

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4633251号
(P4633251)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日(2010.11.26)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 33/32 (2010.01) H O 1 L 33/00 1 8 6

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-398312 (P2000-398312)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成12年12月27日(2000.12.27)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2002-198562 (P2002-198562A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成14年7月12日(2002.7.12)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成19年12月20日(2007.12.20)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族窒化物半導体発光ダイオード及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコン単結晶基板の上に積層された、一般式 $A_1 a G a_b I n_{1-a-b} N_c M_1 c$ (但し、 $0 < a, b, a+b < 1$ 、Mは窒素以外の第V族元素を表わし、 $0 < c < 1$) で表記される III族窒化物層から構成されている、pn接合型のダブルヘテロ接合構造の発光部を備えた III族窒化物半導体発光素子であって、前記シリコン単結晶基板と前記の発光部との間にリン化硼素結晶層と窒化リン化ガリウム結晶層とを交互に積層した多層積層構造の反射層を備えており、前記窒化リン化ガリウム結晶層のリン組成比が2原子%以上4原子%以下であることを特徴とする III族窒化物半導体発光ダイオード。

【請求項2】

前記多層積層構造を構成するリン化硼素結晶層及び窒化リン化ガリウム結晶層のキャリア濃度が、 1×10^{17} 原子/cm³以上 5×10^{19} 原子/cm³以下であることを特徴とする請求項1に記載の III族窒化物半導体発光ダイオード。

【請求項3】

前記多層積層構造の積層の周期数が2以上であることを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかに記載の III族窒化物半導体発光ダイオード。

【請求項4】

前記多層積層構造の積層の周期数が7以上であることを特徴とする請求項3に記載の III族窒化物半導体発光ダイオード。

【請求項5】

シリコン単結晶基板の表面が{111}結晶面であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体発光ダイオード。

【請求項6】

シリコン単結晶基板と多層積層構造との間に、緩衝層を介在させたことを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体発光ダイオード。

【請求項7】

前記多層積層構造を有機金属化学気相堆積法で形成することを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載のIII族窒化物半導体発光ダイオードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン単結晶を基板として、pn接合型ダブルヘテロ接合構造を有するIII族窒化物半導体発光ダイオードを構成するための技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

旧来の電気絶縁性サファイア(Al_2O_3)単結晶基板(Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 468 (1977), P. 481~P. 486参照)に代えて、シリコン(Si)単結晶を基板としてIII族窒化物半導体発光ダイオード(LED)を構成する技術が開示されている(Electron. Lett., Vol. 33 No. 23 (1997) P. 1986~1987参照)。導電性並びに劈開性を呈するシリコン単結晶を基板とすれば、簡便な素子化工程によってIII族窒化物半導体発光ダイオードが構成できて都合が良いことによる(Appl. Phys. Lett., Vol. 72 No. 4 (1998), P. 415~417参照)。

【0003】

III族窒化物半導体発光ダイオードにあつては、通常、単結晶基板上に窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム(AlGaIn , $N:0$, $+1$)等のIII族窒化物半導体結晶層からなるpn接合型のダブルヘテロ(DH)接合構造の発光部が形成されている。DH接合構造の発光部とは、発光層がp形及びn形クラッド(clad)層に挟持された構造の、発光を担う部位をいう。発光層及びクラッド層は共に窒化アルミニウム・ガリウム層から構成することができる。その場合、クラッド層のアルミニウム混晶比()を発光層のアルミニウム混晶比よりも高くすることにより、クラッド層の禁制帯幅を発光層の禁制帯幅よりも大きくして、発光層に注入された電子の閉じ込め効果を持たせるようにする。また、青色帯或いは緑色帯の短波長可視光を放射するための発光層は、窒化ガリウム・インジウム(GaIn , $N:0$, $+1$)から構成されるのがもっぱらである(特公昭55-3834号公報参照)。

【0004】

しかし、基板としてシリコン単結晶を使用すると、シリコン単結晶の禁止帯幅は約1.1 eVであり(寺本 巖著、「半導体デバイス概論」(1995年3月30日、(株)培風館発行初版28頁参照)、青色帯の発光に対応する遷移エネルギーに対して、半分以下と小さい。このため、上記の発光部より放射された短波長の発光が、基板として使用されたシリコン単結晶に吸収されてしまう欠点がある。即ち、シリコン基板上に形成されたIII族窒化物半導体発光ダイオードでは、基板による発光の吸収により、高発光強度を有するLEDを得ることが難しいという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、シリコン単結晶を基板とするIII族窒化物半導体発光ダイオードにあつて、発光部からの光がシリコン基板に吸収されてしまうため、高強度の発光を有するIII族窒化物半導体発光ダイオードが得られないという問題点を解決するためになされたものであり、安価で良質なシリコン基板を使用して高発光強度を有する短波長系III族窒化物半導体発光ダイオードを提供することを目的とする。

