

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7680529号
(P7680529)

(45)発行日 令和7年5月20日(2025.5.20)

(24)登録日 令和7年5月12日(2025.5.12)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 H 20/825(2025.01) H 1 0 H 20/825

H 1 0 H 20/817(2025.01) H 1 0 H 20/817

請求項の数 15 (全37頁)

(21)出願番号	特願2023-514234(P2023-514234)	(73)特許権者	000226242
(86)(22)出願日	令和3年4月14日(2021.4.14)		日機装株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/015380		東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(87)国際公開番号	WO2022/219731	(74)代理人	100114476
(87)国際公開日	令和4年10月20日(2022.10.20)		弁理士 政木 良文
審査請求日	令和6年2月22日(2024.2.22)	(72)発明者	平野 光
			石川県白山市旭丘一丁目5番1号 創光
			科学株式会社内
		(72)発明者	長澤 陽祐
			石川県白山市旭丘一丁目5番1号 創光
			科学株式会社内
		審査官	百瀬 正之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化物半導体紫外線発光素子及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ウルツ鉱構造のA l G a N系半導体からなるn型層、活性層、及びp型層が上下方向に積層された発光素子構造部を備えてなる窒化物半導体紫外線発光素子であって、

前記n型層がn型A l G a N系半導体で構成され、

前記n型層と前記p型層の間に配置された前記活性層が、A l G a N系半導体で構成された1層以上の井戸層を含む量子井戸構造を有し、

前記p型層がp型A l G a N系半導体で構成され、

前記n型層と前記活性層と前記p型層内の各半導体層が、(0001)面に平行な多段状のテラスが形成された表面を有するエピタキシャル成長層であり、

前記n型層が、前記n型層内に分散して存在する局所的にA l Nモル分率の低い層状領域を有し、

前記n型層の上面と直交する第1平面上での前記層状領域の各延伸方向が、前記n型層の前記上面と前記第1平面との交線に対して傾斜している部分を有し、

整数nが6または7であって、

前記n型層の深さ方向の全域にわたる第1の平均的なA l Nモル分率X n a 1が、

$$(n-0.25)/12 < X_{na1} < (n+0.25)/12$$

となる範囲内にあり、

前記n型層の上端からの深さdにおける第2の平均的なA l Nモル分率X n a 2 (d)が、前記深さdに応じて変化し、前記n型層内でX n a 2 (d) = n / 12となる1以上

の深さの少なくとも1つの特定深さにおいて、前記特定深さを挟んで上側に $X_{n a 2}(d) < n/12$ となる領域が存在し、下側に $X_{n a 2}(d) > n/12$ となる領域が存在し、
前記第2の平均的なA l Nモル分率 $X_{n a 2}(d)$ が、前記n型層の深さ方向の全域において、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{n a 2}(d) < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあり、

前記層状領域内に、A l Nモル分率が $(n - 0.5) / 12$ である中間A l G a N領域が形成されていることを特徴とする窒化物半導体紫外線発光素子。

【請求項2】

前記n型層の上端から前記特定深さまでの領域にわたる第3の平均的なA l Nモル分率 $X_{n a 3}$ が、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{n a 3} < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体紫外線発光素子。

【請求項3】

前記第2の平均的なA l Nモル分率 $X_{n a 2}(d)$ が、前記n型層の上端から前記特定深さまでの領域において、

$$X_{n a 2}(d) \leq n / 12$$

となる範囲内にあることを特徴とする請求項1または2に記載の窒化物半導体紫外線発光素子。

【請求項4】

前記第2の平均的なA l Nモル分率 $X_{n a 2}(d)$ が、前記n型層の前記特定深さより深い領域において、

$$X_{n a 2}(d) \geq n / 12$$

となる範囲内にあることを特徴とする請求項3に記載の窒化物半導体紫外線発光素子。

【請求項5】

前記整数nが7であって、ピーク発光波長が、280 nm～315 nmの範囲内の所定値に設定されていることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の窒化物半導体紫外線発光素子。

【請求項6】

前記整数nが6であって、ピーク発光波長が、300 nm～330 nmの範囲内の所定値に設定されていることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の窒化物半導体紫外線発光素子。

【請求項7】

前記活性層が、2層以上の前記井戸層を含む多重量子井戸構造を有し、

2層の前記井戸層間にA l G a N系半導体で構成されたバリア層が存在することを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の窒化物半導体紫外線発光素子。

【請求項8】

サファイア基板を含む下地部を、さらに備え、

前記サファイア基板は、(0001)面に対して所定の角度だけ傾斜した主面を有し、当該主面の上方に前記発光素子構造部が形成されており、

前記サファイア基板の前記主面から前記p型層までの各半導体層が、(0001)面に平行な多段状のテラスが形成された表面を有するエピタキシャル成長層であることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の窒化物半導体紫外線発光素子。

【請求項9】

ウルツ鉱構造のA l G a N系半導体からなるn型層、活性層、及びp型層が上下方向に積層された発光素子構造部を備えてなる窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法であって、

(0001)面に対して所定の角度だけ傾斜した主面を有するサファイア基板を含む下地部の上に、n型A l G a N系半導体の前記n型層をエピタキシャル成長し、前記n型層の表面に(0001)面に平行な多段状のテラスを表出させる第1工程と、

前記n型層の上に、A l G a N系半導体で構成された井戸層を1層以上含む量子井戸構

10

20

30

40

50

造の前記活性層をエピタキシャル成長し、前記井戸層の表面に（０００１）面に平行な多段状のテラスを表出させる第２工程と、

前記活性層の上に、ｐ型ＡｌＧａＮ系半導体の前記ｐ型層をエピタキシャル成長により形成する第３工程を有し、

前記第１工程において、

整数ｎが６または７であって、

前記ｎ型層の深さ方向の全域にわたる第１の平均的なＡｌＮモル分率 X_{na1} が、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na1} < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあり、

前記ｎ型層の上端からの深さｄにおける第２の平均的なＡｌＮモル分率 $X_{na2}(d)$ が、前記深さｄに応じて変化し、前記ｎ型層内で $X_{na2}(d) = n / 12$ となる１以上の深さの少なくとも１つの特定深さにおいて、前記特定深さを挟んで上側に $X_{na2}(d) < n / 12$ となる領域が存在し、下側に $X_{na2}(d) > n / 12$ となる領域が存在するように、

前記第２の平均的なＡｌＮモル分率 $X_{na2}(d)$ が、前記ｎ型層の深さ方向の全域において、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na2}(d) < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあるように、且つ、

前記ｎ型層内で一様に分散して存在する局所的にＡｌＮモル分率の低い層状領域が、斜め上方に向かって延伸して形成され、

前記層状領域内に、ＡｌＮモル分率が $(n - 0.5) / 12$ である中間ＡｌＧａＮ領域が形成されるように、

前記ｎ型層を形成することを特徴とする窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法。

【請求項１０】

前記第１工程において、前記ｎ型層の上端から前記特定深さまでの領域にわたる第３の平均的なＡｌＮモル分率 X_{na3} が、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na3} < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあるように、前記ｎ型層を形成することを特徴とする請求項９に記載の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法。

【請求項１１】

前記第１工程において、前記第２の平均的なＡｌＮモル分率 $X_{na2}(d)$ が、前記ｎ型層の上端から前記特定深さまでの領域において、

$$X_{na2}(d) \leq n / 12$$

となる範囲内にあるように、前記ｎ型層を形成することを特徴とする請求項９または１０に記載の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法。

【請求項１２】

前記第１工程において、前記第２の平均的なＡｌＮモル分率 $X_{na2}(d)$ が、前記ｎ型層の前記特定深さより深い領域において、

$$X_{na2}(d) \geq n / 12$$

となる範囲内にあるように、前記ｎ型層を形成することを特徴とする請求項１１に記載の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法。

【請求項１３】

前記整数ｎが７であって、前記第２工程において、前記窒化物半導体紫外線発光素子のピーク発光波長が、２８０ｎｍ～３１５ｎｍの範囲内の所定値となるように、前記活性層を形成することを特徴とする請求項９～１２の何れか１項に記載の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法。

【請求項１４】

前記整数ｎが６であって、前記第２工程において、前記窒化物半導体紫外線発光素子のピーク発光波長が、３００ｎｍ～３３０ｎｍの範囲内の所定値となるように、前記活性層を形成することを特徴とする請求項９～１２の何れか１項に記載の窒化物半導体紫外線発

10

20

30

40

50

光素子の製造方法。

【請求項 15】

前記第2工程において、AlGaIn系半導体で構成された前記井戸層とAlGaIn系半導体で構成されたバリア層を交互にエピタキシャル成長により積層し、前記井戸層を2層以上含む多重量子井戸構造の前記活性層を形成することを特徴とする請求項9～14の何れか1項に記載の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウルツァン構造のAlGaIn系半導体からなるn型層、活性層、及びp型層が上下方向に積層された発光素子構造部を備えてなる窒化物半導体紫外線発光素子、及び、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、窒化物半導体発光素子は、サファイア等の基板上にエピタキシャル成長により複数の窒化物半導体層からなる発光素子構造を形成したものが多数存在する。窒化物半導体層は、一般式 $Al_{1-x-y}Ga_xIn_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x + y \leq 1$) で表される。

【0003】

発光ダイオードの発光素子構造は、n型窒化物半導体層とp型窒化物半導体層の2つのクラッド層の間に、窒化物半導体層よりなる活性層が挟まれたダブルヘテロ構造を有している。活性層がAlGaIn系半導体の場合、AlNモル分率（Al組成比とも言う）を調整することにより、バンドギャップエネルギーを、GaInとAlNが取り得るバンドギャップエネルギー（約3.4 eVと約6.2 eV）を夫々下限及び上限とする範囲内で調整でき、発光波長が約200 nmから約365 nmまでの紫外線発光素子が得られる。具体的には、p型窒化物半導体層からn型窒化物半導体層に向けて順方向電流を流すことで、活性層においてキャリア（電子及び正孔）の再結合による上記バンドギャップエネルギーに応じた発光が生じる。当該順方向電流を外部から供給するために、p型窒化物半導体層上にp電極が、n型窒化物半導体層上にn電極が、夫々設けられている。

【0004】

活性層がAlGaIn系半導体の場合、活性層を挟むn型窒化物半導体層とp型窒化物半導体層は、活性層より高AlNモル分率のAlGaIn系半導体で構成される。しかし、高AlNモル分率のp型窒化物半導体層は、p電極と良好なオーミック接触を形成することが困難なため、p型窒化物半導体層の最上層に低AlNモル分率のp型AlGaIn系半導体（具体的にはp-GaIn）からなるp電極と良好なオーミック接触可能なp型コンタクト層を形成することが一般的に行われている。このp型コンタクト層は、AlNモル分率が活性層を構成するAlGaIn系半導体より小さいため、活性層からp型窒化物半導体層側に向けて出射された紫外線は該p型コンタクト層で吸収され、素子外部に有効に取り出すことができない。このため、活性層がAlGaIn系半導体の一般的な紫外線発光ダイオードは、図18に模式的に示すような素子構造を採用し、活性層からn型窒化物半導体層側に向けて出射された紫外線を素子外部に有効に取り出している（例えば、下記の特許文献1及び2等参照）。

【0005】

図18に示すように、一般的な紫外線発光ダイオードは、サファイア基板等の基板100上にAlGaIn系半導体層101（例えば、AlN層）を堆積して形成されたテンプレート102上に、n型AlGaIn系半導体層103、活性層104、p型AlGaIn系半導体層105、及び、p型コンタクト層106を順番に堆積し、活性層104とp型AlGaIn系半導体層105とp型コンタクト層106の一部を、n型AlGaIn系半導体層103が露出するまでエッチング除去し、n型AlGaIn系半導体層103の露出面にn電極107を、p型コンタクト層106の表面にp電極108を夫々形成して構成される。

10

20

30

40

50

【0006】

また、活性層内でのキャリア再結合による発光効率（内部量子効率）を高めるために、活性層を多重量子井戸構造とすること、活性層上に電子ブロック層を設けること等が実施されている。

【0007】

一方、 n 型AlGa N 系半導体層で構成されるクラッド層内においてGaの偏析（Gaの質量移動に伴う偏析）による組成変動が生じ、クラッド層表面に対して斜め方向に延伸する局所的にAlNモル分率の低い層状領域が形成されることが報告されている（例えば、下記の特許文献3、非特許文献1，2等参照）。局所的にAlNモル分率の低いAlGa N 系半導体層はバンドギャップエネルギーも局所的に小さくなるため、特許文献3では、当該クラッド層内のキャリアが層状領域に局在化し易くなり、活性層に対して低抵抗の電流経路を提供することができ、紫外線発光ダイオードの発光効率の向上が図れることが報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】国際公開第2014／178288号公報

【文献】国際公開第2016／157518号公報

【文献】国際公開第2019／159265号公報

【文献】特開2012-089754号公報

【非特許文献】

【0009】

非特許文献1：Y. Nagasawa, et al., "Comparison of $Al_xGa_{1-x}N$ multiple quantum wells designed for 265 and 285nm deep-ultraviolet LEDs grown on AlN templates having macrosteps", Applied Physics Express 12, 064009 (2019)

非特許文献2：K. Kojima, et al., "Carrier localization structure combined with current micropaths in AlGa N quantum wells grown on an AlN template with macrosteps", Applied Physics letter 114, 011102 (2019)

非特許文献3：Shigeaki Sumiya, et al., "AlGa N -Based Deep Ultraviolet Light-Emitting Diodes Grown on Epitaxial AlN/Sapphire Templates", Journal of Applied Physics, Vol. 47, NO. 1, 2008, pp.43-46

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

AlGa N 系半導体で構成される紫外線発光素子は、サファイア基板等の基板上に、例えば、有機金属化合物気相成長（MOVPE）法等の周知のエピタキシャル成長法によって作製される。しかしながら、紫外線発光素子を生産する場合、紫外線発光素子の特性（発光波長、ウォールプラグ効率、順方向バイアス等の特性）は、結晶成長装置のドリフトの影響を受けて変動するため、安定した歩留まりでの生産は必ずしも容易ではない。

【0011】

結晶成長装置のドリフトは、トレーやチャンバの壁等の付着物が原因で、結晶成長部位の実効温度が変化すること等に起因して生じる。このため、ドリフトを抑制するために、従来は、成長履歴を検討して、経験者が設定温度や原料ガスの組成を微妙に変化させる、或いは、一定期間の成長スケジュールを固定して、清掃等のメンテナンスも一定期間で同じように実施する等の工夫をしているが、ドリフトを完全に排除をすることは難しい。

【0012】

そこで、本願発明者は、 n 型AlGa N 系半導体層で構成されるクラッド層内にGaの偏析により形成され、活性層に対して低抵抗の電流経路を提供する局所的にAlNモル分率の低い層状領域内に、後述するAlGa N 組成比が整数比の「準安定AlGa N 」が支配的に存在するように n 型AlGa N 系半導体層を成長させることで、結晶成長装置のド

10

20

30

40

50

リフト等に起因する特性変動が抑制され、所期の発光特性を有する窒化物半導体紫外線発光素子を安定的に生産できることを見出し、n型AlGaIn系半導体層の層状領域内に準安定AlGaInを利用することを提案している（PCT/JP2020/024827、PCT/JP2020/024828、PCT/JP2020/026558、PCT/JP2020/031620等の国際出願の明細書参照）。

【0013】

<準安定AlGaInの特徴>

説明の便宜上、先ず、AlGaIn組成比が所定の整数比で表される「準安定AlGaIn」の特徴について説明する。

【0014】

準安定AlGaInを考慮しなければ、AlGaIn等の三元混晶は、ランダムに3族元素（AlとGa）が混合している結晶状態であり、「ランダム・コンフィグレーション（random configuration）」で近似的に説明される。しかし、Alの共有結合半径とGaの共有結合半径が異なるため、結晶構造中においてAlとGaの原子配列の対称性が高いほうが、一般的に安定な構造となる。

