

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年10月19日 (19.10.2006)

PCT

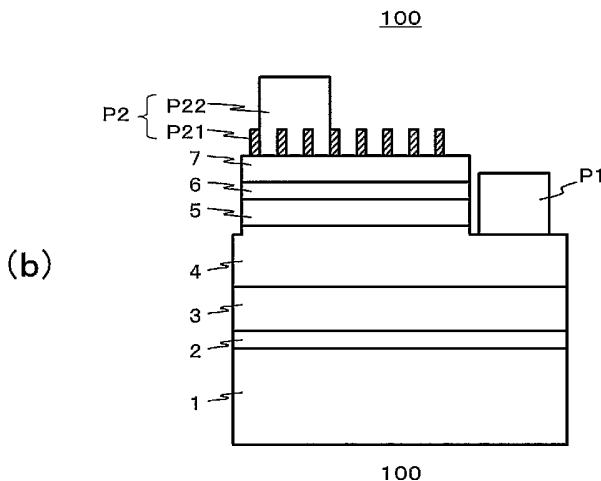
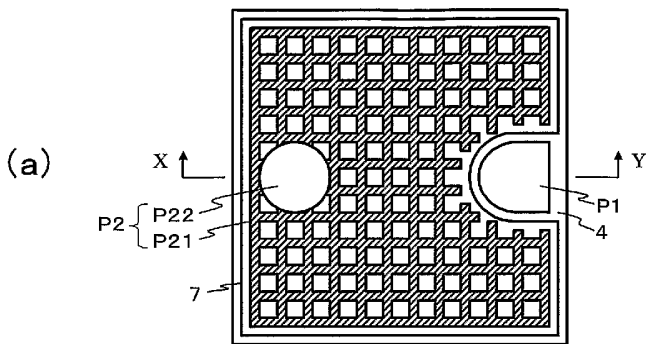
(10) 国際公開番号
WO 2006/109760 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/00 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307526
- (22) 国際出願日: 2006年4月4日 (04.04.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-112610 2005年4月8日 (08.04.2005) JP
特願2006-031741 2006年2月8日 (08.02.2006) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱電線工業株式会社 (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1008303 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高野 剛志 (TAKANO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒6600856 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社 尼崎事業所内 Hyogo (JP). 城市 隆秀 (JOICHI, Takahide) [JP/JP]; 〒6600856 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社 尼崎事業所内 Hyogo (JP). 岡川 広明 (OKAGAWA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒6600856 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社 尼崎事業所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 半導体素子およびその製造方法



(57) Abstract: A semiconductor element is provided with an n-type gallium nitride compound semiconductor and a novel electrode forming an ohmic contact with such semiconductor. The semiconductor element is provided with the n-type gallium nitride compound semiconductor and the electrode brought into ohmic contact with the semiconductor. The electrode has a TiW alloy layer which is brought into contact with the semiconductor. In a suitable mode, the electrode can also serve as an electrode for a contact point. In the suitable mode, the electrode is excellent in heat resistance. Furthermore, a method for manufacturing such semiconductor element is also provided.

(57) 要約: 本発明の課題は、n型窒化ガリウム系化合物半導体およびこの半導体とオーミック接触を形成する新規な電極を有する、半導体素子を提供することである。本発明の半導体素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体と、該半導体とオーミック接触する電極と、を有し、該電極が前記半導体と接するTiW合金層を有する。好適態様によれば、上記電極は接点用電極を兼ねることもできる。好適態様によれば、上記電極は耐熱性に優れる。さらに、上述の半導体素子の製造方法も提供される。

WO 2006/109760 A1



LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

半導体素子およびその製造方法

技術分野

本発明は、n型窒化ガリウム系化合物半導体と、該半導体とオーミック接触する電極とを有する半導体素子、ならびに、その製造方法に関する。

背景技術

窒化ガリウム系化合物半導体（以下「GaN系半導体」ともいう。）は、化学式 $Al_a In_b Ga_{1-a-b}N$ （ $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq a + b \leq 1$ ）で決定される3族窒化物からなる化合物半導体であって、例えば、GaN、InGa

10 N、AlGaN、AlInGaN、AlN、InNなど、任意の組成のものが例示される。また、上記化学式において、3族元素の一部をB（ホウ素）、Tl（タリウム）などで置換したもの、また、N（窒素）の一部をP（リン）、As（ヒ素）、Sb（アンチモン）、Bi（ビスマス）などで置換したものも、GaN系半導体に含まれる。

15 最近、緑色から紫外までの波長の光を発生する発光ダイオード（LED）やレーザーダイオード（LD）などのGaN系半導体発光素子が実用化され、注目を集めている。この発光素子は、n型GaN系半導体とp型GaN系半導体とが接合されてなるpn接合ダイオード構造を基本構造として有している。この発光素子の発光機構は、簡単にいえば、n型GaN系半導体に注入された電子と、p型GaN系半導体に注入された正孔とが、pn接合部またはその近傍で再結合してエネルギーを失う際に、該エネルギーに相当する光が放出されるというものである。

20 このような素子において、n型GaN系半導体に効率的に電子を注入するために、n型GaN系半導体とオーミック接触する電極（以下「n型オーミック電極」ともいう。）が用いられている。LEDでは、n型オーミック電極が接点用電極を兼ねる構成が普通となっている。接点用電極とは、素子と素子外部の電極との電気的接続に用いられるボンディングワイヤ、ハンダ等が接合される電極である。

25 接点用電極には、ボンディングワイヤ（例えば、Auワイヤ）あるいはハンダ

(例えば、Au-Sn共晶)との接合性が良好であることが要求される。この接合性が悪いと、素子を実装する工程で不良が発生し易くなるからである。

従来は、n型オーミック電極として、Al (アルミニウム)の単層膜や、Ti (チタン)層の上にAl層を積層した多層膜が用いられていた(特開平7-45867号公報、USP 5,563,422)。しかし、これらの電極はAl層を主体としているために耐熱性が低く、例えば、熱処理をしたときに変形し易いといった問題がある。これは、Alが低い融点を有すること、また、Alの熱膨張率がGaN系半導体と比べて極端に大きいために電極内部に熱応力が発生し易いこと、などによる。また、これらの電極を接点用電極として用いたときには、Alの表面に酸化膜が形成されるために、Auワイヤのボンディング性や、Au-Sn共晶ハンダによる濡れ性が良好ではなく、そのために、素子の実装工程における歩留りが低くなる傾向があった。この問題を解決するために、Al層の上に、融点の比較的高い金属からなる層を介して、Au層を積層してなる電極が考案されている(特開平7-221103号公報、USP 5,563,422)。しかし、この電極も、Al層でn型GaN系半導体と接しているので、400℃程度の温度で熱処理を行って接触抵抗を低下させる必要があり、この熱処理によって電極の表面が荒れて、ボンディングワイヤやハンダと該電極との接合性が悪くなるという問題がある。また、この電極には、熱処理後のn型GaN系半導体との接触抵抗が、熱応力に起因するAlやAuの拡散の状態に影響されるために、同じ特性のものを再現性よく製造することが難しいという問題がある。