【0006】

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明の発光ダイオードはシリコン単結晶基板の上に積層された、一般式 $Al_a Ga_b In_{1-a-b} N_c M_{1-c}$ (但し、 $0 < a, b, a+b < 1$ 、 M は窒素以外の第V族元素を表わし、 $0 < c < 1$) で表記されるIII族窒化物層から構成されている、pn接合型のダブルヘテロ(DH)接合構造の発光部を備えたIII族窒化物半導体発光ダイオードであって、上記シリコン単結晶基板と上記の発光部との間にリン化硼素(BP)結晶層と窒化リン化ガリウム($GaN_{1-x}P_x$: $0 < x < 1$)結晶層とを交互に積層した多層積層構造の反射層を備えており、前記窒化リン化ガリウム結晶層のリン組成比が2原子%以上4原子%以下であるIII族窒化物半導体発光ダイオードとした。この構造にすることによって、発光部から基板側に放射された光が基板で吸収されることなく、光取り出し側に反射して視野側に有効に取り出すことができるので、高発光強度を有するIII族窒化物半導体発光ダイオードを得ることができると共に、多層積層構造を構成するもう一方の結晶層であるリン化硼素結晶との格子整合が得られ、良好な結晶質の多層積層構造が得られる。

10

【0007】

また、本発明においては、多層積層構造を構成するリン化硼素結晶層及び窒化リン化ガリウム結晶層のキャリア濃度を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが好ましい。この程度のキャリア濃度であれば、導電性が高いので多層積層構造及びシリコン基板を通して発光ダイオードの上下方向に作動電流を流すことができ、発光ダイオードの構造が簡単になり安価に提供することができる利点を有する。

20

【0008】

本発明においては、前記多層積層構造の積層の周期数が2以上、好ましくは7以上とするのが良い。

周期数が2以上になると反射率が急速に高まり、7以上になると可視光領域でほぼ100%の反射率が得られるからである。

【0009】

また、本発明においては、シリコン単結晶基板表面の面方位として{111}結晶面を使用するのが良い。

{111}結晶面はSi原子が稠密に配列しているので、不純物原子の侵入を防ぎ、平坦な表面が得られ易いからである。

30

さらに、シリコン単結晶基板と多層積層構造との間に、緩衝層を介在させると良い。緩衝層によってシリコン単結晶基板の結晶欠陥の伝搬が阻止されるので、結晶性に優れた良質の多層積層構造を得られ易いからである。

【0010】

本発明においては、前記多層積層構造を形成するのに、有機金属化学気相堆積法を使用することができる。有機金属化学気相堆積法に依れば、積層させる結晶相の組成調整が容易で、良質の多層積層構造を得られ易いからである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のIII族窒化物半導体発光ダイオードは、良質の結晶を具備し、比較的安価に入手可能なシリコン単結晶を基板として使用する。基板とするシリコン単結晶の結晶面方位に特別な制限はないが、一般的に{111}または{100}単結晶が利用できる。{111}結晶面は{100}結晶面に比較してSi原子が稠密に存在している。このため、本発明の多層積層構造を構成するリン化硼素層の構成元素である硼素(B)並びにリン(P)が基板の内部へ熱拡散するのを抑制する効果が奏される。即ち、硼素並びにリンの拡散、侵入によるシリコン基板表面の非平坦化を防止するのに有利となる。

40

【0012】

シリコン単結晶基板の表面には、反射層を構成するリン化硼素(BP)結晶層と窒化リン化ガリウム($GaN_{1-x}P_x$: $0 < x < 1$)結晶層とから構成される多層積層構造を形成する。多層積層構造はシリコン基板上に直接堆積させこともできるし、あるいはまた、緩衝

