

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4609917号

(P4609917)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/205 (2006.01)

H O 1 L 21/205

H O 1 L 33/06 (2010.01)

H O 1 L 33/00 1 1 2

H O 1 L 33/32 (2010.01)

H O 1 L 33/00 1 8 6

H O 1 S 5/323 (2006.01)

H O 1 S 5/323 6 1 0

H O 1 S 5/343 (2006.01)

H O 1 S 5/343 6 1 0

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-115902 (P2002-115902)  
 (22) 出願日 平成14年4月18日(2002.4.18)  
 (65) 公開番号 特開2003-309074 (P2003-309074A)  
 (43) 公開日 平成15年10月31日(2003.10.31)  
 審査請求日 平成16年7月8日(2004.7.8)  
 審判番号 不服2008-12780 (P2008-12780/J1)  
 審判請求日 平成20年5月20日(2008.5.20)

(73) 特許権者 000002004  
 昭和電工株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 (74) 代理人 100070792  
 弁理士 内田 幸男  
 (74) 代理人 100094178  
 弁理士 寺田 實  
 (72) 発明者 松瀬 朗浩  
 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号  
 昭和電工株式会社 研究開発センター内  
 (72) 発明者 奥山 峰夫  
 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号  
 昭和電工株式会社 研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウムガリウム層の製造方法、ⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の製造方法およびⅢⅢ族窒化物半導体発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、MOCVD法により、ⅢⅢ族窒化物半導体からなるn型クラッド層、InGa<sub>N</sub>層を含む発光層、窒化アルミニウムガリウム層からなるp型クラッド層を順次積層し、n型クラッド層、発光層、p型クラッド層でダブルヘテロ構造の発光部を形成するⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の製造方法において、n型クラッド層、発光層、p型クラッド層を接合して設け、p型クラッド層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給し、p型クラッド層の成長温度を800～1000の範囲とし、p型クラッド層をn型クラッド層よりも低い温度で成長させることを特徴とするⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項2】

p型クラッド層の成長中に供給するインジウム原料の供給量が、アルミニウム原料とガリウム原料の供給量の和に対して、0.1%～100%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項3】

p型クラッド層中のインジウム濃度が $10^{15} \sim 10^{19} \text{ n/cm}^3$ の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載のⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項4】

p型クラッド層に添加するp型不純物が、Mgであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の製造方法。

## 【請求項 5】

p 型クラッド層のキャリア濃度が  $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} \text{ n / cm}^3$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 の何れか 1 項に記載の III 族窒化物半導体発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化アルミニウムガリウム層の製造方法、III 族窒化物半導体発光素子の製造方法および III 族窒化物半導体発光素子に係り、特に窒化アルミニウムガリウム層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給することにより、p 型の窒化アルミニウムガリウム層の特性を改良する技術に関する。

10

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、短波長の光を発光する発光素子用の半導体材料として、III 族窒化物半導体 (III 族窒化物半導体は、一般式  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x + y \leq 1$ ) で表わされるものとする。) が注目を集めている。一般に III 族窒化物半導体は、サファイア単結晶を始めとする種々の酸化物結晶や III-V 族化合物半導体結晶等を基板として、その上に有機金属化学気相反応法 (MOCVD 法) や分子線エピタキシー法 (MBE 法) あるいは水素化物気相エピタキシー法 (HVPE 法) 等によって積層される。

20

## 【0003】

III 族窒化物半導体は、GaN、AlN、InN 等の基本となる 2 元半導体の組み合わせにより構成されるが、その中でも GaN について開発が盛んに行なわれている。また、GaN に In あるいは Al を混ぜた窒化インジウムガリウム (InGaN と略記する) や窒化アルミニウムガリウム (AlGaN と略記する) の 3 元混晶の研究も進められている。

## 【0004】

これらの InGaN や AlGaN 等の 3 元混晶を用いて、注入キャリアの閉じ込めに有効なダブルヘテロ構造の発光部を作製すれば、III 族窒化物半導体を用いた発光素子の発光効率の向上が可能となり、高輝度の発光ダイオード (LED) や短波長のレーザダイオード (LD) を実現することが出来る。

