

(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2010-62198

(P2010-62198A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 33/36 (2010.01)	H O 1 L 33/00 E	4 K O 2 9
H O 1 L 33/32 (2010.01)	H O 1 L 33/00 C	5 F O 4 1
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 5 O 3 B	5 G 3 2 3
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	H O 1 B 13/00 5 O 3 D	
C 2 3 C 14/58 (2006.01)	C 2 3 C 14/08 E	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-223631 (P2008-223631)
 (22) 出願日 平成20年9月1日(2008.9.1)

(出願人による申告) 平成19年度、文部科学省、科学技術試験研究委託事業、元素戦略プロジェクト、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000241463
 豊田合成株式会社
 愛知県清須市春日長畑1番地
 (71) 出願人 591243103
 財団法人神奈川科学技術アカデミー
 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号
 (74) 代理人 100095577
 弁理士 小西 富雅
 (74) 代理人 100100424
 弁理士 中村 知公
 (74) 代理人 100114362
 弁理士 萩野 幹治
 (72) 発明者 五所野尾 浩一
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

最終頁に続く

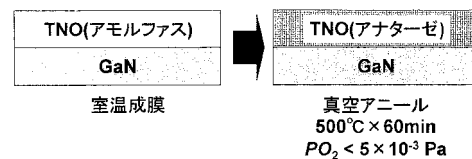
(54) 【発明の名称】 T i O₂ からなる導電性透明層の製造方法及び当該導電性透明層の製造方法を利用した半導体発光素子の製造方法。

(57) 【要約】

【課題】 III 族窒化物系化合物半導体発光素子用の光放出面に形成される透明電極として好ましい T N O (N b ドープ T i O₂) 膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 G a N からなる p 層 4 を常温に維持し、 R F マグネトロンスパッタ法によりその上に T N O をスパッタすると、積層された T N O 層 5 はアモルファス状態である。次に、このアモルファス T N O 層を、実質的に水素ガスの存在しない減圧雰囲気において熱処理して該 T N O 層を結晶化するステップと、を含む。ここに、スパッタ時に、酸素ガスとともに不活性ガスを流通させ、該流通ガス中に含まれる酸素ガスの体積%を 0 . 1 0 ~ 0 . 1 5 % とする。ただし、酸素分圧は 5×10^{-3} P a 以下とする。熱処理温度は 5 0 0 、 1 時間程度とする。

【選択図】 図 7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

III族窒化物系化合物半導体層上に TiO_2 からなる導電性透明層を製造する方法であって、

前記III族窒化物系化合物半導体層の上にアモルファスの TiO_2 層を積層する積層ステップと、

実質的に水素ガスの存在しない雰囲気中で前記アモルファスの TiO_2 層を熱処理して該 TiO_2 層を結晶化する熱処理ステップと、を含むことを特徴とする TiO_2 からなる導電性透明層の製造方法。

【請求項 2】

前記 TiO_2 層は、Nb, Ta, Mo, As, Sb, Al及びWからなる群から選ばれる1又は2以上がドーピングされている、ことを特徴とする請求項1に記載の製造方法

【請求項 3】

前記熱処理ステップは実質的に水素が含まれない減圧雰囲気において400 ~ 800で熱処理する、ことを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記積層ステップはスパッタ法で行われ、酸素ガスとともに不活性ガスが流通され、前記流通されるガスに占める前記酸素の割合は0.05 ~ 0.20体積%である、ことを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記流通されるガスに占める前記酸素ガスの割合は0.10 ~ 0.15体積%である、ことを特徴とする請求項4に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記アモルファスの TiO_2 をパターニングするステップを更に含む、ことを特徴とする請求項1 ~ 5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

p型のIII族窒化物系化合物半導体層を形成した後、前記請求項6に記載の製造方法を実行して前記p型のIII族窒化物系化合物半導体層の上に TiO_2 からなる導電性透明層を形成し、該導電性透明層の上にp型電極を形成する、ことを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はIII族窒化物系化合物半導体発光素子に利用できる TiO_2 からなる導電性透明層の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

