

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4765415号
(P4765415)

(45) 発行日 平成23年9月7日 (2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日 (2011.6.24)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 33/22 (2010.01)

HO 1 L 33/38 (2010.01)

HO 1 L 33/00 1 7 2

HO 1 L 33/00 2 1 0

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-162628 (P2005-162628)	(73) 特許権者	000005120
(22) 出願日	平成17年6月2日 (2005.6.2)		日立電線株式会社
(65) 公開番号	特開2006-339426 (P2006-339426A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成18年12月14日 (2006.12.14)	(74) 代理人	100071526
審査請求日	平成19年7月19日 (2007.7.19)		弁理士 平田 忠雄
		(72) 発明者	藤倉 序章
			東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日
			立電線株式会社内
		(72) 発明者	大島 祐一
			東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日
			立電線株式会社内
		審査官	岡田 吉美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光ダイオード及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、前記基板側から n 型半導体層、多重量子井戸層、及び p 型半導体層を順に形成することにより作製された半導体領域を有する発光ダイオードにおいて、前記半導体領域の前記基板と反対側の表面にエッチングにより不連続でランダムに独立した複数の穴を形成することにより作製された高効率光取出し領域、前記高効率光取出し領域の前記複数の穴の外部の平坦領域にのみ透明導電膜からなる透明電極を連続的に断線することなく形成することにより作製された透明電極形成領域を有し、

前記高効率光取出し領域における前記複数の穴の面積割合が 40% 以上 70% 以下、かつ前記高効率光取出し領域における前記複数の穴の密度が 1×10^6 個 / cm^2 以上 1×10^{10} 個 / cm^2 以下であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 2】

前記複数の穴の深さが、前記 p 型半導体層の厚さ未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光ダイオード。

【請求項 3】

前記透明電極上に p 型電極が設けられ、前記 p 型電極の直下の領域の前記透明電極の前記 p 型半導体層側 には SiO_2 膜が設けられることを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれかに記載の発光ダイオード。

【請求項 4】

前記半導体領域を構成する半導体が、III - V 族化合物半導体あるいは窒化物半導体で

あり、前記透明導電膜として、Ni、Pd、Au、ITO、ZnOのうちの少なくとも一つを含む膜を用いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の発光ダイオード。

【請求項5】

基板上に、前記基板側からn型半導体層、多重量子井戸層、及びp型半導体層を順次形成することにより半導体領域を形成する段階、前記半導体領域の基板と反対側の表面にエッチングを施し不連続でランダムに独立した複数の穴を形成することにより高効率光取出し領域を作製する段階、

前記高効率光取出し領域の前記複数の穴の外部の平坦領域にのみ透明導電膜からなる透明電極を連続的に断線することなく形成するよう、斜め蒸着法により前記透明電極を作製する段階を含み、かつ前記高効率光取出し領域における前記複数の穴の面積割合が40%以上70%以下に、かつ前記高効率光取出し領域における前記複数の穴の密度が 1×10^6 個/cm²以上 1×10^{10} 個/cm²以下に作製されることを特徴とする発光ダイオードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光ダイオード及びその製造方法に関する。特に光取出し効率の良好な発光ダイオード(LED)の構造、及びそのような構造を有する発光ダイオードの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

発光ダイオードは、基板上に発光層を含む複数の半導体層が結晶成長により積層して成る。発光層で発生した光を素子表面の一部から射出する形式の発光ダイオードにおける最も重要な性能指数としては、効率が挙げられる。発光ダイオードにおいては、可能な限り少ない電流で高い光出力が得られること、すなわち、高効率であることが望まれる。

【0003】

一般に効率は、内部量子効率と光取出し効率で決定される。ここで、内部量子効率とは、素子内部において電気を光に変換する効率であり、注入電流が発光層内で光子に変換される効率である。また、光取出し効率とは、発光層で発生した光が素子の外部に取り出される効率である。光取出し効率×内部量子効率を、外部量子効率という。

【0004】

内部量子効率については、一般的に市販されている発光ダイオードのほぼ全てにおいて50%以上の値が既に得られており、中にはほぼ100%の内部量子効率が達成されている例もある。

