(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年10 月11 日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114503 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 33/00 (2006.01) *H01L 21/3065* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057700

(22) 国際出願日: 2007 年3 月30 日 (30.03.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-097930 2006 年3 月31 日 (31.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野善伸 (ONO, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒3002436 茨城県つくばみらい市絹の台６－１４－６ Ibaraki (JP). 笠原健司 (KASAHARA, Kenji) [JP/JP]; 〒3003261 茨城県つくば市花畑３－１２－２－１０１ Ibaraki (JP). 上田和正 (UEDA, Kazumasa) [JP/JP]; 〒3000836 茨城県土浦市烏山１－３９３－２７１－２０３ Ibaraki (JP).

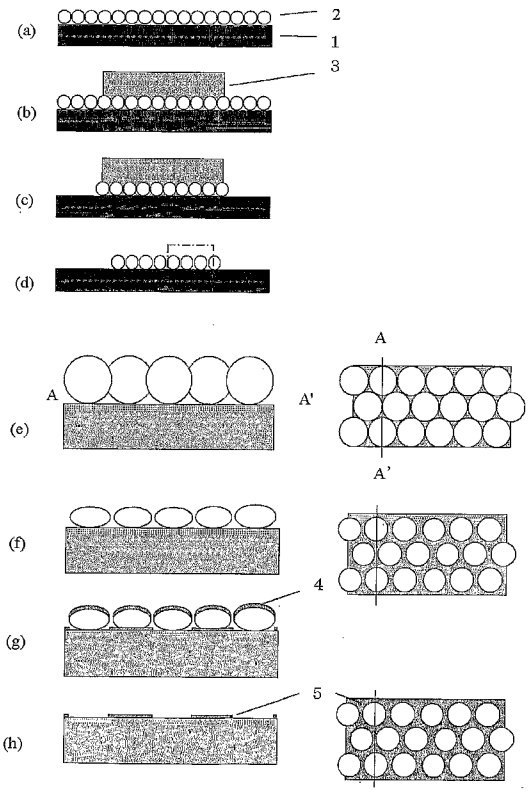
(74) 代理人: 榎本雅之，外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE FINE PROCESSING METHOD, SUBSTRATE MANUFACTURING METHOD AND LIGHT EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 基板の微細加工方法、基板の製造方法および発光素子



(57) Abstract: Provided are a substrate fine processing method, a substrate manufacturing method and a light emitting element. In the substrate fine processing method, after removing a single particle layer from a substrate having the single particle layer, a hole having an inner diameter smaller than the diameter of the particle is formed by etching by having at the center the position on the substrate where each particle constituting the single particle layer has been placed. The substrate manufacturing method includes the following steps (I-V) in this order; (I) a step of forming the single particle layer by arranging the particles on the substrate, (II) the diameter of the particle is reduced by etching the obtained substrate, (III) a step of forming a thin film composed of a mask material on the obtained substrate, (IV) a step of forming a mask provided with a hole whose inner diameter is equivalent to the diameter of the particle, at a position where each particle has existed, by removing the particle from the substrate, (V) a step of forming a hole having a diameter equivalent to the inner diameter of the hole of the mask on the substrate under the hole formed on the mask, by etching the substrate by using the mask. The light emitting element is composed of nitride semiconductor and has fine holes formed on the entire or a partial region of a light extracting surface and/or a facing surface.

(57) 要約: 本発明は基板の微細加工方法、基板の製造方法および発光素子を提供する。基板の微細加工方法は、単粒子層を有する基板から、単粒子層を除去した後、単粒子層を構成する個々の粒子が載っていた基板の位置を中心に、粒子の直径より小さい内径を有する穴をエッチングにより形成する。基板の製造方法は、次の工程(I)～(V)をこの順に含む。(I) 基板上に粒子を配列して単粒子層を形成する、(II) 得られた基板をエッチングして、

[続葉有]

WO 2007/114503 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

粒子を小粒径化する、(III) 得られた基板上に、マスク材料からなる薄膜を形成する、(IV) 基板から粒子を除去して、個々の粒子が存在した位置に、粒子の直径と同等の内径の穴を有するマスクを形成する、(V) マスクを使って基板をエッチングして、マスクが有する穴の下の基板に、マスクの穴の内径と同等の直径の穴を形成する。発光素子は、窒化物半導体からなり、かつ微細な穴が、光取出し面および／または対向面の全面または一部領域に形成されている。

明 細 書

基板の微細加工方法、基板の製造方法および発光素子

技術分野

本発明は基板の微細加工方法、基板の製造方法および発光素子に関する。詳細には、本発明は基板に微細な穴を形成する方法、および基板の製造方法に関する。また本発明は光出力の向上した発光素子に関する。

背景技術

発光素子は、ディスプレイや照明として、広範囲で使用されている。近年、ディスプレイ等の性能向上の観点から、発光素子の高出力化が望まれている。高出力化には、発光素子の光取出し効率の向上が必要である。光取出し効率を向上させるため、例えば、発光素子の表面を平坦とはせず、凹凸を形成する方法が提案されている。凹凸のサイズに関しては、波長オーダーの構造の効果が大きく、特に波長オーダーの凹凸により屈折率が周期的に変化するフォトニック結晶構造において、取出し効率が向上することが知られている（米国特許明細書３７３９２１７号、米国特許明細書５９５５７４９号）。中でも２次元フォトニックバンドギャップがＴＥモード、ＴＭモードのどちらにおいても同時にできる結晶構造として、円孔配列型の結晶構造が知られている。

従来より、フォトリソグラフィを用いる凹凸の形成方法が知られている。しかし、この方法では可視光波長サイズの微細な凹凸の形成は困難であった。そこで、微細構造を形成するために、Ｘ線露光、電子線露光が検討されている。しかし、Ｘ線露光ではＸ線源設備が大掛かりになり、電子線露光では露光時間がきわめて長時間になるなど実用的ではない。そこで別な方法として、ナノサイズの粒子をマスクとしてエッチングし、微細な凹凸を形成することが提案されている（米国特許明細書４４０７６９５号）。

しかしながら、この方法では凹凸の大きさがナノサイズ粒子の大きさに依存する。凹凸の大きさを変えるには、ナノサイズ粒子を変えることが必要であり、凹凸の大きさの微調整は困難であった。また、形成される凹凸は、通常、粒子と粒子の隙間部分に穴のあいた形状、または、粒子部分の直下が円錐台状に残った形状に限定される。そのため、円柱配列型の構造は形成できるが、円孔配列型の構造は形成が困難であった。

発明の開示

本発明の目的は、円孔配列型の微細な凹凸やフォトニック結晶構造を、必要なパターン領域に大面積にわたって再現性よく、形成する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、円孔配列型の微細な凹凸やフォトニック結晶構造を有する基板を作製する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、円孔配列型の微細な凹凸やフォトニック結晶構造を有する発光素子を提供することにある。

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、単粒子層を有する基板から、単粒子層を除去した後、単粒子層を構成する個々の粒子が載っていた基板の位置を中心に、粒子の直径より小さい内径を有する穴をエッチングにより形成する、基板の微細加工方法を提供する。

また本発明は、次の工程(I)～(V)をこの順に含む基板の製造方法を提供する。

(I) 基板上に粒子を配列して単粒子層を形成する、

(II) 得られた基板をエッチングして、粒子を小粒径化する、

(III) 得られた基板上に、マスク材料からなる薄膜を形成する、

(IV) 基板から粒子を除去して、個々の粒子が存在した位置に、粒子の直径と同等の内径の穴を有するマスクを形成する、

(V) マスクを使って基板をエッチングして、マスクが有する穴の下の基板に、マスクの穴の内径と同等の直径の穴を形成する。

さらに本発明は、窒化物半導体からなり、かつ、光取出し面および／または対向面の全面または一部領域に形成されている発光素子を提供する。

図面の簡単な説明

図１は、本発明のプロセスを模式的に示す。

図２は、本発明による発光素子構造を示す。

図３は、本発明による発光素子構造を示す。

図４は、本発明による発光素子構造を示す。

図５は、本発明による発光素子構造を示す。

図６は、本発明による発光素子構造を示す。

図７は、本発明による発光素子構造を示す。

図８は、本発明による発光素子構造を示す。

図９は、本発明による発光素子構造を示す。

図１０は、実施例１における、粒子の単粒子膜を示す。

図１１は、実施例１における、第１のエッチング後の状態を示す斜視図である。

図１２は、実施例１における、第１のエッチング時間と小粒径化の関係を示す。

図１３は、実施例１における、粒子リフトオフ後のマスクを示す。

図１４は、実施例１における、第２のエッチング後の基板表面を示す。

図１５は、実施例１における、第２のエッチング時間と円孔の深さの関係を示す。

符号の説明

１・・・・基板

２・・・・単粒子層

３・・・・フォトレジスト

４・・・・マスク材料薄膜

５・・・・第２エッチング用マスク

6、6’・・・・円孔

7・・・・基板

8・・・・n型層

9・・・・発光層

10・・・p型層

11、11’・・・透明電極

12・・・第2の電極

13・・・円孔配列構造

14・・・分離境界領域

15・・・絶縁膜

16・・・導電性支持基板

17・・・誘電体積層膜光反射層

18・・・成長用テンプレート

発明を実施するための最良の形態

本発明の基板の微細加工方法は、単粒子層を有する基板から、単粒子層を除去した後、単粒子層を構成する個々の粒子が載っていた基板の位置を中心に、粒子の直径より小さい内径を有する穴をエッチングにより形成する。