50

層を介在させて堆積させることもできる。

緩衝層を構成する材料としては、一般にシリコン単結晶（格子定数 = 5.4309）に格子整合する窒化リン化ガリウム（ $\text{GaN}_{0.02}\text{P}_{0.98}$ 、格子定数 = 5.431）、窒化砒化ガリウム（ $\text{GaN}_{0.19}\text{As}_{0.81}$ 、格子定数 = 5.431）、リン化硼素ガリウム（ $\text{B}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{P}$ 、格子定数 = 5.431）（特開平11-266006号公報参照）、又は砒化硼素ガリウム（ $\text{B}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ 、格子定数 = 5.431）（特開平11-260720号公報参照）等が使用できる。また、インジウム（In）を構成元素として含むリン化硼素インジウム（ $\text{B}_{0.33}\text{In}_{0.67}\text{P}$ 、格子定数 = 5.431）又は砒化硼素インジウム等（ $\text{B}_{0.40}\text{In}_{0.60}\text{As}$ 、格子定数 = 5.431）も利用できる。さらに、立方晶の窒化リン化インジウム（ $\text{InN}_{0.49}\text{P}_{0.51}$ 、格子定数 = 5.431）又は窒化砒化インジウム（ $\text{InN}_{0.58}\text{As}_{0.42}$ 、格子定数 = 5.431）等も利用できる。緩衝層を使用すればシリコン基板の結晶欠陥の伝搬を防止し、不純物の拡散を阻止することも可能となる利点を有する。

10

【0013】

さらに、緩衝層をシリコン単結晶と格子定数を異にする材料で構成することもできる。例えば、リン化硼素（BP、格子定数 = 4.538）で緩衝層構成する場合、比較的低温で成長させた緩衝層（低温緩衝層）は非晶質に近く、シリコン単結晶と多層積層構造体との間の格子ミスマッチ（mismatch）を緩和して、結晶性に優れた多層積層構造体を得られる利点を有する。例えば、250以上500以下の比較的低温で成膜したリン化硼素低温緩衝層は、約16%に及ぶシリコン単結晶とリン化硼素結晶又は窒化リン化ガリウム結晶との格子ミスマッチ（「日本結晶成長学会誌」、Vol.24、No.2（1997）、p.150参照）を緩和して、ミスフィット転位等の結晶欠陥密度の少ない良質の多層積層構造体をもたらす効果がある（米国特許第6,069,021号参照）。

20

【0014】

屈折率の異なる半導体層を特定の間隔で多数積層して多層積層構造体を構成すると、ブラッグの法則に従って特定波長の光を反射する機能が生じる。これがいわゆるブラッグ反射層（Distributed Bragg Reflector：DBR）である。

本発明では屈折率の異なる半導体層として、0.5以上の屈折率の差を有するリン化硼素（BP）結晶層と窒化リン化ガリウム（ $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ ）結晶層を利用する。

BP結晶層（屈折率 = 3.1）との屈折率の差を0.5以上とするには、 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層のリン混晶比 x は、 $x = 0$ （GaN、屈折率 = 2.0）から $x = 1$ （GaP、屈折率 = 2.1）の範囲の値とすればよい。さらに $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層のリン混晶比 x は、後述するようにBP結晶層との格子整合性を考慮して、 $x = 0.02$ から $x = 0.04$ の範囲とするのが好ましい。

30

積層する各層の厚さ（nm）は、発光波長（nm）に対して $\lambda/4N$ に設定する。ここで N は各層を構成する半導体物質の光屈折率である。このような厚さの多層積層構造体を積層して、全体として0.2~3 μm の厚さに構成する。

【0015】

多層積層構造体は、シリコン単結晶基板側に最近接する最下層をBPまたは $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ （ $0 < x < 1$ ）の何れかを用いて構成できる。また、多層積層構造体の最表層もBPまたは $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ の何れかを用いて構成できる。最下層と最表層とは同一の材料から構成されている必要は必ずしもない。肝要なのは、BP結晶層と $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層を交互に積層させて多層積層構造体とし、いわゆるブラッグ反射層を構成することにある（上記の「半導体デバイス概論」、第28頁参照）。

40

1層のBP結晶層と1層の $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層とからなる積層単位構造を1周期とすれば、多層積層構造体は少なくとも2以上の周期から構成するのが望ましい。BPと $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ とからなる周期的積層構造からは反射帯域幅の広い半導体多層反射鏡（反射鏡については、伊賀、小山共著、「面発光レーザ」1990年9月25日、（株）オム社発行、第1版第1刷、第118~119頁参照）が得られる。

【0016】

50

例えば、BPとリン組成比が3%の $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ とからなる多層積層構造体の周期数に対する、波長450nmの青色光についての反射率の理論計算値を図1に示す。BPの屈折率は3.1とし、 $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ のそれは2.0と設定してある。BP及び $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 各構成層の層厚は各々、36nm及び56nmとしている。反射率は周期数が2を越えると急激に上昇する。周期数を7以上とすれば、約99.8%の反射率が得られることとなる。