【0005】

一方、光取出し効率は、光取出し面における発光素子内部と外部の屈折率の比やその面性状に依存することが知られている。発光ダイオードに一般的に用いられる化合物半導体の屈折率(n)は、 $n = 2.2 \sim 3.8$ (例えば、GaAs (ガリウム - 砒素) では $n = 3.5$) であって、空気 (真空) の屈折率の値 ($n = 1$) に比較して極めて大きい。

【0006】

発光素子から外部に射出されうる光は、スネルの法則に従い、発光素子内部から表面への光の入射角が臨界角(θ_c)以下のものに制限される。発光ダイオードに一般的に用いられる化合物半導体の屈折率が空気 (真空) の屈折率に比較して極めて大きいため、発光層で発生した光の大部分を素子外部に取り出せない状況となる。例えば、屈折率の値が3.5であるGaAsの場合、臨界角は、 $\theta_c = 16.6$ 度であり、全発光の約2%しか素子の外部に取り出せないことになる。

【0007】

光取出し効率向上のためには、例えば、エッチング処理を施して、光取出し面を適度に荒らすことによりその光取出し面に臨界角以上の角度で入射する割合を減らして、光取出

10

20

30

40

50

し効率を向上することが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 1 9 6 1 5 2 号公報（0 0 2 1 段落）

【0 0 0 8】

特許文献 1 に示された発光ダイオードは、例えば、かまぼこ状にしたレジストパターンによりシリンドリカル・レンズ状やロッドレンズ状の凸凹にエッチング処理した後の p 型 GaN 層の一部（パッド電極が形成される部分）に電流阻止層としての絶縁膜を形成し、その p 型 GaN 層と絶縁膜の上に p 側パッド電極を積層し、光は p 側パッド電極以外の領域から透明導電膜を介して複数の線状ビームとして放出される。

【0 0 0 9】

特許文献 1 に示されているように、光取出し効率を考える上では、表面の性状と並んで重要な要素に電極配置がある。すなわち、発光ダイオード表面に設置される電極の少なくとも一部には、電源から電極へ配線を施すためにある程度の機械的強度を持たせる必要があり、光が透過できない程度に電極膜厚を厚くしているパッド電極と呼ばれる領域が存在する。パッド電極は、素子外部への光取出しを阻害するため、高い光取出し効率を得るためにはパッド電極直下以外の発光層に効率よく給電する工夫（電流分散）が必要となる。代表的な例としては、下記の（1）及び（2）の方法が挙げられる。

【0 0 1 0】

（1）パッド電極から供給されたキャリアが発光層に到達するまでに十分広がるように、電極形成表面と発光層の間の距離を十分大きく取る（ $> 10 \mu\text{m}$ ）。

【0 0 1 1】

（2）発光ダイオード表面のほぼ全体に渡り、薄い透明導電膜を設置し、その上の一部にパッド電極を設置する。

【0 0 1 2】

上記（1）の方法は、発光層等と同時に結晶成長で実施できる簡便な方法であるが、（A）成長膜厚が増大し、製造コストが上がる、（B）発光層の表面側に厚膜があると、そこでの光吸収により効率が低下する場合がある、といったデメリットがある。

【0 0 1 3】

上記（A）及び（B）のデメリットは、上記（2）の方法の透明導電膜を使用することにより回避可能であり、素子制作上の困難が伴わなければ、コスト面及び LED 効率の面から好ましいと言える。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 4】

しかし、特許文献 1 の発光ダイオードによると、透明導電膜の厚さは、一般的に $5 \sim 100 \text{ nm}$ と非常に薄く、表面にエッチング処理を施して形成した凸凹の段差（ $> 100 \text{ nm}$ ）が存在するため、透明導電膜を光取出し面全体に連続して形成することが困難である。

【0 0 1 5】

特許文献 1 に示されるように、シリンドリカル・レンズ状やロッドレンズ状の凸凹を有する発光ダイオードによると、光放出表面に形成された凸凹面が、例えば 100 nm の深さを有し、凸面上に透明導電膜材料を蒸着していたため、透明導電膜を発光面全体に連続して形成することが困難であった。

