

(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
2016年9月15日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/143653 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/16 (2010.01) H01L 33/32 (2010.01)
H01L 33/12 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056551
- (22) 国際出願日: 2016年3月3日(03.03.2016)
- (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 2015-044164 2015年3月6日(06.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ(TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 古家 大士(FURUYA, Hiroshi); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 小幡 俊之(OBATA, Toshiyuki); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 木下 亨(KINOSHITA, Toru); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 前田・鈴木国際特許業務法人(MAEDA & SUZUKI); 〒1010003 東京都千代田区一ツ橋2丁

目5番5号 岩波書店一ツ橋ビル8階 Tokyo (JP).

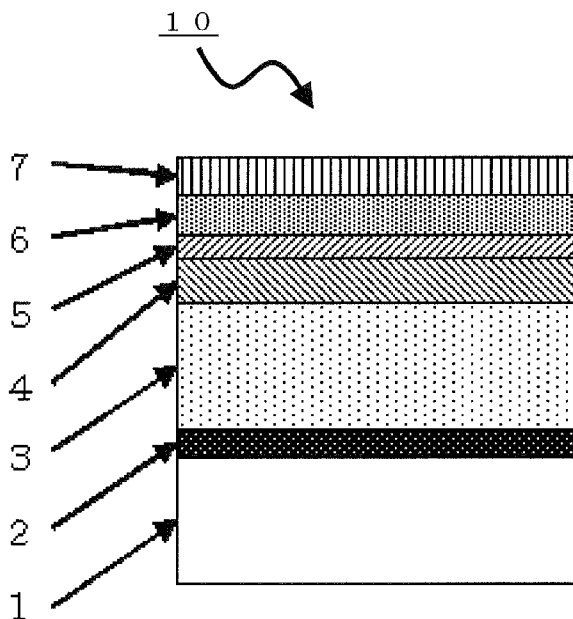
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GROUP III NITRIDE LAMINATE AND LIGHT EMITTING ELEMENT COMPRISING SAID LAMINATE

(54) 発明の名称: III族窒化物積層体、及び該積層体を有する発光素子



(57) Abstract: [Problem] To provide a group III nitride laminate which comprises a multilayer structure wherein a GaN layer is laminated on an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer ($0 < X \leq 1$) that is lattice-matched to an AlN single crystal substrate, and wherein the GaN layer has high crystal quality (good crystallinity and low dislocation density) and good smoothness. [Solution] A group III nitride laminate which comprises, on an AlN single crystal substrate, a multilayer structure having an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer ($0 < X \leq 1$) that is lattice-matched to the AlN single crystal substrate, and wherein a GaN layer that has a film thickness of 5-400 nm and a dislocation density of less than $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ or a half width of the X-ray omega rocking curve of 50-300 seconds is laminated on the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layer ($0 < X \leq 1$).

(57) 要約: 【課題】 AlN単結晶基板と格子整合した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) 上にGaN層が積層された積層構造を含むIII族窒化物積層体において、高い結晶品質 (結晶性がよく低転位密度) であって、且つ平滑性のよいGaN層を有するIII族窒化物積層体を提供する。 【解決手段】 AlN単結晶

基板上に、該AlN単結晶基板と格子整合した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) を有する積層構造を含み、該 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) 上に、膜厚が5~400nmであり、転位密度が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満であるか、又はX線オメガロッキングカーブの半値幅が50~300秒であるGaN層が積層されてなるIII族窒化物積層体である。

WO 2016/143653 A1

明 細 書

発明の名称：

Ⅲ族窒化物積層体、及び該積層体を有する発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、紫外発光素子などに適用できる新規なⅢ族窒化物積層体、及び該積層体を有する新規な紫外発光素子に関する。

背景技術

[0002] $A_{1-a}Ga_{1-a}N$ ($0 \leq a \leq 1$) で表されるⅢ族窒化物半導体は、Ⅲ族元素（アルミニウム（ Al ）、ガリウム（ Ga ））の組成を調整（変更）することによって、 $210 \sim 365 \text{ nm}$ の範囲で任意に発光ピーク波長を選択でき、上記波長範囲に対応するエネルギー範囲で直接遷移型のバンド構造を有するため、Ⅲ族窒化物半導体は、紫外発光素子を形成するのに最適な材料である。

[0003] Ⅲ族窒化物半導体からなる紫外発光素子は、一般に、有機金属気相成長法（ $MOCVD$ 法）、分子線エピタキシー法（ MBE 法）によって、単結晶基板上に $A_{1-a}Ga_{1-a}N$ 層を結晶成長させることにより製造される。単結晶基板には、 $A_{1-a}Ga_{1-a}N$ 層と格子定数の整合性、および熱膨張係数の整合性の良い材料を用いることが望ましい。

[0004] 例えば、非特許文献1～2では、 300 nm 以下の発光波長を有する紫外発光素子を、サファイアを基板として $AlGa$ 層を成長させることで得ている。非特許文献1、2には、 $A_{1-a}Ga_{1-a}N$ 層の転位密度を低減することにより、発光効率や素子寿命が改善されることが報告されている。

[0005] また、 Al を含む $A_{1-a}Ga_{1-a}N$ 層 ($0 < a \leq 1$) を成長させる場合には、窒化アルミニウム（ AlN ）単結晶基板を使用することが、 Al を含む $A_{1-a}Ga_{1-a}N$ 層中の欠陥密度を低減し、高効率な紫外発光素子を作製するための有効な手段である。例えば、特許文献1では、 AlN 単結晶基板上に格子整合した $A_{1-a}Ga_{1-a}N$ 層を有する積層構造を含む紫外発光ダイオードを

作製することによって、 $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}$ 層中の転位密度を低減することが可能であること、および発光ピーク波長が250nmの紫外発光ダイオードが開示されている。

[0006] また、特許文献2では、同様の構造上（格子整合した $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}$ 層上）に、実質的に格子緩和した、すなわち無歪状態の格子定数と等しい状態（格子緩和率が100%である状態）のキャップ層を設けた紫外発光素子が開示されている。この特許文献2には、キャップ層は、格子緩和することによって、ドーピングが容易に行える、キャップ層の膜厚を厚くできる、またキャップ層で発生する歪の影響を下地層が受けないため、実質的に下地層の $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}$ 層の膜厚を厚くできる、などの効果が期待されることが記載されている。そして、このキャップ層となるp型窒化ガリウム（GaN）層は、AlN単結晶基板と格子整合した $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}$ 層との格子定数差が大きいため、 $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}$ 層上にStraniski-Krastanov（SK）モード、もしくはVolmer-Weber（VW）モードで成長することが記載されている。この成長により成長初期段階においては、GaNは島を形成するように3次的に結晶成長することが知られている。

[0007] また、非特許文献3には、サファイア基板上に形成したAlN層上に成長したGaN層において、GaN層がほぼ100%格子緩和している場合（GaN層の格子緩和率がほぼ100%である場合）には、設計値の2倍程度に相当する500nm程度の高さの島状結晶が形成されることが報告されている。そして、GaN層成長時に窒素キャリアガスを使用することによって、GaN層の平滑性が改善し、また、そのGaN層の格子緩和率が75%であることが報告されている。また、特許文献3には、GaN層を成長する際に、窒素ガスを使用した例示として、窒素キャリアガスの比率が0.5以上であることが記載され、その実施例には、キャリアガスの比率が、窒素ガス0.9であり、水素ガス0.1である場合が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開WO2008/094464号

特許文献2：米国特許8080833号

特許文献3：特開2014-154591号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Appl. Phys. Express 4, 052101 (2011)

非特許文献2：Jpn. J. Appl. Phys. 46, L877 (2007)

非特許文献3：Jpn. J. Appl. Phys. 53, 030305 (2014)

非特許文献4：J. Cryst. Growth 312, 58-63 (2009)

非特許文献5：Appl. Phys. Express 5, 055504 (2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献2に記載の構造のように、Ga_{0.99}N層の格子緩和率がほぼ100%である場合、下地層のAl_aGa_{1-a}N層の転位密度を 10^6 cm^{-2} 以下に低減したとしても、該下地層の転位密度によらず、Ga_{0.99}N層中には $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 以上の高密度の転位が形成されてしまうという点で改善の余地があった。また、非特許文献3に記載のように、格子緩和率が100%のGa_{0.99}N層では、平滑性が悪化するおそれがあり、紫外発光素子の発光効率や信頼性が低下する原因となるため、改善の余地があった。

[0011] さらに、非特許文献3に記載の方法において、平滑性を改善するために窒素（キャリア）ガスを用いた場合でも、上記に記載の通り、Ga_{0.99}N層の格子緩和率が75%である。この場合、やはりGa_{0.99}N層の格子緩和率が高いため、Ga_{0.99}N層中の転位密度が十分に低減できず、紫外発光素子の発光効率や信頼性が低下する原因となるため、改善の余地があった。また、本発明者等の

検討によれば、特許文献3のように窒素（キャリア）ガスを用いた場合でも、GaN層中の転位密度が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 以上となった。

[0012] 紫外発光素子の内部量子効率に影響する主要因は、活性層中の転位密度であり、GaN層中の転位密度が発光効率に直接与える影響は少ないと考えられる。しかしながら、GaN層中の転位は、電流のリークパスや電極金属などの不純物の拡散パスとなる可能性があるため、信頼性を向上させる観点からは、GaN層はより低転位密度であることが望まれる。

