

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-88454

(P2017-88454A)

(43) 公開日 平成29年5月25日(2017.5.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/22 (2006.01)	C30B 29/22 Z	4G077
C23C 16/40 (2006.01)	C23C 16/40	4K030
C23C 16/448 (2006.01)	C23C 16/448	5F241
HO1L 33/42 (2010.01)	HO1L 33/00 222	
HO1L 33/32 (2010.01)	HO1L 33/00 186	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-221683 (P2015-221683)
 (22) 出願日 平成27年11月11日 (2015.11.11)

(71) 出願人 504255685
 国立大学法人京都工芸繊維大学
 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
 (74) 代理人 100152618
 弁理士 幸丸 正樹
 (74) 代理人 100174388
 弁理士 龍竹 史朗
 (72) 発明者 西中 浩之
 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
 国立大学法人京都工芸繊維大学内
 (72) 発明者 吉本 昌広
 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
 国立大学法人京都工芸繊維大学内
 Fターム(参考) 4G077 AA02 AA03 BC60 DB01 ED05
 ED06 HA02 HA12
 最終頁に続く

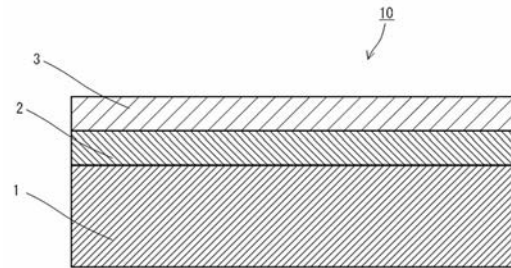
(54) 【発明の名称】 基体、発光素子および基体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】特性と信頼性の高い発光素子またはその他半導体素子を実現することができる基体を提供する。

【解決手段】基体は、サファイア基板1と、サファイア基板1上に形成され、ガリウム、鉄、クロム、アルミニウム、インジウムのうちの少なくとも1つを含む菱面体晶構造を有する酸化物からなる緩衝層2と、緩衝層2の上に形成され、菱面体晶構造を有するITO (Indium Tin Oxide) からなる導電体層3と、を備える。サファイア基板1は、結晶方位がc面、r面、a面およびm面のうちのいずれか1つである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

サファイア基板と、
前記サファイア基板上に形成され、ガリウム、鉄、クロム、アルミニウム、インジウム
のうちの少なくとも1つを含む菱面体晶構造を有する酸化物からなる緩衝層と、
前記緩衝層の上に形成され、菱面体晶構造を有するITO (Indium Tin Oxide) からなる
導電体層と、を備える、
基体。

【請求項 2】

前記サファイア基板は、結晶方位がc面、r面、a面およびm面のうちのいずれか1つ
であり且つ厚さ方向における前記緩衝層側の面が平坦である、
請求項 1 に記載の基体。

10

【請求項 3】

前記サファイア基板は、結晶方位がc面であり且つ厚さ方向における前記緩衝層側の面
に凹凸形状が形成されている、
請求項 1 に記載の基体。

【請求項 4】

前記緩衝層は、 $-Fe_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、 $-Ga_2O_3$ 、 $-Cr_2O_3$ 、
 $-In_2O_3$ のうちの少なくとも1つを含む、
請求項 1 から 3 のいずれか1項に記載の基体。

20

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか1項に記載の基体と、
前記基体上に形成され、GaNを含む第1クラッド層と、
前記第1クラッド層上に形成された発光層と、
前記発光層上に形成された第2クラッド層と、
前記第2クラッド層上に形成された第1電極と、を備え、
前記基体の前記導電体層は、第2電極である、
発光素子。

【請求項 6】

サファイア基板を準備する工程と、
ミストCVD法により、前記サファイア基板上に、ガリウム、鉄、クロム、アルミニウ
ム、インジウムのうちの少なくとも1つを含む菱面体晶構造を有する酸化物からなる緩衝
層を形成する工程と、
ミストCVD法により、前記緩衝層上に、菱面体晶構造を有するITO (Indium Tin O
xide) からなる導電体層を形成する工程と、を含む、
基体の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基体、発光素子および基体の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

サファイア基板上にn型GaN (窒化ガリウム)、MQW (多重量子井戸)、p型Al
GaN (窒化アルミニウムガリウム)、p型GaNを形成して、MQWを発光層として用
いる、いわゆる横型構造を有するLED (Light Emitting Diode) が提案されている。こ
の横型構造のLEDでは、発光層の厚さ方向に直交する方向において一方の電極が他方
の電極に対してずれた状態で配置されている。従って、発光層およびn型GaNを流れる電
流が不均一になり、発光層およびn型GaNのうち電流の集中する部分が劣化しやすいと
いう問題がある。この点、縦型構造のLEDでは、発光層の厚さ方向に直交する方向にお
いて一方の電極と他方の電極とが略同じ位置に配置されているので、発光層およびGaN

50

を流れる電流の不均一性が抑制され、効率および信頼性が高いという特長を有する。

【0003】

例えば、特許文献1ではサファイア基板の上にGaNを形成した後、GaNをサファイア基板より、レーザを用いてリフトオフし、MQW層、p-GaNを形成した後にGaNのリフトオフした側に導電性の支持基板を形成し、さらに電極を付けることで電流集中を避けることが実施されている。しかしながら、特許文献1ではリフトオフという製造方法を採用しているためにエキシマレーザを導入する等の必要があり、工程コストと製造設備コストがかかってしまうという問題がある。また、数 μm 程度の薄い構造体を取り扱わなければならないため、歩留まりを上げるために更なる工夫や装置が必要となるという問題もある。

10

【0004】

このため、機械的に強度の高いサファイア基板の上にGaNと格子整合した導電体層を形成し、この導電体層上にn型GaN層、発光層、p型GaN層を順に結晶成長させることにより縦型構造のLEDを実現することが要請されている。このような縦型のLEDにおいて、光の取り出し効率の向上または基板側に光を取り出す場合、導電体層としては、発光層から放射される青色光に対して透明な材料が要求される。しかし、一般的に上記導電層上に結晶性の良好なGaNを成長させることは困難である。

