

(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2013-120847

(P2013-120847A)

(43) 公開日 平成25年6月17日(2013.6.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1L 33/32 (2010.01)	HO1L 33/00 186	4H001
CO9K 11/08 (2006.01)	CO9K 11/08 A	5F041
CO9K 11/64 (2006.01)	CO9K 11/08 J	5F141
CO9K 11/62 (2006.01)	CO9K 11/64 CQF	
	CO9K 11/62	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-268141 (P2011-268141)
 (22) 出願日 平成23年12月7日 (2011.12.7)

特許法第30条第1項適用申請有り 発行者 : 電子材料シンポジウム運営委員会 刊行物名: 30th Electronic Materials Symposium (EMS-30) EXTENDED ABSTRACTS 発行日 : 平成23年6月29日

(71) 出願人 504176911
 国立大学法人大阪大学
 大阪府吹田市山田丘1番1号
 (74) 代理人 100078813
 弁理士 上代 哲司
 (74) 代理人 100094477
 弁理士 神野 直美
 (72) 発明者 藤原 康文
 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法
 人大阪大学内
 (72) 発明者 西川 敦
 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法
 人大阪大学内

最終頁に続く

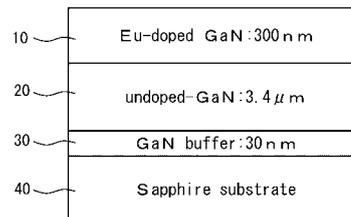
(54) 【発明の名称】 赤色発光半導体素子とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】EuイオンやPrイオンの発光遷移効率を増大させ、優れた発光強度の赤色発光半導体素子とその製造方法を提供する。

【解決手段】Ga₂N、In₂N、Al₂Nまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を用いた赤色発光半導体素子の製造方法であって、Ga₂N、In₂N、Al₂Nまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を母体材料として、有機金属気相エピタキシャル法を用いて、900~1100の温度条件の下で、EuまたはPrを、Ga、InあるいはAlと置換するように添加した活性層を、p型層とn型層の間に、p型層とn型層の形成と一連の形成工程において形成するに際して、EuまたはPrと共に、MgまたはAlを添加する赤色発光半導体素子の製造方法。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を用いた赤色発光半導体素子の製造方法であって、

GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を母体材料として、有機金属気相エピタキシャル法を用いて、900～1100の温度条件の下で、EuまたはPrを、Ga、InあるいはAlと置換するように添加した活性層を、p型層とn型層の間に、p型層とn型層の形成と一連の形成工程において形成するに際して、

EuまたはPrと共に、MgまたはAlを添加することを特徴とする赤色発光半導体素子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記母体材料に添加される元素が、Euであることを特徴とする請求項1に記載の赤色発光半導体素子の製造方法。

【請求項 3】

Euが、Eu{N[Si(CH₃)₃]₂}₃またはEu(C₁₁H₁₉O₂)₃により供給されることを特徴とする請求項2に記載の赤色発光半導体素子の製造方法。

【請求項 4】

GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を母体材料に用いた赤色発光半導体素子であって、

基板上に、p型層とn型層に挟まれた活性層を有しており、

20

前記活性層は、GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶に、EuまたはPrが、Ga、InあるいはAlと置換するように添加して形成され、さらに、EuまたはPrと共に、MgまたはAlが添加された活性層であることを特徴とする赤色発光半導体素子。

【請求項 5】

前記活性層において、Mgの添加量が、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項4に記載の赤色発光半導体素子。

【請求項 6】

前記活性層において、Alの添加量が、0原子%を超え40原子%を超えないことを特徴とする請求項4に記載の赤色発光半導体素子。

30

【請求項 7】

光出力が、100μW以上であることを特徴とする請求項4ないし請求項6のいずれか1項に記載の赤色発光半導体素子。

【請求項 8】

GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を用いた赤色発光半導体素子であって、

基板上に、p型層とn型層に挟まれた活性層を有しており、

前記活性層は、GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶に、EuまたはPrが、Ga、InあるいはAlと置換するように添加して形成され、さらに、EuまたはPrと共に、Mgが $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 添加された活性層であり、