[0013] 従って、本発明の目的は、AlN単結晶基板と格子整合した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（ $0 < x \leq 1$ ）上にGaN層が積層された積層構造を含むIII族窒化物積層体において、高い結晶品質（結晶性がよく低転位密度）であって、且つ平滑性のよいGaN層を有するIII族窒化物積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した。具体的には、下地となる $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（ $0 < x \leq 1$ ）の結晶品質、AlN単結晶基板上の層構成・組成、及びGaN層の成長条件などを検討した結果、特定の条件、組成、層構成等によりIII族窒化物積層体を製造することにより、結晶品質が良好な、すなわち、転位密度が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満であるか、またはX線オメガロッキングカーブの半値幅が300秒以下となるGaN層を備えた積層体が見出され、本発明を完成するに至った。

[0015] すなわち、第一の本発明は、AlN単結晶基板上に、該AlN単結晶基板と格子整合した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（ $0 < x \leq 1$ ）を有する積層構造を含み、該 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（ $0 < x \leq 1$ ）上に、膜厚が5～400nmのGaN層が積層されてなり、

該GaN層の転位密度が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満であるか、または

該GaN層の（002）面および（102）面のX線オメガロッキングカーブの半値幅が50～300秒である、III族窒化物積層体に関する。

[0016] 第一の本発明において、より信頼性の高い発光素子を作製するためには、前記 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（ $0 < x \leq 1$ ）が複数の層からなり、その複数の層の内

、前記GaN層が直接積層される層が $Al_zGa_{1-z}N$ 層 ($0 < z \leq 1$) であり、前記積層構造が、前記AlN単結晶基板と該 $Al_zGa_{1-z}N$ 層 ($0 < z \leq 1$) との間に、比較的高いV/III比で形成した $Al_yGa_{1-y}N$ 層 ($0.7 \leq y \leq 1$) を有することが好ましい。

[0017] また、第一の本発明においては、結晶性のより高いGaN層とするためには、前記GaN層の格子緩和率が75%未満とすることが好ましい。

[0018] さらに、第一の本発明を、発光ピーク波長が210～350nmの範囲に存在する紫外発光素子に適用するためには、前記GaN層はMg（マグネシウム）を含むことが好ましく、該GaN層と該GaN層が直接積層される $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) との界面において、Mg濃度のプロファイルがピークを有することが好ましい。また、前記AlN単結晶基板が、210nm以上の波長における吸収係数が 25 cm^{-1} 以下であることが好ましい。

[0019] 第二の本発明は、第一の本発明のIII族窒化物積層体を有する、発光ピーク波長が210～350nmである紫外発光素子に関する。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、高い結晶品質のGaN層を備えたIII族窒化物積層体を、発光素子などの半導体素子に適用することが可能となる。その結果、例えば、本発明のIII族窒化物積層体から発光ピーク波長が350nm以下の紫外発光素子を作製した場合、高い発光効率と信頼性を備えた素子を得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明のIII族窒化物積層体の構造を示す一例の概略図である。

[図2]実施例1のIII族窒化物積層体において、p型GaN層中のMg濃度のプロファイル（図）である。

発明を実施するための形態

[0022] 図1に示すように、本発明のIII族窒化物積層体10は、AlN単結晶基板1上に、該AlN単結晶基板と格子整合した $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) を有する積層構造を含み、該 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) 上にGaN

層 7 が積層された III 族窒化物積層体である。なお、図面では $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を複数 (2 ~ 6) 有する態様を示したが、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の積層数は限定されず、少なくとも 1 層を有すればよい。以下、順を追って積層構造について説明する。

[0023] (III 族窒化物積層体 10)

(AlN 単結晶基板 1)

本発明において、下地基板となる AlN 単結晶基板 1 は、特に制限されるものではないが、低転位密度のものを使用することが好ましい。具体的には、AlN 単結晶基板 1 の転位密度は、 10^6 cm^{-2} 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 10^4 cm^{-2} 以下である。低転位密度の AlN 単結晶基板 1 を使用することによって、発光素子の特性を向上させることが可能になると共に、GaN 層 7 中の転位密度よりも十分に低いため、新たに転位密度を増大させる要因とならなくなる。転位密度の下限は 0 cm^{-2} である。なお、本発明において、転位密度は、特に断りがない限り、他層の転位密度も併せて、透過型電子顕微鏡 (TEM) によって測定した値である。

[0024] 本発明において、AlN 単結晶基板 1 における結晶成長面、すなわち、その面上に、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$)、および GaN 層を成長させる結晶面は、本発明の構造を実現できる範囲であれば特に限定はないが、該 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の平滑性を高める観点からは c 面であることが好ましい。また、結晶成長面は、c 面から微傾斜 (オフ) した面であってもよく、その場合のオフ角度は、 $0.1 \sim 0.5^\circ$ であることが好ましく、さらに m 軸方向に傾斜していることが好ましい。

[0025] また、AlN 単結晶基板 1 の結晶成長面は、平滑であることが好ましい。平滑であることにより、AlN 単結晶基板上に積層される単結晶層、例えば、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) との界面で発生する新たな転位を低減することができる。具体的には、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の領域における 2 乗平均粗さ (RMS) は 5 nm 以下であることが好ましく、 1 nm 以下であることがより好ましく、 0.5 nm 以下であることがさらに好ましい。このような平滑面は

、公知のChemical Mechanical Polish (CMP 研磨) 処理によって得ることができる。

[0026] また、AlN単結晶基板1の結晶成長面にCMP研磨によるダメージが残存している場合には、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) の格子緩和を引き起こし、新たに転位が発生するおそれがあるため、研磨ダメージは極力抑える必要がある。このような研磨ダメージは、公知のアルカリや酸エッチング処理によって、エッチング後に新たに表面に形成されるピット密度を測定することにより評価することができる。ピットはAlN単結晶基板中の転位およびダメージ残存箇所形成されることから、その密度は、少ないことが好ましく、AlN単結晶基板の結晶成長面において5個/ mm^2 以下であることが好ましく、2個/ mm^2 以下であることが好ましい。また当然のことながら、研磨傷なども極力抑える必要があり、研磨傷数は0個/基板であることが好ましい。

[0027] AlN単結晶基板1は、最終的に形成する発光素子が放射する光に対して透過性が高いことが好ましい。そのため、紫外領域、具体的には210nm以上の波長における吸収係数が 25 cm^{-1} 以下であることが好ましい。なお吸収係数の下限は、低ければ低いほど好ましいが、AlN単結晶基板の工業的生産や測定精度なども考慮すると、210nm以上の波長における吸収係数は 15 cm^{-1} である。このような低い吸収係数のAlN単結晶基板を使用することにより、AlN単結晶基板中での紫外光吸収や、紫外光を吸収することにより発生する熱による出力の低下を抑制することが期待される。

[0028] 本発明で使用するAlN単結晶基板1の厚み、及び大きさは、特に制限されるものではない。AlN単結晶基板の厚みは、薄ければ吸収係数を低くすることができるため好ましいが、薄過ぎると取扱い難く、また発光素子の歩留まりを低下させるおそれがある。そのため、通常、 $50 \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) をその上に成長させる場合には、大きければ大きいほど最終的に得られる発光素子(チップ)の数を増やせるため好ましいが、発光素

子の工業的生産を考慮すると $\phi 0.5 \sim \phi 6$ インチ ($\phi 1.27 \sim 15.24$ cm) の直径のものが好ましい。なお、当然のことであるが、例えば、発光素子 (チップ) とした場合には、そのチップにおける AlN 単結晶基板部分の大きさは小さくなり、発光素子 (チップ) の用途に応じて決定すればよい。通常、発光素子 (チップ) であれば、AlN 単結晶基板部分の大きさ (最も広い面の面積) は $0.01 \sim 10 \text{ mm}^2$ の面積である。

[0029] 以上のような AlN 単結晶基板 1 は、例えば、非特許文献 4、5 に記載の昇華法もしくはハイドライド気相成長 (HVPE) 法などによって作製できる。中でも、本発明の III 族窒化物積層体を発光素子に適用する場合は、紫外領域での透過性が高い方が好ましいため、HVPE 法で作製することが好ましい。

[0030] ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$)) : 格子整合した層

本発明において、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) は、AlN 単結晶基板上に積層される単結晶層である。そして、AlN 単結晶基板上に形成される $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) は、AlN 単結晶基板と格子整合した状態である。ここで、格子整合した状態とは、AlN 単結晶基板、及び $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) の主面 (最も広い面積の面: AlN 単結晶基板の結晶成長面) に対して平行方向の格子定数が、AlN 単結晶基板と $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層とでほぼ等しいことを指す。言い換えれば、本発明においては、格子整合した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) とは、格子緩和率が 5% 以下であることを指す。格子緩和率の下限値は 0% であり、この場合は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層と AlN 基板の格子定数が一致していることを指す。なお、この格子緩和率は、X 線逆格子マッピング測定により、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の a 軸および c 軸の格子定数を測定することによって、算出することができる。

[0031] 本発明において、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) は、単層であってもよいが、発光素子に利用する場合は、Al 組成 (x) や膜厚の異なる複数の層から形成される。なお、複数の層からなる場合にも、X 線逆格子マッピング測定を行うことによって、全ての層が、AlN 単結晶基板と格子整合してい

るかどうかを確認できる。

[0032] また、 X の値は、特に制限されるものではなく、目的とする用途に応じて適宜決定すればよい。 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) が複数の層からなる場合も同様である。ただし、 $A \text{I} \text{N}$ 単結晶基板と格子整合させ易いものとしては、層の厚みとの兼ね合いがあるが、 X は0.4～1の範囲とすることが好ましい。

