

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-183780

(P2005-183780A)

(43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int. Cl.⁷

H01L 33/00

H01L 21/205

F I

H01L 33/00

H01L 21/205

C

テーマコード (参考)

5FO41

5FO45

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-424595 (P2003-424595)

(22) 出願日 平成15年12月22日 (2003.12.22)

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(74) 代理人 100087723

弁理士 藤谷 修

(72) 発明者 伊藤 潤

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 佐藤 壽朗

徳島県鳴門市瀬戸町明神字板屋島115番地の7 ナイトライド・セミコンダクター株式会社内

最終頁に続く

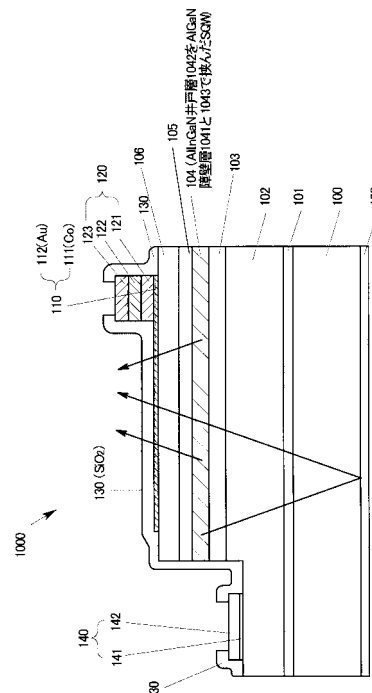
(54) 【発明の名称】 III族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 p型層の結晶性の向上。

【解決手段】 半導体発光素子1000は、サファイヤ基板100の上に、GaNバッファ層101、GaNから成るn型コンタクト層102、 $Al_{0.12}Ga_{0.88}N$ から成るn層103、膜厚2nmのノンドープの $Al_{0.005}In_{0.045}Ga_{0.95}N$ から成る井戸層を障壁層で挟んだ単一量子井戸構造(SQW)の発光層104、 $Al_{0.16}Ga_{0.84}N$ から成るブロック層105、 $Al_{0.02}Ga_{0.98}N$ から成るp型コンタクト層106と電極110、120、140、保護膜130及び反射膜150から成る。発光層に接するp側層(105)のエピタキシャル成長温度 T_p と、発光層に接するn側層(103)のエピタキシャル成長温度 T_n 及び発光層106のエピタキシャル成長温度 T_L (800以上)の関係を、 $0 < T_n - T_p$ ($T_n - T_L$) / 5とすることで、p側層の結晶性が向上し、発光素子1000の発光強度が向上する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エピタキシャル成長により III 族窒化物系化合物半導体を積層して形成された発光素子の製造方法において、

実質的に発光に寄与し、その組成に少なくともインジウム (In) を含む発光層の成長温度 T_L (但し 800 以上) と、

発光層に接する n 型半導体層の成長温度 T_n と、

発光層に接する p 型半導体層の成長温度 T_p とが、

$$0 < T_n - T_p \quad (T_n - T_L) / 3$$

を充たすことを特徴とする III 族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

10

【請求項 2】

エピタキシャル成長により III 族窒化物系化合物半導体を積層して形成された発光素子の製造方法において、

実質的に発光に寄与し、その組成に少なくともインジウム (In) を含む発光層の成長温度 T_L (但し 800 以上) と、

発光層に接する n 型半導体層の成長温度 T_n と、

発光層に接する p 型半導体層の成長温度 T_p とが、

$$0 < T_n - T_p \quad (T_n - T_L) / 4$$

を充たすことを特徴とする III 族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

20

【請求項 3】

エピタキシャル成長により III 族窒化物系化合物半導体を積層して形成された発光素子の製造方法において、

実質的に発光に寄与し、その組成に少なくともインジウム (In) を含む発光層の成長温度 T_L (但し 800 以上) と、

発光層に接する n 型半導体層の成長温度 T_n と、

発光層に接する p 型半導体層の成長温度 T_p とが、

$$0 < T_n - T_p \quad (T_n - T_L) / 5$$

を充たすことを特徴とする III 族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 4】

少なくとも前記発光層と、前記 n 型半導体層と、前記 p 型半導体層を、有機金属気相成長法により形成することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

