

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-143330

(P2014-143330A)

(43) 公開日 平成26年8月7日(2014. 8. 7)

(51) Int.Cl.  
H01L 33/22 (2010.01)F1  
H01L 33/00 172テーマコード (参考)  
5F141

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2013-11597 (P2013-11597)  
(22) 出願日 平成25年1月25日 (2013. 1. 25)(71) 出願人 309002329  
旭化成イーマテリアルズ株式会社  
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地  
(74) 代理人 100121083  
弁理士 青木 宏義  
(74) 代理人 100138391  
弁理士 天田 昌行  
(72) 発明者 谷川 めぐみ  
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内  
(72) 発明者 古池 潤  
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子用基材の製造方法、半導体発光素子の製造方法、及び、Ga N系半導体発光素子

## (57) 【要約】

【課題】 高効率の半導体発光素子を製造できる半導体発光素子基材の製造方法、半導体発光素子の製造方法、及び、Ga N系半導体発光素子を提供すること。

【解決手段】 基材(11)の一主面上に平均ピッチが10nm以上1000nm以下の複数の開口部を有するマスク層(12)を設ける。マスク層(12)を設けた一主面側から基材(11)に対してドライエッチングを施し、基材(11)の一主面に凹凸構造(13)を形成すると共に、凹凸構造(13)の表層にドライエッチングに用いたドライエッチングガスのガス種が取り込まれた不純物層(21)を形成する。過酸化水素を含む酸性の処理溶液を用いて基材(11)を処理して不純物層(21)を除去して、半導体発光素子用基材を得る。

【選択図】 図2

図2A

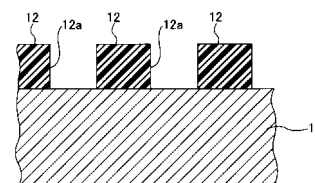


図2B

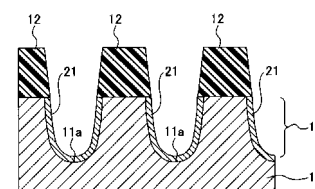
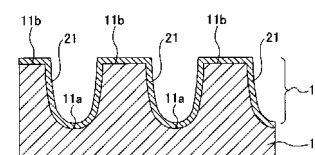


図2C



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材の一主面上に平均ピッチが  $10\text{ nm}$  以上  $1000\text{ nm}$  以下の複数の開口部を有するマスク層を設ける工程と、

前記マスク層を設けた前記一主面側から前記基材に対してドライエッチングを施し、前記基材の前記一主面に凹凸構造を形成すると共に、前記凹凸構造の表層にドライエッチングに用いたドライエッチングガスのガス種が取り込まれた不純物層を形成する工程と、

過酸化物を含む酸性の処理溶液を用いて前記基材を処理して前記不純物層を除去する工程と、

を具備することを特徴とする半導体発光素子用基材の製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記ドライエッチングガスは、塩素元素、フッ素元素及び硫黄元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 以上の元素を含むことを特徴とする請求項 1 記載の半導体発光素子用基材の製造方法。

## 【請求項 3】

前記処理溶液による処理の温度が、 $60^\circ\text{C}$  超であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の半導体発光素子用基材の製造方法。

## 【請求項 4】

前記処理溶液は、 $\text{pH}$  が 6 以下である酸を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の半導体発光素子用基材の製造方法。

20

## 【請求項 5】

前記基材は、サファイア、炭化ケイ素、酸化亜鉛又は窒化物半導体のいずれかであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の半導体発光素子用基材の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の半導体発光素子用基材の製造方法により製造された半導体発光素子用基材の前記凹凸構造を有する前記一主面上に、 $n$  型半導体層、発光半導体層及び  $n$  型半導体層をこの順で積層して半導体発光素子を得る工程を具備することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の半導体発光素子用基材の製造方法により製造された半導体発光素子用基材の前記凹凸構造を有する前記一主面上に、 $n$  型半導体層、発光半導体層及び  $n$  型半導体層をこの順で積層して製造されることを特徴とする  $\text{GaN}$  系半導体発光素子。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体発光素子用基材の製造方法、半導体発光素子の製造方法、及び、 $\text{GaN}$  系半導体発光素子に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

青色  $\text{LED}$  に代表される  $\text{GaN}$  系半導体素子は、単結晶基板上にエピタキシャル成長で  $n$  層、発光層、 $p$  層を積層して製造される。この  $\text{GaN}$  系半導体素子の基板としては、一般に単結晶基板が用いられている。しかしながら、単結晶基板の結晶と  $\text{GaN}$  系半導体結晶との間には、格子不整合が存在するため、この格子不整合によって転位が発生する（例えば、非特許文献 1 参照）。この転位密度は、 $1 \times 10^9$  個/ $\text{cm}^2$  に達する。この転位によって、 $\text{LED}$  内部での内部量子効率が下がり、結果として、 $\text{LED}$  の外部量子効率が下がってしまう。

## 【0003】

また、 $\text{GaN}$  系半導体層の屈折率は、単結晶基板よりも大きい。このため、発光半導体

50

層内で発生した光は、単結晶基板とGaN系半導体層との界面から、臨界角以上の角度では出射せず導波モードとなって減衰するため、光取り出し効率が下がり、結果として、外部量子効率が下がってしまう。

#### 【0004】

そこで、半導体層に欠陥が発生しない凹凸構造を単結晶基板に設け、半導体層での光の導波方向を変えて、外部量子効率を上げる技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、単結晶基板に設ける凹凸構造の大きさをナノサイズとし、凹凸構造のパターンをランダム配置とした技術が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0005】

このように半導体発光素子を組み立てる際に、半導体発光素子用基材に予め凹凸構造を設けることにより、半導体発光素子の外部量子効率を改善することができる。特に、凹凸構造がマイクロスケールの場合、半導体結晶層内部の導波モードを乱すことが可能となり光取り出し効率が向上する。一方、該凹凸構造がナノスケールの場合、半導体結晶層内部の転位を分散化すると共に局所的転位密度を低減できるため、内部量子効率を改善することができる。特に、凹凸構造がナノスケールの場合、半導体発光素子の内部量子効率、すなわち、発光層の発光する効率を向上させることができるため、従来問題とされている半導体発光素子の発熱問題への抜本的解決になることが期待されている。

#### 【0006】

上記目的で基材にナノスケールの凹凸構造を形成するため、ドライエッチングが一般的に用いられている。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2003-318441号公報

【特許文献2】特開2007-294972号公報

##### 【非特許文献】

#### 【0008】

【非特許文献1】IEEE photo. Tech. Lett., 20, 13 (2008)

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

しかしながら、半導体発光素子に使用する基材は、例えば、サファイア、炭化ケイ素（SiC）、酸化亜鉛（ZnO）、及び、窒化物半導体が用いられているが、これらの材質は加工が難しい。このような材質を用いた基材にナノスケールの凹凸構造を形成するのに、ドライエッチングを使用した場合、孔径（アスペクト比）によってエッチング速度が大きく変わるローディング効果や、斜め方向から入射する露光光がフォトリソストによって遮蔽され、所望の領域に注入できなくなるシャドウ効果が顕著となり、より一層加工が難しくなることが知られている。このため、厳しいドライエッチング条件を適用しているが、実際には、半導体発光素子の内部量子効率の改善が十分でなく、高効率の半導体発光素子を製造できないという問題がある。

#### 【0010】

本発明は、高効率の半導体発光素子を製造できる半導体発光素子基材の製造方法、半導体発光素子の製造方法、及び、GaN系半導体発光素子を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、半導体発光素子用基板にドライエッチングにより形成した凹凸構造の表層に不純物元素が取り込まれた不純物層を形成し、これを除去することにより、凹凸構造のラフネスが低下し、凹凸構造による半導体発光素子の内部量子効率が改善されることを見出し、この知見に基づいて本発明を

なすに至った。すなわち、本発明は、以下の通りである。

【0012】

本発明の半導体発光素子用基材の製造方法は、基材の一主面上に平均ピッチが10nm以上1000nm以下の複数の開口部を有するマスク層を設ける工程と、前記マスク層を設けた前記一主面側から前記基材に対してドライエッチングを施し、前記基材の前記一主面に凹凸構造を形成すると共に、前記凹凸構造の表層にドライエッチングに用いたドライエッチングガスのガス種が取り込まれた不純物層を形成する工程と、過酸化物を含む酸性の処理溶液を用いて前記基材を処理して前記不純物層を除去する工程と、を具備すること

