

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年2月2日 (02.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/011497 A1(51) 国際特許分類⁷: H01L 33/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/013698

(22) 国際出願日: 2005年7月27日 (27.07.2005)

(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2004-223980 2004年7月30日 (30.07.2004) JP

特願2004-223981 2004年7月30日 (30.07.2004) JP

特願2004-223982 2004年7月30日 (30.07.2004) JP

特願2005-201581 2005年7月11日 (11.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 謙次 (GOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 川島 卓也

(KAWASHIMA, Takuya) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 田辺 信夫 (TANABE, Nobuo) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 伊藤 達也 (ITO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP).

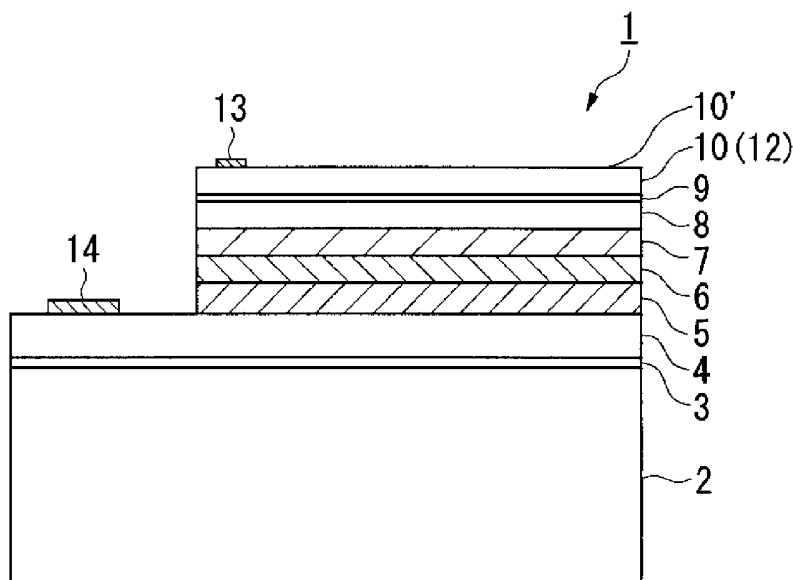
(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).

(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, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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.

[続葉有]

(54) Title: LIGHT EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 発光素子及びその製造方法



(57) Abstract: A light emitting element having less light intensity variance due to orientation on a light emitting plane of the light emitting element. The light emitting element (1) is provided with a laminated body, which has a first conductivity type layer (5) and a second conductivity type layer (7) with a light emitting part (6) in between, a metal thin film layer (9) arranged on the second conductivity type layer (7) of the laminated body, and a transparent conductor (12) arranged on the metal thin film electrode layer (9). The transparent conductor (12) is composed of a single layer transparent conductive film (10), and a crystal grain diameter on the light emitting plane (10') of the transparent conductive film (10) is 30nm or more but not more than 300nm.

[続葉有]

WO 2006/011497 A1



(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, 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).

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。

(57) 要約: 発光素子の出光面において、方位による光の強度のバラツキの少ない発光素子を提供する。本発明の発光素子は、発光部(6)を介して第一導電型層(5)と第二導電型層(7)を有する積層体と、該積層体の第二導電型層(7)上に設けた金属薄膜層(9)と、該金属薄膜電極層(9)上に設けた透明導電体(12)とを備えた発光素子(1)であって、前記透明導電体(12)は、単層の透明導電膜(10)からなり、該透明導電膜(10)の出光面(10')における結晶粒径を30nm以上300nm以下とする。

明 細 書

発光素子及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、化合物半導体層から光を取り出す化合物半導体の発光素子に関し、特に、透明導電膜を窓極として利用した化合物半導体の発光素子及びその製造方法に関する。

本願は、2004年7月30日に出願された日本国特許出願第2004-223980号、第2004-223981号および第2004-223982号、ならびに2005年7月11日に出願された日本国特許出願第2005-201581号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] GaN、AlGaN、InGaN及びInGaAlN等の窒化ガリウム系化合物半導体は、緑色や青色等の可視光発光デバイスとして注目されている。
- [0003] これら窒化ガリウム系化合物半導体を用いた光デバイスの製造においては、窒化ガリウム系化合物半導体と格子整合する基板が少ないことから、通常、サファイアが結晶成長用の基板として用いられる。そして、サファイアのような絶縁性の基板を用いる場合は、他のGaAsやInP等の導電性を有する半導体基板を用いた発光素子とは異なり、基板側から電極を取り出すことができないので、半導体層に設けるp側電極およびn側電極は、半導体層を積層させる基板の一面側に形成することになる。
- [0004] そこで、発光する光の透過性の低下を抑制するために、透光性の電極を設けた窒化ガリウム系化合物半導体発光素子が提案されている(例えば、特許文献1参照)。
- [0005] 図1は、透光性電極を設けた従来の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一例を示す断面図である。窒化ガリウム系化合物半導体発光素子300は、サファイア基板301の一方の面(図1の上面)にGaNバッファ層303を介してn型GaN層305が設けられ、このn型GaN層305の一方の面(図1の上面)に、p型ドーパントであるMgを含むp型GaN層307とTi/Au等からなるn側電極309が設けられている。そして、n側電極309は、その周囲をSiO₂膜311aで囲まれてp型GaN層307と電氣的に絶縁

されている。

- [0006] 一方、p型Ga₂N層307上にはSiO₂膜311bとMg入りの金属薄膜層313が設けられ、さらにこの金属薄膜層313上には電流拡散用としてスズ添加酸化インジウム(ITO)膜からなる厚さ100nmの透明導電膜315が設けられ、SiO₂膜311b上と透明導電膜315の一部を覆うようにTi/Au等からなるp側電極317が設けられている。
- [0007] つまり、この構成においては、n型Ga₂N層305とp型Ga₂N層307との接合界面から発光される光を、透明導電膜315を通して取り出すことができる。なお、図1において、点線は、p側電極317から透明導電膜315を通過して接合界面へ流れる電流の流れを示す。一方、一点鎖線は、接合界面から発光される光が主に透明導電膜315を通過して、外部へ放射される状況を示す。
- [0008] スズ添加酸化インジウム(ITO)膜からなる透明導電膜315は、n型不純物であるSnを含むため、一般にp型Ga₂N層317の上には形成できないため、p型Ga₂N層317と比較的オーミックコンタクトの取り易いMgを含む金属薄膜層313を、発光した光に対して70%の透過率を有するような厚さである2nmの厚さで形成し、さらに金属薄膜層313のシート抵抗を低減させるために厚さ100nmの透明導電膜315が形成されている。
- [0009] 金属薄膜層313は、Mg/Ni=1nm/2nmの蒸着膜上に透明導電膜315を成膜後、500℃、10分のアニール処理を行うことによって、p型Ga₂N層307との間の密着性とオーミックコンタクトが達成される。金属薄膜層43はMgを含むため、このままでアニール処理すると金属薄膜層313が蒸発して消失あるいは薄膜化してしまうが、金属薄膜層313上に設けられた透明導電膜315が保護膜として作用するため、金属薄膜層313の蒸発や消失を防ぎ、これにより電極プロセス上の金属膜厚の制御性の低下と、それに伴う発光素子のI-V特性の悪化を避けている。
- [0010] また、p型ドーパントであるMgをドーブしたp型Ga₂N層の上に、電流拡散層として、一層目に真空蒸着法によってスズ添加酸化インジウム(ITO)膜を形成し、その上にスパッタ法により二層目のスズ添加酸化インジウム(ITO)膜を形成して透明導電膜を設けたものが提案されている(例えば、特許文献2参照)。
- [0011] 図2は、このような二層のスズ添加酸化インジウムを形成した窒化ガリウム系化合物

半導体発光素子400の断面図である。サファイア基板410の一方の面にAlNバッファ層420、厚さ約1.2 μm のSiドープGaN層430、n型GaNとn型InGaNの多重量子井戸(MQW)からなる厚さ約40nmの活性層440、AlNとp型GaNの超格子からなる厚さ約20nmのキャップ層450、厚さ約200nmのMgドープGaN層460、厚さ数nmのZn膜470が順に設けられ、この上に、厚さ約10nmの下側透明導電膜である下側スズ添加酸化インジウム膜481と、この下側スズ添加酸化インジウム膜481の上に、上側透明導電膜である厚さ約500nmの上側スズ添加酸化インジウム膜482が形成されて透明導電膜480が設けられ、さらに、一部露出させたSiドープGaN層430上にn型電極491が、上側スズ添加酸化インジウム膜482上にp型電極492が設けられている。

[0012] 下側スズ添加酸化インジウム膜481を真空蒸着法で形成し、上側スズ添加酸化インジウム膜482をスパッタ法で形成していることから、スパッタ法のみによって透明導電膜480を形成した場合に比べると、下側スズ添加酸化インジウム膜481を真空蒸着法で形成した方が、MgドープGaN層460の損傷が少なくなり、動作電圧が低く、光の外部への取出し効率が良い化合物半導体発光素子400が得られると記載されている。

[0013] さらに、スズ添加酸化インジウムからなる透明導電膜ではなく、金属よりなる透光性の電極を設けた窒化ガリウム系化合物半導体発光素子が提案されている(例えば、特許文献3参照)。