30

## 【0005】

特に InGaN は、その In 組成比を変化させることによりバンドギャップエネルギーを GaN の 3.4 eV から InN の 2 eV まで変えることが出来るので、可視の発光素子用の発光層として用いることが出来る。また AlGaN は、InGaN よりバンドギャップエネルギーが大きいので、ダブルヘテロ構造の発光部において InGaN からなる発光層の両側に接して配置させる n 型クラッド層および p 型クラッド層として用いることが出来る。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

40

しかしながら、InGaN のような In を含有する III 族窒化物半導体を発光層とする III 族窒化物半導体発光素子には、以下のような問題点があった。すなわち、比較的蒸気圧の高い In を含む III 族窒化物半導体からなる発光層の結晶品質を高めるためには、In を含む III 族窒化物半導体は、GaN あるいは AlGaN の成長温度よりも低い温度で成長しなければならなかった。

## 【0007】

これに対し、結晶性が良く良好な導電性を示す p 型の AlGaN からなるクラッド層を作製するためには、In を含む III 族窒化物半導体より高い成長温度で AlGaN を成長させなければならない。従って、AlGaN クラッド層で In を含む III 族窒化物半導体からなる発光層を挟み込んだダブルヘテロ構造の発光部を作製する場合には、発光層と

50

その上に形成する  $\text{AlGaIn}$  クラッド層とで成長温度を変える必要があった。

【0008】

しかし、発光層の成長とその上に形成する  $\text{AlGaIn}$  クラッド層の成長との間で成長温度を上げると、発光層の成長後の昇温過程において、発光層から蒸気圧の高い  $\text{In}$  の蒸発が起こり、発光層の品質の劣化や発光層とクラッド層の界面の劣化につながり、ひいては  $\text{III}$  族窒化物半導体素子の特性の変化や劣化につながっていた。

【0009】

この問題を解決する為の方法として、 $p$  型クラッド層に  $\text{InGaIn}$  を用い、 $\text{In}$  を含む発光層と同程度の低温で  $p$  型クラッド層を成長させる方法が提案されている。(2001 年春季応用物理学学会講演予講集、415 頁、31a-K-11) しかし、このような条件で成長された  $p$  型  $\text{InGaIn}$  からなるクラッド層は  $p$  型層として機能するだけの十分なキャリア濃度を得ることが難しかった。

10

【0010】

また  $p$  型クラッド層には、発光素子に電流注入した際に  $n$  側電極から流れ込む電子が、発光層内でホールと再結合することなく  $p$  側電極に流れていくことを防ぎ、電子を発光層に滞留させる効果も求められている。そのためには、発光層と  $p$  型クラッド層の間には十分なバンドギャップエネルギーの差が必要である。しかし  $p$  型の  $\text{InGaIn}$  からなるクラッド層では、発光層との間に十分なバンドギャップエネルギーの差を確保することが難しく、結果として発光素子の発光効率の低下につながっていた。

20

【0011】

また、特開 2001-97800 号公報には、 $\text{AlGaIn}$  成長時に  $\text{In}$  を導入することで、結晶性の良い  $\text{AlGaIn}$  が得られることが示されている。しかし、上述の特許文献の発明は、得られた  $\text{AlGaIn}$  結晶中に  $\text{In}$  が存在することによりクラックの発生しない  $\text{AlGaIn}$  薄膜が得られるという効果を有するものであり、得られた  $\text{AlGaIn}$  薄膜の結晶品質、特にその  $p$  型導電性については記載されていない。

【0012】

本発明は上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、 $\text{In}$  を含む  $\text{III}$  族窒化物半導体からなる発光層上に、該発光層よりバンドギャップエネルギーが大きく、かつ結晶性が良く良好な導電性を示す  $p$  型の窒化アルミニウムガリウム ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ : 但し  $0 < x < 1$ ) からなるクラッド層を、発光層の結晶品質を劣化させることなく積層することが可能となるための条件を示し、発光効率に優れた  $\text{III}$  族窒化物半導体発光素子を提供することを目的とする。また本発明は、結晶性が良く十分なキャリア濃度を有する  $p$  型の窒化アルミニウムガリウム ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ : 但し  $0 < x < 1$ ) 層の成長条件を明らかにすることを目的とする。

30

【0013】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、

(1) 成長雰囲気中にアルミニウム原料、ガリウム原料、窒素原料および  $p$  型不純物原料を供給し、基板上に、 $p$  型の窒化アルミニウムガリウム ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ : 但し  $0 < x < 1$ ) 層を成長させる窒化アルミニウムガリウム層の製造方法において、窒化アルミニウムガリウム層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給することを特徴とする窒化アルミニウムガリウム層の製造方法。