Alを用いないn型オーミック電極として、特開平11-8410号公報には、TiW合金層とGe (ゲルマニウム)層とRh (ロジウム)層を積層した後、熱処理してなるn型オーミック電極が開示されている。この電極がn型GaN系半導体と良好なオーミック接触を形成する原理は不明であるが、3つの金属層の積層順によらず良好なオーミック接触が形成されるとのことから、恐らくは、3つの金属層の全てが関与する化学反応の生成物が、何らかの役割を果たしているものと推定される。このことから、この電極の形成においては、3つの層を積層す

る条件や、その後の熱処理の条件を厳密に制御しないと、得られる電極の特性が安定しないことが推測され、従って、この電極を採用した半導体素子は大量生産には適していないと考えられる。

発明の開示

5 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであり、n型GaN系半導体と良好なオーミック接触を形成する新規なn型オーミック電極を有する、半導体素子を提供することを目的とする。また、本発明は、接点用電極としても好適に用いることのできるn型オーミック電極を有する、半導体素子を提供することを目的とする。また、本発明は、耐熱性に優れたn型オーミック電極を有する半導体素子
10 子を提供することを目的とする。また、本発明は、上記半導体素子の製造方法を提供することを目的とする。

本発明の特徴は以下のとおりである。

(1) n型窒化ガリウム系化合物半導体と、該半導体にオーミック接触する電極と、を有し、該電極が該半導体に接するTiW合金層を有する、半導体素子。

15 (2) 前記TiW合金層のTi濃度が70wt%以下である、前記(1)に記載の半導体素子。

(3) 前記TiW合金層のTi濃度が40wt%以下である、前記(2)に記載の半導体素子。

20 (4) 前記TiW合金層のTi濃度が8wt%以下である、前記(3)に記載の半導体素子。

(5) 前記TiW合金層のTi濃度が4wt%以上である、前記(1)～(4)のいずれかに記載の半導体素子。

(6) 前記TiW合金層におけるWとTiの組成比が該層の厚さ方向に略一定である、前記(1)に記載の半導体素子。

25 (7) 前記TiW合金層が、Ti含有量90wt%以下のTi-Wターゲットを用いたスパッタリング法により形成されたものである、前記(1)に記載の半導体素子。

(8) 前記TiW合金層が、Tiを10wt%含むTi-Wターゲットを用いたスパッタリング法により形成されたものである、前記(7)に記載の半導体素子。

(9) 前記電極が熱処理を加えられたものである、前記(4)または(8)に記載の半導体素子。

5 (10) 前記電極が、前記TiW合金層の上に積層された金属層を有する、前記(1)～(9)のいずれかに記載の半導体素子。

(11) 前記金属層がAu層を含む、前記(10)に記載の半導体素子。

(12) 前記金属層が、前記TiW合金層の直上に積層されたAu層を含む、前記(11)に記載の半導体素子。

10 (13) 前記金属層がAuの単層からなるか、または、最上層としてAu層を含む積層体である、前記(11)に記載の半導体素子。

(14) 前記金属層が、Auと同じ融点またはAuよりも高い融点を有する金属のみを含む前記(11)に記載の半導体素子。

(15) 前記金属層がRhを含まない、前記(10)に記載の半導体素子。

15 (16) 前記電極の表面の算術平均粗さRaが0.02μm以下である、前記(1)～(15)のいずれかに記載の半導体素子。

(17) n型窒化ガリウム系化合物半導体の表面にTiW合金層を電極の一部として形成する工程を含む、半導体素子の製造方法。

(18) Ti-Wターゲットを用いたスパッタリング法によって前記TiW合金層を形成する、前記(17)に記載の製造方法。

20 (19) 前記TiW合金層のTi濃度が70wt%以下である、前記(18)に記載の製造方法。

(20) 前記TiW合金層を熱処理する工程をさらに有する、前記(18)に記載の製造方法。

25 本発明において、TiW合金とは、実質的にTiとW(タングステン)のみからなる合金である。本発明によれば、n型GaN系半導体と良好なオーミック接触を形成するn型オーミック電極を有する、半導体素子を得ることができる。ま

た、本発明の好適な実施形態によれば、接点用電極としても好適に用いることのできるn型オーミック電極を有する、半導体素子を得ることができる。また、本発明の好適な実施形態によれば、耐熱性の優れたn型オーミック電極を有する半導体素子を得ることができる。

5

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施形態に係る窒化ガリウム系化合物半導体素子の構造を示す模式図である。図1(a)は上面図であり、図1(b)は図1(a)のX-Y線における断面図である。

図2は、電極の表面の微分干渉顕微鏡による観察像である。

10

図3は、オージェ電子分光法による電極の深さ方向の組成分析結果である。

図4は、電極の表面の微分干渉顕微鏡による観察像である。

図5は、電極の表面の微分干渉顕微鏡による観察像である。

図6は、オージェ電子分光法による電極の深さ方向の組成分析結果である。

図1における符号の意味は以下のとおりである。

15

1 基板、2 第1のバッファ層、3 第2のバッファ層、4 n型コンタクト層、5 活性層、6 p型クラッド層、7 p型コンタクト層、P1 n側電極、P2 p側電極、P21 p側オーミック電極、P22 p側ボンディング電極、100 半導体素子

発明を実施するための最良の形態

20

本発明は、n型GaN系半導体と、該半導体とオーミック接触する電極、つまりn型オーミック電極とを備えた、あらゆる素子に適用することができる。本発明の半導体素子は、GaN系半導体以外の半導体からなる部分を含むものであってもよい。本発明の半導体素子は、典型的には発光素子であり、その他、例えば、受光素子であつてもよいし、トランジスタ等の電子素子であつてもよい。

25

本発明の半導体素子において、n型オーミック電極が形成されるn型GaN系半導体の組成は任意である。該n型GaN系半導体はn型導電性を有するものであれば、アンドープであつてもよいし、不純物がドーピングされたものであつてもよ

い。好ましくは、TiW合金層が接するn型GaN系半導体は、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 0.2$) である。また、TiW合金層が接するn型GaN系半導体は、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} / cm^3 \sim 1 \times 10^{20} / cm^3$ であることが好ましく、 $5 \times 10^{18} / cm^3 \sim 5 \times 10^{19} / cm^3$ であることがより好ましい。と
5 りわけ、n型不純物のドーピングによって、キャリア濃度が上記好ましい濃度範囲に制御されたものであることが好ましい。n型不純物の種類に限定はなく、Si、Geなど、GaN系半導体に適用可能な公知のn型不純物を任意に用いることができる。本発明の半導体素子において、n型オーミック電極が形成されるn型GaN系半導体は、MOVPE法（有機金属化合物気相成長法）、HVPE法
10 （ハイドライド気相成長法）、MBE法（分子ビームエピタキシー法）等の気相法により形成されたものであってもよいし、高圧法、液相法等により形成されたものであってもよい。該n型GaN系半導体は、基板上に薄膜として成長されたものであってもよいし、基板であってよい。