短波長用の半導体発光素子として利用されるIII族窒化物系化合物半導体発光素子の透明電極（導電性透明層）としてITOが使用されている。しかしながら、ITOに含まれるインジウムは希少金属であるので、透明電極のコストひいては発光素子のコストを押し上げる原因となっていた。

そこで、Nbドーピング TiO_2 （この明細書で「TNO」）を透明電極として使用することが検討されている。TNOはITOより屈折率が高く、発光素子からの光取出し効率の向上が期待できる利点もある。

本発明に関連する技術を紹介する文献として特許文献1及び特許文献2を参照されたい。

【0003】

【特許文献1】特開2006 - 66362号公報

【特許文献2】特開2007 - 220970号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

TiO_2 の結晶構造にはアナターゼ型（準安定相）とルチル型（安定相）があるが、高い導電性を得るにはアナターゼ型が有利とされている。

本発明者らの検討によれば、III族窒化物系化合物半導体発光素子においてGaN層の上に、 TiO_2 層を高温でスパッタ法により堆積すると、当該 TiO_2 層はルチル型になる傾向があるため、アナターゼ型 TiO_2 層を得るためには、まず低温でアモルファスの TiO_2 層で積層して、その後熱処理によりアナターゼ型に相変化させる方法が有効である。また、その熱処理を水素を含む還元雰囲気で行う事で高い導電性の膜を得ることができる。しかしながら、かかる熱処理を実行すると、p-GaN層の活性化率が低下し、発光素子としての発光効率に影響が及ぶ。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、下記の本発明に想到した。即ち、本発明の第1の局面は次のように規定される。

III族窒化物系化合物半導体層上に TiO_2 からなる導電性透明層を製造する方法であって、

前記III族窒化物系化合物半導体層の上にアモルファスの TiO_2 層を積層する積層ステップと、

実質的に水素ガスの存在しない雰囲気で前記アモルファスの TiO_2 層を熱処理して該 TiO_2 層を結晶化する熱処理ステップと、を含むことを特徴とする TiO_2 からなる導電性透明層の製造方法。

このように規定される第1の局面の製造方法によれば、III族窒化物系化合物半導体の特性を維持した状態で良好なアナターゼ型結晶構造の TiO_2 層を当該III族窒化物系化合物半導体層の上に形成できる。

ここに、 TiO_2 へNb, Ta, Mo, As, Sb, Al及びWからなる群から選ばれる1又は2以上のドーパントを添加することにより、 TiO_2 層に導電性が確保されかつ透光性も確保される（第2の局面参照）。ドーパントとしては特にNbを選択することが好ましい。

【0006】

上記において、III族窒化物系化合物半導体素子とは、III族窒化物系化合物半導体からなる発光層を有する発光素子をいう。ここで、III族窒化物系化合物半導体とは、一般式として $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$) の四元系で表され、AlN、GaN及びInNのいわゆる2元系、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 及び $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ （以上において $0 < x < 1$ ）のいわゆる3元系を包含する。III族元素の少なくとも一部をボロン（B）、タリウム（Tl）等で置換しても良く、また、窒素（N）の少なくとも一部もリン（P）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）等で置換できる。III族窒化物系化合物半導体層は任意のドーパントを含むものであっても良い。n型不純物として、Si、Ge、Se、Te、C等を用いることができる。p型不純物として、Mg、Zn、Be、Ca、Sr、Ba等を用いることができる。

III族窒化物系化合物半導体層は、周知の有機金属気相成長法（MOCVD法）、分子線結晶成長法（MBE法）、ハライド系気相成長法（HVPE法）、スパッタ法、イオンプレーティング法等によって形成することができる。

なお、p型不純物をドーブした後にIII族窒化物系化合物半導体を電子線照射、プラズマ照射若しくは炉による加熱にさらすことも可能である。

【0007】

発光素子にかかるIII族窒化物系化合物半導体を積層して構成される。発光のための層構成として量子井戸構造（多重量子井戸構造若しくは単一量子井戸構造）を採用することができる。そのほか、シングルヘテロ型、ダブルヘテロ型、ホモ接合型を採用することも

