

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5651288号
(P5651288)

(45) 発行日 平成27年1月7日(2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月21日(2014.11.21)

(51) Int.Cl.
H 0 1 L 33/36 (2010.01)

F I
H 0 1 L 33/00 2 0 0

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-77421 (P2008-77421)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成20年3月25日 (2008. 3. 25)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2009-231689 (P2009-231689A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年10月8日 (2009. 10. 8)	(74) 代理人	100117787
審査請求日	平成22年10月19日 (2010. 10. 19)		弁理士 勝沼 宏仁
審査番号	不服2013-25327 (P2013-25327/J1)	(74) 代理人	100107582
審査請求日	平成25年12月24日 (2013. 12. 24)		弁理士 関根 毅
		(74) 代理人	100118876
			弁理士 鈴木 順生
		(74) 代理人	100187159
			弁理士 前川 英明
		(72) 発明者	北 川 良 太
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶基板の一方の面に電極層を具備し、もう一方の面に n 型半導体層と活性層と p 型半導体層とが順次積層されてなる半導体化合物層と、前記半導体化合物層上に積層された金属電極層とを具備してなる半導体発光素子であって、

前記金属電極層が、ランダムに配置された、前記層を貫通する開口部を有しており、
前記金属電極層の金属部位の任意の 2 点間は切れ目無く連続しており、
前記金属電極層における、前記開口部に阻害されない連続した金属部位の最大の直線距離が前記活性層から発生する光の波長の 1 / 3 以下である金属部位の領域が、全面積の 9 0 % 以上であり、

平均開口部径が 1 0 n m 以上、前記光の波長の 3 分の 1 以下の範囲にあり、
前記金属電極層の膜厚が 1 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下の範囲にある
ことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項 2】

前記金属電極層と、前記半導体化合物層とがオーミック接触をしていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体発光素子。

【請求項 3】

前記金属電極層が、前記活性層より発生する光の周波数よりもプラズマ周波数の高い材料であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の半導体発光素子。

【請求項 4】

前記金属電極層が、Au、Ag、Al、Zn、Ge、Pt、Pd、Ni、Pd、及びZrからなる群から選択される少なくとも一つから構成される金属または合金であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項5】

前記開口部径が、前記活性層から発生する光の波長の1/5以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の半導体発光素子の製造方法であって、ブロックコポリマー膜の相分離形状であるドット状のマイクロドメインを生成させる工程と、

前記マイクロドメインのパターンをマスクとしてエッチングを行うことにより、開口部を有する金属電極層を形成させる工程と、
を備えたことを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【請求項7】

請求項1～5のいずれか1項に記載の半導体発光素子の製造方法であって、
前記半導体化合物層の表面に金属薄膜を形成させる工程と、
熱処理により前記半導体化合物層と前記金属電極層間にオーミック接触を形成させる工程と、

エッチングにより前記金属電極層の一部を除去する工程と、
前記金属電極層上にマスクパターンを形成させる工程と、
エッチングまたはイオンミリングにより前記マスクパターンを転写することで前記金属電極層に開口部を形成させる工程と、
を備えたことを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

【請求項8】

前記熱処理を200～500 で10～120分間行うことを特徴とする請求項7に記載の半導体発光素子の製造方法。

【請求項9】

前記マスクパターンが、ブロックコポリマー膜の相分離形状であるドット状のマイクロドメインのパターンであることを特徴とする請求項7または8に記載の半導体発光素子の製造方法。

【請求項10】

前記ブロックコポリマー膜が、芳香環ブロックとアクリルブロックとを組み合わせたブロックコポリマーを備えたことを特徴とする請求項9に記載の半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微小開口を含む光透過性を有する金属電極を具備してなる半導体発光素子及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体発光素子の半導体層上に形成される電極として金属電極が広く使用されている。電極材料として金属を用いて、合金化法により電極を形成させた場合、電極は半導体層との間の接触が良好なオーミック接触となり、活性層に多量の電流を注入することが出来る。また、接触抵抗が低くなるためデバイスの安定した動作も可能となる。

【0003】

しかしながら、金属電極を使用した場合、電極直下または近傍にしか電流が流れないため発光領域は狭く、また活性層から発生する光が不透明な金属電極により遮断されるという問題がある。その結果、半導体発光素子の光取り出し効率は低下し、十分な出力を得ることが難しい。このような金属電極における問題の解決策として、パッド電極に金属細線

10

20

30

40

50

を加えて発光領域を広げる方法や、電流分布を広げる目的で半導体層と電極の間に電流拡散層を形成する方法があるが、十分な強度の全面発光を得るまでには至っていない。

【0004】

また、近年、ITOやZnOに代表される導電性酸化物の層を光取り出し側の半導体層全面に形成させ、さらにその上に金属パッド電極を形成させた電極構造を適用することも検討されている。この方法によれば、電流を均一に注入するとともに、光を全面から取り出すことも可能である（例えば特許文献1参照）。

【0005】

しかしながら、このように導電性酸化物を使用した電極においては、半導体層と電極層との間にオーミック接触が得られず金属電極と比べて接触抵抗が高いことや（例えば非特許文献1参照）、導電性酸化物層とその上の金属電極との密着性が悪いことが問題として挙げられている。

