方法により得られた3-5族化合物半導体。

【請求項6】

請求項5の3-5族化合物半導体を用いてなることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、3-5族化合物半導体の生産性向上方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

紫外、青色もしくは緑色の発光ダイオードまたは紫外、青色もしくは緑色のレーザダイオード等の発光素子の材料として、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ (ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$) で表される3-5族化合物半導体が知られている。以下、この一般式中の x 、 y および z をそれぞれ InN 混晶比、 GaN 混晶比、および AlN 混晶比と記すことがある。該3-5族化合物半導体においては、特に InN を混晶比で10%以上含むものは、 InN 混晶比に応じて可視領域での発光波長を調整できるため、表示用途に特に重要である。

【0003】

該3-5族化合物半導体は、サファイア、 $GaAs$ 、 ZnO 等の種々の基板の上に成膜することが試みられているが、格子定数や化学的性質が該化合物半導体と大きく異なるため、充分高品質の結晶が得られていなかった。このため、該化合物半導体と格子定数、化学的性質がよく似ている GaN の結晶をまず成長し、この上に該化合物半導体を成長することで優れた結晶を得ることが試みられている(特公昭55-3834号公報)。

【0004】

ところで、該3-5族化合物半導体のうち In を含むものと In を含まないものものでは、成長条件、熱的安定性に大きな差がある。具体的には、該3-5族化合物半導体のうち In を含まないものは、熱的安定性が比較的高く、1000 を超える温度で良好な結晶性のものが得られることが知られている。一方、 In を含む該3-5族化合物半導体は、熱的安定性が低く、800 程度の比較的低い温度で成長することで、良好な結晶性のものが得られる。

【0005】

上記のような事情により、従来の方法によると、 In を含まない層を成長した後、一旦成長を中断し、その間基板の温度を In を含む層の成長温度に調整し、温度の調整が完了した後、再び In を含む層の成長を開始することになる。ところが、成長の中断時間が長い場合には発光素子の輝度が低くなるなどの特性の低下する場合もある。さらに、この成長の中断時間が一定でないと、つぎに成長する In を含む層の結晶性が変化するなどのため、結果的には発光素子の特性が安定しなくなる。このような特性の低下を防ぎ、さらに再現性よく安定した特性を実現するためには、上記の成長中断時間はなるべく短いことが好ましく、生産性の高い製造方法が望まれていた。

【0006】

ところで、基板の温度は基板および基板を載置するサセプタと呼ばれる部分の熱放出、成長装置の壁の反射率や透過率などにより大きく依存する。つまり、同じ熱量をサセプタに加えても、サセプタや成長装置の壁の汚れ具合などにより基板の温度が変化する。このように成長装置の状態が変化しても基板の温度を一定に保つ制御は、一般にPID制御と呼ばれる方法で比較的簡便に精度よく行なうことができる。ところが、一定の温度から別の温度への温度を変化させる制御に関しては、PID制御を用いても変化に要する時間は、基板周辺の成長装置の温度、成長装置の汚れ具合などに依存し、充分短い時間内に目的の温度に安定させることは難しい。このように従来の方法では、成長の中断時間を充分短くすることが難しいため、最終的な発光素子において駆動電圧、輝度、寿命、発光波長等の特性で目的の特性が得られない、またはこれらの特性のエピ基板での面内分布が大きくな

10

20

30

40

50

るなどの場合が生じやすく、歩留まりの低下が避けられなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、特性の安定な3-5族化合物半導体の歩留まりを向上させる等の生産性を向上させる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、このような状況をみて鋭意検討の結果、1000 を超える温度でInを含まない層を成長した後、1000 以下でInを含む層を成長する方法において、該Inを含む層を成長する前に、特定の条件で中間層を成長することで上記のような問題を解決できることを見出し本発明に至った。

10

すなわち、本発明は、〔1〕一般式 $Ga_a Al_b N$ （式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層を1000 を超える温度で成長させた後、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ （式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $x + y + z = 1$ ）で表される3-5族化合物半導体層からなる第2の層を1000 以下で成長させる3-5族化合物半導体の成長方法において、第2の層を成長させる前に一般式 $Ga_v Al_w N$ （式中、 $0 < v < 1$ 、 $0 < w < 1$ 、 $v + w = 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層を1000 以下の温度で成長させることを特徴とする3-5族化合物半導体の生産性向上方法を提供するものである。

