

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5200194号
(P5200194)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 33/22 (2010.01) HO 1 L 33/00 1 7 2
 HO 1 L 33/32 (2010.01) HO 1 L 33/00 1 8 6

請求項の数 22 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2012-543377 (P2012-543377)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成24年5月11日(2012.5.11)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/003104		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02012/176369	(74) 代理人	100101683
(87) 国際公開日	平成24年12月27日(2012.12.27)		弁理士 奥田 誠司
審査請求日	平成24年9月24日(2012.9.24)	(74) 代理人	100155000
(31) 優先権主張番号	特願2011-140876 (P2011-140876)		弁理士 喜多 修市
(32) 優先日	平成23年6月24日(2011.6.24)	(74) 代理人	100180529
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 梶谷 美道
早期審査対象出願		(74) 代理人	100135703
			弁理士 岡部 英隆
		(74) 代理人	100125922
			弁理士 三宅 章子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化ガリウム系半導体発光素子、光源および凹凸構造形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化ガリウム系半導体から形成され、偏光光を生成する活性層を含む半導体積層構造と

、
前記半導体積層構造に接触し、前記活性層にキャリアを注入する電極構造と、
を備え、

前記半導体積層構造は、c面以外の結晶面の少なくとも一部に凹凸構造が形成された光取り出し面を有し、

前記凹凸構造は、前記結晶面上に配置され、前記光取り出し面の法線方向に対して軸対称ではない形状の凸部を有し、

前記凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)が150nm以上800nm以下であり、

前記凹凸構造の少なくとも一部の凸部の頂上部分に、前記凹凸構造の他の部分の材料とは異なる材料が存在する、窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項2】

前記凸部は、前記偏光光の偏光方向に対して0度を越え90度未満の面を有する、請求項1に記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項3】

前記凹凸構造は、不規則な形状を有する凸部を含んでいる、請求項1または2に記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 4】

前記凹凸構造は、前記結晶面上の不規則な位置に形成された凸部を含んでいる、請求項 1 から 3 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 5】

前記半導体積層構造は、前記光取り出し面を有する窒化ガリウム系半導体基板を含む請求項 1 から 4 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 6】

前記凹凸構造における前記凸部の個数密度は、 $1 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上 $50 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以下の範囲にある請求項 1 から 5 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 7】

前記半導体積層構造は、
前記基板上に形成され、前記活性層を挟み込む窒化ガリウム系半導体からなる第 1 伝導領域および第 2 伝導領域と、
前記第 1 伝導領域に接する第 1 の電極と、
前記第 2 伝導領域に接する第 2 の電極と、
を備え、

前記活性層から出射した光は、主として前記光取り出し面から外部に取り出される、請求項 5 に記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 8】

前記凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ (R S m) は、 150 nm 以上 400 nm 以下である、請求項 1 から 7 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 9】

前記凹凸構造における算術平均粗さ (R a) は、 10 nm 以上 800 nm 以下である、請求項 1 から 8 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 10】

前記凹凸構造を構成する前記凸部の形状は三角錐状、概略三角錐状、又はこれらの組み合わせである、請求項 1 から 9 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 11】

前記 c 面以外の結晶面とは、c 面から 18 度以上 90 度以下傾いた面である、請求項 1 から 10 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 12】

前記 c 面以外の結晶面とは、m 面、a 面、+ r 面または - r 面である、請求項 1 から 11 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 13】

前記基板は m 面 G a N 基板である、請求項 5 または 7 に記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 14】

前記凹凸構造の他の部分の材料とは異なる材料は、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Au 、 Ag 、ポリスチレン、ベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物およびポリメタクリル酸メチル系架橋物からなる群から選択した少なくとも一つから形成されている、請求項 1 から 13 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 の何れかに記載の窒化ガリウム系半導体発光素子と、
前記活性層から出た光の波長を変換する蛍光物質を含む波長変換部と、
を備えた光源。

【請求項 16】

c 面以外の結晶面を表面に有する窒化ガリウム系半導体を用意する工程 (S 0) と、
前記工程 S 0 の後に、前記表面に対して改質をする工程 (S 1) と、
前記工程 S 1 の後に、前記改質された表面に複数の粒子を配置する工程 (S 2) と、
前記工程 S 2 の後に、ドライエッチングによって前記表面をエッチングし、前記窒化ガ

10

20

30

40

50

リウム系半導体の c 面以外の結晶面の少なくとも一部の領域に凹凸構造を形成する工程 (S 3) と、
を含み、

前記凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ (R S m) は、 1 5 0 n m 以上 8 0 0 n m 以下である、凹凸構造形成方法。

【請求項 1 7】

前記工程 S 2 は、

前記複数の粒子を含有する溶液に前記窒化ガリウム系半導体を浸す工程 (S 2 A) と、

前記工程 S 2 A の後に、前記窒化ガリウム系半導体を前記溶液から引き上げる工程 (S 2 B) と、

を含む、請求項 1 6 に記載の凹凸構造形成方法。

【請求項 1 8】

前記工程 S 2 で使用される溶液は親水性である、請求項 1 6 または 1 7 に記載の凹凸構造形成方法。

【請求項 1 9】

前記工程 S 2 で使用される溶液は、水、メタノール、エタノール、フェノール、エチレングリコール、および酢酸からなる群から選択した少なくとも一つである、請求項 1 6 から 1 8 の何れかに記載の凹凸構造形成方法。

【請求項 2 0】

前記工程 S 1 は、前記 c 面以外の結晶面を、酸素原子を含む雰囲気中に暴露し、前記 c 面以外の結晶面を酸化する工程を含む、請求項 1 6 から 1 9 の何れかに記載の凹凸構造形成方法。

【請求項 2 1】

前記工程 S 2 で使用される前記複数の粒子の少なくとも表面は親水性を有している、請求項 1 6 から 2 0 の何れかに記載の凹凸構造形成方法。

【請求項 2 2】

前記工程 S 2 で使用される前記複数の粒子は、 S i O₂、 T i O₂、 Z n O、 A u、 A g、ポリスチレン、ベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物およびポリメタクリル酸メチル系架橋物からなる群から選択した少なくとも一つから形成されている、請求項 1 6 から 2 1 の何れかに記載の凹凸構造形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本願は、発光ダイオード、レーザダイオード等の G a N 系半導体発光素子に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2】

V 族元素として窒素 (N) を有する窒化物半導体は、そのバンドギャップの大きさから、短波長発光素子の材料として有望視されている。そのなかでも、III 族元素として G a を含む窒化ガリウム系化合物半導体 (G a N 系半導体 : A l_xG a_yI n_zN (0 < x , y , z < 1、x + y + z = 1)) の研究は盛んに行われ、青色発光ダイオード (L E D)、緑色 L E D、並びに、G a N 系半導体を材料とする半導体レーザも実用化されている。

【 0 0 0 3】

G a N 系半導体は、ウルツ鉱型結晶構造を有している。図 1 は、G a N の単位格子を模式的に示している。A l_xG a_yI n_zN (0 < x , y , z < 1、x + y + z = 1) 半導体の結晶では、図 1 に示す G a の一部が A l 及び / 又は I n に置換され得る。

【 0 0 0 4】

図 2 は、ウルツ鉱型結晶構造の基本ベクトル a₁、a₂、a₃、c を示している。基本ベクトル c は、[0 0 0 1] 方向に延びており、この方向は「c 軸」と呼ばれる。c 軸に垂直な面 (p l a n e) は「c 面」又は「(0 0 0 1) 面」と呼ばれている。さらに、G a などの III 族元素で終端されている面は「+ c 面」又は「(0 0 0 1) 面」と呼ばれ、

10

20

30

40

50

窒素などのV族元素で終端されている面は「-c面」又は「(000-1)面」と呼ばれ、区別される。なお、「c軸」及び「c面」は、それぞれ、「C軸」及び「C面」と表記される場合もある。

【0005】

GaN系半導体を用いて半導体素子を作製する場合、GaN系半導体結晶を成長させる基板として、c面基板すなわち(0001)面を表面に有する基板が使用される。しかしながら、c面においてはGa原子と窒素原子が同一原子面上に存在しないため、分極(Electrical Polarization)が形成される。このため、「c面」は「極性面」とも呼ばれている。分極の結果、活性層におけるInGaNの量子井戸にはc軸方向に沿ってピエゾ電界が発生する。このようなピエゾ電界が活性層に発生すると、活性層内における電子及びホール分布に位置ずれが生じるため、キャリアの量子閉じ込めシュタルク効果により、内部量子効率が低下し、半導体レーザであれば、しきい値電流の増大が引き起こされ、LEDであれば、消費電力の増大や発光効率の低下が引き起こされる。また、注入キャリア密度の上昇と共にピエゾ電界のスクリーニングが起こり、発光波長の変化も生じる。

10

【0006】

そこで、これらの課題を解決するため、非極性面、例えば[10-10]方向に垂直な、m面と呼ばれる(10-10)面を表面に有する基板(m面GaN系基板)を使用することが検討されている。ここで、ミラー指数を表すカッコ内の数字の左に付された「-」は、「バー」を意味する。m面は、図2に示されるように、c軸に平行な面であり、c面と直交している。m面においてはGa原子と窒素原子は同一原子面上に存在するため、m面に垂直な方向に自発分極は発生しない。その結果、m面に垂直な方向に半導体積層構造を形成すれば、活性層にピエゾ電界も発生しないため、上記課題を解決することができる。なお、m面は、(10-10)面、(-1010)面、(1-100)面、(-1100)面、(01-10)面、(0-110)面の総称である。

20

【0007】

本明細書中に「a面」と表記する場合は、[11-20]方向に垂直な(11-20)面を意味する。a面は、図3に示されるように、c軸(基本ベクトルc)に平行な面であり、c面と直交している。なおa面は、(11-20)面、(-1-120)面、(1-210)面、(-12-10)面、(-2110)面、(2-1-10)面の総称である。

30

【0008】

本明細書中に「+r面」と表記する場合は、[10-12]方向に垂直な(10-12)面を意味する。r面を図3に示す。なお+r面は、(10-12)面、(-1012)面、(1-102)面、(-1102)面、(01-12)面、(0-112)面の総称である。

【0009】

本明細書中に「-r面」と表記する場合は、[10-1-2]方向に垂直な(10-1-2)面を意味する。なお-r面は、(10-1-2)面、(-101-2)面、(1-10-2)面、(-110-2)面、(01-1-2)面、(0-11-2)面の総称である。

40

【0010】

また、微細構造を有する膜を半導体発光素子の表面に設け、その膜をフォトリソグラフィのマスクとして用い、ドライエッチング技術により半導体発光素子の表面にその微細構造を転写する方法が考案されている。例えば、特許文献1には、ナノ粒子をエッチングマスクとして用いて微細構造を転写する方法が開示されている。例えば、特許文献2には、ブロック共重合体(ブロックコポリマー)をエッチングマスクとして用いて微細構造を転写する方法が開示されている。例えば、特許文献3には、金属微粒子をエッチングマスクとして用いて微細構造を転写する方法が開示されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2009-94219号公報

【特許文献2】特開2009-302578号公報

【特許文献3】特開2009-225787号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、上述した従来の技術によれば、さらなる発光の品質向上が課題となっていた。

10

【0013】

本発明は、発光の品質を向上させた窒化ガリウム系半導体発光素子の実施形態を提供することができる。

【課題を解決するための手段】

【0014】

実施形態において、窒化ガリウム系半導体発光素子は、窒化ガリウム系半導体から形成され、偏光光を生成する活性層を含む半導体積層構造と、前記半導体積層構造に接触し、前記活性層にキャリアを注入する電極構造とを備え、前記半導体積層構造は、c面以外の結晶面の少なくとも一部に凹凸構造が形成された光取り出し面を有し、前記凹凸構造は、前記結晶面上に配置され、前記光取り出し面の法線方向に対して軸対称ではない形状の凸部を有し、前記凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)が150nm以上800nm以下であり、前記凹凸構造の少なくとも一部の凸部の頂上部分に、前記凹凸構造の他の部分の材料とは異なる材料が存在する。

20

【0015】

実施形態において、光源は、上記何れかの窒化ガリウム系半導体発光素子と、前記活性層から出た光の波長を変換する蛍光物質を含む波長変換部とを備えている。

【0016】

実施形態において、凹凸構造形成方法は、c面以外の結晶面を表面に有する窒化ガリウム系半導体を用意する工程(S0)と、前記工程S0の後に、前記表面に対して改質をする工程(S1)と、前記工程S1の後に、前記改質された表面に複数の粒子を配置する工程(S2)と、前記工程S2の後に、ドライエッチングによって前記表面をエッチングし、前記窒化ガリウム系半導体のc面以外の結晶面の少なくとも一部の領域に凹凸構造を形成する工程(S3)とを含み、前記凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)は、150nm以上800nm以下である。