【0013】

この構成により、凹凸構造の表層に不純物層を形成し、過酸化物を含む酸性の処理溶液で除去することにより、凹凸構造の表面のラフネスが低くなり、凹凸構造上への半導体結晶層の成長が促進され、ナノスケールの凹凸構造による半導体結晶層内部の転位分散化と局所的転位密度低減を効果的に発現することが可能となり、この結果、半導体発光素子の内部量子効率を改善することができる。

【0014】

本発明の半導体発光素子用基材の製造方法において、前記ドライエッチングガスは、塩素元素、フッ素元素及び硫黄元素からなる群から選ばれる少なくとも1以上の元素を含むことが好ましい。

【0015】

また、本発明の半導体発光素子用基材の製造方法において、前記処理溶液による処理の温度が、60℃超であることが好ましい。

【0016】

また、本発明の半導体発光素子用基材の製造方法において、前記処理溶液は、pHが6以下である酸を含むことが好ましい。

【0017】

本発明の半導体発光素子用基材の製造方法において、前記基材は、サファイア、炭化ケイ素、酸化亜鉛又は窒化物半導体のいずれかであることが好ましい。

【0018】

本発明に係る半導体発光素子の製造方法は、上記記載の半導体発光素子用基材の製造方法により製造された半導体発光素子用基材の前記凹凸構造を有する前記一主面上に、n型半導体層、発光半導体層及びn型半導体層をこの順で積層して半導体発光素子を得る工程を具備すること

【0019】

本発明のGaN系半導体発光素子は、上記記載の半導体発光素子用基材の製造方法により製造された半導体発光素子用基材の前記凹凸構造を有する前記一主面上に、n型半導体層、発光半導体層及びn型半導体層をこの順で積層して製造されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、凹凸構造のラフネスが低くなり、半導体発光素子の内部量子効率が改善され、高効率な半導体発光素子を製造できる半導体発光素子基材の製造方法、半導体発光素子の製造方法、及び、GaN系半導体発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本実施の形態に係る半導体発光素子用基材の製造方法の各工程を示す断面模式図である。

【図2】本実施の形態に係る半導体発光素子用基材の製造方法の各工程を示す断面模式図である。

【図3】本実施の形態に係る半導体発光素子用基材の製造方法の各工程を示す断面模式図である。

10

20

30

40

50

【図 4】本実施の形態に係る半導体発光素子用基材を用いた発光半導体素子を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の一実施の形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0023】

以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。

図 1 A～図 1 E は、本実施の形態に係る半導体発光素子用基材の製造方法の各工程を示す断面模式図である。

10

【0024】

まず、図 1 A に示すように、基材本体 1 1 を用意する。次に、図 1 B に示すように、基材本体 1 1 の一主面上にマスク層 1 2 を形成する。次に、図 1 C に示すように、マスク層 1 2 に、後述する凹部を形成するために、複数の開口部 1 2 a を形成する。この結果、基材本体 1 1 の一主面上に複数の開口部 1 2 a が形成されたマスク層 1 2 が設けられたマスク積層体 1 4 が得られる。

【0025】

続いて、マスク層 1 2 面側からドライエッチングを施し、図 1 D に示すように、開口部 1 2 a に露出した基材本体 1 1 をナノ加工して、複数の凹部 1 1 a を形成する。その後、マスク層 1 2 を含む基材本体 1 1 の表面を、過酸化物を含む酸性溶液を使用して処理し、後述するように、マスク層 1 2 及び不純物層の除去を行い、図 1 E に示すように、表面に凹凸構造 1 3 を有する半導体発光素子用基材 1 0 を得る。凹凸構造 1 3 は、複数の凹部 1 1 a とその間をつなぐ凸部 1 1 b で構成されている。

20

【0026】

次に、図 2 A～図 2 C 及び図 3 を参照して、基材本体 1 1 のドライエッチングについて詳細に説明する。図 2 A～図 2 C 及び図 3 は、本実施の形態に係る半導体発光素子用基材の製造方法の各工程を示す断面模式図である。

【0027】

図 2 A に示すように、マスク層 1 2 の開口部 1 2 a のピッチ P は、基材本体 1 1 に形成しようとする凹部 1 1 a のピッチ P に対応する。マスク層 1 2 の複数の開口部 1 2 a のピッチ P の平均ピッチ  $P_{av}$  は、10 nm 以上 1000 nm 以下である。平均ピッチ  $P_{av}$  については後述する。

30

【0028】

上述のように、基材本体 1 1 にドライエッチングを施すと、図 2 B に示すように、開口部 1 2 a に露出した基材本体 1 1 が、その主面に対して略鉛直に下方に向かってエッチングされ、凹部 1 1 a が形成される。これと同時に、基材本体 1 1 の表層に不純物層 2 1 が形成される。

【0029】

不純物層 2 1 は、ドライエッチングに使用するガスのガス種の一部が、ドライエッチングの際に反応に寄与せず、基材本体 1 1 の表層へと侵入し、固定化されて生成される。不純物層 2 1 の生成は、基材本体 1 1 に衝突したドライエッチングガスのガス種のうち、反応性に乏しかった成分が、基材本体 1 1 の極表層に取り込まれたことによると考えられる。

40

【0030】

なお、図 2 B に示すように、マスク層 1 2 を基材本体 1 1 の表面上に残した状態でドライエッチングを終了しても良いし、図 2 C に示すように、マスク層 1 2 が消失するまでドライエッチングを行っても良い。この場合、凹部 1 1 a のみならず、凸部 1 1 b も含む基材本体 1 1 の表層の全体に不純物層 2 1 が形成される。

【0031】

50

次いで、不純物層 2 1 が表層に形成された基材本体 1 1 に対して、過酸化物を含む酸性溶液を使用して処理（以下、溶液処理と呼ぶ）し、マスク層 1 2 及び不純物層 2 1 の除去を行い、図 3 に示すように、表面に凹凸構造 1 3 を有する半導体発光素子用基材 1 0 を得る。

#### 【0032】

次に、本実施の形態に係る半導体発光素子用基材 1 0 を用いた半導体発光素子について説明する。本実施の形態に係る半導体発光素子は、上述の半導体発光素子用基材 1 0 と、半導体発光素子用基材 1 0 の表面上に n 型半導体層、発光半導体層及び p 型半導体層をこの順で積層したものである。なお、n 型半導体層、発光半導体層及び p 型半導体層を、少なくともそれぞれ 1 層ずつ設ければよい。

10

#### 【0033】

図 4 は、本実施の形態に係る半導体発光素子用基材を用いた半導体発光素子の断面模式図であり、特に LED の場合を図示している。図 4 に示すように、半導体発光素子 4 0 は、基材本体 1 1 の一主面上に設けられた凹凸構造 1 3 上に順次積層された n 型半導体層 4 1、発光半導体層 4 2 及び p 型半導体層 4 3 と、p 型半導体層 4 3 上に形成されたアノード電極 4 4 と、n 型半導体層 4 1 上に形成されたカソード電極 4 5 と、を備える。この半導体発光素子 4 0 は、ダブルヘテロ構造を有しているが、発光半導体層 4 2 の積層構造は特に限定されるものではない。また、基材本体 1 1 と n 型半導体層 4 1 との間に、図示しないバッファ層を設けることもできる。

#### 【0034】

20

半導体発光素子 4 0 に適用される n 型半導体層 4 1 は、一般的に、電荷を運ぶキャリアとして自由電子が使われる半導体である。負の電荷を持つ自由電子がキャリアとして移動することで電流が生じる。つまり、キャリアが電子となる半導体である。例えば、Ga の場合、価電子が 3 個の原子であるが、価電子の 1 個多い 4 価の元素、例えば Si を微量な不純物として入れることで n 型ができる。

#### 【0035】

n 型半導体層 4 1 の成膜方法としては、基材本体 1 1 の表面上に半導体の結晶を成長させる方法を採用する。より具体的には、例えば、有機金属気相成長法（MOCVD）を用いることができるが、これに限定されるものではない。

