

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-193206

(P2004-193206A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 33/00	HO 1 L 33/00	5 F O 4 1
HO 1 L 21/363	HO 1 L 21/363	5 F O 7 3
HO 1 S 5/327	HO 1 S 5/327	5 F 1 O 3

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-356683 (P2002-356683)	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
(22) 出願日	平成14年12月9日 (2002.12.9)	(71) 出願人	501122377 川崎 雅司 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地1-101
		(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100086405 弁理士 河宮 治
		(74) 代理人	100084146 弁理士 山崎 宏

最終頁に続く

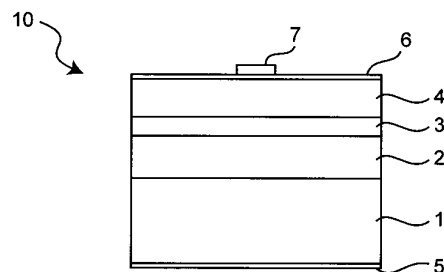
(54) 【発明の名称】 酸化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】可視光領域の発光効率に優れ、低電圧で動作する酸化物半導体発光素子を提供する。

【解決手段】この酸化物半導体発光素子は、発光層3がZnO半導体で構成され、このZnO半導体には、II族元素からなるn型不純物Gaが $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされている。このZnO発光層3によれば、従来よりも高い発光強度を有すると共に、発光層3が低抵抗になり、発光ダイオード素子10の動作電圧が低減して、発光特性に優れ、低電圧で動作する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、 n 型 ZnO 系半導体層を含む発光層と p 型 ZnO 系半導体層を少なくとも備え、
 上記発光層が含む n 型 ZnO 系半導体層に、少なくとも1種の III族元素からなる n 型不純物が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度でドーピングされたことを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記 n 型不純物のドーピング濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。 10

【請求項 3】

基板上に、 n 型 ZnO 系半導体層を含む発光層と p 型 ZnO 系半導体層を少なくとも備え、
 上記発光層が含む n 型 ZnO 系半導体層に、少なくとも1種の III族元素からなる n 型不純物がドーピングされ、
 波長 430 nm における発光強度が、波長 430 nm より短い波長領域に存在する第1発光スペクトルピーク強度の 30 分の 1 以上であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 4】

請求項 1 または 3 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記発光層が、 Cd を含むことを特徴とする酸化物半導体発光素子。 20

【請求項 5】

請求項 1 または 3 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記 III族元素は、 Ga 、 Al または In のうちの少なくとも1つであることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記 III族元素が、 Ga であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 7】

請求項 1 または 3 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記発光層には、上記 n 型不純物と共に、I族元素あるいはV族元素を少なくとも1種含む p 型不純物がドーピングされ、かつ、上記発光層の導電型は n 型であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。 30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記 p 型不純物が、 N であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 9】

請求項 1 または 3 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記発光層が、井戸層と障壁層とを含む量子井戸構造であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。 40

【請求項 10】

請求項 9 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記発光層の上記井戸層のみに、上記 n 型不純物がドーピングされていることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の酸化物半導体発光素子において、
 上記発光層の上記障壁層のみに、上記 n 型不純物がドーピングされていることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 12】

請求項1または3に記載の酸化物半導体発光素子において、
上記p型ZnO系半導体層とで、上記発光層を挟持するn型ZnO系半導体層を有し、
上記p型ZnO系半導体層、および上記発光層を挟持するn型ZnO系半導体層は、上記
発光層よりもバンドギャップエネルギーが大きい層を含んでいることを特徴とする酸化物
半導体発光素子。

【請求項13】

請求項1または3に記載の酸化物半導体発光素子において、
上記p型ZnO系半導体層の正孔濃度は、上記発光層の電子濃度よりも高いことを特徴と
する酸化物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、発光ダイオードや半導体レーザなどの半導体発光素子に関し、さらに詳しく
は、発光効率に優れ、低電圧で動作する酸化物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化亜鉛(ZnO)は、約3.4eVのバンドギャップエネルギーを有する直接遷移型半
導体で、励起子結合エネルギーが60meVと極めて高く、また原材料が安価で、環境や
人体に無害で成膜手法が簡便であるなどの特徴を有し、高効率・低消費電力で環境性に優
れた発光デバイスを実現できる可能性がある。

20

【0003】

なお、以下において、ZnO系半導体とは、ZnOおよびこれを母体としたMgZnOあ
るいはCdZnOなどで表される混晶を含めるものとする。

【0004】

半導体発光素子では、発光層の発光効率を向上させるために、n型不純物あるいはp型不
純物をドーピングすることが一般に行われている。

【0005】

例えば、青色～紫外発光素子に用いられるIII族窒化物系半導体発光素子においては、
特許第2560963号公報、特許第2560964号公報および特許第2576819
号公報などにおいて、n型不純物であるSiやp型不純物であるZn、Mgなどを発光層
にドーピングして、発光効率を向上させる技術が開示されている。

30

【0006】

また、ZnO系半導体においても、特開2001-287998号公報において、発光特
性を改善する技術が開示されている。この公報によると、III族元素のドーピング量を
、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とすることにより、結晶欠陥を低減して長波長側
のブロードな発光を低減すると共に、発光強度がノンドープの場合に比べて4倍以上に向
上することが示されている。

【0007】

【特許文献1】

特開2001-287998号公報

40

【特許文献2】

特許第2560963号公報

【特許文献3】

特許第2560964号公報

【特許文献4】

特許第2576819号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

青色発光波長に対応する430nm付近の青色発光は、視感度(単色光の明るさと光エネ
ルギーの関係を示す波長関数)が小さいため、ZnO系半導体を用いて高輝度な青色やさ

50

らに長波長な可視発光素子を製造する場合には、発光強度が高いと共にスペクトル半値幅の広い発光特性を持つ方が有利である。

【0009】

しかし、上記従来例のZnOを用いた半導体発光素子は、第1発光スペクトルが400nmより短い紫外光領域に位置し、青色発光波長に対応する430nm近傍の発光強度が弱く、また、第1発光スペクトルの半値幅が狭い。このため、可視光の発光強度を向上させることが困難という問題を有していた。

