

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4269645号
(P4269645)

(45) 発行日 平成21年5月27日 (2009. 5. 27)

(24) 登録日 平成21年3月6日 (2009. 3. 6)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 33/00 (2006. 01)

C O 9 K 11/08 (2006. 01)

C O 9 K 11/62 (2006. 01)

C O 9 K 11/64 (2006. 01)

C O 9 K 11/78 (2006. 01)

H O 1 L 33/00 C

C O 9 K 11/08 J

C O 9 K 11/62 C Q F

C O 9 K 11/64 C P M

C O 9 K 11/78 C Q B

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-315629 (P2002-315629)
 (22) 出願日 平成14年10月30日 (2002. 10. 30)
 (65) 公開番号 特開2003-204079 (P2003-204079A)
 (43) 公開日 平成15年7月18日 (2003. 7. 18)
 審査請求日 平成17年10月31日 (2005. 10. 31)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-339879 (P2001-339879)
 (32) 優先日 平成13年11月5日 (2001. 11. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000226057
 日亜化学工業株式会社
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 (72) 発明者 清久 裕之
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内
 (72) 発明者 神原 康雄
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内
 (72) 発明者 仁木 勇
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内
 (72) 発明者 森脇 敏昭
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付活剤を含有した基板を用いた窒化物半導体LED素子、及び成長方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ce、Tb、Eu、Ba、Sr、Mg、Ca、Zn、Si、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Pr、Nd、Dy、Co、Ni、Tiから選ばれる少なくとも一種を付活剤として含有し、(111)面を主面とする $Y_3Al_5O_{12}$ 基板であり、該Yの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び/又は該Alの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した基板であって、該基板にはテーパー角が $10^\circ \sim 30^\circ$ である凹凸を有しており、

前記基板の凹凸面上には窒化物半導体を備えたことを特徴とする窒化物半導体LED素子。

【請求項2】

前記基板の平面形状は、ストライプ状、格子状、又は島状であることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体LED素子。

【請求項3】

前記基板と窒化物半導体との間にInを含有するバッファ層を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化物半導体LED素子。

【請求項4】

Ce、Tb、Eu、Ba、Sr、Mg、Ca、Zn、Si、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Pr、Nd、Dy、Co、Ni、Tiから選ばれる少なくとも一種を付活剤として含有し、(111)面を主面とする $Y_3Al_5O_{12}$ 基板であり、該Yの一部をLu、Sc

、 La 、 Gd 、 Sm のいずれかにより置換及び／又は該 Al の一部を In 、 B 、 Tl 、 Ga のいずれかにより置換した基板の表面にテーパー角が $10^\circ \sim 30^\circ$ である凹凸段差を形成する第1の工程と、その後、前記基板の表面である凹凸面上にバッファ層を形成する第2の工程と、その後、前記バッファ層上に $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x+y < 1$) から成る窒化物半導体を少なくとも一層を形成する第3の工程とを備えたことを特徴とする窒化物半導体LED素子の成長方法。

【請求項5】

前記窒化物半導体を形成した後、前記基板の裏面に第2の凹凸面を形成する第4の工程を備えたことを特徴とする請求項4に記載の窒化物半導体LED素子の成長方法。

【請求項6】

前記バッファ層は、 In を含有することを特徴とする請求項4に記載の窒化物半導体LED素子の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は窒化物半導体素子に関するものであり、特に付活剤を含有した基板上に窒化物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x+y < 1$) を有する窒化物半導体素子、及びその成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

白色光を発する発光素子は、液晶や照明、表示装置等に有用である。現在、白色発光素子は青色LEDチップを $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (以下、 YAG と示す) 系蛍光粉末を混合した樹脂でモールドすることにより形成されている。これはLEDチップから放射された光の一部が YAG 系蛍光粉末の粒子に当たり、発光した黄色光をLEDチップからの青色光と混ざり合わせて白色光とするものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記に示す方法で白色光の均一性を得るのは非常に困難である。その理由としては、樹脂に混入させる YAG 系蛍光粉末の粒径を均一にすることが難しいからである。さらには粉末が沈降することが考えられる。これは粉末の重さによるものであり、粒径が不均一であるため粒径の大きい粉末は早く沈降する。そのため、粉末の空間的分布が存在することとなり、白色光の不均一が生じる。その他には、蛍光体粉末表面での反射散乱が起こるため光の取り出し効率の低下が考えられる。

【0004】

そこで、本発明は上記の課題に鑑み任意の色を均一光とするLED等の発光素子であって、発光効率を向上させた発光素子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の目的は、以下に示す本発明の構成によって達成することができる。本発明における窒化物半導体LED素子は、 Ce 、 Tb 、 Eu 、 Ba 、 Sr 、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Si 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Fe 、 Cr 、 Pr 、 Nd 、 Dy 、 Co 、 Ni 、 Ti から選ばれる少なくとも一種を付活剤として含有し、 (111) 面を主面とする $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 基板であり、該 Y の一部を Lu 、 Sc 、 La 、 Gd 、 Sm のいずれかにより置換及び／又は該 Al の一部を In 、 B 、 Tl 、 Ga のいずれかにより置換した基板であって、該基板にはテーパー角が $10^\circ \sim 30^\circ$ である凹凸を有しており、前記基板の凹凸面上には窒化物半導体を備えたことを特徴とする。

