

(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
2024年1月25日(25.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/019098 A1

(51) 国際特許分類:

H01S 5/343 (2006.01) H01L 33/30 (2010.01)
H01L 33/06 (2010.01)

CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区
外神田4丁目14番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026476

(22) 国際出願日: 2023年7月19日(19.07.2023)

(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 2022-117526 2022年7月22日(22.07.2022) JP
特願 2023-116899 2023年7月18日(18.07.2023) JP

(72) 発明者: 小鹿 優太(KOSHIKA Yuta); 〒1010021
東京都千代田区外神田4-14-1 DOWA
エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP). 門
脇 嘉孝(KADOWAKI Yoshitaka); 〒1010021 東
京都千代田区外神田4-14-1 DOWAエ
レクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).

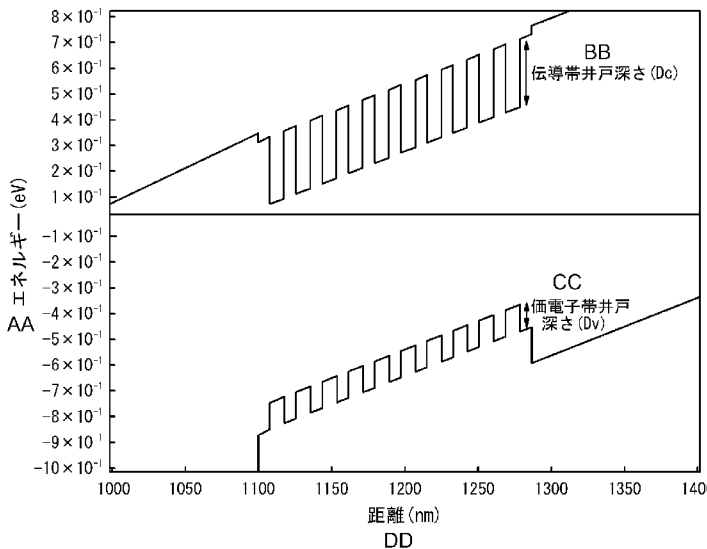
(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1
号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(71) 出願人: DOWA エレクトロニクス株
式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS

(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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMI-
CONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 半導体発光素子及び半導体発光素子の製造方法



AA Energy (eV)
BB Conduction band well depth (Dc)
CC Valence band well depth (Dv)
DD Distance (nm)

(57) Abstract: Provided is a semiconductor light-emitting element having better light-emitting characteristics than conventional light-emitting elements. A semiconductor light-emitting element according to the present invention comprises a light-emitting layer having a laminate obtained by repeatedly laminating a first group III-V compound semiconductor layer and a second group III-V compound semiconductor layer, wherein: the group III element in the first and second group III-V compound semiconductor layers is one or more selected from the group consisting of Al, Ga, and In; the

[続葉有]

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

group V element in the first and second group III-V compound semiconductor layers is one or more selected from the group consisting of As, Sb, and P; the composition wavelength difference between the composition wavelength of the first group III-V compound semiconductor layer and the composition wavelength of the second group III-V compound semiconductor layer is at least 70 nm; and, in a band structure of the laminate, the well depth (Dc) on a conduction band side is greater than the well depth (Dv) on a valence band side, and $Dc/(Dc+Dv)$ is at least 65%.

(57) 要約: 従来の発光素子に比べて発光特性が良好な半導体発光素子を提供する。本発明の半導体発光素子は第1のIII-V族化合物半導体層と第2のIII-V族化合物半導体層とを繰り返し積層した積層体を有する発光層を備える半導体発光素子であって、前記第1及び前記第2のIII-V族化合物半導体層におけるIII族元素はAl、Ga、Inからなる群より選択される1種又は2種以上であり、前記第1及び前記第2のIII-V族化合物半導体層におけるV族元素はAs、Sb、Pからなる群より選択される1種又は2種以上であり、前記第1のIII-V族化合物半導体層の組成波長と、前記第2のIII-V族化合物半導体層の組成波長との組成波長差が70nm以上であり、前記積層体のバンド構造における伝導帯側の井戸深さ(Dc)が、価電子帯側の井戸深さ(Dv)よりも大きく、かつ $Dc/(Dc+Dv)$ が65%以上である。

明 細 書

発明の名称：半導体発光素子及び半導体発光素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体発光素子及び半導体発光素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体発光素子における半導体層の半導体材料として、 InGaAsP や InGaAlAs 、 InAsSbP などのIII-V族化合物半導体が使用されている。III-V族化合物半導体材料により形成される発光層の組成比を調整することで、半導体発光素子の発光波長を緑色から赤外までと、幅広く調整することが可能である。例えば、波長750nm以上の赤外領域を発光波長とする赤外発光の半導体発光素子であれば、センサー、ガス分析、監視カメラ、通信などの用途で幅広く用いられている。

[0003] 特許文献1では、組成比が互いに異なる第1のIII-V族化合物半導体層と第2のIII-V族化合物半導体層を繰り返し積層した積層構造を有する発光層を有する半導体発光素子において、第1のIII-V族化合物半導体層の組成波長と、前記第2のIII-V族化合物半導体層の組成波長との組成波長差が50nm以下であり、かつ、前記第1のIII-V族化合物半導体層の格子定数と前記第2のIII-V族化合物半導体層の格子定数との格子定数差の比が0.05%以上0.60%以下とする発光素子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-109817

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、発光素子のさらなる発光効率の向上が求められている。本発明者らは特許文献1の構造よりもさらに発光効率を向上させること目指して研究を行った。

[0006] また、波長 1300 nm～2200 nm で使用されるウェアラブル機器などのセンサーや波長 2600 nm～4700 nm で使用される二酸化炭素などのガス分析の用途では、特定の波長を使用するために発光スペクトルにおける発光ピークの半値幅が狭い方が好ましいとされる。半導体発光素子において、高い発光出力及び発光ピークの半値幅（FWHM）の両方の発光特性が良好であることが求められている。そこで、本発明は、従来の発光素子に比べて、発光特性が良好な半導体発光素子を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上述の課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、本発明者等は、以下に述べる本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明の要旨構成は以下のとおりである。

（１）第１のIII-V族化合物半導体層と第２のIII-V族化合物半導体層とを繰り返し積層した積層体を有する発光層を備える半導体発光素子であって、

前記第１及び前記第２のIII-V族化合物半導体層におけるIII族元素はAl、Ga、Inからなる群より選択される１種又は２種以上であり、

前記第１及び前記第２のIII-V族化合物半導体層におけるV族元素はAs、Sb、Pからなる群より選択される１種又は２種以上であり、

前記第１のIII-V族化合物半導体層の組成波長と、前記第２のIII-V族化合物半導体層の組成波長との組成波長差が70 nm以上であり、

前記積層体のバンド構造における伝導帯側の井戸深さ（ D_c ）が、価電子帯側の井戸深さ（ D_v ）よりも大きく、かつ前記組成波長差により形成される前記伝導帯側の井戸深さ（ D_c ）の、前記伝導帯側の井戸深さ（ D_c ）と前記価電子帯の井戸深さ（ D_v ）の合計に対する比（ $D_c / (D_c + D_v)$ ）が65%以上であることを特徴とする、半導体発光素子。

[0009] （２）前記第１のIII-V族化合物半導体層の格子定数と前記第２のIII-V族化合物半導体層の格子定数における、２つの格子定数の差の絶対値を２つの格子定数の平均値で割った値が、0.10%以上0.40%以下である、前記（１）に記載の半導体発光素子。

- [0010] (3) 前記価電子帯側の井戸深さ (D_v) が 0.11 eV 以下である、前記 (1) 又は (2) に記載の半導体発光素子。
- [0011] (4) 前記第 1 及び前記第 2 の III-V 族化合物半導体層における V 族元素は As、Sb、P からなる群より選択される 1 種である、前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の半導体発光素子。
- [0012] (5) 前記第 1 の III-V 族化合物半導体層の組成波長と、前記第 2 の III-V 族化合物半導体層の組成波長との組成波長差が 100 nm 以上 290 nm 以下である、前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の半導体発光素子。
- [0013] (6) 前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の半導体発光素子を製造する方法であって、

前記発光層を形成する発光層形成工程を含み、

前記発光層形成工程は、前記第 1 の III-V 族化合物半導体層を形成する第 1 工程と、前記第 2 の III-V 族化合物半導体層を形成する第 2 工程と、を繰り返すことにより前記積層体を形成する、半導体発光素子の製造方法。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、従来の発光素子に比べて発光特性が良好な半導体発光素子及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1] シミュレーションソフトを用いて計算した本実施形態の発光層におけるバンド構造の一例を示す図である。
- [図2] 本発明に従う半導体発光素子における発光層の一態様を示す模式断面図である。
- [図3] 本発明の一実施形態に従う半導体発光素子を示す模式断面図である。
- [図4] 接合法を用いた本発明の一実施形態に従う半導体発光素子の製法を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明による実施形態の説明に先立ち、本明細書における諸定義について説明する。