40

光出力が100μW以上であることを特徴とする赤色発光半導体素子。

【請求項 9】

GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を用いた赤色発光半導体素子であって、

基板上に、p型層とn型層に挟まれた活性層を有しており、

前記活性層は、GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶に、EuまたはPrが、Ga、InあるいはAlと置換するように添加して形成され、さらに、EuまたはPrと共に、Alが0原子%を超え40原子%を超えない量添加された活性層であり、

50

光出力が100 μ W以上であることを特徴とする赤色発光半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は赤色発光半導体素子とその製造方法に関し、詳しくはGa₂N₃、InN、AlN等の特定の母体材料(母材)にEuまたはPrが添加された活性層をn型層とp型層との間に設けた優れた発光特性を備えた赤色発光半導体素子とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム(GaN)などの窒化物半導体は、青色発光デバイスを構成する半導体材料として注目されており、近年では、GaNにインジウム(In)を高濃度添加することにより、緑色さらには赤色発光デバイスを実現できると期待されている。しかし、高In組成になるに従い、In組成の揺らぎやピエゾ電界効果が顕著になるため、窒化物半導体を用いた赤色発光デバイスの実現には至っていないのが現状である。

【0003】

一方、窒化物半導体のワイドギャップに着目し、GaNを添加母体としてユーロピウム(Eu)やプラセオジム(Pr)が添加された半導体が赤色発光デバイスとして有望視されている。

【0004】

このような状況下、本発明者らは、世界に先駆けてEuまたはPr添加GaNを活性層とする赤色発光ダイオード(LED)の実現に成功した(特許文献1)。

【0005】

そして、このような赤色発光ダイオードの実現により、既に開発されている青色発光ダイオードおよび緑色発光ダイオードと併せて、同一基板上に窒化物半導体を用いた光の三原色の発光ダイオードを集積化することが可能となるため、小型で高精細なフルカラーディスプレイや、現在の白色LEDには含まれていない赤色領域の発光が加えられたLED照明などの分野への応用が期待されている。

【0006】

しかしながら、前記した赤色発光ダイオードの光出力は、現状では50 μ W程度に留まっており、実用化には発光強度(光出力)の更なる向上が求められている。

【0007】

光出力の向上を図るためには、前記した活性層の発光中心であるEuイオンやPrイオンの発光遷移確率を高めることが必須である。しかし、EuイオンやPrイオンの発光は4f殻内遷移によっており、これらの希土類元素における4f殻内遷移は禁制遷移であるため、発光遷移確率を高めて、高い発光強度を得るためには結晶場内にEuやPrを取り込むことにより、結晶場におけるEuイオンやPrイオンの周辺局所構造の対称性を低下させる必要がある。

【0008】

しかし、単にEuやPrを添加した場合には、EuイオンやPrイオンの周辺局所構造の対称性が十分に低くなっているとは言えず、発光強度(光出力)が低く抑えられていた。

【0009】

従って、EuやPr以外の不純物を意図的に共添加することにより、EuイオンやPrイオンの周辺局所構造を制御することができれば、EuイオンやPrイオンによる高い発光強度(光出力)が実現できる可能性がある。

【0010】

例えば、非特許文献1には、Eu添加GaN作製時にSiを意図的に共添加することにより、高い発光強度のEu、Si共添加GaNを得ることが報告されている。しかしながら、このような高い発光強度が得られているのはSi濃度が0.06原子%程度のときのみであり、また、その発光強度も充分とは言えない。

10

20

30

40

50

【0011】

このように、不純物（共添加不純物）の添加により発光輝度の向上を図ることが一部試みられているが、不純物の添加が発光輝度に与える影響については、未だ十分に説明されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】WO2010/128643 A1公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】R. Wang, A. J. Steckle, E. E. Brown, U. Hommerich, and J. M. Zavada, 「Effect of Si co-doping on Eu³⁺ luminescence in GaN」、J. Appl. Phys. 105, 043107 (2009).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

