

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4415572号
(P4415572)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 33/50 (2010.01) HO 1 L 33/00 4 1 0
 CO 9 K 11/06 (2006.01) CO 9 K 11/06 6 6 0
 CO 9 K 11/06 6 8 0

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-160245 (P2003-160245)
 (22) 出願日 平成15年6月5日(2003.6.5)
 (65) 公開番号 特開2004-363342 (P2004-363342A)
 (43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)
 審査請求日 平成18年5月25日(2006.5.25)

(73) 特許権者 000226057
 日亜化学工業株式会社
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 (72) 発明者 市川 将嗣
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内

審査官 高椋 健司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機蛍光体を含有する蛍光体膜を備えた半導体発光素子であって、
 前記蛍光体膜は、基本ユニットが SiO_x ($x = C_1 H_m O_n$: $l = 1, 2, 3, \dots$ 、 $m = 1, 2, 3, \dots$ 、 $n = 0, 1, 2, \dots$) で表されるポリマーからなる材料と、有機蛍光体とから構成されていることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】

有機蛍光体を含有する蛍光体膜と、p電極およびn電極を有する半導体発光素子の製造方法であって、

基板に半導体を積層させることにより半導体ウエハを形成する第一の工程と、
 基本ユニットが $SiNH_x$ ($x = C H O$: $l = 1, 2, 3, \dots$ 、 $m = 1, 2, 3, \dots$ 、 $n = 0, 1, 2, \dots$) で表されるポリマーよりなる材料を含有するポリシラザン溶液に、有機蛍光体を溶解させた混合液を調製する第二の工程と、

前記混合液を前記半導体ウエハに塗布した後、吸湿および焼成することによって、基本ユニットが SiO_x ($x = C_1 H_m O_n$: $l = 1, 2, 3, \dots$ 、 $m = 1, 2, 3, \dots$ 、 $n = 0, 1, 2, \dots$) で表されるポリマーを生成させ、そのポリマーと前記有機蛍光体が含有された蛍光体膜を形成させる第三の工程と、

前記第三の工程の後、前記半導体ウエハをチップ化する第四の工程と、を有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

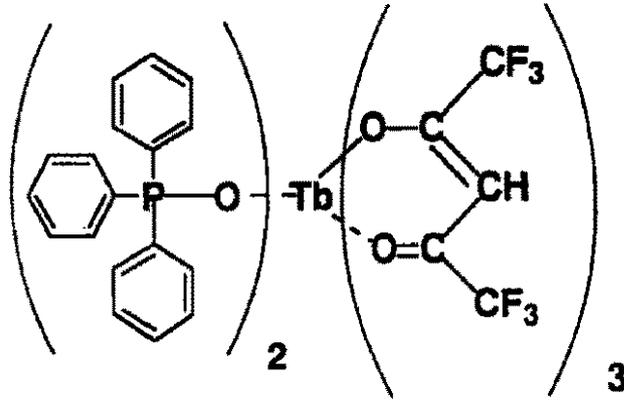
【請求項3】

前記混合液が塗布された半導体ウエハにマスクを配置させる工程と、
前記半導体発光素子のp電極またはn電極の少なくとも一方まで貫通する孔を前記蛍光体膜に形成させる工程を含む請求項2に記載の半導体発光素子の製造方法。

【請求項4】

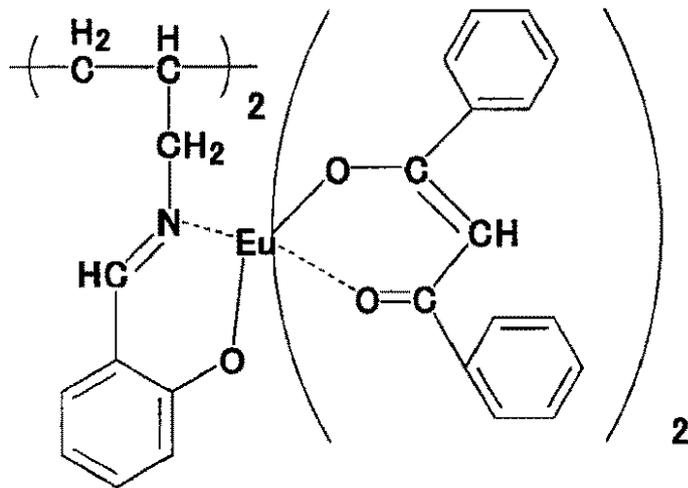
前記有機蛍光体は、以下の化学式[化1]乃至[化6]で表される少なくとも一種である請求項1から3のいずれか一項に記載の半導体発光素子またはその製造方法。