30

【発明の効果】

【0017】

本発明の実施形態によれば、光取り出し面に微細構造が付与されることにより、発光の品質を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】GaNの単位格子を模式的に示す斜視図

【図2】ウルツ鉱型結晶構造の基本ベクトル(primitive translation vectors) a_1 、 a_2 、 a_3 、 c を示す斜視図

【図3】(a)から(d)は、六方晶ウルツ鉱構造の代表的な結晶面方位を示す模式図

【図4A】本発明の実施形態による窒化ガリウム系半導体発光素子がフェイスダウンで実装された状態の例を示す断面図

【図4B】本発明の実施形態による窒化ガリウム系半導体発光素子がフェイスアップで実装された状態の例を示す断面図

【図5A】本発明の実施形態1におけるc面を除く結晶面を有するGaN系半導体発光素子の光取り出し面が加工されていない状態の断面を示す図

40

50

【図5B】本発明の実施形態1におけるc面を除く結晶面を有するGa₂N系半導体発光素子にコロイド結晶層が被覆した状態の断面を示す図

【図5C】本発明の実施形態1におけるc面を除く結晶面を有するGa₂N系半導体発光素子に凹凸構造を付与した状態の断面を示す図

【図6】c面を除く結晶面を有する窒化物半導体発光素子の構造を示す図

【図7】c面を除く結晶面を有する窒化物半導体発光素子の變形例の構造を示す図

【図8】c面を除く結晶面を有する窒化物半導体発光素子の變形例の構造を示す図

【図9】凹凸構造で発生するm次回折光を模式的に示す図

【図10A】入射光が350nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

10

【図10B】入射光が400nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

【図10C】入射光が450nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

【図10D】入射光が500nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

【図10E】入射光が550nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

【図10F】入射光が600nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

20

【図10G】入射光が650nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

【図10H】入射光が700nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

【図10I】入射光が750nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

【図10J】入射光が800nmのときの、光が取り出せる入射角幅 θ_{GaN} とテクスチャ周期dと外界の屈折率 n_2 の関係を示す図

【図11】m面を主面とする窒化物系半導体活性層における電界方向と凹凸構造の関係を示す図

30

【図12】c面を除く結晶面を有する窒化物半導体発光素子の第2構造を示す図

【図13】c面を除く結晶面を有する窒化物半導体発光素子の變形例の第2構造を示す図

【図14】c面を除く結晶面を有する窒化物半導体発光素子の變形例の第2構造を示す図

【図15】表面改質工程が施されていないm面Ga₂N基板に対してコロイド結晶層を被覆させる工程を経た結果を示す図

【図16A】表面改質工程を施したm面Ga₂N基板に対してコロイド結晶層を被覆させる工程を経た基板の走査型電子顕微鏡(SEM)観察像を示す図

【図16B】コロイド結晶層が被覆したm面Ga₂N基板に対してドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像を示す図

【図16C】コロイド結晶層が被覆したm面Ga₂N基板に対してドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像を示す図

40

【図17】フォトリソグラフィ工程による直径10μmの半球形状を形成したm面Ga₂N基板上のSEM斜視像を示す図

【図18】縦軸に実測で得られた発光強度をプロットした配光特性を示す図

【図19】0°における発光強度で規格化した配光特性を示す図

【図20A】コロイド結晶層に対して6分間ドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像を示す図

【図20B】コロイド結晶層に対して6分間ドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像を示す図

【図21A】直径100nmのSiO₂ナノ粒子が2層積層したコロイド結晶層のSEM

50

観察像を示す図

【図21B】2層のコロイド結晶層に対してドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像を示す図

【図21C】2層のコロイド結晶層に対してドライエッチングを施した基板上面を拡大したSEM観察像を示す図

【図22A】直径100nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板のSEM観察像を示す図

【図22B】直径100nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対してドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像を示す図

【図22C】直径100nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対してドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像を示す図

10

【図23A】直径500nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板の光学顕微鏡観察像を示す図

【図23B】直径500nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対してドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像を示す図

【図23C】直径500nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対してドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像を示す図

【図24A】直径10μmのベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板の光学顕微鏡観察像を示す図

【図24B】直径10μmのベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対してドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像を示す図

20

【図24C】直径10μmのベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対してドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像を示す図

【図25A】ウェットエッチング後のm面GaN基板の-c軸端付近のSEM観察像を示す図

【図25B】ウェットエッチング後のm面GaN基板の+c軸端付近のSEM観察像を示す図

【図26】白色光源の実施形態を示す断面図

30

【図27】本発明の実施形態による表面改質半導体の製造方法の一例を示すフローチャート

【発明を実施するための形態】

【0019】

m面等の非極性面や半極性面を主面とする窒化ガリウム系半導体発光素子からは偏光が発せられる。このような偏光を有する発光素子を光源とする場合、偏光の向き、すなわち発光素子の設置方向によって物体表面での反射率が異なるため、物体の見え方が変わる。これは、P偏光とS偏光によって反射率が異なる（S偏光の方がP偏光よりも反射率が高い）ためである。従って、偏光特性をそのまま利用するアプリケーションにおいては偏光度の向上が重要であるが、一般的な照明用途では偏光を有すると性能が悪化する。

40

【0020】

さらに、光は偏光方向に対して垂直な方向に進む性質を有するため、窒化ガリウム系半導体発光素子で発生した光が偏光している場合には、素子で発生した光がLambert余弦則（ランバースアン、ランベルト分布）形状の配光特性からずれる。

【0021】

これらの課題は、特に非極性面や半極性面を主面とする窒化ガリウム系発光素子において顕著に現れており、非極性面や半極性面を主面とする発光素子の実用化に大きな妨げとなる。

【0022】

そこで、光取り出し効率向上のために、窒化ガリウム系発光素子表面に微細な凹凸構造

50

を設ける方法が考えられる。従来のc面を結晶成長の主面とする窒化ガリウム系発光素子であれば、KOH等の酸性水溶液中でのウェットエッチング技術により、窒素などのV族元素で終端されている-c(000-1)面が化学的に活性、つまり不安定であるため選択的に溶解することを利用して、微細な凹凸構造を設けることができる。しかし、m面等を結晶成長の主面とする窒化ガリウム系発光素子は、選択的に溶解する結晶面を有していないため、従来の酸性水溶液を用いた技術を適用することができない。

【0023】

そのようなことから、m面を主面とする窒化ガリウム系発光素子の表面に微細構造を設けるためには、フォトリソグラフィ工程を経たドライエッチング技術を用いることが考えられる。しかし、可視光波長領域での微細構造を設けるためには、非常に高価な液浸露光装置や極端紫外線(EUV)露光装置を用いるか、製造時間が非常に長い電子線(EB)露光装置を用いる必要があり、いずれも量産には不向きである。

10

【0024】

本発明者は、前述の通り、m面等の非極性面や半極性面を主面とする窒化物半導体発光素子は、偏光が発せられるという課題や、配光特性がランバーシアンからずれるという課題、そして光取り出し効率を向上させるという課題を有することを発見した。

【0025】

本開示の窒化ガリウム系半導体発光素子は、窒化ガリウム系半導体から形成され、偏光を生成する活性層を含む半導体積層構造と、前記半導体積層構造に接触し、前記活性層にキャリアを注入する電極構造とを備え、前記半導体積層構造は、c面以外の結晶面の少なくとも一部に凹凸構造が形成された光取り出し面を有し、前記凹凸構造は、前記結晶面上に配置され、前記光取り出し面の法線方向に対して軸対称ではない形状の凸部を有し、前記凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)が150nm以上800nm以下である。

20

【0026】

ある実施形態において、前記凸部は、前記偏光光の偏光方向に対して0度を越え90度未満の面を有する。

【0027】

ある実施形態において、前記凹凸構造は、不規則な形状を有する凸部を含んでいる。

【0028】

ある実施形態において、前記凹凸構造は、前記結晶面上の不規則な位置に形成された凸部を含んでいる。

30

【0029】

ある実施形態において、前記半導体積層構造は、前記光取り出し面を有する窒化ガリウム系半導体基板を含む。

【0030】

ある実施形態において、前記凹凸構造における前記凸部の個数密度は、1個/ μm^2 以上50個/ μm^2 以下の範囲にある。

【0031】

ある実施形態において、前記半導体積層構造は、前記基板上に形成され、前記活性層を挟み込む窒化ガリウム系半導体からなる第1伝導領域および第2伝導領域と、前記第1伝導領域に接する第1の電極と、前記第2伝導領域に接する第2の電極とを備え、前記活性層から出射した光は、主として前記光取り出し面から外部に取り出される。

40

【0032】

ある実施形態において、前記凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)は、150nm以上400nm以下である。

【0033】

ある実施形態において、前記凹凸構造における算術平均粗さ(Ra)は、10nm以上800nm以下である。

【0034】

50

ある実施形態において、前記凹凸構造を構成する前記凸部の形状は三角錐状、概略三角錐状、又はこれらの組み合わせである。

【0035】

ある実施形態において、前記凹凸構造の少なくとも一部の凸部の頂上部分に、前記凹凸構造の他の部分の材料とは異なる材料が存在する。

【0036】

ある実施形態において、前記c面以外の結晶面は、c面から18度以上90度以下傾いた面である。

【0037】

ある実施形態において、前記c面以外の結晶面は、m面、a面、+r面または-r面である。

10

【0038】

ある実施形態において、前記基板はm面GaN基板である。

【0039】

実施形態において、光源は、上記何れかの窒化ガリウム系半導体発光素子と、前記活性層から出た光の波長を変換する蛍光物質を含む波長変換部とを備えている。

【0040】

実施形態において、凹凸構造形成方法は、c面以外の結晶面を表面に有する窒化ガリウム系半導体を用意する工程(S0)と、前記工程S0の後に、前記表面に対して改質をする工程(S1)と、前記工程S1の後に、前記改質された表面に複数の粒子を配置する工程(S2)と、前記工程S2の後に、ドライエッチングによって前記表面をエッチングし、前記窒化ガリウム系半導体のc面以外の結晶面の少なくとも一部の領域に凹凸構造を形成する工程(S3)とを含み、前記凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)は、150nm以上800nm以下である。

20

【0041】

ある実施形態において、前記工程S2は、前記複数の粒子を含有する溶液に前記窒化ガリウム系半導体を浸す工程(S2A)と、前記工程S2Aの後に、前記窒化ガリウム系半導体を前記溶液から引き上げる工程(S2B)とを含む。

【0042】

ある実施形態において、前記工程S2で使用される溶液は親水性である。

30

【0043】

ある実施形態において、前記工程S2で使用される溶液は、水、メタノール、エタノール、フェノール、エチレングリコール、および酢酸からなる群から選択した少なくとも一つである。

【0044】

ある実施形態において、前記工程S1は、前記c面以外の結晶面を、酸素原子を含む雰囲気中に暴露し、前記c面以外の結晶面を酸化する工程を含む。

【0045】

ある実施形態において、前記工程S2で使用される前記複数の粒子の少なくとも表面は親水性を有している。

40

【0046】

ある実施形態において、前記工程S2で使用される前記複数の粒子は、SiO₂、TiO₂、ZnO、Au、Ag、ポリスチレン、ベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物およびポリメタクリル酸メチル系架橋物からなる群から選択した少なくとも一つから形成されている。

【0047】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

【0048】

(実施形態1)

まず、図4Aおよび図4B参照して、本発明による窒化ガリウム系半導体発光素子の第

50

一の実施形態を説明する。

【0049】

本実施形態の窒化ガリウム(GaN)系半導体発光素子10は、偏光光を生成する活性層73を含む半導体積層構造20と、半導体積層構造20に接触し、活性層73にキャリアを注入する電極構造(n型電極75、p型電極76)とを備える。

【0050】

この半導体積層構造20は、窒化ガリウム系半導体から形成され、c面以外の窒化ガリウム系半導体結晶面の少なくとも一部に凹凸構造60が形成された光取り出し面50を有する。本明細書において、「光取り出し面」とは、窒化ガリウム系半導体発光素子の立体形状が有する表面のうち、主として光が取り出される領域を指す。本実施形態のように、光取り出し面50に微細な凹凸が形成されている場合、凹凸の表面は様々の方位を向いた複数の微視的な面を含んでいるが、光取り出し面50は、複数の微視的な面によって構成される構造を巨視的に見た面である。このため、光取り出し面50は、窒化ガリウム系半導体とその外部との間にある厳密な境界に対応していない。わかりやすさのため、図における光取り出し面50は、窒化ガリウム系半導体とその外部との境界よりも内側に位置するように記載されている。光取り出し面50は、典型的には平面であるが、巨視的に見て全体または一部が湾曲していたり、光の波長に比べて十分に大きなサイズの凸部または凹部が光取り出し面50の一部に含まれていてもよい。図示されている例では、平面状の光取り出し面50の全体がc面以外の結晶面によって構成されているが、光取り出し面50の一部の領域にc面の結晶面が含まれていてもよい。このような光取り出し面50は、凹凸構造60を付与する前の窒化ガリウム系半導体表面に対して平行な関係にある。