【0009】

本発明における前記基板の平面形状は、ストライプ状、格子状、又は島状であることを特徴とする。

【0011】

10

20

30

40

50

本発明における窒化物半導体素子は、前記基板と窒化物半導体との間にInを含有するバッファ層を有することを特徴とする。

【0012】

本発明における窒化物半導体LED素子の成長方法は、Ce、Tb、Eu、Ba、Sr、Mg、Ca、Zn、Si、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Pr、Nd、Dy、Co、Ni、Tiから選ばれる少なくとも一種を付活剤として含有し、(111)面を主面とする $Y_3Al_5O_{12}$ 基板であり、該Yの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び/又は該Alの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した基板の表面にテーパ角が $10^\circ \sim 30^\circ$ である凹凸段差を形成する第1の工程と、その後、
前記基板の表面である凹凸面上にバッファ層を形成する第2の工程と、その後、前記バッ
ファ層上に $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$)
から成る窒化物半導体を少なくとも一層を形成する第3の工程とを備えたことを特徴とす
る。

10

【0013】

本発明における窒化物半導体LED素子の成長方法は、前記窒化物半導体を形成した後、
基板の裏面に第2の凹凸面を形成する第4の工程を備えたことを特徴とする。

【0014】

上記に示すように本発明における基板は、付活剤を含有するものであり、このような付活
剤は発光効果を有する。その中でもCeは Ce^{3+} とすることで黄色発光を示す。またT
 b^{2+} 、 Tb^{3+} については緑色発光、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} については赤色を示す。その
ため窒化物半導体の青色発光との組み合わせで例えば白色光のように任意の色を発光させ
ることができる。

20

【0015】

凹凸を形成したYAGやサファイア基板上にエアーギャップを形成せずに窒化物半導体を
成長させれば該基板への入射効率が向上する。凸部aと凹部bを形成した基板上に窒化物
半導体素子を形成し(図7-1)、前記基板に凹凸を形成したディンブル角度 α が 0° (
垂直) $\sim 90^\circ$ (平坦な基板)の範囲での取り出し効率を図7-2に示す。上記ディン
ブル角度が $0^\circ \sim 75^\circ$ であれば、YAG基板であれば基板入射効率は50%以上を示し、
サファイア基板は45%以上を示す。YAG:Ce基板を用いた場合、テーパ角を傾け
ることで基板への入射光が増大するため蛍光色が強くなり、黄色が強くなる。つまり、前
記テーパ角の角度を調整することで発光色を変化させることができる。また、テーパ
角が $10^\circ \sim 30^\circ$ であれば容易にエアーギャップを有せずに窒化物半導体を形成するこ
とができる。

30

【0016】

また、前記基板には窒化物半導体の成長面に凹凸段差を形成して窒化物半導体を形成後、
基板凹部にはエアーギャップが形成されるものがある(図8-1)。前記基板の凹凸段差
面上の窒化物半導体は横方向成長で形成されるため、横方向成長した部分の結晶性がよく
発光素子の寿命特性が向上する。この凹凸はエッチングにより形成されるものであり、断
面形状はテーパ形状やメサ形状であってもよい。このような形状であれば、基板上に形成
する窒化物半導体の横方向成長を促進させ、容易に平坦化させた結晶性の良い結晶を成長
させることができる。また、前記基板上に成長させたGaNに角度 β をつけることで基板
への光の入射効率を向上させる(図8-2)。さらには、断面形状をテーパ形状やメサ形
状にすることで空洞の高さや幅を調整することが可能となり、光取り出し効率の最適化が
容易になる。横方向成長を促進させることで基板と窒化物半導体とのトータル膜厚を薄膜
化させることもできる。エッチングにより形成された基板凹凸の平面形状は、ストライプ
状、格子状、島状や、その他に凸部形状が多角形状、また凹部形状が多角形状に抜き取ら
れたもの等がある。

40

【0017】

	格子定数	熱膨張係数
YAG	13.4 Å	8.0
Al ₂ O ₃	13.003 (c) Å	8.5
LSAT	7.73 Å	7.0
GaN	3.16 Å	5.59
InN	5.76 Å	
AlN	3.11 Å	
		4.15

10

以上より、(111)面を主面とするYAGは他の基板(サファイア、ZnO等)に比べて格子定数が大きい。そのため、この基板上に窒化物半導体層を成長させることは困難であった。そのため、窒化物半導体層にInを混晶することで格子定数を大きくし、格子不整合を緩和させることとした。YAGは立方晶系に属するため、(111)方位からの投影面を考えた場合に六角形がとれる。よって、GaNの六方晶系と一致させることができる。

【0018】

また、(111)面を主面とするLSATを基板とすれば、Laサイトに付活剤が任意の割合で置換できる。例えば、Ceを付活剤とすれば、YAG:Ce基板と同様に黄色発光を示す。

20

【0019】

(0001)面、(11-20)面を主面とするサファイア基板は、Ce等の付活剤を含有することでYAG基板と同様の発光を示す。

【0020】

また窒化物半導体の発光層はMQWやSQW等の量子井戸構造をとりInを含有する。そのためバッファ層にInを混晶すれば安定な発光層とすることができる。これは、Inに歪み緩和作用があるためである。特にYAG基板はInを含有した窒化物半導体と格子定数が近く、またInには歪み緩和作用もあるためInを含有した窒化物半導体をYAG基板上に成長すれば結晶性を向上させることができる。また、バッファ層、さらにバッファ層上に形成するn型窒化物半導体層にInを含有することで歪み緩和を実現でき、臨界膜厚を改善することができる。つまり、厚膜成長による過度の歪みから発生していた発光効率の低下、及び発光層においてはより長波長(In高混晶)での信頼性の低下を改善することができる。