できる。

【0008】

以下TNOを例に採り、本発明の各ステップを説明する。

(アモルファスTNOの形成ステップ)

III族窒化物系化合物半導体層の上にアモルファスのTNO層を積層するには、この発明の実施例で説明するように、被スパッタ対象となるIII族窒化物系化合物半導体層を低温（室温程度）に維持した状態でスパッタを実行すればよい。

スパッタ法としてはマグネトロンスパッタ法、RFスパッタ法、DCスパッタ法、EORスパッタ法およびこれらを組み合わせた方法など既知のスパッタ法を用いることができる。発光素子の特性の観点からは、できるだけ半導体層へのダメージが低減される方法であるとより望ましい。また、ターゲット材には、ドーパント材料を含む酸化物ターゲットを用いる他、Tiとドーパントからなる金属ターゲットを用いることも可能である。

なお、製膜後のTNO層をアモルファスにする方法として、積極的に室温以下の温度に基板を冷却してもよい。スパッタ電力を適切に制御することにより、よりアモルファス相が形成しやすい条件とすることができる。

アモルファスTNO層の膜厚は100～1000nmとすることが望ましいが、素子構成、TNO層の導電率および透過率に応じてこの範囲以外の膜厚を適用することも可能である。

【0009】

(熱処理ステップ)

水素ガスが実質的に存在しない減圧雰囲気下で熱処理を行うことにより、TNO層の基板であるIII族窒化物系化合物半導体層の特性が維持される。一般的に材料中の水素の拡散は極めて高速に生じることが知られている。TNO層がアモルファスであるため、さらに高速に水素の拡散が生じる可能性もあり、水素ガスは当該TNO層を容易に透過する。したがって、水素ガスの存在下で熱処理すると水素ガスの影響がIII族窒化物系化合物半導体層にまで及ぶ。特に、III族窒化物系化合物半導体層がp型化されていたとき、水素存在下で熱処理すると、p型半導体層のアクセプタの活性化率が低下し、TNO電極の接触抵抗やp型層自身の抵抗が増加してしまう。

熱処理温度は400～800とする。熱処理温度が400を下回るとTNO層が十分に結晶化されない。他方、熱処理温度が800を超えると、TNO層はルチル型となりやすく十分な低抵抗化ができず、また下層の窒化物半導体層にもダメージが入ってしまう。さらに好ましい熱処理温度は500～750である。熱処理時間はTNOの膜厚や熱処理温度により任意に選択できる。

かかる熱処理により結晶化されたTNO層は、半導体素子の透明電極として十分な導電性及び透光性を示すものとなった。また、III族窒化物系化合物半導体からなる基板もその特性が維持される。

【0010】

本発明者らの検討によれば、アモルファスTNOの形成ステップにおいて、マグネトロンスパッタ時に不活性ガスとともに微量の酸素ガスを流通させるとTNO層の導電性が更に向上することがわかった。

この場合の酸素ガスとキャリアガスとの流量比（酸素ガス／（酸素ガス＋キャリアガス））は0.05～0.20体積%とすることが好ましい。これにより、酸素を供給しないときよりも導電率が高くなる。さらに好ましくは、酸素ガスとキャリアガスとの流量比（酸素ガス／（酸素ガス＋キャリアガス））を0.10～0.15体積%とする。これにより、酸素が存在しないときに比べて導電率が極めて大きくなる。

このとき、チャンバ内の基底真空度は十分に低くし、流通させる酸素ガスに比べてチャンバ壁などからのアウトガスの影響は無視できる程度とした。真空度が悪く、アウトガスの影響が無視できない場合には、それに応じて適宜流入させるガス比を適切に調整すればよい。

【0011】

結晶化されたTNO層は物理的・化学的に非常に安定であるためその加工に手間がかかる。そこで、アモルファス状態のTNO層を加工し、その後に熱処理して結晶化することが好ましい。加工の方法は任意に選択できる。TNO層を半導体発光素子の透明電極として用いるときには、ウェットエッチング法によりパターニングすることが好ましい。もちろん、ドライエッチング法によりアモルファス状態のTNO層を加工してこれにパターニングを施すことが可能である。