微細加工方法を図1により説明する。最初に、図1(a)に示すように、基板となる固体上に、予め定めたパターンの、粒子の重なりのない粒子層（単粒子層）を形成する。パターンを有する単粒子層の形成は、例えば、基板上全体に単粒子層を形成した後、フォトリソグラフィにより不要部分の粒子を除く方法、または、基板上面をパターン状に電荷状態を変化させ、粒子分散液を展開する方法などにより行えばよい。図1(b)～(d)では、基板上全体に単粒子層を形成した後、フォトリソグラフィにより不要部分の粒子を除いて、予め定めたパターンの単粒子層を形成している。図1(e)は、基板上に形成された単粒子層

の断面図と平面図を示す。図１(f)に示すように、単粒子層を構成する個々の粒子をエッチング（以下、第１エッチング）により小粒径化する。この例では、粒子は、基板上に固定され、中心位置は変わることなく、粒径が小さくなる。単粒子層を構成する粒子が２次元最密充填構造である場合、第１エッチングにより粒子が小粒径化され、等間隔に各粒子が離れて配列したフォトニック結晶構造作製の基礎となる粒子配列が得られる。図１(g)に示すように、基板上全体にマスク材料薄膜を形成する。図１(h)に示すように、小粒径化した粒子を除去すると、単粒子層を構成する粒子（例えば、球）を基板に投影したときの中心と同じ位置を中心とし、それぞれの中心について、小粒径化した粒子の直径と同等の内径をもつ穴を有するマスクが得られる。最後に、図１(i)に示すように、マスクを用いてエッチング（以下、第２エッチング）により、基板上に、マスクの穴に対応する穴が形成される。

次に、前記の微細加工方法を応用した基板の製造方法を説明する。

（単粒子層の形成）

基板は、固体材料からなるものであればよく、例えば、半導体、誘電体、光透過性（導電性）材料、金属からなる。基板は、例えば、テンプレート、半導体層、電極を含む。基板は、通常、形状が板である。基板の形状は球、円筒のような曲面をもつものであってもよい。半導体は、Ｓｉ、Ｇｅのような半導体、ＧａＡｓ、ＩｎＰ、ＧａＮのような化合物半導体、ＩｎＧａＡｌＡｓ、ＩｎＧａＡｌＰ、ＩｎＧａＡｓＰ、ＩｎＧａＡｌＮのような混晶半導体であり、好ましくは窒化物半導体である。誘電体は、SiO_2、SiN_xのような非晶質誘電体、サファイアのような結晶性誘電体である。光透過性材料は、赤外線から紫外線の波長領域の少なくとも一部の波長領域の光に対して透過性を有するものであり、例えば、ＩＴＯ、ＺｎＯ、SnO_2あり、好ましくはＩＴＯである。金属は、Ａｕ、Ａｌ、Ｃｕのような金属、磁性金属である。基板は、これらの単独からなるものであってもよく、

また、これらを積層した材料（例えば、半導体と、その上の光透過性（導電性）材料とからなる積層体、半導体と、その上の金属とからなる積層体）からなるものであってもよい。

基板は、粒子層を形成する領域の平坦性が高いことが好ましく、例えば、表面平坦度Ｒａが２０ｎｍ以下であることが好ましい。

基板がＩＴＯからなる場合、ＩＴＯは、平坦性の観点から、蒸着法や塗布法より、スパッタ法、更には、対向ターゲットスパッタ法で作製することが好ましい。対向ターゲットスパッタ法にて作製したＩＴＯは、優れた表面平坦性を示し、基板として好適である。また、対向ターゲットスパッタ法では、プラズマダメージがほとんど発生しないので、発光素子等に用いるオーミック電極として好適である。

粒子は、無機物、有機物いずれからなるものであってもよい。無機物としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリア、酸化亜鉛、酸化スズのような酸化物；窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素のような窒化物；ＳｉＣ、炭化硼素、ダイヤモンド、グラファイト、フラーレン類のような炭化物；ZrB_2、CrB_2のような硼化物；硫化物；金、銀、白金、パラジウム、銅、ニッケル、コバルト、鉄のような金属が挙げられ、好ましくは酸化物、さらに好ましくはシリカである。有機物としては、ポリスチレンのようなスチレン系樹脂；ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）のようなアクリル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンのような、配位重合によって得られる重合体；ポリカーボネート、ポリアミド（ナイロン６６など）、ポリエステル、ポリイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンのような、縮重合によって得られる重合体；ナイロン６やポリカプロラクトンのような、開環重合により得られる重合体；顔料のような有機物結晶などが挙げられ、好ましくはスチレン系樹脂であり、さらに好ましくはポリスチレンである。これらの中で、シリカからなる粒子が好ましい。

粒子は、形状が多面体、球などである。粒子の配列制御および最密充填の観点から、粒子は形状が球であることが好ましい。粒子は、所望の円孔配列構造に応じた大きさを有するものであればよい。粒子形状が球である場合、粒子は平均粒径（直径）が通常、１０ｎｍ以上１０μｍ以下であり、好ましくは５０ｎｍ以上１μｍ以下である。平均粒径が１０ｎｍ以上であれば、粒子の配列制御が容易になる。粒子は、粒度分布がシャープであるか、またブロードであるかいずれであってもよい。単粒子層を容易に形成する観点からは、粒度分布がシャープであることが好ましく、単分散であることがさらに好ましい。また、粒子は、平均粒径の異なる単分散の粒子を混合したものであってもよく、例えば、平均粒径の異なる２つの粒子を混合して用いると、第１エッチングにおいて平均粒径の小さな粒子が消失し、平均粒径の大きな粒子が残る。その後、マスク材料薄膜の形成、大きな粒子の除去、第２エッチングを行うと、平均粒径の大きな粒子の跡に円孔が形成される。

形成は、基板の上に粒子を配列して行えばよく、例えば、移動集積法、引き上げ法、スピンコート法により行えばよく、例えば、１種類の球状粒子を用いて前記方法により、単粒子層を形成すると、通常、粒子は上下に重ならなように配列され、粒子を含み、かつ粒子直径と同等の厚さを有する単粒子層が得られる。また、平均粒子が異なる２種以上の球状粒子を用いて単粒子層を形成すると、通常、粒子は上下に重ならないように配列され、粒子を含み、かつ粒子直径が最大の粒子の直径と同等の厚さを有する単粒子層が得られる。移動集積法では、溶媒と粒子からなる分散液を基板上に展開した後、蒸発速度を精密に制御して溶媒を蒸発させると、溶媒の表面張力によって粒子が移動し集積化する。引き上げ法では、溶媒と粒子からなる分散液に基板を浸漬した後、基板を適当な速度で引き上げる。スピンコート法では、溶媒と粒子からなる分散液を回転する基板上に展開する。

（第１エッチング）

第１エッチングは、基板上の粒子層を構成する各々の粒子の位置を変えることなく、粒径を小さくする条件で行えばよい。第１エッチングでは、粒子をエッチングするとともに、基板のうち、粒子の隙間を通して露出した部分を同時にエッチングしてもよい。第１エッチングは、選択比（＝粒子のエッチングレート／基板のエッチングレート）が１以上、好ましくは２以上の条件で行うことが好ましい。選択比が大きいほど、基板のエッチングが少なく平坦性が保持されるので好ましい。第１エッチングガスは、粒子を小粒径化するものであればよく、例えば、CF_4、CHF_3、$C_2H_2F_2$、$C_2F_3Cl_3$のようなフッ素を含むガス、酸素を含むガスが挙げられる。粒子が酸化物（シリカなど）からなる場合、エッチングガスとしてフッ素を含むガスを用いると、粒子のエッチングレートは高くなる。一方、粒子が高分子材料（ポリスチレンラテックス等）からなる場合、酸素を含むガスを用いると、粒子のエッチングレートは高くなる。粒子のエッチングレートが高いと、基板材料の選択の自由度が広がり、適用範囲が広くなる。例えば、粒子がシリカからなり、基板が窒化物半導体またはＩＴＯ薄膜である場合、第１エッチングガスはフッ素を含むガスであることが好ましい。粒子が高分子からなり、基板が金属またはＩＴＯである場合、第１エッチングガスは酸素を含むガスであることが好ましい。

第１エッチングは、異方性の大きなエッチング、等方的なエッチングいずれであってもよい。異方性エッチングでは、横方向のエッチングはほとんど無いので粒子が扁平化しつつ、小粒径化できるので、好ましい。粒径の時間変化はエッチング時間に比例せず、時間とともに次第に小粒径化の速度が速くなる。従って、制御性の観点から、予めエッチング時間とエッチング深さの検量線を求めてからエッチングを行うことが好ましい。また、エッチング圧力を制御することにより、横方向のエッチング速度を高めることができる。このような条件でエッチングすることにより、等方性エッチングと同等の効果を示す。これにより、小粒径化の速度を早めることができ、扁平化の程度が小さくなるので後工程における粒子の除去が容易になる。

