

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3679097号
(P3679097)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 L 33/00

H O 1 L 33/00

C

C 3 O B 15/34

C 3 O B 15/34

H O 1 L 21/205

H O 1 L 21/205

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-137912 (P2003-137912)	(73) 特許権者	000153236 株式会社光波 東京都練馬区向山2丁目6番8号
(22) 出願日	平成15年5月15日(2003.5.15)	(74) 代理人	100071526 弁理士 平田 忠雄
(65) 公開番号	特開2004-56098 (P2004-56098A)	(72) 発明者	一ノ瀬 昇 神奈川県横浜市金沢区東朝比奈1丁目34番12号
(43) 公開日	平成16年2月19日(2004.2.19)	(72) 発明者	島村 清史 千葉県船橋市芝山6丁目13番15号
審査請求日	平成16年10月18日(2004.10.18)	(72) 発明者	金子 由基夫 東京都練馬区向山2丁目6番8号 株式会社光波内
(31) 優先権主張番号	特願2002-160630 (P2002-160630)		
(32) 優先日	平成14年5月31日(2002.5.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$G a_2 O_3$ 単結晶基板と、前記基板上に形成された p n 接合部とを含み、前記 p n 接合部は、一導電型の前記基板上に形成された前記一導電型の G a N 系化合物半導体薄膜と、前記一導電型の G a N 系化合物半導体薄膜上に形成された前記一導電型と反対の他の導電型の G a N 系化合物半導体薄膜とによって形成されることを特徴とする発光素子。

【請求項2】

前記一導電型の G a N 系化合物半導体薄膜は、第1の所定のバンドギャップエネルギーを有する前記一導電型の G a N 系化合物半導体薄膜と、前記第1の所定のバンドギャップエネルギーより小さい第2の所定のバンドギャップエネルギーを有する前記一導電型の G a N 系化合物半導体薄膜とを含み、前記他の導電型の G a N 系化合物半導体薄膜は、前記第2の所定のバンドギャップエネルギーより大なる第3の所定のバンドギャップエネルギーを有することを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】

前記第1の所定のバンドギャップエネルギーを有する G a N 系化合物半導体薄膜は、 $I n_a G a_{1-a} N$ (ただし、 $0 < a < 1$)、 $G a N$ 、および $A l_b G a_{1-b} N$ (ただし、 $0 < b < 1$) より選択された1つの材料によって形成され、

前記第2の所定のバンドギャップエネルギーを有する G a N 系化合物半導体薄膜は、 $I n_c G a_{1-c} N$ (ただし、 $0 < c < 1$ 、 $a < c$) によって形成され、

10

20

前記第3の所定のバンドギャップエネルギーを有するGaN系化合物半導体薄膜は、GaN、および $Al_dGa_{1-d}N$ （ただし、 $0 < d < 1$ ）より選択された1つの材料によって形成されることを特徴とする請求項2記載の発光素子。

【請求項4】

前記基板は、表面を(101)面とし、

前記pn接合部は、前記(101)面上に形成されたGaN系化合物半導体薄膜からなることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項5】

前記GaN系化合物半導体薄膜は、そのV族元素の原子配列が前記基板中の酸素原子の原子配列と同じ配列を有することを特徴とする請求項1記載の発光素子。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可視から近紫外で発光するのに十分広いバンドギャップを有する発光素子およびその製造方法に関し、特に、可視領域から紫外領域の光を透過する無色透明の導電体を得ることができ、その導電体を基板に用いて垂直構造とすることが可能であり、基板側をも光の取り出し面とすることができる発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の発光素子として、SiCからなる基板上にGaNからなるn型層およびp型層を積層したものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

20

【0003】

SiCは、茶褐色の透明性を有し、約427nmまでの可視光を透過するため、基板側からも発光光を透過させることができる。

【0004】

このSiCを用いた発光素子は、SiCの単結晶ウエハ上にSiC薄膜をエピタキシャル成長させてSiCエピタキシャル基板を形成し、この基板上にGaNからなるn型層およびp型層を形成して、これらを切り出すことによって複数の発光素子にすることによって製造されている。

【0005】

30

従来の発光素子として、サファイア基板上にGaN系化合物半導体発光層を形成し、電極配置を水平構造にしたものがある（例えば、特許文献2参照。）

また、従来のEFG（Edge defined film Fed Growth）法として、イリジウム製のダイおよびルツボを使用して希土類バナデイト単結晶を作成するものがある（例えば、特許文献3及び4参照。）

また、従来のEFG法として、ルチル板状単結晶を作成するものがある（例えば、特許文献5参照。）

また、従来のGa₂O₃系単結晶の成長方法として、FZ法やフラックス法を用いたものがある（例えば、非特許文献1参照。）

また、従来のPLD法として、立方晶系酸化物の(111)単結晶基板上にZnO等の六方晶系結晶構造の(0001)配向単結晶性薄膜を成長させるものがある（例えば、特許文献6参照。）

40

【特許文献1】

特開2002-255692号公報（段落0008）

【特許文献2】

特許第2918139号公報（段落0024、図2）

【特許文献3】

特開平10-231199号公報（段落0004～0008、図1）

【特許文献4】

特開平11-157987号公報（段落0008、図1）

50

【特許文献5】

特許第2814325号公報(段落0005、図1)

【特許文献6】

特開2002-68889号公報(段落0005)

【非特許文献1】

M. Saurat, A. Revcolevschi, 「Rev. Int. Hautes Temper. et Refract」 1971, 8号, P. 291

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、SiCは、単結晶ウエハの結晶性が悪く、単結晶の垂直方向に貫通するいわゆるマイクロパイプ欠陥が存在するため、マイクロパイプ欠陥を避けてn型層およびp型層を形成して切り出さなければならず、発光素子としての生産性が悪いという問題がある。