30

【請求項 5】

前記温度 T_p が、1000 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 6】

前記発光層の発光波長のピークが、380nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 7】

前記発光層は、単一量子井戸又は多重量子井戸であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の III 族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は III 族窒化物系化合物半導体発光素子に関する。本発明は特に紫外線領域発光の III 族窒化物系化合物半導体発光素子に特に有効である。

【背景技術】

【0002】

主として紫外線領域に発光波長が存在するような短波長の発光素子の開発が進められており、次のような出願がなされている。

50

【特許文献1】特開平6-268259

【特許文献2】特開2001-024223

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

単一量子井戸構造又は多重量子井戸構造を有する発光素子において、障壁層を組成にアルミニウムを含むAlGa_n、井戸層を組成にアルミニウム及びインジウムを含むAlInGa_nで形成する際、当該発光層に接して形成されるp層の結晶性が悪いと、発光出力の向上が困難であることが分かった。

【0004】

そこで本発明の目的は、発光層に接して形成されるp層の結晶性を向上させることにより、III族窒化物系化合物半導体発光素子の発光出力を向上させることである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の課題を解決するため、本発明の特徴は、エピタキシャル成長によりIII族窒化物系化合物半導体を積層して形成された発光素子の製造方法において、実質的に発光に寄与し、その組成に少なくともインジウム(In)を含む発光層の成長温度 T_L (但し800以上)と、発光層に接するn型半導体層の成長温度 T_n と、発光層に接するp型半導体層の成長温度 T_p とが、

$T_n - T_p$ が正で、且つ $T_n - T_L$ の1/3以下、或いは1/4以下、或いは1/5以下とすることである(請求項1乃至3)。尚、ここで成長温度とは、エピタキシャル成長における基板の温度を言うものとする。

【0006】

また、他の特徴は、少なくとも発光層と、前記n型半導体層と、前記p型半導体層を、有機金属気相成長法により形成することを特徴とする。或いは、温度 T_p が、1000以上であることを特徴とする。

【0007】

また、他の特徴は、発光層の発光波長のピークが、380nm以下であることを特徴とする。更には、発光層は、単一量子井戸又は多重量子井戸であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

通常、n型層は発光層直下までの各層はその結晶性を良くするため1000~1150程度でエピタキシャル成長により形成されている。一方、発光層にインジウムを含む場合などは、p型層のエピタキシャル成長を余り高温で行っていなかった。即ちp型層のエピタキシャル成長を余り高温で行うと、インジウムを含む発光層の結晶性が劣化し、また、p型層を形成するためのマグネシウムなどのドーパントが発光層へ拡散することにより、発光層が著しく悪化すると考えられていたからである。発光層への影響を除けば、アルミニウムを組成に含むp型層は、その成長温度はできるだけ高く、即ち、n側層と同じまで上げられ得る。

【0009】

これに対し本発明者は、p型層のエピタキシャル成長温度をn型層のエピタキシャル成長温度よりは低くしつつ、その温度差が、n型層のエピタキシャル成長温度と発光層のエピタキシャル成長温度との差の1/3以下、或いは1/4以下、或いは1/5以下とすることで発光出力が向上できることを見出した。これは、p層の結晶性が向上することにより、p層から発光層へのホールの注入が理想的となるからと考えられる。一方、発光層への影響、即ち発光層の結晶性の劣化やドーパントの拡散は、p層の成長時間の短縮(薄膜化)により、p層の結晶性が向上することに比較すれば大きな影響はなかった。

【0010】

p型層は一般的にアルミニウムを組成に含むので、例えば発光層への影響を除外すれば、その成長温度 T_p は、n型層の成長温度 T_n に近いもので良い。一方、成長温度 T_p の下

