

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4154731号
(P4154731)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 33/00 (2006.01)

H O 1 L 33/00

B

H O 1 L 21/308 (2006.01)

H O 1 L 21/308

C

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2004-131807 (P2004-131807)
 (22) 出願日 平成16年4月27日(2004.4.27)
 (65) 公開番号 特開2005-317664 (P2005-317664A)
 (43) 公開日 平成17年11月10日(2005.11.10)
 審査請求日 平成18年8月29日(2006.8.29)

前置審査

(73) 特許権者 000190149
 信越半導体株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番2号
 (74) 代理人 100095751
 弁理士 菅原 正倫
 (72) 発明者 池田 均
 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越
 半導体株式会社 磯部工場内
 (72) 発明者 鈴木 金吾
 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越
 半導体株式会社 磯部工場内
 (72) 発明者 中村 秋夫
 群馬県安中市野谷字松原507 信越半
 導体株式会社 半導体磯部研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子の製造方法及び発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ (ただし、 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) にて表される化合物のうち、GaAsと格子整合する組成を有する化合物にて各々構成された第一導電型クラッド層、活性層及び第二導電型クラッド層がこの順序で積層されたダブルヘテロ構造を有し、かつ主表面が(100)面である発光層部と、該発光層部に対し結晶方位が一致するように積層された厚さ10 μ m以上のGaP透明半導体層とを有する発光素子ウェーハを、前記GaP透明半導体層の側面が{100}面となるようにダイシングし、該ダイシングにより形成される前記{100}面からなる前記GaP透明半導体層の側面を、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素と水とを、その合計が90質量%以上となるように含有し、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素との合計質量含有率が水の質量含有率よりも高い面粗し用エッチング液にてエッチングすることにより面粗し突起部を形成する面粗し工程を実施することを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項2】

前記面粗し用エッチング液は、

酢酸(CH₃COOH換算)：37.4質量%以上94.8質量%以下、

弗酸(HF換算)：0.4質量%以上14.8質量%以下、

硝酸(HNO₃換算)：1.3質量%以上14.7質量%以下、ヨウ素(I₂換算)：0.12質量%以上0.84質量%以下

の範囲で含有し、かつ、水の含有量が2.4質量%以上45質量%以下のものが使用され

10

20

る請求項 1 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3】

前記面粗し用エッチング液は、

酢酸 (CH_3COOH 換算) : 45.8 質量%以上 94.8 質量%以下、

弗酸 (HF 換算) : 0.5 質量%以上 14.8 質量%以下、

硝酸 (HNO_3 換算) : 1.6 質量%以上 14.7 質量%以下、

ヨウ素 (I_2 換算) : 0.15 質量%以上 0.84 質量%以下

の範囲で含有し、かつ、水の含有量が 2.4 質量%以上 32.7 質量%以下のものが使用される請求項 1 記載の発光素子の製造方法。

【請求項 4】

前記ダイシング工程後に、前記 GaP 透明半導体層の前記側面光取出領域に形成された加工ダメージ層を、硫酸 - 過酸化水素水溶液からなるダメージ除去用エッチング液にてエッチング除去した後、さらに前記面粗し用エッチング液にてエッチングすることにより、前記面粗し突起部を形成する請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 5】

前記面粗し用エッチング液による異方性エッチングにより形成した前記面粗し突起部に、等方性エッチング液による丸めエッチング処理をさらに行なう請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は発光素子の製造方法及び発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

【特許文献 1】特開 2003 - 218383 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 209283 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 115893 号公報

【0003】

($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ 混晶 (ただし、 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$; 以下、 AlGaInP 混晶、あるいは単に AlGaInP と記載する) により発光層部が形成された発光素子は、薄い AlGaInP 活性層を、それよりもバンドギャップの大きい n 型 AlGaInP クラッド層と p 型 AlGaInP クラッド層とによりサンドイッチ状に挟んだダブルヘテロ構造を採用することにより、例えば緑色から赤色までの広い波長域にて高輝度の素子を実現できる。発光層部への通電は、素子表面に形成された金属電極を介して行なわれる。金属電極は遮光体として作用するため、例えば発光層部の第一主表面を主表面の中央部のみを覆う形で形成され、その周囲の電極非形成領域から光を取り出すようにする。

【0004】

この場合、金属電極の面積をなるべく小さくしたほうが、電極の周囲に形成される光漏出領域の面積を大きくできるので、光取出し効率を向上させる観点において有利である。従来、電極形状の工夫により、素子内に効果的に電流を拡げて光取出量を増加させる試みがなされているが、この場合も電極面積の増大はいずれにしる避けがたく、光取出領域積の減少により却って光取出量が制限されるジレンマに陥っている。また、クラッド層のドーパントのキャリア濃度ひいては導電率は、活性層内でのキャリアの発光再結合を最適化するために多少低めに抑えられており、面内方向には電流が広がりにくい傾向がある。これは、電極被覆領域に電流密度が集中し、光漏出領域における実質的な光取出量が低下してしまうことにつながる。そこで、クラッド層と電極との間に、クラッド層よりもドーパント濃度を高めた低抵抗率の GaP 光取出層を形成する方法が採用されている。この GaP 光取出層は、一定以上に厚みを増加した光取出層として形成すれば、素子面内の電流拡

10

20

30

40

50

散効果が向上するばかりでなく、層側面からの光取出量も増加するので、光取出効率をより高めることができるようになる。光取出層は、発光光束を効率よく透過させ、光取出し効率を高めることができるよう、発光光束の光量子エネルギーよりもバンドギャップエネルギーの大きい化合物半導体で形成する必要がある。特にGaPはバンドギャップエネルギーが大きく発光光束の吸収が小さいので、AlGaInP系発光素子の光取出層として多用されている。

【0005】

また、発光層部の成長に用いるGaAs基板は光吸収性基板（つまり不透明基板）なので、発光層部を成長後にGaAs基板を研削やエッチングで取り除き、代わりにGaP透明基板層を、単結晶基板の貼り合せや気相成長法により形成することも行われている。このようにすると、発光層部の第二主表面側の不透明基板がGaP透明基板層で置き換わり、その透明基板の側面からも光が取り出せるようになるし、該GaP透明基板の第二主表面側で反射層や電極により光を反射させ、その反射光を第一主表面側からの直接光束と合わせて取り出すこともできるので、素子全体の光取出効率を高めることができる。以下、GaP光取出層やGaP透明基板層を総称する概念を、GaP透明半導体層と称する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、GaP透明半導体層の側面領域は、GaP単結晶の劈開面である $\{110\}$ 面に一致させておく（ただし、前述のオフアングルを付与する場合は、 $\{110\}$ ジャストの向きから 1° 以上 25° 以下の範囲でずれていてもよい）、ウェーハのハーフダイシングと劈開によるブレーキングとを組み合わせることで、チップ化がより容易になると考えられている。また、ウェーハをフルダイシングしてチップ化する工程を採用する場合でも、ダイシング面が劈開面と一致していることで、ダイシングの負荷が小さくてすみ、チップングも生じにくくなる。閃亜鉛鉱型結晶構造のIII-V族化合物半導体素子は、上記の利点を生かすため、本発明の対象となる発光素子に限らず、 (100) 主表面のウェーハ（以下、単に (100) ウェーハともいう）をダイシングして製造する場合、図25に示すように、そのダイシングの向きは $\langle 110 \rangle$ 方向とするのが固定概念となっている。例えば、特許文献3には、 (100) ウェーハをオリエンテーションフラットと平行にダイシングする発光素子の製法が例示されているが、 (100) ウェーハのオリエンテーションフラットは通常 $\{110\}$ 面と平行に形成されるから、該特許文献3におけるダイシング方向は $\langle 110 \rangle$ 方向である。

