

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-521477

(P2011-521477A)

(43) 公表日 平成23年7月21日 (2011.7.21)

|                                 |                     |             |
|---------------------------------|---------------------|-------------|
| (51) Int. Cl.                   | F I                 | テーマコード (参考) |
| <b>H O 1 L 21/365 (2006.01)</b> | H O 1 L 21/365      | 4 K O 3 O   |
| <b>H O 1 L 33/28 (2010.01)</b>  | H O 1 L 33/00 1 8 2 | 5 F O 4 1   |
| <b>C 2 3 C 16/40 (2006.01)</b>  | C 2 3 C 16/40       | 5 F O 4 5   |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

|               |                              |          |  |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号     | 特願2011-510675 (P2011-510675) | (71) 出願人 | 510281139<br>ルーメンズ, インコーポレイテッド<br>アメリカ合衆国 マサチューセッツ O 2<br>1 1 5, ボストン, セント メアリー<br>ズ ストリート 8, スイート 6 2 7 |
| (86) (22) 出願日 | 平成21年5月20日 (2009. 5. 20)     | (74) 代理人 | 100078282<br>弁理士 山本 秀策   |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成22年12月27日 (2010. 12. 27)   | (74) 代理人 | 100062409<br>弁理士 安村 高明   |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2009/044646            | (74) 代理人 | 100113413<br>弁理士 森下 夏樹   |
| (87) 国際公開番号   | W02009/143226                | (72) 発明者 | アダコアー, パンミ ティー,<br>アメリカ合衆国 マサチューセッツ O 2<br>4 7 6, アーリントン, ワチュセツ<br>アベニュー 2 9                             |
| (87) 国際公開日    | 平成21年11月26日 (2009. 11. 26)   |          |  |
| (31) 優先権主張番号  | 61/060, 754                  |          |  |
| (32) 優先日      | 平成20年6月11日 (2008. 6. 11)     |          |  |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          |  |
| (31) 優先権主張番号  | 61/054, 842                  |          |  |
| (32) 優先日      | 平成20年5月21日 (2008. 5. 21)     |          |  |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛系エピタキシャルの層およびデバイス

## (57) 【要約】

平面酸化亜鉛系エピタキシャル層、付随ヘテロ構造、およびデバイスを形成する方法が提供される。本発明の一実施形態によると、酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法は、m平面または微斜面m平面ウルツ鉱基板を提供するステップと、金属有機化学蒸着を使用して、基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成するステップを含む。本発明の関連する実施形態によると、本方法は、基板を約400乃至約900に加熱するステップを含み得る。

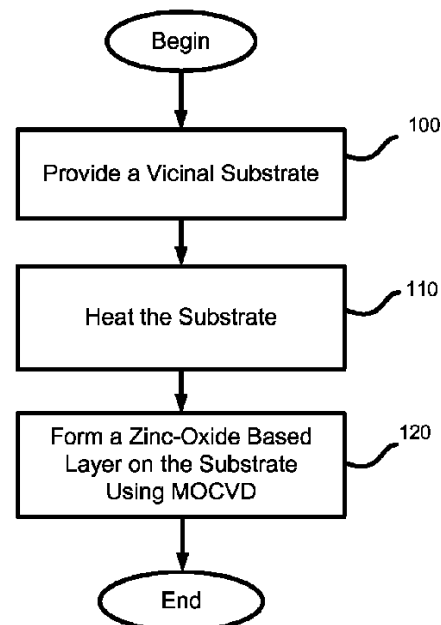


FIG. 4a

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法であって、該方法は、  
m平面または微斜面m平面ウルツ鉱基板を提供することと、  
金属有機化学蒸着を使用して、該基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成すること  
と  
を含む、方法。

## 【請求項 2】

前記基板上に前記酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することは、前記基板を約 4 0 0  
乃至約 9 0 0 に加熱することを含む、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記基板は、約 5 5 0 乃至約 6 5 0 に加熱される、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記基板は、酸化亜鉛系基板である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

V I 族元素対 I I 族元素の金属有機化学蒸着過飽和比は、8 0 0 0 未満である、請求項  
1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀、およびカリウムから成る群から選択され  
る、少なくとも 1 つの元素をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 7】

前記基板は、前記 m 平面から約 2 度乃至約 1 5 度の範囲のオフカット角度を有する、微  
斜面基板である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法に従って生成されるエピタキシャル層を有するデバイス。

## 【請求項 9】

酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法であって、該方法は、  
主平面から約 2 度乃至約 1 5 度の範囲のオフカット角度を有する微斜面ウルツ鉱基板を  
提供することと、

30

該基板を加熱することと、

該基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することであって、該酸化亜鉛系エピタ  
キシャル層は、金、銀、およびカリウムから成る群から選択される少なくとも 1 つの元素  
をさらに含む、ことと

を含む、方法。

## 【請求項 1 0】

前記基板上に前記酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することは、金属有機化学蒸着を  
使用して、該基板上に該酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することを含む、請求項 9 に  
記載の方法。

## 【請求項 1 1】

前記基板は、酸化亜鉛系基板である、請求項 1 0 に記載の方法。

40

## 【請求項 1 2】

V I 族元素対 I I 族元素の金属有機化学蒸着過飽和比は、8 0 0 0 未満である、請求項  
1 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

前記基板は、c 平面微斜面ウルツ鉱基板である、請求項 1 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記基板は、約 6 0 0 乃至約 1 0 0 0 に加熱される、請求項 1 3 に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

前記基板は、約 8 0 0 乃至約 9 5 0 に加熱される、請求項 1 4 に記載の方法。

## 【請求項 1 6】

50

前記基板は、m平面微斜面ウルツ鉱基板である、請求項10に記載の方法。

【請求項17】

前記基板は、約400乃至約900に加熱される、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記基板は、約550乃至約650に加熱される、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

請求項9に記載の方法に従って生成されるエピタキシャル層を有するデバイス。

【請求項20】

酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法であって、該方法は、

a平面または微斜面a平面ウルツ鉱基板を提供することと、

該基板を約400乃至約900に加熱することと、

該基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することであって、該酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀、およびカリウムから成る群から選択される少なくとも1つの元素をさらに含む、ことと

を含む、方法。

【請求項21】

前記基板上に前記酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することは、金属有機化学蒸着を使用して、該基板上に該酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することを含む、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

前記基板は、酸化亜鉛系基板である、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

VI族元素対II族元素の金属有機化学蒸着過飽和比は、8000未満である、請求項21に記載の方法。

【請求項24】

前記基板は、前記a平面から約2度乃至約15度の範囲のオフカット角度を有する微斜面ウルツ鉱基板である、請求項21に記載の方法。

【請求項25】

前記基板は、約550乃至約650に加熱される、請求項21に記載の方法。

【請求項26】

請求項20に記載の方法に従って生成されるエピタキシャル層を有するデバイス。

【請求項27】

酸化亜鉛系エピタキシャル層の主平面から約2度乃至約15度のオフカット角度を有する微斜面平面に沿って配向される、酸化亜鉛系エピタキシャル層を含み、該酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀、およびカリウムから成る群から選択される少なくとも1つの元素をさらに含む、デバイス。

【請求項28】

前記デバイスは、発光デバイス(LED)である、請求項27に記載のデバイス。

【請求項29】

前記デバイスは、動作の間、低ドループ現象を呈するLEDである、請求項28に記載のデバイス。

【請求項30】

酸化亜鉛系エピタキシャル層の非極性または微斜面非極性平面に沿って配向される、酸化亜鉛系エピタキシャル層を含むデバイスであって、該酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀、およびカリウムから成る群から選択される少なくとも1つの元素をさらに含む、デバイス。

【請求項31】

前記デバイスは、発光デバイス(LED)である、請求項30に記載のデバイス。

【請求項32】

前記デバイスは、動作の間、低ドループ現象を呈する、LEDである、請求項31に記

10

20

30

40

50

載のデバイス。

【請求項 3 3】

酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法であって、該方法は、  
主平面から約 2 度乃至約 15 度の範囲のオフカット角度を有する微斜面 c 平面ウルツ鉱  
基板を提供することと、  
該基板を加熱することと、  
該基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することと  
を含む、方法。

【請求項 3 4】

前記基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成することは、金属有機化学蒸着を使用  
して、該基板上に該酸化亜鉛エピタキシャル層を形成することを含む、請求項 3 3 に記載  
の方法。

【請求項 3 5】

酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法であって、該方法は、  
半極性ウルツ鉱基板を提供することと、  
金属有機化学蒸着を使用して、該基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成すること  
と  
を含む、方法。