30

【0021】

前記バッファ層は基板の凹凸面上に形成されるが、バッファ層を核として成長する窒化物半導体は凹部側面を核とする場合に比べて凸部上面、凹部底面を核として成長させる方が成長レートが高い。また、凸部上面と凹部底面には高低差があるため、同じ成長レートであっても基板の凸部上面からの成長が縦方向だけでなく横方向にも延びることで隣接する凸部上面から成長した窒化物半導体同士が接合して平坦化する。平坦化後も凹部には空洞が残るため、基板の反り緩和や光取りだし効率の向上を実現できる。前記基板は窒化物半導体を成長させる主面に傾斜を形成してもよい。好ましくは、この基板の表面傾斜は主面となす角が10°以内である。例えば、YAG基板やLSAT基板であれば、主面である(111)面となす角が10°以内であるものとする。このような表面傾斜を形成することで、この基板上に成長させる窒化物半導体のステップ成長が促進される。そのため、モフォロジーの良好な窒化物半導体とすることができる。

40

【0022】

以上に示すように、基板には凹凸段差を有することで基板上に成長させた窒化物半導体と基板凹部との間には空洞が形成され、これにより光の発光効率を上げることができる。さらに、LSAT基板は窒化物半導体と格子定数を一致させたLED素子を作製することが

50

可能であるため、格子不整合である基板に比べて寿命特性の向上等が期待できる。また、本発明は粒径不一致の蛍光体を樹脂でモールドするのではなく、基板を用いるものであり、例えば窒化物半導体の発光層からの青色発光（波長405～470nm）とYAG基板の黄色発光から均一な白色発光を発光効率よく提供することができる。この発光色は付活剤により任意の色にすることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の実施形態に係る窒化物半導体素子は、Ce、Tb、Eu、Ba、Sr、Mg、Ca、Zn、Si、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Pr、Nd、Dy、Co、Ni、Tiから選ばれる少なくとも一種を付活剤として含有する基板であって、該基板には凹凸を有し、凹凸面上には窒化物半導体を備えたものである。前記基板は、(111)面を主面とするYAGやLSAT、又は(0001)面、(11-20)面を主面とするサファイアである。前記基板の平面形状は、ストライプ状、格子状、又は島状である。前記基板の凹部と窒化物半導体との間には空洞を有することが好ましい。前記基板と窒化物半導体との間にはInを含有するバッファ層を介するものとする。

10

【0024】

本発明の実施形態に係る窒化物半導体素子の成長方法は、付活剤を含有する基板の表面に凹凸段差を形成する第1の工程と、その後、前記基板の表面である凹凸面上にバッファ層を形成する第2の工程と、その後、前記バッファ層上に $In_x Al_y Ga_{1-x-y} N$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)から成る窒化物半導体を少なくとも一層を形成する第3の工程とを備えるものである。さらには、前記基板の裏面に凹凸加工をすることで第2の凹凸面を第4の工程として備える。

20

【0025】

上記本発明の作用効果としては、蛍光体を粉末にした蛍光粉末を含有する樹脂で封止したLEDチップから発光される光と比べてより均一な光（例えば、白色光）となることである。蛍光粉末を含有する樹脂で封止したLEDチップから発光される白色光は、蛍光粉末の粒径を均一にすることが困難であり、さらには蛍光粉末の沈殿等による色ムラが課題とされていた。しかしながら、本発明ではこのような課題を粒径不一致の蛍光粉末を用いることなく、スライスされた基板を用いることで解決するものである。また、製造工程も容易になり、生産性の向上が期待できる。

30

【0026】

以下、本実施形態における発明を更に詳細に説明する。

（基板1）

YAG基板は、(111)面を主面とする $Y_3 Al_5 O_{12}$ であり、Yの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び/又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換したものである。

【0027】

YAG基板はEFG法、ヘム法、キプロス法等の方法で結晶を育成することができる。その中でもCZ法は組成均一であり、添加物の偏積がないため基板の成長法には好ましい。更には任意の角度で引き上げた基板を切り出せることから窒化物半導体の成長面である(111)面を容易に形成することができる。

40

【0028】

CZ法では原料融液に種結晶を基に結晶方位の揃った単結晶を育成する。回転させた種結晶を原料融液に接触させ、先端が溶けるほどの温度に保持した後、種結晶を上昇させて融液との間に温度勾配を作り冷却していく。その後、結晶育成は大きく3つの工程に分けられる。結晶の直径を太くする型作り工程、一定径の結晶を得る直胴部育成工程、融液から結晶を切り離す工程からなる。原料は所望の組成比の割合で秤量して混合すればよい。 $Y_2 O_3$ 、 $Al_2 O_3$ 、 $Gd_2 O_3$ 、 $Sm_2 O_3$ 、 $Tb_2 O_3$ 、 $Ga_2 O_3$ 等を混合して用意する。秤量、混合された原料はルツボ中に充填される。 $Y_3 Al_5 O_{12}$ は融点が2000℃近くの高温度であることからルツボ材にはIr製のものが用いられる。結晶育成炉は

50

、炉内に耐火材で構成された高温部の中に原料を充填 I r ルツボを配置する。ここで付活剤は共沈させることにより添加することができる。この付活剤は引き上げられた Y A G 内では均等に配置されている。その後、ワイヤーソーでカッティングをし、ラッピング、ポリッシングにより Y A G 基板とする。

【 0 0 2 9 】

Y A G : C e 基板を形成する場合に、まず Y ₂ O ₃ を 3 3 8 g と A l ₂ O ₃ を 2 5 6 g とし、C e ₂ O ₃ を 4 . 1 g を I r 坩堝に入れる。A r 雰囲気中で温度を 1 9 0 0 以上、1 9 5 0 程度に昇温して原料を溶かす。(1 1 1) 面に切り出した Y A G のシードを結晶液面に漬けて、0 . 1 ~ 1 . 0 m m / s e c 、好ましくは 0 . 3 ~ 0 . 8 m m / s e c 、より好ましくは 0 . 5 m m / s e c で結晶を引き上げる。引き上がった Y A G : C e 結晶を H 2 雰囲気中で 1 0 0 0 以上、好ましくは 1 4 0 0 程度でアニールを行う。次に、ウェハー状にカッティングを行う。以上より得られる基板は黄色である。