【0051】

凹凸構造60を構成する凸部は、前記結晶面(c面以外の結晶面)上に配置しており、凹凸構造60の表面における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)が150nm以上800nm以下である。ここで、「粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)」は、ある基準長さにおける粗さ曲線に含まれる1周期分の凹凸が生じている長さを平均した値である。凹凸構造の周期がdであるとき、 $RSm = d$ が成立する。凹凸構造60の表面における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)を150nm以上400nm以下としてもよい。また、凹凸構造60における算術平均粗さ(Ra)は、10nm以上800nm以下であってもよい。この凹凸構造60は、不規則な形状を有する凸部を含んでもよい。また、前記結晶面上の不規則な位置に形成された凸部を含んでもよい。凹凸構造60の形態や作製方法は、後述する。

【0052】

図4Aおよび図4Bに示す例において、半導体積層構造20は、基板71と、基板71上に積層されたn型窒化ガリウム系半導体層72と、n型窒化ガリウム系半導体層72上に形成された窒化ガリウム系半導体活性層73と、窒化ガリウム系半導体活性層73上に形成されたp型窒化ガリウム系半導体層74とを含んでいる。半導体積層構造20は、複数の配線80が形成された実装基板20上に実装されている。

【0053】

図4Aに示す例では、半導体積層構造20の同じ側にn型電極75とp型電極76とが配置されており、これらの電極75、76が bumps 90 を介して実装基板30の配線80に接続されている。図4Aの実装は、基板71が活性層73よりも実装基板30から離れており、「フェイスダウン構造」と呼ばれる構成を有している。この例では、光取り出し面50は基板71の裏面側にある。

【0054】

一方、図4Bに示す例では、半導体積層構造20の異なる側にn型電極75とp型電極76とが配置されている。図示されている例では、n型電極75は、基板71の裏面に設けられ、 bumps 90 を介して実装基板30の配線80に接続されている。また、p型電極76は、透明導電材料の層から形成され、凹凸構造60の表面における広い範囲を覆っている。p型電極76は、ボンディングワイヤ85によって実装基板30の配線80に接続

10

20

30

40

50

されている。図4Bの実装は、活性層73が基板71よりも実装基板30から離れており、「フェイスアップ構造」と呼ばれる構成を有している。この例では、光取り出し面50が基板71上に成長した半導体層の側にある。

【0055】

なお、上記のいずれの構成例においても、基板71は不可欠ではなく、製造工程の途中で一部または全部が除去されていてもよい。

【0056】

次に、図5A、図5Bおよび図5Cを参照しながら、図4Aおよび図4Bに示す凹凸構造60を形成する方法の一例を説明する。

【0057】

まず、図5Aに示すGaN系半導体40を用意する。この半導体40は、c面を除く結晶面400を表面に有する半導体積層構造の一部である。図5Aでは、図4Aおよび図4Bに示されていた半導体積層構造20の全体は記載されておらず、半導体積層構造20のうち、凹凸構造60が形成される面の近傍のみを抜き出して半導体40として記載している。したがって、この半導体40は、図4Aの基板71の一部であり得るし、また図4Bのp型窒化ガリウム系半導体層74であり得る。

【0058】

図5Aでは、光取り出し面50の上に表面層42が図示されている。表面層42は、半導体40のうち、その後の工程で加工される層である。図5Aでは、表面層42と半導体40との間に光取り出し面50が記載されているが、表面層42を半導体40から区別する明確な境界は無く、両者は物理的に連続している。

【0059】

本実施形態では、表面層42の最表面に対して酸化反応を用いた改質（表面改質）を行い、それによって濡れ性を制御する。具体的には、例えば酸素プラズマ雰囲気暴露することにより、親水性を高める。本発明者が評価した結果、通常、窒化ガリウム系半導体は親水性であるが、これを「超親水性」へ近付けるよう濡れ性を制御することにより、本発明の実施形態の効果を高めることができる。

【0060】

次に、図5Bに示すように、GaN系半導体40の結晶面400をコロイド結晶層44で被覆する。「コロイド結晶」とは、サブミクロン領域の大きさ（ $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{m}$ ）を有する粒子（コロイド粒子）が周期的に配列した構造を意味し、「コロイド結晶層」とは、コロイド結晶の層を意味する。コロイド結晶層を構成する粒子は、可視光の波長と同程度の周期で配列している。このような周期的構造は、自己組織化プロセスによって形成され得る。しかし、半導体表面をコロイド結晶層で覆うには、半導体表面の濡れ性が十分に制御され得る。

【0061】

上述の濡れ性制御工程により、コロイド結晶層44の被覆率を高めることが可能になる。コロイド結晶層44の被覆方法としては、ディップコーティング法によるコロイド溶液から表面層42への自己組織化プロセスを用いることができる。この工程で制御すべき主な条件は、コロイド溶液の溶媒種、コロイド溶液の溶質種、コロイド溶液の濃度、ディップコーティングの引上げ速度である。溶媒には溶解パラメータの大きな極性溶媒、例えば水、メタノール、エタノール、フェノール、エチレングリコール、酢酸を用いることができ、純水を用いることができる。溶質には粒径分布が小さい球形の親水性溶質、例えばSiO₂、TiO₂、ZnO、Au、Ag、ポリスチレン、ベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物、ポリメタクリル酸メチル系架橋物のうちいずれか、もしくはこれらの組み合わせから形成された粒子を用いることができる。粒径は例えば50nm以上700nm以下である。粒径が100nm以上500nm以下に設定され得る。コロイド溶液の濃度は例えば10vol%以下である。ディップコーティングの引上げ速度は例えば10cm/h以下である。濡れ性制御が施された表面層42を有する半導体40を、上記コロイド溶液へ浸した後、上記の引上げ速度の範囲で引き上げることにより、コロイド結晶

10

20

30

40

50

層 4 4 で表面層 4 2 を被覆することができる。

【 0 0 6 2 】

次に、このコロイド結晶層 4 4 をマスクとして、GaN系半導体 4 0 の結晶面 4 0 0 に対するエッチングを行う。GaN系半導体 4 0 の結晶面 4 0 0 のみならず、コロイド結晶層 4 4 もエッチングされるため、コロイド結晶層 4 4 を構成する粒子の配列パターンに依存した凹凸がGaN系半導体 4 0 の結晶面 4 0 0 に形成される。こうして、図 5 C に示すような凹凸構造 6 0 を備える半導体 4 0 が得られる。エッチングは、例えば塩素ガスを用いたドライエッチングであり得る。エッチングの時間やエッチング条件を調整することにより、凹凸構造 6 2 を構成する凸部の寸法や形状を制御することができる。なお、図 5 C では、凹凸構造 6 0 と半導体 4 0 との間に境界線が記載されているが、現実には、両者の間に明確な境界はない。

10

【 0 0 6 3 】

前述したように、コロイド結晶層は、周期的に配列した粒子によって構成される。しかし、コロイド結晶層に覆われた半導体表面に対してエッチングを行った後、半導体表面に形成される凹凸構造は、不規則な形状を有する多数の凸部を有している。これは、コロイド結晶層が多数の粒子によって構成され、複雑な形状の開口部を有しているため、半導体表面のエッチングが不均一に進行することに起因すると考えられる。コロイド結晶層を構成する粒子の形状、サイズ、材料、および粒径分布、ならびにエッチング条件を調整することにより、多様な凹凸構造を形成することが可能である。

【 0 0 6 4 】

20

また、結晶面上で各粒子が配置された部分がエッチングされずに又はほとんどエッチングされずに凸部となるため、凹凸構造を構成する凸部が結晶面上に配列されることになる。

【 0 0 6 5 】

本発明の実施形態によれば、可視光の波長程度の直径を有する粒子を用いてもコロイド結晶層を比較的容易に作製することが可能である。このため、フォトリソグラフィによって作製されるマスクパターンに比べて、より微細な凹凸を形成することが可能になる。また、本発明の実施形態における凹凸構造は、不規則な形状の凸部をランダムに含んでいる点でも、フォトリソグラフィによって形成された凹凸構造と異なる。なお、本発明の実施形態における凹凸構造が形成された半導体の表面を「テクスチャード・サーフェス」と呼ぶことができる。本発明の実施形態における凹凸構造における前記凸部の個数密度は、例えば、1個/ μm^2 以上50個/ μm^2 以下の範囲にあり得る。

30

【 0 0 6 6 】

次に、図 6 を参照しながら、本実施形態窒化物半導体発光素子 7 7 を説明する。

【 0 0 6 7 】

図 6 に示される窒化物半導体発光素子 7 7 は、表面および裏面に c 面を除く結晶面を有する GaN 基板 7 1 と、上記結晶面を有する GaN 基板 7 1 上に形成された n 型窒化物半導体層 7 2 と、窒化物半導体活性層 7 3 と、p 型窒化物半導体層 7 4 と、p 型窒化物半導体層 7 4 に接する p 型電極 7 6 と、n 型窒化物半導体層 7 2 に接する n 型電極 7 5 とを備えている。

40

【 0 0 6 8 】

光取り出し面 5 0 は、c 面を除く結晶面を有する GaN 基板 7 1 の裏面側、つまり n 型窒化物半導体層 7 2 が形成される面の反対側の面に位置している。本実施形態では、この光取り出し面 5 0 に凹凸構造 6 0 が形成される。

【 0 0 6 9 】

c 面を除く結晶面とは、例えば、GaN系半導体表面の主面の結晶面がGaNのc軸から18度以上90度以下傾いた結晶面である。GaNのc軸から18度以上90度以下傾いた結晶面に対して本実施形態を適用することが有効なのは、GaN系半導体基板表面の原子構造に起因している。s p³混成軌道において結合手がなす角度は108度である。従ってこの値から90度を引いた値である18度以上、c軸から傾いたGaN結晶面では

50

、結晶表面に2つ以上の結合手が存在することになり、c面GaNとは異なる原子構造と言える。従って、実施形態は、GaNのc軸から少なくとも18度以上傾いた結晶面において有効と考えられる。m面GaN及びa面GaNの表面はGaNのc軸から90度傾いており、この範囲に該当する。また、-r面GaN及び+r面GaNの表面はGaNのc軸から約43度傾いており、この範囲に該当する。

【0070】

本実施形態において、基板71は、窒化物半導体活性層73から発光する光が偏光特性を有するような面方位を有する基板であれば良い。例えば、m面GaN基板でも良いし、a面などの非極性面、r面や{11-22}面などの半極性面が表面に現れた基板を用いることもできる。

10

【0071】

このように基板71の表面を選択すると、窒化物半導体活性層73から放出される光が、偏光特性を有することになる。例えば、m面上に形成された窒化物半導体活性層73は、a軸に平行な方向に電界強度が偏った光を主として出射する。a面上に形成された窒化物半導体活性層は、m軸に平行な方向に電界強度が偏った光を主として出射する。半極性面である{11-22}面上に形成された窒化物半導体活性層73は、窒化物半導体活性層73のInの組成が小さい場合にはm軸に平行な方向に電界強度が偏った光を主として出射し、窒化物半導体活性層73のInの組成が大きい場合には[-1-123]方向に平行な方向に電界強度が偏った光を主として出射する。このような半極性面上の窒化物半導体活性層73の偏光特性は、価電子帯の上部2つのバンド(AバンドおよびBバンド)の振る舞いによって決まる。ただし、偏光特性は、窒化物半導体活性層73に印加される歪量や、量子閉じ込め効果によっても左右される場合がある。

20

【0072】

ここで「m面」とは、m面に対して完全に平行な面のみだけでなく、m面から±5°以下の角度だけ傾斜した面を含む。m面から僅かに傾斜する程度では、自発分極の影響は非常に小さい。結晶成長技術では、表面が結晶方位と厳密に一致した基板よりも、僅かに表面が傾斜した基板上の方が半導体層をエピタキシャル成長させやすい場合がある。従って、自発分極の影響を十分に抑制させながら、エピタキシャル成長させる半導体層の質を向上させたり、結晶成長速度を高めたりするために結晶面を傾斜させることが有用な場合もある。また、このことはm面以外の非極性面および反極性面でも成立する。