[0033] 本発明において、 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) は、単結晶層であり、 $A \text{I} \text{N}$ 単結晶基板と格子整合している。すなわち、転位の発生を伴う $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の格子緩和が起こっていないため、 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) 中の転位密度は、 $A \text{I} \text{N}$ 単結晶基板表面の転位密度と変わらない。よって、 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の転位密度は、 $A \text{I} \text{N}$ 単結晶基板と同様、 10^6cm^{-2} 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 10^4cm^{-2} 以下である。なお、 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) が複数の層からなる場合であっても、これら層は全て格子整合しているため、各層とも転位密度は変わらない。

[0034] $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) は、導電性を制御する目的で n 型もしくは p 型ドーパントを含むこともできる。 n 型もしくは p 型ドーパントには公知の元素を制限なく用いることができるが、 n 型ドーパントに Si 、 p 型ドーパントに Mg を用いることが好ましい。ドーパント濃度は、特に制限されるものではなく目的に応じて適宜決定すればよい。また、 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) は、複数の n 型の $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$)、複数の p 型の $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$)、及びそれら複数の層が積層された構造であってもよい。この場合であっても、本発明においては、 n 型、 p 型 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の全てが $A \text{I} \text{N}$ 単結晶基板と格子整合している。

[0035] また、 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) は、炭素不純物量が少ない方が好ましい。例えば、炭素が $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) 中に多量に混入すると、導電性や透過性の悪化を引き起こす可能性があるため、 $A \text{I}_x \text{Ga}_{1-x}$

N層 ($0 < X \leq 1$) における炭素濃度は $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましく、さらに $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) が複数の層である場合には、全ての層で炭素濃度が $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

[0036] また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の膜厚は、 AlN 単結晶基板と格子整合できる範囲の厚みであれば、特に制限されるものではなく、使用する目的に応じて適宜決定すればよい。中でも、本発明のIII族窒化物積層体を発光素子に使用する場合には、 $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。なお、この厚みは、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) が複数の層である場合には、それら各層の合計の膜厚である。複数の層である場合には、使用目的に応じて、各層の厚みを決定すればよく、同一の厚みであっても、異なる厚みであってもよい。

[0037] 本発明において、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) は、平滑であることが好ましい。この場合の平滑であるのは、その上にGaN層が直接積層される $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の最表面である。そのため、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) が複数の層である場合には、GaN層が積層される最上位の層の表面が平滑であることが好ましい。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) が平滑であることにより、後述するGaN層中の転位密度を低くすることができる。具体的には、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の領域における2乗平均粗さ (RMS) が 10 nm 以下であることが好ましく、 5 nm 以下であることがより好ましく、 1 nm 以下であることがさらに好ましい。

[0038] また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の最表面 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) が複数の層の場合は、GaN層が積層される最上位の層の表面) には、数 μm サイズのヒロックが形成される場合がある。このようなヒロックは、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) 上に形成されるGaN層の表面粗さを増大させる要因となる。すなわち、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の最表面にヒロックが形成された場合、GaN層においても同じ個所にヒロックが形成され易くなり、GaN層の表面粗さが増大すると共に、GaN層膜厚

のバラツキやGaN層の緩和率が増大する傾向にある。そのため、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) の最表面のヒロック密度は、 10 個/ mm^2 以下であることが好ましく、 5 個/ mm^2 であることがより好ましく、 1 個/ mm^2 以下であることがさらに好ましい。これらヒロックは、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) の成長方法により制御することができる。なお、本発明において、ヒロック密度は、ノマルスキー顕微鏡を用いた表面観察によって、測定できる。

[0039] ($Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) の成長方法)

このような $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) は、MOCVD法、MBE法などの気相成長法を用いた公知の結晶成長法によって、 AlN 単結晶基板上に製造できる。中でも、生産性が高く工業的に広く用いられているMOCVD法が好ましい。MOCVD法による $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) は、例えば、WO2012/056928に記載の条件を参考にして製造することができる。

MOCVD法で使用するIII族原料ガス、V族原料ガス、ドーパント原料ガスは、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) の形成に使用できる公知の原料が特に制限なく使用できる。

[0040] 例えば、III族原料ガスとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム等のガスを使用することが好ましい。また、V族原料ガスとしては、アンモニアを使用することが好ましい。

[0041] $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) をn型、p型にする場合には、前記III族原料ガス、V族原料ガスと同時にドーパント原料ガスを供給すればよい。n型層とする場合には、ドーパント原料ガスは、モノシラン、又はテトラエチルシラン等のシラン系ガスを使用することが好ましい。p型層とする場合には、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムのMg原料ガスを使用することが好ましい。

[0042] 以上の原料ガスは、水素、及び／又は窒素などのキャリアガスと共に反応

炉に供給して $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) を成長させる。V族原料ガスとIII族原料ガスのモル比 (V/III比) の好ましい範囲は、特に限定されるものではないが、500~10000の範囲内で設定することが好ましい。V/III比は、上記の設定範囲内で適宜決定すればよい。なお、V族原料ガスには窒素ガスは含まない。

[0043] また、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) の成長温度や成長圧力は特に制限されるものではないが、それぞれ1000~1300℃、30~1000 mbarの範囲、より好ましくは1050~1200℃、30~500 mbarの範囲であることが好ましい。

[0044] なお、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) を複数の層とする場合には、供給するIII族原料ガスの比、例えば、トリメチルアルミニウム、及びトリメチルガリウムの供給比を変化させることにより、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) を複数の層 (Al 組成 (x) の値が異なる複数の層) とすることができる。

[0045] 以上、 AlN 単結晶層上に積層される $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) について説明したが、上記の通り、発光素子を作製する場合には、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) は複数の層から形成される。次に、好適な例について説明する。

[0046] ($Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) が複数の層からなる場合の好適な例)

本発明において、III族窒化物積層体の使用用途を広げるためには、 AlN 単結晶基板上に積層し、その上に GaN 層が積層される $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) は、複数の層であることが好ましい。つまり、 AlN 単結晶基板と格子整合した $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) を該 AlN 単結晶基板上に有する積層構造において、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) は複数の層からなることが好ましい。この場合、上記の通り、複数の層全てが AlN 単結晶基板と格子整合していなければならない。そして、 AlN 単結晶基板と $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) とが格子整合し、その上に結晶性のよい GaN 層を積層するためには、 AlN 単結晶基板上に比較的初期の段階で積層さ

れる $A \text{ I }_x \text{ G a }_{1-x} \text{ N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) の組成、及びその層の製造方法が重要となる。具体的には、前記 $A \text{ I }_x \text{ G a }_{1-x} \text{ N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) が複数の層となり、その複数の層の内、 G a N 層が直接積層される層を $A \text{ I }_z \text{ G a }_{1-z} \text{ N}$ 層 ($0 < z \leq 1$) とした場合、前記積層構造が、 $A \text{ I N}$ 単結晶基板と前記 $A \text{ I }_z \text{ G a }_{1-z} \text{ N}$ 層 ($0 < z \leq 1$) との間に、 $A \text{ I }_y \text{ G a }_{1-y} \text{ N}$ 層 ($0.7 \leq y \leq 1$) を有することが好ましい。そして、下記に詳述するが、この $A \text{ I }_y \text{ G a }_{1-y} \text{ N}$ 層 ($0.7 \leq y \leq 1$) は、 $A \text{ I N}$ 単結晶基板上に直接積層されることが好ましい。

[0047] また、本発明においては、上記積層構造とする他、性能的な面で言えば、特に、発光素子、レーザー素子等にIII族窒化物積層体を適用する場合には、 $A \text{ I N}$ 単結晶基板側から n 型層、活性層、及び p 型層の順で積層された複数の $A \text{ I }_x \text{ G a }_{1-x} \text{ N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) とすることが好ましい。さらには、 $A \text{ I N}$ 単結晶基板と n 型層との間に単結晶バッファ層を形成することもできる。また、活性層と p 型層との間に $A \text{ I}$ 組成比の高い電子ブロック層を形成することもできる。この電子ブロック層は p 型層とすることもできる。

[0048] 上記に記載した n 型層、活性層、及び p 型層は、単一の層であってもよいが、それぞれ複数の層、例えば、 $A \text{ I}$ 組成が異なる層であったり、ドーパント濃度が異なる層であってもよい。

[0049] なお、当然のことであるが、前述したように、 n 型層 3、活性層 4、 p 型層 6、及び必要に応じて積層される単結晶バッファ層 2、電子ブロック層 5 は、全て $A \text{ I }_x \text{ G a }_{1-x} \text{ N}$ ($0 < x \leq 1$) の組成を満足し、 $A \text{ I N}$ 単結晶基板 1 と格子整合したものである。これら各層について説明する。

[0050] (単結晶バッファ層 2)

この単結晶バッファ層 2 は、 $A \text{ I N}$ 単結晶基板 1 上に直接積層されるものである。下記に詳述するが、 n 型層 3 における $A \text{ I}$ 組成が高い場合には、この単結晶バッファ層 2 は必須ではないが、単結晶バッファ層 2 を設けることにより、 G a N 層 7 が直接積層される $A \text{ I }_x \text{ G a }_{1-x} \text{ N}$ 層 6 ($0 < x \leq 1$) の平滑性を高め、ヒロック密度を低減することができる。そのため、この単結晶