10

【 0 0 3 0 】

Y A G 基板は Y A G 本来の蛍光機能を害することなく、その他の元素及び付活剤を添加することができる。この Y A G 基板の上に窒化物半導体をエピタキシャル成長させるには基板上に I n を含んだバッファ層を形成することで L E D 構造や L D 構造を形成することができる。本発明におけるバッファ層は I n _x A l _y G a _{1-x-y} N (0 < x < 1、0 < y < 1、0 < x + y < 1) である。好ましくは A l の組成比が 0 . 5 以下である。A l をバッファ層に含有すれば、後工程において窒化物半導体の成長時に容易に平坦化することができる。さらに好ましくは A l の組成比を 0 . 2 以下とした I n G a N バッファ層を形成するものである。これは A l の組成比を抑えて結晶性を向上させるものである。そのため、A l の組成比は特に Y A G 基板であればゼロでもよく、このバッファ層上に結晶性のよい窒化物半導体を成長させることができる。

20

【 0 0 3 1 】

L S A T 基板の製造方法は、L a ₂ O ₃、S r C O ₃、A l ₂ O ₃、T a ₂ O ₃ を任意の組成比になるように所定量を計量する。その後、原料を I r ルツボに充填した後、アルゴン雰囲気中で 1 5 0 0 以上、好ましくは 2 0 0 0 程度で引き上げる。例えば、組成が L a _{0 . 2 9 4} S r _{0 . 7 0 6} A l _{0 . 6 4 7} T a _{0 . 3 5 3} O ₃ となる。その後、ワイヤーソーでカッティングをし、ラッピング、ポリッシングにより L S A T 基板とする。

【 0 0 3 2 】

サファイア基板の製造方法としては、I r ルツボにアルミナ、付活剤に用いる原料の酸化物等を所定量を投入し、高周波炉においてアルゴン雰囲気中で 1 5 0 0 以上、好ましくは 2 0 7 0 程度まで昇温し、アルミナ種結晶から C Z 法により引き上げる。その後、ワイヤーソーでカッティングをし、ラッピング、ポリッシングによりサファイア基板とする。

30

【 0 0 3 3 】

本実施形態においては、基板の膜厚は光を透過することができる膜厚であれば、特に限定されないが、好ましくは 3 m m 以下とする。基板の膜厚は 3 0 μ m あれば加工することは可能ではあるが、より好ましくは、5 0 μ m 以上 2 m m 以下とする。これは基板のスライス加工、ステップ加工が可能な膜厚である。本発明に示す基板はスライス加工が可能な面は窒化物半導体の成長面とすることができる。

40

【 0 0 3 4 】

次に、前記基板上に段差を形成する方法としては、基板上に開口部を有する保護膜を形成する。その後、エッチングにより保護膜の開口部から露出している基板表面を除去する。これにより、基板に凹凸段差が形成される。その後、保護膜を除去することで凹凸段差を有する基板となる。

【 0 0 3 5 】

基板表面上に部分的に形成される保護膜としては、基板とのエッチング選択性を有するものであればよい。具体例としては、酸化ケイ素 (S i O _x)、窒化ケイ素 (S i _x N _y)、窒化酸化ケイ素 (S i O _x N _y)、酸化チタン (T i O _x)、酸化ジルコニウム (Z r

50

O_x)等の酸化物、窒化物、またはこれらの多層膜や1200以上の融点を有する金属等である。この保護膜の成膜方法としては、例えば、CVD、スパッタリング及び、蒸着法等を用いて成膜させ、パターン状の保護膜を形成する。

【0036】

前記保護膜の形状としては、例えば、ストライプ形状や格子状、又は島状、円形、又は多角形の開口部を有するものがある。多角形の開口部を有する具体的なパターン形状としては六角抜き型やその逆パターンの六角柱型が挙げられる。ストライプ形状であれば、窒化物半導体の横方向成長領域はストライプ状に低欠陥領域となるため、レーザーダイオードに用いることができる。また、円形や多角形の開口部を形成すれば窒化物半導体はこれらの開口部の中央部一点で接合するため基板全体にかかる応力を均等にでき、窒化物半導体基板の反りを抑制する。さらに円形や多角形のパターンは配列を六回対称や三回対称とすれば平坦化しやすくなる。

10

【0037】

保護膜3の開口部の幅は、基板1の凹部抜き取り幅に等しい。保護膜のストライプ幅及び、格子幅としては、特に限定されないが、ストライプで形成した場合、保護膜のストライプ幅は好ましくは1~50 μ m、より好ましくは5~20 μ mとする。ここで、基板凹部の深さは、0.1 μ m以上であり、窒化物半導体を成長した後の凹部内に空洞を有するものは、凹部の深さは0.2 μ m以上とするのが好ましい。

【0038】

基板に凹凸を形成するエッチング方法としては、ウェットエッチング、ドライエッチング等の方法があるが、好ましくは異方性エッチングであり、ドライエッチングを用いる。ドライエッチングには、例えば反応性イオンエッチング(RIE)、反応性イオンビームエッチング(RIBE)、電子サイクロトロンエッチング(ECR)、ICPプラズマエッチング等の装置があり、いずれもエッチングガスを適宜選択することで窒化物半導体をエッチングする。

20

【0039】

ここで、前記基板1はウェハー状で窒化物半導体を成長させるが、ウェハーを0.1~20mm角の格子(立方)形状とした後、ダイヤモンド砥石でラッピングし、球状とした後、後工程で窒化物半導体を形成することができる。基板1は球状であれば、GaNとの格子定数が一致する箇所を選択的に成長させることができる。