30

【0073】

n型窒化物半導体層72は、例えばn型の $Al_uGa_vIn_wN$ ($u+v+w=1$ 、 $u>0$ 、 $v>0$ 、 $w>0$)から形成されている。n型ドーパントとして例えば、シリコン(Si)を用いることができる。

【0074】

p型窒化物半導体層74は、例えばp型の Al_sGa_tN ($s+t=1$ 、 $s>0$ 、 $t>0$)半導体からなる。p型ドーパントとして、例えばMgが添加されている。Mg以外のp型ドーパントとして、例えばZn、Beなどを用いてもよい。p型窒化物半導体層74において、Alの組成比率sは、厚さ方向に一様であってもよいし、Alの組成比率sが厚さ方向に連続的又は段階的に変化していてもよい。具体的には、p型窒化物半導体層74の厚さは、例えば、0.05μm以上2μm以下程度である。

40

【0075】

p型窒化物半導体層74の上面近傍、すなわち、p型電極76との界面近傍はAlの組成比率sがゼロである半導体、つまり、GaNから形成され得る。また、この場合、GaNにはp型の不純物が高濃度で含まれていてもよく、この領域はコンタクト層として機能し得る。

【0076】

窒化物半導体活性層73は、例えば、厚さ3nm以上20nm以下程度の $Ga_{1-x}In_xN$ 井戸層と、厚さ5nm以上30nm以下程度の $Ga_{1-y}In_yN$ 井戸層 ($0<y<x<1$)バリア層とが交互に積層されたGaInN/GaInN多重量子井戸(MQW)構造を

50

有している。

【0077】

窒化物半導体発光素子77から出射する光の波長は、上記井戸層の半導体組成である $Ga_{1-x}In_xN$ 半導体における In の組成 x によって決まる。例えば、 m 面上に形成された窒化物半導体活性層73にはピエゾ電界が発生しない。このため、 In 組成を増加させても発光効率の低下が抑制される。

【0078】

n 型電極75は、例えば、 Ti 層及び Pt 層の積層構造 (Ti/Pt) などから構成されている。ある態様では、 p 型電極76は概ね p 型窒化物半導体層74の表面全体を覆っている。 p 型電極76は Pd 層及び Pt 層の積層構造 (Pd/Pt) などで形成される。

10

【0079】

なお、本実施形態では、窒化物半導体活性層73と p 型窒化物半導体層74との間に、アンドープの GaN 層81を形成してもよい(図7参照)。

【0080】

また、 p 型窒化物半導体層74の内部に、 $p-AlGaN$ 層91を形成しても良い(図8参照)。 $p-AlGaN$ 層91を設けることで、動作時に電子のオーバーフローを抑制することができる。

【0081】

光取り出し面50は基板71の裏面側、つまり n 型窒化物半導体層72が形成される面の反対側の面に位置している。この光取り出し面50に凹凸構造60が形成されている。この構成により、光取り出し効率が向上するだけでなく、偏光度が低減し、配光特性が向上する。

20

【0082】

次に、本実施形態における窒化物半導体発光素子77の製造方法について、図6を再度用いて説明する。

【0083】

まず、 c 面を除く結晶面を主面とする n 型 GaN 基板71上に、 n 型窒化物半導体層72を $MOCVD$ 法などによってエピタキシャル結晶成長させる。例えば、 n 型不純物として Si を用い、 TMG ($Ga(CH_3)_3$)、及び NH_3 を原料として供給し、900 以上1100 以下程度の成長温度で、 GaN からなる厚さ $1\mu m$ 以上 $3\mu m$ 以下程度の n 型窒化物半導体層72を形成する。

30

【0084】

次に、 n 型窒化物半導体層72上に、窒化物半導体活性層73を形成する。窒化物半導体活性層73は、例えば、厚さ $15nm$ の $Ga_{1-x}In_xN$ 井戸層と、厚さ $30nm$ の GaN バリア層が交互に積層された $GaInN/GaN$ 多重量子井戸 (MQW) 構造を有している。 $Ga_{1-x}In_xN$ 井戸層を形成する際には、 In の取り込みを行うために、成長温度を 800 に下げることができる。窒化物半導体発光素子77の用途に応じて発光波長を選択し、波長に応じた In 組成 x を決定する。波長を $450nm$ (青色) にする場合には In 組成 x を 0.18 以上 0.2 以下に決定する。 $520nm$ (緑色) であれば $x = 0.29$ 以上 0.31 以下であり、 $630nm$ (赤色) であれば $x = 0.43$ 以上 0.44 以下となる。

40

【0085】

図7に示すように、窒化物半導体活性層73の上に、例えば厚さ $15nm$ 以上 $50nm$ 以下のアンドープ GaN 層81を堆積する場合、アンドープ GaN 層81の上に、 p 型窒化物半導体層74を形成する。 p 型窒化物半導体層74を形成するには、例えば、 p 型不純物として Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム) を用い、 TMG 及び NH_3 を原料として供給する。900 以上1100 以下程度の成長温度で、厚さ $50nm$ 以上 $300nm$ 以下程度の p 型 GaN からなる p 型窒化物半導体層74を形成することができる。

【0086】

50

また、図 8 に示すように、p 型窒化物半導体層 7 4 の内部に、厚さ 15 nm 以上 30 nm 以下程度の p - Al Ga N 層 9 1 を形成すると、動作時に電子のオーバーフローを抑制することができる。

【 0 0 8 7 】

再び図 6 を参照する。p 型窒化物半導体層 7 4 を形成した後、800 以上 900 以下程度の温度で、20 分程度熱処理を行う。

【 0 0 8 8 】

次に、塩素系ガスを用いてドライエッチングを行うことにより、p 型窒化物半導体層 7 4、窒化物半導体活性層 7 3 及び n 型窒化物半導体層 7 2 の一部を除去して凹部を形成し、n 型窒化物半導体層 7 2 の一部を露出させる。

【 0 0 8 9 】

次いで、露出した n 型窒化物半導体層 7 2 の一部に接するように、n 型電極 7 5 を形成する。例えば、n 型電極 7 5 として Ti / Pt 層を形成する。さらに p 型窒化物半導体層 7 4 に接するように、p 型電極 7 6 を形成する。例えば、p 型電極 7 6 として Pd / Pt 層を形成する。その後、熱処理を行って、n 型電極 7 5 の Ti / Pt 層と n 型窒化物半導体層 7 2、及び、p 型電極 7 6 の Pd / Pt 層と p 型窒化物半導体層 7 4 を合金化させる。

【 0 0 9 0 】

その後、n 型 Ga N 基板 7 1 を 50 ~ 300 μ m 程度まで研磨し薄膜化する。薄膜化によって、ダイシングが容易になるだけでなく、窒化物半導体発光素子 7 7 内部での光の吸収を抑えることができる。

【 0 0 9 1 】

このようにして研磨工程まで完了した窒化物半導体発光素子 7 7 の光取り出し面 5 0 に対して、前述した方法により、図 5 C に示す凹凸構造 6 0 を形成する。

【 0 0 9 2 】

次いで、窒化物半導体発光素子 7 7 の電極側に施した被覆材を除去する。例えばリフトオフレジストを被覆材とした場合はレジストリムーバ液を用いれば簡単に除去可能である。その後有機洗浄を行うことで凹凸構造 6 0 を有する清浄な窒化物半導体発光素子 7 7 を得ることができる。

【 0 0 9 3 】

このようにして作製された窒化物半導体発光素子 7 7 はダイシングによって個片に分割され、アルミナ、AlN、樹脂性基板等で作成された実装基板に実装される。Si や Ge などを実装基板に用いる場合には、表面を絶縁膜で覆うとよい。配線は、窒化物半導体発光素子 7 7 の電極形状に合わせて配置すればよい。配線には、Cu、Au、Ag、Al などを用いることができる。これらの材料は、スパッタやメッキなどによって実装基板上に形成される。

【 0 0 9 4 】

次に、図 9 を参照して、凹凸構造 6 0 の機能を説明する。図 9 は凹凸構造 6 0 で発生する m 次回折光を模式的に示す断面図である。図 9 では、窒化物半導体発光素子 7 7 のうち、凹凸構造 6 0 が形成されている部分だけを示している。

【 0 0 9 5 】

窒化物半導体発光素子 7 7 のうち、光取り出し面 5 0 を構成する部分の材料が窒化ガリウム (Ga N) である場合、その屈折率 n_{GaN} は 2.5 である。例えば、凹凸構造 6 0 が施されておらず、光取り出し面 5 0 の平らな面が窒化物半導体発光素子 7 7 の最表層の場合を考える。この場合、窒化物半導体発光素子 7 7 から屈折率が 1 である外界の大気へ向けて光が射出されると、入射角 θ_{GaN} が 23.6° のときに 1 次回折光の出射角 θ_1 が 90° となる。すなわち、入射角 θ_{GaN} が 23.6° 以上のときには全反射が生じるため、光を外界に取り出すことができない。つまり、光取り出し面 5 0 が平坦であるときは、光を取り出せる入射角幅 θ_{GaN} は 0° から 23.6° までなので、 $\theta_{\text{GaN}} = 23.6^\circ$ となる。

10

20

30

40

50

【0096】

次に、図9に示すような任意の長さdという周期で形成された凹凸構造60が光取り出し面50に形成されている場合を考える。この周期dが1μmよりも小さい場合、可視光波長領域の入射光、具体的には窒化物半導体発光素子77が有する窒化物半導体活性層73から発生する350nm以上800nm以下の入射光と、凹凸構造60とが相互作用し、-1次回折を起こす。この-1次回折が発生する際の、窒化物半導体発光素子77の屈折率 n_{GaN} と、外界の屈折率 n_2 、入射角度 θ_{GaN} 、出射角度 θ_m 、入射光の波長 λ 、凹凸構造の周期dの間には次式に示す関係がある。

【数1】

$$n_2 \sin \theta_m - n_{\text{GaN}} \sin \theta_{\text{GaN}} = -\frac{\lambda}{d} \quad (\text{式1})$$

10

【0097】

屈折率 n_{GaN} は2.5であり、外界の屈折率 n_2 は1.0以上2.6以下であり、入射角度 θ_{GaN} は0°以上90°以下であり、入射光の波長 λ は350nm以上800nm以下であり、テクスチャ周期dは100nm以上850nm以下である。ここで、テクスチャ周期dとは、凹凸構造60において隣接する凸部の平均間隔である。この条件で取り得る出射角度 θ_m の範囲を計算し、出射角度 θ_m が有限な値、つまり-90°以上90°以下の範囲に解を持つ場合に、対応する入射角度 θ_{GaN} が取り得る値の範囲、つまり光が取り出せる入射角幅 $\Delta\theta_{\text{GaN}}$ を求めた。その結果を図10Aから図10Jに示す。図10Aから図10Jは、それぞれ、波長 λ が350nmから800nmまで50nmずつ異なる。なお、前述したように、粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)は、ある基準長さにおける粗さ曲線に含まれる1周期分の凹凸が生じている長さを平均した値であるので、凹凸構造の周期(d)と同値である。

20

【0098】

これらの結果から、凹凸構造60におけるテクスチャ周期d、または凸部のサイズは、光の波長に比べて小さ過ぎても大き過ぎても、光が取り出せる入射角幅 $\Delta\theta_{\text{GaN}}$ が狭くなる。波長が350nm以上800nm以下の入射光に対しては、凹凸構造の周期dを150nm以上800nm以下の範囲とすることにより、光取り出し効率が向上する。さらに、凹凸構造の周期dを150nm以上400nm以下の範囲とすることにより、さらに光取り出し効率が向上する。

30

【0099】

また凹凸の形状または凹凸形状を構成する凸部の形状は、光取り出し面50の法線に対して軸対称ではない形状としてもよい。これは上記の通り、例えばm面上に形成された窒化物半導体活性層73は、a軸に平行な方向に電界強度が偏った光(偏光)を主として照射するので、例えばm面上に形成された凹凸構造60の凸部または凹部がa軸と直交しない面、あるいはa軸に平行でない面を有する場合に、偏光度を効果的に低減できるからである。すなわち、凸部は、偏光方向に対して0度を超え90度未満の面を有する。この目的のためには不均一な凹凸形状であってもよい。凹凸構造60の凸部または凹部の形状が、例えば図11に示すような三角錐形状または概略(generally)三角錐形状であれば、その表面は必ずa軸と直交せず、a軸と平行にもならない。

40

【0100】

(実施形態2)

図12、図13及び図14を参照しながら、本発明の第2の実施形態を説明する。

【0101】

図12は、本発明の実施形態2における窒化物半導体発光素子の構造を示す図である。図13は、本発明の実施形態2における窒化物半導体発光素子の変形例を示す図である。図14は、本発明の実施形態2における窒化物半導体発光素子の他の変形例を示す図である。

