

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6143749号  
(P6143749)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月19日(2017.5.19)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 33/32 (2010.01) HO 1 L 33/32  
 HO 1 L 33/16 (2010.01) HO 1 L 33/16

請求項の数 11 (全 20 頁)

|               |                              |           |  |
|---------------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号     | 特願2014-522624 (P2014-522624) | (73) 特許権者 | 506029004                                  |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年6月24日 (2013.6.24)       |           | ソウル バイオシス カンパニー リミテッド                      |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2013/067267            |           | SEOUL BIOSYS CO., LTD.                     |
| (87) 国際公開番号   | W02014/002959                |           | 大韓民国 ギョンギード アンサンシ                          |
| (87) 国際公開日    | 平成26年1月3日 (2014.1.3)         |           | ダンウォング サンダンロ 163ベ                          |
| 審査請求日         | 平成28年3月8日 (2016.3.8)         |           | オンギル 65-16                                 |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2012-141778 (P2012-141778) |           | 65-16, Sandan-ro 163                       |
| (32) 優先日      | 平成24年6月25日 (2012.6.25)       |           | Beon-gil, Danwon-gu                        |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           | , Ansan-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2012-177193 (P2012-177193) | (74) 代理人  | 110000408                                  |
| (32) 優先日      | 平成24年8月9日 (2012.8.9)         |           | 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ                        |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           | 最終頁に続く                                     |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2013-48240 (P2013-48240)   |           |  |
| (32) 優先日      | 平成25年3月11日 (2013.3.11)       |           |  |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           |  |

(54) 【発明の名称】 m面窒化物系発光ダイオードの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) その厚さ方向と六方晶のm軸とがなす角度が10度以内であるn型窒化物半導体層の上に、窒化物半導体からなる活性層を形成するステップと、

(ii) 前記活性層の上に、p型不純物でドーブされたAlGaIn層を形成するステップと、

(iii) 前記AlGaIn層の表面に、InGaInからなるコンタクト層を形成するステップと、

(iv) 前記コンタクト層の表面に電極を形成するステップと、

を有し、

前記コンタクト層の成長速度を2~3nm/minとするm面窒化物系発光ダイオードの製造方法。

【請求項 2】

(i) その厚さ方向と六方晶のm軸とがなす角度が10度以内であるn型窒化物半導体層の上に、窒化物半導体からなる活性層を形成するステップと、

(ii) 前記活性層の上に、p型不純物でドーブされたAlGaIn層を形成するステップと、

(iii) 前記AlGaIn層の表面に、InGaInからなるコンタクト層を形成するステップと、

(iv) 前記コンタクト層の表面に電極を形成するステップと、

を有し、

前記コンタクト層を成長させるときのNH<sub>3</sub> / TMG比が40000 ~ 50000であるm面窒化物系発光ダイオードの製造方法。

【請求項3】

前記コンタクト層の厚さを20nm以下とする、請求項1 または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記AlGaN層を形成する前に、前記活性層の上に前記AlGaN層よりも大きなバンドギャップエネルギーを有する窒化物半導体からなる厚さ50nm以下の電子ブロック層を形成するステップを有する、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】

前記AlGaN層がAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0.01 ≤ x ≤ 0.05) からなる、請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項6】

前記活性層が井戸層および障壁層を含み、前記コンタクト層のバンドギャップエネルギーが該井戸層のバンドギャップエネルギーよりも大きい、請求項1 ~ 5のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項7】

前記電極が導電性酸化物を含む、請求項1 ~ 6のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項8】

前記導電性酸化物がITO (インジウム錫酸化物) を含む、請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】

前記活性層がInGaN井戸層および障壁層を含み、該InGaN井戸層の厚さが6 ~ 12nmである、請求項1 ~ 8のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項10】

前記(ii)および(iii)のステップを同一のMOVPE成長炉内において行うとともに、前記(ii)のステップの終了から前記(iii)のステップの開始までの間に前記AlGaN層を該MOVPE成長炉から取り出さない、請求項1 ~ 9のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項11】

前記(iii)のステップの終了から前記(iv)のステップの開始まで間に前記AlGaN層および前記コンタクト層のポストアニール処理を行わない、請求項10に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化物半導体で形成された発光構造を有する窒化物系発光ダイオード(窒化物系LED)に関する。窒化物半導体は、窒化物系III-V族化合物半導体、窒化ガリウム(GaN)系半導体などとも呼ばれ、Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>N (0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、0 ≤ x + y ≤ 1)、(Al, Ga, In)Nなどの一般式で表される化合物半導体であり、六方晶系に属する結晶構造を取ることが知られている。典型的な窒化物系LEDはダブルヘテロpn接合型の発光構造を備え、その活性層はInGaN井戸層と(In)GaN障壁層とが交互積層された多層膜構造を有する多重量子井戸層である。

【背景技術】

【0002】

量子閉じ込めシュタルク効果(QCSE)が誘起されないように、非極性基板であるm面GaN基板(10°程度までのオフ角が付与されることがある)を用いてn型層、活性層およびp型層を六方晶のm軸方向に積層してダブルヘテロpn接合構造を形成した、m面窒化物系LEDの研究開発が行われている(非特許文献1)。

【0003】

発光効率を改善するために、活性層の上に形成するp型窒化物半導体層の成長温度を9

10

20

30

40

50

00 未満とすることで、活性層が受ける熱ダメージの低減を図ることを要旨とする、m面窒化物系LEDの製造方法が提案されている(特許文献3)。

【0004】

c面サファイア基板を用いた窒化物系LEDの実用化の過程では、順方向電圧を低減する目的のために、コンタクト層(その表面にオーミック電極が形成される窒化物半導体層)を含むp型層の結晶組成、添加する不純物の種類および濃度、層厚などの最適化が検討されている(特許文献1)。

【0005】

窒化物半導体に添加したMg(マグネシウム)、Zn(亜鉛)などのp型不純物を活性化させるためのポストアニール処理(ウェハをエピタキシャル成長炉から取出した後、RTA装置などを用いて行うアニール処理)を省略して、窒化物系LEDの製造を効率化する試みが以前より行われている。この目的に関連して、窒化物系LEDのp型層(エピタキシャル成長工程の最後に形成される)の成長完了直後から基板温度を400以下まで降下させる間の基板温度や成長炉内雰囲気制御に関する様々な考案がなされている(特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平10-242587号公報

【特許文献2】特開2005-235960号公報

【特許文献3】特開2010-245444号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Mathew C. Schmidt et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, No. 7, 2007, pp. L126-L128

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

LEDを用いた照明装置や表示装置の消費電力を低減するうえで、LEDの順方向電圧(=動作電圧)を低くすることは重要である。近い将来において白熱電球や蛍光灯の殆どがLED照明に置き換えられることが予想されるが、そうなった場合に、ひとつひとつのLEDの順方向電圧のたった0.1Vの違いが社会全体の電力消費量に与える影響は小さくない。

また、特にGaN基板上に発光構造を形成した窒化物系LEDでは、結晶欠陥が少なく耐熱性が高いことから、ひとつのLEDチップに大きな電流を印加する使い方が可能となる。LEDに印加される電流が大きくなる程、その順方向電圧の僅かな違いで発熱量が大きく変化することから、順方向電圧の低下はより重要な課題となる。発熱量が低減されればLEDの冷却に必要なヒートシンクの容量を小さくすることができるので、当該LEDを用いた装置の設計の自由度が高くなる。

【0009】

しかし、これまでのところ、順方向電圧の低減を目的としたp型層の最適化は、主としてc面窒化物系LEDにおいて検討されているに過ぎない。m面窒化物系LEDにおける同種の検討は未だ十分にはなされていない。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、順方向電圧の低減されたm面窒化物系LEDを得ることのできる、m面窒化物系LEDの新規な製造方法を提供することを主たる目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の実施形態には、次に掲げるm面窒化物系発光ダイオードの製造方法が含まれる。