[0014] 図3は、この一例として、Ni、Auを蒸着して透光性電極505を形成した窒化ガリウム系化合物半導体発光素子500の断面図である。サファイア基板501の一方の面にn型GaN層502、p型GaN層503が順に設けられ、p型GaN層上にNi/Auからなる金属の透光性電極505が設けられている。透光性電極505は、蒸着装置にて、p型GaN層503の上にNiを30nm、Niの上にAuを70nmの厚さで蒸着し、蒸着後、アニーリング装置で、500°Cで10分間アニーリングして合金化するとともに透光性にしたものであり、発光効率、製造歩留まりの良い発光ダイオードが製造できると記載されている。

特許文献1: 日本国特許第3207773号公報

特許文献2: 日本国特許第3394488号公報

特許文献3: 日本国特許第2803742号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0015] しかしながら、上記の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子300、400、500においては、透明導電体315、480や透光性電極505の屈折率が約2.0で、空気層の屈折率が約1.0であるため、発光層で発光した光が透明導電体や透光性電極を通過して空気層に出光される際に、透明導電体や透光性電極と空気層との界面(出光面)における全反射の比率が大きくなり、方位により光の強度が異なるという問題がある。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、透明導電体からなる出光面において全反射の比率を抑え、方位による光の強度のバラツキの少ない発光素子を提供することを課題とする。

また、本発明は、透明導電膜の耐熱性を向上させることによって、金属薄膜層のオーミックコンタクトを達成するためのアニール処理を施しても、透明導電膜の酸化を防止して比抵抗の増大を抑えることができ、窓極として機能する透明導電膜がもつ透過率の安定性に優れた化合物半導体の発光素子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0016] 上記課題を解決するために、本発明の第1態様に係る発光素子は、第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた透明導電体とを備えた発光素子であって、前記透明導電体は、単層の透明導電膜からなり、該透明導電膜の出光面における結晶粒径が30nm以上300nm以下であることを特徴としている。

[0017] かかる構成において、発光部とは、第一導電型層と第二導電型層との間に位置する層、又は第一導電型層と第二導電型層の界面を意味する。

[0018] 本発明の第1態様に係る発光素子の製造方法は、第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層

体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた単層の透明導電膜からなる透明導電体とを備えた発光素子の製造方法であって、前記透明導電膜の膜厚を変えることにより、該透明導電膜の出光面における結晶粒径を制御することを特徴としている。

[0019] 上記課題を解決するために、本発明の第2態様に係る発光素子は、第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた透明導電体とを備えた発光素子であって、前記透明導電体は、2層以上の透明導電膜からなり、最外層をなす透明導電膜の出光面における結晶粒径が30nm以上300nm以下であることを特徴としている。

[0020] かかる構成において、発光部とは、第一導電型層と第二導電型層との間に位置する層、又は第一導電型層と第二導電型層の界面を意味する。

[0021] 本発明の第2態様の発光素子の製造方法は、第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた2層以上の透明導電膜からなる透明導電体とを備えた発光素子の製造方法であって、前記透明導電体において最外層をなす透明導電膜の膜厚を変えることにより、該透明導電膜の出光面における結晶粒径を制御することを特徴としている。

[0022] 上記課題を解決するために、本発明の第3態様に係る発光素子は、第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた透明導電体とを備えた発光素子であって、前記透明導電体は、2層以上の透明導電膜からなり、上層の少なくとも1層は、最下層をなす層よりも耐熱性が高いことを特徴としている。

[0023] かかる構成において、発光部とは、第一導電型層と第二導電型層との間に位置する層、又は第一導電型層と第二導電型層の界面を意味する。

[0024] 本発明の第3態様に係る発光素子の製造方法は、第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層

体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた透明導電体とを備えた発光素子の製造方法であって、前記透明導電体のうち、最下層をなす透明導電膜としてスズ添加酸化インジウム(ITO)、酸化インジウム(IO)、酸化亜鉛(ZO)、アンチモン添加酸化亜鉛(SbZO)、Ga添加酸化亜鉛(GZO)、アルミニウム添加酸化亜鉛(AlZO)又はホウ素添加酸化亜鉛(BZO)からなる膜をスプレー熱分解法を用いて成膜する工程と、前記上層の少なくとも1層をなす透明導電膜として酸化スズ(TO)又はフッ素添加酸化スズ(FTO)からなる膜をスプレー熱分解法を用いて成膜する工程とを少なくとも備えてなることを特徴としている。

発明の効果

[0025] 本発明の第1態様および第2態様に係る発光素子は、発光部で発光した光が、透明導電体から空気層に出光する際、その出光面の結晶粒の大きさによる凹凸や結晶粒界により散乱されるために、多方向に強度のバラツキの少ない光が発光される。

また、本発明の第1態様および第2態様に係る発光素子の製造方法は、透明導電体の膜厚を変えることにより出光面における結晶粒径を制御し、出向される光のバラツキを少なくできる。

[0026] 本発明の第3態様に係る発光素子は、これを構成する透明導電体が、2層以上の透明導電膜からなるので、個々の層毎に機能分担させることができる。

特に、最下層をなす透明導電膜が高導電性と高透光性を有し、上層の少なくとも1層をなす透明導電膜が前記最下層をなす透明導電膜よりも高い耐熱性を備えることにより、最下層をなす透明導電膜はその酸化が防止されるとともに、その比抵抗の増大と光透過率の低下をも抑えられる。

[0027] また、本発明の第3態様に係る発光素子の製造方法は、透明導電体をなすいずれの透明導電膜もスプレー熱分解法を用いるので、大気中において薄膜の形成が可能であり、減圧システムが不要なことから製造コストを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]従来の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一例を示す断面図である。

[図2]従来の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一例を示す断面図である。

[図3]従来の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一例を示す断面図である。

[図4]本発明の第1態様に係る発光素子の実施形態の一例を示す断面図である。

[図5]本発明の第1態様の評価方法を示す図である。

[図6]本発明の第2態様に係る発光素子の実施形態の一例を示す断面図である。

[図7]本発明の第2態様の評価方法を示す図である。

[図8]本発明の第3態様に係る発光素子の実施形態の一例を示す断面図である。

[図9]本発明の第3態様に係る発光素子の他の実施形態の一例を示す断面図である。

。

符号の説明

[0029] 1, 31, 51 発光素子、5, 35, 55 第一導電型層、6, 36, 56 発光部、7, 37, 57 第二導電型層、9, 39, 59 金属薄膜層、10, 40, 41, 60, 61 透明導電膜、10′ 出光面、12, 42, 62 透明導電体。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明の発光素子について添付図面に基づいて具体的に説明する。なお、この形態は、発明の趣旨をより良く理解するために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0031] 第1態様

図4は、本発明の第1態様に係る発光素子の実施形態の一例を示す断面図である。

なお、以下においては、発光部が層をなす場合について述べるが、界面発光の場合には、第一導電型層と第二導電型層の界面が発光部として機能する。

[0032] 本発明の第1態様の発光素子1は、サファイア基板2の一方の面(図4の上面)にGaNバッファ層3を介してSiをドーパントとするn型GaN層4が設けられ、このn型GaN層4を介してSiをドーパントとするn型AlGaIn層(主たる第一導電型層)5が設けられている。そして、このn型AlGaIn層5を介してInGaInとGaNの多重量子井戸(MQW)構造となる発光部6、発光部6を介してp型ドーパントであるMgを含むp型AlGaIn層(主たる第二導電型層)7、p型AlGaIn層7を介して、同じくMgをドーパントとするp型GaN層8、p型GaN層8を介してNiからなる金属薄膜層9、金属薄膜層9を介して単層の透明導電膜10からなる透明導電体12が設けられている。そして、この透明導電

体12の表面の周縁の一部にはp側電極11が設けられ、一方、n型Ga_{0.9}N層4の周縁部の一部の上に積層された各層が除去されて、露出したn型Ga_{0.9}N層4上にn側電極14が設けられている。

[0033] ここで、透明導電体12は、スズ添加酸化インジウム(以下、ITO膜という)、酸化スズ(以下、TO膜という)、酸化亜鉛(以下、ZnO膜という)、アンチモン添加酸化亜鉛(以下、SbZO膜という)又はフッ素添加酸化スズ(以下、FTO膜という)の何れか1種の金属酸化物からなり、スプレー熱分解法、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、ゾルゲル法、ペースト塗布法等で成膜されるが、膜厚を厚くすることにより結晶粒径が大きくなる。

[0034] 本発明の第1態様に係る発光素子は、出光面の結晶粒径が100nm以上200nm以下であることによって、さらに効率よく散乱されるため、発光される光の強度のバラツキがより少なくなる。

[0035] 以下、スプレー熱分解法で、ITO膜からなる透明導電体の膜厚をいろいろと変えて発光素子を作製した。スプレー熱分解法による、ITO成膜条件は、塩化インジウム(水和物)と塩化スズ(水和物)を、スズの添加量がインジウムに対して元素比で5at%となるように配合してエタノール液に溶解した液を350℃に加熱した金属薄膜層9に噴霧しておこなった。

[0036] [実施例1-1]

