

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2751963号

(45)発行日 平成10年(1998) 5月18日

(24)登録日 平成10年(1998) 2月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00 C
	21/205	21/205
	29/205	H 0 1 S 3/18
H 0 1 S 3/18		H 0 1 L 29/205

請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-106555	(73)特許権者	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22)出願日	平成5年(1993)5月7日	(72)発明者	中村 修二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜 化学工業株式会社内
(65)公開番号	特開平6-196757	(72)発明者	向井 孝志 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜 化学工業株式会社内
(43)公開日	平成6年(1994)7月15日	審査官	門田 かつよ
審査請求日	平成8年(1996)2月22日	(56)参考文献	特開 平3-203388 (J P, A)
(31)優先権主張番号	特願平4-177520	(58)調査した分野(Int.Cl. ⁶ , DB名)	H01L 33/00 H01S 3/18 J I C S Tファイル (J O I S)
(32)優先日	平4(1992)6月10日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平4-321184		
(32)優先日	平4(1992)11月4日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 窒化インジウムガリウム半導体の成長方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガスとして、ガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスとを用い、有機金属気相成長法により、次に成長させる窒化ガリウム層または窒化ガリウムアルミニウム層よりも低温で成長させるバッファ層を介して、バッファ層よりも高温で成長させた該窒化ガリウム層または窒化ガリウムアルミニウム層の上に、窒化インジウムガリウム半導体を成長させることを特徴とする窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項2】 前記原料ガスのキャリアガスとして窒素を用いることを特徴とする請求項1に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項3】 前記窒化インジウムガリウム半導体を600より高い温度で成長させることを特徴とする請求

2

項1または2に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項4】 前記窒化インジウムガリウム半導体成長中、インジウム源のガスのインジウムのモル比を、ガリウム1に対し、0.1以上にすることを特徴とする請求項1乃至3の内のいずれか1項に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【産業上の利用分野】本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される窒化インジウムガリウム半導体の成長方法に関する。

【0002】

【従来技術】青色ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウ

ム (GaN 、以下 GaN と記す。)、窒化インジウムガリウム ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $0 < x < 1$ 、以下 InGaN と記す。)、窒化ガリウムアルミニウム ($\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 、 $0 < y < 1$ 、以下 AlGaN と記す。)等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されており、その中でも InGaN はバンドギャップが $2\text{eV} \sim 3.4\text{eV}$ までであるため非常に有望視されている。

【0003】従来、有機金属気相成長法(以下MOCVD法という。)により InGaN を成長させる場合、成長温度 $500 \sim 600$ の低温で、サファイア基板上に成長されていた。なぜなら、 InN の融点はおよそ 500 、 GaN の融点はおよそ 1000 であるため、 600 以上の高温で InGaN を成長させると、 InGaN 中の InN の分解圧がおよそ 10 気圧以上となり、 InGaN がほとんど分解してしまい、形成されるものは Ga のメタルと In のメタルの堆積物のみになってしまうからである。従って、従来 InGaN を成長させようとする場合は成長温度を低温に保持しなければならなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような条件の下で成長された InGaN の結晶性は非常に悪く、例えば室温でフォトルミネッセンス測定を行っても、バンド間発光はほとんど見られず、深い準位からの発光がわずかに観測されるのみであり、青色発光が観測されたことはなかった。しかも、X線回折で InGaN のピークを検出しようとしてもほとんどピークは検出されず、その結晶性は、単結晶というよりも、アモルファス状結晶に近いのが実状であった。

【0005】青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の青色発光デバイスを実現するためには、高品質で、かつ優れた結晶性を有する InGaN の実現が強く望まれている。よって、本発明はこの問題を解決するべくなされたものであり、その目的とするところは、高品質で結晶性に優れた InGaN の成長方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】我々は、 InGaN を MOCVD 法で成長するにあたり、従来のようにサファイア基板の上に成長させず、次に成長させる GaN 層または AlGaN 層よりも低温で成長させるバッファ層を介して、バッファ層よりも高温で成長させた該 GaN 層または AlGaN 層の上に成長させることによりその結晶性が格段に向上することを新規に見出した。

【0007】即ち、本発明の成長方法は、原料ガスとして、ガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスとを用い、有機金属気相成長法により、次に成長させる窒化ガリウム層または窒化ガリウムアルミニウム層よりも低温で成長させるバッファ層を介して、バッファ層よりも高温で成長させた該窒化ガリウム層または

窒化ガリウムアルミニウム層の上に、窒化インジウムガリウム半導体を成長させることを特徴とする。

【0008】原料ガスには、 Ga 源としてトリメチルガリウム (TMG)、トリエチルガリウム (TEG)、窒素源としてアンモニア (NH_3)、ヒドラジン (N_2H_4)、インジウム源としてトリメチルインジウム (TMI)、トリエチルインジウム (TEI) 等を好ましく用いることができる。