【0017】

ブラッグ反射層としての作用を有する多層積層構造体の各構成層の層厚(nm)は、反射をさせる光の波長を(nm)とすると、 $\lambda / (4 \times N)$ (但し、Nは屈折率)とする。例えば、リン化硼素の屈折率を3.1とし、窒化リン化ガリウムの屈折率を2.0とした場合、波長()を600nmとする赤色光を高効率で反射できる多層積層構造体は、層厚を各々約48nmとするBP層と75nmとする $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 層との周期的積層構造から構成すればよい。図2に、層厚が各々、約48nmのBP層と75nmの $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 層とを交互に10周期積層させた多層積層構造体の反射率を示す。反射対象としたのは、中心波長が460nmの青色から中心波長が700nmの赤色光である。BP層と $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 層とからなる多層積層構造体では、反射の対象とする波長に相応して、多層積層構造体構成層の層厚を変化させることにより、10周期程度の少ない周期数で100%近い反射率がえられる。

【0018】

本発明では、周期的多層積層構造体の構成層を、電導性のあるBP結晶層及び $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層から構成する。特に、キャリア濃度にして $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下のn形またはp形の電導層から構成するのが好ましい。電導性の構成層から多層積層構造体を構成すれば、LEDの駆動電流を構造体の上部よりシリコン単結晶基板に向けて通電できるため、一方の電極をシリコン基板の表面に形成できるので、構造的に簡単になり、製造上有利となる。キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 未満では、駆動電流を通電するために十分に低い抵抗の構成層となり難い。キャリア濃度が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を越えるほど高濃度にキャリア不純物が添加された層は結晶性が劣化するため、反射性能が十分に安定した多層積層構造体を得るのが困難となる。p形キャリア濃度は、成膜時に亜鉛(Zn)やマグネシウム(Mg)等のドーピング量を適宜制御すれば調節できる。n形キャリア濃度はシリコン(Si)やセレン(Se)等のn形不純物のドーピング量を適宜制御して調整する。

【0019】

周期的積層構造体を構成する各構成層の電導形は同一形とする。電導形が相反する構成層を接合させると、多層積層構造体の内部にpn接合が形成される。このため、LED駆動電流のシリコン単結晶基板への通電が妨害されて好ましくない。また、多層構造体構成層の電導形は、基板とするシリコン単結晶の電導形に統一する。シリコン基板と多層積層構造体との電導形が相反すると、シリコン基板と多層積層構造体との接合界面でpn接合が形成される。このため、LED駆動電流がシリコン基板に十分に通電されなくなる不都合が発生する。シリコン単結晶基板と同一の電導形の各構成層は、例えばハロゲン(halogen)気相成長法、ハイドライド(hydride)気相成長法や有機金属化学気相堆積(MOCVD)法等の手段により形成できる。

【0020】

本発明では、BP結晶層と共に多層積層構造体を構成する $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層について、そのリン組成比を2%~4%とする $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層(0.02 X 0.04)から構成するのが好ましい。ベガード(Vegard)則によれば、リン組成比を2%~4%の範囲とする立方晶 $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層の格子定数は、4.548 ~ 4.529 の範囲にある。一方、閃亜鉛鋅型BPの格子定数は4.538 である(上記の「半導体デバイス概論」、28頁参照)。従って、リン組成比を上記の範囲に限定すれば、BP結晶層とほぼ格子整合する $\text{GaN}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶層が得られる。リン組成比を3%(0.03)とする $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ は、4.538 の格子定数を有し、BPと格子整合をする。従って、BP

10

20

30

40

50

結晶層とリン組成比を $3\% \pm 1\%$ の範囲内とする $GaN_{1-x}P_x$ 結晶層 ($0.02 < x < 0.04$) との格子ミスマッチは約 $\pm 0.2\%$ 以内となり、良好な格子整合性から良質の多層積層構造体を形成することができる利点がある。

この時、 $GaN_{1-x}P_x$ 結晶層の屈折率はおよそ 2.1 となり、BP 結晶層との間で 0.5 以上の屈折率の差が優に保たれるため、反射能に優れた多層積層構造体を構成することができる。

これにより順方向電圧 (Vf) の一定した電気的特性に優れた III 族窒化物半導体発光ダイオードを得ることができる。

【0021】

多層積層構造体の上には、一般式 $Al_aGa_bIn_{1-a-b}N_cM_{1-c}$ で表記される III 族窒化物層からなる pn 接合型のダブルヘテロ接合構造の発光部を形成する。ここで、 $0 < a, b, a+b < 1$ であり、M はリン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb) 等の窒素 (N) 以外の第 V 族元素を表わし、 $0 < c < 1$ である。したがって、本発明における発光部を形成するダブルヘテロ接合構造は、