バッファ層2は、Al組成が高い層であることが好ましい。具体的には、この単結晶バッファ層2が前記 $\text{Al}_Y\text{Ga}_{1-Y}\text{N}$ 層 ($0.7 \leq Y \leq 1$) となることが好ましい。このような単結晶バッファ層2を設ける場合、その厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。そして、この単結晶バッファ層2は、 $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の成長方法で説明した方法において、MOCVD法により、V/III比を $4000 \sim 10000$ 、より好ましくは $4500 \sim 8000$ として成長させることが好ましい。なお、その他の成長条件は、 $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) の成長方法で記載した範囲を採用すればよい。このような条件で成長する $\text{Al}_Y\text{Ga}_{1-Y}\text{N}$ 層 ($0.7 \leq Y \leq 1$) を単結晶バッファ層として設けることにより、AlN単結晶基板と、 $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) との界面付近での結晶欠陥の発生が効果的に抑制される。その結果として、GaN層が積層される $\text{Al}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層 ($0 < Z \leq 1$) の平滑性がより向上し、ヒロック密度がより低減される傾向にある。そして、結晶性のよりよいGaN層を形成できる。

[0051] (n型層3)

このn型層3は、AlN単結晶基板1と格子整合した $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) であれば、特に制限されるものではなく、目的とする発光素子に併せてその組成を決定すればよい。中でも、 $210 \text{ nm} \sim 350 \text{ nm}$ に発光ピーク波長を有する紫外発光素子に本発明のIII族窒化物積層体10を使用する場合には、n型層3は、発光ピーク波長に対して透明な $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ 層となるようにAl組成比を選択する必要がある。この $\text{Al}_X\text{Ga}_{1-X}\text{N}$ 層 ($0 < X \leq 1$) をn型にするためには、前記の通り、MOCVD法で成長する際にシラン系ドーパント原料を供給すればよい。ドーピングするSiの濃度は、特に制限されるものではないが、高いn型導電性を得るためには、 $5 \times 10^{18} \sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であることが好ましい。なお、単結晶バッファ層2を設けずに、AlN単結晶基板1上にn型層3を直接設けても良い。この場合n型層が前記 $\text{Al}_Y\text{Ga}_{1-Y}\text{N}$ 層 ($0.7 \leq Y \leq 1$) となることが好ましい。

[0052] このようなn型層3の厚みは、特に制限されるものではないが、500nm～1500nmである。

[0053] (活性層4)

この活性層4は、前記n型層3上に積層される。この活性層3は、AlN単結晶基板1と格子整合した $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < X \leq 1$) であれば、特に制限されるものではなく、公知の層が適用できる。具体的には、井戸層と障壁層とを複数回積層した多重量子井戸層とすることができる。この多重量子井戸層中にはSiをドーピングすることもできる。井戸層、及び障壁層の組成は、目的とする用途に応じて適宜決定すればよい。中でも、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層において、Xは0.1～0.8の範囲で調整することが好ましく、格子整合するという観点からは0.4～0.8の範囲で調整することがより好ましい。

また、井戸層、障壁層の厚みも、特に制限されるものではなく、通常、一つの井戸層の厚みが2～10nmであり、一つの障壁層の厚みが5～25nmである。

[0054] このような活性層4は、上記 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 < X \leq 1$) の成長方法で説明した方法の条件を採用して、所望の組成・層構成となるように成長すればよい。

[0055] (電子ブロック層5)

この電子ブロック層5は、活性層4の上に積層される。ただし、この電子ブロック層5は、p型とすることもできるため、p型層6の一種であると考えずこともできる。この電子ブロック層5は、バンドギャップエネルギーが高いことが望まれているため、Al組成が他の層以上の割合であることが好ましい。そのため、特に発光ピーク波長が280nmよりも短い発光素子を作製しようとする場合には、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($X = 1$) とすることが最も好ましい。また、280nmよりも発光ピーク波長が長い場合には、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0.3 \leq X \leq 1$) の範囲で、Al組成を適宜決定すればよい。この電子ブロック層の厚みは、特に制限されるものではないが、5～50nm

である。

[0056] このような電子ブロック層5は、上記 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) の成長方法で説明した方法の条件を採用して、所望の組成となるように成長すればよい。そして、p型とする場合には、Mg原料ガスを供給して成長すればよい。Mg濃度は、特に制限されるものではないが、Mg濃度が $3 \times 10^{19} \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $5 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。

[0057] (p型層6)

このp型層6は、前記電子ブロック層5の上に形成される。p型層6は、複数の層から形成することもできるが、この場合、Al組成が他の層以上である層が存在する場合には、電子ブロック層と同じ役割を果たすため、活性層上に積層することもできる。p型層の組成は、目的とする用途に応じて適宜決定すればよい。特に発光ピーク波長が280nmよりも短い発光素子を作製しようとする場合には、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層において、Xが0.7～1.0の範囲で調整することが好ましい。p型層の厚みは、特に制限されるものではなく、通常、5～100nm程度である。

[0058] p型層6の最上位の層は、GaN層7が直接積層される層となるため、その組成は、 $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ ($0 < z \leq 1$) であり、目的とする用途に応じて適宜決定すればよい。この $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 層 ($0 < z \leq 1$) は、前記の通り、GaN層7が積層される表面において、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の領域における2乗平均粗さ (RMS) が10nm以下であることが好ましく、5nm以下であることがより好ましく、1nm以下であることがさらに好ましい。また、ヒロック密度は、10個/ mm^2 以下であることが好ましく、5個/ mm^2 であることがより好ましく、1個/ mm^2 以下であることがさらに好ましい。このような $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 層 ($0 < z \leq 1$) は、上記 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) の成長方法で説明した方法の条件を採用すれば成長することができる。中でも、上記単結晶バッファ層2、n型層3と同様な成長条件を採用することが好ましい。

[0059] p型層自体は、上記 $A_{1-x}Ga_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) の成長方法で説明した方法の条件を採用して、所望の組成・層構成となるように成長すればよい。

[0060] 以上、 $A_{1-x}Ga_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) が複数の層の場合の好適な例示を示したが、本発明は、以上の構成に限定される訳ではない。また、上記例示において、複数からなる層の合計厚みは $0.3 \sim 3 \mu m$ の範囲であることが好ましい。そして、その他の好ましい例示についても、例えば、格子緩和率、転位密度、及び炭素濃度等は、 $A_{1-x}Ga_{1-x}N$ 層 ($0 < x \leq 1$) の項目で説明したものと同一であることが望ましい。

[0061] (Ga N 層 7)

本発明において、Ga N 層 7 は、単結晶層であり、Al N 単結晶基板 1 と格子整合した $A_{1-x}Ga_{1-x}N$ 層 (複数層の場合は $A_{1-z}Ga_{1-z}N$ 層) 上に形成される。そのため、Ga N 層 7 は、 $A_{1-x}Ga_{1-x}N$ 層との格子定数差によって、圧縮歪を受けており、膜厚の増加に伴って Ga N 層中に蓄積される圧縮歪量が増加する。圧縮歪量が大きくなると、Ga N 層中に新たに転位が形成されることによって歪が緩和される結果、Ga N 層中の転位密度が増大し、また X 線オメガロッキングカーブの半値幅も大きくなる。そのため、Ga N 層膜厚は $5 \sim 400 nm$ でなければならない。

[0062] Ga N 層 7 は $365 nm$ よりも短波長の光を吸収してしまうため、本発明の III 族窒化物積層体を紫外発光素子に適用する場合は、Ga N 層における光吸収量を低減し、発光効率を向上させる観点からは、Ga N 層の膜厚は薄い方が好ましい。転位密度、及び X 線オメガロッキングカーブの半値幅の増大を抑制し、かつ Ga N 層での光吸収量を低減するためには、Ga N 層の膜厚は $5 \sim 150 nm$ であることが好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 100 nm$ であり、最も好ましくは $5 \sim 50 nm$ である。

[0063] 一方で、Ga N 層 7 の膜厚が厚くなると、Ga N 層中での電流密度分布がより均一になるため、紫外発光素子を駆動させた際の、Ga N 層と電極界面の劣化が抑制され、その結果、駆動電圧の上昇率を低減できるなどの利点が

ある。転位密度、及びX線オメガロッキングカーブの半値幅の増大を抑制し、かつ電圧上昇率を低減するためには、GaN層の膜厚は、150～400 nmであることが好ましく、さらに好ましくは、250～400 nmである。しかし、GaN層の膜厚が400 nm以上になると、上述した歪緩和が進む結果、転位密度が増大する、または表面平滑性が低下する等の不具合が生じる場合がある。

[0064] 本発明の一態様において、GaN層7の転位密度は、 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満である。本発明のIII族窒化物積層体10を発光素子とする場合、その信頼性向上の観点からは、電流のリークパスとなり得るGaN層中の転位密度は、ある態様では $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満であってもよく、また別の態様では $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 未満であってもよい。GaN層の転位密度は、たとえばGaN層の成長速度を遅くすることにより、GaN層中の緩和を抑制することで、低くすることができる。なお、この場合の転位密度は、GaN層の最表面の転位密度である。転位密度の下限値は、0であることが好ましいが、後述するGaN層の成長メカニズムを考慮すると、GaN層成長初期の歪緩和に伴う転位発生を回避することは困難であるため、現時点の製造技術においては 10^6 cm^{-2} 程度である。

