

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4491610号
(P4491610)

(45) 発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)

(24) 登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 33/32 (2010.01) HO 1 L 33/00 1 8 6
 HO 1 S 5/343 (2006.01) HO 1 S 5/343 6 1 0

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-178650 (P2005-178650)	(73) 特許権者	304021831
(22) 出願日	平成17年6月17日(2005.6.17)		国立大学法人 千葉大学
(65) 公開番号	特開2006-351974 (P2006-351974A)		千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号
(43) 公開日	平成18年12月28日(2006.12.28)	(72) 発明者	崔 成伯
審査請求日	平成19年3月12日(2007.3.12)		千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学工学部内
		(72) 発明者	吉川 明彦
			千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学工学部内
		(72) 発明者	石谷 善博
			千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学工学部内
		審査官	角地 雅信

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体機能素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p型の $In_{x_1}Ga_{y_1}Al_{1-x_1-y_1}N$ で表わされる窒化物混晶であって y_1 が 0.5 より大きなものであるクラッド層、 InN 活性層、n型の $In_{x_2}Ga_{y_2}Al_{1-x_2-y_2}N$ で表わされる窒化物混晶であって x_2 が 0.5 より大きなものである混晶を含むクラッド層の順に積層されてなる光電変換機能素子。

【請求項2】

前記 InN 活性層と、前記 p 型の $In_{x_1}Ga_{y_1}Al_{1-x_1-y_1}N$ で表わされる窒化物混晶であって y_1 が 0.5 より大きなものであるクラッド層との間に、 $In_{x_3}Ga_{y_3}Al_{1-x_3-y_3}N$ で表わされる窒化物混晶であって x_3 が 0.5 より大きなものである混晶を含む中間層を有してなることを特徴とする請求項1記載の光電変換機能素子。

【請求項3】

p 型の $In_{x_1}Ga_{y_1}Al_{1-x_1-y_1}N$ で表わされる窒化物混晶であって y_1 が 0.5 より大きなものであるクラッド層、 InN 井戸層と $In_{x_4}Ga_{y_4}Al_{1-x_4-y_4}N$ で表わされる窒化物混晶であって x_4 が 0.5 より大きなものである混晶の障壁層を多数積層してなる多重量子井戸活性層、n型の $In_{x_2}Ga_{y_2}Al_{1-x_2-y_2}N$ で表わされる窒化物混晶であって x_2 が 0.5 より大きなものである混晶を含むクラッド層の順に積層されてなる光電変換機能素子。

【請求項4】

前記 InN 活性層は、単一量子井戸活性層であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換機能素子。

【請求項 5】

前記 InN 活性層の厚さは、4.3 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換機能素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光ダイオード、レーザダイオード、太陽電池等の光電変換機能素子に関し、特に近赤外域・光通信波長域をカバーするものに好適なものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来の光電変換機能素子は、n型クラッド層を下地層とし、その上に活性層、p型クラッド層を順次形成することにより構成されている。

【0003】

活性層は、光電変換機能素子がカバーする波長領域の制御に関与する層であって、この材料として InN 結晶又は InN を主成分とする混晶を用いれば、近赤外領域又は光通信波長領域（約 1.3 μm ~ 約 1.55 μm ）をカバーすることができ、極めて有用となると考えられる。なお、活性層に InN 結晶や InN を主成分とする混晶を用いる場合、これを高効率化するためには活性層をよりバンドギャップエネルギーの大きい窒化物半導体材料で挟み込むダブルヘテロ構造をとることが必要であり、活性層の上側と下側はバンドギャップのより大きいクラッド層材料で構成される必要がある。この場合、キャリアの活性層領域への閉じ込めに必要なバンドギャップエネルギー差は約 0.3 eV 以上であれば十分と考えられる。

20

【0004】

また上記のとおり、従来の光電変換機能素子は n 型クラッド層の上に p 型クラッド層を形成した構成を採用するが、これは通常 p 型のクラッド層に比べて n 型のクラッド層の方が結晶性が高く、下側に高品質な n 型クラッド層を成長させることでより高品質な光電変換機能素子を実現することができるためである。