III 族元素として Al、Ga、In のうち少なくとも 1 種の元素を含み、V 族元素としては窒素 (N) を必須元素として含むものである。

【0022】

DH 接合構造の発光部とは、発光層が p 形及び n 形クラッド層に挟持された構造の発光部である。発光層又はクラッド層のいずれかに $Al_aGa_bIn_{1-a-b}N_cM_{1-c}$ 層を含んでいれば良い。発光層に $Al_aGa_bIn_{1-a-b}N_cM_{1-c}$ 層を使用すれば青色系統の短波長系の発光ダイオードとすることができる。

【0023】

クラッド層の禁制帯幅を発光層の禁制帯幅よりも大きくし、発光層に注入された電子の閉じ込め効果を高めるようにする。また、発光層の厚さは通常 $5 \sim 30$ nm とし、クラッド層の厚さはそれよりも厚い $100 \sim 800$ nm に形成する。

【0024】

以上のようにして積層した積層体の上下に駆動電流印加用のオーミック電極を形成して発光ダイオードとする。 $Al_aGa_bIn_{1-a-b}N_cM_{1-c}$ 層とオーミック接合をなす電極材質としては、n 形電極の場合はアルミニウム (Al) が、p 形電極の場合は金 (Au) が利用できる。また、シリコン基板上に形成するオーミック電極の材質としては、n 形電極の場合はアルミニウム (Al) が、p 形電極の場合はアルミニウム - アンチモン (Al-Sb) 合金が利用できる。LED 全体の抵抗が低いので、駆動電流を基板を通して通電させることができる。

【0025】

【作用】

本発明は BP 結晶層と $GaN_{1-x}P_x$ 結晶層とから構成される周期的多層積層構造体を、発光部より放射される光を反射させるいわゆるブラッグ反射構造体として利用したものである。

【0026】

また、本発明では BP 結晶層と $GaN_{1-x}P_x$ 結晶層とから構成される導電性の周期的多層積層構造体のキャリア濃度を特定範囲に限定して、LED 駆動電流をシリコン基板を通して通電させることができるように構成した。

【0027】

さらに、本発明ではリンの組成比を特定範囲に限定した $GaN_{1-x}P_x$ 結晶層を利用することにより、BP 結晶層と $GaN_{1-x}P_x$ 結晶層との格子整合性を維持し、もって周期的多層積層構造の優れた結晶性を確保するようにした。

【0028】

【実施例】

(実施例 1)

シリコン単結晶基板上に、リン化砒素と窒化リン化ガリウム混晶とからなるブラッグ反射

10

20

30

40

50

層である多層積層構造体を設けて、III族窒化物半導体発光ダイオードを構成する場合を例にして本発明を具体的に説明する。

本実施例に係わる発光ダイオード10の断面模式図を図3に示す。

【0029】

シリコン基板101には、硼素ドーパのp形シリコン単結晶の(111)を用いた。シリコン基板101上にはリン化硼素からなる低温緩衝層102を堆積した。低温緩衝層102は、トリエチル硼素($(C_2H_5)_3B$) / ホスフィン(PH_3) / 水素(H_2)系反応ガスを利用した常圧MOCVD法により、350で堆積させた。低温緩衝層102の層厚は約10nmとした。低温緩衝層102の表面には、高温緩衝層103として同じく上記のMOCVD法を利用して、1000で亜鉛(Zn)ドーパのp形BP層を積層した。亜鉛のドーピング源にはジメチル亜鉛($(C_2H_5)_2Zn$)を用いた。高温緩衝層103のキャリア濃度は約 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。層厚は500nmとした。

10

【0030】

高温緩衝層103上には、ブラッグ反射層となる多層積層構造104を構成する第1の構成層104-1として、リン(P)組成比を0.03とする亜鉛ドーパのp形窒化リン化ガリウム($GaN_{0.97}P_{0.03}$)層を積層した。 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 層は、トリメチルガリウム($(CH_3)_3Ga$) / ホスフィン(PH_3) / アンモニア(NH_3) / 水素(H_2)系反応ガスを用いた常圧MOCVD法により1000で成長させた。キャリア濃度は約 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚は約59nmとした。第1の構成層104-1上には、第2の構成層104-2として層厚を約38nmとする亜鉛ドーパのp形BP層を積層した。同様に第1及び第2の構成層104-1, 104-2からなる積層単位を合計8単位反復して積層した。これより、シリコン基板101側の最下層を $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 層とし、最表層をBPとして周期数が8の多層積層構造104を形成した。