10

20

30

40

50

限を示すものとして、発光層の成長温度を T_L として、 $T_n - T_p$ が $T_n - T_L$ の $1/3$ を超えると、アルミニウムを組成に含むp型層は結晶性が悪くなり、発光素子の製造方法としては使用できないものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に係るIII族窒化物系化合物半導体発光素子は、上記の発明の主たる構成に係る限定の他は、任意の構成を取ることができる。また、発光素子は発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)、フォトプラその他の任意の発光素子として良い。特に本発明に係るIII族窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法としては任意の製造方法を用いることができる。

10

【0012】

具体的には、結晶成長させる基板としては、サファイヤ、スピネル、Si、SiC、ZnO、MgO或いは、III族窒化物系化合物単結晶等を用いることができる。III族窒化物系化合物半導体層を結晶成長させる方法としては、有機金属気相成長法(MOVPE)が好ましいが、分子線気相成長法(MBE)、ハイドライド気相成長法(HVPE)を用いても良い。

【0013】

電極形成層その他のIII族窒化物半導体層は、少なくとも $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$)にて表される2元系、3元系若しくは4元系の半導体から成るIII族窒化物系化合物半導体で形成することができる。また、これらのIII族元素の一部は、ボロン(B)、タリウム(Tl)で置き換えても良く、また、窒素(N)の一部をリン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)で置き換えても良い。

20

【0014】

更に、これらの半導体を用いてn型のIII族窒化物系化合物半導体層を形成する場合には、n型不純物として、Si、Ge、Se、Te、C等を添加し、p型不純物としては、Zn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等を添加することができる。

【0015】

以上の本発明の手段により、前記の課題を効果的、或いは合理的に解決することができる。

【実施例1】

【0016】

図1は本発明の具体的な一実施例に係るIII族窒化物系化合物半導体発光素子1000の断面図である。半導体発光素子1000では、図1に示す様に、厚さ約100 μ mのサファイヤ基板100の上に、窒化ガリウム(GaN)から成る膜厚約25nmのバッファ層101が成膜され、その上にシリコン(Si)をドーブして電子濃度 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ としたGaNから成る膜厚約4 μ mのn型コンタクト層102(高キャリア濃度 n^+ 層)が形成されている。

30

【0017】

また、このn型コンタクト層102の上には、シリコン(Si)をドーブして電子濃度 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ とした $Al_{0.12}Ga_{0.88}N$ から成る膜厚約200nmのn層103が形成されている。

【0018】

n層103の上には、単一量子井戸構造(SQW)の発光層104が形成されている。単一量子井戸構造(SQW)の発光層104は、膜厚12nmのノンドープの $Al_{0.13}Ga_{0.87}N$ から成る障壁層1041と、膜厚2nmのノンドープの $Al_{0.005}In_{0.045}Ga_{0.95}N$ から成る井戸層1042と、膜厚12nmのノンドープの $Al_{0.13}Ga_{0.87}N$ から成る障壁層1043とを積層して形成される。

40

【0019】

単一量子井戸構造(SQW)の発光層104の上には、マグネシウム(Mg)をドーブしてホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とした $Al_{0.16}Ga_{0.84}N$ から成る膜厚40nmのp型ブロック層105が形成されている。p型ブロック層105の上には、マグネシウム(Mg)をドーブしてホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とした $Al_{0.02}Ga_{0.98}N$ から成る膜厚約60nmのp型コンタクト層106を形成した。

50

【0020】

又、p型コンタクト層106の上には金属蒸着による透光性薄膜p電極110が、n型コンタクト層102上にはn電極140が形成されている。透光性薄膜p電極110は、p型コンタクト層106に直接接合する膜厚約1.5nmのコバルト(Co)より成る第1層111と、このコバルト膜に接合する膜厚約6nmの金(Au)より成る第2層112とで構成されている。

【0021】

厚膜p電極120は、膜厚約18nmのバナジウム(V)より成る第1層121と、膜厚約15 μ mの金(Au)より成る第2層122と、膜厚約10nmのアルミニウム(Al)より成る第3層123とを透光性薄膜p電極110の上から順次積層させることにより構成されている。