そこで、本発明は、上記した従来技術における問題点に鑑み、EuイオンやPrイオンの発光遷移効率を増大させ、優れた発光強度の赤色発光半導体素子とその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、鋭意検討の結果、以下の各請求項に示す発明により、上記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

請求項1に記載の発明は、

GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を用いた赤色発光半導体素子の製造方法であって、

GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を母体材料として、有機金属気相エピタキシャル法を用いて、900～1100の温度条件の下で、EuまたはPrを、Ga、InあるいはAlと置換するように添加した活性層を、p型層とn型層の間に、p型層とn型層の形成と一連の形成工程において形成するに際して、

EuまたはPrと共に、MgまたはAlを添加することを特徴とする赤色発光半導体素子の製造方法である。

【0017】

本発明者は、上記課題の解決について、種々の実験、検討を行った。その結果、有機金属気相エピタキシャル法（OMVPE法）を用いてEu添加GaN層（活性層）を作製する際に、MgやAlを不純物として添加した場合、これらの元素がEuの周囲に選択的に配置されて、Euイオンの周辺局所構造を劇的に変化させ、Euイオンの対称性を大きく低下させることが分かった。

【0018】

これは、通常、GaNに0.1原子%程度添加されたEuに、不純物元素を0.1原子%程度添加したとしても、上記のように、Euの周囲に選択的に配置されて、Euと隣り合う確率は非常に低いと従来考えられていたため、極めて考え難かった現象であり、本発明者は、実験と検討の繰り返しにより、上記のような現象を発見し、本発明を完成するに至ったものである。

【0019】

そして、所定の成長温度の下、活性層のEuは、Gaと置換する形で配置されて、Euイオンの置換サイトがGaサイトおよびその極近傍となるように制御されるため、そのフォトルミネセンススペクトル（Photoluminescence Spectrum

10

20

30

40

50

：PLスペクトル)において、Euイオンに起因する621nm付近のピークが支配的となり、十分に発光して高い光出力を得ることができる。

【0020】

なお、「621nm付近のピークが支配的」とは、621nmを中心とした618~623nmの範囲の波長での発光がEuイオンに起因する発光であるため、621nm付近のピークをできるだけ大きくすることを意味している。

【0021】

そして、本請求項の発明においては、活性層の形成に用いるOMVPE法における温度条件が重要である。即ち、温度が低すぎると異なる結晶場を有するEuイオンが増加して621nmにおけるピークが減少する一方、温度が高すぎるとEuイオンが表面から脱離してEu添加が困難となる。好ましい温度条件は900~1100であり、950~1050であるとより好ましい。

【0022】

また、p型層と活性層とn型層の形成を一連の形成工程、即ち途中で反応容器から取り出すことなく、反応容器内において順次p型層、活性層、n型層(p型層、n型層の順番の前後は問わない)を形成することにより、各層間に界面準位が存在せず、キャリアを効率的に注入できる。これらのため、数V程度の低電圧動作が可能となる。

【0023】

なお、前記の観点から、n型層、p型層もOMVPE法により形成することが好ましいが、他の成長法を排除するものではない。

【0024】

以上においては、母材としてGaN、添加元素としてEuを挙げて本発明を説明してきたが、母材としてはGaNに限定されず、InN、AlNまたはこれらの混晶(InGaN、AlGaN等)を母材としても上記の効果と同様の効果を得ることができる。また、添加元素もEuに限定されず、Prを添加元素としても上記の効果と同様の効果を得ることができる。

【0025】

なお、添加元素をEuまたはPrとしているのは、これらの元素は外殻電子が内殻電子により遮蔽されており、内殻遷移に伴う発光が590nm以上の波長であり、これがNTSC色域、HDTV色域に限定されず、赤みが感じられる光であるからである。