【0010】

さらに、上記従来例のドーピング濃度範囲では、発光層の抵抗が高く、素子の動作電圧が高くなって消費電力や信頼性が低下するという問題があった。

10

【0011】

そこで、この発明の目的は、以上の課題に鑑み、特に可視光領域の発光効率に優れ、低電圧で動作する酸化物半導体発光素子を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ZnO系半導体で作製された発光素子について、可視光領域において高い輝度を有する発光スペクトル形状と、それを実現する手段について鋭意検討した結果、n型不純物を従来よりも高濃度にドーピングすると共に、発光波長430nm近傍の発光強度を向上させることで、上記目的が達せられることを見出し本発明に至った。

【0013】

20

すなわち、この発明の酸化物半導体発光素子は、基板上に、n型ZnO系半導体層を含む発光層とp型ZnO系半導体層を少なくとも備え、

上記発光層が含むn型ZnO系半導体層に、少なくとも1種のIII族元素からなるn型不純物が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度でドーピングされたことを特徴としている。

【0014】

この発明の酸化物半導体発光素子によれば、上記発光層が含むn型ZnO系半導体層は、上記 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度範囲でn型不純物がドーピングされたことで、従来よりも高い発光強度を有すると共に、上記発光層が低抵抗になり、発光素子の動作電圧が低減する。このことにより、発光特性に優れ、低電圧で動作する酸化物半導体発光素子を実現できる。

30

【0015】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子では、上記n型不純物のドーピング濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

【0016】

この実施形態によれば、上記ドーピングの濃度範囲で、n型不純物がドーピングされた上記発光層は、ドーピング不純物による吸収や散乱が低減されるので、さらに発光効率を向上させることができる。

【0017】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子は、基板上に、n型ZnO系半導体層を含む発光層とp型ZnO系半導体層を少なくとも備え、

40

上記発光層が含むn型ZnO系半導体層に、少なくとも1種のIII族元素からなるn型不純物がドーピングされ、

波長430nmにおける発光強度が、波長430nmより短い波長領域に存在する第1発光スペクトルピーク強度の30分の1以上である。

【0018】

この実施形態によれば、波長430nmにおける発光強度が、上記第1発光スペクトルピーク強度（主ピーク強度）の30分の1以上であることによって、青色発光の視認度が向上する。

【0019】

50

なお、従来では、ZnOを発光層に用いた場合、発光スペクトルは370nm近傍にピークを有する単峰性のスペクトルとなるが、上記発光層にn型不純物を、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて高濃度にドーピングすることによって半値幅が広がる。

【0020】

また、上記発光層に、n型不純物を高濃度にドーピングすることによって、430nm以下の波長における発光強度ピークが複数のピークを持つ多峰性となる場合もある。また、この多峰性のピークの重畳の様子もドーピング濃度によって異なるが、この多峰性のピークのうちの最も強いピーク強度を基準として、430nmにおける発光強度が上記基準の30分の1以上であれば、本発明の効果、つまり、特に可視光領域の発光効率に優れ、低電圧で動作する酸化物半導体発光素子の実現される。

10

【0021】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記発光層が、Cdを含む。

【0022】

この実施形態では、上記発光層が、CdOとの混晶である $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ となっており、バンドギャップエネルギーが小さくなり、発光ピーク波長は長波長側へシフトする。よって、より視認度の高い高輝度な可視光発光素子を製造できる。なお、上記 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ において、Cd組成比xが大きくなり0.25を超えると、上記発光層の結晶性が悪化し、発光強度が低下するので、青色発光を高輝度で得るためには、Cdの組成比xは0.25以下が好ましい。

【0023】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記III族元素がGa、AlまたはInのうちの少なくとも1つである。

20

【0024】

上記実施形態において、III族元素は、ZnO系半導体中においてドナー不純物として機能する。特に、上記元素Ga、Al、Inは、発光効率が高く、高輝度な発光素子を得ることができる。

【0025】

また、より好ましい実施形態では、上記III族元素がGaである。Gaは特に活性化率が高く、ドーピングが簡便で結晶欠陥を生じにくい。よってさらに高輝度な発光素子が得られる。

30

【0026】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記発光層には、上記n型不純物と共に、I族元素あるいはV族元素を少なくとも1種含むp型不純物がドーピングされ、かつ上記発光層の導電型はn型である。

【0027】

上記実施形態では、上記発光層に、上記n型不純物と共に、p型不純物がドーピングされることにより、ドナー・アクセプタ対が発光に参与する。この発光は半値幅が広く、発光が従来より長波長化する。よって、より視認度の高い高輝度な可視光発光素子を製造できる。

【0028】

また、より好ましい実施形態では、上記p型不純物がN(窒素)である。N(窒素)は、他のp型不純物に比べて活性化率が高く、ドーピングが簡便で結晶欠陥を生じにくい。よってさらに高輝度な発光素子が得られる。

40

【0029】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記発光層が、井戸層と障壁層とを含む量子井戸構造である。

【0030】

上記実施形態では、上記量子井戸構造の発光層は、発光効率が高く、バルク発光層に比べて薄い層厚でも高い発光強度を有し、低い動作電圧で高輝度が得られる。また、上記量子井戸構造の発光層を、レーザ素子の活性層に用いた場合は、光学利得が大きくなり発振閾値電流を下げることもできる。よって、さらに発光特性に優れ、低電圧で動作する酸化物

50

半導体発光素子を実現できる。

【0031】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記発光層の上記井戸層のみに、上記n型不純物がドーピングされている。

【0032】

上記実施形態では、上記発光層の上記井戸層のみに、上記n型不純物がドーピング（高ドーピング）されたことにより、発光層全体のドーピング量を抑えつつ、発光強度を向上でき、結晶欠陥を低減できる。

【0033】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記発光層の上記障壁層のみに、上記n型不純物がドーピングされている。 10

【0034】

上記実施形態では、上記発光層の上記障壁層のみに、上記n型不純物がドーピング（高ドーピング）されたことにより、上記発光層での光の吸収と散乱を抑え、動作電圧を低減できる。

【0035】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記p型ZnO系半導体層とで、上記発光層を挟持するn型ZnO系半導体層を有し、