30

【0040】

前記基板1上にはSiC等を介して窒化物半導体を形成することもできる。この時、前記SiCはレーザーアブレイションを行ったものが好ましい。これにより、成長させる窒化物半導体が多結晶ではなく、単結晶となるからである。

【0041】

(バッファ層)

次に、前記基板1の凹凸面上にバッファ層(図示されていない。)を形成する。このバッファ層としては、Inを含むものであり、一般式は $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)で表される。好ましくはAlの組成比が0.5以下である。Alの組成比が高ければ結晶性を低下させるが上記範囲でAlをバッファ層に含有すれば、後工程において窒化物半導体の成長時に容易に平坦化することができる。さらに好ましくはAlの組成比を0.2以下としたInGaNバッファ層を形成するものである。またAlの組成比はゼロであってもよい。Alの組成比をゼロとした場合において、好ましくは $In_bGa_{1-b}N$ ($0.2 < b < 0.9$)となる。Inを含むことによって歪み緩和効果を有する。また、InNは不安定であるからGaを含むことが好ましい。そのため、III族元素の組成はGaを少なくとも0.1とする。バッファ層の成長温度は300以上1000以下、好ましくは400以上900以下の範囲に調整する。バッファ層が良好な多結晶として形成すると、この多結晶を種結晶としてバッファ層の上に結晶性の良好な窒化物半導体を形成することができる。バッファ層の膜厚は10オングストローム以上0.5 μ m以下で成長される。この範囲に調整すれば基板と窒化物半導体との格子定数不

40

50

整を緩和することができるため、結晶欠陥を低減させる点で好ましい。バッファ層には基板と窒化物半導体との格子定数不整を緩和する効果があり、転位欠陥を単位面積あたり 1×10^9 個 / cm^2 程度まで低減させる点で好ましい。

【0042】

また、バッファ層上には横方向成長を利用した窒化物半導体を形成してもよい。この横方向成長層を有することにより転位欠陥を低減させることができる。横方向成長層としては以下に示す方法等がある。

【0043】

第1の方法としては、バッファ層上に窒化物半導体 a を介して開口部を有する保護膜を形成した後、保護膜の開口部より窒化物半導体 b を成長させるものである。この窒化物半導体は保護膜の開口部から成長を始め、保護膜上を横方向に成長し、さらに成長を続けることで保護膜上で隣接する窒化物半導体同士が接合し平坦化するものである。この横方向成長層を図4に示す。このような成長法は、保護膜を形成し意図的に窒化物半導体を横方向に成長させることにより、転位が窒化物半導体の成長と共に進行すると、転位は保護膜を有しない部分上にものみ発生するため、保護膜上には転位欠陥の少ない窒化物半導体を形成することができる。また、窒化物半導体 a は省略可能であり、バッファ層上に保護膜を形成してもよい。

10

【0044】

第2の方法としては、バッファ層上に窒化物半導体 c を成長した後、部分的に窒化物半導体 c に開口部を形成し、その後、窒化物半導体 c の開口部の上面、側面より更に窒化物半導体 d を成長させるものである。この側面より横方向成長した窒化物半導体 d 同士は開口部の中央で接合するため平坦化する。また、窒化物半導体 c の開口部を深く形成することで、平坦化した窒化物半導体内には空洞を有するため、発光効率を向上させることができる。また、横方向成長した窒化物半導体 d は転位欠陥を低減したものであり、寿命特性を向上することができる。この横方向成長層を図5に示す。

20

【0045】

第3の方法としては、まずバッファ層上に窒化物半導体 e を介して開口部を有する保護膜を形成する。次に、保護膜の開口部より窒化物半導体 f を成長させ、保護膜上に横方向成長させる。次に、横方向に成長した窒化物半導体 f 同士が接合する前に成長を止める。そこで保護膜を除去させた後、窒化物半導体 g を再成長させることで隣接する窒化物半導体 g 同士を接合させ、窒化物半導体の表面を平坦化させる。この横方向成長層の成長工程を図6に示す。保護膜を除去した領域には空洞が形成され、光の散乱や発光効率を向上させることができる。また、上記方法と同様に横方向成長した窒化物半導体は転位欠陥を低減したものであるため、寿命特性を向上することができる。また、窒化物半導体 e は省略してもよい。

30

【0046】

以上に示した横方向成長層は図1～図3において、基板1とn側窒化物半導体層2との間に介されるものである。図2-1は基板に凹凸加工しており、空洞を有する。これに対して図2-2は基板に凹凸加工し、空洞を有せずにn側窒化物半導体層2を形成している。図3には基板1の光取り出し面にも凹凸加工がされている。この基板上にLED素子を形成する実施形態を以下に示すが、本発明はこれに限定されず、面発光レーザ等の半導体発光デバイスへの利用が可能である。

40

【0047】

LED素子

(n側窒化物半導体層2)

上記バッファ層、又は横方向成長層を形成した基板上にn側窒化物半導体層2を成長させる。このn側窒化物半導体層2はアンドープ窒化物半導体層、n型コンタクト層、n側第1多層膜層、n側第2多層膜層から成る。アンドープ窒化物半導体層を成長させることで、この上に形成するn側コンタクト層の結晶性を良好にすることができる。アンドープ窒化物半導体層は、一般式が InAlGaIn であって、膜厚は特に限定されず、省略するこ