【0007】

しかし、本発明者が検討したところ、機械的な加工に伴う転位などの結晶欠陥は劈開面に沿って入りやすいことから、側面が $\{110\}$ 面からなるGaP透明半導体層においては、層側面と平行な結晶欠陥が多数形成されやすく、これが却って素子製造上悪影響を及ぼしやすいことが判明した。具体的には、AlGaInP発光層部とGaP透明半導体層との間では、格子定数の相違から不整合応力を生じやすく、劈開面である $\{110\}$ に沿ったダイシングでは、図25下に示すように、不整合応力下で劈開面（ひいてはチップエッジ）に沿った層状のクラックが発生しやすく、チップのエッジ等に欠けなどの不良を生じやすい問題がある。

【0008】

本発明の課題は、AlGaInP発光層部とGaP透明半導体層とを有した発光素子において、ダイシング時にエッジチップング等の不良が生じ難い製造方法と、それにより得られる発光素子とを提供することにある。

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

【0009】

上記の課題を解決するために、本発明の発光素子の製造方法は、

組成式 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ）にて表される化合物のうち、GaAsと格子整合する組成を有する化合物にて各々構成された

10

20

30

40

50

第一導電型クラッド層、活性層及び第二導電型クラッド層がこの順序で積層されたダブルヘテロ構造を有し、かつ主表面が(100)面である発光層部と、該発光層部に対し結晶方位が一致するように積層された厚さ10 μm以上のGaP透明半導体層とを有する発光素子ウェーハを、前記GaP透明半導体層の側面が{100}面となるようにダイシングし、該ダイシングにより形成される前記{100}面からなる前記GaP透明半導体層の側面を、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素と水とを、その合計が90質量%以上となるように含有し、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素との合計質量含有率が水の質量含有率よりも高い面粗し用エッチング液にてエッチングすることにより面粗し突起部を形成する面粗し工程を実施することを特徴とする。

【0010】

10

また、本発明の発光素子は、

組成式 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ (ただし、 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)にて表される化合物のうち、GaAsと格子整合する組成を有する化合物にて各々構成された第一導電型クラッド層、活性層及び第二導電型クラッド層がこの順序で積層されたダブルヘテロ構造を有し、かつ主表面が(100)面である発光層部と、

該発光層部に対し結晶方位が一致するように積層されたGaP透明半導体層とを有し、かつ素子側面部が、GaP透明半導体層の側面が{100}面となるようにダイシングして形成されたものであることを特徴とする。

【0011】

本発明において、「GaAsと格子整合する化合物半導体」とは、応力による格子変位を生じていないバルク結晶状態にて見込まれる、当該の化合物半導体の格子定数を a_1 、同じくGaAsの格子定数を a_0 として、 $\{|a_1 - a_0| / a_0\} \times 100$ (%)にて表される格子不整合率が、1%以内に収まっている化合物半導体のことをいう。また、「組成式 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ (ただし、 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)にて表される化合物のうち、GaAsと格子整合する化合物」のことを、「GaAsと格子整合するAlGaInP」などと記載する。また、活性層は、AlGaInPの単一層として構成してもよいし、互いに組成の異なるAlGaInPからなる障壁層と井戸層とを交互に積層した量子井戸層として構成してもよい(量子井戸層全体を、一層の活性層とみなす)。

20

【0012】

30

また、本発明においては、採用される好適な面をミラー指数{hkl}で表している場合、特に断りのない限り、当該指数ジャストの面{hkl}」に対し、25°以下の範囲で傾いている面も、本発明の効果達成に過度の不利が発生するものでない限り、その指数の面の概念に属するものとし、区別の必要がある場合は{hkl}_{OFF}等と記載する。

【0013】

本発明者は鋭意検討を行った結果、AlGaInP発光層部上にGaP光取出層を形成した発光素子においては、図4に示すように、側面が{100}面となるようにダイシングを行なうと、側面が{110}面となるようにダイシングを行った場合と比較して、ダイシング後の素子チップエッジに欠け等の不良を大幅に生じ難くなることを見出し、上記本発明を完成するに至ったものである。つまり、ダイシング面が劈開面と高角度(特に20°超、例えば(100)」とした場合は、劈開面との角度は45°となる)、劈開性のクラックが仮に発生しても、図4下図に示すように、クラックはチップエッジと交差する向きに現われるので、欠け等による不良発生を大幅に抑制することができる。なお、上記の通りダイシングによる側面は、{100}」に対し、25°以下(望ましくは15°以下)の範囲で傾いていてもよく、主表面である(100)面においてダイシング方向は<100>」に対し25°以下(望ましくは15°以下)の範囲で傾いていてもよい。

40

【0014】

GaP透明半導体層は、発光層部の光取出側となる第一主表面側に形成されるGaP光取出層として形成することもできるし、発光層部の光取出側とは反対側である第二主表面側に形成されるGaP透明基板層として形成することもできる。また、GaP光取出層と

50

G a P 透明基板層との両者を備えた発光素子を構成することも可能である。

【 0 0 1 5 】

上記本発明の発光素子の製造方法においては、ダイシングにより形成される { 1 0 0 } 面からなる G a P 透明半導体層の側面を、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素と水とを、その合計が 9 0 質量 % 以上となるように含有し、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素との合計質量含有率が水の質量含有率よりも高い面粗し用エッチング液にてエッチングすることにより面粗し突起部を形成する面粗し工程を行なうことができる。この場合、本発明の発光素子は、G a P 透明半導体層の側面に、異方性エッチングによる面粗し突起部が形成されたものとなる。酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素と水の合計は 9 0 質量 % 以上であり、これ以下の含有率では面粗し突起部を効率良く形成できない。また、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素との合計質量含有率が水の質量含有率より低くなっても、同様に面粗し突起部を効率良く形成できない。なお、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素と水との合計を 1 0 0 質量 % から差し引いた残部は、(1 0 0) 面上での G a P に対する異方性エッチング効果が損なわれない範囲内で、他の成分 (例えば酢酸以外のカルボン酸等) で占められていてもよい。

【 0 0 1 6 】

この方法によると、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素とを含有する、本発明特有の面粗し用エッチング液を用いることで、(1 0 0) 面からなる G a P 透明半導体層の側面をエッチング液と接触させるだけで、異方性エッチング的な原理による凹凸形成が顕著に進行する。その結果、G a P 透明半導体層の側面に面粗し突起部が顕著に形成された本発明の発光素子が得られる。

【 0 0 1 7 】

異方性エッチングにより形成される面粗し突起部は、{ 1 1 1 } 面で囲まれた正八面体を基本形状として形成されることから、従来のような { 1 1 0 } 面上では、図 6 に示すように、面粗し突起部は正八面体の軸線を含む平面で縦割りにしたような扁平形状となり、異方性エッチングによる深い凹凸形成が本質的に困難である。また、該正八面体機械的な加工に伴う転位などの結晶欠陥は劈開面に沿って入りやすいので、劈開後ないしダイシング後の面には、比較的高密度に転位等が残留しやすく、化学エッチングはより進みにくい。従って、{ 1 1 0 } 面からなる G a P 透明半導体層の側面に面粗し突起部を顕著に形成することは本質的に困難である。しかし、これを { 1 0 0 } 面に変更することで、側面光取出領域に形成される面粗し突起部の形状が、図 5 に示すようなピラミッド形状となり、側面を { 1 1 0 } 面とした場合の図 6 の形態と比較して、はるかに深い凹凸形成が可能となるので、側面からの光取出効率を大幅に向上できる。

【 0 0 1 8 】

なお、G a P 単結晶の { 1 0 0 } 面上への異方性エッチングは、従来、適当な異方性エッチング液が存在しなかったために、本質的に困難とみなされていた技術である。それを裏付ける文献を、特許文献 1 及び特許文献 2 として例示し、以下、詳しく説明する。まず、特許文献 1 あるいは特許文献 2 には、G a P 光取出層の第一主表面を適当なエッチング液により面粗し処理 (フロスト処理とも称される) して微細な凹凸を形成することで、光取出し効率が高められる主旨の開示がある。しかし、G a P 透明半導体層の側面に異方性エッチングにより面粗し処理を行なう技術については、これに想到することを明らかに妨げる開示がある。