【0015】

ウルツ鉱構造のAlGaIn系半導体は、対称性のないランダム配列と安定な対称配列の2種類の配列が存在し得る。ここで、一定の比率で、対称配列が支配的となる状態が現れる。後述するように、AlGaIn組成比（AlとGaとInの組成比）が所定の整数比で表される「準安定AlGaIn」において、AlとGaの対称配列構造が発現する。

【0016】

当該対称配列構造では、結晶成長面へのGa供給量が僅かに増減しても、対称性が高いためエネルギー的に安定な混晶モル分率となり、質量移動（mass transfer）し易いGaの濃度が制御不能となるのを防止できる。

【0017】

<準安定AlGaInにおけるAlとGaの対称配列構造>

次に、「準安定AlGaIn」において、AlとGaの対称配列構造が発現する点について説明する。

【0018】

図1に、AlGaInのc軸方向に1ユニットセル（2単原子層）の模式図を示す。図1において、白丸は3族元素の原子（Al，Ga）が位置するサイトを示し、黒丸は5族元素の原子（In）が位置するサイトを示している。以下の説明では、単原子層をMLと表記する。図1では、1ユニットセルは2MLと表記されている。

【0019】

図1において六角形で示される3族元素のサイト面（A3面、B3面）、及び、5族元素のサイト面（A5面、B5面）は、何れも（0001）面に平行である。A3面とA5面（総称してA面）の各サイトには、六角形の各頂点に6つ、六角形の中心に1つのサイトが存在する。B3面とB5面（総称してB面）についても同様であるが、図1では、B面の六角形内に存在する3つのサイトだけを図示している。A面の各サイトはc軸方向に重なっており、B面の各サイトはc軸方向に重なっている。しかし、B5面の1つのサイトの原子（In）は、B5面の上側に位置するA3面の3つのサイトの原子（Al，Ga）と、B5面の下側に位置するB3面の1つのサイトの原子（Al，Ga）と4配位結合を形成し、B3面の1つのサイトの原子（Al，Ga）は、B3面の上側に位置するB5面の1つのサイトの原子（In）と、B3面の下側に位置するA5面の3つのサイトの原子（In）と4配位結合を形成しているため、図1に示すように、A面の各サイトは、B面の各サイトとはc軸方向に重なっていない。

【0020】

図2は、A面の各サイトとB面の各サイトとの間の位置関係を、A3面及びB3面をc軸方向から見た平面図として図示したものである。図2中の黒丸と白丸は、サイト面がA3面かB3面かを区別している。A3面及びB3面ともに、六角形の6つの各頂点は、隣

10

20

30

40

50

接する他の2つの六角形により共有され、中心のサイトは他の六角形とは共有されないため、1つの六角形内には、実質的に3原子分のサイトが存在する。従って、1ユニットセル（2ML）当たり、3族元素の原子（Al, Ga）のサイトが6つ、5族元素の原子（N）のサイトが6つ存在する。従って、Ga₃NとAl₃Nを除く整数比で表されるAlGa₃N組成比としては、以下の5つのケースが存在する。

- 1) Al₁Ga₅N₆、
- 2) Al₂Ga₄N₆ (= Al₁Ga₂N₃)、
- 3) Al₃Ga₃N₆ (= Al₁Ga₁N₂)、
- 4) Al₄Ga₂N₆ (= Al₂Ga₁N₃)、
- 5) Al₅Ga₁N₆。

10

【0021】

ここで、上記2)～4)のAl₁Ga₂N₃とAl₁Ga₁N₂とAl₂Ga₁N₃は、図3に示すように、A3面及びB3面とも同じAlとGaの対称配列構造を取り得るので、AlGa₃N組成比が上記2)～4)の準安定AlGa₃Nは、1ML単位でc軸方向に形成される。図3では、A3面及びB3面の一方だけの配列構造を例示している。尚、図3中において、Gaは大きい黒丸、Alは小さい黒丸で示されている。

【0022】

一方、上記1)のAl₁Ga₅N₆は、A3面及びB3面の一方を、上記2)のAl₁Ga₂N₃の配列構造、他方をGa₃Nの配列構造（3族元素のサイトが全てGa）とする2ML単位の対称配列構造を取り得る。更に、上記5)のAl₁Ga₅N₆は、A3面及びB3面の一方を、上記4)のAl₂Ga₁N₃の配列構造、他方をAl₃Nの配列構造（3族元素のサイトが全てAl）とする2ML単位の対称配列構造を取り得る。

20

【0023】

更に、上記1)と2)、2)と3)、3)と4)、及び4)と5)の各中間に位置するAlGa₃N組成比が整数比の4つの準安定AlGa₃Nとして、下記の6)～9)が想定される。

- 6) Al₃Ga₉N₁₂ (= Al₁Ga₃N₄)、
- 7) Al₅Ga₇N₁₂、
- 8) Al₇Ga₅N₁₂、
- 9) Al₉Ga₃N₁₂ (= Al₃Ga₁N₄)。

30

【0024】

ここで、上記6)のAl₁Ga₃N₄は、A3面とB3面の一方を、上記3)のAl₁Ga₁N₂の配列構造、他方をGa₃Nの配列構造（3族元素のサイトが全てGa）とする2ML単位の対称配列構造を取り得る。上記7)のAl₅Ga₇N₁₂は、A3面とB3面の一方を、上記2)のAl₁Ga₂N₃の配列構造、他方を上記3)のAl₁Ga₁N₂の配列構造とする2ML単位の対称配列構造を取り得る。上記8)のAl₇Ga₅N₁₂は、A3面とB3面の一方を、上記3)のAl₁Ga₁N₂の配列構造、他方を上記4)のAl₂Ga₁N₃の配列構造とする2ML単位の対称配列構造を取り得る。上記9)のAl₃Ga₁N₄は、A3面とB3面の一方を、上記3)のAl₁Ga₁N₂の配列構造、他方をAl₃Nの配列構造（3族元素のサイトが全てAl）とする2ML単位の対称配列構造を取り得る。

40

【0025】

従って、上記1)、5)～9)のAl₁Ga₅N₆、Al₅Ga₁N₆、Al₃Ga₉N₁₂ (= Al₁Ga₃N₄)、Al₅Ga₇N₁₂、Al₇Ga₅N₁₂、または、Al₉Ga₃N₁₂ (= Al₃Ga₁N₄)は、上述したように、対称配列構造がA3面とB3面で異なる2ML単位の配列構造を取る場合は、AlGa₃N組成比のが上記1)、5)～9)の準安定AlGa₃Nは、2ML単位でc軸方向に形成される。

【0026】

但し、上記1)、5)～9)の各AlGa₃N組成比においても、具体的には例示しないが、例えば、上述したA3面とB3面で異なる対称配列構造を同一面内で合成することで

50

、上記2)～4)の $Al_1Ga_2N_3$ と $Al_1Ga_1N_2$ と $Al_2Ga_1N_3$ と同様に、A3面とB3面のそれぞれが同じAlとGaの対称配列構造を取り得ると考えられる。その場合は、 $AlGa$ N組成比が上記1)、5)～9)の各準安定 $AlGa$ Nは、 $AlGa$ N組成比が上記2)～4)の準安定 $AlGa$ Nと同様に、1ML単位でc軸方向に形成され得る。

【0027】

以上より、上記1)～9)に示した準安定 $AlGa$ Nは、AlとGaの原子配列が対称配列となり、エネルギー的に安定な $AlGa$ Nとなる。但し、 $AlGa$ Nを一定の結晶品質を維持して成長させるには、1000℃以上の高温で結晶成長を行う必要がある。しかしながら、Gaは、結晶表面のサイトに原子が到達した後も、1000℃以上では動き回ることが想定される。一方、Alは、Gaと異なり、表面に吸着し易く、サイトに入った後の移動も、多少は動くと考えられるが制限が強い。従って、準安定 $AlGa$ Nであっても、上記1)の $Al_1Ga_5N_6$ は、Gaの組成比が高いため、1000℃付近の成長温度では、Gaの移動が激しく、原子配列の対称性が乱れ、AlとGaの原子配列はランダムな状態に近くなり、上述の安定度が、他の準安定 $AlGa$ Nと比べて低下すると考えられる。

【0028】

ここで、 $AlGa$ N組成比が上記1)～9)の準安定 $AlGa$ Nは、整数 n ($n=2\sim10$)を用いて $Al_nGa_{12-n}N_{12}$ と表記でき、 $Al_nGa_{12-n}N_{12}$ のAlNモル分率は、分数で表記すると $n/12$ となるが、百分率で表記すると、小数点以下に端数が生じる。従って、以下では、説明の便宜上、分数表示で $2/12$ ($=1/6$)、 $4/12$ ($=1/3$)、 $5/12$ 、 $7/12$ 、 $8/12$ ($=2/3$)、 $10/12$ ($=5/6$)となる6つのAlNモル分率は、近似的に、16.7%、33.3%、41.7%、58.3%、66.7%、83.3%と表記する。

【0029】

<層状領域内に準安定 $AlGa$ Nを利用する場合の課題>

上述したように、本願発明者は、結晶成長装置のドリフト等に起因する特性変動を抑制するために、n型 $AlGa$ N系半導体層の層状領域内に準安定 $AlGa$ Nを利用することを提案しているが、層状領域内に準安定 $AlGa$ Nが支配的に形成されることで生じ得る課題について説明する。

【0030】

上述した活性層からn型窒化物半導体層(n型 $AlGa$ N系半導体層)側に向けて出射された紫外線を素子外部に取り出す一般的な紫外線発光ダイオードでは、活性層からの発光のピーク発光波長(λ_p)と、n型 $AlGa$ N系半導体層の吸収スペクトルの平均的なAlNモル分率で定まる吸収端波長(λ_{ae})との波長差($\lambda_p - \lambda_{ae}$)が10nm以上であれば、活性層からの発光のn型 $AlGa$ N系半導体層内での吸収が抑制される。

【0031】

活性層からの発光が、n型 $AlGa$ N系半導体層を深さ方向に透過する際の透過率(入射光強度 I_0 と透過光強度 I の比、 I/I_0)は、光路長であるn型 $AlGa$ N系半導体層の厚さに対し指数関数的に減衰する。n型 $AlGa$ N系半導体層の膜厚が1～4 μ m程度と大きいのに対して、層状領域の深さ方向の各層の厚みは平均的に20nm程度と短い。従って、層状領域のAlNモル分率が、n型 $AlGa$ N系半導体層の平均的なAlNモル分率より約4%程度低いため、層状領域における吸収端波長が、n型 $AlGa$ N系半導体層全体の吸収端波長 λ_{ae} より僅かに長波長側にシフトするが、層状領域の光学密度(透過率の逆数の常用対数)はn型 $AlGa$ N系半導体層全体に比して小さいため、吸収端波長 λ_{ae} より長波長側での吸収は極めて限定的となる。

【0032】

層状領域内に準安定 $AlGa$ Nが支配的に形成されるためには、n型 $AlGa$ N系半導体層の平均的なAlNモル分率は、当該準安定 $AlGa$ NのAlNモル分率より約4%程度高めに設定される。一方、準安定 $AlGa$ Nは $AlGa$ N組成比が整数比であるため、そのAlNモル分率は、約8.33%毎の離散的な値を取り得る。このため、n型 $AlGa$

10

20

30

40

50

a N系半導体層の平均的なA l Nモル分率の設定範囲も、同様に、準安定A l G a Nより約4%程度高い離散的な範囲となる。

【0033】

層状領域内に準安定A l G a Nが支配的に形成されるn型A l G a N系半導体層において、n型A l G a N系半導体層の平均的なA l Nモル分率で定まる吸収端波長 λ_{ae} が、ピーク発光波長 λ_p に対して10nm以上の波長差($\lambda_p - \lambda_{ae}$)を確保できない場合は、発光スペクトルの一部（特に短波長側に分布する一部）が、n型A l G a N系半導体層内で吸収され、外部量子効率の低下を招く。従って、この外部量子効率の低下を回避するには、準安定A l G a Nの取り得る離散的なA l Nモル分率を一段階（約8.33%）ずつ高くして、波長差($\lambda_p - \lambda_{ae}$)が10nm以上となるように、n型A l G a N系半導体層の平均的なA l Nモル分率を、同様に段階的に高く設定する必要がある。

10

【0034】

一方、n型A l G a N系半導体層の平均的なA l Nモル分率が高くなると、n電極とn型A l G a N系半導体層との間の接触抵抗、及び、n型A l G a N系半導体層内を流れる電流に対するバルク抵抗率が高くなるため、n電極と活性層間の電流経路の寄生抵抗が高くなって、ウォールプラグ効率が低下する。特に、n型A l G a N系半導体層とn電極（例えば、Ti/A l /Ti/A uの積層構造：最下層がTi、最上層がAu）間の接触抵抗は、n型A l G a N系半導体層のA l Nモル分率が大きくなると、増加する傾向にあり、特に60%を超えると顕著となるため、平均的なA l Nモル分率は60%を超えないように設定するのが好ましい（非特許文献3参照）。n型A l G a N系半導体層のA l Nモル分率が60%以下であれば、熱処理温度を適正に選択することで、接触抵抗を0.01Ωcm²以下に調整でき、順方向電圧V_fが実用上問題のないレベルとなる（特許文献4参照）。

20

【0035】

従って、外部量子効率の低下を回避するために、上記波長差($\lambda_p - \lambda_{ae}$)を10nmを超えて大きくし過ぎると、却って、接触抵抗及びバルク抵抗率が高くなって、ウォールプラグ効率が低下する事態が生じ得る。このため、目標とするピーク発光波長 λ_p に対して、外部量子効率の低下を回避するために、平均的なA l Nモル分率を1段階（約8.33%）高く設定すると、波長差($\lambda_p - \lambda_{ae}$)が10nm未満の状態から、10nmを超える状態に変化して、ウォールプラグ効率が低下する場合は、該波長差が10nmを大きく超過しないように、層状領域内に準安定A l G a Nを支配的に形成させずに、平均的なA l Nモル分率を設定するのが好ましい。これにより、目標とするピーク発光波長 λ_p に応じて、外部量子効率の低下を回避しつつ、ウォールプラグ効率の低下も同時に抑制することができる。

30

【0036】

本発明は、上述の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、n型A l G a N系半導体層内の局所的にA l Nモル分率の低い層状領域内での準安定A l G a Nの形成を敢えて抑制することで、層状領域内に準安定A l G a Nが支配的に形成されることに起因する発光効率の低下を防止することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0037】

本発明は、上記目的を達成するために、ウルツ鉱構造のA l G a N系半導体からなるn型層、活性層、及びp型層が上下方向に積層された発光素子構造部を備えてなる窒化物半導体紫外線発光素子であって、

前記n型層がn型A l G a N系半導体で構成され、

前記n型層と前記p型層の間に配置された前記活性層が、A l G a N系半導体で構成された1層以上の井戸層を含む量子井戸構造を有し、

前記p型層がp型A l G a N系半導体で構成され、

前記n型層と前記活性層と前記p型層内の各半導体層が、(0001)面に平行な多段状のテラスが形成された表面を有するエピタキシャル成長層であり、

50

前記 n 型層が、前記 n 型層内に分散して存在する局所的に A l N モル分率の低い層状領域を有し、

前記 n 型層の上面と直交する第 1 平面上での前記層状領域の各延伸方向が、前記 n 型層の前記上面と前記第 1 平面との交線に対して傾斜している部分を有し、

整数 n が 6 または 7 であって、

前記 n 型層の深さ方向の全域にわたる第 1 の平均的な A l N モル分率 X_{na1} が、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na1} < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあり、