[0017] <III-V族化合物半導体層>

まず、本明細書において単に「III-V族化合物半導体」と称する場合、その組成は一般式： $(\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{P}_x\text{As}_y\text{Sb}_z)$ により表される。ここで、各元素の組成比については以下の関係が成立する。

III族元素について、 $c = 1 - a - b$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$

V族元素について、 $z = 1 - x - y$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$

本発明の発光層におけるIII-V族化合物半導体層はAl, Ga, Inからなる群より選択される1種又は2種以上のIII族元素と、As, Sb, Pからなる群より選択される1種又は2種以上のV族元素により構成される。

[0018] また、発光層におけるIII-V族化合物半導体層はAl, Ga, Inからなる群より選択される1種又は2種以上のIII族元素と、As, Sb, Pからなる群より選択される1種のV族元素により構成される場合の組成は、各元素の組成比が以下の関係となる。

III族元素について、 $c = 1 - a - b$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$

V族元素について、 x 、 y 、 z はいずれか一つが1であり、他の2つが0である。

[0019] そして、発光層におけるIII-V族化合物半導体層はV族元素が1種類であるとき、III族元素は2種以上の元素を用いて構成されることが好ましく、3種の元素を用いて構成されることがより好ましい。発光層におけるIII-V族化合物半導体層のV族元素は、少なくともAs又はSbを含むことが好ましい。II族元素とV族元素とで合わせて3種以下の元素とすると、所望の発光波長を得ようとする場合に、本発明の範囲の組成比となるような第1層と第2層との組み合わせの選択肢が限られる。そのため、少なくとも第1層と第2層のいずれか一方はIII族元素とV族元素とで合わせて4種以上の元素を用いることが好ましく、第1層と第2層の両方ともに、III族元素とV族元素とで合わせて4種以上の元素を用いることがより好ましい。

[0020] ＜組成に基づく格子定数＞

本明細書における混晶の格子定数の算出について説明する。格子定数には基板平面に対して垂直方向（成長方向）と水平方向（面内方向）の2種があるところ、本明細書においては垂直方向の値を用いる。まずベガート則に従い混晶の単純な格子定数を計算する。InGaAsP系（すなわち一般式：（In_aGa_b）（P_xAs_y））を例として例示すると、物性定数A_{abxy}（ベガート則による格子定数）は、各組成比（固相比）が既知である場合、擬4元混晶の基になる4つの2元混晶の物性定数B_{ax}、B_{bx}、B_{ay}、B_{by}（下記表1の文献値の格子定数）をもとに下記式＜1＞により計算される。

$$A_{abxy} = a \times x \times B_{ax} + b \times x \times B_{bx} + a \times y \times B_{ay} + b \times y \times B_{by} \quad \dots <1>$$

[0021] [表1]

	格子定数[nm]	C ₁₁	C ₁₂
InP	0.58688	10.22	5.76
GaP	0.54512	14.12	6.253
InAs	0.60584	8.329	4.526
GaAs	0.56533	11.88	5.38

[0022] 次いで、弾性定数のC₁₁、C₁₂についても、上記式＜1＞と同様にして、（In_aGa_b）（P_xAs_y）の弾性定数のC_{11abxy}、C_{12abxy}をそれぞれ算出する。

そして、成長用基板の格子定数をa_sとすると、半導体結晶の弾性的性質に基づく格子変形を考慮して下記式＜2＞を適用し、格子変形を考慮した（垂直方向の）格子定数a_{abxy}求めることができる。

$$a_{abxy} = A_{abxy} - 2 \times (a_s - A_{abxy}) \times C_{12abxy} / C_{11abxy} \quad \dots <2>$$

ここで、本実施形態においては、InPを成長用基板としていることから、成長用基板の格子定数a_sにはInPの格子定数を用いればよい。

[0023] 擬3元混晶の場合は、一般式：（In_aGa_bAl_c）（As））を例とすると下記式＜3＞、＜4＞からバンドギャップE_{gabcy}及びベガート則による

格子定数 A_{abcy} を計算することができる。

[数1]

$$E_{g_{abcy}} = \frac{\{a \times b \times E_{aby} + b \times c \times E_{bcy} + c \times a \times E_{acy}\}}{(a \times b + b \times c + c \times a)} \quad \dots < 3 >$$

$$A_{abcy} = a \times B_{ay} + b \times B_{by} + c \times B_{cy} \quad \dots < 4 >$$

なお、III-V族化合物半導体が3元系、5元系又は6元系の場合でも、前述と同様の考えに従って式を変形し、組成波長及び格子定数を求めることができる。また、2元系については上記文献に記載の値を用いることができる。

[0024] <組成に基づく伝導帯側の井戸深さ (D_c) と価電子帯側の井戸深さ (D_v) 及び組成波長>

STRJapan社製シュミレーションソフト (SiLENSe_Version 6.4) を用い、初期設定状態で各層の組成比の値を入力することでバンド構造を計算した。図1に当該シュミレーションソフトを用いて計算した本実施形態の発光層におけるバンド構造を例示する。図内中央付近の水平線はフェルミ準位である。当該シュミレーションソフトを用いると、バンド構造を表示すると共に、各層のエネルギーバンドギャップ E_g (eV)、伝導帯側の障壁層と井戸層との間のバンドギャップ差である井戸深さ (D_c 、単位 eV) 及び、価電子帯側の障壁層と井戸層との間のバンドギャップ差である井戸深さ (D_v 、単位 eV) が算出される。そして、エネルギーバンドギャップ E_g から下記式<5>

$$E_g = 1239.8 / \lambda \quad \dots < 5 >$$

により換算される波長 λ で表される各層の組成波長を計算した。

[0025] <各層の膜厚及び組成>

また、形成される各層の厚さ全体は、光干渉式膜厚測定器を用いて測定することができる。さらに、各層のそれぞれの厚さは、光干渉式膜厚測定器及び透過型電子顕微鏡による成長層の断面観察から算出できる。また、超格子構造に類する程度に各層の厚さが数 nm 程度で小さい場合には TEM-EDS を用いて厚さを測定することができ、本明細書における各層の組成比 (固

相比)については、SIMS分析することにより得られた値を用いることとする。本明細書における発光層の各層の組成比(固相比)については、エッチングにより発光層の最上層付近を露出させた後、発光層の厚さ方向にSIMS分析(四重極型)を実施することにより得られた値を用いることとする。なお、SIMS分析結果に対して、各層の厚さ方向の中央部における各層の半分の厚さ範囲の平均元素濃度の値を使用するものとする。製造時には、単膜で成長したものについてXRD測定による格子定数とPL測定による発光中心波長を E_g に換算した値を用いて固相比を算出することで目的の組成比となる成長条件を決め、当該成長条件を用いて目的の組成比を持つ層を積層すればよい。

[0026] <p型、n型及びi型並びにドーパント濃度>

本明細書において、電氣的にp型として機能する層をp型層と称し、電氣的にn型として機能する層をn型層と称する。一方、Si、Zn、S、Sn、Mg等の特定の不純物を意図的には添加しておらず、電氣的にp型又はn型として機能しない場合、「i型」又は「アンドープ」と言う。アンドープのIII-V族化合物半導体層には、製造過程における不可避的な不純物の混入はあって良い。具体的には、ドーパント濃度が低い(例えば $7.6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 未満)場合、「アンドープ」であるとして、本明細書では取り扱うものとする。Si、Zn、S、Sn、Mg等の不純物濃度の値は、SIMS分析によるものとする。同様に、活性層のn型ドーパント(例えばSi、S、Te、Sn、Ge、O等の)不純物濃度(「ドーパント濃度」)の値もSIMS分析によるものとする。なお、各半導体層の境界付近においてドーパント濃度の値は大きく変移するため、厚さ方向の中央におけるドーパント濃度の値をその層のドーパント濃度の値とする。

[0027] 以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に例示説明する。なお、同一の構成要素には原則として同一の参照番号を付して、重複する説明を省略する。各図において、説明の便宜上、基板及び各層の縦横の比率を実際の比率から誇張して示している。

[0028] (半導体発光素子)

本発明の一態様を示す図2を参照する。本発明に従う半導体発光素子は、第1のIII-V族化合物半導体層51と第2のIII-V族化合物半導体層52とを繰り返し積層した積層体を有する発光層50を備える。第1のIII-V族化合物半導体層51と第2のIII-V族化合物半導体層52は、互いに組成比が異なる。以下、第1のIII-V族化合物半導体層51及び第2のIII-V族化合物半導体層52をそれぞれ第1層51及び第2層52とそれぞれ略記する。そして、本発明に従う半導体発光素子において、第1層51及び第2層52におけるII族元素はAl, Ga, Inからなる群より選択される1種又は2種以上であり、かつ、第1層51及び第2層52におけるV族元素はAs, Sb, Pからなる群より選択される1種又は2種以上である。以下、第1層51が障壁層であり、第2層52が井戸層である場合を例として説明を行う。