【0005】

この要求に対して、特許文献2では透明導電膜としてよく利用されている酸化亜鉛膜(ZnO)をサファイア基板の上に形成している。ここで、 ZnO は高い導電性を付与することができることが知られている。しかし、 ZnO 膜上にGaNを形成した場合、 ZnO とGaNは格子不整合が2%と大きいので、GaNの結晶性が低下してしまいLED等の半導体素子の特性が大きく劣化してしまうという重大な欠点がある。

20

【0006】

また、ITO(インジウム錫酸化膜、酸化インジウム(In_2O_3)に数%の酸化スズ(SnO_2)を添加した化合物)が透明導電膜として広く用いられている。作成方法はITOをスパッタまたは蒸着でアモルファス膜(非晶質膜)を形成し、熱処理によって結晶化を行う。ITOは、結晶構造として安定相の立方晶(*bixbyite*構造、以下**bcc-ITO**)と準安定相の菱面体晶(*rhombohedral*構造、以下**rh-ITO**と言う)が存在し、通常は膜形成が容易な**bcc-ITO**が用いられる。準安定相の**rh-ITO**は、膜形成に高圧・高温などの特別な条件が必要なため、微粒子の形成例はあるものの、薄膜としての形成例はほとんどない。そのため、一般に用いられているITOは、立方晶(**bcc-ITO**)もしくは、非晶質のものがほとんどであり、菱面体晶**rh-ITO**はほとんど利用されていない。

30

【0007】

また、非特許文献1には、サファイア基板の上に**Fe₂O₃**をバッファ層として形成し、その上に菱面体晶**In₂O₃**を形成した例(半導体として用いる例)が記載されている。しかし、**In₂O₃**に錫を添加して結晶成長がより難しくなる**rh-ITO**を透明電極として形成することについての記載はない。さらに、非特許文献1に記載されている**Ga₂O₃**をバッファ材として用いても、良質な**In₂O₃**さえも形成することはできなかったことが記載されている。このことは、**rh-ITO**の成膜がいかに困難であるかを示すものである。

40

【0008】

非特許文献2には、サファイア基板の上に**Ga₂O₃**をバッファ層として形成し、その上に**(In_xGa_{1-x})₂O₃**薄膜を形成した例(半導体として用いる)が記載されている。しかし、同様に**rh-ITO**薄膜の形成についての記載はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特表2007-526618号公報

50

【特許文献2】特開2013-204074号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】N. Suzuki, K. Kaneko, S. Fujita, J. Cryst. Growth, 364 (2013) 30-33.

【非特許文献2】N. Suzuki, K. Kaneko, S. Fujita, J. Cryst. Growth, 401 (2014) 670-672.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

10

上記に記したように、一般的な蒸着法やスパッタリング法を採用した製造方法では、サファイア基板上にGaN結晶と格子整合する結晶構造（例えば菱面体晶構造）を有するrh-ITOを含む薄膜を得ることは困難である。そして、従来のような製造方法により作製されたITO薄膜上にGaN層を積層した場合、その結晶性は悪くなってしまうので、このようなGaN層を有する発光素子またはその他半導体素子は、その特性および信頼性が低下してしまうという問題がある。

【0012】

本発明は、上記事由に鑑みてなされたものであり、特性と信頼性の高い発光素子またはその他半導体素子を実現することができる基体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0013】

本発明に係る基体は、
サファイア基板と、

前記サファイア基板上に形成され、ガリウム、鉄、クロム、インジウムおよびアルミニウムのうち少なくとも1つを含む菱面体晶構造を有する酸化物からなる緩衝層と、

前記緩衝層の上に形成され、菱面体晶構造を有するITO (Indium Tin Oxide) からなる導電体層と、を備える。

【0014】

本発明に係る発光素子は、
前記基体と、

30

前記基体上に形成され、GaNを含む第1クラッド層と、

前記第1クラッド層上に形成された発光層と、

前記発光層上に形成された第2クラッド層と、

前記第2クラッド層上に形成された第1電極と、を備え、

前記基体の前記導電体層が、第2電極である。

【0015】

本発明に係る基体の製造方法は、
サファイア基板を準備する工程と、

ミストCVD法により、前記サファイア基板上に、ガリウム、鉄、クロム、アルミニウム、インジウムのうちの少なくとも1つを含む菱面体晶構造を有する酸化物からなる緩衝層を形成する工程と、

40

ミストCVD法により、前記緩衝層上に、菱面体晶構造を有するITO (Indium Tin Oxide) からなる導電体層を形成する工程と、を含む。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、基体が、ガリウム、鉄、クロム、インジウムおよびアルミニウムのうち少なくとも1つを含む菱面体晶構造を有する酸化物からなる緩衝層と、緩衝層の上に形成された菱面体晶構造を有するITO (Indium Tin Oxide) (rh-ITO) からなる導電体層と、を備える。これにより、基体の導電体層側に結晶性のよいGaN層を形成することができるので、例えばこの基体における導電体層側に積層されたGaN層を有する発

50

光素子またはその他半導体素子を作製した場合、この発光素子またはその他半導体素子の特性および信頼性を向上させることができる。つまり、特性が良好であり信頼性も高い発光素子またはその他半導体素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施形態1に係る基体の断面図である。

【図2】実施形態1に係るミストCVD装置の概略構成図である。

【図3】実施形態2に係る発光素子の断面図である。

【図4】(A)は実施例1についてのXRDの結果を示す図であり、(B)は比較例1についてのXRDの結果を示す図である。

10

【図5】(A)は実施例1に係る基体の導電体層側の表面のSEM写真であり、(B)は比較例1に係る基体の導電体層側の表面のSEM写真である。

【図6】(A)は実施例2についてのXRDの結果を示す図であり、(B)は比較例2についてのXRDの結果を示す図である。

【図7】実施例2についての透過光スペクトルを示す図である。

【図8】(A)は実施例3についてのXRDの結果を示す図であり、(B)は比較例3についてのXRDの結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(実施形態1)

