(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4677065号
(P4677065)
(45)発行日　平成23年4月27日(2011.4.27)　(24)登録日　平成23年2月4日(2011.2.4)

(51)Int.Cl.　　F I
H01L 33/12 (2010.01)　　H01L 33/00 １４０
H01L 21/20 (2006.01)　　H01L 21/20

請求項の数 8　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平11-154957
(22)出願日　平成11年6月2日(1999.6.2)
(65)公開番号　特開2000-31539(P2000-31539A)
(43)公開日　平成12年1月28日(2000.1.28)
審査請求日　平成18年6月2日(2006.6.2)
(31)優先権主張番号　092,478
(32)優先日　平成10年6月5日(1998.6.5)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　500507009
フィリップス　ルミレッズ　ライティング　カンパニー　リミテッド　ライアビリティ　カンパニー
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　９５１３１　サン　ホセ　ウェスト　トリンブル　ロード　３７０
(74)代理人　100059959
弁理士　中村　稔
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100065189
弁理士　宍戸　嘉一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】発光ダイオードおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板（１２）と、
前記基板上に形成されたバッファ層（１４）と、
前記バッファ層上に形成され、酸素に対して親和力を持つドーパントを含む界面層（１６）と、
前記界面層上に形成されたｎ型層（１８）と、
前記ｎ型層上に形成された活性領域（２０）と、
前記活性領域上に形成されたｐ型層（２２）と、
一方が前記ｎ型層に接続されており、他方が前記ｐ型層に接続された２つの電気コンタクト（２４Ａ、２４Ｂ）と、
を備えて成り、
前記ドーパントが、Ｍｇ、Ｚｎ、およびＣｄのうちの１つである発光ダイオード（１０）。
【請求項２】
前記界面層（１６）の成分が、$Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$　（ただし、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１）、ＡｌＩｎＧａＰ、およびＡｌＩｎＧａＡｓのうちの１つであることを特徴とする、請求項１に記載の発光ダイオード。
【請求項３】
前記界面層（１６）の成分が、ＧａＮ、ＧａＰ、およびＧａＡｓのうちの１つであるこ

とを特徴とする、請求項２に記載の発光ダイオード。
【請求項４】
透明基板上にバッファ層を形成するステップと、
前記バッファ層上に界面層を形成するステップであって、前記界面層は酸素に対する親和力を持つドーパントを含む、ステップと、
前記界面層上にｎ型層を形成するステップと、
前記ｎ型層上に活性領域を形成するステップと、
前記活性領域上にｐ型層を形成するステップと、
少なくとも２つの金属コンタクトを堆積させるステップであって、前記金属コンタクトの一方が前記ｎ型層に接続され、他方が前記ｐ型層に接続される、ステップと、
を備えて成り、
前記ドーパントが、Ｍｇ、Ｚｎ、およびＣｄのうちの１つである発光ダイオードの製造方法。
【請求項５】
前記界面層の成分が酸素に対する親和力を有することを特徴とする、請求項４に記載の発光半導体素子の製造方法。
【請求項６】
前記界面層の成分が$Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$　（ただし、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１）であることを特徴とする、請求項５に記載の発光半導体素子の製造方法。
【請求項７】
前記界面層の成分が、ＭｇがドープされたＧａＮであることを特徴とする、請求項５に記載の発光半導体素子の製造方法。
【請求項８】
透明基板と、
前記透明基板上に形成されたバッファ層と、
前記バッファ層上に形成され、酸素に対して親和力を持つドーパントを含む界面層と、
第１のタイプを有し、前記界面層上に形成された第１の層と、
前記第１の層上に形成された活性領域と、
第２のタイプを有し、前記活性領域上に形成された第２の層と、
第１コンタクトが前記第１の層に接続されており、第２コンタクトが前記第２の層に接続された第１および第２電気コンタクトと、
を備えて成り、
前記ドーパントが、Ｍｇ、Ｚｎ、およびＣｄのうちの１つである発光ダイオード。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は光電素子の製造に関し、特に成長層におけるひずみ処理および不純物制御に関する。
【０００２】
【従来の技術】
現在のところＩＩＩ－Ｖ族窒化物系化合物および合金の格子定数と熱膨張係数とに適切に適合できる基板材料はない。そのため、サファイアや炭化ケイ素のような非適合基板上で標準的なエピタキシャル成長法（例えば有機金属気相成長法（ＯＶＰＥ）、分子線エピタキシャル成長法（ＭＢＥ）、水素化物気相成長法（ＨＶＰＥ））を用いてＩＩＩ－Ｖ族窒化物（ＡｌＩｎＧａＮ）の高品質膜を成長させることができることは、高品質層を製造し、最適の素子性能を実現するための重要要素となる。通常の成長温度（＞１０００°Ｃ）でＡｌＩｎＧａＮ層を成長させると、六方晶系核のモザイク集合体より成る膜ができる。これらの層は、形態が極めて粗く、バックグラウンドのドナー濃度が極めて高く亀裂が生じやすい。
【０００３】

