(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3669091号

(P3669091)

(45)発行日　平成17年7月6日(2005.7.6)　(24)登録日　平成17年4月22日(2005.4.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01L 21/28	H01L	21/28	301B
H01L 21/306	H01L	33/00	E
H01L 33/00	H01L	21/306	F

請求項の数 10　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-346130
(22)出願日　平成8年12月25日(1996.12.25)
(65)公開番号　特開平9-251966
(43)公開日　平成9年9月22日(1997.9.22)
審査請求日　平成15年1月29日(2003.1.29)
(31)優先権主張番号　特願平8-1775
(32)優先日　平成8年1月9日(1996.1.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(72)発明者　家近　泰
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　小野　善伸
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　高田　朋幸
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】３－５族化合物半導体用電極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一般式$In_x Ga_y Al_z N$（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦１）で表される３－５族化合物半導体に用いる電極を製造する方法において、水１００重量部に対し、０．５重量部以上３０重量部以下のアルカリ金属水酸化物と、０．０１重量部以上３０重量部以下のH_2O_2を含む水溶液で該３－５族化合物半導体の表面を処理した後に、該表面上に電極を形成する工程を有することを特徴とする３－５族化合物半導体用電極の製造方法。

【請求項２】

３－５族化合物半導体の表面が、ｐ型であることを特徴とする請求項１記載の製造方法。

【請求項３】

電極が、少なくともＮｉ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｇｅ、ＣｏまたはＰｄのいずれかを含む金属であることを特徴とする請求項１又は２記載の製造方法。

【請求項４】

電極が、少なくともＭｇ、Ｃａ、ＺｎまたはＣｄのいずれかを含む金属であることを特徴とする請求項１又は２記載の製造方法。

【請求項５】

請求項１ないし４記載のいずれかの方法で製造された３－５族化合物半導体電極。

【請求項６】

一般式$In_xGa_yAl_zN$（ただし、x＋y＋z＝1、0≦x≦1、0≦y≦1、0≦z≦1）で表される3－5族化合物半導体の表面を、水100重量部に対し、0．5重量部以上30重量部以下のアルカリ金属水酸化物と、0．01重量部以上30重量部以下のH_2O_2を含む水溶液で処理した後に、該表面上に電極を形成することを特徴とする3－5族化合物半導体素子の製造方法。

【請求項7】

3－5族化合物半導体の表面が、p型であることを特徴とする請求項6記載の製造方法。

【請求項8】

電極が、少なくともNi、Pt、Au、Ge、CoまたはPdのいずれかを含む金属であることを特徴とする請求項6又は7記載の製造方法。

【請求項9】

電極が、少なくともMg、Ca、ZnまたはCdのいずれかを含む金属であることを特徴とする請求項6又は7記載の製造方法。

【請求項10】

請求項6ないし9記載のいずれかの方法で製造された3－5族化合物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般式$In_xGa_yAl_zN$（ただし、x＋y＋z＝1、0≦x≦1、0≦y≦1、0≦z≦1）で表される3－5族化合物半導体用電極の製造方法と得られた電極を有する3－5族化合物半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

紫外もしくは青色の発光ダイオード（以下、LEDと記すことがある。）または紫外もしくは青色のレーザーダイオード等の発光素子の材料として、一般式$In_xGa_yAl_zN$（ただし、x＋y＋z＝1、0≦x≦1、0≦y≦1、0≦z≦1）で表される3－5族化合物半導体が知られている。とくに、InNを混晶比で10％以上含むものは、In濃度に応じて可視領域での発光波長を調整できるため、表示用途に特に重要である。また、InNの混晶比が10％未満のものは紫外線領域での発光が可能なため紫外線レーザーダイオード等の用途に有用である。

【0003】

LEDやレーザーダイオード等の発光素子では、電流を注入するための電極が必要である。n型の化合物半導体に用いる電極材料としては、接触抵抗の十分小さなものが知られているが、p型の化合物半導体に用いる電極材料としては、接触抵抗の十分小さなものは知られていない。このため、現状では、比較的接触抵抗の小さなp型の化合物半導体に用いる電極材料（以下、p電極材料と記すことがある。）としてNiAu合金やMgAu合金等が用いられている。

