

(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2010-258097

(P2010-258097A)

(43) 公開日 平成22年11月11日(2010.11.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 33/32 (2010.01)	HO 1 L 33/00 1 8 6	5 F O 4 1
HO 1 L 21/205 (2006.01)	HO 1 L 21/205	5 F O 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-104408 (P2009-104408)</p> <p>(22) 出願日 平成21年4月22日 (2009. 4. 22)</p> <p>特許法第30条第1項適用申請有り 2008年11月20日 社団法人電子情報通信学会発行の「電子情報通信学会技術研究報告」信学技報vol. 108 No. 321に発表</p>	<p>(71) 出願人 000005832 パナソニック電気株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地</p> <p>(71) 出願人 503359821 独立行政法人理化学研究所 埼玉県和光市広沢2番1号</p> <p>(74) 代理人 100087767 弁理士 西川 恵清</p> <p>(72) 発明者 高野 隆好 大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電気株式会社内</p> <p>(72) 発明者 橋 健治 大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電気株式会社内</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体層の製造方法、窒化物半導体発光素子の製造方法および窒化物半導体発光素子

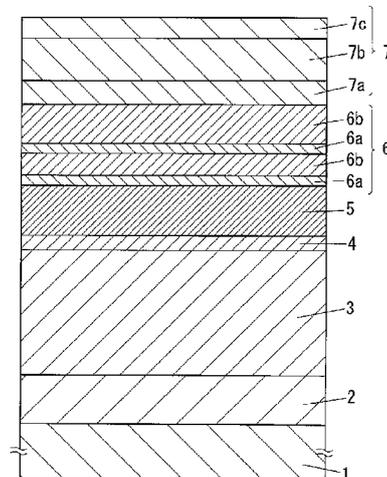
(57) 【要約】

【課題】 高品質のAlGaInN層からなる窒化物半導体層を形成することが可能な窒化物半導体層の製造方法、および、より高品質のAlGaInN層からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子の製造方法および窒化物半導体発光素子を提供する。

【解決手段】 単結晶基板1の上記一表面側にn形窒化物半導体層3と窒化物半導体発光層6とp形窒化物半導体層7とを有し、窒化物半導体発光層6およびp形窒化物半導体層7がAl_aGa_bIn_(1-a-b)N層(0 < a < 1、0 < b < 1、1 - a - b > 0)を有する窒化物半導体発光素子の製造方法であって、窒化物半導体発光層6およびp形窒化物半導体層7それぞれの窒化物半導体層であるAl_aGa_bIn_(1-a-b)N層を成長速度が0.09 μm/hよりも小さくなる条件で成長させている。

【選択図】 図1

- 1 単結晶基板
- 2 第1のバッファ層
- 3 n形窒化物半導体層
- 4 第2のバッファ層
- 5 第3のバッファ層
- 6 窒化物半導体発光層
- 6a 川戸層
- 6b 導電層
- 7 p形窒化物半導体層
- 7a 第1のp形窒化物半導体層
- 7b 第2のp形窒化物半導体層
- 7c 第3のp形窒化物半導体層



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層 ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 - a - b > 0$) からなる窒化物半導体層の製造方法であって、単結晶基板の一表面側に MOVPE 法により前記窒化物半導体層を成長させるにあたり、成長速度が $0.09 \mu m/h$ よりも小さくなる条件で成長させることを特徴とする窒化物半導体層の製造方法。

【請求項 2】

単結晶基板の一表面側に n 形窒化物半導体層と窒化物半導体発光層と p 形窒化物半導体層とを有し、少なくとも窒化物半導体発光層が $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層 ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 - a - b > 0$) を有する窒化物半導体発光素子の製造方法であって、少なくとも窒化物半導体発光層の $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層を請求項 1 記載の窒化物半導体層の製造方法により形成することを特徴とする窒化物半導体発光素子の製造方法。

10

【請求項 3】

単結晶基板の一表面側に n 形窒化物半導体層と窒化物半導体発光層と p 形窒化物半導体層とを有し、少なくとも p 形窒化物半導体層が $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層 ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 - a - b > 0$) を有する窒化物半導体発光素子の製造方法であって、少なくとも p 形窒化物半導体層の $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層を請求項 1 記載の窒化物半導体層の製造方法により形成することを特徴とする窒化物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 または請求項 3 記載の製造方法により製造された窒化物半導体発光素子であって、請求項 1 記載の窒化物半導体層の製造方法により形成される $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層の Al の組成比 a が 0.3 以上であることを特徴とする窒化物半導体発光素子。

20

【請求項 5】

前記窒化物半導体発光層の発光波長が $250 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内で設定されていることを特徴とする請求項 4 記載の窒化物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $AlGaInN$ 層からなる窒化物半導体層の製造方法、 $AlGaInN$ 層を用いた窒化物半導体発光素子の製造方法および窒化物半導体発光素子に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