【化1】



10

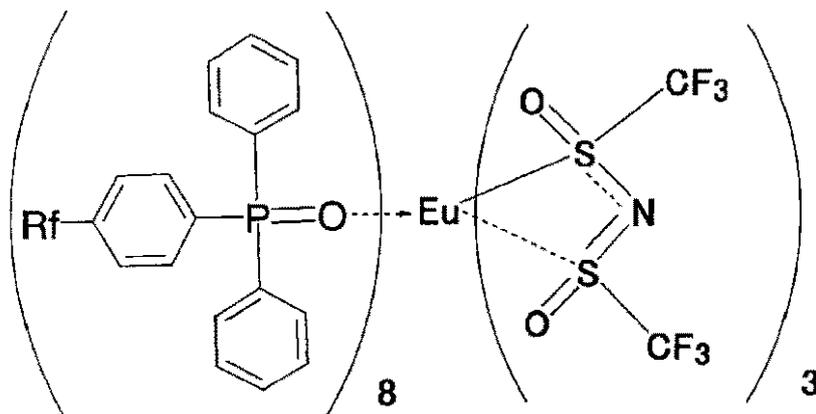
【化2】



20

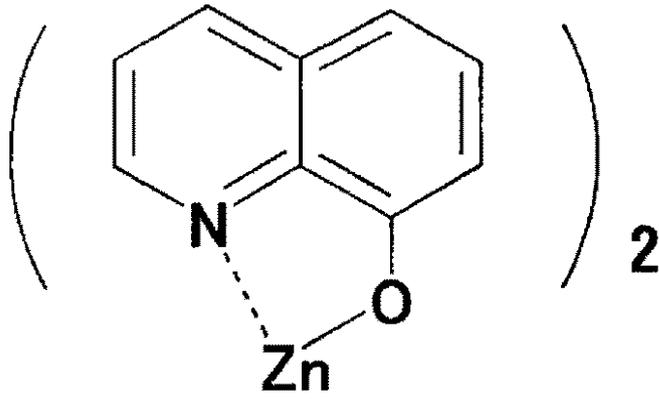
30

【化3】

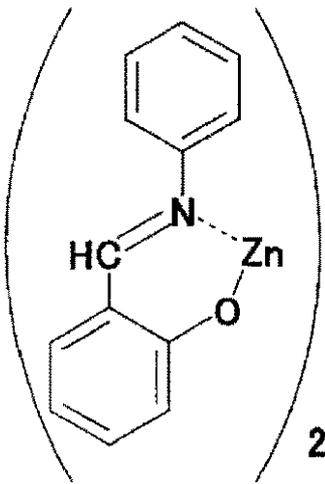


40

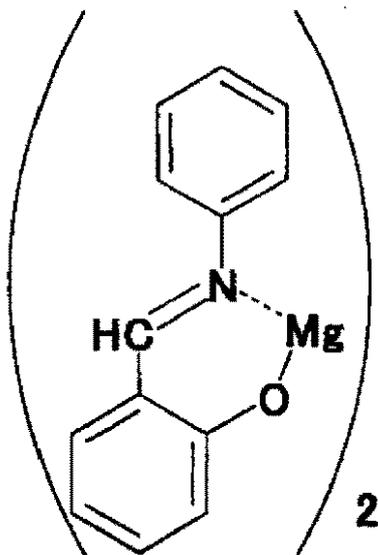
【化4】



【化5】



【化6】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光素子と、該発光素子からの光の一部を吸収して異なる波長を有する光を発光する蛍光物質とを有する発光装置に関し、特に該蛍光物質が有機発光体である発光装置に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、発光素子と該発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長を有する光を発光する無機蛍光体とを組み合わせた発光装置が提案されている。

このような発光装置において、粒子状である無機蛍光体は結着材（バインダ）と呼ばれる透光性材料により固着され、該無機蛍光体が含有される蛍光体層が発光素子周辺に形成されている（例えば、特開平11-251640号公報参照。）。 10

【0003】

また、上記のような発光装置は、基板に半導体が積層された半導体ウエハからチップ化された半導体発光素子チップを、該発光素子チップに電力を供給するリード電極に載置している。さらに蛍光体層は、無機蛍光体等の蛍光物質を含有する透光性材料をリード電極に形成された凹部に滴下（ポッティング）して発光素子チップを被覆し、硬化させることにより形成されている。

【0004】

【特許文献1】

特開平11-251640号公報

【0005】 20

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の無機蛍光体は、バインダの材料に溶解することがなく、粒子状である無機蛍光体が部材内部で均一に分散された状態の蛍光体膜を形成することは困難である。従って、発光素子の周辺で蛍光物質の含有量や分布が異なり、発光観測方位によって均一な発光が得られない。また、発光装置ごとに蛍光物質の含有量や分布が異なると、発光装置ごとに色度、光量等の光学特性のバラツキが生じ、発光装置の製造歩留まりが低下する。さらに、励起吸収スペクトルや発光スペクトルの異なる複数種の蛍光体を混合させ蛍光体膜に含有させた場合、ある蛍光体により波長変換された光が別の蛍光体に吸収される等の問題が生じ、発光装置から出光する混色光の演色性等の光学特性に影響を与える。このような蛍光体の特性を考慮し、上述したポッティングによる形成方法にて蛍光体を所望の位置に配置しようとしても、各種の蛍光体膜を各発光観測方位によって均等な配置とすることが困難である。 30

【0006】

また、上記発光装置の製造方法は、発光素子チップをリード電極等の支持体に載置した後、蛍光体を含有する樹脂にて発光素子を被覆する蛍光体層を形成する工程を経て発光装置とし、所望の発光特性を満たす発光装置のみを選別して最終製品とする方法である。このような製造方法をとると、工程や発光装置の構成部材に無駄が生じるため、製造歩留まり良く所望の光学特性を有する発光装置を形成することができない。また、粒子状の無機蛍光体は、ある程度の粒径をもって形成されているため、薄膜での蛍光体膜の形成が困難であり、蛍光体膜の破損等が生じる場合がある。 40

【0007】

そこで、本発明は、各発光観測方位によって色ムラが生じず、薄膜で形成された蛍光体膜を有する半導体発光素子を量産性よく提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

以上の目的を達成するために本発明に係る半導体発光素子は、有機蛍光体を含有する蛍光体膜を備えた半導体発光素子であって、上記蛍光体膜は、基本ユニットが $SiOx$ ($x = C_1 H_m O_n : 1 = 1, 2, 3, \dots, m = 1, 2, 3, \dots, n = 0, 1, 2, \dots$) で表されるポリマーからなる材料と、有機蛍光体とから構成されていることを特徴とする。これにより、各発光観測方位によって蛍光体による発光の色ムラが生じず、従 50

来技術と比較して薄膜の蛍光体膜を有する半導体発光素子とすることができる。

【0009】

また、上記有機蛍光体は、希土類有機蛍光体、低分子蛍光色素から選択される少なくとも一種とすることができる。これにより、例えばポリシラザン溶液に容易に溶解させることができる。

【0010】

また、上記目的を達成するため、本発明に係る半導体発光素子の製造方法は、有機蛍光体を含む蛍光体膜と、p電極およびn電極を有する半導体発光素子の製造方法であって、基板に半導体を積層させることにより半導体ウエハを形成する第一の工程と、基本ユニットが $SiNHX$ ($X = C, H, O$: $= 1, 2, 3, \dots$, $= 1, 2, 3, \dots$, $= 0, 1, 2, \dots$) で表されるポリマーよりなる材料を含むポリシラザン溶液に、有機蛍光体を溶解させた混合液を調製する第二の工程と、上記混合液を前記半導体ウエハに塗布した後、吸湿および焼成することによって、基本ユニットが $SiOX$ ($X = C, H, O$: $l = 1, 2, 3, \dots$, $m = 1, 2, 3, \dots$, $n = 0, 1, 2, \dots$) で表されるポリマーを生成させ、そのポリマーと上記有機蛍光体が含有された蛍光体膜を形成させる第三の工程と、上記第三の工程の後、上記半導体ウエハをチップ化する第四の工程と、を有することを特徴とする。これにより、各発光観測方位によって蛍光体による発光の色ムラが生じず、従来技術と比較して薄膜の蛍光体膜を有する半導体発光素子を量産性よく提供することができる。さらに、上記混合液が塗布された半導体ウエハにマスクを配置させる工程と、上記蛍光体膜に上記半導体発光素子のp電極またはn電極の少なくとも一方まで貫通する孔を形成させる工程を含むことが好ましい。