[0065] 本発明の他の態様において、GaN層7の(002)面および(102)面のX線オメガロッキングカーブの半値幅は、50～300秒である。ここで、ロッキングカーブ測定とは、特定の結晶面がブラッグの回折条件を満たす角度の2倍の位置にディテクターを固定して、X線の入射角を変化させて得られる回折のことである。ロッキングカーブの半値幅により、結晶中の転位密度を評価することが可能で、半値幅の値が小さいほど、GaN単結晶層中の転位密度が低いことを意味している。また、ロッキングカーブを測定する結晶面については、III族窒化物では(002)、(100)、(102)面に関して行われる。(002)、(100)面の半値幅は、それぞれ螺旋転位密度、刃状転位密度の大小を反映した値を示す。また、(102)面に関しては、上記2種類の転位欠陥密度を合わせた状態を反映した値を示す。

本発明のGaN層では、従来よりも転位密度が低いため、それに伴ってX線ロックアップカーブの半値幅も小さくすることができるが、(002)面では50～200秒であることが好ましく、さらに好ましくは50～150秒である。また(102)面では50～260秒であることが好ましく、さらに好ましくは50～230秒である。

[0066] なお、本発明のGaN層7は、転位密度が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満であるが、(002)面および(102)面のX線オメガロックアップカーブの半値幅が50～300秒であるが、当然のことながら、転位密度とX線オメガロックアップカーブの半値幅が何れも上記範囲内であることが最も好ましい。

[0067] また、上述の通り、GaN層7は下地となる $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) との格子定数が大きいため、GaN層はSKもしくはVW型の3次元成長モードで成長することが知られている。このような成長型では、GaN層成長初期の3次元成長時に、格子緩和を伴ってGaN層中に転位が形成される。よって、GaN層中の転位密度は、下地となる $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) の転位密度に加えて、GaN層成長初期の、格子緩和を伴って発生する転位によっても影響を受ける。そのため、GaN層中の転位密度を低減するためには、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) の転位密度が低いことに加えて、GaN層の緩和率を抑えたまま成長することが好ましい。本発明において、GaN層の格子緩和率は75%未満であり、70%以下であることが好ましく、さらに好ましくは65%以下である。緩和率の下限値は、理想的には0%であるが、3次元化成長時の緩和を考慮すると30%程度であると考えられる。

[0068] GaN層7の表面状態は、素子の信頼性を向上させる観点からは平滑であることが好ましく、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の領域における2乗平均粗さ(RMS)が10nm以下、好ましくは5nm以下、より好ましくは3nm以下である。また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) 上のGaN層は、非特許文献3に記載されているように、数～数十 μm サイズの島状GaN結晶からなるヒロックが形成される。このような巨大なヒロックも信頼性低下の要因となる。その

ため、Ga₂N層表面のヒロック密度は、20個/mm²以下、好ましくは10個/mm²、より好ましくは5個/mm²以下である。

[0069] 本発明のIII族窒化物積層体を紫外発光素子に適用する場合は、Ga₂N層はMgをドーピングしたp型Ga₂N層とすることが好ましい。以下では、Mgをドーピングしたp型Ga₂N層の特徴について詳細に説明する。

[0070] p型Ga₂N層中のMg濃度の平均は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましい。Mg濃度は、本発明の範囲内であれば特に制限されるものではなく、Ga₂N層中において単一の濃度であってもよいし、膜厚方向で変化させることもできる。なお、上記Mg濃度の平均は、p型Ga₂N層の厚みに応じて、後述する界面付近のMg濃度、及び表面近傍のMg濃度を除いて求めればよい。より高いp型導電性を得ようとする場合は、Mg濃度の平均が $1 \times 10^{19} \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $5 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。

[0071] 本発明において、p型Ga₂N層と直接p型Ga₂N層が積層されるAl_xGa_{1-x}N（Al_zGa_{1-z}N）層との界面付近でMg濃度のプロファイルがピークを有することが好ましい。本発明においてGa₂N層7をp型層とした場合には、p型Ga₂N層と前記Al_xGa_{1-x}N（Al_zGa_{1-z}N）層との界面付近でMg濃度が高くなる部分を有する（図2参照）。この界面のMg濃度のピークはGa₂N層の成長開始と同時に、一定量のMg原料を流した場合においても、上記ピークを有するMg濃度分布となる。このような現象が発現するメカニズムは定かではないが、本発明者らは、Ga₂N層の結晶性が高い（転位密度が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満であり、（002）面および（102）面のX線オメガロックカーブの半値幅が50～300秒である）ことに起因していると考えている。すなわち、転位密度が多く、Ga₂N層の緩和率が100%であるものと比較すると、本発明におけるGa₂N層は、界面により大きな歪が内在しているため、Mgの取り込み量が増大するものと推定している。界面のMg濃度のピーク値は、Ga₂N層中のMg濃度によっても変化するが、概ね、Ga₂N層中のMg濃度の平均の1.5～3.0倍程度の値で

ある。なお、このGaN層中のMg濃度のプロファイルは、2次イオン質量分析法（SIMS）などの公知の技術によって測定できる。

[0072] (GaN層7の成長方法)

GaN層7も、MOCVD法、MBE法などの気相成長法を用いた、公知の結晶成長法によって製造できるが、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層と同様に、MOCVD法を用いることが好ましい。MOCVD法で使用するIII族原料ガス、V族原料ガス、ドーパント原料ガスは、公知の原料が特に制限なく使用できるが、III族原料ガスとしては、トリメチルガリウム、トリエチルガリウムを使用することが好ましい。また、V族原料ガスとしては、アンモニアを使用することが好ましい。また、使用するドーパントガスには $Al_xGa_{1-x}N$ 層と同様の、Si原料およびMg原料ガスを使用することができる。GaN層成長時のV/III比は、2000～15000の範囲内で設定することが好ましく、より好ましくは4000～12000、最も好ましくは6000～10000である。

[0073] また、GaN層を成長させる際に用いるキャリアガスには、水素ガスと窒素ガスの混合ガスを用いることが好ましい。窒素ガスの混合比の増加に伴って平滑性は改善する傾向を示す。これは、 $Al_xGa_{1-x}N$ 層（ $0 < x \leq 1$ ）上に形成されるGaN層の3次元初期成長核の密度が、窒素ガスの混合によって増加するためだと考えられる。しかし、窒素ガス混合比が大きくなって3次元成長核の密度が過剰となると、GaN層の格子緩和を助長する結果、GaN層中の転位密度が高くなる傾向にある。また、上述の通り、一般的には窒素ガスの混合によりGaN層の平滑性は改善する傾向を示すが、転位密度の増大に伴って、表面平滑性が悪化する場合もある。

[0074] さらに、窒素ガスの混合比はGaN層の導電性にも影響を与える。キャリアガスにおける窒素ガスの混合比が0.6を超える場合は、p型GaN層における導電性が低下し、また、p型GaN層と、p型GaN層上に形成された電極との接触抵抗が増加する傾向がある。そのため、窒素ガスの混合比は0以上0.6以下であることが好ましく、より好ましくは0.1以上0.5

以下である。そして、上記の通り、好ましいキャリアガスの態様は、水素ガスと窒素ガスの混合ガスであるため、両者の体積割合（体積流量比）が、窒素ガスが0.1以上0.5以下であり、水素ガスが0.5以上0.9以下となることが好ましく、窒素ガスが0.1以上0.5未満であり、水素ガスが0.5を超え0.9以下となることがより好ましく、窒素ガスが0.3以上0.4以下であり、水素ガスが0.6以上0.7以下となることがさらに好ましい。この場合、キャリアガスは水素ガスと窒素ガスとからなり、水素ガスと窒素ガスの合計体積（合計体積流量）を1とする。また、この体積割合（体積流量比）は、反応炉内に供給するキャリアガスの基準状態（1 a t m）における体積流量値から求めた値である。

[0075] GaN層の成長温度は、1000～1100℃、より好ましくは1020～1080℃の範囲で製造することが好ましい。GaN層の成長において、上記温度範囲では、GaNの成長と脱離（蒸発）が同時に起こる領域であり、III族原料ガス量が一定の場合には、成長温度の増加に伴い熱脱離により成長速度が低下する。GaN層の成長と脱離の割合は、成長温度とIII族原料ガス量、V族原料ガス量などの成長パラメータで制御することができる。本発明のGaN層を製造する場合は、GaN層成長速度に加えて、成長と脱離の割合を好適な範囲内に制御することが好ましい。すなわち、GaN層の成長速度は、0.03～0.35 $\mu\text{m}/\text{h}$ であることが好ましく、より好ましくは0.05～0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ の範囲内である。また、この成長速度が、脱離の影響を受けない場合の成長速度に対して、0.1～0.8倍、より好ましくは0.3～0.6倍の範囲内に設定することが好ましい。なお、脱離の影響を受けない場合の成長速度とは、成長温度が1000℃未満の、脱離の影響を無視できる温度域での成長速度で見積もることができる。

[0076] （III族窒化物積層体の一例）

次に、本発明のIII族窒化物積層体よりなる発光素子を作製する場合について、発光ピーク波長が260nmの発光ダイオードを例示して説明する。MOCVD法によって、AlN単結晶基板上に、膜厚500nm～1500nm

mの範囲でn型 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 層を成長する。n型 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 層上に、7 nmの $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層と3 nmの $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 層からなる多重量子井戸層を成長する。多重量子井戸層中にはSiをドーピングすることもできる。次に、p型AlN層、p型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層を順に積層する。p型AlN層とp型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層の膜厚は、特に制限されるものではないが、それぞれ5～20 nm、5～100 nm程度である。以上において、n型 $\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$ 層、多重量子井戸層（活性層）、p型AlN層、及びp型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層は、AlN単結晶基板と格子整合した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層（ $0 < x \leq 1$ ）に該当する。