【 0 0 1 9 】

まず、上記特許文献 1 には、エッチング液を用いた面粗し処理では露出面方位により粗面化できる面とできない面が発生するため、常にチップ上面が粗面化できるとは限らず光取出し効率の向上に制約があり、高輝度化が困難である、との開示がある。特許文献 2 には、より具体的に、「一般に半導体基板の主面は (1 0 0) 面又は (1 0 0) ± 数度 O F F した面であり、この上に成長された各半導体層の表面も (1 0 0) 面又は (1 0 0) ± 数度 O F F した面であり、(1 0 0) 面又は (1 0 0) ± 数度 O F F した面を粗面化するのは難しい」との開示がある。特許文献 2 において光取出層として例示されているのは G a A l A s であるが、特許文献 1 は G a P 光取出層が例示され、その第一主表面はやはり

10

20

30

40

50

(100)面である。

【0020】

つまり、特許文献1及び特許文献2の開示内容を総合すると、第一主表面が(100)面であるGaP光取出層は、GaP用として従来知られているエッチング液(特許文献1の段落0026によると、塩酸、硫酸、過酸化水素、もしくはそれらの混合液である)を使用する限り、該第一主表面を単純にエッチング液に浸漬しただけでは面粗しできず、光取出し効率を十分に改善できる凹凸を形成することが困難であることが明らかである。

【0021】

特許文献1では、その具体的な解決法として、GaP光取出層の(100)主表面を、微細にパターンニングされた樹脂マスクで覆ってエッチングする方法が開示されている。該文献内では、そのエッチング方法として形式的にウェットエッチング(化学エッチング)についても示唆されているが、実施例も含めて具体的な開示があるのは全てRIE(Reactive Ion Etching: 反応性イオンエッチング)によるドライエッチングだけであるが、ドライエッチングは高価であり、一度に処理できる基板面積も小さく効率が非常に悪い欠点がある。また、本発明者が検討する限り、塩酸、硫酸、過酸化水素、もしくはそれらの混合液による化学エッチングでは、マスク下側へのエッチングの回り込みが大きくなるため、GaP光取出層に文献2に示すような顕著な凹凸を形成することは不可能である。

【0022】

他方、特許文献2は光取出層自体がGaAlAsなので、GaP光取出層の(100)主表面をエッチングにより凹凸形成するための具体的な情報を何ら与えるものではない。また、三角断面を有したマクロな溝状の二次パターンを機械的な加工により形成して、エッチングが容易となる(111)面を露出させ、その二次パターンの表面に化学エッチングするという方法を採用しているが、機械的な溝入れ加工が必要となる分だけ工数が増える欠点がある。

【0023】

そして、特許文献1ないし特許文献2の面粗し方法は、マスク形成や溝入れ加工など、ウェーハの主表面にしか行なえない工程の採用が必須であるから、結果としてウェーハのダイシングにより生ずるチップ側面には面粗し処理できないことが明らかである。特に、特許文献1のごときRIEなどのドライエッチングでは、エッチングビームの指向性が強いので、層主表面に向けられたエッチングビームを回りこませて側面エッチングするようなことは、まず絶望的である。

【0024】

本発明者は、この状況を打開するために鋭意研究を重ねた結果、上記組成の新たな異方性エッチング液を見出し、これを用いることで、GaP単結晶の(100)面を効果的に異方性エッチングできる方法確立した。その結果、従来は到底不可能とみなされていた、GaP透明半導体層の{100}側面にも簡単にかつ顕著に異方性エッチングによる面粗し突起部を形成できるようになる。

【0025】

以下、異方性エッチングの原理について簡単に説明する。結晶粒界が存在しない化合物半導体単結晶の表面に、化学エッチングにより面粗し突起部が形成できるためには、用いるエッチング液が特定方位の結晶面上にて他の方位の結晶面よりもエッチング速度が速くなること(そのエッチングに有利となる面を、以下、優先エッチング面という)、すなわち面方位に依存した異方性エッチングが可能でなければならない。異方性エッチングが進行した結晶表面は、面指数は異なるが結晶学的には等価な優先エッチング面が組み合わさって結晶表面に表れ、結晶構造特有の幾何学に由来した凹凸形状を生ずる。立方晶系のGaPでは最密充填面である{111}グループの面が優先エッチング面となる。面指数の逆符号のものを同一面とみなせば、{111}グループには方位の異なる4つの面が存在し、異方性エッチングによる面粗し処理では、これらが組み合わさって、前述のごとく、図5のようなピラミッド型の凹凸を生じやすい傾向にある。

【0026】

本発明にて採用するGaP透明半導体層の{100}側面は、優先エッチング面である(111)面から大きく傾いた(100)面であり(ジャストの(100)面で約55°)、初期段階でのエッチング進行により優先エッチング面を選択的に露出させることができれば、凹凸形成が顕著に進むようになる。上記本発明で採用する面粗し用エッチング液は、GaPに対する(100)結晶面上でのエッチング速度もある程度大きいばかりでなく、(111)面との間でのエッチング速度に適当な差があり、(111)面を選択的に露出させつつ凹凸形成する効果が高いものと考えられる。特許文献1に開示された従来の化学エッチング液(塩酸、硫酸、過酸化水素、もしくはそれらの混合液)は、(100)面上でのエッチング速度が極端に小さく、初期段階からエッチングがほとんど進まない形となっているか、逆に(100)面上でのエッチング速度が、(111)面上でのエッチング速度に近づきすぎており、エッチングが進んでも{111}グループの面露出が顕著でなくなるため、(100)面上に面粗し突起部を適切に形成できないものと考えられる。

10

【0027】

面粗し用エッチング液は、

酢酸(CH_3COOH 換算): 37.4質量%以上94.8質量%以下、

弗酸(HF 換算): 0.4質量%以上14.8質量%以下、

硝酸(HNO_3 換算): 1.3質量%以上14.7質量%以下、

ヨウ素(I_2 換算): 0.12質量%以上0.84質量%以下

の範囲で含有し、かつ、水の含有量が2.4質量%以上45質量%以下のものを採用するのがよい。いずれの成分も上記組成の範囲外になると、GaP単結晶の(100)面に対する異方性エッチング効果が十分でなくなり、GaP透明半導体層に面荒らし突起部を十分に形成できなくなる。面粗し用エッチング液は、より望ましくは、

20

酢酸(CH_3COOH 換算): 45.8質量%以上94.8質量%以下、

弗酸(HF 換算): 0.5質量%以上14.8質量%以下、

硝酸(HNO_3 換算): 1.6質量%以上14.7質量%以下、

ヨウ素(I_2 換算): 0.15質量%以上0.84質量%以下

の範囲で含有し、かつ、水の含有量が2.4質量%以上32.7質量%以下のものを採用するのがよい。すなわち、GaP単結晶の(100)面に対する異方性エッチング効果を高めるには、特に水の含有量を上記のように少なく留め、かつ、酸主溶媒の機能を水ではなく酢酸に担わせることが重要であるともいえる。

30

【0028】

エッチング液に浸漬するだけで異方性エッチング効果によりGaP透明半導体層に面粗し突起部を形成できるということは、特許文献1, 2のごときマスク形成や溝形成が本来不可能な、GaP透明半導体層の側面部にも面粗し突起部を容易に形成できることを意味する。特に、GaP透明半導体層が厚さ10 μm 以上に形成されている場合、その側面に面粗し突起部を形成することにより、GaP透明半導体層の厚さ増大により側面面積が増大していることとも相俟って、素子の光取出効率を大幅に高めることができる。これらは、特許文献1や特許文献2に開示の技術では決して達成できない効果であるといえる。なお、GaP透明半導体層の側面からの光取出効率を高めるためには、GaP透明半導体層の厚さが40 μm 以上(上限は例えば200 μm 以下)であるとなお望ましい。

40

【0029】

図10は、GaP透明半導体層からの発光光束の取出概念を模式的に説明した図である。GaP透明半導体層の屈折率を n_1 (概ね3.45)、その周囲の媒体の屈折率を n_2 としたとき、GaP透明半導体層の光取出面に対する発光光束IBの入射角(面法線とのなす角度)が、臨界角度以上に大きくなると発光光束IBは光取出面で全反射を起こし、素子内に反射光RBとなって戻る。こうした反射光は、臨界角未満の入射角となるまで内部反射を繰り返すことで、漸く取出光EBとして層外に脱出できることになる。しかし、その間に結晶内部での吸収や散乱により相当量の発光光束が失われる確率が高くなる。この臨界角度は、周囲の媒体が空気($n_2=1$)のとき約16.8°とかなり小さく