20

以下、本発明の実施形態1に係る基体について図面を参照しながら説明する。本実施形態に係る基体10は、図1に示すように、サファイア基板1と、サファイア基板1上に形成された緩衝層2と、緩衝層2上に形成された導電体層3と、を備える。サファイア基板1は、少なくとも緩衝層2が形成される側の表面が平坦であり且つ表面がc面、r面、a面およびm面のいずれかである。また、サファイア基板1は、PSS (Patterned Sapphire Substrate、以下「PSS基板」と称する。)、即ち、少なくとも緩衝層2が形成される側の表面がc面であり且つ表面に規則正しく整列した微細な凹凸が形成されたものであってもよい。

【0019】

緩衝層2は、ガリウム、鉄、クロム、アルミニウム、インジウムのうちの少なくとも1つを含む菱面体晶構造を有する酸化物から形成されており、そのa軸長は0.4754nmから0.5487nmの間の範囲にある。緩衝層2は、例えば - Fe₂O₃、 - Cr₂O₃、 - Al₂O₃、 - In₂O₃または - Ga₂O₃から形成されている。

30

【0020】

導電体層3は、菱面体晶構造を有するITO (Indium Tin Oxide、rh-ITO)から形成されている。なお、導電体層3は、ITO以外に、不純物としてチタン、ジルコニウム、フッ素および塩素のうちの少なくとも1つを含むインジウム酸化物から形成されていてもよい。

【0021】

本実施形態に係る基体は、ミストCVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて、サファイア基板1上に緩衝層2を積層する工程と、緩衝層2上に導電体層3を積層する工程と、を順に行うことにより製造される。ミストCVD法を用いた基体の製造では、図2に示すようなミストCVD装置が使用される。このミストCVD装置は、ガス供給源21と流量計23と原料供給容器31と貯水容器33と超音波振動子35と反応容器41とヒータ42とサセプタ43とを備える。ガス供給源21と原料供給容器31とは第1ガス供給管P1を介して接続されている。原料供給容器31と反応容器41とは第2ガス供給管P2を介して接続されている。また、反応容器41には、反応容器41内の余分なガスを排出するための排気管P3が接続されている。原料供給容器31には、緩衝層2を形成する酸化物の前駆体原料または導電体層3を形成するITOの前駆体原料を溶媒 (例えば水、塩酸) に溶解させてなる原料溶液32が貯留されている。図2では原料供給容器31は

40

50

一つのみが記載されており、緩衝層 2 と導電体層 3 を順次形成することができるが、緩衝層 2 用と導電体層 3 用の二つの原料供給容器 3 1 を備えて、緩衝層 2 を形成する時と導電体層 3 を形成する時とで切り替えて連続して形成することもできる。

【 0 0 2 2 】

緩衝層 2 を形成する酸化物の前駆体原料としては、 α -ジケトン化合物、アルコール化合物等から選択される 1 種類または複数種類とガリウム、鉄、クロム、インジウム、アルミニウム等の金属との化合物が挙げられる。また、導電体層 3 を形成する酸化物の前駆体原料としては、 α -ジケトン化合物、アルコール化合物等から選択される 1 種類または複数種類の化合物と、インジウムとの化合物または錫、チタン、ジルコニウムの塩素化合物と、が挙げられる。

10

【 0 0 2 3 】

ガス供給源 2 1 は、霧状の原料溶液を、反応器 4 1 内に送り込むための空気、窒素または酸素等のキャリアガスを原料供給容器 3 1 へ供給する。貯水容器 3 3 には、超音波整合用の水 3 4 が貯められており、原料供給容器 3 1 は、その一部が貯水容器 3 3 に貯められた水 3 4 に浸かった状態で貯水容器 3 3 の内側に配置されている。貯水容器 3 3 には、超音波振動子 3 5 が固定されている。超音波振動子 3 5 で発生した超音波は、貯水容器 3 3 に貯められた整合用の水 3 4 を介して原料供給容器 3 1 に貯められた原料溶液 3 2 に伝達する。

【 0 0 2 4 】

次に、ミスト CVD 装置の動作について説明する。まず、超音波振動子 3 5 が振動することにより、整合用の水 3 4 を介して原料溶液 3 2 に振動エネルギーが伝達し、その振動エネルギーにより原料溶液 3 2 が霧状（ミスト）になる。そして、霧状になった原料溶液が、ガス供給源 2 1 から原料供給容器 3 1 内に供給されるキャリアガスにより、第 2 ガス供給管 P 2 を通じて反応器 4 1 内に送り込まれる。このとき、流量計 2 3 を確認しながら第 1 ガス供給管 P 1 を流れるキャリアガスの流量を調節することにより、反応器 4 1 に送り込む原料溶液の量を調節する。反応器 4 1 内に送り込まれた霧状の原料溶液は、反応器 4 1 内でサセプタ 4 3 に支持されたサファイア基板 1 の表面に供給される。サファイア基板 1 の表面に供給された霧状の原料溶液が、ヒータ 4 2 により加熱されると、その原料溶液中の金属化合物と水とが化学反応し、サファイア基板 1 の表面に金属酸化物が成長する。

20

30

【 0 0 2 5 】

サファイア基板 1 上に緩衝層 2 を積層する工程では、原料溶液として、ガリウム、鉄、クロムのうちの少なくとも 1 つを含む前駆体原料を溶媒に溶解させたものを使用する。サファイア基板 1 は、300 から 1000 の間の温度に加熱される。この工程では、ガリウム、鉄、クロムのうちの少なくとも 1 つを含み、菱面体晶構造を有し且つその a 軸長が 0.4952 nm から 0.5053 nm の間の長さである酸化物からなる緩衝層 2 が形成される。