【0 0 1 6】

即ち、本発明が解決しようとする課題は、表面をエッチングにより荒らした領域を有する発光ダイオードにおいて、当該エッチング領域に薄膜の透明導電膜を有効な形で、すなわち発光面全体に連続して形成することが困難な点である。

【0 0 1 7】

したがって、本発明の目的は、上記した課題を解決し、表面の少なくとも一部にエッチングにより荒らした領域（エッチング領域）を有する発光ダイオードにおいて、当該エッチング領域に薄膜の透明導電膜を有効な形で形成でき、LED 効率を大幅に向上すること

10

20

30

40

50

が可能である発光ダイオード及びその製造方法を提供することにある。より詳細には、表面の少なくとも一部にエッチングにより荒らした領域を有する発光ダイオードにおいて、当該エッチング領域に薄膜の透明導電膜を有効な形で、すなわち発光面全体に連続して形成するための、エッチング形状、ダイオード構造、及びそれらの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、エッチング領域に適切な密度及び面積比率でエッチングによる穴を分布させ、エッチング領域における穴以外の部分をエッチング前の初期表面と概ね平行な面として残留せしめることにより、光取出し効率を向上しつつ、少なくともエッチングに領域における穴以外の部分には、透明導電膜を導通可能な状態で形成可能であり、透明導電膜による電流分散と表面エッチングによる光取出し効率の向上が両立可能であることを見出した。

【0019】

本発明に係る発光ダイオードは、基板上に、前記基板側から n 型半導体層、多重量子井戸層、及び p 型半導体層を順に形成することにより作製された半導体領域を有する発光ダイオードにおいて、前記半導体領域の前記基板と反対側の表面にエッチングにより不連続でランダムに独立した複数の穴を形成することにより作製された高効率光取出し領域、前記高効率光取出し領域の前記複数の穴の外部の平坦領域にのみ透明導電膜からなる透明電極を連続的に断線することなく形成することにより作製された透明電極形成領域を有し、前記高効率光取出し領域における前記複数の穴の面積割合が 40 % 以上 70 % 以下、かつ前記高効率光取出し領域における前記複数の穴の密度が 1×10^6 個 / cm^2 以上 1×10^{10} 個 / cm^2 以下であることを特徴とする。

【0020】

本発明に係る発光ダイオードは、前記透明電極上に p 型電極を設け、前記 p 型電極が設けられる直下の領域の前記 p 型半導体層側に SiO_2 膜を設けてもよい。

【0021】

本発明に係る発光ダイオードは、前記透明電極形成領域が、前記高効率光取出し領域の 80 % 以上を覆うように形成されていることが好ましい。なぜならば、高効率光取出し領域上の透明電極形成領域が覆う割合が低いと、十分な電流分散が得られないため、LED の発光効率を十分に向上できないからである。なお、前記割合は、理想的には 100 % にするのが好ましいが、リソグラフィーの位置合わせ精度の問題から、100 % にはできないのが現実である。

【0022】

本発明に係る発光ダイオードは、前記複数の穴の各開口部が、概円形で開口部の直径が 50 nm 以上 1000 nm 以下、又は多角形で開口部の外接円の直径が 50 nm 以上 1000 nm 以下であることが好ましい。

【0023】

本発明に係る発光ダイオードは、前記複数の穴が、概円形あるいは多角形が独立した穴と、不定形の穴からなることが好ましい。

【0024】

本発明に係る発光ダイオードは、前記複数の穴の深さが、前記 p 型半導体層の厚さ未満であることが好ましい。

【0025】

本発明に係る発光ダイオードは、前記半導体領域を構成する半導体が、III - V 族化合物半導体あるいは窒化物半導体であることが好ましい。以下に述べる実施例では、窒化物半導体を用いているが、本発明はこれに限定されるものではなく、GaAs、AlGaAs、InGaAs、InGaAsP 等の窒素を含まない III - V 族化合物半導体からなる発光ダイオードに対しても適用可能であり、且つ、窒化物半導体を用いた場合と同様な発光効率の向上効果を得ることができる。