10

【0022】

多層構造のn電極140は、n型コンタクト層102の一部露出された部分の上から、膜厚約18nmのバナジウム(V)より成る第1層141と膜厚約100nmのアルミニウム(Al)より成る第2層142とを積層させることにより構成されている。

【0023】

また、最上部には、SiO₂膜より成る保護膜130が形成されている。

サファイヤ基板100の底面に当たる外側の最下部には、膜厚約500nmのアルミニウム(Al)より成る反射金属層150が、金属蒸着により成膜されている。尚、この反射金属層150は、Rh、Ti、W等の金属の他、TiN、HfN等の窒化物でも良い。

【0024】

上記の構成の発光素子1000は次のように製造された。発光素子1000は、有機金属気相成長法(以下「MOVPE」と略す)にり製造された。用いられたガスは、アンモニア(NH₃)、キャリアガス(H₂及びN₂)、トリメチルガリウム(Ga(CH₃)₃)(以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃)(以下「TMA」と記す)、トリメチルインジウム(In(CH₃)₃)(以下「TMI」と記す)、シラン(SiH₄)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C₅H₅)₂)(以下「CP₂Mg」と記す)である。

20

【0025】

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したC面を主面とした単結晶の基板100をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH₂を反応室に流しながら温度1100で基板100をベーキングした。

30

次に、基板100の温度を500まで低下させて、H₂、NH₃及びTMGを供給してGaNのバッファ層101を約25nmの膜厚に形成した。

【0026】

次に、基板100の温度を1075に保持し、H₂、NH₃、TMG、シランを供給して、膜厚約4 μ m、キャリア濃度 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGaNから成るn型コンタクト層102を形成した。この後、H₂、NH₃、TMG、TMA、シランの供給量を制御しながら、電子濃度 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ としたAl_{0.12}Ga_{0.88}Nから成る膜厚約200nmのn層103を形成した。

【0027】

次に、基板100の温度を825にまで低下させて、N₂又はH₂、NH₃、TMG、TMA及びTMIの供給量を制御して、膜厚12nmのノンドープのAl_{0.13}Ga_{0.87}Nから成る障壁層1041と、膜厚2nmのノンドープのAl_{0.005}In_{0.045}Ga_{0.95}Nから成る井戸層1042と、膜厚12nmのノンドープのAl_{0.13}Ga_{0.87}Nから成る障壁層1043とを順次積層し、単一量子井戸構造の発光層104を形成した。

40

【0028】

次に、基板100の温度を1025に保持し、N₂又はH₂、NH₃、TMG、TMA及びCP₂Mgを制御しながら供給して、マグネシウム(Mg)をドーブしたAl_{0.16}Ga_{0.84}Nから成る膜厚40nmのp型ブロック層105、マグネシウム(Mg)をドーブしたAl_{0.02}Ga_{0.98}Nから成る膜厚約60nmのp型コンタクト層106を順次形成した。

【0029】

この後、p側層であるp型ブロック層105及びp型コンタクト層106をp型化して

50

、各々ホール濃度を $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ のp型層としたのち、各電極（110、120、140）及び保護膜130及び反射金属層150を形成した。

【0030】

上記実施例において、p側層であるp型ブロック層105及びp型コンタクト層106のエピタキシャル成長における成長温度を、975、1000、1025、1050と変えて、発光素子1000を形成し、そのエレクトロルミネッセンス強度を測定した。これを図2に示す。図2に示されるように、p側層のエピタキシャル成長温度を975とした場合は、エレクトロルミネッセンス（EL）強度がばらつき、且つEL強度が小さい。p側層のエピタキシャル成長温度を1000、1025、1050と高くするにつれて、エレクトロルミネッセンス（EL）強度のばらつきが小さくなり、且つEL強度が大きくなっていく。この時、発光層104のエピタキシャル成長温度 T_L が825、n側層のエピタキシャル成長温度 T_n が1075であるので、 $T_n - T_L$ は250である。p側層のエピタキシャル成長温度 T_p が1000のときは、 $T_n - T_p$ は75で $T_n - T_L$ の1/3以下である。p側層のエピタキシャル成長温度 T_p が1025のときは、 $T_n - T_p$ は50で $T_n - T_L$ の1/5以下である。p側層のエピタキシャル成長温度 T_p が1050のときは、 $T_n - T_p$ は25で $T_n - T_L$ の1/8以下である。これは、n側層と同様の温度でp側層をエピタキシャル成長させることにより、p側層の結晶性が向上し、発光強度が向上することを意味する。この現象の技術的理由としては、p層の結晶性が向上することにより、p層から発光層へのホールの注入が理想的となるからと考えられる。