10

20

30

40

50

(1) (i) その厚さ方向と六方晶のm軸とがなす角度が10度以内であるn型窒化物半導体層の上に、窒化物半導体からなる活性層を形成するステップと、(ii) 前記活性層の上に、p型不純物でドーパされたAlGaN層を形成するステップと、(iii) 前記AlGaN層の表面に、InGaNからなるコンタクト層を形成するステップと、(iv) 前記コンタクト層の表面に電極を形成するステップと、を有するm面窒化物系発光ダイオードの製造方法。

(2) 前記コンタクト層の厚さを20nm以下とする、前記(1)に記載の製造方法。

(3) 前記AlGaN層を形成する前に、前記活性層の上に前記AlGaN層よりも大きなバンドギャップエネルギーを有する窒化物半導体からなる厚さ50nm以下の電子ブロック層を形成するステップを有する、前記(1)または(2)に記載の製造方法。

(4) 前記AlGaN層が $Al_xGa_{1-x}N$  (0.01  $x$  0.05) からなる、前記(1)~(3)のいずれかに記載の製造方法。

(5) 前記活性層が井戸層および障壁層を含み、前記コンタクト層のバンドギャップエネルギーが該井戸層のバンドギャップエネルギーよりも大きい、前記(1)~(4)のいずれかに記載の製造方法。

(6) 前記電極が導電性酸化物を含む、前記(1)~(5)のいずれかに記載の製造方法。

(7) 前記導電性酸化物がITO(インジウム錫酸化物)を含む、前記(6)に記載の製造方法。

(8) 前記活性層がInGaN井戸層および障壁層を含み、該InGaN井戸層の厚さが6~12nmである、前記(1)~(7)のいずれかに記載の製造方法。

(9) 前記コンタクト層の成長速度を2~3nm/minとする、前記(1)~(8)のいずれかに記載の製造方法。

(10) 前記コンタクト層を成長させるときの $NH_3/TMG$ 比が40000~50000である、前記(1)~(9)のいずれかに記載の製造方法。

(11) 前記(ii)および(iii)のステップを同一のMOVPE成長炉内において行うとともに、前記(ii)のステップの終了から前記(iii)のステップの開始までの間に前記AlGaN層を該MOVPE成長炉から取り出さない、前記(1)~(10)のいずれかに記載の製造方法。

(12) 前記(iii)のステップの終了から前記(iv)のステップの開始まで間に前記AlGaN層および前記コンタクト層のポストアニール処理を行わない、前記(11)に記載の製造方法。

#### 【0011】

前記(1)にいう、その厚さ方向と六方晶のm軸とがなす角度が10度以内である窒化物半導体層とは、その表面が平坦面である場合には、該平坦面がm面との間でなす角度が10度以内である窒化物半導体層のことである。10度以内のオフ角付きm面GaN基板上にエピタキシャル成長した窒化物半導体層においては、通常、その厚さ方向とm軸とがなす角度は10度以内となる。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明の実施形態に係る上記の製造方法を用いることにより、順方向電圧の低減されたm面窒化物系発光ダイオードを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】m面窒化物系LEDを上面側から見たところを示す図であり、図1(a)は模式図、図1(b)は光学顕微鏡像である(図面代用写真)。

【図2】実験1-1および実験3-6で作製したm面窒化物系LEDが備えるエピタキシャル層構造を示す模式図である。

【図3】実験1-2~実験1-3、実験2-1~実験2-3、および実験3-1~実験3-5で作製したm面窒化物系LEDが備えるエピタキシャル層構造を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図4】m面窒化物系LEDを上面側から見たところを示す図であり、図4(a)は模式図、図4(b)は光学顕微鏡像である(図面代用写真)。

【図5】実験4で試作したm面窒化物系LEDが備えるエピタキシャル層構造を示す模式図である。

【図6】SIMS(二次イオン質量分析)により得た、エピタキシャルウェハの表面近傍におけるAl、InおよびMgの深さ方向の濃度分布を示すプロファイルである。各元素について、実線はInGaNコンタクト層を設けたエピタキシャルウェハにおける濃度分布を、破線はInGaNコンタクト層を設けなかったエピタキシャルウェハにおける濃度分布を、それぞれ示している。

【図7】RIE加工を施したm面GaN基板の裏面のSEM像である(図面代用写真)。

【図8】m面窒化物系LEDの発光スペクトルである。

【図9】m面窒化物系LEDのI-L特性を示すグラフである。

【図10】m面窒化物系LEDの、外部量子効率の電流密度依存性を示すグラフである。

【図11】m面GaN基板におけるオフ角を説明するための図面である。

【図12】本発明のm面窒化物系LEDの構造例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本明細書において、InGaNはInNとGaNの混晶を、AlGaInはAlNとGaNの混晶を、また、InAlGaInはInNとAlNとGaNの混晶を、それぞれ意味するものとする。

本明細書において、オフ角付きのm面GaN基板に言及する場合がある。図11を用いて説明すると、m面GaN基板のオフ角とは、当該基板の成長主面(エピタキシャル成長に用いる主面)の法線ベクトルと $[10-10]$ とがなす角度である。また、m面GaN基板の+c方向へのオフ角 $\theta_c$ とは、成長主面の法線ベクトルのa面( $[11-20]$ と直交する面)に対する射影と、 $[10-10]$ とがなす角度 $\theta_c$ である。該射影が $[0001]$ 成分(+c成分)を有しているとき $\theta_c$ の符号は正であり、反対に、該射影が $[000-1]$ 成分(-c成分)を有しているとき $\theta_c$ の符号は負である。

【0015】

本発明の好適な実施形態に係るm面窒化物系発光ダイオードの製造方法は、次の4つのステップを含む：

(i) その厚さ方向と六方晶のm軸とがなす角度が10度以内であるn型窒化物半導体層の上方に、窒化物半導体からなる活性層を形成するステップ；

(ii) 前記活性層の上方に、p型不純物でドーブされたAlGaIn層を形成するステップ；

(iii) 前記AlGaIn層の表面に、InGaInからなるコンタクト層を形成するステップ；および

(iv) 前記コンタクト層の表面に電極を形成するステップ。

【0016】

この製造方法により得られるm面窒化物系発光ダイオードの構造の一例を図12に示す。図12は断面図であり、m面窒化物系発光ダイオード100は、m面GaN基板110上に成長した複数の窒化物半導体層からなる積層構造を有している。該積層構造は、m面GaN基板110側から順に、n型GaNコンタクト層120、活性層130、AlGaIn電子ブロック層140、p型AlGaIn層150、InGaInコンタクト層160を含んでいる。

m面GaN基板はジャスト基板であってもよいし、オフ角が付与されたものであってもよい。オフ角は通常10度以内、好ましくは6度以内である。窒化物半導体層120~160のそれぞれの厚さ方向が、各層を構成するGaN系半導体結晶のm軸との間でなす角度は、m面GaN基板110のオフ角に等しい。

【0017】

n型GaNコンタクト層120は、Si、Geのようなn型不純物でドーブされている

10

20

30

40

50

。その厚さは例えば  $1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $2 \sim 4 \mu\text{m}$  であり、 $n$  型不純物濃度は例えば  $2 \times 10^{18} \sim 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、好ましくは  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  以上、 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  以下である。 $n$  型 GaN コントラクト層 120 の一部露出した表面には  $n$  電極 E110 が形成されている。

活性層 130 は、InGa<sub>x</sub>N または InAlGa<sub>1-x</sub>N からなる単層であってもよいが、好ましくは、障壁層と井戸層とが交互に積層された構造を有する多重量子井戸 (MQW) 活性層である。井戸層は好ましくは InGa<sub>x</sub>N、InAlGa<sub>1-x</sub>N のような、In を含む窒化物半導体で形成される。井戸層の厚さは例えば  $2 \sim 15 \text{nm}$ 、好ましくは  $6 \sim 12 \text{nm}$ 、特に好ましくは  $8 \sim 10 \text{nm}$  である。障壁層は井戸層よりバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体で形成され、その厚さは例えば  $2 \sim 30 \text{nm}$ 、好ましくは  $10 \sim 20 \text{nm}$  である。