【特許文献1】特開2005-209734号公報

【特許文献2】特開2005-279807号公報

【特許文献3】米国特許第6,565,763号明細書

【特許文献4】特許第3940546号公報

【非特許文献1】T. Margalith et al., Appl. Phys. Lett. 74, 3930 (1999).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上の通り、従来の半導体発光素子においては、導電性酸化物を使用した電極を用いた場合には電極と半導体層との間の接触抵抗が十分に低くすることができず、金属電極を用いた場合には、金属電極の不透明性のために十分高い発光強度が得られない、とのジレンマがあった。本発明はこのような問題を考慮してなされたもので、従来の金属電極より光透過性が優れ、従来の導電性酸化物電極より良好なオーミック接触を示す金属電極を有する半導体発光素子及びその製造方法を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による半導体発光素子は、「結晶基板の一方の面に電極層を具備し、もう一方の面にn型半導体層と活性層とp型半導体層とが順次積層されてなる半導体化合物層と、前記半導体化合物層上に積層された金属電極層とを具備してなる半導体発光素子であって、前記金属電極層が貫通する複数の開口部を有しており、前記金属電極層の金属部位の任意の2点間は切れ目無く連続しており、前記金属電極層における前記開口部に阻害されない連続した金属部位の直線距離が、前記活性層から発生する光の波長の1/3以下である部位が、全面積の90%以上であり、平均開口部径が10nm以上、前記光の波長の3分の1以下の範囲にあり、前記金属電極層の膜厚が10nm以上200nm以下の範囲にある」ことを特徴とするものである。

【0008】

また、本発明による第1の半導体発光素子の製造方法は、「ブロックコポリマー膜の相分離形状であるドット状のマイクロドメインを生成させる工程と、前記マイクロドメインのパターンをマスクとしてエッチングを行うことにより、開口部を有する金属電極層を形成させる工程と、を備えた」ことを特徴とするものである。

【0009】

また、本発明による第2の半導体発光素子の製造方法は、「前記半導体化合物層の表面に金属薄膜を形成させる工程と、熱処理により前記半導体化合物層と前記金属電極層間にオーミック接触を形成させる工程と、エッチングにより前記金属電極層の一部を除去する工程と、前記金属電極層上にマスクパターンを形成させる工程と、エッチングまたはイオンミリングにより前記マスクパターンを転写することで前記金属電極層に開口部を形成させる工程と、を備えた」ことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、隣接層とオーミック接触を形成することによって接触抵抗が低く、光透過性が高い金属電極を光取り出し側全面に具備してなる半導体発光素子が提供される。この半導体発光素子は、その外部量子効率が高く、高輝度化および高出力化を実現できるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

まず、物質に光が照射した際の応答について、原理を説明する。自由電子の電子による分極を古典力学的に記述したドルーデの理論において、自由電子の平均散乱時間が光の振動の周期より十分に小さいと仮定すると、誘電関数 () は以下のように記述される。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 - \frac{p^2}{\omega^2} \quad (1)$$

【0012】

このとき $p^2 = ne^2/m \times \omega_0$ は、伝導電子のプラズマ周波数であり、 n はキャリア密度、 e は電荷、 m は実効質量、 ω_0 は真空の誘電率である。(1) 式の第1項は金属のダイポールの寄与であり、ここでは1に近い。第2項は伝導電子からの寄与である。

【0013】

つまり、プラズマ周波数はキャリア密度 n の関数となる。ここで、 $\omega > \omega_0$ のとき、誘電関数 () は負の値となり、物質に照射された光はプラズマ反射される。一方、 $\omega < \omega_0$ のとき、誘電関数 () は正の値となり、光を透過する。したがって、プラズマ周波数は物質の光に应答する際の反射と透過の閾値として考えることができる。

【0014】

典型的な金属ではプラズマ周波数は紫外領域に存在するため、可視光は反射される。たとえば、Agにおいてはキャリア密度 $n = 6.9 \times 10^{22} [\text{cm}^{-3}]$ であり、プラズマ周波数に対応する波長は約130 nmの紫外域にある。

【0015】

一方、酸化物半導体系のITOについて考えると、そのプラズマ周波数に対応する波長は赤外域にある。キャリア密度は電気伝導率に比例、抵抗率に逆比例するため、抵抗率を下げるためにドーパントを添加することはプラズマ周波数の増加につながる。したがって、ドーパントの添加量を増加させていくと、ある値から可視光の長波長側でプラズマ反射が生じ、透過率が減少してしまう。

【0016】

以上のように、前記酸化物半導体系材料が可視光領域において、透過率を確保するためにはプラズマ周波数に対応する波長が赤外領域になくなくてはならず、この原理によってキャリア密度の上限が規定されてしまう。このような理由によって、一般に製造されているITOではそのキャリア密度はおよそ $0.1 \times 10^{22} [\text{cm}^{-3}]$ であり、金属の数十分の一である。この値から算出される抵抗率の下限は約 $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ となり、これ以上抵抗率を下げることは原理上困難である。