【0026】

前記窒化物半導体としては、InAlGaNを用いるのが好ましい。

【0027】

前記半導体の結晶成長は気相成長装置内で行うのが好ましく、例えば、有機金属気相成長(MOVPE)装置又はハイドライド気相成長(HVPE)装置内で行うのが好ましい。

【0028】

本発明に係る発光ダイオードは、前記半導体領域が、サファイア、SiC、Si、GaN、AlN、ZnO、ZrB₂のいずれかからなる基板上に形成されていることが好ましい。以下に述べる実施例では、サファイア基板が用いられているが、本発明はこれに限定されるものではなく、SiC、Si、GaN、AlN、ZnO、ZrB₂等からなる基板であっても適用可能である。

10

【0029】

本発明に係る発光ダイオードは、透明導電膜が、Ni、Pt、Au、ITO、ZnOのうち少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0030】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、少なくともp型半導体層及びn型半導体層からなる半導体領域を形成する段階、前記半導体領域の表面に複数の穴を形成することにより高効率光取出し領域を作製する段階、前記高効率光取出し領域の平坦領域に透明導電膜からなる透明電極を形成することにより透明電極形成領域を作製する段階を含むことが好ましく、前記透明電極は、斜め蒸着法により作製されることが好ましい。

20

【0031】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、前記複数の穴を形成する方法として、酸溶液又はアルカリ溶液によるウェットエッチングを用いることが好ましい。

【0032】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、前記複数の穴を形成する方法として、酸溶液又はアルカリ溶液を用いた電気化学的エッチングを用いることが好ましい。

【0033】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、前記電気化学的エッチングとして、パルスエッチングを用いることが好ましい。

30

【0034】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、前記高効率光取出し領域を作製する段階は、前記半導体領域の表面に酸溶液又はアルカリ溶液を用いた電気化学的エッチングにより多孔質構造を形成する段階、酸溶液又はアルカリ溶液を用いたウェットエッチングにより多孔質構造を除去する段階から成ることが好ましい。

【0035】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、前記前記酸溶液又はアルカリ溶液として、H₂SO₄、H₃PO₄、HCl、KOH、NaOHのうち少なくとも一つを含む溶液を用いることが好ましい。

40

【0036】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、前記複数の穴を形成する方法として、ドライエッチングを用いることが好ましい。

【0037】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、前記ドライエッチングにおいて、エッチングガスとして、HCl、Cl₂、SF₆、BCl₃、CH₄のうち少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0042】

本発明に係る発光ダイオードの製造方法は、透明導電膜が、Ni、Pt、Au、ITO、ZnOのうち少なくとも一つを含むことが好ましい。

50

【発明の効果】

【0043】

本発明による発光ダイオードは、上述したとおりであるので、表面の少なくとも一部にエッチングにより荒らした領域（エッチング領域）を有する発光ダイオードにおいて、当該エッチング領域に薄膜の透明導電膜を有効な形で形成でき、LED効率を大幅に向上することが可能である。本発明の発光ダイオードの製造方法では、エッチングにより不連続でランダムに独立した穴を形成するため、薄膜の透明導電膜を断線することなく連続して形成でき、LED効率を大幅に向上することが可能である。

【0044】

また、本発明の発光ダイオードの製造方法では、電流分散の面からも光取出し効率を高めるために発光ダイオード表面のほぼ全体に渡って薄い透明導電膜を設置し、その上部にパッド電極を設置するという方法とエッチング処理を表面に施し光取出し面を適度に荒らすという方法を併用するうえでの素子制作上の困難を解消でき、したがって、コスト面及びLED効率の面で有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

本発明の実施形態について、以下に図を用いて詳細に述べるが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【実施例1】

【0046】

< 発光ダイオードの構造 >

図1は、本発明の発光ダイオードの実施例1である発光ダイオード(LED)構造の断面模式図である。図1に示した本発明の実施例1の発光ダイオード13は、サファイア基板6上に、GaN低温バッファ層12（厚さ22nm）、アンドープGaN層5（厚さ2μm）、n型GaN層4（厚さ4μm）、InGaN/GaN多重量子井戸層3、p型AlGaN層2（厚さ35nm）、p型GaN層1（厚さ200nm）の順に成長させてある。エッチングにより穴8が形成された発光ダイオード(LED)ウエハにn側パッド電極7、SiO₂膜10、透明電極9、p側パッド電極11が形成されている。

