

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年6月3日(03.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/061617 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/00 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006406
- (22) 国際出願日: 2009年11月26日(26.11.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-303814 2008年11月28日(28.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人山口大学(YAMAGUCHI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7538511 山口県山口市吉田1677-1 Yamaguchi (JP). 長州産業株式会社(CHOSHU INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7578511 山口県山陽小野田市大字山野井字新山野井3740番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 只友一行(TADATOMO, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒7558611 山口県宇部市常盤台2-16-1 国立大学法人山口大学内 Yamaguchi (JP). 岡田成仁(OKADA, Narihitto) [JP/JP]; 〒7558611 山口県宇部市常盤台2-1

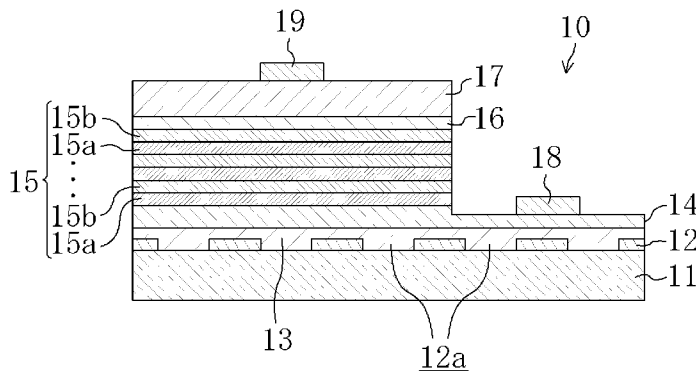
- 6-1 国立大学法人山口大学内 Yamaguchi (JP). 渡部嘉(WATABE, Yoshimi) [JP/JP]; 〒7578511 山口県山陽小野田市大字山野井字新山野井3740番地長州産業株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 前田弘, 外(MAEDA, Hiroshi et al.); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町2丁目5番7号大阪丸紅ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 半導体発光素子及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: A semiconductor light emitting element (10) includes: a substrate (11) having a surface which enables GaN crystal growth; a mask layer (12) having a surface which is arranged to cover the surface of the substrate (11) but has an opening (12a) where the surface of the substrate (11) is partially exposed and which disables GaN crystal growth; and a GaN layer (13) arranged to cover the mask layer (12) and the surface of the substrate (11) exposed through the opening (12a) of the mask layer (12). The mask layer (12) has a refraction index greater than that of SiO₂ and smaller than that of the GaN layer (13).

(57) 要約: 半導体発光素子10は、GaNの結晶成長が可能な表面を有する基板11と、基板11の表面を覆うように設けられ基板11の表面が部分的に露出する開口12aが形成されていると共にGaNの結晶成長が不能な表面を有するマスク層12と、マスク層12及びマスク層12の開口12aから露出した基板11の表面を覆うように設けられたGaN層13とを備える。マスク層12の屈折率がSiO₂の屈折率よりも大きく且つGaN層13の屈折率よりも小さい。



WO 2010/061617 A1

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：半導体発光素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は半導体発光素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（LED）や半導体レーザ（LD）などの半導体発光素子として、基板上にGaN等の半導体層が設けられた構造を有するものが量産化されている。

[0003] 非特許文献1には、サファイア基板上にSiO₂で形成されたマスク層を設け、そのマスク層にサファイア基板が露出するようにストライプ状に溝を形成し、溝から露出したサファイア基板を起点としてGaNを結晶成長させることにより転位欠陥を低くすることができ、また、それによって発光出力パワー（外部量子効率）を高めることができる、と記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：K. Hoshino, T. Murata, M. Araki, and K. Tadatomo, phys. stat. sol. (c) 5, No. 9, 3060-3062 (2008)

発明の概要

[0005] 本発明の半導体発光素子は、

GaNの結晶成長が可能な表面を有する基板と、

上記基板の表面を覆うように設けられ該基板の表面が部分的に露出する開口が形成されていると共にGaNの結晶成長が不能な表面を有するマスク層と、

上記マスク層及び該マスク層の開口から露出した上記基板の表面を覆うように設けられたGaN層と、
を備え、

上記マスク層は、その屈折率がSiO₂の屈折率よりも大きく且つ上記GaN

N層の屈折率よりも小さい。

[0006] 本発明の半導体発光素子の製造方法は、

GaNの結晶成長が可能な表面を有する基板と、

上記基板の表面を覆うように設けられ該基板の表面が部分的に露出する開口が形成されていると共にGaNの結晶成長が不能な表面を有するマスク層と、

上記マスク層及び該マスク層の開口から露出した上記基板の表面を覆うように設けられたGaN層と、

を備えた半導体発光素子の製造方法であって、

マスク層を、その屈折率がSiO₂の屈折率よりも大きく且つGaN層の屈折率よりも小さくなるようにCVD法により成膜して形成するものである。

[0007] 半導体発光素子では、素子内外の屈折率の差異に起因する全反射角の制約のために発光した光の多くは素子内部に閉じ込められる。特に窒化物半導体発光素子の場合、基板（例えばサファイア基板の場合では波長410nmの光に対する屈折率が1.76）とその上に成長したGaN層（波長410nmの光に対する屈折率が2.54）との屈折率の差異に起因する全反射角の制約のために、発光した光の多くは屈折率の高いGaN層に閉じ込められる。本発明によれば、マスク層に開口が形成されているためにGaN層の基板側の界面が凹凸を有し、GaN層内においてその界面に入射する光は種々の反射角で界面で反射し、その結果、その光の一部は全反射角の制約から解放され、GaN層、さらには素子内部に閉じ込められずに素子外部に出射する確率が高められ、高い光取り出し効率を実現することができる。また、マスク層の屈折率がSiO₂の屈折率よりも大きく且つGaN層の屈折率よりも小さいことによっても高い光取り出し効率を実現することができる。高屈折率のGaN層中を伝搬している光は、マスク層で一部は反射し、一部は屈折してマスク層内に入射する。マスク層内に入射した光は基板との界面で反射し、あるいは屈折して基板側に出て行く。この反射と屈折の比率はマスク層の屈折率に依存する。マスク層の屈折率が基板の屈折率より小さいとき、マス