10

【0007】

また、SiCは、青色領域までの光を透過するが、紫外領域の光を透過しない。従って、基板側から発光光を取り出す場合は、可視領域から紫外領域の光を発光するGaNの発光光のうち紫外領域の光を透過できないため、基板側を紫外光の取り出し面とすることができないという問題がある。また、SiCは、着色しているため、SiCを透過する光は、発光波長の一部が吸収されるという問題がある。

【0008】

従って、本発明の目的は、可視領域から紫外領域の光を透過する無色透明の導電体を得ることができ、その導電体を基板に用いて垂直構造とすることが可能であり、基板側をも光の取り出し面とすることができる発光素子およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、生産性のよい発光素子およびその製造方法を提供することにある。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の一実施の態様は、 Ga_2O_3 単結晶基板と、前記基板の上に形成されたpn接合部とを含み、前記pn接合部は、一導電型の前記基板の上に形成された前記一導電型のGaN系化合物半導体薄膜と、前記一導電型のGaN系化合物半導体薄膜上に形成された前記一導電型と反対の他の導電型のGaN系化合物半導体薄膜とによって形成される発光素子を提供する。

30

【0010】

本発明の他の実施の態様では、前記一導電型のGaN系化合物半導体薄膜は、第1の所定のバンドギャップエネルギーを有する前記一導電型のGaN系化合物半導体薄膜と、前記第1の所定のバンドギャップエネルギーより小さい第2の所定のバンドギャップエネルギーを有する前記一導電型のGaN系化合物半導体薄膜とを含み、前記他の導電型のGaN系化合物半導体薄膜は、前記第2の所定のバンドギャップエネルギーより大なる第3の所定のバンドギャップエネルギーを有することができる。

【0011】

本発明の他の実施の態様では、前記第1の所定のバンドギャップエネルギーを有するGaN系化合物半導体薄膜は、 $In_aGa_{1-a}N$ (ただし、 $0 < a < 1$)、GaN、および $Al_bGa_{1-b}N$ (ただし、 $0 < b < 1$)より選択された1つの材料によって形成され、前記第2の所定のバンドギャップエネルギーを有するGaN系化合物半導体薄膜は、 $In_cGa_{1-c}N$ (ただし、 $0 < c < 1$ 、 $a < c$)によって形成され、前記第3の所定のバンドギャップエネルギーを有するGaN系化合物半導体薄膜は、GaN、および $Al_dGa_{1-d}N$ (ただし、 $0 < d < 1$)より選択された1つの材料によって形成される。

40

【0012】

本発明の他の実施の形態では、前記基板は、表面を(101)面とし、前記pn接合部は、前記(101)面上に形成されたGaN系化合物半導体薄膜から形成することができ、また、前記GaN系化合物半導体薄膜は、そのV族元素の原子配列が前記基板中の酸素

50

原子の原子配列と同じ配列を有することもできる。

【0013】

【発明の実施の形態】

<基板>

- Ga_2O_3 は、導電性を有するので、電極構造が垂直型のLEDを作ることができ、その結果、素子全体を電流通路にすることができることから電流密度を低くすることができるので、発光素子の寿命を長くすることができる。

【0014】

実際、n型導電性を有する - Ga_2O_3 基板の比抵抗を測定した結果、図1に示すように、室温で $0.1 \cdot cm$ 程度の値が得られている。また、発光素子として用いる温度範囲において、比抵抗の温度変化は小さいため、発光素子としての安定性が得られる。

10

【0015】

また、電極構造が垂直型のため、n層をエッチングによって露出させる必要がないので、素子製造工数が少なく済み、基板の単位面積当たりの素子数を多く取れるので、低コストで製造できる。

【0016】

サファイアを基板とする場合、電極構造が水平型となるため、III-V族系化合物半導体の薄膜成長の後、n層を露出させてからn電極を取り付けるため、マスキングやエッチングなどの工程が別途必要となる。ところが、電極構造が垂直型の場合、例えば、GaAs系発光素子のように、前記のマスキングやエッチング工程などは、必要がなくなる。

20

【0017】

SiCの場合、3C、4H、6H、15Rなどの多くの相が存在し、単相での基板を得ることは困難である。硬度は非常に高く、加工性が悪いことから、平坦な基板は得られにくく、原子スケールで見た場合、基板表面には相の異なる多数のステップが存在する。その基板の上に薄膜を成長させた場合、多数の結晶性や欠陥密度の異なる膜が成長することになる。このように、SiCの場合、一つの基板上において、無数の質の異なる核が成長し、結果として、それらが合わさる形で膜が成長するので、膜の品質向上は極めて困難となる。実際、SiCとGaNの格子不整合は、理論上は3.4%とされているが、前記のような理由のため、実際の格子不整合は極めて大きいのが現状である。

【0018】

これに対して、- Ga_2O_3 は単相であり、かつ原子スケールで平坦であるために、SiCで見られるような実際上の大きな格子不整合は見られない。バンドギャップの観点においては、SiCの場合、例えば6H-SiCの場合、 $3.03 eV$ であるので、約427nm以下の波長域においては不透明である。III-V族系化合物半導体の発光領域は、約550~380nmであることを考えた場合、SiCで利用できる波長範囲は、その約2/3であると言わざるを得ない。これに対して、- Ga_2O_3 の場合、約260nmまで透過するので、III-V族系化合物半導体の発光領域の全波長範囲、特に、紫外領域での利用が可能になる。

30

【0019】

本発明に用いられる基板は、- Ga_2O_3 を基本とするが、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、In、Si、GeおよびSnからなる群から選ばれる1種以上を添加したGaを主成分とした酸化物で構成してもよい。これらの添加元素の作用は、格子定数あるいはバンドギャップエネルギーを制御するためである。例えば、 $(Al_xIn_yGa_{(1-x-y)})_2O_3$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$) で表わされるガリウム酸化物を用いることができる。