【 0 0 2 6 】

また、サファイア基板 1 上に緩衝層 2 を積層する工程では、原料溶液として、ガリウム、鉄、クロムの他にインジウム、アルミニウムのうちの少なくとも 1 つを含む前駆体原料を使用してもよい。この場合、菱面体晶構造を有し且つその a 軸長が 0.4754 nm から 0.5487 nm の間の長さである酸化物からなる緩衝層 2 が形成される。

40

【 0 0 2 7 】

緩衝層 2 上に導電体層 3 を積層する工程では、原料溶液として、錫を含むインジウムの前駆体原料を溶媒に溶解させたものを使用する。緩衝層 2 が積層されたサファイア基板 1 は、300 から 1000 の間の温度に加熱される。この工程では、菱面体晶構造を有する ITO (rh-ITO) からなる導電体層 3 が形成される。

【 0 0 2 8 】

また、緩衝層 2 上に導電体層 3 を積層する工程では、原料溶液として、チタン、ジルコニウム、フッ素、塩素のうちの少なくとも 1 つを含むインジウムの前駆体原料を溶媒に溶

50

解させたものを使用してもよい。この場合、菱面体晶構造を有し、チタン、ジルコニウム、フッ素、塩素のうち少なくとも1つが不純物としてドーピングされた酸化インジウムからなる導電体層3が形成される。このようなITO等の不純物がドーピングされた酸化インジウムは、不純物がドーピングされていない酸化インジウムよりもキャリア密度が高く、抵抗が低い。上記不純物がドーピングされた各種酸化インジウムの中では、特に、ITOが最も抵抗が低い。また、原料溶液として、錫、チタン、ジルコニウム、フッ素、塩素のうち少なくとも1つの他に、ガリウム、アルミニウム、鉄、クロムのうち少なくとも1つを含むインジウムの前駆体原料を溶媒に溶解させたものを使用してもよい。この場合、GaNのみならず、GaNにAlを化合させAlGaN(アルミニウムガリウムナイトライド)や、AlN(アルミナイトライド)、AlGaN(アルミニウムインジウムガリウムナイトライド)とも良好に格子整合させることができる導電体層3が形成される。

10

20

30

40

50

【0029】

以上説明したように、本実施形態に係る基体10は、サファイア基板1の表面に緩衝層2を介してGaNと格子整合する菱面体晶構造を有するITO(rh-ITO)を含む導電体層3を備える。これにより、基体10における導電体層3側に結晶性のよいGaN層を形成することができるので、例えばこの基体10における導電体層3側に積層されたGaN層を有する発光素子またはその他半導体素子を作製した場合、この発光素子またはその他半導体素子の特性および信頼性を向上させることができる。つまり、特性が良好であり信頼性も高い発光素子および他の半導体素子を実現することができる。また、本実施の形態に係る基体10は、青色光に対して略透明であり、青色の波長帯域(415nm~500nm)において80%以上の透過率を有する。これにより、例えばこの基体10における導電体層3側に青色光を発する発光素子を形成した場合、その光の取り出し効率を向上させることができる。また、発光素子の基体10側から外部へ光を取り出すことも可能となる。

【0030】

また、本実施形態に係る基体10の製造方法で採用するミストCVD法は、非真空プロセスからなる手法であるので、真空雰囲気を実現するための構成が不要であるため装置の簡素化を図ることができる。また、ミストCVD法によれば、一般的にスパッタ法や他のCVD法に比べて、歪みやダメージの少ない薄膜が作製できる。

【0031】

なお、緩衝層2、導電体層3を製造するのに用いる方法は、ミストCVD法に限定されるものではなく、スパッタ法、他のCVD法等が採用されてもよい。また、ミストCVD法において霧状の原料溶液を生成する方法として、例えば2流体スプレーノズルを用いる方法が採用されてもよい。

【0032】

(実施形態2)

本実施形態に係る発光素子100は、縦型LED(Light Emitting Diode)であり、図3に示すように、結晶方位がc面であり且つ表面に微細な凹凸形状が形成されたサファイア基板(PS S基板)1上に、緩衝層2、導電体層3が順に積層された基体10を備える。ここで、基体10の導電体層3は、抵抗が十分に低いので、電極(第2電極)として機能する。この発光素子100は、第1クラッド層104と発光層105と第2クラッド層106と電極層107(第1電極)とを備える。第1クラッド層104は、基体10の導電体層3側に形成され、n型GaNからなる。発光層105は、例えばMQW(Multi Quantum Well)構造を有し、第1クラッド層104上に形成されている。第2クラッド層106は、発光層105上に形成され、p型GaNからなる。電極層107は、例えばITOのような導電体材料から形成されている。この電極層107は、第2クラッド層106上に形成されている。

【0033】

この発光素子100では、導電体層3と電極層107との間に電圧を印加することによ

り発光層105に電流を注入すると、発光層105が発光する。発光層105から放出される光の一部は、第1クラッド層104を透過して基体10のサファイア基板1の表面に形成された微細な凹凸に到達する。そして、サファイア基板1の表面に形成された微細な凹凸にまで到達した光の一部がその凹凸で散乱されることにより発光素子100の外部（例えば上方）に効率良く取り出される。これにより、発光層105で発生した光は、発光素子100の外部へ高い効率で取り出される。また、基体10の導電体層3と電極層107とは、発光層105の厚さ方向において発光層105を挟んで対面する形で配置されている。これにより、発光層105には、電流が略均一に注入されるので、LED100は、発光効率が高く且つ信頼性も高いものとなる。導電体層3には、例えばその一部に接する金属からなる電極体（図示せず）を介して電圧が印加される。