ク層内に入射した光はマスク層内に閉じ込められる割合が多く、基板の屈折率と同じになると、マスク層内に入射した光は効率良く基板側に出射し、素子外部に放出される。マスク層の屈折率が基板の屈折率より大きくなると、GaN層との屈折率差が小さくなるので、マスク層自体の光を反射あるいは屈折させる効果が小さくなる。さらに、GaN層の屈折率と同じになると伝搬している光にとってマスク層を感じなくなり、フラットな基板の時と同じ光取出し効率になる。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]実施形態に係る半導体発光素子の断面図である。
- [図2]実施形態に係る半導体発光素子の製造方法を示す説明図である。
- [図3]マスク層の屈折率と外部量子効率との関係を示すグラフである。
- [図4]笑気の供給流量と酸化窒化ケイ素の被膜の屈折率との関係を示すグラフである。
- [図5]水素の供給流量と酸化窒化ケイ素の被膜の内部応力との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0009] 以下、実施形態について図面に基づいて詳細に説明する。
- [0010] (半導体発光素子)
- 図1は本実施形態に係る半導体発光素子10を示す。
- [0011] 実施形態1に係る半導体発光素子10は、基板11の表面がマスク層12で覆われ、その上にu-GaN層13（不純物を故意に添加していない層）、n型GaN層14、多重量子井戸層15、p型AlGaN層16、及びp型GaN層17の各半導体層が順に積層され、そして、p型GaN層17上にp型電極19が、また、エッチングされて露出したn型GaN層14上にn型電極18がそれぞれ設けられた構成を有し、例えば発光ダイオード等として使用されるものである。
- [0012] 基板11としては、例えば、典型的にはサファイア基板（ Al_2O_3 のコーンダム構造の単結晶の基板）が挙げられ、その他、ZnO基板、SiC基板

等が挙げられる。基板 11 は、例えば、発光素子の状態では矩形板状に形成されており、縦及び横のそれぞれが $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、並びに厚さが $50 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

[0013] 基板 11 の表面は、GaN の結晶成長が可能に構成されている。サファイア基板の場合、その表面は a 面 $\langle \{11-20\}$ 面 \rangle 、c 面 $\langle \{0001\}$ 面 \rangle 、m 面 $\langle \{1-100\}$ 面 \rangle 、若しくは r 面 $\langle \{1-102\}$ 面 \rangle であってもよく、また、他の面方位の結晶面であってもよい。なお、a 面、c 面、及び m 面は面方位が相互に直交する。

[0014] 基板 11 の屈折率は、 SiO_2 の屈折率よりも大きく且つ後述の u-GaN 層 13 の屈折率よりも小さいことが好ましく、具体的には、 $1.45 \sim 2.54$ であることが好ましく、 $1.45 \sim 2.2$ であることがより好ましい。ここで、本出願における「屈折率」とは、波長が 405nm から 410nm の光に対しての値とする。サファイア基板の屈折率は 1.76 である。

[0015] マスク層 12 の構成材料としては、例えば、GaN の結晶成長が不能である酸化窒化ケイ素 (SiO_xN_y : $0 < x < 2$, $0 < y < 4/3$)、酸化アルミニウム (AlO)、酸化ケイ化アルミニウム (AlSiO)、窒化ホウ素 (BN)、窒化ホウ化ケイ素 (SiBN) 等が挙げられる。マスク層 12 の厚さは $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0016] マスク層 12 は、基板 11 の表面が部分的に露出する開口 12a が形成されている。開口 12a としては、例えば、溝、孔等が挙げられる。開口 12a は複数設けられていてもよく、具体的には、例えば、溝が間隔をおいて並行に延びるように設けられた構成、溝が縦横に格子を形成するように設けられた構成、孔が離散的に複数配設された構成等が挙げられる。溝が間隔をおいて並行に延びるように設けられた構成の場合、例えば、溝幅は $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、及び溝間のマスク層 12 部分の幅は $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であり、また、溝の延びる方向は基板 11 の表面のいずれの方向であってもよい。

[0017] マスク層 12 の表面は、GaN の結晶成長が不能に構成されている。

- [0018] マスク層 1 2 の屈折率は、 SiO_2 の屈折率よりも大きく且つ u-GaN 層 1 3 の屈折率よりも小さい。具体的には、マスク層 1 2 の屈折率は、1. 4 5 よりも大きく且つ 2. 5 4 よりも小さいことが好ましく、1. 4 5 ~ 2. 2 であることがさらに好ましい。
- [0019] マスク層 1 2 の屈折率は、基板 1 1 の屈折率よりも小さくてもよく、また、基板 1 1 の屈折率よりも大きくてもよく、さらに、基板 1 1 の屈折率と同一であってもよい。
- [0020] マスク層 1 2 の屈折率は厚さ方向に変化していてもよい。この場合、マスク層 1 2 の屈折率が厚さ方向の u-GaN 層 1 3 側から基板 1 1 側に向かって連続的に又は段階的に漸次小さくなるように変化している構成であってもよく、また、マスク層 1 2 の屈折率が厚さ方向の u-GaN 層 1 3 側から基板 1 1 側に向かって連続的に又は段階的に漸次大きくなるように変化している構成であってもよく、さらに、マスク層 1 2 の屈折率が厚さ方向に 1 つ乃至複数のピークを有するように変化している構成であってもよい。
- [0021] u-GaN 層 1 3 の構成材料はアンドープ（不純物を故意に添加していない）の GaN である。この u-GaN 層 1 3 は、基板 1 1 の表面が GaN の結晶成長が可能に構成されている一方、マスク層 1 2 の表面が GaN の結晶成長が不能に構成されているので、マスク層 1 2 の開口 1 2 a から露出した基板 1 1 の表面を起点として GaN が結晶成長して形成された層である。 u-GaN 層 1 4 の厚さは例えば 2 ~ 20 μm である。 u-GaN 層 1 4 の屈折率は 2. 5 4 である。なお、結晶成長起点である基板 1 1 の表面と u-GaN 層 1 3 との間には厚さ 20 ~ 30 nm 程度の GaN の低温バッファ層が設けられていることが好ましい。
- [0022] 以上のようなマスク層 1 2 及び u-GaN 層 1 3 の構成によれば、マスク層 1 2 に形成された開口 1 2 a の部分では GaN が基板 1 1 の表面の法線方向に結晶成長して層が形成されており、一方、開口 1 2 a 以外のマスク層 1 2 の部分では、 GaN が横方向に結晶成長して合一することによりその部分を被覆する層が形成されている。これにより、 u-GaN 層 1 3 表面に現れる転