高温成長前に低温（４００～９００°Ｃ）でサファイア上に堆積された核生成層またはバッファ層と、高温で炭化ケイ素上に堆積された核生成層またはバッファ層とを使用することにより、結晶成長に携わる者（当業者）はエピタキシャル窒化膜の品質を劇的に改善することができる。普通これらのバッファ層は、ＡｌＮ、ＧａＮまたはこれら２種類の２元系化合物の中間化合物より成る。この低温バッファ層を入れることによって、例えばサファイアなどの基板と窒化物エピ層との間の１）格子パラメータ、２）熱拡散、３）表面エネルギー、４）結晶性の大きな相違を克服する手段が提供される。
窒化物ベースの発光ダイオード（ＬＥＤ）は通常、基板と、核生成層またはバッファ層と、ｎ型導電層と、活性層と、ｐ型導電層と、ｎ型層およびｐ型層に対する金属コンタクトとを含む。一般的ＬＥＤの概略図を図１に示す。窒化物ＬＥＤは通常、図２に示す構造を有する。核生成層は、普通ＡｌＮ、ＧａＮ、またはＡｌＧａＮである。

【０００４】

窒化物のエピタキシャル成長を扱う時、新たに生じる厄介な問題は亀裂の問題である。亀裂は、１）基板と膜との間の格子不一致、２）基板と膜との間の熱膨張係数の不一致、３）高ドーピング・レベル、および４）窒化物素子成長中の意図的成分変化による格子不一致、のいずれかによる張力によってエピタキシャル成長膜が引張られる時に現れる。通常窒化物ベースの素子は、ドーパント濃度が10^{18}～$10^{19}cm^{-3}$を超えることが多い高ドープ層と、数種類の成分より成るヘテロ界面とを有する。窒化物、一般基板（ＳｉＣおよびサファイア）の格子パラメータおよび熱膨張係数データを表Ｉに示す。格子不一致および熱的な不一致に関連する問題は、現行の核生成層技術を使用し、成長に関わる加熱および冷却条件を制御することによって適切に処理することができるが、このような方法では、ドーピングおよび意図的成分のゆらぎによる亀裂を解決できない。

【０００５】

【表１】

表Ｉ：窒化物および選択された基板の特性

材料	ＧａＮ	ＡｌＮ	ＩｎＮ	サファイア	6H-SiC
格子定数（Å）					
a	3.189	3.112	3.548	4.758	3.08
c	5.185	4.982	5.76	12.991	15.12
熱膨張係数($/K^{-1}$)					
a	5.59×10^{-6}	4.2×10^{-6}	4×10^{-6}	7.5×10^{-6}	4.2×10^{-6}
c	3.17×10^{-6}	5.3×10^{-6}	3×10^{-6}	8.5×10^{-6}	4.68×10^{-6}