次に、本発明を詳細に説明する。

20

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の3-5族化合物半導体の生産性向上方法は、一般式 $Ga_a Al_b N$ （式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第1の層を1000 を超える温度で成長させた後、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ （式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $x + y + z = 1$ ）で表される3-5族化合物半導体層からなる第2の層を1000 以下で成長させる前に、一般式 $Ga_v Al_w N$ （式中、 $0 < v < 1$ 、 $0 < w < 1$ 、 $v + w = 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる第3の層を1000 以下の温度で成長させることを特徴とする。

【0010】

30

本発明により得られた3-5族化合物半導体を用いた発光素子の構造の1例を図1に示す。図1に示す例は、基板1の上に、バッファ層2、第1の層であるn型 GaN 層3、第3の層4、第2の層からなる発光層5、保護層6、p型層7とをこの順に積層したものである。第1の層であるn型 GaN 層3にn電極、p型層7にp電極を設け、順方向に電圧を加えることで電流が注入され、発光層5からの発光が得られる。

【0011】

以下、図1により本発明をさらに詳しく説明する。

第1の層は、一般式 $Ga_a Al_b N$ （式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $a + b = 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる。該第1の層は1000 を超える温度で成長される。該第1の層の具体的な例としては、基板上に直接、またはバッファ層を介して成長される層である。また、該第1の層は、Inを含む3-5族化合物半導体層、またはInを含まない3-5族化合物半導体層の上に、1000 を超える温度で成長してもよい。

40

【0012】

第1の層のAlN混晶比が高い場合には、発光素子に用いた場合、駆動電圧が高くなる傾向があるため、AlN混晶比は0.5以下にすることが好ましく、さらに好ましくは0.3以下、特に好ましくは0.2以下である。

第1の層に不純物をドーピングしない場合、AlN混晶比または膜厚によっては第1の層の抵抗が大きくなる場合がある。このような場合には、発光素子とした場合に駆動電圧が高くなるので、第1の層は結晶性を低下させない範囲でドーピングすることが好ましい。結晶性を低下させない観点からは、第1の層は、n型にドーピングすることが好ましい。

50

好ましいn型キャリア濃度としては、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下が挙げられる。さらに好ましいキャリア濃度の範囲は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。キャリア濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ より小さい場合、十分な伝導度を得ることができない場合があり、またキャリア濃度が $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ より大きい場合、第1の層の結晶性が低下する場合がある。

【0013】

本発明における第3の層は、一般式 $\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ （式中、 $0 < v < 1$ 、 $0 < w < 1$ 、 $v + w = 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる。第3の層は、第1の層に接しており、1000 以下の温度で成長させることを特徴とする。第3の層は、1000 以下で成長される混晶比の異なる複数の層の積層構造であってもよい。

10

第3の層の成長温度が600 より低い場合、第3の層の結晶性が低下する場合があるので好ましくない。第3の層の好ましい成長温度の範囲は600 以上、980 以下であり、さらに好ましくは650 以上950 以下である。

第3の層の成長温度が上記の範囲内であれば、本発明の効果は良好に現われるが、さらに以下の点に注目して成長温度を目的に応じて適性化することもできる。すなわち、第3の層の結晶性をなるべく良好にしたい場合、またはなるべく大きな成長速度で第3の層を成長したい場合には、成長温度は高い方が好ましい。この場合には、成長温度は、上記の成長温度の範囲内で高くすればよい。一方、第3の層と第2の層の間の成長中断の時間を短くしようとする場合には、第3の層の成長温度は、第2の層の成長温度と同じにすればよい。そのほか、製造装置の特性、全体の成長時間等の点を勘案して第3の層の成長温度を適切に設定することができる。