【0017】

本発明はこれらの問題を鑑みて考案されたものである。

【0018】

本発明の実施形態に係る半導体発光素子、およびその製造方法について、図面を参照しながら詳細に説明すると以下の通りである。

【0019】

本発明による半導体発光素子の一実施態様は図1に示すとおりのものである。図1(A)及び(B)は、本発明の半導体発光素子の構成例を示す斜視図及び上部平面図である。図1(A)に示すように、結晶基板上1にn型半導体層2、活性層3、及びp型半導体層4が順次形成されている。p型半導体層4の上には、本発明において特定された、金属からなるp型電極5が形成されている。p型半導体層4とp型電極5との間には、p型電極

10

20

30

40

50

5が金属からなるものであるためにオーミック接触が形成されている。また、結晶基板1下部にはn型電極6が形成されている。p型電極5は、金属部7と、その金属部を貫通する微細な開口部8を有する。このp型電極5は電極として作用すると同時に、活性層から発生する光を透過することができるものである。

【0020】

そして、本願発明による半導体発光素子は、金属部7に設けられた開口部8の面積の総和から期待される以上の光透過性を有すること、言い換えれば、金属部7が本来有する反射の性質を低減させて光を透過させることに大きな特徴を有するものである。

【0021】

前記p型電極は、活性層から発生する光の波長より十分小さい開口部を設けられたものであることによって、金属でありながら光透過性を有する電極として機能する。この理由には大別して次の二つの原理がある。第一に、開口部に障害されない連続した金属部位の直線距離が該光の波長の $1/3$ 以下であることにより、電極に光が照射した際に光の電場により誘起される自由電子の運動が障害され、光にとって透明となる点である。第二に、電極に設けた開口部の開口径が光の波長より十分小さいため、レイリー散乱の影響が低減され、直進性が維持される点にある。

【0022】

まず、第一の原理について述べる。前記に記載したドルーデの理論において、対象となる物質は照射される光の波長に対して十分に大きく、均一な構造であることが仮定されている。物質にプラズマ周波数よりも低い周波数の光が照射された際、物質内の自由電子の運動について述べると、光のもつ電場により物質内の電子の分極が生じる。この分極は光の電場を打ち消す方向に誘起される。この誘起された電子の分極により、光の電場が遮蔽されることで、光は物質を透過することができず、いわゆるプラズマ反射が生じる。ここで、もし電子の分極を誘起される物質が、光の波長よりも十分に小さいとすると、電子の運動は幾何学的な構造により制限され、光の電場を遮蔽することができなくなるものと考えられる。

【0023】

以上のように、光に対する物質の応答を、微細構造による自由電子運動の障害という観点から考えることで、図1に示すような等方的に光の電場を透過する電極を有する半導体素子構造が提案される。本発明者らはこのような構造体に関する鋭意研究を行うことにより、電極中に開口部を設け、開口部に障害されない連続した金属部位の直線距離が、半導体層側から電極層に入射する光の波長の $1/3$ 以下、好ましくは $1/5$ 以下、であれば、電極全体として、全方向の偏光を透過することを見出した。その一方で、金属部の任意の2点間は切れ目無く連続しており、言い換えれば面全体として金属部位は連続しているので、電極としての機能は維持され、また、抵抗率も開口部の体積比率に従って減少するのみであるため、導電性は比較的高いまま維持される。

【0024】

上記したような連続した金属部位の直線距離が光の波長の $1/3$ 以下である構造を、電極全面にわたって完全に均一に作製することは、従来非常に困難であった。しかし、発明者らは前記の連続した金属部位の直線距離が光の波長の $1/3$ 以下である構造が電極中において全表面積中に90%以上、より好ましくは95%以上を占めるのであれば、本発明の目的である光に対する透過性を損なわないことを見出した。

【0025】

ここまでの記述では電極面に対して垂直に入射する光を前提としていたが、光透過性を有する金属電極に入射する光は、垂直入射する光のみに限らない。斜め入射する光を考えた場合、幾何学的に運動が障害される自由電子の見かけの距離が、垂直入射に比べ大きくなるが、光が金属の内部まで浸透することはできない。金属面に光が照射した際に浸透した光の強度が $1/e$ (e は自然対数)にまで減衰する距離(スキンデプス)は、僅か数nm程度である。したがって、斜め入射を考慮した場合でも、前述した光透過性を有する金属電極は機能する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

金属電極層中に前記したような構造が形成されていることを解析するには、例えば以下のような方法が挙げられる。該当する金属薄膜表面の電子顕微鏡画像、または原子間力顕微鏡画像に対してフーリエ変換を実施し、横軸に相関波長、縦軸に相関関数をプロットする。縦軸の相関関数は、連続した構造の周期性を示す。すなわち、画像中に含まれる構造のうち、ある波長を繰り返し単位とする構造がどれほど存在するかを示す。したがって、該当する光波長の $1/3$ を相関波長の閾値として、その波長以上の相関関数が横軸の全相関波長にわたって積分した全体の 10% 以下であれば、連続した金属部位の直線距離が光の波長の $1/3$ 以下である構造が金属電極層中において全表面積中に 90% 以上を占めるとみなすことができる。