【0012】

以下、この発明のTNO層を利用したIII族窒化物系化合物半導体発光素子の例を説明する。

図1にIII族窒化物系化合物半導体発光素子の基本的な半導体積層構造を示す。
厚さ約300 μ mのサファイア基板1の上に、必要に応じてAlNからなるバッファ層を介在させてn型III族窒化物系化合物半導体層（図面及び以下の明細書の記載において「n層」と略することがある）2が積層される。このn層2はn-GaNからなるコンタクト層とInGaN/n-GaNを多重に積層してなるクラッド層と備える。

n層2の上には活性層3が積層される。この活性層3はAlGaNとInGaNとを多重に積層してなる多重量子井戸構造をとる。

活性層3の上にはp型III族窒化物系化合物半導体層（図面及び以下の明細書において「p層」と略することがある）4が形成される。p層4はInGaN/AlGaNを多重に積層してなるクラッド層とp-GaNからなるコンタクト層とを備える。

以上の各半導体層2～4はサファイア基板1上へ定法のMOCVD法により積層される。もちろん、基板材料や半導体層の構成はこれに限定されない。

【0013】

図1に示す半導体積層構造物をMOCVD装置から取り出し、p型層の活性化を促すため、大気中で700で熱処理した後、汎用的なRFマグネトロンスパッタ装置の反応器へセットする。スパッタ時に、キャリアガスとしてのArガスへ酸素ガスを混入させ、0.125体積%の流量比（酸素ガス/（酸素ガス+Arガス））とする。そして、常温においてp層4上にTNO層5を製膜する（図2参照）。膜厚は200nmとする。このときのTNO層5はアモルファス状態である。

図2の積層構造物をスパッタ装置のチャンバから取り出し、レジスト層6をパターニングし、TNO層5をHF水溶液にてウェットエッチングする（図3参照）。

【0014】

次に、レジスト層6を除去した積層構造物をランプ加熱装置にセットして熱処理する。熱処理条件は、ランプ加熱装置の加熱炉内を減圧して実質的に水素ガスが存在しない状態とし、500の温度で1時間の加熱時間とする。

これにより、アモルファス状態のTNO層5が結晶化される。図4において、結晶化されたTNO層を参照番号51で示している。

【0015】

次に、p層4、活性層3、n層2の一部をエッチングしてn層2を部分的に表出させる。

TNO層51の上にはpパッド電極7が形成される。pパッド電極7はTNO層5側からNi\Alを順次蒸着して形成する。また、表出したn層2にはnパッド電極8が形成される。このnパッド電極8はn層2側からV\Alを順次蒸着して形成する。パッド電極の特性を安定させるため、熱処理を施した。

その後、パッド電極7、8を露出させた状態で、積層体の表面をSiO₂からなる保護膜9で被覆する（図5参照）。

その後、サファイア基板1を分割して、個々のIII族窒化物系化合物半導体発光素子10が形成される。

【0016】

図6には他の実施形態のIII族窒化物系化合物半導体発光素子20の構造を示す。なお、図5と同一の要素には同一の符号を付してその説明を部分的に省略する。

10

20

30

40

50

図6の例では、TNO11/AZO12 (AlドープZnO)の多重積層構造からなる導電性透明層13 (全体膜厚: 810 nm、TNO総膜厚: 350 nm、AZO総膜厚: 460 nm)を採用し、この導電性透明層13の最上層上全面にAlからなる金属反射膜 (膜厚: 200 nm) 15を積層した構造である。符号16はpパッド電極である。図6に示した発光素子20はフリップチップタイプである。

【0017】

ここに、TNO/AZO導電性透明層13は次のようにして形成される。常温状態のp層4へRFマグネトロンスパッタ法によりTNO/AZO層を形成する。このときのTNOはアモルファス状態である。積層体をスパッタ装置の反応器から取り出し、TNO/AZOをHF水溶液にてウエットエッチングする。このエッチングをドライエッチングで行っても良い。