位欠陥密度が低減され、外部量子効率の向上が図られることとなる。

[0023] また、一般に、半導体発光素子では、素子内外の屈折率の差異に起因する全反射角の制約のために発光した光の多くは素子内部に閉じ込められ、特に例えばサファイア基板とその上に成長したGaN層とを有する窒化物半導体発光素子の場合、それらの屈折率の差異に起因する全反射角の制約のために発光した光の多くはGaN層に閉じ込められる。しかしながら、上記のようなマスク層12及びu-GaN層13の構成によれば、マスク層12に開口12aが形成されているためにu-GaN層13の基板11側の界面が凹凸を有し、u-GaN層13内においてその界面に入射する光は種々の反射角で界面で反射し、その結果、その光の一部は全反射角の制約から解放され、GaN層内部に、ひいては素子内部に閉じ込められずに素子外部に出射する確率が高められ、高い光取り出し効率を得ることができる。そして、マスク層12の屈折率がSiO₂の屈折率よりも大きく且つu-GaN層13の屈折率よりも小さいことにより、そのより顕著に高い効果を得ることができる。

[0024] 具体的には、本実施形態に係る半導体発光素子10では、基板11をサファイア基板として酸化窒化ケイ素のマスク層12を設けた場合、発光中心波長405nmの発光素子において20mAの電流を流したときの出力パワーが23.5~29.0mW及び外部量子効率が38.4~47.4%である。なお、平坦なサファイア基板上にマスク層を設けずにu-GaN層を設けた同等の半導体発光素子では、出力パワーが20.7mW及び外部量子効率が33.8%であり、平坦なサファイア基板上にSiO₂のマスク層を設け、その上にu-GaN層を設けた同等の半導体発光素子では、出力パワーが23.5mW及び外部量子効率が38.4%である。

[0025] n型GaN層14の構成材料はn型ドーパントがドーパされたGaNである。n型ドーパントとしては、例えば、Si、Ge等が挙げられる。n型ドーパントの濃度は例えば $1.0 \times 10^{17} \sim 2.0 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である。n型GaN層14は、単一層で構成されていてもよく、また、n型ドーパントの種類や濃度の異なる複数の層で構成されていてもよい。n型GaN層14の

厚さは例えば2～10 μm である。

[0026] 多重量子井戸層15は、井戸層15aと障壁層15bとの交互積層構造を有する。井戸層15a及び障壁層15bの層数は例えば5～15層である。

[0027] 井戸層15aの構成材料としては、例えば、InGa_xN_{1-x}、InGaAlN等が挙げられる。井戸層15aの厚さは例えば1～20 nmである。

[0028] 障壁層15bの構成材料としては、例えば、Ga_{1-x}N_x (ただし、井戸層のバンドギャップより大きい)等が挙げられる。障壁層15bの厚さは例えば5～20 nmである。

[0029] p型AlGa_xN_{1-x}層16の構成材料はp型ドーパントがドーピングされたAlGa_xN_{1-x}である。AlNの混晶比は0.05～0.3が適時選ばれる。p型ドーパントとしては、例えばMg、Cdなどが挙げられる。p型の場合はアクセプタ準位が深いために、ドーパント濃度と自由正孔濃度が大きく異なる。それゆえ、p型に関してはホール効果で測定される自由正孔濃度を評価指標とする。自由正孔濃度は、例えば $1.0 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である。p型AlGa_xN_{1-x}層16の厚さは、例えば10～30 nmである。

[0030] p型Ga_{1-x}N_x層17の構成材料はp型ドーパントがドーピングされたGa_{1-x}N_xである。p型ドーパントとしては、p型Ga_{1-x}N_xと同様に、例えば、Mg、Cd等が挙げられる。ホール効果測定で測定される自由正孔濃度は、例えば $2.0 \times 10^{17} \sim 10 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である。p型Ga_{1-x}N_x層17は、単一層で構成されていてもよく、また、p型ドーパントの種類や濃度の異なる複数の層で構成されていてもよい。p型Ga_{1-x}N_x層17の厚さは例えば50～200 nmである。

[0031] n型電極18の構成電極材料としては、例えば、Ti/Al、Ti/Al/Mo/Au、Hf/Au等の積層構造、或いは合金等が挙げられる。n型電極18の厚さは例えばTi/Al (10 nm/500 nm)である。

[0032] p型電極19としては、例えば、Pd/Pt/Au、Ni/Au、Pd/Mo/Au等の積層構造、或いは合金等、又はITO (酸化インジウム錫)などの酸化物系透明導電材料が挙げられる。p型電極19の厚さは例えばI

TOの場合10~200nmである。p型電極の上にはワイヤーボンディング用のパッド電極が必要であり、多くの場合はn型電極と同じ材料系で作製される。

[0033] (半導体発光素子の製造方法)

次に、本実施形態に係る半導体発光素子10の製造方法について図2(a)~(f)に基づいて説明する。以下の本実施形態に係る半導体発光素子10の製造方法では、サファイアウエハ11' (基板11) 上に酸化窒化ケイ素のマスク層12を設け、その上にu-GaN層13、n型GaN層14 (Siドープ)、発光層である多重量子井戸層15 (井戸層15a: InGaN、障壁層15b: GaN)、p型AlGaN層16 (Mgドープ)、及びp型GaN層17 (Mgドープ) の各半導体層を順に形成した後、n型GaN層14及びp型GaN層17の上にそれぞれn型電極18及びp型電極19を形成するものを例とする。

[0034] <サファイアウエハの準備>

サファイアウエハ11' を準備する。サファイアウエハ11' は、その直径によっても変わるが厚さが0.3~3.0mm、及び直径が50~300mmである。なお、直径50mmのサファイアウエハ11' の場合には、1枚のサファイアウエハ11' 上に5000~12000個の半導体発光素子10を作り込むことができる。