本発明の半導体素子は、n型オーミック電極が接点用電極を兼用するものであ
15 ってもよいし、あるいは、n型オーミック電極とは別に、該n型オーミック電極と電氣的に接続された、ひとつまたは複数の接点用電極を有するものであってもよい。n型オーミック電極が接点用電極を兼用する場合、該電極の表面の平坦性が高い程、該電極とボンディングワイヤあるいはハンダとの接合状態が良好となり、自動機を用いてボンディングを行う際の歩留りが向上する。具体的には、接
20 点用電極を兼用するn型オーミック電極の表面の算術平均粗さRaは $0.02 \mu m$ 以下であることが好ましい。

本発明の半導体素子において、n型オーミック電極に含まれるTiW合金層の形成方法に限定はなく、従来公知のTiW合金薄膜の形成方法を適宜用いることができる。好ましくは、該TiW合金層は、Ti-Wターゲットを用いたスパッタ
25 タリング法により形成される。Ti-Wターゲットの詳細については、特開平5-295531号公報（USP 5,470,527）、特開平4-193947号公報、特開平4-293770号公報（USP 5,160,534）その他の公知文献を参照すること

とができる。Ti-Wターゲットを用いて形成されたTiW合金層は、Ti、W以外に、ターゲットに不可避免的に含まれる不純物を含む場合があるが、そのような、原材料から取り除くことが困難な不純物がTiW合金層に含有されることは許容される。本発明の半導体素子において、n型オーミック電極に含まれるTiW合金層の膜厚は、例えば0.01 μ m \sim 1 μ mとすることができ、好ましくは0.05 μ m \sim 0.5 μ mである。該TiW合金層のTi濃度は特に制限されない。しかし、スパッタリングで形成する場合に、Ti-Wターゲットに占めるTi成分の含有量が5wt%未満になると、形成されるTiW合金薄膜と基板との密着性が悪くなり剥離し易くなるといわれている(USP 5,470,527)。Ti-WターゲットのTi含有量が5wt%未満であるとき、形成されるTiW合金層のTi濃度は4wt%未満となることから、TiW合金層のTi濃度は4wt%以上とすることが好ましい。一方、後記の実験例にて示すように、n型オーミック電極の耐熱性は、該電極に含まれるTiW合金層のTi濃度が低い方が良好となることから、TiW合金層のTi濃度は、好ましくは40wt%以下であり、より好ましくは20wt%以下であり、さらに好ましくは8wt%以下である。

TiW合金層においては、WとTiの組成比が該層の厚さ方向に略一定であることが好ましい。WとTiの組成比が一樣であると、濃度勾配によるW原子またはTi原子の拡散が生じないので、半導体素子が高温環境に置かれたときのn型オーミック電極の特性変動が抑制されるからである。

本発明の半導体素子において、n型オーミック電極は、n型GaN系半導体に接するTiW合金層と、その上に積層された金属層とからなる積層体とすることができ、この金属層は、任意の金属材料(単体、合金を問わない。)で形成し得る。また、この金属層は単層であってもよいし、積層構造を有するものであってもよい。電極の抵抗を低くするには、この金属層を、Ag、Cu、Au、Al等の導電性の高い金属で形成することが好ましい。n型オーミック電極をこのような積層体とすることに起因してTiW合金層が受ける熱応力を低減するには、該金属層を、Au層またはAu層と他の金属からなる層との積層体とすることが

好ましい。なぜなら、Auは柔らかく、変形し易い金属だからである。TiW合金層が受ける熱応力を低減させることにより、n型オーミック電極の変形や剥離、n型オーミック電極とn型GaN系半導体との接触状態の不安定化、といった問題の発生を防止できる。この効果は、とりわけ、Au層をTiW合金層の直上に積層したとき、顕著になるものと考えられる。n型オーミック電極を上記のような積層体とする場合、積層体の表面に露出する層、つまりTiW合金層上に積層する金属層の最上層を、Auや白金族元素などの化学的に安定な金属で形成すると、n型オーミック電極の耐腐食性が向上する。n型オーミック電極が接点用の電極を兼用する場合には、該最上層をAu層とすることが好ましい。n型オーミック電極を上記のような積層体とする場合に、TiW合金層上に積層する金属層にAl層が含まれると、該電極の耐熱性が低くなる。よって、耐熱性の観点からは、この金属層はAlを含まないものとするのが好ましい。TiW合金層の上に、Au層を含む金属層を積層する場合に、耐熱性を考慮すると、この金属層をAuと同じ融点またはAuよりも高い融点を有する金属のみで形成することが好ましい。

本発明の半導体素子におけるn型オーミック電極とn型GaN系半導体の間のオーミック接触は、特開平11-8410号公報に開示された電極の場合とは異なり、Rhが関与する化学反応の生成物の作用により形成されるものではない。従って、本発明の半導体素子においてn型オーミック電極を上記のような積層体とする場合に、TiW合金層上に積層する金属層はRhを含まないものであってもよい。

本発明の半導体素子では、n型オーミック電極の熱処理を省略することができる。なぜなら、TiW合金層でn型GaN系半導体と接するn型オーミック電極は、熱処理を施さなくても、実用上問題ない程度に低い接触抵抗を示すからである。n型オーミック電極の熱処理が省略できると、製造に要する時間を短縮できる他、半導体素子の製造工程設計の自由度が大きくなるという利点がある。また、熱処理を省略すれば、熱処理に伴い電極の表面荒れが発生するという問題が自ず

と解決される。そのために、このn型オーミック電極は、接点用電極を兼用する電極に適している。

一方で、本発明の半導体素子において、n型オーミック電極の熱処理は任意に行うことができる。この熱処理の温度および時間は、電極の耐熱性に応じて、所望する特性が失われない範囲で適宜設定すればよい。熱処理の雰囲気ガスには、窒素ガス、稀ガス等の不活性ガスを用いることが好ましい。n型オーミック電極を上記のような積層体とする場合には、積層体の形成を完了した後に熱処理を行ってもよいし、例えば、TiW合金層を形成した時点で熱処理を行い、その後で、該TiW合金層上に金属層を積層してもよい。n型オーミック電極に熱処理が加えられることにより、TiW合金層の内部にn型GaN系半導体の成分が拡散する、あるいは、n型GaN系半導体の内部にTiW合金の成分が拡散することが有り得るが、本発明の効果が損なわれない限りにおいて、このような拡散は許容される。

実施例

以下、実施例を用いて本発明をより詳しく説明するが、これらの例は本発明を何ら限定するものではない。

<実験例1（実施例1、比較例1）>

図1に示す構造のGaN系半導体素子を作製し、評価を行った。図1に示すGaN系半導体素子100は発光ダイオードであって、基板1上に、第1のバッファ層2、第2のバッファ層3、n型コンタクト層4、活性層5、p型クラッド層6、p型コンタクト層7が、この順に積層された構造を有する。n型コンタクト層4の上には、n型コンタクト層4とオーミック接触するn側電極P1が形成されている。また、p型コンタクト層7の上には、p型コンタクト層7とオーミック接触するp側電極P2が形成されている。p側電極P2は、p型コンタクト層7の表面全体に拡がるように形成されたp側オーミック電極P21と、p側オーミック電極P21と電氣的に接続されたp側ボンディング電極P22とから構成されている。GaN系半導体素子100は、次のように作製した。