#### 【0036】

30

また、発光半導体層 4 2 としては、LED として発光特性を有する半導体層であれば、特に限定されるものではなく、GaAsP、GaP、AlGaAs、InGaN、GaN、AlGaN、ZnSe、AlGaInP、ZnO などの半導体層を適用できる。適宜、特性に応じて種々の元素をドーピングしてもよい。

#### 【0037】

p 型半導体層 4 3 は、一般的に、電荷を運ぶキャリアとして正孔（ホール）が使われる半導体である。正の電荷を持つ正孔が移動することで電流が生じる。つまり、正孔が多数キャリアとなる半導体である。例えば、GaN の場合、III-V 族半導体であるから、3 価の Ga より価電子の 1 個少ない 2 価の元素例えば、Mgなどを微量添加することで p 型ができる。

40

#### 【0038】

次に、図 4 に示す半導体発光素子 4 0 の全体動作について説明する。半導体発光素子 4 0 のアノード電極 4 4 及びカソード電極 4 5 から半導体発光素子 4 0 に順方向の電圧が印加されると、n 型半導体層 4 1、発光半導体層 4 2 及び p 型半導体層 4 3 間を電子及び正孔が移動して発光半導体層 4 2 から光が発生する。この光は、n 型半導体層 4 1 を介して半導体発光素子用基材 1 0 に入光する。

#### 【0039】

以上説明した本実施の形態に係る半導体発光素子用基材 1 0 によれば、以下のような効果を奏する。

#### 【0040】

50

### <原理>

まず、一般的に、半導体発光素子において、基材と半導体結晶層との間には格子不整合が存在する。このため、基材の表面上に成膜される半導体結晶層は、格子不整合に基づいて転位を生ずる。ここで、基材の表面に凹凸構造を設けることで、転位を分散することができる。これは、凹凸構造の凹部底部から成長する半導体結晶層の内部に発生する転位同士を衝突させ、消失させる効果（転移の分散化）があること、及び、凸部頂部付近から成長する半導体結晶層により、凹部底部より発生した転位成長を阻害できる（局所的転位密度の低減効果）ことによると考えられる。

#### 【0041】

しかしながら、本発明者らが検討したところ、基材本体11へのドライエッチングによって形成された凹凸構造13の表面のラフネスが大きくなり、凹凸構造13の組成が異なることを発見した。そして、凹凸構造13の表面のラフネスが大きく、基材本体11の組成と異なったまま、凹凸構造13の上側に半導体結晶層を成長させると、半導体結晶の成長に支障をきたし、転位の分散化及び局所的転位密度の低減効果を発現しづらいことを発見した。

#### 【0042】

ここで、「ラフネス」とは、基材の表面の物性の一つであり、凹凸構造を形成する表面の粗さをいう。ラフネスが小さいほど、基材の凹凸構造13の表面が滑らかである。

#### 【0043】

そこで、本発明者らは、ドライエッチングの際に形成される不純物層21を積極的に除去して基材本体11の表面の本来の物性を得ることを試みた。その結果、過酸化物の酸性溶液を用いた表面処理によって不純物層21を除去できることがわかった。また、不純物層21の除去によって、凹凸構造13上へ半導体結晶層を成長させた場合、半導体層の核生成及び成長が容易に進行する。このため、凹凸構造13による転位の分散化及び局所的転位密度の低減効果が期待通りに得られることを見出した。

#### 【0044】

不純物層21は、上述のように、ドライエッチングの際に用いたドライエッチングガスのガス種を含む層である。これは、基材本体11に衝突したドライエッチングのガス種のうち、反応性に乏しかった成分が基材本体11の極表層に取り込まれたことによるものと考えられる。ここで、不純物層21は、基材本体11の極表層に形成され、厚みは平均ピッチ $P_{av}$ や、ドライエッチングの処理時間等によって異なる。例えば、 $P_{av} = 460 \text{ nm}$ の場合では、 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ に形成される。

#### 【0045】

本実施の形態に係る半導体発光素子用基材の製造方法では、過酸化物を含む酸性の処理溶液（以下、処理溶液という）を使用した溶液処理により、この不純物層21を除去する。不純物層21の除去によって、凹凸構造13のラフネスが除かれて基材本体11の表面が露出し、凹凸構造13の表面が滑らかになり、ラフネスが低減され、基材本体11の本来のものと同等になる。この結果、転位の分散化及び局所的転位密度の低減効果が期待通りに発現されるようになる。

#### 【0046】

溶液処理により得られた半導体発光素子用基材10の上側に、図4に示すように、n型半導体層41、発光半導体層42及びp型半導体層43をこの順番で積層することにより、半導体発光素子40が得られる。この半導体発光素子40では、凹凸構造13の表面が滑らかになっている。このため、半導体発光素子40では、凹凸構造13によって転位の分散化及び局所的転位密度の低減効果が期待通りに発現され、内部量子効率が十分に改善される。

#### 【0047】

以下、本発明に係る半導体発光素子用基材の製造方法について説明する。

#### 【0048】

<マスク積層体14を準備する工程(1)>

10

20

30

40

50

マスク積層体 14 を準備する工程 (1) は、後述する平均ピッチ  $Pav$  を満たすマスクを半導体発光素子用基材 10 上に配置できるものであれば特に限定されない。

【0049】

例えば、ハードマスク層を用いる方法を採用することができる。この方法では、例えば、基材本体 11 上にハードマスク層を設けて、このハードマスク層をナノ加工して、マスク層 12 を設けることができる。

【0050】

また、ナノ微粒子を配列する方法を採用することもできる。この方法では、ナノ微粒子を含む原料を基材本体 11 の一主面上に成膜する工程を含めば特に限定されない。例えば、ナノ微粒子を分散させた希釈溶液を基材本体 11 の一主面上に成膜し、余剰な溶剤を除去することで、エネルギー的に安定になるようにナノ微粒子は配列する。また、例えば、ナノ粒子の周囲を取り囲む有機分子とナノ粒子を含む希釈液を基材本体 11 上に成膜し、余剰な溶剤を除去することで、有機分子がスペーサとして機能し、ナノ粒子の配列を制御することができる。

【0051】

また、自己組織化法も使用でき、例えば、ブロックコポリマーの自己組織化、交互積層法 (Layer by Layer adsorption 法)、化学溶液析出法等、分子がボトムアップ的に組織化する方法を採用することができる。

【0052】

また、転写法も使用でき、モールドの表面に形成された凹凸構造と基材本体 11 の一の主面とを転写材を介して貼合する工程と、モールドを転写材から剥離する工程とをこの順に含めば特に限定されない。転写法は、一般的にナノインプリント法やナノインプリントリソグラフィ法と称され、熱ナノインプリント (リソグラフィ) 法、光ナノインプリント (リソグラフィ) 法、室温ナノインプリント (リソグラフィ) 法等に分類できるが、いずれも採用することができる。

【0053】

マスク層 12、後述のドライエッチング工程 (2) 後に、残ったマスク層 12 を溶液処理工程 (3) により、不純物層 21 と同時に除去することが好ましいため、基材本体 11 よりも処理溶液に溶解しやすいことが好ましい。

【0054】

マスク層 12 の構成は、基材本体 11 よりも溶解しやすいければ特に限定はなく、単層であっても、組成の異なる 2 層以上の多層積層体であっても良い。

【0055】

また、マスク層 12 を構成する材料としては、金属であっても有機層であっても良く、ゾルゲル材料であっても良い。しかし、マスク層 12 が有機層を含んでいると、溶液処理工程においてマスク層 12 を酸化分解しやすく、残存するマスク層 12 を効果的に除去でき、基材本体 11 の表面の汚染を減少させることができるため、好ましい。

【0056】

マスク層 12 にハードマスク層を用いる場合は、基材本体 11 がサファイア、炭化シリコン (SiC)、酸化亜鉛 (ZnO) 又は窒化物半導体である場合に、それよりも酸によるダメージが大きい金属であることが好ましい。従って、金属としては、Si、Mo、Cr、Ti、W、Mn、Ni、Mn、Sn、Zn、K、Ca、Na、Mg、Al、Fe、Ni、Sn、Pb、Cu、Hg、Agなどを主として含むことが好ましい。基材本体 11 がサファイアである場合、Mo、Cr、Ti、W、Mn、Ni、Mn、Sn、Zn、Fe、Ni、Sn、Pb、Cu、Hg、Agを主として含むことが好ましい。