10

#### 【0018】

AlGa<sub>y</sub>N 電子ブロック層 140 は、活性層 130 と  $p$  型 AlGa<sub>1-y</sub>N 層 150 のいずれに対してもより大きなバンドギャップエネルギーを有する Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N (好ましくは  $0.08 < y < 0.2$ ) で形成される。膜厚は例えば  $10 \sim 200 \text{nm}$ 、好ましくは  $20 \text{nm}$  以上、 $50 \text{nm}$  以下である。AlGa<sub>y</sub>N 電子ブロック層 140 は Mg、Zn のような  $p$  型不純物でドーピングすることができ、その濃度は例えば  $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  とされる。AlGa<sub>y</sub>N 電子ブロック層 140 を省略して、活性層 130 の直上に  $p$  型 AlGa<sub>1-y</sub>N 層 150 を設けることが可能である。

#### 【0019】

$p$  型 AlGa<sub>x</sub>N 層 150 は Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (好ましくは  $0.01 < x < 0.05$ ) で形成され、Mg、Zn のような  $p$  型不純物でドーピングされる。 $p$  型不純物の濃度は例えば  $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  である。膜厚は例えば  $40 \sim 200 \text{nm}$  とされる。

20

InGa<sub>x</sub>N コントラクト層 160 の膜厚は例えば  $1 \sim 20 \text{nm}$ 、好ましくは  $10 \text{nm}$  以下、特に  $5 \text{nm}$  以下である。この層を構成する InGa<sub>x</sub>N の組成は、好ましくは、そのバンドギャップエネルギーが活性層 130 のバンドギャップエネルギー (活性層が MQW の場合には、井戸層のバンドギャップエネルギー) よりも大きくなるように定められる。

#### 【0020】

同じ MOCVD 炉内で  $p$  型 AlGa<sub>1-y</sub>N 層 150 に続けて InGa<sub>x</sub>N コントラクト層 160 を成長させる場合、炉内に外部から  $p$  型不純物原料を供給しなくても、InGa<sub>x</sub>N コントラクト層 160 が  $p$  型不純物でドーピングされる可能性がある。なぜなら、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムのような  $p$  型不純物原料は炉内に残留し易いからである。

30

InGa<sub>x</sub>N コントラクト層 160 の上面には、オーミック電極として、ITO のような導電性酸化物からなる透光性電極 E120 が形成されており、その透光性電極 E120 上の一部にはメタル製の  $p$  電極 E130 が形成されている。

#### 【0021】

窒化物系発光ダイオード 100 において、 $m$  面 GaN 基板 110 と  $n$  型 GaN コントラクト層 120 とが隣接していることは必須ではなく、任意の組成、膜厚、層構成を備えた窒化物半導体層をこれらの中に介在させることができる。 $n$  型 GaN コントラクト層 120 と活性層 130 との間、および、活性層 130 と  $p$  型 AlGa<sub>1-y</sub>N 層 150 との間についても同様である。

40

#### 【0022】

以下に、本発明者等が行った実験の結果を記す。ただし、これらの実験で用いられた方法やサンプルの構造によって、本発明は何らの限定を受けるものではない。

#### 【0023】

##### < 実験 1 - 1 >

図 1 は、実験 1 - 1 で作製した  $m$  面窒化物系 LED を上面側から見たところを示しており、図 1 (a) は模式図、図 1 (b) は光学顕微鏡像である。

この  $m$  面窒化物系 LED が備えるエピタキシャル層構造を模式的に示したものが図 2 である。

50

図2に示すように、このm面窒化物系LEDは、m面GaN基板1上に、アンドープGaN層2、GaN:Siコンタクト層3、アンドープGaN中間層4、GaN:Si中間層5、多重量子井戸活性層6、第1のAlGaN:Mg層7、第2のAlGaN:Mg層8(p型コンタクト層)を、該基板1側からこの順に含むエピタキシャル層構造を有している。

#### 【0024】

かかるエピタキシャル層構造を備えるm面窒化物系LEDを、次の手順に従い作製した。  
(エピタキシャル成長)

まず、縦×横×厚さが8mm×20mm×330μmのm面GaN基板を準備した。この基板はキャリア濃度が $6.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で、+c方向へのオフ角は-0.21°であった。

10

上記準備したm面GaN基板の、ポリッシング仕上げされた表面上に、常圧MOVPE法を用いて、アンドープGaN層2、GaN:Siコンタクト層3、アンドープGaN中間層4、GaN:Si中間層5、多重量子井戸活性層6、第1のAlGaN:Mg層7、第2のAlGaN:Mg層8を順次エピタキシャル成長させた。

#### 【0025】

アンドープGaN層2は原料にTMG(トリメチルガリウム)、アンモニアを用いて、0.01μmの厚さに成長させた。

GaN:Siコンタクト層3は、原料にTMG、アンモニア、シランを用いて、Si濃度約 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、かつ、2.0μmの厚さに成長させた。

20

アンドープGaN中間層4は、原料にTMG、アンモニアを用いて180nmの厚さに成長させた。

GaN:Si中間層5は、原料にTMG、アンモニア、シランを用いて、Si濃度約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、かつ、20nmの厚さに成長させた。

#### 【0026】

多重量子井戸活性層6は、原料にTMG、TMI(トリメチルインジウム)、アンモニアを用いて、最下層および最上層が障壁層となるように、4層のInGaN障壁層と、3層のInGaN井戸層とを交互に成長させることにより形成した。

井戸層厚は3.6nm、障壁層厚は18nmとした。多重量子井戸活性層6には不純物を添加しなかった。

30

#### 【0027】

第1のAlGaN:Mg層7は、原料にTMG、TMA(トリメチルアルミニウム)、アンモニア、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムを用いて、160nmの厚さに成長させた。TMGとTMAの流量は、結晶組成が $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ となるように調節した。

第2のAlGaN:Mg層8は、原料にTMG、TMA、アンモニア、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムを用いて、40nmの厚さに成長させた。TMGとTMAの流量は、結晶組成が $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ となるように調節した。

#### 【0028】

40

第2のAlGaN:Mg層8の成長時、成長炉内へのアンモニア供給レートは10SLM、基板温度は1070とした。この第2のAlGaN:Mg層8の成長が完了したら、直ちに基板の加熱を停止するとともに、成長炉内に供給するアンモニアの流量を0.05SLMに減らした。更に、基板温度が970まで低下したところでアンモニアの供給を停止し、その後は基板温度が500に下がるまで成長炉内には窒素ガスのみを供給した。

#### 【0029】

下記表1に、各層を成長させた際のキャリアガス、基板温度、 $\text{NH}_3/\text{TMG}$ 比、III族原料の供給レート、成長時間をまとめて示す。なお、 $\text{NH}_3/\text{TMG}$ 比は成長炉内に供給する $\text{NH}_3$ (アンモニア)とTMG(トリメチルガリウム)のモル比を意味している。

50

## 【 0 0 3 0 】

## 【 表 1 】

表1

|                |     | キャリアガス                         | 基板温度<br>(°C) | NH <sub>3</sub> /TMG比 | III族原料の<br>供給レート<br>(μmol / min) | 成長時間<br>(min) |
|----------------|-----|--------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------------|---------------|
| アンドープGaN層2     |     | N <sub>2</sub>                 | 1020         | 3630                  | TMG: 123                         | 0.67          |
| GaN:Siコンタクト層3  |     | N <sub>2</sub>                 | 1020         | 2370                  | TMG: 188                         | 93            |
| アンドープGaN中間層4   |     | N <sub>2</sub>                 | 810          | 4040                  | TMG: 111                         | 7.2           |
| GaN:Si中間層5     |     | N <sub>2</sub>                 | 810          | 4040                  | TMG: 111                         | 1.5           |
| 多重量子井戸活性層6     | 障壁層 | N <sub>2</sub>                 | 810          | 43500                 | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7           | 8.3           |
|                | 井戸層 | N <sub>2</sub>                 | 770          | 43500                 | TMG: 14.4<br>TMI: 23.4           | 4.3           |
| 第1のAlGaIn:Mg層7 |     | H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> | 1030         | 5250                  | TMG: 85<br>TMA: 9.2              | 8.4           |
| 第2のAlGaIn:Mg層8 |     | H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> | 1070         | 5420                  | TMG: 82<br>TMA: 2.5              | 5.6           |