(結晶成長)

直径 2 インチのサファイア基板 1 を MOVPE 装置の成長炉内にセットし、水素ガスを流しながら、基板温度を 1100℃まで上昇させ、基板 1 の表面をクリーニングした。続いて、基板温度を 500℃まで下げ、キャリアガスに水素ガス、
5 原料ガスにアンモニアと TMG (トリメチルガリウム) とを用い、基板 1 上に GaN よりなる第 1 のバッファ層 2 を、約 30 nm の膜厚で成長させた。続いて、TMG の供給を停止し、基板温度を 1000℃まで上昇させた後、原料ガスに TMG、アンモニアを用い、アンドープ GaN よりなる第 2 のバッファ層 3 を、2 μm の膜厚で成長させた。続いて、更にシランガスを供給することにより、Si
10 (ケイ素) を濃度約 $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ となるようにドーピングした GaN よりなる n 型コンタクト層 4 を、3 μm の膜厚で成長させた。続いて、TMG およびシランガスの供給を停止し、基板温度を 800℃まで降下させた後、TMG、TMI (トリメチルインジウム)、シランガス、アンモニアを用いて、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ からなる障壁層と、 $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($y > x$) からなる井戸層とを交互に成長
15 させて、両端を障壁層とする多重量子井戸構造の活性層 5 を形成した。障壁層の膜厚は 10 nm、井戸層の膜厚は 2 nm となるようにした。また、井戸層の In 組成 y は、発光波長が 400 nm となるように調節した。続いて、TMG、TMI、シランガスの供給を停止し、基板温度を再び 1000℃に上昇させた後、TMG、TMA (トリメチルアルミニウム)、アンモニア、 $(\text{EtCp})_2\text{Mg}$
20 (ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム) を用い、Mg (マグネシウム) を濃度約 $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ となるようにドーピングした $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ よりなる p 型クラッド層 6 を 30 nm の膜厚で成長させた。続いて、TMA の供給を停止し、Mg を濃度約 $8 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ となるようにドーピングした GaN からなる p 型コンタクト層 7 を 120 nm の膜厚で成長させた。p 型コンタクト層 7
25 の成長終了後、基板加熱を停止するとともに、アンモニア以外の原料の供給を停止し、基板温度を室温まで降下させた。その後、p 型クラッド層 6 および p 型コンタクト層 7 にドーピングした Mg を活性化させるために、RTA 装置 (ラピッドサ

ーマルアニーリング装置)を用いて、窒素雰囲気中、900℃、1分間の熱処理を行った。

(p側オーミック電極の形成)

次に、ウエハ最上層であるp型コンタクト層7の表面に、電子ビーム蒸着法を用いて、膜厚30nmのPd層、膜厚100nmのAu層、膜厚10nmのNi層をこの順に積層してなるp側オーミック電極P21を形成した。p側オーミック電極P21は、図1(a)に示すように、上面側から見たパターンが直交格子状のパターンとなるように形成した。言い換えると、電極膜を貫通する正方形の開口部が、多数、縦横に規則的に形成された開口電極とし、該開口部にp型コンタクト層7の表面が露出するようにした。該開口部の寸法は、正方形の一辺を8μmとし、隣り合う開口部間の間隔(電極部分の幅)は、縦横ともに2μmとした。p側オーミック電極P21のパターニングには、通常のリフトオフ法を用いた。即ち、p型コンタクト層7の表面上に、フォトリソグラフィ技法を用いて所定の形状にパターニングしたレジストマスクを形成し、その上から上記積層構造の電極膜を形成した後、該レジストマスクをリフトオフすることにより、該レジストマスク上に堆積された電極膜を除去した。その後、RTA装置を用いてp側オーミック電極P21の熱処理を行った。この熱処理の条件は、窒素雰囲気中、500℃、1分間とした。

(n側電極の形成)

次に、p側オーミック電極P21を形成したp型コンタクト層7の上に所定形状のレジストマスクを形成し、塩素ガスを用いたRIE(反応性イオンエッチング)によりp型コンタクト層7の側からエッチングを行うことにより、図1に示すようにn型コンタクト層4の表面を露出させた。露出後、n型コンタクト層4の表面に、RFスパッタ法を用いて、膜厚100nmのTiW合金層、膜厚100nmのAu層、膜厚80nmのPt層、膜厚80nmのAu層、膜厚80nmのPt層、膜厚80nmのAu層、膜厚80nmのPt層、膜厚80nmのAu層をこの順に積層してなるn側電極P1を形成した。RFスパッタ法によるTi

W合金層の形成は、ターゲットにTi-Wターゲット（三菱マテリアル株式会社製、品名：4N W-10wt%Tiターゲット）、スパッタガスにAr（アルゴン）を用い、RF電力：200W、スパッタガス圧： 1.0×10^{-1} Paという条件で行った。このTi-Wターゲットは、Tiの含有量が10.16wt%（吸光光度法による分析値）、不純物として含まれるFe（鉄）の含有量は15ppm（ICPによる分析値）であった。n側電極P1のパターニングは、p側オーミック電極P21のパターニングと同様に、リフトオフ法を用いて行った。

（p側ボンディング電極の形成）

次に、p側オーミック電極P21の上に、電子ビーム蒸着法を用いて、膜厚20nmのTi、膜厚600nmのAuをこの順に積層してなるp側ボンディング電極P22を形成した。続いて、プラズマCVD法を用いて、SiO₂からなる膜厚300nmのパッシベーション膜（図示せず）を、n側電極P1およびp側ボンディング電極P22を形成した部分を除いて、ウエハの表面を覆うように形成した。その後、RTA装置を用いて、n側電極P1およびp側ボンディング電極P22の熱処理を行った。この熱処理の条件は、窒素雰囲気中、500℃、1分間とした。このようにして、ウエハ上に形成された350μm角の発光ダイオード素子（実施例1）を得た。

（評価）

上記手順により作製した発光ダイオード素子について、素子分離（チップへの切り出し）を行わないで、ウエハ上に形成された状態のまま評価を行った。図2に示すのは、n側電極P1の表面の微分干渉顕微鏡による観察像である。図2に示すように、n側電極P1の表面は平坦であり、荒れは見られない。電極中央部に斜めの線条が複数見られるが、これは電気特性評価の過程で、オートプローバの探針が接触したときに生じた傷であり、表面荒れではない。素子に順方向電流20mAを流したときのV_f（順方向電圧）を、オートプローバを用いて測定したところ、3.4Vであった。この値は、発光波長400nmの発光ダイオード

ドの V_f として標準的な値であり、このことから、 n 側電極P1と n 型コンタクト層4との接触抵抗は、実用上問題がない程度に低くなっていることが分かる。これは、 n 側電極P1と n 型コンタクト層4との間に、良好なオーミック接触が形成されているということである。図3に示すのは、オージェ電子分光法(AES)を用いて行った n 側電極P1の深さ方向の組成分析の結果である。図3より、 n 側電極P1は、TiW合金層の部分で n 型コンタクト層4と接していることが分かる。また、このTiW合金層におけるTiとWの組成比は、厚さ方向に略一定であることが分かる。