上記p型ZnO系半導体層、および上記発光層を挟持するn型ZnO系半導体層は、上記発光層よりもバンドギャップエネルギーが大きい層を含んでいる。

【0036】

上記実施形態では、上記発光層を挟持する上記n型ZnO系半導体層および上記p型ZnO系半導体層が、上記発光層よりもバンドギャップエネルギーが大きい層（例えば、MgZnOなど）を含んでいる。上記n型ZnO系半導体層および上記p型ZnO系半導体層は、上記発光層を挟持するクラッド層としての機能を有する。この構造により、注入キャリアが上記発光層に閉じ込められ、発光効率が向上するので、低い動作電圧で高輝度が得られる。 20

【0037】

尚、上記n型およびp型ZnO系半導体層は、組成と層厚が異なる複数の層から成っていてもよく、この場合、上記発光層よりもバンドギャップの大きい層を上記発光層に接して設ける構造とすることによって、キャリア閉じ込め効果を向上できるので、好ましい。 30

【0038】

また、一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記p型ZnO系半導体層の正孔濃度は、上記発光層の電子濃度よりも高い。

【0039】

上記実施形態の構成によって、上記p型ZnO系半導体層と上記n型ZnO系発光層との間の障壁が高くなり、キャリアオーバーフローを低減して上記発光層へのキャリア閉じ込め効果がさらに向上する。これによって、発光特性にさらに優れ、低電圧で動作する酸化物半導体発光素子を実現できる。

【0040】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づき具体的に説明する。 40

【0041】

（第1の実施の形態）

この発明の酸化物半導体発光素子の第1の実施の形態として、ZnO系発光ダイオード素子の発光層3をGaがドーピングされたZnO半導体で構成した一例を説明する。

【0042】

図1は、上記第1実施形態の発光ダイオード素子10の構造断面図である。

この第1実施形態の発光ダイオード素子10は、亜鉛面を主面とするZnO基板1上に、III族元素からなるn型不純物としてのGa（ガリウム）を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でドーピングした厚さ $1 \mu\text{m}$ のn型ZnO系半導体層としてのn型ZnO層2が積層されている。 50

また、このn型ZnO層2上に、Gaを $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でドーブした厚さ $0.5 \mu\text{m}$ のZnO半導体からなるZnO発光層3が積層されている。また、このZnO発光層3上に、p型不純物としてのN(窒素)を $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でドーブした厚さ $1 \mu\text{m}$ のp型ZnO系半導体層としてのp型ZnO層4が積層されている。

【0043】

上記ZnO基板1の裏面には、厚さ 1000 \AA のAlからなるn型オーミック電極5が積層されている。また、上記p型ZnO層4の主表面全面には、厚さ 150 \AA のNiを積層してなるp型透光性オーミック電極6が積層されている。このp型透光性オーミック電極6上には、厚さ 1000 \AA のボンディング用Auパッド電極7が、透光性オーミック電極6よりも小さい面積で形成されている。

10

【0044】

この第1実施形態の発光ダイオード素子10では、ZnO発光層3を、n型不純物が所定濃度範囲でドーピングされたZnO半導体で構成した。

【0045】

この第1実施形態の発光ダイオード素子10は、図2に示すレーザ分子線エピタキシー(以下レーザMBEと称する)装置100で形成した。

【0046】

まず、このレーザMBE装置100について説明する。このレーザMBE装置100は、超高真空に排気可能な成長室101の上部に、基板ホルダー102が配置され、この基板ホルダー102に基板103が固定されている。上記基板ホルダー102の上部に配置されたヒーター104により基板ホルダー102の裏面が加熱され、その熱伝導により、基板103が加熱される。基板ホルダー102の直下には適当な距離を置いてターゲットテーブル105が配置され、ターゲットテーブル105上には原料ターゲット106が複数配置できる。

20

【0047】

原料ターゲット106の表面は、成長室101の側面に設けられたビューポート107を通じて照射されるパルスレーザ光108によりアブレーションされ、瞬時に蒸発した原料ターゲット106のブルーム(放出粒子)110が基板103上に堆積することにより薄膜が成長する。ターゲットテーブル105は回転機構を有し、パルスレーザ光108の照射シーケンスに同期して回転を制御することにより、異なる種類の原料ターゲット106からの異なる種類の原料を薄膜上に積層することが可能となる。また、成長室101には、複数のガスを導入できるようにガス導入管109が複数設けられ、ラジカルセル111によって活性化された原子状ビームを基板103に照射することも可能である。

30

【0048】

次に、上記レーザMBE装置100によって発光ダイオード素子10を製造する方法を順に説明する。

【0049】

まず、洗浄処理したZnO基板1を、レーザMBE装置100に導入し、温度 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ で30分間加熱し清浄化した。

【0050】

次に、基板温度を $550 \text{ }^\circ\text{C}$ に降温し、原料ターゲット106として、ノンドープZnO単結晶からなる原料ターゲット、および Ga_2O_3 を添加したZnO焼結体からなる原料ターゲットを用いた。そして、回転機構によるターゲットテーブル105の駆動周期とKrFエキシマレーザのパルスレーザ光108のパルス照射周期とを外部制御装置(図示しない)によって同期させる。そして、上記2種類の原料ターゲット106を、所望のGa濃度が得られる比率で交互にアブレーションして、n型ZnO層2を得た。このアブレーションを行うパルスレーザには、KrFエキシマレーザ(波長： 248 nm 、パルス数： 10 Hz 、出力 1 J/cm^2)を用いた。また、上記n型ZnO層2の成長中には、複数のガス導入管のうちの一つ109aより、 O_2 ガスを導入した。

40

【0051】

50

次に、n型ZnO層2を形成したのと同様の交互アブレーション手法でもって、Gaドーピング濃度を制御し、ZnO発光層3を形成した。

【0052】

次に、ガス導入管109aよりO₂ガスを導入すると共に、ガス導入管109bより導入したN₂ガスをラジカルセル111よりプラズマ化して照射しながら、ZnO単結晶を原料ターゲット106としてアブレーションを行い、p型ZnO層4を成長させた。

