

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/158093 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 33/40 (2010.01) H01L 33/32 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055177
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 23 日(23.02.2016)
- (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 2015-074281 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: ウシオ電機株式会社(USHIO DENKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008150 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三好 晃平(MIYOSHI, Kohei); 〒6710224 兵庫県姫路市別所町佐土 1 1 9 4 番地 ウシオ電機株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3 ー 9 新大阪MTビル 1 号館 2 階 Osaka (JP).

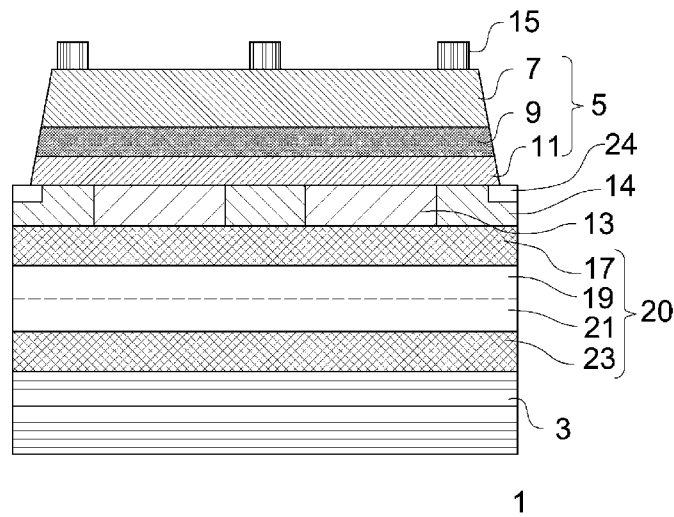
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 窒化物半導体発光素子



(57) Abstract: Provided is a nitride semiconductor light-emitting element capable of emitting light at a low operation voltage while minimizing any decrease in light extraction efficiency. A semiconductor light-emitting element has a support substrate; a semiconductor layer; a first electrode formed on the surface that, among the surfaces of the semiconductor layer, is on the side closer to the support substrate; a second electrode formed on the surface that, among the surfaces of the semiconductor layer, is on the side opposite to the side where the first electrode is formed; and an electroconductive protective layer formed on the surface that, among the surfaces of the first electrode, is on the side opposite to the side where the semiconductor layer is formed. The semiconductor layer comprises a nitride semiconductor, the protective layer includes a metal material having a higher melting point than that of Ag, and the first electrode comprises an Ag alloy containing Ge and Cu.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/158093 A1

---

光取り出し効率の低下を抑制しながらも、低い動作電圧で発光することのできる窒化物半導体発光素子を実現する。半導体発光素子は、支持基板と、半導体層と、半導体層の面のうち支持基板に近い側の面上に形成された第一電極と、半導体層の面のうち第一電極が形成されている側とは反対側の面上に形成された第二電極と、第一電極の面のうち半導体層が形成されている側とは反対側の面上に形成された導電性の保護層とを有する。半導体層は、窒化物半導体で構成され、保護層は融点がA gより高い金属材料を含んで構成され、第一電極は、G e及びC uを含むA g合金で構成される。

## 明 細 書

発明の名称：窒化物半導体発光素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、窒化物半導体発光素子に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、窒化物半導体を用いた発光素子の開発が進められている。この発光素子は、n型半導体層と、p型半導体層と、これらn型半導体層及びp型半導体層に挟まれるように形成された活性層とを含んで構成される。n型半導体層とp型半導体層の間に電位差が設けられることで両者間に電流が流れ、活性層内で電子と正孔が再結合して発光する。活性層内で生成されたこの光を有効に利用すべく、種々の研究開発が進められている。

[0003] 例えば、下記特許文献1には、いわゆる「縦型構造」を有する発光素子が開示されている。縦型構造の素子とは、活性層に対して基板に直交する方向に電圧が印加されることで、活性層が発光する素子を指す。

[0004] 特に縦型構造の素子においては、光の取り出し効率を高めるために、反射材料が設けられることが多い。特許文献1においても、電極に反射性の高い材料を設けることが記載されており、特にAgが好ましい旨の記述がある。

[0005] 図12は、特許文献1に開示された発光素子の断面図を模式的に示したものである。従来の発光素子90は、支持基板91上に導電層92、反射膜93、絶縁層94、反射電極95、半導体層99、及びn側電極100を備えて構成される。半導体層99は、p型半導体層96、活性層97、及びn型半導体層98が支持基板91側から順に積層されて構成される。

[0006] 絶縁層94の下層には金属材料からなる反射膜93が形成されているが、この反射膜93はオーミック性を有さず電極としての機能を奏さない。一方、反射電極95は金属材料からなり、p型半導体層96の間でオーミック接触が実現されることで電極（p側電極）として機能している。

[0007] 反射電極95は、活性層97で生成された光のうち、支持基板91に向か

う方向（図面下向き）に放射された光を反射させて n 型半導体層 98 側（図面上向き）に取り出すことで、光の取り出し効率を高める目的を兼ねている。特許文献 1 では、この反射電極 95 として、上述したように Ag が好ましいとされている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特許第4207781号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 近年、更に低い動作電圧で高い輝度を実現する発光素子が求められている。本発明者の鋭意研究により、図12において反射電極95をAgで構成した場合には、低い動作電圧で発光させることが難しいことを見出した。

[0010] 本発明は、上記の課題に鑑み、光取り出し効率の低下を抑制しながらも、低い動作電圧で発光することのできる窒化物半導体発光素子を実現することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明に係る窒化物半導体発光素子は、  
支持基板と、

前記支持基板の上層に形成され、n型半導体層、p型半導体層、及び、前記支持基板の面に直交する方向に前記n型半導体層と前記p型半導体層とで挟まれた活性層を含む半導体層と、

前記半導体層の面のうち、前記支持基板に近い側の面上に形成された第一電極と、

前記半導体層の面のうち、前記第一電極が形成されている側とは反対側の面上に形成された第二電極と、

前記第一電極の面のうち、前記半導体層が形成されている側とは反対側の面上に形成された導電性の保護層とを有し、

前記半導体層は、窒化物半導体で構成され、

前記保護層は、融点がA g より高い金属材料を含んで構成され、

前記第一電極は、G e 及びC u を含むA g 合金で構成される。

[0012] A g の仕事関数は4.3 e Vであり、G e の仕事関数は5.1 e Vであり、C u の仕事関数は4.6 e Vである。上記の構成によれば、第一電極の構成材料として、A g に加えて、仕事関数の大きい材料であるG e 及びC u が含まれることで、半導体層との間でのオーミックコンタクトが容易に形成できる。また、第一電極の構成材料にC u が含まれることで、耐熱性が向上する。この結果、A g のボールアップが抑制されるため、半導体層と第一電極との密着性が向上する。これらにより、半導体層と第一電極との接触抵抗が低下するため、従来よりも動作電圧の低減を図ることができる。「A g のボールアップ」とは、A g のマイグレーションによって部分的に凝縮する現象を指す。

[0013] 更に、第一電極にC u が含まれることで、純粋なA g よりも耐酸化性が向上する。また、第一電極にG e が含まれることで、純粋なA g よりも耐硫化性が向上する。この結果、第一電極に含まれるA g が酸化又は硫化することによって反射率が低下することが抑制される。

[0014] つまり、上記の第一電極によれば、反射率の低下を抑制しながらも、半導体層との間の接触抵抗を低くすることができる。よって、このような第一電極を備えた窒化物半導体発光素子によれば、高い光取り出し効率と低い動作電圧を両立することができる。

[0015] 前記窒化物半導体発光素子は、前記保護層の面のうち、前記第一電極が形成されている側とは反対側の面上に形成された接合層を有するものとしても構わない。このとき、前記保護層は、P t、T i の少なくとも一方を含んで構成されるものとしても構わない。

[0016] この接合層は、窒化物半導体発光素子を製造するに際し、前記支持基板とは別の基板（成長基板）上に半導体層を成長させた後、この成長基板と支持基板を貼り合わせるために設けられる。接合層を構成する材料（例えばA u

—S n など) は、A g に比べて反射率が大幅に低い。このため、仮に接合層を構成する材料が第一電極側に拡散してしまうと、第一電極における光の反射率が低下して、光取り出し効率の低下を招く。上記のように、接合層と第一電極の間に、P t 又はT i の少なくとも一方を含んで構成される保護層を備えることで、接合層を構成する材料が第一電極側に拡散することが抑制されるため、反射率が低下することが抑制される。

[0017] 前記 p 型半導体層が前記第一電極に接触する構成とすることができる。

[0018] このとき、前記 n 型半導体層、及び前記 p 型半導体層は、いずれも A l 及びG a を含む窒化物半導体で構成されるものとしても構わない。また、前記活性層は、波長 3 6 5 n m 以上 4 0 5 n m 以下の光を生成可能な窒化物半導体で構成されるものとしても構わない。

[0019] 波長が 3 6 5 n m 以上 4 0 5 n m 以下の近紫外領域の光については、G a N によって 5 % 以上 9 0 % 以下程度吸収されてしまう。従って、近紫外領域の光を射出する窒化物発光素子としては、光取り出し効率を高める観点から、G a N よりもバンドギャップエネルギーの高い A l N を G a N に含めた窒化物半導体 (例えば A l G a N や A l I n G a N) で構成するのが好ましい。

[0020] しかしながら、A l N と G a N の混晶材料 (ここでは A l G a N と記載する) はバンドギャップエネルギーが G a N より高いため、p 型化した場合のアクセプタ準位が深くなってしまう。すなわち、G a N と A l G a N に対して同一の不純物濃度で p 型ドーパントを導入したとしても、例えば A l 組成 2 0 % 程度で A l G a N を構成した場合、正孔濃度は A l G a N の方が G a N よりも 1 桁程度低下してしまう。このため、p 型半導体層を A l G a N で構成した場合、G a N で構成した場合よりも動作電圧が上昇する傾向にある。

[0021] しかし、上記の構成によれば、p 型半導体層に接触して形成されている第一電極が、G e 及びC u を含む A g 合金で構成されているため、p 型半導体層との密着性が高い。よって、p 型半導体層が A l 及びG a を含む窒化物半

導体で構成される場合であっても、第一電極とp型半導体層の間での低い接触抵抗が実現できる。この結果、動作電圧の低い近紫外領域の半導体発光素子可以实现できる。また、第一電極と接触する領域に形成されるp型半導体層、すなわちp型コンタクト層についても、Ga<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>よりも低い吸収率を示す、Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nを含む窒化物半導体で構成できるため、高い光取り出し効率が実現される。

[0022] 前記第一電極を構成するAg合金がAlを含むものとしても構わない。

[0023] 第一電極にAlが含まれることで、Agのマイグレーションが抑制され、Agの凝集が抑えられる。この結果、Agのボールアップが抑制されるため、半導体層と第一電極との密着性が更に向上し、動作電圧を低下することができる。

[0024] また、活性層で生成される光が近紫外領域の波長帯である場合、第一電極にAlが含まれることで、反射率を向上させることができる。

[0025] 前記第一電極を構成するAg合金がPdを含むものとしても構わない。

[0026] Pdの仕事関数は5.1 eVである。上記の構成によれば、第一電極に仕事関数の大きい材料であるPdが含まれることで、半導体層との間でのオーミックコンタクトが容易に形成できる。

[0027] 前記第一電極を構成するAg合金は、Geの質量%濃度が0.1 wt %以下であり、Cuの質量%濃度が0.5 wt %以下であるものとしても構わない。

[0028] 上記構成によれば、反射率の低下を最大限抑制しながらも、動作電圧の低い窒化物半導体発光素子可以实现できる。

## 発明の効果

[0029] 本発明の窒化物半導体発光素子によれば、光取り出し効率が低下するのを抑制しながらも、動作電圧を低下させることができる。

## 図面の簡単な説明

[0030] [図1]窒化物半導体発光素子の一実施形態の構成を模式的に示す断面図である。

[図2A]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2B]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2C]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2D]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2E]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2F]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2G]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2H]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2I]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図2J]窒化物半導体発光素子の製造方法を模式的に示す工程断面図の一部である。

[図3A]検証用の窒化物半導体発光素子の構成を模式的に示す断面図である。

[図3B]検証用の窒化物半導体発光素子の構成を模式的に示す断面図である。

[図4A]図3 Aに示す発光素子の電流電圧特性を示すグラフである。

[図4B]図3 Bに示す発光素子の電流電圧特性を示すグラフである。

[図5]検証用の窒化物半導体発光素子の構成を模式的に示す断面図である。

[図6]図1に示す発光素子及び図5に示す発光素子の電流電圧特性を比較したグラフである。

[図7A]図5に示す発光素子を製造する途中の段階での写真である。

[図7B]図1に示す発光素子を製造する途中の段階での写真である。

[図8]第一電極に混在させるCuの濃度と、第一電極の反射特性及びアニール後の第一電極の表面状態との関係を示す表である。

[図9]第一電極に混在させるGeの濃度と、発光素子の動作電圧及び光出力の関係を示す表である。

[図10]図1に示す発光素子及び図5に示す発光素子の双方において、p型コンタクト層をGaNで形成した場合と、AlGaNで形成した場合とで、動作電圧を比較した表である。

[図11]窒化物半導体発光素子の別実施形態の構成を模式的に示す断面図である。

[図12]従来の発光素子の構成を模式的に示す図面である。

### 発明を実施するための形態

[0031] 本発明の窒化物半導体発光素子につき、図面を参照して説明する。なお、各図において、図面の寸法比と実際の寸法比は必ずしも一致しない。また、以下において、「AlGaN」という記述は、 $\text{Al}_m\text{Ga}_{1-m}\text{N}$  ( $0 < m < 1$ ) という記述と同義であり、AlとGaの組成比の記述を単に省略して記載したものであって、AlとGaの組成比が1:1である場合に限定する趣旨ではない。「InGaN」という記述についても同様である。

[0032] [構成]

図1は、本発明の窒化物半導体発光素子の一実施形態の構成を模式的に示す断面図である。図1に示す窒化物半導体発光素子1は、支持基板3、半導体層5、第一電極13、第二電極15、及び保護層17を含んで構成される。以下では、窒化物半導体発光素子1を単に「発光素子1」と適宜略記する。

[0033] (支持基板3)

支持基板3は、例えばCuW、W、Moなどの導電性基板、又はSiなどの半導体基板で構成される。

[0034] (半導体層5)