比較のために、 n 側電極を、電子ビーム蒸着法で形成した膜厚600nmのAl層としたことを除き、前記素子(実施例1)と同じ構成を有する発光ダイオード素子(比較例1)を、前記素子と同じ方法により作製した。この比較例1の素子を評価したところ、オートプローバを用いて測定した V_f は実施例1の素子と同程度の値となったものの、 n 側電極の表面には著しい荒れが発生していた。

<実験例2(実施例2、比較例2)>

MOVPE法を用いて、直径2インチのサファイア基板上に低温GaNバッファ層を介してSiドープGaN層を成長した実験用ウェハを作製し、その上に、次の電極A、電極Bの二種類の電極を形成し、評価した。

電極A：膜厚100nmのTiW合金層と膜厚100nmのAu層をこの順に積層し、500℃、1分間の熱処理を行うことにより形成した(実施例2)。

電極B：膜厚100nmのAl層、膜厚100nmのTiW合金層、膜厚100nmのAu層をこの順に積層し、400℃、1分間の熱処理を行うことにより形成した(比較例2)。

なお、電極A、電極Bに含まれる各金属層の形成にはRFスパッタ法を用いた。また、電極A、電極Bに含まれるTiW合金層の製膜条件は、実験例1で用いたTiW合金層の製膜条件と同じとした。電極のパターニングは、フォトリソグラフィとリフトオフ法により行った。なお、フォトリソグラフィには、実験例1において n 側電極P1のパターニングを行うのに使用したフォトマスクを用いた。

図4に、電極Aの表面の微分干渉顕微鏡による観察像を示す。また、図5に、電極Bの表面の微分干渉顕微鏡による観察像を示す。図4に示すように、SiドープGaN層の上にまずTiW合金層を形成し、その上にAu層を積層した電極Aの表面は、熱処理温度が500℃であるが、平坦であり、荒れは見られない。

- 5 電極Aの表面の算術平均粗さ R_a を測定したところ、 $0.014\mu\text{m}$ であった。電極形成の下地面であるSiドープGaN層の表面の R_a が $0.004\mu\text{m}$ であったことから、電極Aの表面の R_a は、下地面の R_a の4倍以下である。これに対して、図5に示すように、Al層を形成してから、その上にTiW層とAu層を積層した電極Bの表面は、熱処理温度が400℃であるが、著しく荒れている。
- 10 電極Bの表面の算術平均粗さ R_a を測定すると、 $0.07\mu\text{m}$ であった。これは、下地面であるSiドープGaN層の表面の R_a の約18倍である。

図6には、オージェ電子分光法を用いて行った、電極Bの深さ方向の組成分析の結果を示す。図6に示すように、電極Bでは、TiW合金層の上に形成したAu層のAuが、TiW合金層を超えてAl層側に拡散しており、SiドープGaN層と接する部分にはAlとAuの両方が存在している。また、AlもまたTiW合金層を越えてAu層側に拡散している。この実験例2から、SiドープGaN層に接するTiW合金層を有する電極Aは耐熱性が良好であるのに対し、TiW合金層を有するものの、そのTiW合金層がSiドープGaN層に接していない電極Bは、耐熱性が低いことが分る。また、電極Bには、融点が低く、かつGaNとの熱膨張率差が極めて大きいAl層が含まれていることも、電極Bの耐熱性が低いものとなっている原因のひとつと考えられる。

ところで、Ti-Wターゲットを用いたスパッタリングにより形成されるTiW合金薄膜に含まれるTiの濃度は、ターゲットのTi含有量よりも低くなる傾向があり、ターゲットのTi含有量の80%以下となることが知られている（特開平5-295531号公報、USP 5,470,527）。上記実験例1および実験例2では、Tiを10wt%含むTi-Wターゲットを用いていることから、これらの実験例で作製したサンプルのn型オーミック電極に含まれるTiW合金層のT

i 濃度は、8 w t %以下となっているものと考えられる。

<実験例3（実施例3および4、比較例3および4）>

評価用のサンプルを次のようにして作製した。まず、実験例1と同様にして、
5 サファイア基板の上に、第1のバッファ層からp型コンタクト層までのGaN系半
導体層を順次成長させて、発光ダイオード構造のGaN系半導体積層体が形成さ
れたウエハを作製した。次に、p側オーミック電極の形成を省略して、n側電極
の形成を行った。n側電極は、実験例1と同様にして、RIEで露出させたn型
コンタクト層（Siを濃度約 $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ となるようにドーピングしたn型G
aN）の表面に形成した。n側電極は次の4種類（サンプルA～サンプルD）と
10 した。

サンプルA：膜厚100nmのTiW合金層の上に、膜厚100nmのAu層を
積層した（実施例3）。

サンプルB：膜厚100nmのW層の上に、膜厚100nmのAu層を積層した
（比較例3）。

15 サンプルC：膜厚100nmのTi層の上に、膜厚100nmのAu層を積層し
た（比較例4）。

サンプルD：膜厚100nmのTiW合金層の上に、膜厚100nmのAu層、
膜厚80nmのPt層、膜厚80nmのAu層、膜厚80nmのPt層、膜厚8
0nmのAu層、膜厚80nmのPt層、膜厚80nmのAu層をこの順に積層
20 した（実施例4）。

各サンプルのn側電極に含まれる各金属層の形成にはRFスパッタ法を用いた。
また、サンプルAおよびサンプルDに含まれるTiW合金層の製膜条件は、いず
れも、実験例1で用いたTiW合金層の製膜条件と同じとした。ただし、サンプ
ルAのTiW合金層は、実験例1と同じく、Tiを10wt%含むTi-Wター
25 ゲットを用いて形成したのに対し、サンプルDのTiW合金層は、Tiを90w
t%含むTi-Wターゲットを用いて形成した。このサンプルDのTiW合金層
におけるTi濃度は、約70wt%以下であると考えられる。n側電極のパター

ニングは、いずれのサンプルも実験例1と同様にして行った。このようにして、
n側電極の形成までを行ったウエハを、評価用のサンプルとした。

(熱処理前の評価)

各サンプルのn側電極の接触抵抗を、ウエハ上において隣接する2つの素子の
5 n側電極間に20mAの電流を流すのに必要な電圧(以下、「n-n電圧」とも
いう。)により評価した。電流がn型コンタクト層の内部を流れる際の電圧降下
は無視できる程小さいことから、n-n電圧はn側電極とn型コンタクト層の間
の接触抵抗を反映したものとなる。つまり、n-n電圧が高いサンプル程、n側
電極とn型コンタクト層との接触抵抗が大きいといえる。n側電極がスパッタリ
10 ングにより形成されたままであるときの各サンプルのn-n電圧をオートプロー
バを用いて測定したところ、次のようになった。