サファイア基板2の一方の面にn型Ga_{0.9}N層4、n型AlGa_{0.1}N層5、InGa_{0.1}NとGa_{0.9}Nの多重量子井戸(MQW)構造となる発光部6、p型AlGa_{0.1}N層7、p型Ga_{0.9}N層8、Niからなる金属薄膜層9の順に積層されたウエハを用意し、この金属薄膜層9上に厚さ100nmのITO膜からなる透明導電膜10を形成した。ITO膜からなる透明導電膜10の表面(出光面10¹)の結晶粒径は30nmであった。

[0037] 次に、透明導電体12上にマスクを形成後、n型Ga_{0.9}N層4の一方の面の周縁部が露出するまでエッチングを行い、露出したn型Ga_{0.9}N層4上にAlを厚さ約0.4 μ m蒸着してn側電極14を形成した。一方、マスクを剥がした透明導電体12(透明導電膜10)上の周縁の一部に蒸着法により、Alを厚さ約0.8 μ m蒸着してp側電極13を設けた。

[0038] この窒化ガリウム系化合物層を形成したサファイア基板2を $300\mu\text{m}$ 角にダイシングしてベアチップとし、このベアチップをステム上にダイボンディングにより実装し、ワイヤボンディングにより配線して発光素子1を作製した。

[0039] [実施例1-2]

実施例1-1におけるITO膜の膜厚を320nm、出光面の結晶粒径を100nmとした以外は実施例1-1と同様にして発光素子1を作製した。

[0040] [実施例1-3]

実施例1-1におけるITO膜の膜厚を850nm、出光面の結晶粒径を200nmとした以外は実施例1-1と同様にして発光素子1を作製した。

[0041] [実施例1-4]

実施例1-1におけるITO膜の膜厚を1000nm、出光面の結晶粒径を300nmとした以外は実施例1-1と同様にして発光素子1を作製した。

[0042] [比較例1-1]

実施例1-1におけるITO膜の膜厚を40nm、出光面の結晶粒径を10nmとした以外は実施例1-1と同様にして発光素子を作製した。

[0043] [比較例1-2]

実施例1-1におけるITO膜の膜厚を1200nm、出光面の結晶粒径を400nmとした以外は実施例1-1と同様にして発光素子を作製した。

[0044] [評価及び評価結果]

実施例1-1～1-4と比較例1-1、1-2で作製した発光素子を発光させて、図5に示すように、 90° （鉛直）方向の光の強度と 30° 方向の光の強度を測定し、 90° （鉛直）方向の光の強度(I_{90})に対する 30° 方向の光の強度(I_{30})の比(I_{30}/I_{90})が0.2未満をC、0.2以上且つ0.5未満をB、0.5以上をAとして評価した。すなわち、比(I_{30}/I_{90})が大きいほど、方位による光の偏りが小さくなっていると言える。評価結果を表1に示す。

[0045] [表1]

	膜厚 nm	結晶粒径 nm	評価結果
実施例 1-1	100	30	B
実施例 1-2	320	100	A
実施例 1-3	850	200	A
実施例 1-4	1000	300	B
比較例 1-1	40	10	C
比較例 1-2	1200	400	C

[0046] 透明導電体12を、ITO膜に代えて、TO膜、ZnO膜、SbZO膜又はFTO膜からなる透明導電膜10としたが、いずれもITO膜と同様な結果が得られた。また、透明導電膜10をスプレー熱分解法に代えて、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、ゾルゲル法、ペースト塗布法で成膜したが、スプレー熱分解法と同様な結果が得られた。

[0047] 第2態様

図6は、本発明の第2態様に係る発光素子の実施形態の一例を示す断面図である。

なお、以下においては、発光部が層をなす場合について述べるが、界面発光の場合には、第一導電型層と第二導電型層の界面が発光部として機能する。

[0048] 本発明の第2態様の発光素子31は、サファイア基板32の一方の面(図6の上面)にGaNバッファ層33を介してSiをドーパントとするn型GaN層34が設けられ、このn型GaN層34を介してSiをドーパントとするn型AlGaIn層(主たる第一導電型層)35が設けられている。そして、このn型AlGaIn層35を介してInGaInとGaNの多重量子井戸(MQW)構造となる発光層36、発光層36を介してp型ドーパントであるMgを含むp型AlGaIn層(主たる第二導電型層)37、p型AlGaIn層37を介して、同じくMgをドーパントとするp型GaN層38、p型GaN層38を介してNiからなる金属薄膜層39、金属薄膜層39を介して2層の透明導電膜40、41からなる透明導電体42が設けられている。

そして、この透明導電体42の表面の周縁の一部にはp側電極43が設けられ、一方

、n型GaN層34の周縁部の一部の上に積層された各層が除去されて、露出したn型GaN層34上にn側電極44が設けられている。

[0049] ここで、透明導電体42は、その最外層がフッ素添加酸化インジウム(以下、FTO膜という)又は酸化スズ(以下、TO膜という)からなる透明導電膜41であり、内層の少なくとも一層がスズ添加酸化インジウム(以下、ITO膜という)、TO膜、酸化亜鉛(以下、ZnO膜という)、アンチモン添加酸化亜鉛(以下、SbZO膜という)又はFTO膜からなる透明導電膜40である。そして、いずれの透明導電膜もスプレー熱分解法、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、ゾルゲル法、ペースト塗布法等で成膜され、膜厚を厚くすることにより結晶粒径が大きくなる。

[0050] 本発明の第2態様に係る発光素子は、出光面の結晶粒径が100nm以上200nm以下であることによって、さらに効率よく散乱されるため、発光される光の強度のバラツキがより少なくなる。

[0051] 以下、スプレー熱分解法で、ITO膜からなる内層の透明導電膜40と、FTO膜からなる外層の透明導電膜41を形成し、このFTO膜からなる透明導電膜41の膜厚をいろいろと変えて発光素子を作製した。

[0052] ITO膜は、塩化インジウム(水和物)と塩化スズ(水和物)を、スズの添加量がインジウムに対して元素比で5at%となるように配合してエタノール液に溶解した液を350℃に加熱した金属薄膜層39上に噴霧して形成した。

[0053] FTO膜は、フッ素の添加量がスズに対して数ppm～数千ppm程度になるように、塩化スズ(水和物)のエタノール液とフッ化アンモニウムの飽和水溶液を混合した液を、550℃に加熱したITO膜上に噴霧して形成した。

[0054] [実施例2-1]

サファイア基板32の一方の面にn型GaN層34、n型AlGaIn層35、InGaInとGaInの多重量子井戸(MQW)構造となる発光層36、p型AlGaIn層37、p型GaIn層38、Niからなる金属薄膜層39の順に積層されたウェハを用意し、350℃に加熱した金属薄膜層39上に厚さ350nmのITO膜40を形成後、ITO膜を550℃に昇温して、ITO膜上に120nmのFTO膜41を形成した。FTO透明導電膜41の表面(出光面41')の結晶粒径は30nmであった。

[0055] 次に、透明導電体42上にマスクを形成後、n型Ga_{0.4}N層34の一方の面の周縁部が露出するまでエッチングを行い、露出したn型Ga_{0.4}N層34上にAlを厚さ約0.4 μm蒸着してn側電極44を形成した。一方、マスクを剥がした透明導電体42 (FTO膜41)上の周縁の一部に蒸着法により、Alを厚さ約0.8 μm蒸着してp側電極43を設けた。

[0056] この窒化ガリウム系化合物層を形成したサファイア基板32を300 μm角にダイシングしてベアチップとし、このベアチップをステム上にダイボンディングにより実装し、ワイヤボンディングにより配線して発光素子31を作製した。

[0057] [実施例2-2]

実施例2-1におけるFTO膜の膜厚を340nm、出光面の結晶粒径を100nmとした以外は実施例2-1と同様にして発光素子31を作製した。

[0058] [実施例2-3]

実施例2-1におけるFTO膜の膜厚を820nm、出光面の結晶粒径を200nmとした以外は実施例2-1と同様にして発光素子31を作製した。

[0059] [実施例2-4]

実施例2-1におけるFTO膜の膜厚を1100nm、出光面の結晶粒径を300nmとした以外は実施例2-1と同様にして発光素子31を作製した。

[0060] [比較例2-1]

実施例2-1におけるFTO膜の膜厚を50nm、出光面の結晶粒径を10nmとした以外は実施例2-1と同様にして発光素子を作製した。

[0061] [比較例2-2]

実施例2-1におけるFTO膜の膜厚を1100nm、出光面の結晶粒径を400nmとした以外は実施例2-1と同様にして発光素子を作製した。

[0062] [評価及び評価結果]

実施例2-1～2-4と比較例2-1、2-2で作製した発光素子を発光させて、図7に示すように、90° (鉛直) 方向の光の強度と30° 方向の光の強度を測定し、90° (鉛直) 方向の光の強度 (I_{90}) に対する30° 方向の光の強度 (I_{30}) の比 (I_{30}/I_{90}) が0.2未満をC、0.2以上且つ0.5未満をB、0.5以上をAとして評価した。すなわち、

比(I_{30}/I_{90})が大きいほど、方位による光の偏りが小さくなっていると言える。評価結果を表2に示す。

[0063] [表2]