【0102】

50

本実施形態2において基板71は、m面Ga₂N基板でも良いし、m面SiC基板上のm面Ga₂N層、r面サファイア基板上のm面Ga₂N層などといった異種基板上のm面Ga₂N層などであっても良い。また、基板71の表面はm面に限定されず、窒化物半導体活性層73から発光する光が偏光特性を有するような面方位であれば良い。例えば、基板71として、a面などの非極性面、r面や{11-22}面などの半極性面が表面に現れた基板を用いることもできる。

【0103】

実施形態2では、光取り出し面50がp型窒化物半導体層74とp型電極76の間にあり、p型電極76には透明電極を使用する。なお、光り取り出し面50は本実施形態を説明するために便宜上記載しているものである。この光取り出し面50とp型電極76の間に、凹凸構造60が形成される。

10

【0104】

実施形態2では、c面を除く結晶面を有する窒化物系半導体発光素子77を作製する。表面にc面を除く結晶面を有するGa₂N層を有する基板71に、n型窒化物半導体層72と、窒化物半導体活性層73と、p型窒化物半導体層74をMOCVD法などによってエピタキシャル結晶成長させる。その後、800以上900以下程度の温度で、20分程度熱処理を行う。なお、実施形態1と同様に、窒化物半導体活性層73の上に、アンドープGa₂N層81(図13参照)を堆積しても良い。この場合、アンドープGa₂N層81の上に、p型窒化物半導体層74を形成する。また、p型窒化物半導体層74の内部に、p-AlGa₂N層91(図14参照)を形成しても良い。ここまでは実施形態1と同じ工程である。

20

【0105】

次に、研磨によりn型Ga₂N基板71を実施形態1と同様に薄膜化する。この研磨工程まで完了した窒化物半導体発光素子77の光取り出し面50に対して、図5Cに示す凹凸構造60を形成する。

【0106】

まず実施形態1と同様に、コロイド結晶層44を被覆しない面、つまり実施形態2の場合はn型Ga₂N基板71の研磨面を、有機溶剤に可溶性リフトオフレジストや、パラフィン等のシート類やテープ類といった被覆材で被覆する。

【0107】

次に、実施形態1と同様に、レジスト等で被覆されずに外界に接している表面層42(図5A参照)の濡れ性を制御し、図5Bに示すコロイド結晶層44で被覆する。コロイド結晶層44を被覆する方法は、実施形態1と同様ディップコーティング法によるコロイド溶液からの表面層42への自己組織化プロセスを用いることができる。このようにしてコロイド結晶層44が被覆した表面層42に対してドライエッチングを行い、凹凸構造60を形成する。次いで、n型Ga₂N基板71に施した被覆材を除去し、有機洗浄を施す。

30

【0108】

このようにして露出したn型Ga₂N基板71の研磨面に接するように、n型電極75を形成する。例えば、n型電極75としてTi/Pt層を形成する。さらにp型窒化物半導体層74上に形成された凹凸構造60に接するように、p型電極76を形成する。例えば、p型電極76としてITO層を形成する。その後、熱処理を行って、n型電極75のTi/Pt層とn型Ga₂N基板71、及び、p型電極76のITO層と凹凸構造60を合金化させる。このようにして作製された窒化物半導体発光素子77はダイシングによって個片に分割され、実装基板に実装される。

40

【実施例1】

【0109】

実施例1として、3枚のm面Ga₂N基板を準備し、3枚共に基板の裏表両面を研磨して鏡面状態に処理した。その内の1枚に対して、コロイド結晶層を用いて図5Cに示す構成を有するm面Ga₂N基板を作製した。コロイド溶液の溶質には、直径100nmのSiO₂ナノ粒子である株式会社日本触媒製のシリカ球状微粒子(シーホスター(登録商標))

50

KE-P10)を用い、2.0vol%の水溶液となるように調製した。ディップコーティングの速度は2.8 $\mu\text{m}/\text{s}$ とした。

【0110】

この1枚は活性層や電極といった発光素子の構造を有しておらず、正に図5Cに示す通りの形態である。エッチングには、株式会社アルバック製のエッチング装置(NE-701)を用い、処理条件はアンテナパワーを320W、バイアスパワーを30W、塩素流量を50sccmとし、圧力を0.5Paとし、処理時間は4分とした。比較例として、残り2枚の内の1枚にはフォトリソグラフィを用いたマイクロサイズの凹凸構造を形成し、残り1枚は一切処理を施さずに裏表両面共に鏡面状態とした。比較例のいずれの2枚も発光素子の構造を有していない。

10

【0111】

m面GaN基板にコロイド結晶層を被覆させる前処理として、濡れ性制御を目的とした酸素プラズマによる表面改質工程がある。図15には、この表面改質工程が施されていないm面GaN基板に対してコロイド結晶層を被覆させる工程を経た基板の光学顕微鏡観察像を示す。一方、図16Aには表面改質工程を施したm面GaN基板に対してコロイド結晶層を被覆させる工程を経た基板の走査型電子顕微鏡(SEM)観察像を示す。図15からは、縦に筋状にコロイド結晶層が固まってしまっている様子が確認できる。一方、図16Aからは、粒子が1層にランダムに分散しながらm面GaN基板の表面を被覆している様子が確認できる。このことから、m面GaN基板に対しては明らかに表面改質工程が必須であることが分かる。なお、酸素プラズマによる表面改質処理工程では、誘導結合型の放電方式である株式会社アルバック製の高密度プラズマエッチング装置(NE-500)を用い、処理条件はアンテナパワーを500W、バイアスパワーを30W、酸素流量を20sccmとし、圧力を0.6Paとし、処理時間は30秒とした。

20

【0112】

図16Bは、図16Aに示したコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対してドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像を示す図である。また図16Cは、図16Aに示したコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対してドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像を示す図である。図16Bと図16Cから、幅100nmから300nm、高さ約200nmの凹凸構造がm面GaN基板表面にランダムに形成されていることが確認できる。また図16Cからは、凹凸構造の上に、柱状にエッチングマスクの削り落とされなかった部分が残っていることが確認できる。この凹凸構造を株式会社キーエンス製のレーザ顕微鏡(VK-9700)を用いて線粗さ及び表面粗さを測定したところ、任意の箇所における10 μm の水平距離から得られた要素の平均長さRSmは0.27 μm であり、任意の箇所における10 μm ×10 μm の水平面積から得られた算術平均粗さRaは0.02 μm であった。ここで、要素の平均長さRSmとは輪郭曲線要素の平均長さのことであり、算術平均粗さRaとは高さの絶対値を平均したものであり、いずれも日本工業規格JIS B0601:2001で定義されている通りである。

30

【0113】

図17は、比較例として実施したフォトリソグラフィ工程による直径10 μm の半球形状を形成したm面GaN基板上のSEM斜視像である。この凹凸構造を株式会社キーエンス製のレーザ顕微鏡(VK-9700)を用いて線粗さ及び表面粗さを測定したところ、任意の箇所における100 μm の水平距離から得られた要素の平均長さRSmは11.3 μm であり、任意の箇所における100 μm ×100 μm の水平面積から得られた算術平均粗さRaは0.62 μm であった。

40

【0114】

上述の通り準備した3枚のm面GaN基板に対して、反射率と透過率の測定を行った。測定装置は、日本分光株式会社製の紫外可視分光光度計(V-570)に絶対反射率測定装置(ARN-475)を組み込んだものを使用した。測定は、凹凸構造が形成された面とは反対側の、鏡面状態の面側から波長450nmの入射光によって測定し、特に反射率測定は多重反射現象も考慮して凹凸構造が形成された面だけの反射率を求めた。測定結果

50

を表 1 に示す。

【 0 1 1 5 】

【表 1】

	コロイド結晶層 による凹凸構造 を有する面	フォトリソグラフィ による凹凸構造 を有する面	凹凸構造を 有さない鏡面
反射率	4. 0%	14. 0%	18. 4%
透過率	69. 7%	54. 0%	69. 5%

10

【 0 1 1 6 】

表 1 の凹凸構造を有さない鏡面から得られた反射率は 1 8 . 4 % であり、これは次式に示す反射率 R の理論計算式と良い一致を示している。

【数 2】

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{式 2})$$

【 0 1 1 7 】

20

このことから、本評価方法に不備が無いことが分かる。次に、コロイド結晶層による凹凸構造を有する面の反射率と、フォトリソグラフィによる凹凸構造を有する面の反射率を比較すると、前者は僅か 4 % しか反射率がないのに対して、後者は 1 4 % と凹凸構造を有さない鏡面から得られた反射率 1 8 . 4 % からほとんど下がっていないことが分かる。さらに、各 m 面 G a N から得られた透過率を比較すると、コロイド結晶層による凹凸構造を有する面から得られた透過率と、凹凸構造を有さない鏡面から得られた透過率は約 7 0 % で一致しており、コロイド結晶層による凹凸構造を形成しても透過率に変化が無いという結果が得られた。一方、フォトリソグラフィによる凹凸構造を有する面から得られた透過率のみ 5 4 % へと悪化していることから、本発明の実施形態によるコロイド結晶層による凹凸構造は、外界へ出ようとする光を反射させることなく、そのまま外界へ透過させる優れた機能を有していることが分かる。

30

【実施例 2】

【 0 1 1 8 】

実施例 1 で m 面 G a N 基板に作製した 3 種類の凹凸構造を、実施例 2 では実際に窒化物半導体発光素子に適用した例を示す。

【 0 1 1 9 】

実施例 1 と同様、3 枚の m 面 G a N 基板を準備し、3 枚共に n 型窒化物半導体層 1 0 2 と、窒化物半導体活性層 1 0 3 と、p 型窒化物半導体層 7 4 を M O C V D 法によって同じ条件でエピタキシャル結晶成長させた。その後、8 0 0 以上 9 0 0 以下程度の温度で、2 0 分程度熱処理を行った。次にドライエッチングにより n 型窒化物半導体層 7 2 を露出させ、そこに n 型電極 7 5 を形成し、次いで p 型窒化物半導体層 7 4 上に p 型電極 7 6 を形成した。次に、研磨により n 型 G a N 基板 7 1 を実施形態 1 と同様に薄膜化した。ここで、窒化物半導体発光素子 7 7 の光取り出し面 5 0 に対して、図 5 C に示す凹凸構造 6 0 を形成した。3 枚の内 1 枚にはコロイド結晶層による凹凸構造を形成した。コロイド溶液の溶質には、直径 1 0 0 n m の S i O ₂ ナノ粒子である株式会社日本触媒製のシリカ球状微粒子（シーホスター（登録商標） K E - P 1 0 ）を用い、2 . 0 v o l % の水溶液となるように調製した。ディップコーティングの速度は 2 . 8 μ m / s とした。このようにして作製したコロイド結晶層に対して実施例 1 と同様に、株式会社アルバック製のエッチング装置（N E - 7 0 1 ）を用いドライエッチングを施した。処理条件はアンテナパワーを 3 2 0 W、バイアスパワーを 3 0 W、塩素流量を 5 0 s c c m とし、圧力を 0 . 5 P

40

50

aとし、処理時間は4分とした。比較例として残り2枚の内1枚にはフォトリソグラフィを用いた直径10μmの半球形状の凹凸構造を形成し、残り1枚は凹凸構造を形成せずに鏡面状態とした。次いで、窒化物半導体発光素子77の電極側に施した被覆材を除去した後、ダイシングによって個片に分割し、実装基板に実装した。

【0120】

このように作製した3種類の窒化物半導体発光素子に対して、偏光特性評価と全光束測定を行った。結果を表2に示す。

【0121】

【表2】

	コロイド結晶層による凹凸構造を有する発光素子	フォトリソグラフィによる凹凸構造を有する発光素子	凹凸構造を有さない発光素子
偏光度	0.21	0.19	0.38
規格化光取り出し効率	1.31	1.15	1.00

10

【0122】

表2の偏光度測定結果より、コロイド結晶層による凹凸構造を有する発光素子も、フォトリソグラフィによる凹凸構造を有する発光素子も、凹凸構造を有さない発光素子に比べて偏光度が半減しており、いずれの凹凸構造も偏光度低減には効果的であることが分かる。一方、規格化光取り出し効率を比較すると、フォトリソグラフィによる凹凸構造を有する発光素子は凹凸構造を有さない発光素子より15%しか効率が改善されていないのに対し、コロイド結晶層による凹凸構造を有する発光素子はその倍の30%も効率が改善されていることから、本発明の実施形態による凹凸構造が優れた機能を有していることが分かる。

20

【0123】

さらに、これら3種類の窒化物半導体発光素子に対して、ゴニオメーターによる配光特性評価を行った結果を図18、図19に示す。図18は縦軸に実測で得られた発光強度をプロットした配光特性であり、図19は0°における発光強度で規格化した配光特性を示している。図18より明らかに、コロイド結晶層による凹凸構造が最も出力が高く、光取り出し効率が高いことが分かる。さらに図19では、側面から光が取り出されたことによる+45度付近の出力ピークと、-45度付近の出力ピークを結んだ直線の傾きに注目すると、コロイド結晶層による凹凸構造から得られた直線の傾きが最も緩やかで水平に近い。このことから、コロイド結晶層による凹凸構造が最も発光素子側面からの光取り出し量が少なく、発光素子上面、つまり凹凸構造60からの取り出し量が最も多いことが分かる。この発光素子上面からの光取り出し量が多いという特性は、蛍光体を用いて波長変換を行う際に色度ばらつきを抑制できるという効果も得られるので、本発明の実施形態による凹凸構造が優れた機能を有していることが分かる。

30

【実施例3】

40

【0124】

実施例3では、本発明の実施形態による凹凸構造の制御例を示す。本実施例3では、実施例1、実施例2と同じく直径100nmのSiO₂ナノ粒子を用いるが、ドライエッチング時間を変えた実施例と、コロイド結晶層の構造を変えた実施例、さらにコロイド溶液濃度を変えた実施例を、図20Aから図22Bまでを用いて説明する。

【0125】

まず、ドライエッチング時間を変えた実施例を記す。実施例1、実施例2と同様に表面改質処理を施したm面GaN基板を準備し、直径100nmのSiO₂ナノ粒子である株式会社日本触媒製のシリカ球状微粒子(シーホスター(登録商標)KE-P10)を用い、2.0vol%の水溶液となるように調整した。ディップコーティングの速度は2.