【０００６】

ＧａＮ層にＳｉをドープしてｎ型にする場合（Ｓｉのイオン半径は、Ｓｉが置き換わる原子、すなわちＧａより３０％小さい）、および成分を異にする層を互いに堆積させる場合、亀裂によって無視できない問題がもたらされる。後者の場合は、最上層に成長させた層のａ軸格子パラメータがその下の層、例えばＧａＮ上に堆積されたＡｌＮまたはＡｌＧａＮのａ軸格子パラメータよりも小さい時、ＩＩＩ－Ｖ族窒化物が示す極めて剛性の弾性定数により、特に厄介となる。更に、窒化物層より成るヘテロ構造体は一般に、基板－膜界面に平行であるａ軸に沿ったレジストリ（registry）を示し、基板－膜界面に垂直なｃ軸に沿ってのみ歪曲される。従って、成長層の緩和ａ軸パラメータがその下の層より小さい場合、その層内には界面をレジストリ状態に保つため引張り応力が生じる。
当業者が通常直面する問題は、それ以外の点では純粋な結晶中の不要不純物の問題である。どのような方法を使用するかに関わらず、結晶成長のプロセス中に生じることのある共通不純物の中では一般に、酸素が最も厄介であると考えられる。当業者は、酸素により、導電率、ひずみ、光学的ルミネセンスの制御能力を厳しく制限される。酸素源には、これ

らに限定されないが、反応源と、リアクタ壁と、ハードウェアと、グラファイト・サセプタまたはボートと、更に基板ウェーハ自体も含まれる。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、成長層におけるひずみ処理および不純物制御の施された発光素子を提供することにある。

本発明の別の課題は、そのような発光素子を製造するための製造方法を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明では、発光ダイオード構造体またはレーザ・ダイオード構造体に界面層が追加されており、ひずみ処理および不純物ゲッタリング（gettering）の役目を果たす。Ｍｇ、Ｚｎ、ＣｄがドープされたＡｌ$_{x}$Ｉｎ$_{y}$Ｇａ$_{1-x-y}$Ｎ層（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１）を、この層に使用することができる。あるいはまた、Ａｌ$_{x}$Ｉｎ$_{y}$Ｇａ$_{1-x-y}$Ｎ（ｘ＞０）を使用する場合、その層はアンドープでよい。界面層は、ｎ型（ＧａＮ：Ｓｉ）層と素子構造体のその他の部分とを成長させる前に、バッファ層の最上部に直接堆積させる。界面層の厚さは、０．０１～１０．０μｍの範囲で変化する。

【０００９】

亀裂と、層合体（layer coalescence）と、不純物トラップとに関連した問題が素子動作中アクティブでない素子領域に追いやられるため、界面層により素子の信頼性と再現性とが向上する。図解のため、界面層は、構造体の最初の層で（Ｏのような）残留不純物を「ゲッタリング」またはトラップするものとする。加得るにこのプロセスでは、チャンバーおよびリアクタ部品の清浄化も行い、構造体中の活性層またはｐ型層など、更に重要な層が成長した後も存在する不要不純物を無い状態にする。ＭｇおよびＡｌとも酸素に対する親和力が大きいため、この層の好適な実施形態では界面層の成分にＧａＮ：ＭｇとＡｌＧａＮとを含む。加えて、この界面層を使用すれば、窒化物エピ層のひずみ状態の性質を変更することによってひずみが減少し、また亀裂を生じさせる力が小さくなる。

【００１０】

【発明の実施の形態】

図３は本発明１０の実施形態を示す。界面層１６が発光ダイオード構造体またはレーザ・ダイオード構造体に加えられており、ひずみ処理および不純物ゲッタリングの役目を果たす。Ｍｇ、Ｚｎ、ＣｄをドープしたＡｌ$_{x}$Ｉｎ$_{y}$Ｇａ$_{1-x-y}$Ｎの層（０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１）は、界面層に使用することができる。またこの代わりにｘ＞０としたＡｌ$_{x}$Ｉｎ$_{y}$Ｇａ$_{1-x-y}$Ｎを使用する場合は、界面層はアンドープでよい。界面層１６は、ｎ型（ＧａＮ：Ｓｉ）層１８、活性領域２０、ｐ型層２２の成長前にバッファ層１４の最上部に直接堆積される。界面層の厚さは、０．０１～１０．０μｍで変化するが、好適な厚さは０．２５～１．０μｍの範囲である。金属コンタクト層２４Ａ、２４Ｂはそれぞれ、ｐ型層２２、ｎ型層１８に堆積される。