【0047】

エッチングにより形成された穴の深さによっては、発光層（ここでは、InGaN/GaN多重量子井戸層3）およびn型半導体層まで貫通する穴となっているため、p側パッド電極と発光層およびn型半導体層の間の直接の導通を防止する目的で、p側パッド電極の直下にはSiO₂膜を形成した。また、同様に透明導電膜と発光層およびn型半導体層の間の直接の導通を防止する目的で透明導電膜の蒸着は、蒸着材料のウエハへの入射方向とウエハ表面が10度以上15度以下の角度を成すように設置する斜め蒸着法により行った。かかる配置を採用することにより、穴の内部への蒸着を最小限に留め、穴の外部の平坦部分にのみ蒸着することが可能である。

【0048】

図2は、エッチング後のウエハ表面状態の一例である。図2は、ウエハ表面を電子顕微鏡で拡大して撮影したものである。

【0049】

図2に見られるように、本エッチングにより形成された表面形態は、典型的には多数の穴とそれ以外の平坦部分からなっている。エッチング条件により、穴の密度は 1×10^6 個/cm²以上 1×10^{10} 個/cm²以下の範囲で変化した。また、穴の開口部の形状は、円形、六角形、12角形等を主体としているが、これらの融合した不定形の穴も存在した。個々の独立した穴の大きさは、開口部が円形の場合はその直径、多角形の場合にはその外接円の直径で表すと50nm以上1000nm以下の範囲であった。また、穴の深さはエッチング条件により異なるが50nm以上1000nm以下の範囲であった。

【0050】

< 作用効果 >

図3は、本発明の発光ダイオードの実施例1の特性図である。図3は、横軸が穴の開口部が表面に占める割合、縦軸が各ウエハから製作した発光ダイオードの20mA通電時の光出力である。図3に示したように、エッチングを施さない従来構造の発光ダイオードにおける光出力が7mWであったのに対して、エッチングにより表面に穴を形成した場合、穴の開口部が表面に占める割合が10%以上80%以下の場合に光出力が9.2mW以上28mW以下と大幅に向上した。蒸着された透明導電膜は断線することなく連続している。

【0051】

穴の開口部が表面に占める割合が80%よりも大きい場合には、透明導電膜が面内の各所で断線し発光面積が減少したため、光出力は逆に大幅に減少した。

10

【0052】

したがって、本発明の発光ダイオードによれば、表面の少なくとも一部にエッチングにより荒らした領域を有する発光ダイオードにおいて、当該エッチング領域に薄膜の透明導電膜を有効な形で形成でき、LED効率を大幅に向上することが可能である。

【0053】

<発光ダイオードの製造方法>

図4は、本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例1のフロー図である。図4では、p型GaN層成長以降のフローを示している。

【0054】

まず、2インチ径のC面サファイア基板上にMOVPE法により青色で発光する発光ダイオード(LED)構造を成長した。

20

【0055】

具体的には、サファイア基板をMOVPE装置に導入した後に、760Torrの水素/素混合ガス雰囲気中(総流量=150slm、窒素/水素=2)、1135℃で10分間加熱することにより基板表面の酸化物等を除去した(熱清浄化)。その後、基板温度を515℃に下げると共に、キャリアガス流量を140slm、キャリアガス中の窒素/水素の体積比を1.5として、窒素原料であるアンモニア(NH₃)ガスを10slmの流量で成長装置に導入した。更に、Gaの原料としてトリメチルガリウム(TMG)を成長装置に導入し、基板上にGaN低温バッファ層を1.6μm/時の成長速度で22nm成長した。