しかし、これらのp電極材料は、一般に熱処理を行うことによって初めて接触抵抗が小さくなるので、安定して特性の良好な電極を形成するためには、発光素子作製工程において、p型の化合物半導体に用いる電極（以下、p電極と記すことがある。）の熱処理工程が必要であった。

また、該化合物半導体から作製する発光素子では、p電極を通して光を取り出すことが通常行われるので、p電極層での光の透過を大きくするために電極膜厚はできるだけ薄い方が望ましい。しかし、電極膜厚が薄い場合には、熱処理の際に島状化して電極として利用できなくなるという不具合が発生しやすいという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、3－5族化合物半導体に用いる接触抵抗の小さな電極の製造方法および得られた電極を有する3－5族化合物半導体素子を提供することにある。

【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上記問題点をみて鋭意検討した結果、３－５族化合物半導体の表面をアルカリ金属水酸化物と過酸化水素水の混合溶液で処理した後に、電極を形成すれば、熱処理を行わなくても接触抵抗の小さな電極が得られることを見出し本発明に至った。
即ち、本発明は、〔１〕一般式$In_x Ga_y Al_z N$（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦１）で表される３－５族化合物半導体に用いる電極を製造する方法において、アルカリ金属水酸化物と$H_2 O_2$を含む水溶液で該３－５族化合物半導体の表面を処理した後に、該表面上に電極を形成する工程を有する３－５族化合物半導体用電極の製造方法に係るものである。
また、本発明は、〔２〕前記〔１〕記載の方法で製造された電極を有する３－５族化合物半導体素子に係るものである。
次に本発明を詳細に説明する。
【０００６】
【発明の実施の形態】
本発明における３－５族化合物半導体とは、一般式$In_x Ga_y Al_z N$（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦１）で表される窒化物系３－５族化合物半導体である。
【０００７】
該３－５族化合物半導体の製造方法としては、分子線エピタキシー（以下、ＭＢＥと記すことがある。）法、有機金属気相成長（以下、ＭＯＶＰＥと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、ＨＶＰＥと記すことがある。）法などが挙げられる。これらの製法のなかでもＭＯＶＰＥ法、ＭＢＥ法が膜厚、組成の制御性がよいので好ましく、さらにＭＯＶＰＥ法が大面積で均一な膜厚の３－５族化合物半導体を作製できるので好ましい。
【０００８】
ＭＯＶＰＥ法の場合、以下のような原料を用いることができる。
３族原料としては、トリメチルガリウム［$(CH_3)_3 Ga$、以下ＴＭＧと記すことがある。］、トリエチルガリウム［$(C_2 H_5)_3 Ga$、以下ＴＥＧと記すことがある。］等の一般式$R_1 R_2 R_3 Ga$（ここでR_1、R_2、R_3は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム［$(CH_3)_3 Al$］、トリエチルアルミニウム［$(C_2 H_5)_3 Al$、以下ＴＥＡと記すことがある。］、トリイソブチルアルミニウム［$(i\text{－}C_4 H_9)_3 Al$］等の一般式$R_1 R_2 R_3 Al$（ここでR_1、R_2、R_3は前記の定義と同じである。）で表されるトリアルキルアルミニウム；トリメチルアミンアラン［$(CH_3)_3 N：AlH_3$］；トリメチルインジウム［$(CH_3)_3 In$、以下ＴＭＩと記すことがある。］、トリエチルインジウム［$(C_2 H_5)_3 In$］等の一般式$R_1 R_2 R_3 In$（ここでR_1、R_2、R_3は前記の定義と同じである。）で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独でまたは混合して用いられる。
【０００９】
次に、５族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、１、１－ジメチルヒドラジン、１、２－ジメチルヒドラジン、ｔ－ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独でまたは混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは、分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。
【００１０】
３－５族化合物半導体のｐ型ドーパントとして、Ｍｇ、Ｃａ、Ｃｄ、Ｚｎ、Ｈｇ、Ｂｅが挙げられるが、このなかでは低抵抗のｐ型のものを作りやすいＭｇ、Ｃａが好ましく、ＭＯＶＰＥ法で該３－５族化合物半導体を製造する場合には、適当な蒸気圧を有する有機金属化合物が利用できるＭｇがさらに好ましい。