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、クラッド層としては、InN 結晶、GaN 結晶、AlN 結晶、これらの混晶等を用いることができるが、活性層に InN 結晶又は InN を主成分とする混晶を用いた場合（以下「InN 活性層」という）、以後の層形成において成長温度は 600 以上より低い必要がある。これは 600 以上の高温で成膜を行ってしまうと InN 活性層の熱分解が起こり、高品質な InN 活性層、クラッド層の形成ができなくなってしまうためである。従って InN 活性層の上のクラッド層として GaN を用いようとする場合、GaN の最適成長温度は 700 ~ 800 程度であるものの、上記の制約から最適な温度条件の範囲以下で成膜せざるをえず、結局クラッド層の質の低下により残留電子キャリア濃度の増大を引き起こし、p 型伝導制御が困難となってしまうこととなる。

40

【0006】

また一方で、InN 結晶及び InN を主成分とした混晶をクラッド層として用いる光電変換機能素子では、残留電子キャリア濃度が高いため（ $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ オーダー）p 型伝導性制御が困難である。即ち、従来の構成のように、InN 結晶及び InN を主成分とした混晶を p 型クラッド層として用いることは、より高品質な光電変換機能素子を実現する上で未だ改良の余地を有するといわざるをえない。

【0007】

そこで本発明は、上記課題を鑑み、InN 結晶及び InN を主成分とする混晶を含む活性層を備え、より高性能な光電変換機能素子を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題につき鋭意検討を行っていたところ、従来のn型のクラッド層、InN活性層、p型のクラッド層の順に形成される積層構造を、p型のGaNクラッド層、InN活性層、n型のInNを主成分とする混晶を含むクラッド層の順に積層させることで、高性能な光電変換機能素子を提供することができる点に想到し、本発明に至った。

【0009】

即ち、本発明に係る光電変換機能素子は、p型のGaNクラッド層、InN活性層、n型のInNを主成分とする混晶を含むクラッド層の順に積層されてなることを特徴とする。ここで「p型のGaNクラッド層」とは、GaN結晶、GaNを主成分とする混晶の少なくとも一方を含み、これに更にMg、Beの様なII族元素がドーピングされp型を示すクラッド層をいい、「InN活性層」とは、InN結晶、InNを主成分とした混晶の少なくとも一方を含んでなる層をいう。なお「GaNを主成分とした混晶」とは、In、Al等のIII族元素の少なくとも一つを含む三元又は四元の窒化物混晶であって、かつ、Ga組成が50at%（以下単に「%」という。）以上であるものをいい、「InNを主成分とした混晶」とは、In、Al等のIII族元素の少なくとも一つを含む三元又は四元の窒化物混晶であり、かつ、In組成が50%以上であるものをいう。なお、GaNを主成分とした混晶の例としては具体的には、例えば $In_x Ga_y Al_{1-x-y} N$ であって、 y が0.5より大きなもの（ $x+y=1$ ）が該当し、InNを主成分とした混晶は具体的には、 $In_x Ga_y Al_{1-x-y} N$ であって、 x が0.5より大きなもの（ $x+y=1$ ）が該当する。なおまた、InN活性層は、InN結晶を含む単一量子井戸活性層であってもよく、InN結晶の層とInNを主成分とする混晶の層を複数層積層して形成した多重量子井戸型活性層、含有されるInNの比が異なるInNを主成分とする混晶の層を複数層積層して形成した多重量子井戸型活性層であってもよい。また「n型のInNを主成分とする混晶を含むクラッド層」とは、InNを主成分とした混晶を含んでなる層であって、Si元素によりn型を示すクラッド層をいう。以上、本発明に係る光電変換機能素子は、p型伝導制御が困難であるInN結晶及びInNを主成分とした混晶に代わり、GaN及びGaNを主成分とした混晶をp型クラッド層として用い、このp型クラッド層をまず下地層として先に形成し、InN活性層を形成した後、n型のInNを主成分とする混晶を含む層を形成することで、それぞれの最適温度で成長することが可能となり、欠陥や成長中断の活性層に与える影響を低減し、活性層領域の高品質化を可能とした、近赤外域・光通信波長域に適用可能な高性能な光電変換機能素子を提供することができる。なお、上記のInN結晶、InNを主成分とする混晶は、III族極性であっても、V族極性であってもよい。