10

## 【 0 0 3 1 】

( p 側電極の形成 )

上記手順により得たエピタキシャルウェハの表面(第2のAlGaIn:Mg層8の表面)に、透光性オーミック電極として厚さ210nmのITO膜を形成した。このITO膜をフォトリソグラフィおよびエッチングの技法を用いて所定形状にパターニングした。パターニング後、ITO膜の一部上にメタル電極を形成した。メタル電極は、ITO膜に接する側からTi-W(厚さ108nm)、Au(厚さ108nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)をこの順に含む積層膜とした。メタル電極のパターニングは通常のリフトオフ法により行った。

20

## 【 0 0 3 2 】

( n 側電極の形成 )

エピタキシャル層の表面側からRIE加工を行うことにより部分的に露出させたGaIn:Siコンタクト層3の表面に、メタル製のn側電極を形成した。このn側電極は、GaIn:Siコンタクト層に接する側からAl(厚さ500nm)、Ti-W(厚さ108nm)、Au(厚さ108nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)をこの順に含む積層膜とした。n側電極のパターニングは通常のリフトオフ法により行った。

30

n側電極の形成後、エピタキシャル層を形成した側のウェハ表面(メタル製の電極表面を除く)を、SiO<sub>2</sub>からなる絶縁保護膜で被覆した。

最後に、ダイヤモンドスクライバを用いてウェハを分断することにより、350μm角のm面窒化物系LEDチップを得た。

40

## 【 0 0 3 3 】

( 評価 )

上記手順により得たm面窒化物系LEDチップに順方向電流20mAを印加したときの順方向電圧(V<sub>f</sub>)を測定したところ3.6Vであった。測定に際して、LEDチップへの電流供給は、p側およびn側のメタル製電極のそれぞれに接続したAuワイヤを通して行った。

## 【 0 0 3 4 】

&lt; 実験 1 - 2 &gt;

実験1-2で試作したm面窒化物系LEDが備えるエピタキシャル層構造を、図3に模式的に示す。実験1-1で試作したm面窒化物系LEDと異なるのは、第2のAlGaIn

50

: Mg層8の上に、更にInGaNコンタクト層9を成長させたことである。

実験1-2では、第2のAlGaIn:Mg層8の成長が完了したら直ちに基板の加熱を停止するとともに、成長炉内に供給するアンモニアの流量を0.05SLMに減らし、更に、基板温度が970℃まで低下したところでアンモニアの供給を停止した。ここまでは実験1-1と同様であるが、異なるのはその後である。

【0035】

実験1-2では、基板温度が820℃まで下がった時点で基板加熱を再開し、原料にTMG、TMI、アンモニア、Cp<sub>2</sub>Mg（ビスシクロペンタジエニルマグネシウム）を用いて、MgでドーピングされたInGaNコンタクト層9を成長させた。

InGaNコンタクト層9の成長条件は表2に示す通りである（表2には、他の実験におけるInGaNコンタクト層9の成長条件も併せて示している）。この成長条件は多重量子井戸活性層6に含まれる障壁層の成長条件と略同じであり、従って、InGaNコンタクト層9の厚さは、凡そ、該障壁層の厚さに〔（InGaNコンタクト層の成長時間）/（障壁層の成長時間）〕を乗じた値となる。実験1-2の場合には5nmである。

【0036】

【表2】

表2

|                         | InGaNコンタクト層の成長条件 |              |                       |                                |  |             |
|-------------------------|------------------|--------------|-----------------------|--------------------------------|--|-------------|
|                         | キャリアガス           | 基板温度<br>(°C) | NH <sub>3</sub> /TMG比 | III族原料の<br>供給レート<br>(μmol/min) | Cp <sub>2</sub> Mgの<br>供給レート<br>(μmol/min) | 成長時間<br>(s) |
| 実験1-2<br>実験1-3<br>実験2-1 | N <sub>2</sub>   | 820          | 44000                 | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7         | 1.2  | 125         |
| 実験2-2                   | N <sub>2</sub>   | 820          | 44000                 | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7         | 1.2  | 250         |
| 実験2-3                   | N <sub>2</sub>   | 820          | 44000                 | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7         | 1.2  | 500         |
| 実験3-1<br>実験3-4<br>実験3-5 | N <sub>2</sub>   | 820          | 44000                 | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7         | 1.2  | 25          |
| 実験3-2                   | N <sub>2</sub>   | 820          | 44000                 | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7         | None                                       | 25          |
| 実験3-3                   | N <sub>2</sub>   | 820          | 44000                 | TMG: 14.4<br>TMI: 46.8         | 1.2  | 25          |

【0037】

InGaNコンタクト層成長時のNH<sub>3</sub>/TMG比として44000という値を採用した理由は次の通りである。

まず、NH<sub>3</sub>/TMG比は、低くし過ぎると成長中のInGaN結晶表面からのInの再蒸発量が多くなる結果、得られるInGaNコンタクト層とオーミック電極との接触抵抗が大きくなると予測される。これを防ぐために、NH<sub>3</sub>/TMG比は最低でも10000とすべきであり、好ましくは25000以上、特に35000以上である。

一方、NH<sub>3</sub>供給レートを高くし過ぎると成長炉内のガス流が不安定となり結晶成長の制御が難しくなることから、NH<sub>3</sub>の供給レートを上げてNH<sub>3</sub>/TMG比を高くすることには限界がある。この限界を超えてNH<sub>3</sub>/TMG比を高くするには、TMGの供給レートを低減すればよいのであるが、ここで注意すべきは、TMG供給レートの低減には結晶成長速度の低下が伴うことである。とりわけm面上では、成長速度の低下に伴い、雰囲気中から結晶中に取り込まれる酸素の量が多くなる傾向が強い。p層においては、結晶中に取り込まれた酸素はp型キャリア濃度を低下させる働きをするので、高いキャリア濃度

が必要な p 型コンタクト層の成長において、このような酸素の取り込みは有害である。また、In と Ga を含む窒化物半導体結晶では、成長速度が低くなるに依り、Ga が優先的に結晶中に取り込まれるようになり、In が取り込まれ難くなるという問題もある。これらの問題を避けるために、In と Ga を含む窒化物系半導体結晶の成長速度は 2 ~ 3 nm / min とすることが望ましい。

一般的な MOVPE 装置の場合には、上記結晶成長速度を確保しつつ、成長炉内のガス流を不安定化させない範囲で NH<sub>3</sub> 供給レートを高くすることにより達成できる NH<sub>3</sub> / TMG 比は 40000 ~ 50000 となる。

#### 【0038】

InGa<sub>0.5</sub>N コンタクト層 9 の成長完了後は、直ちに基板加熱とアンモニアの供給を停止し、成長炉内に窒素ガスのみを供給しながら基板温度を 500 以下まで低下させた。

実験 1 - 1 で試作した m 面窒化物系 LED と共通するエピタキシャル層については、実験 1 - 1 と同じ条件で成長させた（成長時間も同じとした）。

電極等の構造も、p 側電極を InGa<sub>0.5</sub>N コンタクト層 9 の表面に形成したことを除き、実験 1 - 1 と同じとした。

得られた窒化物系 LED チップの順方向電圧を実験 1 - 1 と同様にして測定したところ、3.5 V であった。

#### 【0039】

##### <実験 1 - 3>

次の点を除き実験 1 - 2 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

- ・第 1 の AlGa<sub>0.5</sub>N : Mg 層 8 の成長完了直後から InGa<sub>0.5</sub>N コンタクト層 9 を成長させるまでの間、成長炉内にアンモニアを流量 14 SLM で供給し続けた。