【請求項 3 6】

前記基板を約 400 乃至約 900 に加熱することをさらに含む、請求項 3 5 に記載  
の方法。

【請求項 3 7】

前記基板は、酸化亜鉛系基板である、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 8】

VI 族元素対 II 族元素の金属有機化学蒸着過飽和比は、8000 未満である、請求項  
3 5 に記載の方法。

【請求項 3 9】

前記酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀、およびカリウムから成る群から選択され  
る少なくとも 1 つの元素をさらに含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 0】

前記基板は、{ 11 - 22 } または { 10 - 12 } 平面群に属する平面と平行または実  
質的に平行な堆積表面を有する、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 4 1】

前記基板は、約 550 乃至約 650 に加熱される、請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 4 2】

請求項 3 5 に記載の方法に従って生成されるエピタキシャル層を有するデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

( 関連出願の相互参照 )

本願は、米国仮特許出願第 61 / 054842 号 ( 名称「ZINC - OXIDE BASED EPITAXIAL LAYERS AND DEVICES」、2008 年 5 月 21 日出願 ) および米国仮特許出願第 61 / 060754 号 ( 名称「ZINC OXIDE ALLOYS AND DEVICES INCLUDING THE SAME」、2008 年 6 月 11 日出願 ) の優先権を主張し、これらの出願の開示は、その全体が本明細書に参考として援用される。

【0002】

( 発明の分野 )

本発明は、概して、エピタキシャル層と、そのような層を含み、ウルツ鉱結晶構造を有  
する半導体から形成されるデバイスとに関し、より具体的には、本発明は、平面酸化亜鉛

10

20

30

40

50

系エピタキシャル層の成長に関する。

【背景技術】

【0003】

化学気相成長(CVD)は、ウエハ等の基板上で薄膜を形成するために使用される堆積プロセスである。CVDプロセスにおいて、基板は、反応チャンバ内において、1つ以上の前駆体に曝露される。前駆体が基板に接触した際に基板表面と反応または基板表面上において分解し、所望の薄膜を生成するように、基板は、典型的には、前駆体の分解温度より高い温度まで加熱される。しかしながら、いくつかの基板の結晶性構造は、異なる結晶性軸に沿った優先的成長率のために、薄膜の成長に影響を及ぼし、非平面3次元薄膜を生成し得る。例えば、酸化亜鉛(ZnO)、窒化ガリウム(GaN)、および関連材料等の六方晶ウルツ鉱材料内では、2つの優位軸(c軸およびa軸)に沿った成長は、主に、これらの2つの軸に沿った成長率における異方性のために、可変である。いくつかの技術は、c軸上における単一の結晶性かつ連続的成長を可能にするように開発されている。例えば、本譲受人によって共同所有される、特許文献1(2007年12月11日出願のPCT国際出願第US2007/025432号)「Zinc Oxide Multi-Junction Photovoltaic Cells and Optoelectronic Devices」を参照されたい(参照することによって本明細書に組み込まれる)。それでもなお、六方晶結晶性構造を備える基板上のZnOおよびZnO系合金の平面堆積には、課題が残る。

10

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2008/073469号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一実施形態によると、酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法は、m平面または微斜面m平面ウルツ鉱基板を提供するステップと、金属有機化学蒸着を使用して、基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成するステップとを含む。

30

【0006】

本発明の関連する実施形態によると、本方法は、基板を約400乃至約900に加熱するステップを含み得る。基板は、酸化亜鉛系基板を含み得るVI族元素対II族元素の金属有機化学蒸着過飽和比は、8000未満であり得る。酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀、および/またはカリウムをさらに含み得る。基板は、m平面から約2度乃至約15度の範囲のオフカット角度を有する、微斜面基板であり得る。基板は、約550乃至約650に加熱され得る。実施形態は、本方法に従って生成されるエピタキシャル層を有する、デバイスを含み得る。

【0007】

本発明の別の実施形態によると、酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法は、主平面から約2度乃至約15度の範囲のオフカット角度を有する微斜面ウルツ鉱基板を提供するステップと、基板を加熱するステップと、基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成するステップとを含む。酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀、および/またはカリウムをさらに含み得る。関連実施形態によると、酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金属有機化学蒸着を使用して、形成され得る。基板は、c平面微斜面ウルツ鉱基板であってもよく、約600乃至約1000、好ましくは、約800乃至約950に加熱され得る。基板は、m平面微斜面ウルツ鉱基板であって、約480乃至約900、好ましくは、約550乃至約650に加熱され得る。実施形態は、本方法に従って生成されるエピタキシャル層を有するデバイスを含み得る。

40

【0008】

本発明の別の実施形態によると、酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法は、a

50

平面または微斜面 a 平面ウルツ鉱基板を提供するステップと、基板を約 400 乃至約 900 に加熱するステップと、基板上に、金、銀、および / またはカリウムをさらに含む、酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成するステップとを含む。関連実施形態によると、酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金属有機化学蒸着を使用して、形成され得る。基板は、a 平面から約 2 度乃至約 15 度の範囲のオフカット角度を有する、微斜面ウルツ鉱基板であり得る。基板は、約 550 乃至約 650 に加熱され得る。実施形態は、本方法に従って生成される、エピタキシャル層を有する、デバイスを含み得る。

#### 【0009】

本発明の別の実施形態によると、デバイスは、酸化亜鉛系エピタキシャル層の非極性（例えば、m 平面または a 平面）あるいは微斜面非極性平面に沿って配向される、酸化亜鉛系エピタキシャル層を含む。酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀および / またはカリウムをさらに含み得る。本発明の別の実施形態によると、デバイスは、主平面から約 2 度乃至約 15 度のオフカット角度を有する、微斜面平面に沿って配向される、酸化亜鉛系エピタキシャル層を含み、酸化亜鉛系層は、金、銀、およびカリウムから成る群から選択される、少なくとも 1 つの元素をさらに含む。関連実施形態では、デバイスは、動作の間、低ドループ現象を呈する、発光デバイスおよび / または LED を含み得る。

#### 【0010】

本発明の別の実施形態によると、酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法は、主平面から約 2 度乃至約 15 度の範囲のオフカット角度を有する、微斜面 c 平面基板を提供するステップと、基板を加熱するステップと、基板上に酸化亜鉛系層を形成するステップとを含む。

#### 【0011】

本発明の別の実施形態によると、酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法は、半極性ウルツ鉱基板を提供するステップと、金属有機化学蒸着を使用して、基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成するステップとを含む。本方法は、基板を約 400 乃至約 900 に加熱するステップを含み得る。基板は、酸化亜鉛系基板を含み得る。VI 族元素対 II 族元素の金属有機化学蒸着過飽和比は、8000 未満であり得る。酸化亜鉛系エピタキシャル層は、金、銀、および / またはカリウムをさらに含み得る。基板は、{11-22} または {10-12} 平面群に属する平面と平行または実質的に平行な堆積表面を有し得る。本方法は、基板を約 550 乃至約 650 に加熱するステップを含み得る。実施形態は、本方法に従って生成される、エピタキシャル層を有する、デバイスを含み得る。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

上記および本発明の利点は、添付の図面を参照して、以下の本発明のさらなる説明からより完全に理解される。

【図 1】図 1 は、m 平面がハイライトされている、六方晶構造を図式的に示す。

【図 2】図 2 は、a 平面がハイライトされている、六方晶構造を図式的に示す。

【図 3】図 3 は、c 平面がハイライトされている、六方晶構造を図式的に示す。

【図 4 a】図 4 a - 4 b は、本発明の実施形態による、金属有機化学蒸着を使用して、平面酸化亜鉛系エピタキシャル層を堆積するためのプロセスを示す。

【図 4 b】図 4 a - 4 b は、本発明の実施形態による、金属有機化学蒸着を使用して、平面酸化亜鉛系エピタキシャル層を堆積するためのプロセスを示す。

【図 5】図 5 は、結晶プールを図式的に示す。

【図 6】図 6 は、本発明の実施形態による、プールから微斜面基板を生成するために、オフカット角度 45 を備える、結晶プールを図式的に示す。

【図 7】図 7 は、半極性平面がハイライトされている、六方晶構造を図式的に示す。

【図 8】図 8 は、本発明の実施形態による、ウルツ鉱半導体から形成される、1 つ以上のエピタキシャル半導体層を含み、ウルツ鉱半導体の c 平面と非ゼロ角度を形成する、発光デバイス等の半導体デバイスの断面図である。

10

20

30

40

50

【図 9】図 9 は、本発明の実施形態による、側方電気接触幾何学形状を有する、発光デバイス等の半導体デバイスの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書に提供される種々の実施形態は、金属有機化学蒸着 (MOCVD) を使用して、平面酸化亜鉛系エピタキシャル層を成長させる方法について説明する。本明細書で使用されるように、平面層とは、連続する層を指す。平面層は、任意の表面形態を有し得、例えば、平面層は、平滑またはテクスチャード加工表面を有し得る。本明細書に説明されるエピタキシャル層は、単結晶性であってもよく、転位密度約  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  未満 (例えば、約  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  未満、約  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  未満) および / または積層欠陥密度約  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  未満 (例えば、約  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  未満、約  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  未満) 等、低欠陥密度を有し得る。

