(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/204634 A1

(51) 国際特許分類:
H01S 5/042 (2006.01) *H01S 5/20* (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01) *H01S 5/343* (2006.01)
H01L 33/32 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/012871

(22) 国際出願日： 2024年3月28日(28.03.2024)

(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 2023-056150 2023年3月30日(30.03.2023) JP

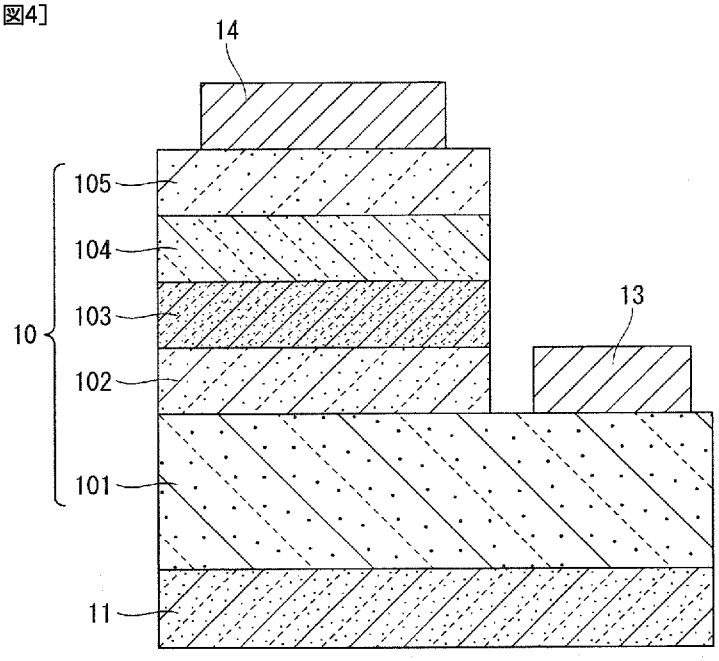
(71) 出願人: 旭化成株式会社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP). 国立大学法人東海国立大学機構 (**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKAI NATIONAL HIGHER EDUCATION AND RESEARCH SYSTEM**) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町1番 Aichi (JP).

(72) 発明者: 吉川 陽 (**YOSHIKAWA Akira**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 張梓懿 (**ZHANG Ziyi**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 久志本真希 (**KUSHIMOTO Maki**); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人東海国立大学機構内 Aichi (JP). 笹岡

(54) **Title:** NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING NITRIDE SEMICONDUCTOR MULTILAYER BODY, AND METHOD FOR PRODUCING NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称： 窒化物半導体素子、窒化物半導体積層体の製造方法及び窒化物半導体素子の製造方法

[図4]



(57) **Abstract:** The present invention provides a nitride semiconductor element which achieves both suppression of deterioration of a cladding layer and improvement of carrier injection efficiency. This nitride semiconductor element comprises: a nitride semiconductor substrate containing Al; and a semiconductor multilayer part that is disposed on the nitride semiconductor substrate. The semiconductor multilayer part comprises: a first conductivity type cladding layer that contains a nitride semiconductor of a first conductivity type; a light emitting layer that is disposed on the first conductivity type

WO 2024/204634 A1

[続葉有]

千秋(**SASAOKA Chiaki**); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番 国立大学法人東海国立大学機構内 Aichi (JP). 天野 浩(**AMANO Hiroshi**); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町１番 国立大学法人東海国立大学機構内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 田 中　秀 ▲ て つ ▼, 外 (**TANAKA Hidetetsu** et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目３番１号 城山トラストタワー３２階 弁理士法人日栄国際特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

cladding layer and is formed of a nitride semiconductor comprising one or more quantum wells; and a second conductivity type cladding layer that is disposed on the light emitting layer and is formed of a nitride semiconductor of a second conductivity type containing Al. In a region of the second conductivity type cladding layer that is between 1 nm and 110 nm inclusive from the nitride semiconductor substrate side thereof, hydrogen is contained at a higher concentration than in the other regions of the second conductivity type cladding layer.