可視光～紫外線の波長域で発光する窒化物半導体発光素子は、低消費電力、小型という利点から、衛生、医療、工業、照明、精密機械などの様々な分野への応用が期待されており、青色光の波長域など、一部の波長域では既に実用化に至っている。

【0003】

しかしながら、窒化物半導体発光素子においては、青色光を発光する窒化物半導体発光素子（以下、青色発光ダイオードと称する）に限らず、発光効率および光出力のより一層の向上が望まれている。特に、紫外線の波長域の光を発光する窒化物半導体発光素子（以下、紫外発光ダイオードと称する）は、現状では、青色発光ダイオードに比べて外部量子効率および光出力が著しく劣るという問題が実用化への大きな障壁となっており、その原因の一つに発光層の発光効率（以下、内部量子効率と称する）が低いこと、n 形窒化物半導体層および p 形窒化物半導体層の抵抗が高いこと、などが挙げられる。

40

【0004】

ここにおいて、窒化物半導体（窒化物混晶）により構成される発光層の内部量子効率は、当該発光層に高密度に形成されてしまう転位や点欠陥、さらには、成長中に意図せず取り込まれてしまう不純物（例えば、酸素）などにより著しく低下してしまい、特に、構成元素として Al を含む $AlGaInN$ 三元混晶からなる発光層では、高品質な結晶を成長させることができず、内部量子効率の低下が非常に顕著であった。そこで、転位や欠陥の影響

50

を受けにくい発光層材料の開発が望まれ、AlGaInN四元混晶が注目されるに至り、AlGaInNにInを加えることにより、紫外発光ダイオードの発光層の内部量子効率が向上し、室温においても明瞭な発光を観測できるようになった。

【0005】

ここで、830ないし950の成長温度で結晶成長されたAlGaInN層からなる窒化物半導体発光層であって、Alの導入によりInを誘発的に導入して、Inの組成比が2%ないし20%であり、かつ、Alの組成比が10%ないし90%であり、AlとGaとInとの組成比の合計が100%となり、波長が280nmないし360nmの深紫外域において室温で発光する窒化物半導体発光層を備えた紫外発光ダイオードが提案されている。ここにおいて、上記特許文献1に記載の紫外発光ダイオードでは、MOVPE法によるAlGaInN層の成長速度を0.12 $\mu\text{m}/\text{h}$ に設定してあり、AlGaInN層に比べて発光強度が改善されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-340856号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上記特許文献1に記載の構成においても、外部量子効率が高効率な紫外発光ダイオードを実現するためには、依然として発光層の内部量子効率が不十分であり、さらなる改善が必要なのが現状である。

20

【0008】

ところで、Alを含有した窒化物半導体層の製造過程において、一般的な成長温度は1000以上の高温であり、例えば、AlN層においては1150以上、AlGaInN層においては1000~1200が一般的である。

【0009】

しかしながら、上記特許文献1で提案されたAlGaInN層を用いた紫外発光ダイオードでは、AlGaInN層の成長中のInの脱離を抑制するために、成長温度を1000よりも低い830~950に設定してあり、このような成長温度で成長速度を0.12 $\mu\text{m}/\text{h}$ に設定した場合、結晶成長基板である単結晶基板の一表面側の成長表面でのAl原子の拡散(マイグレーション)が十分に行われず、空孔、格子間原子などの点欠陥の発生が起りやすくなってしまふ。特に、Alの組成の高いAlGaInN層を形成しようとした場合、このような点欠陥の発生がより起りやすくなる。そして、このような点欠陥は、発光層の内部量子効率を著しく減少させる要因となってしまうので、より欠陥の少ない高品質のAlGaInN層からなる窒化物半導体層およびそれを用いた窒化物半導体発光素子の開発が望まれていた。

30

【0010】

本発明は上記事由に鑑みて為されたものであり、その目的は、高品質のAlGaInN層からなる窒化物半導体層を形成することが可能な窒化物半導体層の製造方法、および、より高品質のAlGaInN層からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子の製造方法および窒化物半導体発光素子を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

請求項1の発明は、 $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 - a - b > 0$)からなる窒化物半導体層の製造方法であって、単結晶基板の一表面側にMOVPE法により前記窒化物半導体層を成長させるにあたり、成長速度が0.09 $\mu\text{m}/\text{h}$ よりも小さくなる条件で成長させることを特徴とする。