【００１１】

界面層は、構造体の最初の層で酸素などの残留不純物を「ゲッタリング」またはトラップすることによって素子信頼性と再現性とを向上させる。このプロセスでは、チャンバーおよびリアクタ部品の清浄化も行い、構造体中の活性層またはｐ型層など、更に重要な層が成長した後に存在する更なる不純物を無い状態にする。ＭｇおよびＡｌとも酸素に対する親和力が大きいため、好適な実施形態では界面層の成分にＧａＮ：Ｍｇおよび／またはＡｌＧａＮを使用する。一般に、例えばＭｇ、Ｚｎ、Ａｌを含有する不純物など、酸素含有不純物の存在により悪影響を受ける反応源は使用し易く、また界面層成長後、事前反応する傾向が比較的に少なく、最終的には気相を涸渇させる傾向も比較的に少ない。

【００１２】

図４はＧａＮ：Ｍｇ層の２次イオン質量分析（ＳＩＭＳ）プロファイルを示しており、この図では界面に酸素が存在することがはっきりと分かる。最初の０．２５～０．３５μｍ

の後、酸素濃度はＳＩＭＳのバックグラウンド・レベルにまで減少しており、これは、その構造体のこの非重要部分に酸素がトラップされたことを示す。図５はＧａＮベースＬＥＤ中のＭｇプロファイルを示す。図中右側のＭｇドープ領域は、本発明で説明する界面層である。Ｉｎプロファイルはマーカーであり、活性領域の位置を示すものである。

【００１３】

ＧａＮ：Ｓｉ層がバッファ層に直接堆積される場合（ＧａＮベース光電子素子では典型的）、亀裂が問題になることが多い。Ｓｉの原子半径はＧａよりも小さく（Ｓｉ：０．４１オングストロームに対しＧａ：０．６２オングストローム）、Ｓｉは格子から変位する。Ｓｉをドープした膜は、張力を受けた状態、すなわちＧａＮのような脆弱な物質にとっては好ましくない状態で成長する。ＭｇおよびＺｎのイオン半径の大きさは、ドープした時に置換される原子の半径と互換である（Ｇａ＝０．６２オングストローム；Ｍｇ＝０．６６オングストローム；Ｚｎ＝０．７４オングストローム）。更にＣｄのイオン半径は０．９４オングストロームである。これらの原子をＧａＮ層へ注入すると、ドーパント不純物に関わるひずみ状態が、ＧａＮにとって極めて好適な状態である圧縮状態へシフトする。同様に、ＡｌＧａＮ上に成長させたＧａＮについては、ＡｌＧａＮの格子定数がＧａＮよりも小さく、ＧａＮ層が圧縮状態になり、その結果亀裂が著しく減少する。

【００１４】

従来技術においてＭｇをドーパント源として使用するあらゆる製造プロセスに見られた主要な問題の１つは、ターンオン時間の問題である。リアクタの配管系統や壁と同様、水分および酸素に対するその反応性と強い吸引力とにより、Ｍｇは結晶成長中に制御が難しい不純物となることが多い。Ｍｇの化学プロファイルは、余分な時間、つまり実質的膜厚を経てから平衡濃度に達する。一般に、ＧａＮ：Ｍｇ中の正孔は寿命が短くキャリア移動度が低いため、Ｍｇの配置、従ってｐ－ｎ接合位置は、効率的なＬＥＤの動作にとって重要である。一般に、界面層の厚さはマグネシウムを平衡濃度にするのに必要な厚さよりも大きいため、本発明は、平衡濃度に達するのに必要な時間を大幅に短縮するために使用することができる。その結果、かなり急峻なＭｇプロファイルが得られ、これにより構造体中のｎ型層とｐ型層との間に急峻な接合が造られて素子効率が改善される。従来技術を使用して得たプロファイルと、本明細書において説明した方法を使用して得たプロファイルとを比較したものを図５に示す。なお両ｙ軸は、5×10^{18}～$5\times10^{21}cm^{-3}$のＭｇの絶対濃度を反映するように規格化されている。