【0057】

なお、マスク層 12 にハードマスク層を用いる場合、その上層に有機層を適宜用いることもできる。有機層を用いると、後述のドライエッチング工程 (2) の前に、ガス種を層構造に合わせて段階的に調整することにより、所望の形状が得やすいため、好ましい。有機層をドライエッチングする方法としては、酸素ガスを用いたドライエッチングが好まし

10

20

30

40

50

く用いられる。

#### 【0058】

上記有機層を構成する有機材料としては、脂肪族化合物、鎖式炭化水素、環式化合物、芳香族化合物、芳香族炭化水素、脂環式化合物、脂環式炭化水素、不飽和化合物、飽和化合物、ハロゲン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、カルボニル化合物、ヒドロキシ化合物、アミノ化合物、イミノ化合物、N-オキシド化合物、ヒドロキシアミン化合物、オキシ化合物、エーテル化合物、チオキシ、S-オキシド、チオースルフィド化合物、ホスフィノーリン化合物、エステル化合物などが挙げられる。

#### 【0059】

##### <ドライエッチング工程(2)>

ドライエッチング工程(2)は、基材本体11をナノ加工することを目的として行う。そのため、基材本体11をナノ加工可能な方法であれば特に限定されない。凹凸構造13の形状制御の観点から、反応性ガスエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング、イオンビームエッチング、反応性レーザービームエッチングなどが好ましい。特に、凹凸構造13の深さを深く形成できることから、異方性ドライエッチングが好ましく、ICP-RIE、ECM-RIEが好ましい。

#### 【0060】

ドライエッチングは、既知の事実として、ラジカルが表面に付着し、基材本体11と反応して、イオン衝撃のある部分で反応が活発になり、エッチングされる。このため、ドライエッチングに使用する反応ガスとしては、基材本体11の種類に応じて、適宜、最適なものが選ばれる。

#### 【0061】

基材本体11は、効果的な内部量子効率の向上の観点から、サファイア、炭化シリコン(SiC)、酸化亜鉛(ZnO)、Si、スピネル又は窒化物半導体であることが好ましい。このため、これらの材質に対して反応性を有するガス種として、塩素(Cl)元素、フッ素(F)元素及び硫黄(S)元素からなる群から選ばれる少なくとも1以上の元素を含むドライエッチングガスを使用することが好ましい。また、基材本体11が、例えばサファイアである場合、サファイアとの反応性から、BCl<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>又はCHF<sub>3</sub>或いはこれらの混合ガスが好ましく、適宜、Ar、O<sub>2</sub>などを混合できる。これらは、所望する半導体発光素子用基材10の形状により適宜組み合わせることができる。

#### 【0062】

本実施の形態に係る半導体発光素子用基材の製造方法では、このドライエッチング工程(2)において、上述の通り、不純物層21が形成される。

#### 【0063】

##### <溶液処理工程(3)>

溶液処理工程(3)は、ナノ加工された基材本体11の表面物性を調整する、つまり、凹凸構造13の表面のラフネスを低減する目的で行う。より具体的には、ドライエッチング工程(2)により形成された不純物層21を除去することで、凹凸構造13の最表面の物性を基材本来の物性にすることができる。ここで、不純物層の除去に伴う物性(組成、エネルギー、格子定数)調整やラフネスの調整は、本発明に係る処理溶液の性状により担保しているため、処理方法は特に限定されない。すなわち、溶液処理工程(3)に採用される処理溶液の適用方法は、凹凸構造13を有する基材本体11の表面に後述する処理溶液が接触する工程を含めば特に限定されない。例えば、処理溶液を満たした容器内に浸漬するディップ式、バッチ式、連続浸漬法、スプレー式、及び、スピン式が挙げられるが、これらの中でもディップ式が、過酸化物の活性を十分に活用でき、不純物層21の効果的な剥離による半導体発光素子40の長期安定性の観点から好ましい。

#### 【0064】

溶液処理工程(3)で使用される処理溶液としては、過酸化物及び酸性溶液を含んでいれば特に限定されない。

#### 【0065】

10

20

30

40

50

溶液処理工程（３）の原理としては、過酸化物により不純物層２１が酸化され、酸化された不純物層２１が酸性溶液により容易に溶解されると考えられる。すなわち、処理溶液を、ドライエッチング工程（２）を終えた基材本体１１に作用させることにより、不純物層２１の酸化と、それ続く溶解とを略同時に行うことが可能と考えられる。このため、不純物層２１を容易に除去できる。この結果、凹凸構造１３の表面物性を基材本体１１本来の物性へ近づくように調整することができる。

#### 【００６６】

この際に、不純物層２１は、基材本体にドライエッチングガスが取り込まれているため、基材本体１１よりも、酸性溶液が層内に入り込みやすいと考えられる。また、金属単体で取り込まれているドライエッチングガス種は、基材本体よりもイオン化しやすく、酸化されやすいため、不純物層２１が選択的に除去されると考えられる。

10

#### 【００６７】

以上説明した原理から、過酸化物としては、有機化合物では官能基としてペルオキシド構造（ $-\text{O}-\text{O}-$ ）又は過カルボン酸構造（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-$ ）を有する化合物、無機化合物では過酸化物イオン（ $\text{O}_2^{2-}$ ）を含む化合物であれば、特に指定はない。しかし、不純物層２１をより効果的に剥離するためには、過酸化水素、メチルエチルケトンペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化アセトン、ジエチルエーテル、ヘキサメチレントリペルオキシドジアミン、ジメチルジオキシラン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、２，５-ジメチル-２，５-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、１，１'-ジ-tert-ブチルペルオキシ-３，３，５-トリメチレンシクロヘキサン、１，３-ジ（tert-ブチルペルオキシ）-ジイソプロピルベンゼン、過酸化リチウム、過酸化カリウム、過酸化ナトリウム、過酸化マグネシウム、過酸化カルシウム、過酸化バリウム、過酸化亜鉛などが好ましく用いられる。また、これらのうち、過酸化水素は、反応後、最終的に無害な水と酸素に分解するため、廃棄物が生じにくく、工業利用にも好適に用いられる。

20

#### 【００６８】

一方、酸性溶液としては、pHメーターにより計測される２０℃、０．１NにおけるpHが６以下であれば特に限定はなく、無機化合物系強酸から有機化合物系弱酸に至る任意のものを使用できる。マスク層１２及び不純物層２１の効果的な剥離による半導体発光素子４０の長期安定性の観点から、好ましくは、２０℃、０．１NにおけるpHが４以下であることが好ましく、より好ましくは３以下であることが好ましい。

30

#### 【００６９】

酸性溶液は、具体的には、リン酸、塩酸、硫酸、フッ酸及び酢酸からなる群の中から選択される少なくとも１以上の酸であることが好ましく、最も好ましくは、硫酸である。

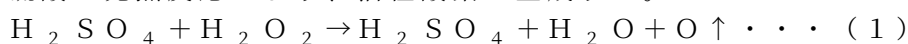
#### 【００７０】

過酸化物と酸性溶液とを混合すると、反応温度により、液温が上昇する。この温度は高いほど不純物層２１の剥離効果が高くなる。このため、この反応温度は６０℃を超えていることが好ましく、より好ましくは７０℃以上、さらに好ましくは９０℃以上であることが、効果的な剥離の観点から好ましい。

40

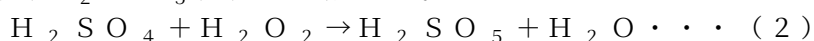
#### 【００７１】

以下に、硫酸と過酸化水素水との混合溶液を用いる場合を例に挙げて、溶液処理工程（３）の概要について説明する。硫酸と過酸化水素水とを混合すると、次式（１）で表される硫酸の発熱反応により、活性酸素が生成する。



#### 【００７２】

また、次式（２）で表される反応により、強力な酸化剤であるカロ酸（ペルオキシ-硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_5$ ））が生成する。



#### 【００７３】

カロ酸は、次式（３）で表される発熱反応により活性酸素を生成する。

50



【0074】

上記の他、硫酸と過酸化水素との混合によりペルオキシ二硫酸（ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）も生成し、酸化剤として作用する。ペルオキシ二硫酸は、次式（4）で表される発熱反応により活性酸素を生成する。