20

【0031】

通常断面TEM法を利用して多層積層構造104の内部構造を観察した。低温緩衝層102の内部には、ミスフィット(misfit)転位等の結晶欠陥が認められた。多層積層構造104の内部に伝搬している転位は少なく、低温緩衝層102がシリコン単結晶基板101とのミスフィットを緩和するので、欠陥を内包しているものと解釈された。この低温緩衝層102の作用により、多層積層構造104の各構成層104-1, 104-2には結晶欠陥密度の少ない良好な結晶が得られていた。

30

【0032】

多層積層構造104の表面上には、下部クラッド層105を $(CH_3)_3Ga / PH_3 / NH_3 / H_2$ 系の反応ガスを用いた常圧MOCVD法により1000で積層した。下部クラッド層105は、多層積層構造104の最表層をなすBP層に格子整合する、亜鉛ドーパのp形 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 層から構成した。また、下部クラッド層105のキャリア濃度は約 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚は800nmとした。

【0033】

下部クラッド層105上には、シリコンドーパのn形窒化ガリウム・インジウム($Ga_{0.90}In_{0.10}N$)からなる発光層106を積層させた。発光層106は、トリメチルガリウム($(CH_3)_3Ga$) / トリメチルインジウム($(CH_3)_3In$) / ホスフィン(PH_3) / アンモニア(NH_3) / 水素(H_2)系の反応ガスを利用した常圧MOCVD法により、890で成長させた。発光層106の平均的なインジウム組成比は0.10とした。層厚は約30nmとした。キャリア濃度は約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

40

【0034】

$Ga_{0.90}In_{0.10}N$ からなる発光層106上には、上部クラッド層107としてシリコンドーパのn形窒化アルミニウム・ガリウム混晶($AlGa_1N$)層を積層した。Al組成比()は、層厚の増加方向に0.2から0(零)まで略直線的に単調減少させて、アルミニウム組成に勾配を付した。また、層厚は200nmとした。

【0035】

上記のp形 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 下部クラッド層105、n形 $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ 発光層10

50

6、及びn形AlGa_{1-x}N層からなる上部クラッド層107の3層からpn接合型ダブルヘテロ接合構造の発光部108を構成した。

【0036】

p形シリコン単結晶基板101の裏面には、アルミニウム-アンチモン(AI-Sb)からなるp形オーミック電極109を形成した。また、上部クラッド層107の表面には、アルミニウムからなる円形のn形オーミック電極110を形成した。n形オーミック電極110の直径は約130μmとした。然る後、シリコン単結晶基板101を劈開性を利用して[110]方向に切断し、一辺を約300μmとするチップ(chip)に裁断して発光ダイオード10とした。

【0037】

p形、n形両オーミック電極109~110間に、LED駆動用電流を通電した。電流-電圧(I-V)特性は、発光部108の良好なpn接合特性に起因して、正常な整流特性を示した。I-V特性から求めた順方向電圧(V_f)は約3.0V(順方向電流=20mA)となった。また、逆方向電圧は約15V(逆方向電流=10μA)となった。順方向に20mAの動作電流を通電したところ、発光中心波長を約470nmとする青色光が放射された。発光スペクトルの半値幅は約18nmであった。一般的な積分球を利用して測定されるチップ状態での発光強度は約14μWとなり、高発光強度のIII族窒化物半導体発光素子が得られた。

【0038】

(実施例2)

次に、本発明の第2の実施例として、n形シリコン基板上に低温緩衝層のみを堆積させ、その上にブラッグ反射層となる多層積層構造を堆積させてIII族窒化物半導体発光部を形成した例を示す。

本発明の第2の実施例の発光ダイオードの断面模式図を図4に示す。

【0039】

リンドープのn形シリコン単結晶基板201の(111)面上に、BPからなる低温緩衝層202をジボラン(B₂H₆)/ホスフィン(PH₃)/水素(H₂)系反応ガスを用いた減圧MOCVD法で430℃で積層させた。V/III比、すなわちV族原料ガスとIII族原料ガスとの供給比率(=PH₃/B₂H₆)を約120に設定した。成長時の反応系の圧力は約3×10⁴Paとし、シリコンドープメントとしてジシラン(Si₂H₆)-水素(H₂)混合ガスを使用した。低温緩衝層202の層厚は約17nmとした。