【0053】

次に、ZnO基板1をレーザMBE装置から取り出し、Ni薄膜を150の厚さに真空蒸着して、透光性オーミック電極6を形成した。このオーミック電極6は入射した発光の70%以上を透過する。

10

【0054】

最後に、上記Ni薄膜からなる透光性オーミック電極6上にAuを真空蒸着してパッド電極7を形成し、ZnO基板1の裏面にAlを真空蒸着してn型オーミック電極5を形成した。

【0055】

この第1実施形態の酸化物半導体発光素子である発光ダイオード素子10は、上記レーザMBE法以外にも、固体原料あるいは気体原料を用いた分子線エピタキシー法、有機金属気相成長(MOCVD)法などの結晶成長手法で作製することができる。もっとも、レーザMBE法は、原料ターゲットと形成する薄膜との組成ずれが小さく、またZnGa₂O₄などの意図しない副生成物の生成を抑えることができるので好ましい。

20

【0056】

この第1実施形態の発光ダイオード素子10をチップ状に分離し、Agペーストでリードフレームに取り付けてモールドし発光させたところ、発光ピーク波長380nmの青紫色発光が得られた。

【0057】

図3に、この第1実施形態の発光ダイオード素子の室温における発光スペクトルを実線で描かれた特性曲線G1で示す。なお、図3において、破線で描かれた特性曲線G2は、比較例の発光ダイオード素子の発光スペクトルであり、この比較例はGaを $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ドープしたZnO発光層を用いて作製した。また、図3に、点線で描かれた特性曲線G3は、もう1つの比較例の発光スペクトルであり、この比較例は、ノンドープZnO

30

【0058】

この第1実施形態の発光ダイオード素子10は、特性曲線G2, G3に対応する比較例の発光ダイオード素子に比べて発光強度が強く、上記比較例よりもピーク波長が長波長側へシフトすると共にスペクトル半値幅が広がっている。なお、上記特性曲線G1では、ピーク波長よりも長波長側に肩部Hが見られるが、この肩部Hの曲線形状はドーピング条件によって様々であり、ほぼ単峰性あるいは2つ以上のピークを有する場合もあった。

【0059】

しかし、いずれのスペクトル形状においても、波長430nmにおける発光強度が、短波長側に存在する第1発光スペクトルP1のピーク強度の30分の1以上の場合には、比較

40

【0060】

次に、図4に、発光層3のGaドーピング量を変化させてこの実施形態の発光ダイオード素子を作製し、輝度と動作電圧を調べた結果を示す。図4において、実線が輝度曲線F1であり、破線が動作電圧曲線F2である。

【0061】

輝度曲線F1で示すように、Gaドーピング量が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで輝度は増大し、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えると著しく低下する。一方、動作電圧曲線F2で示すように、動作電圧は、Gaドーピング量が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ までは低減し、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えると著しく増大する。

50

【0062】

この理由として、Gaドーピング量が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上では、ドーピング不純物による発光の吸収と散乱が増大すると共に結晶性が悪くなり、発光効率と動作電圧が悪化したと考えられる。

【0063】

以上の結果より、n型ZnO系半導体層からなる発光層3へのn型不純物のドーピング量は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下が好ましく、さらには、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下がより好ましい。

【0064】

このように、発光層3へのn型不純物のドーピング量を設定したことにより、発光特性に優れ、低電圧で動作する酸化物半導体発光素子としての発光ダイオード素子10を実現できる。

【0065】

なお、この第1実施形態では、n型不純物としてGaを用いたが、AlやInなど他のIII族元素を用いても、特に可視光領域の発光効率に優れ、低電圧で動作するという本発明の効果を有する。もっとも、III族元素の中では、Gaが特に活性化率が高く、かつドーピングが簡便で結晶欠陥を生じにくいため好ましい。

【0066】

また、p型ZnO層4の正孔濃度を発光層3の電子濃度よりも大きくした場合には、キャリアオーバーフローを低減でき、発光層3へのキャリア閉じ込め効果が向上して、発光特性にさらに優れ、低電圧で動作することとなる。

また、この第1実施形態では、n型ZnO系半導体層であるn型ZnO層2はn型不純物としてのGaが $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でドーピングされたが、このn型ZnO層2へのn型不純物のドーピング濃度は、上記発光層3へのn型不純物のドーピング濃度と同じであってもよい。もっとも、本実施形態のごとく、n型ZnO層2へのn型不純物のドーピング濃度が、上記発光層3へのn型不純物のドーピング濃度よりも高い場合には、キャリアオーバーフローを抑制できる。

【0067】

また、上記第1実施形態では、亜鉛面を主面としたZnO単結晶からなるZnO基板1を採用したが、酸素面を主面としたZnO単結晶をZnO基板1として用いても、発光層3の発光効率は変わらない。しかし、亜鉛面を主面としたZnO単結晶をZnO基板1として用いることにより、p型ZnO層4のキャリア活性化率が向上し、低抵抗のp型ZnO層4が得られ素子抵抗が低減するので好ましい。

【0068】

また、基板1としては、ZnO単結晶以外にも、サファイアやLiGaO₂などの絶縁性基板、さらには、SiCやGaNなどの導電性基板を用いることができる。

例えば、基板1として上記絶縁性基板を用いる場合は、この絶縁性基板に成長させた成長層をエッチングしてn型ZnO層を露出させ、このn型ZnO層上に、n型電極を形成すればよい。また、n型ZnO層2よりも低抵抗なn型ZnO層を用いて、上記絶縁性基板にコンタクト層を形成してもよい。また、結晶性の良好な成長層を得るために、上記絶縁性基板にバッファ層を形成してもよい。

【0069】

また、例えば、基板1として、上記導電性基板を用いる場合は、この基板裏面にn型電極を形成することができるので、素子製造工程が簡便になり好ましい。特に、上記基板1を、成長層(n型ZnO層2、ZnO発光層3)と同じ材料系であるZnO基板とすることは、親和性に優れ欠陥の極めて少ないエピタキシャル結晶が得られるので好ましい。