【0075】

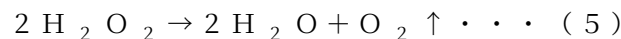
以上のような種々の反応により発生した酸化剤及び活性酸素により不純物層21が酸化されることで、酸性溶液下で容易に剥離できると考えられる。また、発熱反応による水の沸騰、及び、活性酸素の発生による発泡によるバブリング効果も剥離の均一性に寄与すると考えられる。

【0076】

上記発熱反応による反応熱は、ある一定時間経過すると最高温度に到達し、温度が下降しはじめる。これは、上記式（1）～（3）及び下記式（5）のように過酸化水素自体の分解により $\text{H}_2\text{O}$ が生成し、過酸化水素が失活するためと考えられる。また、この $\text{H}_2\text{O}$ の生成で、酸化剤が希釈されるため、不純物層21の剥離不良が起こると考えられる。このため、不純物層21を効果的に剥離するためには、過酸化水素の失活以前に処理を行うことが好ましい。なお、過酸化水素の失活は温度プロファイルとして表現することができる。上記反応は発熱反応であることから、反応開始と共に温度が上昇し、所定時間後に温度の降下が始まる。この温度降下までの時間は、使用する液量や環境雰囲気により変化するが、温度プロファイルのピークトップ以前（最高温度以前）にて処理を行うことで、活性の良好な過酸化水素を利用し、処理を行うことが可能となる。

【0077】

また、過酸化水素は不安定であり、次式（5）で表される反応によって経時的に分解する。



【0078】

従って、反応が進行すると共に反応液が希釈され、カロ酸の濃度が低下する。これを軽減する方法として、過酸化水素水を一定の時間後に反応液に追加する方法が好ましく用いられる。

【0079】

また、反応液濃度の低下を防止し、反応液の寿命を延ばす方法として、反応液に三酸化硫黄（ $\text{SO}_3$ ）を添加する方法が好ましく用いられる。三酸化硫黄は次式（6）で表される反応によってカロ酸を生成する。



【0080】

カロ酸は上記式（3）で表される反応により硫酸を生成する。従って、三酸化硫黄を添加することにより硫酸濃度の低下を防止することができる。

【0081】

また、溶液処理工程（3）においては、ドライエッチング工程（2）の後に残ったマスク層12の残渣を、不純物層21と共に同時に除去すると好ましい。

【0082】

本実施の形態においては、上記工程（3）の後に、洗浄工程（4）を加えてもよい。

【0083】

<洗浄工程（4）>

上記説明してきたように、上記工程（3）による処理を経ることで、凹凸構造13の表面物性を基材本体11の本来の物性へ近づくように調整することができる。このように、凹凸構造13の表面の物性を調整することで、出力が安定した半導体発光素子40を長期安定的に製造することができる。すなわち、凹凸構造13の表面上に半導体結晶層（本実施の形態ではn型半導体層41）を成膜する際には、凹凸構造13の表面に付着する不純

10

20

30

40

50

物を除去する必要がある。工程（３）にて使用した処理溶液は、半導体結晶のＣＶＤからみれば不純物である。そのため、洗浄工程（４）により除去し、乾燥させたのちに使用することが好ましい。

#### 【００８４】

洗浄工程（４）には、イオン交換水や純水による洗浄や、アルカリ性の溶液を用いた中和洗浄を用いることが好ましい。

#### 【００８５】

次に、本発明に係る凹凸構造１３について説明する。凹凸構造１３の配列は、マスク層１２により決定されるため、以下説明する凹凸構造１３の説明に含まれる配列は、マスク層１２にも適用されるものとする。

#### 【００８６】

凹凸構造１３は、半導体発光素子４０を構成する半導体結晶層（ｎ型半導体層４１及びｐ型半導体層４３）や発光半導体層４２に応じて適宜設計することができるため、特に限定されない。そのため、例えば、複数の柵状体が配列したラインアンドスペース構造、複数のドット（凸部、突起）状構造が配列したドット構造、複数のホール（凹部）状構造が配列したホール構造などを採用できる。ドット構造やホール構造としては、例えば、円錐、円柱、四角錐、四角柱、二重リング状、多重リング状などの構造が挙げられる。なお、これらの形状は、底面の外径が歪んだ形状や、側面が湾曲した形状を含む。なお、ドット構造とは、複数の凸部が互いに独立して配置された構造である。すなわち、各凸部は連続した凹部により隔てられる。なお、各凸部は連続した凹部により滑らかに接続されてもよい。一方、ホール構造とは、複数の凹部が互いに独立して配置された構造である。すなわち、各凹部は連続した凸部により隔てられる。なお、各凹部は連続した凸部により滑らかに接続されてもよい。

#### 【００８７】

半導体発光素子４０の内部量子効率を改善するためには、半導体結晶層内部に発生する転位の密度に対し、凹凸構造１３の密度を同等以上にする必要がある。これは、凹凸構造１３の凹部１１ａ付近にて発生した転位は、凹部１１ａ内で閉じ込められ、或いは、転位同士が衝突し消失するために、凸部１１ｂの頂部上より発生した転位が主に残存するためである。すなわち、凹凸構造１３の密度を向上させることで、転位を分散化することが可能となり、局所的のみ巨視的のみ低い転位密度の半導体結晶層を成膜することができる。以上から、凹凸構造１３の平均ピッチ $P_{av}$ は、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、１００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であることが好ましく、２００ｎｍ以上５００ｎｍ以下であるとさらに好ましい。

#### 【００８８】

ここで平均ピッチ $P_{av}$ とは、凹凸構造１３を構成する複数の凹部１１ａ又は凸部１１ｂの中心を２次元的に正面から見た際に、互いに隣り合う凹部１１ａ又は凸部１１ｂの中心と中心とを結んだ値の平均値である。

#### 【００８９】

凹凸構造１３の配列は、上記平均ピッチ $P_{av}$ を満たすものであれば特に限定されない。例えば、六方配列又は四方配列といった規則性の高い構造から、準六方配列、準四方配列、ランダム状、所定の周期をもってピッチが変調する配列といった規則性の低い構造も採用できる。特に、ＧａＮ系半導体を考えると、上記平均ピッチ $P_{av}$ の範囲を満たすことで、内部量子効率ＩＱＥを向上させることができる。ここで、規則性の低い構造を採用することで、内部量子効率ＩＱＥの向上を維持した状態で、規則性の低さに由来する光散乱を利用し光取り出し効率も同時に改善することができる。

#### 【００９０】

<半導体発光素子>

以上説明した本実施の形態に係る半導体発光素子用基材１０を、図４に示すように半導体発光素子４０の製造に用いた場合、ｎ型半導体層４１及び発光半導体層４２は、基材本体１１の凹凸構造１３上に設けられる。この凹凸構造１３は、平均ピッチ $P_{av}$ が所定の

範囲を満たすマスク層 12 を介してドライエッチングを行うことで、基材本体 11 上にナノスケールで作製することができる。さらに、ドライエッチング後の基材本体 11 を、過酸化物を含む酸性溶液により処理することにより、基材本体 11 上に設けられた凹凸構造 13 の表面のラフネスを低減することが可能となる。このため、半導体発光素子 40 の内部量子効率、半導体結晶層内部の転位の分散性が向上し、転位密度が低減するために、半導体発光素子 40 の内部量子効率 I Q E を高めることができる。さらには、基材本体 11 からみて不純物である、基材本体 11 の表層のドライエッチングガスのガス種が取り込まれた不純物層 21 は、上記工程を経ることにより除去されるため、半導体発光素子 40 へのガス種の分散が阻止できるため、半導体発光素子 40 の出力安定化及び長期信頼性を向上させることができる。

10

#### 【0091】

##### < GaN 系半導体発光素子 >

本実施の形態に係る半導体発光素子用基材 10 は、GaN 系半導体発光素子の基板として好適である。GaN 系半導体素子の製造においては、単結晶基板の結晶と GaN 系半導体結晶との間に格子不整合が存在し、転位が発生するので、半導体発光素子の内部での内部量子効率が下がり、結果として半導体発光素子の外部量子効率が下がってしまう。しかし、本実施の形態に係る半導体発光素子用基材 10 を用いることにより、内部量子効率を十分に改善することができるので、半導体発光素子の外部量子効率を改善することができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0092】