【0010】

また、本発明に係る光電変換機能素子において、InN活性層とp型のGaNクラッド層との間に、InNを主成分とする混晶を含む中間層を有してなることも望ましい。これはp型のGaNクラッドとInN結晶とが約11%の不整合性を有しているため、GaNクラッド層の上に直接InN結晶からなる層を形成すると、欠陥や成長中断が発生する可能性が大きくなってしまうため、InNを主成分とする混晶を含む中間層を形成させることで上記問題を緩和することができることによる。

【0011】

また、本発明に係る光電変換機能素子において、上記InN活性層は、InN結晶による単一量子井戸活性層とし、InN活性層とp型のGaNクラッド層との間にInNを主成分とする混晶を含む中間層を設けることも望ましい。InNを主成分としない混晶、即ちIn組成が50%以下の場合、混晶の格子定数がGaNのそれに近くなり、InNとの格子定数差は大きくなるため、InN活性層上において高品質な膜の成長が難しくなるためである。またこの場合において、In組成を70%以下とすることはキャリアの活性層領域への閉じ込めに必要なバンドギャップエネルギー差0.3eV以上を得ることがで

10

20

30

40

50

きるようになるため非常に有用である。なお、 InN を主成分とする混晶（例えば $In_xGa_{1-x}N$ 三元混晶）上に形成される InN 結晶の臨界膜厚は、 In 組成（ x ）が0.7の場合4.3nmであり、 x が0.6の場合3nmとなるため、これらより薄いことがより望ましい。

【0012】

また本発明に係る光電変換機能素子において、 InN 活性層は、 InN 結晶層と InN を主成分とする混晶層を複数積層してなる多重量子井戸活性層、又は、 In 組成が異なる InN を主成分とする混晶層を複数積層してなる多重量子井戸活性層であることも望ましい。 InN を主成分としない混晶、即ち In 組成が50%以下の混晶の場合は、混晶の格子定数が GaN のそれに近くなり、 InN との格子定数差は大きくなるため、 InN 活性層上において高品質な膜の成長が難しくなるためである。また、 In 組成を70%以下とすることは、キャリアの活性層領域への閉じ込めに必要なバンドギャップエネルギー差0.3eV以上を得ることができるようになるため非常に有用である。なお、 InN を主成分とする混晶上に形成される InN 結晶の臨界膜厚は、 x が0.7の場合4.3nmであり、 x が0.6の場合3nmとなるため、これらより薄いことがより望ましい。

【発明の効果】

【0013】

以上、本発明に係る光電変換機能素子は、 p 型の GaN クラッド層、 InN 活性層、 n 型の InN を主成分とする混晶を含むクラッド層の順に積層することにより、 p 型伝導制御が困難である InN 結晶及び InN を主成分とした混晶に代わり、 GaN 結晶又は GaN を主成分とした混晶を p 型クラッド層として用い、この p 型クラッド層をまず下地層として先に形成することにより、それぞれの最適温度で成長することができるようになり、欠陥や成長中断の活性層に与える影響を低減し活性層領域の高品質化が可能となり、近赤外域・光通信波長域に応用可能な高性能な光電変換機能素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の好適な実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0015】

図1は、本発明に係る光電変換機能素子の一例としての発光ダイオード（LED）の層構成の概略を示す図である。本実施形態に係る発光ダイオードは、 c 面サファイア基板1上に GaN バッファ層2、アンドープの GaN 層3、 p 型の GaN クラッド層4、 In を主成分とした混晶を含む中間層5、 InN 活性層6、 n 型の InN を主成分とする混晶を含むクラッド層7、を順次積層し、 p 型の GaN クラッド層、 n 型の InN を主成分とする混晶を含むクラッド層、のそれぞれに対し接続される p 側電極8、 n 側電極9を形成することにより形成される。本実施形態に係る光電変換機能素子は、 p 型伝導制御が困難である InN 結晶及び InN を主成分とした混晶に代わり、 GaN 及び GaN を主成分とした混晶を p 型のクラッド層として用い、この p 型クラッド層をまず下地層として先に形成し、その後 InN 活性層、 n 型の InN を主成分とする混晶を含むクラッド層を形成することで、それぞれの最適温度で成長することができ、 p 型および n 型伝導性制御を可能としさらに各層において高品質化が可能となる。