- ・InGa<sub>0.5</sub>N コンタクト層 9 の成長完了後、直ちに基板加熱を停止するとともに、基板温度が 500 以下になるまで成長炉内にアンモニアを流量 5 SLM で供給した。

この実験 1 - 3 で得られた窒化物系 LED チップの順方向電圧は 3.4 V であった。

#### 【0040】

##### <実験 2 - 1>

キャリア濃度が  $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  で、+c 方向へのオフ角が  $-0.23^\circ$  の m 面 GaN 基板 1 を用いたこと以外は、実験 1 - 2 と同様にして m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

この実験 2 - 1 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 3.5 V であった。

#### 【0041】

##### <実験 2 - 2>

次の点を除き実験 2 - 1 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

- ・InGa<sub>0.5</sub>N コンタクト層 9 の成長時間を、実験 2 - 1 の 2 倍の 250 秒とした（10 nm に相当）。

この実験 2 - 2 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 3.4 V であった。

また、実験 2 - 2 の m 面窒化物系 LED チップの光出力（20 mA 印加時）を実験 2 - 1 のそれと比較すると、98% であった。

#### 【0042】

##### <実験 2 - 3>

次の点を除き実験 2 - 1 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

- ・InGa<sub>0.5</sub>N コンタクト層 9 の成長時間を、実験 2 - 1 の 4 倍の 500 秒とした（20 nm に相当）。

この実験 2 - 3 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 3.4 V であった。

10

20

30

40

50

。また、実験 2 - 3 の m 面窒化物系 LED チップの光出力 ( 2 0 m A 印加時 ) を実験 2 - 1 のそれと比較すると、87%であった。

【0043】

<実験 3 - 1>

次の点を除き実験 1 - 2 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

・キャリア濃度が  $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  で、+c 方向へのオフ角が  $0.01^\circ$  の m 面 GaN 基板 1 を用いた。

・多重量子井戸活性層 6 の井戸層数を 6 とした。

・第 1 の AlGaIn:Mg 層 7 の成長温度を 960、第 2 の AlGaIn:Mg 層 8 の成長温度を 1000 とした。

・InGaIn 接触層 9 の成長時間を 25 秒とした ( 厚さ 1 nm に相当 ) 。

・InGaIn 接触層 9 の成長完了後、直ちに基板加熱を停止するとともに、基板温度が 500 に下がるまで成長炉内にアンモニアを流量 9 SLM で供給した。

・チップサイズを  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  とし、それに伴い電極のパターンを変更した。

図 4 は、実験 3 - 1 で作製した m 面窒化物系 LED を上面側から見たところを示しており、図 4 ( a ) は模式図、図 4 ( b ) は光学顕微鏡像である。

この実験 3 - 1 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 3.4 V であった

。

【0044】

<実験 3 - 2>

次の点を除き実験 3 - 1 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

・InGaIn 接触層 9 を成長させる際に、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$  を成長炉内に供給しなかった

。

この実験 3 - 2 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 3.4 V であった

。

【0045】

<実験 3 - 3>

次の点を除き実験 3 - 1 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

・InGaIn 接触層 9 を成長させる際の、成長炉内への TMI 供給レートを実験例 3 - 1 の 4 倍の  $46.8 \mu\text{mol}/\text{min}$  に増やした。

この実験 3 - 3 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 3.4 V であった

。

【0046】

<実験 3 - 4>

次の点を除き実験 3 - 1 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

・第 1 の AlGaIn:Mg 層 7 の成長温度を 990、第 2 の AlGaIn:Mg 層 8 の成長温度を 1030 とした。

この実験 3 - 4 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 3.5 V であった

。

【0047】

<実験 3 - 5>

次の点を除き実験 3 - 1 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

・第 2 の AlGaIn:Mg 層 8 に代えて、InAlGaIn:Mg 層を同じ成長温度で同じ厚さに成長させた。

10

20

30

40

50

このInAlGa<sub>N</sub>:Mg層は、H<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスをキャリアガスに用い、基板温度997で成長させた。成長中のNH<sub>3</sub>/TMG比は5400、III族原料の供給レートは82.3μmol/min(TM<sub>G</sub>)、2.46μmol/min(TMA)および46.9μmol/min(TMI)とし、成長時間は5.57分とした。

この実験3-5で得られたm面窒化物系LEDチップの順方向電圧は3.3Vと低かったが、その光出力(20mA印加時)を実験2-1のそれと比較すると、僅か12%であった。

#### 【0048】

<実験3-6>

次の点を除き実験3-1と同様にして、m面窒化物系LEDチップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

・キャリア濃度が $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で、+c方向へのオフ角が $-0.05^\circ$ のm面Ga<sub>N</sub>基板1を用いた。

・実験3-1ではInGa<sub>N</sub>コンタクト層9を成長させたタイミングに、本実験3-6では成長炉内にTMI、TM<sub>G</sub>およびCp<sub>2</sub>Mgを供給しなかった(アンモニアおよびキャリアガスは実験3-1と同様に供給した)。

この実験3-6で得られたm面窒化物系LEDチップの順方向電圧は4.2Vであった。

#### 【0049】

<考察>

上記の各実験で作製したm面窒化物系LEDチップの順方向電圧を表3にまとめて示す。

#### 【0050】

【表3】

表3

|       | コンタクト層            | InGa <sub>N</sub> コンタクト層の厚さ(nm) | V <sub>f</sub> @20mA(V) |
|-------|-------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 実験1-1 | AlGa <sub>N</sub> | —                               | 3.6                     |
| 実験1-2 | InGa <sub>N</sub> | 5                               | 3.5                     |
| 実験1-3 | InGa <sub>N</sub> | 5                               | 3.4                     |
| 実験2-1 | InGa <sub>N</sub> | 5                               | 3.5                     |
| 実験2-2 | InGa <sub>N</sub> | 10                              | 3.4                     |
| 実験2-3 | InGa <sub>N</sub> | 20                              | 3.4                     |
| 実験3-1 | InGa <sub>N</sub> | 1                               | 3.4                     |
| 実験3-2 | InGa <sub>N</sub> | 1                               | 3.4                     |
| 実験3-3 | InGa <sub>N</sub> | 1                               | 3.4                     |
| 実験3-4 | InGa <sub>N</sub> | 1                               | 3.5                     |
| 実験3-5 | InGa <sub>N</sub> | 1                               | 3.3                     |
| 実験3-6 | AlGa <sub>N</sub> | —                               | 4.2                     |

#### 【0051】

上記の実験から次のことが判明した。

・実験1-1の結果と実験1-2~1-3の結果との比較、ならびに、実験3-6の結果と実験3-1~3-4の結果との比較から、AlGa<sub>N</sub>:Mg層上にInGa<sub>N</sub>からなるp型コンタクト層を設けることは、m面窒化物系LEDの順方向電圧の低減に有用であると考えられる。

・特に、実験3-6の結果と実験3-1~3-4の結果との比較から、厚さ1nm程度のInGa<sub>N</sub>コンタクト層が順方向電圧の低減に寄与し得ることが判る。

・実験2-1~2-3の結果は、m面窒化物系LEDの光出力が、厚過ぎるInGa<sub>N</sub>コンタクト層により悪影響を受けることを示唆している。

## 【 0 0 5 2 】

## &lt; 参考実験 1 &gt;

参考実験 1 および次に記す参考実験 2 では、InGa<sub>N</sub>コンタクト層の成長後に、基板温度を一定温度に保持するステップを追加した。

参考実験 1 では、次の点を除き実験 1 - 2 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

・キャリア濃度が  $6.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  で、+c 方向へのオフ角が  $-0.08^\circ$  の m 面 GaN 基板 1 を用いた。

・InGa<sub>N</sub>コンタクト層 9 の成長完了後、直ちに成長炉内へのアンモニア供給を停止するとともに、基板温度を 820 に保ったまま窒素ガスを流量 5 SLM で成長炉内に供給しながら 10 分間保持した。保持後は、基板加熱を停止して、成長炉内に窒素ガスのみを供給しながら基板温度を 500 以下となるまで低下させた。