次に、積層体をランプ加熱装置にセットし、上記と同様にして熱処理する。即ち、ランプ加熱装置の加熱炉内を減圧して実質的に水素ガスが存在しない状態とし、熱処理条件は500の温度で1時間の加熱時間とする。これにより、アモルファス状態のTNO/AZOが結晶化される。

【実施例】

【0018】

以下、この発明の実施例について説明する。

図7に示すように、サファイア基板の上にMOCVDでI-GaN層を成長させた基板 (厚さ: 200 μ m) をスパッタ装置にセットし、常温状態を維持してRFマグネトロンスパッタ法を実行してTNO層 (厚さ: 460 nm) を積層した。ターゲットは2" TiO₂-Nb₂O₅ (Nb: 6 at%) であり、スパッタ電力100 W (RF)、ガス圧0.8 Pa、ターゲット基板間距離75 mmとした。酸素ガスとキャリアガスとしてのArガスとを種々の流量比 (体積%、酸素ガス / (酸素ガス + Arガス)、図面及び以下の明細書において同じ) で反応装置内へ供給した。

その後、当該基板をスパッタ装置にセットした状態を維持して、スパッタ装置のチャンバ内を減圧する。加熱温度は500とし、加熱時間は1時間であった。

【0019】

図8に、p-GaN基板上に常温でスパッタ形成されたTNO層のX線回折分析結果を示す。図8の結果では、サファイアとGaNのピークのみ検出されており、当該基板上に常温でスパッタ形成されたTNO層は全てアモルファス状態であることがわかった。

図9は加熱処理後のTNO層のX線回折分析結果を示す。図9の結果から、スパッタ時の酸素ガス流量比が0%、0.05%のとき、TNOの結晶構造はアナターゼ型とルチル型の混相であることがわかった。また、酸素ガス流量比が0.10%以上において多結晶アナターゼ単相となることがわかった。そして、酸素ガス流量比が0.125%~0.15%においてTNO層の結晶性が最も向上している。

【0020】

図10は、上記熱処理後のTNO層の物理特性を示す。図10の結果から、TNO層の抵抗率は酸素ガス流量比が増加するとともに低下するものの、ほぼ0.15%付近から上昇傾向に転じる。

図9及び図10の結果から、酸素流量比は0.05~0.20%とすることが好ましく、更に好ましくは0.10~0.15%であることがわかる。

【0021】

図11は酸素流量比と熱処理後のTNO層の光吸収率との関係を示す。図11の結果より、酸素流量比が0.10%以上となると光吸収率が低位安定することがわかる。ちなみに、当該基板のみの光吸収率は約1%以下である。

なお、上記以外の範囲においても、例えば、酸素流量比が0%や2%においても、得られるTNO層 (多結晶膜) は発光素子の導電性電極としての使用が可能であるし、そのときのGaN層も半導体発光素子のp層として使用可能である。

【0022】

10

20

30

40

50

以上の実施例では、NbドープTiO₂について言及したが、Nb以外のドーパントとして、Ta, Mo, As, Sb, Al, Wのうち何れか又はこれらの組み合わせで構成されていてもよい。これらのドーパントであれば、透明度を維持しつつ電気伝導度の向上を図ることができる。

この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】III族窒化物系化合物半導体発光素子の半導体積層構造を示す。