第１エッチングでは、粒子がエッチング前の粒子直径の１０％以上９５％以下になるまで小粒径化することが好ましい。

（マスクの形成）

マスクは、後工程の粒子除去に用いる薬液に対する耐性があり、かつ後工程の第２エッチングにおいてマスク作用を示す材料からなっていればよい。例えば、エッチングガスが塩素系ガス、フッ素系ガスからなる場合、マスクは、その塩化物またはフッ化物の蒸気圧が小さいことから、遷移金属類からなることが好ましい。Ｎｉはエッチングレートが小さく、より好ましい。また、基板が金属系材料、磁性金属材料からなる場合、Ｎｉはエッチングレートが小さいことから、好ましい。

マスクの形成は、次工程の粒子除去を容易に行うため、マスク材料の形成条件と膜厚を制御して行うことが好ましい。マスク厚は、粒子上部に形成されたマスクと基板に形成されたマスクが連結することを防止する観点から、第１エッチングにより小粒径化した粒子の高さの５０％以下であることが好ましい。また、マスクの形成は、粒子の上部に堆積したマスクと、基板上に直接堆積したマスクが連結することを防止する観点から、マスク材料が基板面に対して略垂直方向から衝突堆積し、粒子の下側にマスクが形成されない陰部分を生じる条件で行うことが好ましい。マスクの形成は、例えば、気相堆積法、真空蒸着法、イオンビームスパッタ、レーザーアブレーション法にて行えばよい。

（第２エッチング）

第２エッチングは、マスクが形成された基板に、マスクの穴に対応する穴を形成する条件で行えばよい。例えば、基板が半導体（Ｓｉ、ＧａＮ、ＩｎＧａＰ等）、誘電体（SiO_2、SiN_x、サファイア等）、光透過性導電性材料（ＩＴＯ等）からなる場合、エッチングガスは塩素系ガス、フッ素系ガスである。第２エッチングは、選択比（＝基板のエッ

チングレート／マスクのエッチングレート）が１以上、好ましくは２以上の条件で行うことが好ましい。

（粒子の除去）

粒子の除去は、基板から、粒子を溶解する薬液で処理することにより粒子を溶解除去し、同時に粒子上のマスクを除去する方法（粒子リフトオフ）により行えばよく、例えば、粒子を湿式エッチングする方法、好ましくは、粒子の溶解性に優れ、かつ、マスクの溶解性の乏しい湿式エッチングする方法で行えばよい。

粒子がシリカからなる場合、除去は、フッ酸、バッファードフッ酸のような酸；水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラエメチルアンモニウム水溶液のようなアルカリ液を用いて行えばよい。粒子がシリカからなり、マスクがＮｉからなる場合、ｐＨ１２以上のアルカリ液を用いることが好ましい。

粒子の除去は、５０℃以上の条件で行うことが好ましい。また、粒子リフトオフ性を向上させる観点から、超音波処理を併用することが好ましい。

一方、粒子が高分子材料からなり、マスクが金属からなる場合には、エッチング液として有機溶剤を用いることが好ましい。

以上説明した微細加工方法によれば、テンプレート、半導体層、電極のような基板、または積層基板上に多数の微細な穴を形成でき、例えば、バルク固体上に別の材料からなる薄膜を積層した基板（化合物半導体上に透明導電性電極を形成した構造）を処理すれば、透明導電性電極を貫通し下の化合物半導体内部まで達する穴を形成できる。

この方法によれば、各種固体材料表面に円孔配列凹凸構造を形成できるので、半導体表面や電極表面のみならず、保護膜などの付加的な層にも凹凸を形成できる。

また、この方法によれば、単粒子層の粒子配列を基礎にして円孔配列構造を形成するので、単粒子層の粒子配列条件を調整することにより、ほぼ完全な規則性を有するいわゆる

２次元フォトニック結晶構造や、この中に格子欠陥を有する粒子配列、あるいは最密配列した領域と粒子密度の小さい領域とが混在した配列、粒子がランダムに配列した構造など各種の配列状態が得られる。発光素子に、これらの各種の配列状態から形成した凹凸を形成すれば、光取出し効率が向上した発光素子が得られる。

また、この方法によれば、結晶成長用テンプレートに円孔配列構造を形成できる。この場合、再成長時の横方向成長による穴の埋みを抑制するために、円孔内部または円孔側壁にSiO_2などの成長を阻害する機能を有する酸化物薄膜を形成してもよい。

発光素子

本発明の発光素子は、窒化物半導体からなる発光素子であり、微細な穴が、光取出し面および／または対向面の全面または一部領域に形成されている。発光素子を図により説明する。図２～８は、円孔配列凹凸構造を作製した発光素子の例を示す。

図２は、光取出し面側の透光性電極パターンの内部に円孔配列凹凸構造を作製した発光素子の平面図と断面図である。光取出し面であるｐ層側に透明電極パターンを形成し、透明電極パターン内部に凹凸構造が形成されている。発光素子は光の取出し効率に優れる。

図３、図４は、透光性電極パターンの外側に形成する例、取出し面側全面に形成する例を、それぞれ示す。凹凸を形成する部分は、光取出し面全体でも、一部分であってもよい。

図５は、光取出し面を微小領域に分離し、その境界領域に円孔配列凹凸構造形成を形成する例であり、光取出し面の一部に凹凸を形成する別の例である。図５では、微小領域が六角形であるが、微小領域の形状は、三角形、四角形、円、あるいは不定形あってもよい。このような分離境界を有する構造により取出し効率に優れる。

発光素子は、上記の例のような光取出し面のみではなく、その裏面（対向面）側に凹凸が形成されていてもよい。この場合にも光取出し効率が向上する。図２に示す発光素子の対向面側のサファイア表面に微細な凹凸を形成した例を図６に示す。また、図３～図５の

素子構造についても同様に対向面側に凹凸を形成してもよい。これらはいずれも取出し効率が向上する。

図７は、窒化物半導体発光素子の成長基板を剥離し、剥離面に深い円孔配列凹凸構造を作製して得られる、剥離面側から光を取出す構造の素子を示す。また、この例では、成長基板を剥離する前に機械的強度を持たせるために導電性支持基板を形成し、上下の面に電極が形成されている。

このような凹凸構造を有する発光素子は、上述した基板の製造方法により製造すればよい。エッチングによる発光層のダメージを防止するために、穴の深さは発光層には到達しないで、かつできるだけ発光層に近い深さであることが好ましい。窒化物半導体では格子不整合の大きな基板を成長基板として用いることが一般的なので、通常は結晶品質を向上させるために３～４μm程度の下地層を成長させ、その上に発光素子として機能するデバイス層を成長させる。通常、成長基板剥離後もこの層をそのまま残すのであるが、この部分に深い穴の構造を形成することにより横方向の光導波が十分低減でき、上下方向に伝播する光の割合が高くなり光出し効率が向上できる。また、大きなアスペクト比が必要である場合には、剥離面全体をエッチングにより削って薄膜化した後、アスペクト比の大きな円孔配列構造を形成してもよい。さらに、デバイス構造の複数層にまたがる深さの穴を形成してもよい。図２の透明電極に形成する穴を深くして、その下部のＧａＮ層にまで達する穴を形成してもよい。このような深い円孔構造は取出し効率向上効果が大きいので好ましい。

また、図８に示すように、対向面に作製されたSiO_2／TiO_2からなる誘電体多層膜に対して、多層膜を貫通し窒化物半導体まで達する円孔配列凹凸構造を形成してもよい。このような構造の発光素子は、微細な円孔配列構造内部を膜厚方向に進行する光は実質的に表面に垂直な方向の光のみになるので、凹凸がない平坦な誘電体多層膜で見られる反射率の角度依存性が現れなくなり、反射率を高めることができる。これにより光取出し効率が向上する。

図９の発光素子は、サファイア上に成長したＧａＮ結晶表面に、円孔配列構造を形成した後、横方向の結晶成長を抑制した条件でＧａＮ系半導体結晶を再成長して得られたものである。図９の発光素子は、再成長時にｎ型層、発光層、ｐ型層を成長して、発光層部分に円孔配列構造を形成したものである。発光層の円孔配列を有する構造は、２次元フォトニック結晶の理想的な構造であり、光取出し効率が大きく向上する。この発光素子は、発光層にダメージを与えるおそれのあるエッチングを用いずに再成長で、円孔配列構造を引き継いで成長させることにより、作製すればよい。発光素子は、発光層のダメージもなく光出力が高い。

実施例

本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例１　ＧａＮ層上の円孔配列構造の形成

（単粒子層の形成）

無機粒子として、コロイダルシリカスラリー（日産化学製、商品名：ＰＭ－４５４０、１次粒径：４５０ｎｍ、粒子濃度：４０重量％）に含まれているシリカ粒子を用いた。サファイア基板上にＧａＮ層をＭＯＣＶＤにより結晶成長した。得られた基板をスピナーにセットし、ＧａＮ層上に希釈した２５重量％コロイダルシリカスラリーを塗布し、スピン乾燥した。基板表面のＳＥＭ写真を図１０に示した。ＧａＮ層上にシリカ単粒子層が形成されていた。また、部分的に２次元最密充填構造が形成されていた。