10

【産業上の利用可能性】

20

【0031】

本発明は、紫外線領域に発光波長が存在するような短波長の発光素子に好適である。短波長の発光素子の用途としては、光励起触媒を用いる光化学分野、蛍光体を励起させるために用いる照明分野、誘蛾灯に代表されるバイオ関連分野の他、蛍光ランプに用いてブラックライトに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の実施例に係る半導体発光素子1000の断面図。

【図2】p側層の成長温度と、発光強度の関係を示すグラフ図。

【符号の説明】

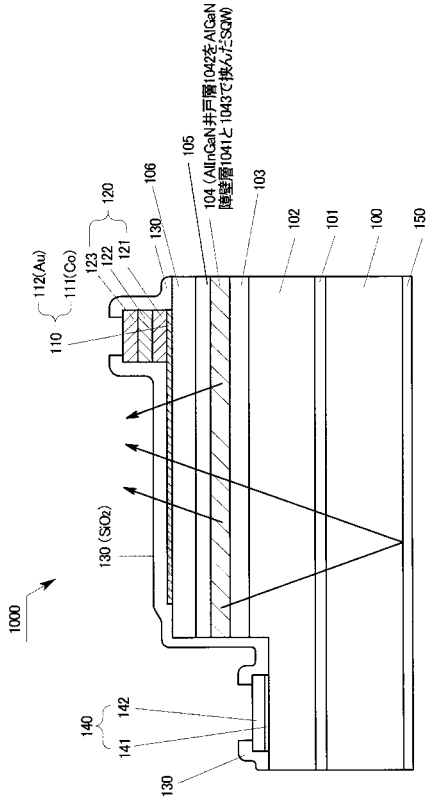
30

【0033】

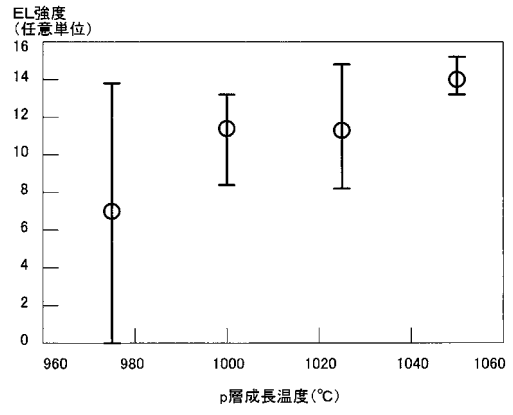
- 1000：半導体発光素子
- 100：サファイヤ基板
- 101：バッファ層
- 102：n型コンタクト層
- 103：n層
- 104：単一量子井戸発光層（SQW）
- 105：p型ブロック層
- 106：p型コンタクト層
- 110：透光性薄膜p電極
- 120：p電極
- 130：保護膜
- 140：n電極
- 150：反射金属層

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 直樹

徳島県鳴門市瀬戸町明神字板屋島 1 1 5 番地の 7 ナイトライド・セミコンダクター株式会社内

(72)発明者 酒井 士郎

徳島県麻植郡鴨島町知恵島 9 2 7 - 3 グランドコーポ 2 0 5 号

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA11 AA40 CA05 CA12 CA34 CA40 CA46 CA65 CA85

CA87 CA88 CB15 FF11 FF16

5F045 AA04 AB17 AC01 AC08 AC15 AF09 BB16 CA09