【0011】

また、上記蛍光体膜は、ポリシラザン法により形成される。これにより、蛍光体膜がほぼ無機物にて形成されるため、耐光性の高い蛍光体膜とすることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、以下に図面を参照しながら説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための発光装置を例示するものであって、本発明は発光装置を以下に限定するものではない。また、各図面に示す部材の大きさや位置関係などは説明を明確にするために誇張しているところがある。

【0013】

発光素子と該発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して異なる波長を有する光を発光する無機蛍光体とを組み合わせた従来の発光装置において、粒子状である無機蛍光体は結着材(バインダ)と呼ばれる透光性材料により固着され、該無機蛍光体が含有される蛍光体層が発光素子周辺に形成されている。例えば、特開平11-251640号公報に開示される発光装置は、正負一對のリード電極の一方に形成された凹部内に半導体発光素子が載置され、該半導体発光素子を被覆するように、粒子状蛍光体を含むガラス材料が凹部内に充填されてなる。ここで、粒子状蛍光体は、化学式 $Y_3Al_5O_{12}$ で表されるイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体であり、ガラス材料は、金属アルコキシドを出発原料とし、ゾルゲル法により生成されるガラス質の透光性無機部材である。

【0014】

従来の発光装置における無機蛍光体は、バインダの材料である金属アルコキシドに溶解することがなく、蛍光体膜中で均一に分散して含有されていない。

従って、発光素子の周辺で蛍光物質の含有量や分布が異なり、各発光観測方位によって均一な発光が得られない。蛍光体膜中に含有された蛍光物質の含有量や分布は、発光素子から外部に放出される光量および蛍光体により波長変換された光量を大きく左右するからである。

【0015】

また、従来の発光装置は、基板に半導体が積層された半導体ウエハからチップ化された半導体発光素子チップを、該発光素子チップに電力を供給するリード電極に載置している

10

20

30

40

50

。さらに蛍光体層は、蛍光物質を含有する金属アルコキシド溶液をリード電極に形成された凹部に滴下（ポッティング）して発光素子チップを被覆し、焼結させることにより形成されている。このように、発光素子チップをリード電極等の支持体に載置した後、蛍光体層を形成する工程を経て発光装置とし、所望の発光特性を満たす発光装置のみを選別して最終製品とする製造方法をとると、選別により廃棄された発光装置の構成部材や要した工程に無駄が生じる。そのため、製造歩留まり良く所望の光学特性を有する発光装置を形成することができない。また、粒子状の無機蛍光体は、平均粒径が数十 μm 以上の粒径をもって形成されているため、粒子状無機蛍光体の平均粒径以下である数 μm 程度の膜厚を有する薄膜で蛍光体膜を形成することはできない。また、発光装置ごとに蛍光物質の含有量や分布が異なると、発光装置ごとに色度、光量等の光学特性のバラツキが生じ、発光装置の製造歩留まりが低下する。また、励起吸収スペクトルや発光スペクトルの異なる複数種の蛍光体を混合させ蛍光体膜に含有させた場合、ある粒子状蛍光体により波長変換された光が別の粒子状蛍光体に吸収される等の問題が生じ、発光装置から出光する混色光の演色性等の光学特性に影響を与える。このような粒子状蛍光体の特性を考慮し、上述したポッティングによる形成方法にて蛍光体層を配置しようとしても、各種の蛍光体膜を発光観測方位によって均等な配置とすることが困難である。また、上述したポッティングによる形成方法は、蛍光体層を所望のパターンに形成することも困難である。

【0016】

そこで、本発明者は、有機蛍光体を含有する蛍光体膜を備える半導体発光素子であって、特に、蛍光体膜が、有機蛍光体とともに、ポリシラザン法により生成された材料を含むことを特徴とする半導体発光素子とすることにより上述したような問題を解決するに至った。また、本発明にかかる半導体発光素子の形成方法は、少なくとも以下の工程を含むことを特徴とすることにより、上述したような発光装置の形成方法に関する問題を解決するに至った。

（１）半導体を積層させた半導体ウエハを形成する第一の工程。

（２）有機蛍光体の溶液を、上記第一の工程で形成した半導体ウエハに塗布し、半導体発光素子の電極上には蛍光体膜が形成されないようなパターンニングをした後、溶液を乾燥させて硬化させ、電極の位置を除く半導体ウエハの表面に蛍光体層の薄膜を形成する第二の工程。

（３）上記第二の工程後、上記半導体ウエハをチップ化する第三の工程。

このような形成方法とすることにより、蛍光体膜が従来技術と比較して薄膜であり、かつ各観測方位によって均一な発光を観測できる半導体発光素子を形成することが容易にできる。また、半導体ウエハの段階で蛍光体膜を形成させた後にチップ化を行うことができるため、ほぼ均一な光学特性を有する半導体発光素子チップを効率的に製造歩留まりよく量産することができる。したがって、このような半導体発光素子チップがリード電極を備えたパッケージ等に搭載されると、ほぼ均一な光学特性を有する発光装置を製造歩留まりよく量産することができる。また、半導体発光素子からの光が蛍光体により波長変換された光の光学特性は、半導体ウエハの状態で測定することができるため、半導体発光素子チップの段階で所望の光学特性を満たしたものだけを得て、発光装置の構成部材に無駄を生じさせることなく所望の発光特性を有する発光装置を歩留まりよく形成することができる。

【0017】

以下、本発明における実施の形態についてより詳細に説明する。

[実施の形態 1]

図1は、本発明の実施の形態を示す半導体発光素子の模式的断面図である。図1の半導体発光素子1は、基板2上に、少なくともn型窒化物半導体層3、p型窒化物半導体層4が順に積層されている。さらに、半導体発光素子1は、p型窒化物半導体層4上のほぼ全面に設けられたオーミック電極51とその一部に設けられたpパッド電極52と、n型窒化物半導体層3の一部に設けられたnパッド電極6とを有し、pパッド電極52およびnパッド電極6の各ボンディング面を除いてn型窒化物半導体層3、p型窒化物半導体層4およびオーミック電極51の表面に連続的に設けられた蛍光体膜7とからなる。