40

(2) 窒化アルミニウムガリウム層の成長を有機金属化学気相反応法 (MOCVD 法) で行うことを特徴とする上記 (1) に記載の窒化アルミニウムガリウム層の製造方法。

(3) 窒化アルミニウムガリウム層の成長温度が、 $800 \sim 1100$  の範囲であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の窒化アルミニウムガリウム層の製造方法。

(4) インジウム原料の供給量が、アルミニウム原料とガリウム原料の供給量の和に対して、 $0.1\% \sim 100\%$  の範囲であることを特徴とする上記 (1) ないし (3) のいずれか 1 項に記載の窒化アルミニウムガリウム層の製造方法。

50

(5) 窒化アルミニウムガリウム層中の  $I n$  濃度が  $10^{15} \sim 10^{19} n / cm^3$  の範囲であることを特徴とする上記(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の窒化アルミニウムガリウム層の製造方法。

(6) p型不純物原料が  $Mg$  を含むことを特徴とする上記(1)ないし(5)のいずれか1項に記載の窒化アルミニウムガリウム層の製造方法。

である。

#### 【0014】

また本発明は、

(7) 基板上に、MOCVD法により、III族窒化物半導体からなるn型クラッド層、 $I n$ を含有するIII族窒化物半導体からなる発光層、窒化アルミニウムガリウム層からなるp型クラッド層を順次積層し、n型クラッド層、発光層、p型クラッド層でダブルヘテロ構造の発光部を形成するIII族窒化物半導体発光素子の製造方法において、p型クラッド層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給することを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子の製造方法。

(8) 発光層が  $InGa N$  からなり、p型クラッド層の成長温度を  $800 \sim 1000$  の範囲とすることを特徴とする上記(7)に記載のIII族窒化物半導体発光素子の製造方法。

(9) p型クラッド層の成長中に供給するインジウム原料の供給量が、アルミニウム原料とガリウム原料の供給量の和に対して、 $0.1\% \sim 100\%$  の範囲であることを特徴とする上記(7)または(8)に記載のIII族窒化物半導体発光素子の製造方法。

(10) p型クラッド層中のインジウム濃度が  $10^{15} \sim 10^{19} n / cm^3$  の範囲であることを特徴とする上記(7)ないし(9)のいずれか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子の製造方法。

(11) p型クラッド層に添加するp型不純物が、 $Mg$ であることを特徴とする上記(7)ないし(10)のいずれか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子の製造方法。

(12) p型クラッド層のキャリア濃度が  $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} n / cm^3$  の範囲であることを特徴とする上記(7)ないし(11)に記載のIII族窒化物半導体発光素子の製造方法。

(13) 上記(7)ないし(12)に記載のIII族窒化物半導体発光素子の製造方法で作製したIII族窒化物半導体発光素子。

である。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

本発明では、成長雰囲気中にアルミニウム原料、ガリウム原料、窒素原料およびp型不純物原料を供給し、基板上に、p型の  $AlGa N$  層を成長させる際に、 $AlGa N$  層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給する。これにより、結晶性が良く十分なキャリア濃度を有するp型  $AlGa N$  層の成長することが出来る。ここで本発明では、基板としてサファイア、シリコン( $Si$ )、 $GaN$ 、 $AlN$ 、 $GaAs$ 、 $SiC$ 、 $ZrB_2$ 等を使用することが出来る。また、基板上にp型の  $AlGa N$  層を成長させる場合、基板と  $AlGa N$  層との間に他のIII族窒化物半導体層が積層されていても構わない。

#### 【0016】

本発明では、 $AlGa N$  層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給することにより、 $I n$  原子が結晶の成長表面でアンチサーファクタントとして機能し、結晶の成長表面におけるアルミニウム原料、ガリウム原料のマイグレーションが促進され、その結果、結晶性が良く良好な導電性を示すp型  $AlGa N$  層を成長することが出来ると考えられる。

#### 【0017】

本発明の  $AlGa N$  層の成長方法としては、分子線エピタキシー法(MBE法)、有機金属化学気相反応法(MOCVD法)、ハイドライド気相成長法(HVPE法)などが挙げられる。このうちMOCVD法は、結晶成長の制御性に優れ、品質の良い  $AlGa N$  層を製造することが出来、また原料使用効率が優れているため、特に好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