10

【0014】

MOCVD は、金属有機前駆体を使用する、CVD プロセスである。本明細書に説明されるいくつかの実施形態は、MOCVD を使用して、平面酸化亜鉛系エピタキシャル層を基板上に成長させる、基板構成および成長プロセスを提供する。例示的实施形態の詳細は、後述される。物理的堆積プロセスである、分子線エピタキシャル成長法 (MBE) と異なり、MOCVD は、源ガスの熱分解を伴う、化学堆積プロセスである。したがって、MOCVD の場合、成長プロセスの温度は、源ガスの熱分解と堆積プロセスの表面動態の両方を制御する。したがって、MBE を使用して容易に達成される材料の堆積は、必ずしも、容易に MOCVD に移行されるわけではない。本明細書に説明される MOCVD プロセスは、種々の非 c 平面ウルツ鉱基板内における平面酸化亜鉛系エピタキシャル層の堆積を可能にする。

20

【0015】

図 1、2、および 3 に示されるように、ZnO および III 族窒化物 (例えば、GaN、AlN、InN) 等の六方晶ウルツ鉱材料は、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、および c として示される結晶性方向を備える、六方晶構造を有する。当業者によって周知のように、六方晶構造内の結晶性平面のいくつかは、図 1 に陰影として示される m 平面 ( $10 - 10$ )、図 2 に陰影として示される a 平面 ( $11 - 20$ )、および図 3 に陰影として示される c 軸に垂直な +c 平面 ( $0001$ ) または -c 平面 ( $000 - 1$ ) であって、例えば、+c 平面は、数字 10、12、18、22、および 26 によって画定される平面である。ZnO 系半導体および III 族窒化物半導体等のウルツ鉱結晶材料の場合、m 平面および a 平面は、非極性平面であって、c 平面は、極性平面である。

30

【0016】

具体的平面が、図 1 および 2 にハイライトされているが、当業者は、m 平面群が、六方晶構造の 6 辺のうちのいずれかであってもよく、a 平面群が、3 つの a 軸のうちの 1 つに垂直な 3 平面のうちのいずれかであり得ることを認識するであろう。例えば、m 平面は、図 1 に示されるように、数字 10、12、14、および 16 によって画定される平面 (陰影平面) ではなく、数字 12、16、18、および 20 によって画定される平面であり得る。同様に、a 平面は、図 2 に示される、数字 12、16、22、および 24 (陰影平面) によって画定される平面ではなく、数字 12、16、26、および 28 によって画定される平面であり得る。

40

【0017】

図 4 a を参照すると、MOCVD を使用して、平面酸化亜鉛系エピタキシャル層を堆積するためのプロセスが、本発明の一実施形態に従って説明される。プロセスは、ステップ 100 から開始し、1 つ以上の微斜面基板が、提供される。当業者によって周知のように、微斜面基板は、ウルツ鉱結晶の c 平面、m 平面、または a 平面等の主要結晶性平面から、基板の表面を偏移させることによって形成され得る。例えば、図 5 は、六方晶の m 平面等の表面 30 を備える、結晶プールを図式的に示す。次いで、本実施例では、軸上 m 平面基板が、表面 30 と平行なその両平面を備える、薄片 35 に結晶をスライスすることによ

50

って調製される。本実施例を継続して参照すると、図6に図式的に示されるように、基板の表面40およびm平面表面30が、オフカット角度45を形成するように、軸上m平面表面30からの偏移角度で薄片をスライスすることによって、m平面微斜面基板が、調製され得る。当業者によって周知のように、オフカット角度45は、指定平面に対して、任意の角度で形成され得る。例えば、図1を参照すると、微斜面基板表面は、m平面から、+c平面（例えば、数字10、12によって形成される平面の辺が、六角形の中心に向かって移動し得る）、-c平面（例えば、数字14、16によって形成される平面の辺が、六角形の中心に向かって移動し得る）、a平面（例えば、数字12、16によって形成される平面の辺が、六角形の中心に向かって、または数字10、14、18、および20によって画定されるa平面に向かって、移動し得る）等に向かって偏移され得る。いくつかの実施形態では、オフカット角度45は、約2度乃至約25度の範囲であり得る。いくつかの他の実施形態では、オフカット角度45は、2度乃至約15度の範囲であり得る。いくつかの実施形態では、オフカット角度45は、約0.5度乃至約25度の範囲であり得る。他の実施形態では、オフカット角度45は、0.5度乃至約15度の範囲であり得る。削成後、基板表面は、化学機械研磨（CMP）を介して、研磨され得る。

10

20

30

40

50

#### 【0018】

いくつかの実施形態では、基板は、ZnO系半導体（例えば、ZnO、ZnMgO、ZnCdO、またはそれらの組み合わせ）あるいは関連材料から形成され得る。いくつかの実施形態では、基板は、電氣的に伝導性であり得る。他の実施形態では、基板は、絶縁性または半絶縁性であり得る。基板の電氣的伝導性または半絶縁性の性質は、適切なドーパント原子による基板ドーピングを介して、達成され得る。

#### 【0019】

図4aを参照すると、ステップ110において、1つ以上の微斜面基板が、反応チャンバ内で加熱され得る。微斜面基板上の成長プロセスのために利用される温度範囲は、基板の表面の結晶性方向に応じて、可変であり得る。例えば、m平面またはa平面微斜面基板の場合、基板の温度範囲は、約400乃至約900、好ましくは、480乃至約900、より好ましくは、約550乃至約650、最も好ましくは、約600であり得る。いくつかの実施形態では、基板の温度は、約500未満かつ約400超であり得る。c平面微斜面基板では、基板の温度範囲は、約600乃至約1000、好ましくは、約800乃至約950、より好ましくは、約900であり得る。

#### 【0020】

図4aを参照すると、ステップ120では、酸化亜鉛系エピタキシャル層が、MOCVDを使用して、基板上に形成され得る。当業者によって公知のように、酸化亜鉛系エピタキシャル層は、亜鉛系源からの亜鉛を含む第1のガスと、酸素系源からの酸素を含む第2のガスとを提供することによって、形成され得る。亜鉛系源および酸素系源は、典型的には、ガス相として供給されるが、源は、固体、液体、または半固体相であり得る。第1のガスおよび第2のガスは、反応チャンバ内の1つ以上の基板へと輸送される。プロセスガス組成の制御は、当業者によって周知のように質量流量コントローラ、弁等を使用して達成され得る。成長雰囲気圧力は、約20トル乃至約76トルの範囲に保持され得る。反応ガスおよび/またはその流量を変動させることによって、所望の組成を有する1つ以上の半導体層（例えば、単結晶性半導体層）が、基板上に堆積され得る。反応を制御するステップを使用して、各半導体層の厚さを制御し得る。反応ガスは、Znに対しては、ジエチル亜鉛またはジメチル亜鉛、Oに対しては、酸素ガス（ $O_2$ ）、二酸化炭素、亜酸化窒素、または二酸化窒素を含み得るが、その他が使用され得る。合金化元素を酸化亜鉛系エピタキシャル層に取り込むために、Mgに対しては、シクロペンタジエチルマグネシウム、Cdに対しては、ジエチルカドミウム、Seに対しては、ジーターシャリ-ブチルセレンウム、および当業者に公知の他の反応ガス等、他の反応ガスが含まれ得る。含まれ得る他の反応ガスとして、Clのn型ドーパントガスとしての塩化エチル、n型ドーパントガスとしてのAl、GaおよびInのトリメチルまたはトリエチル、Nのp型ドーパントガスとしての窒素ガス（ $N_2$ ）またはアンモニア、Pのp型ドーパントガスとしての亜リン



酸ジエチル、Asのp型ドーパントガスとしてのアルシン、Sbのp型ドーパントガスとしてのトリメチルアンチモン、あるいは任意の他の好適なドーパント反応ガスを含み得る。

#### 【0021】

いくつかの実施形態では、ドーパントは、金、銀、および/またはカリウム等のp型ドーパントを含んでもよく、ドーパント源は、固体、液体、半固体、またはガス相として供給され得る。いくつかの実施形態では、少なくとも2つのドーパント（例えば、pドーパント）が、エピタキシャル層に取り込まれ得、例えば、金、銀、およびカリウムから成る群からの少なくとも2つのpドーパントが、エピタキシャル層に取り込まれ得る。源が、凝縮物質形状（例えば、固体、液体、または半固体相）を有する場合、本譲受人によって共同所有される、2009年4月9日出願の米国特許出願第12/421133号「Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide」（参照することによって全体として本明細書に組み込まれる）に説明されるように、源は、源を室温超まで加熱することによって、ガス相に変換され得る。ドーパント源は、好ましくは、非ハロゲン化かつ非シリル化錯体を含んでもよく、またはハロゲン化またはシリル化錯体を含み得る。