【0070】

また、基板1に入射した発光を乱反射させるために、研磨やエッチングなどの公知の手法で基板1裏面に凹凸を形成すれば、光取り出し効率が向上するので好ましい。

【0071】

また、p型透光性オーミック電極6は、Niの他に、Pt、Pd、Auなどで作製してもよい。もっとも、低抵抗で密着性の良いNiでオーミック電極6を作製するのが好ましい。また、p型ZnO系半導体としてのp型ZnO層4は、n型ZnO系半導体としてのn型ZnO層2に比べて、抵抗が高く、電流が均一に広がりにくい。これを補うため、この第1実施形態のように、p側の透光性オーミック電極6を薄く透光性を有するようにし、透光性オーミック電極6を素子主表面全面つまりp型ZnO層4の表面全面に形成することが好ましい。

【0072】

また、n型オーミック電極5は、Alに替えて、Ti、Crなどで作製してもよい。もっとも、n型オーミック電極5をAlで作製すれば、他のTi、Crなどの材料で作製した場合に比べて、青色光～紫外光の反射率が高いため、ZnO基板1の裏面全面に形成しても光取り出し効率が高くなる。なお、Alからなるn型のオーミック電極5を任意の形状にパターンニングし、露出したZnO基板1の裏面をAgペーストなどでリードフレームに接着しても良い。Alペーストに比べて、上記Agペーストの方が青～紫外光の反射率が高く、光取り出し効率が高くなるため好ましい。

10

【0073】

なお、上記の他の構成は任意であり、この実施形態によって限定されるものではない。

【0074】

(第2の実施の形態)

次に、図5に、この発明の酸化物半導体発光素子の第2実施形態としての発光ダイオード素子21の断面構造を示す。図5において、第1実施形態と同様の構成要素については同じ符号を用いている。

20

【0075】

この第2実施形態では、n型ZnO系半導体層としての厚さ1 μ mのn型ZnO層2に替えて、厚さ1 μ mのn型Mg_{0.2}Zn_{0.8}O層12とした。また、p型ZnO系半導体層としての厚さ1 μ mのp型ZnO層4に替えて、厚さ1 μ mのp型Mg_{0.2}Zn_{0.8}O層14とした。この点が第1実施形態と異なる。

【0076】

また、この第2実施形態では、上記p型Mg_{0.2}Zn_{0.8}O層14上に、p型ZnOコンタクト層18を積層した点が、前述の第1実施形態と異なる。上記2点のほかは、前述の第1実施形態と同様にして、この第2実施形態の発光ダイオード素子21を作製した。

30

【0077】

上記n型Mg_{0.2}Zn_{0.8}O層12には、III族元素からなるn型不純物としてのGaを $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でドーピングした。また、上記p型Mg_{0.2}Zn_{0.8}O層14には、p型不純物としてのN(窒素)を $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でドーピングした。この不純物ドーピングについては、第1実施形態と同様である。

【0078】

上記p型ZnOコンタクト層18は、p型Mg_{0.2}Zn_{0.8}O層14よりも低抵抗となるように、不純物N(窒素)のドーピング濃度を制御した。また、上記p型ZnOコンタクト層18の層厚は1 μ mとした。

40

【0079】

この第2実施形態の発光ダイオード素子21をチップ状に分離し、Agペーストでリードフレームに取り付けてモールドし発光させたところ、発光波長380nmの青色発光が得られ、駆動電流20mAでの評価において、第1実施形態よりも輝度が30%高く、動作電圧が20%低かった。

【0080】

この第2実施形態の発光ダイオード素子21の構造では、p型ZnO系半導体層としてのp型MgZnO層14とn型ZnO系半導体層としてのn型MgZnO層12とでZnO発光層3を挟持しており、p型MgZnO層14とn型MgZnO層12は、ZnO半導

50

体からなるZnO発光層3よりもバンドギャップエネルギーが大きい。この構造により、ZnO発光層3へのキャリア閉じ込め効果を向上させることができる。

【0081】

また、この第2実施形態では、ZnO半導体を用いて作製したp型ZnOコンタクト層18を、p型MgZnO層14に比べて低抵抗な層とし、p型MgZnO層14上に形成した。したがって、このp型ZnOコンタクト層18上に、p型オーミック電極6を形成したことで、発光ダイオード素子21の動作電圧が低減するので好ましい。さらに、上記p型ZnOコンタクト層18は電流を拡散させて、発光層3に電流を均一に注入する働きを有するため、輝度が格段に向上する。

【0082】

(第3の実施の形態)

次に、図6に、この発明の酸化物半導体発光素子の第3実施形態としてのZnO系発光ダイオード素子31の断面構造を示す。この第3実施形態では、前述の第2実施形態のZnO発光層3に替えて、n型ZnO系半導体としてのCdZnO半導体からなるCdZnO発光層33を備えた点だけが、前述の第2実施形態と異なる。

【0083】

すなわち、この第3実施形態のCdZnO発光層33は、III族元素からなるn型不純物としてのGaを $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ でドーブした厚さ $0.5 \mu\text{m}$ のGaドーブ $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 半導体で構成されている。

【0084】

この第3実施形態の発光ダイオード素子31をチップ状に分離し、Agペーストでリードフレームに取り付けてモールドし発光させたところ、発光ピーク波長は、第2実施形態に比べて、長波長側へシフトして 420 nm の青色発光が得られた。このため、第2実施形態に比べて、視感度が向上して輝度が15%向上した。

【0085】

この第3実施形態のように、産業上利用価値の高い 400 nm より長波長の青色発光を得るためには、Gaドーブ $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半導体で構成したCdZnO発光層33において、Cd組成Xは0.04以上であることが好ましい。また、結晶性を悪化させずに均一組成を得るためには、CdZnO発光層33においてCd組成Xが0.25以下であることが好ましい。

【0086】

(第4の実施の形態)

次に、図7に、この発明の酸化物半導体発光素子の第4実施形態としてのZnO系発光ダイオード素子41の断面構造を示す。この第4実施形態では、n型ZnO系半導体としてのCdZnO半導体で発光層43を構成した。すなわち、この発光層43を、III族元素のn型不純物としてのGaおよびV族元素のp型不純物であるN(窒素)がドーブされた $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 半導体で構成した。この他の構成は、第3実施形態と同様にして、この第4実施形態の発光ダイオード素子41を作製した。