10

【図2】図1の半導体積層構造のp層上にアモルファスTNO層を積層した状態を示す。

【図3】パターニングされたアモルファスTNO層を示す。

【図4】結晶化されたTNO層を示す。

【図5】TNO層を備えたIII族窒化物系化合物半導体発光素子の全体構成を示す。

【図6】同じく他の態様のIII族窒化物系化合物半導体発光素子を示す。

【図7】実施例のTNO膜の製造方法を示す模式図である。

【図8】アモルファス状態のTNO膜のX線解析分析の結果を示すチャートである。

【図9】加熱処理後のTNO膜のX線回折分析の結果を示すチャートである。

【図10】加熱処理後のTNO膜の物理特性（抵抗率、キャリア濃度、移動度）と酸素ガス流量比との関係を示すグラフである。

20

【図11】加熱処理後のTNO膜の物理特性（抵抗率、キャリア濃度、移動度）と光吸収量を示すグラフである。

【符号の説明】

【0024】

1 基板

2 n層

3 活性層

4 p層

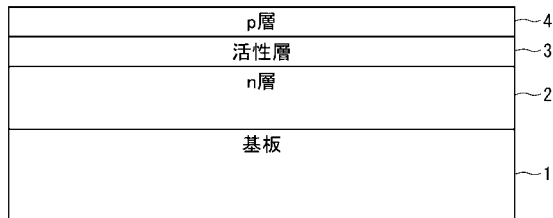
5 アモルファスTNO層

51 加熱処理により結晶化されたTNO層

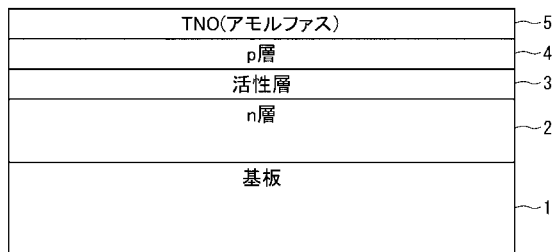
30

10、20 III族窒化物系化合物半導体発光素子

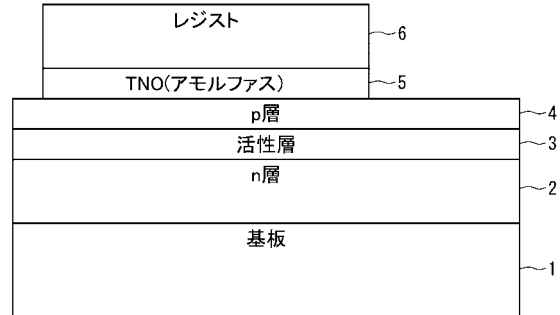
【図 1】



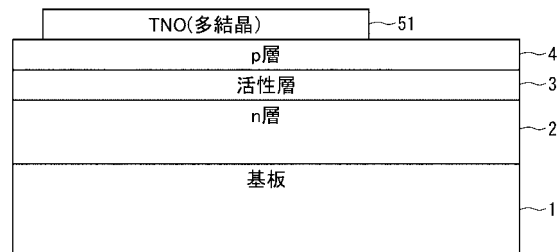
【図 2】



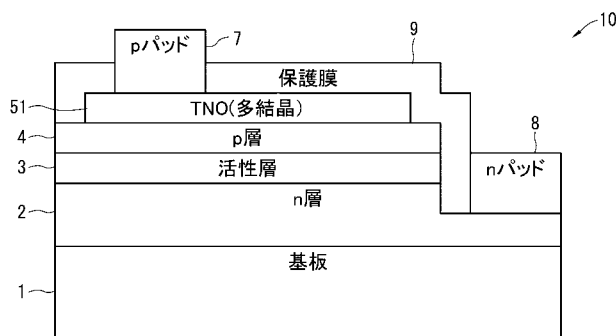
【図 3】



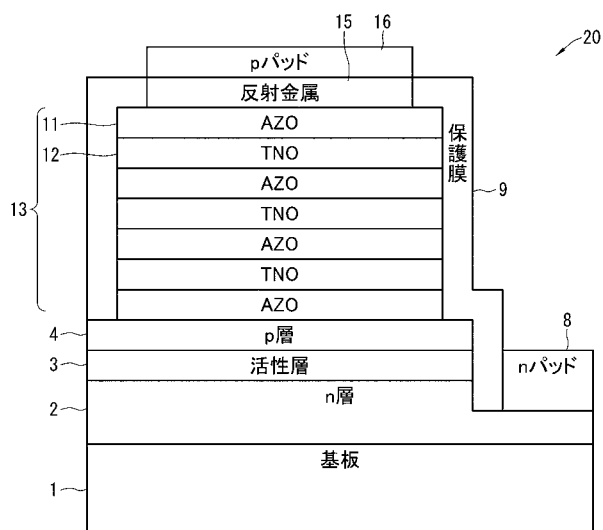
【図 4】