【0018】

本実施の形態における半導体発光素子1は、例えば、透光性絶縁基板であるサファイア、スピネル等の基板2上に窒化物半導体層との格子定数の不整合を緩和させるバッファ層、n電極とオーミック接触を得るためのSiがドーブされたGaNよりなるn型コンタクト層、キャリア結合により光を発生させるGaNおよびInGaNよりなる活性層(発光層)、キャリアを活性層に閉じこめるためのMgがドーブされたInGaNよりなるp型クラッド層、p電極とオーミック接触を得るためのMgがドーブされたGaNよりなるp型コンタクト層が順に積層されている。

【0019】

バッファ層は、低温によって結晶成長を行ったGaNで、膜厚は10~500が好ましい。n型コンタクト層は、SiがドーブされたGaNから構成され、膜厚は1~20μmが好ましく、さらに好ましくは2~10μmである。n型コンタクト層の上に例えばSiがドーブされたAlGaNからなるn型クラッド層を膜厚100~500の厚さで形成させてもよい。活性層は膜厚25~300のInGaNから構成されてもよいし、或いは膜厚50のGaN及び膜厚30のInGaNを1~10層形成し、最後に膜厚50のGaNを形成した単一或いは多重量子井戸として構成されてもよい。p型クラッド層はMgがドーブされたAlGaN及びMgがドーブされたInGaNから構成され、膜厚は100~0.2μmが好ましい。p型コンタクト層はMgがドーブされたGaNから構成され、膜厚は0.05~0.2μmが好ましい。

【0020】

次に、エッチング加工を行い、nパッド電極6及びpパッド電極5を形成する。nパッド電極6は、p型窒化物半導体層の一部を除去して露出されたn型窒化物半導体層上に形成される。窒化物半導体をエッチングする方法としては、ドライエッチングが好ましい。ドライエッチングには、例えば、反応性イオンエッチング(RIE)、電子サイクロトロンエッチング(ECR)、イオンビームエッチング等の装置があり、いずれもエッチングガスを適宜選択することにより、窒化物半導体をエッチングして平滑面を形成することができる。n電極6は、n型窒化物半導体とオーミック接触が可能な電極材料であれば特に限定されない。例えば、Ti、Al、Ni、Au、W、V等の金属材料の1種類以上を用いることができるが、Ti、W、VをそれぞれベースとするTi/Al、W/Al/W/Au、W/Al/W/Pt/Au、V/Al等の多層構造とすることが好ましい。n型窒化物半導体層とオーミック接触が可能な電極材料を用いることによりVfを低減することができる。n電極6の膜厚は、2000~5μm、好ましくは5000~1.5μmに設定される。

【0021】

本発明の実施の形態において、p型窒化物半導体層側の電極は、p型窒化物半導体素子のほぼ全面に設けられた透光性のオーミック電極51とオーミック電極の一部に設けられたパッド電極52とからなる。例えば、オーミック電極51としては、Au、Pt、Al、Sn、Cr、Ti、Ni、Rh、Ir、Ag等から選択された少なくとも1種類以上を用いることができる。また、実施形態に合わせて、膜厚を調整することで透光性、不透光性、又は反射性など適宜調整することができる。パッド電極52としては、Au、Pt、Al、Sn、Cr、Ti、Ni等から選択された少なくとも1種類以上の金属材料を用いることができる。パッド電極52の膜厚は、2000~1.5μmに設定される。

【0022】

本実施の形態において、半導体発光素子の光取りだし面上(図1においては、電極が形成される面のうち、pn各電極のボンディング部以外の面)に設けられた蛍光体膜7は、有機蛍光体とともに、感光性材料を含む。

【0023】

このように、半導体発光素子の光取りだし面に形成された蛍光体膜7に、粒子状でない有機蛍光体が含有されていることによって、半導体発光素子からの光は各観測方位によって均一に有機蛍光体により波長変換されて取り出される。ここで、光取りだし面とは、光

10

20

30

40

50

が出射される面である半導体発光素子の電極形成面や端面を意味し、基板面を含んでもよい。本発明によれば、半導体発光素子に蛍光体膜を設ける際、光とりだし面上に設けられた感光性材料の上にマスクを配置させ、露光させることによってパターンニングを行い、蛍光体膜を形成する部分と、蛍光体膜を現像により部分的に除去した部分とを設けることができる。すなわち、所望の場所に蛍光体膜を形成することができるため、ドット状、格子状、同心多角形状、同心円状あるいはそれらを少なくとも二種以上組み合わせた形状等の所望のパターンを有する蛍光体膜を形成することが従来技術と比較して容易にできる。また、蛍光体膜 7 は、粒子状蛍光体を含有させた場合と比較して薄膜にて形成されるため損傷等の危険性もないことから、量産性を向上させることができる。さらに、半導体発光素子自体に波長変換機能を有する蛍光体膜 7 を備えるため、従来のように樹脂パッケージ等に載置した後、蛍光体含有の樹脂層を設ける必要性を無くすこともできることから、発光装置のサイズを発光素子 (LEDチップ) の大きさにまで小型化することも可能である。

10

【0024】

蛍光体膜を形成するための材料としては、ポリシラザン法に適した材料からなるものであれば好ましく、半導体層との密着性や屈折率差を考慮した上で、適宜選択することができる。また、膜厚は少なくとも500以上であると、光の取りだし効率がよくなると共に、半導体発光素子を外部環境から保護する保護膜としての機能をも充分持たせることができる。

【0025】

また、無機物の性質も有するものであるため、半導体発光素子からの光や熱による劣化が起こりにくく好ましい。

20

【0026】

さらに、蛍光体膜 7 の一部がMSQ (Methyl Silsesquioxane) 膜からなるとより好ましい。このような膜からなると、より構造が安定するため保護膜として良好な機能を有するものとなる。またさらに、MSQ膜はパシベーション性も高いため、保護膜として重要な疎水性を有する膜とすることができる。

【0027】

有機蛍光体と感光性材料からなる蛍光体膜 7 は、本発明ではゾルゲル法の一様であるポリシラザン法によって成膜させることができる。ゾルゲル法とは、ゾルからゲルへの状態変化を利用するものであって、一般的な材料であるアルコキシシラン等を用いたゾルゲル法では、焼成させることで H_2O が取り除かれ加水重合物の SiO_2 となる。このようなゾルゲル法からなる SiO_2 は、体積収縮が大きく、半導体発光素子との密着性が悪くなるため保護膜とするには向かない。さらに一般的に焼成温度として500以上の高温が必要となる。