【0012】

この発明によれば、単結晶基板の一表面側にMOVPE法により前記窒化物半導体層を

50

成長させるにあたり、成長速度が $0.09 \mu\text{m}/\text{h}$ よりも小さくなる条件で成長させるので、従来のように成長速度が $0.12 \mu\text{m}/\text{h}$ の場合に比べて Al 原子の表面マイグレーションが促進され、欠陥の少ない高品質の AlGaInN 層からなる窒化物半導体層を形成することが可能となる。

【0013】

請求項2の発明は、単結晶基板の一表面側に n 形窒化物半導体層と窒化物半導体発光層と p 形窒化物半導体層とを有し、少なくとも窒化物半導体発光層が $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層 ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 - a - b > 0$) を有する窒化物半導体発光素子の製造方法であって、少なくとも窒化物半導体発光層の $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層を請求項1記載の窒化物半導体層の製造方法により形成することを特徴とする。

10

【0014】

この発明によれば、より高品質の AlGaInN 層からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子を提供することができ、少なくとも、点欠陥の影響を受けやすい窒化物半導体発光層中の点欠陥を低減できて窒化物半導体発光層の高品質化を図れるので、窒化物半導体発光層の内部量子効率を向上できて高出力化が可能となる。

【0015】

請求項3の発明は、単結晶基板の一表面側に n 形窒化物半導体層と窒化物半導体発光層と p 形窒化物半導体層とを有し、少なくとも p 形窒化物半導体層が $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層 ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 - a - b > 0$) を有する窒化物半導体発光素子の製造方法であって、少なくとも p 形窒化物半導体層の $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層を請求項1記載の窒化物半導体層の製造方法により形成することを特徴とする。

20

【0016】

この発明によれば、より高品質の AlGaInN 層からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子を提供することができ、少なくとも、点欠陥の影響を受けやすい p 形窒化物半導体層の電気的特性を改善することが可能となる。

【0017】

請求項4の発明は、請求項2または請求項3記載の製造方法により製造された窒化物半導体発光素子であって、請求項1記載の窒化物半導体層の製造方法により形成される $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層の Al の組成比 a が 0.3 以上であることを特徴とする。

【0018】

この発明によれば、従来に比べて高品質の $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層 ($a \geq 0.3$) からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子を実現できる。

30

【0019】

請求項5の発明は、請求項4の発明において、前記窒化物半導体発光層の発光波長が $250 \text{nm} \sim 300 \text{nm}$ の範囲内で設定されていることを特徴とする。

【0020】

この発明によれば、発光波長が紫外域の発光ダイオードを実現できるので、水銀ランプや、エキシマランプなどの深紫外光源の代替光源として用いることが可能となる。

【発明の効果】

【0021】

請求項1の発明では、より高品質の AlGaInN 層からなる窒化物半導体層を形成することが可能となるという効果がある。

40

【0022】

請求項2, 3の発明では、より高品質の AlGaInN 層からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子を提供することができるという効果がある。

【0023】

請求項4の発明では、従来に比べて高品質の $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層 ($a \geq 0.3$) からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子を実現できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 実施形態の窒化物半導体発光素子の概略断面図である。

【 図 2 】 同上の実施例の電流注入発光スペクトル図である。

【 図 3 】 同上の実施例の電流と光出力および外部量子効率との関係図である。

【 図 4 】 同上の発光層のフォトルミネッセンス測定結果を示す P L スペクトル図である。

【 図 5 】 同上の発光層のフォトルミネッセンス測定結果を示す P L スペクトル図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 5 】

本実施形態の窒化物半導体発光素子は、紫外発光ダイオードであって、図 1 に示すように、エピタキシャル成長用の単結晶基板 1 の一表面側に第 1 のバッファ層 2 を介して n 形窒化物半導体層 3 が形成され、n 形窒化物半導体層 3 の表面側に第 2 のバッファ層 4 を介して第 3 のバッファ層 5 が形成され、第 3 のバッファ層 5 の表面側に窒化物半導体発光層 6 が形成され、窒化物半導体発光層 6 の表面側に p 形窒化物半導体層 7 が形成されている。なお、図示していないが、n 形窒化物半導体層 3 にはカソード電極が形成され、p 形窒化物半導体層 7 にはアノード電極が形成されている。

10

【 0 0 2 6 】

ここにおいて、単結晶基板 1 としては、上記一表面が (0 0 0 1) 面、つまり、c 面のサファイア基板を用いている。

【 0 0 2 7 】

第 1 のバッファ層 2 は、n 形窒化物半導体層 3 の貫通転位を低減するとともに n 形窒化物半導体層 3 の残留歪みを低減するために設けたものであり、膜厚が 2 . 5 μm の単結晶の AlN 層により構成してある。なお、第 1 のバッファ層 2 の膜厚は 2 . 5 μm に限定するものではない。