[0029] そして、本発明においては、第1層51の組成波長と、第2層52の組成波長との組成波長差が70nm以上であり、組成波長差により形成される伝導帯側の井戸深さ(D_c)が、価電子帯側の井戸深さ(D_v)よりも大きく、伝導帯側の井戸深さ(D_c)の、伝導帯側の井戸深さ(D_c)と価電子帯の井戸深さ(D_v)の合計に対する比($D_c / (D_c + D_v)$)を百分率で65%以上とすることで、半導体発光素子の発光特性を従来の半導体発光素子よりも改善でき、発光出力の増大及び発光スペクトルにおける半値幅の狭小化の少なくともいずれかを達成できることを、本発明者らは実験的に見出した。

[0030] 組成波長差が上記条件を満たし、上記条件となるように伝導帯側の井戸深さ(D_c)を価電子帯側の井戸深さ(D_v)よりも大きくすることによって、発光出力を大きく、半値幅を小さくできる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように考えている。特許文献1では、バンド構造としてはダブルヘテロ構造とほぼ同じ構造としながら、格子定数差に起因する歪から価電子帯の分裂を生じさせて、量子井戸構造と似た電子の閉じ込め効果を得たと考えられている。本発明では、価電子帯はバンド構造の井戸深さ(D_v)を

小さくしてバリアハイトを下げつつ、格子定数差に起因する歪から価電子帯の分裂を生じさせる一方、伝導帯側は井戸深さ (D_c) を大きくする。このように価電子帯と伝導帯とで異なる様式で電子・ホールを閉じ込めることによって量子井戸構造の効率を向上することが出来たと考えている。

[0031] 第1のIII-V族化合物半導体層の組成波長と、第2のIII-V族化合物半導体層の組成波長との組成波長差は上記のとおり、70 nm以上である。この組成波長差が600 nm以下であることが好ましい。また、発光効率の向上には、組成波長差が100 nm以上290 nm以下であることがより好ましい。

[0032] 組成波長差により形成される伝導帯側の井戸深さ (D_c) の、伝導帯側の井戸深さ (D_c) と価電子帯の井戸深さ (D_v) の合計に対する比 ($D_c / (D_c + D_v)$) は上記のとおり、百分率で65%以上である。価電子帯側の井戸深さ (D_v) は、0.11 eV以下であることが好ましく、0.08 eV以下であることがより好ましく、0.00 eV以上0.05 eV以下であることがさらに好ましい。なお、価電子帯側の井戸深さ (D_v) はゼロであってもよい。伝導帯側の井戸深さ (D_c) は価電子帯側の井戸深さ (D_v) より大きく、0.02 eV以上であることが好ましく、0.04 eV以上であることがより好ましい。伝導帯側の井戸深さ (D_c) の上限は特に制限されないが、上限値を障壁層の伝導帯と価電子帯の間のバンドギャップの半分の値とすることができる。なお、価電子帯側の井戸深さ (D_v) がゼロのとき、伝導帯側の井戸深さ (D_c) と価電子帯の井戸深さ (D_v) の合計に対する比は100%となるため、比 ($D_c / (D_c + D_v)$) の上限は、原理上100%である。比 ($D_c / (D_c + D_v)$) の上限は80%以下が好ましい。比 ($D_c / (D_c + D_v)$) は67~70%であることがより好ましい。

[0033] 第1層51の格子定数と、第2層52の格子定数における2つの格子定数の差の絶対値を2つの格子定数の平均値で割った値（以下、「格子定数差の比」という）は、百分率で0.10%以上0.40%以下であることが好ま

しい。0.10%以上0.38%以下であることがより好ましい。発光出力の向上には、0.20%以上であることがさらに好ましい。

[0034] 第1層51及び第2層52におけるV族元素はAs, Sb, Pからなる群より選択される1種であることが好ましく、As又はSbであることがより好ましい。V族元素を1種類に限定することによって、井戸層と障壁層の境界におけるV族元素の拡散現象を無くすることができる。V族の拡散領域を無くすることで井戸層と障壁層の境界を急峻にすることができるため、本発明の効果を大きくすることができる。

[0035] 本発明の効果を奏する範囲であれば、種々の変更は可能である。例えば、本実施形態のように第1層51と第2層52による積層体が量子井戸構造全体に及ぶ場合だけでなく、第1層51と第2層52による積層体は量子井戸構造の一部であって、他の積層体との組み合わせによってバンド構造に山や谷を設けてもよい。

[0036] <発光層>

以下、本発明の実施形態における発光層50の各構成の詳細についてさらに説明する。

[0037] ー膜厚ー

発光層50の全体の膜厚は制限されないものの、例えば1 μ m～8 μ mとすることができる。また、発光層50の積層体における第1層51、第2層52の各層の膜厚も制限されないものの、例えば1nm以上15nm以下程度とすることができる。各層の膜厚は互いに同じでもよいし、異なってもよい。また、第1層51同士の膜厚に関し、積層体内で同じでもよいし異なってもよい。第2層52同士の膜厚の膜厚同士についても同様である。ただし、第1層51同士の膜厚及び第2層52同士の膜厚を同一にして発光層50を超格子構造とすることは、本発明における好ましい態様の一つである。

[0038] ー積層組数ー

図2を参照する。第1層51及び第2層52の両者の組数は制限されない

ものの、例えば3組以上50組以下とすることができる。積層体の一端を第1層51とし、他端を第2層52とすることができる。この場合、第1層51及び第2層52の組数は n 組（ n は自然数である）であると表記する。

[0039] また、積層体の一端を第1層51とし、第2層52及び第1層51の繰り返し構造を設けて他端を第1層51としてもよい。あるいはその逆に両端を第2層52としてもよい。この場合、第1層51及び第2層52の組数を n （ n は自然数である）と表記し、 $n \times 5$ 組であるということとする。図2では積層体の両端を第1層51として図示している。

[0040] 一組成比－

組成波長差及び格子定数差の条件を満足する限りは、第1層51、第2層52の各層の一般式： $(\text{In}_a\text{Ga}_b\text{Al}_c)(\text{P}_x\text{As}_y\text{Sb}_z)$ で表されるII-V族化合物半導体の組成比 a 、 b 、 c 、 x 、 y 、 z は制限されない。ただし、発光層の結晶性の悪化を抑制するために、組成比の選択範囲は、成長用基板と発光層中の第1層及び第2層のそれぞれとの間の格子定数差の比をいずれも1%以下とすることが好ましい。すなわち、成長用基板と第1層の格子定数差の絶対値を成長用基板と第1層の平均値で割った値と、成長用基板と第2層の格子定数差の絶対値を成長用基板と第2層の平均値で割った値がいずれも1%以下であることが好ましい。例えば発光中心波長を1000nm以上1900nm以下とする場合、成長用基板をInP基板とすれば、各層におけるInの組成比 a を0.0以上1.0以下、Gaの組成比 b を0.0以上1.0以下、Alの組成比 c を0.0以上0.35以下、Pの組成比 x を0.0以上0.95以下、Asの組成比 y を0.15以上1.0以下、Sbの組成比 z を0.0以上0.7以下とすることができる。これらの範囲内から組成波長差及び格子定数差の比の条件を満足するよう、適宜設定すればよい。上記発光中心波長は一例に過ぎず、例えばInGaAsP系半導体やInGaAlAs系半導体である場合には発光中心波長を1000nm以上2200nm以下の範囲内とすることができ、発光中心波長を1300nm以上とすることが好ましく、1400nm以上とすることがより好ましい。

Sbを含む場合にはさらに長波長（ $1.1\ \mu\text{m}$ 以下）の赤外線とすることができる。

[0041] ドーパントー

発光層50における各層のドーパントは制限されないものの、第1層51、第2層52のいずれもi型とすることが本発明効果を確実に得るためには好ましい。ただし、各層についてn型又はp型ドーパントをドーピングしてもよい。

[0042] 以下では、本発明の半導体発光素子の具体的構成の限定を意図するものではないが、本発明の半導体発光素子が更に備えることのできる具体的態様について説明する。図3を参照して本発明の一実施形態に従う半導体発光素子100を説明する。

[0043] 本発明の一実施形態に従う半導体発光素子100は上述した積層体を有する発光層50を少なくとも備え、さらに、支持基板10、介在層20、第1導電型III-V族化合物半導体層30、第1スペーサ層41、第2スペーサ層42、第2導電型III-V族化合物半導体層70の中から所望の構成をこの順に備えることが好ましい。また、半導体発光素子100の第2導電型III-V族化合物半導体層70上には第2導電型電極80を、支持基板10の裏面には第1導電型電極90をさらに備えることができる。なお、第1導電型がn型であれば第2導電型はp型となり、逆に第1導電型がp型であれば第2導電型はn型となる。以下、第1導電型がn型であり、第2導電型がp型である場合の態様を説明する。以下では、説明の便宜状、第1導電型III-V族化合物半導体層30をn型半導体層30と表記し、第2導電型III-V族化合物半導体層70をp型半導体層70と表記して、この具体例に従い本実施形態を説明する。発光層50はn型半導体層30及びp型半導体層70に挟持されることにより、発光層50への通電により発光層50内で電子及び正孔で結合して発光する。