【0026】

そして、本請求項の発明により、前記したような大きな経済的効果を提供することができる。即ち、Eu添加GaNを用いた高い光出力のデバイス特性に優れた赤色発光ダイオードの実現により、「赤・緑・青」の光の三原色の発光ダイオードを実用化レベルで集積化することが可能となるため、小型かつ高精細な高出力の発光ダイオードを用いたフルカラーディスプレイを実現することができる。

【0027】

また、現在の白色LEDには含まれていない赤色領域の強度の高い発光を加えることにより、現在赤色LEDとして使用されているAlGaInP系LEDの代替のみならず、周囲の温度によって発光波長が変化しないという希土類元素の特性を生かした高輝度LED照明が可能となる。

【0028】

なお、本請求項の発明を実施するにあたり、Mg供給源としては、 Cp_2Mg (ビス(シクロペンタジエニル)マグネシウム： $Mg(C_5H_5)_2$)を挙げることができ、Al供給源としては、TMA(トリメチルアルミニウム： $(CH_3)_3Al$)などを挙げることができる。

【0029】

請求項2に記載の発明は、

前記母体材料に添加される元素が、Euであることを特徴とする請求項1に記載の赤色発光半導体素子の製造方法である。

10

20

30

40

50

【0030】

Euは、Prに比べて赤色発光効率が高いため、添加元素としてより好ましい。また、Euはカラーテレビの赤色蛍光体としての実績もあり、Prに比べてEu化合物の入手も容易であるため添加元素として好ましい。

【0031】

請求項3に記載の発明は、

Euが、 $\text{Eu}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$ または $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ により供給されることを特徴とする請求項2に記載の赤色発光半導体素子の製造方法である。

【0032】

Eu源としては、例えば、 $\text{Eu}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2$ 、 $\text{Eu}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}]_2$ 、 $\text{Eu}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$ 、 $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 等を挙げることができるが、これらの内でも、 $\text{Eu}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$ や $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ は、反応装置内での蒸気圧が高いため、効率的な添加を行うことができる。

10

【0033】

請求項4に記載の発明は、

GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶を母体材料に用いた赤色発光半導体素子であって、

基板上に、p型層とn型層に挟まれた活性層を有しており、

前記活性層は、GaN、InN、AlNまたはこれらのいずれか2つ以上の混晶に、EuまたはPrが、Ga、InあるいはAlと置換するように添加して形成され、さらに、EuまたはPrと共に、MgまたはAlが添加された活性層であることを特徴とする赤色発光半導体素子である。

20

【0034】

前記の通り、MgやAlは、発光遷移効率をより向上させることができるため、これらの元素が共添加されている赤色発光半導体素子は、Euイオンの周辺局所構造が変化して、Euイオンの対称性が大きく低下しているため、高い発光強度の赤色発光半導体素子を提供することができる。

【0035】

なお、活性層が形成される基板としては、通常サファイアが用いられるが、これに限定されるものではなく、例えば、Si、GaN、GaAs等を用いることもできる。

30

【0036】

請求項5に記載の発明は、

前記活性層において、Mgの添加量が、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項4に記載の赤色発光半導体素子である。

【0037】

Mgの添加量が少なすぎる場合には、Euイオンの対称性を十分に低下させることができないため、発光強度を十分に向上させることが困難となり、高い光出力を得ることができない。一方、添加量が多すぎる場合には、母体材料であるGaNにおける結晶性を劣化させる恐れがある。好ましいMgの添加量は、 $5 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。

40

【0038】

請求項6に記載の発明は、

前記活性層において、Alの添加量が、0原子%を超え40原子%を超えないことを特徴とする請求項4に記載の赤色発光半導体素子である。

【0039】

Alが添加されることにより赤色発光半導体素子の発光強度は増大されるが、40原子%を超えると、母体の結晶性が低下して、却って発光強度が低下する恐れがある。好ましいAlの添加量は、15～35原子%である。

【0040】

50

請求項 7 に記載の発明は、

光出力が、 $100\ \mu\text{W}$ 以上であることを特徴とする請求項 4 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の赤色発光半導体素子である。