20

【0014】

第3の層のAlN混晶比が高い場合には、発光素子に用いた場合、駆動電圧が高くなる傾向があるため、AlN混晶比は、0.5以下にすることが好ましく、さらに好ましくは0.3以下、特に好ましくは0.2以下である。

第3の層に不純物をドーピングしない場合、AlN混晶比または膜厚によっては第3の層の抵抗が大きくなる場合がある。このような場合には、発光素子とした場合に駆動電圧が高くなるので、第3の層は、結晶性を低下させない範囲でドーピングすることが好ましい。結晶を低下させない観点からは、第3の層はn型にドーピングすることが好ましい。好ましいn型キャリア濃度としては、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下が挙げられる。さらに好ましい、キャリア濃度の範囲は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。キャリア濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ より小さい場合、十分な伝導度を得ることができない場合があり、またキャリア濃度が $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ より大きい場合、第1の層の結晶性が低下する場合がある。

30

【0015】

第3の層の好ましい膜厚の範囲は、5 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましい範囲は、20 以上5000 以下である。第3の層が5 より薄い場合、本発明の効果が顕著でない。また、 $1 \mu\text{m}$ より厚い場合、成長に時間がかかりすぎ、実用的でない。

第3の層は、比較的低い温度で成長するため、成長速度が大きいと結晶性が低下する場合がある。良好な結晶性を確保するために好ましい成長速度の範囲は、1 /分以上500 /分以下である。第3の層の成長速度が1 /分より小さい場合、第3の層の成長に時間がかかりすぎ実用的でない。また、500 /分より大きい場合には、良好な結晶性を得ることが難しい。

40

【0016】

次に、第2の層について説明する。第2の層は、発光素子の活性層として有用であるため、以下第2の層を発光層と記すことがある。

該3-5族化合物半導体の格子定数は、混晶比により大きく変化する。第3の層と第2の層との間の格子定数に大きな差がある場合、格子不整合による歪みの大きさに応じて第2の層の厚さを小さくすることで、第2の層での欠陥の発生を抑制できる場合があるため好ましい。

50

好ましい第2の層の厚さの範囲は、歪みの大きさに依存する。第2の層として、InN混晶比が10%以上の層を積層する場合、好ましい厚さは、300以下であり、さらに好ましくは90以下である。300より大きい場合、第2の層に欠陥が発生し好ましくない。

また、第2の層を発光素子の活性層として用いる場合、第2の層の厚さを小さくすることで、電荷を高密度に発光層に閉じ込めることができるため、発光効率を向上させることができる。このため、格子定数の差が上記の例よりも小さい場合でも、第2の層の厚さは上記の例と同様にすることが好ましい。

なお、第2の層を発光素子の活性層として用いる場合、第2の層の膜厚は、5以上であることが好ましく、さらに好ましくは15以上である。第2の層の厚さが5より小さい場合、発光効率が充分でなくなる。

【0017】

第2の層がAlを含む場合、O等の不純物を取り込みやすく、発光効率が下がることもある。このような場合には、第2の層としては、Alを含まない一般式 In_xGa_yN （ただし、 $x+y=1$ 、 $0<x<1$ 、 $0<y<1$ ）で表されるものを利用することができる。

【0018】

本発明によらない場合、第2の層は、第1の層の上に直接成長することになる。その場合、第2の層が薄くなるにつれて第1の層と第2の層の界面の影響が相対的に大きく現われるため、成長温度を変える際の成長中断の影響もより強く現われる。言い換えれば、第2の層が薄いほど、最終的な素子の特性の低下、歩留まりの低下が顕著になる。この点で、本発明は、前記のような非常に膜厚の小さな第2の層を用いる場合に効果が大きい。

【0019】

発光層は、1層であってもよいが、複数であってもよい。このような構造の例としては、 n 層の発光層と、 $(n+1)$ 層の発光層よりもバンドギャップの大きな層とが、交互に積層してなる $(2n+1)$ 層の積層構造が挙げられる。ここで n は正の整数であり、1以上50以下であることが好ましく、さらに好ましくは1以上30以下である。 n が50以上の場合には、発光効率が下がり、成長に時間がかかる場合があるのであまり好ましくない。このような複数の発光層を有する構造は、強い光出力が必要な半導体レーザーを作製する場合に特に有用である。