前記 n 型層の上端からの深さ d における第 2 の平均的な A l N モル分率 $X_{na2}(d)$ が、前記深さ d に応じて変化し、前記 n 型層内で $X_{na2}(d) = n / 12$ となる 1 以上の深さの少なくとも 1 つの特定深さにおいて、前記特定深さを挟んで上側に $X_{na2}(d) < n / 12$ となる領域が存在し、下側に $X_{na2}(d) > n / 12$ となる領域が存在し、

前記層状領域内に、A l N モル分率が $(n - 0.5) / 12$ である中間 A l G a N 領域が形成されていることを第 1 の特徴とする窒化物半導体紫外線発光素子を提供する。

【0038】

更に、上記第 1 の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子は、前記 n 型層の上端から前記特定深さまでの領域にわたる第 3 の平均的な A l N モル分率 X_{na3} が、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na3} < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にすることが好ましい。

【0039】

更に、上記第 1 の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子は、前記第 2 の平均的な A l N モル分率 $X_{na2}(d)$ が、前記 n 型層の深さ方向の全域において、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na2}(d) < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にすることが好ましい。

【0040】

本発明は、上記目的を達成するために、ウルツ鉱構造の A l G a N 系半導体からなる n 型層、活性層、及び p 型層が上下方向に積層された発光素子構造部を備えてなる窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法であって、

(0001) 面に対して所定の角度だけ傾斜した主面を有するサファイア基板を含む下地部の上に、n 型 A l G a N 系半導体の前記 n 型層をエピタキシャル成長し、前記 n 型層の表面に (0001) 面に平行な多段状のテラスを表出させる第 1 工程と、

前記 n 型層の上に、A l G a N 系半導体で構成された井戸層を 1 層以上含む量子井戸構造の前記活性層をエピタキシャル成長し、前記井戸層の表面に (0001) 面に平行な多段状のテラスを表出させる第 2 工程と、

前記活性層の上に、p 型 A l G a N 系半導体の前記 p 型層をエピタキシャル成長により形成する第 3 工程を有し、

前記第 1 工程において、

整数 n が 6 または 7 であって、

前記 n 型層の深さ方向の全域にわたる第 1 の平均的な A l N モル分率 X_{na1} が、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na1} < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあり、

前記 n 型層の上端からの深さ d における第 2 の平均的な A l N モル分率 $X_{na2}(d)$ が、前記深さ d に応じて変化し、前記 n 型層内で $X_{na2}(d) = n / 12$ となる 1 以上の深さの少なくとも 1 つの特定深さにおいて、前記特定深さを挟んで上側に $X_{na2}(d) < n / 12$ となる領域が存在し、下側に $X_{na2}(d) > n / 12$ となる領域が存在するように、且つ、

前記 n 型層内で一様に分散して存在する局所的に A l N モル分率の低い層状領域が、斜め上方に向かって延伸して形成され、

前記層状領域内に、A l N モル分率が $(n - 0.5) / 12$ である中間 A l G a N 領域が形成されるように、

前記n型層を形成することを第1の特徴とする窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法を提供する。

【0041】

更に、上記第1の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法は、前記第1工程において、前記n型層の上端から前記特定深さまでの領域にわたる第3の平均的なAlNモル分率 X_{na3} が、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na3} < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあるように、前記n型層を形成することが好ましい。

【0042】

更に、上記第1の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法は、前記第1工程において、前記第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ が、前記n型層の深さ方向の全域において、

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na2}(d) < (n + 0.25) / 12$$

となる範囲内にあるように、前記n型層を形成することが好ましい。

【0043】

尚、AlGa_{1-x}N系半導体とは、一般式 $Al_{1-x}Ga_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されるが、バンドギャップエネルギーがGa₂NとAl₂Nが取り得るバンドギャップエネルギーを夫々下限及び上限とする範囲内であれば、BまたはIn等の3族元素またはP等の5族元素等の不純物を微量に含んでいてもよい。また、Ga₂N系半導体とは、基本的にGaとNで構成される窒化物半導体であるが、Al、BまたはIn等の3族元素またはP等の5族元素等の不純物を微量に含んでいてもよい。また、Al₂N系半導体とは、基本的にAlとNで構成される窒化物半導体であるが、Ga、BまたはIn等の3族元素またはP等の5族元素等の不純物を微量に含んでいてもよい。従って、本願では、Ga₂N系半導体及びAl₂N系半導体は、それぞれAlGa₂N系半導体の一部である。

【0044】

更に、n型またはp型AlGa₂N系半導体は、ドナーまたはアクセプタ不純物としてSiまたはMg等がドーピングされたAlGa₂N系半導体である。本願では、p型及びn型と明記されていないAlGa₂N系半導体は、アンドープのAlGa₂N系半導体を意味するが、アンドープであっても、不可避免的に混入する程度の微量のドナーまたはアクセプタ不純物は含まれ得る。また、第1平面は、前記n型層の製造過程で具体的に形成された露出面や他の半導体層との境界面ではなく、前記n型層内を上下方向に平行に延伸する仮想的な平面である。更に、本明細書において、AlGa₂N系半導体層、Ga₂N系半導体層、及びAl₂N系半導体層は、それぞれ、AlGa₂N系半導体、Ga₂N系半導体、及びAl₂N系半導体で構成された半導体層である。

【0045】

上記第1の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子では、第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} が、整数nが6または7における準安定AlGa₂Nの離散的なAlNモル分率である $n/12$ を中心に $\pm 0.25/12$ ($\pm$ 約2.08%)の範囲内に制御されており、n型層内の層状領域以外の領域（以下、適宜「n型本体領域」と称す）には、AlNモル分率が $n/12$ の第1の準安定AlGa₂N領域 ($Al_nGa_{12-n}N_{12}$) が安定的に形成される。更に、第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ も、 $n/12$ を挟んでその近傍に分布している。この結果、層状領域内には、AlNモル分率が $n/12$ より一段階（約8.33%）小さい $(n-1)/12$ の第2の準安定AlGa₂N領域 ($Al_{n-1}Ga_{13-n}N_{12}$) は支配的に形成されず、代わりに、AlNモル分率が第1及び第2の準安定AlGa₂N領域の中間に位置する中間AlGa₂N領域 ($Al_{n-0.5}Ga_{12.5-n}N_{12}$) が形成される。

【0046】

従って、n型層内において準安定AlGa₂Nを利用する窒化物半導体紫外線発光素子において、層状領域内に準安定AlGa₂Nが支配的に形成させる場合に、目標とするピーク発光波長 λ_p が、AlNモル分率の選択が約8.33%毎の離散的な値となることに起因

10

20

30

40

50

して、外部量子効率の低下とウォールプラグ効率の低下を同時に回避するのが困難となる特定の波長範囲内にある場合において、層状領域内に中間A l G a N領域が形成され、n型本体領域内に第1の準安定A l G a N領域が形成されることで、外部量子効率の低下を回避しつつ、ウォールプラグ効率の低下も同時に抑制することができる。

【0047】

更に、上記第1の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法によれば、上記第1の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子が作製されるため、層状領域内に準安定A l G a Nが支配的に形成されることに起因する発光効率の低下を防止することができる。

【0048】

更に、本発明は、上記第1の特徴に加えて、前記第2の平均的なA l Nモル分率 X_{na2} (d)が、前記n型層の上端から前記特定深さまでの領域において、

$$X_{na2}(d) \leq n/12$$

となる範囲内にあることを第2の特徴とする窒化物半導体紫外線発光素子を提供する。

【0049】

更に、本発明は、上記第1の特徴に加えて、前記第1工程において、前記第2の平均的なA l Nモル分率 X_{na2} (d)が、前記n型層の上端から前記特定深さまでの領域において、

$$X_{na2}(d) \leq n/12$$

となる範囲内にあるように、前記n型層を形成することを第2の特徴とする窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法を提供する。

【0050】

上記第2の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子または上記第2の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法によれば、n電極とn型層間の接触抵抗、及び、n型層の上層部分を流れる電流に対するバルク抵抗率を更に低く抑えることができ、外部量子効率の低下を回避しつつ、ウォールプラグ効率の低下を更に抑制することができる。

【0051】

更に、上記第2の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子は、前記第2の平均的なA l Nモル分率 X_{na2} (d)が、前記n型層の前記特定深さより深い領域において、

$$X_{na2}(d) \geq n/12$$

となる範囲内にあることが好ましい。

【0052】

更に、上記第2の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法は、前記第1工程において、前記第2の平均的なA l Nモル分率 X_{na2} (d)が、前記n型層の前記特定深さより深い領域において、

$$X_{na2}(d) \geq n/12$$

となる範囲内にあるように、前記n型層を形成することが好ましい。

【0053】

上記何れかの好適な実施態様によれば、n型層の特定深さより深い領域において、活性層からの発光の吸収を更に抑制でき、外部量子効率の低下を更に抑制できる。

【0054】

更に、上記第1または第2の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子は、ピーク発光波長が、前記整数nが7の場合、280nm～315nmの範囲内の所定値に設定されており、前記整数nが6の場合、300nm～330nmの範囲内の所定値に設定されていることが好ましい。

【0055】

更に、上記特徴の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法は、前記第2工程において、前記窒化物半導体紫外線発光素子のピーク発光波長が、前記整数nが7の場合、280nm～315nmの範囲内の所定値となるように、前記整数nが6の場合、300nm～330nmの範囲内の所定値となるように、前記活性層を形成することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0056】

上記何れかの好適な実施態様によれば、前記整数 n が 7 の場合、 $280\text{ nm} \sim 315\text{ nm}$ の範囲内の所定値に設定された特定のピーク発光波長に対して、前記整数 n が 6 の場合、 $300\text{ nm} \sim 330\text{ nm}$ の範囲内の所定値に設定された特定のピーク発光波長に対して、それぞれ、層状領域内に準安定 AlGaIn が支配的に形成されることに起因する発光効率の低下を防止することができる。尚、特定のピーク発光波長とは、上述の特定の波長範囲内にあって、層状領域内に準安定 AlGaIn が支配的に形成されることで、発光効率（外部量子効率またはウォールプラグ効率）の低下が起こり得るピーク発光波長である。

【0057】

更に、上記第 1 または第 2 の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子は、前記活性層が、2 層以上の前記井戸層を含む多重量子井戸構造を有し、2 層の前記井戸層間に AlGaIn 系半導体で構成されたバリア層が存在することが好ましい。

10

【0058】

更に、上記第 1 または第 2 の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法は、前記第 2 工程において、 AlGaIn 系半導体で構成された前記井戸層と AlGaIn 系半導体で構成されたバリア層を交互にエピタキシャル成長により積層し、前記井戸層を 2 層以上含む多重量子井戸構造の前記活性層を形成することが好ましい。

【0059】

上記何れかの好適な実施態様によれば、活性層が多重量子井戸構造となり、井戸層が 1 層だけの場合に比べて発光効率の向上が期待できる。

20

【0060】

更に、上記第 1 または第 2 の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子は、サファイア基板を含む下地部を、さらに備え、前記サファイア基板は、 (0001) 面に対して所定の角度だけ傾斜した主面を有し、当該主面の上方に前記発光素子構造部が形成されており、前記サファイア基板の前記主面から前記 p 型層までの各半導体層が、 (0001) 面に平行な多段状のテラスが形成された表面を有するエピタキシャル成長層であることが好ましい。

【0061】

上記好適な実施態様によれば、オフ角を有するサファイア基板を用いて、サファイア基板の主面から p 型層までの各層の表面に多段状のテラスが表出するようにエピタキシャル成長を行うことができ、上記各特徴の窒化物半導体紫外線発光素子を実現できる。

30

【発明の効果】

【0062】

上記第 1 または第 2 の特徴の窒化物半導体紫外線発光素子または窒化物半導体紫外線発光素子の製造方法によれば、特定のピーク発光波長において、 n 型 AlGaIn 系半導体層内の局所的に AlIn モル分率の低い層状領域内での準安定 AlGaIn の形成を敢えて抑制することで、層状領域内に準安定 AlGaIn が支配的に形成されることに起因する発光効率の低下を防止できる。更に、所定の波長範囲内に目標とするピーク発光波長を設定する際に、 n 型層の層状領域内に準安定 AlGaIn を利用する実施態様と利用しない実施態様を、目標とするピーク発光波長に応じて使い分けることで、発光効率の低下を防止しつつ、ピーク発光波長の設定自由度を高めることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図 1】 AlGaIn のウルツ鉱結晶構造を模式的に示す図。

【図 2】 図 1 に示すウルツ鉱結晶構造の c 軸方向から見た A 面の各サイトと B 面の各サイトとの間の位置関係を示す平面図。

【図 3】 AlGaIn 組成比が整数比の $\text{Al}_1\text{Ga}_2\text{In}_3$ 、 $\text{Al}_1\text{Ga}_1\text{In}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{Ga}_1\text{In}_3$ で表される各準安定 AlGaIn における 3 族元素のサイト面（A 3 面、B 3 面）での Al と Ga の対称配列構造を模式的に示す図。

【図 4】 第 1 実施形態に係る窒化物半導体紫外線発光素子の構造の一例を模式的に示した要部断面図。

50

【図5】図4に示す窒化物半導体紫外線発光素子の活性層の積層構造の一例を模式的に示した要部断面図。

【図6】図5に示す傾斜領域IAのより詳細の構造を模式的に示す図。

【図7】Ga富化井戸領域220aのAlNモル分率が50%の場合における、AlGaInN井戸層とAlGaInNバリア層からなる量子井戸構造の発光波長と、井戸層の膜厚及びバリア層のAlNモル分率との関係を示すグラフ。

【図8】Ga富化井戸領域220aのAlNモル分率が41.7%の場合における、AlGaInN井戸層とAlGaInNバリア層からなる量子井戸構造の発光波長と、井戸層の膜厚及びバリア層のAlNモル分率との関係を示すグラフ。

【図9】Ga富化井戸領域220aのAlNモル分率が33.3%の場合における、AlGaInN井戸層とAlGaInNバリア層からなる量子井戸構造の発光波長と、井戸層の膜厚及びバリア層のAlNモル分率との関係を示すグラフ。

10

【図10】GaInN井戸層とAlGaInNバリア層からなる量子井戸構造の発光波長と、井戸層の膜厚及びバリア層のAlNモル分率との関係を示すグラフ。

【図11】図4に示す窒化物半導体紫外線発光素子を図4の上側から見た場合の構造の一例を模式的に示した平面図。

【図12】n型層の上端からの深さdにおける第2の平均的なAlNモル分率 $X_{n2}(d)$ の深さdに応じた変化の一例を示すグラフ。

【図13】試料片のCL法によるAlNモル分率の測定断面の主要部を示すSEM像。

【図14】図13に示す試料片の測定断面上の6つY座標上における第1及び第2CLスペクトルを示す図。

20

【図15】試料片の層状領域内のAlNモル分率を断面TEM-EDXのライン分析により測定する4箇所の測定領域A~Dを示すHAADF-STEM像。

【図16】第2実施形態に係る窒化物半導体紫外線発光素子の構造の一例を模式的に示した要部断面図。

【図17】図16に示す窒化物半導体紫外線発光素子の活性層を含む要部の積層構造の一例を模式的に示した要部断面図。

【図18】一般的な紫外線発光ダイオードの素子構造の一例を模式的に示した要部断面図。

【発明を実施するための形態】

【0064】

30

本発明の実施形態に係る窒化物半導体紫外線発光素子（以下、単に「発光素子」と略称する。）につき、図面に基づいて説明する。尚、以下の説明で使用する図面の模式図では、説明の理解の容易のために、要部を強調して発明内容を模式的に示しているため、各部の寸法比は必ずしも実際の素子と同じ寸法比とはなっていない。以下、本実施形態では、発光素子が発光ダイオードの場合を想定して説明する。