(57) 要約：窒化物半導体素子において、クラッド層の劣化抑制とキャリアの注入効率向上を両立する。窒化物半導体素子は、ＡｌＩを含む窒化物半導体基板と、窒化物半導体基板上に配置される半導体積層部と、を備えている。半導体積層部は、第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層と、第１導電型クラッド層上に配置され、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体で形成された発光層と、発光層上に配置され、第２導電型のＡｌＩを含む窒化物半導体で形成された第２導電型クラッド層と、を有している。第２導電型クラッド層の窒化物半導体基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域には、第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている。

明　細　書

発明の名称 ：

窒化物半導体素子、窒化物半導体積層体の製造方法及び窒化物半導体素子の製造方法

技術分野

[0001]　本開示は窒化物半導体素子、窒化物半導体積層体の製造方法及び窒化物半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、ライトエミッティングダイオード（ＬＥＤ）およびレーザダイオード（ＬＤ）等を形成するための材料として窒化物半導体が用いられている。窒化物半導体は、直接遷移の再結合形態を有することから、高い再結合効率および高い光学利得を得ることができる点で、ＬＥＤおよびＬＤのための材料として適している。このような窒化物半導体が用いられたレーザダイオードの一例として、紫外領域での電流注入型のレーザダイオードを発振させる技術が開示されている（例えば、非特許文献１）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Ｚｈａｎｇ　ｅｔ　ａｌ．，　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　Ｅｘｐｒｅｓｓ　１２、１２４００３（２０１９）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　上述したレーザダイオード等の窒化物半導体素子は、キャリア（電子又は正孔）の注入効率を向上させることはできるものの、クラッド層の劣化抑制が十分でなかった。

本開示の目的は、クラッド層の劣化抑制とキャリアの注入効率向上を両立可能な窒化物半導体素子、窒化物半導体積層体の製造方法及び窒化物半導体

素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 上述した課題を解決するために、本開示の一態様に係る窒化物半導体素子は、ＡｌＮを含む窒化物半導体基板と、窒化物半導体基板上に配置される半導体積層部と、を備えている。半導体積層部は、第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層と、第１導電型クラッド層上に配置され、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体で形成された発光層と、発光層上に配置され、第２導電型のＡｌＮを含む窒化物半導体で形成された第２導電型クラッド層と、を有している。第２導電型クラッド層の窒化物半導体基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域には、第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている。

[0006] また、本開示の他の態様に係る窒化物半導体積層体の製造方法は、ＡｌＮを含む窒化物半導体基板上に第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層を形成し、第１導電型クラッド層上に、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体により発光層を形成し、ウエハ温度が９００℃以上１０００℃以下であり、リアクタ圧力が１５ｍｂａｒ以上３５０ｍｂａｒ以下の条件で、第２導電型の窒化物半導体を含む第２導電型クラッド層の一部を形成し、ウエハ温度が１０３０℃以上１１００℃以下であり、リアクタ圧力が１５ｍｂａｒ以上３５０ｍｂａｒ以下の条件で第２導電型クラッド層の残りの一部を形成して、窒化物半導体基板上に半導体積層部を形成する。

[0007] また、本開示の他の態様に係る窒化物半導体素子の製造方法は、上述した窒化物半導体積層体の製造方法により半導体積層部を形成したあと、半導体積層部の各層の不要部分をエッチングによって除去し、半導体積層部上に電極を形成し、半導体積層部の各層が形成された窒化物半導体基板をダイシングにより個片へと分割する。

なお、上述した発明の概要は、本開示にかかる発明の特徴の全てを列挙したものではない。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、クラッド層の劣化抑制とキャリアの注入効率向上を両立可能な窒化物半導体素子、窒化物半導体積層体の製造方法及び窒化物半導体素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示の実施形態に係る窒化物半導体素子におけるＡｌ組成の一構成例を示すグラフである。

[図2A]本開示の実施形態に係る窒化物半導体素子の第２導電型クラッド層上面の構造を示すＡＦＭ写真である。

[図2B]本開示の実施形態に係る窒化物半導体素子の第２導電型クラッド層上面の構造を示すＳＥＭ写真である。

[図3]従来の窒化物半導体素子の第２導電型クラッド層上面の構造を示すＡＦＭ写真である。

[図4]本開示の実施形態に係る窒化物半導体素子の一構成例を示す平面模式図である。

[図5]本開示の実施形態に係る窒化物半導体素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図6]本開示の実施形態に係る窒化物半導体素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図7]本開示の実施形態に係る窒化物半導体素子の一構成例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、実施形態を通じて本開示に係る窒化物半導体素子を説明するが、以下の実施形態は請求の範囲に係る発明を限定するものではない。また、実施形態の中で説明されている特徴の組み合わせの全てが発明の解決手段に必須であるとは限らない。