30

【0056】

基板上にGaN低温バッファ層を成長した後、キャリアガス流量を80slm、キャリアガス中の窒素/水素の体積比を1として、アンモニアガス流量を20slmに、基板温度を1075℃として、アンドープGaN層を4μm/時の成長速度で2μm成長した。その上に電子濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のn型GaN層を4μm成長した。その後、基板温度を750℃に下げ、6周期のInGaN/GaN多重量子井戸層を形成した。次に再び基板温度を1075℃として、Mgドープのp型Al_{0.15}Ga_{0.85}N層(正孔濃度= $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)を35nm、Mgドープのp型GaN層(正孔濃度= $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)を200nm成長した。成長後、ウエハを酸素中で600℃に加熱し、20分間熱処理を加えp型半導体層を低抵抗化した。

40

【0057】

続いて、硫酸と燐酸の混合溶液中でウエハ表面をエッチングした。エッチング時の溶液の温度は100℃以上180℃以下の範囲であり、またエッチング時間は10分間~2時間の範囲である。前記エッチングによりウエハ表面に多数の穴が形成された。

【0058】

以上の条件を組み合わせ、開口部が表面に占める面積割合を0(エッチング無し)~100%(平坦部無し)の間とした各種の表面形態を有する発光ダイオード(LED)ウエハを準備した。

【0059】

続いて、それぞれのウエハに、リアクティブ・イオン・エッチング(RIE)装置によ

50

る n 層を露出させるためのエッチング、n 側パッド電極形成、 SiO_2 膜の形成、透明導電膜 ($\text{Ni } 2 \text{ nm} / \text{Au } 6 \text{ nm}$) 形成、p 側パッド電極形成を行い、本発明の発光ダイオードの実施例 1 を製作した。

【実施例 2】

【0060】

< 発光ダイオードの製造方法 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 2 は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と、エッチングによる穴の深さを 200 nm 未満、すなわち p 型半導体層の厚さ以下として形成する点で異なる。

【0061】

したがって、p 側パッド電極および透明導電膜と発光層および n 型半導体層の間に直接の導通が生じる恐れがないため、本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 2 では、本発明の発光ダイオードの実施例 1 と異なり、p 側パッド電極直下の SiO_2 膜は形成しなかった。また、同様の理由で、本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 2 では、透明導電膜の蒸着には斜め蒸着法は用いず、蒸着源の入射方向がウエハ表面にほぼ垂直な通常の配置の蒸着法を用いた。

【0062】

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 2 は、上述した点以外は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と同様である。

【0063】

< 作用効果 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 2 によって製作された本発明の発光ダイオードの実施例 2 も、上述した本発明の発光ダイオードの実施例 1 と同様に、穴の開口部が表面に占める割合が 10% 以上 80% 以下の場合に光出力が 8 mW 以上 23 mW 以下であり、穴を形成していない従来形の発光ダイオードと比較して大幅に向上した。

【実施例 3】

【0064】

< 発光ダイオードの製造方法 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 3 は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と、表面に穴を形成するためのエッチング溶液として、 H_3PO_4 及び HCl の混合溶液、熔融 KOH 、 NaOH のエチレングリコール溶液等を使用して形成した点で異なる。

【0065】

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 3 は、上述した点以外は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と同様である。

【0066】

< 作用効果 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 3 によって製作された本発明の発光ダイオードの実施例 3 では、いずれのエッチング溶液を用いた場合においても、本発明の発光ダイオードの実施例 1 とほぼ同様な結果が得られた。このことは、穴の形成による発光ダイオードの光出力の向上は、エッチング溶液の種類によらず、エッチングにより形成される穴の形態（すなわち、開口部が表面を占める割合）に依存することを示している。

【実施例 4】

【0067】

< 発光ダイオードの製造方法 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 4 は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と、濃度が 1 M である H_2SO_4 水溶液、 5 M の H_3PO_4 水溶液、 1 M の HCl 水溶液、 0.2 M の KOH 水溶液、 1 M の NaOH 水溶液等の酸、アルカリの希薄溶液中で、ウエハ表面を電気化学的にエッチングして表面に穴を形成した点で異なる。電気化学的エッチングは、連続的に電流を流す DC モードおよび、パルス的に電流を通電

10

20

30

40

50

するパルスモードの双方を適宜用いて所望の表面状態が得られるように行った。

【 0 0 6 8 】

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 4 は、上述した点以外は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と同様である。