10

【0034】

なお、サファイア基板1は、PSS基板に限らず、例えば結晶方位がc面、r面、a面またはm面であり且つ表面が平坦な基板であってもよい。

【0035】

また、発光素子100は、LEDに限定されない。例えば、前述の発光素子100のサファイア基板1側と電極層107側とに反射層（図示せず）を設けることにより、発光層105の厚さ方向に沿ってレーザ光を放出する面発光レーザダイオードであってもよい。或いは、発光素子100における、発光層105の厚さ方向に直交する方向の両側に反射部が設けられたレーザダイオードであってもよい。

20

【0036】

更に、本発明は発光素子100に限らず、例えば実施形態1で説明した基体10上にHEMT等のスイッチング素子が形成された半導体素子であってもよい。或いは、実施形態1で説明した基体10を備えるIGBT（Insulated Gate Bipolar Transistor）やサイリスタ等の他のスイッチング素子やダイオード（整流素子）であってもよい。

【実施例】**【0037】**

本発明に係る基体について、実施例および比較例に基づいて説明する。比較例に係る基体は、サファイア基板1上に導電体層3のみを形成したものである。各実施例に係る基体10の製造方法は、実施形態1で説明したように、サファイア基板1上に緩衝層2を積層する工程と、緩衝層2上に導電体層3を積層する工程と、からなる。一方、比較例に係る基体の製造方法は、サファイア基板1上に導電体層3を積層する工程のみからなる。比較例に係る基体の製造方法においてもミストCVD法が採用される。

30

【0038】

（基体の製造条件等について）

各実施例に係る基体10並びに比較例に係る基体の製造に用いるミストCVD装置の超音波振動子として2.4MHzの周波数で振動する超音波振動子（本多電子社製、HM-2412）を採用した。また、このミストCVD装置で用いるキャリアガスとして窒素を採用した。

【0039】

全ての実施例に係る緩衝層2を積層する工程では、サファイア基板1を、反応容器41内のサセプタ43に載置してからヒータ42により450℃に加熱された状態にした。この緩衝層2を積層する工程での成膜時間は1minに設定した。

40

【0040】

全ての実施例に係る導電体層3を積層する工程では、緩衝層2が積層されたサファイア基板1の緩衝層2上に導電体層3を積層するのに対して、全ての比較例に係る導電体層3を積層する工程では、サファイア基板1上に直接導電体層3を積層する。また、全ての実施例および比較例に係る導電体層3を積層する工程のいずれにおいても、サファイア基板1を反応容器41内のサセプタ43に載置してからヒータ42により500℃に加熱された状態にした。また、この工程では、原料溶液として、インジウムアセチルアセトナートと塩化錫（II）を水と塩酸に溶解させたものを採用した。この導電体層3を積層する工

50

程での成膜時間は30minに設定した。

【0041】

以下、表1に各実施例、各比較例におけるサファイア基板の種類と、緩衝層2を形成する工程の有無、緩衝層2の種類を纏めたものを示す。

【表1】

	サファイア基板の種類	緩衝層の有無	緩衝層の種類
実施例1	c面PSS基板	有り	Ga_2O_3
比較例1	c面PSS基板	無し	-
実施例2	c面平坦基板	有り	Ga_2O_3
比較例2	c面平坦基板	無し	-
実施例3	r面平坦基板	有り	Ga_2O_3
比較例3	r面平坦基板	無し	-

10

表1において、「c面PSS基板」とは、結晶方位がc面であり表面に微細な凹凸形状が形成されたサファイア基板を示す。「c面平坦基板」とは、結晶方位がc面であり且つ表面が平坦な基板を示す。ここで、「平坦な基板」とは、基板表面のラフネス(RMS値)が0.1nm~2nmの範囲にあるものを意味する。「r面平坦基板」とは、結晶方位がr面であり且つ表面が平坦な基板を示す。

20

【0042】

表1において、緩衝層2の種類が酸化ガリウム「 Ga_2O_3 」の場合、緩衝層2を積層する工程で用いる原料溶液として、ガリウムアセチルアセトナートを水と塩酸に溶解させたものを採用した。

【0043】

(基体の評価結果について)

表1に示す各実施例および各比較例に係る基体について、結晶構造の確認、導電体層3の比抵抗値、導電体層3側の表面のSEM観察および透過光スペクトル測定を実施することにより各基体を評価した。

30

【0044】

各実施例および各比較例に係る基体の緩衝層2および導電体層3の結晶構造は、X線回折(XRD)測定装置(BRUKER社製、D8 DISCOVER)を用いて測定される回折ピークの位置により確認した。

【0045】

各実施例および各比較例に係る導電体層3の比抵抗は、4探針法を採用したシート抵抗測定器(三菱化学アナリティック社製、ロスタGP MCP-T610型)を用いて測定した。

40

【0046】

各実施例および各比較例に係る基体の導電体層3側の表面の観察は、電子顕微鏡(SEM)(日本電子社製、JSM7400)を用いて行った。

【0047】

基体の透過光スペクトル測定は、透過率測定器(日立ハイテックサイエンス社製、UV-VIS U-4100)を用いて行った。

【0048】

以下、各実施例に係る基体10並びに各比較例に係る基体に対して行った評価の結果について個別に詳述する。

50

(実施例 1)

XRDによれば、図4(A)に示すように、菱面体晶構造を有するITO(rh-ITO)に対応した(0006)の回折ピークが確認できた。即ち、菱面体晶構造を有するITOからなる導電体層3が形成されていることが判った。また、c面のサファイア基板1に対応する回折ピーク($-Al_2O_3$ (0006))と、菱面体晶構造を有する酸化ガリウムに対応するピーク($-Ga_2O_3$ (0006))とが確認できた。このことから、緩衝層2が菱面体晶構造を有する酸化ガリウムであることが判った。つまり、緩衝層2である $-Ga_2O_3$ 層上にGaNと格子整合する菱面体晶構造を有するITOからなる導電体層3が形成されていることが判った。導電体層3のシート抵抗から算出した比抵抗は、 $4.0 \times 10^{-4} \cdot cm$ であった。基体の導電体層3側の表面では、図5(A)に示すように、導電体層3が連続的に繋がっていることが判った。このように、導電体層3が連続的に繋がっていることにより、導電体層3の比抵抗が低くなると考えられた。なお、導電体層3を電極として機能させるためには、導電体層3の比抵抗の大きさは、一般的に $1.0 \times 10^{-3} \cdot cm$ 以下であることが好ましい。これに対して、実施例1の導電体層3はこの導電体層3を電極として機能させるため条件を満足していると言える。