以下、本発明の効果を確認するために行った実施例について説明する。実施例及び比較例の説明において使用する記号は、以下の意味を示す。

- ・ D A C H P … フッ素含有ウレタン（メタ）アクリレート（O P T O O L D A C H P（ダイキン工業社製））
- ・ M 3 5 0 … トリメチロールプロパン（E O 変性）トリアクリレート（東亜合成社製 M 3 5 0）
- ・ I . 1 8 4 … 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（B A S F 社製 I r g a c u r e（登録商標） 1 8 4）
- ・ I . 3 6 9 … 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1（B A S F 社製 I r g a c u r e（登録商標） 3 6 9）
- ・ T T B … チタニウム（I V）テトラブトキシドモノマー（和光純薬工業社製）
- ・ S H 7 1 0 … フェニル変性シリコーン（東レ・ダウコーニング社製）
- ・ 3 A P T M S … 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（K B M 5 1 0 3（信越シリコーン社製））
- ・ P G M E … プロピレングリコールモノメチルエーテル
- ・ M E K … メチルエチルケトン
- ・ M I B K … メチルイソブチルケトン
- ・ D R 8 3 3 … トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（S R 8 3 3（S A R T O M E R 社製））
- ・ S R 3 6 8 … トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート（S R 8 3 3（S A R T O M E R 社製））

30

40

#### 【0093】

また、実施例及び比較例におけるナノ構造とは、六方配列の規則性の高い凹凸構造であり、平均ピッチ  $P_{av}$  は 460 nm である。

#### 【0094】

##### （実施例 1（実施例 1-1））

表面に凹凸構造を具備する半導体発光素子用基板を作製し、該基板を使用して半導体発光素子（LED）を作製した。

#### 【0095】

50

以下の検討においては、表面にナノ構造を具備する半導体発光素子用基板を作製するために、まず（１）円筒状マスターモールドを作製し、（２）円筒状マスターモールドに対して光転写法を適用して、リール状樹脂モールドを作製した。（３）その後、リール状樹脂モールドを半導体発光素子用基板のナノ加工用部材（ナノ加工用フィルム）へと加工した。続いて、（４）ナノ加工用フィルムを使用し、半導体発光素子用基板上にマスクを形成し、得られたマスクを介してドライエッチングにより半導体発光素子用基板をナノ加工すると共に不純物層を形成した。続いて、ウェット処理にて不純物層を剥離することで、半導体発光素子用基板の表面状態を調整すると共に、半導体発光素子用基板上のナノ構造形状を微調整した。最後に、（５）得られたナノ構造を具備した半導体発光素子用基板を使用し、半導体発光素子を作製し、性能を評価した。

10

#### 【0096】

##### （１）円筒状マスターモールドの作製

半導体レーザを用いた直接描画リソグラフィ法により円筒状石英ガラスの表面に、ナノ構造を形成した。まず円筒状石英ガラス表面上に、スパッタリング法によりレジスト層を成膜した。スパッタリング法は、ターゲット（レジスト層）として、 $\phi 3$  インチの  $\text{CuO}$ （ $8 \text{ at } \%$   $\text{Si}$  含有）を用いて、 $\text{RF } 100 \text{ W}$  の電力で実施し、 $20 \text{ nm}$  のレジスト層を成膜した。続いて、円筒状石英ガラスを回転させながら、波長  $405 \text{ nm}$  半導体レーザを用い露光を行った。次に、露光後のレジスト層を現像した。レジスト層の現像は、 $0.03 \text{ wt } \%$  のグリシン水溶液を用いて、 $240 \text{ sec}$  処理とした。次に、現像したレジスト層をマスクとし、ドライエッチングによるエッチング層（石英ガラス）のエッチングを行った。ドライエッチングは、エッチングガスとして  $\text{SF}_6$  を用い、処理ガス圧  $1 \text{ Pa}$ 、処理電力  $300 \text{ W}$ 、処理時間  $5$  分の条件で実施した。最後に、表面にナノ構造が付与された円筒状石英ガラスから、レジスト層残渣のみを、 $\text{pH } 1$  の塩酸を用い剥離した。剥離時間は  $6$  分間とした。

20

#### 【0097】

得られた円筒状石英ガラスのナノ構造に対し、フッ素系離型剤であるデュラサーフ  $\text{HD-1101Z}$ （ダイキン化学工業社製）を塗布し、 $60^\circ\text{C}$  で  $1$  時間加熱後、室温で  $24$  時間静置し固定化した。その後、デュラサーフ  $\text{HD-ZV}$ （ダイキン化学工業社製）で  $3$  回洗浄し、円筒状マスターモールドを得た。

#### 【0098】

##### （２）リール状樹脂モールドの作製

作製した円筒状マスターモールドを鋳型とし、光ナノインプリント法を適用し、連続的にリール状樹脂モールド  $G1$  を作製した。続いて、リール状樹脂モールド  $G1$  をテンプレートとして、光ナノインプリント法により、連続的にリール状樹脂モールド  $G2$  を得た。

30

#### 【0099】

$\text{PET}$  フィルム  $A-4100$ （東洋紡社製：幅  $300 \text{ mm}$ 、厚さ  $100 \mu\text{m}$ ）の易接着面にマイクログラビアコーティング（廉井精機社製）により、塗布膜厚  $6 \mu\text{m}$  になるように以下に示す材料  $1$  を塗布した。次いで、円筒状マスターモールドに対し、材料  $1$  が塗布された  $\text{PET}$  フィルムをニップロール（ $0.1 \text{ MPa}$ ）で押し付け、大気下、温度  $25^\circ\text{C}$ 、湿度  $60 \%$  で、ランプ中心下での積算露光量が  $1500 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  となるように、フュージョン  $\text{UV}$  システムズ・ジャパン株式会社製  $\text{UV}$  露光装置（ $\text{H}$  バルブ）を用いて紫外線を照射し、連続的に光硬化を実施し、表面にナノ構造が転写されたリール状樹脂モールド  $G1$ （長さ  $200 \text{ m}$ 、幅  $300 \text{ mm}$ ）を得た。

40

#### 【0100】

次に、リール状樹脂モールド  $G1$  をテンプレートとして見立て、光ナノインプリント法を適用し連続的に、リール状樹脂モールド  $G2$  を作製した。すなわち、リール状樹脂モールド  $G2$  のナノ構造は円筒状マスターモールドのナノ構造と同様である。

#### 【0101】

$\text{PET}$  フィルム  $A-4100$ （東洋紡社製：幅  $300 \text{ mm}$ 、厚さ  $100 \mu\text{m}$ ）の易接着面にマイクログラビアコーティング（廉井精機社製）により、材料  $1$  を塗布膜厚  $6 \mu\text{m}$  に

50

なるように塗布した。次いで、リール状樹脂モールドG1のナノ構造面に対し、材料1が塗布されたPETフィルムをニップロール(0.1MPa)で押し付け、大気下、温度25℃、湿度60%で、ランプ中心下での積算露光量が1200mJ/cm<sup>2</sup>となるように、フュージョンUVシステムズ・ジャパン株式会社製UV露光装置(Hバルブ)を用いて紫外線を照射し、連続的に光硬化を実施し、表面にナノ構造が転写されたリール状樹脂モールドG2(長さ200m、幅300mm)を複数得た。

材料1… DACHP:M350:I.184:I.369=17.5g:100g:5.5g:2.0g

#### 【0102】

走査型電子顕微鏡により観察したリール状樹脂モールドG2のナノ構造は、ピッチ460nm、深さ500nm、開口部径430nmの六方配列であり、開口率が79%、アスペクト比が1.2であることが確認された。また、得られたリール状樹脂モールドG2に対して、X線光電子分光法を使用しナノ構造表層のフッ素元素濃度(Es)を測定し、材料1中の平均フッ素元素濃度(Eb)にて割り返した値(Es/Eb)は、38であることが確認された。リール状樹脂モールドG2のナノ構造面に対する水滴の接触角度はいずれも90度より大きいことが確認された。

X線光電子分光法(XPS法)測定

使用機器 ;サーモフィッシャーESCALAB250

励起源 ;mono. AlKα 15kV×10mA

分析サイズ;約1mm(形状は楕円)