10

#### 【0022】

好ましくは、平面ZnO系エピタキシャル層が成長され得るように、反応チャンバ内では、酸素等のVI族元素の割合は、亜鉛等のII族元素を上回る。したがって、いくつかの実施形態では、反応チャンバ内における酸素等のVI族元素対亜鉛等のII族元素の過飽和比は、約8000未満、好ましくは、約50乃至約8000、より好ましくは、約650乃至約8000であり得る。当業者によって周知のように、過飽和比は、モル濃度、蒸気圧、またはガスの流速から導出され得る。堆積プロセスは、前駆体錯体の熱分解が、ガス混合物中または基板表面のいずれかにおいて発生すると、ガス混合物が、加熱された基板表面に接触し、酸化亜鉛系エピタキシャル層が、基板上に形成されることによって生じる。

20

#### 【0023】

また、いくつかの実施形態では、例えば、他の有機金属前駆体、反応ガス、不活性搬送ガス等、1つ以上の付加的ガスが、第1および第2のガスと併用され得る。例えば、ドーパントが、ZnO系エピタキシャル層に取り入れられ、それによって、n型またはp型ZnO系エピタキシャル層を形成させるように、ドーパントは、MOCVD成長プロセスの際、添加され得る（例えば、エピタキシャル層中において、約 $10^{-15}$ 乃至約 $10^{-21}$  cm<sup>-3</sup>（または、それ以上）の濃度を有する）。

30

#### 【0024】

図4bを参照すると、MOCVDを使用して、平面酸化亜鉛系エピタキシャル層を堆積するためにプロセスが、他の実施形態に従って説明される。プロセスは、ステップ200から開始し、非極性または半極性ウルツ鉱基板、例えば、m平面（10-10）基板、a平面（11-20）基板、あるいは半極性基板が、提供される。図7は、いくつかの半極性結晶平面がハイライトされている、六方晶ウルツ鉱結晶構造を図式的に例示する。半極性結晶平面の実施例として、（10-11）、（10-1-1）、（10-12）、（10-1-2）、（11-2-1）、（11-21）、（11-2-2）、および（11-22）平面を含み得る。いくつかの実施形態では、半極性基板が、提供され得る（例えば、主要結晶平面に対して、結晶を適切な角度で削成し、次いで、基板表面を研磨することによって）。したがって、半極性基板は、{11-22}または{10-12}平面群に属する平面等、半極性平面と平行または実質的に平行な堆積表面を有する。同様に、非極性基板は、m平面{10-10}群またはa平面{11-20}群に属する平面と平行または実質的に平行な堆積表面を有し得る。

40

#### 【0025】

図4bを参照すると、ステップ210において、非極性または半極性基板が、反応チャンバ内で加熱され得る。本事例では、基板は、約400乃至約900、好ましくは、

50

約 480 乃至約 900、より好ましくは、約 550 乃至約 650、最も好ましくは、約 600 に加熱され得る。いくつかの実施形態では、基板の温度は、約 500 未満かつ約 400 超であり得る。約 45 度未満の c 平面に対して角度を成す半極性基板は、約 600 乃至約 1000、好ましくは、約 800 乃至約 950、より好ましくは、約 900 に加熱され得る。

#### 【0026】

図 4b を参照すると、ステップ 220 では、酸化亜鉛系エピタキシャル層が、MOCVD を使用して、基板上に形成され得る。VI 族元素（例えば、酸素）対 II 族元素（例えば、亜鉛）の過飽和比は、約 8000 未満、好ましくは、約 50 乃至約 8000、より好ましくは、約 650 乃至約 8000 であり得る。上述のように、金、銀、および / またはカリウム等の p 型ドーパントは、MOCVD を使用して、基板上に酸化亜鉛系エピタキシャル層を形成し、それによって、p 型 ZnO 系エピタキシャル層を形成させるために、II 族元素（例えば、亜鉛）および VI 族元素（例えば、酸素）と併用され得る。いくつかの実施形態では、少なくとも 2 つのドーパント（例えば、p ドーパント）が、エピタキシャル層に取り込まれてもよく、例えば、金、銀、およびカリウムから成る群からの少なくとも 2 つの p ドーパントが、エピタキシャル層に取り込まれ得る。

10

#### 【0027】

種々の MOCVD 反応器構成を使用して、本明細書に説明されるエピタキシャル層を堆積し得るが、本明細書に使用されるプロセスパラメータは、当業者に周知の他の反応器構成に伴って、可変であり得る。現在開示されているプロセスパラメータは、垂直 CVD 反応器に適用可能である。

20

#### 【0028】

いくつかの実施形態では、酸化亜鉛系エピタキシャル層は、亜鉛を含有する酸化物であり得る。具体的実施例は、酸化亜鉛、亜鉛と IIA 族元素の酸化物、亜鉛と IIB 族元素の酸化物、または亜鉛と IIA 族および IIB 族元素の酸化物であり得る。いくつかの実施形態では、酸化亜鉛系エピタキシャル層は、S、Se、および / または Te 等の VIA 族元素を含み得る。いくつかの実施形態では、酸化亜鉛系エピタキシャル層は、ZnO、ZnMgO、ZnCaO、ZnBeO、ZnSrO、ZnBaO、ZnCdO、ZnSeO、ZnTeO、ZnSO、ZnMgCdO、ZnCdSeO、ZnCdTeO、またはそれらの組み合わせを含んでもよく、合金化元素は、任意の所望の割合で取り込まれ得る（例えば、最大で溶解限度まで）。そのようなエピタキシャル層のうちの 1 つ以上を含む、エピ層構造は、本明細書に説明される成長技術を介して、形成され得る。エピ層構造は、1 つ以上の量子井戸を含み得る、二重ヘテロ構造等のヘテロ構造を含み得る。

30

#### 【0029】

種々の実施形態は、以下に詳述されるように、酸化亜鉛系エピタキシャル層のうちの 1 つ以上によって形成される、光電子デバイス、電子デバイス、または光デバイス等の半導体デバイスを含み得る。いくつかの実施形態では、半導体デバイスは、酸化亜鉛系エピタキシャル層の非極性または半極性平面に沿って配向される、1 つ以上の酸化亜鉛系エピタキシャル層を含み得る。いくつかの実施形態では、半導体デバイスは、m 平面または微斜面 m 平面に沿って配向される、1 つ以上の酸化亜鉛系エピタキシャル層を含み得る。いくつかの実施形態では、半導体デバイスは、a 平面または微斜面 a 平面に沿って配向される、1 つ以上の酸化亜鉛系エピタキシャル層を含み得る。いくつかの実施形態では、半導体デバイスは、酸化亜鉛系エピタキシャル層の主平面からの微斜面平面オフカット（例えば、約 2 度乃至約 15 度のオフカット角度を有する）に沿って配向される、1 つ以上の酸化亜鉛系エピタキシャル層を含み得る。

40

#### 【0030】

いくつかの実施形態では、光電子デバイスは、発光ダイオード（LED）またはレーザーダイオード等の発光デバイスを含み得る。そのような発光デバイスは、非極性平面（例えば、m 平面または a 平面）あるいはそれらの微斜面平面に沿って、もしくはそれらの半極性平面または微斜面平面に沿って配向される、1 つ以上の酸化亜鉛系エピタキシャル層を

50

含み得る。そのような発光デバイスは、低効率ドループ現象動作を呈し得、壁コンセント効率は、電流密度が増加するにつれて、実質的に一定のままである。例えば、非極性基板（または、その微斜面基板）上に成長される酸化亜鉛系LEDの効率は、約 $0.5 \text{ A/mm}^2$ 、少なくとも約 $1 \text{ A/mm}^2$ （例えば、少なくとも約 $2 \text{ A/mm}^2$ 、少なくとも約 $4 \text{ A/mm}^2$ ）に実質的に匹敵し得る。

#### 【0031】

図8は、1つ以上のエピタキシャル半導体層を含む、発光デバイス等の半導体デバイスの断面図である。以下は、発光デバイスに照らして説明されるが、そのような構造または類似構造は、他の光電子、光、または電子デバイス（例えば、光ダイオード、太陽電池、励起子デバイス、励起子集積回路、励起子光スイッチ、トランジスタ）等の他の半導体デバイス内で使用され得ることを理解されたい。デバイスの1つ以上のエピタキシャル半導体層は、1つ以上のZnO系半導体等のウルツ鉱半導体から形成され得る。1つ以上のエピタキシャル半導体層は、上述のように、例えば、非極性平面、半極性平面、または微斜面主平面と平行または実質的に平行なウルツ鉱半導体のc平面と、非ゼロ角度（例えば、約2度超）を形成する、結晶平面と平行に配向され得る。