サンプルA : 0.3V。

サンプルB : 0.7V。

サンプルC : 0.2V。

15 サンプルD : 0.3V。

サンプルAおよびサンプルDの0.3Vというn-n電圧は、別途測定した、
実施例1のサンプルのn-n電圧である0.2Vと略同等といってよく、実用上
十分に低い値といえることができる。このことから、n型GaN系半導体とTiW
合金層で接する電極は、形成したままの状態、接触抵抗の低いオーミック電極
20 として使用可能であることが分る。また、サンプルAとサンプルDの電極の表面
を微分干渉顕微鏡で観察すると、極めて滑らかであった。

サンプルAの電極は、Tiを比較的低い濃度(前述のように、8%以下と考え
られる。)で含むTiW合金層でn型コンタクト層と接しているが、このような
サンプルAのn-n電圧が、W層でn型コンタクト層と接する電極を設けたサン
25 プルBのn-n電圧の半分以下となったことは、注目すべきことである。このこ
とは、サンプルAの電極におけるTiW合金層の特性が、Tiの性質とWの性質
を単に平均したものとはなっていないことを示している。一方、サンプルAとサ

ンプルDのn-n電圧が同等であることから、TiW合金層でn型GaN系半導体と接する電極の接触抵抗は、熱処理をしない状態では、該TiW合金層のTi濃度に殆ど依存しないことが分る。このことは、この電極は、特性が安定した、製造し易い電極であることを示している。

5 (熱処理後の評価)

次に、各サンプルに対して、窒素ガス雰囲気中、500℃、1分間の熱処理を行った。この熱処理後の各サンプルのn-n電圧は次のようになった。

サンプルA：0.2V。

サンプルB：0.7V。

10 サンプルC：2.4V。

サンプルD：3.2V。

また、熱処理後の電極表面を観察すると、サンプルAおよびサンプルBの電極表面は平坦で荒れの無い、良好な状態であったが、サンプルCおよびサンプルDの電極表面は荒れた状態となっていた。

15 サンプルAにおいて、熱処理による電極表面の荒れが発生せず、更に、n-n電圧が熱処理によって実質的に変わらなかったことから、Tiを10wt%含むTi-Wターゲットを用いたスパッタリング法により形成されたTiW合金層でn型GaN系半導体と接する電極は、極めて優れた耐熱性を有することが分る。また、この電極は、スパッタリングにより形成した後、予め本実験例3で用いた
20 条件による熱処理を施したうえで使用してもよいことが分る。熱処理を施すと電極の構造が安定化するので、使用中に素子が高温に曝されたときに、該電極の特性が大きく変化するのを防ぐことができる。

一方、サンプルDの電極は、Ti含有量が90wt%のターゲットを用いて形成したTiW合金層でn型コンタクト層と接するものであるが、熱処理によって
25 n-n電圧が著しく上昇するとともに、表面状態も悪化した。この傾向は、Ti層でn型コンタクト層と接するサンプルCの電極と共通していた。この結果から、Tiを90wt%含むTi-Wターゲットを用いたスパッタリング法により形成

したTiW合金層でn型GaN系半導体と接する電極には、本実験例3で用いた熱処理条件は厳しすぎるのが分る。

本発明は前記の実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。例えば、図1に示すGaN系半導体素子100に
5 おいて、p側ボンディング電極P22をn側電極P1と同じ構成とすることもでき、その場合、これらを同一の工程で形成することができるため、製造工程を簡略化することができる。

本願は、日本で出願された特願2005-112610および特願2006-
10 31741を基礎としており、参照することによりそれらの内容は本明細書に全て包含される。

請求の範囲

1. n型窒化ガリウム系化合物半導体と、該半導体にオーミック接触する電極と、を有し、該電極が該半導体に接するTiW合金層を有する、半導体素子。
2. 前記TiW合金層のTi濃度が70wt%以下である、請求の範囲1に記載
5 の半導体素子。
3. 前記TiW合金層のTi濃度が40wt%以下である、請求の範囲2に記載の半導体素子。
4. 前記TiW合金層のTi濃度が8wt%以下である、請求の範囲3に記載の半導体素子。
- 10 5. 前記TiW合金層のTi濃度が4wt%以上である、請求の範囲1～4のいずれかに記載の半導体素子。
6. 前記TiW合金層におけるWとTiの組成比が該層の厚さ方向に略一定である、請求の範囲1に記載の半導体素子。
7. 前記TiW合金層が、Ti含有量90wt%以下のTi-Wターゲットを用
15 いたスパッタリング法により形成されたものである、請求の範囲1に記載の半導体素子。
8. 前記TiW合金層が、Tiを10wt%含むTi-Wターゲットを用いたスパッタリング法により形成されたものである、請求の範囲7に記載の半導体素子。
9. 前記電極が熱処理を加えられたものである、請求の範囲4または8に記載の
20 半導体素子。
10. 前記電極が、前記TiW合金層の上に積層された金属層を有する、請求の範囲1～9のいずれかに記載の半導体素子。
11. 前記金属層がAu層を含む、請求の範囲10に記載の半導体素子。
12. 前記金属層が、前記TiW合金層の直上に積層されたAu層を含む、請求
25 の範囲11に記載の半導体素子。
13. 前記金属層がAuの単層からなるか、または、最上層としてAu層を含む積層体である、請求の範囲11に記載の半導体素子。

14. 前記金属層が、Auと同じ融点またはAuよりも高い融点を有する金属のみを含む請求の範囲11に記載の半導体素子。
15. 前記金属層がRhを含まない、請求の範囲10に記載の半導体素子。
16. 前記電極の表面の算術平均粗さRaが0.02μm以下である、請求の範囲1～15のいずれかに記載の半導体素子。
17. n型窒化ガリウム系化合物半導体の表面にTiW合金層を電極の一部として形成する工程を含む、半導体素子の製造方法。
18. Ti-Wターゲットを用いたスパッタリング法によって前記TiW合金層を形成する、請求の範囲17に記載の製造方法。
- 10 19. 前記TiW合金層のTi濃度が70wt%以下である、請求の範囲18に記載の製造方法。
20. 前記TiW合金層を熱処理する工程をさらに有する、請求の範囲18に記載の製造方法。