50

8 $\mu\text{m}/\text{s}$ とし、図16A示す例と同様のコロイド結晶層をm面Ga₂N基板上に被覆させた。このコロイド結晶層に対して実施例1、実施例2と同様に株式会社アルバック製のエッチング装置(NE-701)を用い、処理条件はアンテナパワーを320W、バイアスパワーを30W、塩素流量を50sccmとし、圧力を0.5Paとしたが、処理時間だけ6分間へと変更した。その結果得られた凹凸構造を図20A、図20Bに示す。図20Aは、コロイド結晶層に対して6分間ドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像である。図20Bはコロイド結晶層に対して6分間ドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像である。本実施例では幅500nmから900nm、高さ約500nmの凹凸構造がランダムに形成されていることが確認できる。この凹凸構造を株式会社キーエンス製のレーザ顕微鏡(VK-9700)を用いて線粗さ及び表面粗さを測定したところ、任意の箇所における10 μm の水平距離から得られた要素の平均長さR_{Sm}は0.63 μm であり、任意の箇所における10 μm ×10 μm の水平面積から得られた算術平均粗さR_aは0.06 μm であった。このことから、ドライエッチング時間を長くすると、より大きな形状の凹凸構造が得られることが分かる。

【0126】

次に、コロイド結晶層の構造を変えた実施例を記す。実施例1、実施例2と同様に表面改質処理を施したm面Ga₂N基板を準備し、直径100nmのSiO₂ナノ粒子である株式会社日本触媒製のシリカ球状微粒子(シーホスター(登録商標)KE-P10)を用い、5.0vol%の水溶液となるように調整した。ディップコーティングの速度は1.4 $\mu\text{m}/\text{s}$ とし、コロイド結晶層をm面Ga₂N基板上に被覆させた。図21Aに、得られたコロイド結晶層のSEM観察像を示す。図21Aから分かる通り、上記のディップコーティング条件では直径100nmのSiO₂ナノ粒子が2層積層したコロイド結晶層が形成されており、図16Aに示す1層のナノ粒子から成るコロイド結晶層とは異なることが分かる。この2層構造のコロイド結晶層に対して実施例1、実施例2と同様に株式会社アルバック製のエッチング装置(NE-701)を用い、処理条件はアンテナパワーを320W、バイアスパワーを30W、塩素流量を50sccmとし、圧力を0.5Paとし、処理時間は8分間とした。その結果得られた凹凸構造を図21B、図21Cに示す。図21Bは、2層のコロイド結晶層に対してドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像である。図21Cは2層のコロイド結晶層に対してドライエッチングを施した基板上面を拡大したSEM観察像である。本実施例では幅100nmから200nm、高さ約100nmの凹凸構造がランダムに形成されていることが確認できる。この凹凸構造を株式会社キーエンス製のレーザ顕微鏡(VK-9700)を用いて線粗さ及び表面粗さを測定したところ、任意の箇所における10 μm の水平距離から得られた要素の平均長さR_{Sm}は0.18 μm であり、任意の箇所における10 μm ×10 μm の水平面積から得られた算術平均粗さR_aは0.01 μm であった。このことから2層構造のコロイド結晶層では、基板が塩素プラズマに対して露出している面積が狭いため、凹凸構造の凹部(谷部)の深さが浅く制御され、全体的に起伏の小さな凹凸形状が得られることが分かる。これは、塩素プラズマによるSiO₂のエッチング速度が25nm/分であるのに対し、Ga₂Nのエッチング速度が250nm/分であることを応用した実施例である。なお、このような層構造を持つコロイド結晶層を使用した場合、凹凸構造にコロイド結晶層を形成していた粒子が残留する確率が上がる。図21Cは図21Bに四角の破線で囲った領域を拡大したSEM観察像であるが、図21C中の丸い破線で囲った領域内に、コロイド結晶層を形成していた直径100nmのSiO₂ナノ粒子が残留している様子が確認できる。

【0127】

次に、コロイド溶液濃度を変えた実施例を記す。実施例1、実施例2と同様に表面改質処理を施したm面Ga₂N基板を準備し、直径100nmのSiO₂ナノ粒子である株式会社日本触媒製のシリカ球状微粒子(シーホスター(登録商標)KE-P10)を用い、1.0vol%の水溶液となるように調整した。ディップコーティングの速度は5.6 $\mu\text{m}/\text{s}$ とし、コロイド結晶層をm面Ga₂N基板上に被覆させた。図22Aに、得られたコロイド結晶層のSEM観察像を示す。図22Aから分かる通り、上記のディップコーティ

ング条件では直径100nmのSiO₂ナノ粒子が疎な状態でコロイド結晶層が形成されており、図16Aに示す密な状態のナノ粒子から成るコロイド結晶層とは異なることが分かる。この疎な構造のコロイド結晶層に対して実施例1、実施例2と同様に株式会社アルバック製のエッチング装置(NE-701)を用い、処理条件はアンテナパワーを320W、バイアスパワーを30W、塩素流量を50sccmとし、圧力を0.5Paとし、処理時間は4分間とした。その結果得られた凹凸構造を図22B、図22Cに示す。図22Bは、疎な構造のコロイド結晶層に対してドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像である。図22Cは疎な構造のコロイド結晶層に対してドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像である。本実施例では幅300nmから600nm、高さ約400nmの凹凸構造がランダムに形成されていることが確認できる。この凹凸構造を株式会社キーエンス製のレーザ顕微鏡(VK-9700)を用いて線粗さ及び表面粗さを測定したところ、任意の箇所における10µmの水平距離から得られた要素の平均長さRSmは0.43µmであり、任意の箇所における10µm×10µmの水平面積から得られた算術平均粗さRaは0.04µmであった。このことから疎な構造のコロイド結晶層では、基板が塩素プラズマに対して露出している面積が広いため、凹凸構造の凹部(谷部)の深さが深く制御され、全体的に起伏の大きな凹凸形状が得られることが分かる。これは前記同様、塩素プラズマによるSiO₂のエッチング速度が25nm/分であるのに対し、GaNのエッチング速度が250nm/分であることを応用した実施例である。

【0128】

なお、本実施例ではいずれも窒化ガリウムの結晶方位を利用し、異方性が出るような塩素プラズマによるドライエッチング条件だけを説明したが、例えばアンテナパワーを320W、バイアスパワーを60W、塩素流量を10sccm、圧力を0.1Paとすることによって、窒化ガリウムを等方的にエッチングすることも可能である。しかしこのような条件でエッチングを行うと、GaNのエッチング速度が約半減するだけでなく、上述した偏光度を低減させる効果が弱くなってしまう。

【実施例4】

【0129】

実施例4では、m面GaN基板に対してコロイド結晶層を用いた凹凸構造の形状を制御した例を図23Aから図24Cを用いて説明する。

【0130】

実施例4では、表面改質処理を施した2種類のm面GaN基板に対し、異なる2種類のコロイド溶液を用いて、それぞれに異なる凹凸構造を形成した。1種類目のコロイド溶液の溶質には、直径500nmのSiO₂粒子である株式会社日本触媒製のシリカ球状微粒子(シーホスター(登録商標)KE-P50)を用い、水溶液濃度を8.0vol%となるように調製した。ディップコーティングの速度は6.0µm/sとした。2種類目のコロイド溶液の溶質には、直径10µmのベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子である株式会社日本触媒製のシリカ球状微粒子(エポスター(登録商標)GP-H100)を用い、水溶液濃度を1.0vol%となるように調製した。ディップコーティングの速度は6.0µm/sとした。

【0131】

図23Aに直径500nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板の光学顕微鏡観察像を示す。図23Bに直径500nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対して20分間ドライエッチングを施した基板上面のSEM観察像を示す。図23Cに直径500nmのSiO₂ナノ粒子によるコロイド結晶層が被覆したm面GaN基板に対して20分間ドライエッチングを施した基板断面のSEM観察像を示す。このように粒径を変動させることによって、ドライエッチング後の凹凸形状を制御することができる。本実施例では、幅600nmから1000nm、高さ約600nmの凹凸構造がランダムに形成されていることが確認できる。この凹凸構造を株式会社キーエンス製のレーザ顕微鏡(VK-9700)を用いて線粗さ及び表面粗さを測定したところ、任意の箇所における10µmの水平距離から得られた要素の平

10

20

30

40

50

均長さ $R S m$ は $0.74 \mu m$ であり、任意の箇所における $10 \mu m \times 10 \mu m$ の水平面積から得られた算術平均粗さ $R a$ は $0.06 \mu m$ であった。このように、コロイド結晶層を構成する粒子径によっても凹凸構造の形状を制御することができる。

【0132】

図24Aに直径 $10 \mu m$ のベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子によるコロイド結晶層が被覆した m 面 $G a N$ 基板の光学顕微鏡観察像を示す。図24Bに直径 $10 \mu m$ のベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子によるコロイド結晶層が被覆した m 面 $G a N$ 基板に対して30分間ドライエッチングを施した基板上面の $S E M$ 観察像を示す。図24Cに直径 $10 \mu m$ のベンゾグアナミン・メラミン・ホルムアルデヒド縮合物粒子によるコロイド結晶層が被覆した m 面 $G a N$ 基板に対して30分間ドライエッチングを施した基板断面の $S E M$ 観察像を示す。本例では幅約 $12.4 \mu m$ 、高さ約 $8.7 \mu m$ の凹凸構造が m 面 $G a N$ 基板上にランダムに形成されていることが確認できる。この凹凸構造を株式会社キーエンス製のレーザ顕微鏡 ($V K - 9700$) を用いて線粗さ及び表面粗さを測定したところ、任意の箇所における $100 \mu m$ の水平距離から得られた要素の平均長さ $R S m$ は $12.2 \mu m$ であり、任意の箇所における $100 \mu m \times 100 \mu m$ の水平面積から得られた算術平均粗さ $R a$ は $0.78 \mu m$ であった。すなわち、本発明の実施形態により、コロイド溶液の溶質である粒子の大きさに関係無く、任意の粒径を持つ粒子を窒化物半導体表面に被覆することができる。

10

【比較例】

【0133】

比較例では、 m 面 $G a N$ 基板に対して背景技術の項で述べた従来の方法である酸性溶液中でのウェットエッチングを施した例を図25A、図25Bを用いて説明する。

20

【0134】

本比較例では、 m 面 $G a N$ 基板を $100^\circ C$ に過熱した $K O H$ 水溶液 (濃度 50%) 中に10分間漬け込んだ後に水洗を行い、 $S E M$ にて表面観察像を得た。図25Aにウェットエッチング後の m 面 $G a N$ 基板の $-c$ 軸端付近の $S E M$ 観察像を示す。図25Bにウェットエッチング後の m 面 $G a N$ 基板の $+c$ 軸端付近の $S E M$ 観察像を示す。

【0135】

図25Aと図25Bから、いずれの図でも上面である m 面 $G a N$ を含め基板の側面は $K O H$ に対して全く反応していないのに対し、唯一 $-c$ 面だけがエッチングされている様子が確認できる。すなわち、本発明の実施形態により、これまで実現されていなかった c 面を除く結晶面を有する窒化物系半導体発光素子に、微細な凹凸構造の形成を実現することができる。