【0065】

〔第1実施形態〕

<発光素子の素子構造>

図4に示すように、第1実施形態の発光素子1は、サファイア基板11を含む下地部10と、複数のAlGaIn系半導体層21~24、p電極26、及び、n電極27を含む発光素子構造部20とを備える。発光素子1は、発光素子構造部20側（図4における図中上側）を実装用の基台（サブマウント等）に向けて実装される（フリップチップ実装される）ものであり、光の取出方向は下地部10側（図4における図中下側）である。尚、本明細書では、説明の便宜上、サファイア基板11の主面11a（または、下地部10及び各AlGaIn系半導体層21~24の上面）に垂直な方向を「上下方向」（または、「縦方向」と称し、下地部10から発光素子構造部20に向かう方向を上方向、その逆を下方向とする。また、上下方向に平行な平面を「第1平面」と称す。更に、サファイア基板11の主面11a（または、下地部10及び各AlGaIn系半導体層21~24の上面）に平行な平面を「第2平面」と称し、該第2平面に平行な方向を「横方向」と称す。

40

【0066】

50

下地部10は、サファイア基板11と、サファイア基板11の主面11a上に直接形成されたAlN層12を備えて構成される。サファイア基板11は、主面11aが(0001)面に対して一定の範囲内(例えば、0.3°~6°程度まで)の角度(オフ角)で傾斜し、主面11a上に多段状のテラスが表出している微傾斜基板である。

【0067】

AlN層12は、サファイア基板11の主面からエピタキシャル成長したAlN結晶で構成され、このAlN結晶はサファイア基板11の主面11aに対してエピタキシャルな結晶方位関係を有している。具体的には、例えば、サファイア基板11のC軸方向(<0001>方向)とAlN結晶のC軸方向が揃うように、AlN結晶が成長する。尚、AlN層12を構成するAlN結晶は、微量のGaやその他の不純物を含んでいてもよいAlN系半導体層であってもよい。本実施形態では、AlN層12の膜厚として、2μm~3μm程度を想定している。尚、下地部10の構造及び使用する基板等は、上述した構成に限定されるものではない。例えば、AlN層12とAlGaIn系半導体層21の間に、AlNモル分率が当該AlGaIn系半導体層21のAlNモル分率以上のAlGaIn系半導体層を備えていてもよい。

【0068】

発光素子構造部20のAlGaIn系半導体層21~24は、下地部10側から順に、n型クラッド層21(n型層)、活性層22、電子ブロック層23(p型層)、及び、p型コンタクト層24(p型層)を順にエピタキシャル成長させて積層した構造を備えている。

【0069】

本実施形態では、サファイア基板11の主面11aから順番にエピタキシャル成長した下地部10のAlN層12、及び、発光素子構造部20のn型クラッド層21と活性層22内の各半導体層と電子ブロック層23は、ステップフロー成長によるサファイア基板11の主面11aに由来する(0001)面に平行な多段状のテラスが形成された表面を有する。尚、p型層のp型コンタクト層24については、電子ブロック層23上にエピタキシャル成長により形成されるため、同様の多段状のテラスが形成され得るが、必ずしも同様の多段状のテラスが形成された表面を有していなくてもよい。

【0070】

尚、図4に示すように、発光素子構造部20の内、活性層22、電子ブロック層23、及び、p型コンタクト層24は、n型クラッド層21の上面の第2領域R2上に積層された部分が、エッチング等によって除去され、n型クラッド層21の上面の第1領域R1上に形成されている。そして、n型クラッド層21の上面は、第1領域R1を除く第2領域R2において露出している。n型クラッド層21の上面は、図4に模式的に示すように、第1領域R1と第2領域R2間で高さが異なっている場合があり、その場合は、n型クラッド層21の上面は、第1領域R1と第2領域R2において個別に規定される。

【0071】

n型AlGaIn系半導体で構成されるn型クラッド層21では、エピタキシャル成長過程において、成長表面に(0001)面に平行な多段状のテラスが形成され、質量移動し易いGaは、隣接するテラス間を連結する(0001)面に対して傾斜した傾斜領域内に集中することで、AlNモル分率がテラス領域より低いGa富化n型領域が形成される。エピタキシャル成長の進行とともに、上記傾斜領域が斜め上方に延伸して形成される結果、n型クラッド層21内に、局所的にAlNモル分率の低い層状領域21aが一樣に分散して形成される。第1平面上での層状領域21aの各延伸方向は、n型クラッド層21の上面と第1平面との交線に対して傾斜している部分を有する。

【0072】

一実施態様では、n型クラッド層21のエピタキシャル成長過程において、傾斜領域内でのGa富化n型領域の形成に伴い、つまり、テラス領域から傾斜領域へのGaの質量移動により、テラス領域内の一部において、Alの密度が相対的に増加して、AlNモル分率が平均的なAlNモル分率より高いAl富化n型領域が形成され得る。

【0073】

層状領域 21a は、背景技術の欄で上述したように、n 型クラッド層 21 の表面に対して斜め方向に延伸しており、バンドギャップエネルギーが局所的に小さくなるため、キャリアが局在化し易くなり、低抵抗の電流経路として機能する。n 型クラッド層 21 内の層状領域 21a 以外の領域を n 型本体領域 21b と呼ぶ。

【0074】

本実施形態では、n 型クラッド層 21 の深さ方向の全域にわたる第 1 の平均的な A l N モル分率 X_{na1} は、下記の式 (1) の不等式で表される範囲内にある。尚、下記の式 (1) 中の n は整数の 6 または 7 である。

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na1} < (n + 0.25) / 12 \quad (1)$$

【0075】

更に、本実施形態では、n 型クラッド層 21 の上面からの深さ d (nm) における第 2 の平均的な A l N モル分率 $X_{na2}(d)$ は、深さ d に応じて変化し、 $X_{na2}(d) = n / 12$ となる深さ d_0 が 1 以上存在する。そして、その深さ d_0 の内の少なくとも 1 つの特定深さ d_x において、特定深さ d_x を挟んで上側に $X_{na2}(d) < n / 12$ となる領域が存在し、下側に $X_{na2}(d) > n / 12$ となる領域が存在する。

【0076】

深さ d_0 及び特定深さ d_x の一典型例としては、深さ d_0 が 1 つで、 $d_0 = d_x$ の場合が想定される。更に、この典型例では、一例として、後述する図 12 に示す実施例のように、n 型クラッド層 21 の成長開始時点では、 $X_{na2}(d) > n / 12$ であり、成長とともに、 $X_{na2}(d) < n / 12$ となるまで $X_{na2}(d)$ が低下するケースが想定される。尚、少なくとも 1 つの深さ d_0 は、一点で $X_{na2}(d_0) = n / 12$ となるのではなく、連続する深さ d の範囲で、 $X_{na2}(d_0) = n / 12$ となる場合も含まれる。特定深さ d_x も同様である。

【0077】

更に、一実施態様として、n 型クラッド層 21 の上面から特定深さ d_x までの領域にわたる第 3 の平均的な A l N モル分率 X_{na3} が、下記の式 (2) の不等式で表される範囲内にあるのが好ましい。

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na3} < (n + 0.25) / 12 \quad (2)$$

尚、特定深さ d_x が複数存在する場合は、特定深さ d_x のそれぞれに対して、上記関係が満足されているのが好ましい。

【0078】

更に、一実施態様として、第 2 の平均的な A l N モル分率 $X_{na2}(d)$ が、n 型クラッド層 21 の深さ方向の全域において、下記の式 (3) の不等式で表される範囲内にあるのがより好ましい。

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na2}(d) < (n + 0.25) / 12 \quad (3)$$

【0079】

更に、一実施態様として、 $X_{na2}(d)$ が、n 型クラッド層 21 の上面から特定深さ d_x までの領域において、下記の式 (4) の不等式で表される範囲内にあるのが好ましい。更に、 $X_{na2}(d)$ が式 (3) で表される範囲内にある上記好ましい実施態様において、 $X_{na2}(d)$ が、n 型クラッド層 21 の上面から特定深さ d_x までの領域において、下記の式 (5) の不等式で表される範囲内にあるのがより好ましい。

$$X_{na2}(d) \leq n / 12 \quad (4)$$

$$(n - 0.25) / 12 < X_{na2}(d) \leq n / 12 \quad (5)$$

【0080】

更に、 $X_{na2}(d)$ が式 (4) または式 (5) で表される範囲内にある上記好ましい実施態様において、 $X_{na2}(d)$ が、特定深さ d_x より深い領域において、下記の式 (6)、より好ましくは、式 (7) の不等式で表される範囲内にあるのが好ましい。

$$n / 12 \leq X_{na2}(d) \quad (6)$$

$$n / 12 \leq X_{na2}(d) < (n + 0.25) / 12 \quad (7)$$

【0081】

また、第1の平均的なA l Nモル分率 X_{na1} が、A l G a N組成比が整数比の $A l_n G a_{12-n} N_{12}$ となっている第1の準安定A l G a N領域のA l Nモル分率($n/12$)を基準を中心に $\pm 0.25/12$ ($\pm$ 約2.08%)の範囲内に制御されているため、n型本体領域21b内には、当該第1の準安定A l G a N領域が一様に形成されている。第2の平均的なA l Nモル分率 X_{na2} (d)が第1の準安定A l G a N領域のA l Nモル分率($n/12$)より低い領域では、n型本体領域21bの上記A l 富化n型領域内に、第1の準安定A l G a N領域が形成される。

【0082】

層状領域21a内には、第1の準安定A l G a N領域よりA l Nモル分率が1段階(約8.33%)小さく、A l G a N組成比が整数比の $A l_{n-1} G a_{13-n} N_{12}$ となっている第2の準安定A l G a N領域が、層状領域21aの形成時のG aの質量移動に伴い形成され得る。しかし、層状領域21a内には、第2の準安定A l G a N領域は支配的に形成されず、代わりに、A l Nモル分率が第1及び第2の準安定A l G a N領域の中間に位置する中間A l G a N領域($A l_{n-0.5} G a_{12.5-n} N_{12}$)が形成される。

【0083】

本実施形態では、n型クラッド層21の膜厚として、一般的な窒化物半導体紫外線発光素子で採用されている膜厚と同様に、 $1\mu m \sim 2\mu m$ 程度を想定しているが、当該膜厚は、 $2\mu m \sim 4\mu m$ 程度であってもよい。

【0084】

活性層22は、A l G a N系半導体(A l N系半導体を除く)で構成される2層以上の井戸層220と、A l G a N系半導体(G a N系半導体を除く)またはA l N系半導体で構成される1層以上のバリア層221を交互に積層した多重量子井戸構造を備える。最下層の井戸層220とn型クラッド層21の間には、バリア層221を必ずしも設ける必要はない。また、本実施形態では、最上層の井戸層220と電子ブロック層23の間には、バリア層221を設けていないが、好ましい一実施形態様として、バリア層221より薄膜でA l Nモル分率の高いA l G a N層またはA l N層を設けても構わない。

【0085】

電子ブロック層23は、p型A l G a N系半導体で構成される。p型コンタクト層24は、p型A l G a N系半導体またはp型G a N系半導体で構成される。p型コンタクト層24は、典型的にはp-G a Nで構成される。

【0086】

図5に、活性層22における井戸層220及びバリア層221の積層構造(多重量子井戸構造)の一例を模式的に示す。図5では、井戸層220とバリア層221がそれぞれ3層の場合を例示する。n型クラッド層21上に、バリア層221、井戸層220の順に3層分が積層されており、最上層の井戸層220上に電子ブロック層23が位置している。

【0087】

図5に示される井戸層220、バリア層221、及び、電子ブロック層23におけるテラスTが多段状に成長する構造は、上記非特許文献1及び2に開示されているように、公知の構造である。各層において横方向に隣接するテラスT間には、上述したように、(0001)面に対して傾斜した傾斜領域IAが形成されている。傾斜領域IA以外の上下がテラスTで挟まれた領域を、テラス領域TAと称す。本実施形態では、1つのテラスTの奥行(隣接する傾斜領域IA間の距離)は数10nm~数100nmが想定される。従って、傾斜領域IA内に階段状に表出する(0001)面は、多段状のテラスTのテラス面とは区別される。図6に、例えば、1つの井戸層220の傾斜領域IAの表面に表出する階段状構造(マクロステップ構造)を模式的に示す。

【0088】

図5に模式的に示すように、井戸層220がA l G a N系半導体で構成され、A l Nモル分率が0%でない場合、井戸層220の各層において、テラス領域TAから傾斜領域IAへのG aの質量移動により、A l Nモル分率が井戸層220内の平均的なA l Nモル分率 X_{wa} よりの低いG a 富化井戸領域220aが傾斜領域IA内に形成されている。更に

10

20

30

40

50

、一実施態様では、傾斜領域ⅠＡ内でのGa富化井戸領域220aの形成に伴い、つまり、テラス領域TAから傾斜領域ⅠＡへのGaの質量移動により、テラス領域TA内の一部において、Alの密度が相対的に増加して、AlNモル分率が平均的なAlNモル分率 X_{wa} より高いAl富化井戸領域が形成されていても良い。

【0089】

また、好ましい一実施態様として、井戸層220がAlGa_N系半導体で構成され、AlNモル分率が0%でない場合において、井戸層220の平均的なAlNモル分率 X_{wa} は、一例として、Ga富化井戸領域220aにAlNモル分率 X_{w0} の準安定AlGa_Nを形成する場合は、概ね、 $X_{w0} + 2\% \sim X_{w0} + 3\%$ の範囲内に調整されているのが好ましい。当該好ましい実施態様により、井戸層220における傾斜領域ⅠＡとテラス領域TAのAlNモル分率差は、当該AlNモル分率差に起因するダブル発光ピークの発生を抑制し得る4%以下となる。尚、井戸層220の平均的なAlNモル分率 X_{wa} は、 $X_{w0} + 2\% \sim X_{w0} + 3\%$ の範囲外であっても、井戸層220の傾斜領域ⅠＡ内に、局所的にAlNモル分率の低いGa富化井戸領域220aが形成される限りにおいて、ピーク発光波長の目標値に応じた当該Ga富化井戸領域220a内のAlNモル分率を $X_{w1}\%$ として、 $X_{w1} + 2\% \sim X_{w1} + 3\%$ の範囲内となる任意の値に設定し得る。

【0090】

本実施形態では、バリア層221がAlGa_N系半導体（AlN系半導体を除く）で構成されている場合において、バリア層221においても、傾斜領域ⅠＡ内にAlNモル分率がバリア層221の平均的なAlNモル分率 X_{ba} より低いGa富化バリア領域221aが形成されている。更に、一実施態様では、井戸層220と同様に、テラス領域TA内の一部に、AlNモル分率がバリア層221の平均的なAlNモル分率 X_{ba} より高いAl富化バリア領域が形成されていても良い。

【0091】

好ましい一実施態様として、バリア層221のGa富化バリア領域221a内に、AlNモル分率 X_{b0} の準安定AlGa_N領域を形成する場合において、バリア層221の平均的なAlNモル分率 X_{ba} は、概ね、 $X_{b0} + 2\% \sim X_{b0} + 8\%$ となる範囲内に調整されるのが好ましい。これにより、バリア層221のGa富化バリア領域221aとテラス領域TAのAlNモル分率差として約2%以上が確保される。

【0092】

更に、好ましい一実施態様として、バリア層221のテラス領域TAのAlNモル分率は、概ね51%~90%の範囲内において、Ga富化バリア領域221aのAlNモル分率より、1%以上、好ましくは2%以上、より好ましくは4%以上、高くなるように設定される。Ga富化バリア領域221aにおけるキャリアの局在化の効果を十分に確保するために、バリア層221内のGa富化バリア領域221aとテラス領域TAのAlNモル分率差を4~5%以上とするのが好ましいが、1~2%程度でも、キャリアの局在化の効果は期待し得る。