【0016】

上記により、欠陥や成長中断の活性層に与える影響を低減し活性層領域の高品質化が可能となるが、キャリアの活性層領域への閉じ込めに必要なバンドギャップエネルギー差についても検討が必要である。図2にこの検討の結果を示す。なお図中横軸は In を主成分とした混晶を $In_xGa_{1-x}N$ とした場合における x を示し、縦軸はバンドギャップエネルギー（差）を表す。

【0017】

この結果によると、必要なバンドギャップエネルギー差約0.3eV以上であるためには、 x が0.7以下であることが極めて望ましいことが分かった。即ち、 n 型の InN を主成分とする混晶を含むクラッド層において、上記 x は0.7以下であることが望ましい

10

20

30

40

50

ことが分かる。なお x の下限は、 InN 活性層の形成温度と同等な温度で成長可能な n 型の InN を主成分とする混晶を含むクラッド層とする必要から、 x は 0.5 より大きいことが極めて望ましく、更に望ましくは 0.6 以上であることがより望ましい。なお x が 0.5 以下の場合、混晶の格子定数は GaN のそれに近くなるため、 InN との格子定数差は大きくなり、 InN 活性層上に高品質な膜の成長が困難となってしまう。

【0018】

次に、 InN 結晶の層と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ で表現される混晶を含む層との間の遷移エネルギーの In 組成依存性を図 3 に示す。なお本検討は InN 活性層として、 InN 結晶の層と、 InN を主成分とする混晶を含む層を積層してなる場合における検討結果であり、横軸は InN 層の厚さ、縦軸はその際の遷移エネルギー（波長）を示している。

10

【0019】

この結果、遷移エネルギーの波長が近赤外域・光通信波長域に应用可能であるためには、例えば約 $1.55 \mu\text{m}$ の波長の光を用いる場合、 x が 0.7 のときであれば InN 層の厚さは 1.6 nm 近傍、同様に例えば x が 0.6 のときであれば約 2.5 nm 近傍が望ましいこと等が分かる。なおもちろん、上記発光波長域は必要に応じて適宜調整可能であり、例えば発光波長を約 $1.3 \mu\text{m}$ に変化させる場合、 x が 0.6 のときであれば InN 層の厚さは 1.1 nm 近傍であることが望ましい。

【0020】

また次に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層上に InN の層を形成した場合において、欠陥等が生じない臨界の膜厚について計算を行った。この結果を図 4 に示す。なお図中、横軸は InN を主成分とする混晶の x を示し、縦軸は臨界膜厚を示す。

20

【0021】

この結果によると、 $x = 0.7$ である場合は膜厚が 4.3 nm 以下、 $x = 0.6$ である場合は 3 nm 以下であることが望ましいと分かる。即ち、 InN の層の厚さは x が 0.6 以上 0.7 以下である場合は 4.3 nm 以下が望ましく、より望ましくは 3 nm 以下であることが分かる。こなおこの値は、上記図 3 の結果と矛盾するものではなく、この範囲とすることで高性能な光電変換機能素子となる。

【0022】

以上の結果により、本実施形態に係る光電変換機能素子は、 p 型の GaN クラッド層、 InN 活性層、 n 型の InN を主成分とする混晶を含むクラッド層の順に積層することにより、 p 型伝導制御が困難である InN 結晶及び InN を主成分とした混晶に代わり、 GaN 結晶又は GaN を主成分とした混晶を p 型クラッド層として用い、この p 型クラッド層をまず下地層として先に形成することにより、それぞれの最適温度で成長することができるようになり、欠陥や成長中断の活性層に与える影響を低減し活性層領域の高品質化が可能となり、近赤外域・光通信波長域に应用可能な高性能な光電変換機能素子を提供することができる。

30

【0023】

(実験例 1)