【 0 0 6 9 】

< 作用効果 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 4 によって製作された本発明の発光ダイオードの実施例 4 も、本発明の発光ダイオードの実施例 1 とほぼ同様な穴の開口部が表面に占める割合と光出力の関係が得られた。

【 実施例 5 】

【 0 0 7 0 】

< 発光ダイオードの製造方法 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 5 は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 4 と、ウエハに 10 V 以上の電圧を加える点が異なる。上述した本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 4 と同様な溶液中で、ウエハに 10 V 以上の電圧を加えると、ウエハ表面が多孔質構造に変質した。かかる多孔質構造は、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HCl 、 KOH 、 $NaOH$ を含む溶液中にウエハを浸すことでエッチング除去され、表面に、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 ~ 実施例 4 で得られたのと同様な穴を生じる。

【 0 0 7 1 】

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 5 は、上述した点以外は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 4 と同様である。

【 0 0 7 2 】

< 作用効果 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 5 によって製作された本発明の発光ダイオードの実施例 5 もまた、前記本発明の発光ダイオードの実施例 1 とほぼ同様な穴の開口部が表面に占める割合と光出力の関係を示した。

【 実施例 6 】

【 0 0 7 3 】

< 発光ダイオードの製造方法 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 6 は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と、発光ダイオードのウエハ上へ、本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と同様な穴を形成する方法が、反応性イオンエッチング (RIE) である点が異なる。エッチングガスとして、 HCl 、 Cl_2 、 SF_6 、 BCl_3 、 CH_4 およびこれらと、 Ar 、窒素等の不活性ガスとの混合ガスを用いた場合に、本発明の発光ダイオードの実施例 1 と同様な穴が得られた。

【 0 0 7 4 】

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 6 は、上述した点以外は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と同様である。

【 0 0 7 5 】

< 作用効果 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 6 によって製作された本発明の発光ダイオードの実施例 6 もまた、前記本発明の発光ダイオードの実施例 1 とほぼ同様な穴の開口部が表面に占める割合と光出力の関係を示した。

【 実施例 7 】

【 0 0 7 6 】

< 発光ダイオードの製造方法 >

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 7 は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と、発光ダイオードのウエハ上へ、本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 と同様な穴を形成する方法がウエハ上へ、 Ni 、 W 、 Al 、 Ti 、 Au 、 Pt 、

10

20

30

40

50

Pd、In等の金属膜を真空蒸着により形成し、これをアンモニア100%の雰囲気中で熱処理することである点異なる。

【0077】

金属膜が種類の金属からなる単層膜の場合、金属膜の種類にかかわらず、金属膜の厚さが0.5nm以上100nm以下の範囲であり、かつ熱処理温度が800以上1300以下の範囲の場合に、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例1と同様な穴を、穴の開口部が表面に占める割合（面積割合）が10%以上80%以下として形成できた。熱処理時間は、5分以上50分以下の間で適切に選択した。

【0078】

また、熱処理の雰囲気がアンモニアと水素の混合、アンモニアと窒素の混合、あるいは、アンモニアと水素および窒素の混合の場合にも、穴の開口部が表面に占める割合（面積割合）には若干の変化が見られたが、アンモニア100%の雰囲気の場合と同様な結果が得られた。

【0079】

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例7は、上述した点以外は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例1と同様である。

【0080】

<作用効果>

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例7によって製作された本発明の発光ダイオードの実施例7もまた、本発明の発光ダイオードの実施例1とほぼ同様な穴の開口部が表面に占める割合（面積割合）と光出力の関係を示した。

【0081】

更に、金属膜が、Ni/Au、Ti/Al、W/Pt、In/Pd等の複合膜の場合についても検討を加えたが、穴の作り方は上述の単層膜の場合とほぼ同様であった。

【実施例8】

【0082】

<発光ダイオードの製造方法>

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例8は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例1と、透明導電膜をPd/Au、ITO又はZnOとする点で異なる。

【0083】

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例8は、上述した点以外は、前記本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例1と同様である。