本実施形態では、半導体層 5 は、支持基板 3 に近い側から p 型半導体層 11、活性層 9 及び n 型半導体層 7 が順に積層されて形成されている。

[0035] 本実施形態では、p 型半導体層 11 は、例えば Mg、Be、Zn、又は C などの p 型不純物がドーピングされた AlGaIn で構成される。

[0036] 活性層 9 は、例えば InGaIn で構成される発光層及び n 型 AlGaIn で構成される障壁層が周期的に繰り返されてなる半導体層で形成される。これらの層はアンドーピングでも p 型又は n 型にドーピングされていても構わない。活性層 9 は、少なくともエネルギーバンドギャップの異なる 2 種類の材料からなる層が積層されて構成されていればよい。活性層 9 の構成材料は、生成したい光の波長に応じて適宜選択される。本実施形態では、活性層 9 は、波長 365 nm 以上 405 nm 以下の光を生成可能な窒化物半導体で構成されているものとする。

[0037] 本実施形態では、n 型半導体層 7 は、例えば Si、Ge、S、Se、Sn、又は Te などの n 型不純物がドーピングされた AlGaIn で構成される。n 型半導体層 7 は、p 型半導体層 11 と異なる組成の材料で構成されているものとしても構わない。

[0038] (第一電極 13、第二電極 15)

第一電極 13 は、活性層 9 から射出される光に対して高い反射率（例えば 75% 以上であり、より好ましくは 90% 以上）を示す導電性の材料で構成される。より具体的には、Ge 及び Cu を含む Ag 合金で構成されている。本実施形態では、第一電極 13 が p 側電極を構成する。

[0039] 第二電極 15 は、n 型半導体層 7 の上面に形成されており、例えば Cr-Au で構成される。第二電極 15 には、例えば Au、Cu などで構成されるワイヤ（不図示）が連絡されているものとしても構わない。このとき、ワイヤの他端がパッケージ基板の給電パターンなどに接続されることで、第二電極 15 は発光素子 1 の給電端子として機能する。本実施形態では、第二電極 15 が n 側電極を構成する。

[0040] 第一電極 13 と第二電極 15 の間に電圧を印加することで、活性層 9 内を

電流が流れ、活性層 9 が発光する。

[0041] 第一電極 13 は、上述したように、活性層 9 で生成される光に対して高い反射率を示す材料で構成される。発光素子 1 は、活性層 9 から射出された光を図 1 の上方向（n 型半導体層 7 側）に取り出すことが想定されている。第一電極 13 は、活性層 9 から支持基板 3 側に向けて射出された光を n 型半導体層 7 側に向けて反射させることで、光取り出し効率を高める機能を果たしている。

[0042] （導電層 20）

導電層 20 は、支持基板 3 の上層に形成されている。本実施形態では、導電層 20 は、保護層 23、接合層 21、接合層 19 及び保護層 17 の多層構造で構成されている。

[0043] 接合層 19 及び接合層 21 は、例えば Au-Sn、Au-In、Au-Cu-Sn、Cu-Sn、Pd-Sn、Sn などで構成される。後述するように、これらの接合層 19 と接合層 21 は、支持基板 3 上に形成された接合層 21 と、別の基板（後述する成長基板 25）上に形成された接合層 19 を対向させた後に、両者を貼り合わせることで形成されたものである。これらの接合層 19 及び接合層 21 は、単一の層として一体化されているものとしても構わない。

[0044] 保護層 17 は、本実施形態では、Ni/Ti/Pt の多層構造で構成される。このうち、Ti/Pt 層は、接合層（19，21）を構成する材料が第一電極 13 側に拡散して、第一電極 13 の反射率が低下することを抑制する目的で設けられている。また、Ni 層は、Ti/Pt 層に含まれる材料、特に Ti が第一電極 13 側に拡散し、第一電極 13 の反射率が低下することを抑制する目的で設けられている。ただし、保護層 17 は、少なくとも接合層（19，21）を構成する材料が拡散するのを抑制する機能を有する材料で構成されていればよく、Pt、Ti の少なくとも一方を含んでいればよい。

[0045] 保護層 23 は、例えば保護層 17 と同一の材料で構成され、接合層（19，21）を構成する材料が支持基板 3 側に拡散するのを抑制する目的で設け

られている。ただし、保護層 23 は必ずしも備えられていなくても構わない。

[0046] (電流遮断層 14)

発光素子 1 は、導電層 20 の一部上面に電流遮断層 14 を備えている。本実施形態では、電流遮断層 14 は、第一電極 13 と同一の材料、すなわち Ag 合金で構成されている。

[0047] 図 1 に示すように、第一電極 13 及び電流遮断層 14 は、いずれも p 型半導体層 11 と接触して形成されている。第一電極 13 は、p 型半導体層 11 との間でオーミック接触が形成されている。一方、電流遮断層 14 は、p 型半導体層 11 との間でショットキー接触が形成されており、p 型半導体層 11 との接触抵抗が、第一電極 13 よりも高い。

[0048] 電流遮断層 14 は、支持基板 3 の面に直交する方向（以下、一例として「鉛直方向」と記載する。）に関して、第二電極 15 に対向する位置に形成されている。仮に、鉛直方向に第二電極 15 と対向する位置において、p 型半導体層 11 との接触抵抗が低い層が形成されている場合、発光素子 1 に対して電圧を印加すると、鉛直方向に第二電極 15 と対向する領域内に大部分の電流が流れてしまう。この結果、活性層 9 の特定の領域のみが発光してしまい、発光効率が低下する。電流遮断層 14 は、活性層 9 を流れる電流を支持基板 3 の面に平行な方向（以下、一例として「水平方向」と記載する。）に拡げることで、活性層 9 の発光効率を高める機能を有している。

[0049] また、本実施形態のように、電流遮断層 14 が、活性層 9 で生成された光に対して高い反射率を示す材料で形成されることで、第一電極 13 と同様の理由により、光取り出し効率を向上させることができる。

[0050] (絶縁層 24)

本実施形態において、発光素子 1 は、電流遮断層 14 の一部上面に形成された絶縁層 24 を備えている。絶縁層 24 は、例えば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Zr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  など構成される。この絶縁層 24 は、製造方法の項で後述するように、素子分離時におけるエッチングストップパとして機能させる

目的で設けられている。

[0051] なお、図 1 では図示していないが、半導体層 5 の側面に保護膜としての絶縁層を形成しても構わない。なお、この保護膜としての絶縁層は、透光性を有する材料（例えば  $\text{SiO}_2$  など）で構成するのが好ましい。また、光取り出し効率を更に高める目的で、 $n$  型半導体層 7 の上面に微小の凹凸（メサ構造）を形成しても構わない。

[0052] 図 1 に示す発光素子 1 によれば、光取り出し効率が低下することを抑制しながらも、従来の素子よりも低い動作電圧で発光させることができる点については、製造方法の説明をした後に実施例を参照して後述される。

[0053] [製造方法]

次に、発光素子 1 の製造方法の一例につき、図 2 A～図 2 J に模式的に示す工程断面図を参照して説明する。なお、以下で説明する製造条件や膜厚等の寸法はあくまで一例である。

[0054] (ステップ S 1)

図 2 A に示すように、成長基板 2 5 を準備する。成長基板 2 5 としては、一例として C 面を有するサファイア基板を用いることができる。

[0055] 準備工程として、成長基板 2 5 のクリーニングを行う。このクリーニングは、より具体的な一例としては、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition: 有機金属化学気相蒸着) 装置の処理炉内に成長基板 2 5 を配置し、処理炉内に流量が例えば  $10 \text{ s l m}$  の水素ガスを流しながら、炉内温度を例えば  $1150^\circ\text{C}$  に昇温することにより行われる。

[0056] (ステップ S 2)

図 2 B に示すように、成長基板 2 5 の上層に、アンドープ層 2 7、 $n$  型半導体層 7、活性層 9、及び  $p$  型半導体層 1 1 を順に形成する。このステップ S 2 は、例えば以下の手順で行われる。

[0057] まず、成長基板 2 5 の上面に、 $\text{GaN}$  よりなる低温バッファ層を形成し、その上層に  $\text{GaN}$  よりなる下地層を形成する。これらの低温バッファ層及び下地層がアンドープ層 2 7 に対応する。具体的なアンドープ層 2 7 の形成方

法は、例えば以下の通りである

[0058] まず、MOCVD装置の炉内圧力を100kPa、炉内温度を480℃とする。そして、処理炉内にキャリアガスとして流量がそれぞれ5slmの窒素ガス及び水素ガスを流しながら、原料ガスとして、流量が50 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のトリメチルガリウム（TMG）及び流量が250000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のアンモニアを処理炉内に68秒間供給する。これにより、成長基板25の表面に、厚みが20nmのGaNよりなる低温バッファ層を形成する。

[0059] 次に、MOCVD装置の炉内温度を1150℃に昇温する。そして、処理炉内にキャリアガスとして流量が20slmの窒素ガス及び流量が15slmの水素ガスを流しながら、原料ガスとして、流量が100 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のTMG及び流量が250000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のアンモニアを処理炉内に30分間供給する。これにより、低温バッファ層の表面に、厚みが1.7 $\mu\text{m}$ のGaNよりなる下地層を形成する。

[0060] 次に、アンドープ層27の上層にn型半導体層7を形成する。n型半導体層7の具体的な形成方法は、例えば以下の通りである。

[0061] まず、引き続き炉内温度を1150℃とした状態で、MOCVD装置の炉内圧力を30kPaとする。そして、処理炉内にキャリアガスとして流量が20slmの窒素ガス及び流量が15slmの水素ガスを流しながら、原料ガスとして、流量が94 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のTMG、流量が6 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のトリメチルアルミニウム（TMA）、流量が250000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のアンモニア及び流量が0.013 $\mu\text{mol}/\text{min}$ のテトラエチルシランを処理炉内に60分間供給する。これにより、例えば $\text{Al}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ の組成を有し、厚みが2 $\mu\text{m}$ のn型半導体層7がアンドープ層27の上層に形成される。

[0062] なお、この後、TMAの供給を停止すると共に、それ以外の原料ガスを6秒間供給することにより、n型AlGaN層の上層に、厚みが5nm程度のn型GaNよりなる保護層を有してなるn型半導体層7を実現してもよい。

[0063] 上記の説明では、 $n$ 型半導体層7に含まれる $n$ 型不純物をSiとする場合について説明したが、 $n$ 型不純物としては、Si以外にGe、S、Se、Sn又はTe等を用いることができる。

[0064] 次に、 $n$ 型半導体層7の上層に活性層9を形成する。活性層9の具体的な形成方法は、例えば以下の通りである。

[0065] まずMOCVD装置の炉内圧力を100kPa、炉内温度を830℃とする。そして、処理炉内にキャリアガスとして流量が15slmの窒素ガス及び流量が1slmの水素ガスを流しながら、原料ガスとして、流量が10 $\mu$ mol/minのTMG、流量が12 $\mu$ mol/minのトリメチルインジウム(TMI)及び流量が300000 $\mu$ mol/minのアンモニアを処理炉内に48秒間供給するステップを行う。その後、流量が10 $\mu$ mol/minのTMG、流量が1.6 $\mu$ mol/minのTMA、0.002 $\mu$ mol/minのテトラエチルシラン及び流量が300000 $\mu$ mol/minのアンモニアを処理炉内に120秒間供給するステップを行う。以下、これらの2つのステップを繰り返すことにより、厚みが2nmのInGa<sub>0.3</sub>Nよりなる発光層、及び厚みが7nmの $n$ 型AlGa<sub>0.3</sub>Nよりなる障壁層が15周期積層されてなる活性層9が、 $n$ 型半導体層7の上層に形成される。

[0066] 次に、活性層9の上層に $p$ 型半導体層11を形成する。 $p$ 型半導体層11の具体的な形成方法は、例えば以下の通りである。

[0067] 具体的には、MOCVD装置の炉内圧力を100kPaに維持し、処理炉内にキャリアガスとして流量が15slmの窒素ガス及び流量が25slmの水素ガスを流しながら、炉内温度を1025℃に昇温する。その後、原料ガスとして、流量が35 $\mu$ mol/minのTMG、流量が20 $\mu$ mol/minのTMA、流量が250000 $\mu$ mol/minのアンモニア及び $p$ 型不純物をドーピングするための流量が0.1 $\mu$ mol/minのビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg)を処理炉内に60秒間供給する。これにより、活性層9の表面に、厚みが20nmのAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Nの組成を有する正孔供給層を形成する。その後、TMAの流量を4 $\mu$ mol/minに変

更して原料ガスを360秒間供給することにより、厚みが120nmの $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ の組成を有する正孔供給層を形成する。これらの正孔供給層によりp型半導体層11が形成される。

[0068] なお、上述した正孔供給層の上層に、p型不純物濃度が高濃度のコンタクト層を形成するものとしても構わない。この場合、具体的には、原料ガスとして、流量が $17\mu\text{mol}/\text{min}$ のTMG、流量が $2\mu\text{mol}/\text{min}$ のTMA、流量が $250000\mu\text{mol}/\text{min}$ のアンモニア及びp型不純物をドーピングするための流量が $0.2\mu\text{mol}/\text{min}$ のビスシクロペンタジエニルマグネシウム( $\text{Cp}_2\text{Mg}$ )を処理炉内に180秒間供給する。これにより、活性層9の表面に、厚みが20nmの $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の組成を有するp- $\text{AlGaIn}$ コンタクト層を形成する。

[0069] (ステップS3)

ステップS2で得られたウェハに対して活性化処理を行う。具体的な一例としては、RTA(Rapid Thermal Anneal: 急速加熱)装置を用いて、窒素雰囲気下中650℃で15分間の活性化処理を行う。

[0070] (ステップS4)

p型半導体層11の上面の所定箇所に絶縁層24を形成する(図2C参照)。

[0071] より具体的には、隣接する素子との境界となる領域内におけるp型半導体層11の上面に、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ をスパッタリング法によって膜厚100nm程度成膜することで絶縁層24を形成する。なお、成膜する材料は絶縁性材料であればよく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の他、 $\text{SiN}$ や $\text{SiO}_2$ でも構わない。なお、絶縁層24の膜厚は適宜設定されるものとしてよい。