Ｍｇドーパントの原料としては、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビス－ｎ－プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビス－ｉ－プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム等の一般式（RC_5H_4）$_2$Ｍｇ（ここで、Ｒは、水素または炭素数が１以上４以下のアルキル基を示す。）で表される有機金属化合物が、適当な蒸気圧を有するため好適に用いられる。

【００１１】

該化合物半導体の結晶成長用基板としては、サファイア、ＺｎＯ、ＧａＡｓ、Ｓｉ、ＳｉＣ、スピネル（$MgAl_2O_4$）、ＮＧＯ（$NdGaO_3$）等が好ましいが、特にサファイア基板が透明かつ大面積に良好な結晶が得られるため好ましい。

【００１２】

本発明の特徴は、一般式$In_xGa_yAl_zN$（ただし、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦１）で表される３－５族化合物半導体に用いる電極を製造する方法において、アルカリ金属水酸化物とH_2O_2を含む水溶液で該３－５族化合物半導体の表面を処理した後に、該表面上に電極を形成するところにある。

本発明において、アルカリ金属水酸化物とH_2O_2を含む水溶液として、ＮａＯＨ、ＫＯＨ等のアルカリ金属水酸化物と過酸化水素の混合溶液を好適に用いることができる。

該水溶液における成分の混合比の好適な範囲としては、水１００重量部に対して、アルカリ金属水酸化物の割合は、０．５重量部以上３０重量部以下である。また、過酸化水素の混合比の好適な範囲は、水１００重量部に対して、０．０１重量部以上３０重量部以下である。混合比が上記下限より小さくても、上記上限より大きくても本発明の効果が得られず好ましくない。

【００１３】

本発明において、該水溶液で該３－５族化合物半導体の表面を処理する方法としては、該水溶液中に該３－５族化合物半導体を浸漬する方法、該水溶液を該３－５族化合物半導体の表面に塗布する方法などが挙げられる。

本発明において、該水溶液による表面処理時間としては、１秒以上１時間以下の範囲が好ましい。１秒未満では本発明の効果が得られず、また１時間を超えるとプロセスに時間がかかりすぎるので好ましくない。

表面処理温度は、０℃以上８０℃以下が好ましい。表面処理中に該化合物半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを有する紫外線を照射してもよい。

【００１４】

本発明における表面処理を終えてから、該化合物半導体をただちに水洗、乾燥した後、該化合物半導体の表面にｐ電極を形成する。本発明の電極の製造方法により、接触抵抗の小さなｐ電極を得ることができる。

ｐ電極の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、ＣＶＤ法等を用いることができるが、中でも真空蒸着法が、該化合物半導体へのダメージが少なく好適に用いることができる。

【００１５】

電極パターンの形成方法としては、通常のリフトオフ法またはエッチング法などを好適に用いることができる。リフトオフ法とは、フォトリソグラフィーによりフォトレジストパターンを形成した後、電極材料を真空蒸着法により全面に形成し、有機溶剤によりフォトレジスト上の不要部分の電極を取り除く方法である。

また、エッチング法とは、電極材料を真空蒸着法により全面に形成した後、フォトリソグラフィーによりフォトレジストパターンを形成し、酸またはアルカリ等の薬液により不要部分の電極を取り除く方法である。

【００１６】

本発明は、特にｐ型の３－５族化合物半導体の表面上にｐ電極を形成する場合だけでなく、ｎ型の３－５族化合物半導体表面上にｎ電極を形成する場合でも効果が認められるが、特に著しい効果が見られるのは、ｐ型の３－５族化合物半導体表面上にｐ電極を形成する