10

【 0 0 2 7 】

次に第二の原理である、光の散乱の影響の低減による光の直進性の維持について述べる。

【 0 0 2 8 】

本発明は光の散乱による影響を低減させて光の直進性の効率を向上させることを意図したものであり、その表面構造を定義するには、光が影響を受ける大きさをパラメータとして取り扱う必要がある。この目的には、開口部径を述べるにあたっては、開口部の構造体の回転半径が最適であり、開口部の形状を構造物の回転半径で規定することによって、光の直進性の効率を最も適切に表現できることに想到したものである。すなわち、本発明の表面構造体の開口部の半径を回転半径で定義し、開口部径はその二倍となる。そして、開口部の形状が異なっても、回転半径が等しければ、本発明の作用が等しくなる。

20

【 0 0 2 9 】

本発明において、開口部の回転半径は次のように定義される。すなわち、開口部のある面に対して、端部から等間隔に円周状の線を描いていく。具体的には、原子間力顕微鏡で得られた凹凸像より、端部から等間隔に円周状に線引きしていく。この部分を画像処理し、さらに重心を割り出す。重心から凹部までの距離を換算し、モーメントをとり計算したものが回転半径であり、 R と定義する。これらの構造物の回転半径は、電子顕微鏡画像や原子間力顕微鏡画像のフーリエ変換によっても得ることができる。

【 0 0 3 0 】

光の散乱を生じる表面構造において、表面構造体の大きさが大きい物ほど光に対して影響が大きく、その効果は大きさの 2 乗に比例する。そのため、開口部の平均回転半径 R は、該当する入射光の波長の $1/6$ 以下であることが好ましく、つまりは開口部径が入射光波長の $1/3$ 以下であることが好ましい。平均回転半径 R が、これより大きいとレイリー散乱が起こる領域に入ってしまう、光の直進性が急速に失われてしまう。より好ましい範囲は、開口部径が光の波長の $1/5$ 程度以下、さらに好ましくは $1/10$ 程度以下であることが望ましい。これらの条件を満たすものであれば、開口部の形状は特に限定されるものではない。たとえば、円筒形状、円錐形状、三角錐形状、四角錐形状、およびその他の、任意の筒形状または錘形状であり、これらが混在していてもかまわない。また、本発明の透明電極には種々の大きさ開口部が混在していても本発明の効果は失われない。むしろ開口部の大きさにばらつきがあるほうが、連続した金属部位の直線距離が長くなる傾向にあるので好ましい。このように開口部の大きさが一定ではない場合、開口部径は平均値で表示することができる。

30

40

【 0 0 3 1 】

また、上記の開口部の相対位置は面内でランダムに配置されている、つまりは等方的であることが好ましい。その理由は第一の原理から述べれば、たとえば六方対称な構造をとれば周期構造をとる 3 軸方向に連続した金属部位が存在してしまい、自由電子の運動を等方的に阻害することができないためである。

【 0 0 3 2 】

開口部の相対位置が等方的であるかを解析するにあたっては次のような方法がある。たとえば、開口部を有する金属薄膜の電子顕微鏡、もしくは原子間力顕微鏡の画像を、2 次

50

元フーリエ変換し、いわゆる逆格子空間像を得る。開口部の相対位置に周期性があれば、その逆格子空間像に明確なスポットが現れる。一方、開口部の相対位置がまったくのランダムで等方的であるならば、スポットはリング状となる。

【 0 0 3 3 】

既存の E B 描画装置や露光装置を用いて開口部を作製する場合、規則配列をもった長周期的な構造は作製しやすいが、ランダムに開口部が配置された構造は作成が困難である。これに対して、後述する本実施形態でテンプレートとして用いたブロックポリマーの相分離形状は、開口部の相対位置がまったくのランダムで等方的であり、本発明の半導体発光素子を製造するのに適している。

【 0 0 3 4 】

これ以降の考察は、実際に微細な開口部を有する金属電極を具備する半導体発光素子を作製し、試作品の測定を行った結果、得られたものである。

【 0 0 3 5 】

本発明において必要とされるような、一般的なリソグラフィーの限界解像度を超えるパターンを有する電極を有する半導体発光素子の作製には、ブロックコポリマーの自己組織化を利用したナノ加工法を採用することが好ましい。このようなブロックコポリマーの自己組織化を利用したパターン形成方法は、例えば特許文献 4 などにも開示されており、その技術を本発明における光透過性を有する金属電極を作製する場合に利用することができる。本方法では、これまで光や電子線リソグラフィーでできなかった大面積かつ 100 nm 以下の開口部パターンを形成することができる。もちろん、将来、光リソグラフィーや電子線リソグラフィーの進歩により、同様の構造が作製されても、発光半導体素子としての機能は同じである。

【 0 0 3 6 】

本実施形態では、主に芳香環ポリマーとアクリルポリマーの組み合わせのブロックコポリマーを使用した。しかし、後述するようにブロックポリマーの一方が選択的に除去できるのであれば、これらの組み合わせには限らない。例えば、ナノ粒子をテンプレートして用いる方法（特許文献 2）や、微細な凹凸を持つポリマーをスタンプとして凹凸構造を転写するインプリント法や、電子線（E B）描画装置によっても作製することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明でブロックコポリマーをテンプレートとして使用するには、その自己組織化パターンがナノスケールのドットパターンでなくてはならない。このため、ブロックコポリマーのモルフォロジー（morphology）は、バルクの時、ドット状構造である組成が、本発明の目的には最適である。