【0020】

発光層に不純物をドーピングすることで、発光層のバンドギャップとは異なる波長で発光させることができる。これは、不純物からの発光であるため、不純物発光と呼ばれる。不純物発光の場合、発光波長は、発光層の3族元素の組成と不純物元素により決まる。この場合、発光層のInN混晶比は、5%以上が好ましい。InN混晶比が5%より小さい場合、発光する光は、ほとんど紫外線であり、十分な明るさを感じることができない。InN混晶比を増やすにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。

【0021】

不純物発光に適した不純物としては、2族元素が好ましい。2族元素のなかでは、Mg、Zn、Cdをドーピングした場合、発光効率が高いので好適である。特にZnが好ましい。これらの元素の濃度は、いずれも $10^{18} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ が好ましい。発光層にはこれらの2族元素とともにSiまたはGeを同時にドーピングしてもよい。Si、Geの好ましい濃度範囲は、 $10^{18} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0022】

不純物発光の場合、一般に発光スペクトルがブロードになり、また注入電荷量が増すにつれて発光スペクトルがシフトする場合がある。このため、高い色純度が要求される場合や狭い波長範囲に発光パワーを集中させることが必要な場合、バンド端発光を利用する方が有利である。バンド端発光による発光素子を実現するためには、発光層に含まれる不純物の量を低く抑えなければならない。具体的には、Si、Ge、Mg、CdおよびZnの各元素について、濃度が 10^{19} cm^{-3} 以下が好ましく、さらに好ましくは 10^{18} cm^{-3} 以下である。

10

20

30

40

50

【0023】

該3-5族化合物半導体においては、発光層のInNの混晶比が高い場合、熱的な安定性が充分でなく、結晶成長中または半導体プロセスで劣化を起こす場合がある。このような劣化を防止する目的のため発光層の上に、InN混晶比の低い電荷注入層6を積層し、この層に保護層としての機能を持たせることができる。該保護層に十分な保護機能をもたせるためには、該保護層のInNの混晶比は、10%以下が好ましく、AlNの混晶比は、5%以上が好ましい。さらに好ましくはInN混晶比が5%以下、AlN混晶比が10%以上である。

【0024】

また、該保護層に十分な保護機能を持たせるためには、該保護層の厚さは、10以上100以下が好ましく、さらに好ましくは、50以上500以下である。該保護層の厚さが10より小さいと、十分な効果が得られない場合があり、また100より大きいと、発光効率が減少する場合があるので好ましくない。

発光層を成長した後、該保護層を形成せずに1000を超える高温に長時間保持した場合、発光層の熱的劣化が進行する場合がある。この点で、該保護層の成長温度は、1000以下であることが好ましい。

【0025】

なお、該保護層は、発光素子の電流注入効率の点からはp型の伝導性を有することが好ましい。該保護層にp型の伝導性を持たせるためにはアクセプタ型不純物を高濃度にドーピングする必要がある。アクセプタ型不純物としては、具体的には2族元素が挙げられる。これらのうちでは、Mg、Znが好ましく、Mgがより好ましい。ただし、保護層に高濃度の不純物をドーピングした場合、保護層の結晶性が低下し、発光素子の特性をかえって低下させる場合がある。このような場合には、不純物濃度を低くする必要がある。結晶性を低下させない不純物濃度の範囲としては、好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

【0026】

図1に示した例では、電荷は、第3の層および保護層を通して発光層である第2の層へ注入されるため、以下、第3の層と保護層を電荷注入層と記すことがある。該電荷注入層と発光層とのバンドギャップの差は、0.1eV以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.3eV以上である。電荷注入層と発光層のバンドギャップの差が0.1eVより小さい場合、発光層へのキャリアの閉じ込めが充分でなく、発光効率が低下する場合がある。ただし、保護層のバンドギャップが5eVを超えると電荷注入に必要な電圧が高くなるため、保護層のバンドギャップは、5eV以下が好ましい。