場合である。
【００１７】
ｐ型の３－５族化合物半導体の表面処理の後に形成する電極材料としては、仕事関数が５ｅＶ以上の大きな材料を選択することが電流注入特性を向上させるのに有効であるので好ましい。例えば、Ｎｉ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｇｅ、ＣｏまたはＰｄ等の金属を好適に用いることができる。
ｐ型の３－５族化合物半導体の処理の後に形成する別の種類の電極材料としては、ｐ型ドーパント金属を用いることが好ましい。たとえば、Ｍｇ、Ｃａ、ＺｎまたはＣｄ等の金属を好適に用いることができる。これらの電極材料は、ｐ型の３－５族化合物半導体の表面に高いアクセプタ濃度の層を形成し、電流注入特性を向上するのに有効である。
以上の電極材料は、単独でまたは混合して用いることができる。
【００１８】
複数の電極材料を混合して用いる場合の方法としては、単独の電極材料からなる層を順次積層する方法、積層して得られたものを熱処理等により合金化する方法、単独の電極材料を同時に堆積し合金を作製する方法等が挙げられる。
これらの電極材料が酸化しやすい性質の場合には、酸化しにくい金属、例えばＡｕ、Ｐｔ等の貴金属を保護層として積層することにより、安定な電極材料として好適に使用できる。
【００１９】
また、ｎ型の３－５族化合物半導体の表面処理の後に形成する電極材料としては、Ａｌ、Ｉｎ、Ｗ、Ａｕ、ＩｎＳｎ合金、ＡｕＧｅＮｉ合金、ＴｉＡｌ合金、ＰｄＡｌ合金などを好適に用いることができる。
【００２０】
【実施例】
以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
実施例１
図１に示すＬＥＤに利用できる構造の３－５族化合物半導体と、ｐ層の接触抵抗評価用の電極を作製した。該３－５族化合物半導体は、ＭＯＶＰＥ法により成長した。
基板１は、サファイアＣ面を鏡面研磨したものを有機洗浄して用いた。まず５５０℃で、水素をキャリアガスとしてＴＭＧとアンモニアを供給して、ＧａＮからなるバッファ層２を５００Å成長した。次に、１１００℃でＴＭＧ、アンモニアおよびドーパントとしてシラン（SiH_4）を用いてＳｉをドープしたｎ型ＧａＮ（Ｓｉドープ）層３を３μｍ成長した後、ノンドープのＧａＮ層４を１５００Å成長した。
次に、７８５℃で、キャリアガスを窒素とし、ＴＥＧ、ＴＭＩ、ＴＥＡを用いて、発光層５である$In_{0.3}Ga_{0.7}N$を５０Å、その上に$Ga_{0.8}Al_{0.2}N$層６を３００Å成長した。次に、１１００℃でアンモニアおよびドーパント原料であるビスシクロペンタジエニルマグネシウム（以下、Cp_2Mgと略記することがある。）を用いて、ｐ型ＧａＮ（Ｍｇドープ）層７を５０００Å成長した。成長終了後、基板を取り出し、窒素中８００℃で熱処理を行ない、ｐ型ＧａＮ（Ｍｇドープ）層７を低抵抗のｐ型層にした。
【００２１】
このようにして得られた試料をＮａＯＨ：H_2O_2：H_2Oの重量比が２５：２：１００の溶液に、１５分間入れて処理した後、純水で洗浄し、N_2ガスブローにより乾燥した。次に、通常のフォトリソグラフィーによりフォトレジストパターンを形成した後、真空蒸着法により、Ｎｉを３０Å、引き続いてＡｕを１１５０Å堆積させた。有機溶剤を用いたリフトオフにより、不要な電極部を取り除き、ｐ電極８のパターンを形成した。
ｐ電極のパターンは、図２に示すもので、これによりｐ型層７とｐ電極８に用いたＮｉＡｕの接触抵抗を評価したところ、０．４Ωcm^2であった。間隔１０μｍのｐ電極間の電流電圧特性を図３に示す。
【００２２】

比較例１
３－５族化合物半導体の成長後、ＮａＯＨとH_2O_2の水溶液による処理を行わなかったことを除いては、実施例１と同様にしてＬＥＤ構造の３－５族化合物半導体と、ｐ層の接触抵抗評価用の電極を作製し、実施例１と同様の評価を行なったところ、ｐ型層７とｐ電極８に用いたＮｉＡｕの接触抵抗は、４．０Ωｃｍ^{2}で、実施例１に比べて大きな接触抵抗を示した。間隔１０μｍのｐ電極間の電流電圧特性を図４に示す。実施例１の場合に比べて電流が流れにくいことがわかる。
次に、この試料をN_2中で４００℃、９０秒間の熱処理を行ない、再び接触抵抗を測定したところ、０．７Ωｃｍ^{2}であった。接触抵抗は小さくなったものの、実施例１よりも若干大きな値であった。