20

【 0 0 2 8 】

第 1 のバッファ層 2 の形成にあたっては、サファイア基板からなる単結晶基板 1 を MOVPE 装置の反応炉内に導入した後、反応炉内の圧力を所定の成長圧力 (例えば、10 kPa ~ 76 Torr) に保ちながら基板温度を所定温度 (例えば、1250) まで上昇させてから所定時間 (例えば、10 分間) の加熱を行うことにより単結晶基板 1 の上記一表面を清浄化し、その後、基板温度を上記所定温度と同じ成長温度 (ここでは、1250) に保持した状態で、アルミニウムの原料であるトリメチルアルミニウム (TMA1) の流量を標準状態で 0 . 05 L / min (50 SCCM) に設定し、且つ、窒素の原料であるアンモニア (NH₃) の流量を標準状態で 0 . 05 L / min (50 SCCM) に設定してから、TMA1 と NH₃ とを同時に反応炉内へ供給開始して単結晶の AlN 層からなる第 1 のバッファ層 2 を成長させる。なお、第 1 のバッファ層 2 としては、単結晶の AlN 層に限らず、単結晶の AlGaN 層を採用してもよい。

30

【 0 0 2 9 】

n 形窒化物半導体層 3 は、第 1 のバッファ層 2 上に形成された Si ドープの n 形 Al_{0.55}Ga_{0.45}N 層で構成してある。ここで、n 形窒化物半導体層 3 の膜厚は 2 μm に設定してあるが、特に限定するものではない。また、n 形窒化物半導体層 3 は、単層構造に限らず、多層構造でもよく、例えば、第 1 のバッファ層 2 上の Si ドープの n 形 Al_{0.7}Ga_{0.3}N 層と、当該 n 形 Al_{0.7}Ga_{0.3}N 層上の Si ドープの n 形 Al_{0.55}Ga_{0.45}N 層とで構成してもよい。

40

【 0 0 3 0 】

n 形窒化物半導体層 3 の成長条件としては、成長温度を 1100 、成長圧力を上記所定の成長圧力 (ここでは、10 kPa) とし、アルミニウムの原料として TMA1、ガリウムの原料としてトリメチルガリウム (TMGa)、窒素の原料として NH₃、n 形導電性を付与する不純物であるシリコン (Si) の原料としてテトラエチルシラン (TESi) を用い、各原料を輸送するためのキャリアガスとしては H₂ ガスと N₂ ガスとを用いている。ここで、TESi の流量は標準状態で 0 . 0009 L / min (0 . 9 SCCM) としている。なお、各原料は特に限定するものではなく、例えば、ガリウムの原料として

50

トリエチルガリウム (TEGa)、窒素の原料としてヒドラジン誘導体、シリコンの原料としてモノシラン (SiH₄) を用いてもよい。

【0031】

第2のバッファ層4は、窒化物半導体発光層6の貫通転位を低減するとともに窒化物半導体発光層6の残留歪みを低減するために設けたものであり、膜厚が3nmのAlGaInN層により構成してある。ここで、第2のバッファ層4の組成は、バンドギャップエネルギーが4.7eVになるように設定してあるが、この値は特に限定するものではなく、窒化物半導体発光層6で発光した光が吸収されないバンドギャップエネルギーになるように適宜設定すればよい。なお、第2のバッファ層4の膜厚は3nmに限定するものではない。

【0032】

ここにおいて、第2のバッファ層4の成長条件としては、成長温度を800、成長圧力を上記所定の成長圧力(ここでは、10kPa)とし、アルミニウムの原料としてTMAl、ガリウムの原料としてTMGa、インジウムの原料としてトリメチルインジウム(TMIn)、窒素の原料としてNH₃を用い、各原料を輸送するためのキャリアガスとしてはN₂ガスを用いている。また、AlGaInN層からなる第2のバッファ層4の成長速度は、0.03μm/hとした。

【0033】

第3のバッファ層5は、窒化物半導体発光層6の貫通転位および残留歪みを低減するとともに窒化物半導体発光層6の下地の平坦性を向上させ、さらには当該第3のバッファ層5で生成されたキャリアを利用して窒化物半導体発光層6のピエゾ電界を緩和するために設けたものであり、ドナーとなる不純物としてSiを添加(ドーピング)した膜厚が18nmのn形のAlGaInN層により構成してある。つまり、第3のバッファ層5は、第2のバッファ層4と同一の構成元素により形成されている。ここで、第3のバッファ層5の組成は、第2のバッファ層4と同じに設定してある。要するに、第3のバッファ層5の組成は、当該第3のバッファ層5のバンドギャップエネルギーが、発光層6で発光した光が吸収されないバンドギャップエネルギーになるように適宜設定すればよい。なお、第3のバッファ層5の膜厚は18nmに限定するものではない。