【0093】

本実施形態では、電子ブロック層23においても、傾斜領域ⅠＡ内にAlNモル分率が電子ブロック層23の平均的なAlNモル分率 X_{ea} より低いGa富化EB領域23aが形成されている。更に、一実施態様では、井戸層220と同様に、テラス領域TA内の一部に、AlNモル分率が電子ブロック層23の平均的なAlNモル分率 X_{ea} より高いAl富化EB領域が形成されていても良い。

【0094】

電子ブロック層23のテラス領域TAのAlNモル分率は、概ね69%~90%の範囲内で、井戸層220のテラス領域のAlNモル分率より20%以上、好ましくは25%以上、更に好ましくは30%以上高くなるように設定されている。更に、電子ブロック層23のGa富化EB領域23aのAlNモル分率は、井戸層220のGa富化井戸領域220aのAlNモル分率より20%以上、好ましくは25%以上、更に好ましくは30%以上高くなるように設定されている。

【0095】

好ましい一実施態様として、電子ブロック層23のGa富化EB領域23a内に、AlNモル分率 X_{e0} の準安定AlGa_N領域を形成する場合において、電子ブロック層23の平均的なAlNモル分率 X_{ea} は、概ね、 $X_{e0} + 2\% \sim X_{e0} + 8\%$ となる範囲内に調整されるのが好ましい。これにより、電子ブロック層23のGa富化EB領域23aとテラス領域TAのAlNモル分率差として約2%以上が確保される。

【0096】

図5に示す発光素子構造部20の積層構造（マクロステップ構造）において、n型クラッド層21では、局所的にAlNモル分率の低い層状領域21aにおいて、キャリアが局在化し易くなっており、活性層22では、井戸層220の傾斜領域IA内に存在する局所的にAlNモル分率の低いGa富化井戸領域220aにおいて、バリア層221の傾斜領域IA内に存在する局所的にAlNモル分率の低いGa富化バリア領域221aにおいて、それぞれキャリアが局在化し易くなっており、電子ブロック層23では、傾斜領域IA内に存在する局所的にAlNモル分率の低いGa富化EB領域23aにおいて、キャリアが局在化し易くなっている。従って、n型クラッド層21側からは層状領域21aを介して、電子ブロック層23側からはGa富化EB領域23aを介して、井戸層220のGa富化井戸領域220aに対してそれぞれ効率的にキャリアを供給することができ、井戸層220内におけるキャリア（電子及び正孔）の再結合による発光効率の向上が図れる素子構造となっている。

【0097】

本実施形態では、井戸層220の膜厚は、テラス領域TA及び傾斜領域IAを含めて、例えば、3ML $\sim$ 14MLの範囲内で発光素子1のピーク発光波長 λ_p の目標値に応じて設定されている。また、バリア層221の膜厚は、テラス領域TA及び傾斜領域IAを含めて、例えば、6nm $\sim$ 8nmの範囲内で設定されている。更に、電子ブロック層23の膜厚は、テラス領域TA及び傾斜領域IAを含めて、例えば、15nm $\sim$ 30nmの範囲内（最適値は約20nm）で設定されている。

【0098】

井戸層220がAlGa_N系半導体で構成され、AlNモル分率が0%でない場合は、井戸層220（特に、傾斜領域IA内のGa富化井戸領域220a）のAlNモル分率と膜厚は、及び、井戸層220に隣接するバリア層及び電子ブロック層23（特に、傾斜領域IA内のGa富化バリア領域221a及びGa富化EB領域23a）のAlNモル分率は、発光素子1のピーク発光波長 λ_p の目標値に応じて設定されている。

【0099】

井戸層220がGa_N系半導体で構成され、AlNモル分率が0%である場合は、井戸層220に隣接するバリア層及び電子ブロック層23（特に、傾斜領域IA内のGa富化バリア領域221a及びGa富化EB領域23a）のAlNモル分率、及び、井戸層220の膜厚は、発光素子1のピーク発光波長 λ_p の目標値に応じて設定されている。

【0100】

図7、図8及び図9は、井戸層220及びバリア層221がAlGa_Nで構成された量子井戸構造モデルに対して、井戸層の膜厚を3ML $\sim$ 14MLまたは4ML $\sim$ 14MLの範囲内で変化させて得られる発光波長のシミュレーション結果（ピーク発光波長に相当）をグラフ化したものである。上記シミュレーションの条件として、井戸層220のGa富化井戸領域220aにAlGa_N組成比が整数比の準安定AlGa_Nが支配的に存在している場合を想定し、井戸層220のGa富化井戸領域220aのAlNモル分率を、図7では、準安定AlGa_NのAlNモル分率である50%（2分の1）とし、図8では、準安定AlGa_NのAlNモル分率である41.7%（12分の5）とし、図9では、準安定AlGa_NのAlNモル分率である33.3%（3分の1）とし、図7 $\sim$ 図9のそれぞれにおいて、バリア層221のGa富化バリア領域221aのAlNモル分率を、66.7%（3分の2）、75%（4分の3）、及び、83.3%（6分の5）の3通りとした。図7 $\sim$ 図9に示すシミュレーション結果では、井戸層220における紫外線発光が、傾

斜領域ⅠAで顕著に発生することを想定している。このため、井戸層220の膜厚条件は、当該傾斜領域ⅠAにおいて満足することが重要である。

【0101】

図7～図9より、井戸層220の膜厚が3ML～14MLの範囲内では、井戸層220の膜厚が小さくなるほど、井戸層220への量子閉じ込め効果が大きくなり、発光波長が短波長化していること、更に、バリア層221のAlNモル分率が大きくなるほど、井戸層220の膜厚の変化に対する発光波長の変化の程度が大きくなることが分かる。また、図7より、Ga富化井戸領域220aのAlNモル分率が50%の場合、井戸層220の膜厚及びバリア層221のAlNモル分率の上記範囲内において、発光波長が、概ね246nm～295nmの範囲で変化することが分かる。図8より、Ga富化井戸領域220aのAlNモル分率が41.7%の場合、井戸層220の膜厚及びバリア層221のAlNモル分率の上記範囲内において、発光波長が、概ね249nm～311nmの範囲で変化することが分かる。図9より、Ga富化井戸領域220aのAlNモル分率が33.3%の場合、井戸層220の膜厚及びバリア層221のAlNモル分率の上記範囲内において、発光波長が、概ね261nm～328nmの範囲で変化することが分かる。更に、バリア層221をAlN（AlNモル分率＝100%）で構成すると、発光波長を更に拡張することができる。

【0102】

図7～図9より、井戸層220のGa富化井戸領域220aにAlGa₁N₂またはAl₅Ga₇N₁₂またはAl₁Ga₂N₃となっている準安定AlGa₁N₂が形成され、当該準安定AlGa₁N₂のAlNモル分率に応じて、井戸層220の膜厚を3ML～14MLの範囲内において、及び、バリア層221のGa富化バリア領域221aのAlNモル分率を66.7%～100%の範囲内において、それぞれ調整することで、ピーク発光波長を、246nm～328nmの範囲内に設定可能であることが分かる。

【0103】

図10は、井戸層がGaNで、バリア層がAlGa₁N₂またはAlNで構成された量子井戸構造モデルに対して、バリア層のAlNモル分率が66.7%（AlGa₁N₂）と、100%（AlN）の2通りについて、井戸層の膜厚を4ML～10MLの範囲内で変化させて得られる発光波長のシミュレーション結果（ピーク発光波長に相当）をグラフ化したものである。図10より、当該範囲内において、発光波長が、概ね270nm～325nmの範囲で変化することが分かる。従って、井戸層がGaN（AlNモル分率＝0%）で構成された場合でも、井戸層220の膜厚を4ML～10MLの範囲内において、及び、バリア層221のGa富化バリア領域221aのAlNモル分率を66.7%～100%の範囲内において、それぞれ調整することで、ピーク発光波長を、270nm～325nmの範囲内に設定可能であることが分かる。

【0104】

本実施形態の好ましい一実施態様として、発光素子1のピーク発光波長 λ_p の目標値を、例えば、 $n=7$ の場合は、280nm～315nmの範囲内において、 $n=6$ の場合は、300nm～330nmの範囲内において、それぞれ設定する場合を想定する。

【0105】

$n=7$ の場合、第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} は、上記式（1）で示される範囲内、つまり、約56.3%～約60.4%の範囲内にあり、第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} で定まるn型クラッド層21の吸収端波長（ λ_{ae} ）は、約263nm～約269nmの範囲内に位置する。従って、ピーク発光波長 λ_p の目標値は、上記280nm～315nmの範囲内であれば、ピーク発光波長（ λ_p ）と吸収端波長（ λ_{ae} ）との波長差（ $\lambda_p - \lambda_{ae}$ ）は、10nm以上が確保されており、n型クラッド層21内での発光吸収は十分に抑制されている。ここで、 $n=7$ の場合の比較例として、層状領域21a内に、AlNモル分率が50%の第2の準安定AlGa₁N₂領域が支配的に形成される場合を仮定すると、第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} は、約54.2%付近の値となるので、その吸収端波長（ λ_{ae} ）は約273nmとなり、ピーク発光波長 λ_p の目標値

として、283 nm未満の値とすると、上記波長差が10 nm未満となり、n型クラッド層21内での発光吸収が生じて外部量子効率の低下を招くおそれがある。

【0106】

n = 6の場合、第1の平均的なAlNモル分率Xna1は、上記式(1)で示される範囲内、つまり、約47.9%~約52.1%の範囲内にあり、第1の平均的なAlNモル分率Xna1で定まるn型クラッド層21の吸収端波長(λ_{ae})は、約276 nm~約283 nmの範囲内に位置する。従って、ピーク発光波長 λ_p の目標値は、上記300 nm~330 nmの範囲内であれば、ピーク発光波長(λ_p)と吸収端波長(λ_{ae})との波長差($\lambda_p - \lambda_{ae}$)は、10 nm以上が十分に確保されており、n型クラッド層21内での発光吸収は十分に抑制されている。また、上記目標値の下限を300 nmから約293 nmまで下げることが可能である。ここで、n = 6の場合の比較例として、層状領域21a内に、AlNモル分率が約41.7%の第2の準安定AlGaN領域が支配的に形成される場合を仮定すると、第1の平均的なAlNモル分率Xna1は、約45.8%付近の値となるので、その吸収端波長(λ_{ae})は約286 nmとなり、ピーク発光波長 λ_p の目標値として、296 nm未満の値とすると、上記波長差が10 nm未満となり、n型クラッド層21内での発光吸収が生じて外部量子効率の低下を招くおそれがある。

10

【0107】

n型本体領域21b内に形成される第1の準安定AlGaN領域のAlNモル分率($n/12$)は、n = 7では約58.3%であり、n = 6では50%であり、n型クラッド層21とその露出面上に形成されるn電極27との間の接触抵抗は、AlNモル分率が50%未満の場合よりは高いが、AlNモル分率が60%の場合よりは低く、接触抵抗の顕著な増加は抑制されている。

20

【0108】

第1の平均的なAlNモル分率Xna1は、上記式(1)で示される範囲内に制御されているため、n型本体領域21b内には、n = 7の場合、AlNモル分率が60%を超える領域も一部に存在し得る。しかし、n電極27はn型クラッド層21の第2領域R2内の露出面上に形成され、n型クラッド層21の上面との接触面積は十分に広いため、当該接触面積内には、AlNモル分率が60%を超える領域以外に、AlNモル分率が約58.3%の第1の準安定AlGaN領域、AlNモル分率が更に小さい層状領域も含まれるため、n電極27とn型クラッド層21間の平均的な接触抵抗は低く抑えられている。n = 7の場合において、Xna2(d)が、n型クラッド層21の上面から特定深さdxまでの領域において、上記の式(4)の不等式で表される範囲内にある好ましい実施態様では、n電極27とn型クラッド層21間の平均的な接触抵抗は更に低く抑えられる。また、n = 6の場合は、n電極27とn型クラッド層21間の平均的な接触抵抗は、n = 7の場合と比べて更に低く抑えられている。

30

【0109】

更に、本実施形態では、n型クラッド層21内での発光吸収を抑制するために、第1の平均的なAlNモル分率Xna1及び第2の平均的なAlNモル分率Xna2(d)を不必要に高く設定していないため、不必要なバルク抵抗率の増加も抑制されている。

【0110】

p電極26は、例えばNi/Au等の多層金属膜で構成され、p型コンタクト層24の上面に形成される。n電極27は、例えばTi/Al/Ti/Au等の多層金属膜で構成され、n型クラッド層21の第2領域R2内の露出面上の一部の領域に形成される。尚、p電極26及びn電極27は、上述の多層金属膜に限定されるものではなく、各電極を構成する金属、積層数、積層順などの電極構造は適宜変更してもよい。図11に、p電極26とn電極27の発光素子1の上側から見た形状の一例を示す。図11において、p電極26とn電極27の間に存在する線BLは、第1領域R1と第2領域R2の境界線を示しており、活性層22、電子ブロック層23、及び、p型コンタクト層24の外周側壁面と一致する。

40

【0111】

50

本実施形態では、図 11 に示すように、第 1 領域 R1 及び p 電極 26 の平面視形状は、一例として、 形状のものを採用しているが、第 1 領域 R1 及び p 電極 26 の平面視形状及び配置等は、図 11 の例示に限定されるものではない。

【0112】

p 電極 26 と n 電極 27 間に順方向バイアスを印加すると、p 電極 26 から活性層 22 に向けて正孔が供給され、n 電極 27 から活性層 22 に向けて電子が供給され、供給された正孔及び電子の夫々が活性層 22 に到達して再結合することで発光する。また、これにより、p 電極 26 と n 電極 27 間に順方向電流が流れる。

【0113】

<発光素子の製造方法>

次に、図 4 に例示した発光素子 1 の製造方法の一例について説明する。

【0114】

まず、有機金属化合物気相成長 (MOVPE) 法により、下地部 10 に含まれる AlN 層 12 及び発光素子構造部 20 に含まれる窒化物半導体層 21~24 を、サファイア基板 11 上に順番にエピタキシャル成長させて積層する。このとき、n 型クラッド層 21 にはドナー不純物として例えば Si をドーピングし、電子ブロック層 23、及び、p 型コンタクト層 24 にはアクセプタ不純物として例えば Mg をドーピングする。

【0115】

本実施形態では、少なくとも AlN 層 12、n 型クラッド層 21、活性層 22 (井戸層 220、バリア層 221)、及び、電子ブロック層 23 の各表面に (0001) 面に平行な多段状のテラスを表出させるために、サファイア基板 11 は、主面 11a が (0001) 面に対して一定の範囲内 (例えば、 $0.3^{\circ} \sim 6^{\circ}$ 程度まで) の角度 (オフ角) で傾斜し、主面 11a 上に多段状のテラスが表出している微傾斜基板を使用する。

【0116】

斯かるエピタキシャル成長の条件として、上述の微傾斜基板の (0001) サファイア基板 11 の使用に加えて、例えば、多段状のテラスが表出し易い成長速度 (具体的に例えば、成長温度、原料ガスやキャリアガスの供給量や流速等の諸条件を適宜設定することで、当該成長速度を達成する) 等が挙げられる。尚、これらの諸条件は、成膜装置の種類や構造によって異なり得るため、成膜装置において実際に幾つかの試料を作製して、これらの条件を特定すればよい。

【0117】

n 型クラッド層 21 の成長条件として、成長開始直後に、AlN 層 12 の上面に形成された多段状のテラス間の段差部 (傾斜領域) に Ga の質量移動によって層状領域 21a の成長開始点が形成され、引き続き、n 型クラッド層 21 のエピタキシャル成長に伴い、層状領域 21a が、Ga の質量移動に伴う偏析によって斜め上方に向かって成長できるように、成長温度、成長圧力、及び、ドナー不純物濃度が選択される。