A l G a N 層の成長方法として M O C V D 法を用いる場合、アルミニウム原料、ガリウム原料、インジウム原料として、以下のような原料を使用することが出来る。ガリウム原料としては、トリメチルガリウム ( $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ : TMG)、トリエチルガリウム ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ : TEG) などの一般式  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Ga}$  (ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は低級アルキル基を示す。) で表されるトリアルキルガリウムを使用することが出来る。また、アルミニウム原料としては、トリメチルアルミニウム ( $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ : TMA)、トリエチルアルミニウム ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ : TEA) などの一般式  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Al}$  (ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は低級アルキル基を示す。) で表されるトリアルキルアルミニウムを使用することが出来る。また、インジウム原料としては、トリメチルインジウム ( $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ : TMI)、トリエチルインジウム ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$ : TEI) などの一般式  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{In}$  (ここで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は低級アルキル基を示す。) で表されるトリアルキルインジウムを使用することが出来る。またこれらは、単独であるいは混合して用いることが出来る。

10

## 【 0 0 1 9 】

また窒素原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1, 1 - ジメチルヒドラジン、1, 2 - ジメチルヒドラジン、t - ブチルアミン、エチレンジアミンなどを用いることが出来る。これらは単独でまたは混合して用いることが出来る。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは分子中に炭素原子を含まないため、III 族窒化物半導体に対する炭素の汚染が少なく特に好適である。

20

## 【 0 0 2 0 】

本発明の A l G a N 層の成長温度は、800 ~ 1100 の範囲とするのが望ましい。成長温度が800 より低いと A l G a N 層の結晶性が悪化し十分な p 型伝導性を示さなくなるとい問題がある。また1100 より高いと A l G a N 層の昇華が始まり、成長速度が減少してしまうという問題がある。

## 【 0 0 2 1 】

また本発明では、窒化アルミニウムガリウム層の成長中に成長雰囲気中に供給するインジウム原料の供給量が、アルミニウム原料とガリウム原料の供給量の和に対して、0.1% ~ 100% の範囲とするのが望ましい。インジウム原料、アルミニウム原料、ガリウム原料の供給量とは、単位時間当たりの原子数で表した原料の供給量 (例えば、mol/min で表す。) を言う。アルミニウム原料とガリウム原料の供給量の和に対するインジウム原料の供給量が、0.1% より小さいとアンチサーファクタントとしての十分な効果が得られないという問題がある。また、100% より大きいと結晶性が悪化するという問題がある。

30

## 【 0 0 2 2 】

本発明の A l G a N 層の成長方法に M O C V D 法を用いる場合、成長圧力は 50 ~ 1000 hPa とするのが、成長速度が大きく結晶性が優れた A l G a N 層が得られるため望ましい。また、成長雰囲気ガスとしては水素や窒素を用いるのが望ましい。

## 【 0 0 2 3 】

上記の条件で A l G a N 層を成長する結果、本発明の A l G a N 層中の In 濃度は、およそ  $10^{15} \sim 10^{19} \text{ n/cm}^3$  の範囲となる。A l G a N 層中に含まれる濃度範囲がおよそ  $10^{15} \sim 10^{19} \text{ n/cm}^3$  の In は、A l G a N 層の結晶特性に対して結晶性を良くするという影響を与えるため好ましい。

40

## 【 0 0 2 4 】

本発明では、A l G a N 層の成長雰囲気中に供給する不純物原料は、Mg を含むことが望ましい。Mg は、結晶中にドーパされた原子のうちアクセプタとして機能する原子の割合が高いという利点がある。Mg を含む不純物原料としては、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムやビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウムなどを使用することが出来る。

## 【 0 0 2 5 】

50

また、本発明のⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の製造方法は、基板上に、ＭＯＣＶＤ法により、ⅢⅢⅢ族窒化物半導体からなるｎ型クラッド層、Ⅲｎを含有するⅢⅢⅢ族窒化物半導体からなる発光層、窒化アルミニウムガリウム層からなるｐ型クラッド層を順次積層し、ｎ型クラッド層、発光層、ｐ型クラッド層でダブルヘテロ構造の発光部を形成するⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の製造方法において、ｐ型クラッド層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給するものである。