40

【0020】

<熱膨張係数>

熱膨張の観点においても、GaNの熱膨張係数が $5.6 \times 10^{-6} / K$ であるのに対し、- Ga_2O_3 の値は $4.6 \times 10^{-6} / K$ であって、サファイア ($4.5 \times 10^{-6} / K$) と同程度であり、6H-SiC ($3.5 \times 10^{-6} / K$) に対し優位性を持つ。熱膨張係数の違い

50

も、成長膜の品質という観点から見た場合、主要な要素である。

【0021】

<バルク単結晶>

- Ga_2O_3 の最大の特長は、そのバルク単結晶が得られるということである。 $GaAs$ 系材料を中心とする近赤外から赤色領域までにおいては、常にバルク単結晶が得られ、その導電性基板上に格子不整合性の極めて小さな膜が得られてきた。その分、低コストで、かつ、効率の高い発光素子の製造が容易であった。 GaN 系、 $ZnSe$ 系のいわゆる青色発光素子と期待される材料はバルク状の単結晶作製が事実上不可能であった。そのため、導電性で、かつ、発光領域で透明な格子不整合性の小さいバルク単結晶の開発がしのぎを削って行われてきた。現在においても、この問題は本質的には解決されていない。これに

10

【0022】

<EFG法による Ga_2O_3 単結晶>

図2は、EFG法に用いるルツボを示す。このルツボ6は、EFG法引上げ炉(図示せず)に挿入されるものである。ルツボ6は、例えばイリジウム製であって、 Ga_2O_3 融液9を毛細管現象により上昇させるスリット8aを有するスリットダイ8を備える。

【0023】

EFG法において、下記のように単結晶を成長させる。ルツボ6に原料となる Ga_2O_3 を所定量入れ、加熱して溶解し、 Ga_2O_3 融液9とする。ルツボ6内に配置されたスリットダイ8に形成するスリット8aにより Ga_2O_3 融液9を毛細管現象によりスリットダイ8上面に上昇させ、種結晶7に Ga_2O_3 融液9を接触させて冷却し、任意の形状の断面を有する成長結晶10を形成する。

20

【0024】

具体的には、内径48.5mm、肉厚1.5mm、高さ50mmのイリジウム製ルツボ6に、酸化ガリウム原料75gを入れて、厚さ3mm×幅20mm×高さ40mm、スリット間隔0.5mmのスリットダイ8を設置した。該ルツボ6を、通常の大気中、1気圧中で、1760℃、酸素分圧を 5×10^{-2} 気圧に維持して、スリット8a内を毛細管現象で上昇した Ga_2O_3 融液9に Ga_2O_3 の種結晶7を接触させ、1mm/hの速度で単結晶育成を行った。

30

【0025】

スリットダイ8の上部で、スリットダイ8の形状に規定された単結晶を育成させるので、CZ法に比べ、結晶成長界面での温度勾配を極めて小さくできる。さらに、 Ga_2O_3 融液9がスリット8aを通して供給され、結晶の成長速度が Ga_2O_3 融液9内での拡散速度よりも速いので、 Ga_2O_3 融液9中の成分の蒸発ならびに Ga_2O_3 融液9の組成変動を極めて小さくできる。従って、高品質の単結晶が作製できる。また、スリットダイ8の形状により成長結晶10の形状を規定できるため、スリットダイ8の大型化により単結晶を大型化することが容易に実現できる。このように、CZ法などの手法では困難であった Ga_2O_3 単結晶の大型化、高品質化がEFG法により可能となった。

40

【0026】

<FZ法による Ga_2O_3 単結晶>

図3は、FZ法(フローティングゾーン法)により Ga_2O_3 単結晶を製造する赤外線加熱単結晶製造装置を示す。この赤外線加熱単結晶製造装置100は、石英管102と、 Ga_2O_3 種結晶(以下「種結晶」と略す。)107を保持・回転するシード回転部103と、 Ga_2O_3 多結晶素材(以下「多結晶素材」と略す。)109を保持・回転する素材回転部104と、多結晶素材109を加熱して溶融する加熱部105と、シード回転部103、素材回転部104および加熱部105を制御する制御部106とを有して概略構成されている。

50

【0027】

シード回転部103は、種結晶107を保持するシードチャック133と、シードチャック133に回転を伝える下部回転軸132と、下部回転軸132を正回転させるとともに、上下方向に移動させる下部駆動部131とを備える。

【0028】

素材回転部104は、多結晶素材109の上端部109aを保持する素材チャック143と、素材チャック143に回転を伝える上部回転軸142と、上部回転軸142を正逆回転させるとともに、上下方向に移動させる上部駆動部141とを備える。

【0029】

加熱部105は、多結晶素材109を径方向から加熱して溶融するハロゲンランプ151と、ハロゲンランプ151を収容し、ハロゲンランプの発光する光を多結晶素材109の所定部位に集光する楕円鏡152と、ハロゲンランプ151に電源を供給する電源部153とを備える。 10

【0030】

石英管102には、下部回転軸132、シードチャック133、上部回転軸142、素材チャック143、多結晶素材109、 $-Ga_2O_3$ の単結晶108および種結晶107が収容される。石英管102は、酸素ガスと不活性ガスとしての窒素ガスとの混合ガスを供給されて密閉できるようになっている。