【0087】

この第4実施形態の発光ダイオード素子41をチップ状に分離し、Agペーストでリードフレームに取り付けてモールドし発光させたところ、発光ピーク波長は、第3実施形態に比べて、長波長側へシフトして 425 nm の青色発光が得られた。また、第3実施形態に比べて、スペクトル半値幅が増大し、輝度が30%向上した。

【0088】

この第4実施形態のように、n型ZnO系半導体としてのCdZnO半導体で構成される発光層43中に、n型不純物のGaおよびp型不純物のNを同時にドーピングすることによって、ドナー・アクセプタ対が発光に関与する。この発光は、半値幅が広く、発光が従来より長波長化する。よって、より視認度の高い高輝度な可視光発光素子を製造できる。

【0089】

10

20

30

40

50

なお、この第4実施形態では、n型ZnO系半導体で構成した発光層43中にドーピングするp型不純物をN(窒素)としたが、このp型不純物としては、IA族元素、IB族元素、VA族元素およびVB族元素を用いることができる。もっとも、この第4の実施形態において用いたV族元素のp型不純物であるNは、他のp型不純物に比べて活性化率が高く、ドーピングが簡便で結晶欠陥を生じにくい。よって、さらに、高輝度な発光素子41が得られる。なお、上記n型ZnO系の発光層43中にドーピングするp型不純物としては、上記Nに次いで、Li、Ag、PおよびAsが活性化率が高いので好ましい。

【0090】

また、この第4実施形態では、n型およびp型不純物がドーピングされた活性層となるn型ZnO系発光層43中には、p型不純物をドーピングしているが、このn型ZnO系発光層43の導電型はn型である。このn型でZnO系の発光層43へのp型不純物のドーピング量が多いと、ドナー・アクセプタ対が増大して、発光効率が向上する一方、n型不純物を補償して動作電圧が高くなる。このため、n型ZnO系発光層43へのp型不純物のドーピング量としては、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上で、かつ、イオン化アクセプタ不純物濃度がイオン化ドナー不純物濃度の10分の1以下となるようにするのが好ましい。

【0091】

(第5の実施の形態)

次に、図8に、この発明の酸化物半導体発光素子の第5実施形態としてのZnO系発光ダイオード素子51の断面構造を示す。この第5実施形態では、第4実施形態のZnO系発光層43に替えて、ZnO系発光層53を備えた点が、前述の第4実施形態と異なる。

【0092】

この第5実施形態では、図10に示すように、上記ZnO系発光層53を、厚さ50の $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 障壁層53Aと、厚さ60の $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 井戸層53Bとを交互に積層した多重量子井戸発光層で構成した。この第5実施形態では、上記ZnO系発光層53は、上記MgZnO障壁層53Aを11層だけ備え、上記CdZnO井戸層53Bを10層だけ備えた。また、この第5実施形態のZnO系発光層53では、上記 $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 井戸層53Bのみに、III族元素のn型不純物としてのGaを $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングした。

【0093】

上記の他は、第3実施形態と同様にして、この第5実施形態のZnO系発光ダイオード素子51を作製した。

【0094】

この第5実施形態のZnO系発光ダイオード素子51をチップ状に分離し、Agペーストでリードフレームに取り付けてモールドし発光させたところ、発光波長410nmの青色発光が得られ、駆動電流20mAでの評価において、第3実施形態より輝度が60%高かった。

【0095】

この第5実施形態の発光ダイオード素子は、上記ZnO系発光層53を、量子井戸発光層としたので、発光効率とキャリア閉じ込め効率が向上し、10層の井戸層53Bの厚さ(60nm)が第3実施形態のCdZnO発光層33の厚さ($0.5 \mu\text{m} = 500 \text{ nm}$)よりも薄いにもかかわらず輝度が向上した。尚、量子効果によって実質的なバンドギャップエネルギーが大きくなったため、発光波長は第3実施形態よりも短波長側へ移動した。

【0096】

このように、この第5実施形態によれば、ZnO系発光層53を、MgZnO障壁層53Aと、CdZnO井戸層53Bとを交互に積層した多重量子井戸発光層としたことによって、素子特性が大きく向上した。

【0097】

なお、この第5実施形態では、上記CdZnO井戸層53BのみにGaを添加したが、上記MgZnO障壁層53AのみにGaをドーピングしても、可視光領域の発光効率に優れ、低

10

20

30

40

50

電圧で動作する酸化物半導体発光素子が得られる。一方、ZnO系発光層53をなす量子井戸発光層全体にGaをドーピングすると、結晶性悪化や不純物による吸収が増大するので、高効率な発光を実現するには井戸層53Bまたは障壁層53AのみにGaをドーピングすることが好ましい。なお、ZnO系発光層53にドーピングするIII族元素のn型不純物は、Gaの他に、Al、In等であってもよい。また、このIII族元素のn型不純物Ga、Al、In等のドーピング濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度とすればよく、好ましくは、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする。

【0098】

(第6の実施の形態)

10

次に、図9に、この発明の酸化物半導体発光素子の第6実施形態としてのZnO系半導体レーザ素子60の断面構造を示す。この第6実施形態のZnO系半導体レーザ素子60では、n型ZnO系半導体層を有する発光層としての活性層64を、GaがドーピングされたCdZnO/ZnO多重量子井戸発光層とした。

【0099】

この第6実施形態の半導体レーザ素子60は、亜鉛面を主面としたn型ZnO単結晶基板61上に、順に、厚さ $1 \mu\text{m}$ のn型 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ クラッド層62、厚さ 200 nm のn型ZnO光ガイド層63、CdZnO/ZnO多重量子井戸活性層64、厚さ 200 nm のp型ZnO光ガイド層65、厚さ $1 \mu\text{m}$ のp型 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ クラッド層66、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ のp型ZnOコンタクト層67が積層されている。

20

【0100】

図11に示すように、上記CdZnO/ZnO多重量子井戸活性層64は、厚さ 50 nm のZnO障壁層64Bと、厚さ 40 nm の $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 井戸層64Aとを交互に積層して構成されている。この多重量子井戸活性層64は、上記ZnO障壁層64Bを2層有し、上記井戸層64Aを3層有している。