50

、エポキシ樹脂モールド ($n_2 = 1.6$) を用いても、せいぜい約 27.6° である。光取出面上のある点に入射する発光光束のうち、全反射せずに外部に取出可能となるのは、該点を通る面法線を軸として、該法線と角度 θ をなす母線を回転させて得られる円錐の内部に存在する光束に限られる。この円錐のことを取出コーンとも称している。

【0030】

一方、図11に示すように、層面内に多数の点光源が集合したものとして発光層部を捉えると、個々の点光源からの発光光束は四方八方に広がりつつ放出される。この場合、その点光源から光取出面に向けて下ろした法線を考えると、その法線と θ 以上の角度をなして放出される発光光束は、光取出面が平面であれば、該面への入射角度も θ 以上となることは幾何学的に自明なので、全反射により層内に光は戻る。従って、GaP光取出層の主光取出領域と側面光取出領域については、各領域が平面状に形成されている場合は、前述の点光源から各領域へ下ろした法線周りに、該点光源を頂点とする同様の円錐を考慮することができる。該点光源から各領域に向う発光光束のうち外部に取出可能になるのは、上記の円錐内に入るものだけである（この円錐を脱出コーンと称する）。他方、光取出領域に面粗し突起部を形成すれば、凹凸表面上での実質的な入射角度で考えたとき、取出可能な低角度で入射する光束の比率が大幅に増加し、また、凹凸形成により領域の表面積も増加するから、平面状の領域では脱出コーンから外れた光束も効果的に取り出せるようになる。

10

【0031】

取出コーン（あるいは脱出コーン）の頂角を決めるのは全反射臨界角度 θ_c であるが、その θ_c は前述のごとくせいぜい $17 \sim 27^\circ$ と小さい。発光層部の光取出側の主表面においては、点光源上に立つ取出コーンが切り取る領域の比率が疎となり、取出コーン外となって反射により層内に戻る発光光束の比率も大きい。しかし、この反射光は内部反射を繰り返せば、GaP透明半導体層の側面から脱出できる可能性がある。方形のチップの場合、GaP透明半導体層の4つの側面がいずれも光取出領域として利用できるので、該層の側面からの光取出効率を改善することがきわめて重要である。従って、該側面に面粗し突起部を形成しておけば、発光素子全体の光取出し効率は大幅に改善できる。

20

【0032】

なお、ダイシング工程後に、GaP透明半導体層の側面光取出領域に形成された加工ダメージ層が過度に残留していると、その後の化学エッチングによる面粗し突起部の形成が進みにくくなるばかりでなく、面粗し突起部形成後にも加工ダメージ層が一部残留し、発光光束への吸収や散乱の原因ともなりうる。そこで、ダイシング工程後に、GaP透明半導体層の側面光取出領域に形成された加工ダメージ層を、硫酸・過酸化水素水溶液からなるダメージ除去用エッチング液にてエッチング除去した後、さらに面粗し用エッチング液にてエッチングすることにより、面粗し突起部を形成することが有効である。GaPにおいて硫酸・過酸化水素水溶液は、加工ダメージ層を含め結晶を均一にエッチングする効果には優れているので、面粗し用エッチングに先立って側面光取出領域の加工ダメージ層を十分に除去することができ、面粗し突起部の形成促進と加工ダメージ層残留抑制を図ることができる。

30

【0033】

前述の面粗し用エッチング液を用いて形成する面粗し突起部は、エッチング液組成やエッチング条件（エッチング温度や時間）の調整により、種々の形態にて形成できる。例えば、面粗し突起部をなす突起部の先端側を曲面状に丸められた形状とすることが可能である。この形状は、上記面粗し用エッチング液によりGaP (100) 面上にて異方性エッチングを進行させるときの、比較的初期のステージで得られるものであり、該丸められた曲面上では該入射角度がどの位置でも比較的小さくなるので、取出し効率を高めることができる。この効果は、上記の突起部が、突起部基端側を構成するとともに先端側に向けて先細りとなる本体と、該本体の先端側にボール状に膨出する形態にて一体化された先端膨出部とを有する形状となっているとき、より高められる。

40

【0034】

50

なお、面粗し突起部は、異方性エッチングにより形成した基本形状に対し、さらに等方性エッチング液により丸めエッチング処理が施されたものとして形成することもできる。これにより面粗し突起部の外面が凸曲面状となってより球面形態に近づき、光取出効率をさらに高めることができる。

【0035】

また、GaP透明半導体層の側面（{100}面）に複数分散形成された面粗し突起部は、少なくとも突出基端部外面が複数平面に囲まれた多面体状とされ、かつ、側面上の予め定められた方向において、同じ突起部内にて対向する2つの面と、GaP光取出層の第一主表面とが形成する鋭角側の角度をそれぞれ θ_1 及び θ_2 としたとき、 θ_1 及び θ_2 がいずれも 30° 以上であり、かつ、 $\theta_1 > \theta_2$ となっているものが主体的に形成されている構成とすることができる。異方性エッチングを用いると、突起部の外面（特に、基端側をなす本体部分の外面）が、面指数の異なる優先エッチング面（具体的には{111}）の組合せにより多面体状（例えば多角錐状）に形成されやすい。そして、上記予め定められた方向において同じ突起部内にて対向する2つの面と、GaP透明半導体層の側面をなす基準面とが形成する鋭角側の角度 θ_1 及び θ_2 をいずれも 30° 以上とすることで、発光光束の入射角度を小さくする効果が高められ、取出し効率の向上に寄与する。そして、上記のごとく、一方の角度 θ_1 と他方の角度 θ_2 との間に敢えて差をつけることで、光取出効率は一層向上する。

【0036】

次に、GaP透明半導体層は、発光層部に貼り合わされた単結晶基板とすることが可能である。この場合、GaP単結晶基板を該発光層部に重ね合わせ、 100° 以上 700° 以下の比較的低温で貼り合わせ熱処理することにより、該単結晶基板を発光層部に直接貼り合わせることができ、GaP透明半導体層を簡便に形成することができる。一方、GaP透明半導体層は、発光層部に対し気相成長法（例えば、ハイドライド気相成長法（Hydride Vapor Phase Epitaxial Growth Method：以下、HVPE法という））によりエピタキシャル成長したものであるとして構成することができる。

【0037】

次に、MOVPE法によりAlGaInP発光層部を成長する場合、適度なオフアングルを成長用のGaAs基板に付与しておくことで、上記のようなIII族元素の規則化や偏りが大幅に軽減され、発光スペクトルプロファイルや中心波長の揃った発光素子が得られる。また、MOVPE法により成長した混晶発光層部の上に、III-V族化合物半導体よりなるGaP透明半導体層を、HVPE法を用いて形成すると、最終的に得られるGaP透明半導体層の表面に、GaAs基板のオフアングルに由来したファセットや面荒れがほとんど生じず、ひいては平滑性の良好なGaP透明半導体層が得られる。この効果は、上記オフアングルが 10° 以上 20° 以下である場合に特に顕著である。

【0038】

発光層部が、結晶主軸が $\langle 100 \rangle$ 方向から 1° 以上 25° 以下のオフアングルを有したGaAs基板上にエピタキシャル成長されたものである場合、GaP透明半導体層の結晶方位を、オフアングルが付与された発光層部に一致させておくことが望ましい。発光層部とGaP透明半導体層との結晶方位が一致していないと、両層間のオーミック接合性が損なわれ、発光素子の順方向電圧の増加等を招く場合があるからである。気相成長法によりGaP透明半導体層を形成する場合は、その結晶方位は必然的に発光層部の結晶方位と一致することになるが、単結晶基板の貼り合わせによって形成する場合は、用いる単結晶基板にも、発光層部と同じ向きに同じ角度のオフアングルを付与しておく必要がある。