【0031】

$-Ga_2O_3$ 単結晶を成長させるには、以下の方法による。まず、種結晶107と多結晶素材109を準備する。すなわち、種結晶107は、例えば、 $-Ga_2O_3$ 単結晶を劈開面に沿って切り出したもので、成長結晶の5分の1以下の径または 5mm^2 以下の断面積を有し、 $-Ga_2O_3$ 単結晶の成長の際に破損しない強度を有する。多結晶素材109は、 Ga_2O_3 の粉末の所定量を図示しないゴム管に充填し、 500MPa で冷間圧縮し、その後、 1500°C で10時間焼結して得られる。 20

【0032】

次に、種結晶107の一端をシードチャック133に保持し、棒状の多結晶素材109の上端部109aを素材チャック143に保持する。上部回転軸142の上下位置を調節して種結晶107の上端と多結晶素材109の下端を接触させる。また、ハロゲンランプ151の光を種結晶107の上端と多結晶素材109の下端との部位に集光するように、上部回転軸142および下部回転軸132の上下位置を調節する。石英管102の雰囲気102aは、窒素と酸素の混合気体(100%窒素から100%酸素の間で変化する。)の全圧1気圧から2気圧に満たされている。 30

【0033】

操作者が図示しない電源スイッチをオンにすると、制御部106は、制御プログラムに従い、各部を制御して以下のように単結晶成長制御を行う。加熱部105に電源が投入されると、ハロゲンランプ151は、種結晶107の上端と多結晶素材109の下端の部位を加熱して、その加熱部位を溶解し、溶解滴を形成する。このとき、種結晶107のみを回転させておく。 40

【0034】

ついで、多結晶素材109と種結晶107とが十分になじむように当該部を反対方向に回転させながら溶解する。適度の $-Ga_2O_3$ 単結晶の溶解物108'ができたときに、多結晶素材109の回転を停止し、種結晶107のみを回転させて多結晶素材109および種結晶107を互いに反対方向に引っ張り、種結晶107よりも細いダッシュネックを形成する。

【0035】

ついで、種結晶107と多結晶素材109を 20rpm で互いに反対方向に回転させながらハロゲンランプ151で加熱し、かつ、多結晶素材109を 5mm/h の割合で上部回転軸142により上方に引っ張る。ハロゲンランプ151により多結晶素材109を加熱すると、多結晶素材109は、溶解して溶解物108'を形成するとともに、それが冷却 50

すると多結晶素材109と同等またはそれよりも小さな径の $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶108が生成する。適度の長さの単結晶を形成した後、生成した $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶108を取り出す。

【0036】

次に、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶108から形成した基板の作製方法を示す。 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶108は、b軸<010>方位に結晶成長させた場合には、(100)面の劈開性が強くなるので、(100)面に平行な面と垂直な面で切断して基板を作製する。a軸<100>方位、c軸<001>方位に結晶成長させた場合は、(100)面、(001)面の劈開性が弱くなるので、全ての面の加工性が良くなり、上記のような切断面の制限はない。

10

【0037】

次に、この実施の形態に係るFZ法による Ga_2O_3 単結晶の効果を説明する。

(イ)所定の方向に結晶を成長させているので、直径1cm以上の大きな $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶108を得ることができる。

(ロ)この $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶108は、a軸<100>方位、b軸<010>方位、あるいはc軸<001>方位を結晶軸とすることにより、クラッキング、双晶化傾向が減少し、高い結晶性が得られる。

(ハ)このような $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶108は、再現性よく生成できるため、半導体等の基板としての利用価値も高い。

【0038】

<II-V族系化合物ZnSe薄膜の形成>

$\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の(101)面上にMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法により、350でZnSeからなるp型導電性を示す薄膜を形成する。ZnSeは、ジメチル亜鉛と H_2Se を用い、p型ドーパントとしてNを NH_3 雰囲気中でドーブする。この場合、Nは、アクセプタとしてSeと置換する。ここで、II族元素として、Zn、Cd、Hgを用い、VI族元素として、O、S、Se、Te、Poを用いる。II-V族系化合物として、例えば、ZnSe、ZnO等が挙げられる。

20

【0039】

<III-V族系化合物薄膜の形成方法>

III-V族系化合物薄膜は、MOCVD法により形成する。III族元素としては、B、Al、Ga、In、Tlを用い、V族元素としては、N、P、As、Sb、Biを用いる。III-V族系化合物として、例えば、GaN、GaAs等が挙げられる。

30

図4は、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の基板の(101)面上にGaNからなる薄膜を成長させたときの原子配列を示す。この場合、GaNの(001)面が、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の(101)面上に成長する。 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の(101)面上には、O(酸素)原子70、70、・・・が配列している。図中O原子70は、実線の正円で示されている。

$\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の(101)面における格子定数は、 $a = b = 0.289 \text{ nm}$ 、 $\gamma = 約116^\circ$ である。GaNの(001)面における格子定数は、 $a_0 = b_0 = 0.319 \text{ nm}$ 、 $\gamma_0 = 120^\circ$ である。図中GaNのN(窒素)原子80は、破線の正円で示されている。

40

【0040】

$\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の(101)面上にGaNの(001)面を成長させてGaNからなる薄膜を形成する場合、格子定数のミスマッチングは、約10%であり、角度のミスマッチングは、約3%である。従って、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶のO原子およびGaNのN原子の原子配列が略同じであるので、GaNからなる薄膜は、均一な平面構造をもつことができる。そのため、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の(101)面上にバッファ層を介することなく、GaNからなる薄膜を形成しても、格子不整合が生じない。

【0041】

また、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶に格子定数調整用のInを添加することにより、 -Ga_2

50

O_3 系単結晶の(101)面における格子定数にGaNの(001)面の格子定数をより近づけることができ、GaNからなる薄膜は、より均一な平面構造をもつことができる。

