

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2623466号

(45)発行日 平成9年(1997)6月25日

(24)登録日 平成9年(1997)4月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C
	21/205		21/205	

請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平2-50209	(73)特許権者	999999999 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1番地
(22)出願日	平成2年(1990)2月28日	(73)特許権者	999999999 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41 番地の1
(65)公開番号	特開平3-252175	(73)特許権者	999999999 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地な し)
(43)公開日	平成3年(1991)11月11日	(74)代理人	弁理士 藤谷 修
早期審査対象出願		審査官	後藤 時男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】サファイア基板と、サファイア基板上有機金属化合物気相成長法により形成された窒化ガリウム系化合物半導体 ( $Al_x Ga_{1-x} N$ ;  $x = 0$  を含む) の気相成長膜を有する発光素子であって、前記気相成長膜は、前記気相成長時に導入されたシリコンを含むことにより抵抗率が  $3 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-3}$  cmであることを特徴とする発光素子。

【請求項2】前記気相成長膜は窒化ガリウム (GaN) であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】前記サファイア基板と前記気相成長膜との間に、バッファ層を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の発光素子。

【請求項4】前記バッファ層は、気相成長膜の成長温度より低温で、サファイア基板上有機金属化合物気相成

2

長法により形成されたことを特徴とする請求項3に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、発光強度の改善された窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

【従来技術】

従来、青色の発光ダイオードに、GaN系の化合物半導体を用いられている。そのGaN系の化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

このようなGaN系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窒化アルミニウムから成るバッファ層を介在させて、N型のGaN系の化合

10

物半導体から成るN層を成長させ、そのN層の上にP型不純物を添加してI型のGaN系の化合物半導体から成るI層を成長させた構造をとっている（特開昭62 - 119196号公報、特開昭63 - 188977号公報）。

【発明が解決しようとする課題】

上記構造の発光ダイオードを製造する場合に、I層とN層との接合が用いられる。

そして、GaN系の化合物半導体を製造する場合には、通常、意図的に不純物をドーピングしなくても、そのGaN系の化合物半導体はN導電型となり、逆に、シリコン等の半導体と異なり、I（Insulator）型の半導体を得るには、亜鉛をドーピングしていた。又、N型のGaNを得る場合には、その導電率の制御が困難であった。

しかしながら、本発明者は、上記のGaN発光ダイオードを製造する過程において、有機金属化合物気相成長法によるGaN半導体の気相成長技術を確立する至り、高純度のGaN気相成長膜を得ることができた。この結果、従来、不純物のドーピングをしない場合には、低抵抗率のN型GaNが得られたが、本発明者等の気相成長技術の確立により、不純物のドーピングなしに高抵抗率のN型GaNが得られた。

一方、今後、上記のGaN発光ダイオードの特性を向上させるためには、意図的に導電率の制御できるN型のGaN系化合物半導体の気相成長膜を得ることが必要となってきた。

したがって、本発明の目的は、抵抗率の制御可能なN型のGaN系化合物半導体気相成長膜により、発光素子の発光強度を増加させることである。

【課題を解決するための手段】

本発明は、サファイア基板と、サファイア基板上に有機金属化合物気相成長法により形成された窒化ガリウム系化合物半導体（ $Al_x Ga_{1-x} N$ ;  $x = 0$ を含む）の気相成長膜を有する発光素子であって、気相成長膜は、気相成長時に導入されたシリコンを含むことにより抵抗率が $3 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ cm}$ であることを特徴とする。

又、本発明の他の特徴は、シリコンを含む気相成長膜を窒化ガリウム（GaN）としたことであり、さらに、他の特徴は、サファイア基板と気相成長膜との間に、バッファ層を設けたことである。

又、他の特徴は、バッファ層が、気相成長膜の成長温度より低温で、サファイア基板上に有機金属化合物気相成長法により形成されたことである。

【発明の作用及び効果】

サファイア基板上に有機金属化合物気相成長法により形成された窒化ガリウム系化合物半導体（ $Al_x Ga_{1-x} N$ ;  $x = 0$ を含む）の気相成長膜の気相成長時にシリコンを添加することで、抵抗率を $3 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-3} \text{ cm}$ に設定した気相成長膜を少なくとも1層設けた。これにより、上記の気相成長膜の抵抗率を上記の所定範囲の所望の値に設定できる結果、発光素子の電気的特性を均一化する

ことができたと共に、発光素子の駆動電圧の低下させ、発光強度を増加させることができた。

又、サファイア基板上に、気相成長膜の成長温度より低温で有機金属化合物気相成長法により形成されたバッファ層を有しているため、気相成長膜の結晶性が改善された。

上記の気相成長膜は、気相成長過程において、シリコンを含むガスと、他の原料ガスとを同時に流し、両ガスの混合比率を所定範囲の値に設定することにより得ることができる。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