[0035] <マスク層の形成>

マスク層12形成方法としては、プラズマCVD法、常圧CVD法、スパッタリング法等が挙げられる。

[0036] 以下では、プラズマCVD法を利用したマスク層12の形成方法について説明する。

[0037] マスク層12の形成に用いるプラズマCVD装置は、ステンレススチール製真空容器の上方に高周波電極を構成する反応ガス供給部が設けられており、また、該真空容器内の下方には対向電極を構成するウエハテーブルが設けられていると共にウエハテーブルには加熱ヒータが取り付けられている。反

応ガス供給部とウエハテーブルとの間の間隔は例えば2.0～3.0cmである。そして、プラズマCVD装置は、ウエハテーブル上にセットされたサファイアウエハ11'上に反応ガスによりマスク層12を成膜形成するように構成されている。

- [0038] 上記プラズマCVD装置を用いて、サファイアウエハ11'を表面が上向きになるようにウエハテーブル上にセットした後、サファイアウエハ11'の温度を300～400℃に加熱すると共に反応容器内の放電圧力を20～300Paとし、反応容器内に反応ガスとして、モノシラン(SiH₄)、アンモニア(NH₃)、窒素(N₂)、笑気(N₂O)、及び水素(H₂)を、それぞれの供給流量が1～10mL/min(sccm)、0.5～10mL/min、1～100mL/min、10～5000mL/min、及び10～5000mL/minとなるように供給する。なお、放電周波数を100kHz～100MHzとし、高周波電力を10～100Wとする。
- [0039] このとき、図2(a)に示すように、サファイアウエハ11'上に、その表面を被覆するように酸化窒化ケイ素の被膜が成膜され、マスク層12が形成される。
- [0040] 形成されるマスク層12の屈折率は、反応容器内に供給する反応ガス組成や成膜条件の設定により制御することができる。例えば、モノシランの供給流量の割合を高めることにより屈折率を高めることができ、一方、笑気の供給流量の割合を高めることにより、或いは、高周波電力を増大させることにより屈折率を低めることができる。従って、マスク層12の屈折率を厚さ方向で変化させるには、成膜途中で反応ガス組成や成膜条件を変更すればよい。
- [0041] なお、反応ガスに含まれる水素によりマスク層12には水素原子が含まれることとなり、過剰の水素原子が含まれるような場合には、加熱処理時に水素原子の脱離により、マスク層12にクラックが入ったり、泡状の欠陥が生じたり、或いは、熱的損傷が著しかったりし、それがマスク層12の性状に影響を及ぼす。しかしながら、上記のようにモノシランと同等乃至若干少な

いアンモニアを用いることによりマスク層 1 2 の水素原子の含有量を少なくすることができる。

[0042] 次いで、図 2 (b) に示すように、マスク層 1 2 に開口 1 2 a を形成する。マスク層 1 2 への開口 1 2 a の形成方法としては、例えば、反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching : R I E) などのドライエッチング法、あるいはフッ酸系エッチング液を使ったウエットエッチング法等を挙げることができる。

[0043] <半導体層の形成>

以下の各半導体層の形成方法としては、有機金属気相成長法 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy : M O V P E) 、分子線エピタキシ法 (Molecular Beam Epitaxy : M B E) 、ハイドライド気相成長法 (Hydride Vapor Phase Epitaxy : H V P E) 等が挙げられ、これらのうち有機金属気相成長法が最も一般的である。以下では、有機金属気相成長法を利用した各半導体層の形成方法について説明する。

[0044] 各半導体層の形成に用いる M O V P E 装置は、各々、電子制御される、ウエハ搬送系、ウエハ加熱系、ガス供給系、及びガス排気系で構成されている。ウエハ加熱系は、熱電対及び抵抗加熱ヒータ、その上に設けられた炭素製或いは S i C 製のサセプタで構成されている。そして、M O V P E 装置は、ウエハ加熱系において、搬送される石英トレイのサセプタの上にセットされたサファイアウエハ 1 1 ' 上に反応ガスにより半導体層を結晶成長させるように構成されている。

[0045] - u - G a N 層の形成 -

上記 M O V P E 装置を用いて、マスク層 1 2 を設けたサファイアウエハ 1 1 ' をマスク層 1 2 の表面が上向きになるように石英トレイ上にセットした後、サファイアウエハ 1 1 ' を 1 0 5 0 ~ 1 1 5 0 ° C に加熱すると共に反応容器内の圧力を 1 0 k ~ 1 0 0 k P a とし、また、反応容器内に設置したフローチャネル内にキャリアガスとして H₂ を流通させ、その状態を数分間保持することによりサファイアウエハ 1 1 ' をサーマルクリーニングする。

- [0046] 次いで、サファイアウエハ11'の温度を1050~1150℃とすると共に反応容器内の圧力を10k~100kPaとし、また、反応容器内にキャリアガスH₂を10L/min程度の流量で流通させながら、そこに反応ガスとして、V族元素供給源(NH₃)、及びIII族元素供給源(TMGe)を、それぞれの供給流量が0.1~5L/min、及び50~150μmol/minとなるように流す。
- [0047] このとき、マスク層12の表面からは結晶成長は起こらないが、マスク層12に形成された開口12aから露出したサファイアウエハ11'の表面を起点として、その上にアンドープのGaNが結晶成長し、図2(c)に示すように、マスク層12上にu-GaN層13が形成される。なお、マスク層12に形成された開口12aの部分ではGaNがサファイアウエハ11'の表面の法線方向に結晶成長して層が形成され、一方、開口12a以外のマスク層12の部分では、GaNが横方向に結晶成長して合一することによりその部分を被覆する層が形成される。
- [0048] なお、u-GaN層15を形成する前に低温バッファ層を形成する場合には、サファイアウエハ11'の温度を400~500℃としてGaNを結晶成長させる。
- [0049] **— n型GaN層の形成 —**
- 反応容器内の圧力を10k~100kPaとし、また、反応容器内にキャリアガスH₂を5~15L/min(以下、ガス流量は基準状態(0℃、1気圧)での値とする)の流量で流通させながら、そこに反応ガスとして、V族元素供給源(NH₃)、III族元素供給源1(TMGe)、及びn型ドーピング元素供給源(SiH₄)を、それぞれの供給流量が0.1~5L/min、50~150μmol/min、及び1~5×10⁻³μmol/minとなるように流す。
- [0050] このとき、図2(d)に示すように、u-GaN層13に連続してn型GaNが結晶成長してn型GaN層14が形成される。
- [0051] **— 多重量子井戸層の形成 —**