【0009】原料ガスを供給しながら InGaN 成長中、インジウム源のガスのインジウムのモル比は、ガリウム 1 に対し、 0.1 以上に調整することを特徴とする。さらに好ましくは 1.0 以上に調整する。インジウムのモル比が 0.1 より少ないと、 InGaN の混晶が得にくく、また結晶性が悪くなる傾向にある。なぜなら、例えば 600 より高い温度で InGaN を成長させた場合、多少なりとも InN の分解が発生する。従って InN が GaN 結晶中に入りにくくなるため、好ましくその分解分よりもインジウムを多く供給することによって、 InN を GaN の結晶中に入れることができる。インジウムのモル比は高温で成長するほど多くする方が好ましく、例えば、 900 前後の成長温度では、インジウムをガリウムの $10 \sim 50$ 倍程度供給することにより、例えば x 値を 0.5 未満とする $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を得ることができる。

【0010】また、原料ガスのキャリアガスとして窒素を用いることを特徴とする。窒素をキャリアガスに用いることにより、成長中に InGaN 中の InN が分解して結晶格子中から出ていくのを抑制することができる。

【0011】 InGaN の成長温度は 600 より高い温度が好ましく、さらに好ましくは 700 以上、 900 以下の範囲に調整する。 600 以下であると GaN の結晶が成長しにくいいため、結晶性のよい InGaN ができにくくなる傾向にある。また、 900 より高い温度であると InN が分解しやすくなるため、 InGaN が GaN になりやすい傾向にある。

【0012】インジウムガスのモル比、成長温度は目的とする InGaN のインジウムのモル比によって適宜変更できる。例えば In を多くしようとするれば 650 前後の低温で成長させるか、または原料ガスの In のモル比を多くすればよい、一方 Ga を多くしようとするならば 900 前後の高温で成長させればよい。

【0013】

【作用】最も好ましい本発明の成長方法によると、原料ガスのキャリアガスを窒素として、 600 より高い成長温度において、 InGaN の分解を抑制することができる。また InN が多少分解しても、原料ガス中のインジウムを多く供給することにより高品質な InGaN を得ることができる。

【0014】さらに、従来ではサファイア基板の上に InGaN 層を成長させていたが、サファイアと InGa

Nとでは格子定数不整がおよそ15%以上もあるため、得られた結晶の結晶性が悪くなると考えられる。一方、本発明ではGaN層の上に成長させることにより、その格子定数不整を5%以下と小さくすることができるため、結晶性に優れたInGaNを形成することができる。図2は本発明の一実施例により得られたInGaNのフォトルミネッセンスのスペクトルであるが、それを顕著に表している。従来法では、InGaNのフォトルミネッセンスの青色のスペクトルは全く測定できなかったが、本発明では明らかに結晶性が向上しているために450nmの青色領域に発光ピークが現れている。また、本発明の成長方法において、このGaNのGaの一部をAlで置換してもよく、技術範囲内である。

【0015】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図1は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板である。TMG、TMI等の有機金属化合物ソースは微量のパブリックガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。

【0016】[実施例1] まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を水素で十分置換する。

【0017】次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0018】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア(NH₃)4リットル/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分で流しながら、TMGを27×10⁻⁶モル/分流通して1分間保持してGaNバッファ層を約200オングストローム成長する。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を5リットル/分と、窒素を5リットル/分で流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0019】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを54×10⁻⁶モル/分で流して30分間成長させ、GaN層を2μm成長させる。

【0020】GaN層成長後、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/

分、TMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、InGaNを60分間成長させる。なお、この間、コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素のみとし、10リットル/分で流し続ける。

【0021】成長後、反応容器からウエハーを取り出し、InGaN層に10mWのHe-Cdレーザーを照射して室温でフォトルミネッセンス測定を行うと、図2に示すように450nmにピークのある強い青色発光を示した。

【0022】さらに、InGaN層のX線ロックアップカーブを取ると、In_{0.25}Ga_{0.75}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は8分であった。この8分という値は従来報告されている中では最小値であり、本発明の方法によるInGaNの結晶性が非常に優れていることを示している。

【0023】[実施例2] 実施例1において、GaN層成長後、InGaNを成長させる際に、TMIの流量を2×10⁻⁷モル/分にすると他は同様にして、InGaNを成長させる。このInGaNのX線ロックアップカーブを測定すると、In_{0.08}Ga_{0.92}Nの組成のところにピークが現れ、その半値幅は6分であった。

【0024】[実施例3] 実施例1のバッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを54×10⁻⁶モル/分、TMAを6×10⁻⁶モル/分で流して30分間成長させ、Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2μm成長させる他は実施例1と同様にしてGa_{0.9}Al_{0.1}N層の上にInGaN層を成長させた。その結果、得られたInGaN層のX線ロックアップカーブは、同じくIn_{0.25}Ga_{0.75}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は8分であった。

【0025】[比較例] 実施例と同様にして、サファイア基板をクリーニングした後、800℃にして、キャリアガスとして水素を2リットル/分、TMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、InGaNをサファイア基板の上に60分間成長させる。なお、この間、コニカル石英チューブ7からは窒素5リットル/分、水素5リットル/分で流し続ける。