また、以下の説明では、「上」及び「下」は、必ずしも地面に対する鉛直方向を意味しない。つまり、「上」及び「下」の方向は、重力方向に限定されない。「上」及び「下」は、面、膜及び基板等における相対的な位置関係

を特定する便宜的な表現に過ぎず、本発明の技術的思想を限定するものではない。例えば、紙面を１８０度回転すれば「上」が「下」に、「下」が「上」になることは勿論である。

[0011] １．第１の実施形態

本開示の第１の実施形態に係る窒化物半導体素子について説明する。本実施形態に係る窒化物半導体素子は、例えばレーザダイオードである。

以下、窒化物半導体素子がレーザダイオードである場合について説明する。

[0012] （１．１）レーザダイオードの構成

本実施形態に係るレーザダイオードは、ＡｌＩを含む窒化物半導体基板と、窒化物半導体基板上に配置される半導体積層部と、を備えている。半導体積層部は、第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層と、第１導電型クラッド層上に配置され、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体で形成された発光層と、発光層上に配置され、第２導電型のＡｌＩを含む窒化物半導体で形成された第２導電型クラッド層と、を有している。第２導電型クラッド層の窒化物半導体基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域には、第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている。

以下、レーザダイオードの各層について詳細に説明する。

[0013] ＜窒化物半導体基板＞

窒化物半導体基板（以下、基板と記載することがある）は、ＡｌＩを含む窒化物半導体を含んでいる。ＡｌＩを含む窒化物半導体は、例えばＡｌＩＮである。すなわち、基板はＡｌＩＮ単結晶基板であることが好ましい。また、ＡｌＩを含む窒化物半導体は、ＡｌＩＮに限定されず、例えばＡｌＩＧａＮであってよい。例えば、基板がＡｌＩＮ、ＡｌＩＧａＮ等の窒化物半導体単結晶基板である場合、基板の上側に形成される窒化物半導体層との格子定数差が小さくなり、窒化物半導体層を格子整合系で成長させることで貫通転位を少なくできる。

基板の貫通転位密度は、５×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$以下であることが好ましい。特に、発光強度の向上および発振閾値電流の低減の観点から、貫通転位密度は１

×１０^{3}ｃｍ$^{-2}$以上１×１０^{4}ｃｍ$^{-2}$以下であることがより好ましい。

なお、基板はＡｌを含む窒化物半導体を含んでいれば、異種基板上に形成されていてよい。たとえばサファイア（Al_2O_3）基板上にＡｌＮが成長されていてもよい。

[0014] ここで、「窒化物半導体を含む」という表現における「含む」とは、窒化物半導体を主に層内に含むことを意味するが、その他の元素を含む場合もこの表現に含まれる。具体的には、窒化物半導体以外の元素を少量（例えばＧａ（Ｇａが主元素でない場合）、Ｉｎ、Ａｓ、Ｐ、またはＳｂ等の元素を数％以下）加える等してこの層の組成に軽微な変更を加える場合についてもこの表現に含まれる。その他の層の組成の表現においても、「含む」という文言は、同様の意味を有する。また、含まれる少量元素については前述の限りではない。

[0015] 基板は、一例として１００μｍ以上６００μｍ以下の層厚を有することが好ましい。また、面方位はｃ面（０００１）、ａ面（１１－２０）、ｍ面（１０－１０）などが挙げられるが、ｃ面（０００１）基板がより好ましい。さらに、ｃ面（０００１）法線方向からいくらかの角度（例えば－４°～４°、好ましくは－０．４°～０．４°）に傾いた面上に形成することができるが、これに限らない。