【 0 0 3 8 】

発明者らは 50 ~ 70 nm の周期のドット状構造を持つブロックコポリマーの相分離形状得る方法を見出した。この配列されたドット状のパターンは、この後に記述される通りの方法で電極層に転写され、光透過性を有する金属電極を具備した半導体発光素子が作製される。

このような製造法の一例を、図 2 を参照しながら説明すると以下の通りである。

【 0 0 3 9 】

まず、結晶基板の一方の面に、半導体化合物層を形成させる。ここで半導体化合物層とは、p 型半導体層と n 型半導体層と、それらに挟持された活性層とからなる層をいう。一般的には、基板上に n 型または p 型の半導体を堆積させ、その上に活性層を堆積させ、さらにその上に p 型または n 型の半導体層を堆積させることにより形成させる。ここでは、結晶基板 1 上に n 型半導体層 2 を形成させ、さらに活性層 3 を形成させ、活性層 3 上にある光取り出し側の p 型半導体層 4 に、スパッタリング法または真空蒸着法により、例えば、金属薄膜 9 及び合金薄膜 10 を順次堆積させる（図 2（A））。次に、熱処理を行うことで、p 型半導体層 4 と金属膜 9 との界面部分にオーミック接触を形成させる。このときの熱処理は、オーミック接触が実現できれば特に限定されないが、好ましくは 200 ~ 500 で 10 ~ 120 分間行う。その後、必要に応じて、イオンミリングまたはドライエ

10

20

30

40

50

ッチングにより合金薄膜 10 上部を除去することで、開口部を形成させる前の p 型電極層 5 が形成される (図 2 (B))。この電極層の膜厚は大きいほど抵抗値が低くなり、また小さいほど光透過性が高くなるが、本発明においては 10 nm 以上 200 nm 以下とされる。

【0040】

その後、この上に必要に応じて有機ポリマー層 11 を塗布する。続いて、ホットプレート上でバークし溶媒を蒸発させ、さらに熱硬化させるためにオープン中でアニール処理を行う。最終的に、この有機ポリマー層 11 部でのリフトオフにより p 型電極層 5 加工用のマスク形成を行う。そのため、有機ポリマー層 11 の膜厚がマスク高を決定し、有機ポリマー層 11 の膜厚は 50 ~ 400 nm が好ましい。

10

【0041】

次に、有機ポリマー膜 11 の上に、ブロックコポリマーを含む組成物を回転塗布してブロックコポリマー層を形成させる。さらに、ホットプレート上でバークし溶媒を蒸発させ、相分離化させるためにオープン中、窒素雰囲気下でアニール処理を行う。アニール処理は例えば 150 ~ 300 °C で行うことが好ましい。本実施態様で使用したブロックコポリマーは、ポリスチレン (以下、PS という) ブロックとポリメチルメタクリレート (以下、PMMA という) ブロックを有するものであり、PS マトリクス 12 中にドット状の PMMA 13 が形成される (図 2 (C))。

【0042】

PS 及び PMMA は適当なガス種を用いた反応性イオンエッチング (RIE) に対するエッチング速度が大きく異なる。そのため、RIE により相分離した PMMA ドット部分を選択的に除去して空洞部 14 を形成させることにより、PS のメッシュパターンが得られる (図 2 (D))。

20

【0043】

通常、ブロックコポリマーを構成する典型的なポリマーは、硬い基板のエッチングに耐えられうるほどの耐性を持っていないため、本実施態様では無機物質を使ったパターン転写法を採用した。まず、塗布法または物理気相成長法により空洞部 14 に無機物質 15 を埋める。その後、RIE により一部の PS のメッシュパターンを除去することにより、無機物質 15 のドットパターンを得ることが出来る (図 2 (E))。

【0044】

次に、RIE により、形成した無機物質 15 のドットパターンを下地有機ポリマー層 11 に転写することで、円柱状の有機ポリマー層を形成させる (図 2 (F))。さらに、リフトオフ法により、有機ポリマー層 11 の円柱パターンを反転させてメッシュパターンのマスク 16 を形成させる。(図 2 (G)) この際用いる材料としては、有機ポリマーとエッチング選択性が大きい無機物質が好ましい。

30

【0045】

最後に、イオンミリングまたは RIE によって、メッシュパターンの無機物質マスク 16 を下地の p 型電極層 5 に転写することにより、p 型半導体層 4 にオーミック接触した開口部を有する p 型電極層 5 が形成される。以上の方法により、本発明による一実施形態の光透過性を有する金属電極を具備する半導体発光素子が形成される (図 2 (H))。