10

【0049】

(比較例 1)

XRDによれば、図4(B)に示すように、菱面体晶構造を有するITOに対応したピークは確認されなかった。導電体層3のシート抵抗は、シート抵抗器の測定限界を超えるほど高い抵抗値を示した。基体の導電体層側の表面では、図5(B)に示すように、凹凸の凸部分(山の部分)のみに導電体層が形成され、凹凸の凹部分(谷の部分)には導電体層が形成されていないことが判った。このように、凹部分に導電体層3が形成されず隣接する凸部分に形成された導電体層同士が電氣的に絶縁されているために、導電体層のシート抵抗が高くなると考えられた。

20

【0050】

実施例1、比較例1の評価結果から、緩衝層2が存在することにより、結晶方位がc面であり且つ表面に微細な凹凸形状が形成されたサファイア基板1の上方に、GaNと格子整合する菱面体晶構造を有するITOからなる導電体層3が形成されると言える。また、緩衝層2が存在することにより、サファイア基板1表面の凹凸形状の山の部分と谷の部分の両方において互いに連続的に繋がった形で導電体層3が形成されるので、導電体層3のシート抵抗が低くなる。このように、PSS基板において、緩衝層2を形成することによって結晶性の良い薄膜形成が難しいrh-ITO導電体層3が連続して形成できることはデバイス基板の特性にとって大きな効果である。

30

【0051】

(実施例 2)

XRDによれば、図6(A)に示すように、菱面体晶構造を有するITO(rh-ITO)に対応した(0006)の回折ピーク、c面のサファイア基板1に対応する回折ピーク($-Al_2O_3$ (0006))、緩衝層2に対応する菱面体晶構造を有する酸化ガリウムに対応するピーク($-Ga_2O_3$ (0006))が確認できた。このことから、菱面体晶構造を有する酸化ガリウムからなる緩衝層2と、GaNと格子整合する菱面体晶構造を有するITOからなる導電体層3と、が形成されていることが判った。透過光スペクトルは、図7に示すようになった。図7から、青色の波長帯域(415~500nm)における基体10の透過率が80%以上であることが判った。また、導電体層3のシート抵抗から算出した比抵抗は、 $2.4 \times 10^{-4} \cdot cm$ であった。従って、実施例2の導電体層3は前述の導電体層3を電極として機能させるため条件を満足していると言える。

40

【0052】

(比較例 2)

XRDによれば、図6(B)に示すように、bcc構造を有するITO(bcc-ITO)に対応した(222)、(400)の回折ピーク、c面のサファイア基板1に対応する回折ピーク($-Al_2O_3$ (0006))のみが確認できた。但し、菱面体晶構造を

50

有するITO (rh-ITO) に対応する回折ピークは確認できなかった。

【0053】

実施例2、比較例2の評価結果から、緩衝層2が存在することにより、c面のサファイア基板1の上方に、GaNと格子整合する菱面体晶構造を有するITOを含む導電体層3が形成されると言える。

【0054】

(実施例3)

XRDによれば、図8(A)に示すように、菱面体晶構造を有するITO (rh-ITO) に対応した(10-12)の回折ピーク、r面のサファイア基板1に対応する回折ピーク(γ -Al₂O₃(10-12))、緩衝層2に対応する菱面体晶構造を有する酸化ガリウムに対応するピーク(γ -Ga₂O₃(10-12))が確認できた。このことから、菱面体晶構造を有する酸化ガリウムからなる緩衝層2と、GaNと格子整合する菱面体晶構造を有するITOからなる導電体層3とが形成されていることが判った。導電体層3のシート抵抗から算出した比抵抗は、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ であった。従って、実施例3の導電体層3は前述の導電体層3を電極として機能させるため条件を満足していると言える。

10

【0055】

(比較例3)

XRDによれば、図8(B)に示すように、bcc構造を有するITO (bcc-ITO) に対応した(400)の回折ピーク、r面のサファイア基板1に対応する回折ピーク(γ -Al₂O₃(10-12))のみが確認できた。但し、菱面体晶構造を有するITO (rh-ITO) に対応する回折ピークは確認できなかった。即ち、緩衝層2が存在しない場合、GaNと格子整合する菱面体晶構造を有するITOを含む導電体層3が形成されないことが判った。

20

【0056】

実施例3、比較例3の評価結果から、緩衝層2が存在することにより、r面のサファイア基板1の上方に、GaNと格子整合する菱面体晶構造を有するITOからなる導電体層3が形成されると言える。

【0057】

なお、実施例1から3では、c面、r面のサファイア基板1を有する基体10の例について説明したが、a面、m面のサファイア基板1を用いても菱面体晶構造を有するITOからなる導電体層3を有する基体10を得ることができると考えられる。例えばc面およびr面において格子整合度を算出すると、サファイア基板1のa軸長は0.4754nmであり菱面体晶構造を有するITOのa軸長は0.5487nmであるので、c面、r面のサファイア基板1表面と菱面体晶構造を有するITOとの間での格子不整合度は15.4%である。これに対して、a面およびm面において格子整合度を算出すると、サファイア基板1のc軸長は1.2982nmであり菱面体晶構造を有するITOのc軸長は1.4510nmであるので、a面、m面のサファイア基板1表面と菱面体晶構造を有するITOとの間での格子不整合度は11.8%である。即ち、a面、m面のサファイア基板1表面と菱面体晶構造を有するITOとの間での格子不整合度は、c面、r面のサファイア基板1表面と菱面体晶構造を有するITOとの間での格子不整合度に比べて小さい。これにより、菱面体晶構造を有するITOは、c面、r面のサファイア基板1上に比べて、a面、m面のサファイア基板1上の方が容易に形成できると考えられる。従って、a面、m面のサファイア基板1を用いても菱面体晶構造を有するITOからなる導電体層3を有する基体10を得ることができる。