[0044] <成長用基板>

成長用基板は発光層50の組成に応じて、InP基板、InAs基板、G

a A s 基板、G a S b 基板、I n S b 基板などの化合物半導体基板から適宜選択すればよい。各基板の導電型については成長用基板上の半導体層の導電型に対応させることが好ましく、本実施形態に適用可能な化合物半導体基板として n 型 I n P 基板及び n 型 G a A s 基板を例示することができる。

[0045] <支持基板>

支持基板 10 としては、当該支持基板 10 上に発光層 50 を成長させる成長用基板を用いることができる。後述する接合法を用いる場合は、成長用基板とは異種の種々の基板を支持基板 110（図 4 参照）として使用してもよい。

[0046] <介在層>

支持基板 10 上に介在層 20 を設けてもよい。支持基板 10 として成長用基板を用いる場合、介在層 20 を III-V 族化合物半導体層とすることができる。成長用基板としての支持基板 10 上に半導体層をエピタキシャル成長させるための初期成長層として用いることができる。また、例えば、成長用基板としての支持基板 10 と、n 型半導体層 30 との間の格子歪みを緩衝させるためのバッファ層として用いることもできる。また、成長用基板と介在層 20 を格子整合させつつ、半導体組成を変えることで、エッチングストップ層としても用いることができる。例えば支持基板が n 型の I n P 基板である場合は、介在層 20 を n 型 I n G a A s 層とすることが好ましい。この場合、介在層 20 を I n P 成長用基板と格子整合させるため、III 族元素における I n 組成比を 0.3 以上 0.7 以下とすることが好ましく、0.5 以上 0.6 以下とすることがより好ましい。また上記の I n G a A s と同程度に I n P 基板と格子定数が近くなる組成比とするならば、A l I n A s や A l I n G a A s、I n G a A s P としてもよい。介在層 20 は、単層であってもよいし、あるいは、他層との複合層（例えば超格子層）であっても良い。

[0047] <n 型半導体層>

支持基板 10 及び必要に応じて介在層 20 上に、n 型半導体層 30 を設けることができ、当該 n 型半導体層 30 を n 型クラッド層として用いることが

できる。発光層 50 の III-V 族化合物半導体の組成に応じて n 型半導体層 30 の III-V 族化合物半導体の組成を適宜定めればよい。発光層 50 が InGaAsP 系半導体や InGaAlAs 系半導体で構成される場合には、例えば n 型 InP 層を用いることができる。n 型半導体層 30 は単層構造であってもよいし、複数層が積層された複合層であっても構わない。n 型クラッド層の厚さとして $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下を例示することができる。

[0048] <スペーサ層>

n 型半導体層 30 及び p 型半導体層 70 と発光層 50 との間に第 1 スペーサ層 41 及び第 2 スペーサ層 42 をそれぞれ設けることも好ましい。第 1 スペーサ層 41 はアンドープ又は n 型の III-V 族化合物半導体層とすることができ、例えば i 型 InP スペーサ層を用いることが好ましい。一方 p 側の第 2 スペーサ層 42 はアンドープの III-V 族化合物半導体層とすることが好ましく、例えば i 型 InP スペーサ層を用いることができる。アンドープのスペーサ層 42 を設けることで、発光層 50 と p 型層との間の不要なドーパントの拡散を防止することができる。各スペーサ層 41, 42 の厚さは制限されないが、例えば $5\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下とすればよい。

[0049] <p 型半導体層>

発光層 50 及び必要に応じて第 2 スペーサ層 42 上に p 型半導体層 70 を設けることができる。p 型半導体層 70 は発光層 50 の側から順に、p 型クラッド層 71 及び p 型コンタクト層 73 を備えることができる。p 型クラッド層 71 及び p 型コンタクト層 73 の間に中間層 72 を設けることも好ましい。中間層 72 を設けることで、p 型クラッド層 71 及び p 型コンタクト層 73 の格子不整合を緩和することができる。発光層 50 の III-V 族化合物半導体の組成に応じて p 型半導体層 70 の III-V 族化合物半導体の組成を適宜定めればよい。発光層 50 が InGaAlAs 系半導体で構成される場合には、p 型クラッド層として p 型 InP を、中間層として p 型 InGaAsP を、p 型コンタクト層 73 として P を含まない p 型 InGaAs を例示することができる。p 型半導体層 70 の各層の膜厚は特に制限されないものの、p 型

クラッド層 71 の膜厚として $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下を例示することができ、中間層 72 の膜厚として $10\ \text{nm}$ 以上 $200\ \text{nm}$ 以下を例示することができ、p 型コンタクト層 73 の膜厚として $50\ \text{nm}$ 以上 $200\ \text{nm}$ 以下を例示することができる。

[0050] <電極>

p 型半導体層 70 上及び支持基板 10 の裏面にそれぞれ第 2 導電型電極 80 及び第 1 導電型電極 90 を設けることができ、各電極を構成するための金属材料は、Ti、Pt、Au などの金属や、金と共晶合金を形成する金属（Sn など）などの一般的なものをを用いることができる。さらに、各電極の電極パターンは任意であり、何ら制限されない。

[0051] これまで、化合物半導体基板を成長用基板として用い、これをそのまま支持基板 10 として用いる実施形態を説明してきたが、本発明はこれに制限されない。本発明の半導体発光素子の支持基板としては、成長用基板上に各半導体層を形成した後、接合法により成長用基板を除去しつつ、Si 基板などの半導体基板、Mo や W や コバルト などの金属基板、AlN などを使用した各種サブマウント基板などを貼り合わせてこれを支持基板として用いることもできる（以下、「接合法」と称し、特開 2018-006495 号公報及び特開 2019-114650 号公報を参照する）。接合法を用いた場合について図 4 を参照し、以下に説明する。なお、図中の符号下二桁は既述の構成と同様であり、重複する説明を省略する。

[0052] 接合法を用いる場合は、例えば成長用基板 10 上に各半導体層を形成すればよい。そして、各半導体層を形成後に、金属反射層 122 と、支持基板 10 上に設けた金属接合層 121 とで両者を接合し、その後、成長用基板 10 を除去すればよい。製造方法の実施形態については後述する。成長用基板 10 を除去した後の半導体発光素子 200 の構成をより具体的に説明する。半導体発光素子 200 は各電極以外にも III-V 族化合物半導体以外の層が設けられ得る。例えば、接合法を用いる場合では、Si 基板からなる支持基板 10 上には上述の初期成長層ではなく支持基板接合用の金属接合層 121 を

含むように形成することができ、この上にp型半導体層170、発光層150、n型半導体層130が順次配置される。なお、金属接合層121上には、金属反射層122を設けることができる。さらに、金属反射層122の上には必要に応じてIII-V族化合物半導体層の他、オーミック電極部181や、島状に点在するオーミック電極部181を取り囲む誘電体層160が設けられ得る。誘電体材料としてはSiO₂、SiN、ITO等を例示することができる。

[0053] なお前述のとおり、上記の一実施形態では、第1導電型半導体層がn型であり、第2導電型半導体層がp型である場合を例に説明したものの、各層の導電型のn型／p型を上記の実施形態と逆転できることが当然に理解される。

[0054] (半導体発光素子の製造方法)

本発明による前述の半導体発光素子の製造方法は、発光層50を形成する発光層形成工程を少なくとも含み、この発光層形成工程は、第1層51を形成する第1工程と、第2層52を形成する第2工程と、を繰り返すことにより前述の積層体を形成する。

[0055] また、必要に応じて、図3を参照して説明した半導体発光素子100の各層を形成する工程を含んでもよい。第1層51及び第2層52として用いることのできるIII-V族化合物半導体材料並びにそれらの組成波長差及び格子定数差の各条件、さらには各膜厚、積層組数等については既述のとおりであり、重複する説明を省略する。

[0056] III-V族化合物半導体層の各層は、例えば、有機金属気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法や分子線エピタキシ(MBE: Molecular Beam Epitaxy)法、スパッタ法などの公知の薄膜成長方法により形成することができる。InGaAsP系半導体であれば、例えば、In源としてトリメチルインジウム(TMIn)、Ga源としてトリメチルガリウム(TMGa)、As源としてアルシン(AsH₃)、P源としてホスフィン(PH₃)などを所定の混合比で用い、これらの原料ガスを、キャリアガ