50

ともできる。

【0048】

次に、 n 型不純物を含む n 型コンタクト層は、 n 型不純物を $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上、好ましくは $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上の濃度で含有する。このように n 型不純物を多くドーピングすることで、LED素子を形成する場合には V_f （順方向電圧）を低下させることができ、LD素子を形成する場合には閾値を低下させることができる。 n 型コンタクト層としての機能を保持しうる限界としては $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以下とすることが望ましい。本発明における不純物濃度の測定は二次イオン質量分析（SIMS；Secondary Ion Mass Spectrometry）によるものである。 n 型コンタクト層は、InAlGa N で表され、結晶欠陥を少なくするためには $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ （ $0 < x < 0.2$ ）とする。また、 n 型コンタクト層は n 電極を形成するための層であり、抵抗値を低くし発光素子の V_f を低くするために、 n 型コンタクト層の膜厚は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ とする。

10

【0049】

次に、 n 型コンタクト層上には n 側第1多層膜層を成長させる。アンドープの下層、 n 型不純物ドーピングの中間層、アンドープの上層の3層から成る n 側第1多層膜層を形成すると、発光出力と共に静電耐圧を向上させることができる。これらの3層を構成する窒化物半導体としては、InAlGa N で表される種々の組成の窒化物半導体を用いることができる。この組成は互いに同一でも異なってもよい。 n 側第1多層膜の膜厚は、 V_f を最適化し静電耐圧を向上させるために、 $175 \sim 12000$ とする。好ましくは $2000 \sim 6000$ とする。第1多層膜の膜厚は、各膜厚を適宜調整することにより、総膜厚を上記の範囲とする。これにより、発光出力及び静電耐圧を著しく向上させることができる。アンドープの下層の膜厚は、 $100 \sim 10000$ とする。アンドープの下層は、膜厚を厚くすれば静電耐圧が上昇していくが、 1000 付近で V_f が急上昇し、一方膜厚を薄くしていくと、 V_f は低下していくが、静電耐圧の低下が大きくなり、 100 未満では静電耐圧の低下に伴い歩留まりの低下が大きくなる傾向が見られる。また、アンドープの下層は、 n 型不純物を含む n 型コンタクト層の結晶性の低下による影響を改善する機能を有しているため、結晶性を改善する機能を効果的に発揮させる観点からは、 $500 \sim 8000$ 程度の膜厚で成長させるのが好ましい。 n 型不純物ドーピングの中間層の膜厚は n 型コンタクト層の膜厚よりも小さいことが好ましく、 $50 \sim 1000$ とする。この n 型不純物がドーピングされた中間層は、キャリア濃度を十分高くして発光出力を比較的大きくする機能を有する層であり、この層を有する発光素子は、形成しない発光素子に比べて発光出力が低下する。また、膜厚が 1000 を超えると逆に発光出力が低下する。一方、静電耐圧のみを考慮すると、中間層の膜厚は 50 より厚いと静電耐圧は良好にできるが、これよりも薄ければ静電耐圧を低下させてしまう。アンドープの上層の膜厚はアンドープの下層の膜厚よりも小さいことが好ましく、 $25 \sim 1000$ とする。このアンドープの上層は、第1多層膜の中で活性層に接して、あるいは最も接近して形成され、リーク電流の防止に大きく関与する層であるが、上層の膜厚が 25 未満ではリーク電流の増加を効果的に防止することができない。また、上層の膜厚が 1000 を超えると V_f が上昇し静電耐圧も低下する。上記の範囲で下層～上層の各層の膜厚を形成することにより、素子特性のバランスが良好であり、特に発光出力及び静電耐圧が良好とすることができ。

20

30

40

【0050】

第1の多層膜層を構成する各層の組成は、 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ （ $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）で表され、各層の組成は同一でも異なっても構わない。また、第1の多層膜層における n 型不純物のドーピング量は、好ましくは、 $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上の濃度とする。上限は、 $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以下が望ましい。 n 型不純物としてはSi、Ge、Se、S、O等の周期律表第IVB族、第VIB族元素を選択する。第1多層膜の上に活性層を形成する場合において、その第1の多層膜層のうちの活性層と接する上層5cを、例えば、Ga N を用いて形成することにより、活性層における障壁層として機能させることができる。第1多層膜層は上記組成式で示される3層内のいずれか2層のみ、又は単一のアンドープ層としてもよい。

50

【0051】

次に、第1の多層膜層上にn側第2多層膜層を形成する。この層は、Inを含む第1の窒化物半導体層と、その第1の窒化物半導体層と異なる組成を有する第2の窒化物半導体層とを積層することにより構成する。このn側第2多層膜層において、第1の窒化物半導体層、第2の窒化物半導体層はそれぞれ少なくとも一層以上形成し、好ましくはそれぞれ少なくとも2層以上積層し合計で4層以上積層することが望ましい。このn側第2多層膜層の膜厚は、少なくとも一方の膜厚を100以下とし、好ましくは両方の膜厚を100以下とする。少なくとも一方の膜厚が100以下であれば、その一方の薄膜層が弾性臨界膜厚以下となって結晶性を良くすることができ、多層膜層全体の結晶性を良くすることができる。両方の膜厚を100以下とすれば、n側第2多層膜層が超格子構造となり、n側第2多層膜層はバッファ層の作用効果を有するため、その多層膜層の結晶性が良くなり、出力をより向上させることができる。n側第2多層膜層において、第1の窒化物半導体層はInを含む窒化物半導体とし、好ましくは3元混晶の $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$)とし、好ましくはx値を0.5以下とする。第2の窒化物半導体層は第1の窒化物半導体層と組成が異なる窒化物半導体であればよく、2元混晶や3元混晶の $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$)とする。また、n側第2多層膜層はアンドープ、いずれか一方に不純物がドーピングされてもよい。この不純物はn型不純物であり、変調ドーピングとすることが好ましい。変調ドーピングとすれば、出力を高くすることができる。n型不純物のドーピング量は、好ましくは、 $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上の濃度とする。上限は、 $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以下が望ましい。n型不純物としてはSi、Ge、Se、S、O等の周期律表第IVB族、第VB族元素を選択する。