【0118】

具体的には、成長温度としては、Ga の質量移動の生じ易い 1050°C 以上で、良好な n 型 AlGaIn が調製可能な 1150°C 以下が好ましい。また、好ましい一実施態様として、n 型本体領域 21b 内に、AlN モル分率が n/12 の第 1 の準安定 AlGaIn 領域を形成する場合においては、 1170°C を超える成長温度では、Ga の質量移動が過剰となり、準安定 AlGaIn といえども、AlN モル分率がランダムに変動し易くなるため、AlN モル分率が $50\% \sim 58.3\%$ の準安定 AlGaIn 領域は安定的に形成し辛くなる可能性がある。成長圧力としては、 75 Torr 以下が良好な AlGaIn の成長条件として好ましく、成膜装置の制御限界として 10 Torr 以上が現実的であり好ましい。ドナー不純物濃度は、 $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度が好ましい。尚、上記成長温度及び成長圧力等は、一例であって、使用する成膜装置に応じて適宜最適な条件を特定すればよい。

【0119】

有機金属化合物気相成長法で使用する原料ガス (トリメチルアルミニウム (TMA) ガ

10

20

30

40

50

ス、トリメチルガリウム（TMG）ガス、アンモニアガス）やキャリアガスの供給量及び流速は、上述したn型クラッド層21の第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} を目標値として設定される。

【0120】

本実施形態では、第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ が、深さdの変化に応じて、第1の準安定AlGaN領域のAlNモル分率 $(n/12)$ を挟んで変化している。当該AlNモル分率 $X_{na2}(d)$ の変化は、上記原料ガスやキャリアガスの供給量及び流速の変調、或いは、成長温度の変調等を積極的に行うことで実現できる。更に、n型クラッド層21の成長に伴い膜厚が厚くなるにつれて生じる自然な基板表面温度の変化を利用しても良い。この場合、上記原料ガスやキャリアガスの供給量及び流速は、基板表面温度の変化の傾向に応じて設定する。

10

【0121】

尚、ドナー不純物濃度は、n型クラッド層21の膜厚に対して、必ずしも上下方向に均一に制御する必要はない。例えば、n型クラッド層21内の所定の薄い膜厚部分の不純物濃度が、上記設定濃度より低く、例えば、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満、更に好ましくは、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下に制御された低不純物濃度層であってもよい。当該低不純物濃度層の膜厚としては、0nmより大きく200nm以下程度が好ましく、10nm以上100nm以下程度がより好ましく、更に、20nm以上50nm以下程度がより好ましい。また、当該低不純物濃度層のドナー不純物濃度は、上記設定濃度より低ければよく、アンドープ層 (0 cm^{-3}) が一部に含まれていてもよい。更に、該低不純物濃度層の一部または全部は、n型クラッド層21の上面から下方側に100nm以内の深さの上層域に存在することが好ましい。

20

【0122】

上記要領で、層状領域21aとn型本体領域21bを有するn型クラッド層21が形成されると、n型クラッド層21の上面の全面に、引き続き、有機金属化合物気相成長（MOVPE）法等の周知のエピタキシャル成長法により、活性層22（井戸層220、バリア層221）、電子ブロック層23、及び、p型コンタクト層24等を形成する。

【0123】

電子ブロック層23のアクセプタ不純物濃度は、一例として、 $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度が好ましく、p型コンタクト層24のアクセプタ不純物濃度は、一例として、 $1.0 \times 10^{18} \sim 1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度が好ましい。尚、アクセプタ不純物濃度は、電子ブロック層23及びp型コンタクト層24の各膜厚に対して、必ずしも上下方向に均一に制御する必要はない。

30

【0124】

活性層22の形成において、n型クラッド層21と同様の要領で、上述した多段状のテラスが表出し易い成長条件で、井戸層220の平均的なAlNモル分率 X_{wa} を目標値として井戸層220を成長させ、更に、バリア層221の平均的なAlNモル分率 X_{ba} を目標値として、バリア層221を成長させる。井戸層220及びバリア層221の平均的なAlNモル分率 X_{wa} 及び X_{ba} は、上述した通りであり重複する説明は省略する。

【0125】

電子ブロック層23の形成において、n型クラッド層21と同様の要領で、上述した多段状のテラスが表出し易い成長条件で、電子ブロック層23の平均的なAlNモル分率 X_{ea} を目標値として電子ブロック層23を成長させる。電子ブロック層23の平均的なAlNモル分率 X_{ea} は、上述した通りであり重複する説明は省略する。

40

【0126】

本実施形態では、活性層22（井戸層220、バリア層221）、電子ブロック層23、及び、p型コンタクト層24の成長温度は、n型クラッド層21の成長温度を T_1 、活性層22の成長温度を T_2 、電子ブロック層23の成長温度を T_3 、p型コンタクト層24の成長温度を T_4 とした場合、上述の好ましい温度範囲内（ $1050^\circ\text{C} \sim 1170^\circ\text{C}$ ）において、以下の式（8）及び（9）に示す関係を満足していることが好ましい。

50

$$T3 \geq T2 \quad (8)$$

$$T3 > T1 > T4 \quad (9)$$

【0127】

電子ブロック層23の成長温度 $T3$ は、例えば、窒素原料ガスの流量を増加し、成長速度を低下させることで低減することは可能である。

【0128】

尚、電子ブロック層23の成長温度 $T3$ を活性層22の成長温度 $T2$ から上げる場合、当該成長温度の遷移過程において、その下方に位置する井戸層220内でGa₂Nの分解が生じて、当該Ga₂Nの分解に起因して発光素子1の特性が悪化する可能性がある。従って、当該Ga₂Nの分解を抑制するために、最上層の井戸層220と電子ブロック層23の間に、バリア層221より薄膜（例えば、3 nm以下、好ましくは、2 nm以下）でバリア層221及び電子ブロック層23よりAl₂Nモル分率の高いAlGa₂N層またはAl₂N層を形成するのが好ましい。

【0129】

上記要領で、n型クラッド層21の上面の全面に、活性層22（井戸層220、バリア層221）、電子ブロック層23、及び、p型コンタクト層24等が形成されると、次に、反応性イオンエッチング等の周知のエッチング法により、窒化物半導体層21～24の第2領域R2を、n型クラッド層21の上面が露出するまで選択的にエッチングして、n型クラッド層21の上面の第2領域R2部分を露出させる。そして、電子ビーム蒸着法などの周知の成膜法により、エッチングされていない第1領域R1内のp型コンタクト層24上にp電極26を形成するとともに、エッチングされた第2領域R2内のn型クラッド層21上にn電極27を形成する。尚、p電極26及びn電極27の一方または両方の形成後に、RTA（瞬間熱アニール）等の周知の熱処理方法により熱処理を行ってもよい。

【0130】

尚、発光素子1は、一例として、サブマウント等の基台にフリップチップ実装された後、シリコーン樹脂や非晶質フッ素樹脂等の所定の樹脂（例えば、レンズ形状の樹脂）によって封止された状態で使用され得る。

【0131】

上記要領で作製された発光素子1のAlGa₂N系半導体層21～24の断面構造は、第2領域R2のエッチング及びp電極26とn電極27の形成前の試料を作製し、該試料の上面に垂直（または略垂直）な断面を有する試料片を収束イオンビーム（FIB）で加工し、該試料片のHAADF-STEM像により観察することができる。HAADF-STEM像は、原子量に比例したコントラストが得られ、重い元素は明るく表示される。よって、Al₂Nモル分率の低い領域は、相対的に明るく表示される。HAADF-STEM像は、通常のSTEM像（明視野像）よりAl₂Nモル分率の差の観察には適している。

【0132】

更に、AlGa₂N系半導体層21～24中の特定の半導体層内の組成分析は、上記試料片を用いて、エネルギー分散型X線分光法（断面TEM-EDX）、または、CL（カソードルミネッセンス）法で行うことができる。断面TEM-EDX及びCL法による組成分析については、本願発明者の先行する別出願（PCT/JP2020/024827、PCT/JP2020/024828、PCT/JP2020/026558、PCT/JP2020/031620等）の明細書中に詳細な説明がなされている。

【0133】

<n型クラッド層の組成分析結果>

次に、n型クラッド層21の第2の平均的なAl₂Nモル分率 $X_{Na2}(d)$ をラザフォード後方散乱（RBS）分析法により測定した結果、n型クラッド層21内の層状領域21aとn型本体領域21bのAl₂Nモル分率の測定をCL（カソードルミネッセンス）法で行った結果、及び、n型クラッド層21内の層状領域21aのAl₂Nモル分率の測定を断面TEM-EDX法で行った結果を、それぞれ説明する。

【0134】

n型クラッド層21の組成分析用に試料を作製し、該試料からn型クラッド層21の上面に垂直（または略垂直）な断面を有する試料片を収束イオンビーム（FIB）で加工して、測定用の試料片を作製した。

【0135】

上記試料は、上述したn型クラッド層21等の作製要領に従って、上述のサファイア基板11とAlN層12からなる下地部10上に、n型クラッド層21と、n型クラッド層21より高AlNモル分率のAlGaIn層と、試料表面保護用のAlGaIn層と、保護用樹脂膜を順番に堆積して作製した。尚、該試料の作製においては、主面が（0001）面に対してオフ角を有するサファイア基板11を用いてAlN層12の表面に多段状のテラスが表出した下地部10を使用した。更に、ドナー不純物濃度が約 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるように、ドナー不純物（Si）の注入量を制御した。

10

【0136】

上記試料のn型クラッド層21の第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} 、深さ d （nm）における第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ 、及び、第3の平均的なAlNモル分率 X_{na3} は、 $n=7$ の場合の上記式（1）、式（3）、及び式（2）を満足している。従って、n型本体領域21b内には、AlNモル分率が $7/12$ （約58.3%）の第1の準安定AlGaIn領域が形成され、層状領域21a内には、AlNモル分率が $6.5/12$ （約54.2%）の中間AlGaIn領域が形成されている。

【0137】

図12に、第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ のRBS分析法による測定値を示す。AlNモル分率 $X_{na2}(d)$ は、深さ d の変化に応じて、約57.8%～約59.9%の範囲内で変化しており、上記式（3）を満足している。第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} は、図12に示す $X_{na2}(d)$ より約58.4%と計算され、第1の準安定AlGaIn領域のAlNモル分率（約58.3%）より僅かに高くなっているが、概ね一致している。後述するように、特定深さ d_x は1つで、約1061nmである。第3の平均的なAlNモル分率 X_{na3} は、図12に示す $X_{na2}(d)$ より約57.9%と計算され、第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} より小さく、式（2）を満足している。第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ が式（3）を満足する場合は、第1の平均的なAlNモル分率 X_{na1} は、当然に上記式（1）を満足し、第3の平均的なAlNモル分率 X_{na3} も、当然に式（2）を満足する。

20

30

【0138】

図12に示すように、第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ は、深さ d （nm）が0nm～約750nmの上層領域では、約57.8%で一定であり、深さ d （nm）が約750nmから約1900nmまで増加すると、約57.8%から約59.9%に向けて徐々に増加し、深さ d （nm）が約1061nmにおいて、第1の準安定AlGaIn領域のAlNモル分率（約58.3%）と等しくなっている。よって、図12に示す例では、特定深さ d_x は約1061nmである。第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ は、深さ d （nm）が0nm～約1061nmの領域では、第1の準安定AlGaIn領域のAlNモル分率（約58.3%）より小さく、式（5）を満足しており、深さ d （nm）が約1061nm～約1900nmの領域では、第1の準安定AlGaIn領域のAlNモル分率（約58.3%）より大きく、式（7）を満足している。よって、図12に示す第2の平均的なAlNモル分率 $X_{na2}(d)$ は、式（5）及び式（7）を満足する典型例の1つである。つまり、 $d \approx 1061 \text{ nm}$ は、特定深さ d_x である。

40

【0139】

尚、RBS分析法では、例えば、 He^{2+} イオンビーム（ビーム径：2.2mm）を加速電圧2.3MeVで、試料のn型クラッド層21の上面側より垂直に照射するが、垂直方向の測定範囲が300nm程度と大きいため、分析対象の膜厚は、300nmより大きい必要がある。

【0140】

図13は、上記試料片の測定断面上のn型クラッド層21を含む主要部を示す走査型電

50

子顕微鏡（SEM）像である。試料片の測定範囲（測定用に照射した電子ビームの入射点の範囲）は、X方向（第2平面に平行な横方向）とY方向（第2平面と直交する縦方向）にそれぞれ $6.25\mu\text{m}$ と $2.2\mu\text{m}$ で、 $121\text{メッシュ}\times 41\text{メッシュ}$ の格子状に電子ビームの入射点が設定されている。メッシュ間隔は、X方向が約 52nm で、Y方向が約 55nm である。

【0141】

図13に示す試料片の測定範囲中に記されたY値（Y座標）は、各測定範囲の上端から数えたメッシュ数を表しており、上端が $Y=0$ である。図13では、 $Y=4$ と $Y=38$ が、それぞれn型クラッド層21の上端と下端の近傍に位置する。よって、n型クラッド層21の膜厚は約 $1.9\mu\text{m}$ である。

【0142】

試料片の測定範囲内の格子状の電子ビームの入射点に、ビーム径 50nm （直径）の電子ビームを1回ずつ照射して、各入射点におけるCLスペクトルを測定した。

【0143】

図14は、試料片Aの $Y=10$ 、 $Y=16$ 、 $Y=21$ 、 $Y=26$ 、 $Y=31$ 、 $Y=35$ の6つのY座標のそれぞれにおいて、X方向に走査して得られた 121 個のCLスペクトルに対して、下記の要領で導出した第1CLスペクトル（実線）と第2CLスペクトル（破線）を示す。6つのY座標（ $Y=10\sim 35$ ）は、n型クラッド層21の上端からの深さ d に換算すると、約 $330\text{nm}\sim 1700\text{nm}$ に相当する。6つのY座標の第1及び第2CLスペクトルは、縦軸方向にそれぞれの原点をずらして、同じグラフ上で相互に識別可能に表示されている。図14の縦軸は、発光強度（任意単位）を示しており、更に、2つのY座標（ $Y=10$ 、 35 ）の発光強度は、 0.5 倍（ $Y=10$ ）と 1.5 倍（ $Y=35$ ）にして見易くしている。図14の横軸は、波長（ nm ）を示している。

【0144】

また、図14上に、参照用として、3つの準安定AlGaIn（AlInモル分率が 50% 、 58.3% 、 66.7% ）に対応する3つのCL波長（約 253nm 、約 266nm 、約 279nm ）を一点鎖線の縦線で図示している。

【0145】

図14に示す各Y座標の第1CLスペクトルは、同じY座標のCLスペクトルの中から、発光強度のピークが、第1の準安定AlGaIn領域のAlInモル分率（約 58.3% ）より長波長側の同じ波長付近にシフトしているCLスペクトルを6～7点以上を抽出し、抽出されたCLスペクトルを平均して算出した。従って、第1CLスペクトルに係る測定領域内には、同じY座標の他の測定領域より、層状領域21aが多く含まれている。

【0146】

一方、図14に示す各Y座標の第2CLスペクトルは、同じY座標のCLスペクトルの中から、発光強度のピークが、第1の準安定AlGaIn領域のAlInモル分率（約 58.3% ）より短波長側の同じ波長付近にシフトしているCLスペクトルを6～7点以上を抽出し、抽出されたCLスペクトルを平均して算出した。従って、第2CLスペクトルに係る測定領域内には、同じY座標の他の測定領域より、n型本体領域21b（特に、Al富化n型領域）が多く含まれている。