図 1

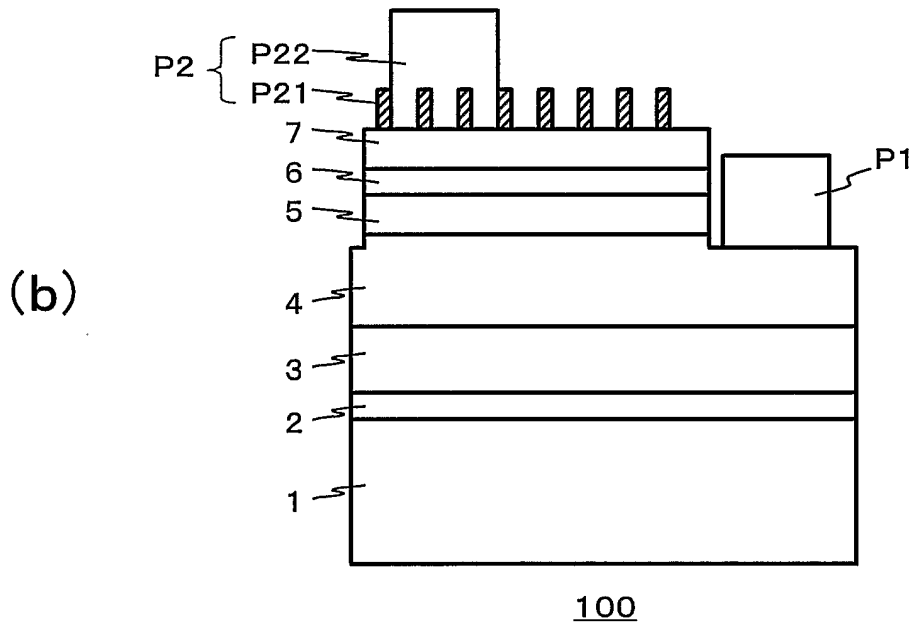
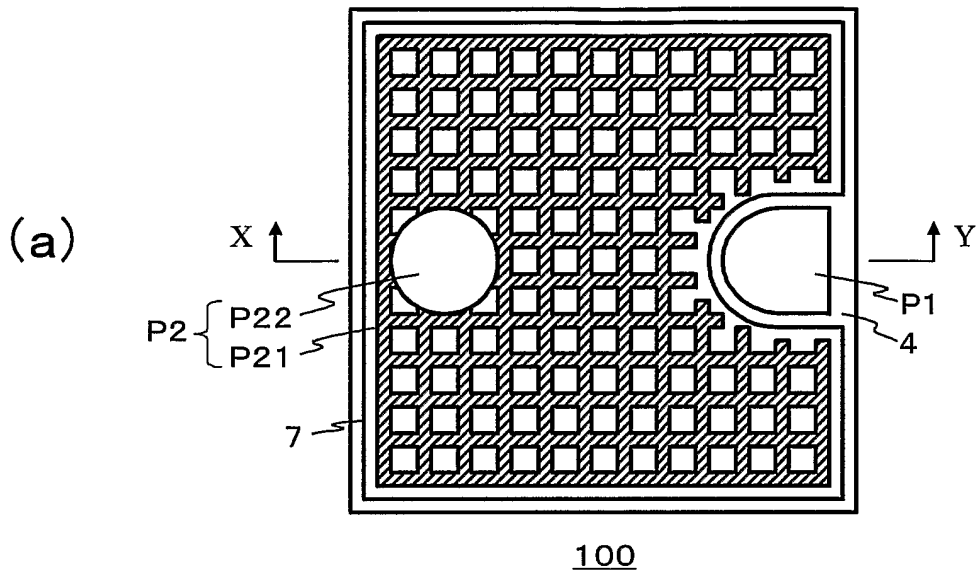