[0072] (ステップS5)

p型半導体層11の上面の所定領域に第一電極13を形成する(図2C参照)。第一電極13の具体的な形成方法は、例えば以下の通りである。

[0073] p型半導体層11の上面の所定領域に、Ge及びCuを含むAg合金で構成された材料膜を成膜する。一例としては、スパッタ装置にて、p型半導体

層 1 1 の上面の所定領域に、膜厚 2 0 0 n m 程度の A g 合金を成膜する。本実施形態では、一例として、質量%が 0. 0 5 % w t の G e、0. 3 % w t の C u を含む A g 合金を成膜する。

[0074] その後、R T A 装置等を用いてドライエア又は不活性ガス雰囲気中で所定の温度条件下でコンタクトアニール処理を行い、A g 合金と p 型半導体層 1 1 とのオーミック接触を形成させる。これにより、A g 合金で構成された第一電極 1 3 が形成される。

[0075] なお、本ステップ S 5 を、ステップ S 4 の前に行っても構わない。

[0076] (ステップ S 6)

p 型半導体層 1 1 が露出している領域、及び絶縁層 2 4 の上面に電流遮断層 1 4 を形成する (図 2 D 参照)。

[0077] より具体的な一例としては、ステップ S 5 と同様に、スパッタ装置にて膜厚 2 0 0 n m の A g 合金を成膜する。本実施形態では、ステップ S 5 と同じ材料膜を成膜する場合について説明するが、成膜材料を異ならせても構わない。

[0078] そして、ステップ S 5 よりも低温でアニール処理をするか、又はアニール処理を行わない。これにより、本ステップで成膜された A g 合金、p 型半導体層 1 1 との間でショットキー接触が形成される。これにより電流遮断層 1 4 が形成される。

[0079] (ステップ S 7)

第一電極 1 3 及び電流遮断層 1 4 の上面を覆うように、全面に保護層 1 7 を形成する。その後、保護層 1 7 の上面に接合層 1 9 を形成する (図 2 E 参照)。具体的な方法の一例は以下のとおりである。

[0080] まず、電子線蒸着装置 (E B 装置) を用いて、膜厚 1 0 0 n m の T i と膜厚 2 0 0 n m の P t を 3 周期成膜することで保護層 1 7 を形成する。更にその後、保護層 1 7 の上面 (P t 表面) に、膜厚 1 0 n m の T i を蒸着させた後、A u 8 0 % S n 2 0 % で構成される A u - S n ハンダを膜厚 3  $\mu$  m 蒸着させることで接合層 1 9 を形成する。

## [0081] (ステップS 8)

成長基板 2 5 とは別に準備された支持基板 3 の上面に、ステップ S 7 と同様の方法で、保護層 2 3 及び接合層 2 1 を形成する（図 2 F 参照）。支持基板 3 としては、上述したように Cu W、W、Mo 等の導電性基板、又は Si 等の半導体基板を利用することができる。なお、保護層 2 3 については形成しないものとしても構わない。

## [0082] (ステップS 9)

図 2 G に示すように、成長基板 2 5 の上層に形成された接合層 1 9 と、支持基板 3 の上層に形成された接合層 2 1 を貼り合わせることで、成長基板 2 5 と支持基板 3 の貼り合わせを行う。具体的な一例としては、280℃の温度、0.2 MPa の圧力下で、貼り合わせ処理が行われる。

[0083] この工程により、接合層 1 9 及び接合層 2 1 が溶融して接合されることで、支持基板 3 と成長基板 2 5 が表裏面に貼り合わされた構造が形成される。つまり、接合層 1 9 と接合層 2 1 は、本ステップ以後においては一体化されているものとして構わない。そして、本ステップ S 9 の実行前の段階で保護層 2 3 及び保護層 1 7 が形成されていることで、接合層（1 9，2 1）の構成材料の拡散が抑制されている。

## [0084] (ステップS 10)

次に、成長基板 2 5 を剥離する（図 2 H 参照）。より具体的には、成長基板 2 5 を上に向け、支持基板 3 を下に向けた状態で、成長基板 2 5 側からレーザを照射する。ここで、照射するレーザを、成長基板 2 5 の構成材料（本実施形態ではサファイア）を透過し、アンドープ層 2 7 の構成材料（本実施形態では Ga N）によって吸収されるような波長の光とする。これにより、アンドープ層 2 7 でレーザ光が吸収されるため、成長基板 2 5 とアンドープ層 2 7 の界面が高温化して Ga N が分解され、成長基板 2 5 が剥離される。

[0085] その後、ウェハ上に残存している Ga N（アンドープ層 2 7）を、塩酸等を用いたウェットエッチング、又は ICP 装置を用いたドライエッチングによって除去し、n 型半導体層 7 を露出させる。なお、本ステップ S 10 にお

いてアンドープ層 27 が除去されて、p 型半導体層 11、活性層 9、及び n 型半導体層 7 が、支持基板 3 側からこの順に積層されてなる半導体層 5 が残存する（図 2 I 参照）。

[0086] (ステップ S 11)

次に、図 2 J に示すように、隣接する素子同士を分離する。具体的には、隣接素子との境界領域に対し、ICP 装置を用いて絶縁層 24 の上面が露出するまで半導体層 5 をエッチングする。このとき、上述したように絶縁層 24 はエッチングストッパーとして機能する。

[0087] なお、図 2 J では、半導体層 5 の側面が鉛直方向に対して傾斜を有するように図示しているが、これは一例であって、このような形状に限定する趣旨ではない。

[0088] (ステップ S 12)

次に、n 型半導体層 7 の上面の所定の領域、より詳細には、n 型半導体層 7 の上面のうち、第一電極 13 に対して鉛直方向に対向しない領域の一部、すなわち電流遮断層 14 に対して鉛直方向に対向する領域の一部に、第二電極 15 を形成する。第二電極 15 を形成する具体的な方法の一例としては、膜厚 100 nm の Cr と膜厚 3  $\mu$ m の Au を蒸着した後、窒素雰囲気中で 250℃、1 分間程度のアニール処理を行う。

[0089] (ステップ S 13)

次に、各素子同士を例えばレーザダイシング装置によって分離し、支持基板 3 の裏面を例えば Ag ペーストにてパッケージと接合する。その後は、第二電極 15 の一部領域に対してワイヤボンディングを行う。以上の工程を経て、図 1 に示す発光素子 1 が製造される。

[0090] [検証]

以下において、本実施形態の発光素子 1 によれば、従来の素子よりも動作電圧を低下できる点につき説明する。

[0091] 図 3 A 及び図 3 B は、検証用に作成された発光素子の構成を模式的に示す断面図であり、いずれの素子も、いわゆるフリップチップ型の構造を有して

いる。なお、図3A及び図3Bにおいて、図1に示す発光素子1と同一の材料で構成されているものについては同一の符号を付している。

[0092] 図3Aに示す検証用の発光素子40aは、以下の手順で作製された素子である。

[0093] まず、上述したステップS1～S3と同様の工程を行う。その後、一部領域内のp型半導体層11及び活性層9をエッチングして、n型半導体層7を露出させる。その後、ステップS5と同様に、p型半導体層11の上面にGe及びCuを含むAg合金からなる第一電極13を形成し、ステップS12と同様に、n型半導体層7の上面に第二電極15を形成する。そして、第一電極13及び第二電極15のそれぞれに対して、電流供給部となるパッド電極43を形成した後、配線パターンが形成された素子基板41とパッド電極43とをボンディング電極45によって連結する。これにより、図3Aに示す発光素子40aが形成される。

[0094] なお、図3Bに示す検証用の発光素子40bは、Ag合金からなる第一電極13に代えて、純粋なAgからなる第一電極50を形成した点以外は、発光素子40aと同一の構成である。

[0095] 図4Aは、図3Aに示した発光素子40aの電流電圧特性を示すグラフである。また、図4Bは、図3Bに示した発光素子40bの電流電圧特性を示すグラフである。図4A及び図4Bによれば、フリップチップ型の発光素子では、Ge及びCuを含むAg合金からなる第一電極13を備える場合と、純粋なAgからなる第一電極50を備える場合とで、動作電圧にほとんど差が生じないことが確認される。

[0096] 図5は、検証用に作製された発光素子の構成を模式的に示す断面図である。図5に示す発光素子40cは、第一電極50及び電流遮断層51をいずれも純粋なAgで構成した点が図1の発光素子1と異なっている。

[0097] 図6は、図5の発光素子40cと図1の発光素子1の電流電圧特性を対比したグラフである。図4A及び図4Bに示した結果とは異なり、図6によれば、第一電極13をAg合金で形成した発光素子1の方が、第一電極50を

純粋な A g で形成した発光素子 4 0 c と比較して動作電圧が低減されていることが分かる。

[0098] 以上の結果から、p 型半導体層 1 1 に対して電流を供給するための電極を A g 合金で形成する場合と純粋な A g で形成する場合を比べると、フリップチップ型の素子では動作電圧に差は生じない一方で、縦型の素子では A g 合金で形成することで動作電圧を低下させる効果が得られることが分かる。この理由について、現時点では定かではないが、本発明者は以下のように推察している。

[0099] 発光素子 4 0 c の第一電極 5 0 を構成する A g は、加熱により凝集しやすいという性質を有している。よって、p 型半導体層 1 1 との間でのオーミックコンタクトを確保するためのアニール工程（ステップ S 5）によって、第一電極 5 0 が加熱されることで、第一電極 5 0 を構成する A g が凝集し、一部の領域においてボールアップ現象が生じる。これに対し、発光素子 1 のように、第一電極 1 3 を A g 合金で構成した場合には、かかるボールアップ現象の発現が抑制される。

[0100] 図 7 A 及び図 7 B は、第一電極（1 3，5 0）を形成した状態で加熱した後の表面状態を示す写真である。図 7 A が発光素子 4 0 c の写真に対応し、図 7 B が発光素子 1 の写真に対応する。図 7 A の写真には、表面に多くの黒い斑点 6 0 が現れており、これは A g のボールアップ現象が生じていることを示唆している。一方、図 7 B の写真には図 7 A のような斑点がほとんど現れていない。

[0101] ところで、成長基板 2 5 として用いられるサファイアと、各半導体層（2 7，7，9，1 1）とでは、格子定数が異なっている。このため、各半導体層のエピタキシャル成長工程が完了した時点（図 2 B 参照）では、実際には、各半導体層（2 7，7，9，1 1）は成長基板 2 5 に対して歪みを有した状態で成長している。つまり、この時点で再上層に位置する p 型半導体層 1 1 は、実際には上面が湾曲した状態で形成される。

[0102] 発光素子 1 及び発光素子 4 0 c を形成する場合、このように湾曲した上面

を有する p 型半導体層 11 の上面に、第一電極（13, 50）及び保護層 17 を形成した後、貼り合わせ工程（ステップ S9）が行われる。このため、当該貼り合わせ工程に際しては、接合層（19, 21）が溶融可能な温度条件下で、且つ、所定の圧力をかける必要がある。特に、第一電極（13, 50）は、高融点金属で構成された保護層 17 と p 型半導体層 11 で挟まれた状態で加熱・加圧環境下に置かれることとなる。

[0103] このような環境下に置かれたことで、発光素子 40c では、一部の箇所ではボールアップ現象が生じていた第一電極 50 と p 型半導体層 11 との密着性が低下し、コンタクト抵抗が低下したものと考えられる。これに対し、発光素子 1 の場合には、第一電極 13 を Ag 合金で構成しており、ボールアップ現象の発現が抑制されているため、上記の環境下に置かれても依然として発光素子 40c に比べて p 型半導体層 11 との密着性が高く、低いコンタクト抵抗が実現できたものと考えられる。この考察は、貼り合わせ工程を必要としないフリップチップ型の構造においては動作電圧に差が現れない一方（図 4A 及び図 4B）、縦型構造においては Ag 合金からなる第一電極 13 を備えた発光素子 1 において、Ag からなる第一電極 50 を備えた発光素子 40c よりも動作電圧が低下した結果（図 6）に沿う。

[0104] 発光素子 1 のように、Ag 合金からなる第一電極 13 を備えることで、p 型半導体層 11 との密着性が高まった理由の一つとして、本発明者は、第一電極 13 に Cu を混在させたことにあると推察している。Ag に Cu を含ませることで耐熱性が向上した結果、加熱時に Ag が凝集する現象が発生するのが抑制されたものと考えられる。

[0105] ところで、Cu は Ag に比べると、活性層 9 から射出された光に対する反射率が低い。このため、Cu を過剰に混在させた場合には、光取り出し効率を低下させる可能性がある。図 8 は、第一電極 13 に混在させる Cu の濃度 D1 と、第一電極 13 の反射特性、及びアニール後の第一電極 13 の表面状態の関係を示す表である。

[0106] 具体的には、反射特性は、Ag と Cu の合金に対して、波長 365 nm の

光を照射し、反射光として受光した光の光量が、入射光に対して80%以上であるものを「A」評価とし、80%を下回るものを「B」評価とした。また、表面状態については、アニール後のAg-Cu合金を写真で撮影し、発現しているボールアップの割合が高いものを「B」評価とし、ボールアップがほとんど確認されないか、確認されてもその割合が低いものを「A」評価とした。ここで、撮影されたAg-Cu合金の面積に対して、ボールアップ状態の領域が専有している面積の割合が10%以上であるものをもって、発現しているボールアップの割合が高いと判断した。

[0107] AgにCuを全く混在させない場合と比べると、Cuを微量でも混在させた方が耐熱性が上がり、ボールアップ現象の発現が抑制されるため、コンタクト抵抗の低下に寄与するものと考えられる。ただし、Ag合金に含まれるCuの比率を、重量%で0.1wt%未満とした場合には、ボールアップ現象の発現を大きく抑制できるとまではいえず、発光素子の動作電圧を低下させる効果はあまり大きくはないと考えられる。よって、発光素子の動作電圧を大幅に低下させるためには、第一電極13を構成するAg合金に含まれるCuの比率を、重量%で0.1wt%以上とするのが好ましい。

[0108] 他方、Ag合金に含まれるCuの比率を、重量%で0.5wt%より多く混在させてしまうと、活性層9で生成される光に対する反射率が低下してしまうため、光取り出し効率を低下させてしまう。よって、光取り出し効率の低下を抑制する観点からは、第一電極13を構成するAg合金に含まれるCuの比率を、重量%で0.5wt%以下とするのが好ましい。