【0147】

図14に示す各Y座標の第1CLスペクトルは、最大信号強度 $I_{n0}(Y)$ を示す波長 $\lambda_0(Y)$ が、約 $268\text{nm}\sim 271\text{nm}$ の範囲内に存在しており、 $n=7$ の場合の中間AlGaIn領域（ $\text{Al}_{n-0.5}\text{Ga}_{12.5-n}\text{N}_{12}$ ）のAlInモル分率（ $(n-0.5)/12$ ）に対応するCL波長（約 273nm ）と、 $n=7$ の場合の第1の準安定AlGaIn領域（ $\text{Al}_n\text{Ga}_{12-n}\text{N}_{12}$ ）のAlInモル分率（ $n/12$ ）に対応するCL波長（約 266nm ）との間に存在している。これは、第1CLスペクトルには、層状領域21aからのCLスペクトルと、n型本体領域21b内の第1の準安定AlGaIn領域からのCLスペクトルと、n型本体領域21b内のAl富化n型領域からのCLスペクトルが含まれ、特に、前の2つのCLスペクトルが主として含まれ、これらの合成スペクトル

10

20

30

40

50

となっているためである。

【0148】

ここで、 n 型本体領域21b内のAl富化 n 型領域は、上述したように、 n 型クラッド層21のエピタキシャル成長過程において、テラス領域から傾斜領域へのGaの質量移動により、層状領域21a (Ga富化 n 型領域)の形成に伴い形成されるため、層状領域21a内に中間AlGa N 領域 ($Al_{n-0.5}Ga_{12.5-n}N_{12}$) が形成されるのと同様に、Al富化 n 型領域内にも、第2の中間AlGa N 領域 ($Al_{n+0.5}Ga_{11.5-n}N_{12}$) が形成され得る。第2の中間AlGa N 領域は、Al N モル分率が、第1の準安定AlGa N 領域と、第1の準安定AlGa N 領域よりAl N モル分率が1段階 (約8.33%) 大きい第3の準安定AlGa N 領域 ($Al_{n+1}Ga_{11-n}N_{12}$) との中間に位置する。尚、 $n=7$ の場合の第2の中間AlGa N 領域のAl N モル分率 ($(n+0.5)/12$) に対応するCL波長は、約259nmである。

10

【0149】

また、各Y座標の第1CLスペクトルにおいて、第1の準安定AlGa N 領域のAl N モル分率 (約58.3%) に対応する波長 λ_{s1} (約266nm) における信号強度 I_{n11} (Y) が、最大信号強度 I_{n0} (Y) の約67%~約96%であり、各Y座標の第1CLスペクトルに係る測定領域内には、第1の準安定AlGa N 領域が支配的に形成されている n 型本体領域21bが含まれていることが分かる。

【0150】

また、各Y座標の第1CLスペクトルにおいて、中間AlGa N 領域のAl N モル分率 (約54.2%) に対応する波長 λ_{sm} (約273nm) における信号強度 I_{n1m} (Y) が、最大信号強度 I_{n0} (Y) の約73%~約93%であり、各Y座標の第1CLスペクトルに係る測定領域内には、中間AlGa N 領域 ($Al_{n-0.5}Ga_{12.5-n}N_{12}$) が支配的に形成されている層状領域21aが含まれていることが分かる。

20

【0151】

上記測定結果に対して、信号強度 I_{n1m} (Y) が最大信号強度 I_{n0} (Y) の70%以上であれば、層状領域21a内に中間AlGa N 領域 ($Al_{n-0.5}Ga_{12.5-n}N_{12}$) が支配的に形成されていると判定し得ると考えられる。 $n=6$ の場合も同様に考えられる。但し、CL法による測定精度を確保するために、第1CLスペクトルのY座標は、 n 型クラッド層21の上端から下方に150nmまでの上端領域と、下端から上方に150nmまでの下端領域を除く中間領域内のY座標に限定し、 n 型クラッド層21の上側に存在する活性層22からの影響、及び、 n 型クラッド層21の下側に存在する下地部10 (一実施形態では、最上層がAl N 12) からの影響を排除するのが好ましい。

30

【0152】

また、各Y座標の第1CLスペクトルにおいて、第2の準安定AlGa N 領域のAl N モル分率 (50%) に対応する波長 λ_{s2} (約279nm) における信号強度 I_{n12} (Y) が、最大信号強度 I_{n0} (Y) の約13%~約40%であり、各Y座標の第1CLスペクトルに係る測定領域内には、第2の準安定AlGa N 領域は存在しているものの、支配的には形成されていないことが分かる。

【0153】

上記測定結果に対して、信号強度 I_{n12} (Y) が最大信号強度 I_{n0} (Y) の50%未満であれば、層状領域21a内に第2の準安定AlGa N 領域が支配的に形成されていないと判定し得ると考えられる。 $n=6$ の場合も同様に考えられる。但し、CL法による測定精度を確保するために、第1CLスペクトルのY座標は、中間領域内のY座標に限定するのが好ましい。

40

【0154】

図14に示す各Y座標の第2CLスペクトルは、最大信号強度 I_{n1} (Y) を示す波長 λ_1 (Y) が、約258nm~約261nmの範囲内に存在しており、各波長 λ_1 (Y) に対応する深さ d におけるAl N モル分率 $X_{n1}(d)$ は、約61.5%~約63.5%の範囲内に存在し、何れも、第2の平均的なAl N モル分率 $X_{na2}(d)$ よりも高い値

50

を示している。従って、層状領域 2 1 a の形成時の G a の質量移動に伴い、n 型本体領域 2 1 b 内に A l 富化 n 型領域が形成されていることが分かる。尚、n 型クラッド層 2 1 の上端付近では、A l N モル分率 X_{n1} (d) は、約 6 1. 5 % である。

【0 1 5 5】

また、各 Y 座標の第 2 C L スペクトルにおいて、第 1 の準安定 A l G a N 領域の A l N モル分率 (約 5 8. 3 %) に対応する波長 λ_{s1} (約 2 6 6 nm) における信号強度 I_{n21} (Y) が、最大信号強度 I_{n1} (Y) の約 5 5 % ~ 約 8 4 % であり、各 Y 座標の第 2 C L スペクトルに係る測定領域内には、第 1 の準安定 A l G a N 領域が支配的に形成されている n 型本体領域 2 1 b が含まれていることが分かる。

【0 1 5 6】

更に、各 Y 座標の第 1 及び第 2 C L スペクトルにおいて、第 1 の準安定 A l G a N 領域の A l N モル分率 (約 5 8. 3 %) に対応する波長 λ_{s1} (約 2 6 6 nm) における信号強度 I_{n21} (Y) が、同程度であるので、第 1 の準安定 A l G a N 領域が、n 型本体領域 2 1 b 内に一様に形成されていることが分かる。

【0 1 5 7】

また、各 Y 座標の第 2 C L スペクトルにおいて、第 2 の中間 A l G a N 領域の A l N モル分率 (6 2. 5 %) に対応する波長 λ_{sm} (約 2 5 9 nm) における信号強度 I_{n2m} (Y) が、最大信号強度 I_{n2} (Y) の約 9 0 % ~ 約 1 0 0 % であり、各 Y 座標の第 2 C L スペクトルに係る測定領域内には、第 2 の中間 A l G a N 領域 (A l_{n+0.5}G a_{11.5-n}N₁₂) が支配的に形成されている n 型本体領域 2 1 b 内の A l 富化 n 型領域が含まれていることが分かる。

【0 1 5 8】

従って、n 型クラッド層 2 1 の表面 (特に、第 2 領域 R 2 内の露出面) において、n 型本体領域 2 1 b 内に一様且つ支配的に形成されている A l N モル分率が約 5 8. 3 % の第 1 の準安定 A l G a N 領域、及び、更に A l N モル分率の低い層状領域 2 1 a が露出しているため、A l N モル分率が 6 0 % を僅かに超える A l 富化 n 型領域が一部に存在しているにもかかわらず、n 型クラッド層 2 1 の表面と n 電極 2 7 との間の接触抵抗は、低く抑えられていることが分かる。

【0 1 5 9】

図 1 5 は、上記試料片の層状領域 2 1 a 内の A l N モル分率を断面 T E M - E D X のライン分析により測定する 4 箇所の測定領域 A ~ D を示す H A A D F - S T E M 像である。

【0 1 6 0】

断面 T E M - E D X 法による組成分析 (E D X 測定) では、先ず、図 1 5 に示す 4 箇所の測定領域 A ~ D をカバーする全体測定領域において、電子線プローブ (直径: 約 2 nm) を縦方向 (上下方向) 及び横方向 (第 2 平面に平行な方向) に走査して、5 1 2 × 5 1 2 のマトリクス状に、縦方向及び横方向に約 4 nm 間隔で分布した各プローブ箇所における検出データ (A l 及び G a の各組成に対応する X 線強度) を取得した。

【0 1 6 1】

次に、全体測定領域に分散して存在する層状領域 2 1 a に対して、E D X 測定によるライン分析を行うために、全体測定領域内に上述の 4 箇所の測定領域 A ~ D (図 1 5 中に破線で図示) を設定した。各測定領域 A ~ D は長方形状で、その傾き及び大きさが、測定領域内の少なくとも 1 本の層状領域 2 1 a の延伸方向がライン分析の走査方向と直交するように、測定領域毎に設定されている。また、測定領域 A ~ D の各傾き (全体測定領域の縦方向と各測定領域の縦方向の成す角度) は、約 2 0 ° でほぼ等しいが、厳密には必ずしも同じではない。ここで、全体測定領域の縦方向及び横方向とは別に、図 1 5 の各測定領域 A ~ D 内において、説明の便宜上、ライン分析の走査方向を縦方向とし、走査方向と直交する方向を横方向とする。各測定領域内に示されている中央の縦線は走査方向を示し、当該縦線上の × 印は、A l N モル分率の測定対象となる層状領域 2 1 a の縦方向上の位置を示している。尚、測定領域 A ~ D の × 印の位置は、図 1 3 に示す C L 法による A l N モル分率の測定範囲中の Y 座標の 1 0、2 1、3 1、及び 3 6 と概ね対応している。

10

20

30

40

50

【0162】

EDX測定では、照射する電子線プローブの直径が約2nmと小さいため、空間分解能は高いが、各プローブ箇所から放射されるX線が微弱であるため、本実施形態のライン分析では、各走査位置において横方向に整列した複数のプローブ箇所から得られる検出データを累積して、各走査位置での検出データとしている。尚、「横方向に整列」とは、電子線プローブの照射範囲が、各走査位置において上記縦線と交差し横方向に延伸する横線と重なっていることを意味する。

【0163】

上記要領で得られた累積検出データに基づいて導出された測定領域A～Dの×印で示される層状領域21a内のAlNモル分率は、下記に示す通りである。尚、AlNモル分率の測定結果の右側の括弧内に、各測定領域A～Dでの層状領域21a内のAlNモル分率の測定結果から中間AlGaIn領域のAlNモル分率（約54.17%）を差し引いたAlNモル分率差Δを示す。

測定領域A（Y＝約10）：52.62%（Δ＝－1.55%）

測定領域B（Y＝約21）：54.52%（Δ＝0.35%）

測定領域C（Y＝約31）：54.63%（Δ＝0.46%）

測定領域D（Y＝約36）：54.05%（Δ＝－0.12%）

【0164】

各測定領域A～Dでの層状領域21a内のAlNモル分率の測定結果より、層状領域21a内には、AlNモル分率が6.5/12（約54.2%）の中間AlGaIn領域が支配的に形成されていることが分かる。このことは、図14の第1CLスペクトルから導かれる結果と符合する。

【0165】

[第2実施形態]

第1実施形態の発光素子1では、発光素子構造部20を構成するp型層は、電子ブロック層23とp型コンタクト層24の2層であったが、第2実施形態の発光素子2では、p型層が、電子ブロック層23とp型コンタクト層24の間に1層以上のp型AlGaIn系半導体で構成されたp型クラッド層25を有する。

【0166】

従って、第2実施形態では、図16に示すように、発光素子構造部20のAlGaIn系半導体層21～25は、下地部10側から順に、n型クラッド層21（n型層）、活性層22、電子ブロック層23（p型層）、p型クラッド層25（p型層）、及び、p型コンタクト層24（p型層）を順にエピタキシャル成長させて積層した構造を備える。

【0167】

第2実施形態の発光素子2における下地部10、及び、発光素子構造部20のAlGaIn系半導体層21～24、p電極26、n電極27は、第1乃至第3実施形態の何れかの発光素子1の下地部10及び発光素子構造部20のAlGaIn系半導体層21～24、p電極26、n電極27と同じであるので、重複する説明は省略する。

【0168】

p型クラッド層25は、サファイア基板11の主面11aから順番にエピタキシャル成長した下地部10のAlN層12、及び、発光素子構造部20のn型クラッド層21と活性層22内の各半導体層と電子ブロック層23と同様に、サファイア基板11の主面11aに由来する（0001）面に平行な多段状のテラスが形成された表面を有する。

【0169】

図17に、活性層22における井戸層220及びバリア層221の積層構造（多重量子井戸構造）の一例を模式的に示す。図17では、第1実施形態において図5を用いて説明した積層構造の電子ブロック層23の上に、p型クラッド層25が形成されている。

【0170】

p型クラッド層25においても、横方向に隣接するテラスT間には、上述したように、（0001）面に対して傾斜した傾斜領域IAが形成されている。傾斜領域IA以外の上

10

20

30

40

50

下がテラスTで挟まれた領域を、テラス領域TAと称す。p型クラッド層25の膜厚は、テラス領域TA及び傾斜領域IAを含めて、例えば、20nm～200nmの範囲内に調整されている。

【0171】

図17に模式的に示すように、p型クラッド層25において、テラス領域TAから傾斜領域IAへのGaの質量移動により、傾斜領域IA内にテラス領域TAよりAlNモル分率の低いGa富化p型領域25aが形成されている。

【0172】

p型クラッド層25のテラス領域TAのAlNモル分率は、51%以上、電子ブロック層23のテラス領域TAのAlNモル分率未満の範囲内に設定されている。更に、p型クラッド層25のGa富化p型領域25aのAlNモル分率は、電子ブロック層23のGa富化EB領域23aのAlNモル分率未満となるように設定されている。

【0173】

更に、p型クラッド層25のテラス領域TAのAlNモル分率は、上記範囲内において、Ga富化p型領域25aのAlNモル分率より、1%以上、好ましくは2%以上、より好ましくは4%以上、高くなるように設定される。Ga富化p型領域25aにおけるキャリアの局在化の効果を十分に確保するために、p型クラッド層25のGa富化p型領域25aとテラス領域TAのAlNモル分率差を4～5%以上とするのが好ましいが、1～2%程度でも、キャリアの局在化の効果は期待し得る。

【0174】

次に、p型クラッド層25の成長方法について簡単に説明する。p型クラッド層25の形成において、第1実施形態で説明したn型クラッド層21及び電子ブロック層23と同様の要領で、上述した多段状のテラスが表出し易い成長条件で、p型クラッド層25の平均的なAlNモル分率Xpaを目標値としてp型クラッド層25を成長させる。

【0175】

〔別実施形態〕

以下に、上記第1及び第2実施形態の変形例について説明する。

【0176】

(1) 上記各実施形態では、活性層22は、AlGaIn系半導体で構成される2層以上の井戸層220と、AlGaIn系半導体またはAlN系半導体で構成される1層以上のバリア層221を交互に積層した多重量子井戸構造で構成されている場合を想定したが、活性層22は、井戸層220が1層だけの単一量子井戸構造であり、バリア層221（量子バリア層）を備えない構成としても良い。斯かる単一量子井戸構造に対しても、上記各実施形態で採用した井戸層220による効果は同様に奏し得ることは明らかである。

【0177】

(2) 上記各実施形態に対して、n型クラッド層21と下地部10との間に、n型クラッド層21よりAlNモル分率の高いn型AlGaIn系半導体層（以下、「n型下地層」と称す）を設けても良い。これにより、n型クラッド層21と当該n型下地層とを合体した深さ方向の全域にわたる平均的なAlNモル分率が、上記式(1)の範囲より高くなっても良い。