【００１５】

以上、本発明の実施例について詳述したが、以下、本発明の各実施態様の例を示す。

【００１６】

[実施態様１]

基板（１２）と、

前記基板上に形成されたバッファ層（１４）と、

前記バッファ層上に形成され、特定不純物に対して親和力を持つ成分を有する界面層（１６）と、

前記界面層上に形成されたｎ型層（１８）と、

前記ｎ型層上に形成された活性領域（２０）と、

前記活性領域上に形成されたｐ型層（２２）と、

一方が前記ｎ型層に接続されており、他方が前記ｐ型層に接続された２つの電気コンタクト（２４Ａ、２４Ｂ）と、

を備えて成る発光ダイオード（１０）。

【００１７】

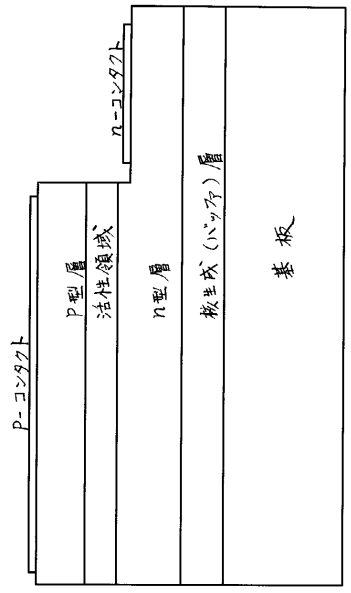
[実施態様２]

前記界面層（１６）の成分が、ＡｌＩｎＧａＮ、ＡｌＩｎＧａＰ、およびＡｌＩｎＧａＡｓの合金を含むグループから選択されることを特徴とする、実施態様１に記載の発光ダイオード。