基板上にフォトレジストを用いて通常のフォトリソグラフィによりパターンを形成した。フォトレジストに覆われていない部分をバッファードフッ酸で処理することにより、この部分のシリカ粒子を除去した。アセトンを用いてフォトレジストを除去して、フォトレジストで覆われていたパターン部のみにシリカ粒子の配列構造を有する単粒子層を得た。

（第１エッチング）

単粒子層を形成した基板を、ＩＣＰプラズマエッチング装置（ＳＡＭＣＯ製、商品名：ＲＩＥ２００ｉＰＴ）にセットし、

エッチングガス：CHF_3ガス

ＩＣＰパワー：２００Ｗ、

ＢＩＡＳパワー：１００Ｗ、

チャンバー圧力：０．８Ｐａ、

CHF_3流量：１００ｓｃｃｍ、

エッチング時間：２５０秒

の条件でシリカ粒子をエッチングして小粒径化した。

基板のＳＥＭ写真を図１１に示した。シリカ粒子は、基板と平行な方向の（＝横方向の）直径が２７０ｎｍ（元の粒子径の６０％）であり、高さが９０ｎｍ（もとの粒子径の２０％）の扁平な粒子であった。シリカ粒子とＧａＮのエッチングレートの比（選択比）は４．５であった。また２次元最密構造部分は粒子間隔が等間隔にあいた２次元フォトニック結晶構造であった。

また、同じ基板について、エッチング時間を変化させて、シリカ粒子の高さの変化、横方向の直径の変化のエッチング時間依存性を調べた。結果を図１２に示した。粒子の高さと横方向の直径のエッチング時間依存性は、異方性エッチングの結果に類似する。

（マスクの形成）

基板上全体に、電子ビーム真空蒸着法により、４０ｎｍのＮｉ膜を形成した。Ｎｉ膜厚４０ｎｍは、シリカ粒子の高さ９０ｎｍの４４％に相当する。

基板を、６０℃、ｐＨ１４のテトラメチルアンモニウム水溶液に１０分間浸漬した後、超音波処理してシリカ粒子がリフトオフし、シリカ粒子の直径２７０ｎｍと同じ内径を有する多数の穴があいたＮｉマスクを得た。ＮｉマスクのＳＥＭ写真を図１３に示した。

（第２エッチング）

得られた基板をＩＣＰプラズマエッチング装置にセットし、

エッチングガス：Cl_2ガス

ＩＣＰパワー：１００Ｗ、

ＢＩＡＳパワー：１００Ｗ、

チャンバー圧力：０．３Ｐａ、

Cl_2流量：１０ｓｃｃｍ、

エッチング時間：２４０秒

の条件でＧａＮ層をエッチングした。ＧａＮ層表面をＳＥＭ写真を図１４に示す。図１４に示すように、アスペクト比が２以上の円孔配列の構造が形成された。ＧａＮとＮｉのエッチングレートの比（選択比）は約１０であった。また、穴の深さのエッチング時間依存性を図１５に示した。図５に示すように、穴の深さとエッチング時間は直線性が非常によかった。

実施例２　サファイア上の円孔配列構造の形成

基板として、サファイアＣ面基板を用いたこと以外、実施例１の（単粒子層の形成）、（第１エッチング）、（マスク形成）および（第２エッチング）と同じ操作を行って、サファイア基板上に円孔配列構造を形成した。

サファイアのエッチング速度はほぼゼロであった。第１エッチングの選択比（シリカ／サファイア）は大きかった。第２エッチングの選択比（Ｎｉマスク／サファイア）は５であった

実施例３　ＩＴＯ（発光ダイオードのオーミックｐ電極）上の円孔配列構造の形成

サファイア上に、ＧａＮ系半導体層からなる発光素子構造をＭＯＣＶＤにより形成し、次いでｎ層露出エッチングを行い、対向ターゲットスパッタ法により厚さ１５０ｎｍのＩＴＯ薄膜を形成し、フォトリソグラフィによりオーミックｐ電極パターンを形成して積層基板を得た。

基板として、積層基板を用いたこと以外、実施例１の（単粒子層の形成）、（第１エッチング）、（マスク形成）および（第２エッチング）と同じ操作を行って、ＩＴＯ上に円孔配列構造を形成した。次いで、Ｎｉマスクをバッファードフッ酸で除去し、ｎ層露出部にＡｌオーミックｎ電極を形成して発光素子を得た。

第１のエッチングにおけるＩＴＯのエッチング速度はほぼゼロであり、選択比（シリカ／ＩＴＯ）は大きかった。第２のエッチングでは、選択比（Ｎｉマスク／ＩＴＯ）は５であった。第２エッチング時間を３分、または６分に変更した以外、同じ操作を行って、それぞれ、穴の深さがＩＴＯ薄膜内部までの発光素子Ｉ、穴の深さがｐ型ＧａＮ層までの発光素子IIを得た。これらの発光素子について、順方向２０ｍＡにおける発光特性を調べた。ＩＴＯ薄膜ｐ電極に凹凸を形成しなかった発光素子に比べて、発光素子Ｉの光出力は１．１８倍、発光素子の光出力は１．２４倍であった。このように、第２エッチングでは、形成する穴の深さはエッチング時間にて調節可能であり、ＩＴＯ薄膜の内部までで止めることも、または、ＩＴＯ薄膜を貫通しＧａＮ系半導体層まで到達させることも可能であった。後者の場合、ｐ電極であるＩＴＯ薄膜は、ＧａＮ系半導体層の穴以外の面全体を完全にカバーした構造となり、円孔配列を有する表面電極として非常に優れた。

実施例４　発光ダイオードのメサ周辺部ＧａＮ上の円孔配列構造の形成

オーミックｐ電極に替えて、ｐ電極の外側全面に円孔配列構造を形成したこと、第２エッチングの時間を３分としたこと以外、実施例３と同じ操作を行って発光素子を得た。発光素子には、深さ０．６５μｍの円孔配列構造が形成された。発光素子について、順方向２０ｍＡにおける発光特性を調べた。発光素子の光出力は、円孔配列構造を形成しなかっ

た発光素子に比べて、１．６４倍であった。ｐ電極の外側は、メサ台形部分の周辺部およびｎ電極で覆われていないｎ層露出部であり、窒化物半導体からなる。第１エッチングの選択比は実施例１と同等であった。第２エッチングの選択比は１０であった。実施例３のＩＴＯに比べて大きいので、アスペクト比の大きな深い穴を形成できる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、従来作製が困難であった、約１０ｎｍ～約１μｍの微細な、周期的またはランダムな円孔配列型の凹凸構造を、必要なパターン領域に大面積にわたって再現性よく形成できる。また、本発明によれば、光取出し面や対向面に凹凸構造を有する発光素子が提供される。発光素子は光取り出し効率に優れる。

請求の範囲

1．単粒子層を有する基板から、単粒子層を除去した後、単粒子層を構成する個々の粒子が載っていた基板の位置を中心に、粒子の直径より小さい内径を有する穴をエッチングにより形成する、基板の微細加工方法。

2．次の工程(I)～(V)をこの順に含む基板の製造方法。

(I) 基板上に粒子を配列して単粒子層を形成する、

(II) 得られた基板をエッチングして、粒子を小粒径化する、

(III) 得られた基板上に、マスク材料からなる薄膜を形成する、

(IV) 基板から粒子を除去して、個々の粒子が存在した位置に、粒子の直径と同等の内径の穴を有するマスクを形成する、

(V) マスクを使って基板をエッチングして、マスクが有する穴の下の基板に、マスクの穴の内径と同等の直径の穴を形成する。

3．工程(I)の基板は、半導体、誘電体、光透過性（導電性）材料および金属から選ばれる少なくとも１からなる請求項１または２記載の方法。

4．半導体は、窒化物からなる請求項３記載の方法。

5．基板は、半導体と光透過性（導電性）材料からなる請求項３記載の方法。

6．光透過性材料は、ＩＴＯからなる請求項３記載の方法。

7．基板は、半導体と金属からなる請求項３記載の方法。

8．工程(I)の粒子は、無機物または有機物からなる請求項１または２記載の方法。

9．無機物は、酸化物、窒化物、炭化物、硼化物、硫化物および金属から選ばれる少なくとも１からなる請求項８記載の方法。

１０．酸化物は、シリカである請求項９記載の方法。

１１．有機物は、高分子材料である請求項８記載の方法。

１２．高分子材料は、ポリスチレンである請求項１１記載の方法。

１３．工程(I)の形成は、移動集積法、引き上げ法、スピンコート法により行われる請求項２記載の方法。

１４．工程(II)のエッチングは、エッチングガスとしてフッ素を含むガスまたは酸素を含むガスを用いて行われる請求項２記載の方法。

１５．フッ素を含むガスは、CF_4、CHF_3、$C_2H_2F_2$、および$C_2F_3Cl_3$から選ばれる少なくとも１つである請求項１４記載の方法。

１６．工程(II)のエッチングは、選択比（＝粒子のエッチングレート／基板のエッチングレート）１以上である異方性エッチングで行われる請求項２記載の方法。

１７．工程(II)のエッチングは、粒子が、エッチング前の粒子直径の１０％以上９５％以下になる条件で行われる請求項２記載の方法。

１８．工程(II)のエッチングは、粒子が扁平化する条件で行われる請求項２記載の方法。

１９．工程(III)のマスク材料は、工程(V)のエッチングの選択比（＝基板のエッチングレート／マスクのエッチングレート）が１以上であることを満足する請求項２記載の方法。