#### 【0032】

半導体デバイスは、複数の半導体層と、複数の半導体層間に配置される活性層308とを含む構造を含有し得る。活性層308は、上述のように、例えば、非極性平面または半極性平面と平行または実質的に平行なウルツ鉱半導体のc平面と、非ゼロ角度を形成する、結晶平面と平行に配向され得る。複数の半導体層は、第1の伝導性型半導体層306（例えば、n型またはp型）と、半導体層306と反対の伝導性型を有する、第2の伝導性型半導体層310（例えば、p型またはn型）とを含み得、活性層308は、半導体層306と半導体層310との間に配置され得る。いくつかの実施形態では、半導体層306は、第1の伝導性型（例えば、n型またはp型）クラッド層322と、第1の伝導性型接触層324とを含み得る。接触層324は、クラッド層322と異なる（例えば、より高い）ドーピング濃度を有し得、同一または異なる半導体材料から形成され得る。半導体層310は、第2の伝導性型（例えば、p型またはn型）クラッド層320と、第2の伝導性型接触層318とを含み得る。接触層318は、クラッド層320と異なる（例えば、より高い）ドーピング濃度を有し得、同一または異なる半導体材料から形成され得る。

#### 【0033】

半導体層306、半導体層310、および活性層308のうちの1つ以上は、1つ以上のZnO系エピタキシャル層等のZnO系材料から形成され得る。そのような材料は、Mg、Ca、Be、Sr、Ba、Cd、Se、Te、および/またはSを含む、ZnOおよび/またはZnO系合金を含み得る。そのような合金は、本譲受人によって共同所有される、2007年12月11日出願の国際公開第WO2008/073469号「Zinc Oxide Multi-Junction Photovoltaic Cells and Optoelectronic Devices」（参照することによって全体として本明細書に組み込まれる）に説明されている。

#### 【0034】

活性層308は、隣接する半導体層と異なるバンドギャップを有し、それによって、二重ヘテロ構造を形成する、1つ以上の層を含有し得る。半導体層306および半導体層310は、活性層とのバンドギャップ差による、キャリア閉じ込め効果を提供し得る。例えば、半導体層306および310を形成する、少なくともいくつかの層（例えば、クラッドおよび/または接触層）のバンドギャップは、活性層308内の1つ以上の層（例えば、量子井戸および/または障壁層）のバンドギャップを上回り得る。そのような構成によって、層306および310が、活性層308によって放出される光を実質的に吸収しないことを確実にし得る。いくつかの実施形態では、活性層308は、ZnO、ZnMgO、ZnCdO、ZnSeO、ZnTeO、および/またはそれらの組み合わせ等のZnO系材料から形成される1つ以上の井戸層を含有する。二重ヘテロ構造デバイスの場合、半導体層306および/または310の一部あるいは全部が、活性層308の井戸層を上回

10

20

30

40

50

るバンドギャップを有する、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnMgO}$ 、 $\text{ZnCdO}$ 、 $\text{ZnSeO}$ 、および／または $\text{ZnTeO}$ 等の $\text{ZnO}$ 系半導体から形成され得る。

#### 【0035】

活性層308は、バルク層、単一量子井戸構造、または量子井戸間に障壁層を含有し得る、多重量子井戸構造であり得る。いくつかの実施形態では、活性層308の厚さは、約1nm乃至約500nm、好ましくは、約5nm乃至約50nm、より好ましくは、約10nm超かつ約30nm未満（例えば、約15nm）の範囲であり得る。

#### 【0036】

いくつかの実施形態では、デバイスの半導体部分は、二重ヘテロ構造を形成し、活性層308は、厚さ約3nm超（例えば、約5nm超、約10nm超、約15nm超）を有する、井戸層である。非極性または半極性結晶平面と平行または実質的に平行な井戸層を有する、LED等の発光デバイスの場合、そのような厚い井戸層は、高効率と、電流密度の増加に伴う、最小効率低下（すなわち、「低効率ドループ現象」）（低内蔵分極場および／または低オージェ再結合により得る）を可能にする。さらに、本明細書に説明されるデバイスの活性層308は、低欠陥密度（例えば、転位密度約 $10^6 \text{ cm}^{-2}$ 未満、約 $10^5 \text{ cm}^{-2}$ 未満、約 $10^4 \text{ cm}^{-2}$ 未満、約 $10^3 \text{ cm}^{-2}$ 未満）を有し得るため、発光デバイス効率は、さらに向上させることが可能である（低欠陥媒介非放射再結合速度により得る）。

#### 【0037】

活性層308は、少なくとも部分的に、真性nドープおよび／またはpドープであり得る。例えば、活性層308は、1つ以上の量子井戸と、各量子井戸の両側に配置される障壁層とを含み得る。これらの層の一部または全部は、真性層であり得る。例えば、量子井戸および／または障壁層は、真性層であり得る。代替として、障壁層および／または量子井戸は、ドープされ得る（例えば、nドープおよび／またはpドープ）。

#### 【0038】

半導体層306は、n型層であってもよく、半導体層310は、p型層であり得る。そのようなデバイスでは、基板302は、n型基板であり得る。代替として、半導体層306は、p型層であってもよく、半導体層310は、n型層であり得る。そのようなデバイスでは、基板302は、p型基板であり得る。半導体層306および／または半導体層310の厚さは、約0.1 $\mu\text{m}$ 乃至約3 $\mu\text{m}$ の範囲であり得るが、しかしながら、また、任意の他の好適な厚さが使用され得る。

#### 【0039】

半導体層306および／または半導体層310のドーピングは、半導体材料のための種々の好適なドーパント元素によって達成され得る。例えば、 $\text{ZnO}$ 系半導体の場合、1つ以上の好適なI族（例えば、IAおよび／またはIB）および／またはK、Au、Ag、N、P、As、Sb等のV族元素、ならびに／あるいは他の適切な元素によるドーピングが使用され、p型伝導性を達成し得る。1つ以上の好適なIII族元素（例えば、B、Al、Gaおよび／またはIn）および／またはVII族元素（例えば、F、Cl、Br、I）によるドーピングが使用され、n型伝導性を達成し得る。半導体層306および／または半導体層310の一部または全部のドーピング濃度は、約 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 乃至約 $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは、約 $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 乃至約 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ （例えば、約 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）の範囲であり得るが、しかしながら、また、任意の他の好適なドーピング濃度が使用され得る。

#### 【0040】

複数の半導体層（例えば、層306と310）および／または活性層308は、六方晶構造（例えば、ウルツ鉱結晶構造）を有し得、その実施例として、 $\text{ZnO}$ 系半導体を含み得る。複数の半導体層（例えば、層306と310）および活性層308は、同様に六方晶構造（例えば、ウルツ鉱結晶構造）を有し得る基板302上に、エピタキシャルに堆積され得る。また、いくつかのデバイスでは、基板302は、六方晶構造（例えば、ウルツ鉱結晶構造）を有し得る。そのような構造を形成し得る堆積プロセスは、上述の通りであ

10

20

30

40

50

る。いくつかの実施形態では、複数の半導体層（例えば、層 306 と 310）および活性層 308 は、活性層を形成する半導体の非極性平面（例えば、m 平面または a 平面）あるいは半極性平面と平行または実質的に平行に配向される、界面を形成する。

#### 【0041】

基板 302 は、ZnO 系基板（例えば、ZnO、ZnMgO、ZnCdO、またはそれらの組み合わせ）、あるいは任意の他の好適な基板であり得る。いくつかの実施形態では、基板は、単一結晶基板であり得る。基板は、電氣的に伝導性（例えば、n 型または p 型）および / または透過性（例えば、活性層によって放出される光の波長に対して）であり得る。

#### 【0042】

いくつかの実施形態では、活性層 308、n 型半導体層、および / または半導体 p 型層（例えば、半導体層 306 と 310）は、例えば、エッチピット密度法を使用して測定されるように、約  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  未満（例えば、約  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  未満、約  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  未満、約  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  未満、約  $10^2 \text{ cm}^{-2}$  未満）の転位密度を有する、単結晶性層であり得る。そのような低転位密度は、基板と実質的に格子整合され得る組成を有する、エピタキシャル層の堆積の結果として達成可能であり得る。エピタキシャル層は、約 2.5% 未満（例えば、約 2% 未満、約 1% 未満、約 0.5% 未満、約 0.25% 未満）の基板堆積表面との格子不整合を有し得る。例えば、好適な原子分率を備える、Mg、Ca、Be、Sr、Ba、Cd、Se、Te、および / または S を含む、ZnO および / または ZnO 系合金等の ZnO 系エピタキシャル層は、基板との低格子不整合を達成するように、ZnO 系基板（例えば、ZnO、ZnMgO、ZnCdO、またはそれらの組み合わせ）上に堆積され得る。単一結晶 ZnO 系基板は、例えば、エッチピット密度法を使用して測定されるように、約  $10^2 \text{ cm}^{-2}$  未満の転位密度を有し、それによって、低転位密度基準をもたらし得る。