[0109] CuはAgに比べると仕事関数の大きい材料である。このため、AgにCuを混在させることで、p型半導体層11との間で良好なコンタクトを確保しやすくなると考えられる。つまり、AgにCuを混在させることで、Agの耐熱性を向上させるのみならず、第一電極13自体の仕事関数を大きくする結果、p型半導体層11との接触抵抗の低下に寄与しているものと考えられる。更に、AgにCuを混在させることで、耐酸化性が高められ、Agが酸化することが抑制されるため、反射率の低下を抑制する作用もあると考え

られる。

[0110] ところで、A gは酸化のみならず、硫化しやすい性質を有することが知られている。そして、A gは、酸化や硫化が生じると、別の物質に変化し反射率が低下してしまう。そこで、発光素子1が備える第一電極13は、耐硫化性を高める目的で、A gにG eを混在させている。このG eは、C uと同様に、A gよりも仕事関数の大きな物質であるため、G eを混在させることで、反射率の低下を抑制しながら、p型半導体層11との接触抵抗を低下させることができるものと推察される。

[0111] 図9は、第一電極13に混在させるG eの濃度D2と、発光素子1の動作電圧及び光出力の関係を示す表である。図9における「電圧」とは、発光素子1に対して1Aの電流を流すために必要な動作電圧を表したものである。また、図9における「出力」とは、発光素子1に対して1Aを供給したときに取り出される光出力を、純粋A gからなる第一電極50を備える発光素子40cに1Aを供給したときに取り出される光出力を1としたときの相対値で表したものである。

[0112] 図9によれば、重量%濃度でG eが0.1%wt以下の範囲内においては、第一電極13に混在させるG eの濃度を高めるほど、動作電圧を低減できていることが分かる。このことは、G eが仕事関数の大きな材料であるため、G eを混在させることで、第一電極13がp型半導体層11との間で良好なコンタクトを確保しやすくなることを示唆するものである。すなわち、コンタクト性を向上させる観点からは、微量でも第一電極13にG eを混在させるのが好ましいといえる。

[0113] 一方で、図9によれば、重量%濃度でG eが0.1%wt以下を超えると、0.01%wt以上0.1%wt以下の場合よりも、発光素子1の動作電圧が上昇している。これは、G eが比抵抗の大きい材料であるため、第一電極13そのものの比抵抗が上昇してしまったことに起因するものと推察される。

[0114] また、重量%濃度でG eが0.1%wt以下を超えると、光出力も低下し

ている。これは、Geが第一電極13に多く含まれたことで、反射率が低下したことに起因するものと考えられる。

[0115] 以上を踏まえると、発光素子1の光取り出し効率の低下を抑制しながら、動作電圧を低下させる観点からは、第一電極13に混在させるGeの濃度を、重量%で0.1wt%以下とするのが好ましいといえる。

[0116] なお、第一電極13に混在させるGeの濃度を重量%で0.1wt%以下とした場合において、第一電極13に混在させるCuの濃度を变化させた場合には、図8と同様の結果が確認された。また、第一電極13に混在させるCuの濃度を重量%で0.5wt%以下とした場合において、第一電極13に混在させるGeの濃度を变化させた場合には、図9と同様の結果が確認された。このことから、発光素子1を、Cu及びGeを含むAg合金からなる第一電極13を備える構成とし、このAg合金に含まれるCu濃度を重量%で0.5wt%以下とし、Ge濃度を重量%で0.1wt%以下とすることで、高い光取り出し効率を維持したまま、動作電圧を低下させることができる。更に、Ag合金に含まれるCu濃度を重量%で0.1wt%以上0.5wt%以下とし、Ge濃度を重量%で0.01wt%以上0.1wt%以下とすることで、光取り出し効率を向上させる効果と、動作電圧を低下させる効果を高めることができる。

[0117] 図10は、発光素子1と発光素子40cの双方において、p型半導体層11として、第一電極(13, 50)と接触している領域、すなわちp型コンタクト層をGaNで形成した場合と、AlGaN(ここでは $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ )で形成した場合とで、動作電圧を比較した表である。図10には、発光素子(1, 40c)に対して1Aの電流を供給するために必要な動作電圧が記載されている。

[0118] なお、この検証に用いられた発光素子1は、上述したステップS1～S13を経て製造された素子が採用された。また、発光素子40cについても、ステップS5及びS6において、Ag合金に代えて純粋なAgを成膜した点を除いては、発光素子1と同様の手順により作成された素子が採用された。

[0119] AlGa<sub>x</sub>NはGa<sub>1-x</sub>Nに比べてバンドギャップエネルギーが高いため、正孔濃度が低くなり、動作電圧が高くなることが予想される。このため、365 nm以上405 nm以下の波長帯の光（例えば近紫外光）の発光素子を製造する場合においても、p型コンタクト層としてはGa<sub>1-x</sub>Nが用いられることが従来行われている。

[0120] しかし、図10によれば、Ag合金からなる第一電極13を備えた発光素子1によれば、p型コンタクト層をAlGa<sub>x</sub>Nで構成しても、Ga<sub>1-x</sub>Nで構成した場合とほぼ同程度の動作電圧が実現できていることが確認される。これに対し、純粋なAgからなる第一電極50を備えた発光素子40cの場合、p型コンタクト層をAlGa<sub>x</sub>Nで構成した場合には、Ga<sub>1-x</sub>Nで構成した場合と比べて動作電圧が高くなっている。これは、前述したように、AlGa<sub>x</sub>Nでは高い正孔濃度を実現することが難しいため、コンタクト抵抗がGa<sub>1-x</sub>Nの場合よりも高くなっていることが原因であると考えられる。

[0121] 以上の検証の結果から、第一電極13をCu及びGeを含むAg合金で構成した発光素子1によれば、第一電極50を純粋なAgで構成した発光素子40cに比べて、p型半導体層11との間のコンタクト抵抗の低減を図ることができ、低い動作電圧が実現できていることが分かる。また、混在させるCu及びGeを所定の範囲内の濃度にするすることで、Ag合金で構成される第一電極13についてもAg電極と同程度又はそれ以上の反射率を実現できる。

[0122] なお、Geは耐硫化性を有する性質がある。このため、第一電極13にGeを混在させることで、使用と共にAgが硫化することで反射率が低下するのを抑制する効果も得られる。図9によれば、Ge濃度を0.1 wt %以下とした第一電極13を備える発光素子1が、純粋Agからなる第一電極50を備える発光素子40cと同程度の光出力である旨が示されているが、これは短い時間で1 Aを供給したことによるものである。つまり、連続的に発光させた場合には、時間経過と共にAgが硫化することで発光素子40cにおいては第一電極50の反射率が低下する一方、発光素子1が備える第一電極

13は、耐硫化性が高められているため、発光素子40cよりも反射率の低下の速度が遅い。この結果、時間の経過と共に、発光素子40cの光出力が、発光素子1の光出力よりも低下することが想定される。

[0123]     [別実施形態]

以下、別実施形態につき説明する。

[0124]     <1>    図11に示す発光素子1aのように、電流遮断層14を備えずに当該箇所に絶縁層24を備える構成を採用しても構わない。ただし、反射率の高い材料からなる電流遮断層14を備える発光素子1の方が、発光素子1aよりも更に光取り出し効率を高めることができる。

[0125]    なお、図1に示す発光素子1において、電流遮断層14については、純粋なAgで構成しても構わない。この領域は、p型半導体層11とのコンタクト性の問題は生じないため、純粋なAgで構成しても、発光素子1と同様に動作電圧を低下させることができる。ただし、純粋なAgの場合、酸化又は硫化が生じやすく、これによって反射率が低下する可能性があるため、電流遮断層14についてもAg合金で構成した方が、更に高い光取り出し効率を実現される。

[0126]     <2>    図10で参照したように、p型コンタクト層をGaNで構成した場合においても、発光素子1は、発光素子40cよりも低い動作電圧が実現できている。このため、p型半導体層11のうち、p型コンタクト層についてはGaNで構成した発光素子1においても、従来よりも低い動作電圧を実現することができる。

[0127]     <3>    上述した実施形態では、第一電極13として、AgにGe及びCuを混在させた合金からなるものとした。これに加えて、更に動作電圧を低下させるべく、第一電極13の構成材料として、仕事関数の大きい材料であるPdを微量に混在させるものとしても構わない。また、第一電極13の構成材料として、反射率を向上させるべく、近紫外領域の光に対して高い反射率を示す材料であるAlを微量に混在させるものとしても構わない。なお、第一電極13にAlを混在させることで、Agのボールアップを抑制する効

果も発現するため、動作電圧を更に低下させる効果が得られる。

[0128] また、第一電極 1 3 を形成する工程（ステップ S 5）において、A g 合金の上面に膜厚が数 n m 程度の N i 薄膜を形成しても構わない。このような構成とすることで、A g のボールアップを抑制する効果を更に高めることができる。

[0129] 〈4〉 上述した実施形態では、n 型半導体層 7 が A l G a N で構成されているものとして説明したが、A l G a N に限らず、例えば A l I n G a N など、A l 及び G a を含む窒化物半導体で構成されているものとしても構わない。p 型半導体層 1 1 においても同様である。

[0130] なお、本発明は、活性層 9 から射出される光の波長が 3 6 5 n m 以上 4 0 5 n m 以下である場合において、n 型半導体層 7 又は p 型半導体層 1 1 の一部に薄膜の G a N 層が含まれる構成を権利範囲から排除する趣旨ではない。

[0131] 〈5〉 上述した実施形態では、活性層 9 が波長 3 6 5 n m 以上 4 0 5 n m 以下の光を生成可能な窒化物半導体で構成されている場合について説明したが、他の波長の光を生成可能な材料で構成されているものとしても構わない。

## 符号の説明

|        |        |   |            |
|--------|--------|---|------------|
| [0132] | 1, 1 a | : | 窒化物半導体発光素子 |
|        | 3      | : | 支持基板       |
|        | 5      | : | 半導体層       |
|        | 7      | : | n 型半導体層    |
|        | 9      | : | 活性層        |
|        | 1 1    | : | p 型半導体層    |
|        | 1 3    | : | 第一電極       |
|        | 1 4    | : | 電流遮断層      |
|        | 1 5    | : | 第二電極       |
|        | 1 7    | : | 保護層        |
|        | 1 9    | : | 接合層        |

|                     |   |              |
|---------------------|---|--------------|
| 2 1                 | : | 接合層          |
| 2 3                 | : | 保護層          |
| 2 4                 | : | 絶縁層          |
| 2 5                 | : | 成長基板         |
| 2 7                 | : | アンドープ層       |
| 4 0 a, 4 0 b, 4 0 c | : | 検証用の半導体発光素子  |
| 4 1                 | : | 素子基板         |
| 4 3                 | : | パッド電極        |
| 4 5                 | : | ボンディング電極     |
| 5 0                 | : | A g からなる第一電極 |
| 6 0                 | : | 斑点（ボールアップ）   |
| 9 0                 | : | 従来の発光素子      |
| 9 1                 | : | 支持基板         |
| 9 2                 | : | 導電層          |
| 9 3                 | : | 反射膜          |
| 9 4                 | : | 絶縁層          |
| 9 5                 | : | 反射電極         |
| 9 6                 | : | p 型半導体層      |
| 9 7                 | : | 活性層          |
| 9 8                 | : | n 型半導体層      |
| 9 9                 | : | 半導体層         |
| 1 0 0               | : | n 側電極        |

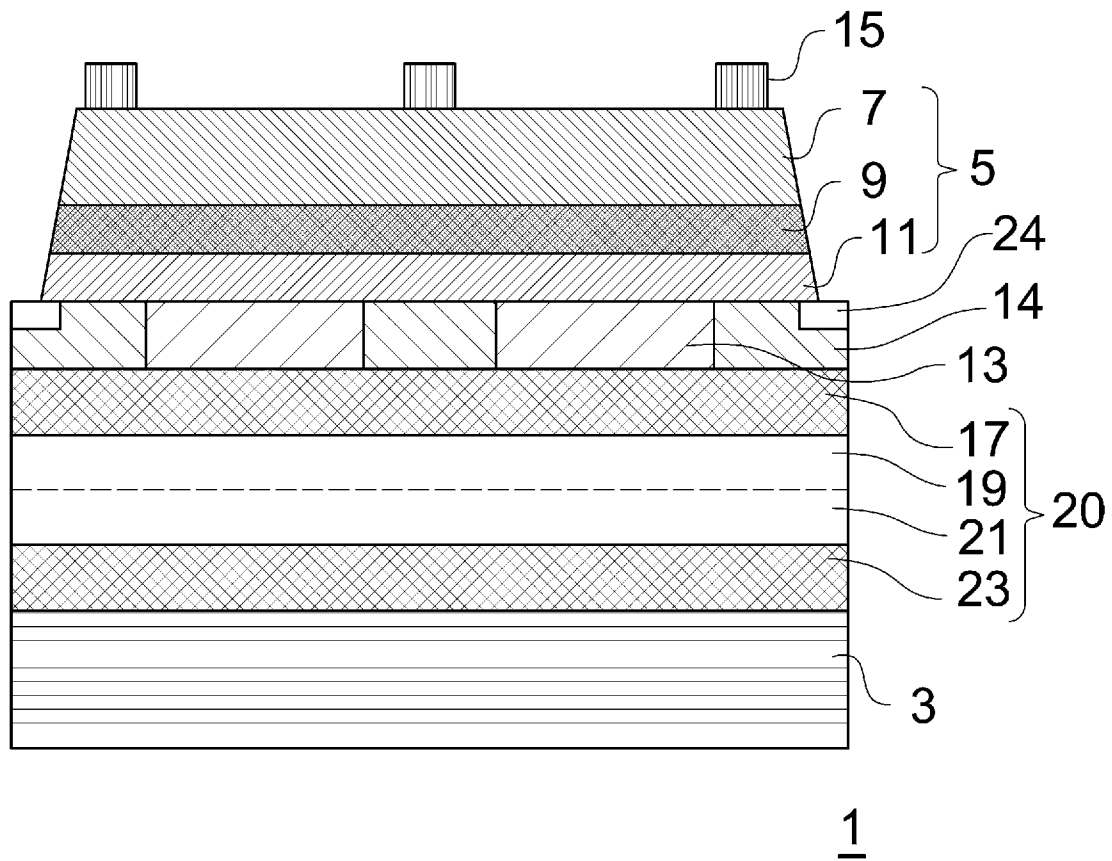
## 請求の範囲

- [請求項1]           支持基板と、
- 前記支持基板の上層に形成され、n型半導体層、p型半導体層、及び、前記支持基板の面に直交する方向に前記n型半導体層と前記p型半導体層とで挟まれた活性層を含む半導体層と、
- 前記半導体層の面のうち、前記支持基板に近い側の面上に形成された第一電極と、
- 前記半導体層の面のうち、前記第一電極が形成されている側とは反対側の面上に形成された第二電極と、
- 前記第一電極の面のうち、前記半導体層が形成されている側とは反対側の面上に形成された導電性の保護層とを有し、
- 前記半導体層は、窒化物半導体で構成され、
- 前記保護層は、融点がAgより高い金属材料を含んで構成され、
- 前記第一電極は、Ge及びCuを含むAg合金で構成されることを特徴とする窒化物半導体発光素子。
- [請求項2]           前記保護層の面のうち、前記第一電極が形成されている側とは反対側の面上に形成された接合層を有し、
- 前記保護層は、Pt、Tiの少なくとも一方を含んで構成されることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体発光素子。
- [請求項3]           前記p型半導体層が前記第一電極に接触する構成であることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化物半導体発光素子。
- [請求項4]           前記n型半導体層、及び前記p型半導体層は、いずれもAl及びGaを含む窒化物半導体で構成され、
- 前記活性層は、波長365nm以上405nm以下の光を生成可能な窒化物半導体で構成されることを特徴とする請求項3に記載の窒化物半導体発光素子。
- [請求項5]           前記第一電極を構成するAg合金がAlを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