30

【0136】

(その他の実施形態)

本発明の実施形態に係る上記の発光素子は、そのまま光源として使用されても良い。しかし、本実施形態に係る発光素子は、波長変換のための蛍光物質を備える樹脂などと組み合わせれば、波長帯域の拡大した光源 (例えば白色光源) として好適に使用され得る。

【0137】

図26は、このような白色光源の一例を示す模式図である。図26の光源は、上記の各実施形態における発光素子の任意の構成を有する発光素子100と、この発光素子100から放射された光の波長を、より長い波長に変換する蛍光体 (例えば $Y A G : Y t t r i u m A l u m n i n u m G a r n e t$) が分散された樹脂層200とを備えている。発光素子100は、表面に配線パターンが形成された支持部材220上に搭載されており、支持部材220上には発光素子100を取り囲むように反射部材240が配置されている。樹脂層200は、発光素子100を覆うように形成されている。

40

【0138】

図27は、本発明の実施形態による凹凸構造形成方法の一例を示すフローチャートである。

【0139】

50

このフローチャートに示されている凹凸構造形成方法は、c面以外の結晶面を表面に有する窒化ガリウム系半導体を用意する工程(S0)と、表面に対して改質をする工程(S1)と、改質された表面に複数の粒子を配置する工程(S2)と、エッチングにより、表面に凹凸構造を形成する工程(S3)とを含む。この凹凸構造における粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)は、150nm以上800nm以下に調整される。

【0140】

上述したとおり、本発明の実施形態によれば、非極性面や半極性面を主面とする発光素子の光取り出し効率を向上し、偏光度を低減し、さらには配光特性をも改善した半導体発光デバイスを提供することができる。また、本発明の実施形態にかかる半導体発光デバイス及びその製造方法によれば、安価で短時間に大面積の窒化ガリウム系化合物半導体(GaN系半導体)の表面に微細な凹凸構造を形成することができる。この技術により、非極性面や半極性面を主面とするGaN系半導体発光素子の光取り出し効率が向上するだけでなく、偏光度が低減し、さらには配光特性をも改善した半導体発光デバイスを量産できる。

10

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明の実施形態にかかる窒化ガリウム系半導体発光素子、光源および凹凸構造形成方法は、表示、照明及び光情報分野等への応用が可能である。本発明の実施形態は、紫外から青色、緑色、オレンジ色及び白色などの可視領域全般の波長域における発光ダイオード、レーザダイオードとして利用され得る。また、本発明の実施形態の発光素子は、表示、照明および光情報分野等への応用が期待されている。

20

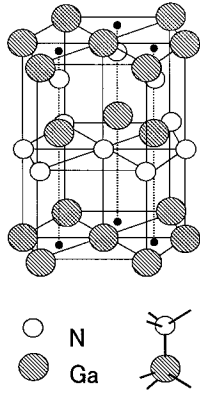
【符号の説明】

【0142】

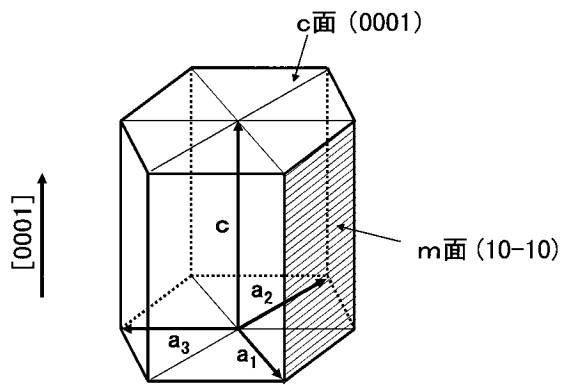
- 40 GaN系半導体
- 42 表面層
- 44 コロイド結晶層
- 50 光取り出し面
- 60 凹凸構造
- 71 基板
- 72 n型窒化物半導体層
- 73 窒化物半導体活性層
- 74 p型窒化物半導体層
- 75 n型電極
- 76 p型電極
- 77 窒化物半導体発光素子
- 81 アンダープレートGaN層
- 91 p-AlGaN層