なおここで、本実施形態の本光電変換機能素子の構造に対し、ドーブされた GaN 層が p 型のクラッド層として機能することについての確認を行った。以下説明する。

40

【0024】

本実験例では、 c 面サファイア単結晶基板を有機洗浄した後、分子線エピタキシー装置に導入し、 750°C でアンドーブの GaN 層を $1 \mu\text{m}$ 形成し、その後、 Mg ドーブ型 GaN クラッド層を約 300 nm 形成した。次に InN 結晶からなる単一井戸層である InN 活性層を 550°C で 20 nm 形成し、その上に GaN からなる n 型の GaN 層 150 nm を形成した。

【0025】

この素子の層構造を図 5 に、 $I-V$ 曲線を図 6 にそれぞれ示す。この結果によると、本素子では InN 活性層が厚いため層中に欠陥を有しているものの、ダイオード特有の整流性が観測され、また立ち上がり電圧が InN 活性層による構造であることを示す 1 V 以下

50

であることがわかり、p型のGa_{0.9}Nクラッド層を実現し、基本光電変換機能素子作製が十分可能あることを確認できた。

【0026】

(実験例2)

また次に、In_{0.1}N活性層を、In_{0.1}N結晶/Ga_{0.9}N結晶の単一量子井戸層とし、その厚さをさまざまに変化させ、13KPLスペクトルを測定することでIn_{0.1}N井戸幅依存性を調べた。この結果を図7に示す。

【0027】

この結果によると、井戸層厚を8nmから40nmに変化させることによって発光波長が1.68μmから1.55μmに変化させることが可能であり、In_{0.1}N活性層の厚さを変化させることにより、近赤外域光デバイス用活性層として用いることができることが確認できた。

10

【0028】

(実施例)

本実施例では、上記実施形態に係る光電変換機能素子を実際に作成した。以下工程について説明する。まず、c面サファイア単結晶基板を有機洗浄した後、分子線エピタキシー装置へ導入した。次いで1000℃で1時間の熱処理を施して基板表面を洗浄し、500℃でサファイア表面を窒化処理しGa_{0.9}N表面を形成した。このような処理によりN極性面成長を実現することができた。

【0029】

20

次に、600℃で低温のGa_{0.9}Nバッファ層2を20nm形成し、続いて基板温度を750℃に昇温し、アンドープのGa_{0.9}N層3を1μm成長させ、その上にMgドープp型Ga_{0.9}Nクラッド層4を約300nm形成した。

【0030】

次に、基板温度を550℃まで降温し、In_{0.1}Ga_{0.9}Nの中間層5を20nm形成し、その後連続的にIn_{0.1}N多重量子井戸活性層6を形成した。なおIn_{0.1}N多重量子井戸活性層6は、In_{0.1}N井戸層2nmとIn_{0.1}Ga_{0.9}N障壁層5nmの組を一周期として全部で10周期重ねたものとした(総厚さ70nm)。この構造においては発光波長を1.5μm付近とすることができる。なお、中間層の厚さについては、適宜調整可能であるが、上記の通り、Ga_{0.9}NとIn_{0.1}Nとの結晶の不整合性を緩和するためには望ましくは5nm以上、より望ましくは20nm以上あることが望ましい。但し、あまりに厚すぎるとIn_{0.1}N活性層へのキャリア注入に影響を及ぼす恐れもあることから、50nm以下であることが望ましい。

30

【0031】

そして、同じ基板温度550℃でn型In_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層7を150nm形成し、発光ダイオードの基体となるIn_{0.1}N系窒化物半導体結晶による多重量子井戸構造を作製した。

【0032】

そしてn型クラッド層7、活性層6、格子緩和層5をドライエッチング法によりエッチングし、p型Ga_{0.9}Nクラッド層にp側電極10を、n型クラッド層にn側電極9をそれぞれ形成し、光電変換機能素子を得た。この結果作成した素子の図を図8に示す。

40

【0033】

なお、本実施形態においては各層の形成において分子線エピタキシー法を用いたが、この成長法に限られることなく、例えば有機金属気相成長法やパルスレーザ堆積法を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】実施形態に係る光電変換機能素子の層構成を示す図。

【図2】In_{0.1}Nを主成分とする混晶とIn_{0.1}N活性層のバンドギャップエネルギー差と伝導帯・価電子帯バンドオフセットを示す図。

50

【図3】 In_nN 結晶の層と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ で表現される混晶を含む層との間の遷移エネルギーの In 組成依存性を示す図。