取込領域

Survey scan;0~1, 100eV

Narrow scan;F 1s, C 1s, O 1s, N 1s Pass

energy

Survey scan; 100eV

Narrow scan; 20eV

#### 【0103】

なお、以下の工程にて使用するリール状樹脂モールドは、リール状樹脂モールドG2であるが、単にリール状樹脂モールドと記載する。

#### 【0104】

(3)ナノ加工用フィルムの作製

リール状樹脂モールドのナノ構造面に対して、下記材料2の希釈液を塗工した。続いて、材料2をナノ構造内部に内包するリール状樹脂モールドのナノ構造面上に、下記材料3の希釈液を塗工し、ナノ加工用フィルムを得た。

材料2…TTB:3APTMS:SH710:I.184:I.369=65.2g:34.8g:5.0g:1.9g:0.7g

材料3…Bindingpolymer:SR833:SR368:I.184:I.369=77.1g:11.5g:11.5g:1.47g:0.53g

Bindingpolymer…ベンジルメタクリレート80質量%、メタクリル酸20質量%の2元共重合体のメチルエチルケトン溶液(固形分50%、重量平均分子量56000、酸当量430、分散度2.7)

#### 【0105】

上記(2)のリール状樹脂モールドの作製と同様の装置を使用し、PGMEにて希釈した材料2を、リール状樹脂モールドのナノ構造面上に直接塗工した。ここで、希釈濃度は、単位面積当たりの塗工原料(PGMEにて希釈した材料2)中に含まれる固形分量が、単位面積当たりのナノ構造の体積よりも20%以上小さくなるように設定した。塗工後、80℃の送風乾燥炉内を5分間かけて通過させ、材料2をナノ構造内部に内包するリール状樹脂モールドを巻き取り回収した。

#### 【0106】

続いて、材料2をナノ構造内部に内包するリール状樹脂モールドを巻き出すと共に、上

10

20

30

40

50

記(2)のリール状樹脂モールドの作製と同様の装置を使用し、PGME及びMEKにて希釈した材料3を、ナノ構造面上に直接塗工した。ここで、希釈濃度は、ナノ構造内部に配置された材料2と塗工された材料3の界面と、材料3の表面と、の距離が500nmになるように設定した。塗工後、80℃の送風乾燥炉内を5分間かけて通過させ、材料3の表面にカバーフィルムを合わせ、巻き取り回収した。

#### 【0107】

得られたナノ加工用フィルムに対し、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡及びエネルギー分散型X線分光法にて観察を行ったところ、リール状樹脂モールドが具備するナノ構造種によらず、材料2は、ナノ構造の凹部内部にのみ充填配置されていることが確認された。さらに、フィルム状樹脂モールドのナノ構造及び材料2を充填し平坦化するように材料3が成膜されていることが確認できた。

10

#### 【0108】

##### (4) 半導体発光素子用基板のナノ加工

作製したナノ加工用フィルムを使用し、半導体発光素子用基板のナノ加工を試みた。

#### 【0109】

半導体発光素子用基板としてはc面サファイア基板を使用した。サファイア基板に対しUV-O<sub>3</sub>処理を5分間行い、表面のパーティクルを除去すると共に、親水化した。続いて、ナノ加工用フィルムの材料3表面を、サファイア基板に対して貼合した。この時、サファイア基板を80℃に加温した状態で貼合した。続いて、高圧水銀灯光源を使用し、積算光量が1200mJ/cm<sup>2</sup>になるように、リール状樹脂モールド越しに光照射した。その後、リール状樹脂モールドを剥離した。

20

#### 【0110】

得られた積層体1に対し、走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、サファイア基板上に材料3よりなるナノ構造が形成されていた。さらに、該ナノ構造の凸部頂部上に材料2より構成されるナノドットが形成されていた。また、材料2及び材料3より構成されるナノ構造の形状は、リール状樹脂モールドのナノ構造の反転形状であることが観察された。

#### 【0111】

続いて、積層体1の材料2面側より酸素ガスを使用したエッチングを行い、材料2をマスクとして見立て材料3をナノ加工し、サファイア基板表面を部分的に露出させた。酸素エッチングとしては、圧力1Pa、電力300Wの条件にて行った。得られた積層体2に対し、走査型電子顕微鏡により観察を行ったところ、サファイア基板上に複数のピラーが形成されていることが確認された。ピラーの径は、ナノ加工用シートにおいて、フィルム状樹脂モールドのナノ構造の凹部内部に充填された材料2の形状(輪郭形状)と概ね同じであった。すなわち、サファイア基板をナノ加工するためのマスク(材料2及び材料3より構成されるピラー)をサファイア基板上に得た。

30

#### 【0112】

積層体2に対し、ピラー面側からBCl<sub>3</sub>ガスを使用した反応性イオンエッチングを行い、サファイアをナノ加工すると共に、加工された表面に不純物層を形成した。BCl<sub>3</sub>を使用したエッチングは、ICP:150W、BIAS:50W、圧力0.2Paにて実施し、反応性イオンエッチング装置(RIE-101iPH、サムコ株式会社製)を使用した。

40

#### 【0113】

得られた積層体3を、20℃における0.1NのpHが0.95である95wt%硫酸、及び35wt%過酸化水素水を2:1の体積比にて混合した混合溶液からなる処理溶液中に7分間浸漬させ、マスク、不純物層を剥離した。この処理溶液の温度は100℃とした。浸漬後、イオン交換水によりリンスし、ナノ加工されたサファイア基板を得た。

#### 【0114】

不純物層の剥離前後のサファイア基板に対し、XPS分析及び走査型電子顕微鏡分析を行った。XPS分析より、マスク及び不純物層剥離前のナノ構造面表層には、膜厚14nmで、BCl<sub>3</sub>ガス由来のB元素が2.8atm.%、Cl元素が4.8atm.%が存

50

在すること、及び、マスク由来のC元素が存在することが確認された。一方で、マスク及び不純物層剥離後のナノ構造面には、BCl<sub>3</sub>ガス由来のB元素及びCl元素、並びに、マスク由来のC元素は確認されなかった。本解析の分解能の観点から、BCl<sub>3</sub>ガス由来のB元素、Cl元素及びマスク層由来のC元素は0.1atm.%以下の存在比である。さらに、未処理のサファイア基板に対するXPS分析を行ったところ、BCl<sub>3</sub>ガス由来のB元素及びCl元素は確認されなかった。また、上記同様のBCl<sub>3</sub>処理を行ったナノ構造を付与していないサファイア基板に対する深さ方向のXPS分析より、B元素が取り込まれている層の膜厚は約70nm、Cl元素が取り込まれている層の膜厚は約20nmであることが確認された。

#### 【0115】

10

次に、走査型電子顕微鏡観察から、マスク及び不純物層剥離前のナノ構造と不純物層剥離後のナノ構造の形状を確認した。ナノ構造の高さは、マスク及び不純物層剥離により383nmから369nmへと減少していた。さらに、ナノ構造側面のラフネスが低減し、より滑らかなナノドットへと変化していた。ナノドットは、円錐状凸部であり、該円錐側面が上に凸に膨らんだ構造であった。また、ナノドット頂部に平らな部位はなく、凸部は連続的に側面と繋がっていた。

#### 【0116】

以上のことより、上記BCl<sub>3</sub>ガスを使用したドライエッチングにより、サファイア基板をナノ加工すると同時に表面に不純物層を形成できることがわかった。さらに、不純物層を剥離することにより、より滑らかな且つ加工分解能の高いナノ構造を得ることが可能であることがわかった。

20

#### 【0117】

##### (5) 半導体発光素子の作製

得られたサファイア基板上に、MOCVDにより、(1) AlGa<sub>N</sub>低温バッファ層、(2) n型Ga<sub>N</sub>層、(3) n型AlGa<sub>N</sub>クラッド層、(4) InGa<sub>N</sub>発光層(MQW)、(5) p型AlGa<sub>N</sub>クラッド層、(6) p型Ga<sub>N</sub>層、(7) ITO層を連続的に積層した。サファイア基板上の凹凸は、(2) n型Ga<sub>N</sub>層の積層時に埋められて、平坦化する製膜条件とした。さらに、エッチング加工し電極パッドを取り付けた。