【0040】

低温緩衝層202の内部構成を断面TEM法で観察した。低温緩衝層202の成膜時(as-grown状態)は、シリコン単結晶基板201との接合面からおおよそ2nmに至る上方の領域は、BP単結晶を主体として構成されていた。このため、低温緩衝層202とシリコン単結晶基板201との間には、剥離は認められず、良好な密着性が保持されていた。低温緩衝層202の上部はBP非晶質体を主体として構成されていた。

【0041】

低温緩衝層202の上には、ブラッグ反射層となる多層積層構造204の第1層204-1として、シリコンドープのn形BP結晶層を形成した。このBP結晶層は、上記の減圧MOCVD法を利用し、反応系の圧力は約3×10⁴Paに設定し、980℃で形成した。X線回折に依る解析に依れば、このBP結晶層は立方晶を主体とするBP結晶層であることが認められた。層厚は約41nmで、キャリア濃度は約1×10¹⁸cm⁻³であった。

【0042】

第1層204-1の成膜を終了した後では、低温緩衝層202内部の非晶質体の大部分は、シリコン単結晶基板201との境界領域に存在する単結晶層を起点として単結晶化しているのが認められた。また、BP結晶層は低温緩衝層202をシリコン単結晶基板201の表面上に設けたため、シリコン単結晶基板201と第1層204-1とは剥離することのない連続膜となっていた。

【0043】

10

20

30

40

50

第1層204-1の上には、第2の構成層204-2としてシリコンドープのn形窒化リン化ガリウム ($\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$) 層を積層した。窒化リン化ガリウム層のリン組成比の3%は、BPに格子整合するようにしたものである。第2の構成層204-2はシリコンのドーパントとしてジシラン (Si_2H_6) - 水素 (H_2) 混合ガスを利用し、約 3×10^4 Paの圧力下で980 で成膜した。層厚は約64 nm、キャリア濃度は約 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0044】

上記のような第1及び第2の構成層204-1, 204-2からなる積層単位を10周期繰り返して積層させて、ブラッグ反射層となる多層積層構造204を構成した。多層積層構造204は、シリコン基板201側の最下層をBP層とし、最表層を $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 層とした、合計の層厚を約1050 nmとするものとなった。

10

【0045】

多層積層構造204上には、下部クラッド層205としてシリコンドープのn形 $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 層を形成した。下部クラッド層205は、 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}/\text{PH}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ 系反応ガスを使用した減圧MOCVD法により980 で積層した。層厚は約800 nm、キャリア濃度は約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。キャリア濃度はMOCVD反応系へのジシランの添加量を制御して調整した。

【0046】

下部クラッド層205の上には、 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}/\text{PH}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ 系反応ガスを原料とする減圧MOCVD法により、発光層206を980 で積層した。発光層206はシリコンドープのn形 $\text{Ga}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{N}$ 層から構成した。層厚は約10 nmとし、キャリア濃度は約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。キャリア濃度はMOCVD反応系へのジシランの添加量を制御して調整した。

20

【0047】

発光層206の上には、亜鉛ドープのp形 $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 層からなる上部クラッド層207を積層した。上部クラッド層207は、 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}/\text{PH}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$ 系反応ガスを原料とする減圧MOCVD法により980 で積層した。上部クラッド層207の層厚は約100 nm、キャリア濃度は約 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。キャリア濃度はMOCVD反応系へのジシランの添加量を制御して調整した。

【0048】

上記のn形 $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 下部クラッド層205、n形 $\text{Ga}_{0.82}\text{In}_{0.18}\text{N}$ 発光層206、及びp形 $\text{GaN}_{0.97}\text{P}_{0.03}$ 層からなる上部クラッド層207からpn接合型ダブルヘテロ接合構造の発光部208を構成した。

30

【0049】

n形シリコン単結晶基板201の裏面には、アルミニウム (Al) 合金からなるn形オーミック電極209を形成した。また、上部クラッド層207の表面には、金 (Au) からなる円形のp形オーミック電極210を形成した。p形のオーミック電極210の直径は約110 μm とした。然る後、シリコン単結晶基板201を[110]方向に劈開性を利用して一辺を約350 μm とするチップに切断して発光ダイオード20とした。

【0050】

p形, n形両オーミック電極209~210間にLED駆動用電流を通電した。電流-電圧 (I-V) 特性は発光部208の良好なpn接合特性に起因して正常な整流特性を示した。I-V特性から求めた順方向電圧 (Vf) は約3.2 V (順方向電流 = 20 mA) となった。また、逆方向電圧は約15 V (逆方向電流 = 10 μA) となった。順方向に20 mAの動作電流を通電した際には、発光中心波長を約510 nmとする青緑色光が放射された。発光スペクトルの半値幅は約22 nmであった。一般的な積分球を利用して測定されるチップ状態での発光強度は約18 μW となり高発光強度のIII族窒化物半導体発光素子が得られた。