【図4】 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層上に In_nN の層を形成した場合における臨界膜厚についての計算結果を示す図。

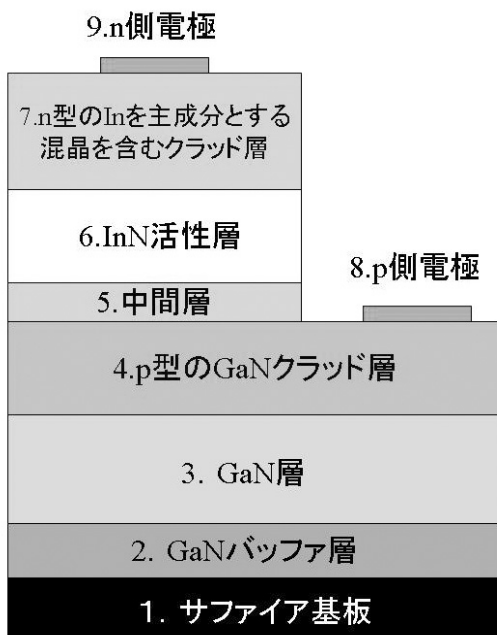
【図5】 実験例において作成した素子の層構造を示す図。

【図6】 実験例1において作成した素子の $I-V$ 曲線を示す図。

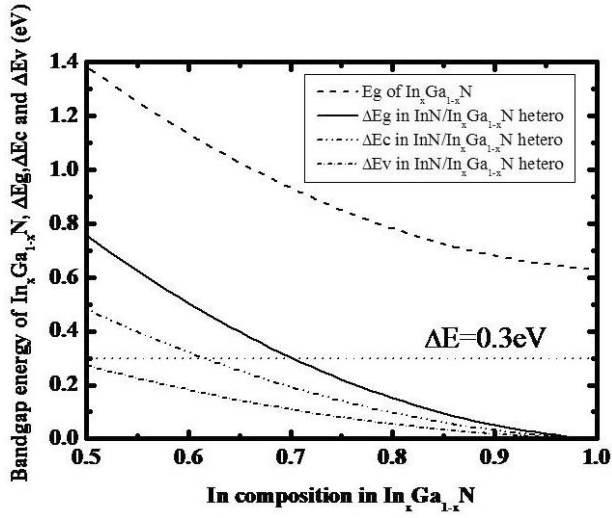
【図7】 実験例2において作成した素子の 13KPL スペクトルを示す図。

【図8】 実施例において作成した素子の層構造を示す図。

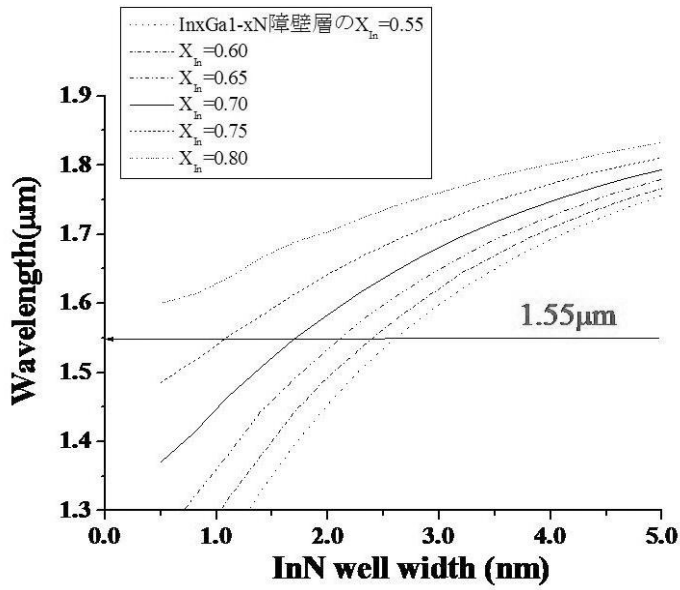
【図1】