【0041】

不純物共添加元素が添加された赤色発光半導体素子は、Eu イオンの周辺局所構造が劇的に変化して、Eu イオンの対称性が大きく低下するため、発光強度が大きく向上し、従来にない $100\ \mu\text{W}$ 以上の高い光出力の赤色発光半導体素子を提供することができる。

【0042】

請求項 8 に記載の発明は、

GaN、InN、AlN またはこれらのいずれか 2 つ以上の混晶を用いた赤色発光半導体素子であって、

基板上に、p 型層と n 型層に挟まれた活性層を有しており、

前記活性層は、GaN、InN、AlN またはこれらのいずれか 2 つ以上の混晶に、Eu または Pr が、Ga、In あるいは Al と置換するように添加して形成され、さらに、Eu または Pr と共に、Mg が $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ 添加された活性層であり、

光出力が $100\ \mu\text{W}$ 以上であることを特徴とする赤色発光半導体素子である。

【0043】

上記のような赤色発光半導体素子は、Mg が不純物共添加元素として適切な量添加されているため、前記したように発光強度が大きく向上し、 $100\ \mu\text{W}$ 以上の高い光出力の赤色発光半導体素子を提供することができる。

【0044】

請求項 9 に記載の発明は、

GaN、InN、AlN またはこれらのいずれか 2 つ以上の混晶を用いた赤色発光半導体素子であって、

基板上に、p 型層と n 型層に挟まれた活性層を有しており、

前記活性層は、GaN、InN、AlN またはこれらのいずれか 2 つ以上の混晶に、Eu または Pr が、Ga、In あるいは Al と置換するように添加して形成され、さらに、Eu または Pr と共に、Al が 0 原子%を超え 40 原子%を超えない量添加された活性層であり、

光出力が $100\ \mu\text{W}$ 以上であることを特徴とする赤色発光半導体素子である。

【0045】

上記のような赤色発光半導体素子は、Mg 共添加の場合と同様、Al が不純物共添加元素として適切な量添加されているため、前記したように発光強度が大きく向上し、 $100\ \mu\text{W}$ 以上の高い光出力の赤色発光半導体素子を提供することができる。

【発明の効果】

【0046】

本発明によれば、Eu イオンや Pr イオンの発光遷移効率を増大させ、優れた発光強度の赤色発光半導体素子とその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図 1】本発明の実施の形態の赤色発光半導体素子の基本的な構造を示す図である。

【図 2】実験例 1 の赤色発光半導体素子のフォトルミネッセンススペクトルを示す図である。

【図 3】実験例 2 の赤色発光半導体素子のフォトルミネッセンススペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下、本発明を実施の形態に基づいて説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。本発明と同一および均等の範囲内において、以下の実施の形態

10

20

30

40

50

に対して種々の変更を加えることが可能である。

【0049】

(赤色発光半導体素子の構造)

図1に本実施の形態における赤色発光半導体素子の基本的な構造を示す。図1において、10はGa₂N母材にEuおよび不純物共添加元素が添加されたEu、不純物共添加Ga₂N層、20はアンドープGa₂N層、30はGa₂Nバッファ層、40はサファイア基板である。

【0050】

(実験例1)

本実験例においては、不純物共添加元素としてMgが共添加されたEu、Mg共添加Ga₂N層が活性層として形成された赤色発光半導体素子を作製し、その発光強度を測定した。

10

【0051】

1. 赤色発光半導体素子の作製

最初に、有機金属気層成長法(OMVPE法)を用いて、サファイア基板40上にGa₂Nバッファ層(厚さ30nm)30を成長させた。

【0052】

次に、Ga₂Nバッファ層30の上に、同様に、OMVPE法を用いて、アンドープGa₂N層(厚さ3.4μm)20を成長させた。

【0053】

次に、アンドープGa₂N層20の上に、活性層となるEu、Mg共添加Ga₂N層(厚さ300nm)10を積層した。

20

【0054】

Ga原料、及びN原料としては、それぞれトリメチルガリウム、アンモニアを用い、Eu有機原料としてはEu(DPM)₃、即ち、Eu(C₁₁H₁₉O₂)₃を用いた。また、Mg有機原料としては、Cp₂Mgを用いた。