	膜厚 nm	結晶粒径 nm	評価結果
実施例 2-1	120	30	B
実施例 2-2	340	100	A
実施例 2-3	820	200	A
実施例 2-4	1100	300	B
比較例 2-1	50	10	C
比較例 2-2	1100	400	C

[0064] 内層の透明導電膜40を、ITO膜に代えて、TO膜、ZnO膜、SbZO膜又はFTO膜からなる2層以上の膜とし、最外層の透明導電膜41をFTO膜に代えてTO膜としても、いずれも同様な結果が得られた。また、透明導電膜をスプレー熱分解法に代えて、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、ゾルゲル法、ペースト塗布法で成膜したが、スプレー熱分解法と同様な結果が得られた。

[0065] 第3態様

図8は、本発明の第3態様に係る発光素子の第一の実施形態を示す断面図である。

本発明の第3態様の発光素子51は、サファイア基板52の一方の面(図8の上面)にGaNバッファ層53を介してSiをドーパントとするn型GaN層54が設けられ、このn型GaN層54を介してSiをドーパントとするn型AlGaN層(主たる第一導電型層)55が設けられる。そして、このn型AlGaN層55を介してInGaNとGaNの多重量子井戸(MQW)構造となる発光部56、発光部56を介してp型ドーパントであるMgを含むp型AlGaN層(主たる第二導電型層)57、p型AlGaN層57を介して、同じくMgをドーパントとするp型GaN層58、p型GaN層58を介してNiからなる金属薄膜層59、金属薄膜層59を介してITO膜60、FTO膜61の順に積層されてなる2層の透明導電体62が

設けられている。この透明導電体62の表面の周縁の一部にはp側電極63が設けられ、一方、n型Ga_{0.9}N層54の周縁部の一部の上に積層された各層が除去されて、露出したn型Ga_{0.9}N層54上にn側電極64が設けられている。

[0066] 発光素子は、有機金属気相成長法 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: 以下、MOCVD法という)、ハライド気相成長法 (HDCVD) 等の気相成長法により各層を成長させることによって形成される。

[0067] MOCVD法では、原料ガスに、例えばガリウム源としてトリメチルガリウム (TMG)、窒素源としてアンモニア (NH₃)、ヒドラジン等の水素原子を含む化合物、Si源としてモノシラン (SiH₄)、Al源としてトリメチルアルミニウム (TMA)、In源としてトリメチルインジウム (TMI)、Mg源としてビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp₂Mg) を用い、キャリアガスとして水素ガス、窒素ガス等が用いられる。

[0068] 発光素子の構造は、基板の一方の面に少なくとも第一導電型層、第二導電型層、金属薄膜層、電流拡散層としての透明導電体が順に積層された構造であればよく、ホモ、シングルヘテロ、ダブルヘテロ等の構造とすることができる。例えばサファイア基板の表面に、バッファ層を介してn型コンタクト層とn型クラッド層、発光部、p型クラッド層、p型コンタクト層、金属薄膜層、電流拡散層としての透明導電体を順に積層したダブルヘテロ構造のものが高発光素子として知られている。

[0069] 以下においては、発光部が層をなす場合について述べるが、界面発光の場合には、n型クラッド層とp型クラッド層の界面が発光部として機能する。

[0070] n型コンタクト層は、ノンドープまたはSi、Ge、S、C等のn型ドーパントをドーブしたGa_{0.9}Nで形成できる。n型クラッド層は、例えばノンドープまたはn型ドーパントをドーブしたAlGa_{0.9}N、InAlGa_{0.9}N等で形成することができる。

[0071] 発光部は、ノンドープ、またはn型ドーパントおよび／またはZn、Mg、Cd、Ba等のp型ドーパントをドーブしたInGa_{0.9}N、InAlGa_{0.9}N等で形成でき、インジウムを含む発光部を形成することにより紫外～赤色まで発光波長を変化させることが可能である。発光部にn型ドーパントをドーブすると、ピーク波長における発光強度がさらに大きくなり、p型ドーパントをドーブすると波長を約0.5eV長波長側に持って行くことができ、n型ドーパントとp型ドーパントをドーブすると発光強度を大きくしたままで、発光波長を

長波長側に移動させることができる。

- [0072] p型クラッド層は、p型ドーパントをドーブしたAlGa_N、InAlGa_N等で形成することができる。またp型コンタクト層は、p型ドーパントをドーブしたGa_Nで形成することができ、n型クラッド層と同じくGa_Nは電極と好ましいオーミックコンタクトを得ることができる。また、n型クラッド層および／またはp型クラッド層は省略することもできる。省略した場合はコンタクト層がクラッド層として作用する。
- [0073] 金属薄膜層は、p型コンタクト層またはp型クラッド層とのオーミックコンタクトを良くするために、p型層にドーブされているドーパントと同じ金属原子、例えば、Mg原子を含む合金または多層膜が好ましく、蒸着法やスパッタリング法等により形成され、所定温度でアニーリング処理されてオーミックコンタクトが達成される。もちろん、光透過率を低減させないためには、金属薄膜層の厚さには上限が設けられる。
- [0074] 透明導電体は、高導電性と高透光性からスズ添加酸化インジウム膜 (Indium-Tin-Oxide: 以下、ITO膜という) が主体をなし、その耐熱性保護膜としてフッ素添加酸化スズ膜 (Fluorine-doped-Tin-Oxide: 以下、FTO膜という) が積層される。
- [0075] 従来、ITO膜は減圧スパッタ法により成膜され、FTO膜は大気CVD法により成膜されることが多かったが、ITO膜とFTO膜の成膜で、それぞれ異なる製法を用いると工程数が多くなり、コストアップの要因となるので、ITO膜とFTO膜の両方の膜が成膜可能であって、しかも、大気中での成膜が可能なスプレー熱分解法 (Spray Pyrolysis Deposition: 以下、SPD法という) が好適に用いられる。
- [0076] SPD法は、加熱した基板に原料液をスプレー塗布することで、基板表面上で熱分解および化学反応を生じさせて成膜する方法であるが、大気中での成膜が可能であり、製造コスト低減の上で好適に用いられる成膜法である。
- [0077] 本発明におけるITO膜の成膜は、塩化インジウム(水和物)と塩化スズ(水和物)のエタノール液を350℃に加熱した基板に噴霧することにより行い、スズの添加量をインジウムに対して元素比で5at%となるように配合して行うのが好ましく、導電性、透光性に優れた厚さ100nmから1000nm程度の薄膜である。
- [0078] FTO膜の成膜は、塩化スズ(水和物)のエタノール液とフッ化アンモニウムの飽和水溶液の混合液を、400℃以上700℃以下に加熱した基板上に噴霧して行うが、フ

ッ素の添加量は、スズに対して数ppm～数千ppm程度ドーピングするのが好ましく、耐熱性、耐薬品性に優れた厚さ50nmから300nm程度の薄膜である。

- [0079] FTO膜の成膜は、400℃を越えた温度から成膜を開始する。オーミックコンタクトを得るための昇温は、FTO膜の成膜途中、あるいは成膜後に昇温させることにより行い、上限は700℃となる。FTO膜が10nm以上形成されれば、透明導電膜の耐熱性が向上するため、成膜途中に500℃を越える温度に保持されても、電気伝導性は劣化せず、初期状態が維持されるが、FTO膜の成膜温度が400℃を下回ると金属薄膜層59の加熱が不十分になり、金属薄膜層59のオーミックコンタクトが達成できないので400℃が下限である。
- [0080] ITO膜とFTO膜とも同じSPD法で成膜できるので、ITO膜を成膜後、引き続いて(SPD成膜装置から試料を取り出すことなく)連続して、基板の温度を昇温し、所定温度に加熱保持して、FTO膜を成膜する。
- [0081] このようにしてFTO膜を成膜するときの加熱により、ITO膜直下の金属薄膜層も加熱されてオーミックコンタクトが達成されるので、別工程でオーミックコンタクト達成のためのアニーリング処理を行う必要が無く、製造工程の削減、製造コストの低減が期待される。
- [0082] 透明導電体を形成後、p側電極とn側電極を形成する。p側電極は透明導電体表面の所定の部位に形成されるが、n側電極は、基板にサファイア等の絶縁基板を用いた場合は、基板の他方の面に電極を設けることができないので、化合物層や金属薄膜層、透明導電体を積層した一方の面側にp側電極とn側電極の両電極を設けなければならない。この為には、透明導電体、金属薄膜層、p型コンタクト層、p型クラッド層、発光部、n型クラッド層をエッチングして、n型コンタクト層を露出させ、その露出部にn側電極を形成する。
- [0083] 各層をエッチングするにはウェットエッチング、ドライエッチングいずれの方法を用いてもよい。ウェットエッチングでは例えば、リン酸と硫酸との混酸を用いることができる。ドライエッチングでは例えば反応性イオンエッチング、集束イオンビームエッチング、イオンミリング、ECR (Electron Cyclotron Resonance) エッチング等を用いることができ、エッチングガスとして反応性イオンエッチング、ECRエッチングでは、 CF_4 、 CCl_4