スを用いつつ気相成長させることにより、成長時間に応じてInGaAsP系半導体層を所望の厚さでエピタキシャル成長させることができる。また、II族元素としてAlを用いる場合、Al源として例えばトリメチルアルミニウム（TMA）などを用いればよく、V族元素としてSbを用いる場合、Sb源としてTMSb（トリメチルアンチモン）などを用いればよい。さらに、各半導体層をp型又はn型にドーパントする場合は、所望に応じSi、Znなどを構成元素に含むドーパント源のガスをさらに用いればよい。

[0057] また、第1導電型電極及び第2導電型電極などの金属層の形成は公知の手法を用いることができ、例えばスパッタ法、電子ビーム蒸着法、又は抵抗加熱法などを用いることができる。接合法を用いる場合に誘電体層を形成するのであればプラズマCVD法又はスパッタ法などの、公知の成膜法を適用すればよいし、必要に応じて公知のエッチング法を用いて凹凸形成することも可能である。

[0058] 接合法（先に言及した特開2018-006495号公報および特開2019-114650号公報を参照する）を用いて図4に示す素子を形成する場合、例えば以下のようにして半導体発光素子を作製することができる。

[0059] まず、成長用基板10上にエッチングストップ層120、n型半導体層130、発光層150、p型クラッド層171、中間層172、p型コンタクト層173を含むIII-V族化合物半導体層の各層を順次形成する（なお、図4は接合後の状態のため、天地逆転している）。次いで、p型コンタクト層173上には島状に分散したp型オーミック電極部181を形成する。その後、p型オーミック電極部及びその周辺にレジストマスクを形成し、オーミック電極部を形成した場所以外のp型コンタクト層173をウェットエッチング等により除去し、中間層172を露出させる。そして、中間層172上に誘電体層160を形成する。さらに、誘電体層160を部分的にエッチングすることでp型オーミック電極部181の上部及びp型オーミック電極部181の周辺部分の中間層172を露出させる。金属反射層122をp型オーミック電極部181、p型オーミック電極部181の周辺部に露出した中間

層 1 7 2 及び除去していない領域の誘電体層 1 6 0 の上を含む全面に形成する。

[0060] 一方、支持基板 1 1 0 として導電性 S i 基板などを用いて、支持基板上に金属接合層 1 2 1 を形成する。金属反射層 1 2 2 及び金属接合層 1 2 1 を対向配置して加熱圧縮等により接合する。そして、成長用基板をエッチングして除去しエッチングストップ層 1 2 0 を露出させる。エッチングストップ層 2 0 上に n 型電極 9 0 を形成し、n 型電極形成箇所以外のエッチングストップ層 1 2 0 をエッチングして除去する、もしくは、エッチングストップ層 1 2 0 の一部以外をエッチングして除去した後に、エッチングストップ層 1 2 0 の一部の上に n 型電極 1 9 0 を形成することで、接合型の半導体発光素子 2 0 0 を得ることができる。前述のとおり、各層の導電型の n 型 / p 型を上記例と逆転しても構わない。

[0061] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

実施例

[0062] 狙いの発光中心波長を 1 4 8 0 n m として、以下の実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 9 に係る半導体発光素子を接合法により作製した。

[0063] (実施例 1)

実施例 1 による半導体発光素子 2 0 0 の III-V 族化合物半導体層の各構成については図 4 の符号を参照し、後述の支持基板に接合する前の成長用基板の上に成長された状態について表 2 に厚さとドーパント濃度を示す。S ドープの n 型 I n P 基板を成長用基板 1 0 として用いた。n 型 I n P 基板 (S ドープ、ドーパント濃度 $2.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$) の (1 0 0) 面上に、厚さ 1 0 0 n m の n 型 I n P 層及び厚さ 2 0 n m の n 型 $\text{In}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{As}$ 層 (それぞれを初期成長層及びエッチングストップ層 1 2 0)、厚さ 3 5 0 0 n m の n 型 I n P 層 (n 型クラッド層としての n 型半導体層 1 3 0)、厚さ 1 0 0 n m の i 型 I n P 層 (第 1 スペーサ層 1 4 1)、詳細を後述する発光層 1 5 0、厚さ 3 2 0 n m の i 型 I n P 層 (第 2 スペーサ層 1 4 2)

、厚さ2400nmのp型InP層（p型クラッド層171）、厚さ50nmのp型 $\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 層（中間層172）、厚さ100nmのp型 $\text{In}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{As}$ 層（p型コンタクト層173）をMOCVD法により順次形成した。n型InP層及びn型InGaAs層（それぞれを初期成長層及びエッチングストップ層120）、n型InP層（n型クラッド層としてのn型半導体層130）はSiドーピングを行い、ドーパント濃度は $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ とした。p型InP層（p型クラッド層171）はZnドーピングを行い、ドーパント濃度は $7.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ とした。p型InGaAsP層（中間層172）、p型InGaAs層（p型コンタクト層173）はZnドーピングを行い、ドーパント濃度は $1.5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ とした。

[0064] 発光層150の形成に際しては、障壁層となるi型 $\text{In}_{a1}\text{Ga}_{b1}\text{Al}_{c1}\text{As}$ 層（第1層151）をまず形成し、次いで井戸層となるi型 $\text{In}_{a2}\text{Ga}_{b2}\text{Al}_{c2}\text{As}$ 層（第2層152）及び障壁層となるi型 $\text{In}_{a1}\text{Ga}_{b1}\text{Al}_{c1}\text{As}$ 層（第1層151）を10層ずつ交互に積層し、10.5組の積層体とした。すなわち、発光層150の両端はともに障壁層（第1層151）である。障壁層（第1層151）は、厚さ8nmの $\text{In}_{0.5264}\text{Ga}_{0.3597}\text{Al}_{0.1139}\text{As}$ である。すなわち、In組成比（a1）が0.5264、Ga組成比（b1）が0.3597、Al組成比（c1）が0.1139である。また、井戸層（第2層152）は、厚さ10nmの $\text{In}_{0.5663}\text{Ga}_{0.3516}\text{Al}_{0.0821}\text{As}$ である。すなわち、In組成比（a2）が0.5663、Ga組成比（b2）が0.3516、Al組成比（c2）が0.0821である。そして、上述したように格子定数を計算し、STRJapan社製シュミレーションソフト（SiLENSe）を用いてバンド構造を計算した。障壁層（第1層151）及び井戸層（第2層152）の、厚み、組成比、組成波長及び格子定数の値を、表3に記載する。実施例1の発光層の組成比における組成波長差は126.6nmであり、2つの格子定数の差の絶対値を2つの格子定数の平均値で割った値（格子定数差の比）は百分率で0.28%であり、伝

導帯側の井戸深さ (D_c) の、伝導帯側の井戸深さ (D_c) と価電子帯の井戸深さ (D_v) の合計に対する比 ($D_c / (D_c + D_v)$) が百分率で 66.5% であった。これらの値を表 4 に記載する。また、発光層の合計膜厚は 180 nm である。なお、上記した実施例 1 における各層の各組成は SIMS 分析により測定した値である。なお、発光層の各層については発光層を露出させた後に SIMS 分析して各層の固相比を確認した。

[0065] [表2]

半導体層		組成	厚さ nm	ドーパント濃度 cm ⁻³
p型コンタクト層		p-InGaAs	100	1.5×10 ¹⁹
中間層		p-InGaAsP	50	5.0×10 ¹⁸
p型クラッド層		p-InP	2400	7.0×10 ¹⁷
第2スペーサ層		i-InP	320	—
発光層 (MQW活性層)	障壁層	i-InGaAlAs	8	—
	井戸層	i-InGaAlAs	10	—
	障壁層	i-InGaAlAs	8	—
	井戸層	i-InGaAlAs	10	—
	:			(障壁層+井戸層) × 10組
	:			
	障壁層	i-InGaAlAs	8	
	井戸層	i-InGaAlAs	10	
	障壁層	i-InGaAlAs	8	
障壁層	i-InGaAlAs	8		
第1スペーサ層		i-InP	100	—
n型クラッド層		n-InP	3500	5.0×10 ¹⁷
エッチングストップ層		n-InGaAs	20	5.0×10 ¹⁷
初期成長層		n-InP	100	5.0×10 ¹⁷
成長用基板		n-InP	—	2.0×10 ¹⁸

[0066] p型コンタクト層上には島状に分散したp型オーミック電極部 181 (Au/AuZn/Au、合計厚さ: 530 nm) を形成した。なお、島状のパターン形成にあたっては、レジストパターンを形成し、次いでオーミック電極 181 を蒸着し、レジストパターンのリフトオフにより形成した。チップ面積に対するp型オーミック電極部面積の割合 (接触面積率) は 0.95% であり、チップサイズは 280 μm 角である。

[0067] 次に、p型オーミック電極部 181 及びその周辺にレジストマスクを形成し、オーミック電極部 181 を形成した場所以外のp型コンタクト層 173 を、酒石酸一過酸化水素系のウェットエッチングにより除去し、中間層 17