２０．マスク材料はＮｉである請求項２記載の方法。

２１．工程(III)のマスクの形成は、気相堆積法、真空蒸着法、イオンビームスパッタ、またはレーザーアブレーション法にて行われる請求項２記載の方法。

２２．工程(III)のマスクの形成は、マスク材料の粒子の入射角度を基板面に対して略垂直にして、小粒径化された粒子の高さの５０％以下の厚さまで堆積させることで行われる請求項２記載の方法。

２３．工程(IV)の除去は、粒子の溶解性に優れ、かつ、マスクの溶解性の乏しいエッチング液を用いて行われる請求項２記載の方法。

２４．工程(I)の粒子がシリカからなり、基板が窒化物またはＩＴＯからなり、工程(II)のエッチングは、エッチングガス：フッ素を含むガスの条件下で行われる請求項２記載の方法。

２５．工程(I)の粒子が高分子材料からなり、基板が金属またはＩＴＯからなり、工程(II)のエッチングは、エッチングガス：酸素含有ガスの条件下で行われる請求項２記載の方法。

２６．工程(I)の粒子はシリカからなり、工程(III)のマスク材料はＮｉであり、工程(V)のエッチングは、エッチング液：ｐＨ１２以上のアルカリ性液体、温度：５０℃以上の条件下、湿式処理と超音波処理を併用して行われる請求項２記載の方法。

２７．工程(I)の粒子は高分子材料からなり、工程(III)のマスク材料は金属であり、工程(V)のエッチングは、エッチング液：有機溶剤の条件下で行われる請求項２記載の方法。