以下の方法により本発明の発光素子にかかる第1図に示す構造の発光ダイオード10を製造した。

第1図において、発光ダイオード10はサファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAINのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2μmのGaNから成る高キャリア濃度N<sup>+</sup>層3と膜厚約1.5μmのGaNから成る低キャリア濃度N層4が形成されている。更に、低キャリア濃度N層4の上に膜厚約0.2μmのGaNから成る1層5が形成されている。そして、1層5に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度N<sup>+</sup>層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。

次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。

上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法（以下「MOVPE」と記す）による気相成長により製造された。

用いられたガスは、NH<sub>3</sub>とキャリアガスH<sub>2</sub>とトリメチルガリウム（Ga（CH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>）（以下「TMG」と記す）とトリメチルアルミニウム（Al（CH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>）（以下「TMA」と記す）とシラン（SiH<sub>4</sub>）とジエチル亜鉛（以下「DEZ」と記す）である。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。

次に、H<sub>2</sub>を流速2ℓ/分で反応室に流しながら温度1200℃でサファイア基板1を10分間気相エッチングした。

次に、温度を、400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を流速20ℓ/分、NH<sub>3</sub>を流速10ℓ/分、15分保持したTMAをバブリングさせたH<sub>2</sub>を50cc/分で供給してAINのバッファ層2が約500Åの厚さに形成された。

次に、TMAの供給を停止して、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>を20ℓ/分、他の原料ガスとしてのNH<sub>3</sub>を10ℓ/分及び、15分保持したTMGをバブリングさせたH<sub>2</sub>を100cc/分で流し、シリコンを含むガスとしてH<sub>2</sub>で0.86ppmまで希釈したシラン（SiH<sub>4</sub>）を200ml/分で30分流して、膜厚約2.2μm、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ のGaNから成る高キャリア濃度N<sup>+</sup>層3を形成した。

続いて、サファイア基板 1 の温度を 1150 に保持し、 $H_2$  を 20 ℓ / 分、 $NH_3$  を 10 ℓ / 分、 $-15$  に保持した TMG をバブリングさせた  $H_2$  を 100cc / 分で 20 分間流して、膜厚約 1.5 μm、キャリア濃度  $1 \times 10^{15} / cm^3$  以下の GaN から成る低キャリア濃度 N 層 4 を形成した。

次に、サファイア基板 1 を 900 にして、 $H_2$  を 20 ℓ / 分、 $NH_3$  を 10 ℓ / 分、TMG を  $1.7 \times 10^{-4}$  モル / 分、DEZ を  $1.5 \times 10^{-4}$  モル / 分の割合で供給して、膜厚 0.2 μm の GaN から成る 1 層 5 を形成した。

このようにして、第 2 図に示すように多層構造が得られた。

次に、第 3 図に示すように、I 層 5 の上に、スパッタリングにより  $SiO_2$  層 11 を 2000 の厚さに形成した。次に、その  $SiO_2$  層 11 上にフォトレジスト 12 を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトレジスト 12 を高キャリア濃度  $N^+$  層 3 に対する電極形成部位のフォトレジストを除去したパターンに形成した。

次に、第 4 図に示すように、フォトレジスト 12 によって覆われていない  $SiO_2$  層 11 をフッ酸系エッチング液で除去した。

次に、第 5 図に示すように、フォトレジスト 12 及び  $SiO_2$  層 11 によって覆われていない部位の I 層 5 とその下の低キャリア濃度 N 層 4 と高キャリア濃度  $N^+$  層 3 の上面一部を、真空度 0.04 Torr、高周波電力  $0.44 W / cm^2$ 、 $CCl_2 F_2$  ガスを 10 ml / 分で供給しドライエッチングした後、Ar でドライエッチングした。

次に、第 6 図に示すように、I 層 5 上に残っている  $SiO_2$  層 11 をフッ酸で除去した。

次に、第 7 図に示すように、試料の上全面に Al 層 13 を蒸着により形成した。そして、その Al 層 13 の上にフォトレジスト 14 を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトレジスト 14 が高キャリア濃度  $N^+$  層 3 及び I 層 5 に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

次に、第 7 図に示すようにそのフォトレジスト 14 をマスクとして下層の Al 層 13 の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト 14 をアセトンで除去し、高キャリア濃度  $N^+$  層 3 の電極 8、I 層 5 の電極 7 を \*

\* 形成した。

このようにして、第 1 図に示す構造の MIS (Metal - Insulator - Semiconductor) 構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造することができる。