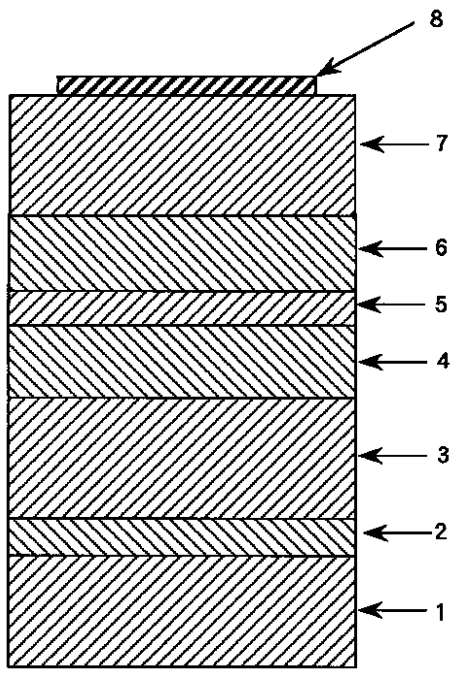
【００２３】
実施例２
図５に示す構造の３－５族化合物半導体をＭＯＶＰＥ法により成長した。成長後、窒素中８００℃で２０分間の熱処理を行ない、ｐ型ＧａＮ（Ｍｇドープ）層７を低抵抗のｐ型層にした。ｐ型層のアクセプタ濃度を電解液を用いたＣ－Ｖ法で測定したところ、$1\times10^{19}ｃｍ^{-3}$であった。このようにして得られた試料をＮａＯＨ：H_2O_2：H_2Oの重量比が２５：２：１００の溶液に５分間浸漬して処理した後、純水で洗浄し、N_2ガスブローにより乾燥した。
次に、通常のフォトリソグラフィーによりフォトレジストパターンを形成した後、真空蒸着法により、Ｍｇを１３０Å、引き続いてＡｕを１０５０Å堆積させた。有機溶剤を用いたリフトオフにより、不要な電極部を取り除き、図６に示すｐ電極８のパターンを形成した。
このようにして作製した電極の電流電圧特性を測定したところ良好な特性を示した。得られた電流電圧特性を図７に示す。比較のため、本発明のＮａＯＨとH_2O_2の水溶液による表面処理を行わずに電極を形成したことを除いては実施例２と同様にした場合の電流電圧特性も示した。なおこの図で、内側の円形電極がプラスになる場合が、グラフのｘ軸のプラス側である。

【００２４】
実施例３
ＭｇとＡｕを堆積するかわりに、Ｃａを５０Å、引き続いてＡｕを１４５０Å堆積したことを除いては、実施例２と同じ試料に同様の方法で、図２に示すｐ電極８のパターンを形成した。
この電極の電流電圧特性を測定したところ良好な特性を示した。得られた電流電圧特性を図８示す。比較のため、本発明のＮａＯＨとH_2O_2の水溶液による表面処理を行わずに電極を形成したことを除いては実施例３と同様にした場合の電流電圧特性も示した。
本発明の３－５族化合物半導体用電極の製造方法により、得られた３－５族化合物半導体の電流電圧特性が向上することがわかる。