30

40

【0058】

また、酸化物緩衝層2として γ -Ga₂O₃を用いているが、 γ -Al₂O₃、Fe₂O₃、Cr₂O₃、In₂O₃を用いることもできる。

【0059】

また、実施例に係る緩衝層2を積層する工程では、サファイア基板1を、反応容器41

50

内のサセプタ43に載置してからヒータ42により450に加熱された状態にし、導電体層3を積層する工程のいずれにおいても、サファイア基板1を反応容器41内のサセプタ43に載置してからヒータ42により500に加熱された状態にしているが、いずれも300から1000の間で設定できる。好ましくは、緩衝層2形成工程では350から700に加熱された状態にし、導電体層3形成工程では400から800に加熱された状態に設定することができる。

【産業上の利用可能性】

【0060】

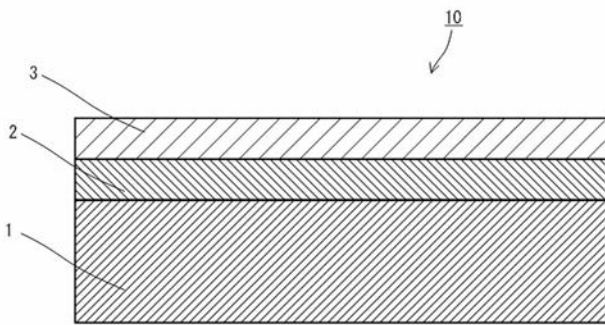
本発明に係る基体は、発光素子、太陽電池、高周波デバイス、パワーデバイス等に好適である。

【符号の説明】

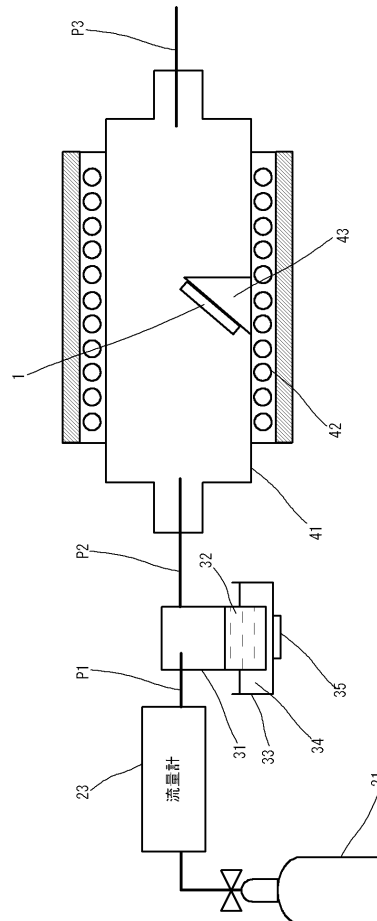
【0061】

1：サファイア基板、2：緩衝層、3：導電体層、10：基体、21：ガス供給源、23：流量計、31：原料供給容器、33：貯水容器、35：超音波振動子、41：反応容器、42：ヒータ、43：サセプタ、100：発光素子、104：第1クラッド層、105：発光層、106：第2クラッド層、107：電極層、P1：第1ガス供給管、P2：第2ガス供給管、P3：排気管