[請求項6] 前記第一電極を構成するA g合金がP dを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

[請求項7] 前記第一電極を構成するA g合金は、G eの質量%濃度が0.1 w t %以下であり、C uの質量%濃度が0.5 w t %以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の窒化物半導体発光素子。

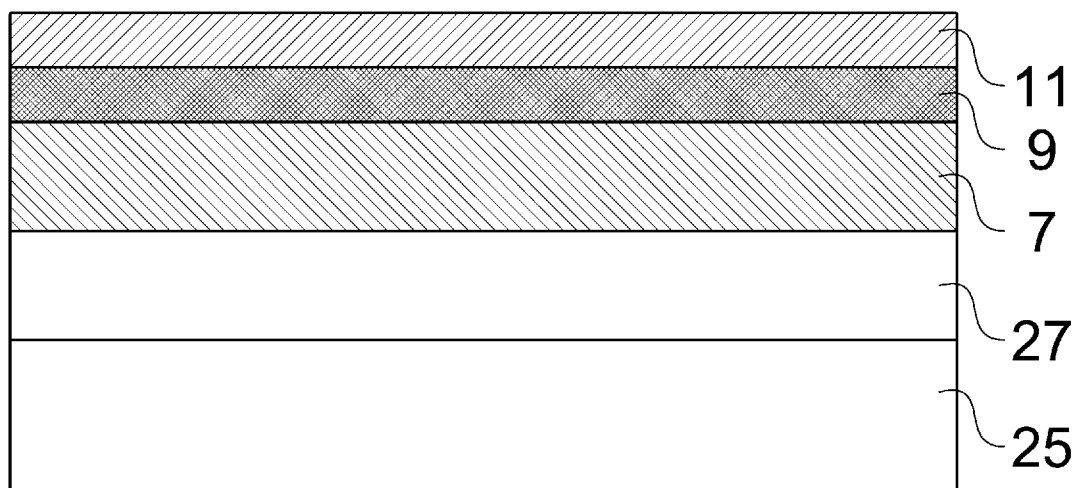
[図1]



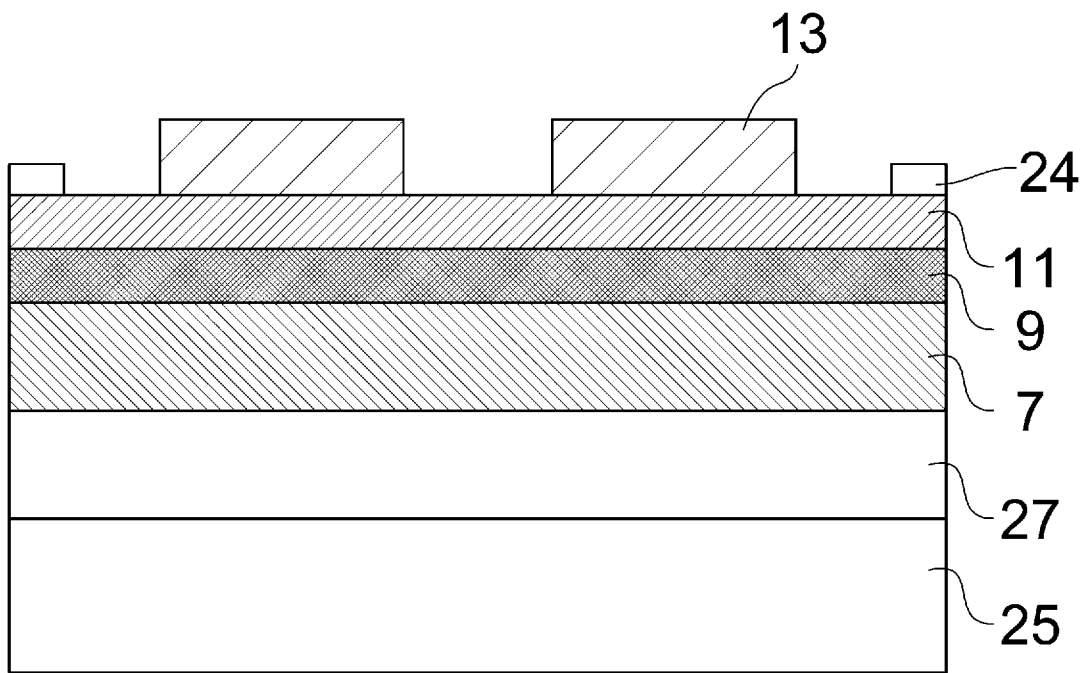
[図2A]



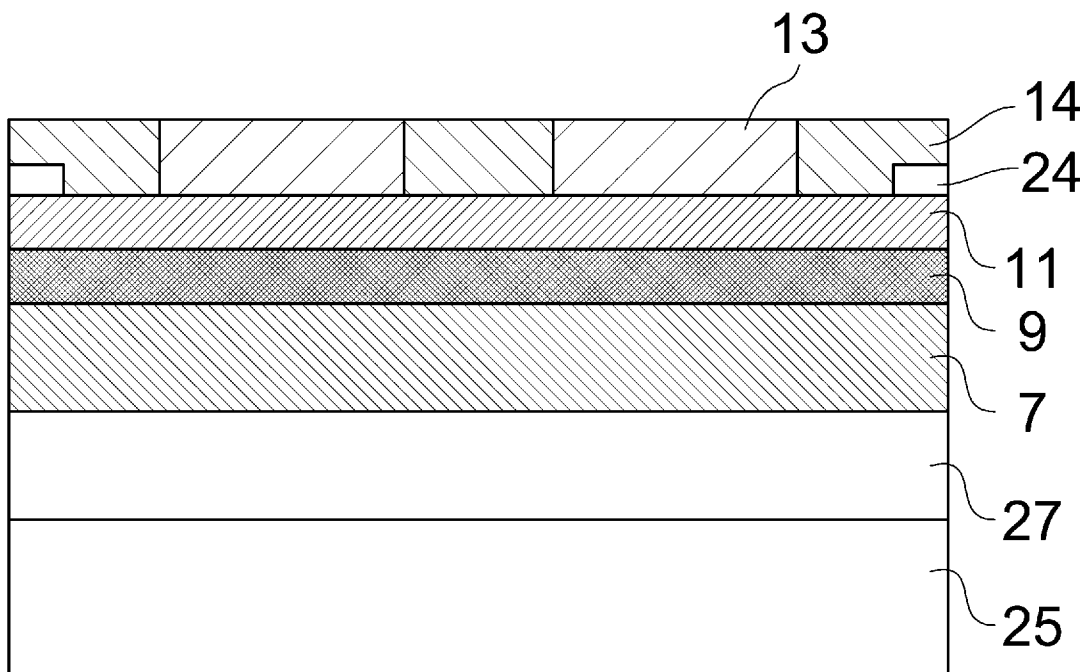
[図2B]



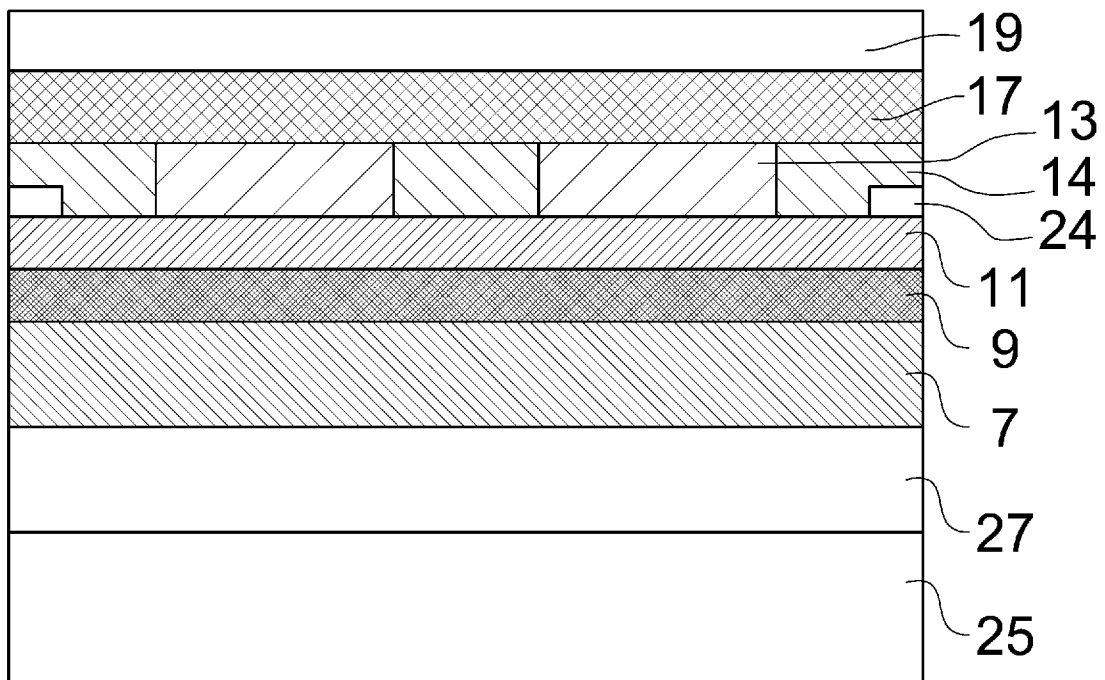
[図2C]



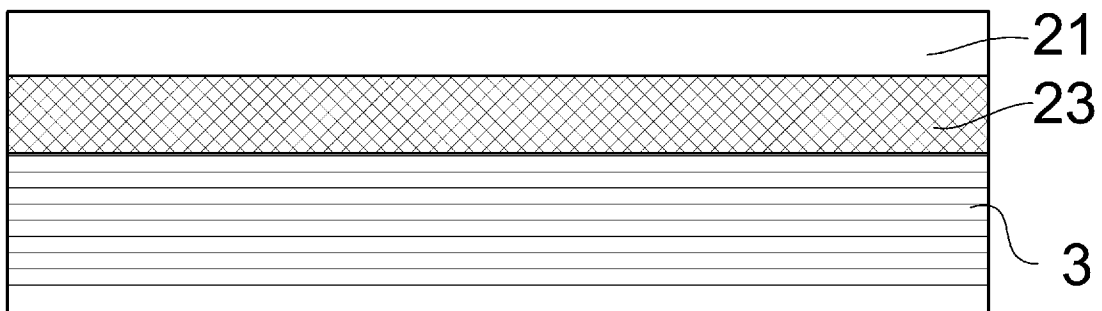
[図2D]



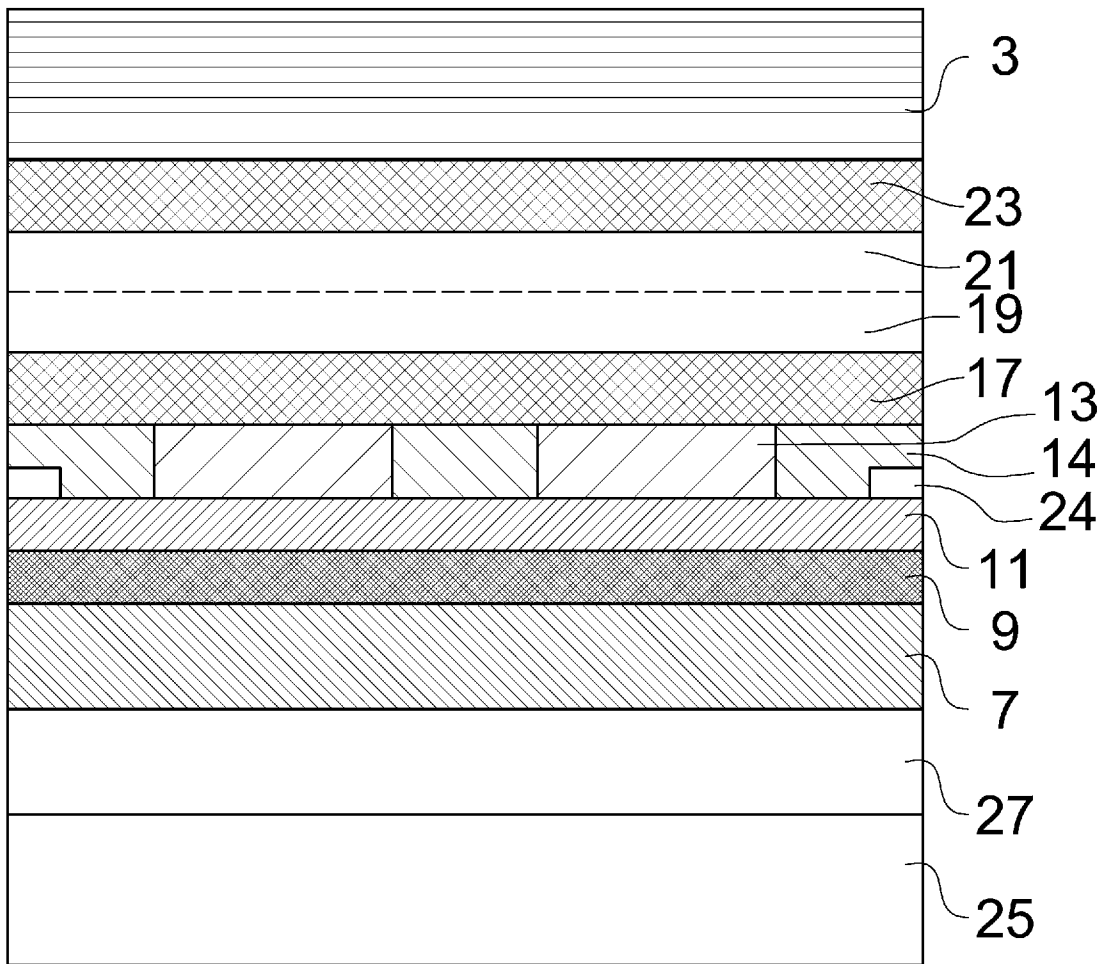
[図2E]