【0039】

発光層部及びGaP透明半導体層が、上記のごとく、結晶主軸が $\langle 100 \rangle$ 方向から 1° 以上 25° 以下のオフアングルを有したGaAs基板上にエピタキシャル成長されたものである場合、前述の面粗し用エッチング液により、GaP透明半導体層の側面に異方性エッチングを施すと、該側面も（100）面からオフアングル角度だけ傾くことになるので、{111}面の組合せにて形成される突起部も傾いて形成される。つまり、前述の

1 > 2を満たす突起部をきわめて容易に形成することができる。ジャストの[100]軸と、オフアングルされた結晶主軸とを結ぶ向きを前述の予め定められた方向として、該向きに対向する2つの{111}面からなる突起部外面と、オフアングルされたGaP光取出層の第一主表面とのなす角度を1及び2としたとき、(111)面と(100)面とのなす角度はおよそ55°であるから、最大25°のオフアングルが施されても、小角側である2は30°を下回ることがない。他方、大角側の1は最大80°程度までの切り立ち面とすることができる。

【0040】

上記のように1 > 2を満たす突起部40fが、1 = 2となっている突起部よりも光取出効率が増加する理由については、次のように考えられる。図9に示すように、(100)面上の1 = 2となっている突起部の場合、突起部上の任意の点には前述の取出コーンEC1を設定できる。この取出コーンEC1に入射する光が取出光EBとなるが、該光が反対側の面で反射されて上記取出コーンEC1内に入射することを考え、その反射面への入射光IBは、突起部40fが形成される基面(100)を横切って突起部40f内に入射するものとする。すると、この入射光IBが取出コーンEC1内に入射する反射光となるためには、光学的には、反射面に関して取出コーンEC1と面対象となる仮想的な取出コーンEC2内に入射光IBが入らなければならない。従って、上記の突起部40fの表面から光を取り出すための条件を求める問題は、幾何学的には基面(100)上の入射光IBの許容領域を求める問題に置換して考えることができる。

【0041】

その条件は、取出コーンEC2内に入射光IBが入ることであり、基面(100)上においては、該取出コーンEC2が切り取る領域S0が発光光束の取出を許容する領域となる。しかし、その基面がオフアングルにより傾き(100)_{OFF}になっていると、異方性エッチングの原理から突起部40fについては取出コーンEC2は(100)に対する方位が不変であるから、(100)_{OFF}に対してはだけ傾くことになる。すると、取出コーンEC2が切り取る領域は、(100)上のS0から(100)_{OFF}上のS1へと変化する。該領域が、突起部40fが基面に対して正立している(100)上ではほぼ最小(S0)となり、オフアングルによって傾いた基面上の領域の面積(S1)が、上記S0よりも大きくなるのは幾何学的に明らかである。すなわち、突起部40fの表面上のある点から脱出できる発光光束の基面上での許容領域は後者の方が大きくなり、結果として光取出効率の向上に寄与する。なお、図9では、オフアングルを(100)に対して下向きに設定しているが、上向きに設定した場合も結果は同じである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

以下、本発明の実施の形態を添付の図面を参照して説明する。

図1は、本発明の一実施形態である発光素子100を示す概念図である。発光素子100は、III-V族化合物半導体からなる発光層部24と、該発光層部24の第一主表面側に形成された、第一のGaP透明半導体層としてのGaP光取出層(ここではp型)20とを有する。また、発光層部24の第二主表面側には、第二のGaP透明半導体層としてのGaP透明基板層90が配置されている。本実施形態において、発光素子100のチップは、一辺が300μmの正形状の平面形態を有している。

【0043】

発光層部24は、ノンドープ($Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ (ただし、 $0 < x < 0.55$, $0 < y < 0.55$)混晶からなる活性層5を、p型($Al_zGa_{1-z})_yIn_{1-y}P$ (ただし $x < z < 1$)からなるp型クラッド層(第一導電型クラッド層)6とn型($Al_zGa_{1-z})_yIn_{1-y}P$ (ただし $x < z < 1$)からなるn型クラッド層(第二導電型クラッド層)4とにより挟んだ構造を有する。図1の発光素子100では、第一主表面側(図面上側)にp型AlGaInPクラッド層6が配置されており、第二主表面側(図面下側)にn型AlGaInPクラッド層4が配置されている。なお、ここでいう「ノンドープ」とは、「ドーパントの積極添加を行わない」との意味であり

、通常の製造工程上、不可避免的に混入するドーパント成分の含有（例えば $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 程度を上限とする）をも排除するものではない。この発光層部 24 は MOVPE 法により成長されたものである。n 型クラッド層 4 及び p クラッド層 6 の厚さは、例えばそれぞれ $0.8 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下（望ましくは $0.8 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下）であり、活性層 5 の厚さは例えば $0.4 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下（望ましくは $0.4 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下）である。発光層部 24 全体の厚さは、例えば $2 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下（望ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下）である。

【0044】

次に、GaP 光取出層 20 は、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下（望ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以上：本実施形態では例えば $100 \mu\text{m}$ ）の厚膜に形成され、図 2 に示すように、第一主表面の一部（ここでは中央部）を覆う形で光取出領域側金属電極 9 が形成されている。光取出領域側金属電極 9 には、電極ワイヤ 17 の一端が接合されている。光取出領域側金属電極 9 の周囲領域が主光取出領域 20p を形成している。また、GaP 光取出層 20 の側面は側面光取出領域 20s を形成している。GaP 光取出層 20 は上記のように厚く形成されることで、光取出領域側金属電極 9 を介した通電による発光駆動電流を素子面内に拡散させ、発光層部 24 を面内にて均一に発光させる電流拡散層としての機能を果たすとともに、層側面部からの取出光束も増加させ、発光素子全体の輝度（積分球輝度）を高める役割を担う。GaP は活性層 5 をなす AlGaInP よりもバンドギャップエネルギーが大きく、発光光束の吸収が抑制されている。

【0045】

本実施形態にて GaP 光取出層 20 は HVPE 法により成長されたものである（MOVPE 法でもよい）。なお、GaP 光取出層 20 と発光層部 24 との間には、GaP 層からなる接続層 20j が、発光層部 24 に続く形で MOVPE 法により形成されてなる。なお、接続層 20j は、AlGaInP からなる発光層部 24 と、GaP 光取出層 20 との間で、格子定数差（ひいては混晶比）を漸次変化させる AlGaInP 層としてもよい。なお、GaP 光取出層 20 は HVPE 法によるエピタキシャル成長層とする代わりに、GaP 単結晶基板の貼り合わせにより形成することも可能である。

【0046】

また、GaP 透明基板層 90 は GaP 単結晶基板の貼り合わせにより形成されたものであり（HVPE 法によるエピタキシャル成長層としてもよい：符号 91 は、AlGaInP からなる接続層である）、第二主表面の全面が Au 電極等からなる裏面電極 15 にて覆われている。GaP 透明基板層 90 の厚さは例えば $10 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下である。裏面電極 15 は、発光層部 24 から GaP 透明基板層 90 を透過して到来する発光光束に対する反射層を兼ねており、光取出し効率の向上に寄与している。また、裏面電極 15 と GaP 透明基板層 90 との間には、両者の接触抵抗を低減するための、AuBe 合金等からなる接合合金化層 15c がドット状に分散形成されている。接合合金化層 15c は、GaP 透明基板層 90 をなす化合物半導体層との合金化に伴い、反射率が多少低くなるため、これをドット状に分散形成し、その背景領域を高反射率の裏面電極 15 による直接反射面としてある。また、光取出領域側金属電極 9 と GaP 光取出層 20 との間には、AuGeNi 合金等からなる接合合金化層 9a が形成されている。また、GaP 光取出層 20 及び GaP 透明基板層 90 は、いずれも、ドーパント濃度が $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上 $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下に調整されている（なお、接合合金化層 9a 直下に、接触抵抗を高めるための高濃度ドーピング領域が形成される場合は、これを除いた領域のドーパント濃度を意味する）。