30

【0028】

一方、ポリシラザン法では、シラザン結合を有し $SiNH$ を基本ユニットとする有機溶媒に可溶な無機ポリマーで、例えば、 $SiNHX$ ($X = C_1H_mO_n$; $m = 1, 2, 3 \dots$, $n = 0, 1, 2 \dots$) からなる材料を塗布した後、水蒸気下において吸湿、焼成することによって、 H_2O が取り込まれて $SiOX$ ($X = C_1H_mO_n$; $m = 1, 2, 3 \dots$, $n = 0, 1, 2 \dots$) を形成することができる。ポリシラザン法によるMSQ膜は、 Si に対してメチル基が必ず結合するFull-MSQと呼ばれるものであって、吸湿性がほとんどなく安定性に大変優れたものであるため、半導体発光素子の保護膜として適するものである。本発明によるポリシラザン法の特徴としては、 $SiNHX$ が感光物質を含有できる点にある。以下に成膜方法を説明する。

40

【0029】

上記の通りn型窒化物半導体層 3 及びp型窒化物半導体層 4 を積層し、n型窒化物半導体層 3 及びサファイア基板 2 を露出させるまでエッチングを行い、n電極を形成するためにn層出しを行い、チップ化するためにチップ形状を形成した後、n電極 6 及びp電極 (オーミック電極 5 1、パッド電極 5 2) を形成する。その後、有機蛍光体を含有させた感

50

光性を有するポリシラザン溶液を、スピンコート、スプレーコート、ディップコート等の方法によって、素子及びサファイア基板上の全体に塗布する。このような塗布方法を行うことにより、半導体ウエハの広い範囲に渡って均一に溶液を塗布することができる。従って、チップ毎に膜厚がほぼ等しい蛍光体膜を有する半導体発光素子チップを量産性よく得ることができる。また、ポリシラザンは、単体では分子量に依存して粘調液体から固体であり、多くの種類の有機溶媒に可溶であるため、容易に平坦な塗布膜を形成することができる。また、有機的な性質が与えられることから、膜物性を幅広く選択することができる。ここで、エッチングを行う際、各素子に分離するためサファイア基板にまでエッチングを行って凹部を形成することで、各半導体発光素子に分離後、蛍光体膜7を半導体層全体に被覆させて形成することができる。

10

【0030】

次に80~110 好ましくは90 の温度下で行うプリベークによって溶媒を除去する。プリベークは120 よりも高い温度で行うと、感光体が破壊されてしまうため上記の範囲で行うのが好ましい。プリベーク後、所望の蛍光体膜配置となるようにマスクパターンを配置させ、365nmのi線によって露光を行う。露光装置としては、アライナーまたはステッパーを用いることができる。パターン形成はレーザ描画や電子線描画によっても可能であるが、アライナーまたはステッパーでの露光によると、量産性よくすることができる。好ましくは、ステッパーによる露光方法であり、ステッパーによると高解像度のパターン形成を行うことができる。また、露光後の感光部は、感光体から発生する水素イオンがSi-Nの結合の一部を攻撃し、主鎖が一部分断された状態となっている。

20

【0031】

次に、蛍光体膜の膜厚を2 μ mとしたい場合、約5分間、温度20 以上、湿度50%以上、好ましくは温度23~35 、湿度80~90%の環境下において感光部を吸湿させる。このような条件とすることで、結露を防ぐことができる。この時、感光部は、上記分断された主鎖にOH基が結合し、Si-OH結合が一部形成されている。次に、250~450 で焼成を行う。250 よりも低い温度であると十分に焼成できず、450 より高い温度であるとメチル基が解離してしまうため好ましくない。このような条件で焼成を行うことで、NH₃が取り除かれ、SiNHCH₃の-N-H-結合が-O-結合に置き換わり、SiO_{1.5}CH₃となりMSQ膜を形成することができる。この際に得られた感光部のMSQ膜は、上述したFull-MSQと呼ばれるものであって、安定性に優れる。

30

【0032】

次に、pn各電極上にボンディングのための孔501、601を設ける。本発明に使用される感光性材料は、塗布後、露光および現像を行うことによりpn各電極上にボンディングのための孔501、601を設けることが容易にできる。その後、サファイア基板を研磨後、スクライブもしくはダイシングによってチップ化を行う。

【0033】

本実施の形態における蛍光体膜7のパターン形状は、所望の指向性に依じて、適宜決定することができる。例えば、図2に示すように、光取りだし面上に蛍光体膜1が形成されている領域Aと、蛍光体膜が形成されていない領域Bとが交互に存在するように同心円状に蛍光体膜7を形成することができる。このようなパターンを有する蛍光体膜とすると、発光素子からの光と、該発光素子からの光により励起されて発光する蛍光体からの光との混色光を各観測方位によって均一に観測されることができる。また、発光素子の上面のみならず、所望の面のみから蛍光体による発光が望まれる際は、蛍光体膜を半導体発光素子の所望の面に設け、半導体発光素子の上面や他の端面を蛍光体膜で被覆し、半導体発光素子の一端面からのみ蛍光体による発光を出射させることもできる。

40

【0034】

本発明では、アライナーまたはステッパーを用いて、紫外線照射を行うことで、細かい光学設計によるパターン形成も量産性よく行うことができるため、これら上記した以外にも、本発明によって様々な蛍光体層のパターンを形成し、所望の配光性を有する半導体発

50

光素子を得ることができることは言うまでもない。

[実施の形態2]

図3は、本発明の実施の形態2に係る半導体発光素子の模式断面図である。本実施の形態に係る半導体発光素子は、基板2側にも蛍光体膜7が形成されている。

【0035】

このような半導体発光素子は、実施の形態1と同様の工程によって、pn電極が形成されている面側に蛍光体膜7を形成した後、サファイア基板2側にも同様に感光性材料を含有するポリシラザン溶液を塗布する。次に再度、実施の形態1と同様の工程によって所望の蛍光体膜を形成する。その後スクライブもしくはダイシングにより個々の半導体発光素子とする。

【0036】

以上の工程によって、半導体素子の電極形成面側のみならずサファイア基板側においても所望の蛍光体膜を形成することで、半導体発光素子の電極面を外部リード電極と対向させてボンディングするフリップチップボンディングによってなる発光装置において、基板側からも有機蛍光体による発光を取り出すことができるため、発光装置全体の光の取りだし効率を上げることが可能となる。また、放熱性を向上させることができる。

[実施の形態3]

図4は、本発明の実施の形態3に係る半導体発光素子の模式断面図である。本実施の形態に係る半導体発光素子は、窒化物半導体層のみからなるものであって、半導体層の上面と下面に対向電極が形成されている。