40

【0046】

なお、本発明の提案する半導体発光素子は、上記工程順のみによって製造されるものには限定されず、例えば、電極層に開口部を形成させた後に、オーミック接触を形成するための熱処理を行い、イオンミリングまたはドライエッチングにより、電極層上部の一部分を除去することによっても製造可能であり、上記各工程を組み合わせた方法で製造が可能である。また、イオンミリングやドライエッチングなどを行わず、リフトオフ法により開口部を有する電極層を半導体層上部に形成した後、熱処理を行うことでも製造可能である。

【0047】

以下に本発明を実施するにあたって用いることができる材料について詳細に述べる。

50

【0048】

本発明における半導体発光素子内の半導体層に用いられる材料としては、例えばGaP、InGaAlP、AlGaAs、GaAsPや窒化物半導体等が挙げられる。これらの層を形成させる方法としては、有機化学金属気相成長(MOCVD)法、分子線エピタキシー(MBE)法や、気相エピタキシー(VPE)法等が挙げられる。結晶基板としては、例えば、ガリウム砒素、サファイア、シリコン、窒化シリコン、炭化珪素、及び酸化亜鉛からなる群から選択される。

【0049】

また、半導体発光素子の構造としては、上部電極がp型、下部電極がn型の構造に限ることはなく、上部電極がn型、下部電極がp型の逆の場合でも適用可能である。必要に応じて、結晶基板と半導体層の間にバッファ層が形成されている。電極層と半導体層の間においても、電流拡散層及びコンタクト層が形成されていても良い。活性層としては、単純なpn接合の構造に限らず、公知のいずれかの構造、例えばダブルヘテロ(DH)構造、単一量子井戸(SQW)構造、または多重量子井戸(MQW)構造であっても良い。

【0050】

本発明における半導体発光素子の電極層を構成する材料は、金属から選択される。金属であれば、半導体層とオーミック接触が可能である。具体的には、Au、Ag、Al、Zn、Ge、Pt、Rd、Ni、Pd、及びZrからなる群から選択される少なくとも一つから構成される金属または合金であることが好ましい。特に、活性層から発光する光の周波数より高いプラズマ周波数を有する金属であることが好ましい。電極層は、単一層構造であっても、異なった金属で形成された層が積層された多層構造であってもよい。

【0051】

本発明において、光透過性を有する金属電極の製造において使用される有機ポリマーは、無機物質マスクの転写が行われた後、無機物質マスクを形成する際のリフトオフ用マスクパターンとして用いられる。このような目的を達成するためには、塗布性に優れ、液体の剥離液やアッシングにより容易に除去できるものが好ましい。すなわち、有機物のみからなるポリマーであることが好ましい。このような有機ポリマーとしてはポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂、ポリイミド、シクロオレフィンポリマー、またはそれらの共重合体が挙げられる。また、無機物質は、有機ポリマー層や電極層をエッチングまたはミリングするときのマスク材料として使用される。そのため、酸素プラズマやアルゴンイオンに対してエッチング耐性があることが好ましい。このような材料としてスパッタリング法や真空蒸着法によって成膜されたシリコン、チッ化シリコン、酸化シリコンなどが挙げられる。また、回転塗布されたシロキセンポリマー、ポリシラン、スピンオングラス(SOG)なども有効な材料である。

【0052】

本実施形態で芳香環ブロックとアクリルブロックとを組み合わせたブロックコポリマーを使用した理由は、この2種のブロックは、RIE処理に適切なガス種を用いたときにエッチング速度の差があるからである。本原理については、特許文献3にも開示されている。芳香環ブロックを構成するポリマーとして、PS、ポリビニルナフタレン、ポリヒドロキシスチレン、これらの誘導体が挙げられる。アクリルブロックを構成するポリマーの例として、PMMA、ポリブチルメタクリレート、ポリヘキシルメタクリレートなどのアルキルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられ、これらの誘導体が含まれる。また、これらのメタクリレートの代わりに、アクリレートを用いても同様の性質を示す。これらの中では、PSとPMMAのブロックコポリマーが、合成が容易であり、かつ各ポリマーの分子量の制御が容易な点から好ましいといえる。

【0053】

(実施例1)

活性層にInGaAlPのDH構造を有する半導体発光素子の作製を行った。

結晶基板としては、Siドーパされたn型(100)面GaAsを用いた。その上に、

10

20

30

40

50

MOCVD法によりトリメチルインジウム（以下、TMIという）、トリメチルガリウム（以下、TMGという）、トリメチルアルミニウム（以下、TMAという）、 PH_3 、及び SiH_4 を原料に用いてn型半導体層としてSiドープ $\text{In}_{0.5}(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_{0.5}\text{P}$ 層（膜厚 $1\mu\text{m}$ ）を形成させた。次に、TMI、TMG、TMA、及び PH_3 を用いて、活性層として膜厚 $0.6\mu\text{m}$ の $\text{In}_{0.5}(\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_{0.5}\text{P}$ を成長させ、さらに、p型半導体層として、TMI、TMG、TMA、 PH_3 、及びジメチルジンク（以下、DMZという）を原料として用いて、Znドープ $\text{p-In}_{0.5}(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_{0.5}\text{P}$ （膜厚 $1\mu\text{m}$ ）を成長させた。さらに、電流拡散層として、TMG、 PH_3 、及びDMZを用いて、Znドープ p-GaP （膜厚 $5\mu\text{m}$ ）を成長させた。