【0047】

図 3 に示すように、GaP 光取出層 20 の主光取出領域 20p と側面光取出領域 20s との双方に、化学エッチングによる面粗し突起部 40f、50f が形成されている。GaP 光取出層 20 の主光取出領域（第一主表面）20p は、凹凸をならした基準平面が、GaP 単結晶の（100）面とほぼ一致しており（ただし、後述の通り 1° 以上 25° 以下、本実施形態では 15° のオフアングルが付与されている）、面粗し突起部 40f は、平

10

20

30

40

50

坦な(100)結晶主表面を後述の面粗し用エッチング液と接触させることにより異方性エッチングして形成したものである。また、側面主光取出領域20Sも{100}面とほぼ一致しており、面粗し突起部50fを同様に異方性エッチングにより形成したものである。さらに、GaP透明基板層90の側面90Sも{100}面とほぼ一致している。領域20S及び90Sに面粗し突起部40f, 50fを形成することにより、発光素子100の光取出効率が大幅に高められる。なお、GaP光取出層20及びGaP透明基板層90の結晶方位は、発光層部24と一致させてある(つまり、オフアングル角度を合わせてある)。

【0048】

面粗し突起部40f, 50fをなす突起部の外面は、GaP単結晶の化学的な異方性エッチングにより、{111}面を主体に(突起部表面の50%以上)形成される。面粗し突起部40f, 50fは、突起部の平均的な高さが0.1μm以上5μm以下であり、突起部の平均間隔が0.1μm以上10μm以下である。また、側面光取出領域20Sについては、面粗し突起部50fの形成程度が主光取出領域20pよりも緩和されている。具体的には、側面光取出領域20Sに形成される面粗し突起部50fは、主光取出領域20pに形成される面粗し突起部40fよりも平均高さが小さいか(図3において、 $h_2 < h_1$)、あるいは平均形成間隔が大きい(図3において、 $2 > 1$)の少なくともいずれかを満たすものとなっている。

【0049】

以下、図1の発光素子100の製造方法について説明する。

まず、図15の工程1に示すように、成長用基板として、1°以上25°以下(本実施形態では15°)のオフアングルを付与したn型のGaAs単結晶基板1を用意する。次に、工程2に示すように、その基板1の主表面に、n型GaAsパuffers層2を例えば0.5μmエピタキシャル成長し、次いで、発光層部24として、各々($Al_x Ga_{1-x}$)_yIn_{1-y}Pよりなる、厚さ1μmのn型クラッド層4(n型ドーパントはSi)、厚さ0.6μmの活性層(ノンドープ)5及び厚さ1μmのp型クラッド層6(p型ドーパントはMg:有機金属分子からのCもp型ドーパントとして寄与しうる)を、この順序にてエピタキシャル成長させる。p型クラッド層6とn型クラッド層4との各ドーパント濃度は、例えば $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上 $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下である。さらに、図16の工程3に示すように、p型クラッド層6上に接続層20Jをエピタキシャル成長する。

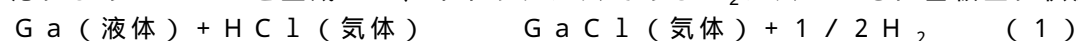
【0050】

上記各層のエピタキシャル成長は、公知のMOVPE法により行なわれる。Al、Ga、In(インジウム)、P(リン)の各成分源となる原料ガスとしては以下のようなものを使用できる;

- ・Al源ガス;トリメチルアルミニウム(TMAI)、トリエチルアルミニウム(TEAI)など;
- ・Ga源ガス;トリメチルガリウム(TMGA)、トリエチルガリウム(TEGA)など;
- ・In源ガス;トリメチルインジウム(TMIIn)、トリエチルインジウム(TEIn)など。
- ・P源ガス:トリメチルリン(TMP)、トリエチルリン(TEP)、ホスフィン(PH₃)など。

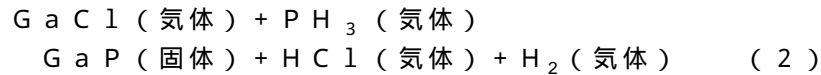
【0051】

図16の工程4に進み、p型GaPよりなるGaP光取出層20を、HVPE法により成長させる。HVPE法は、具体的には、容器内にてIII族元素であるGaを所定の温度に加熱保持しながら、そのGa上に塩化水素を導入することにより、下記(1)式の反応によりGaClを生成させ、キャリアガスであるH₂ガスとともに基板上に供給する。



成長温度は例えば640℃以上860℃以下に設定する。また、V族元素であるPは、P

H₃ をキャリアガスである H₂ とともに基板上に供給する。さらに、p 型ドーパントである Zn は、DMZn (ジメチル Zn) の形で供給する。GaCl は PH₃ との反応性に優れ、下記 (2) 式の反応により、効率よく GaP 光取出層 20 を成長させることができる：



【0052】

GaP 光取出層 20 の成長が終了したら、図 17 の工程 5 に進み、GaAs 基板 1 をアンモニア / 過酸化水素混合液などのエッチング液を用いて化学エッチングすることにより除去する。そして、GaAs 基板 1 が除去された発光層部 24 の第二主表面側 (接続層 91 の第二主表面である) に、別途用意された n 型 GaP 単結晶基板を貼り合わせて GaP 透明基板層 90 とする。

【0053】

以上の工程が終了すれば、図 18 の工程 7 に示すように、スパッタリングや真空蒸着法により、GaP 光取出層 20 の第一主表面及び GaP 透明基板層 90 の第二主表面に、接合合金化層形成用の金属層をそれぞれ形成し、さらに合金化の熱処理 (いわゆるシンター処理) を行なうことにより、接合合金化層 9a, 15c (図 1 参照; 図 18 では表示を省略) とする。そして、これら接合合金化層 9a, 15c をそれぞれ覆うように、光取出領域側電極 9 及び裏面電極 15 を形成し、発光素子ウェーハ W とする。

【0054】

続いて、工程 7 に示すように、GaP 光取出層 20 の主光取出領域 ((100) 主表面) に、面粗し用エッチング液 FEA を用いて異方性エッチングを施し、面粗し突起部 40f を形成する。面粗し用エッチング液は、酢酸と弗酸と硝酸とヨウ素とを含有する水溶液であり、具体的には

酢酸 (CH₃COOH 換算) : 37.4 質量% 以上 94.8 質量% 以下、
弗酸 (HF 換算) : 0.4 質量% 以上 14.8 質量% 以下、
硝酸 (HNO₃ 換算) : 1.3 質量% 以上 14.7 質量% 以下、
ヨウ素 (I₂ 換算) : 0.12 質量% 以上 0.84 質量% 以下
の範囲で含有し、かつ、水の含有量が 2.4 質量% 以上 45 質量% 以下のもの、より望ましくは、

酢酸 (CH₃COOH 換算) : 45.8 質量% 以上 94.8 質量% 以下、
弗酸 (HF 換算) : 0.5 質量% 以上 14.8 質量% 以下、
硝酸 (HNO₃ 換算) : 1.6 質量% 以上 14.7 質量% 以下、
ヨウ素 (I₂ 換算) : 0.15 質量% 以上 0.84 質量% 以下
の範囲で含有し、かつ、水の含有量が 2.4 質量% 以上 32.7 質量% 以下のものを採用する。液温は 40 以上 60 以下が適当である。

【0055】

異方性エッチングの進行により、GaP の平坦な (100) 主表面上に形成される面粗し突起部は、図 12 及び図 13 に示すように、突起部間の平坦領域 40p を縮小しつつ、徐々に {111} からなるピラミッド状の側面部の形成深さを増してゆく (後述の、{100} 側面上においても基本的には同じである)。その初期のステージでは、図 12 に示すごとく、突起部の先端側が曲面 40r の形で丸められた形状となる。この形状は、曲面 40r との接平面とのなす角度を発光光束との入射角度とみなすと、該曲面 40r 上では該入射角度がどの位置でも比較的大きくなるので、光取出し効率を高めることができる。また、突起部間に平坦領域 40p が適度に残留していることで、突起部外に取り出された発光光束の隣接する突起部への再入射も生じにくい。