【0042】

一方、図5は、 Al_2O_3 系結晶の基板の上にGaNからなる薄膜を成長させたときの原子配列を示す。 Al_2O_3 系結晶の(001)面上には、O(酸素)原子75、75、・・・が配列している。図中O原子75は、実線の正円で示されている。 Al_2O_3 系結晶の(001)面における格子定数は、 $a_A = b_A = 0.475 \text{ nm}$ 、 $\alpha_A = 120^\circ$ である。GaNの(001)面における格子定数は、 $a_G = b_G = 0.319 \text{ nm}$ 、 $\alpha_G = 120^\circ$ である。図中N原子は、破線の正円で示されている。 Al_2O_3 系結晶の(001)面上にGaNの(001)面を成長させてGaNからなる薄膜を形成する場合、格子定数のミスマッチングは、約30%である。従って、 Al_2O_3 系結晶上にGaNからなる薄膜を形成する場合には、バッファ層を形成し、そのバッファ層の上に薄膜を形成しなければ、格子不整合が生じ、均一な平面構造をもつことができないおそれがある。

10

【0043】

<薄膜の形成方法>

図6は、MOCVD法を示す概略図であり、MOCVD装置の主要部を示す概略断面を示す。図7は、MOCVD法により得られる発光素子を示す。MOCVD装置20は、真空ポンプおよび排気装置(図示せず)を備えた排気部26が接続された反応容器21と、基板27を載置するサセプタ22と、サセプタ22を加熱するヒータ23と、サセプタ22を回転、上下移動させる制御軸24と、基板27に向って斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル25と、各種原料ガスを発生する、TMG(トリメチルガリウム)ガス発生装置31、TMA(トリメチルアルミニウム)ガス発生装置32、TMI(トリメチルインジウム)ガス発生装置33等を備える。なお、必要に応じてガス発生装置の数を増減してもよい。窒素源として NH_3 が用いられ、キャリアガスとして H_2 が用いられる。GaN薄膜を形成するときは、TMGと NH_3 が、AlGaN薄膜を形成するときは、TMA、TMGおよび NH_3 が、InGaN薄膜を形成するときは、TMI、TMGおよび NH_3 が用いられる。

20

【0044】

MOCVD装置20により薄膜を形成するには、例えば、以下のように行う。まず、基板27は、薄膜が形成される面を上にしてサセプタ22に保持され、反応容器21内に設置される。そして、温度を1020で、TMGを 5.4×10^{-6} モル/min、TMAを 6×10^{-6} モル/min、モノシラン(SiH_4)を 2.2×10^{-11} モル/minで流して、60分間成長させ、Siドープ $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{N}$ (n-GaN層)1aを3 μm の膜厚で成長させた。

30

【0045】

さらに、温度を1030で、TMGを 5.4×10^{-6} モル/min、ビスジクロペンタジエニルマグネシウム(Cp_2Mg)を流して、MgドープGaN(p-GaN層)1bを1 μm の膜厚で成長させた。その上に透明電極(Au/Ni)1hを蒸着し、その後、MgドープGaN1bをp型化した。その後、透明電極1hにはp電極1cを取り付け、ボンディング1eによりリード1fを取り付ける。基板1の下面にn電極1dを取り付けて、発光素子を構成した。

40

【0046】

電極は、p型導電性を示す薄膜、あるいは基板、またはn型導電性を示す薄膜、あるいは基板上に蒸着、スパッタ等により形成される。電極は、オーミック接触が得られる材料で形成される。例えば、n型導電性を示す薄膜あるいは基板には、Au、Al、Co、Ge、Ti、Sn、In、Ni、Pt、W、Mo、Cr、Cu、Pb等の金属単体、これらのうち少なくとも2種の合金(例えば、Au-Ge合金)、これらを2層構造に形成するもの(例えば、Al/Ti、Au/Ni、Au/Co)、あるいはITOが挙げられる。p型導電性を示す薄膜あるいは基板には、Au、Al、Be、Ni、Pt、In、Sn、Cr、Ti、Zn等の金属単体、これらのうち少なくとも2種の合金(例えば、Au-Zn

50

合金、Au - Be合金)、これらを2層構造に形成するもの(例えば、Ni / Au)あるいはITO等が形成される。

【0047】

<キャリア濃度が異なる薄膜の形成>

例えば、GaNからなるn - GaN層の上にn - GaN層よりキャリア濃度の低いGaNからなるn - GaN層を形成し、当該キャリア濃度の低いn - GaN層の上にGaNからなるp - GaN層およびp - GaN層よりキャリア濃度が高いGaNからなるp - GaN層を順次積層する。例えば、n型ドーパントあるいはp型ドーパント量を変えるなどの方法によりキャリア濃度を変えることができる。

基板に $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶を用い、キャリア濃度の異なる複数のn層および複数のp層を形成することで、下記の効果が得られる。

(イ) n - GaN層のキャリア濃度を基板のキャリア濃度より低く形成することにより、その上に形成するp - GaN層の結晶性がよくなり、発光効率が向上する。

(ロ) n - GaN層とp - GaN層とを接合することにより、PN接合の発光素子を形成することができるため、GaNが有するバンドギャップにより短波長の発光が可能となる。

(ハ) 基板に $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶を用いているため、結晶性の高いn型導電性を示す基板を形成することができる。

(ニ) 基板に用いる $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶は、紫外領域の光を透過するため、基板側から紫外光から可視光までの発光光を取り出すことができる。

【0048】

<バッファ層の形成方法>

図8は、図7に示された発光素子にバッファ層を設けたものを示す。本発明で得られる $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の基板1とn - GaN層1aとの間に、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バッファ層(ただし $0 < x < 1$)1gが設けられている。このバッファ層は、上記のMOCVD装置により形成した。このバッファ層の上に前述した<成膜方法>に従ってpn接合構造を形成する。