【0034】

ここにおいて、第3のバッファ層5の成長条件としては、成長温度を800、成長圧力を上記所定の成長圧力(ここでは、10kPa)とし、アルミニウムの原料としてTMAl、ガリウムの原料としてTMGa、インジウムの原料としてトリメチルインジウム(TMIn)、窒素の原料としてNH₃、シリコンの原料としてTESiを用い、各原料を輸送するためのキャリアガスとしてはN₂ガスを用いている。要するに、第3のバッファ層5の成長条件は、第2のバッファ層4の成長条件に対して、基本的には、原料としてTESiが増えた点が相違するだけである。ここで、TESiの流量は標準状態で0.0009L/min(0.9SCCM)としている。また、n形のAlGaInN層からなる第2のバッファ層4の成長速度は、0.03μm/hとした。

【0035】

また、窒化物半導体発光層6は、AlGaInN量子井戸構造(本実施形態では、多重量子井戸構造となっているが、単一量子井戸構造でもよい)を有し、井戸層6aと障壁層6bとを井戸層6aの数が2となるように交互に積層してある。ここで、窒化物半導体発光層6は、各井戸層6aを膜厚が1.7nmのAlGaInN層により構成し、井戸層6a, 6a間の障壁層6bを膜厚が7nmのSiドーピングのn形AlGaInN層により構成し、井戸層6aとp形窒化物半導体層8との間の障壁層6bを膜厚が14nm(井戸層6a, 6a間の障壁層6bを膜厚の2倍の膜厚)のSiドーピングのn形のAlGaInN層により構成してある。また、障壁層6bの組成は、第3のバッファ層と同様、バンドギャップエネルギーが4.7eVとなるように設定し(A_{1-a}G_abIn_(1-a-b)とすれば、a=0.6)、井戸層6aの組成は、バンドギャップエネルギーが4.4eVとなるように設定してある(A_{1-a}G_abIn_(1-a-b)とすれば、a=0.35)。なお、井戸層6aおよび障壁層6bの各組成は限定するものではなく、例えば250nm~300nmの範囲内で所

10

20

30

40

50

望の発光波長に応じて適宜設定すればよい。また、井戸層 6 a の数は特に限定するものではなく、例えば井戸層 6 a を 1 つとした単一量子井戸構造を採用してもよい。また、障壁層 6 b および井戸層 6 a の各膜厚も特に限定するものではない。また、窒化物半導体発光層 6 は、障壁層 6 b に Si を添加してあるが、Si の添加量は特に限定するものではなく、必ずしも Si を添加する必要はない。

【0036】

ここにおいて、窒化物半導体発光層 6 の成長条件としては、成長温度を第 3 のバッファ層 4 と同じ 800、成長圧力を上記所定の成長圧力（ここでは、10 kPa）とし、アルミニウムの原料として TMAI、ガリウムの原料として TMGa、インジウムの原料として TMIn、シリコンの原料として TESI、窒素の原料として NH₃ を用い、各原料を輸送するためのキャリアガスとしては N₂ ガスを用いている。ここで、TESI の流量は標準状態で 0.0009 L/min (0.9 SCCM) とし、障壁層 6 b の成長時のみ供給するようにしている。また、窒化物半導体発光層 6 は、障壁層 6 b の成長時と井戸層 6 a の成長時とで III 族原料のモル比（流量比）を適宜変化させる。ここにおいて、障壁層 6 b の Al の組成を井戸層 6 a の Al の組成よりも大きくするために、TMAI の流量は、障壁層 6 b の成長時には標準状態で 0.008 L/min (8 SCCM)、井戸層 6 a の成長時には標準状態で 0.001 L/min (1 SCCM) とした。ここで、障壁層 6 b および井戸層 6 a のいずれも、成長速度を 0.03 μm/h とした。また、障壁層 6 b と第 3 のバッファ層 5 とが同じ組成に設定されているので、第 3 のバッファ層 5 の成長後、成長中断することなく、窒化物半導体発光層 6 のうち最下層の障壁層 6 b を成長することができる。