【0056】

他方、さらにエッチングが進行すると、図 13 に示すように突起部の高さが増大するとともに、その形状にも変化が現われ、突起部基端側を構成するとともに先端側に向けて先細りとなる本体 40w と、該本体 40w の先端側にボール状に膨出する形態にて一体化され

た先端膨出部 40s とを有する形状となる。本体 40w の外面をなす傾斜した { 1 1 1 } 面の比率も増え、さらに、先端膨出部 40s がボール状となることで光取出において理想的な球面に形状が近づき、光取出し効率は一層良好となる。

【 0 0 5 7 】

その後、よりエッチングが進行すると、図 8 に示すように先端膨出部が消失し、突起部は側面のほぼ全体が { 1 1 1 } 面となって、先端の鋭いピラミッド状の形状（図 5 も参照）に近づく。この状態が突起部の形成密度が最も高く、突起部高さも大きいので、良好な光取出し効率を実現できる。

【 0 0 5 8 】

G a P 光取出層 20 の第一主表面が (1 0 0)_J 面である場合（つまり、図 15 の工程 1 でオフアングル角度 θ が 0° のとき）、図 7 のように、形成される突起部は直立した半正八面体形状に近く、2 枚の対向側面が (1 0 0)_J となす角度 θ_1 と θ_2 とは互いに等しい ($\theta_1 = \theta_2 = 0$; 約 55°)。しかし、オフアングル θ が付与されていると、図 8 に示すように、G a P 光取出層 20 の第一主表面 ((1 0 0)_{O F F}) に対し (1 0 0)_J も角度 θ だけ傾く。その結果、[1 0 0]_J 軸と G a P 光取出層 20 の第一主表面法線とを結ぶ向きにおいて、2 枚の対向側面が (1 0 0)_{O F F} となす角度 θ_1' 及び θ_2' は、(1 0 0)_J の法線傾斜方向に位置する角度 θ_1' の方が反対側の角度 θ_2' よりも大きくなる。これにより、光取出し効率がさらに向上する。なお、オフアングル角度 θ がゼロのときの角度 θ_0 を基準とすれば、オフアングル付与により、 $\theta_1' = \theta_0 + \theta$ 、 $\theta_2' = \theta_0 - \theta$ となる。オフアングル角度 θ が例えば 15° のとき、 $\theta_1' =$ 約 70°、 $\theta_2' =$ 約 40° となり、いずれも 30° より大きくなる。

【 0 0 5 9 】

図 18 に戻り、主光取出領域への面粗し突起部 40f の形成が終了すれば、図 4 に示すように、2 つの < 1 0 0 > 方向に沿って、ウェーハ W の第一主表面側からダイシング刃により溝 D G を形成する形で、個々のチップ領域にダイシングする。ダイシングの向きを < 1 0 0 > 方向とすることによって、チップ領域のエッジに沿った割れや欠けが生じ難くなる。該ダイシング時には、図 18 の工程 9 に示すように、結晶欠陥密度の比較的高い加工ダメージ層 20 D が形成される。該加工ダメージ層 20 D に含まれる多数の結晶欠陥は、発光通電時において電流リークや散乱の原因となるため、工程 10 に示すように、該加工ダメージ層 20 D を、ダメージ層除去用エッチング液 D E A を用いた化学エッチングにより除去する。ダメージ層除去用エッチング液 D E A としては硫酸 - 過酸化水素水溶液を使用する。該水溶液としては、例えば硫酸 : 過酸化水素 : 水の質量配合比率が 20 : 1 : 1 のものを使用でき、液温は 30℃ 以上 70℃ 以上に調整される。

【 0 0 6 0 】

その後、工程 11 に示すように、加工ダメージ層 20 D を除去したチップの側面に、前述の面粗し用エッチング液 F E A を接触させ、G a P 光取出層 20 の側面を異方性エッチングして面粗し突起部 50f を形成する。なお、本実施形態では、ウェーハ W を、粘着シート 61 を介して基材 60 に貼り付け、その状態でウェーハ W をフルダイシングしており、G a P 透明基板層 90 の側面にも面粗し突起部 50f が形成される。

【 0 0 6 1 】

なお、ダイシング後のチップ側面は、加工ダメージ層を除去しても残留応力層 20 が残る場合があり、面粗し用エッチング液 F E A による異方性エッチングが進みにくいことがある。しかし、図 4 のように、側面が { 1 0 0 } 面（ただし、{ 1 0 0 }_J に対して 25° 以下（望ましくは 15° 以下）の範囲で傾いていてもよい。）となるようにダイシングすることで、ダイシングの影響を受けない主表面よりは多少エッチングは進み難くはなるが、顕著な突起部を形成することが可能となる。図 23 及び図 24 は、具体的な形成例を示す走査型電子顕微鏡観察画像であり、図 23 が平面画像（倍率 5000 倍）、図 24 が斜視画像（倍率 10000 倍）である。用いたエッチング液は、酢酸 81.7 質量%、弗酸 5 質量%、硝酸 5 質量%、ヨウ素 0.3 質量%であり、水の含有率を 8 質量%に留めている。液温は 50℃、エッチング時間は 120 秒である。

【 0 0 6 2 】

なお、側面光取出領域 2 0 S への面粗し突起部 5 0 f の形成時に、そのエッチングの影響を、既に面粗し突起部 4 0 f を形成済みの主光取出領域 2 0 p に及ぼしたくないときは、図 1 2 の工程 9 ~ 1 1 に一点鎖線で示すように、主光取出領域 2 0 p をエッチングレジストによりマスキングしておくといよい。また、主光取出領域 2 0 p への面粗し突起部 4 0 f を形成前に先にダイシングを行ない、主光取出領域 2 0 p と側面光取出領域 2 0 S とに一括して面粗し突起部 4 0 f 及び 5 0 f を形成してもよい。

【 0 0 6 3 】

また、主光取出領域 2 0 p 及び側面光取出領域 2 0 S のいずれにおいても、面粗し突起部 4 0 f 及び 5 0 f は、図 1 4 に示すような異方性エッチングにより形成した基本形状 4 0 f ' (5 0 f ') に対し、さらに等方性エッチング液により丸めエッチング処理を行って、最終的な面粗し突起部 4 0 f (5 0 f) とすることもできる。等方性エッチング液としては、前述のダメージ層除去用エッチング液と同様の、硫酸 - 過酸化水素水溶液を使用することができる。

【 0 0 6 4 】

分離後の発光素子チップは、第二主表面側を A g ペースト層を介して金属ステージに接着し、さらに図 1 に示すように、光取出側電極 9 にボンディングワイヤ 9 w を接続し、さらにエポキシ樹脂からなる図示しないモールド部を形成すれば、最終的な発光素子が完成する。

【 0 0 6 5 】

以下、本発明の発光素子の、種々の変形例について説明する（図 1 の発光素子 1 0 0 と同一構成部分には同一の符号を付与して詳細は省略し、相違点のみ説明する）。図 1 9 の発光素子 2 0 0 は、図 1 の発光素子 2 0 0 において発光層部 2 4 の第二主表面側に G a P 透明基板層 9 0 を貼り合わせる代わりに、A u あるいは A g （ないしこれらを主成分とする合金）からなる金属反射層 1 0 を配置した構成である。発光層部 2 4 からの発光光束が金属反射層 1 0 によって主光取出領域側に反射され、主光取出領域側の指向性が高い発光素子を実現する。本実施形態では、発光層部 2 4 の第二主表面に、金属反射層 1 0 を介して導電性の S i 基板 7 が貼り合わされている。S i 基板 7 の第二主表面には裏面電極 1 5 が形成されているが、該裏面電極 1 5 は反射面を形成しないため、接合金属層 1 5 d は S i 基板 7 の第二主表面全面に形成されている。また、金属反射層 1 0 と発光層部 2 4 との間には、ドット状の接合金属化層 3 2 （例えば A u G e N i 合金からなる）が分散形成されている。