サファイアウエハ11'の温度を800°C程度とすると共に反応容器内の圧力を10k~100kPaとし、また、反応容器内にキャリアガスN₂を5~15L/minの流量で流通させながら、そこに反応ガスとして、V族元素供給源(NH₃)、III族元素供給源1(TM_G)、及びIII族元素供給源2(TM_I)を、それぞれの供給流量が0.1~5L/min、5~15μmol/min、及び2~30μmol/min流す。このとき、n型GaN層14に連続してInGaNが結晶成長して井戸層15aが形成される。

[0052] 次いで、V族元素供給源(NH₃)、及びIII族元素供給源(TM_G)を、それぞれの供給流量が0.1~5L/min、及び5~15μmol/minとなるように流す。このとき、InGaNの井戸層15aに連続してGaNが結晶成長して障壁層15bが形成される。

[0053] そして、上記と同様の操作を交互に繰り返し、図2(e)に示すように、井戸層15aと障壁層15bとを交互に形成することにより多重量子井戸層15を構成する。なお、多重量子井戸層15の発光波長は井戸層15aの井戸幅(井戸層の厚み)とInN混晶比に依存し、InN混晶比が高いほど発光波長は長波長となる。InN混晶比はTM_Iのモル流量/(TM_Gのモル流量+TM_Iのモル流量)と成長温度によって決定される。

[0054] -p型AlGaN層及びGaN層の形成-

サファイアウエハ11'の温度を1000~1100°Cとすると共に反応容器内の圧力を10k~100kPaとし、また、反応容器内にキャリアガスのH₂を5~15L/minの流量で流通させながら、そこに反応ガスとして、V族元素供給源(NH₃)、III族元素供給源1(TM_G)、III族元素供給源3(TMA)、及びp型ドーピング元素供給源(Cp₂Mg)を、それぞれの供給流量0.1~5L/min、50~150μmol/min、2~80μmol/min、及び0.03~30μmol/min流す。

[0055] このとき、図2(f)に示すように、多重量子井戸層15に連続してAlGaNが結晶成長してp型AlGaN層16が形成される。

[0056] 引き続き、反応ガスとして、V族元素供給源(NH₃)、III族元素供給源

1 (TMG)、及びp型ドーピング元素供給源 (Cp_2Mg) を、それぞれの供給流量 $0.1 \sim 5 L/min$ 、 $50 \sim 150 \mu mol/min$ 、及び $0.03 \sim 30 \mu mol/min$ 流す。

[0057] このとき、図2 (f) に示すように、p型AlGaN層16に連続してp型GaNが結晶成長してp型GaN層17が形成される。

[0058] <電極の形成>

半導体層を積層形成したサファイアウエハ11'を部分的に反応性イオンエッチングすることによりn型GaN層14を露出させた後、真空蒸着、スパッタリング、CVD (Chemical Vapor Deposition) 等の方法によりn型GaN層14上にn型電極18及びp型GaN層17上にp型電極19をそれぞれ形成する。

[0059] そして、サファイアウエハ11'を劈開することにより個々の半導体発光素子10に分断する。

実施例

[0060] (試験評価1)

サファイア基板上に並行に延びる複数の溝 (上記実施形態におけるマスク層に形成した開口部相当) を形成した上にu-GaN層を設けたことを除いて上記実施形態と同様の構成の半導体発光素子では、外部量子効率が43%であった。なお、この半導体発光素子は、上記実施形態に係る半導体発光素子において、マスク層の屈折率がサファイア基板の屈折率と同一である場合に相当する。

[0061] 平坦なサファイア基板上にマスク層を設けずにu-GaN層を設けたことを除いて上記実施形態と同様の構成の半導体発光素子では、外部量子効率が33.8%であった。なお、この半導体発光素子は、上記実施形態に係る半導体発光素子において、マスク層の屈折率がu-GaN層の屈折率と同一である場合に相当する。

[0062] 平坦なサファイア基板上に並行に延びる複数の溝の開口部を形成したSiO₂のマスク層を設け、その上にu-GaN層を設けたことを除いて上記実施

形態と同様の構成の半導体発光素子では、外部量子効率が38.4%であった。

[0063] 以上の結果に最も合致するシミュレーションを行ったところ、マスク層の屈折率が1.45のとき外部量子効率が38.4、マスク層の屈折率が1.60のとき外部量子効率が42.2、マスク層の屈折率が1.76のとき外部量子効率が43.2、マスク層の屈折率が1.88のとき外部量子効率が42.8、マスク層の屈折率が2.01のとき外部量子効率が42.1、マスク層の屈折率が2.21のとき外部量子効率が41.0、マスク層の屈折率が2.35のとき外部量子効率が37.8、及びマスク層の屈折率が2.54のとき外部量子効率が33.8となった。

[0064] 図3は、以上の結果に基づいたマスク層の屈折率と外部量子効率との関係を示す。

[0065] 図3によれば、マスク層の屈折率がSiO₂の屈折率よりも大きく且つGaN層の屈折率よりも小さいことにより外部量子効率が高くなることが分かる。

[0066] (試験評価2)

プラズマCVD装置(反応ガス供給部とウエハテーブルとの間の間隔:25mm)を用い、ウエハテーブル上にサファイアウエハをセットした後、サファイアウエハの温度を350°Cに加熱すると共に反応容器内の放電圧力を100Paとし、反応容器内に反応ガスとして、モノシラン、アンモニア、及び窒素を、それぞれの供給流量が5mL/min、2mL/min、及び50mL/minとなるように供給し、サファイアウエハ上に被膜を成膜した。また、放電周波数を13.56MHzとし、高周波電力を50Wとした。

[0067] 成膜された被膜について、フーリエ変換型赤外分光光度計(ナノメトリクス社製 型番:QS1200)を用いて赤外線吸収スペクトル解析したところ窒化ケイ素であることが分かった。また、この窒化ケイ素の被膜について、エリプソメータ(堀場製作所社製 商品名:UVISEL/M200-VIS-AG-200S)を

用いて屈折率を測定したところ2.0であった。

[0068] 次に、反応ガスとして笑気を供給したことを除いて上記と同様にして酸化窒化ケイ素の被膜を成膜した。被膜の成膜は、笑気の供給流量を変えて複数回行った。そして、各成膜された酸化窒化ケイ素の被膜について屈折率を測定した。