#### 【0043】

いくつかの実施形態では、透明伝導性層 312 が、半導体層 310 上に配置され得る。透明伝導性層 312 は、半導体層 310 の表面全体または半導体層 310 の一部（例えば、大部分）にわたって延在し得る。電極 314 は、透明伝導性層 312 上に配置され得る。透明伝導性層 312 は、半導体層 310（例えば、n 型半導体または p 型半導体）に隣接して配置され得、したがって、電極 314 から半導体層 310 に拡散する電流をもたらし得る。電極 314 は、透明伝導性層 312 との電気接触を提供し得る、任意の好適な金属から形成され得る。電極 314 は、隣接する半導体に対して、オーム電気接触としての役割を果たし得る。電極金属または金属積層の実施例として、n 型接触を形成するための Ti/Au、Ti/Al、Ti/Al/Au、Ti/Al/Pt/Au、Cr/Au、Cr/Al、Cr/Al/Au、Al/Au、Al、Al/Pt、In、Ru 等、および p 型接触を形成するための Ni/Al/Au、Ni/Ti/Au 等を含み得る。電極 314 の一部または全部は、電気接触パッド（例えば、接合パッド）としての役割を果たし得、そこにワイヤ接合またはパッケージ金属トレースが着接され（例えば、半田またはバンプ接合を介して）、外部電気接続をもたらし得る。

#### 【0044】

透明伝導性層 312 は、活性層のバンドギャップを上回る、または活性層内の井戸のバンドギャップを上回る、バンドギャップを有し、それによって、生成される光の吸収を最小にする、1 つ以上の材料（例えば、ZnO 系材料）から形成され得る。いくつかの実施形態では、透明伝導性層 312 は、透明伝導性酸化物から形成され得る。透明伝導性酸化物の実施例として、ZnO 系材料、酸化インジウム、インジウムスズ酸化物（ITO）、または任意のそれらの組み合わせを含み得る。一実施形態では、透明伝導性層 312 は、In、Ga、および / または Al を含む、ZnO 系材料を含む。透明伝導性層 312 は、任意の好適な厚さを有し得、典型的厚さは、約  $0.1 \mu\text{m}$  乃至約  $3 \mu\text{m}$  の範囲であって、好ましい厚さは、約  $0.5 \mu\text{m}$  である。

#### 【0045】

いくつかの実施形態では、デバイスの上表面 309 (例えば、透明伝導性層 312 の上表面) は、光抽出を促進するために、テクスチャード加工表面を有し得る。テクスチャード加工表面は、約 30 nm 超 (例えば、約 50 nm 超、約 100 nm 超) の二乗平均平方根 (RMS) 粗度を有し得る。いくつかの実施形態では、テクスチャード加工表面は、約 30 nm 超 (例えば、約 50 nm 超、約 100 nm 超) かつ約 2  $\mu$ m 未満 (例えば、約 1  $\mu$ m 未満、約 500 nm 未満) の RMS 粗度を有し得る。テクスチャード加工上表面は、本譲受人によって共同所有される、2008 年 9 月 18 日出願の米国特許出願第 61/098097 号「Textured Semiconductor Light-emitting Devices」(参照することによって全体として本明細書に組み込まれる) に説明されるように、層の堆積中および/または後に形成され得る。堆積中の層のテクスチャード加工は、堆積プロセス中にテクスチャード加工層を生成するように、温度等の適切な堆積条件の使用を伴い得る。非極性 (例えば、m 平面、a 平面、またはそれらの微斜面平面) あるいは半極性 ZnO 系半導体の場合、堆積される層のためのテクスチャード加工表面形態は、約 400 乃至約 600 の範囲の基板温度によって達成され得る。CVD プロセス (例えば、MOCVD) を使用して、テクスチャード加工層を堆積し得る。ZnO 堆積の場合、酸素対亜鉛 (O/Zn) 等の反応チャンバ内の VI 族対 II 族元素 (VI/II) の過飽和比は、約 50 乃至約 5000 の範囲であり得る。反応性化学物質は、堆積される層の表面形態を判定する際、重要な役割を担い得る。例えば、約 200 乃至約 400 の範囲の VI/II 過飽和比を備える、 $O_2$ 、 $NO_2$ 、または  $N_2O$  酸素源ガスを利用すると、堆積される ZnO 系層は、高テクスチャード加工表面形態を呈した。

10

20

30

40

#### 【0046】

堆積後の層のテクスチャード加工は、堆積される層の粗面化 (例えば、1 つ以上の湿式および/または乾式エッチングを介して) および/またはパターニング (例えば、リソグラフィプロセスを介して) を伴い得る。ZnO 系半導体の場合、テクスチャード加工エッチング剤は、HCl、HCl と  $H_3PO_4$  の混合物、酢酸、またはそれらの混合物を含み得る。いくつかの実施形態では、希釈 HCl (例えば、脱イオン水中約 0.1% 乃至約 1% HCl の HCl 濃度) が、テクスチャード加工エッチング剤として、使用され得る。希釈 HCl を使用する場合、エッチング時間は、約 5 秒乃至約 2 分の範囲であり得る。好ましくは、約 0.5% の HCl 濃度を有する希釈 HCl エッチング剤の場合、エッチング時間は、約 20 秒乃至約 60 秒の範囲であり得る。エッチング溶液への  $H_3PO_4$  の添加は、表面テクスチャード加工の向上をもたらし得る (例えば、最高最低深度の増加、RMS 粗度の増加)。テクスチャード加工表面形態は、ピラミッドおよび/または円錐等の特徴 (例えば、六方晶特徴) を含んでもよく、特徴は、材料の結晶構造 (例えば、六方晶) によって少なくとも部分的に決定される形状を有し得る。

#### 【0047】

第 1 の電極 314 は、透明伝導性層 312 上に配置され得る。基板が電氣的に伝導性 (例えば、n 型または p 型) であって、それによって、半導体層 306 に対して伝導路としての役割を果たし得る実施形態の場合、第 2 の電極 316 は、基板 302 の背面に形成され得る。電極 316 は、1 つ以上の金属から形成され得、基板 302 に対して電気接触を提供し得る。加えて、また、電極 316 は、電極 316 に衝突する、活性層 308 によって放出される光を反射し得る、反射層としての役割を果たし得る。いくつかの実施形態では、基板 302 の背面は、基板背面上への電極 316 の形成に先立って、テクスチャード加工 (例えば、粗面化および/またはパターニング) され、それによって、テクスチャード加工反射層を形成させ得る。

#### 【0048】

電極 316 は、隣接する半導体に対して、オーム電気接触としての役割を果たし得る。電極 316 は、基板背面と直接接触し得る、Ag および/または Al の層等、1 つ以上の反射金属層と、反射金属層上に配置され得る、1 つ以上の電気接触金属層とを含み得る。電気接触金属層は、n 型 ZnO 系基板のための Ti/Au 等の任意の好適な金属から形成され得る。

50

## 【0049】

発光デバイスの動作の間、電流は、電極314および316を介して、活性層308に注入され得る。電子および正孔は、活性層308において、放射活性的に再結合し、それによって、光を生成し得る。活性層308内で生成された光は、デバイスの半導体部分の上表面309および/または側壁を介して、抽出され得る。電極316の一部を形成し得る、背面反射層は、その上に衝突する光を反射し得る。

## 【0050】

図8のデバイスは、基板302上に、半導体層306、308、310、および随意にまた、層312を堆積することによって、加工され得る。堆積プロセスは、上述のように、MOCVDプロセスを含み得る。好ましい実施形態では、層306、308、310、および随意にまた、層312が、単一堆積プロセスにおいて堆積される。代替として、存在する場合、透明導体層312が、半導体層306、308、および310の堆積後、別の堆積システムにおいて、別個に堆積され得る。いくつかの実施形態では、基板302上に、半導体層306、308、310、および随意にまた、層312を形成するために使用される、堆積プロセスは、非c平面（例えば、非極性平面、半極性平面）エピタキシャル層の成長に関して上述されたものであり得る。

10

## 【0051】

デバイスを形成するZnO系エピタキシャル層は、上述のように堆積され得、pドーピング、nドーピング、または非ドーピングであって、それぞれ、p型、n型、あるいは非ドーピング半導体層を形成し得る。2006年10月19日出願の米国特許出願第11/551058号「Zinc Oxide Based II-VI Compound Semiconductor Layers with Shallow Acceptor Conductivities and Methods of Forming Same」（参照することによって全体として本明細書に組み込まれる）は、種々の用途においてZnO化合物の使用を可能にする、化学蒸着加工技術について開示している。加工技術は、p型ドーパントとして作用する、十分に高濃度の比較的に浅いアクセプタ不純物準位によって、p型ZnO材料を確実に加工するステップに関連する困難点を克服する。