【0037】

このような対向電極構造を有する半導体発光素子は、まずn型窒化物半導体層およびp型窒化物半導体層を実施の形態1と同様にして積層後、第1の電極であるp電極5とp電極5以外のp型窒化物半導体層上に絶縁膜30を形成する。他方、この半導体層に貼り合わせる支持基板20を準備する。具体例としては、Cu-W、Cu-Mo、AlN、Si、SiC等である。貼り合わせ面には密着層、バリア層、共晶層を備えた構造が好ましい。例えばTi-Pt-Au、又はTi-Pt-AuSn等の金属膜を形成する。このような金属膜は共晶により合金化され、後工程で導通層となる。

【0038】

次に支持基板20の金属膜を形成した面と窒化物半導体層の表面とを向かい合わせて、プレスをしながら熱を加え合金化した後、異種基板側からエキシマレーザを照射するか、又は研削により異種基板を取り除く。その後、窒化物半導体素子を形成するためRIE等で外周エッチングを行い、外周の窒化物半導体層を除去した状態の窒化物半導体素子とする。また、光の取りだし効果を向上させるために窒化物半導体の露出面をRIE等で凹凸(ディンプル加工)を施してもよい。凹凸の断面形状はメサ型、逆メサ型があり、平面形状は、島形状、格子状、矩形状、円状、多角形状などがある。次に、第2の電極であるn電極6を前記窒化物半導体層の露出面に形成する。電極材料としては、Ti-Al-Ni-Au、W-Al-WPt-Auなどが挙げられる。

【0039】

次に、チップ化することによって、両面に電極が形成された窒化物半導体素子を得ることができる。

【0040】

このような両面に電極が形成された半導体発光素子からなると、半導体発光素子の上面への蛍光体膜の形成において、外部電極と導通をとるためのボンディング部を設ける際、n電極6上までの孔601を1箇所のみ感光性材料の現像によって形成するだけでよい。そのため、半導体発光素子表面に形成される蛍光体層の面積を比較的広くとることができる。また、実装面が金属材料からなるp電極5であるため、発光層から下の方向へ向かう光を反射させることができ、上面からの光のとりだしをさらに効率よくすることができる。さらに、実装面が金属材料からなるp電極5であるため、放熱性に優れた半導体発光素子とすることができる。

10

20

30

40

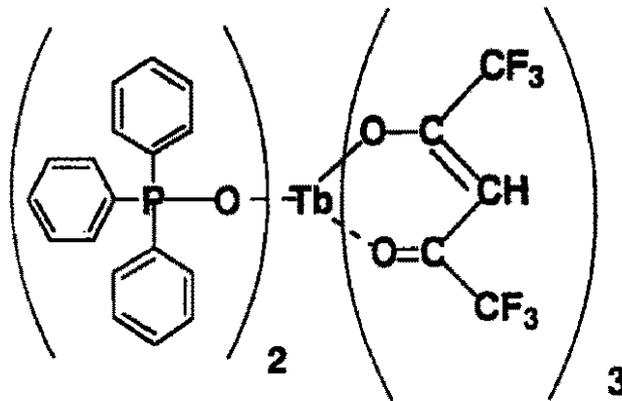
50

〔有機蛍光体〕

以下、上述した各実施の形態における有機蛍光体について詳述する。本発明における有機蛍光体は、希土類有機蛍光体や低分子蛍光色素とすることができる。これらの有機蛍光体は感光性材料や有機溶媒を含む溶液に均一に溶解し、溶液全体が透明となる。本実施の形態における希土類有機蛍光体として例えば、 $(\text{HFA})_3\text{Tb}(\text{TPPO})_2$ 、 $(\text{HFA})_3\text{Eu}(\text{TPPO})_2$ 、 $\text{Eu}(\text{PAA}\cdot\text{Sal})(\text{dbm})_2$ 等を挙げることができる。ここで、 $(\text{HFA})_3\text{Tb}(\text{TPPO})_2$ の構造式を以下の〔化1〕に示す。

【0041】

〔化1〕



10

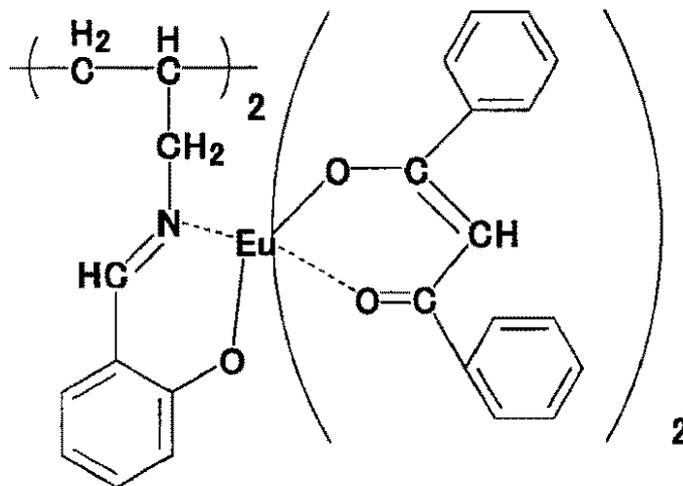
20

【0042】

$(\text{HFA})_3\text{Tb}(\text{TPPO})_2$ は、例えば酢酸テルビウムを出発原料とし、中心金属をTbとする。紫外線領域の光で励起され緑色系の発光が観測できる。上記 $(\text{HFA})_3\text{Eu}(\text{TPPO})_2$ は、中心金属をEuとし、紫外線領域の光で励起され赤色系の発光をする。また、上記蛍光体 $\text{Eu}(\text{PAA}\cdot\text{Sal})(\text{dbm})_2$ の構造式を以下の〔化2〕に示す。

【0043】

〔化2〕



30

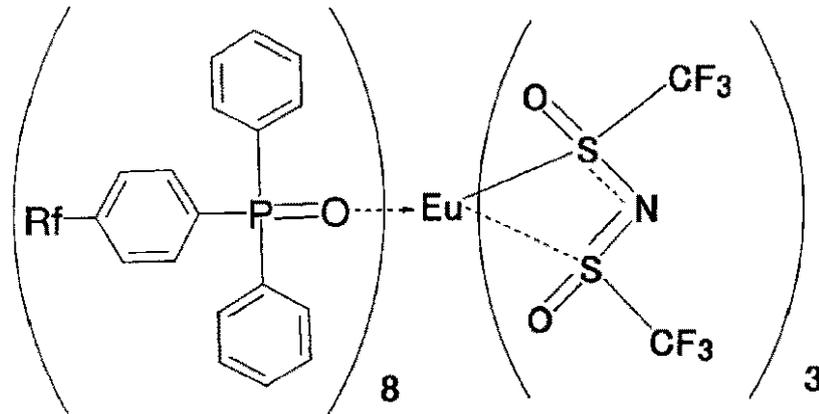
40

【0044】

上記蛍光体 $\text{Eu}(\text{PAA}\cdot\text{Sal})(\text{dbm})_2$ は、紫外線領域の光で励起され赤色系の光を発光する。また、以下の〔化3〕に示される蛍光体も使用することができる。