[0069] 図4は笑気の供給流量と酸化窒化ケイ素の被膜の屈折率との関係を示す。

[0070] 図4によれば、笑気の供給流量が0~6 mL/minの範囲で増えると、酸化窒化ケイ素の被膜の屈折率が2.0から1.6程度まで低下することが分かる。また、笑気の供給流量が約3 mL/minのとき、酸化窒化ケイ素の被膜の屈折率がサファイアと同じ1.7となることが分かる。

[0071] (試験評価3)

試験評価2で用いたのと同じのプラズマCVD装置を用い、ウエハテーブル上にサファイアウエハをセットした後、サファイアウエハの温度を350℃に加熱すると共に反応容器内の放電圧力を100Paとし、反応容器内に反応ガスとして、モノシラン、アンモニア、窒素、及び笑気を、それぞれの供給流量が5 mL/min、2 mL/min、50 mL/min、及び3 mL/minとなるように供給し、サファイアウエハ上に酸化窒化ケイ素の被膜を成膜した。また、放電周波数を13.56 MHzとし、高周波電力を50Wとした。

[0072] 次に、反応ガスとして水素を供給したことを除いて上記と同様にして酸化窒化ケイ素の被膜を成膜した。被膜の成膜は、水素の供給流量を変えて複数回行った。

[0073] そして、各成膜された酸化窒化ケイ素の被膜について、フラットネススター（ニデック社製 型番：FT-900）を用いて内部応力を測定した。

[0074] 図5は水素の供給流量と酸化窒化ケイ素の被膜の内部応力との関係を示す。

[0075] 図5によれば、水素の供給流量が多くなるに従って、圧縮応力が大きくなる方向に内部応力が変化し、また、水素の供給流量が20 mL/min付近

において内部応力が急峻に引張側から圧縮側に変化することが分かった。従って、水素の供給流量を操作することにより酸化窒化ケイ素の被膜の内部応力を制御することができると考えられる。

[0076] なお、被膜の内部応力について、大きな引張応力が作用していると加熱処理の際に被膜が熱膨張して割れが生じ易くなるという問題があり、一方、大きな圧縮応力が作用していると加熱処理の際に水素等が抜けることにより表面形態の荒れが生じ易くなるという問題がある。

[0077] (試験評価 4)

反応ガスとして窒素の一部又は全部を不活性ガスであるアルゴンに置換したことを除いて、試験評価 2 における反応ガスをモノシラン、アンモニア、及び窒素とした場合と同様にサファイアウエハ上に酸化窒化ケイ素の被膜を成膜した。被膜の成膜は、アルゴンの置換量を変えて複数回行った。

[0078] そして、各成膜された酸化窒化ケイ素の被膜について内部応力を測定した。

[0079] その結果、アルゴンによる置換量が多くなるに従って、圧縮応力が大きくなる方向に内部応力が変化し、窒素の全てをアルゴンに置換した場合には 10^8 Pa オーダー半ばの圧縮応力となることが分かった。従って、窒素の一部を置換する不活性ガスの置換量を操作することにより酸化窒化ケイ素の被膜の内部応力を制御することができると考えられる。

[0080] (試験評価 5)

放電周波数を変えたことを除いて、試験評価 2 における反応ガスをモノシラン、アンモニア、及び窒素とした場合と同様にサファイアウエハ上に酸化窒化ケイ素の被膜を成膜した。被膜の成膜は放電周波数を変えて複数回行った。

[0081] そして、各成膜された酸化窒化ケイ素の被膜について内部応力を測定した。

[0082] その結果、放電周波数を低くしていったとき、イオンプラズマ周波数付近において内部応力が急峻に引張側から圧縮側に変化し、 4 MHz としたとき

には 1×10^8 Pa 以下の圧縮応力となることが分かった。従って、放電周波数を操作することにより酸化窒化ケイ素の被膜の内部応力を制御することができると考えられる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明は半導体発光素子及びその製造方法について有用である。

符号の説明

- [0084] 10 半導体発光素子
 - 11 基板
 - 12 マスク層
 - 12a 開口
 - 13 u-GaN層
 - 14 n型GaN層
 - 15 多重量子井戸層
 - 15a 井戸層
 - 15b 障壁層
 - 16 p型AlGaN層
 - 17 p型GaN層
 - 18 n型電極
 - 19 p型電極

請求の範囲

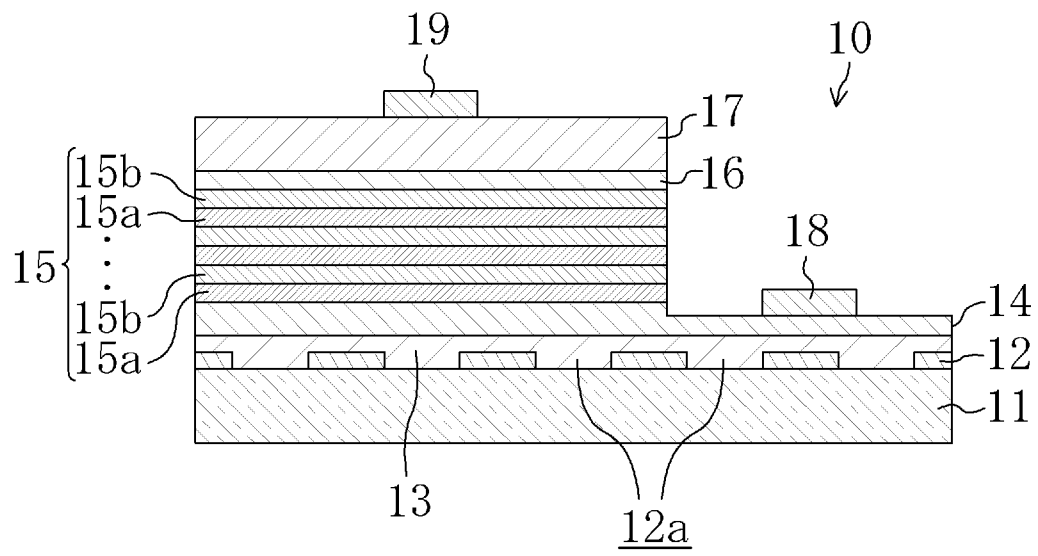
- [請求項1] GaNの結晶成長が可能な表面を有する基板と、
上記基板の表面を覆うように設けられ該基板の表面が部分的に露出する開口が形成されていると共にGaNの結晶成長が不能な表面を有するマスク層と、
上記マスク層及び該マスク層の開口から露出した上記基板の表面を覆うように設けられたGaN層と、
を備え、
上記マスク層は、その屈折率がSiO₂の屈折率よりも大きく且つ上記GaN層の屈折率よりも小さい半導体発光素子。
- [請求項2] 請求項1に記載された半導体発光素子において、
上記マスク層の屈折率が1.45よりも大きく且つ2.54よりも小さい半導体発光素子。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載された半導体発光素子において、
上記マスク層が酸化窒化ケイ素で形成されている半導体発光素子。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかに記載された半導体発光素子において、
上記マスク層は、その屈折率が厚さ方向に変化している半導体発光素子。
- [請求項5] 請求項4に記載された半導体発光素子において、
上記マスク層は、その屈折率が厚さ方向の上記GaN層側から上記基板側に向かって漸次小さくなるように変化している半導体発光素子。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれかに記載された半導体発光素子において、
上記基板がサファイア基板である半導体発光素子。
- [請求項7] GaNの結晶成長が可能な表面を有する基板と、
上記基板の表面を覆うように設けられ該基板の表面が部分的に露出する開口が形成されていると共にGaNの結晶成長が不能な表面を有するマスク層と、