２８．窒化物半導体からなり、かつ微細な穴が、光取出し面および／または対向面の全面または一部領域に形成されている発光素子。

図1

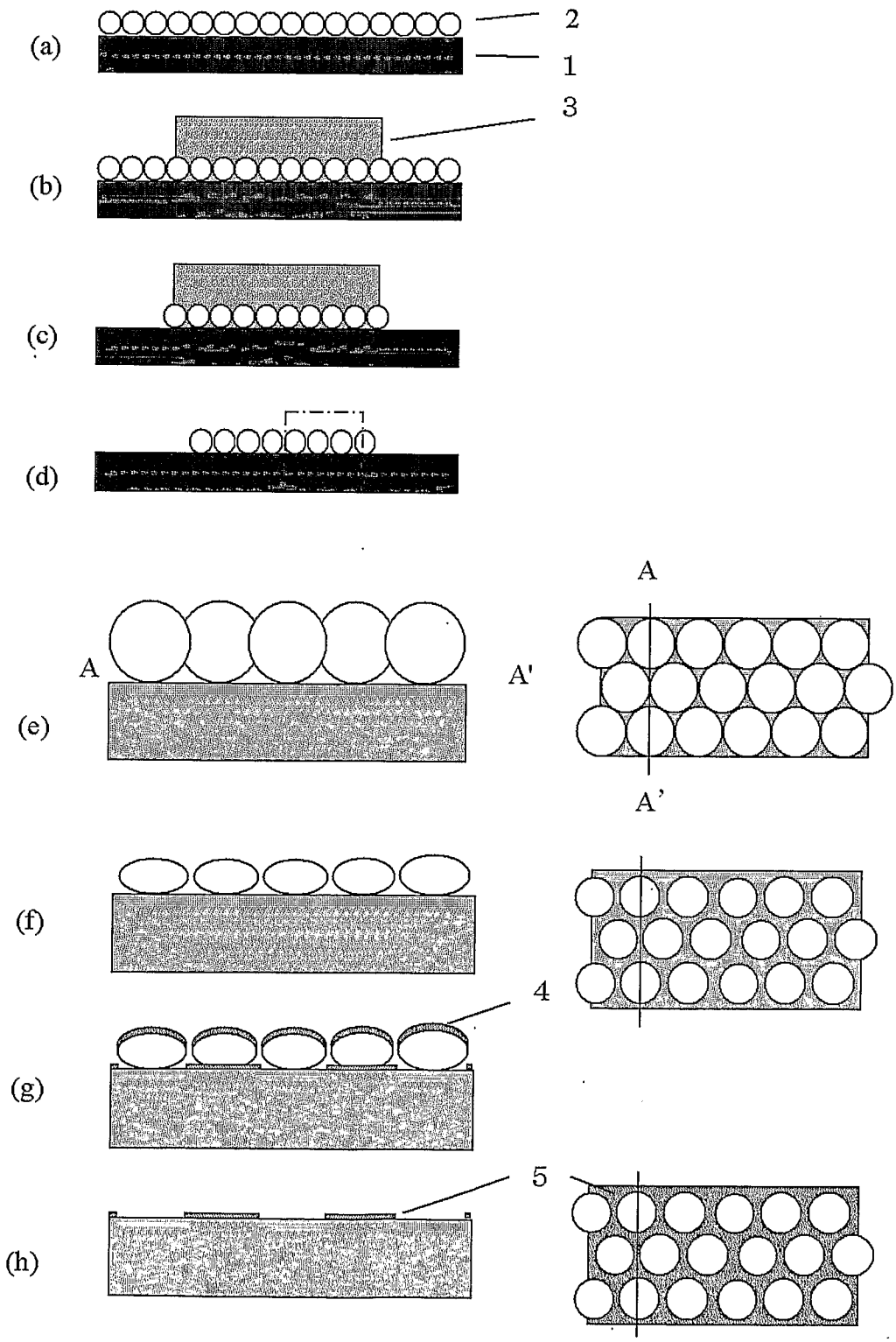


図2

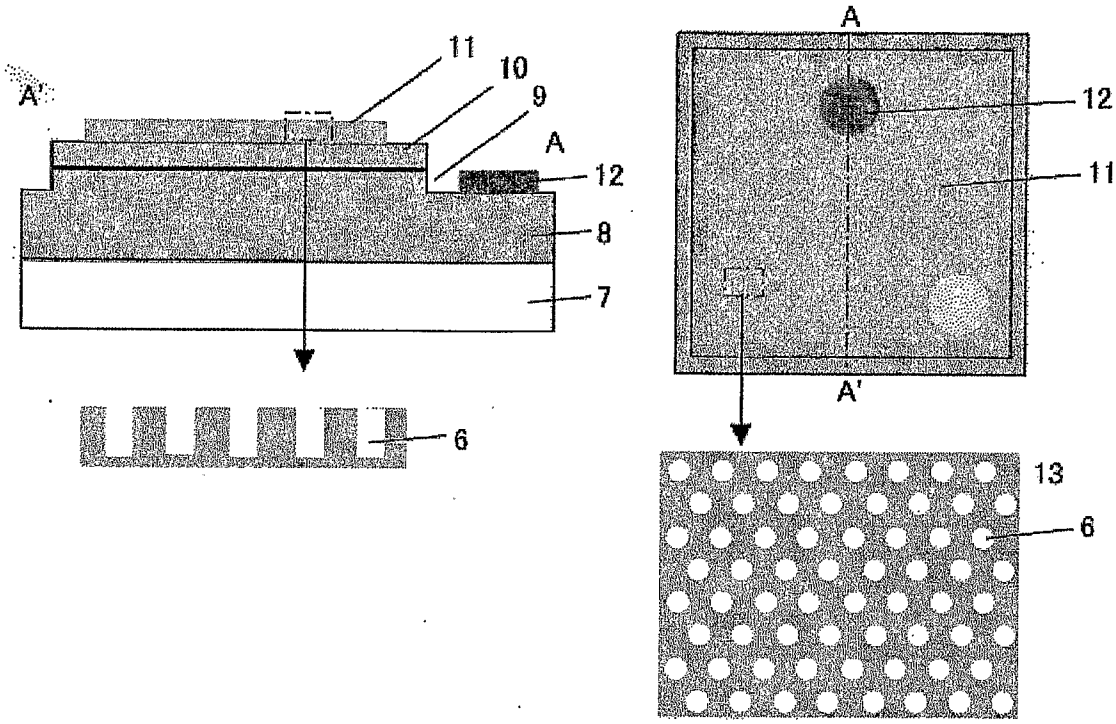


図3

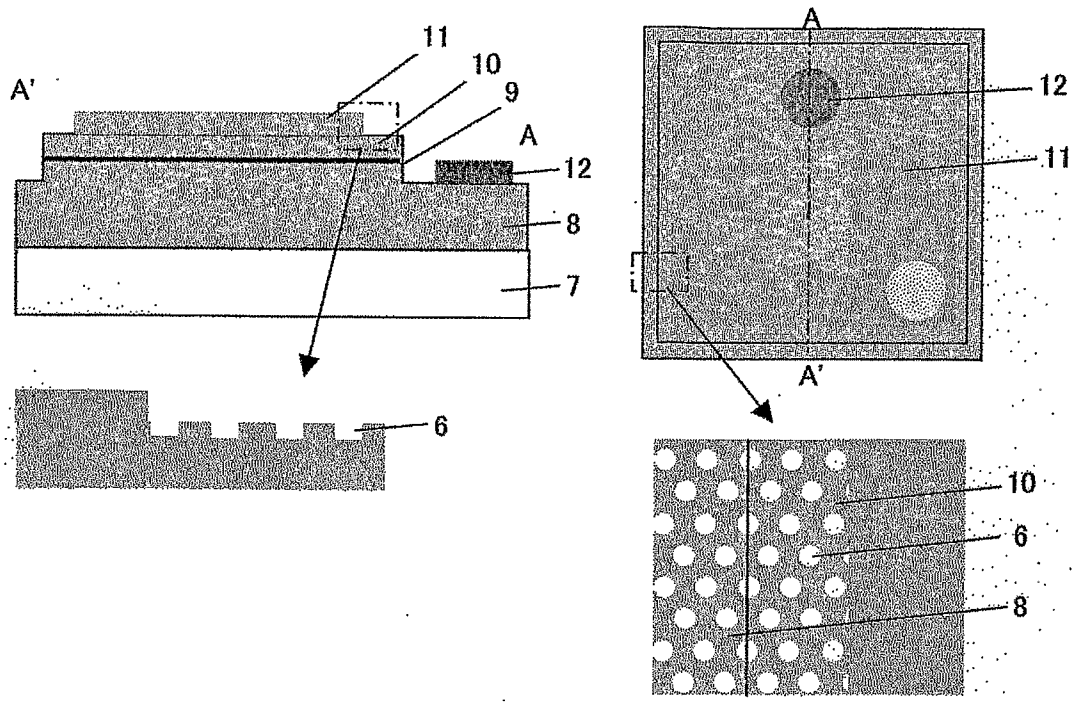


図4

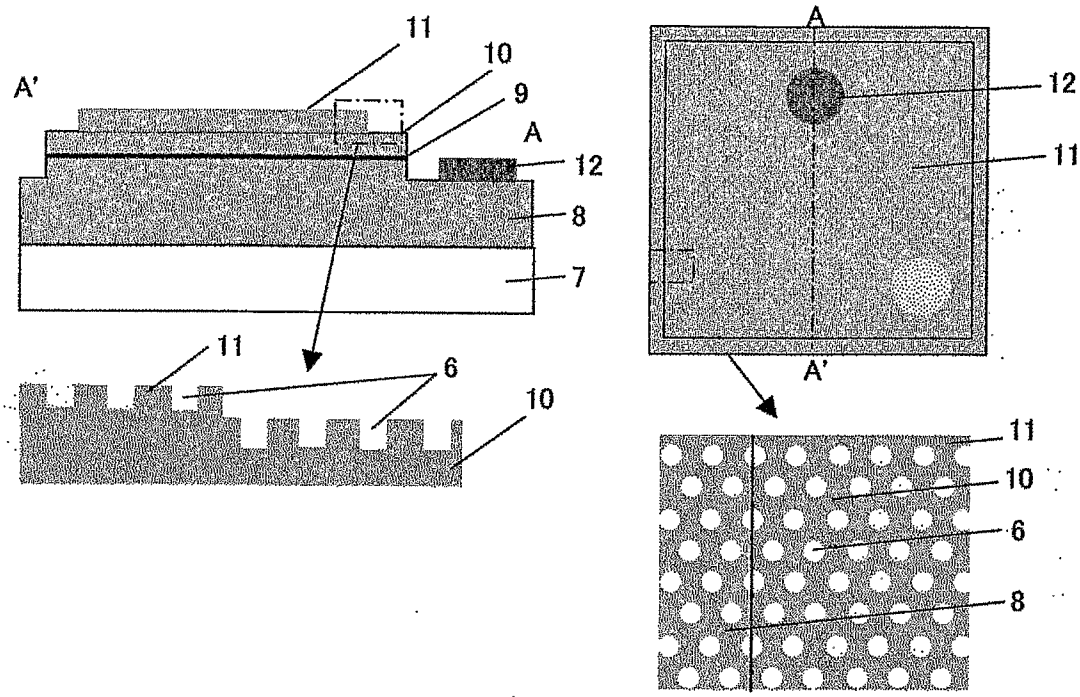


図5

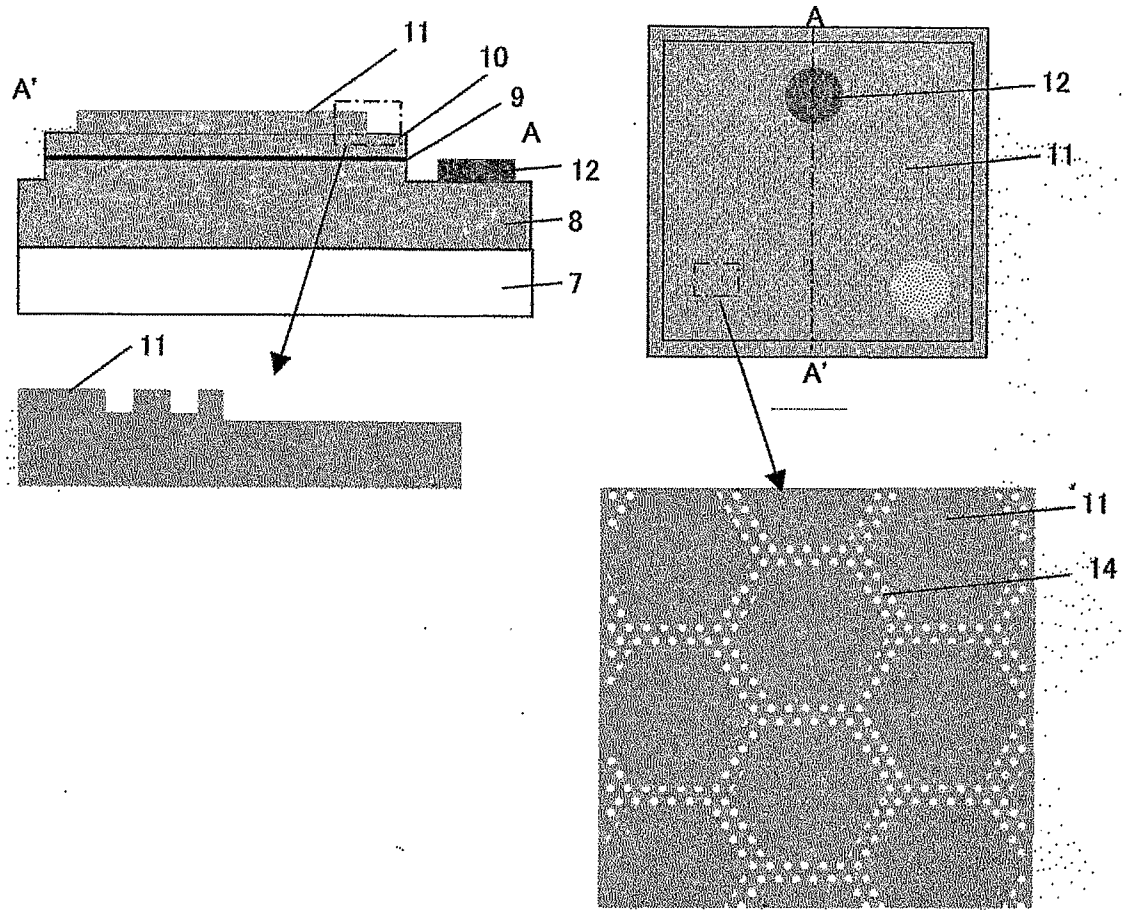


図6

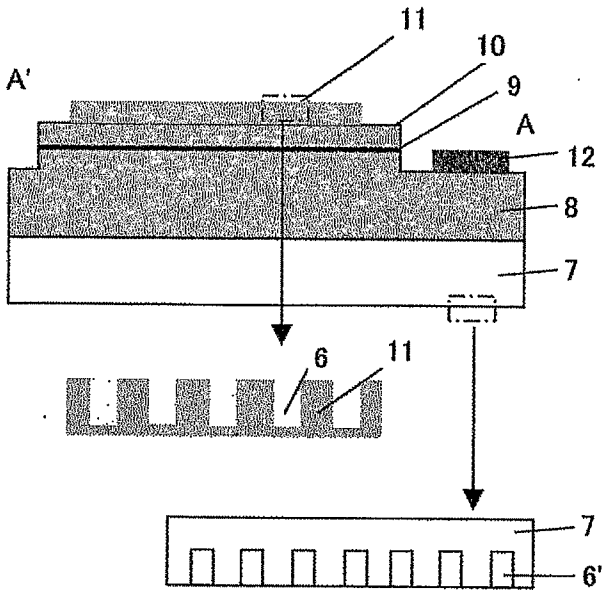


図7

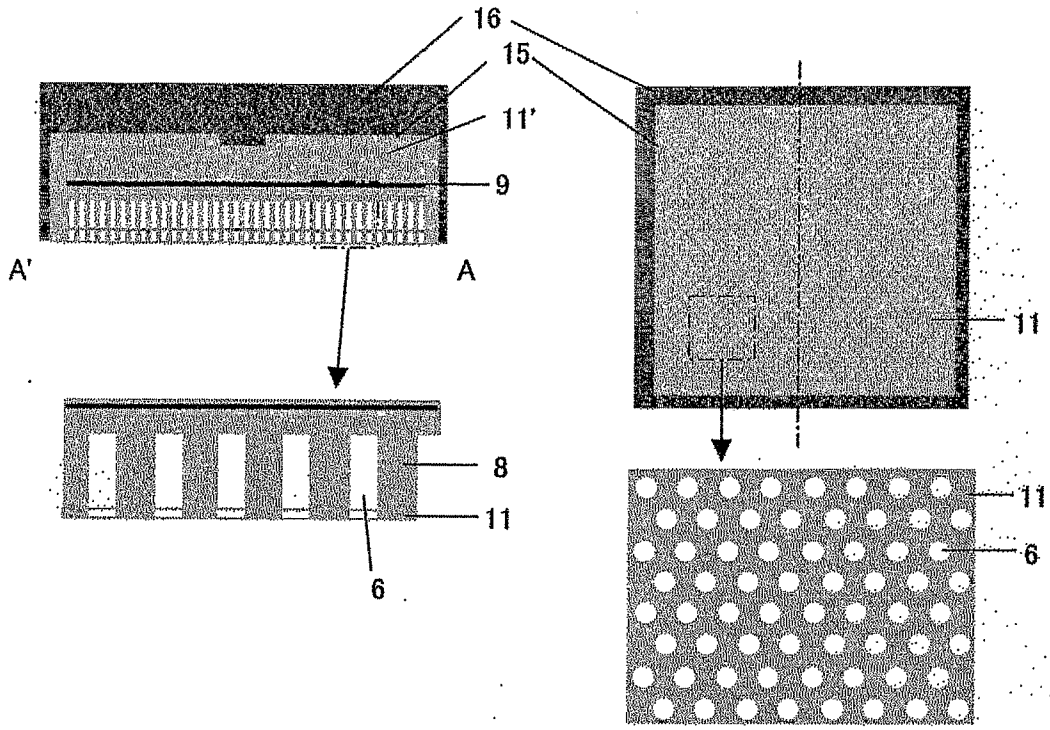


図8

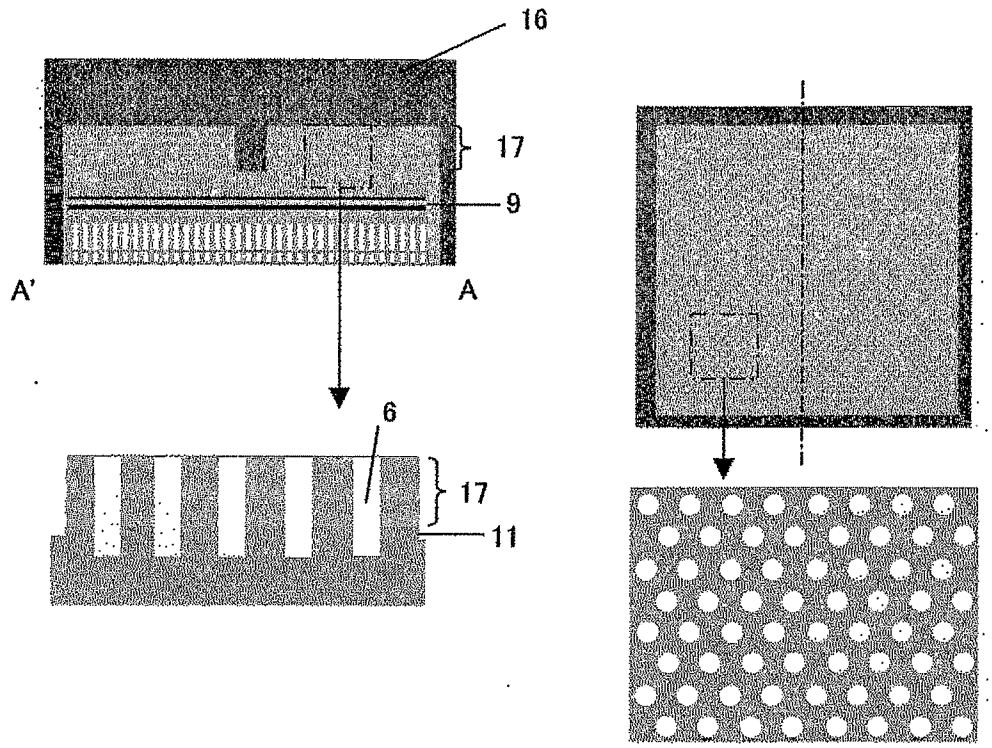


図9

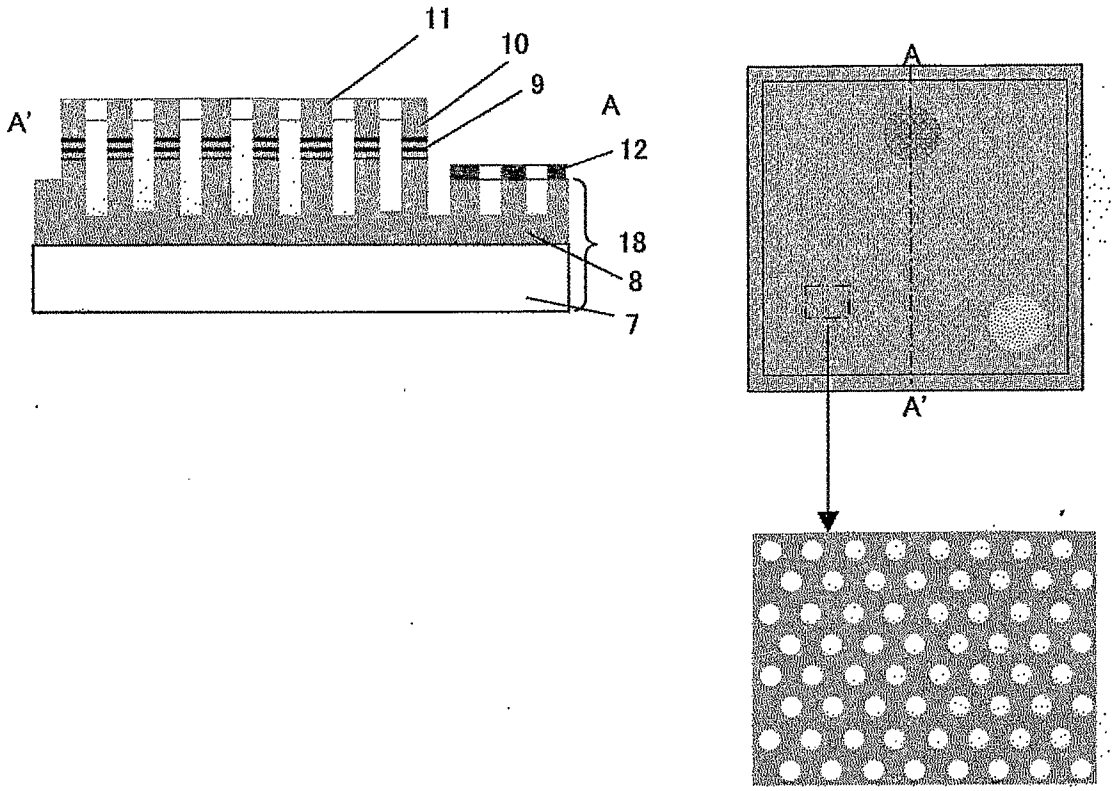


図１０

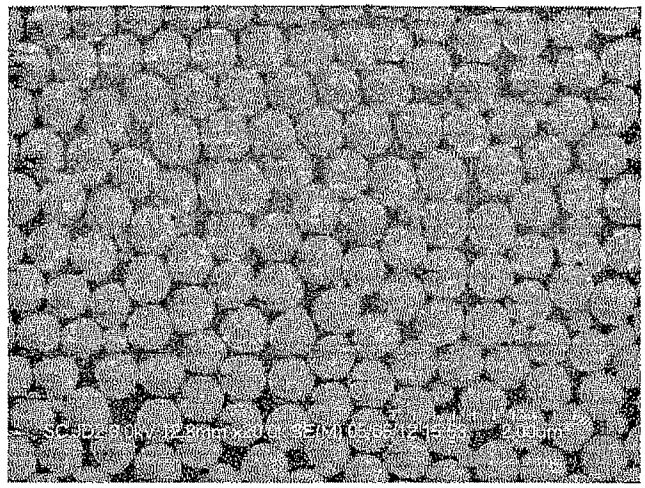


図１１

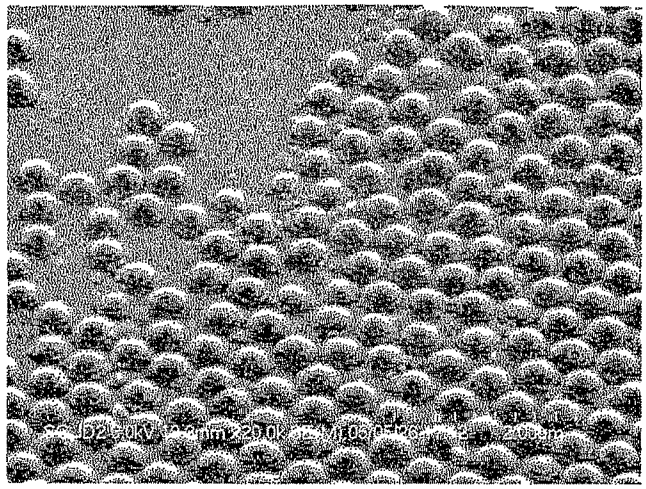


図１２

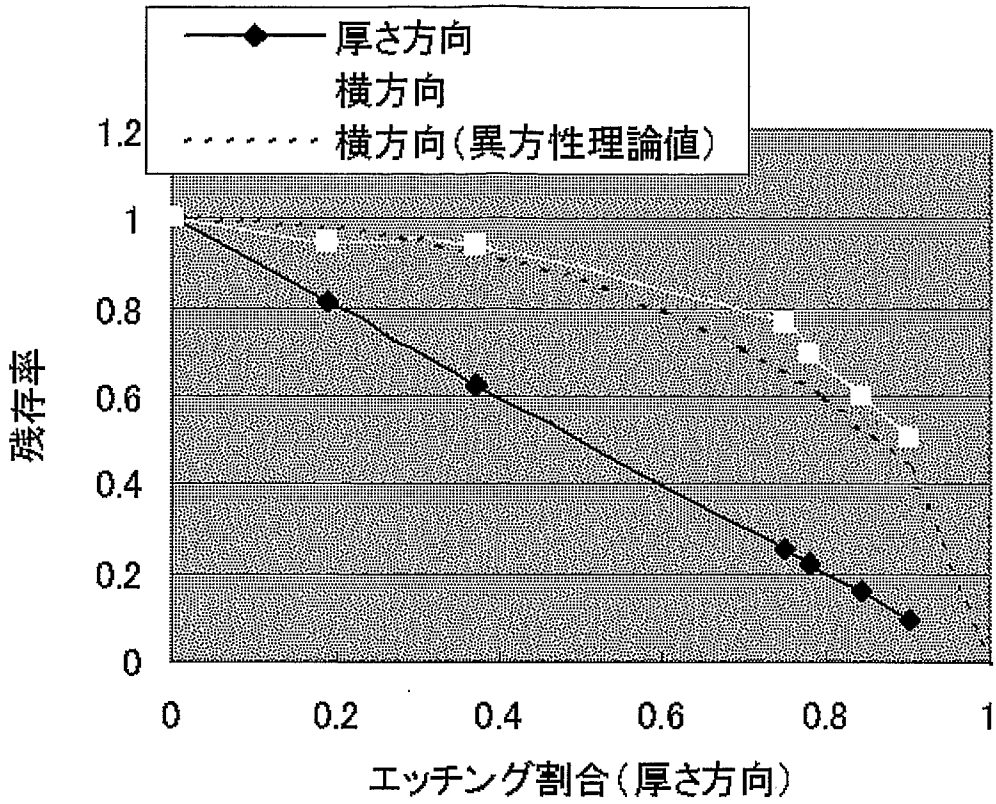

厚さ方向
横方向
横方向（異方性理論値）
残存率
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
エッチング割合（厚さ方向）

図１３

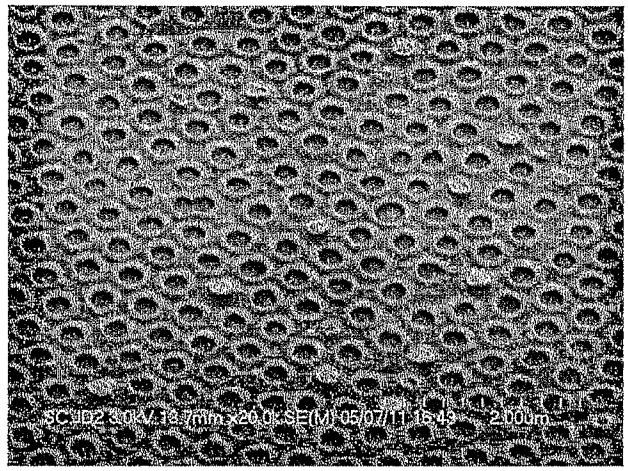


図１４

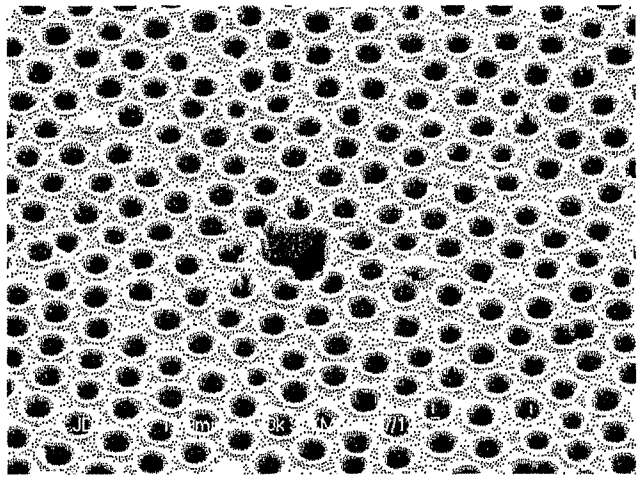
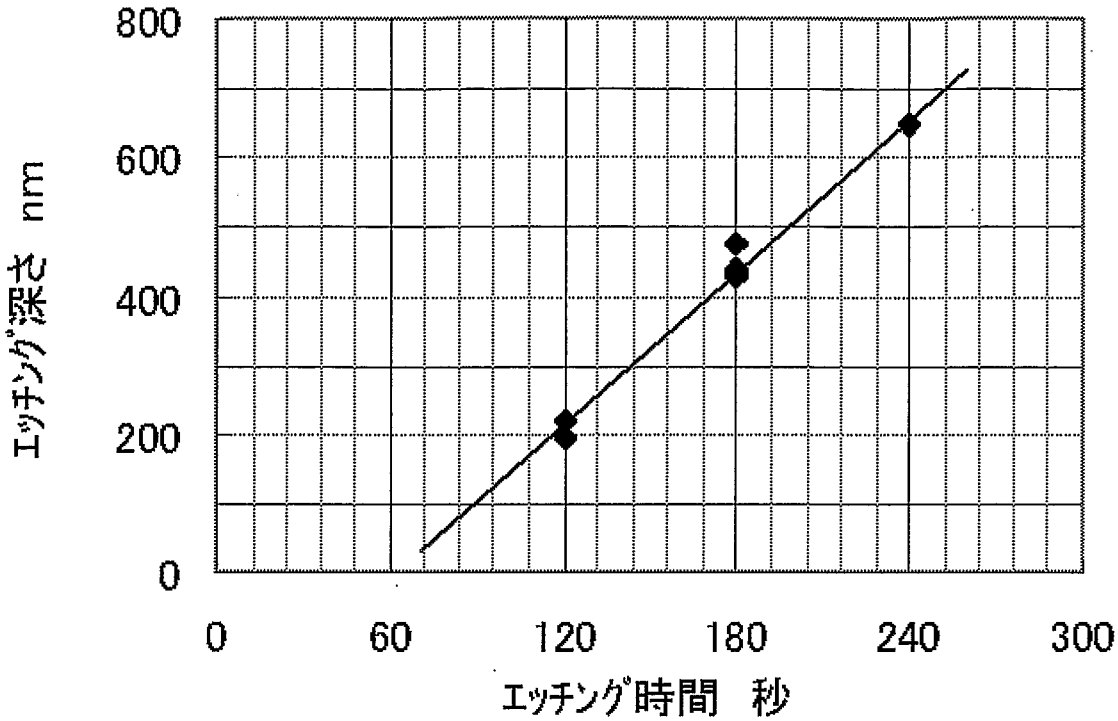