【0026】以上のようにして成長したInGaNのフォトルミネッセンス測定を同様にして行った結果を図3に示す。この図を見ても分かるように、このInGaNの結晶は550nmの深い準位の発光が支配的である。しかも、この発光センターは一般に窒素の空孔と考えられており、InGaNは成長していないことが明らかである。従って、この結果を見る限り、成長中にInNの形でほとんどのInGaNが分解し、GaNの形で少しだけ成長しているように見受けられる。

【0027】このことを確かめるために同様にしてX線

ロッキングカーブを測定したところ、その半値幅は約1度近くあり、またピーク位置はGa_{0.5}In_{0.5}Nの所にあり、結晶はInGa_{0.5}Nではなく、Ga_{0.5}Nがアモルファス状になっていることが判明した。

【0028】

【発明の効果】本発明の成長方法によると従来では不可能であったInGa_{0.5}N層の単結晶を成長させることができる。また、Ga_{0.5}N層を成長させる前にサファイア基板上に低温でバッファ層を成長させることにより、その上に成長させるGa_{0.5}N層の結晶性がさらに向上するため、InGa_{0.5}Nの結晶性もよくすることができる。

【0029】このように本発明の成長方法は、将来開発される青色発光デバイスに積層される半導体材料をダブルヘテロ構造にできるため、青色レーザーダイオードが*

* 実現可能となり、その産業上の利用価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

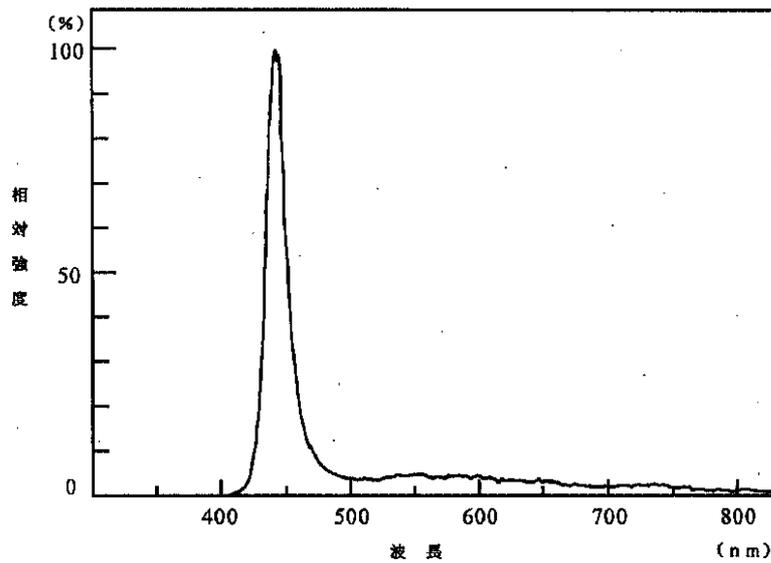
【図2】 本発明の一実施例により形成されたInGa_{0.5}Nのフォトルミネッセンスを測定した図。

【図3】 従来法により形成されたInGa_{0.5}Nのフォトルミネッセンスを測定した図。

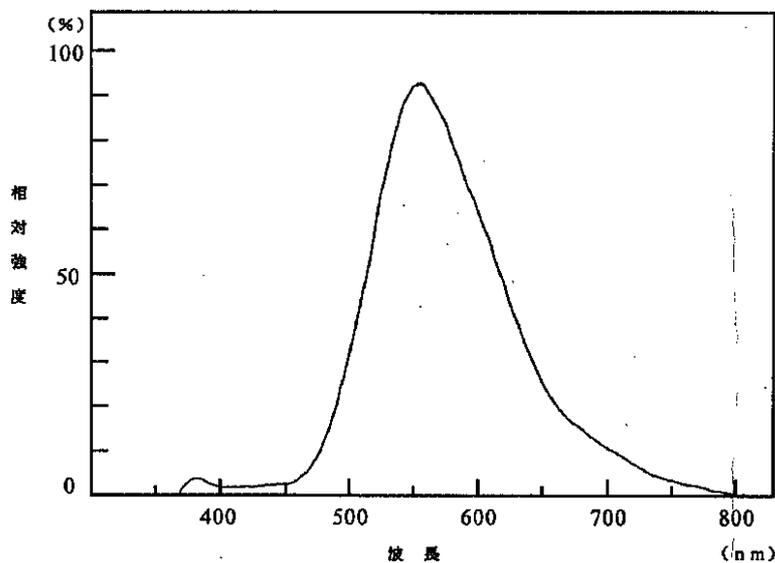
【符号の説明】

- | | | | |
|---|-------|---|------------|
| 1 | 反応容器 | 2 | サセプター |
| 3 | ヒーター | 4 | 制御軸 |
| 5 | 石英ノズル | 6 | コニカル石英チューブ |
| 7 | 基板 | | |

【図2】



【図3】



【図1】