10

20

【0052】

(発光層3)

次に量子井戸構造の発光層を形成する。発光層(活性層)はアンドープの他に、n型不純物とp型不純物のいずれか一方をドーピングしたものや、双方をドーピングしたものとする。発光層にn型不純物をドーピングするとアンドープのものに比べてバンド間発光強度を強くすることができる。発光層にp型不純物をドーピングすればバンド間発光のピーク波長よりも約0.5 eV低いエネルギー側にピーク波長をシフトさせることができるが、半値幅は広がる。結晶性のよい発光層を成長させるには、アンドープが最も好ましい。また単一量子井戸構造としてもよいが、多重量子井戸構造とすれば発光出力が高い、静電耐圧の良好な特性が得られる。障壁層と井戸層との積層順は、井戸層から積層して井戸層で終わる、井戸層から積層して障壁層で終わる、障壁層から積層して障壁層で終わる、また障壁層から積層して井戸層で終わってもよい。このペア数は1~15ペア程度であればよい。この範囲の膜厚とすれば出力を向上させることができる。発光層に接している層は発光層における最初の層(井戸層、若しくは障壁層)として機能する場合もある。

30

【0053】

井戸層の膜厚としては100以下とし、膜厚の下限は、1原子層以上、好ましくは10以上とする。なお、複数の井戸層を有する場合には、最もn側第2多層膜層に近い井戸層をn型不純物のドーピング層から形成し、他の井戸層をアンドープとすればV_fを低下させることができる。このn型不純物はSiが好ましく、 $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以下に調整する。一方、障壁層の膜厚は2000以下、好ましくは500以下とし、膜厚の下限は、1原子層以上、好ましくは10以上に調整する。

40

【0054】

(p側窒化物半導体層4)

発光層上にはp側窒化物半導体層4を成長させる。このp側窒化物半導体層4はp型クラッド層、p型低濃度ドーピング層、p型コンタクト層から成る。p型クラッド層はp型不純物をドーピングした、多層膜構造(超格子構造)または単一膜構造からなる。p型クラッド層を構成する多層膜としては、少なくとも一方にp型不純物を含有したものが挙げられる。一般式は $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$)と、 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x+y < 1$)で示される。p型多層膜層のAlやInの組成比は本

50

発明における他の多層膜と同様に平均値を示すものとする。また p 型クラッド層を超格子構造とすると、結晶性が良く、抵抗率を低くできるので、Vf を低くすることができる。p 型クラッド層にドーピングされる p 型不純物としては、Mg、Zn、Ca、Be 等の周期律表第 IIA 族、IIB 族元素を選択する。次に、p 型クラッド層を単一層とする場合は、p 型不純物を含有した $Al_x Ga_{1-x} N$ ($0 < x < 1$) とする。Al を含有することで発光出力が向上し、また静電耐圧についても GaN と同等に良好である。

【0055】

p 型クラッド層を形成後、p 型低濃度ドーピング層を形成することができる。この p 型低濃度ドーピング層は p 型クラッド層よりも p 型不純物濃度を低くすればよく、多層膜としてもよい。効果としては、発光出力の向上と共に、静電耐圧を良好にすることができる。また、p 型低濃度ドーピング層は p 型クラッド層、p 型コンタクト層内の p 型不純物濃度によっては省略することができる。

10

【0056】

次に p 型クラッド層、又は p 型低濃度ドーピング層上に一般式 $In_x Al_y Ga_{1-x-y} N$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x + y < 1$) で表され、Mg 等の p 型不純物をドーピングした p 型コンタクト層を形成する。In、Al を含まない GaN からなる窒化物半導体とすることで、p 電極とのオーミック接触をより良好にでき、発光効率を向上させることができる。p 型コンタクト層の膜厚は、特に限定されないが 1000 程度である。以上より図 2 に示す窒化物半導体素子を得ることができる。基板に加工をしない窒化物半導体素子を図 1 に示す。この場合、任意の均一光を得ることはできるものの、光取り出し効率は基板に凹凸加工をしたものに比べて低下する。

20

【0057】

また、n 電極は n 型コンタクト層上に、p 電極は p 型コンタクト層上に、それぞれ形成される。例えば n 電極には W/Al、p 電極としては Ni/Au などを用いることができる。その後、チップ化することで LED チップとする。

【0058】

さらに、LED 素子を形成後、基板の裏面に第 2 の凹凸面を形成してもよい。ここで得られる窒化物半導体素子を図 3 に示す。凹凸形成条件は前記に示す凹凸の形成条件と同様である。また、凹凸の幅及び深さは 0.1 ~ 200 μm の範囲であれば光取り出し効率や集光性を調整することができる。

30

【0059】

本発明の実施形態において、窒化物半導体は、アンドープの窒化物半導体、および Si、Ge、Sn、S 等の n 型不純物をドーピングした窒化物半導体、または Mg、Zn 等の p 型不純物をドーピングした窒化物半導体、さらには n 型不純物と p 型不純物を同時ドーピングさせた窒化物半導体を用いることができる。また、窒化物半導体を成長させる方法としては、特に限定されないが、MOVPE (有機金属気相成長法)、HVPE (ハライド気相成長法)、MBE (分子線エピタキシー法)、MOCVD (有機金属化学気相成長法) 等の方法を適用できる。

【0060】

【発明の効果】

40

本発明は、基板上に直接 LED 素子等の発光素子を形成するため、均一光となり、かつ任意光の発光効率を向上させた窒化物半導体素子を提供することができる。また、転位欠陥が少ない窒化物半導体を有することで寿命特性もよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の窒化物半導体素子を示す模式的断面図である。