図 2

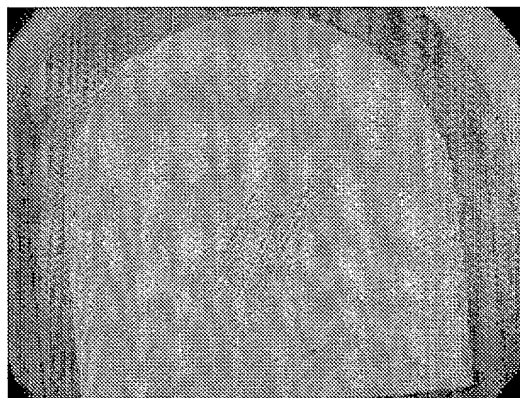


図 3

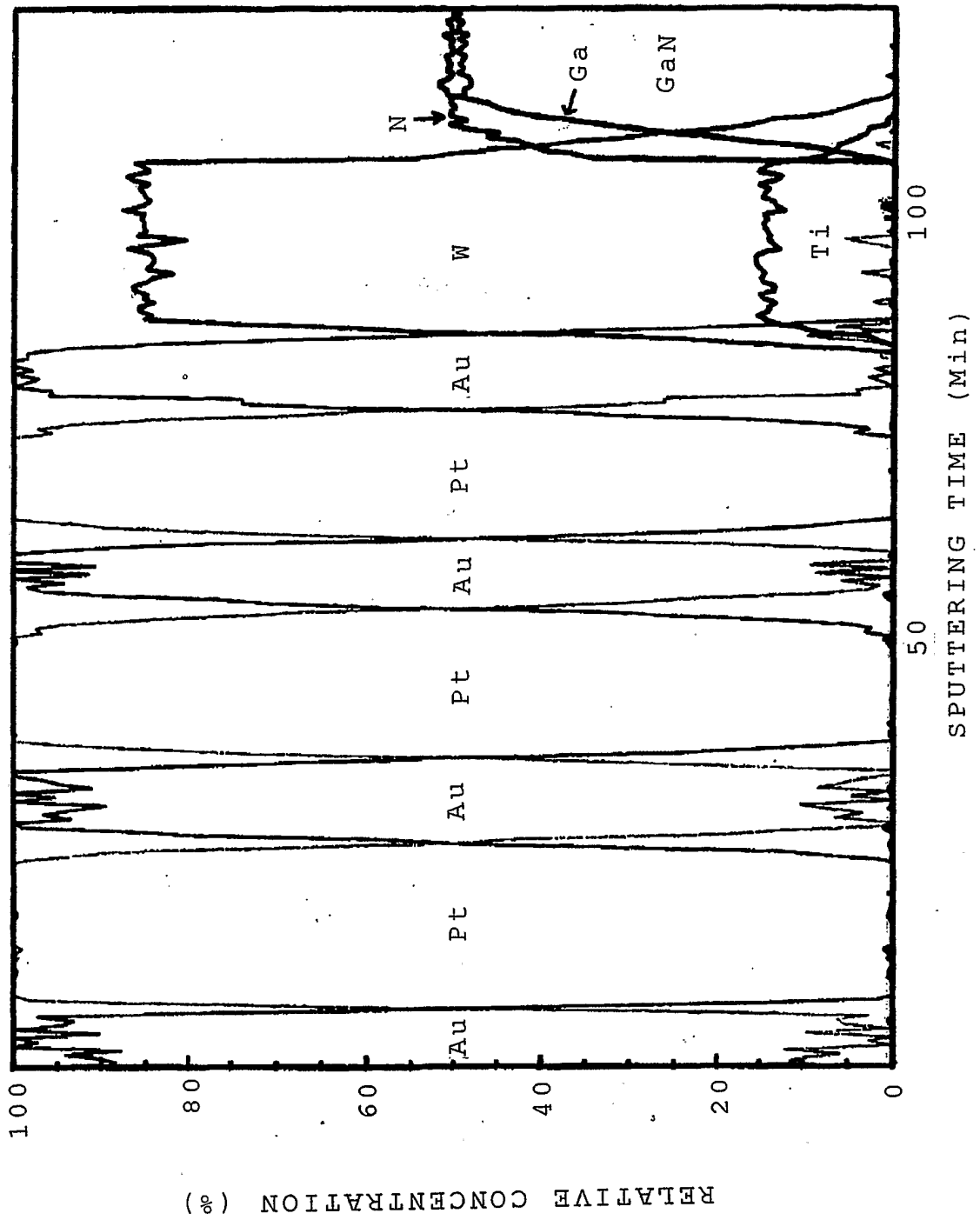


図 4

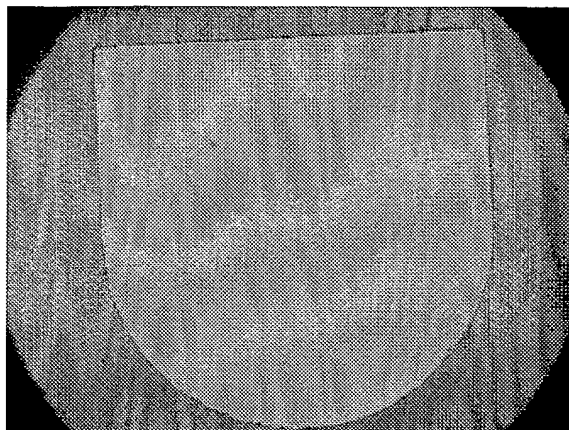


図 5

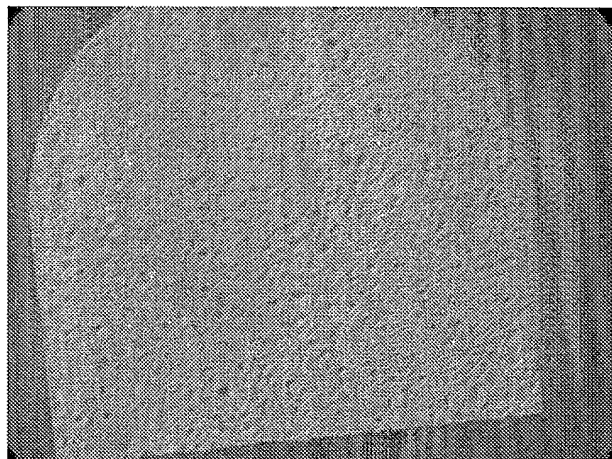
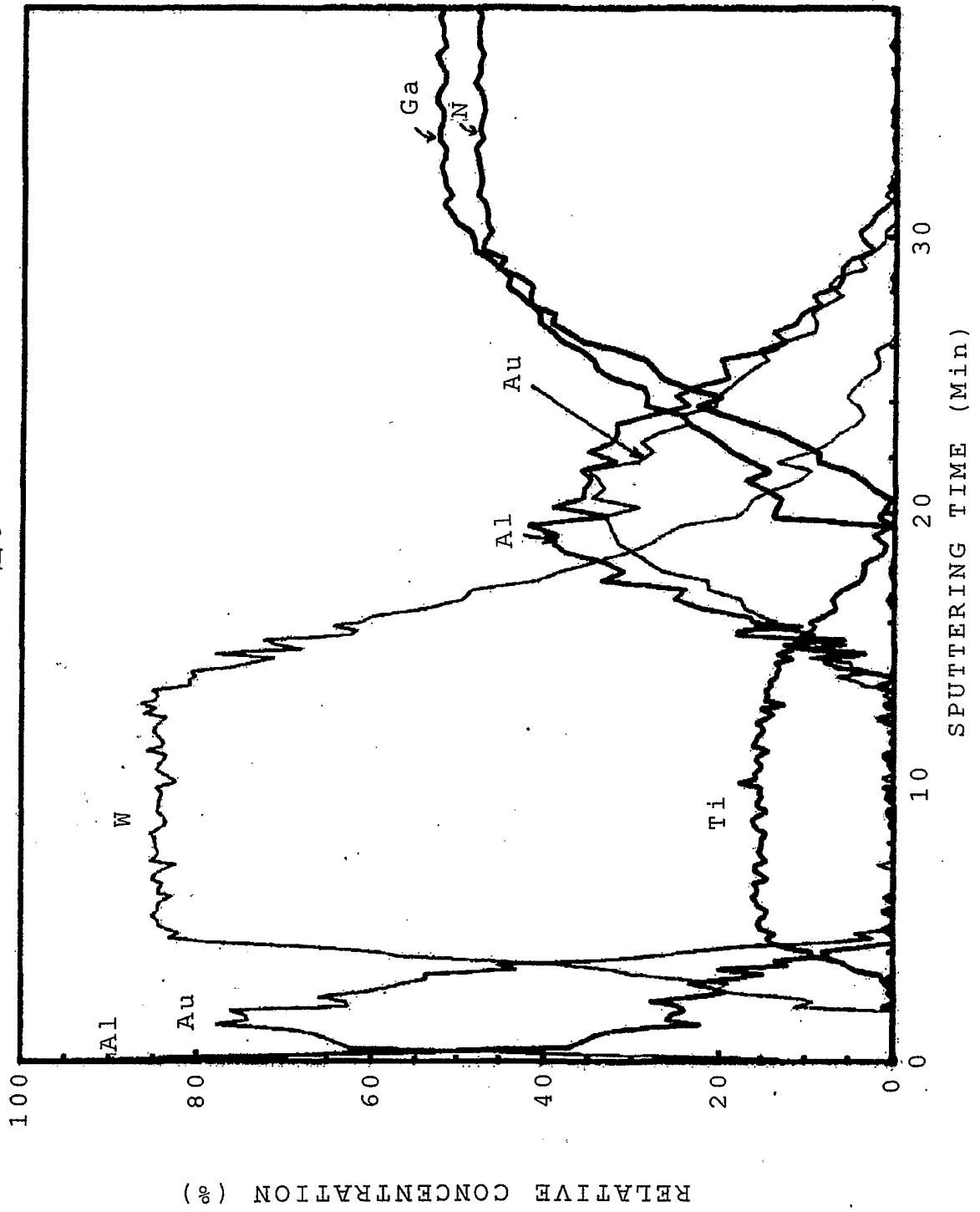


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/00 (2006.01), **H01L21/28** (2006.01), **H01L21/285** (2006.01)

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)

H01L33/00 (2006.01), **H01L21/28** (2006.01), **H01L21/285** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-349595 A (Sharp Corp.), 09 December, 2004 (09.12.04), Full text; all drawings (Family: none)	1, 10-18, 20 2-9, 19
A	JP 2005-051137 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 24 February, 2005 (24.02.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 2004-096061 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 March, 2004 (25.03.04), Full text; all drawings & US 2005/0173739 A1 & EP 1450394 A1 & WO 2004/008512 A1	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2006 (20.06.06)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2006 (27.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L33/00(2006.01), H01L21/28(2006.01), H01L21/285(2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L33/00(2006.01), H01L21/28(2006.01), H01L21/285(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2 0 0 4 - 3 4 9 5 9 5 A (シャープ株式会社) 2 0 0 4 . 1 2 . 0 9 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1,10-18,20 2-9,19
A	J P 2 0 0 5 - 0 5 1 1 3 7 A (日亜化学工業株式会社) 2 0 0 5 . 0 2 . 2 4 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-20

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 20.06.2006	国際調査報告の発送日 27.06.2006
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小野田 誠 電話番号 03-3581-1101 内線 3498

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-096061 A (松下電器産業株式会社) 2004.03.25, 全文, 全図 & US 2005/0173739 A1 & EP 1450394 A1 & WO 2004/008512 A1	1-20