この参考実験 1 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 4.0 V であった。

10

## 【 0 0 5 3 】

## &lt; 参考実験 2 &gt;

次の点を除き上記参考実験 1 と同様にして、m 面窒化物系 LED チップの作製と、その順方向電圧の測定を行った。

・第 2 の AlGa<sub>N</sub>:Mg 層 8 の成長完了後も、InGa<sub>N</sub>コンタクト層 9 の成長開始まで成長炉内に Cp<sub>2</sub>Mg を  $1.2 \mu\text{mol}/\text{min}$  で供給し続けた。

この参考実験 2 で得られた m 面窒化物系 LED チップの順方向電圧は 4.3 V であった。

20

これら参考実験 1 および 2 の結果から、InGa<sub>N</sub>コンタクト層の形成後は速やかに基板温度を下げるのが、順方向電圧を低減するうえで好ましいと考えられる。

## 【 0 0 5 4 】

## &lt; 実験 4 &gt;

実験 4 では、コンタクト層を構成する窒化物半導体結晶の組成が異なる 3 種類の m 面窒化物系 LED を試作し、その順方向電圧と光出力を測定した。

作製した m 面窒化物系 LED のエピタキシャル層構造は図 5 に示す通りであり、m 面 GaN 基板 11 上に、アンドープ GaN 層 12、Ga<sub>N</sub>:Si コンタクト層 13、アンドープ GaN 中間層 14、Ga<sub>N</sub>:Si 中間層 15、多重量子井戸活性層 16、第 1 の AlGa<sub>N</sub>:Mg 層 17、第 2 の AlGa<sub>N</sub>:Mg 層 18、コンタクト層 19 を、該基板 11 側からこの順に有している。

30

## 【 0 0 5 5 】

m 面 GaN 基板 11 には、キャリア濃度が  $2.0 \sim 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  で、+c 方向へのオフ角が  $0.0^\circ$  のものを用いた。アンドープ GaN 層 12 から第 2 の AlGa<sub>N</sub>:Mg 層 18 までの各層は、実験 1 - 1 の場合と同様に、表 1 に示す条件にて成長させた。

第 2 の AlGa<sub>N</sub>:Mg 層 18 の成長が完了した後は、直ちに基板の加熱を停止するとともに、成長炉内に供給するアンモニアの流量を 0.05 SLM に減らし、更に、基板温度が 970 まで低下したところでアンモニアの供給を停止した。次いで、基板温度が 820 まで下がった時点で基板加熱を再開するとともに、III 族原料、アンモニアおよび Cp<sub>2</sub>Mg を供給して、Mg でドーピングしたコンタクト層 19 を成長させた。

40

## 【 0 0 5 6 】

コンタクト層 19 の成長条件として下記表 4 に示す 3 つの条件を用いることにより、InGa<sub>N</sub>コンタクト層を有する LED 4 - 1、Ga<sub>N</sub>コンタクト層を有する LED 4 - 2、および InAlGa<sub>N</sub>コンタクト層を有する LED 4 - 3 を作製した。

## 【 0 0 5 7 】

【表 4】

表4

|        | コンタクト層の成長条件    |              |                                  |                                    |  |             |
|--------|----------------|--------------|----------------------------------|------------------------------------|--|-------------|
|        | キャリアガス         | 基板温度<br>(°C) | NH <sub>3</sub> 供給レート<br>(L/min) | III族原料の<br>供給レート<br>(μmol/min)     | Cp <sub>2</sub> Mgの<br>供給レート<br>(μmol/min) | 成長時間<br>(s) |
| LED4-1 | N <sub>2</sub> | 820          | 14                               | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7<br>TMA: 0.0 | 1.2  | 25          |
| LED4-2 | N <sub>2</sub> | 820          | 14                               | TMG: 14.4<br>TMI: 0.0<br>TMA: 0.0  | 1.2  | 25          |
| LED4-3 | N <sub>2</sub> | 820          | 14                               | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7<br>TMA: 2.5 | 1.2  | 25          |

10

## 【0058】

コンタクト層19の成長完了後は、直ちに基板加熱とアンモニアの供給を停止し、成長炉内に窒素ガスのみを供給しながら基板温度を500以下まで低下させた。

20

エピタキシャル成長工程の後は、実験1-1と同様の手順によりp側電極、n側電極および絶縁保護膜の形成と、ダイシングを行った。チップサイズは、実験3-1で試作したm面窒化物系LEDと同じく500μm×500μmとし、電極パターンも実験3-1で用いたパターンを採用した。

## 【0059】

LED4-1~4-3に電流60mAを印加した時の発光ピーク波長は、それぞれ、402nm、398nm、399nmであった。LED4-1~4-3について順方向電圧および光出力を測定した結果を下記表5に示す。

## 【0060】

30

【表 5】

表5

|        | コンタクト層<br>組成        | 発光ピーク<br>波長@60mA<br>(nm) | 印加電流   |          |        |          |        |          |
|--------|---------------------|--------------------------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
|        |                     |                          | 20mA   |          | 60mA   |          | 350mA  |          |
|        |                     |                          | Vf (V) | 光出力 (mW) | Vf (V) | 光出力 (mW) | Vf (V) | 光出力 (mW) |
| LED4-1 | InGa <sub>N</sub>   | 402                      | 3.30   | 23       | 3.65   | 69       | 4.96   | 378      |
| LED4-2 | GaN                 | 398                      | 3.42   | 20       | 3.79   | 59       | 5.11   | 312      |
| LED4-3 | InAlGa <sub>N</sub> | 399                      | 3.36   | 21       | 3.71   | 60       | 5.31   | 325      |

## 【0061】

InGa<sub>N</sub>層は、バンドギャップエネルギーが小さく、吸収層となる可能性がある。そのため、InGa<sub>N</sub>層はm面窒化物系LEDの光出力に影響を与えることが懸念された。しかしながら、コンタクト層としてGaN層を有するLED4-2よりも、コンタクト層としてInGa<sub>N</sub>層を有するLED4-1のほうが光出力が高かった。

40

## 【0062】

<実験5>

前述の実験3-1と同じ成長条件を用いてエピタキシャル層構造を形成したチップサイズ500μm×500μmのm面窒化物系LEDチップ(LED5-1)と、該LED5-1の構造の一部を変更した2種類のm面窒化物系LEDチップ(LED5-2および5-3)について、順方向電圧と光出力の比較を行った。

LED5-2は、第1のAlGa<sub>N</sub>:Mg層7をより薄く形成したことを除き、LED

50

5 - 1と同様の構造となるように作製したものである。

LED5 - 3は、+c方向のオフ角が-5°であるm面GaN基板1を用いたこと、ならびに、第1のAlGaIn:Mg層7をより薄く、かつ、第2のAlGaIn:Mg層8をより厚く形成したことを除き、サンプル5 - 1と同様の構造となるように作製したものである。

【0063】

LED5 - 1 ~ 5 - 3のそれぞれについて順方向電圧および光出力を測定した結果を下記表6に示す。

【0064】

【表6】

表6

|        | 基板のオフ角<br>(度;+c方向) | 第1のAlGaIn:Mg層7<br>の厚さ (nm) | 第2のAlGaIn:Mg層8<br>の厚さ (nm) | Vf@20mA<br>(V) | Vf@350mA<br>(V) | 光出力@20mA<br>(mW) |
|--------|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|------------------|
| LED5-1 | 0                  | 160                        | 40                         | 3.4            | 4.6             | 21.7             |
| LED5-2 | 0                  | 20                         | 40                         | 3.2            | 4.1             | 24.2             |
| LED5-3 | -5                 | 50                         | 150                        | 3.3            | 4.3             | 25.1             |