[0077] その後、p型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層上にp型GaN層を上記で説明した成長条件により成長する。このように成長したIII族窒化物エピタキシャルウェハを、公知のフォトリソグラフィおよびドライエッチング、真空蒸着法を用いて、発光ダイオードウェハを作製する。その後、発光ダイオードウェハを、公知のチップ切断技術によってダイシングし、発光ダイオードチップを得る。発光ダイオードチップの大きさは特に限定はされないが、一般には一辺が300～2000 μm 程度の角型チップである。上記では、発光ピーク波長260 nmの場合を説明したが、発光ピーク波長を変更する際には、所望の波長に応じて適宜、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層のAl組成（X）や膜厚を選択すればよい。また、MOCVD法によって、AlN単結晶基板上に $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 層（ $0.7 \leq y \leq 1$ ）単結晶層（単結晶バッファ層）を成長した後に上記のIII族窒化物積層体を製造することもできる。なお、本発明において、発光素子とは、ダイシング後のチップだけではなく、ダイシング前のウェハ形状のものを含む。

[0078] 作製した発光素子チップは、AlN、 Al_2O_3 等のセラミックやSi、SiC等の結晶材料を母材とするサブマウントにフリップチップマウントする。この構造では、多重量子井戸層で発生させた260 nmの紫外光は、基板を介して外部に取り出す。その後、必要に応じて、セラミックパッケージやCANパッケージにパッケージングし、紫外発光ダイオードランプを完成さ

せる。

実施例

[0079] 以下、本発明を発光ピーク波長260nmの発光ダイオードに適用した実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。たとえば、紫外発光素子を作製する場合には、素子の発光ピーク波長は260nmに限定はされず、210～350nmの範囲で適宜に選択することができる。発光ピーク波長は、特に活性層の組成と膜厚、ドーパント濃度などを適宜に選択することで制御できる。

[0080] 実施例1

(AlN単結晶基板1の準備)

AlN単結晶基板1は、Applied Physics Express 5 (2012) 122101に記載の方法により作製した。具体的には、まず、PVT法により作製されたΦ25mmのC面AlN種基板を準備した。このAlN種基板は、オフ角度は0.05～0.5°であり、転位密度は 10^4 cm^{-2} 以下である。また、高分解能X線回折装置(スペクトリス社パナリティカル事業部製X'Pert)により、加速電圧45kV、加速電流40mAの条件で、(002)および(101)面のX線ロックングカーブ測定を行ったところ、X線ロックングカーブの半値幅はいずれも、30秒以下であった。

[0081] 次に、前記AlN種基板上に、HVPE法により300μmの厚みでAlN厚膜(以下、HVPE法AlN厚膜とする)を形成し、その後、AlN厚膜成長面の化学機械(CMP)研磨を行った。CMP研磨後のHVPE法AlN厚膜のX線ロックングカーブ測定の半値幅も、AlN種基板と同等の30秒以下であり、HVPE法AlN厚膜の転位密度も、AlN種基板と同様に 10^4 cm^{-2} 以下の結晶品質が保持されていることが確認された。

[0082] また、CMP研磨後のHVPE法AlN厚膜のオフ角度は0.2～0.5°になるように制御した。このようにして作製した成長用基板(AlN種基板上にHVPE法AlN厚膜が積層された基板)の結晶成長面(HVPE法

A I N厚膜の研磨した面)の表面粗さ(RMS)は、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の範囲で0.1nm以下であり、また酸混合溶液(硫酸：リン酸＝1：3)に、190℃、10min浸漬した後に、ノマルスキー顕微鏡で確認したエッチピット密度は0個/mm²であった。

[0083] さらに、同様にして作製したHVPE法A I N厚膜の透過率の測定を行った結果、210～350nmの範囲の直線透過率は40%以上であり、同波長範囲における吸収係数は 25cm^{-1} 以下であることが確認された。なお、下記に詳述するが、A I N種基板部分は、紫外発光素子を作製する際には、この成長用基板から最終的に除去する。そのため、本発明におけるA I N単結晶基板1は、HVPE法A I N厚膜部分が該当する。

[0084] 以上のように作製した成長用基板を使用して図1に示す構造の発光素子を作製した(ただし電極部分は図示していない。)

[0085] (単結晶バッファ層2)

先ず、成長用基板をMOCVD装置内のサセプター上に設置し、総流量13slmの水素と窒素の混合ガスを流しながら、1200℃まで加熱し、結晶成長面のクリーニングを行った。次いで、基板温度を1180℃とし、トリメチルアルミニウム流量を $8.8\mu\text{mol}/\text{min}$ 、アンモニア流量を1slmとして、この際のV/III比が5100となるように原料ガス流量を調整し、全流量が10slm、圧力が40mbarの条件でA I Nホモエピタキシャル層2(単結晶バッファ層2)を厚さ0.05μmで形成した。

[0086] (n型層3)

次いで、基板温度を1050℃とし、トリメチルアルミニウム流量を $35\mu\text{mol}/\text{min}$ 、トリメチルガリウム流量を $18\mu\text{mol}/\text{min}$ 、テトラエチルシラン流量を $0.02\mu\text{mol}/\text{min}$ 、アンモニア流量を1.5slmの条件で、n型 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層3(n型層3)を1.0μmで形成した。成長後のn型 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層の $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ のRMSは2nmであり、ノマルスキー顕微鏡により測定したヒロック密度は、1個/mm²以下であった。

[0087] (活性層4)

次いで、テトラエチルシラン流量を $0.002\mu\text{mol}/\text{min}$ とした以外は、 n 型 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層と同条件で障壁層を厚さ 10nm で形成した。次いで、トリメチルガリウム流量を $40\mu\text{mol}/\text{min}$ 、トリメチルアルミニウムを $3\mu\text{mol}/\text{min}$ とした以外は n 型 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層と同条件で、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 井戸層を厚さ 4nm で形成した。この井戸層と障壁層の成長を3回繰り返すことにより3重量子井戸層4（活性層4）を形成した。

[0088] (p型層：p型の電子ブロック層5)

次いで、トリメチルガリウムおよびテトラエチルシランの供給を停止し、ビスシクロペンタジエニルマグネシウムを $1.0\mu\text{mol}/\text{min}$ で供給した以外は、 n 型 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層と同条件で、 p 型 AlN 層5（電子ブロック層5、又は p 型層）を厚さ 20nm で形成した。

[0089] (p型層：Ga N層が積層される層6)

次いで、トリメチルガリウム流量を $8\mu\text{mol}/\text{min}$ で供給した以外は、 p 型 AlN 層と同様の条件で、 p 型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層6（ p 型層6： $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 層）を厚さ 30nm で形成した。

[0090] また、発光ダイオードの作製とは別に、同様の手順で p 型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層まで作製し、 p 型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層表面の観察を行った。ノマルスキー顕微鏡で観察した結果、ヒロック密度は $1\text{個}/\text{mm}^2$ であった。また、 $5\times 5\mu\text{m}^2$ の範囲のRMSは、 2.1nm であった。

[0091] (p型Ga N層7)

次いで、基板温度を 1030°C 、圧力を 200mbar に変更した後、トリメチルガリウム流量が $0.2\mu\text{mol}/\text{min}$ 、アンモニア流量が 3.0slm 、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム流量が $1.0\mu\text{mol}/\text{min}$ 、キャリアガス流量が 7slm （混合比（流量比）窒素ガス：水素ガス＝ $0.4:0.6$ ）の条件で、 p 型 Ga N 層7を厚さ 30nm で形成した。この際の p 型 Ga N 層の成長速度は、 $0.075\mu\text{m}/\text{h}$ であり、 980

℃における同条件のGaN層の成長速度に対して0.46倍であった。

[0092] このようにして作製した、III族窒化物積層体10を、MOCVD装置から取出した。取り出した積層体のp型GaN層表面のRMSは2nmであり、ノマルスキー顕微鏡により測定したヒロック密度は2個/mm²であった。

[0093] (III族窒化物積層体10の評価)

さらに、AlN単結晶基板1と同様に、高分解能X線回折装置によって、Al_xGa_{1-x}N層（単結晶バッファ層2、n型層3、活性層4、電子ブロック層5、及びp型層6）、並びにp型GaN層7の結晶品質を評価した。各層の格子緩和の状態評価のために（114）面のXRD逆格子マッピング測定を行った結果、Al_xGa_{1-x}N層の格子緩和率は全て1.2%以下であり、p型GaN層の格子緩和率は64.5%であった。またp型GaN層の（002）面および（102）面のロッギングカーブの半値幅は、それぞれ80秒、240秒であった。さらに、透過型電子顕微鏡（TEM）による断面観察より求めたp型GaN層表面の転位密度は、 $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。また、SIMSにより測定したMg濃度のプロファイルを図2に示す。p型GaN層中のMg濃度の平均は約 $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、p型Al_{0.7}Ga_{0.3}N層との界面付近のMg濃度は $5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。なお、前記Mg濃度の平均は、表面から10nmの範囲、及びp型Al_{0.7}Ga_{0.3}N層6との界面から10nmの範囲を除外して求めた値である。