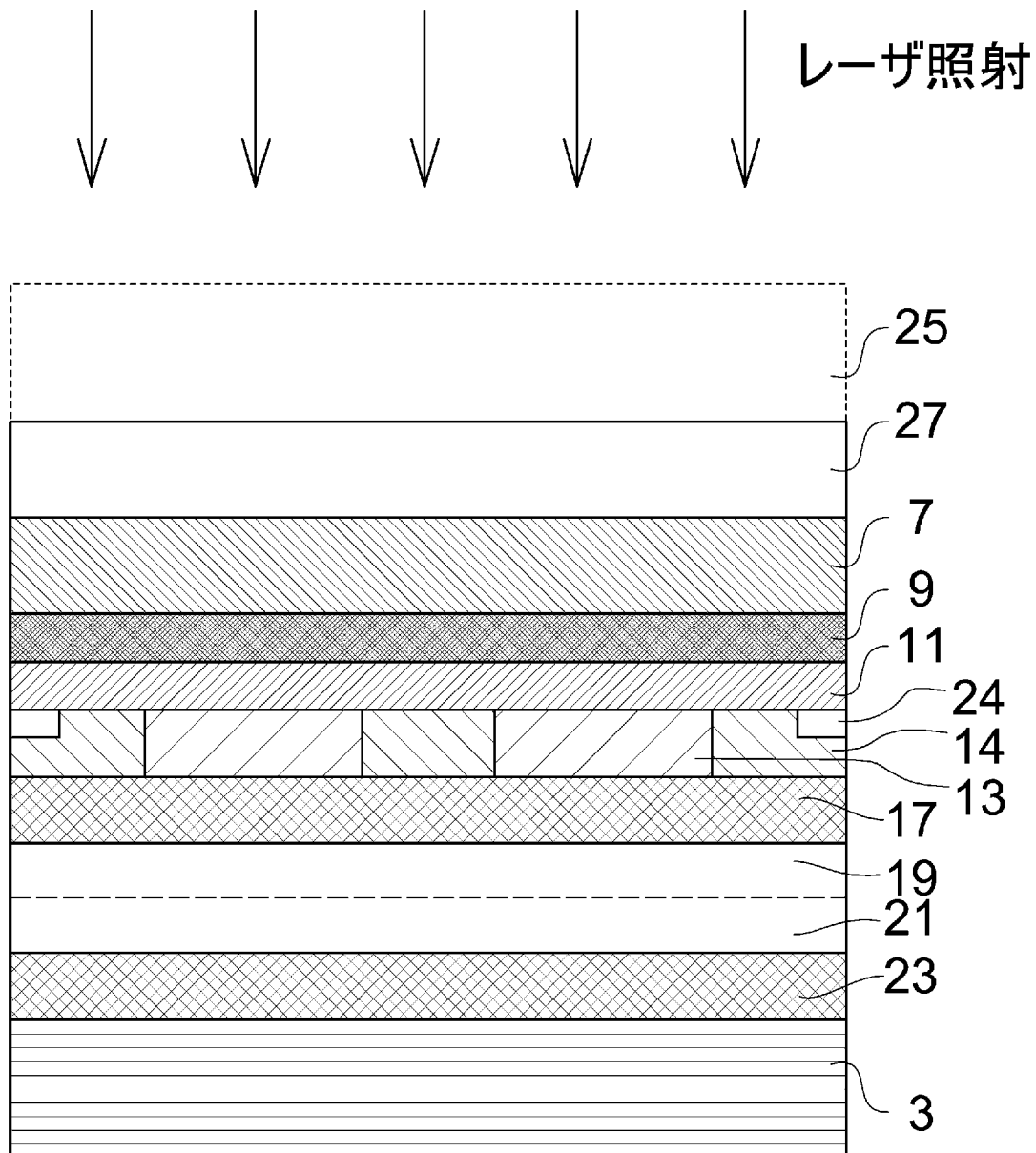
[図2F]



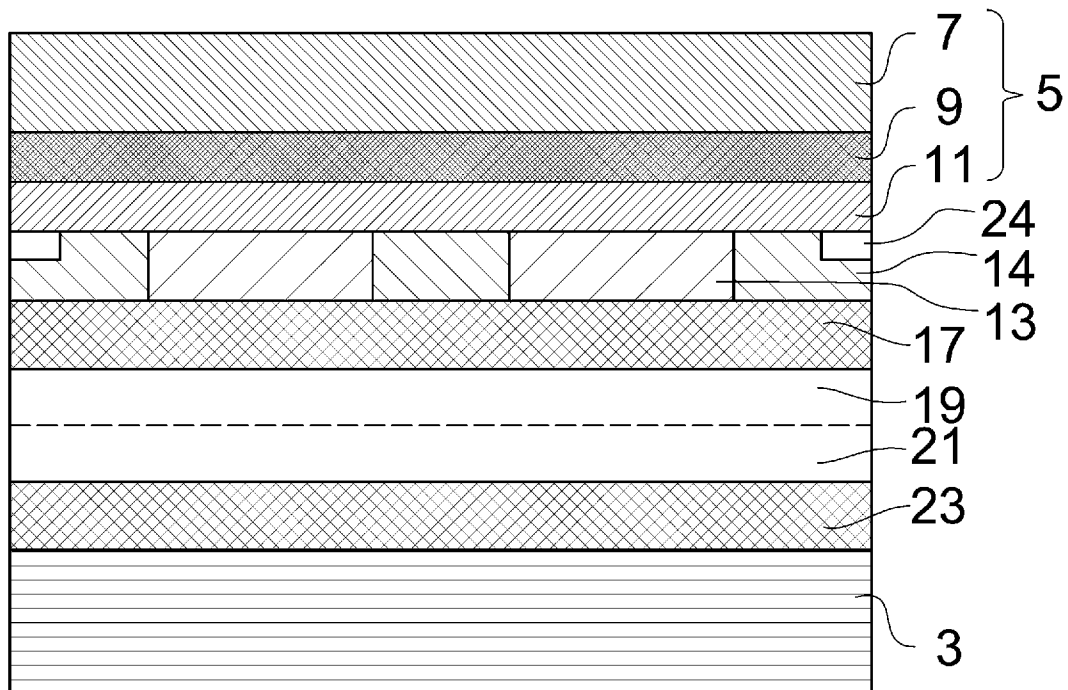
[図2G]



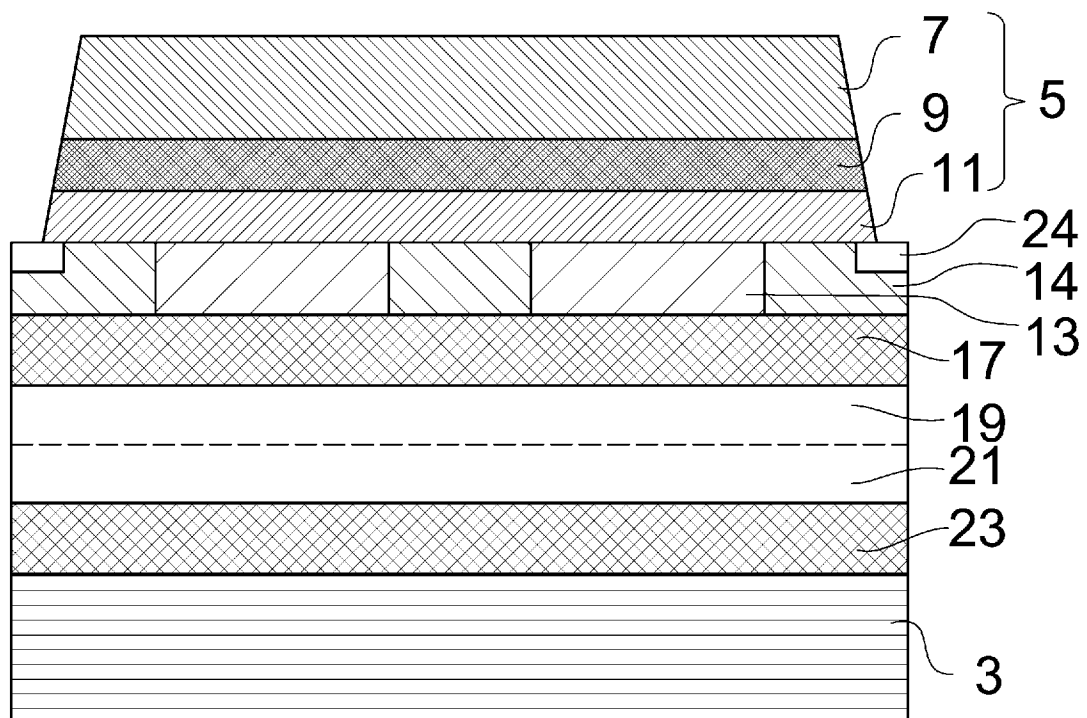
[図2H]



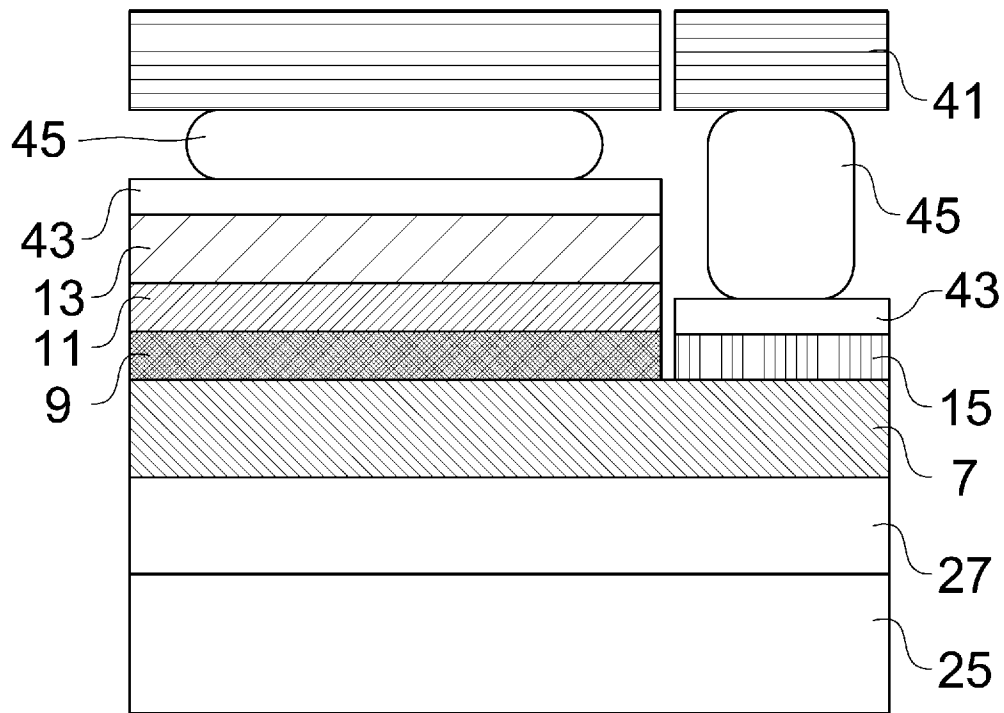
[図2I]



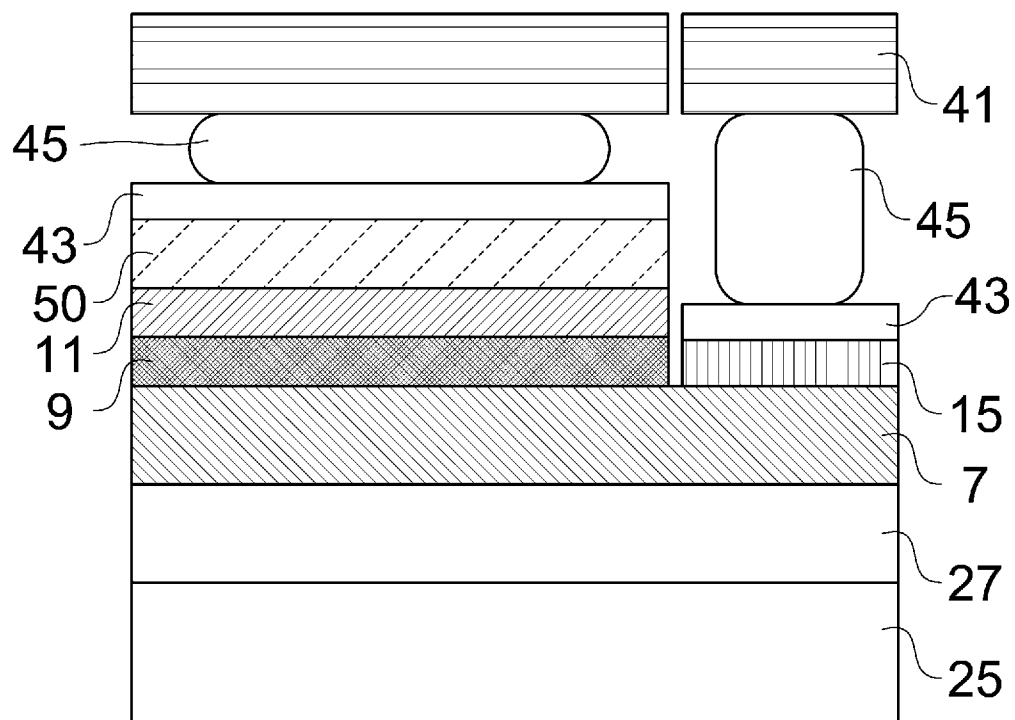
[図2J]