【0027】

以上、図1の例に基づき、第2の層を発光層とする場合について説明を行なったが、それ以外の例を図2、図3に示す。図2の例は、基板1、バッファ層2、第1の層であるn型GaN3、第3の層4、第2の層であるn型InGaN層8、n型GaAlN層9、発光層であるノンドープのInGaN層5、保護層6、p型層7を積層したものである。図2の例は、発光層5の成長前に、n型InGaN層8とn型GaAlN層9を成長したものである。図2の構造により、発光層5であるInGaN層の結晶性がさらに増す場合がある。図3の例は、図2の例のGaAlN層9を省略したものである。

【0028】

次に、本発明に用いられる基板および化合物半導体の成長方法について説明する。

該3-5族化合物半導体の結晶成長用基板としては、サファイア、ZnO、GaAs、Si、SiC、NGO(NdGaO₃)、スピネル(MgAl₂O₄)等が用いられる。特にサファイアは透明であり、また大面積の高品質の結晶が得られるため重要である。

これらの基板を用いた成長では、基板上にZnO、SiC、GaN、AlN、GaAlNの薄膜、およびその積層膜をバッファ層として成長する、いわゆる2段階成長法により、高い結晶性のGaN、AlN、GaAlN、InGaAlN等の半導体が成長できるため好ましい。

10

20

30

40

50

【0029】

該3-5族化合物半導体の製造方法としては、分子線エピタキシー（以下、MBEと記すことがある。）法、有機金属気相成長（以下、MOVPEと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、HVPEと記すことがある。）法などが挙げられる。

なお、MBE法を用いる場合、窒素原料としては、窒素ガス、アンモニア、およびその他の窒素化合物を気体状態で供給する方法である気体ソース分子線エピタキシー（以下、GSMBEと記すことがある。）法が一般的に用いられている。この場合、窒素原料が化学的に不活性で、窒素原子が結晶中に取り込まれにくいことがある。その場合には、マイクロ波などにより窒素原料を励起して、活性状態にして供給することで、窒素の取り込み効率を上げることができる。

10

【0030】

次に、本発明の3-5族化合物半導体のMOVPE法による製造方法について説明する。MOVPE法の場合、以下のような原料を用いることができる。

即ち、3族原料としては、トリメチルガリウム $[(CH_3)_3Ga]$ 、以下TMGと記すことがある。]、トリエチルガリウム $[(C_2H_5)_3Ga]$ 、以下TEGと記すことがある。]等の一般式 $R_1R_2R_3Ga$ （ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム $[(CH_3)_3Al]$ 、トリエチルアルミニウム $[(C_2H_5)_3Al]$ 、以下TEAと記すことがある。]、トリイソブチルアルミニウム $[(i-C_4H_9)_3Al]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3Al$ （ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は前記の定義と同じである。）で表されるトリアルキルアルミニウム；トリメチルアミンアラン $[(CH_3)_3N:AlH_3]$ ；トリメチルインジウム $[(CH_3)_3In]$ 、以下TMIと記すことがある。]、トリエチルインジウム $[(C_2H_5)_3In]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3In$ （ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 は前記の定義と同じである。）で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

20

【0031】

次に、5族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジン、1,2-ジメチルヒドラジン、t-ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは、分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。

30

【0032】

該3-5族化合物半導体のp型ドーパントとして、2族元素が重要である。具体的には、Mg, Zn, Cd, Hg, Beが挙げられるが、このなかでは低抵抗のp型のものづくりやすいMgが好ましい。

Mgドーパントの原料としては、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビス-n-プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビス-i-プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム等の一般式 $(RC_5H_4)_2Mg$ （ただし、Rは、水素または炭素数1以上4以下の低級アルキル基を示す。）で表される有機金属化合物が適当な蒸気圧を有するために好適である。

40

【0033】

該3-5族化合物半導体のn型ドーパントとして、4族元素と6族元素が重要である。具体的にはSi, Ge, Oが挙げられるが、この中では低抵抗のn型が作りやすく、原料純度の高いものが得られるSiが好ましい。Siドーパントの原料としては、シラン (SiH_4) 、ジシラン (Si_2H_6) 、モノメチルシラン (CH_3SiH_3) などが好適である。