、 SiCl_4 、 CClF_3 、 CClF_2 、 SF_6 、 PCl_3 等のガスを用いることができ、集束イオンビームエッチングではB、Al、Si、Ga、Ge、In等を金属イオン源として用いることができ、イオンミリングではAr、Ne、 N_2 等の不活性ガスを用いることができる。

[0084] エッチングは、各層毎に最適なエッチング法を選択して、各層毎にマスクングしてエッチングしても良いが、フォトリソグラフィの回数増加に伴い、発光面積が減少するので、塩素ガスを含むガス、または臭素ガスを含むガスを用いて、透明導電体、金属薄膜層、p型コンタクト層、p型クラッド層、発光部、n型クラッド層を一度にエッチングして、n型コンタクト層を露出する方法が好ましい。

[0085] 本発明では、最下層をなす透明導電膜として、スズ添加酸化インジウム(ITO)の他に、酸化インジウム(IO)、酸化亜鉛(ZO)、アンチモン添加酸化亜鉛(SbZO)、Ga添加酸化亜鉛(GZO)、アルミニウム添加酸化亜鉛(AlZO)又はホウ素添加酸化亜鉛(BZO)などからなる透明導電膜を用いることができる。また、上層の少なくとも1層をなす透明導電膜として、フッ素添加酸化スズ(FTO)の他に、酸化スズ(TO)からなる膜を用いることができる。

[0086] 最下層をなす透明導電膜は、スズ添加酸化インジウム(ITO)、酸化インジウム(IO)、酸化亜鉛(ZO)、アンチモン添加酸化亜鉛(SbZO)、Ga添加酸化亜鉛(GZO)、アルミニウム添加酸化亜鉛(AlZO)又はホウ素添加酸化亜鉛(BZO)からなる膜とすることにより、高導電性と高透光性が発揮される。一方、上層の少なくとも1層をなす透明導電膜は、酸化スズ(TO)又はフッ素添加酸化スズ(FTO)からなる膜とすることにより、高耐熱性が発揮される。その結果、最下層の透明導電膜の酸化が防止され、透明導電膜の高導電性と高透光性を維持することができる。

[0087] 特に、最下層の透明導電膜をスズ添加酸化インジウム(ITO)膜とすることにより、高導電性と高透光性が発揮され、上層の少なくとも1層の透明導電膜をフッ素添加酸化スズ(FTO)膜とすることにより、より高耐熱性が発揮されるため、最下層のスズ添加酸化インジウム(ITO)膜の酸化が防止され、透明導電膜の高導電性と高透光性を長期にわたって安定的に維持することができる。

[0088] また、上層の少なくとも1層を形成する際の加熱により、金属薄膜層は、第二導電型層との接触抵抗が $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 台以下となるため、別工程でアニール処理を行わな

くてもオーミックコンタクトを達成することができる。

- [0089] 上述した最下層をなす透明導電膜や上層の少なくとも1層をなす透明導電膜は、いずれもスプレー熱分解法により成膜されるため、大気中での製造が可能であることから、多大な導入コストや稼動コストを要する減圧(雰囲気における成膜)システムが不要となるので、製造コストを低く抑えることができる。

さらに、スプレー熱分解法により形成される膜は通常のスパッタ膜に比べて粒径が大きいので、発光素子上に形成した場合には、出てきた光が全反射しにくくなるので、方位による光の強度のバラツキの少ない発光素子を提供することができる。

- [0090] 特に、スズ添加酸化インジウム(ITO)膜とフッ素添加酸化スズ(FTO)膜はスプレー熱分解法を用いて大気中で安定して形成できる。しかも、スズ添加酸化インジウム(ITO)膜とフッ素添加酸化スズ(FTO)膜を連続して安定して形成できるため、製造コストの低減だけでなく、品質の安定性を増すことができる。

- [0091] スズ添加酸化インジウム(ITO)膜を形成する際の被成膜面(金属薄膜層の表面)の温度は低いので、金属薄膜層を形成する元素が蒸発して、金属薄膜層が薄層化したり、消失したりすることはない。また、フッ素添加酸化スズ(FTO)膜を形成する際の被成膜面の温度が400℃以上700℃以下であるので、フッ素添加酸化スズ(FTO膜)を形成する際に下層の金属薄膜層が十分に加熱され、金属薄膜層と第二導電型層とのオーミックコンタクトが達成できる。

- [0092] [実施例3-1]

本発明の第3態様の第一の実施形態にかかる発光素子51を以下のようにして形成した。

MOCVD法によりサファイア基板52の一方の面に各Ga₃N系化合物層を形成した。原料ガスは、Gaはトリメチルガリウム(TM₃G)ガスを、Nはアンモニア(NH₃)ガスを、Siはモノシラン(SiH₄)ガスを、Alはトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを、Inはトリメチルインジウム(TMI)ガスを、Mgはビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)ガスを、キャリアガスとして水素ガスを用いた。

- [0093] 先ず、MOCVD装置内に、直径2インチで、(0001)面を化合物堆積面とするサファイア基板52を設置し、水素を供給しながら1050℃に加熱してサーマルクリーニン

グを施した。次に、サファイア基板52を510℃まで低下させてGaNバッファ層53を、厚さ25nm堆積させた後、GaNバッファ層53を設けたサファイア基板52を1035℃まで加熱して、 NH_3 ガス、TMGガス、 SiH_4 ガスを流してSiをドーパントとするn型GaN層54を成長させた後、 NH_3 ガス、TMGガス、TMAガス、 SiH_4 ガスを流してSiをドーパントとするn型AlGaN層55を成膜した。

[0094] 次に、試料の温度を750℃とし、TMAガスを断続的に流しつつ、GaNとAlGaNの多重量子井戸(MQW)構造とする発光部56を、n型AlGaN層55の上に約40nm成長させた。

[0095] つづいて、 NH_3 ガス、TMGガス、TMAガス、 Cp_2Mg ガスを流して、発光部56上に、Mgをドーパントとするp型AlGaN層57を成膜し、その後、 NH_3 ガス、TMGガス、 Cp_2Mg ガスを流して、Mgをドーパントとするp型GaN層58を成膜した。このp型GaN層58を成膜した後、蒸着法によりNiを5 μm 蒸着させて、金属薄膜層59を設けた。

[0096] 次に、試料をSPD法成膜装置に移して、金属薄膜層59を350℃に加熱保持して、SPD法により、金属薄膜層59上にITO膜用原料化合物溶液を噴霧して厚さ700nmのITO透明導電膜60を成膜した。ITO成膜後、引き続いて550℃まで昇温を開始し、ITO膜60の表面が400℃を越えたところから、FTO膜成膜用原料化合物溶液の噴霧を開始し、厚さ100nmのFTO膜61を成膜して透明導電体62を形成した。成膜時と成膜後を含め、ITO透明導電膜60の表面を550℃に保持した状態を10分以上継続した。

[0097] ITO膜用原料化合物溶液は、塩化インジウム(III)四水和物5.58gと塩化スズ(II)二水和物0.23gとをエタノール100mlに溶解して得た。

FTO膜61用原料化合物溶液は、塩化スズ(IV)五水和物0.701gをエタノール10mlに溶解し、これにフッ化アンモニウム0.592gの飽和水溶液を加え、この混合物を超音波洗浄機に約20分間掛けて、完全に溶解して得た。

[0098] 次に、n型GaN層54の一方の面の周縁部にn側電極64を形成するために、n側電極64形成部位上に積層されているn型AlGaN層55、発光部56、p型AlGaN層57、p型GaN層58、金属薄膜層59、透明導電体62を除去するために、透明導電体62上にマスクを形成した。マスク形成後、試料をエッチング装置に移して、エッチングガ

スを流して、n型GaN層54が露出するまでドライエッチングを行った。

[0099] ドライエッチングにより露出したn型GaN層54上に蒸着法により、Alを厚さ約 $4\mu\text{m}$ 蒸着してn側電極63を形成し、マスクを剥がした透明導電体62(FTO膜61)上の周縁の一部に蒸着法により、Alを厚さ約 $0.8\mu\text{m}$ 蒸着してp側電極64を設けた。

[0100] この窒化ガリウム系化合物層を形成したサファイア基板52を $300\mu\text{m}$ 角にダイシングしてベアチップとした。そして、このベアチップをステム上にダイボンディングにより実装し、ワイヤボンディングにより配線して発光素子51を作製した。

[0101] [実施例3-2]

透明導電体62のうち、FTO膜61の成膜温度のみを 400°C に変更した以外は、実施例3-1と同様にして発光素子51を作製した。

[0102] [実施例3-3]

透明導電体62のうち、FTO膜61の成膜温度のみを 700°C に変更した以外は、実施例3-1と同様にして発光素子51を作製した。

[0103] [実施例3-5]

透明導電体62のうち、FTO膜61の成膜温度のみを 350°C に変更した以外は、実施例3-1と同様にして発光素子51を作製した。

[0104] [比較例3-1]

透明導電体62のうち、FTO膜61の成膜温度のみを 750°C に変更した以外は、実施例3-1と同様にして発光素子を作製した。

[0105] [比較例3-2]