[図3A]

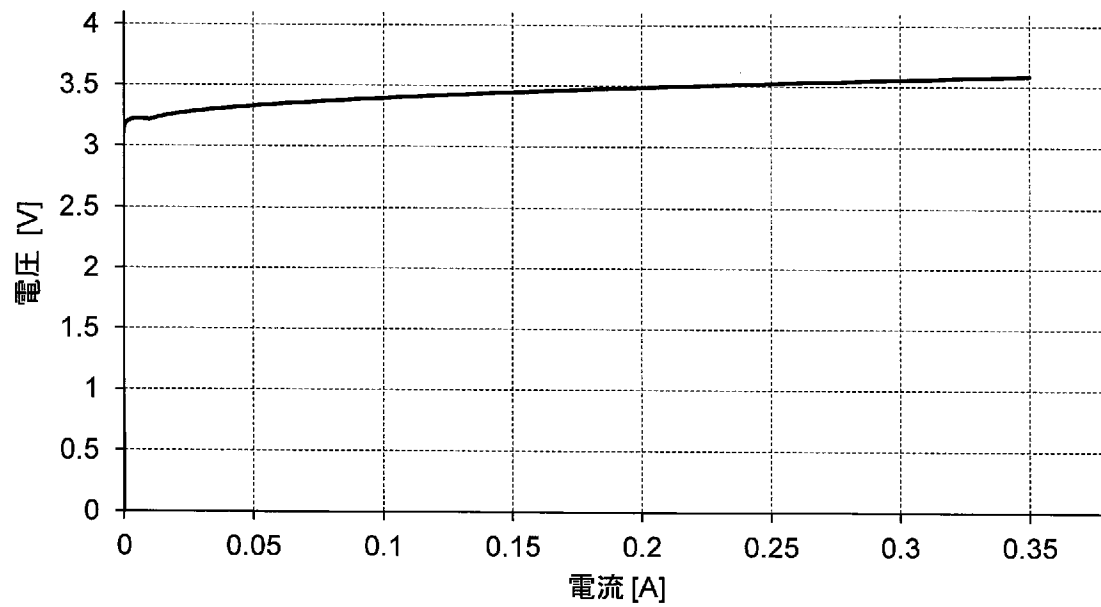
40a

[図3B]

40b

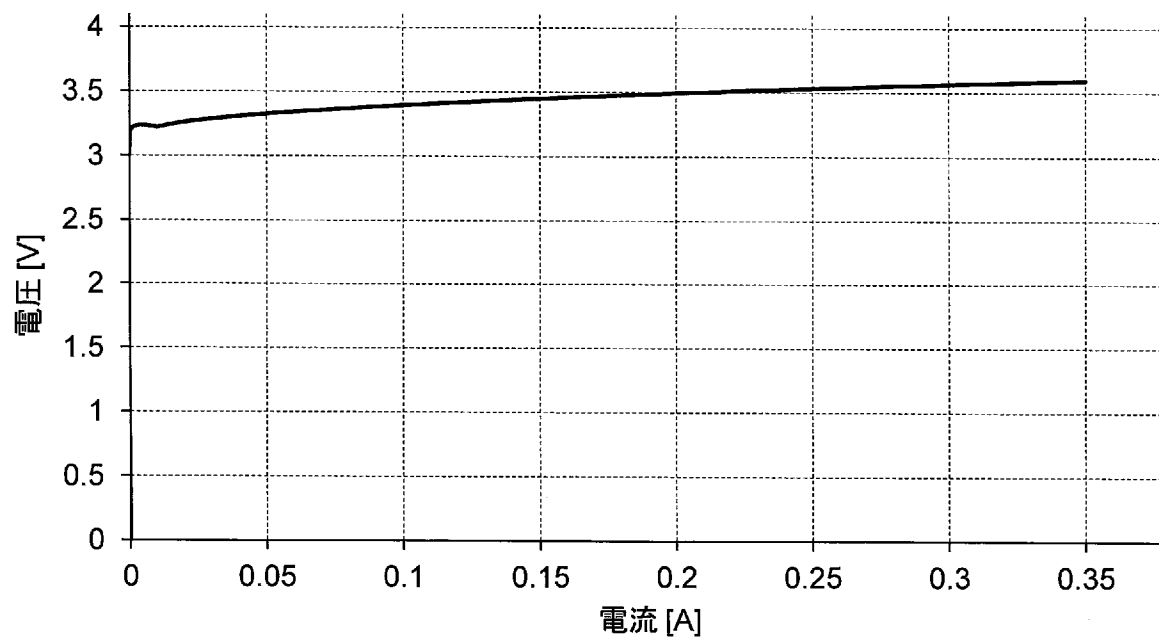
[図4A]

Ag合金を使用時（素子40a）

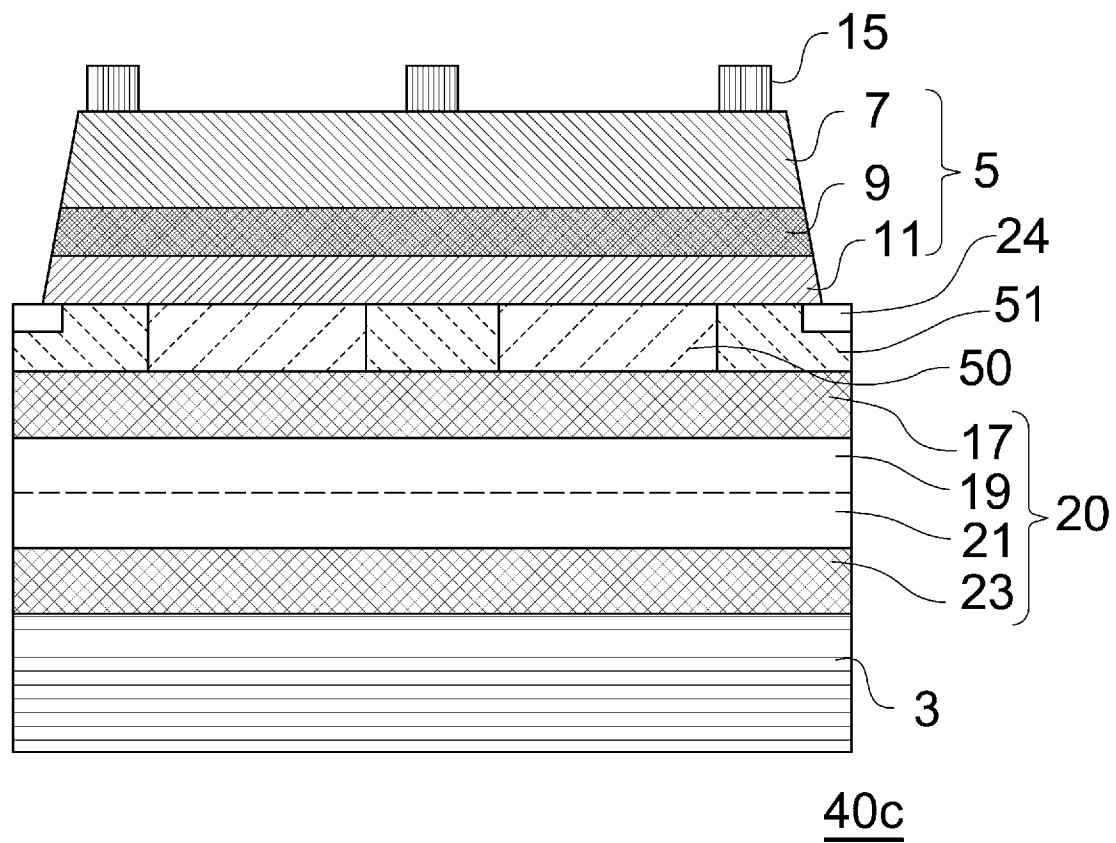


[図4B]

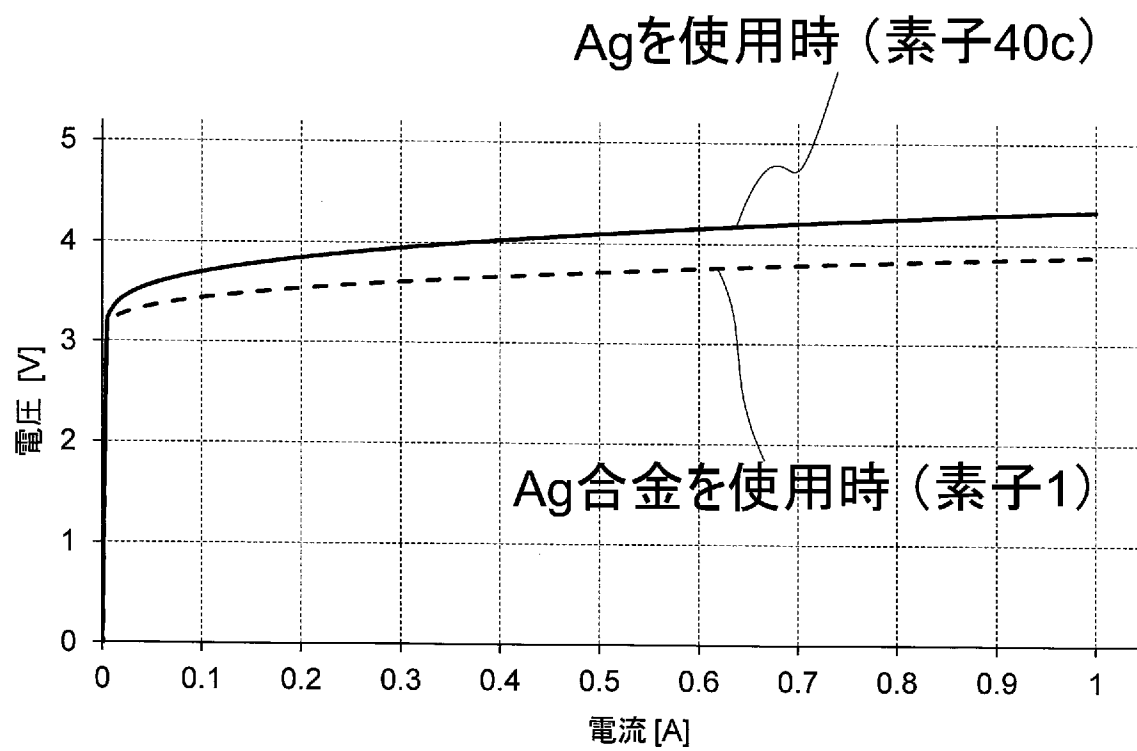
Agを使用時（素子40b）



[図5]

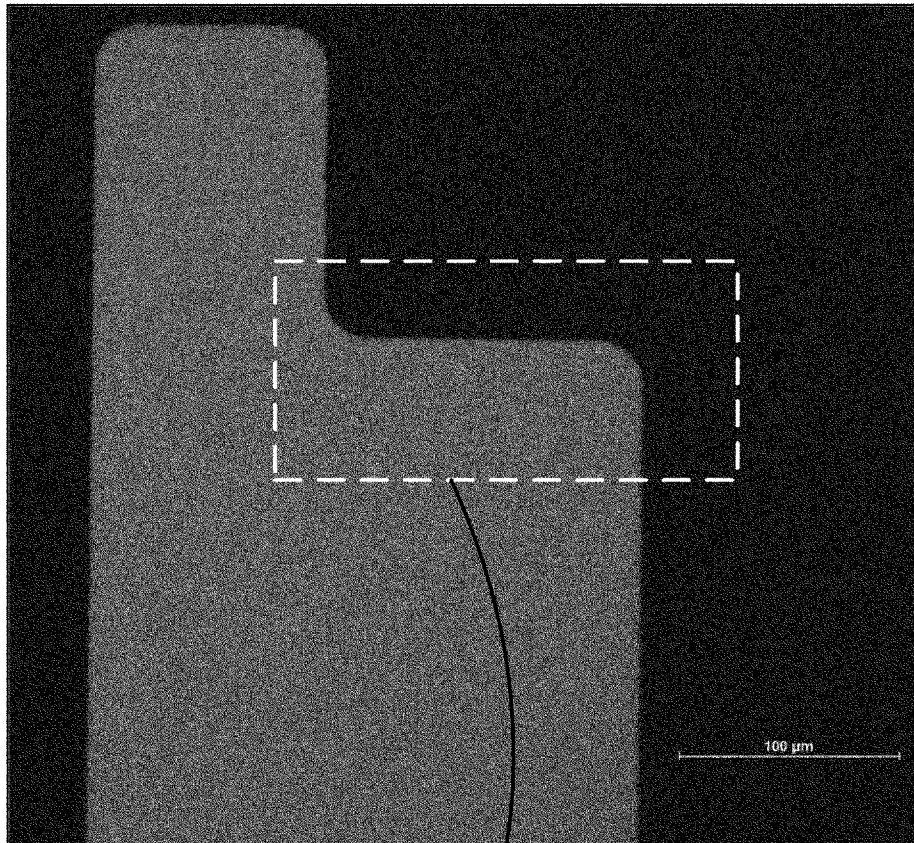


[図6]

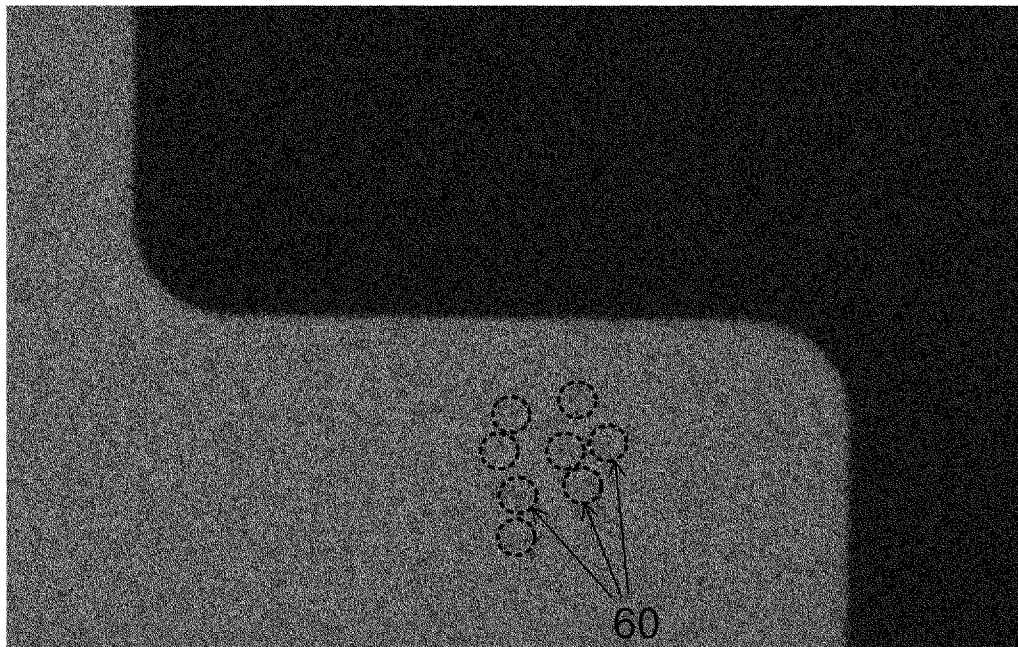


[図7A]