【0101】

また、この第6実施形態では、上記多重量子井戸活性層64において、n型ZnO系半導体層としての上記 $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 井戸層64Aのみに、n型不純物としてのGaを $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で、ドーピングされている。

【0102】

30

図9に示すように、p型 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ クラッド層66は、リッジストライプ状にエッチング加工され、リッジ66Aを有する。このクラッド層66のリッジ66Aの側面に隣接する領域は、 $\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ よりなるn型電流ブロック層68によって埋め込まれている。

【0103】

また、n型ZnO単結晶基板61の下面には、n型オーミック電極69が形成され、p型ZnOコンタクト層67の上には、p型オーミック電極70が形成されている。

【0104】

この第6実施形態の上記構造を作製した後、上記構造を備えたZnO基板を劈開して端面ミラーを形成し、保護膜を真空蒸着した後、ZnO系半導体レーザ素子60を $300 \mu\text{m}$ に分離した。

40

【0105】

この第6実施形態のZnO系半導体レーザ素子60に電流を流したところ、端面から波長 430 nm の青色発振光が得られた。

【0106】

一方、上記多重量子井戸活性層64が有する $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 井戸層64Aをノンドープとした場合には、発振閾値電流が50%増大し、動作電圧も30%増大した。また、上記多重量子井戸活性層64が有する $\text{Cd}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 井戸層64Aを $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のGaドーピングとした場合には、発振閾値電流が20%増大し、動作電圧も20%増大した。

50

【0107】

このように、この第6実施形態の半導体レーザ素子60によれば、n型不純物としてのGaを、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を上回る $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で高ドーピングしたn型の上記Cd_{0.05}Zn_{0.95}O井戸層64Aを有するCdZnO/ZnO多重量子井戸活性層64を備えたことにより、光学利得を増大させて発振閾値電流を低くすることができ、かつ、動作電圧の低い半導体レーザ素子を実現できる。

【0108】

なお、上記第6実施形態において、活性層64を挟む光ガイド層63、64が無くても、本発明の上記効果を奏する。もっとも、量子井戸を有するような薄い活性層64は光が閉じ込まりにくく、発振閾値電流が増大しやすいので、構成に応じて形成することが好ましい。 10

また、上記第6実施形態では、上記多重量子井戸活性層64において、n型ZnO系半導体層としての上記Cd_{0.05}Zn_{0.95}O井戸層64Aのみに、n型不純物としてのGaを $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で、ドーピングしたが、多重量子井戸活性層64が有するZnO障壁層64Bのみに、n型不純物としてのGaを $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングしてもよい。この場合、活性層64での光の吸収と散乱を抑え、動作電圧を低減できる。また、ドーピングするIII族元素のn型不純物としては、Gaの他に、Al、In等であってもよく、ドーピング濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度とすればよく、好ましくは、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする。この点は、前述の第1 - 第5実施形態と同様である。 20

また、この第6実施形態において、n型ZnO系半導体層であるn型MgZnOクラッド層62へのn型不純物のドーピング濃度が、上記井戸層64Aへのn型不純物のドーピング濃度と同じであってもよいが、n型MgZnOクラッド層62へのn型不純物のドーピング濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度範囲で、上記井戸層64Aへのn型不純物のドーピング濃度よりも高い場合には、キャリアオーバーフローを抑止できる。

【0109】

【発明の効果】

以上より明らかなように、この発明の酸化物半導体発光素子は、発光層が有するn型ZnO系半導体層に、III族元素からなるn型不純物が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を超えて $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度範囲でドーピングされている。これにより、本発明によれば、従来よりも高い発光強度を有すると共に、上記ZnO系発光層が低抵抗になり、発光素子の動作電圧が低減して、発光特性に優れ、低電圧で動作する酸化物半導体発光素子を実現できる。 30

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の第1実施形態における発光ダイオード素子の構造を表す断面図である。