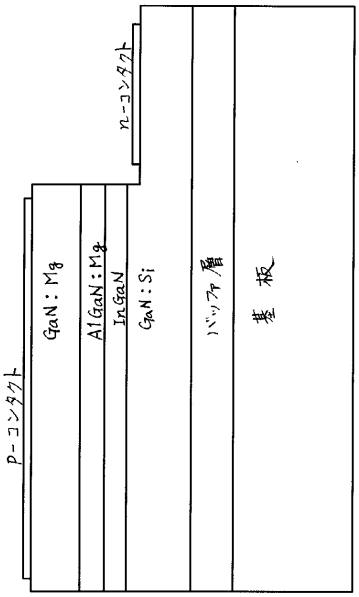
【００１８】

[実施態様３]
前記界面層（１６）の成分が、ＧａＮ、ＧａＰ、およびＧａＡｓの合金を含むグループから選択されることを特徴とする、実施態様２に記載の発光ダイオード。
【００１９】
[実施態様４]
前記界面層（１６）が、置換される原子と同程度のイオン半径を有するドーパントをさらに備えて成ることを特徴とする、実施態様３に記載の発光ダイオード。
【００２０】
[実施態様５]
前記ドーパントが、Ｍｇ、Ｚｎ、およびＣｄを含むグループから選択されることを特徴とする、実施態様４に記載の発光ダイオード。
【００２１】
[実施態様６]
前記界面層（１６）の成分がＡｌＩｎＧａＮベース化合物であることを特徴とする、実施態様２に記載の発光ダイオード。
【００２２】
[実施態様７]
透明基板上にバッファ層を形成するステップと、
前記バッファ層上に界面層を形成するステップであって、前記界面層は選択された不純物に対する親和力を持つ成分を有する、ステップと、
前記界面層上にｎ型層を形成するステップと、
前記ｎ型層上に活性領域を形成するステップと、
前記活性領域上にｐ型層を形成するステップと、
少なくとも２つの金属コンタクトを堆積させるステップであって、前記金属コンタクトの一方が前記ｎ型層に接続され、他方が前記ｐ型層に接続される、ステップと、
を備えて成る発光ダイオードの製造方法。
【００２３】
[実施態様８]
前記界面層の成分が酸素に対する親和力を有することを特徴とする、実施態様７に記載の発光半導体素子の製造方法。
【００２４】
[実施態様９]
前記界面層の成分がＡｌＩｎＧａＮベース化合物であることを特徴とする、実施態様８に記載の発光半導体素子の製造方法。
【００２５】
[実施態様１０]
前記界面層の成分がＧａＮ：Ｍｇベース化合物であることを特徴とする、実施態様８に記載の発光半導体素子の製造方法。
【００２６】
[実施態様１１]
透明基板と、
前記透明基板上に形成されたバッファ層と、
前記バッファ層上に形成され、特定不純物に対して親和力を持つ成分を有する界面層と、
第１のタイプを有し、前記界面層上に形成された第１の層と、
前記第１の層上に形成された活性領域と、
第２のタイプを有し、前記活性領域上に形成された第２の層と、
第１コンタクトが前記第１の層に接続されており、第２コンタクトが前記第２の層に接続された第１および第２電気コンタクトと、
を備えて成る発光ダイオード。
【００２７】

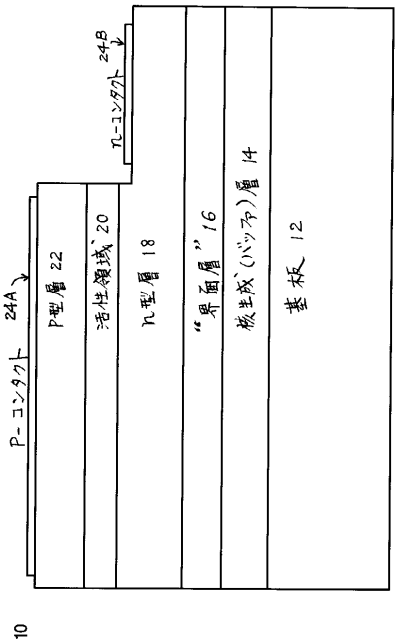
[実施態様１２]
前記界面層が、置換される原子と同程度のイオン半径を有するドーパントをさらに備えて成ることを特徴とする、実施態様１１に記載の発光ダイオード。
【００２８】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明を用いることにより、成長層におけるひずみ処理および不純物制御の施された発光素子を提供することができる。また、そのような発光素子を製造するための製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】従来技術による一般的発光ダイオードを示す図である。
【図２】従来技術による代表的窒化物ベースＬＥＤを示す図である。
【図３】本発明による発光ダイオオードを示す図である。
【図４】界面における酸素の存在が明示されたＧａＮ：Ｍｇ層のＳＩＭＳプロファイルを示す図である。
【図５】従来型ＬＥＤにおけるＭｇデプス・プロファイルを示す図である。
【図６】本発明による方法を使用した場合のＭｇの深さプロファイルを示す図である。
【符号の説明】
１２：基板
１４：核生成（バッファ）層
１６：界面層
１８：ｎ型層
２０：活性領域
２２：ｐ型層
２４Ａ：ｐコンタクト
２４Ｂ：ｎコンタクト
【図１】