図１５



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L33/00(2006.01)i, *B82B3/00*(2006.01)i, *H01L21/3065*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L33/00, B82B3/00, H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-120255 A (Exxon Research & Engineering Co.), 18 July, 1983 (18.07.83), Page 4, lower left column, line 10 to page 7, upper right column, line 14; Figs. 1 to 2 & US 4407695 A & EP 83510 A2	1-27
A	JP 2003-218383 A (Toshiba Corp.), 31 July, 2003 (31.07.03), Par. Nos. [0011] to [0081]; all drawings & US 2003/0178626 A1 & EP 1329961 A2	1-27
X A	JP 2005-244201 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 September, 2005 (08.09.05), Full text; all drawings & US 2005/0161696 A1	28 1-27

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 June, 2007 (04.06.07)	12 June, 2007 (12.06.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５７７００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L33/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L33/00, B82B3/00, H01L21/3065

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDream2)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP ５８－１２０２５５ A（エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー）１９８３．０７．１８，第４頁左下欄第１０行－第７頁右上欄第１４行，図１－２ ＆ ＵＳ ４４０７６９５ Ａ ＆ ＥＰ ８３５１０ Ａ２	１－２７
A	JP ２００３－２１８３８３ A(株式会社東芝)２００３．０７．３１，【００１１】－【００８１】欄、全図 ＆ ＵＳ ２００３／０１７８６２６ Ａ１ ＆ ＥＰ １３２９９６１ Ａ２	１－２７

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．０６．２００７	１２．０６．２００７

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）

郵便番号１００－８９１５

東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｋ　８８２６

土屋　知久

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X A	JP ２００５－２４４２０１ A（松下電器産業株式会社）２００５．０９．０８，全文、全図 ＆ ＵＳ ２００５／０１６１６９６ Ａ１	２８ １－２７