【0034】

該3-5族化合物半導体の製造に用いることができるMOVPE法による成長装置としては、通常の単枚取りまたは複数枚取りのものが挙げられる。複数枚取りのものでは、ウエ

50

ファ面内でのエピタキシャル膜の均一性を確保するためには、減圧で成長することが好ましい。複数枚取り装置での好ましい成長圧力の範囲は、0.001気圧以上0.8気圧以下である。

【0035】

キャリアガスとしては、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガスを単独または混合して用いることができる。ただし、水素をキャリアガス中に含む場合、高いInN混晶比の該化合物半導体を成長すると十分な結晶性が得られない場合がある。この場合、キャリアガス中の水素分圧を低くする必要がある。キャリアガス中の水素の好ましい分圧は、0.1気圧以下である。

【0036】

これらのキャリアガスのなかでは、動粘係数が大きく対流を起こしにくいという点で水素とヘリウムが挙げられる。ただし、ヘリウムは他のガスに比べて高価であり、また水素を用いた場合、前述のように該化合物半導体の結晶性がよくない。窒素、およびアルゴンは比較的安価であるため、大量にキャリアガスを使用する場合には好適に用いることができる。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

MOVPE法により図4に示す構造の3-5族化合物半導体を作製した。

基板1として、サファイアC面を鏡面研磨したものを有機洗浄して用いた。成長方法については、低温成長パツファ層として、GaNを用いる2段階成長法を用いた。550で厚さが約300のGaNパツファ層2、1100で厚さが約3 μ mのSiをドーブしたn型GaN層11、第1の層である1500のノンドープGaN層10を水素をキャリアガスとして成長した。

【0038】

次に、基板温度を750、キャリアガスを窒素とし、キャリアガス、TEG、窒素で1ppmに希釈したシランおよびアンモニアをそれぞれ4slm、0.04scm、5scm、4slm供給して、第3の層であるSiをドーブしたGaN層4を300成長した。

さらに同じ温度にてTEG、TMI、およびアンモニアをそれぞれ0.04scm、0.24scm、4slm供給して第2の層であるノンドープのIn_{0.3}Ga_{0.7}N層5を70秒、TEG、TEA、アンモニアによりノンドープのGa_{0.8}Al_{0.2}Nの保護層6を10分成長した。

ただし、slmおよびscmとは気体の流量の単位であり、1slmは1分当たり、標準状態で1リットルの体積を占める重量の気体が行っていることを示し、1000scmは1slmに相当する。

なお、この層9と層4の膜厚に関しては、同一の条件でより長い時間成長した層の厚さから求めた成長速度がそれぞれ43 /分、30 /分であるので、上記成長時間から求められる膜厚は、それぞれ50、300と計算できる。

【0039】

保護層6を成長後、基板の温度を1100とし、MgをドーブしたGaNからなるp型層7を5000成長した。こうして作製した試料を1気圧の窒素中800、20分の熱処理を行ない、Mgドーブ層を低抵抗にした。

このようにして得られた試料を常法に従い、電極を形成し、LEDとした。p電極としてNi-Au合金、n電極としてAlを用いた。このLEDに順方向に20mAの電流を流したところ、ほとんどのLEDが明瞭な青色発光を示した。電圧を加えても発光しない不良品は、全体の12%であった。不良品を除いたLEDについて20mAでの駆動電圧を検査したところ、平均値が3.7Vで、全体の95%が4.0V以下であった。

10

20

30

40

50

【0040】

実施例2

実施例1と同様にして、LEDの作製および評価を8回行なった。1回毎のエピ基板の作製、評価においての不良品率は9~13%であり、不良品を除いたLEDについての駆動電圧の平均値は、3.6~3.8Vであり、4.0V以下の駆動電圧であったLEDの割合は、93~96%であった。

【0041】

比較例1

第3の層であるGaN層4を成長しないことを除いては、実施例1と同様にして、LEDを作製し、評価したところ、不良品率は15%であり、不良品を除いたLEDについての駆動電圧の平均値は3.8Vであり、4.0V以下の駆動電圧のLEDの割合は、35%であった。また、輝度の平均値は、実施例1に比べて約1割低下した。