【0045】

〔化3〕



10

【0046】

上記蛍光体〔化3〕は、紫外線領域の光で励起され赤色系の光を発光する。

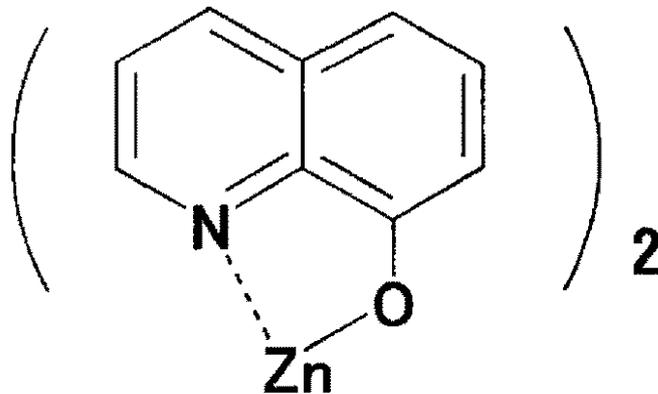
【0047】

また、低分子蛍光色素として例えば、 Znq_2 、 $Zn(AZMA)_2$ 、 $Mg(AZMA)_2$ を挙げることができる。以下の〔化4〕、〔化5〕および〔化6〕は、上記低分子蛍光色素の構造式をそれぞれ示す。

【0048】

20

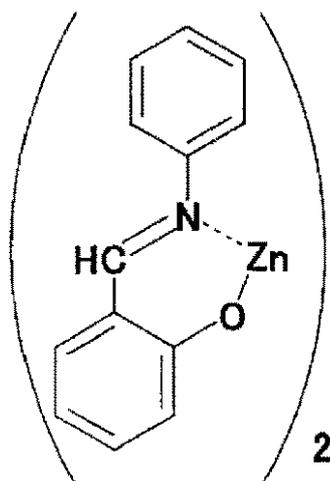
【化4】



30

【0049】

【化5】

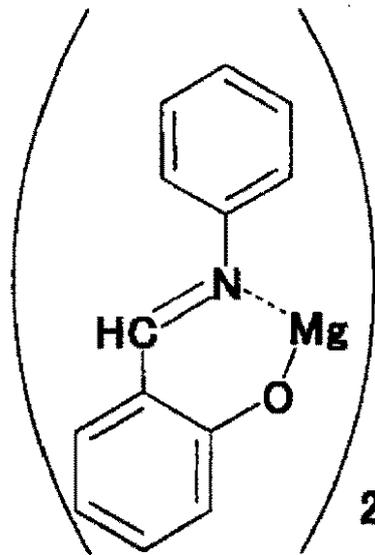


40

50

【 0 0 5 0 】

【 化 6 】



10

【 0 0 5 1 】

上記低分子蛍光色素は、紫外線領域の光で励起されて発光する。 Znq_2 、 $Zn(AZMA)_2$ は緑色系の光を発光し、 $Mg(AZMA)_2$ は青色系の光を発光する。

20

【 0 0 5 2 】

上述した有機蛍光体を少なくとも二種以上蛍光体膜中に含有させることによって、各蛍光体の発光色の混色光を半導体発光素子全体として発光するようにすることもできる。透光性無機部材の材料に均一に溶解する有機蛍光体は、上述したYAG系蛍光体や窒化物系蛍光体のような粒子状蛍光体と異なり、薄膜での蛍光体膜の形成が可能であり、蛍光体膜中で沈降することなく一様に分散して存在させることができる。さらに、発光素子の保護膜作成工程の中で、発光素子の保護膜としての機能も兼ね備えた蛍光体膜を発光素子表面に形成し、蛍光体膜の形成工程を簡略化することができる。

30

【 0 0 5 3 】

【 実施例 】

以下、本発明に係る実施例について詳述する。なお、本発明は以下に示す実施例のみに限定されないことは言うまでもない。

(実施例 1)

図1に示すように、窒化物系化合物半導体が積層された発光素子であるLEDチップを形成する。LEDチップは、活性層として単色性発光ピークが可視光である475nmの $In_{0.2}Ga_{0.8}N$ 半導体を有する窒化物半導体素子を用いる。より詳細に説明すると、LEDチップは、洗浄させたサファイア基板の上にTMG(トリメチルガリウム)ガス、TMI(トリメチルインジウム)ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと

40

【 0 0 5 4 】

図1は、本実施例におけるLEDチップの断面図を示す。本実施例のLEDチップの素子構造としてはサファイア基板2上に、アンドープの窒化物半導体であるGaN層、Siドーパのn型電極が形成されたn型コンタクト層となるn型GaN層、アンドープの窒化物半導体であるGaN層、次に、バリア層となるGaN層、井戸層となるInGaN層を1セットとして5セット積層して最後にバリア層となるGaN層を積層して活性層を構成し多重量子井戸構造としてある。活性層上にはMgがドーパされたp型クラッド層として

50

A l G a N層、M gがドーブされたp型コンタクト層であるp型G a N層を順次積層させた構成としてある。(なお、サファイア基板2上には低温でG a N層を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400以上でアニールさせてある。)

エッチングによりサファイア基板2上の窒化物半導体に同一面側で、p型コンタクト層およびn型コンタクト層の各表面を露出させる。次に、p型コンタクト層上にR h、Z rを材料とするスパッタリングを行い、オーミック電極51を設ける。オーミック電極51は、外部電極と接続するpパッド電極52が形成される位置からL E Dチップの外縁方向に延材するストライプと、該ストライプの途中で枝分かれしL E Dチップの外縁方向に延材するストライプと、によってなり、オーミック電極51を流れる電流がp型コンタクト層上の広範囲に広がるようにしている。さらに、W、P t、A uを材料とするスパッタリングを行い、オーミック電極51およびn型コンタクト層の一部に対し、それぞれW / P t / A uの順に積層させpパッド電極52とnパッド電極6を同時に形成させる。ここで、pパッド電極52とnパッド電極6とを同時に形成させることで、電極を形成するための工程数を減らすことができる。