10

【0054】

次に、n型GaAs基板の下部全面に、真空蒸着法によりAu薄膜（膜厚 50nm ）を堆積させた後、AuGe合金薄膜（膜厚 200nm ）を堆積させn型電極層とした。また、電流拡散層上には、真空蒸着法によりAu薄膜（膜厚 50nm ）、AuZn合金薄膜（膜厚 200nm ）を順次形成させて、p型電極層とした。続いて、窒素雰囲気中で 400 、 20 分間熱処理することで、n型電極層/n型GaAs基板及び p-GaP /p型電極層界面にオーミック接触を形成させた。さらに、Arイオンビームによるミリングにより、p型電極層上部を膜厚 50nm になるまで除去した。

【0055】

以下に、光取出し側に位置するp型電極層に開口を形成させる工程について詳しく述べる。

20

【0056】

まず、熱硬化性レジストを乳酸エチルで重量比 $1:3$ に希釈した溶液を、p型電極層上部にスピンコートした後、ホットプレート上で溶媒を蒸発させた。続いて、窒素雰囲気下 250 、 1 時間加熱することで熱硬化反応させた。形成されたレジスト層の膜厚は 100nm であった。

【0057】

次に、PS-PMMAブロックコポリマーをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、PGMEAという）を用いて希釈した溶液と、PMMAホモポリマーをPGMEAで希釈した溶液とを、重量比 $6:4$ になるよう秤量し、混合した。その後、 $0.2\mu\text{m}$ メッシュのフィルターによるフィルタリングを行って、ブロックコポリマー溶液を調製した。

30

【0058】

この溶液を前記のレジスト層上にスピンコートし、ホットプレート上で加熱した後、オープンに入れ、窒素雰囲気中で相分離アニールを行った。得られた相分離パターンは、PSのマトリックス中にPMMAのドット状のマイクロドメインが約 $50\sim70\text{nm}$ 径で構成されるモルフォロジーであり、ブロックコポリマー層の膜厚は 60nm であった。

【0059】

次に、酸素プラズマRIEにより、ブロックコポリマーのPMMAドット部分を選択的に除去し、メッシュ状のパターンのPSマスクを得た。PMMAは酸素プラズマRIEによってPSよりも3倍早くエッチングされるため、PMMAを完全に除去してPS相のみを残すことが可能であった。

40

【0060】

次に、SOGを乳酸エチルで $0.2\text{wt}\%$ に希釈した溶液を、前記メッシュ状のPSマスク上にスピンコートすることで、メッシュ部分にSOGを充填した。その後、酸素プラズマRIEによりPS部分及び下層のレジスト層を選択的に除去することで、円柱状のレジスト層を形成させた。SOGは、PS及びレジストと比較して、酸素プラズマRIEに対してエッチング耐性が高い。そのため、SOGマスクを用いることで、前記p型電極層の最表面までエッチングすることが出来た。

【0061】

50

その後、SOGを乳酸エチルで12wt%希釈した溶液を、前記円柱状のレジスト層上にスピンコートし、レジスト層上に膜厚500nmのSOG層を形成した。続いて、CF₄プラズマRIEにより、SOG層をエッチングしていき、SOG層に埋められたレジスト層の最上部が露出するまでエッチングした。

【0062】

そして、酸素プラズマRIEによって、円柱状のレジスト層を除去するリフトオフ法により、メッシュ状のSOGマスクをp型電極層上部に形成した。このときのSOGマスクの膜厚は100nmであった。

【0063】

次に、メッシュ状のSOGマスクに用いて下層のp型電極層のアルゴンイオンビームによるミリングを行った。このミリングにより、SOGのメッシュパターンがp型電極層に転写される。ついで、残存するSOGマスクをCF₄ガスを用いたRIEで除去することにより、開口部を有するp型電極が得られた。その後、350μm角のチップに分断することにより半導体発光素子を得た。

【0064】

作製した前記発光半導体素子のp型電極層は、平均開口径が100nmであり、全面積に占める開口率は約35%であった。また、電極層の連続部が、活性層からの発光波長の1/3(約210nm)以下となる面積が、全面積の約98%を占めた。

【0065】

(比較例1)

比較例の発光素子として、p型電極層がAu/AuZnのパッド電極を有する以外は、実施例1と同様の構造からなる半導体発光素子を作製した。パッド電極の形成には、電流拡散層p-GaP上に感光性レジストを塗布した後、露光装置を用いて露光し、ついで現像することにより、直径100μmの開口を有するレジストマスクを形成させた。次に、真空蒸着法により、Au薄膜及びAuZn合金膜を順次堆積し、膜厚50nmの積層膜を形成させた。続いて、レジスト部分を酸素プラズマRIEにより除去することで直径100μmのパッド電極を得た。その後、電流拡散層とオーミック接触を形成させるために窒素雰囲気中で熱処理を行い、続いて350μm角のチップに分断することにより比較例の半導体発光素子を得た。

【0066】

実施例1で作製した半導体発光素子の効果を検証した。実施例1及び比較例1において作製された半導体発光素子の全出力をチップテスターで測定した結果、比較例1の素子と比較して、実施例1の素子は1.4倍の出力を示した。