【図2】図2は、本発明の実施形態の製造に使用したレーザ分子線エピタキシー装置の概略図である。

【図3】図3は、上記第1実施形態の発光ダイオード素子の室温における発光スペクトルを示す図である。 40

【図4】図4は、発光層3へのGaドーピング量と輝度および動作電圧の関係を示す図である。

【図5】図5は、本発明の第2実施形態における発光ダイオード素子の構造を表す断面図である。

【図6】図6は、本発明の第3実施形態における発光ダイオード素子の構造を表す断面図である。

【図7】図7は、本発明の第4実施形態における発光ダイオード素子の構造を表す断面図である。

【図8】図8は、本発明の第5実施形態における発光ダイオード素子の構造を表す断面図 50

である。

【図 9】図 9 は本発明の第 6 実施形態における半導体レーザ素子の構造を表す断面図である。

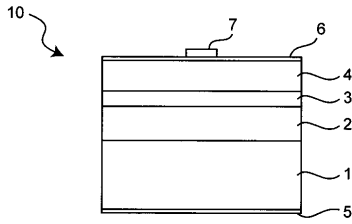
【図 10】図 10 は上記第 5 実施形態の発光層の構成を示す断面図である。

【図 11】図 11 は上記第 6 実施形態の活性層の構成を示す断面図である。

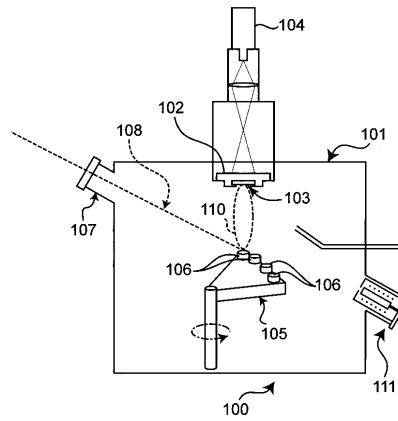
【符号の説明】

1、61	ZnO 基板	
2	n 型 MgZnO 層	
12	n 型 MgZnO 層	
3	ZnO 発光層	10
4	p 型 ZnO 層	
14	p 型 MgZnO 層	
5、69	n 型オーミック電極	
6	p 型透光性オーミック電極	
70	p 型オーミック電極	
7	パッド電極	
8、67	p 型 ZnO コンタクト層	
10、21、31、41、51	発光ダイオード素子	
53	ZnO 系発光層	
53A	MgZnO 障壁層	20
53B	CdZnO 井戸層	
60	半導体レーザ素子	
62	n 型 MgZnO クラッド層	
63	n 型 ZnO 光ガイド層	
64	量子井戸活性層	
64A	CdZnO 井戸層	
64B	ZnO 障壁層	
65	p 型 ZnO 光ガイド層	
66	p 型 MgZnO クラッド層	
68	n 型 MgZnO 電流ブロック層	30
100	レーザ MBE 装置	
101	成長室	
102	基板ホルダー	
103	基板	
104	ヒーター	
105	ターゲットテーブル	
106	原料ターゲット	
107	ビューポート	
108	パルスレーザ光 (エキシマレーザ)	
109	ガス導入管	40
110	ブルーム (放出粒子)	
111	ラジカルセル	

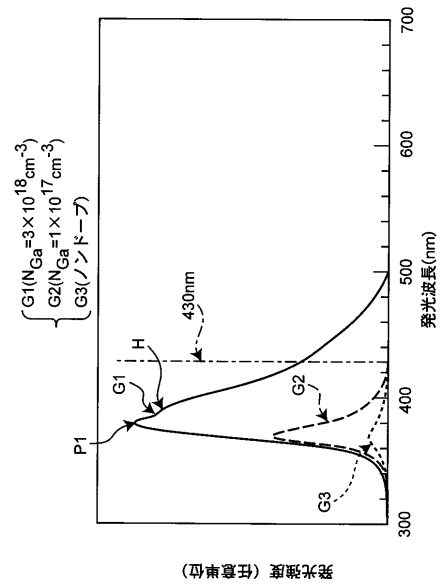
【図1】



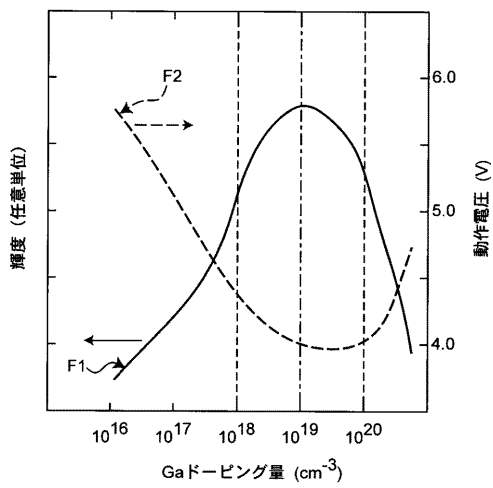
【図2】



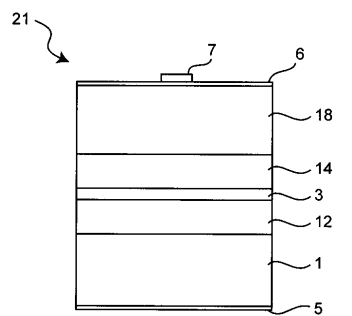
【図3】



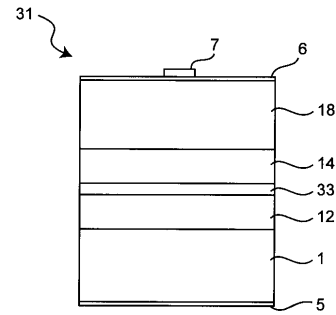
【図4】



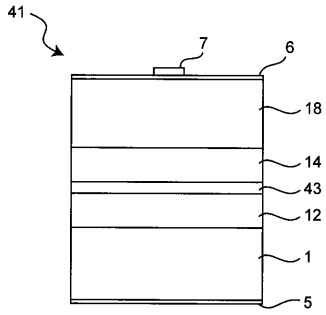
【図5】



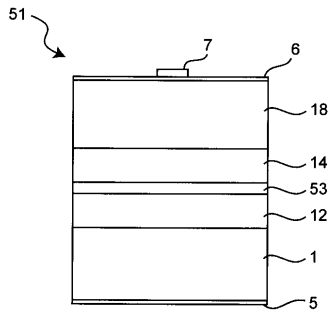
【図6】



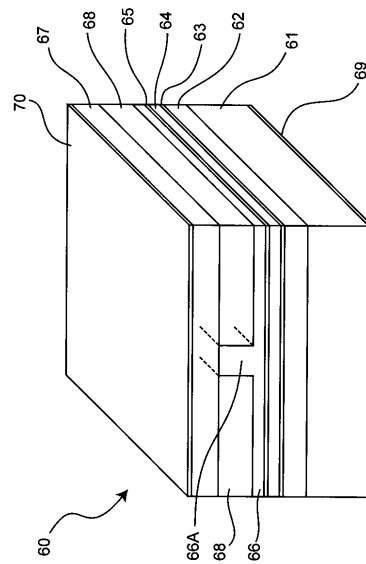
【 図 7 】



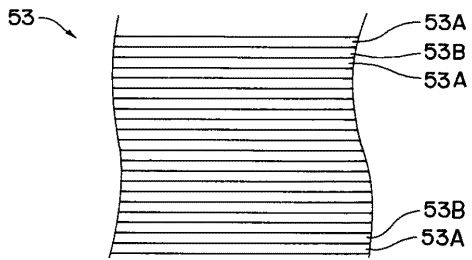
【 図 8 】



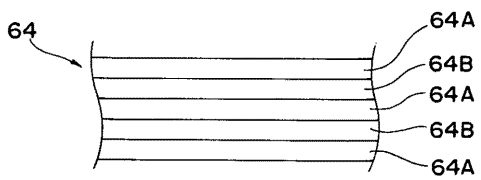
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 肇

大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

(72)発明者 川崎 雅司

宮城県仙台市青葉区川内元支倉3番地1-101

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA11 AA24 CA41 CA49 CA57 CA66 CA87 CA88

5F073 AA03 AA11 AA45 AA74 CA22 CB05 CB21 DA06 EA07 EA23

HA08

5F103 AA04 DD30 HH03 HH04 HH10 JJ01 JJ03 KK10 LL02 PP02

RR05