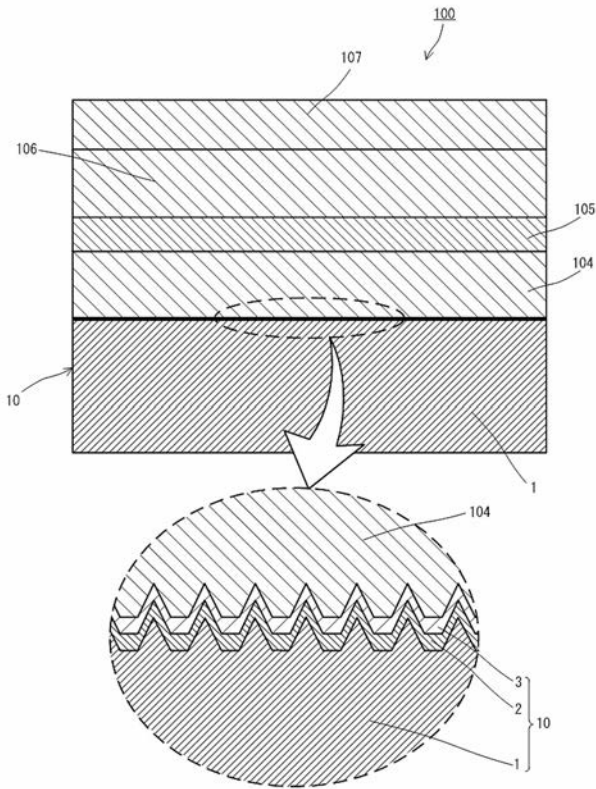
【図1】



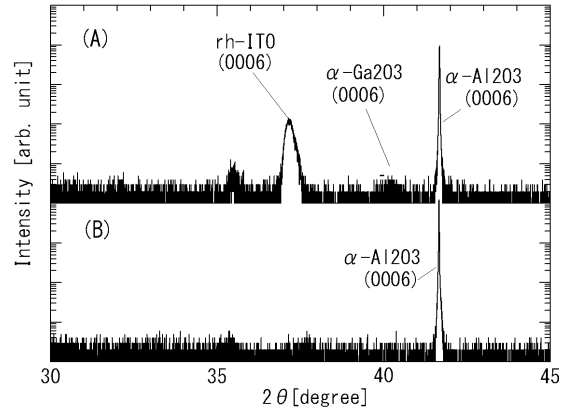
【図2】



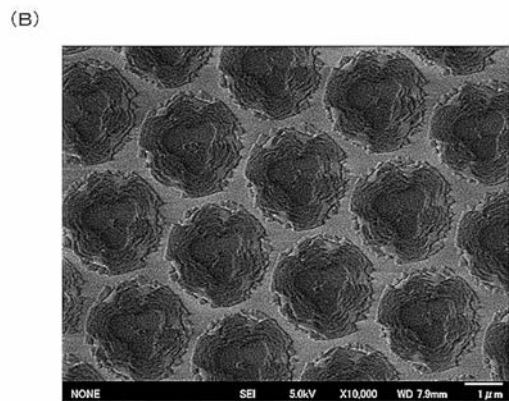
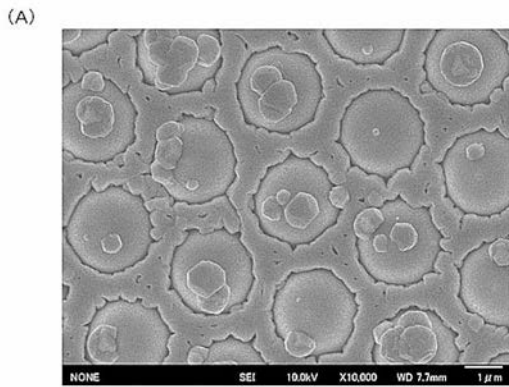
【 図 3 】



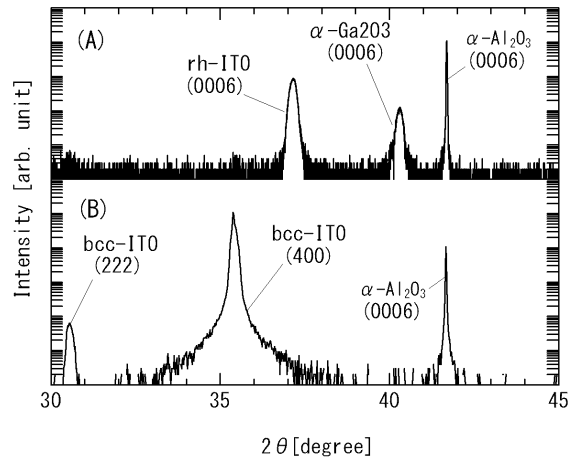
【 図 4 】



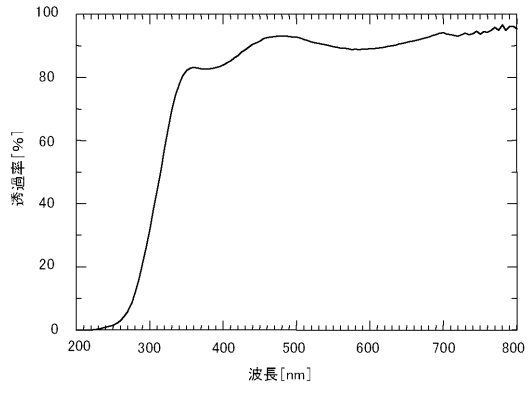
【 図 5 】



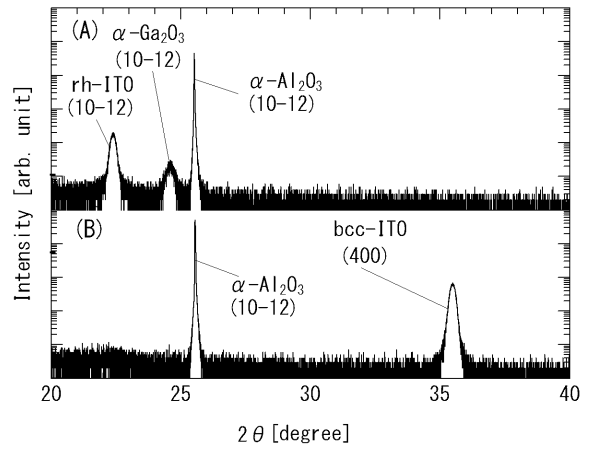
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
H 0 1 L 33/12 (2010.01)	H 0 1 L	33/00	1 4 0	
H 0 1 L 33/22 (2010.01)	H 0 1 L	33/00	1 7 2	

特許法第30条第2項適用申請有り 発行者名：応用物理学会関西支部、刊行物名：応用物理学会関西支部 平成27年度第1回講演会 「酸化物機能性材料が牽引するエレクトロニクスの新展開～関西発、革新技術と若手研究者からの情報発信～」 予稿集，第14頁、発行年月日：平成27年6月22日 集会名：応用物理学会関西支部 平成27年度第1回講演会 「酸化物機能性材料が牽引するエレクトロニクスの新展開～関西発、革新技術と若手研究者からの情報発信～」、開催日：平成27年6月22日、開催場所：イーグレひめじ 3F あいめっせホールおよびB1F第3展示室 発行者名：第34回電子材料シンポジウム実行委員会、刊行物名：第34回電子材料シンポジウム 予稿集，第57～58頁、発行年月日：平成27年7月15日 集会名：第34回電子材料シンポジウム、開催日：平成27年7月15日、開催場所：ラフォーレ琵琶湖 発行者名：IWGO 2015実行委員会、刊行物名：International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials 2015 (IWGO 2015) 予稿集，第130～131頁、発行年月日：平成27年11月3日 集会名：International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials 2015 (IWGO 2015)、開催日：平成27年11月4日、開催場所：京都大学 桂キャンパス 京都大学ローム記念館

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA11 BA02 BA06 BA07 BA08 BA11 BA16 BA42 BB01
 BB13 EA01 FA10 LA14
 5F241 AA43 CA04 CA05 CA13 CA22 CA40 CA88