上記の製造過程において、高キャリア濃度  $N^+$  層 3 を気相成長させるとき、 $H_2$  を 20 l / 分、他の原料ガスとしての  $NH_3$  を 10 l / 分及び、 $-15$  に保持した TMG をバブリングさせた  $H_2$  を 100cc / 分で流し、シリコンを含むガスとして  $H_2$  で 0.86ppm まで希釈したシラン ( $SiH_4$ ) を 10cc / 分 ~ 300cc / 分の範囲で制御することにより、高キャリア濃度  $N^+$  層 3 の抵抗率は、第 8 図に示すように、 $3 \times 10^{-1} cm$  から  $8 \times 10^{-3} cm$  まで変化させることができる。

なお、上記方法では、シラン ( $SiH_4$ ) を制御したが他の原料ガスの流量を制御しても良く、また、両者の混合比率を制御して抵抗率を変化させても良い。

また、本実施例では Si ドーパント材料としてシランを使用したが、Si を含む有機化合物例えばテトラエチルシラン ( $Si(C_2H_5)_4$ ) などを  $H_2$  でバブリングしたガスを用いても良い。

20 このようにして、高キャリア濃度  $N^+$  層 3 と低キャリア濃度 N 層 4 とを抵抗率の制御可能状態で形成することができた。

この結果、上記の方法で製造された発光ダイオード 10 の発光強度は、0.2mcd であり、従来の I 層と N 層とから成る発光ダイオードの発光強度の 4 倍に向上した。

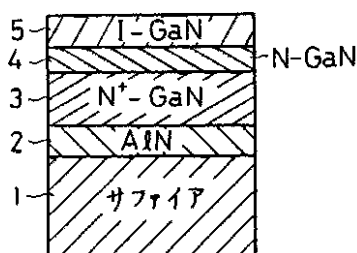
又、発光面を観察した所、発光点の数が増加していることも観察された。

【図面の簡単な説明】

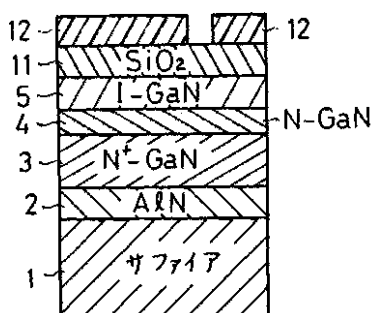
30 第 1 図は本発明の具体的な一実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図、第 2 図乃至第 7 図は同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図、第 8 図はシランガスの流量と気相成長された N 層の電気的特性との関係を示した測定図である。

- 10.....発光ダイオード、1.....サファイア基板、
- 2.....パuffers 層、3.....高キャリア濃度  $N^+$  層
- 4.....低キャリア濃度 N 層、5.....I 層
- 7,8.....電極