[0016] ＜バッファ層＞

基板上、すなわち基板と第１導電型クラッド層との間には、バッファ層が形成されていてもよい。バッファ層は、基板の全面に形成されていることが好ましい。バッファ層を備えることにより、バッファ層上には格子定数差及び熱膨張係数差が小さく欠陥の少ない窒化物半導体層が形成される。

バッファ層は、Ａｌを含んだ窒化物半導体層であることが好ましく、例えばＡｌＮ、ＡｌＧａＮ等の窒化物半導体で形成される。また、バッファ層には、Ｃ，Ｓｉ，Ｆｅ、Ｍｇ等の不純物を含んでいても良い。

[0017] バッファ層は、例えば数μｍの厚さを有している。具体的には、バッファ層の厚さは、１０ｎｍより厚く１０μｍより薄いことが好ましい。バッファ

層の厚さが１０ｎｍより厚い場合、ＡｌＮ等の窒化物半導体の結晶性が高くなる。また、バッファ層の厚さが１０μｍより薄い場合、ウエハ全面に結晶成長により形成されたバッファ層にクラックが発生しにくくなる。

[0018] ＜第１導電型クラッド層＞

第１導電型クラッド層は、基板上に形成される。ここで、例えば「第１導電型クラッド層は基板上に形成される」という表現における「上に」という文言は、基板の一方の面上に第１導電型クラッド層が形成されることを意味する。また、基板と第１導電型クラッド層との間に別の層がさらに存在する場合も上述の表現に含まれる。その他の層同士の関係においても、「上の」という文言は、同様の意味を有する。例えば、後述する第１導電型導波路層上に電子ブロック層を介して第２導電型クラッド層が形成される場合も、「第２導電型クラッド層は第１導電型導波路層上に形成される」という表現に含まれる。

また、本実施形態の説明において、「第１導電型」および「第２導電型」は、それぞれ異なる導電型を示す半導体であることを意味し、例えば、一方がｎ型導電性である場合は、他方がｐ型導電性となる。

[0019] 第１導電型クラッド層は、ＡｌおよびＧａを含む窒化物半導体の層である。第１導電型クラッド層は、例えば$Al_aGa_{(1-a)}N$（０＜ａ＜１）により形成される。これにより、深紫外領域のバンドギャップエネルギーに対応する材料を発光層として形成する場合に、発光層の結晶性を高め、発光効率を向上させることが可能となる。高い発光効率を実現する観点から、第１導電型クラッド層を構成する窒化物半導体は、ＡｌＮおよびＧａＮの混晶であることが好ましい。また、第１導電型クラッド層及びより上層に形成された各層を基板に対して完全歪で成長させる観点から、第１導電型クラッド層は、$Al_aGa_{(1-a)}N$（０．６５＜ａ≦０．９）により形成されることがより好ましい。

[0020] 第１導電型クラッド層は、縦伝導率を制御する目的などから、Ａｌ組成が基板から遠ざかるほど増加するような傾斜層であって良い。この場合、上述

したＡｌ組成に対する限定は、第１導電型クラッド層内の膜厚方向の位置におけるＡｌ組成を第１導電型クラッド層の膜厚で平均したＡｌ組成とすることができる。

第１導電型クラッド層がｎ型導電性半導体層の場合は、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ等のＮ以外のＶ族元素、Ｃ、Ｈ、Ｆ、Ｏ、Ｍｇ、Ｓｉ等の不純物を含んでいてもよいが、不純物の元素の種類としてはこの限りではない。電気抵抗を低減する観点および原料の入手難易度の観点から、第１導電型クラッド層に含まれる不純物はＳｉであることが好ましく、不純物濃度は$5\times10^{18}cm^{-3}$以上$5\times10^{19}cm^{-3}$であることが好ましい。

また、第１導電型クラッド層の抵抗率は、$1\times10^{-3}\Omega cm$以上$5\times10^{-3}\Omega cm$以下であることが好ましい。これによりキャリア注入を効率よく行うことができる。

[0021] 第１導電型クラッド層は、第１導電型クラッド層内での格子緩和の観点と膜抵抗の観点から、２５０ｎｍ以上８００ｎｍ以下の層厚を有することが好ましく、３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の層厚を有することがより好ましい。