10

【0042】

比較例2

比較例1と同様にして、LEDの作製および評価を8回行なった。1回毎のエピタキシャル基板の作製、評価においての不良品率は、12~20%であり、不良品を除いたLEDについての駆動電圧の平均値は、3.7~4.5Vであり、4.0V以下の駆動電圧であったLEDの割合は、20~45%であった。

【0043】

実施例3

第1の層がノンドープの $Ga_{0.85}Al_{0.15}N$ であることを除いては、実施例1と同様にして、LEDの作製および評価を行なった。不良品率は、11%であり、不良品を除いたLEDについての駆動電圧の平均値は、3.6Vであり、4.0V以下の駆動電圧であったLEDの割合は、93%であった。

20

【0044】

実施例4

第3の層がSiをドープした $Ga_{0.8}Al_{0.2}N$ であることを除いては、実施例1と同様にして、LEDの作製および評価を行なった。不良品率は、12%であり、不良品を除いたLEDについての駆動電圧の平均値は、3.7Vであり、4.0V以下の駆動電圧であったLEDの割合は91%であった。

30

【0045】

実施例5

第3の層が膜厚1000のSiをドープしたGaNであることを除いては、実施例1と同様にして、LEDの作製および評価を行なった。不良品率は、12%であり、不良品を除いたLEDについての駆動電圧の平均値は、3.6Vであり、4.0V以下の駆動電圧であったLEDの割合は、94%であった。

【0046】

実施例6

実施例1と同様にして、サファイア基板上に厚さが約300のGaNバッファ層、厚さが約3 μ mの第1の層であるノンドープGaN層を成長した。さらにキャリアガスがArであることを除いては実施例1と同様にして第3の層である300のGaN層、第2の層である50の $In_{0.3}Ga_{0.7}N$ 層、保護層である300の $Ga_{0.8}Al_{0.2}N$ 層を成長した。こうして得られた量子井戸構造のフォトルミネッセンススペクトルを測定したところ、量子井戸からの明瞭な青色発光が観測され、高品質の量子井戸が作製できていることが確認できた。

40

【0047】

【発明の効果】

本発明によれば、特性の優れた発光素子の作製が再現性よく可能となり、歩留まりが向上する等の生産性の向上をはかることができ、殊に工業的規模での生産において、本発明は有利となる。