2を露出させた。その後、プラズマCVD法により中間層172上の全面に SiO_2 からなる誘電体層160（厚さ：700nm）を形成した。そして、p型オーミック電極部181の上方領域に、幅方向及び長手方向に幅3 μm を付加した形状の窓パターンをレジストで形成し、p型オーミック電極部181及びその周辺の誘電体層160を、BHFによるウェットエッチングにより除去し、p型オーミック電極部181の上部及びp型オーミック電極部周辺の間層172を露出させた（図示せず）。

[0068] 次に、金属反射層122を中間層172上の全面（p型オーミック電極部181の上部、誘電体層60の上部、及びp型オーミック電極部周辺の露出した中間層172）に蒸着により形成した。金属反射層（Ti/Au/Pt/Au）の各金属層の厚さは、順に2nm、650nm、100nm、900nmである。一方、支持基板となる導電性Si基板（厚さ：200 μm ）上に、金属接合層121を形成した。金属接合層（Ti/Pt/Au）の各金属層の厚さは、順に650nm、10nm、900nmである。

[0069] これら金属反射層122及び金属接合層121を対向配置して、315℃で加熱圧縮接合を行った。そして、n型InP基板110を塩酸希釈液によりウェットエッチングして除去した。

[0070] n型エッチングストップ層120上に、上面電極の配線部として、n型電極190（Au（厚さ：10nm）/Ge（厚さ：33nm）/Au（厚さ：57nm）/Ni（厚さ：34nm）/Au（厚さ：800nm）/Ti（厚さ：100nm）/Au（厚さ：1000nm））を、レジストパターン形成、n型電極の蒸着、レジストパターンのリフトオフにより形成した。さらに、パッド部（Ti（厚さ：150nm）/Pt（厚さ：100nm）/Au（厚さ：2500nm））をn型電極上に形成し、上面電極のパターンを形成した。そして、n型電極190の直下とその近傍以外のn型エッチングストップ層120をウェットエッチングにより除去し、粗面化処理を行った。その後、パッド部の上面を除く発光素子100の上面と側面に誘電体の保護膜（図示しない）を形成した。

[0071] (実施例2)

障壁層となる第1層151の組成を、 $\text{In}_{0.5264}\text{Ga}_{0.3597}\text{Al}_{0.1139}\text{As}$ から、 $\text{In}_{0.5264}\text{Ga}_{0.3166}\text{Al}_{0.1570}\text{As}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2にかかる半導体発光素子を得た。障壁層（第1層151）及び井戸層（第2層152）の、厚み、組成比、組成波長及び格子定数の値を、表3に記載する。実施例2の発光層の組成比における組成波長差は218.4 nmであり、2つの格子定数の差の絶対値を2つの格子定数の平均値で割った値（格子定数差の比）は0.28%であり、伝導帯側の井戸深さ（ D_c ）の、伝導帯側の井戸深さ（ D_c ）と価電子帯の井戸深さ（ D_v ）の合計に対する比（ $D_c / (D_c + D_v)$ ）が68.7%であった。これらの値を表4に記載する。

[0072] (実施例3～5、比較例1～9)

障壁層（第1層151）の組成及び井戸層（第2層152）の組成と厚みを、表3に記載したとおりに変えた以外は、実施例1と同様にして、実施例3～5、及び比較例1～9にかかる半導体発光素子を得た。

[0073] さらに、実施例と比較例について、障壁層（第1層151）の組成及び井戸層（第2層152）の組成から算出されるそれぞれの組成波長及び格子定数を表3に記載した。そして、障壁層（第1層151）及び井戸層（第2層152）の組成波長差及び2つの格子定数の差の絶対値を2つの格子定数の平均値で割った値（格子定数差の比）、そして、伝導帯の井戸深さ（ D_c ）及び価電子帯の井戸深さ（ D_v ）の計算値と、伝導帯側の井戸深さ（ D_c ）と価電子帯の井戸深さ（ D_v ）の合計に対する比（ $D_c / (D_c + D_v)$ ）の値を、それぞれ表4に記載した。

[0074]

[表3]

表 3		障壁層							井戸層								
		厚み [nm]	Ⅲ族			Ⅴ族		組成 波長 [nm]	格子 定数 [nm]	厚み [nm]	Ⅲ族			Ⅴ族		組成 波長 [nm]	格子 定数 [nm]
			In 組成比	Ga 組成比	Al 組成比	As 組成比	P 組成比				In 組成比	Ga 組成比	Al 組成比	As 組成比	P 組成比		
比較例 1	8	0.5264	0.3982	0.0754	1.0000	—	1501.2	0.5866	10	0.5663	0.3515	0.0822	1.0000	—	1536.4	0.5883	
比較例 2	8	0.5321	0.3816	0.0863	1.0000	—	1459.2	0.5869	10	0.5435	0.3811	0.0754	1.0000	—	1522.7	0.5873	
実施例 1	8	0.5264	0.3597	0.1139	1.0000	—	1409.8	0.5866	10	0.5663	0.3516	0.0821	1.0000	—	1536.4	0.5883	
実施例 2	8	0.5264	0.3166	0.1570	1.0000	—	1318.0	0.5866	10	0.5663	0.3516	0.0821	1.0000	—	1536.4	0.5883	
実施例 3	8	0.5264	0.2665	0.2071	1.0000	—	1223.4	0.5866	10	0.5435	0.3976	0.0589	1.0000	—	1565.0	0.5873	
実施例 4	8	0.5264	0.1626	0.3110	1.0000	—	1060.0	0.5866	10	0.5435	0.3976	0.0589	1.0000	—	1565.0	0.5873	
実施例 5	8	0.5264	0.3166	0.1570	1.0000	—	1318.0	0.5866	10	0.5778	0.3378	0.0844	1.0000	—	1556.3	0.5887	
比較例 3	8	0.5961	0.4039	—	0.8547	0.1453	1580.5	0.5865	10	0.6196	0.3804	—	0.8588	0.1412	1618.1	0.5885	
比較例 4	8	0.6340	0.3660	—	0.7630	0.2370	1495.5	0.5860	10	0.6460	0.3540	—	0.8810	0.1190	1701.0	0.5916	
比較例 5	8	1.0000	—	—	—	1.0000	918.3	0.5869	10	0.5950	0.4050	—	0.9105	0.0895	1667.9	0.5886	
比較例 6	8	0.7302	0.2698	—	0.5725	0.4275	1332.9	0.5865	5	0.5451	0.4549	—	0.9272	0.0728	1637.0	0.5852	
比較例 7	8	0.7156	0.2844	—	0.5851	0.4149	1341.4	0.5858	5	0.5589	0.4411	—	0.9222	0.0778	1639.1	0.5861	
比較例 8	8	0.7208	0.2792	—	0.5886	0.4114	1345.9	0.5862	5	0.5270	0.4730	—	0.9306	0.0694	1630.6	0.5838	
比較例 9	8	0.7085	0.2915	—	0.6102	0.3898	1363.7	0.5863	5	0.5412	0.4588	—	0.9303	0.0697	1638.5	0.5850	

[0075] [表4]

	組成 波長差 [nm]	格子定数 差の比 [%]	伝導帯 井戸深さ Dc[ev]	価電子帯 井戸深さ Dv[ev]	Dc/ (Dc + Dv)	発光中心 波長λp [nm]	半値幅 FWHM		発光出力 Po		順方向 電圧Vf [V]
							[nm]	評価	[mW]	評価	
比較例 1	35.2	0.28%	0.010	0.009	54.2%	1480.1	123.2	-	4.46	+	1.06
比較例 2	63.4	0.08%	0.024	0.012	67.4%	1485.1	125.0	-	4.42	+	1.06
実施例 1	126.6	0.28%	0.048	0.024	66.5%	1475.2	119.4	+	4.82	++	1.08
実施例 2	218.4	0.28%	0.092	0.042	68.7%	1466.8	106.4	++	4.86	++	1.08
実施例 3	341.6	0.12%	0.157	0.064	71.1%	1492.9	107.5	++	4.49	+	1.07
実施例 4	504.9	0.12%	0.272	0.106	72.0%	1486.6	105.6	++	4.51	+	1.07
実施例 5	238.3	0.36%	0.094	0.045	67.8%	1467.4	104.2	++	4.94	++	1.08
比較例 3	37.5	0.35%	0.011	0.008	57.9%	1491.1	117.4	+	4.54	+	1.06
比較例 4	205.4	0.96%	0.045	0.055	45.2%	1476.7	128.8	-	3.97	-	1.02
比較例 5	749.6	0.28%	0.358	0.249	59.0%	1480.2	125.0	-	3.00	-	1.08
比較例 6	304.1	0.23%	0.065	0.108	37.5%	1468.8	126.8	-	3.25	-	1.07
比較例 7	297.7	0.05%	0.068	0.100	40.5%	1470.2	123.7	-	3.53	-	1.08
比較例 8	284.7	0.40%	0.054	0.107	33.3%	1467.9	121.8	-	3.26	-	1.08
比較例 9	274.8	0.22%	0.054	0.098	35.5%	1430.9	123.0	-	3.90	-	1.09