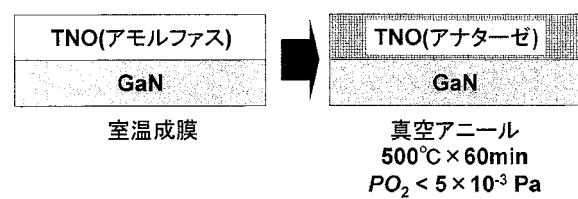
【図 5】



【図 6】

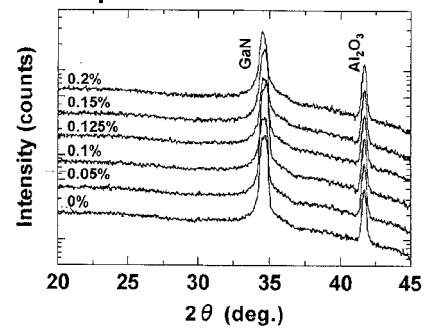


【図 7】

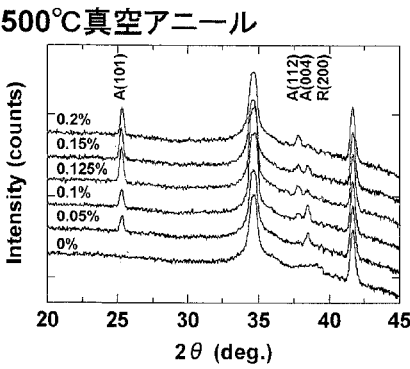


【図 8】

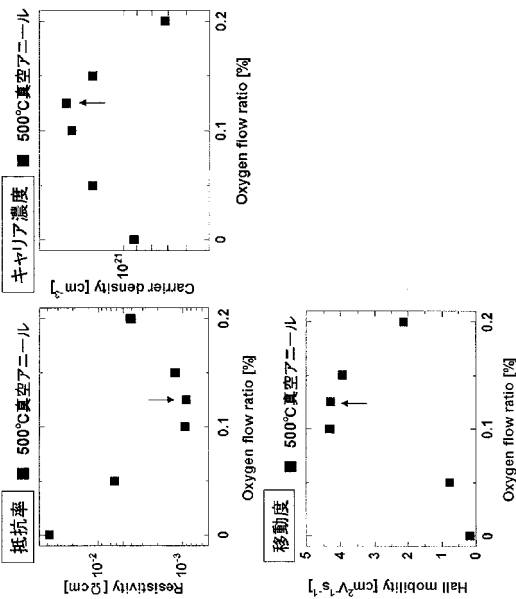
as-depo



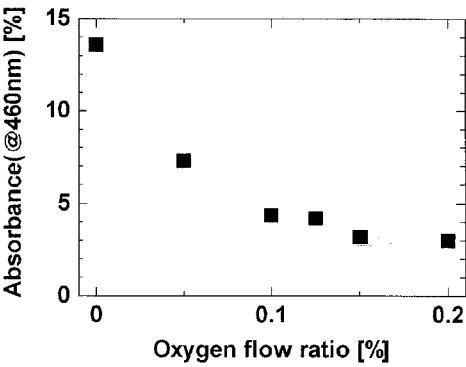
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/58	A
	C 2 3 C 14/34	N

(72)発明者 守山 実希

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 一杉 太郎

神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号 財団法人神奈川科学技術アカデミー内

(72)発明者 長谷川 哲也

神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号 財団法人神奈川科学技術アカデミー内

(72)発明者 笠井 淳平

神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号 財団法人神奈川科学技術アカデミー内

F ターム(参考) 4K029 BA48 BC09 DC05 DC39 EA03 EA05

5F041 AA03 CA12 CA13 CA40 CA46 CA65 CA88 CA98 CB15

5G323 BA02 BB05 BC03 CA01