【0049】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

<実施例1・p型導電性を示す基板上へのn型GaN薄膜の形成方法>

p型導電性を示す基板は、以下のように製作する。まず、FZ法により $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶を形成する。原料として、例えば、MgO(p型ドーパント源)を含む $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を均一に混合し、混合物をゴム管に入れ500MPaで冷間圧縮して棒状に成形する。成形したものを大気中において1500℃で10時間焼結してMgを含む $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系多結晶素材を得る。 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶を準備し、成長雰囲気が全圧1~2気圧の下、 N_2 および O_2 混合ガスを500ml/minで流しながら、石英管中で $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶と $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系多結晶素材とを接触させてその部位を加熱し、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶と $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系多結晶素材との接触部分で両者を溶解する。溶解した $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系多結晶素材を $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶とともに回転速度20rpmで反対方向に回転させながら、かつ5mm/hの成長速度で成長させると、 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 種結晶上に透明で、Mgを含む絶縁性の $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶が生成する。この $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶により基板を作製し、この基板を酸素雰囲気中において所定の温度(例えば950℃)で所定の期間アニールすると、酸素欠陥が減少し、p型導電性を示す基板が得られる。

【0050】

上記基板上にn型導電性を示す薄膜を形成する。薄膜は、MOCVD法による気相成長により形成する。まず、p型導電性を示す基板をMOCVD装置にセットする。基板を温度を1150℃に保持し、 H_2 を20l/分、 NH_3 を10l/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、および H_2 で0.86ppmまで希釈したモノシラン(SiH_4)を200ml/分の割合で30分間供給し、膜厚約2.2μm、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のn型導電性を示すGaNから成る薄膜を形成する。

10

20

30

40

50

【0051】

<実施例2・pn接合を備えた発光素子の形成方法>

図9は、本発明の実施例2に係る発光素子を示す。この発光素子40は、 Ga_2O_3 単結晶からなる Ga_2O_3 基板41と、 Ga_2O_3 基板41の上に形成された $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ からなるバッファ層(ただし $0 < x < 1$)42と、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バッファ層42の上に形成された GaN からなる $n\text{-GaN}$ 層43と、 $n\text{-GaN}$ 層43の上に形成された GaN からなる $p\text{-GaN}$ 層44と、 $p\text{-GaN}$ 層44の上に形成された透明電極45と、透明電極45の一部に形成された Au 等からなるボンディング電極47と、 Ga_2O_3 基板41の下面に形成された n 電極46からなる。この発光素子40は、ボンディング電極47を介してボンディング48によりリード49を取り付け、金属ペースト51を介してプリント基板50に搭載される。

10

【0052】

この発光素子40は、 $n\text{-GaN}$ 層43と $p\text{-GaN}$ 層44とが接合されたpn接合部で発光するが、発光は、透明電極45を透過して上方に出射する出射光60として外部に射出する他、 Ga_2O_3 基板41の下面の方に向う発光光61は、例えば、金属ペースト51により反射させられて上方に出射する。従って、発光光が直接外部に出射するのと比べて、発光強度が増大する。

【0053】

<実施例3・フリップチップ型発光素子>

図10は、本発明の実施例3に係る発光素子を示す。この発光素子40は、 Ga_2O_3 単結晶からなる Ga_2O_3 基板41と、 Ga_2O_3 基板41の下部の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ からなるバッファ層(ただし $0 < x < 1$)42と、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ バッファ層42の下部の GaN からなる $n\text{-GaN}$ 層43と、 $n\text{-GaN}$ 層43の下部の一部に形成された GaN からなる $p\text{-GaN}$ 層44および n 電極46と、 $p\text{-GaN}$ 層44の下部の p 電極52とからなる。 p 電極52および n 電極46は、それぞれ半田ボール63、64を介してリードフレーム65、66にそれぞれ接続される。

20

この発光素子40は、 $n\text{-GaN}$ 層43と $p\text{-GaN}$ 層44とが接合されたpn接合部で発光するが、発光した光は、 Ga_2O_3 基板41を透過して出射光60として上方に出射する。

【0054】

<実施例4・ダブルヘテロ構造を備えた発光素子>

図11は、本発明の実施例4に係る発光素子を示す。この発光素子40は、 Ga_2O_3 単結晶からなる Ga_2O_3 基板41と、 Ga_2O_3 基板41の上に形成された $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ からなるバッファ層(ただし $0 < y < 1$)42と、バッファ層42の上に形成された $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ からなる $n\text{-Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ クラッド層(ただし $0 < z < 1$)55と、 $n\text{-Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ クラッド層55の上に形成された $\text{In}_m\text{Ga}_{1-m}\text{N}$ からなる $\text{In}_m\text{Ga}_{1-m}\text{N}$ 発光層(ただし $0 < m < 1$)56と、 $\text{In}_m\text{Ga}_{1-m}\text{N}$ 発光層56の上に形成された $\text{Al}_p\text{Ga}_{1-p}\text{N}$ からなる $p\text{-Al}_p\text{Ga}_{1-p}\text{N}$ クラッド層(ただし $0 < p < 1$ 、 $p > z$)57と、 $p\text{-Al}_p\text{Ga}_{1-p}\text{N}$ クラッド層57の上に形成された透明電極45と、透明電極45の一部に形成された Au 等からなるボンディング電極47と、 Ga_2O_3 基板41の下面に形成された n 電極46からなる。この発光素子40は、ボンディング電極47にボンディング48によりリード49を取り付け、金属ペースト51を介してプリント基板50に搭載される。