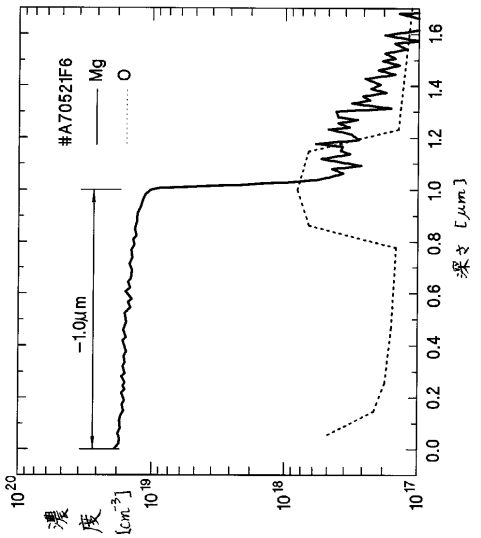
【図２】



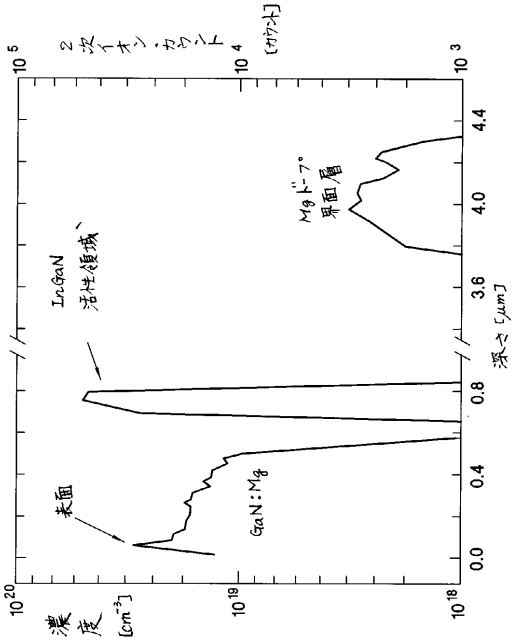
【図３】


P-コンタクト 24A
P型層 22
活性領域 20
n型層 18
"界面層" 16
核生成(バッファ)層 14
基板 12
n-コンタクト 24B

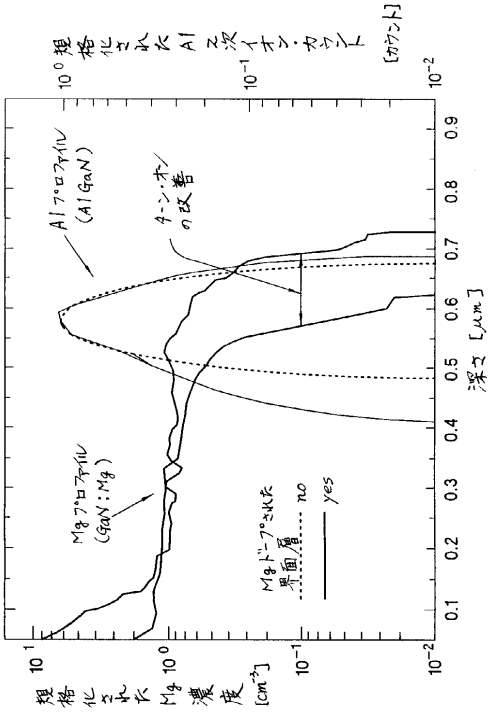
【図４】


#A7052IF6
Mg
O
~1.0μm
濃度 [cm⁻³]
深さ [μm]

【図５】


2次イオン・カウント [カウント]
濃度 [cm⁻³]
深さ [μm]
表面
InGaN 活性領域
GaN:Mg
Mgドープ界面層

【図６】


規格化された2次イオン・カウント [カウント]
規格化されたMg濃度 [cm⁻³]
深さ [μm]
Alプロファイル (AlGaN)
チャネルの改善
Mgプロファイル (GaN:Mg)
Mgドープ界面層 no
yes

フロントページの続き

(74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人
(74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(72)発明者 アール・スコット・カーン
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンノゼ バーディグリス・サークル ４２２６
(72)発明者 チャンフア・チェン
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンノゼ アルバニー・サークル ４６８５ ナンバー１０２
(72)発明者 ウエルナー・ゲッツ
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロ・アルト ジー・ミドルフィールド・ロード ３９０９
(72)発明者 チーピング・クオ
アメリカ合衆国カリフォルニア州ミルピタス ミードウランド・ドライブ １８５

審査官 小林 和幸

(56)参考文献 特開昭６３－１９８３２０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１５０２４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２４９３９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１７５６０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１６７３９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１７６８２１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０６５２７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０８４７７３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 33/00-33/64
H01S 5/00-5/50