#### 【００２６】

本発明では、Ⅲｎを含有するⅢⅢⅢ族窒化物半導体からなる発光層の上に窒化アルミニウムガリウム層からなるｐ型クラッド層を積層する際、ｐ型クラッド層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給する結果、ｐ型クラッド層の成長温度を８００～１０００の範囲にしても、結晶性が良く良好な導電性を示すｐ型のＡｌＧａＮからなるクラッド層が作製可能となる。このようにｐ型クラッド層の成長温度を１０００以下とすることが出来るため、発光層の上にｐ型クラッド層を積層する際の発光層の結晶品質が劣化することがなくなり、発光効率に優れたⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子が製造できる。

#### 【００２７】

ＡｌＧａＮからなるｐ型クラッド層を成長する際に、成長雰囲気中にⅢｎ原料を供給すると、Ⅲｎ原子により成長表面における原料のマイグレーションが促進され、その結果、成長温度を８００～１０００の範囲として成長させたにも拘らず、結晶性が良く良好なｐ型の導電性を示すＡｌＧａＮからなるｐ型クラッド層を成長することが出来ると考えられる。また本発明の方法により成長したｐ型クラッド層は、成長後に特別な熱処理を施さなくても十分なキャリア濃度を得ることが出来る。

#### 【００２８】

ＭＯＣＶＤ法により発光層の上にＡｌＧａＮ層からなるｐ型クラッド層を成長するのに好適な条件は、前述のｐ型のＡｌＧａＮ層の成長条件と同じである。

#### 【００２９】

図１に本発明に係るⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子の積層構造の一例を示す。図１に示すⅢⅢⅢ族窒化物半導体発光素子は、サファイア基板１０１の一主面上にＧａＮからなるｎ型クラッド層１０３、ⅢｎＧａＮとＧａＮとを交互に積層した多重量子井戸（ＭＱＷ）構造の発光層１０５、本発明の特徴であるＡｌＧａＮからなるｐ型クラッド層１０７、ｐ型ＧａＮ層１０９が順次積層された構造となっている。

#### 【００３０】

上記のｎ型クラッド層１０３、発光層１０５、ｐ型クラッド層１０７、ｐ型ＧａＮ層１０９は、ＭＯＣＶＤ法を用いてサファイア基板１０１上に積層した。上記の各層の膜厚、成長温度を表１に示す。

#### 【００３１】

##### 【表１】

	層厚（ｎｍ）	成長温度（℃）
ｎ型クラッド層	２０００	１１００
発光層	５０	８００
ｐ型クラッド層	５０	１０００
ｐ型ＧａＮ層	１００	１０００

#### 【００３２】

このｐ型クラッド層１０７の成長中に、Ⅲｎ原料の供給量がＡｌ原料とガリウム原料の供給量の和に対しておよそ１０％となるようにして、成長雰囲気中にⅢｎ原料を供給した。

またSIMSによる分析の結果、成長後のp型クラッド層中のIn濃度は $10^{18} \text{ n/cm}^3$ 程度であった。

【0033】

また、p型クラッド層107にドーピングするp型不純物としては、Mgを用いた。本発明では、p型不純物であるMg原料の添加量を制御することにより、p型クラッド層107のキャリア濃度を $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} \text{ n/cm}^3$ の範囲で制御することができる。p型クラッド層107のキャリア濃度を $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19} \text{ n/cm}^3$ の範囲で制御できると、発光素子の発光効率が向上するという利点がある。

【0034】

成長中にインジウム原料を供給しないで成長した従来のp型AlGaIn層では、成長温度によりそのキャリア濃度が変化していた。例えば成長温度が1100と高温の場合は、p-n接合を形成するために最も好ましいキャリア濃度である $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^3$ 以上のキャリア濃度が得られることが広く知られていた。しかし、1100のような高温でAlGaIn層からなるp型クラッド層を成長させると、下地となるInを含むIII族窒化物半導体からなる発光層の結晶性を劣化させ、発光素子としての性能を低下させてしまうという問題が生じていた。

【0035】

本発明では、発光層105の上に成長させるp型クラッド層107を800～1000の低温で成長させることにより、発光層105の結晶性の劣化を引き起こすことがなくなった。すなわち、p型クラッド層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を添加することにより、800～1000の温度で成長させても、結晶性に優れ十分なキャリア濃度を有するp型クラッド層107を得ることが出来るようになった。