[0076] 実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 9 のそれぞれにかかる半導体発光素子に、定電流電圧電源を用いて 3 6 m A の電流を流したときの順方向電圧 V f （V）、積分球による発光出力 P o （mW）、及びスペクトルアナライザ（横河計測株式会社製AQ6374）による発光中心波長 λ p （n m）及び半値幅(FWHM、単位 n m)を測定し、それぞれ 3 個の試料の測定結果の平均値を求めた。それぞれの測定結果を表 4 に示し、半値幅及び発光出力についての評価も併せて示した。

[0077] 表 4 中、発光ピークの半値幅（FWHM）及び発光出力のそれぞれについ

て、下記基準で評価した。

半値幅

++ . . . 110 nm未満

+ . . . 110 nm以上120 nm未満

- . . . 120 nm以上

発光出力

++ . . . 4.80 mW以上

+ . . . 4.40 mW以上4.80 mW未満

- . . . 4.40 mW未満

[0078] 表4の結果より、本発明に従う組成波長差及び $(D_c / (D_c + D_v))$ の値を兼ね備える実施例は、いずれも発光出力が大きく半値幅が小さいことが分かる。V族元素が1種類である比較例1～2と実施例1～5とを比較すると、実施例の方が、発光出力が大きくかつ半値幅の値も小さい。また、組成波長差が50 nm以下である比較例1と3に対しては、実施例1と2と5では発光出力が大幅に向上しており、実施例3と4では同等の発光出力を持ちつつ半値幅が小さくなっていることが分かる。比較例4～9は、組成波長差が大きいものの $(D_c / (D_c + D_v))$ の値が65%未満であるため、実施例に比べて出力が小さい。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、従来の発光素子に比べて発光特性が良好な半導体発光素子及びその製造方法を提供することができ、有用である。

符号の説明

[0080]	10	支持基板
	20	介在層
	30	n型半導体積層体
	41	第1スペーサ層
	42	第2スペーサ層
	50	発光層

5 1	第 1 層
5 2	第 2 層
6 0	誘電体層
7 0	p 型半導体層
7 1	p 型クラッド層
7 2	中間層
7 3	p 型コンタクト層
8 0	第 2 導電型電極
9 0	第 1 導電型電極
1 0 0	半導体発光素子

請求の範囲

- [請求項1] 第1のIII-V族化合物半導体層と第2のIII-V族化合物半導体層とを繰り返し積層した積層体を有する発光層を備える半導体発光素子であって、
- 前記第1及び前記第2のIII-V族化合物半導体層におけるIII族元素はAl、Ga、Inからなる群より選択される1種又は2種以上であり、
- 前記第1及び前記第2のIII-V族化合物半導体層におけるV族元素はAs、Sb、Pからなる群より選択される1種又は2種以上であり、
- 前記第1のIII-V族化合物半導体層の組成波長と、前記第2のIII-V族化合物半導体層の組成波長との組成波長差が70nm以上であり、
- 前記積層体のバンド構造における伝導帯側の井戸深さ(D_c)が、価電子帯側の井戸深さ(D_v)よりも大きく、かつ前記組成波長差により形成される前記伝導帯側の井戸深さ(D_c)の、前記伝導帯側の井戸深さ(D_c)と前記価電子帯側の井戸深さ(D_v)の合計に対する比(D_c/(D_c+D_v))が65%以上であることを特徴とする、半導体発光素子。
- [請求項2] 前記第1のIII-V族化合物半導体層の格子定数と前記第2のIII-V族化合物半導体層の格子定数における、2つの格子定数の差の絶対値を2つの格子定数の平均値で割った値が、0.10%以上0.40%以下である、請求項1に記載の半導体発光素子。
- [請求項3] 前記価電子帯側の井戸深さ(D_v)が0.11eV以下である、請求項1に記載の半導体発光素子。
- [請求項4] 前記第1及び前記第2のIII-V族化合物半導体層におけるV族元素はAs、Sb、Pからなる群より選択される1種である、請求項1に記載の半導体発光素子。
- [請求項5] 前記第1のIII-V族化合物半導体層の組成波長と、前記第2のIII-V族化合物半導体層の組成波長との組成波長差が100nm以上290

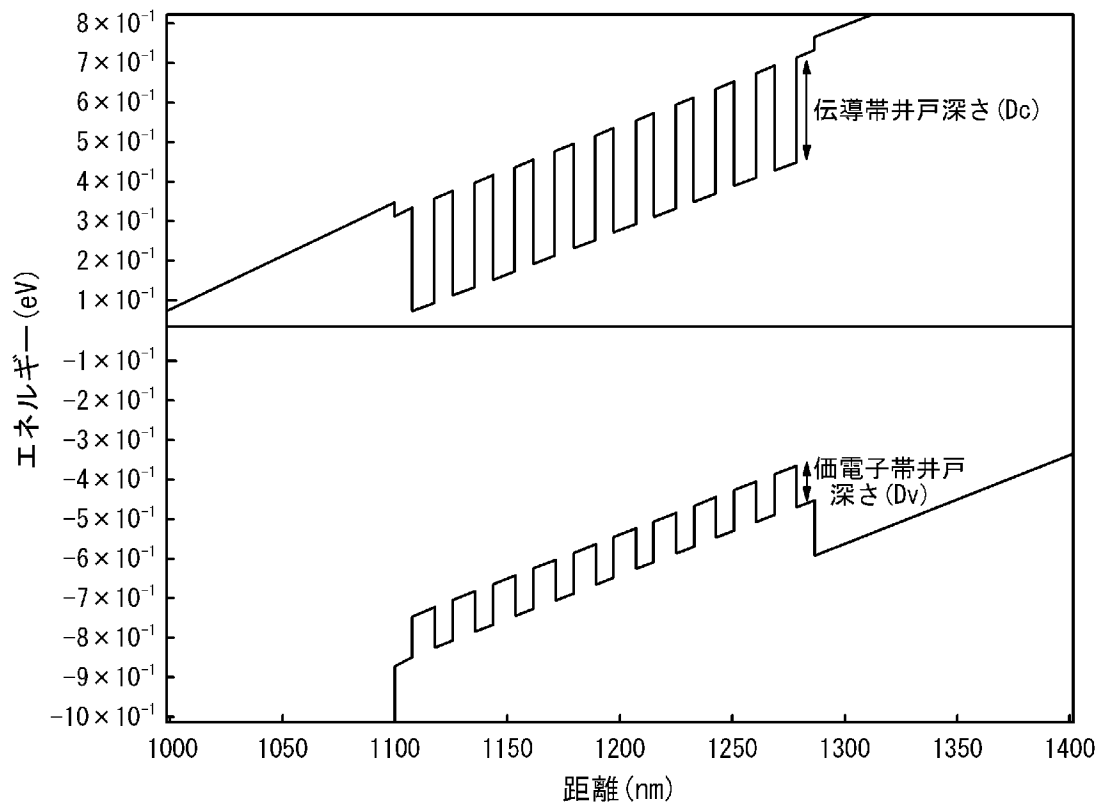
n m以下である、請求項 1 に記載の半導体発光素子。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の半導体発光素子を製造する方法であって、

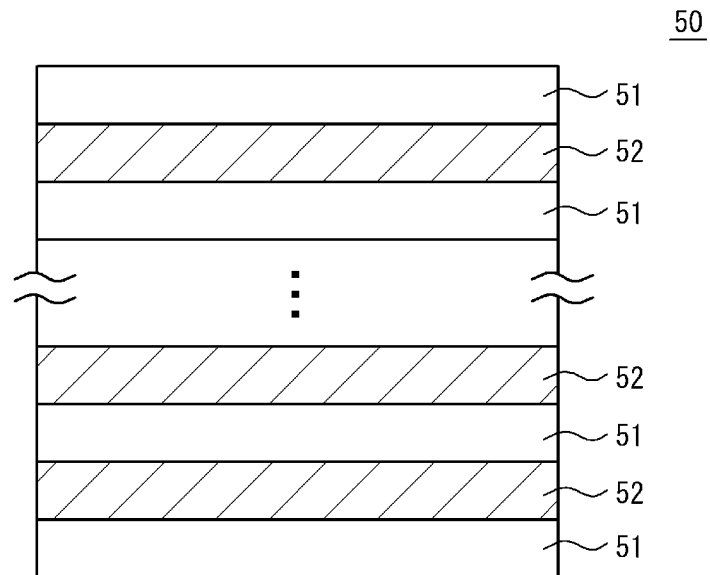
前記発光層を形成する発光層形成工程を含み、

前記発光層形成工程は、前記第 1 のIII-V族化合物半導体層を形成する第 1 工程と、前記第 2 のIII-V族化合物半導体層を形成する第 2 工程と、を繰り返すことにより前記積層体を形成する、半導体発光素子の製造方法。