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の 3 - 5 族化合物半導体の 1 例を示す断面図。

【図 2】本発明の 3 - 5 族化合物半導体の 1 例を示す断面図。

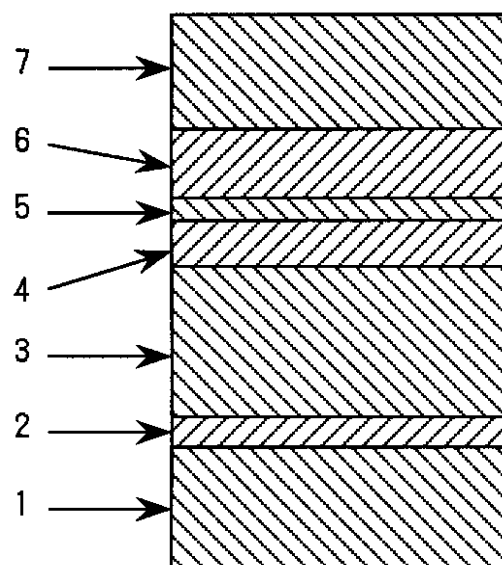
【図 3】本発明の 3 - 5 族化合物半導体の 1 例を示す断面図。

【図 4】実施例 1 で作製した本発明の 3 - 5 族化合物半導体を示す断面図。

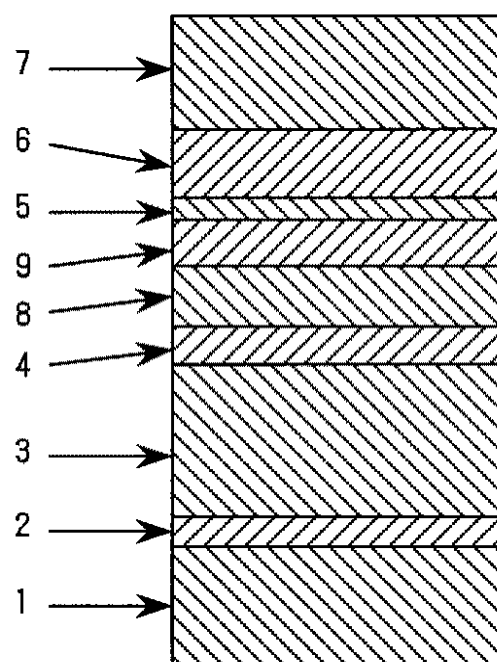
【符号の説明】

- 1 . . . 基板
- 2 . . . バッファ層
- 3 . . . 第 1 の層である n 型 GaN 層
- 4 . . . 第 3 の層である GaAlN 層
- 5 . . . 第 2 の層である InGaN 発光層
- 6 . . . 保護層
- 7 . . . p 型層
- 8 . . . n 型 InGaIn 層
- 9 . . . n 型 GaAlN 層
- 10 . . . 第 1 の層であるノンドープ GaN 層
- 11 . . . Si をドープした n 型 GaN 層 11

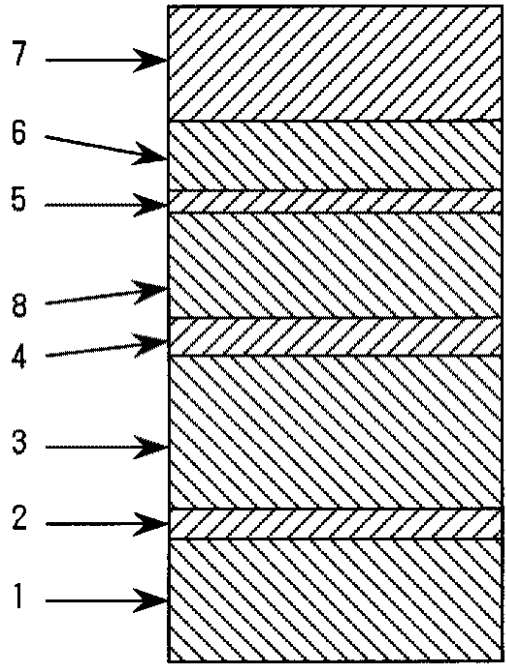
【図 1】



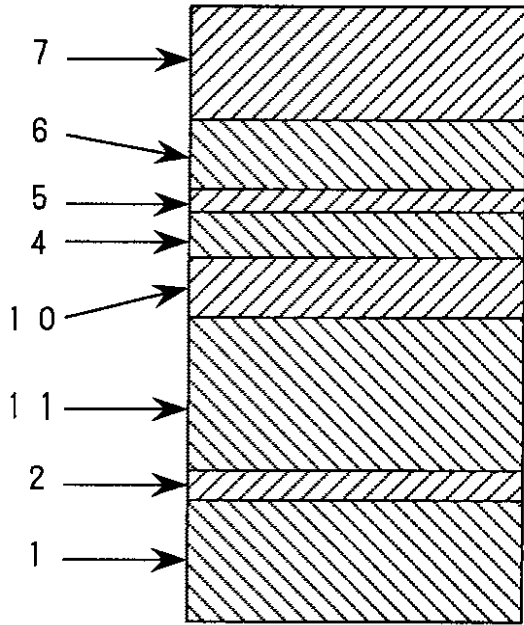
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 乾 勝美
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

審査官 柏崎 康司

(56)参考文献 特開平10-041545(JP,A)
特開平10-144961(JP,A)
特開平10-056236(JP,A)
特開平10-144961(JP,A)
特開平10-056236(JP,A)
特開平08-264831(JP,A)
特開平08-056015(JP,A)
Appl. Phys. Lett. , 1996年, 68 [22] , p.3147-3149

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01L 33/00

H01S 5/00-5/50