【0084】

<作用効果>

本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例8によって製作された本発明の発光ダイオードの実施例8もまた、透明導電膜がいずれの場合にも、前記本発明の発光ダイオードの実施例1とほぼ同様な穴の開口部が表面に占める割合（面積割合）と光出力の関係を示した。

【0085】

<変形例>

上記実施例では、GaN系発光素子について述べたが、GaAs、AlGaAs、InGaAsP、ZnO、ZnSe、ZnTe、シリコン系半導体等の窒素を含まない3～5族半導体からなる発光ダイオードであってもよい。

【0086】

上記実施例では、基板はサファイア基板について述べたが、SiC、Si、GaN、AlN、ZnO、ZrB₂等の基板であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】本発明の発光ダイオードの実施例1である発光ダイオード（LED）構造の断面模式図である。

10

20

30

40

50

【図 2】エッチング後のウエハ表面状態の一例である。

【図 3】本発明の発光ダイオードの実施例 1 の特性図である。

【図 4】本発明の発光ダイオードの製造方法の実施例 1 のフロー図である。

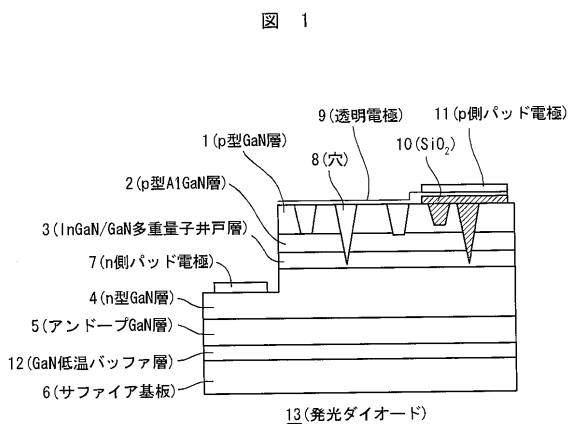
【符号の説明】

【 0 0 8 8 】

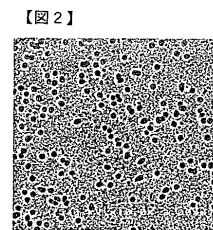
- 1 p 型 G a N 層
- 2 p 型 A l G a N 層
- 3 I n G a N / G a N 多重量子井戸層
- 4 n 型 G a N 層
- 5 アンダーブ G a N 層
- 6 サファイア基板
- 7 n 側パッド電極
- 8 穴
- 9 透明電極
- 10 S i O ₂ 膜
- 11 p 側パッド電極
- 12 G a N 低温バッファ層
- 13 発光ダイオード

10

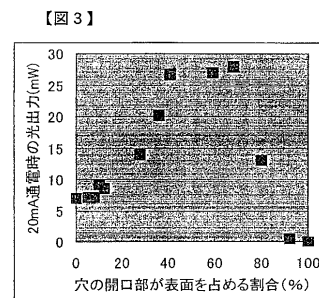
【図 1】



【図 2】

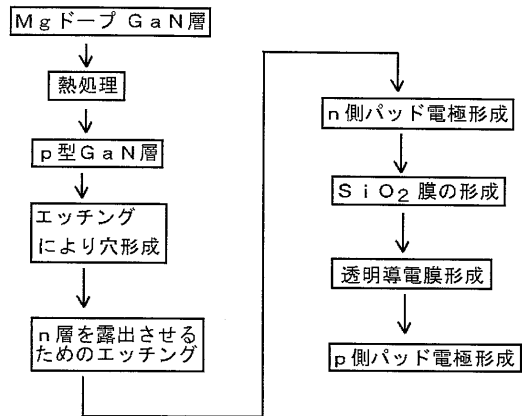


【図 3】



【図 4】

【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-318443(JP,A)
特開2000-091639(JP,A)
特開2005-005679(JP,A)
特開2005-079174(JP,A)
特開2004-172189(JP,A)
特開2003-069075(JP,A)
特開2001-250809(JP,A)
特開2005-101567(JP,A)
特開2005-064113(JP,A)
登録実用新案第3108456(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 33/00 - 33/64