20

## 【0052】

いくつかの実施形態では、凝縮物質源は、いくつかのドーピング元素（例えば、Ag、Au、K）および/または合金化元素のために使用され、従来の金属有機輸送温度および機器を用いたいくつかの揮発性種の可用性の制限を回避し得る。そのような凝縮物質源を使用する場合、本譲受人によって共同所有される、2009年4月9日出願の米国特許出願第12/421,133号「Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide」（参照することによって全体として本明細書に組み込まれる）に説明されるように、源は、輸送に先立って、ガスに変換可能である。

30

## 【0053】

デバイスの半導体層が堆積されると、半導体デバイスの加工が継続され得る。電極316を形成し得る金属層は、基板302の背面に堆積（例えば、蒸着および/またはスパッタリング）され得る。電極314を形成し得る金属層は、透明伝導性層312に配置され、デバイス表面の一部を露出させる、パターンニングされたマスク上に堆積（例えば、蒸着および/またはスパッタリング）され得る。リフトオフプロセスを使用して、マスクを選択的に除去することによって、電極を形成し得る。例えば、マスクをエッチングする選択的エッチングを使用して、透明伝導性層312の所望の部分を被覆し、マスクを除去し、電極314を形成し得る。電極314は、約 $50\mu\text{m}^2$ 乃至約 $400\mu\text{m}^2$ の面積を被覆し得、好ましい面積は、約 $100\times 100\mu\text{m}^2$ である。複数ダイ領域を含むウエハは、図8の横断面に示されるダイを形成するように、ダイスカットされ得る。任意の望ましいダイサイズが選択され得、例えば、ダイ（上表面）サイズは、約 $100\times 100\mu\text{m}^2$ 乃至約 $2\times 2\text{mm}^2$ の範囲であり得るが、しかしながら、他のサイズも可能である。

40

## 【0054】

50

上述のプロセスおよびデバイス構造に対して、種々の修正が可能である。例えば、基板 302 は、例えば、ウエハ背面研削を使用して、基板背面上への電極の堆積に先立って、基板の厚さを減少させるように（例えば、約 150  $\mu\text{m}$  未満、好ましくは、約 100  $\mu\text{m}$  の最終厚まで）、薄化され、随意に、例えば、CMP を介して、研磨され得る。基板厚の減少は、電氣的伝導性基板を使用する場合、直列抵抗および / または基板自由キャリア光吸収を最小にし得る。

#### 【0055】

接触幾何学形状に対する任意の修正、例えば、電氣的に半絶縁または絶縁基板を使用する場合の接触幾何学形状に対する修正等、他の変形例も可能である。例えば、図 8 のデバイスに示されるもの等の垂直電気接触幾何学形状を使用する代わりに、側方電気接触幾何学形状が、利用され得る。n 電極および p 電極が、デバイス活性層の対向側に配置され得る、垂直電気接触幾何学形状とは対照的に、側方電気接触幾何学形状は、デバイス活性層上に配置される、第 1 の電極（例えば、n 電極または p 電極）と、活性層が存在しない領域内に配置される、反対極性（例えば、p 電極または n 電極）の第 2 の電極とを含み得る。

10

#### 【0056】

図 9 は、側方電気接触幾何学形状を有する、発光デバイス等の半導体デバイスの断面図である。デバイスは、図 8 のものに類似するが、背面基板電極は存在せず、第 1 の伝導性型接触層 325 との電気接触は、接触層 325 と直接接触し得る、電極 315 を介して達成される。そのような電気接触幾何学形状の場合、基板 302 は、半絶縁または絶縁であり得る。そのような構成は、パッケージサブマウント上にフリップチップ接合され得、電極 314 および 315 との電気接触は、バンプ接合または任意の他の好適な接触アプローチを介して、達成され得る。フリップチップ接合構成の場合、基板 302 の背面は、光放出表面としての役割を果たし得、したがって、光抽出を向上させるために、テクスチャード加工され得る。

20

#### 【0057】

図 9 の半導体デバイスは、エピタキシャル層堆積プロセス（例えば、MOCVD）およびマイクロ加工技術を使用して形成され得る。例えば、上述のように、基板 302 上にエピタキシャルデバイス層を蒸着後、図 9 のデバイスは、基板上の各ダイ（すなわち、チップ）の一部内の接触層 325 を露出させるように、半導体表面のマスクエッチング（例えば、乾式エッチングおよび / または湿式エッチング）を行なうことによって、加工され得る。利用されるエッチングマスクは、フォトレジストマスクであり得る。電極 315 は、上述のように、電極 314 を形成するために使用され得る、プロセスに類似する、金属堆積およびリフトオフプロセスを使用して形成され得る。金属層（例えば、Ag、Al）等の反射層 317 は、基板 302 の背面に形成され得るが、しかしながら、基板は、電氣的に絶縁であり得るため、本層は、必ずしも、電極層としての役割を果たす必要はない。代替として、または加えて、複数の酸化物系層（例えば、ZnO 系層等の金属酸化物層）から形成され得る、分布ブラッグ反射器（DBR）が、活性層 308 と基板 302 との間に配置され得る。フリップチップ構成の場合、反射層 317 は、存在しなくてもよく、基板 302 の背面が、光放出表面としての役割を果たし得る。

30

40

#### 【0058】

上述の議論は、本発明の種々の例示的实施形態について開示するが、当業者が、本発明の真の範囲から逸脱することなく、本発明の利点のうちのいくつかを達成するであろう種々の修正を成すことが可能であることは、明白であるはずである。