10

【0065】

<SIMS分析>

SIMS(二次イオン質量分析)によって、2つのエピタキシャルウェハの表面近傍におけるAl、InおよびMgの深さ方向の濃度分布を調べた。ひとつは、第2のAlGaIn:Mg層の上にInGaInコンタクト層を設けたエピタキシャルウェハであり、前述の実験3 - 1で作製したエピタキシャルウェハと同じ構造を有するものである。もうひとつは、エピタキシャル層構造の最上層が第2のAlGaIn:Mg層であるエピタキシャルウェハであり、前述の実験1 - 1で作製したエピタキシャルウェハと同じ構造を有するものである。

20

図6はその結果であり、各元素について、実線はInGaInコンタクト層を設けたエピタキシャルウェハにおける濃度分布を、破線はInGaInコンタクト層を設けなかったエピタキシャルウェハにおける濃度分布を、それぞれ示している。

【0066】

<実験6>

図3に示すエピタキシャル層構造を備えるm面窒化物系LEDを、次の手順に従い作製し、評価した。

30

(エピタキシャル成長)

まず、縦×横×厚さが8mm×20mm×330μmのm面GaN基板を準備した。この基板のキャリア濃度は $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

上記準備したm面GaN基板の、ポリッシング仕上げされた表面上に、常圧MOVPE法を用いて、アンドープGaN層2、GaN:Siコンタクト層3、アンドープGaN中間層4、GaN:Si中間層5、多重量子井戸活性層6、第1のAlGaIn:Mg層7、第2のAlGaIn:Mg層8、InGaInコンタクト層9を順次エピタキシャル成長させた。

40

【0067】

アンドープGaN層2は原料にTMG(トリメチルガリウム)、アンモニアを用いて、0.01μmの厚さに成長させた。GaN:Siコンタクト層3は、原料にTMG、アンモニア、シランを用いて、Si濃度約 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、かつ、2.0μmの厚さに成長させた。アンドープGaN中間層4は、原料にTMG、アンモニアを用いて180nmの厚さに成長させた。GaN:Si中間層5は、原料にTMG、アンモニア、シランを用いて、Si濃度約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、かつ、20nmの厚さに成長させた。

【0068】

多重量子井戸活性層6は、原料にTMG、TMI(トリメチルインジウム)、アンモニ

50

アを用いて、最下層および最上層が障壁層となるように、7層のInGa<sub>N</sub>障壁層と、6層のInGa<sub>N</sub>井戸層とを交互に成長させることにより形成した。InGa<sub>N</sub>井戸層の厚さは3.6nm(LED6-1)、6.4nm(LED6-2)、9.3nm(LED6-3)または12.4nm(LED6-4)とした。InGa<sub>N</sub>障壁層の厚さは18nmで固定した。多重量子井戸活性層6には不純物を添加しなかった。

## 【0069】

第1のAlGa<sub>N</sub>:Mg層7は、原料にTMG、TMA(トリメチルアルミニウム)、アンモニア、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムを用いて、160nmの厚さに成長させた。第2のAlGa<sub>N</sub>:Mg層8は、原料にTMG、TMA、アンモニア、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムを用いて、40nmの厚さに成長させた。InGa<sub>N</sub>コンタクト層9は、原料にTMG、アンモニア、TMIを用いて成長させた。

## 【0070】

下記表7に、各層を成長させた際のキャリアガス、基板温度、NH<sub>3</sub>/TMG比、Ⅲ族原料の供給レート、成長時間をまとめて示す。なお、NH<sub>3</sub>/TMG比は基板に供給するNH<sub>3</sub>(アンモニア)とTMG(トリメチルガリウム)のモル比を意味している。

## 【0071】

## 【表7】

表7

|                            | キャリアガス                         | 基板温度(°C)       | NH <sub>3</sub> /TMG比 | Ⅲ族原料の供給レート(μmol/min)   | 成長時間(min) |
|----------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------------|------------------------|-----------|
| アンドープGa <sub>N</sub> 層2    | N <sub>2</sub>                 | 1020           | 3630                  | TMG: 123               | 0.67      |
| GaN:Siコンタクト層3              | N <sub>2</sub>                 | 1020           | 2370                  | TMG: 188               | 93        |
| アンドープGa <sub>N</sub> 中間層4  | N <sub>2</sub>                 | 810            | 4040                  | TMG: 111               | 7.2       |
| GaN:Si中間層5                 | N <sub>2</sub>                 | 810            | 4040                  | TMG: 111               | 1.5       |
| 多重量子井戸活性層6                 | 障壁層                            | N <sub>2</sub> | 43500                 | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7 | 8.3       |
|                            | 井戸層                            | N <sub>2</sub> | 770                   | TMG: 14.4<br>TMI: 23.4 |           |
| 第1のAlGa <sub>N</sub> :Mg層7 | H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> | 960            | 5250                  | TMG: 85<br>TMA: 9.2    | 8.4       |
| 第2のAlGa <sub>N</sub> :Mg層8 | H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> | 1000           | 5420                  | TMG: 82<br>TMA: 2.5    | 5.6       |
| InGa <sub>N</sub> コンタクト層9  | N <sub>2</sub>                 | 820            | 43500                 | TMG: 14.4<br>TMI: 11.7 | 0.42      |

## 【0072】

InGa<sub>N</sub>コンタクト層9を成長させた後は、基板の加熱を停止し、基板温度が500に下がるまで成長炉内にNH<sub>3</sub>ガスを流量9SLMで供給し続けた。

## 【0073】

(p側電極の形成)

上記手順により得たエピタキシャルウェハの表面(InGa<sub>N</sub>コンタクト層の表面)に、透光性オーミック電極として厚さ210nmのITO膜を形成した。このITO膜をフォトリソグラフィおよびエッチングの技法を用いて所定形状にパターニングした。パターニング後のITO膜の面積は1チップあたり177600μm<sup>2</sup>である。パターニング後、ITO膜の一部上にメタル電極を形成した。メタル電極は、ITO膜に接する側からTi-W(厚さ108nm)、Au(厚さ108nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)、Pt(厚さ89nm)、Au(厚さ89nm)をこの順に含む積層膜とした。メタル電極のパターニングは通常のリフトオフ法により行った。

## 【0074】

(n側電極の形成)

エピタキシャル層の表面側からR I E加工を行うことにより部分的に露出させたG a N : S iコンタクト層3の表面に、メタル製のn側電極を形成した。このn側電極は、G a N : S iコンタクト層に接する側からA l (厚さ5 0 0 n m)、T i - W (厚さ1 0 8 n m)、A u (厚さ1 0 8 n m)、P t (厚さ8 9 n m)、A u (厚さ8 9 n m)、P t (厚さ8 9 n m)、A u (厚さ8 9 n m)、P t (厚さ8 9 n m)、A u (厚さ8 9 n m)をこの順に含む積層膜とした。n側電極のパターニングは通常のリフトオフ法により行った。

n側電極の形成後、エピタキシャル層を形成した側のウェハ表面(メタル製の電極表面を除く)を、S i O<sub>2</sub>からなる絶縁保護膜で被覆した。

【0075】

(m面G a N基板の裏面加工)

m面G a N基板1の裏面に、S i O<sub>2</sub>からなる円形のエッチングマスクを三角格子の格子位置に配置したマスクパターンを形成し、該マスクパターン上からR I E加工を行うことによって、該裏面を凹凸面にした。R I E加工の深さは6 . 4 μmとした。加工後のm面G a N基板の裏面のS E M像を図7に示す。

該加工後、ダイヤモンドスクライバを用いてウェハを分断することにより、5 1 0 μm角のm面窒化物系L E Dチップを得た。

【0076】

(評価)

上記手順により得たm面窒化物系L E Dチップを、シリコン系ダイアタッチ材を用いて白色アルミナ板上に接着固定し、パルス電流(パルス幅: 1 m s e c、デューティ比: 1 / 1 0 0)を印加したときの発光ピーク波長および光出力を測定した。L E Dチップへの電流供給は、p側およびn側のメタル製電極のそれぞれに接続したA uワイヤを通して行った。