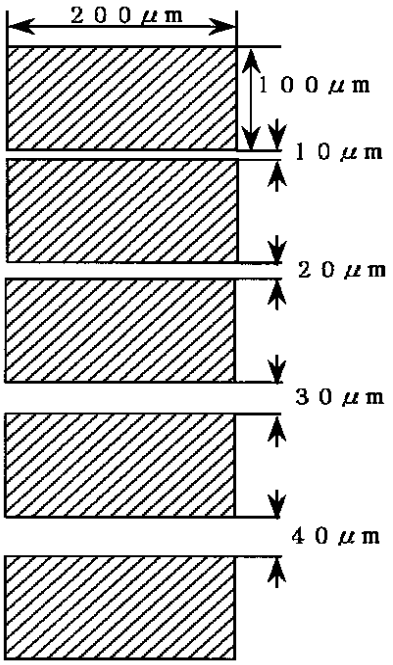
【００２５】
【発明の効果】
本発明の３－５族化合物半導体に対する電極の製造方法によれば、熱処理した場合と同等または同等以下の低い値の接触抵抗が得られるので、ＬＥＤの製造プロセスを簡略化できるため工業的価値がきわめて大きい。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の効果を評価するために用いた３－５族化合物半導体の層構造を示す図
【図２】ｐ型ＧａＮとｐ電極の接触抵抗を測定するために用いた電極パターンを示す平面図
【図３】実施例１における電流電圧特性を示す図
【図４】比較例１における電流電圧特性を示す図
【図５】本発明の効果を評価するために用いた別の試料の層構造を示す図
【図６】ｐ型ＧａＮとｐ電極の電流電圧特性を測定するために用いた電極パターンを示す

図
【図７】実施例２における電流電圧特性を示す図
【図８】実施例３における電流電圧特性を示す図
【符号の説明】
１．．．基板
２．．．バッファ層
３．．．ｎ型ＧａＮ（Ｓｉドープ）層
４．．．ＧａＮ層
５．．．ＩｎＧａＮ発光層
６．．．ＧａＡｌＮ層
７．．．ｐ型ＧａＮ（Ｍｇドープ）層
８．．．ｐ電極

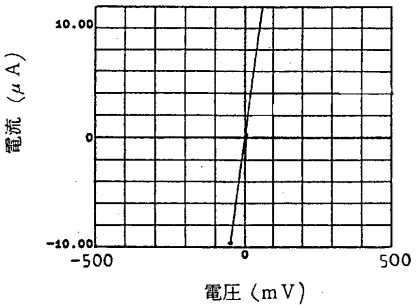
【図１】



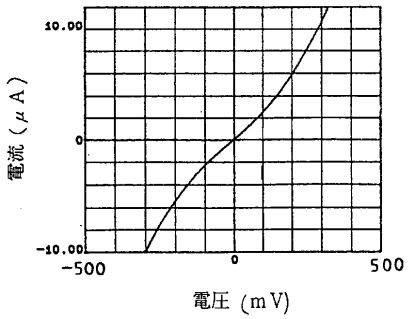
【図２】



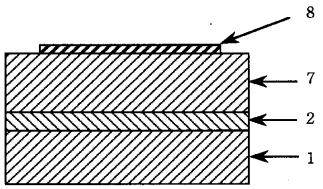
【図３】



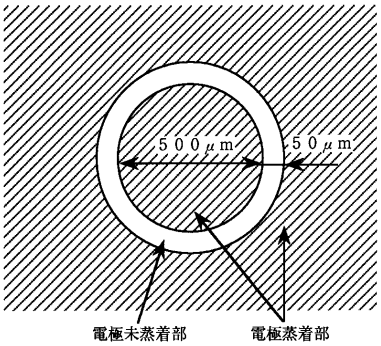
【図４】



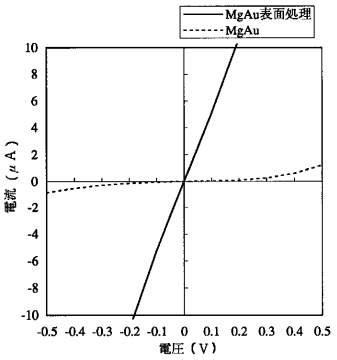
【図５】



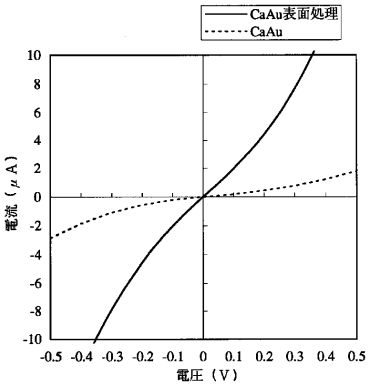
【図６】



【図７】



【図８】



フロントページの続き

(72)発明者　乾　勝美
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内

審査官　小野田　誠

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
H01L 21/28
H01L 21/306
H01L 33/00