【図 2】本発明の窒化物半導体素子を示す模式的断面図である。

【図 3】本発明の窒化物半導体素子を示す模式的断面図である。

【図 4】基板上に形成する横方向成長層を示す模式的断面図である。

【図 5】基板上に形成する横方向成長層を示す模式的断面図である。

【図 6】基板上に形成する横方向成長層を示す模式的断面図である。

50

【図 7】本発明の窒化物半導体素子を示す模式的断面図、及びその基板を用いた基板入射効率のデータである。

【図 8】本発明の窒化物半導体素子を示す模式的断面図、及びその基板を用いた基板入射効率のデータである。

【符号の説明】

- 1 . . . 基板
- 2 . . . n 側窒化物半導体層
- 3 . . . 発光層
- 4 . . . p 側窒化物半導体層

【図 1】

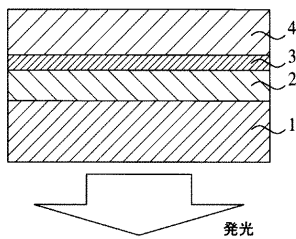
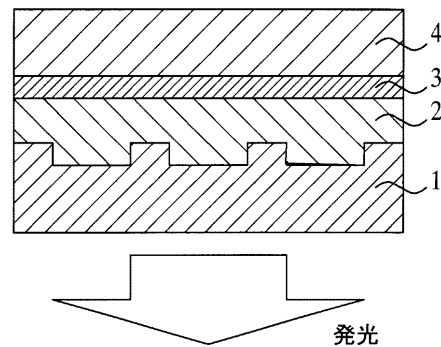
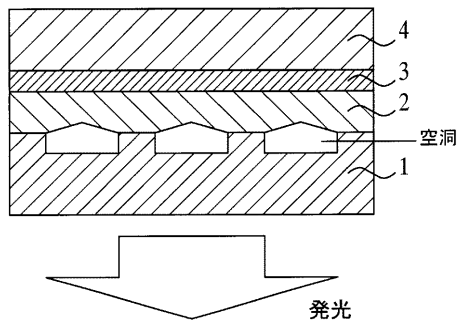


図2-2

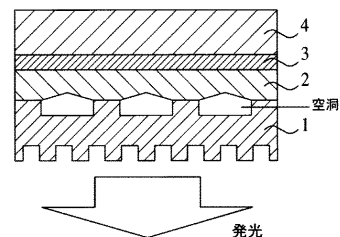


【図 2】

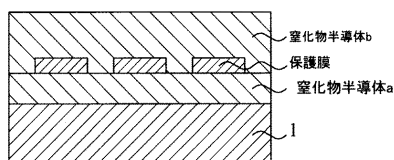
図2-1



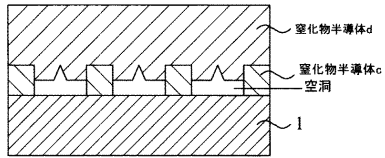
【図 3】



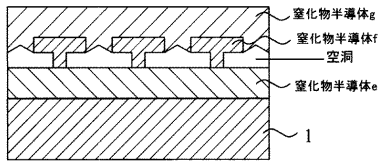
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

図 7-1

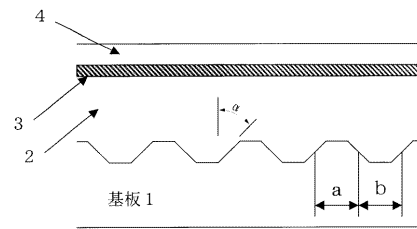
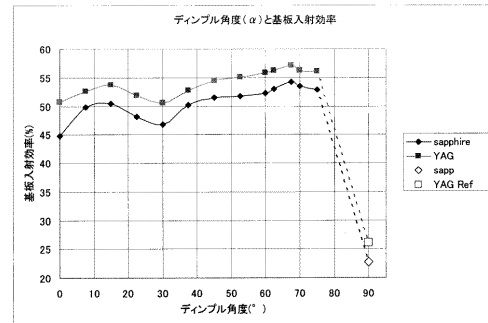


図 7-2



【図 8】

図 8-1

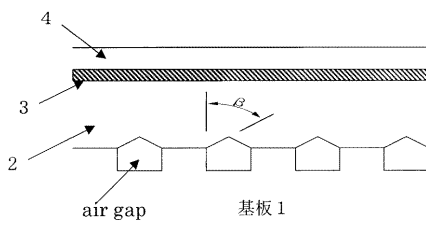
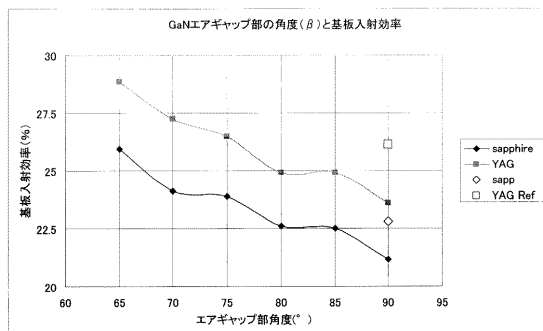


図 8-2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/80 (2006.01) C 0 9 K 11/80 C P B

審査官 小林 謙仁

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 5 6 2 0 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 0 7 8 1 3 (J P , A)
特開昭 4 9 - 0 0 3 8 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 0 3 3 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 0 6 4 5 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 5 8 9 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 1 7 4 6 7 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 0 4 1 2 2 5 (W O , A 1)
特開 2 0 0 1 - 1 5 6 3 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 33/00

H01S 5/00-5/50