測定結果を下記表8に示す。

【0077】

【表8】

表8

|        | 井戸層厚<br>(nm) | 印加電流      |             |           |             |           |             |           |             |           |             |           |             |
|--------|--------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
|        |              | 20mA      |             | 60mA      |             | 100mA     |             | 200mA     |             | 240mA     |             | 350mA     |             |
|        |              | ピーク波<br>長 | 光出力<br>(mW) |
| LED6-1 | 3.6          | 402       | 24          | 402       | 71          | 403       | 116         | 403       | 221         | 403       | 262         | 403       | 379         |
| LED6-2 | 6.4          | 403       | 27          | 403       | 79          | 403       | 129         | 404       | 249         | 404       | 297         | 404       | 429         |
| LED6-3 | 9.3          | 403       | 28          | 403       | 83          | 403       | 137         | 403       | 264         | 403       | 315         | 403       | 454         |
| LED6-4 | 12.4         | 401       | 23          | 401       | 72          | 402       | 120         | 402       | 239         | 402       | 262         | 402       | 413         |

【0078】

本実験6で作製したm面窒化物系L E Dチップでは、印加電流をオーミック電極(I T O膜)の面積で除した値を活性層における平均電流密度と仮定すると、印加電流2 0 m A、6 0 m A、1 0 0 m A、2 0 0 m A、2 4 0 m A、3 5 0 m Aのときの該平均電流密度は、それぞれ1 1 A / c m<sup>2</sup>、3 4 A / c m<sup>2</sup>、5 6 A / c m<sup>2</sup>、1 1 3 A / c m<sup>2</sup>、1 3 5 A / c m<sup>2</sup>、1 9 7 A / c m<sup>2</sup>である。

【0079】

表8に示す4種類のm面窒化物系L E Dの中で最も出力の高かったL E D 6 - 3の発光スペクトル(印加電流: 6 0 m A)とI - L曲線を図8、図9にそれぞれ示す。また、このL E D 6 - 3の外部量子効率の電流密度依存性を図10に示す。図10のグラフの横軸は、L E Dチップに印加した電流をオーミック電極(I T O膜)の面積で除すことにより計算した、活性層における平均電流密度(A / c m<sup>2</sup>)である。

L E D 6 - 3の順方向電圧(V f)は下記表9に示す通りであった。

【0080】

10

20

30

40

【表9】  
表9

| LED6-3<br>井戸層厚:9.3nm | 印加電流 |      |       |       |       |       |
|----------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
|                      | 20mA | 60mA | 100mA | 200mA | 240mA | 350mA |
| 順方向電圧(V)             | 3.48 | 3.79 | 3.99  | 4.38  | 4.51  | 4.88  |

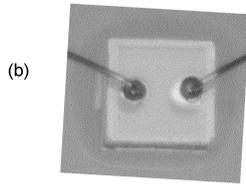
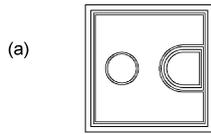
【符号の説明】

【0081】

- 100 m面窒化物系発光ダイオード
- 110 m面GaN基板
- 120 n型GaNコンタクト層
- 130 活性層
- 140 AlGaN電子ブロック層
- 150 p型AlGaN層
- 160 InGaNコンタクト層
- E110 n電極
- E120 透光性電極
- E130 p電極

10

【図1】



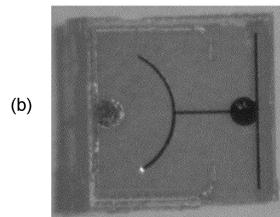
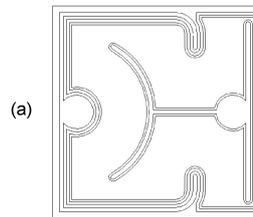
【図2】

|                          |
|--------------------------|
| 第2のAlGaN:Mg層9 (p型コンタクト層) |
| 第1のAlGaN:Mg層7            |
| 多重量子井戸活性層6               |
| GaN:Si中間層5               |
| アンドープGaN中間層4             |
| GaN:Siコンタクト層3            |
| アンドープGaN層2               |
| m面GaN基板1                 |

【図3】

|                         |
|-------------------------|
| InGaNコンタクト層9 (p型コンタクト層) |
| 第2のAlGaN:Mg層8           |
| 第1のAlGaN:Mg層7           |
| 多重量子井戸活性層6              |
| GaN:Si中間層5              |
| アンドープGaN中間層4            |
| GaN:Siコンタクト層3           |
| アンドープGaN層2              |
| m面GaN基板1                |

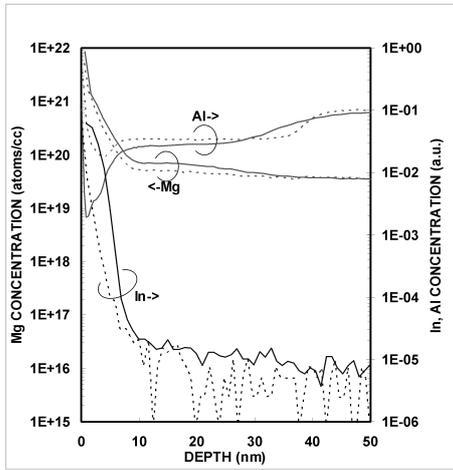
【図4】



【 図 5 】

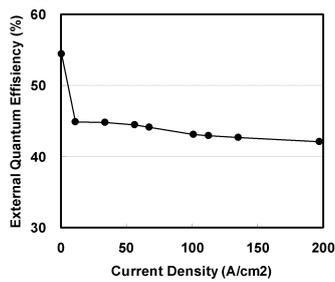
|                 |
|-----------------|
| コンタクト層19        |
| 第2のAlGaIn:Mg層18 |
| 第1のAlGaIn:Mg層17 |
| 多重量子井戸活性層16     |
| GaN:Si中間層15     |
| アンドープGaN中間層14   |
| GaN:Siコンタクト層13  |
| アンドープGaN層12     |
| m面GaN基板11       |

【 図 6 】

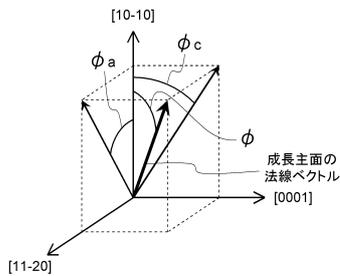


点線 InGaNコンタクト無  
 実線 InGaNコンタクト有

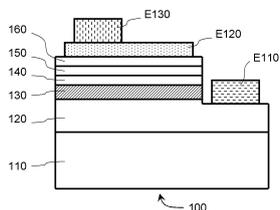
【 図 10 】



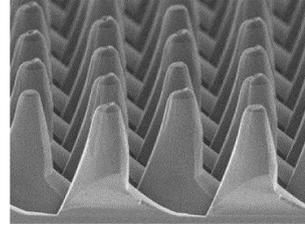
【 図 11 】



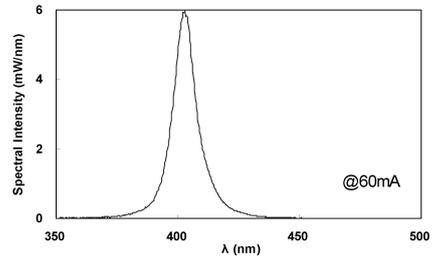
【 図 12 】



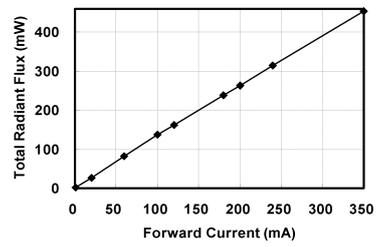
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 栗原 香  
日本国茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 竹下 祐太郎  
日本国茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 下山 謙司  
日本国茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 鷹居 真二  
日本国茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱化学株式会社内

審査官 島田 英昭

- (56)参考文献 特開2011-077371(JP,A)  
特開2007-189134(JP,A)  
特開平10-294531(JP,A)  
特開2011-216555(JP,A)  
特開2011-211076(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L33/00-33/64  
H01L21/205