透明導電体62を、ITO透明導電膜60のみ(1層)に変更した以外は、実施例3-1と同様にして発光素子を作製した。

[0106] 図9は、本発明の第3態様に係る発光素子の第二の実施形態を示す断面図である。

第一導電型基板としてのn型GaAs基板71の一方の面に、n型AlGaInPクラッド層(主たる第一導電型層)22、AlGaInP発光部73、p型AlGaInPクラッド層(主たる第二導電型層)74、p型AlGaInP電流分散層75、Au/Niからなる金属薄膜層76、ITO透明導電膜77とFTO膜78とからなる透明導電体79が順に設けられ、n型GaAs

基板71の他方の面にn側電極80aが、透明導電体79の表面周縁部には円形のp側電極80bが設けられている。

[0107] [実施例3-4]

本発明の第3態様の第二の実施形態にかかる発光素子70を以下のようにして作製した。

先ず、n型のGaAs基板71上にMOCVD法により、n型AlGaInPクラッド層72、AlGaInP発光部73、p型AlGaInPクラッド層74、p型AlGaInP電流分散層75を順に成膜し、p型AlGaInP電流分散層75の上に、蒸着法により、下地がNiで、Au/Niからなる金属薄膜層76を設けた。

[0108] この金属薄膜層76の表面に、SPD法によりITO透明導電膜77を成膜した。ITO膜77は、SPD法により、金属薄膜層76を350℃に加熱・保持して、金属薄膜層76上にITO膜用原料化合物溶液噴霧して、厚さ700nmに成膜した。

ITO膜用原料化合物溶液は、塩化インジウム(III)四水和物5.58gと塩化スズ(II)二水和物0.23gとをエタノール100mlに溶解して得た。

[0109] ITO透明導電膜77を成膜後、引き続いて550℃まで昇温を開始し、ITO膜77の表面が440℃を越えたところから、FTO膜用の原料化合物溶液を噴霧して、厚さ100nmのFTO膜78を成膜して透明導電体79を形成した。

[0110] FTO膜78用原料化合物溶液は、塩化スズ(IV)五水和物0.701gをエタノール10mlに溶解し、これにフッ化アンモニウム0.592gの飽和水溶液を加え、この混合物を超音波洗浄機に約20分間掛けて、完全に溶解して得た。

[0111] この透明導電体79の上に、フォトリソグラフィにより、Au/Niのp側電極80bを形成し、GaAs基板71の他方の面には、AuGe/Ni/Auのn側電極80aを形成した。

[0112] このようにして積層したウエハを300 μ m角にダイシングしてベアチップとした。そして、このベアチップをステム上にダイボンディングにより実装し、ワイヤボンディングにより配線して発光素子70を得た。

[0113] [比較例3-3]

透明導電体62を、ITO透明導電膜60のみ(1層)に変更した以外は、実施例3-4と同様にして発光素子を作製した。

[0114] [評価方法]

評価は、各実施例、各比較例で作製した発光素子について、 $500^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間の熱処理前後の透明導電体の比抵抗を測定するとともに、金属薄膜層を介しての透明導電体と第二導電層との接触抵抗を測定して行った。

[0115] [評価結果]

評価結果を表3に示す。

[0116] [表3]

	基板材質	透明導電体の構成	FTO 膜成膜 温度(°C)	比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
				熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後
実施例 3-1	サファイア	FTO 膜/ITO 膜	550	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	7.3×10^{-4}	7.3×10^{-4}
実施例 3-2	サファイア	FTO 膜/ITO 膜	400	1.4×10^{-4}	1.4×10^{-4}	9.0×10^{-4}	7.3×10^{-4}
実施例 3-3	サファイア	FTO 膜/ITO 膜	700	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	7.0×10^{-4}	7.0×10^{-4}
実施例 3-4	GaAs	FTO 膜/ITO 膜	550	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	7.3×10^{-4}	7.3×10^{-4}
実施例 3-5	サファイア	FTO 膜/ITO 膜	350	1.4×10^{-4}	1.4×10^{-4}	Non-ohmic	7.3×10^{-4}
比較例 3-1	サファイア	FTO 膜/ITO 膜	750	7.0×10^{-4}	7.0×10^{-4}	9.5×10^{-4}	9.5×10^{-4}
比較例 3-2	サファイア	ITO 膜	-	1.4×10^{-4}	7.5×10^{-4}	Non-ohmic	7.3×10^{-4}
比較例 3-3	GaAs	ITO 膜	-	1.4×10^{-4}	7.5×10^{-4}	Non-ohmic	7.0×10^{-4}

熱処理条件: $500^\circ\text{C} \times 1$ 時間

- [0117] 実施例3-1~3-4の透明導電体の比抵抗は、500℃×1時間の熱処理前後でほとんど変化せず、 $1.4 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であり、透明導電体としての要件を満たしていた。これは、上層であるFTO膜が十分な耐熱性を有するため、500℃×1時間の熱処理を行っても、下層のITO透明導電膜の酸化がFTO膜により防止されて比抵抗が変化しなくなるためである。
- [0118] 一方、実施例3-1~3-4の金属薄膜層を介しての透明導電体と第一導電型層の接触抵抗は、500℃×1時間の熱処理前後とも $7.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 9.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、500℃×1時間の熱処理前でもオーミックコンタクトが達成されていた。これは、透明導電体の上層のFTO膜を形成する際の加熱により、金属薄膜層と第一導電型層とのオーミックコンタクトが達成されたためである。
- [0119] 実施例3-5は、透明導電体がITO膜とFTO膜の2層構造からなり、FTO膜成膜温度を低温(350℃)とした場合である。このような条件にて形成された透明導電体の比抵抗は、500℃×1時間の熱処理前後において $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、上述した実施例3-1~3-4の場合と同等に、透明導電体として合格であった。また、金属薄膜層を介しての透明導電体と第一導電型層の接触抵抗は、熱処理前には、オーミックコンタクトが達成されていなかったものの、500℃×1時間の熱処理後には、オーミックコンタクト($7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)が達成され、上述した実施例3-1~3-4の場合と同等の結果が得られた。従って、実施例3-5のように、たとえFTO膜成膜温度が低くても、後加熱処理を施すことによって、良好な発光をもつ発光素子の形成が可能であることが分かった。
- [0120] 比較例3-1は、500℃×1時間の熱処理前もオーミックコンタクトが達成されていたが、500℃×1時間の熱処理前後とも、透明導電体の比抵抗が $7.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と高かった。これは、FTO膜の形成の際の被成膜面(ITO膜)の温度が750℃と高いために、350℃でITO透明導電膜を成膜後、ITO透明導電膜を750℃に昇温させる際に、ITO透明導電膜が酸化したためと思われる。従って、発光素子の製造条件としては好ましくない。
- [0121] 比較例3-2、3-3とも、500℃×1時間の熱処理前は、透明導電体の比抵抗は、 $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と、好ましい値であったが、金属薄膜層を介しての透明導電体と

第一導電型層とのオーミックコンタクトが達成されていなかった。そこで、 $500^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間の熱処理を行うと、透明導電体と第一導電型層とのオーミックコンタクトが達成されたが、透明導電体の比抵抗が $7.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と増大するため、好ましくない。これは、ITO膜からなる透明導電体1層だけでは、耐熱性がなく、ITO膜が酸化するためである。

- [0122] 以上より、本発明の第3態様のように、透明導電体の最下層をITO透明導電膜とし、上層の少なくとも1層をFTO膜とすると、FTO膜の成膜時の加熱により金属薄膜層のオーミックコンタクトが達成されるので、別工程で金属薄膜層のアニール処理を行う必要がなくなり、製造コスト低減効果が見込まれる。また、上層のFTO膜は耐熱性があるため、透明導電体を形成後、 700°C までの加熱を受けても、ITO透明導電膜の比抵抗は上昇せず、透明導電体としての機能を発揮することができる。

産業上の利用可能性

- [0123] 以上説明したように、本発明の第3態様の発光素子の透明導電体の上層の少なくとも1層として成膜したFTO膜は、十分な耐熱性があり、発光素子の透明導電膜の保護膜としてだけでなく、色素増感太陽電池の透明導電膜の保護膜としても利用することができる。

請求の範囲

- [1] 第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた透明導電体とを備えた発光素子であって、
前記透明導電体は、単層の透明導電膜からなり、該透明導電膜の出光面における結晶粒径が30nm以上300nm以下である発光素子。
- [2] 前記結晶粒径が100nm以上200nm以下である請求項1に記載の発光素子。
- [3] 第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた単層の透明導電膜からなる透明導電体とを備えた発光素子の製造方法であって、
前記透明導電膜の膜厚を変えることにより、該透明導電膜の出光面における結晶粒径を制御する発光素子の製造方法。
- [4] 第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた透明導電体とを備えた発光素子であって、
前記透明導電体は、2層以上の透明導電膜からなり、最外層をなす透明導電膜の出光面における結晶粒径が30nm以上300nm以下である発光素子。
- [5] 前記結晶粒径が100nm以上200nm以下である請求項4に記載の発光素子。
- [6] 第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた2層以上の透明導電膜からなる透明導電体とを備えた発光素子の製造方法であって、
前記透明導電体において最外層をなす透明導電膜の膜厚を変えることにより、該透明導電膜の出光面における結晶粒径を制御する発光素子の製造方法。
- [7] 第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた透明導電体とを備えた発光素子であって、