【0055】

Eu、Mg共添加Ga₂N層10の形成は、温度1030℃、圧力100kPaの成長条件下、キャリアガス流量40SLM、成長速度0.8μm/hとなるように制御した。なお、キャリアガスとして水素を用いた。

30

【0056】

なお、OMVPE装置の配管バルブ等を通常仕様のもの(耐熱温度80~100℃)から高温特殊仕様のものに変更することにより、シリンダー温度を135℃に保つことを可能にさせて、十分な量のEuを反応管に供給することが可能となるようにした。

【0057】

そして、各層の形成は、途中で試料を反応管より取り出すことなく、成長の中断がないように一連の工程で行った。

【0058】

作製された活性層におけるEu濃度およびMg濃度を、二次イオン質量分析(SIMS)により測定したところ、Eu濃度は $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、Mg濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

40

【0059】

2. 比較試験体の作製

別途、比較のために、上記と同じ条件で、活性層としてEuしか添加されていないEu添加Ga₂N層を有する赤色発光半導体素子を作製した。

【0060】

3. 発光特性

次に、得られた各赤色発光半導体素子について、ヘリウム・カドミウムレーザーを用いて、各活性層からのフォトルミネッセンススペクトル(PLスペクトル)を測定した(室温)。

50

【0061】

図2に結果を示す。なお、図2において、縦軸はPL強度（任意単位、a.u.）であり、横軸は波長（nm）である。また、実線はMg共添加された活性層からのPLスペクトルであり、破線はEuのみが添加された活性層からのPLスペクトルである。

【0062】

図2に示すように、不純物元素としてMgをEuに共添加することによって、619nm付近に新規発光ピークが発生していることが分かる。これは、従来のEuしか添加されていないEu添加GaN層のピークがシフトしたものではなく、EuとMgの複合体により新たに発生したピークである。そして、その発光強度が室温において従来のピークより5倍強く、Mgを共添加してEuイオンの局所構造の対称性を低下させることにより、発光強度が増大することを示している。

10

【0063】

(実験例2)

本実験例においては、不純物共添加元素としてAlが共添加されたEu、Al共添加GaN層が活性層として形成された赤色発光半導体素子を作製し、その発光強度を測定した。

【0064】

1. 赤色発光半導体素子の作製

実験例1と同様にして、サファイア基板40上にGaNバッファ層（厚さ30nm）30、およびアンドープGaN層（厚さ3.4μm）20を成長させた。

20

【0065】

次に、アンドープGaN層20の上に、活性層となるEu、Al共添加GaN層（厚さ300nm）10を積層した。なお、このとき、Al濃度が、8原子%、16原子%、24原子%、35原子%、40原子%となるように制御、即ち、形成される活性層がそれぞれ、 $Al_{0.08}Ga_{0.92}N$ 、 $Al_{0.16}Ga_{0.84}N$ 、 $Al_{0.24}Ga_{0.76}N$ 、 $Al_{0.35}Ga_{0.65}N$ 、 $Al_{0.40}Ga_{0.60}N$ となるように制御して、5種類の赤色発光半導体素子を作製した。

【0066】

Ga原料、及びN原料としては、それぞれトリメチルガリウム、アンモニアを用い、Eu有機原料としてはEu(DPM)₃を用いた。また、Al有機原料としては、トリメチルアルミニウムを用いた。

30

【0067】

成長温度は1030とした。また、成長圧力については、実験例1の場合と同様に100kPaとした場合にはEu有機原料とAl有機原料との間に気相反応が生じてEuがAlGaN相に取り込まれなくなるため、減圧させて20kPaとした。