上記マスク層及び該マスク層の開口から露出した上記基板の表面を覆うように設けられたGaN層と、

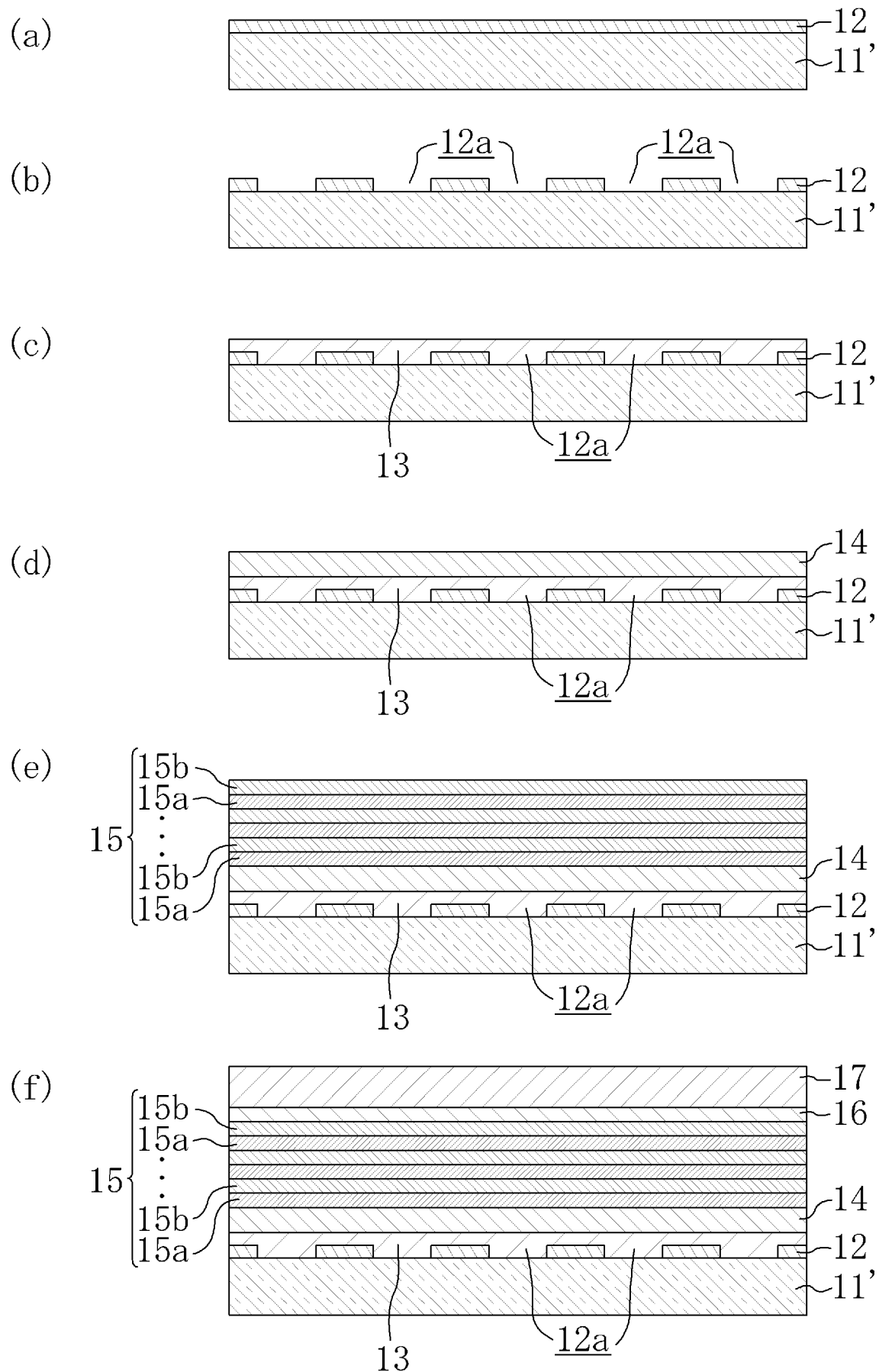
を備えた半導体発光素子の製造方法であって、

マスク層を、その屈折率がSiO₂の屈折率よりも大きく且つGaN層の屈折率よりも小さくなるようにCVD法により成膜して形成する半導体発光素子の製造方法。

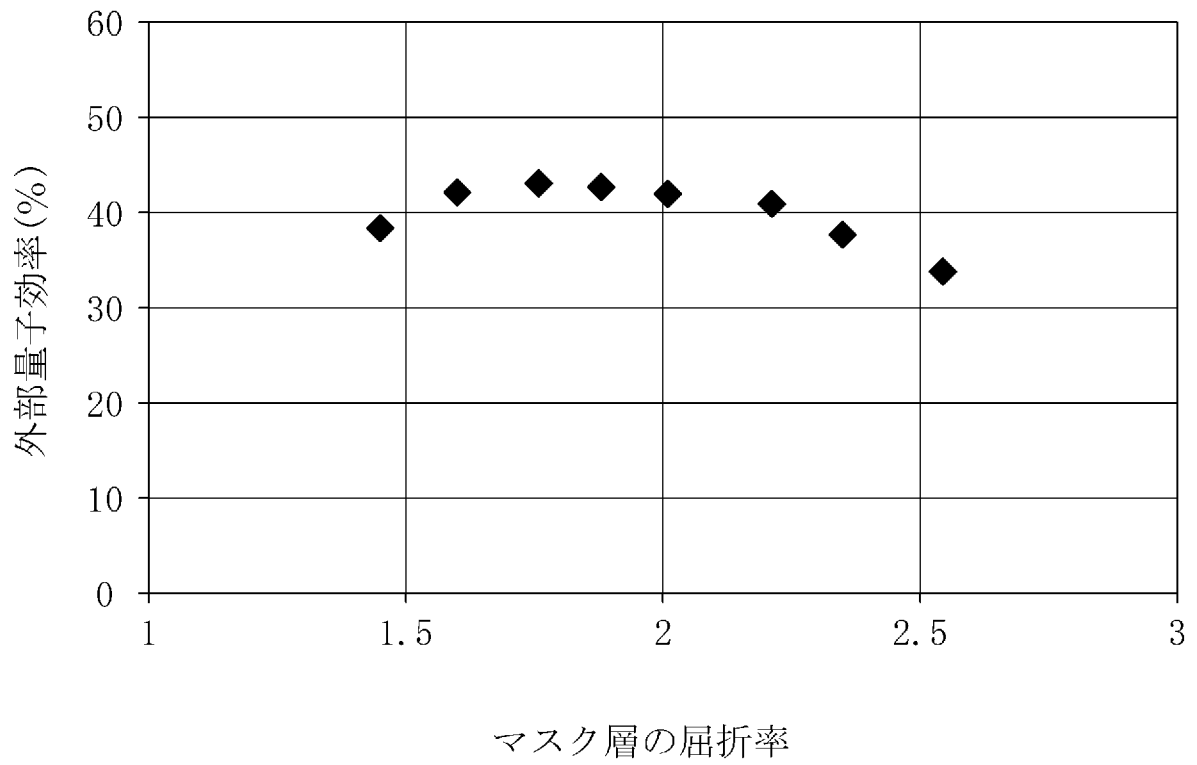
[図1]



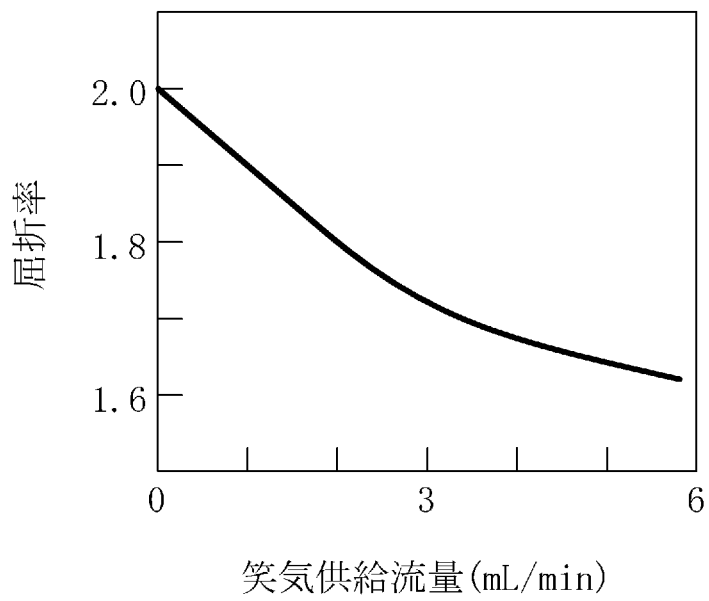
[図2]



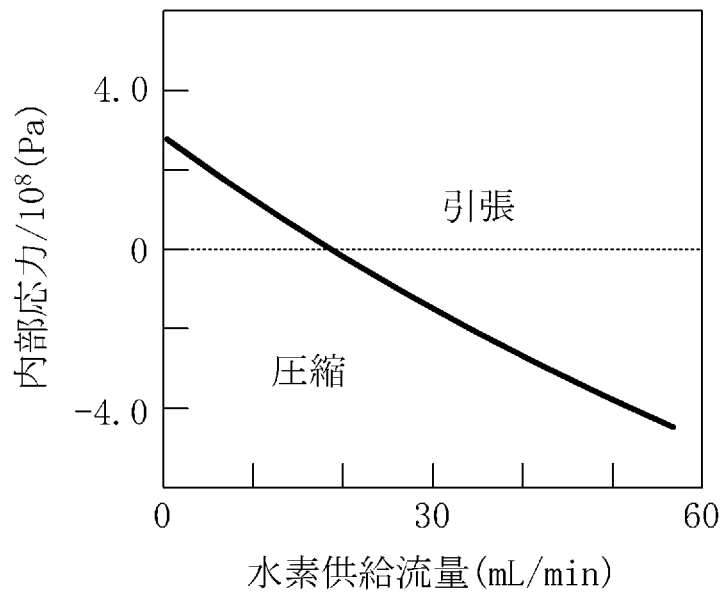
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-297010 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), paragraphs [0042], [0043], [0063]; fig. 1 & US 2004/232428 A1	1, 2, 6, 7 3-5
Y	JP 2008-207974 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), paragraph [0033] (Family: none)	3
Y	JP 2008-277430 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), paragraph [0040]; fig. 1 (Family: none)	4, 5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2009 (10.12.09)

Date of mailing of the international search report
22 December, 2009 (22.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L33/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-297010 A (豊田合成株式会社) 2004.10.21, 段落 0042, 0043, 0063, 図 1	1, 2, 6, 7
Y	& US 2004/232428 A1	3-5
Y	JP 2008-207974 A (住友電気工業株式会社) 2008.09.11, 段落 0033 ファミリーなし	3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.2009

国際調査報告の発送日

22.12.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

角地 雅信

2K

3912

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-277430 A (松下電器産業株式会社) 2008.11.13, 段落 0040, 図 1 ファミリーなし	4, 5