[0094] (III族窒化物積層体 n 電極の形成)

次いで、ICPエッチング装置によりIII族窒化物積層体の一部をn型Al_{0.7}Ga_{0.3}N層が露出するまでp型GaN層側からエッチングした後、該露出表面に真空蒸着法によりTi（20nm）/Al（100nm）/Ti（20nm）/Au（50nm）電極を形成し、窒素雰囲気中、1分間、900℃の条件で熱処理を行った。

[0095] (III族窒化物積層体 p 電極の形成)

次いで、上記p型GaN層上に真空蒸着法によりNi（20nm）/Au（100nm）電極を形成し、窒素雰囲気中、5分間、500℃の条件で熱

処理を行った。

[0096] (発光ダイオードの作製)

次いで、HVPE法AlN厚膜部分が露出するまで、AlN種基板部分を機械研磨により除去して、発光ダイオードウェハを完成させた（この場合HVPE法AlN厚膜部分がAlN単結晶基板1に該当する。）。この時、HVPE法AlN厚膜部分（AlN単結晶基板1）の厚みは、 $100\mu\text{m}$ であった。作製した発光ダイオードウェハをダイシングにより複数の $800\times 800\mu\text{m}$ のチップ形状に切断した後、セラミックマウント上にフリップチップボンディングして、発光ダイオードを完成させた。

[0097] (発光ダイオードの評価)

作製した発光ダイオードの発光ピーク波長は 260nm であり、駆動電流 100mA における発光出力は 14mW であった。また、作製した発光ダイオード30個に関して、室温において 100mA 連続通電時の耐久試験を行った結果、500時間までに短絡等の故障したチップは0であった。また耐久試験前の出力に対する500時間後の出力の比は、評価した30個のチップ全てにおいて、0.95以上であった。また、500時間後の 100mA 通電時の電圧上昇率は6.3%であった。

[0098] 実施例2

実施例1のAlNホモエピタキシャル層2（単結晶バッファ層）を、 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層（単結晶バッファ層）に変更した以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを作製した。

[0099] $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層（単結晶バッファ層）は、基板温度を 1050°C 、トリメチルアルミニウム流量を $4.4\mu\text{mol}/\text{min}$ 、トリメチルガリウム流量を $8.9\mu\text{mol}/\text{min}$ 、アンモニア流量を 1.5slm とし、この際のV/III比が5050となるように原料ガス流量を調整し、全流量が 10slm 、圧力が 50mbar の条件で、 $0.05\mu\text{m}$ 形成した。その他の条件は、実施例1と同様にしてp型GaN層まで作製した。

[0100] (III族窒化物積層体の評価)

p型Ga_{0.8}N層表面のRMSは1.2 nmであり、ノマルスキー顕微鏡により測定したヒロック密度は1.3個/mm²であった。また、(114)面のXRD逆格子マッピング測定を行った結果、Al_xGa_{1-x}N層の格子緩和率は全て0.9%以下であり、p型Ga_{0.8}N層の格子緩和率は58.4%であった。また、(002)面および(102)面のロックアップカーブの半値幅は、それぞれ74秒、227秒であった。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察より求めたp型Ga_{0.8}N層表面の転位密度は、 $8.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であった。SIMSにより測定したp型Ga_{0.8}N層中のMg濃度プロファイルは図2と同じように、p型Al_{0.8}Ga_{0.2}N層との界面付近でピークを有していた。p型Ga_{0.8}N層中のMg濃度は $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、p型Al_{0.8}Ga_{0.2}N層との界面付近のMg濃度は $5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0101] (発光ダイオードの評価)

作製した発光ダイオードの発光ピーク波長は260 nmであり、駆動電流100 mAにおける発光出力は13 mWであった。また、作製した発光ダイオード30個に関して、室温において100 mA連続通電時の耐久試験を行った結果、500時間までに短絡等の故障したチップは0であった。また耐久試験前の出力に対する500時間後の出力の比は、評価した30個のチップ全てにおいて、0.95以上であった。また、500時間後の100 mA通電時の電圧上昇率は6.7%であった。

[0102] 実施例3

実施例1において、AlNホモエピタキシャル層2(単結晶バッファ層)を作製しなかった以外(AlN厚膜上に直接n型層を形成した以外)は、実施例1と同様にして発光ダイオードを作製した。

[0103] (III族窒化物積層体の評価)

p型Ga_{0.8}N層表面のRMSは2.1 nmであり、ノマルスキー顕微鏡により測定したヒロック密度は1.8個/mm²であった。また、(114)面のXRD逆格子マッピング測定を行った結果、Al_xGa_{1-x}N層の格子緩和率

は全て1.0%以下であり、p型Ga_{0.8}N層の格子緩和率は61.3%であった。また、(002)面および(102)面のロックングカーブの半値幅は、それぞれ170秒、272秒であった。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察より求めたp型Ga_{0.8}N層表面の転位密度は、 $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。SIMSにより測定したp型Ga_{0.8}N層中のMg濃度プロファイルは図2と同じように、p型Al_{0.8}Ga_{0.2}N層との界面付近でピークを有していた。p型Ga_{0.8}N層中のMg濃度は $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、p型Al_{0.8}Ga_{0.2}N層との界面付近のMg濃度は $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0104] (発光ダイオードの評価)

作製した発光ダイオードの発光ピーク波長は260nmであり、駆動電流100mAにおける発光出力は14mWであった。また、作製した発光ダイオード30個に関して、室温において100mA連続通電時の耐久試験を行った結果、500時間までに短絡等の故障したチップは1であった。また耐久試験前の出力に対する500時間後の出力の比は、評価した30個のチップ全てにおいて、0.90以上であった。また、500時間後の100mA通電時の電圧上昇率は8.7%であった。

[0105] 実施例4

実施例1のp型Ga_{0.8}N層7の膜厚を320nmに変更した以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを作製した。

[0106] (III族窒化物積層体の評価)

p型Ga_{0.8}N層表面のRMSは0.9nmであり、ノマルスキー顕微鏡により測定したヒロック密度は2個/mm²であった。また、(114)面のXRD逆格子マッピング測定を行った結果、Al_xGa_{1-x}N層の格子緩和率は全て1.2%以下であり、p型Ga_{0.8}N層の格子緩和率は71.0%であった。また、(002)面および(102)面のロックングカーブの半値幅は、それぞれ88秒、210秒であった。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察より求めたp型Ga_{0.8}N層表面の転位密度は、 $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

m^{-2} であった。SIMSにより測定したp型GaN層中のMg濃度プロファイルは図2と同じように、p型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層との界面付近でピークを有していた。p型GaN層中のMg濃度は $2.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であり、p型 $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層との界面付近のMg濃度は $5.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。

[0107] (発光ダイオードの評価)

作製した発光ダイオードの発光ピーク波長は260nmであり、駆動電流100mAにおける発光出力は14mWであった。また、作製した発光ダイオード30個に関して、室温において100mA連続通電時の耐久試験を行った結果、500時間までに短絡等の故障したチップは0であった。また耐久試験前の出力に対する500時間後の出力の比は、評価した30個のチップ全てにおいて、0.95以上であった。また、500時間後の100mA通電時の電圧上昇率は1.8%であった。

[0108] 比較例1

実施例1において、p型GaN層を成長する際のキャリアガス中の窒素混合比を1.0に変更した以外は、実施例1と同様にして、発光ダイオードウェハを作製した。

[0109] (III族窒化物積層体の評価)

p型GaN層表面のRMSは4.86nmであり、ノマルスキー顕微鏡により測定したヒロック密度は5.1個/ mm^2 であった。また、(114)面のXRD逆格子マッピング測定を行った結果、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の格子緩和率は全て1.2%以下であり、p型GaN層の格子緩和率は82.0%であった。また、(002)面および(102)面のロックングカーブの半値幅は、それぞれ209秒、366秒であった。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察より求めたp型GaN層表面の転位密度は、 $7.7 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ であった。

[0110] (発光ダイオードの評価)

作製した発光ダイオードの発光ピーク波長は260nmであり、駆動電流

100 mAにおける発光出力は11 mWであった。また、作製した発光ダイオード30個に関して、室温において100 mA連続通電時の耐久試験を行った結果、500時間までに短絡等の故障したチップは4であった。また耐久試験前の出力に対する500時間後の出力の比は、故障した発光ダイオードを除く26個のチップにおいて、0.80以上であった。

符号の説明

- [0111] 1 AlN単結晶基板
2 単結晶バッファ層
3 n型層
4 活性層
5 電子ブロック層
6 p型層
7 p型GaN層
10 III族窒化物積層体