30

40

【0055】

$n\text{-Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ クラッド層55のバンドギャップエネルギーは、 $\text{In}_m\text{Ga}_{1-m}\text{N}$ 発光層56のバンドギャップエネルギーより大きく、 $p\text{-Al}_p\text{Ga}_{1-p}\text{N}$ クラッド層57のバンドギャップエネルギーは、 $\text{In}_m\text{Ga}_{1-m}\text{N}$ 発光層56のバンドギャップエネルギーより大きくなるように形成される。

【0056】

この発光素子40は、ダブルヘテロ構造を有しているため、キャリアとなる電子と正孔と

50

が $In_mGa_{1-m}N$ 発光層 56 に閉じこめられて再結合する確率が高くなるので、発光光率が大幅に向上する。さらに、発光光は、透明電極 45 を透過して上方に出射する出射光 60 として外部に射出する他、 Ga_2O_3 基板 41 の下面の方に向う発光光 61 は、例えば、金属ペースト 51 により反射させられて上方に出射するので、発光光が直接外部に射出するのと比べて、発光強度が増大する。

【0057】

【発明の効果】

本発明により、透明導電体で、バルク単結晶が作製可能な材料を基板とする GaN 系発光素子およびその製造方法を提供することが可能となり、発光素子の上下に電極を取り付けたことから、構造が簡単になるため生産性が向上し、光の取り出し効率が向上した。

10

【0058】

また、 Ga を主成分とする酸化物を基板に用いることにより、可視領域から紫外領域の光を透過する無色透明の導電体を得ることができ、その導電体を基板に用いて垂直構造とすることが可能となり、基板側をも光の取り出し面とすることができる発光素子およびその製造方法を提供できる。

【0059】

また、従来の基板材料であるサファイアや SiC よりも、加工性がよい Ga_2O_3 の単結晶を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Ga_2O_3 の比抵抗の温度変化を示すグラフである。

20

【図2】本発明で用いられる EFG 法引上炉に挿入するルツボを示す一部破断斜視図である。

【図3】本発明で用いられる FZ 法赤外線加熱単結晶製造装置を示す要部断面図である。

【図4】本発明で好適に用いられるの Ga_2O_3 系単結晶の基板の (101) 面上に GaN の (001) 面からなる薄膜を成長させたときの原子配列を示す図である。

【図5】比較例としての Al_2O_3 系結晶の基板の (001) 面上に GaN の (001) 面からなる薄膜を成長させたときの原子配列を示す図である。

【図6】本発明で用いられる $MOCVD$ 法を示す概略図である。

【図7】本発明の実施例1に係る発光素子を示す断面図である。

【図8】本発明の実施例1に係る発光素子にバッファ層を設けた発光素子の断面図である

30

【図9】本発明の実施例2に係る発光素子を示す断面図である。

【図10】本発明の実施例3に係る発光素子を示す断面図である。

【図11】本発明の実施例4に係る発光素子を示す断面図である。

【符号の説明】

1 基板

1a $n-GaN$ 層

1b $p-GaN$ 層

1c p 電極

1d n 電極

40

1e ボンディング

1f リード

6 ルツボ

7 種結晶

8 スリットダイ

8a スリット

9 Ga_2O_3 融液

10 Ga_2O_3 成長結晶

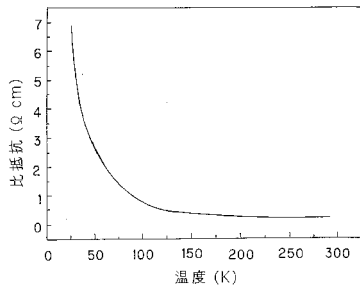
20 $MOCVD$ 装置

21 反応容器

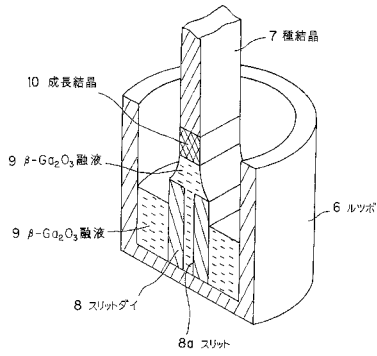
50

2 2	サセプタ	
2 3	ヒータ	
2 4	制御軸	
2 5	石英ノズル	
2 6	排気部	
2 7	基板	
3 1、3 2、3 3	ガス発生装置	
4 0	発光素子	
4 1	基板	
4 2	$Al_xGa_{1-x}N$ バッファ層	10
4 3	n-GaN層	
4 4	p-GaN層	
4 5	透明電極	
4 6	n-電極	
4 7	ボンディング電極	
4 8	ボンディング	
4 9	リード	
5 0	プリント基板	
5 1	金属ペースト	
5 2	p電極	20
5 5	n- $Al_zGa_{1-z}N$ クラッド層	
5 6	$In_mGa_{1-m}N$ 発光層	
5 7	p- $Al_pGa_{1-p}N$ クラッド層	
6 0	出射光	
6 1	発光光	
6 3、6 4	半田ボール	
6 5、6 6	リードフレーム	
1 0 0	赤外線加熱単結晶製造装置	
1 0 2	石英管	
1 0 2 a	雰囲気	30
1 0 3	シード回転部	
1 0 4	素材回転部	
1 0 5	加熱部	
1 0 6	制御部	
1 0 7	種結晶	
1 0 8	単結晶	
1 0 8'	溶解物	
1 0 9	多結晶素材	
1 0 9 a	上端部	
1 3 1	下部駆動部	40
1 3 2	下部回転軸	
1 3 3	シードチャック	
1 4 1	上部駆動部	
1 4 2	上部回転軸	
1 4 3	素材チャック	
1 5 1	ハロゲンランプ	
1 5 2	楕円鏡	
1 5 3	電源部	