30

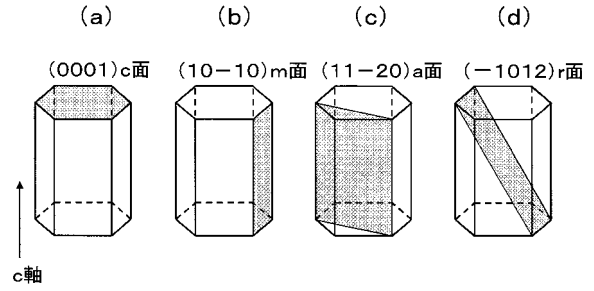
【図1】



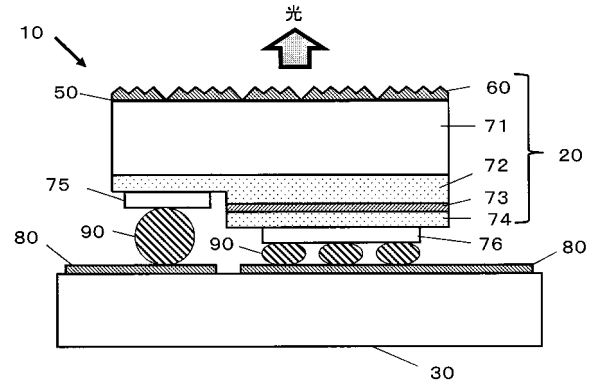
【図2】



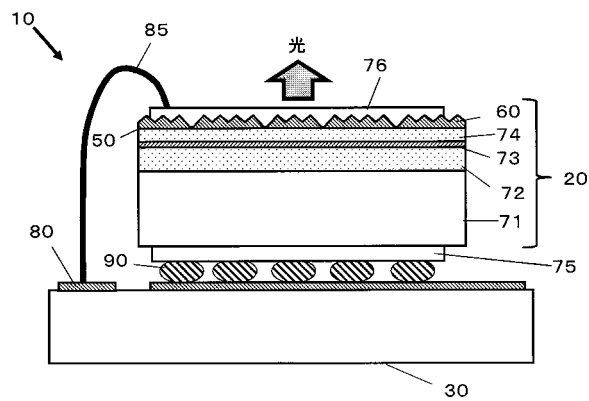
【図3】



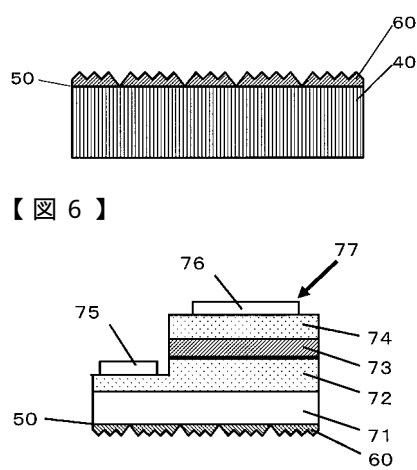
【図4A】



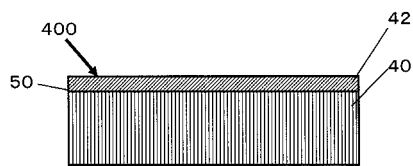
【図4B】



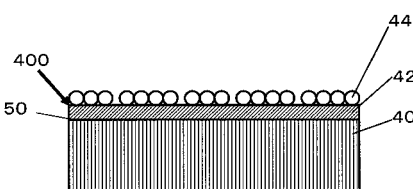
【図5C】



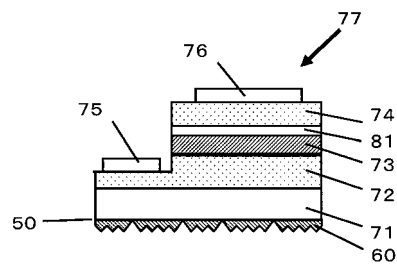
【図5A】



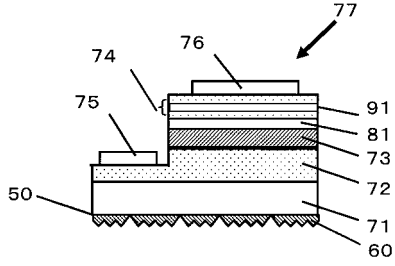
【図5B】



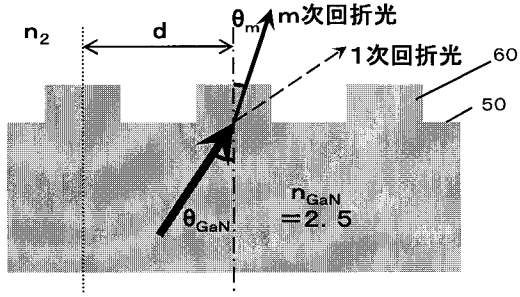
【図7】



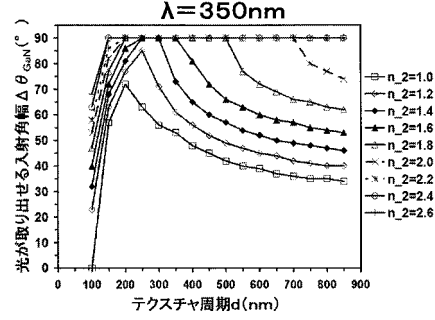
【図8】



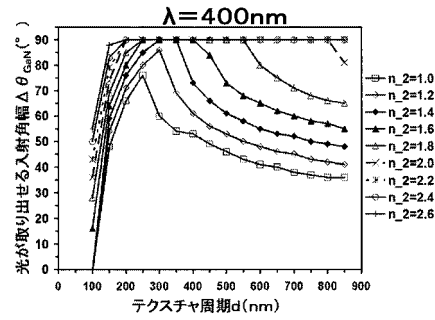
【図9】



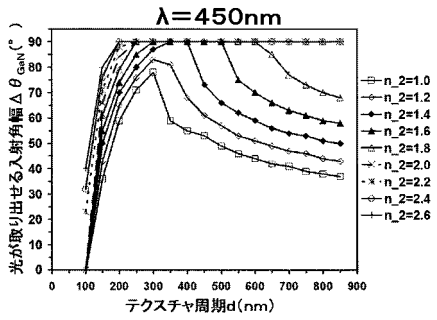
【図10A】



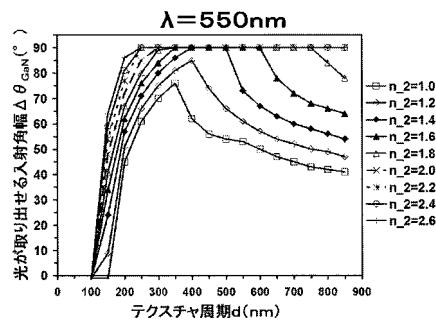
【図10B】



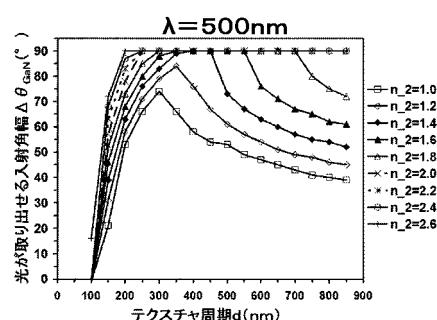
【図10C】



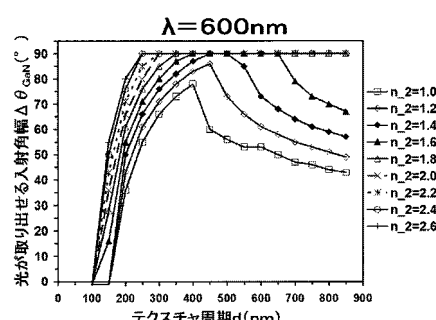
【図10E】



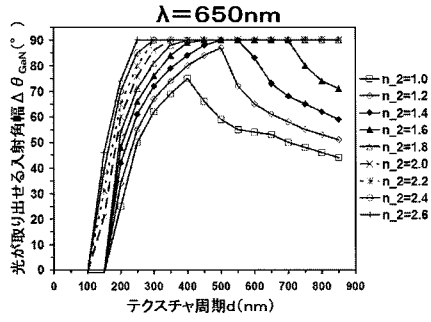
【図10D】



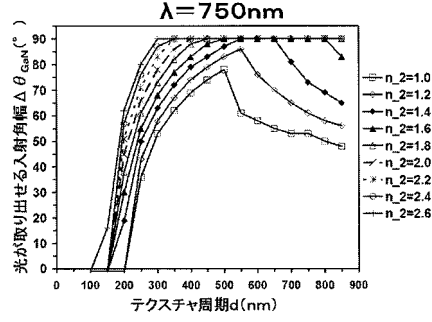
【図10F】



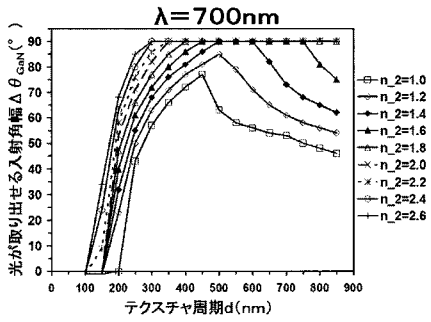
【図10G】



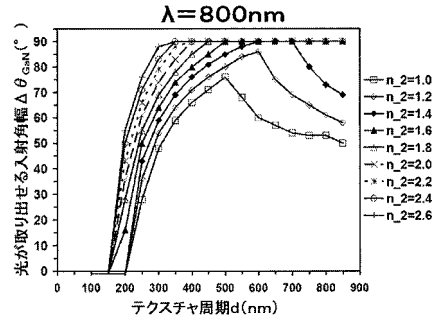
【図10I】



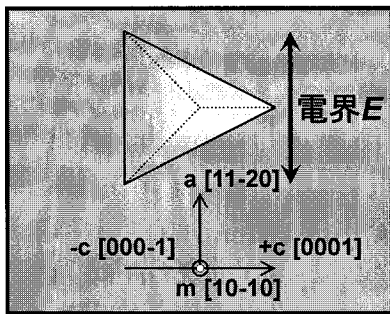
【図10H】



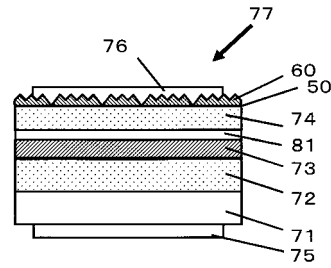
【図10J】



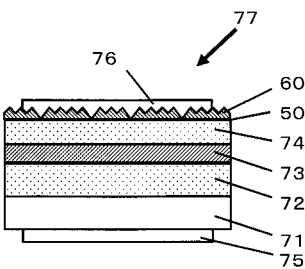
【図11】



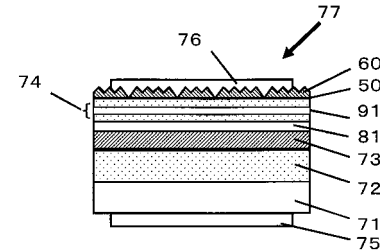
【図13】



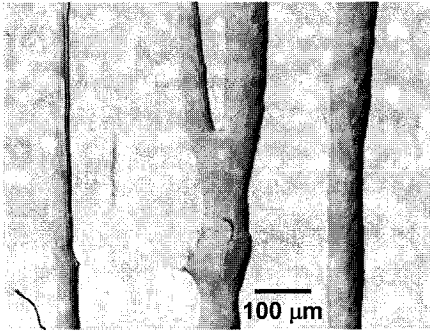
【図12】



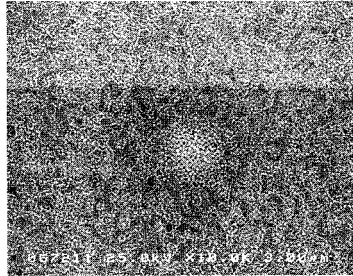
【図14】



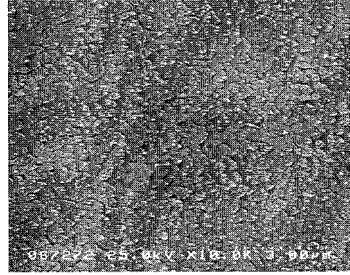
【 15 】



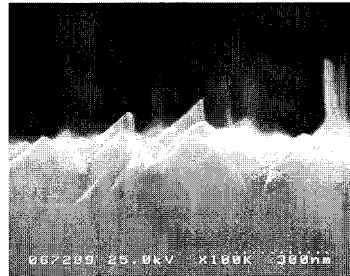
【 16 A 】



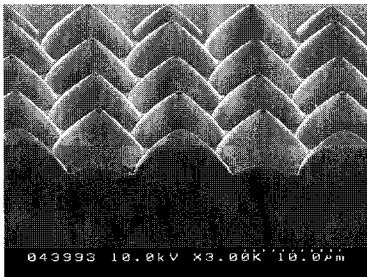
【 16 B 】



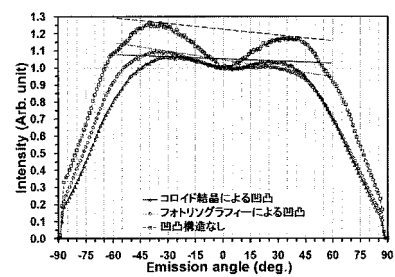
【 16 C 】



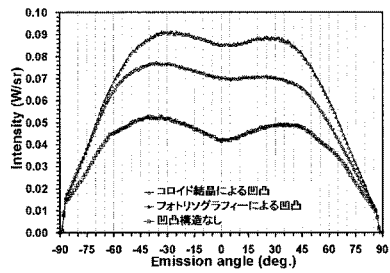
【 17 】



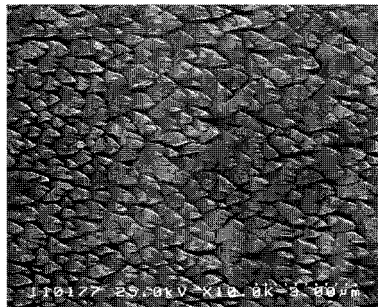
【 19 】




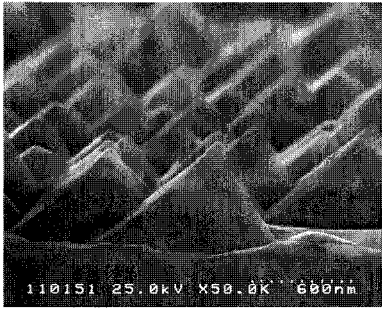
【 18 】




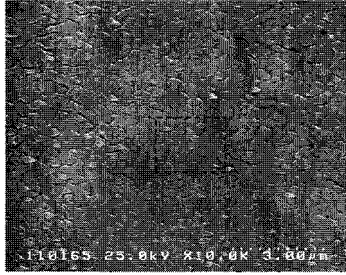
【 20 A 】




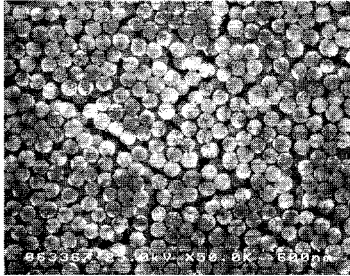
【 2 0 B】




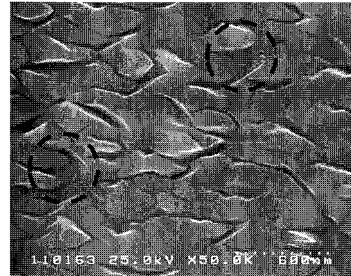
【 2 1 B】




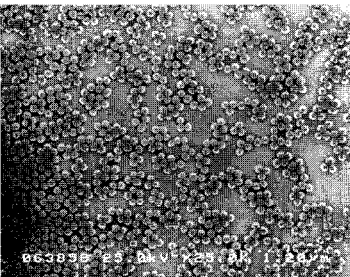
【 2 1 A】




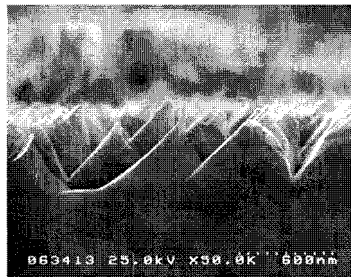
【 2 1 C】




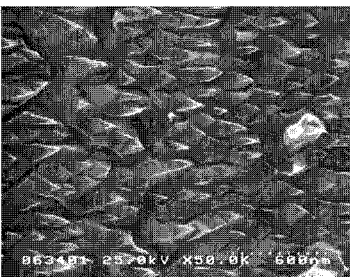
【 2 2 A】




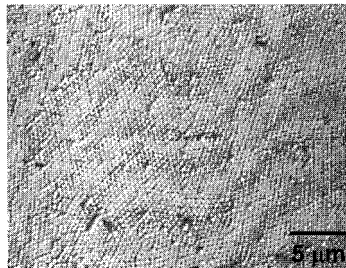
【 2 2 C】




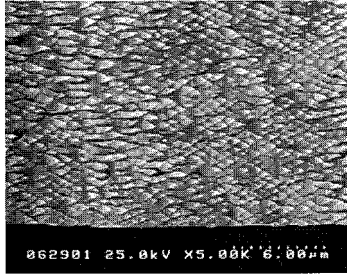
【 2 2 B】




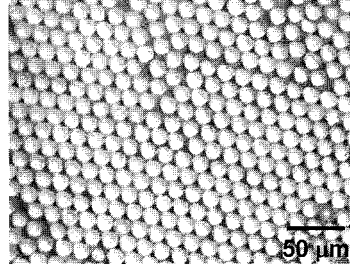
【 2 3 A】




【 2 3 B】




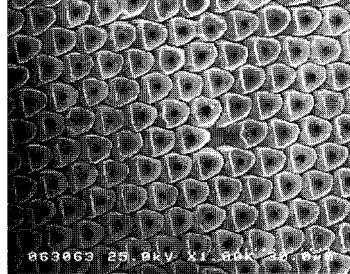
【 2 4 A】




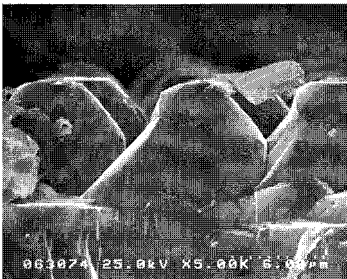
【 2 3 C】




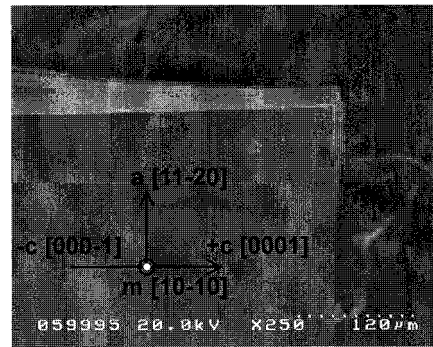
【 2 4 B】




【 2 4 C】




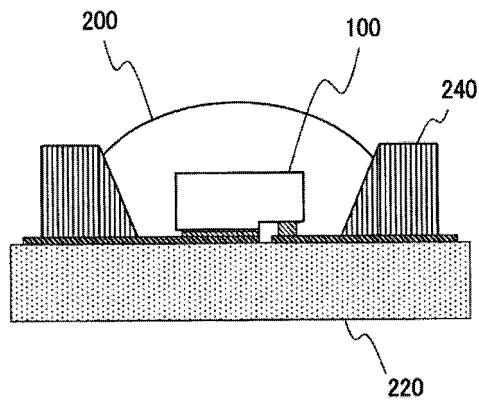
【 2 5 B】



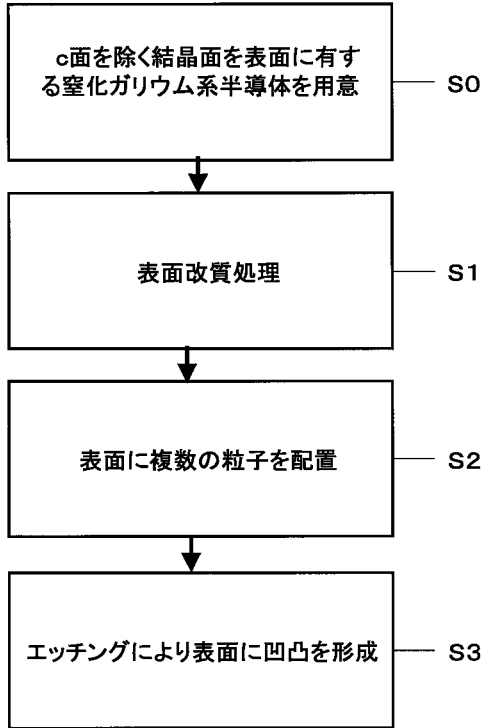
【 2 5 A】



【 2 6】



【図 27】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤金 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 井上 彰
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 横川 俊哉
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 清水 靖記

- (56)参考文献 国際公開第2007/069651(WO, A1)
国際公開第2011/010436(WO, A1)
特開2005-183905(JP, A)
特開2007-019318(JP, A)
特開2003-218383(JP, A)
特開2009-094219(JP, A)
特開2012-089891(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 33/00 - 33/64
H01S 5/00 - 5/50
H01L 21/302、
21/306 - 21/308
21/461、
21/465 - 21/467