Agを使用時（素子40c）

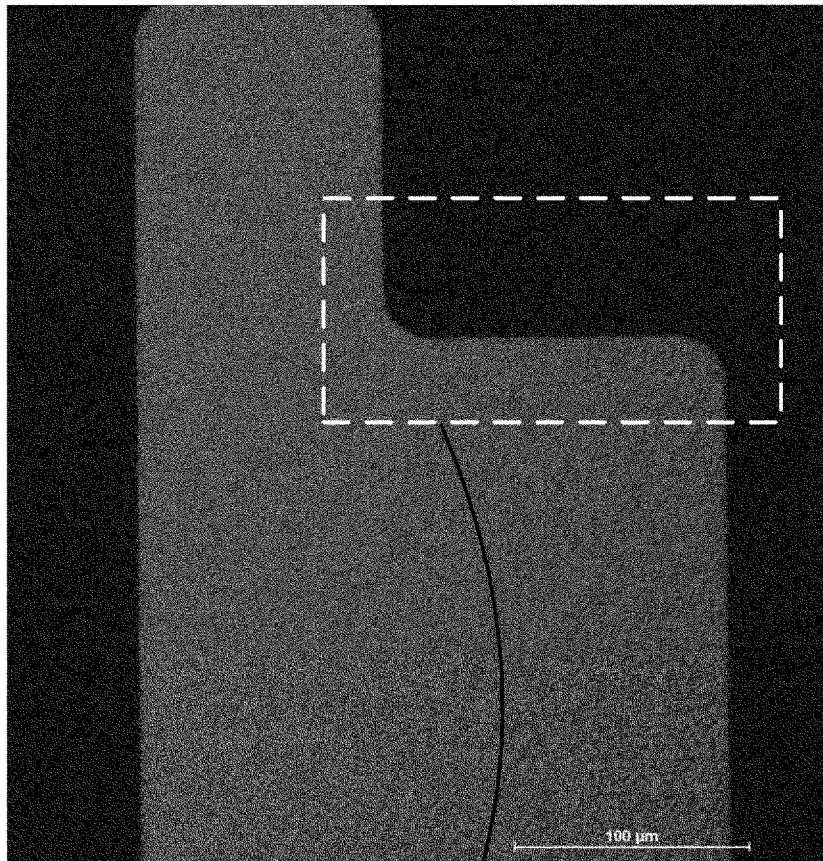


拡大

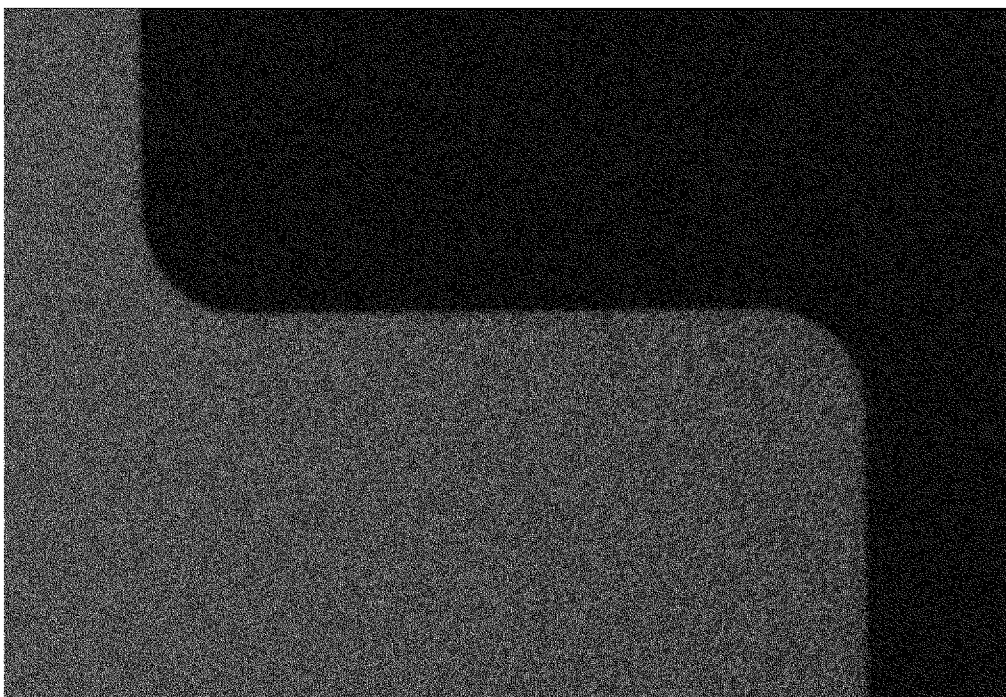


[図7B]

Ag合金を使用時（素子1）



拡大



[図8]

| Cu濃度 D1[wt%]           | 反射特性 | 表面状態 |
|------------------------|------|------|
| $D1 < 0.1$             | A    | B    |
| $0.1 \leq D1 \leq 0.5$ | A    | A    |
| $D1 > 0.5$             | B    | A    |

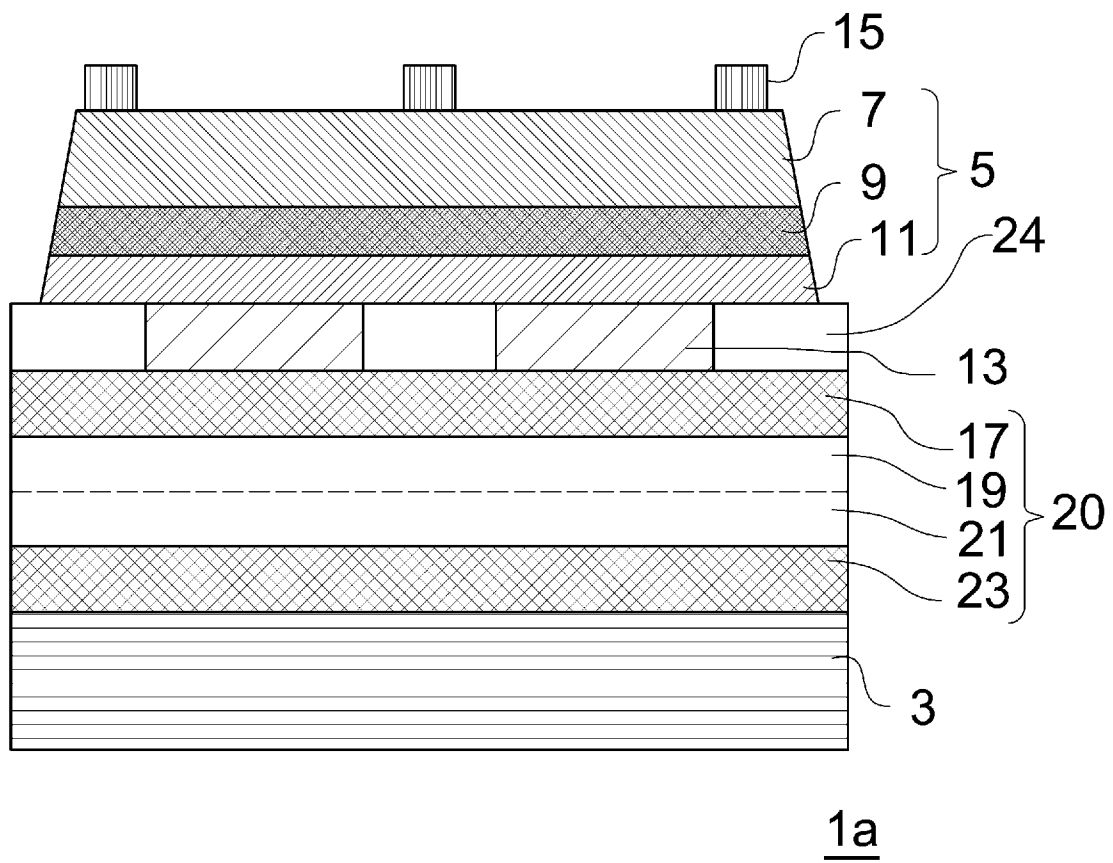
[図9]

| Ge濃度 D2[wt%]            | 電圧 [V] | 出力 [a.u.] |
|-------------------------|--------|-----------|
| $D2 < 0.01$             | 4.3    | 1         |
| $0.01 \leq D1 \leq 0.1$ | 3.9    | 1         |
| $D2 > 0.1$              | 4.1    | 0.98      |

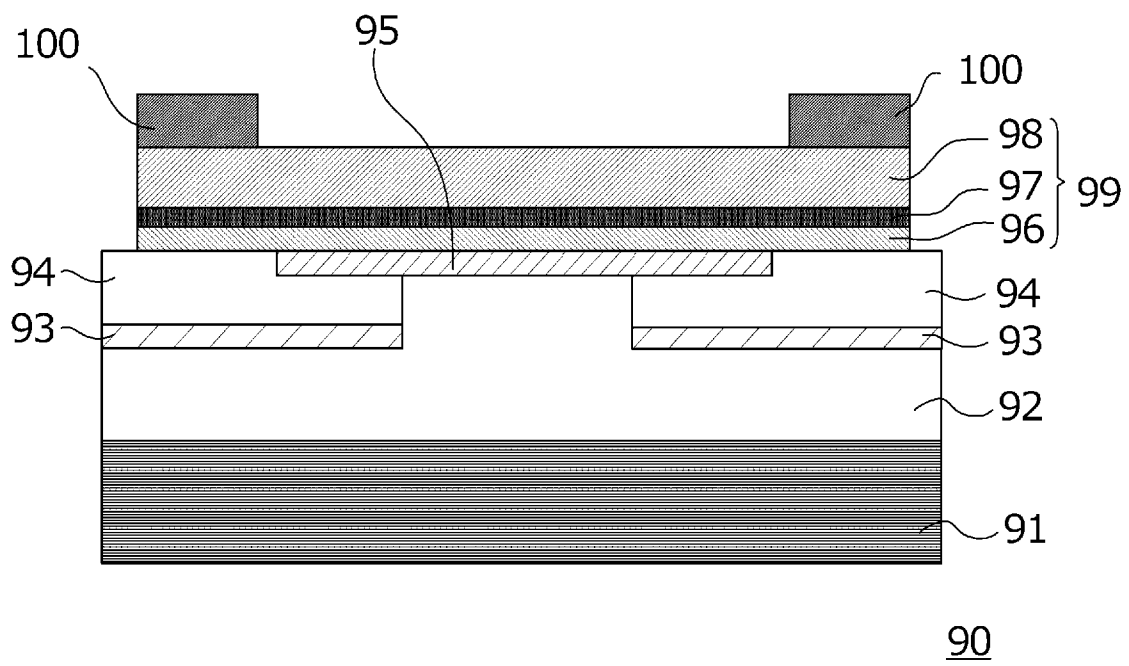
[図10]

| コンタクト層                                   | Ag   | Ag合金 |
|------------------------------------------|------|------|
| GaN                                      | 4.1V | 3.9V |
| $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ | 4.3V | 3.9V |

[図11]



[図12]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055177

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/40(2010.01) i, H01L33/32(2010.01) i

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)

H01L33/00-33/64

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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2015-32798 A (Ushio Inc.),<br>16 February 2015 (16.02.2015),<br>paragraphs [0032] to [0053]; fig. 1<br>& WO 2014/192428 A1 & TW 201515259 A | 1-7                   |
| Y         | JP 2010-56423 A (Meijo University),<br>11 March 2010 (11.03.2010),<br>paragraphs [0005] to [0025], [0036]; fig. 1 to<br>2<br>(Family: none)    | 1-7                   |

☒ 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 March 2016 (09.03.16)

Date of mailing of the international search report  
22 March 2016 (22.03.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055177

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2005/031016 A1 (Furuya Metal Co., Ltd.),<br>07 April 2005 (07.04.2005),<br>paragraphs [0001], [0017], [0020] to [0027],<br>[0037]<br>& JP 4757635 B & US 2007/0110968 A1<br>paragraphs [0021], [0035] to [0042]<br>& US 2011/0003173 A1 & KR 10-1290407 B1<br>& KR 10-2006-0089214 A & CN 1856587 A | 1-7                   |
| Y         | JP 2015-50381 A (Ushio Inc.),<br>16 March 2015 (16.03.2015),<br>paragraph [0016]<br>& TW 201517312 A                                                                                                                                                                                                   | 5                     |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L33/40(2010.01)i, H01L33/32(2010.01)i

## 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. H01L33/00-33/64

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 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2015-32798 A（ウシオ電機株式会社）2015.02.16, [0032]-[0053]<br>図1 & WO 2014/192428 A1 & TW 201515259 A | 1-7            |
| Y               | JP 2010-56423 A（学校法人名城大学）2010.03.11,<br>[0005]-[0025][0036]図1-2（ファミリーなし）                       | 1-7            |

☒ 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

「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  
「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  
「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）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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  
「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  
「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  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.03.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

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）

村井 友和

2 K

3207

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                           |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2005/031016 A1 (株式会社フルヤ金属) 2005. 04. 07,<br>[0001][0017][0020]-[0027][0037] & JP 4757635 B & US 2007/0110968<br>A1[0021][0035]-[0042] & US 2011/0003173 A1 & KR 10-1290407 B1<br>& KR 10-2006-0089214 A & CN 1856587 A | 1-7            |
| Y                     | JP 2015-50381 A (ウシオ電機株式会社) 2015. 03. 16, [0016] & TW<br>201517312 A                                                                                                                                                      | 5              |