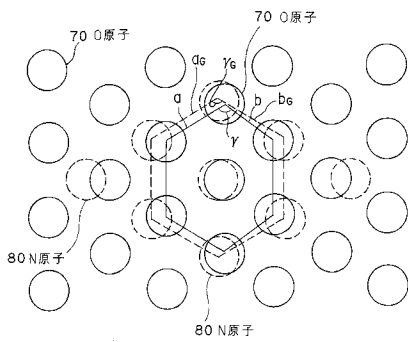
【図1】



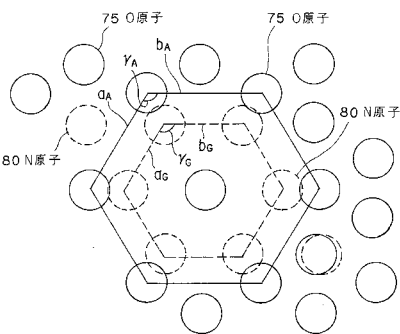
【図2】



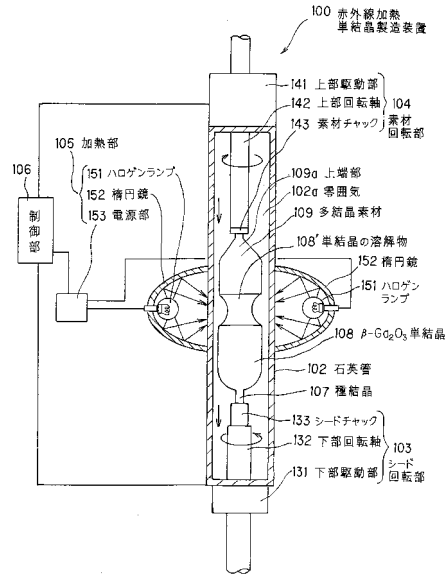
【図4】



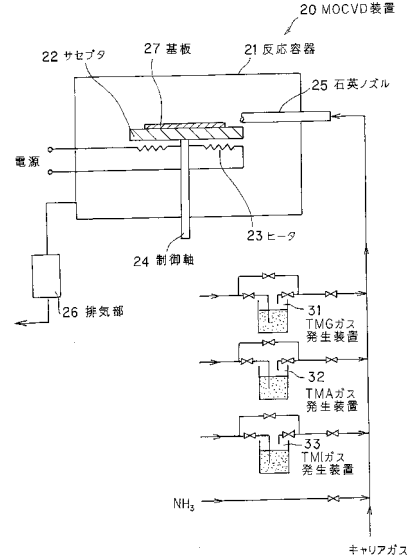
【図5】



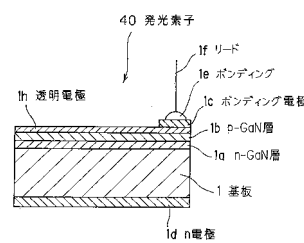
【図3】



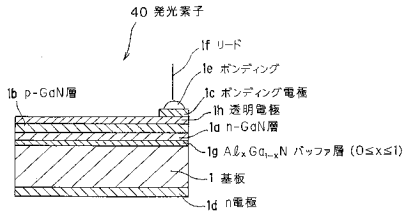
【図6】



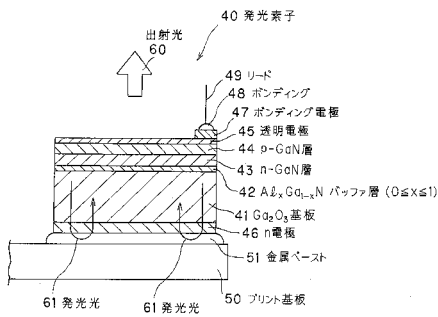
【図7】



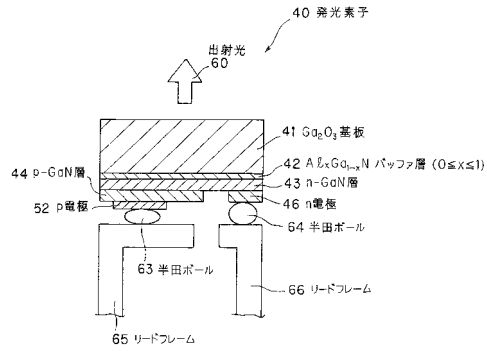
【 図 8 】



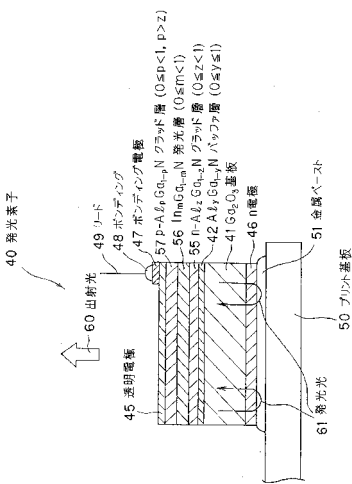
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



フロントページの続き

(72)発明者 ガルシア ビヨラ エンカルナシオン アントニア
東京都練馬区向山2丁目6番8号 株式会社光波内

(72)発明者 青木 和夫
東京都練馬区向山2丁目6番8号 株式会社光波内

審査官 道祖土 新吾

- (56)参考文献 特開2002-134786(JP,A)
特開2003-069076(JP,A)
特開平07-082088(JP,A)
特開2000-349336(JP,A)
特開2002-093243(JP,A)
特開2004-262684(JP,A)
特開2004-269338(JP,A)
特開2004-342857(JP,A)
特開昭62-091487(JP,A)
特開2001-181091(JP,A)
特開平08-253391(JP,A)
特開平10-324597(JP,A)
特開平06-321680(JP,A)
特開2002-313741(JP,A)
APPLIED PHYSICS LETTERS, 1998年 9月14日, Volume 73, Number 11, 1553-1555

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01L33/00
C30B1/00-35/00
JICSTファイル(JOIS)