【0178】

n型クラッド層21の下側に設けられたn型下地層は、n型クラッド層21よりAlNモル分率が高いため、活性層からの発光は吸収されない。また、当該n型下地層は、n型クラッド層21よりAlNモル分率が高くなっていても、n電極27と接触することもなく、n電極27と活性層間の電流経路を形成することもないので、n電極27と活性層間の寄生抵抗を増加させず、ウォールプラグ効率の低下の要因とはならない。つまり、当該n型下地層は、実質的に発光素子構造部20の一部として機能しないため、当該n型下地層を設けても、特段のメリットもなければ、顕著なデメリットもないと言える。

【0179】

(3) 上記各実施形態では、第1領域R1及びp電極26の平面視形状は、一例として、

10

20

30

40

50

形形状のものを採用したが、該平面視形状は、形形状に限定されるものではない。また、第1領域R1が複数存在して、夫々が、1つの第2領域R2に囲まれている平面視形状であってもよい。

【0180】

(4) 上記各実施形態では、主面が(0001)面に対してオフ角を有するサファイア基板11を用いてAlN層12の表面に多段状のテラスが表出した下地部10を使用する場合を例示したが、当該オフ角の大きさや、オフ角を設ける方向(具体的には、(0001)面を傾ける方向であり、例えばm軸方向やa軸方向等)は、AlN層12の表面に多段状のテラスが表出して、層状領域21aの成長開始点が形成される限りにおいて、任意に決定してもよい。

10

【0181】

(5) 上記各実施形態では、発光素子1として、図1に例示するように、サファイア基板11を含む下地部10を備える発光素子1を例示しているが、サファイア基板11(更には、下地部10に含まれる一部または全部の層)をリフトオフ等により除去してもよい。更に、下地部10を構成する基板は、サファイア基板に限定されるものではない。

【産業上の利用可能性】

【0182】

本発明は、ウルツ鉱構造のAlGaN系半導体からなるn型層、活性層、及びp型層が上下方向に積層された発光素子構造部を備えてなる窒化物半導体紫外線発光素子に利用可能である。

20

【符号の説明】

【0183】

1, 2: 窒化物半導体紫外線発光素子

10: 下地部

11: サファイア基板

11a: サファイア基板の主面

12: AlN層

20: 発光素子構造部

21: n型クラッド層(n型層)

21a: 層状領域(n型層)

21b: n型本体領域(n型層)

22: 活性層

220: 井戸層

220a: Ga富化井戸領域

221: バリア層

221a: Ga富化バリア領域

23: 電子ブロック層(p型層)

23a: Ga富化EB領域

24: p型コンタクト層(p型層)

25: p型クラッド層(p型層)

25a: Ga富化p型領域

26: p電極

27: n電極

100: 基板

101: AlGaN系半導体層

102: テンプレート

103: n型AlGaN系半導体層

104: 活性層

105: p型AlGaN系半導体層

106: p型コンタクト層

30

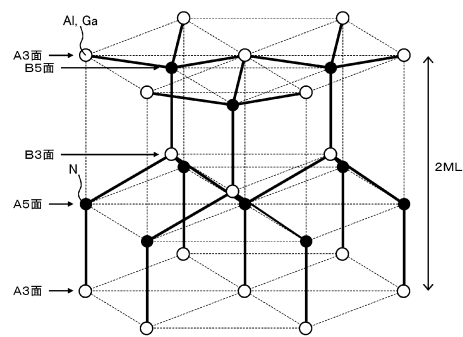
40

50

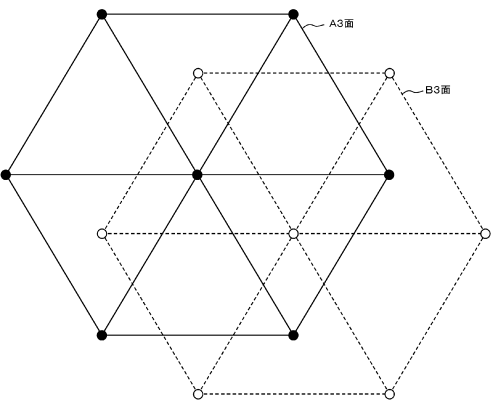
107 : n 電極
108 : p 電極
BL : 第1領域と第2領域の境界線
IA : 傾斜領域
R1 : 第1領域
R2 : 第2領域
T : テラス
TA : テラス領域

【図面】

【図1】



【図2】



10

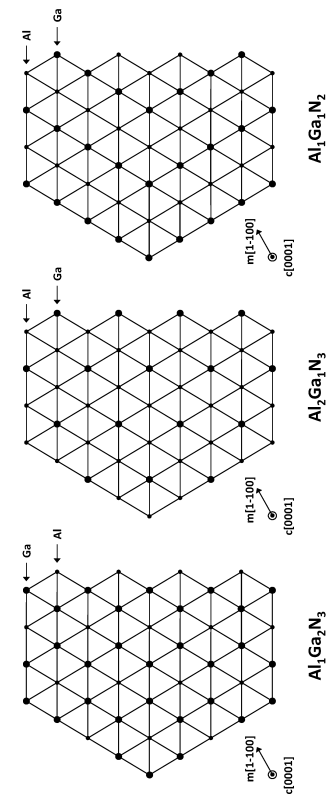
20

30

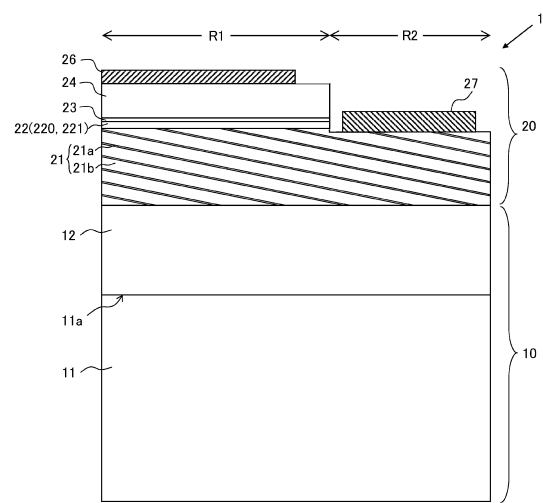
40

50

【図 3】



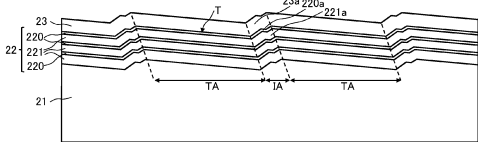
【図 4】



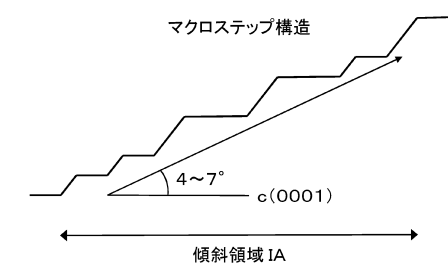
10

20

【図 5】



【図 6】

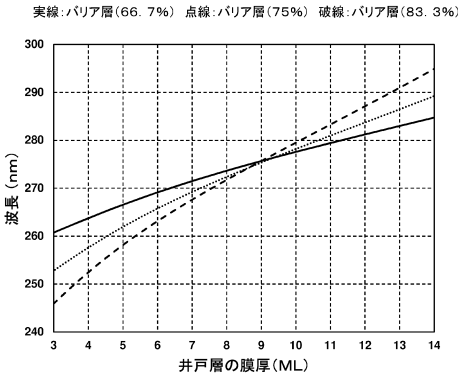


30

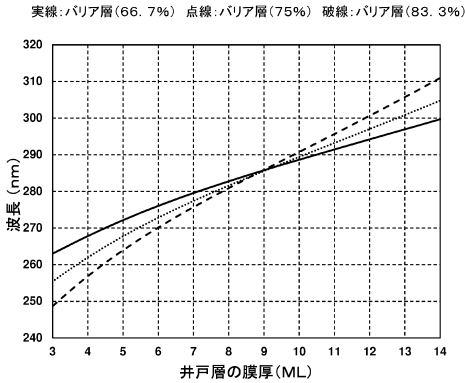
40

50

【図 7】

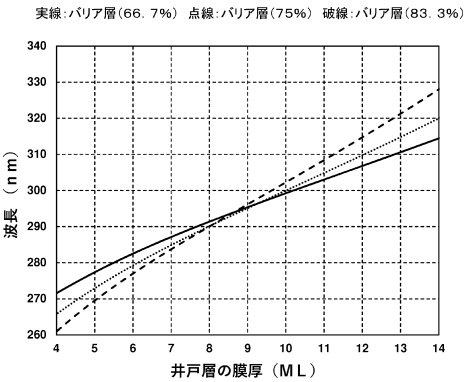


【図 8】

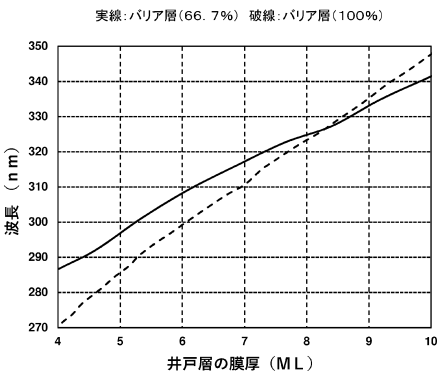


10

【図 9】



【図 10】



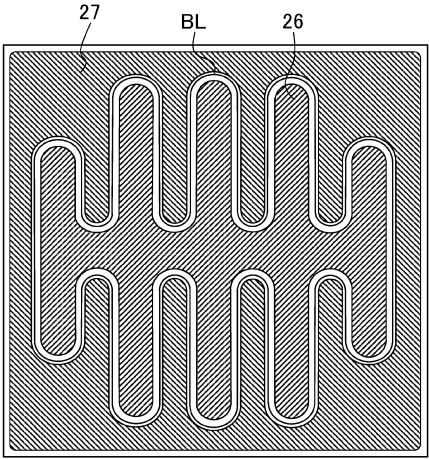
20

30

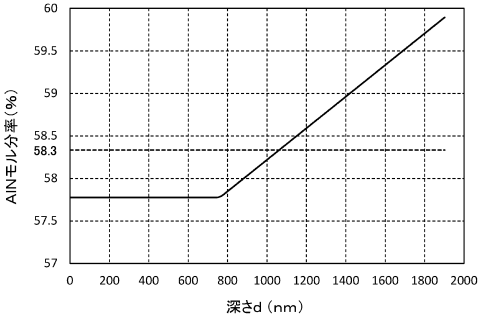
40

50

【図 1 1】

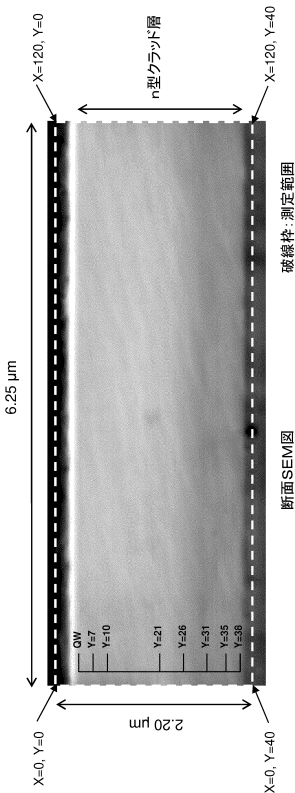


【図 1 2】

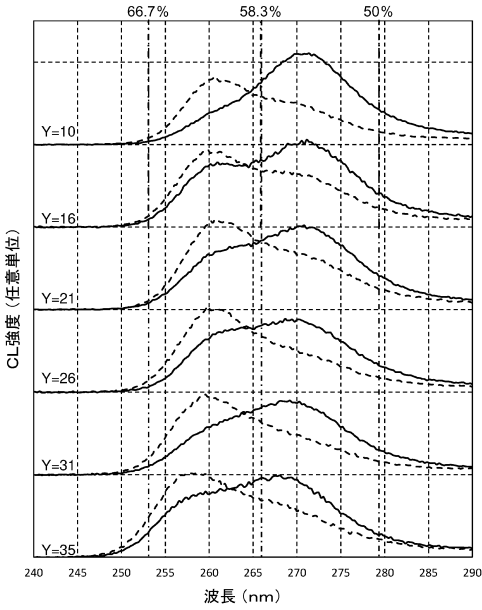


10

【図 1 3】



【図 1 4】



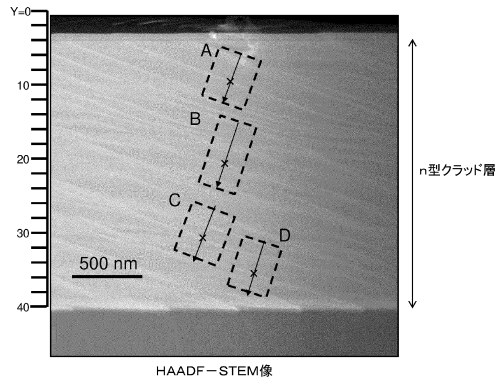
20

30

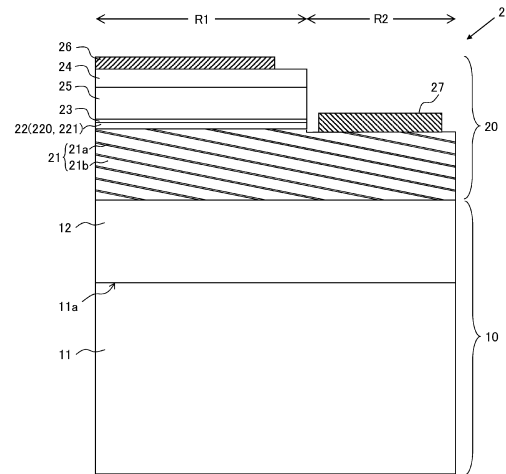
40

50

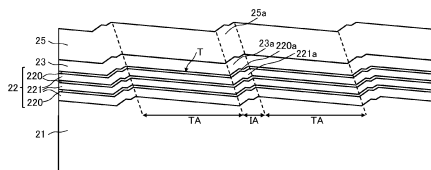
【図 15】



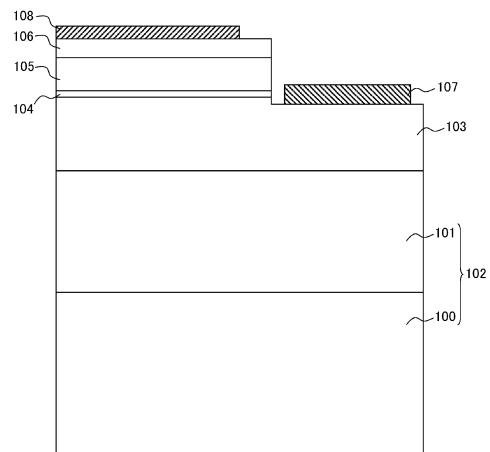
【図 16】



【図 17】



【図 18】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2019/159265 (WO, A1)
特開2015-079844 (JP, A)
KOJIMA, K. et al., Carrier localization structure combined with current micropaths in AlGaIn quantum wells grown on an AlN template with macrosteps, Applied Physics Letters, 米国, AIP Publishing, 2019年01月07日, Vol.114, 011102
SHI, Hengzhi et al., Performance improvements of AlGaIn-based deep-ultraviolet light-emitting diodes with specifically designed irregular sawtooth hole and electron blocking layers, Optics Communications, Vol.441, 2019年02月27日, p.149-154, <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2019.02.054>
NAGASAWA, Yosuke et al., Two-dimensional analysis of the nonuniform quantum yields of multiple quantum wells for AlGaIn-based deep-ultraviolet LEDs grown on AlN templates with dense macrosteps using cathodoluminescence spectroscopy, Journal of Applied Physics, 米国, AIP Publishing, 2019年12月03日, Vol.126, 215703
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H10H 20/00 - 20/858
Science Direct