10

20

【0037】

p 形窒化物半導体層 7 は、窒化物半導体発光層 6 上に形成された Mg ドープの p 形の AlGaInN 層からなる第 1 の p 形窒化物半導体層 7 a と、第 1 の p 形窒化物半導体層 7 a 上に形成された Mg ドープの p 形の AlGaInN 層からなる第 2 の p 形窒化物半導体層 7 b と、第 2 の p 形窒化物半導体層 7 b 上に形成された Mg ドープの p 形の In_{0.03}Ga_{0.97}N 層からなる第 3 の p 形窒化物半導体層 7 c とで構成してある。ここで、第 1 の p 形窒化物半導体層 7 a および第 2 の p 形窒化物半導体層 7 b の各組成は、第 1 の p 形窒化物半導体層 7 a のバンドギャップエネルギーが第 2 の p 形窒化物半導体層 7 b のバンドギャップエネルギーよりも大きくなるように設定してある。また、第 2 の p 形窒化物半導体層 7 b の組成はバンドギャップエネルギーが障壁層 6 b と同じになるように設定してある。また、p 形窒化物半導体層 7 は、p 形の AlGaInN 層からなる第 1 の p 形窒化物半導体層 7 a の膜厚を 15 nm、p 形の AlGaInN 層からなる第 2 の p 形窒化物半導体層 7 b の膜厚を 55 nm、p 形 In_{0.03}Ga_{0.97}N 層からなる第 3 の p 形窒化物半導体層 7 c の膜厚を 15 nm に設定してあるが、これらの膜厚は特に限定するものではない。

30

40

【0038】

ここにおいて、p 形窒化物半導体層 7 の第 1 の p 形窒化物半導体層 7 a および第 2 の p 形窒化物半導体層 7 b の成長条件としては、成長温度を 800、成長圧力を上記所定の成長圧力（ここでは、10 kPa）とし、アルミニウムの原料として TMAI、ガリウムの原料として TMGa、インジウムの原料として TMIn、窒素の原料として NH₃、p 形導電性を付与する不純物であるマグネシウムの原料としてビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp₂Mg) を用い、各原料を輸送するためのキャリアガスとしては N₂ ガスを用いている。また、第 3 の p 形窒化物半導体層 7 c の成長条件は、基本的に第 2 の p 形窒化物半導体層 7 b の成長条件と同じであり、TMAI の供給を停止している点が相違する。ここにおいて、第 1 ~ 第 3 の p 形窒化物半導体層 7 a ~ 7 c いずれの成長時も Cp₂Mg の流量は標準状態で 0.02 L/min (20 SCCM) とし、第 1 ~ 第 3 の p 形窒化物半導体層 7 a ~ 7 c それぞれの組成に応じて III 族原料のモル比（流量比）を適宜変化させる。また、p 形の AlGaInN 層からなる第 1 の p 形窒化物半導体層 7 および第 2 の p 形窒化物半導体層 8 の成長速度は、0.03 μm/h とした。

【0039】

50

ところで、上述の各層 2 ~ 7 を例示した材料および組成および膜厚で形成した実施例の窒化物半導体発光素子について電流注入発光スペクトルを測定した結果を図 2 に、同実施例の窒化物半導体発光素子について室温 (RT) で電流注入発光させたときの電流 - 光出力および外部量子効率の関係を測定した結果を図 3 に示す。

【0040】

図 2 から、Si を添加した第 3 のバッファ層 5 および障壁層 6 b を設けた実施例の窒化物半導体発光素子では、深紫外域の約 280 nm に発光ピーク波長を有していることが分かる。また、図 3 において、「イ」が実施例の電流 - 光出力特性を、「ロ」が電流 - 外部量子効率特性をそれぞれ示しており、光出力は、最大で 10.6 mW、外部量子効率は、最大で 1.2 % であった。

10

【0041】

また、AlGaInN 層の成長速度が AlGaInN 層の発光特性に与える影響を確認するために、図 1 の構造において、MOVPE 法により、n 形窒化物半導体層 3 までを形成した後、膜厚が 180 nm の AlGaInN 層を形成し、室温 (RT) での PL 測定を行った結果を図 4 に示す。ここで、図 4 は、「イ」が AlGaInN 層の成長速度を 0.06 $\mu\text{m}/\text{h}$ とした試料の PL スペクトルを示し、「ロ」が AlGaInN 層の成長速度を 0.09 $\mu\text{m}/\text{h}$ とした試料の PL スペクトルを示す。なお、成長速度の制御は、AlGaInN 層を成長させる際の窒素の原料である NH_3 の流量を調整することにより行った。

20

【0042】

上述の図 4 から、成長速度を遅くすることにより、PL 発光強度が増加していることが分かる。これは、成長速度を遅くすることで、Al 原子の表面マイグレーションが促進され、AlGaInN 層中に存在する欠陥に起因した非発光再結合中心が減少したためであると推察される。

【0043】

しかして、 $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層 ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 - a - b > 0$) からなる窒化物半導体層の製造方法において、単結晶基板 1 の一表面側に MOVPE 法により窒化物半導体層を成長させるにあたり、成長速度が 0.09 $\mu\text{m}/\text{h}$ よりも小さくなる条件で成長させるようにすれば、従来のように成長速度が 0.12 $\mu\text{m}/\text{h}$ の場合に比べて Al 原子の表面マイグレーションが促進され、欠陥の少ない高品質の AlGaInN 層からなる窒化物半導体層を形成することが可能となる。