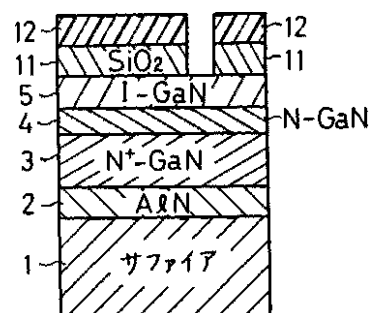
【第 2 図】



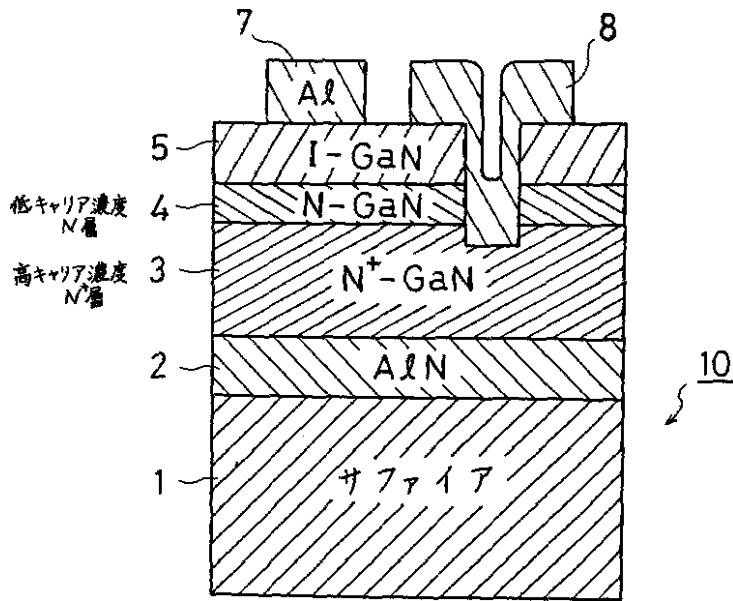
【第 3 図】



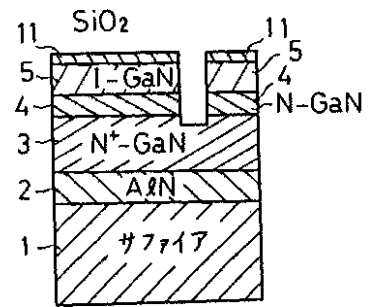
【第 4 図】



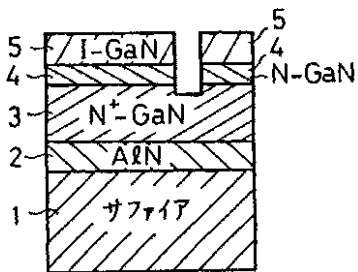
【第1図】



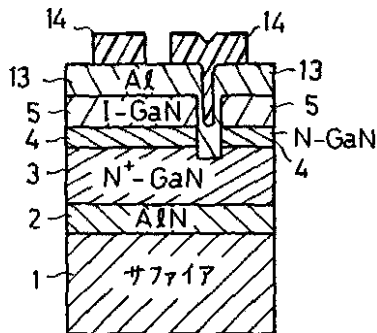
【第5図】



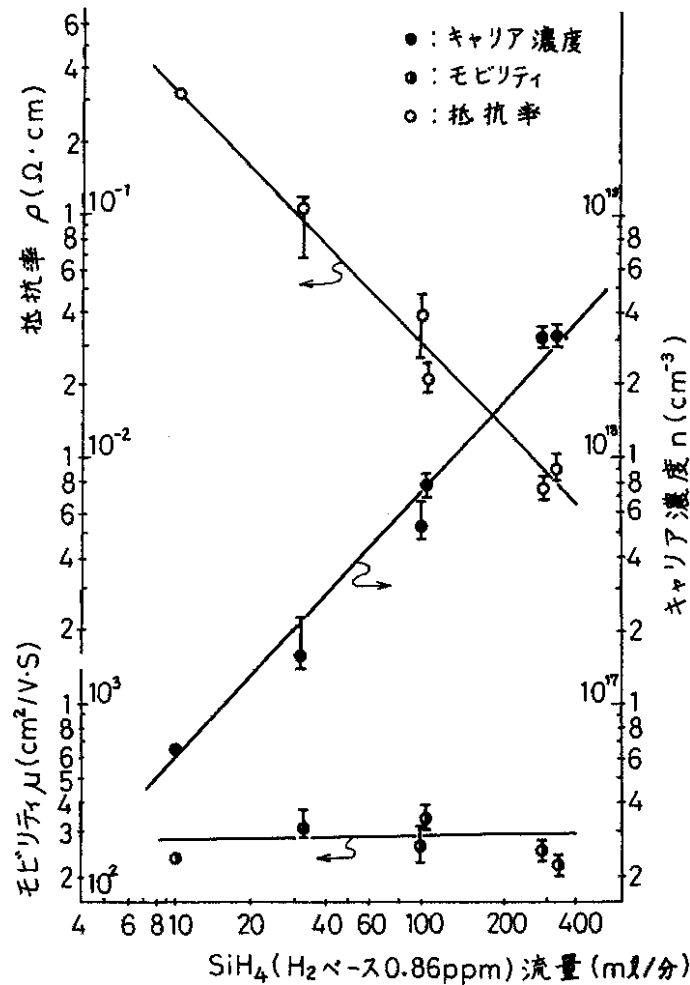
【第6図】



【第7図】



【第 8 図】



フロントページの続き

- |          |   |          |  |
|----------|---|----------|--|
| (73)特許権者 | 999999999<br>科学技術振興事業団<br>埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 | (72)発明者  | 橋本 雅文<br>愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の 1 株式会社豊田中央研究所内   |
| (72)発明者  | 佐々 道成<br>愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内      | (72)発明者  | 赤崎 勇<br>愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし) 名古屋大学内  |
| (72)発明者  | 真部 勝英<br>愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内      | (56)参考文献 | 特開 昭59 - 228776 ( J P , A )<br>特開 昭63 - 188938 ( J P , A )<br>Journal of Crystal Growth, 77 (1986), P. 424 ~ 429 |
| (72)発明者  | 馬淵 彰<br>愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内       |          | Journal of Crystal Growth, 68 (1984), P. 54 ~ 59<br>J. Phys. Chem. Solids. 1973. Vol. 34, P P. 885 ~ 895         |
| (72)発明者  | 加藤 久喜<br>愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内      |          |  |