【0036】

図1に示した積層構造を有するIII族窒化物半導体発光素子の特性を、AlGaInからなるp型クラッド層107を、成長中にインジウム原料を供給しない従来の方法で1100で成長させた場合と、本発明の方法により1000で成長した場合とで比較した結果を表2に示す。表2には、p型クラッド層107の成長温度、キャリア濃度および発光層105の発光強度を示す。ここで発光層105の発光強度は、He-Cdレーザーを励起源としたフォトルミネセンス測定法により測定した。

【0037】

【表2】

	従来の方法	本発明の方法
p型クラッド層の成長温度(℃)	1100	1000
p型クラッド層のキャリア濃度( $\text{n/cm}^3$ )	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{18}$
発光層の発光強度(任意単位)	1	10

【0038】

表2より、従来の方法による発光素子と本発明の方法による発光素子とでは、p型クラッド層は同等のキャリア濃度を示しているのに、発光層の発光強度は、従来の発光素子に比べて本発明の発光素子が10倍程度高くなっていることがわかる。

【0039】

このことは、従来の方法により高温でp型クラッド層を成長させた場合、Inを含有する発光層の結晶品質を悪化させ、発光素子の発光特性が劣化してしまうのに対し、本発明の方法により低温でp型クラッド層を成長させると、発光層の劣化が抑えられ、発光素子の発光特性が向上することを示している。また、表2から本発明のp型クラッド層が十分なキャリア濃度を有することも分かる。

【0040】

## 【実施例】

## (実施例 1)

本発明に係わる III 族窒化物半導体発光素子とその製造方法を、実施例をもとに説明する。なお本実施例 1 では、n 型ドーパントとして Si をドーピングするために、窒素で希釈したシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を用いた。また、p 型ドーパントとして Mg をドーピングするために、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg} : \text{Cp}_2\text{Mg}$ ) を用いた。本実施例 1 に係る III 族窒化物半導体発光素子用エピタキシャルウェハの作製は、MOCVD 法を用いて以下の手順で行った。

## 【0041】

基板として鏡面研磨した C 面を有するサファイアを用いた。基板を MOCVD 法による成長のための反応炉内に載置し、まず 1150 で水素ガスを流通して、基板と反応炉のサーマルクリーニングを行った。サーマルクリーニングの終了後、基板の温度を 550 にし、キャリアガスに水素を用いて TMG とアンモニアを反応炉内へ供給し、GaN からなるバッファ層を基板上に 200 形成した。

## 【0042】

次に基板の温度を 1150 に昇温させ、TMG とアンモニアとシランガスを反応炉内へ供給し、バッファ層上に Si をドーピングした GaN からなる n 型クラッド層を約 3.0  $\mu\text{m}$  成長させた。次に、基板温度を 800 まで降温して、キャリアガスを窒素に切り換えた。そして TEG、TMI、及びアンモニアを供給して、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  からなる井戸層と GaN からなる障壁層を交互に 5 ペア積層させた MQW 構造の発光層を n 型クラッド層上に形成した。 $\text{InGaN}$  井戸層の厚さは 2 nm、GaN 障壁層の厚さは 8 nm とした。

## 【0043】

その後、基板温度を 1000 まで昇温して、キャリアガスを水素に切り換えた。そして TMG、TMA、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ 、及びアンモニアを供給して、発光層上に  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  からなる p 型クラッド層を、50 nm の厚さで形成した。この p 型クラッド層の成長中に、成長雰囲気中に In 原料として TMI を供給した。TMG および TMA の供給量はそれぞれ  $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$  と  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$  であり、また TMI の供給量は  $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/min}$  としたので、TMG と TMA の供給量の和に対する TMI の供給量は約 13% となった。形成された p 型クラッド層中の In 濃度は  $10^{18} \text{ n/cm}^3$  程度であった。また p 型クラッド層のキャリア濃度は  $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^3$  であった。

## 【0044】

その後、TMA の供給を止めて、p 型クラッド層上に GaN からなる p 型コンタクト層を 0.1  $\mu\text{m}$  形成した。この p 型コンタクト層の成長中にも、成長雰囲気中に In 原料として TMI を供給した。この p 型コンタクト層中の In 原子濃度は  $10^{18} \text{ n/cm}^3$  程度であった。また p 型コンタクト層のキャリア濃度は  $1 \times 10^{18} \text{ n/cm}^3$  であった。p 型コンタクト層の成長後、反応炉内に流通するガスを窒素とアンモニアのみにし、室温まで基板の温度を下げた。