10

【0055】

なお、オーミック電極51として、p型窒化物半導体上の全面にI T O (インジウム (I n) とスズ (S n) の複合酸化物) や、N i / A u等の金属薄膜を透光性電極として形成させた後、該透光性電極上の一部にpパッド電極52を形成しても構わない。

【0056】

次に、半導体ウエハの一部としてある各L E Dチップに対し、蛍光体膜を形成する。まず、構造式が上記〔化3〕で表される有機蛍光体を、ポリシラザン溶液に対し重量%濃度50%となるように混合し、完全に溶解させて混合液とする。

20

【0057】

p n両パッド電極の位置にはマスク等を使用して、各L E Dチップ表面に上記混合液を塗布してパターニングし、露光および現像を行った後、温度90にて乾燥させる。本実施例では、膜厚2.7μmの蛍光体膜を発光素子の保護膜として形成する。

【0058】

蛍光体膜が形成された半導体ウエハにスクライブラインを引いた後、外力により分割させ、蛍光体膜が保護膜として形成された半導体発光素子であるL E Dチップ(光屈折率2.5)を形成させ、L E Dチップの正負一对の両電極をそれぞれリード電極と接続し、発光装置とする。

30

【0059】

本実施例における発光装置は、蛍光体膜が薄膜で形成され、各発光観測方位によって発光色の色ムラが生じることがない。また、均一な光学特性を有する発光装置を製造歩留まりよく量産することができる。

(実施例2)

本実施例における蛍光体膜は、異なる種類の有機蛍光体をそれぞれ含む多層な蛍光体膜からなる。まず、赤色系の発光をする有機蛍光体(H F A)₃E u(T P P O)₂を含有する蛍光体膜の薄膜を成膜後、緑色系の発光をする有機蛍光体(H F A)₃T b(T P P O)₂を含有する蛍光体膜の薄膜を成膜する他は、実施例1と同様にして発光装置を形成する。

40

【0060】

発光素子に対して蛍光体膜をこのような順に成膜することにより、混色光の演色性が向上した発光装置とすることができる。

(実施例3)

本実施例における蛍光体膜は、異なる種類の有機蛍光体を含む蛍光体膜である。まず、赤色系の発光をする有機蛍光体(H F A)₃E u(T P P O)₂と、緑色系の発光をする有機蛍光体(H F A)₃T b(T P P O)₂とを混合した塗布液にて薄膜を成膜する他は、実施例1と同様にして発光装置を形成する。

【0061】

50

このように複数の有機蛍光体を含有する蛍光体膜とすることにより、混色光を発光可能な半導体発光素子とすることが容易にできる。

【0062】

【発明の効果】

本発明は、各発光観測方位によって色ムラが生じず、薄膜で形成された蛍光体膜を有する半導体発光素子である。また、本発明では半導体ウエハの段階で蛍光体膜を形成させた後にチップ化を行うことができるため、該半導体発光素子を製造歩留まりよく量産することができる。また、半導体発光素子からの光が蛍光体により波長変換された光の光学特性は、半導体ウエハの状態で測定することができるため、発光装置の構成部材に無駄を生じさせることなく所望の発光特性を有する発光装置を歩留まりよく形成することができる。

10

【0063】

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明にかかる半導体発光素子の一実施例を示す模式的な断面図である。

【図2】 図2は、本発明にかかる半導体発光素子の一実施例を示す模式的な正面図(a)および断面図(b)である。

【図3】 図3は、本発明にかかる半導体発光素子の一実施例を示す模式的な断面図である。

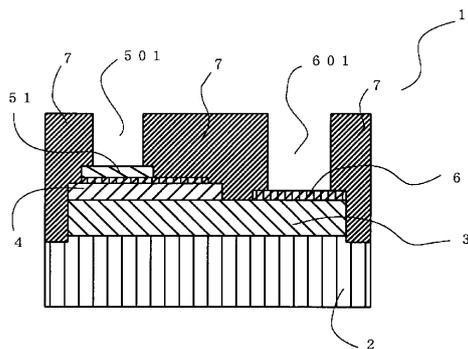
【図4】 図4は、本発明にかかる半導体発光素子の一実施例を示す模式的な断面図である。

20

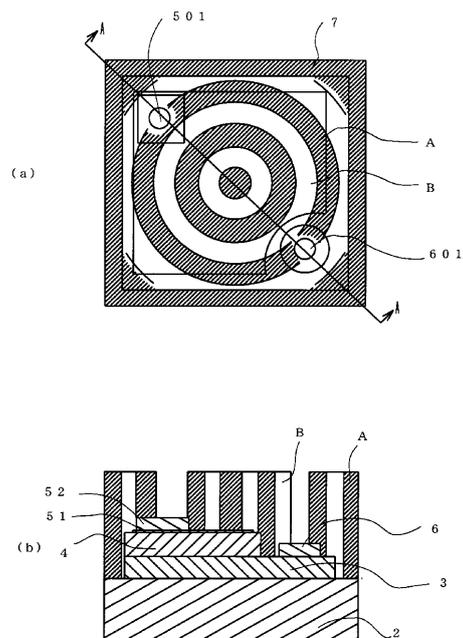
【符号の説明】

1・・・発光素子、2・・・基板、3・・・n型窒化物半導体、4・・・p型窒化物半導体、51・・・オーミック電極、52・・・pパッド電極、501、601・・・孔、7・・・蛍光体膜、20・・・支持基板、30・・・絶縁膜。

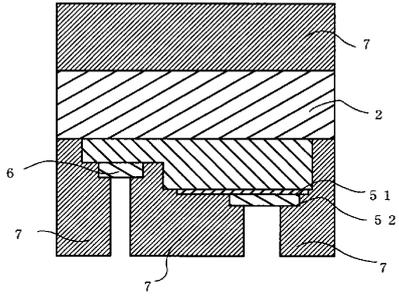
【図1】



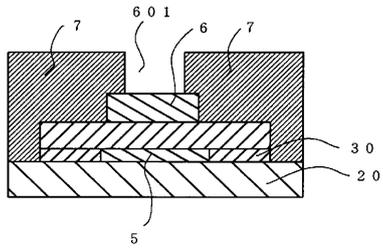
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-181069(JP,A)
特開2002-076445(JP,A)
特開2002-261334(JP,A)
特開2003-147346(JP,A)
特開2003-081986(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 33/00