【図 1】

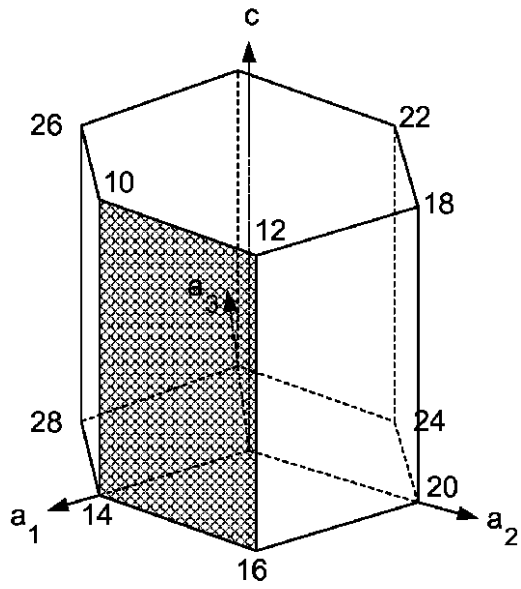


FIG. 1

【図 2】

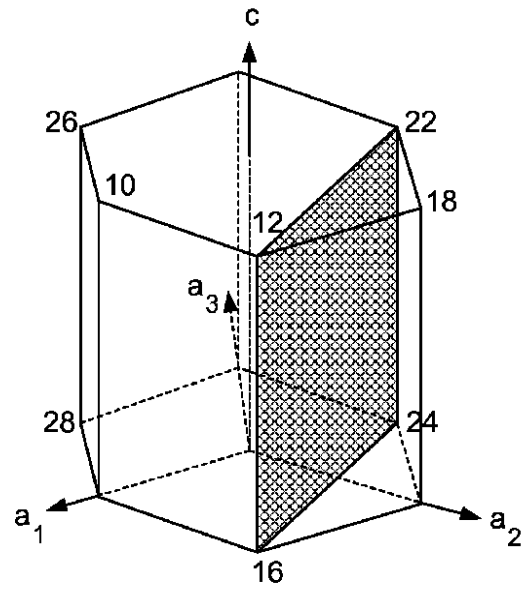


FIG. 2

【図 3】

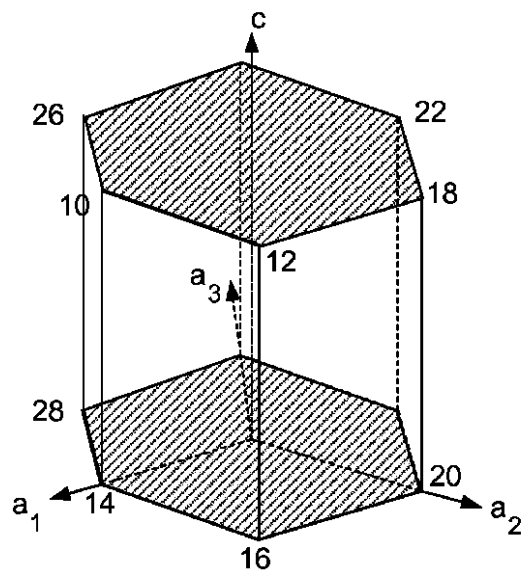


FIG. 3

【図 4 a】

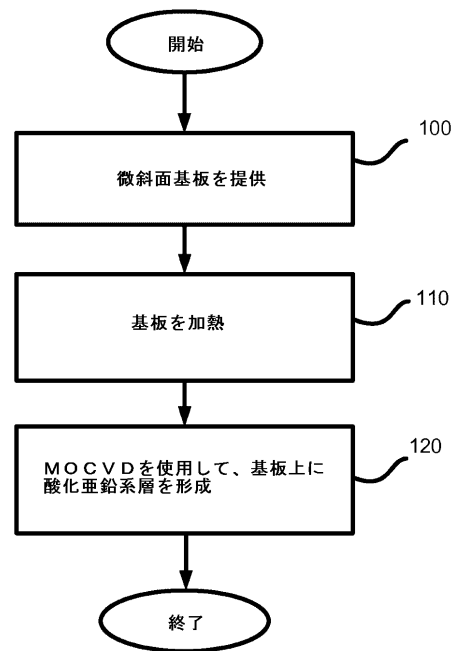


FIG. 4a

【図 4 b】

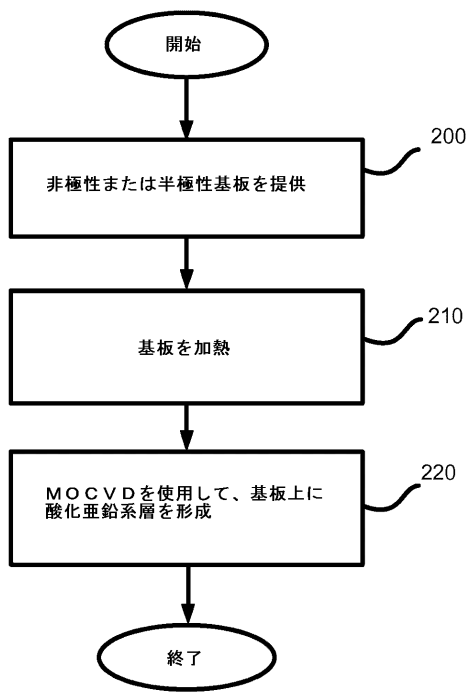


FIG. 4b

【図 5】

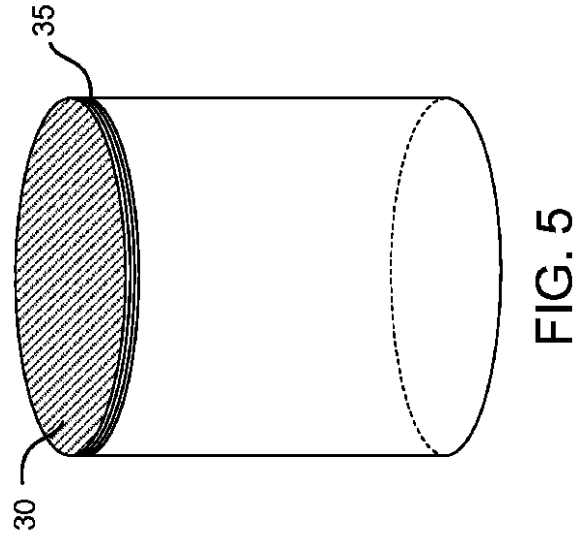


FIG. 5

【図 6】

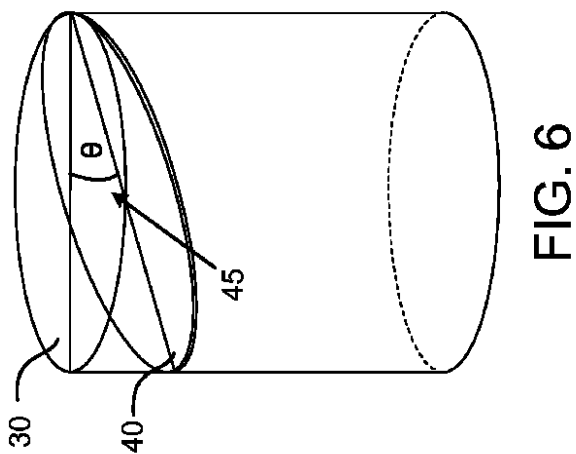


FIG. 6

【図 7】

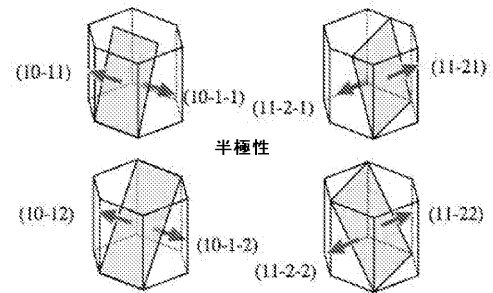


FIG. 7

【図 8】

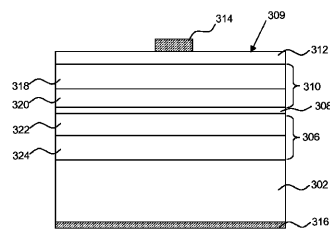


FIG. 8

【 図 9 】

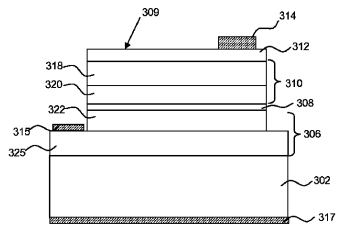


FIG. 9

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2009/044646

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L21/365  
ADD. H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | US 2006/233969 A1 (WHITE HENRY W [US] ET AL) 19 October 2006 (2006-10-19) paragraphs [0050], [0061] - [0064]; figures 10,11,15 | 1-8                   |
| X         | WO 2007/034864 A (ROHM CO LTD [JP]; NAKAHARA KEN [JP]; YUJI HIROYUKI [JP]) 29 March 2007 (2007-03-29) claims 1,2               | 1-8                   |
| P,X       | & EP 1 928 032 A (ROHM CO LTD [JP]) 4 June 2008 (2008-06-04) claims 1,2  | 1-8                   |
| A         | US 2007/126021 A1 (RYU YUNGRYEL [US] ET AL) 7 June 2007 (2007-06-07) paragraphs [0056], [0057], [0110]; claim 23               | 6                     |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2009

Date of mailing of the international search report

25/09/2009

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolff, Gerhard

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2009/044646**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-8

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2009/044646

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-8

A method of a growing zinc-oxide-based epitaxial layer by MOCVD on an m-plane or vicinal m-plane wurtzite substrate.

2. claims: 9-19,27-32

A method of growing a zinc-oxide-based epitaxial layer on a vicinal wurtzite substrate having a specific off-cut angle from a principle plane, by heating the substrate and by forming the zinc-oxide-based epitaxial layer with at least one element from the group consisting of gold, silver and potassium.

3. claims: 20-26

A method of growing a zinc-oxide-based epitaxial layer on an a-plane or vicinal a-plane wurtzite substrate, by heating the substrate in a specific temperature range and by forming the zinc-oxide-based epitaxial layer with at least one element from the group consisting of gold, silver and potassium.

4. claims: 33-34

A method of growing a zinc-oxide-based epitaxial layer on a vicinal c-plane wurtzite substrate having a specific off-cut angle from a principle plane, by heating the substrate and by forming the zinc-oxide-based epitaxial layer.

5. claims: 35-42

A method of growing a zinc-oxide-based epitaxial layer on a semipolar wurtzite substrate by MOCVD.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/044646

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date                                  |
|---|----|---------------------|---|--|
| US 2006233969                             | A1 | 19-10-2006          | NONE  |  |
| WO 2007034864                             | A  | 29-03-2007          | CN 101268563 A<br>EP 1928032 A1<br>JP 2007088271 A<br>KR 20080059163 A    | 17-09-2008<br>04-06-2008<br>05-04-2007<br>26-06-2008 |
| EP 1928032                                | A  | 04-06-2008          | CN 101268563 A<br>JP 2007088271 A<br>WO 2007034864 A1<br>KR 20080059163 A | 17-09-2008<br>05-04-2007<br>29-03-2007<br>26-06-2008 |
| US 2007126021                             | A1 | 07-06-2007          | NONE  |  |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ピアース, ジョナサン

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08854, ピスカタウェイ, ランカスター コート  
435

Fターム(参考) 4K030 AA11 AA20 BA47 BB02 CA01 CA05 FA10 JA06 JA10 LA13  
5F041 AA40 CA22 CA41 CA49 CA57 CA65  
5F045 AA04 AB22 AC07 AC19 AD10 AD11 AD12 AD13 AD14 AF06  
AF13 CA10