【0068】

そして、キャリアガス流量は40SLM、成長速度は0.8μm/hとなるように制御した。なお、キャリアガスとして水素を用いた。

【0069】

なお、OMVPE装置の配管バルブ等を通常仕様のもの（耐熱温度80~100）から高温特殊仕様のものに変更することにより、シリンダー温度を135に保つことを可能にさせて、十分な量のEuを反応管に供給することが可能となるようにした。

40

【0070】

そして、各層の形成は、途中で試料を反応管より取り出すことなく、成長の中断がないように一連の工程で行った。

【0071】

作製された活性層におけるEu濃度を、二次イオン質量分析(SIMS)により測定したところ、いずれの試験体も $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0072】

2. 比較試験体の作製

50

別途、比較のために、成長圧力を 100 kPa とした他は上記と同じ条件で、活性層として Eu が添加されていない Eu 添加 GaN 層を有する赤色発光半導体素子を作製した。

【0073】

3. 発光特性

次に、得られた各赤色発光半導体素子について、実験例 1 と同様に、PL スペクトルを測定した（室温）。

【0074】

図 3 に結果を示す。なお、図 3 において、縦軸は PL 強度（任意単位、a.u.）であり、横軸は波長（nm）である。なお、図 3 における「×2」、「×3」などの記載は、それぞれの PL 強度が縦軸方向に「2 倍」、「3 倍」に拡大されていることを示す。

10

【0075】

図 3 より、はじめは、Al 組成（濃度）が高くなるにつれて PL 強度が増大し、Al 組成 24% で最大となった後は、Al 組成が高くなるにつれて PL 強度が減衰していることが分かる。これは、高 Al 組成になるほど、母体の結晶性が低下することと関係している。また、Al 組成が増大するに従って、発光ピークのブロード化、長波長化が観測されることから、Eu 発光には Al が関与していることが分かる。以上より、Eu 添加 GaN 形成（製膜）時に Al を共添加することによっても、発光強度が増大することが分かった。

【0076】

以上のように、本発明においては、適切な不純物元素を共添加することにより、優れた光出力の赤色発光半導体素子を製造して提供することが可能となる。

20

【0077】

そして、これにより、前記したような小型かつ高精細な高出力の発光ダイオードを用いたフルカラーディスプレイや、高輝度 LED 照明の実現が可能となる。

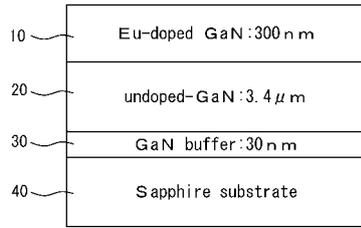
【符号の説明】

【0078】

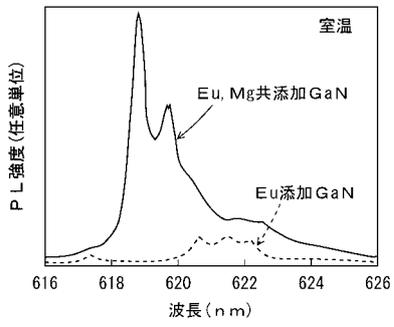
- 10 Eu ドープ GaN 層
- 20 Al ドープ GaN 層
- 30 GaN バッファ層
- 40 サファイア基板

30

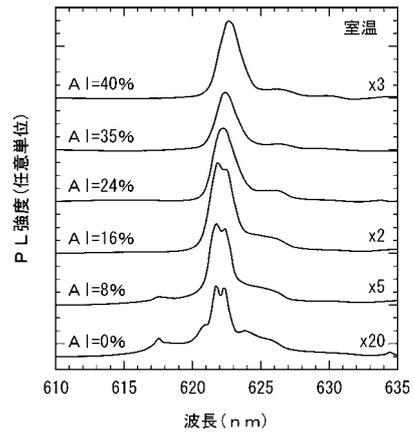
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 寺井 慶和

大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA05 CF01 XA07 XA12 XA13 XA31 XA49 YA59 YA63

5F041 CA40 CA50 CA57 CA65

5F141 CA40 CA50 CA57 CA65