## 【0045】

以上の手順により、III 族窒化物半導体発光素子用エピタキシャルウェハを作製した。このウェハを反応炉から取り出した後、公知の手段により電極を形成し個々の素子に分離して、図 2 に示す断面構造を有する LED を作製した。図 2 で 201 はサファイア基板、203 は GaN からなる n 型クラッド層、205 は  $\text{InGaN}$  井戸層と GaN 障壁層とからなる MQW 構造の発光層、207 は  $\text{AlGaIn}$  からなる p 型クラッド層、209 は GaN からなる p 型コンタクト層、211 は n 型電極、213 は p 型電極である。この LED に順方向に電流を流したところ、発光波長 400 nm の明瞭な青色発光を示した。順方向電流が 20 mA の際の LED の発光強度は 2.0 mW であった。

## 【0046】

## (比較例 1)

p 型クラッド層と p 型コンタクト層を 1050 で成長させたことを除いて、実施例 1 と

10

20

30

40

50



同様の手順によりＬＥＤを作製した。作製したＬＥＤについて実施例１と同様の評価を行なったところ、発光強度が１．０ｍＷ以下であった。

【００４７】

（比較例２）

p型クラッド層とp型コンタクト層をそれぞれIn原料を添加しないで１０００で成長させたことを除いて、実施例１と同様の手順によりＬＥＤを作製した。作製したＬＥＤについて実施例１と同様の評価を行なったところ、p型クラッド層とp型コンタクト層はp型の電気特性を示さず、またＬＥＤの発光強度は０．５ｍＷ以下であった。

【００４８】

【発明の効果】

10

本発明によれば、窒化アルミニウムガリウム層の成長中に成長雰囲気中にインジウム原料を供給することにより、結晶性が良く十分なキャリア濃度を有するp型AlGaIn層の成長することが出来る。

【００４９】

また本発明によれば、半導体発光素子として利用するのに十分なp型のキャリア濃度を有するAlGaInからなるクラッド層を、８００～１０００の温度で成長することが出来る。そのため、Inを含むIII族窒化物半導体からなる発光層の結晶品質や発光特性を劣化させることが無くなる結果、本発明のIII族窒化物半導体発光素子は、従来の発光素子に比較して発光効率の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

20

【図１】本発明に係るIII族窒化物半導体発光素子の積層構造を示す図

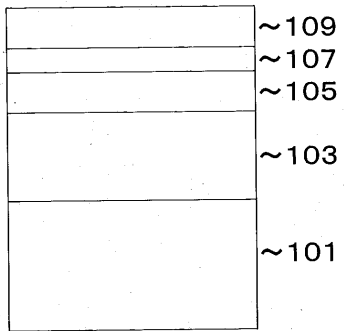
【図２】本発明の実施例１に係るＬＥＤの断面構造を示す図

【符号の説明】

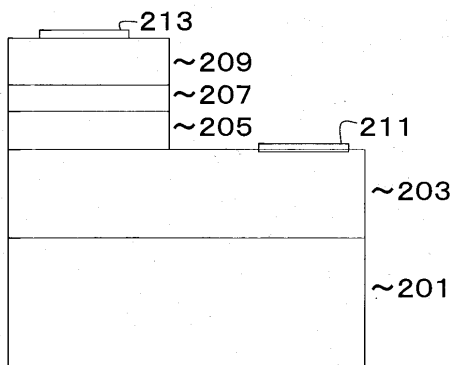
１０１	サファイア基板
１０３	n型クラッド層
１０５	発光層
１０７	p型クラッド層
１０９	p型GaIn層
２０１	サファイア基板
２０３	n型クラッド層
２０５	発光層
２０７	p型クラッド層
２０９	p型コンタクト層
２１１	n型電極
２１３	p型電極

30

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

合議体

審判長 寺本 光生

審判官 筑波 茂樹

審判官 川端 修

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 9 7 8 0 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 9 4 1 4 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 4 2 2 1 ( J P , A )  
特開平 9 - 3 1 2 4 1 6 ( J P , A )  
特開平 9 - 1 5 3 6 4 2 ( J P , A )  
特開平 9 - 2 9 3 8 9 7 ( J P , A )  
特開平 6 - 2 6 8 2 5 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 1 6 2 8 4 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L21/205

H01L33/06

H01L33/32

H01S 5/323

H01S 5/343