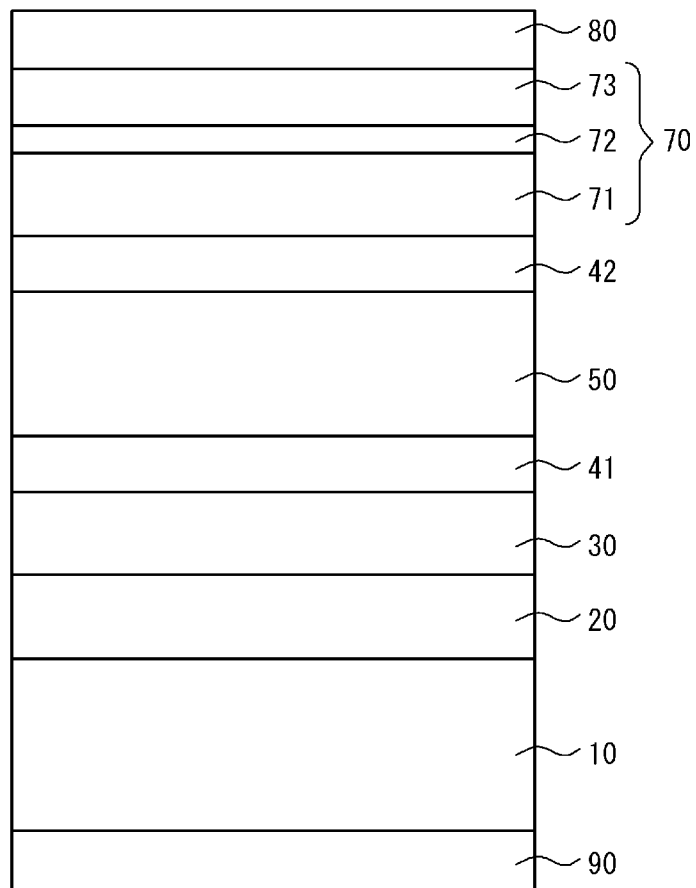
[図1]



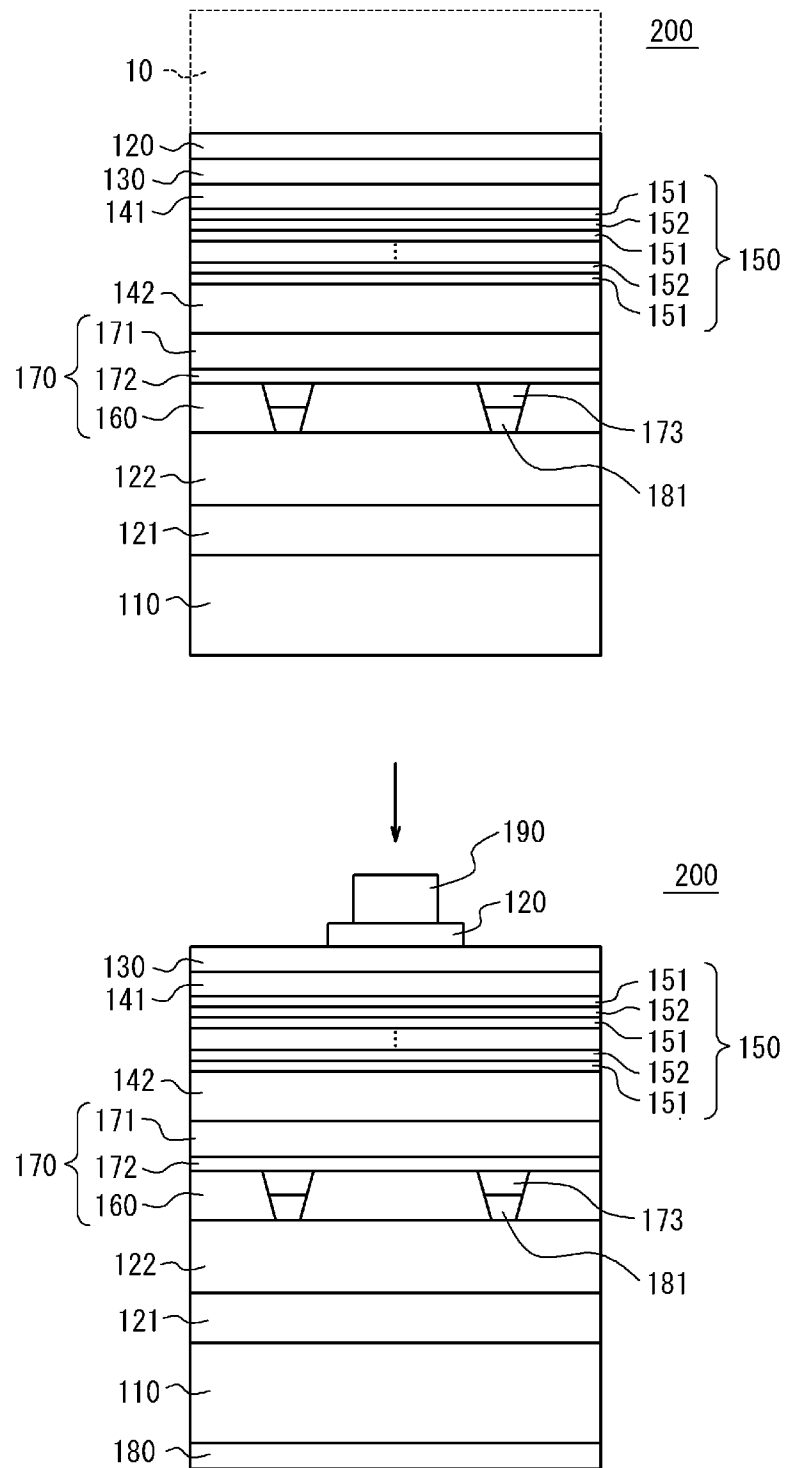
[図2]



[図3]

100

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01S 5/343**(2006.01)i; **H01L 33/06**(2010.01)i; **H01L 33/30**(2010.01)i

FI: H01S5/343; H01L33/06; H01L33/30

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)

H01S5/00-5/50; H01L33/00-33/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-196484 A (HITACHI, LTD.) 27 July 2006 (2006-07-27) paragraphs [0013], [0014], fig. 1, 2	1, 3-6
A		2
X	JP 2002-134842 A (HITACHI, LTD.) 10 May 2002 (2002-05-10) paragraphs [0029], [0044], [0045], [0047], [0049], fig. 3, 6	1, 4, 6
A	WO 2004/112208 A1 (NEC CORP.) 23 December 2004 (2004-12-23) entire text, all drawings	1-6
A	WO 2009/100943 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 20 August 2009 (2009-08-20) entire text, all drawings	1-6



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

23 August 2023

Date of mailing of the international search report

05 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/026476

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-196484	A	27 July 2006	US 2007/0051939 A1 paragraphs [0033], [0034], fig. 1, 2 CN 1805231 A	
JP	2002-134842	A	10 May 2002	US 2002/0071462 A1 paragraphs [0044], [0063], [0064], [0066], [0068], fig. 3, 6 EP 1202410 A2	
WO	2004/112208	A1	23 December 2004	(Family: none)	
WO	2009/100943	A1	20 August 2009	US 2011/0013658 A1 EP 2255422 A1 DE 102008009412 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01S 5/343(2006.01)i; H01L 33/06(2010.01)i; H01L 33/30(2010.01)i FI: H01S5/343; H01L33/06; H01L33/30										
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）） H01S5/00-5/50; H01L33/00-33/46										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023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）										
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 請求項の番号								
X	JP 2006-196484 A（株式会社日立製作所）27.07.2006（2006-07-27） 段落0013-0014, 図1-2	1, 3-6								
A		2								
X	JP 2002-134842 A（株式会社日立製作所）10.05.2002（2002-05-10） 段落0029, 0044-0045, 0047, 0049, 図3, 6	1, 4, 6								
A	WO 2004/112208 A1（日本電気株式会社）23.12.2004（2004-12-23） 全文, 全図	1-6								
A	WO 2009/100943 A1（FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.）20.08.2009（2009-08-20） 全文, 全図	1-6								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 23.08.2023	国際調査報告の発送日 05.09.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高椋 健司 2K 3715 電話番号 03-3581-1101 内線 3255									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/026476

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2006-196484	A	27.07.2006	US	2007/0051939	A1	
				段落0033-0034, 図1-2			
				CN	1805231	A	
JP	2002-134842	A	10.05.2002	US	2002/0071462	A1	
				段落0044, 0063-0064, 0066, 0068, 図3, 6			
				EP	1202410	A2	
WO	2004/112208	A1	23.12.2004	(ファミリーなし)			
WO	2009/100943	A1	20.08.2009	US	2011/0013658	A1	
				EP	2255422	A1	
				DE	102008009412	A1	