【0067】

(実施例2)

第二に、InGaAlPのDH構造で、光取り出し側にn型半導体層が配置された半導体発光素子を作製した。

【0068】

p-GaAs基板上に、MOCVD法により、p型半導体層のZnドープp-In_{0.5}(Ga_{0.3}Al_{0.7})_{0.5}P層(膜厚1μm)を形成した。次に、活性層として膜厚0.6μmのIn_{0.5}(Ga_{0.8}Al_{0.2})_{0.5}Pを成長させ、さらに、n型半導体層として、Siドープn-In_{0.5}(Ga_{0.3}Al_{0.7})_{0.5}P(膜厚1μm)を成長させた。さらにn-GaP(5μm)を成長させた。

【0069】

次に、p-GaAs基板の下部全面に、真空蒸着法によりAu薄膜(膜厚50nm)を堆積した後、AuZn合金薄膜(膜厚200nm)を堆積させp型電極層とした。また、電流拡散層上には、真空蒸着法によりAu薄膜(膜厚50nm)、AuGe合金薄膜(膜厚200nm)を順次形成して、n型電極層とした。続いて、窒素雰囲気中で400、20分間熱処理することで、p型電極層/p-GaAs基板及びn-GaP/n型電極層界面にオーミック接触を形成させた。さらに、Arイオンビームによるミリングにより、

10

20

30

40

50

n 型電極層上部を膜厚 50 nm になるまで除去した。

【0070】

n 型電極層に開口を形成させる方法は、実施例 1 と同様とした。

【0071】

本実施例で半導体発光素子の全出力をチップテスターで測定した結果、比較例 1 の場合と比較して、1.2 倍の出力を示した。

【0072】

(実施例 3)

第 3 に、先に p 型電極層に開口を形成させた後に、オーミック接触を形成させたこと以外は、実施例 1 と同様の半導体発光素子の作製を行った。結果として、実施例 1 と同等の出力を示した。また、オーミック接触により p 型電極層 / p 型半導体層界面部分に形成される Zn の拡散層が、p 型電極層の連続部の下層にのみ形成されていた。

10

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図 1】本発明の一実施態様である、開口部を有する p 型電極を有する半導体発光素子の一例を示す図。

【図 2】実施態様における、特定の光透過性を有する金属電極を具備した半導体発光素子の製造方法の一例を説明するための概念図。

【符号の説明】

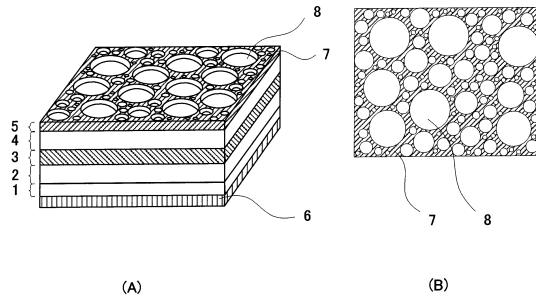
【0074】

20

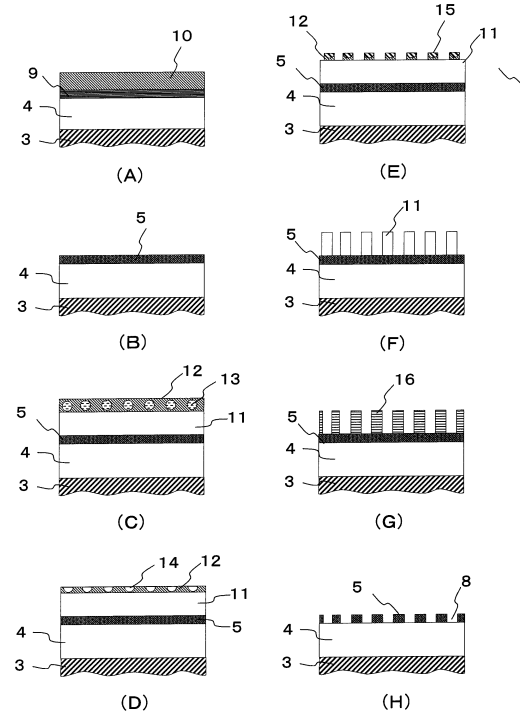
- 1 結晶基板
- 2 n 型半導体層
- 3 活性層
- 4 p 型半導体層
- 5 p 型電極層
- 6 n 型電極層
- 7 金属部
- 8 開口部
- 9 金属膜
- 10 合金薄膜
- 11 有機ポリマー層
- 12 ポリスチレン
- 13 ポリメチルメタクリレート
- 14 空洞部
- 15 無機材料
- 16 無機材料マスク

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 浅 川 鋼 児
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 藤 本 明
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 中 西 務
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 堤 栄 史
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

合議体

審判長 吉野 公夫
審判官 星野 浩一
審判官 近藤 幸浩

- (56)参考文献 特開2004-055646(JP,A)
特開2006-294617(JP,A)
特許第3940546(JP,B2)
特開2006-339656(JP,A)
特開2003-174195(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 33/00-33/64