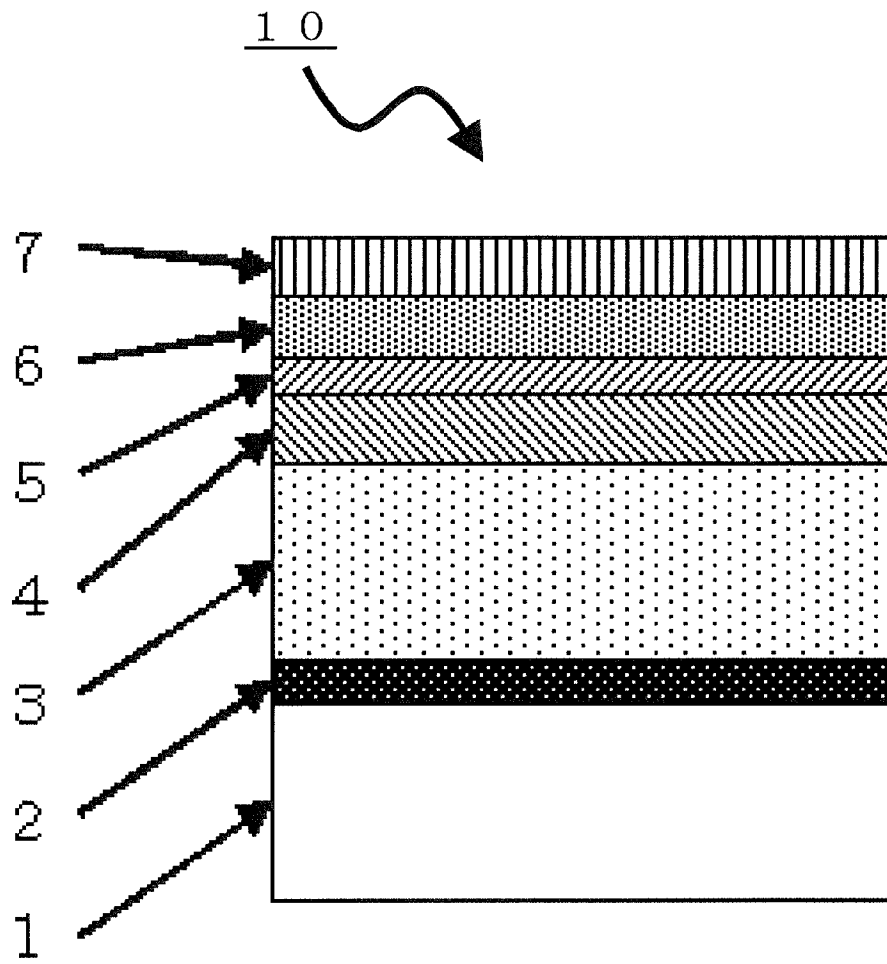
請求の範囲

- [請求項1] AlN 単結晶基板上に、該 AlN 単結晶基板と格子整合した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) を有する積層構造を含み、
該 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) 上に、膜厚が $5 \sim 400 \text{ nm}$ の GaN 層が積層されてなり、
該 GaN 層の転位密度が $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 未満であるか、または
該 GaN 層における (002) 面および (102) 面のX線オメガ
ロッキングカーブの半値幅が $50 \sim 300$ 秒である、III族窒化物積
層体。
- [請求項2] 前記 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) が複数の層からなり、その
複数の層の内、前記 GaN 層が直接積層される層が $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$
層 ($0 < z \leq 1$) であり、
前記積層構造が、前記 AlN 単結晶基板と該 $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 層 ($0 < z \leq 1$) との間に、 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 層 ($0.7 \leq y \leq 1$) を有す
ることを特徴とする請求項1に記載のIII族窒化物積層体。
- [請求項3] 前記 GaN 層の格子緩和率が 75% 未満である請求項1または2に
記載のIII族窒化物積層体。
- [請求項4] 前記 GaN 層が Mg を含み、該 GaN 層と該 GaN 層が直接積層さ
れる $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 < x \leq 1$) との界面において、 Mg 濃度
のプロファイルがピークを有することを特徴とする請求項1～3の何
れかに記載のIII族窒化物積層体。
- [請求項5] 前記 AlN 単結晶基板が、 210 nm 以上の波長における吸収係数
が 25 cm^{-1} 以下である請求項1～4の何れかに記載のIII族窒化物
積層体。
- [請求項6] 請求項1～5の何れかに記載のIII族窒化物積層体を有する、発光
ピーク波長が $210 \sim 350 \text{ nm}$ である発光素子。
- [請求項7] 請求項2に記載のIII族窒化物積層体を製造する方法であって、有
機気相成長法によって前記 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ 層 ($0.7 \leq y \leq 1$) を V

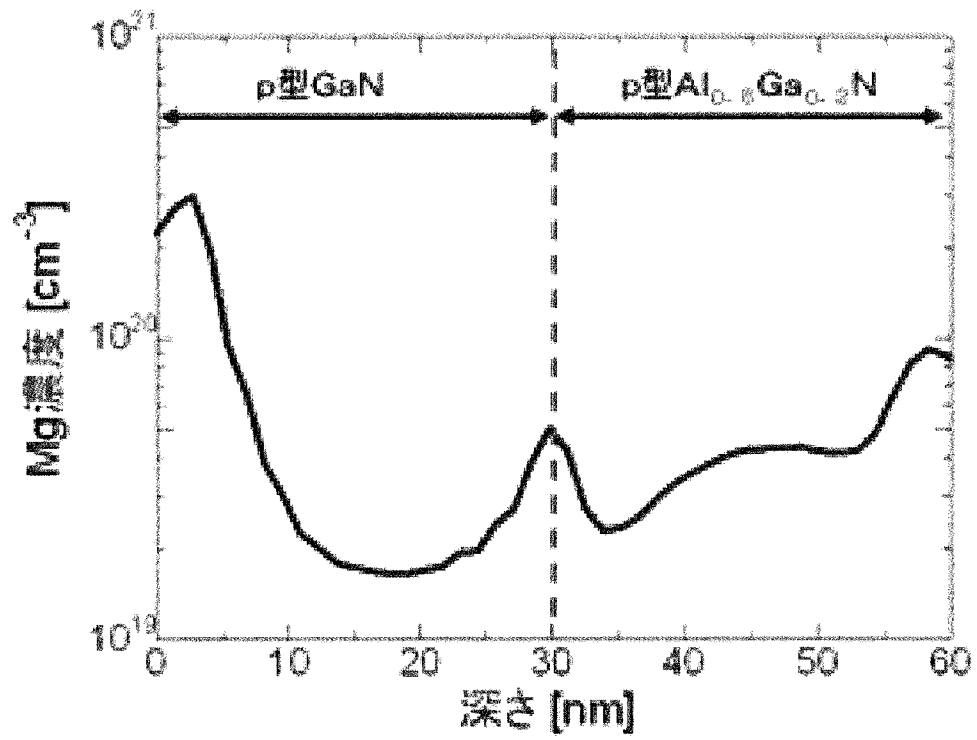
／III比が4000～10000の範囲で成長させることを特徴とするIII族窒化物積層体の製造方法。

[請求項8] 請求項1に記載のIII族窒化物積層体を製造する方法であって、有機気相成長法によって前記GaN層を成長させる際に、原料ガスに同伴させるキャリアガスとして、水素と窒素とからなる混合ガスを用い、混合ガスにおける窒素の混合比を0.6以下とするIII族窒化物積層体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/16(2010.01)i, H01L33/12(2010.01)i, H01L33/32(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2010-517298 A (Crystal IS, Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0022], [0024], [0030] to [0033]; fig. 3 & US 2008/0187016 A1 paragraphs [0025], [0027], [0033] to [0036]; fig. 3 & WO 2008/094464 A2 & CN 101652832 A	1-8
Y	JP 2007-184353 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 July 2007 (19.07.2007), paragraph [0070]; fig. 1 (Family: none)	1-8

☒ 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
10 May 2016 (10.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-295132 A (Toshiba Corp.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraphs [0009], [0023]; fig. 1 & US 2007/0034883 A1 paragraphs [0015], [0043]; fig. 1 & WO 2006/098250 A1 & EP 1754265 A & DE 602006007068 D & CN 1943051 A	7
A	JP 2014-241397 A (Tokuyama Corp.), 25 December 2014 (25.12.2014), entire text; all drawings & US 2016/0005919 A1 the whole document & WO 2014/123092 A1 & EP 2955763 A1 & KR 10-2015-0114488 A & CN 105009310 A	1-8
A	JP 2010-263140 A (Mitsubishi Electric Corp.), 18 November 2010 (18.11.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	US 2014/0209923 A1 (Hexatech, Inc.), 31 July 2014 (31.07.2014), entire text; all drawings & WO 2014/120637 A1 & EP 2951869 A & KR 10-2015-0110765 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L33/16(2010.01)i, H01L33/12(2010.01)i, H01L33/32(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L33/00-33/46, H01S5/00-5/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 2010-517298 A（クリスタル・イズ、インコーポレイテッド） 2010.05.20, 段落 0022, 0024, 0030-0033, 図 3 & US 2008/0187016 A1, 段落 0025, 0027, 0033-0036, 図 3 & WO 2008/094464 A2 & CN 101652832 A	1-8
Y	JP 2007-184353 A（松下電器産業株式会社）2007.07.19, 段落 0070, 図 1 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高 椋 健司

2 K

3 7 1 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-295132 A (株式会社東芝) 2006. 10. 26, 段落 0009, 0023, 図 1 & US 2007/0034883 A1, 段落 0015, 0043, 図 1 & WO 2006/098250 A1 & EP 1754265 A & DE 602006007068 D & CN 1943051 A	7
A	JP 2014-241397 A (株式会社トクヤマ) 2014. 12. 25, 全文, 全図 & US 2016/0005919 A1, the whole document & WO 2014/123092 A1 & EP 2955763 A1 & KR 10-2015-0114488 A & CN 105009310 A	1-8
A	JP 2010-263140 A (三菱電機株式会社) 2010. 11. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	US 2014/0209923 A1 (Hexatech, Inc.) 2014. 07. 31, 全文, 全図 & WO 2014/120637 A1 & EP 2951869 A & KR 10-2015-0110765 A	1-8