30

【0044】

また、窒化物半導体発光層 6 においてそれぞれ AlGaInN 層により構成された障壁層 6 b および井戸層 6 a の成長速度が窒化物半導体発光層 6 の発光効率に与える影響を確認するために、図 1 の構造において、p 形窒化物半導体層 7 を形成せずに発光層 6 を露出させた状態で、室温 (RT) での PL 測定を行った結果を図 5 に示す。ここで、図 5 は、「イ」が AlGaInN 層の成長速度を 0.03 $\mu\text{m}/\text{h}$ とした試料の PL スペクトルを示し、「ロ」が AlGaInN 層の成長速度を 0.05 $\mu\text{m}/\text{h}$ とした試料の PL スペクトルを示す。なお、成長速度の制御は、AlGaInN 層を成長させる際の窒素の原料である NH_3 の流量を調整することにより行った。

40

【0045】

上述の図 5 から、AlGaInN 量子井戸構造を有する窒化物半導体発光層 6 の成長速度を遅くすることにより、PL 発光強度が増加していることが分かる。これは、成長速度を遅くすることで、AlGaInN 層中に存在する欠陥に起因した非発光再結合中心となる欠陥が減少したためであると推察される。

【0046】

以上説明した本実施形態の窒化物半導体発光素子の製造方法は、単結晶基板 1 の上記一表面側に n 形窒化物半導体層 3 と窒化物半導体発光層 6 と p 形窒化物半導体層 7 とを有し、窒化物半導体発光層 6 および p 形窒化物半導体層 7 が $\text{Al}_a\text{Ga}_b\text{In}_{(1-a-b)}\text{N}$ 層 ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $1 - a - b > 0$) を有する窒化物半導体発光素子の製造方法であ

50

って、窒化物半導体発光層6およびp形窒化物半導体層7の $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層を上述の窒化物半導体層の製造方法により形成している(すなわち、成長速度が $0.09\mu m/h$ よりも小さくなる条件で成長させている)。

【0047】

しかして、本実施形態の窒化物半導体発光素子の製造方法によれば、より高品質の $AlGaInN$ 層からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子を提供することができ、点欠陥の影響を受けやすい窒化物半導体発光層6中の点欠陥を低減できて窒化物半導体発光層の高品質化を図れるので、窒化物半導体発光層6の内部量子効率を向上できて高出力化が可能となり、また、点欠陥の影響を受けやすいp形窒化物半導体層7の電気的特性を改善することが可能となる。ここで、窒化物半導体発光層6とp形窒化物半導体層7との両方の $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層を上述の窒化物半導体層の製造方法により形成するようにしているが、少なくとも一方の $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層を上述の窒化物半導体層の製造方法により形成するようにしてもよい。

10

【0048】

また、本実施形態の窒化物半導体発光素子は、上述の窒化物半導体発光素子の製造方法により製造され、上述の窒化物半導体層の製造方法により形成される $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層のAlの組成比aが0.3以上であるので、従来に比べて高品質の $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層(a=0.3)からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子を実現できる。上述の例では、 $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層のAlの組成比aが0.35、0.60の場合について例示したが、0.3以上であれば、従来に比べて高品質の $Al_aGa_bIn_{(1-a-b)}N$ 層(a=0.3)からなる窒化物半導体層を備えた窒化物半導体発光素子を実現できる。

20

【0049】

また、本実施形態の窒化物半導体発光素子では、窒化物半導体発光層6の発光波長が $250nm\sim 300nm$ の範囲内で設定されているので、発光波長が紫外域の発光ダイオードを実現できるから、水銀ランプや、エキシマランプなどの深紫外光源の代替光源として用いることが可能となる。

【0050】

ところで、上記実施形態では、窒化物半導体発光層6が多重量子井戸構造ないし単一量子井戸構造を有しているが、窒化物半導体発光層6を単層構造として、当該窒化物半導体発光層6と当該窒化物半導体発光層6の厚み方向の両側の層(第3のバッファ層5、p形窒化物半導体層7の第1のp形窒化物半導体層)とでダブルヘテロ構造が形成されるようにしてもよい。また、本発明の技術思想は、上記実施形態で説明した基本構成が適用できれば、様々な構造に応用、発展させることが可能である。

30

【0051】

また、上記実施形態では、窒化物半導体発光素子における単結晶基板1としてサファイア基板を用いているが、単結晶基板1はサファイア基板に限定するものではなく、例えば、スピネル基板、シリコン基板、炭化シリコン基板、酸化亜鉛基板、リン化ガリウム基板、砒化ガリウム基板、酸化マグネシウム基板、硼化ジルコニウム基板、III族窒化物系半導体結晶基板などを用いてもよい。