[0022] ＜発光層＞

発光層は、ＡｌおよびＧａを含む窒化物半導体の層である。発光層が含む窒化物半導体は、高い発光効率を実現する観点から例えばＡｌＮ、ＧａＮの混晶であることが好ましく、たとえば$Al_bGa_{(1-b)}N$（０＜ｂ＜１）により形成される。発光層は、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ等のＮ以外のＶ族元素、Ｃ、Ｈ、Ｆ、Ｏ、Ｍｇ、Ｓｉ等の不純物を含んでいてよいが、不純物の元素の種類としてはこの限りではない。

[0023] また、発光層は、多重量子井戸構造も単層量子井戸構造も取り得る。第１導電型クラッド層および第２導電型クラッド層の縦伝導率によって異なるが、量子井戸構造の数は好ましくは１から５のいずれかであることが好ましい。

[0024] 本実施形態のレーザダイオードにおいて、窒化物半導体層のポテンシャル

揺らぎを間接的に表すαが１３０ｍｅＶ以上３５０ｍｅＶ以下であることが好ましい。このようなαで示される窒化物半導体層は、発光層のみでなく、後述する第１導電型導波路層又は第２導電型導波路層であってもよい。発光層、第１導電型導波路層又は第２導電型導波路層のαが１３０ｍｅＶ以上３５０ｍｅＶ以下である場合、局在化したキャリアの再結合が効率的に生じ、発光効率を向上させることができる。

ここで、「窒化物半導体層のポテンシャル揺らぎ」は、窒化物半導体層の面方向におけるＧａの分布状態を特定するための指標であり、「ポテンシャル揺らぎを間接的に表すα」は窒化物半導体層の面方向における合金の均一性からの乖離を示す指標である。上述したαが３０ｍｅＶ（程度）の場合、窒化物半導体層面方向においてＧａが均一に分布している、すなわちＡｌとＧａとが均一に並んでいることを示している。

このようなポテンシャル揺らぎは、窒化物半導体層の発光スペクトルの半価幅に現れる。すなわち、窒化物半導体層を構成する窒化物半導体が完全に均一な結晶に近づくほど発光スペクトルの半価幅は狭くなる。一方で、窒化物半導体のＡｌ組成によっても発光スペクトルの半価幅の取りうる値は異なる。そこで、各Ａｌ組成における均一な状態における発光スペクトルの半価幅からの乖離を表現するαを用いて、窒化物半導体層のポテンシャル揺らぎを評価する。窒化物半導体層のＡｌ組成ｘと、発光波長における発光スペクトルの半価幅ＦＷＨＭとは、ＦＷＨＭ（ｍｅＶ）＝αｘ＋１０ｍｅＶの式で表現できる。このとき、αが大きいと、均一な状態から遠い、つまりＧａなどが偏析や局在化しているといえる。

[0025] また、発光層における井戸層とバリア層との界面において、Ａｌの濃度プロファイルが傾斜的に変化する領域の厚さは、０．３ｎｍ以上０．６ｎｍ以下であることが好ましい。

これにより、キャリアの閉じ込めを向上させ、発光強度を向上させることができる。

[0026] ＜導波路層＞

本実施形態のレーザダイオードは、レーザダイオードとしての光閉じ込めの観点から、発光層を挟み込むように発光層の上下に形成され、発光層から放出された光を発光層内に閉じ込める効果を有する導波路層を備えていても良い。導波路層は、第１導電型クラッド層と発光層との間に配置された第１導電型導波路層と、第２導電型クラッド層と発光層との間に配置された第２導電型導波路層との２層から構成されることが好ましい。

すなわち、本実施形態のレーザダイオードは、例えば、第１導電型クラッド層と発光層との間に配置されて、発光層へ光を閉じ込める第１導電型導波路層と、第２導電型クラッド層と発光層との間に配置されて、発光層へ光を閉じ込める第２導電型導波路層と、を備えていても良い。