#### 【0118】

この状態で、プローバを用いてp電極パッドとn電極パッドの間に20mAの電流を流し発光出力を測定した。ナノ構造を形成していないサファイア基板を使用した場合を出力1とすると、ナノ構造を表面に具備したサファイア基板を使用した場合は、1.4倍という高い出力が得られたことから、ナノ構造を設けることで高効率なLEDを製造できることがわかる。これは、ナノ構造がバッファとして機能すると推定されるために、内部量子効率が大きく向上したことによると考えられる。

30

#### 【0119】

##### (比較例1)

溶液処理で使用した処理溶液から35wt%過酸化水素水を除いた以外は、実施例1と同様の方法で、サファイア基板を得た。

#### 【0120】

40

実施例1と同様に、マスク及び不純物層剥離前後のサファイア基板に対し、XPS分析を行ったところ、不純物層剥離前のナノ構造面表層には、BCl<sub>3</sub>ガス由来のB元素及びCl元素の存在が認められた。

#### 【0121】

また、走査型電子顕微鏡分析を行ったところ、ナノ構造の高さは、383nmから380nmとほぼ変わらず、さらに、ナノ構造側面のラフネスも存在し、得られた形状は、不均一な形状であった。

#### 【0122】

以上のことより、不純物層が剥離できず、サファイア基板に残っており、所望のナノ構造を得ることができなかったことが確認された。

50

## 【0123】

得られたサファイア基板を用いて、実施例1と同様の方法で、半導体発光素子を得た。この半導体発光素子に実施例1と同様に電流を流した結果、発光しなかった。

## 【0124】

(実施例1-2)

溶液処理温度を60℃にした以外は、実施例1と同様の方法で、サファイア基板を得た。

## 【0125】

実施例1と同様に、マスク及び不純物層剥離前後のサファイア基板に対し、XPS分析を行ったところ、不純物層剥離前のナノ構造面表層には、BCl<sub>3</sub>ガス由来のB元素及びC元素の存在が認められた。

10

## 【0126】

また、走査型電子顕微鏡分析を行ったところ、ナノ構造の高さは、383nmから373nmであったが、ナノ構造側面のラフネスが認められ、得られた形状は、不均一な形状であった。

## 【0127】

以上のことより、不純物層が剥離できず、サファイア基板に残っており、所望のナノ構造を得ることができなかったことが確認された。

## 【0128】

得られたサファイア基板を用いて、実施例1と同様の方法で、半導体発光素子を得た。この半導体発光素子に実施例と同様に電流を流した結果、わずかに発光したものの、徐々に発光出力が落ち始め、1分後には消えてしまった。

20

## 【0129】

(実施例1-3)

溶液処理温度を100℃とし、ただし、硫酸と過酸化水素の反応温度の最高到達温度以降で処理した以外は、実施例1と同様の方法で、サファイア基板を得た。

## 【0130】

実施例1と同様に、マスク及び不純物層剥離前後のサファイア基板に対し、XPS分析を行ったところ、不純物層剥離前のナノ構造面表層には、BCl<sub>3</sub>ガス由来のB元素及びC元素の存在が認められた。

30

## 【0131】

また、走査型電子顕微鏡分析を行ったところ、ナノ構造の高さは、383nmから370nmと減少したが、ナノ構造側面のラフネスが認められ、得られた形状は、不均一な形状であった。

## 【0132】

以上のことより、不純物層の一部がサファイア基板に残っており、所望のナノ構造を得ることができなかったことが確認された。

## 【0133】

得られたサファイア基板を用いて、実施例1と同様の方法で、半導体発光素子を得た。この半導体発光素子に実施例1と同様に電流を流した結果、発光したものの、出力が弱く、発光ムラが認められ、正確な出力値を得ることができなかった。

40

## 【0134】

下記表1に実施例1及び比較例1の結果をまとめた。また、下記表2に実施例1-1、実施例1-2及び実施例1-3の結果を示した。  
なお、判定は、下記観点で行った。

◎：発光効率向上

○：発光可能

△：発光後、消灯

×：発光不可

## 【0135】

50

【表 1】

|       | 処理溶液                           |                               | 処理温度 | 判定 |
|-------|--------------------------------|-------------------------------|------|----|
|       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |      |    |
| 実施例 1 | ○                              | ○                             | 100℃ | ○  |
| 比較例 1 | ○                              | ×                             | 100℃ | ×  |

【 0 1 3 6 】

10

20

30

【表 2】

|        | 処理溶液                           |                               | 処理温度  | 判定 |
|--------|--------------------------------|-------------------------------|-------|----|
|        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |       |    |
| 実施例1-1 | ○                              | ○                             | 100℃  | ◎  |
| 実施例1-2 | ○                              | ○                             | 60℃   | △  |
| 実施例1-3 | ○                              | ○                             | 100℃※ | ○  |

※ただし、最高到達温度以降

10

20

30

40

## 【0137】

なお、本発明は、上記実施の形態に限定されず、種々変更して実施することが可能である。上記実施の形態において、添付図面に図示されている大きさや形状等については、これに限定されず、本発明の効果を発揮する範囲内で適宜変更することが可能である。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0138】

本発明は、半導体発光素子の製造に適用することができ、例えば、青色LED、紫外LED、白色LEDに適用されるGaN半導体発光素子に好適に適用することが可能である。

## 【符号の説明】

## 【0139】

50

- 1 1 基材本体
- 1 1 a 凹部
- 1 1 b 凸部
- 1 2 マスク層
- 1 2 a 開口部
- 1 3 凹凸構造
- 2 1 不純物層
- 4 0 半導体発光素子
- 4 1 n型半導体層
- 4 2 発光半導体層
- 4 3 p型半導体層
- 4 4 アノード電極
- 4 5 カソード電極

【図 1】

図1A



図1B



図1C

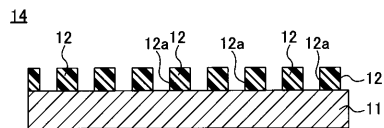


図1D

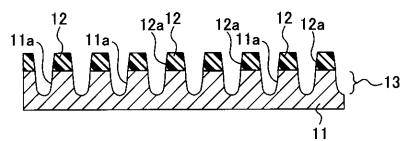
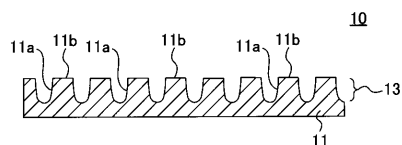


図1E



【図 2】

図2A

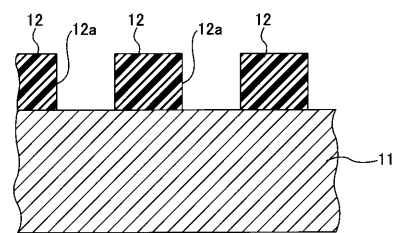


図2B

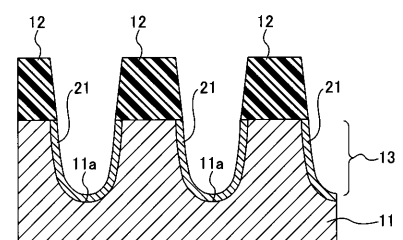
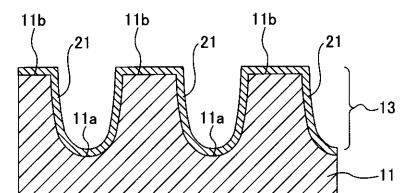
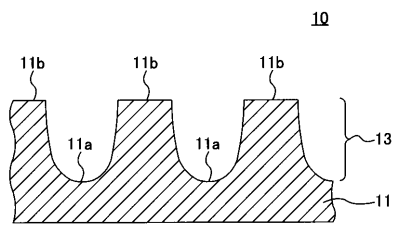


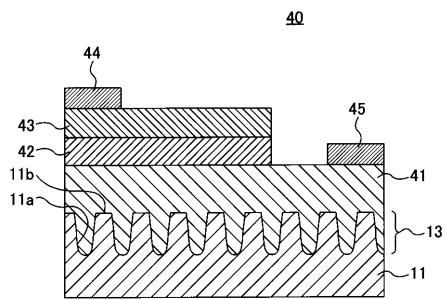
図2C



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 山口 布士人  
静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 前田 雅俊  
静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 中川 義清  
静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内
- Fターム(参考) 5F141 AA03 CA40 CA46 CA65 CA74