40

【符号の説明】

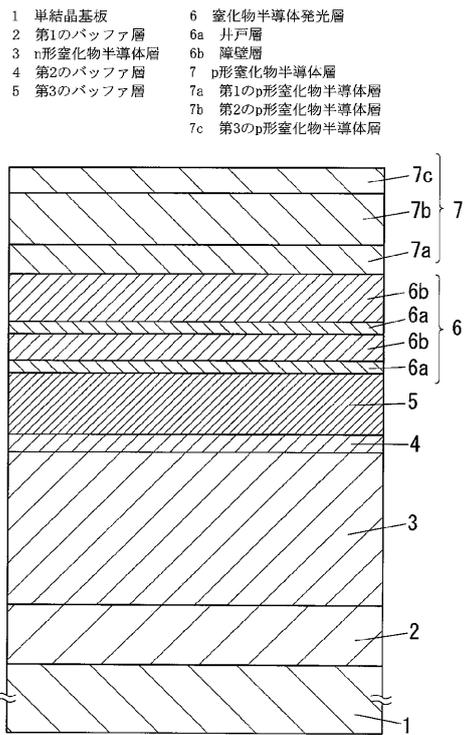
【0052】

- 1 単結晶基板
- 3 n形窒化物半導体層
- 6 窒化物半導体発光層
- 6a 井戸層
- 6b 障壁層
- 7 p形窒化物半導体層
- 7a 第1のp形窒化物半導体層
- 7b 第2のp形窒化物半導体層

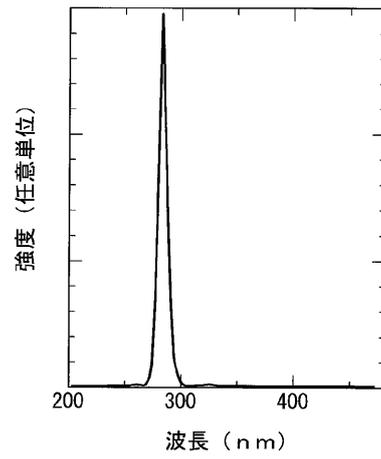
50

7c 第3のp形窒化物半導体層

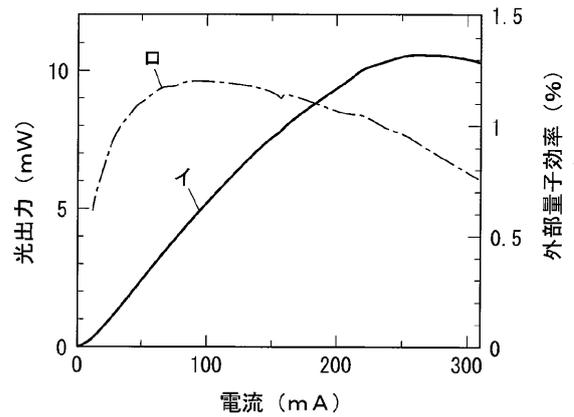
【図1】



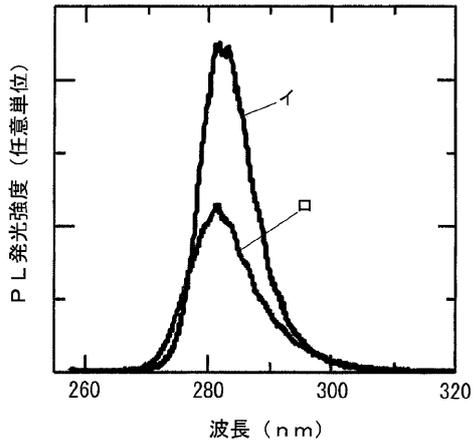
【図2】



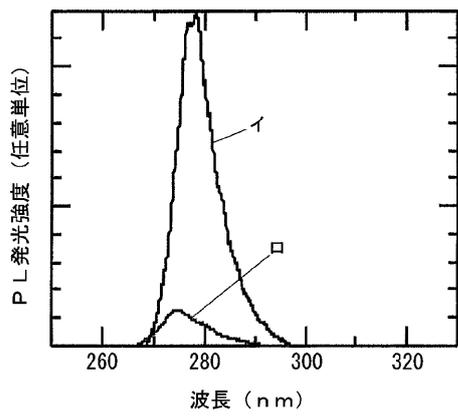
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 平山 秀樹

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内

(72)発明者 藤川 紗千恵

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内

F ターム(参考) 5F041 AA03 AA40 CA04 CA05 CA23 CA40 CA65

5F045 AA04 AB18 AC08 AC12 AC15 AC19 AD12 AE23 AF05 BB16

CA10 CA11 DA55