[0027] 導波路層は、光閉じ込めの観点から、発光層よりエネルギーの高いバンドギャップを持つＡｌ、Ｇａを含む窒化物半導体であることが好ましい。導波路層は、デバイス内で定在する光の電界強度分布と発光層の重なりを増大させるＡｌ組成と膜厚とを有することが好ましい。発光層へのキャリア閉じ込めの観点から、発光層を$Al_bGa_{(1-b)}N$（０＜ｂ＜１）とし、導波路層を$Al_cGa_{(1-c)}N$（０＜ｃ＜１）としたとき、ｂ＜ｃであり、ｃ≧ｂ＋０．０５であることがより好ましい。たとえば発光波長が２６５ｎｍの発光層を例とした場合、ｂは０．５２であり、ｃは０．５７以上であることが好ましい。

また、光閉じ込めと、層抵抗の観点から、導波路層の総膜厚（第１導電型導波路層の膜厚と第２導電型導波路層の膜厚との合計膜厚）は７０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であることが好ましい。

[0028] 導波路層は、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ等のＮ以外のＶ族元素、Ｃ、Ｈ、Ｆ、Ｏ、Ｍｇ、Ｓｉ等の不純物が混入していてよいが、不純物の元素の種類としてはこの限りではない。電気抵抗を低減する観点および原料の入手難易度の観点から、第１導電型導波路層に含まれる不純物はＳｉであることが好ましく、不純物濃度は$５\times１０^{18}ｃｍ^{-3}$以上$５\times１０^{19}ｃｍ^{-3}$であることが好ましい。

[0029] 第１導電型導波路層および第２導電型導波路層のＡｌ組成のそれぞれは、

膜厚方向において均一であることが好ましいが、この限りではない。後述する第２導電型クラッド層の上方に存在する金属（例えば第２電極）への光吸収を回避するために、第２導電型導波路層のＡｌ組成が第１導電型導波路層のＡｌ組成より高くなっていてもよい。同様の目的で、第２導電型導波路層の膜厚が第１導波路の膜厚より厚くなっていてもよい。

[0030] ＜第２導電型クラッド層＞

第２導電型クラッド層は、発光層上に形成され、第２導電型の導電性を有するＡｌおよびＧａを含む窒化物半導体層である。第２導電型クラッド層は、例えば$Al_dGa_{(1-d)}N$（０．１≦ｄ≦１）により形成される。具体的には、第２導電型クラッド層は、第２導電型導波路層上に形成される。これにより、第２導電型クラッド層は、発光層または導波路層に対して格子整合が容易であり、貫通転位密度の抑制が可能となる。

[0031] 第２導電型クラッド層は、キャリア（電子または正孔）を発光層へ注入するに足りる導電性を有しており、デバイス内で定在する光モードの電界強度分布と発光層の重なりを増大させる（すなわち光閉じ込めを増大させる）ことが可能であれば、導電型は特に限定されない。第２導電型クラッド層は、たとえばＭｇをドーピングしたｐ型ＡｌＧａＮであってよい。また、第２導電型クラッド層は、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ等のＮ以外のＶ族元素、Ｃ、Ｈ、Ｆ、Ｏ、Ｍｇ、Ｓｉ等の不純物が混入していてよいが、不純物の元素の種類としてはこの限りではない。

[0032] キャリアをより効率よく発光層へ注入する観点から、第２導電型クラッド層は、層全体として基板から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｄが小さくなる様に組成傾斜した$Al_dGa_{(1-d)}N$（０．１≦ｄ≦１）で形成された組成傾斜層となっているが、第２導電型クラッド層の一部では、基板から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｄが大きくなっている。

第２導電型クラッド層は、窒化物半導体基板側から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｄが１から０．７の範囲で減少する組成傾斜を有することが好ましい。第２導電型クラッド層におけるＡｌ組成ｄのプロファイル（傾斜）は、連続

的に減少してもよいし、断続的に減少してもよい。ここで、「断続的に減少する」とは、第２導電型クラッド層の膜中の一部にＡｌ組成ｄが同じ（膜厚方向に一定）になっている部分を含むことを意味する。つまり、第２導電型クラッド層には、基板から遠ざかる方向にＡｌ組成ｄが減少しない部分（Ａｌ組成ｄが一定または増加する部分）が含まれていてもよい。

[0033] 第２導電型クラッド層の膜厚は、格子整合の観点から５００ｎｍ以下であることが好ましい。また、光閉じ込めの観点から、２５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下であることがより好ましい。