【 0 0 6 6 】

図 2 0 の発光素子 3 0 0 は、不透明基板である G a A s 基板 1 を敢えて除去せずに、そのまま素子基板として流用した例を示す。図 2 1 の発光素子 4 0 0 は、G a A s 基板 1 の外周縁部を切り欠いて発光層部 2 4 の第二主表面側周縁部を露出させ、ここからも光取出可能に構成した例を示す。

【 0 0 6 7 】

また、図 2 2 の発光素子 5 0 0 は、図 1 の発光素子 1 0 0 から G a P 光取出層 2 0 を省略し、第一導電型クラッド層 6 の厚みを増加させるとともに、光取出側となる第一主表面に面内方向の導電性を高めるための高濃度ドーピング領域 6 h を形成してある。第一導電型クラッド層 6 の側面及び第一主表面には、面粗し凹凸部は形成されていない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 8 】

【 図 1 】 本発明の発光素子の一例を示す側面断面模式図。

【 図 2 】 同じく平面図模式図。

【 図 3 】 図 1 の G a P 光取出層に形成する面粗し突起部の概念図。

【 図 4 】 図 1 の発光素子を製造するためのダイシング方向の設定例を効果とともに示す図。

【 図 5 】 異方性エッチングにより { 1 0 0 } 基面上に形成する面粗し突起部の基本形状概

10

20

30

40

50

念図。

【図6】異方性エッチングにより{110}基面上に形成する面粗し突起部の基本形状概念図。

【図7】面粗し突起部の第一の模式図。

【図8】面粗し突起部の第二の模式図。

【図9】{100} O_{FF} 基面上に形成する面粗し突起部の、傾斜による光取出効率向上の推定原理を説明する図。

【図10】全反射臨界角度の説明図。

【図11】主光取出領域と側面光取出領域との光取出効果の差を説明する図。

【図12】面粗し突起部の第三の模式図。

10

【図13】面粗し突起部の第四の模式図。

【図14】面粗し突起部の第五の模式図。

【図15】図1の発光素子の製造方法を示す工程説明図。

【図16】図15に続く工程説明図。

【図17】図16に続く工程説明図。

【図18】図17に続く工程説明図。

【図19】図1の発光素子の第一の変形例を示す側面断面模式図。

【図20】図1の発光素子の第二の変形例を示す側面断面模式図。

【図21】図1の発光素子の第三の変形例を示す側面断面模式図。

【図22】図1の発光素子の第四の変形例を示す側面断面模式図。

20

【図23】面粗し突起部の第一観察例を示す走査型電子顕微鏡観察画像。

【図24】面粗し突起部の第二観察例を示す走査型電子顕微鏡観察画像。

【図25】従来の発光素子の製造方法におけるダイシング方向を、問題点とともに示す説明図。

【符号の説明】

【0069】

4 第一導電型クラッド層

5 活性層

6 第二導電型クラッド層

20 GaP光取出層(GaP透明半導体層)

30

20p 主光取出領域

20S 側面光取出領域

24 発光層部

90 GaP透明基板層(GaP透明半導体層)

90S 側面

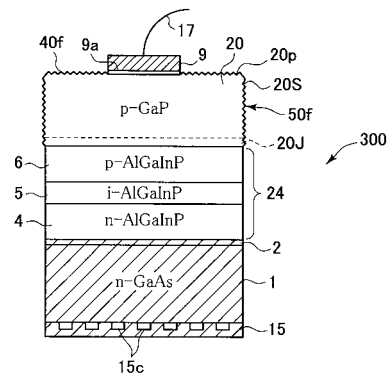
W 発光素子ウェーハ

40f 面粗し突起部

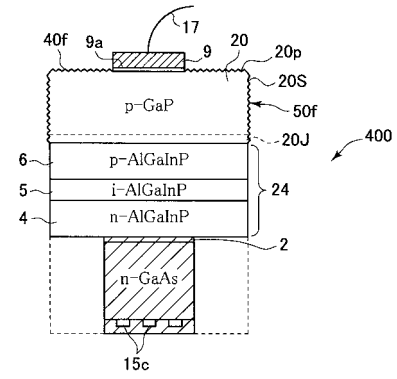
50f 面粗し突起部

100, 200, 300, 400, 500 発光素子

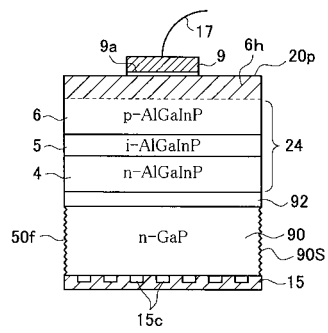
【図 20】



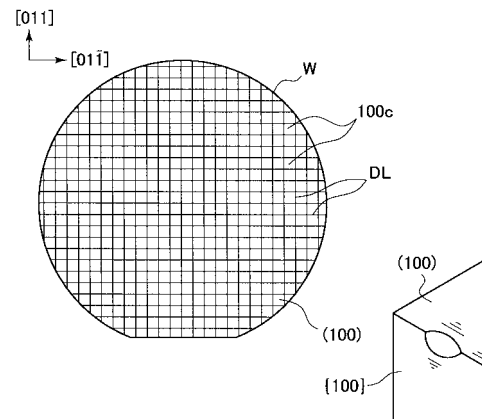
【図 21】



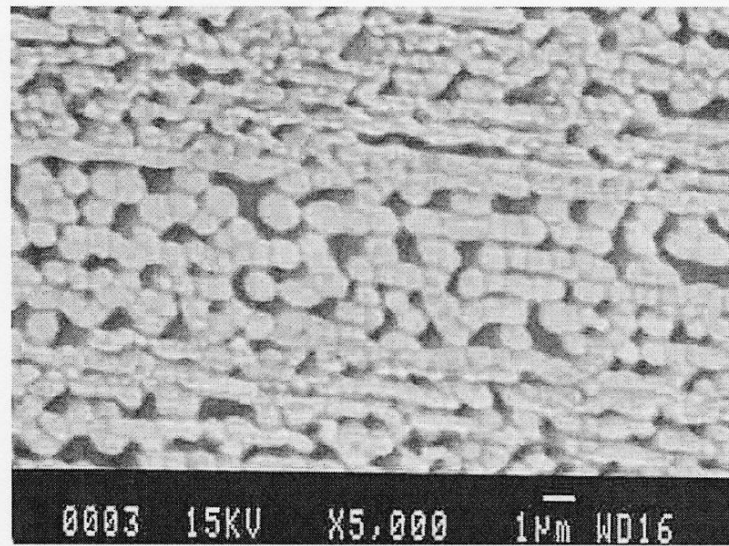
【図 22】



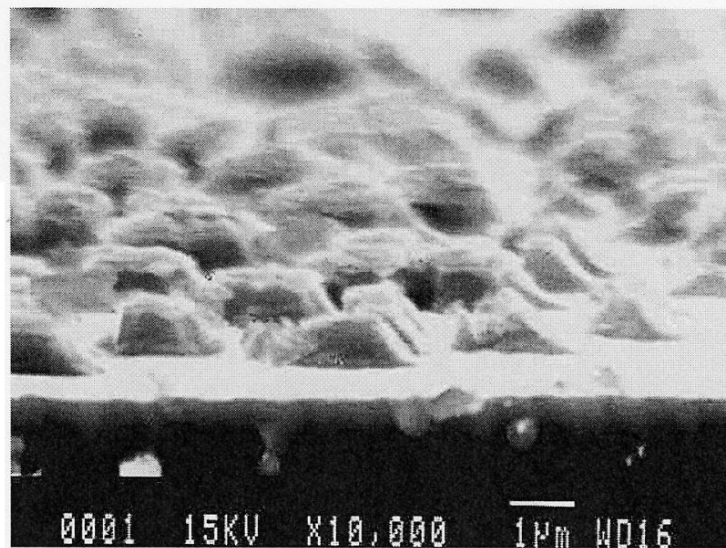
【図 25】



【図 23】



【図 24】



フロントページの続き

審査官 金高 敏康

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 9 6 6 3 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 9 0 8 9 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 7 8 1 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 1 8 3 8 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 3 3 / 0 0
H 0 1 L 2 1 / 3 0 8