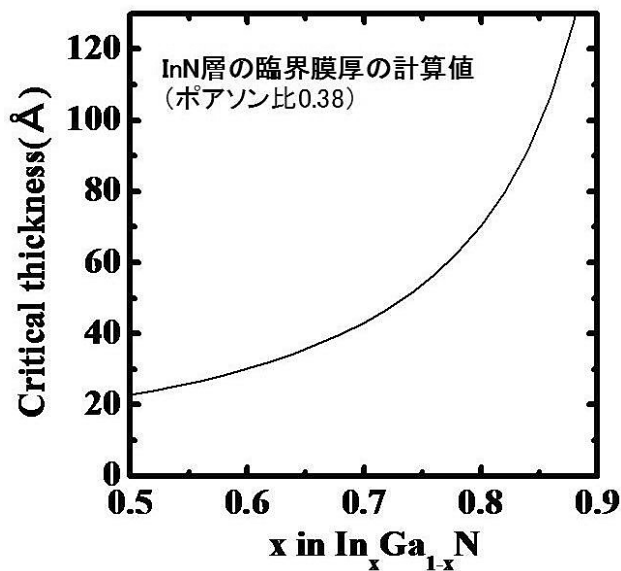
【 図 2 】



【 図 3 】



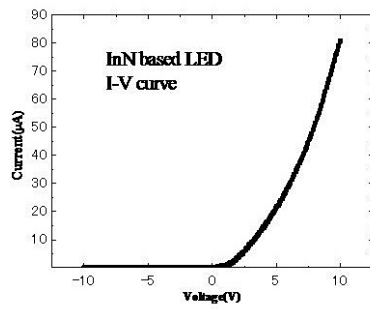
【 図 4 】



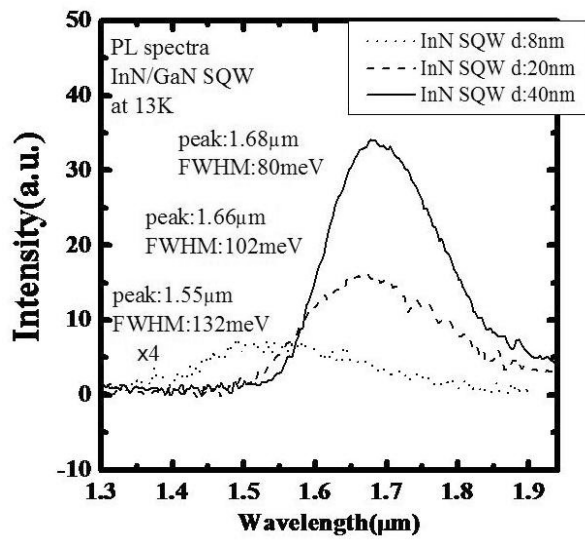
【 図 5 】



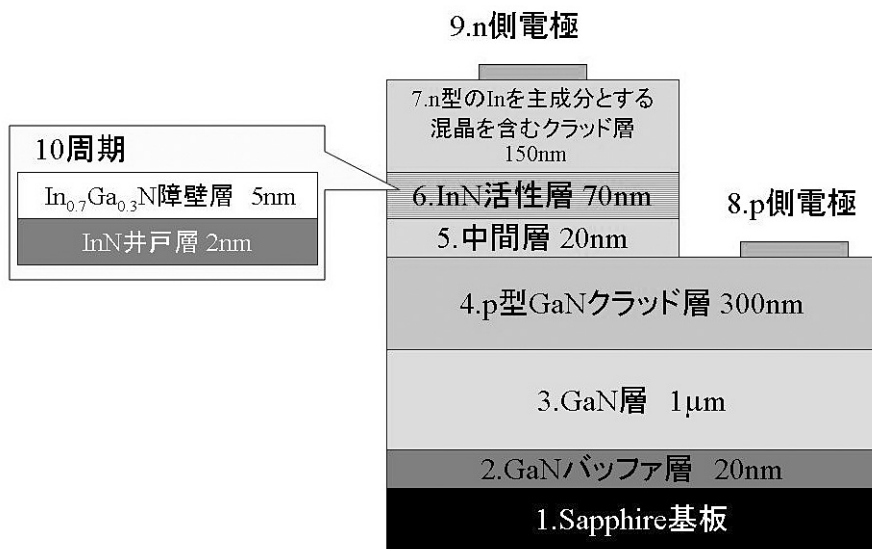
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2005/022711(WO, A1)
特開2004-022970(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 33/00

H01S 5/00 - 5/50