40

【0051】

【発明の効果】

50

本発明に依れば、シリコン単結晶基板と発光部との間に、リン化硼素結晶層と窒化リン化ガリウム結晶層とを交互に積層させた半導体多層積層構造からなる反射層を設けたので、発光部より放射された光を光の取り出し方向に反射させて取り出すことができるため、高い発光強度のIII族窒化物半導体発光ダイオードが提供できる。

【0052】

また、本発明によれば、多層積層構造反射層を構成するリン化硼素結晶層及び窒化リン化ガリウム結晶層のキャリア濃度を、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする場合には、特に結晶性に優れた導電性の良い薄層を構成することができ、LEDの駆動電流を積層構造体の鉛直方向に通電することができ、簡易な素子化手段を使用して高発光強度のIII族窒化物半導体発光ダイオードが提供できる。

10

【0053】

さらに本発明によれば、多層積層構造反射層を構成する窒化リン化ガリウム結晶層のリン組成比を2%以上4%以下とした場合には、反射層を構成するリン化硼素結晶層との良好な格子整合性が維持できるため、結晶欠陥の少ない結晶性に優れた反射層が構成することができ、より一層高発光強度のIII族窒化物半導体発光ダイオードが提供できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 反射率の積層周期数依存性を示す図である。

【図2】 反射層の反射率の波長依存性を示す図である。

【図3】 実施例1に記載の発光ダイオードの断面模式図である。

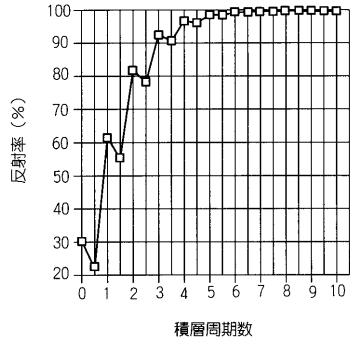
20

【図4】 実施例2に記載の発光ダイオードの断面模式図である。

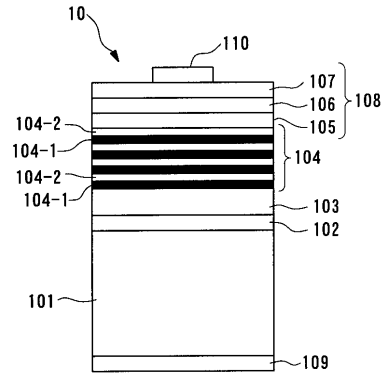
【符号の説明】

10, 20・・・発光ダイオード、101, 201・・・シリコン単結晶基板、102, 202・・・低温緩衝層、103・・・高温緩衝層、104, 204・・・多層積層構造、105, 205・・・下部クラッド層、106, 206・・・発光層、107, 207・・・上部クラッド層、108, 208・・・発光部、109, 209・・・p形オーミック電極、110, 210・・・n形オーミック電極、

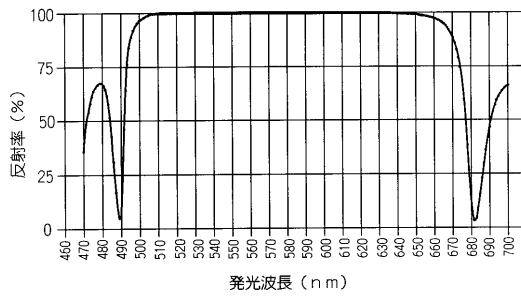
【図1】



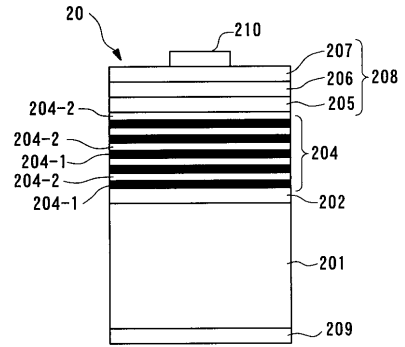
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 保科 孝治

埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 電子材料事業部 秩父生産・技術統括
部内

(72)発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 総合研究所 秩父研究室内

審査官 百瀬 正之

(56)参考文献 特開平 0 2 - 2 7 5 6 8 2 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 4 0 8 4 7 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 6 0 7 2 0 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 4 2 5 1 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 4 6 0 0 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 33/00-33/64