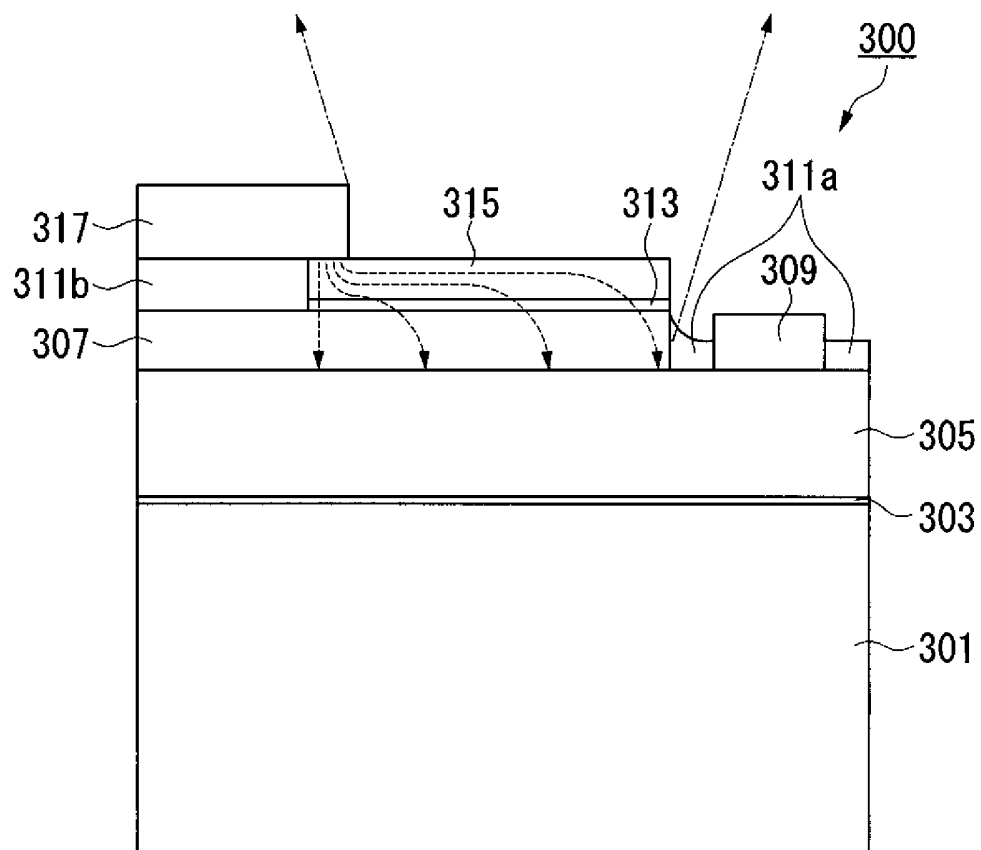
前記透明導電体は、2層以上の透明導電膜からなり、上層の少なくとも1層は、最下層をなす層よりも耐熱性が高い発光素子。

- [8] 前記透明導電体のうち、最下層をなす透明導電膜は、スズ添加酸化インジウム(ITO)、酸化インジウム(IO)、酸化亜鉛(ZO)、アンチモン添加酸化亜鉛(SbZO)、Ga添加酸化亜鉛(GZO)、アルミニウム添加酸化亜鉛(AlZO)又はホウ素添加酸化亜鉛(BZO)からなる膜であり、上層の少なくとも1層をなす透明導電膜は、酸化スズ(TO)又はフッ素添加酸化スズ(FTO)からなる膜である請求項7記載の発光素子。
- [9] 前記最下層をなす透明導電膜はスズ添加酸化インジウム(ITO)膜であり、前記上層の少なくとも1層をなす透明導電膜はフッ素添加酸化スズ(FTO)膜である請求項8記載の発光素子。
- [10] 前記金属薄膜層は、前記第二導電型層との接触抵抗が $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 台以下である請求項7記載の発光素子。
- [11] 第一導電型層と、第二導電型層と、前記第一導電型層および第二導電型層の間に介在する発光部とを有する積層体と、該積層体の第二導電型層上に設けた金属薄膜層と、該金属薄膜層上に設けた透明導電体とを備えた発光素子の製造方法であって、
前記透明導電体のうち、最下層をなす透明導電膜としてスズ添加酸化インジウム(ITO)、酸化インジウム(IO)、酸化亜鉛(ZO)、アンチモン添加酸化亜鉛(SbZO)、Ga添加酸化亜鉛(GZO)、アルミニウム添加酸化亜鉛(AlZO)又はホウ素添加酸化亜鉛(BZO)からなる膜をスプレー熱分解法を用いて成膜する工程と、前記上層の少なくとも1層をなす透明導電膜として酸化スズ(TO)又はフッ素添加酸化スズ(FTO)からなる膜をスプレー熱分解法を用いて成膜する工程とを備えた発光素子の製造方法。
- [12] 前記透明導電体のうち、最下層をなす透明導電膜としてスズ添加酸化インジウム(ITO)膜を用い、前記上層の少なくとも1層をなす透明導電膜としてフッ素添加酸化スズ(FTO)膜を用いた請求項11記載の発光素子の製造方法。
- [13] 前記スズ添加酸化インジウム(ITO)膜を形成する際の被成膜面の温度に比べ、前記フッ素添加酸化スズ(FTO)膜を形成する際の被成膜面の温度が高い請求項12

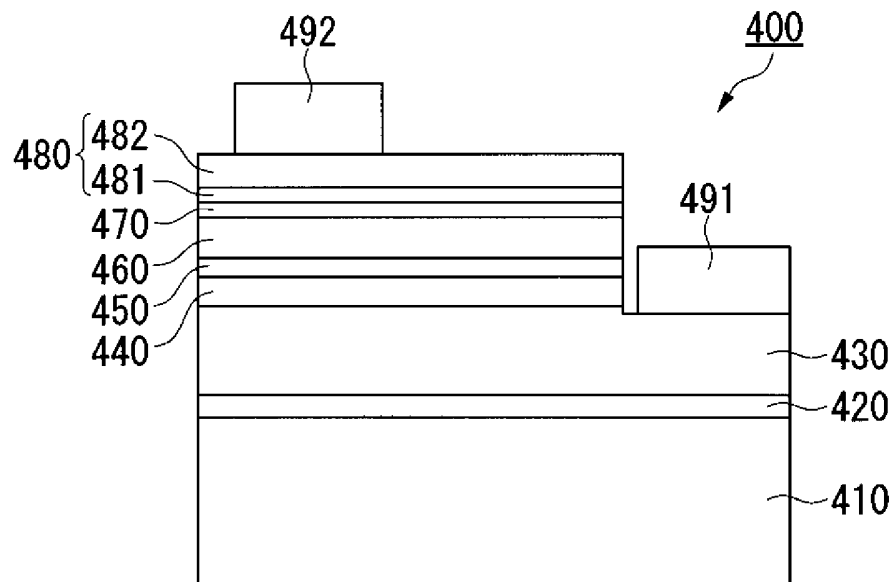
記載の発光素子の製造方法。

- [14] 前記フッ素添加酸化スズ(FTO)膜を形成する際の被成膜面の温度が400℃以上700℃以下である請求項13記載の発光素子の製造方法。

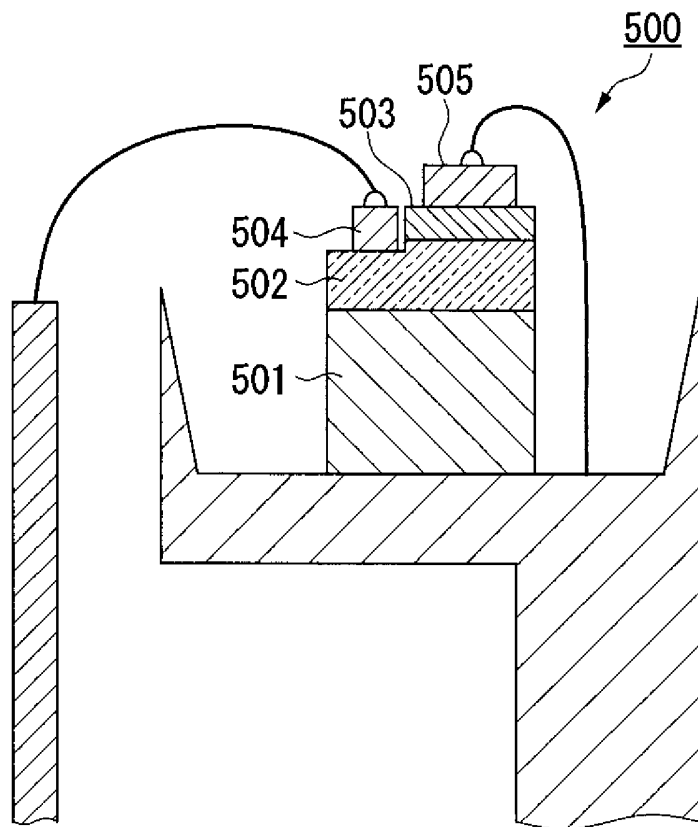
[図1]



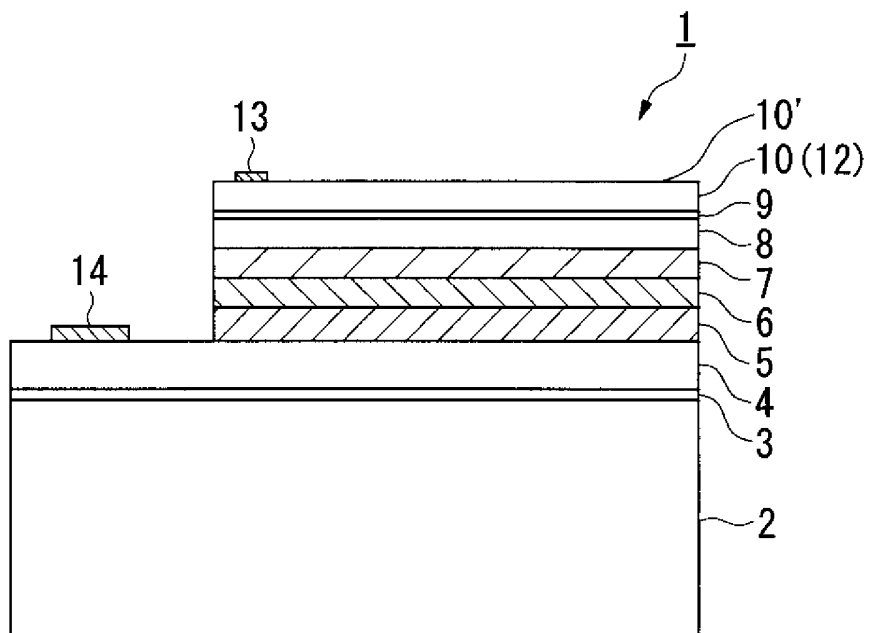
[図2]



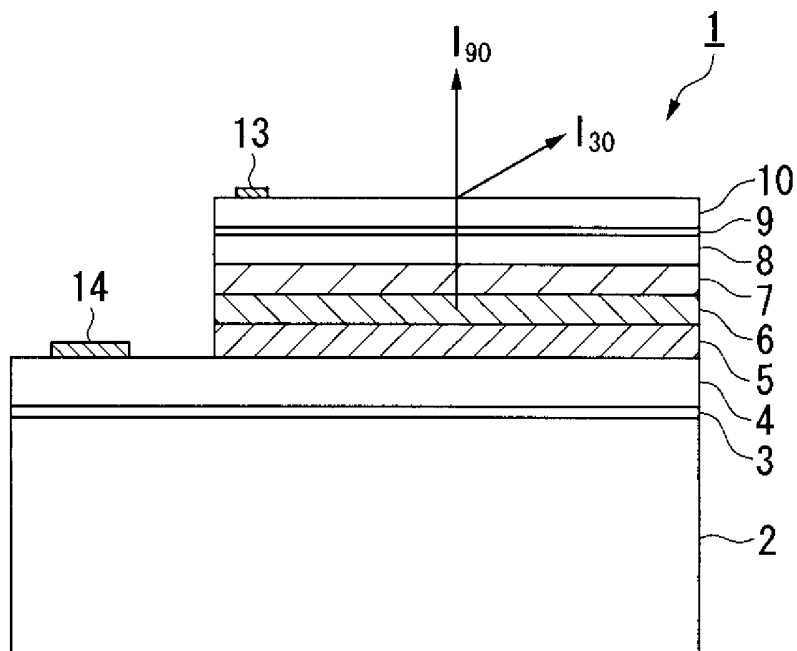
[図3]



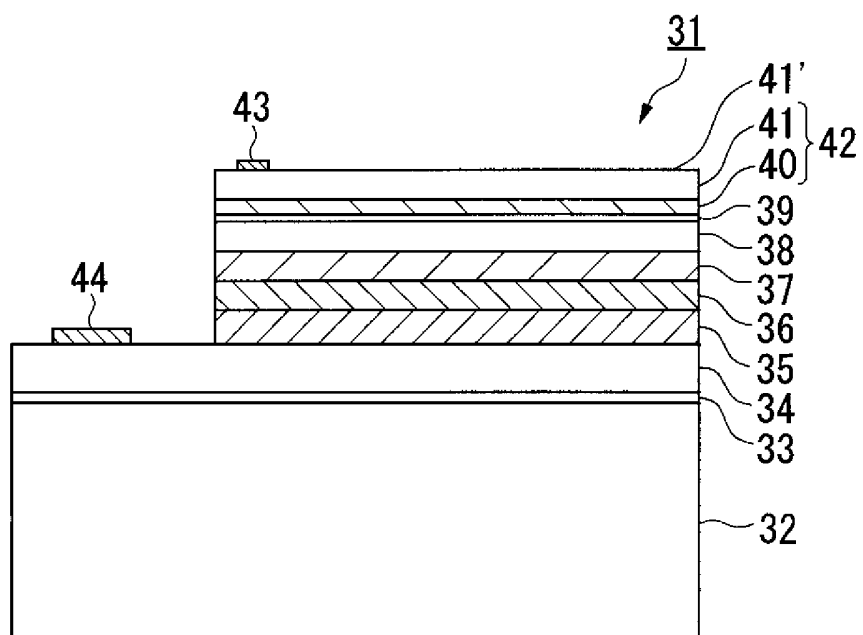
[図4]



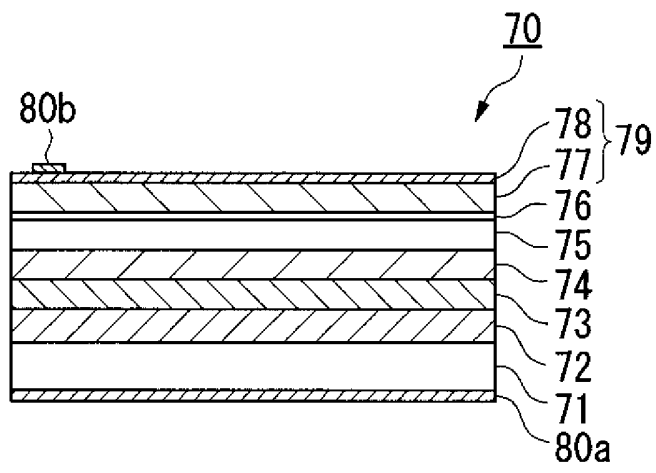
[図5]



[図6]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ 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)

Int. Cl.⁷ H01L33/00

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-321913 A (Sharp Corp.), 04 December, 1998 (04.12.98), Par. Nos. [0026], [0054]; Fig. 5 (Family: none)	1-14
Y	Y.C. Lin et al., High power nitride based light emitting diodes with Ni/ITO p-type contacts, Solid-State Electronics, Vol.47, No.9, 2003, pages 1565 to 1568	1-14
Y	JP 2004-103710 A (Hitachi Cable, Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Par. No. [0037] (Family: none)	1-14

☒ 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
02 September, 2005 (02.09.05)Date of mailing of the international search report
20 September, 2005 (20.09.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-323818 A (Fujikura Ltd.), 14 November, 2003 (14.11.03), Par. Nos. [0018] to [0020], [0022], [0026], [0043], [0045] to [0046] & EP 1359626 A1 & US 2003/0170437 A1	1-14
Y	Takuya KAWASHIMA et al., New transparent conductive films: FTO coated ITO, Thin Solid Films, Vol.445, No.2, 2003, pages 241 to 244	1-14
Y	JP 2002-344019 A (Hitachi Cable, Ltd.), 29 November, 2002 (29.11.02), Par. Nos. [0017], [0020] to [0022] (Family: none)	1-14
Y	JP 2001-15813 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Par. No. [0019] & EP 1045456 A2 & US 6876003 B1 & US 6872649 B2 & US 2003/0166308 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01L33/00		
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. ⁷ H01L33/00		
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 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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) JSTPlus (JOIS)		
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
Y	JP 10-321913 A (シャープ株式会社) 1998. 12. 04, 【0026】, 【0054】, 図 5 (ファミリーなし)	1-14
Y	Y.C. Lin et.al., High power nitride based light emitting diodes with Ni/ITO p-type contacts, Solid-State Electronics, Vol.47 No. 9, 2003, p. 1565-1568	1-14
Y	JP 2004-103710 A (日立電線株式会社) 2004. 04. 02, 【0037】 (ファミリーなし)	1-14
☒ 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 02.09.2005	国際調査報告の発送日 20.09.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 門田 かづよ 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 9512

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
Y	JP 2003-323818 A (株式会社フジクラ) 2003.11.14, 【0018】 - 【0020】, 【0022】, 【0026】, 【0043】, 【0045】 - 【0046】 & EP 1359626 A1 & US 2003/0170437 A1	1-14
Y	Takuya Kawashima et.al., New transparent conductive films: FTO coated ITO, Thin Solid Films, Vol.445 No.2, 2003, p.241-244	1-14
Y	JP 2002-344019 A (日立電線株式会社) 2002.11.29, 【0017】, 【0020】 - 【0022】 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2001-15813 A (住友電気工業株式会社) 2001.01.19, 【0019】 & EP 1045456 A2 & US 6876003 B1 & US 6872649 B2 & US 2003/0166308 A1	1-14