[0034] 図１に、レーザダイオードの各層におけるＡｌ組成（太線で示す）及び不純物の組成（実線で示す）を示している。なお、図１では、バッファ層を有していない構造を一例として示している。

図１に示すように、第２導電型クラッド層は、基板から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｄが小さくなる様に組成傾斜している。第２導電型クラッド層の一部の領域では、炭素又は酸素等の不純物がドープされている。不純物は、例えば第２導電型導波路層上に設けられたＡｌ組成が増加する界面傾斜部にもドープされ、当該組成傾斜層の始点（第２導電型導波路層側の界面）において濃度プロファイルが不連続に増加する。

従来、第２導電型クラッド層は、不純物の拡散を抑制して注入効率を向上させる目的などから、不純物がほとんどドープされていない窒化物半導体により形成されている場合が多い。しかしながら、第２導電型クラッド層のうちの一部に不純物を多く含むことにより、第２導電型クラッド層において劣化の抑制と注入効率の向上を両立することができる。

[0035] また、第２導電型クラッド層は、第２導電型クラッド層に含まれる炭素または酸素の濃度プロファイルが少なくとも１か所で基板から遠ざかるにつれて不連続に変化する領域を有することが好ましい。すなわち、不純物の濃度プロファイルが、濃度が高くなる方向に凸となる領域を有することが好ましい。このような不連続領域を有することにより、第２導電型クラッド層は、第２導電型クラッド層の劣化抑制効果を奏する第２導電型クラッド層の一部

と、発光層へのキャリア（電子または正孔）の注入効率の向上効果を奏する第２導電型クラッド層の残りの一部を有する。この場合、第２導電型クラッド層における炭素または酸素の濃度プロファイルが急峻な傾きで傾斜し、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果が向上するとともに、第２導電型クラッド層は、第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と発光層へのキャリアの注入効率の向上効果を両立することができる。一般的に、不純物の濃度プロファイルが、濃度が高くなる方向に凸となる領域を有する場合は発光層へのキャリアの注入効率の点で不利であるが、第２クラッド層の厚さによっては炭素または酸素の濃度プロファイルが急峻な傾きで傾斜する領域を設けた方が、全体として発光層へのキャリアの注入効率の点で有利となる。

[0036] ここで、「濃度プロファイルが少なくとも１か所で基板（窒化物半導体基板）から遠ざかるにつれて不連続に減少する領域」とは、ある領域における不純物濃度（当該領域中の測定点で測定した不純物濃度）と、周辺の不純物濃度（隣接する領域中の測定点で測定した不純物濃度）とが２倍以上異なる領域をいう。例えば、図１に示すように、不純物の濃度プロファイルが急激に変化する領域Ｐを有している。

[0037] 第２導電型クラッド層は、上述したように、不純物の濃度プロファイルが不連続に減少する領域Ｐを有している。濃度プロファイルが不連続に減少する領域Ｐは、第２導電型クラッド層の基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域に存在することが好ましく、５ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域であることがより好ましい。これにより、発光層へのキャリアの注入効率の向上を阻害することなく第２導電型クラッド層の劣化を抑制することができる。

[0038] また、第２導電型クラッド層のうち、不純物の濃度プロファイルが不連続に減少する領域Ｐよりも基板側の領域は、$Al_eGa_{(1-e)}N$（０．８≦ｅ≦１．０）で形成されていることが好ましい。これにより、発光層へのキャリアの注入効率の向上を阻害することなく第２導電型クラッド層の劣化を抑制することができる。

第２導電型クラッド層のうち、不純物の濃度プロファイルが不連続に減少

する領域Ｐよりも基板側の領域における炭素の濃度は、１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以上１×１０^{18}ｃｍ$^{-3}$以下であることが好ましい。同様に、第２導電型クラッド層のうち、不純物の濃度プロファイルが不連続に減少する領域Ｐよりも基板側の領域における酸素の濃度は、１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以上１×１０^{18}ｃｍ$^{-3}$以下であることが好ましい。これにより、第２導電型クラッド層の劣化抑制に効果を奏する層と、発光層へのキャリアの注入効率向上に効果を奏する層とがそれぞれ良好に形成される。このため、レーザダイオードにおける第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とをより良好に両立することができる。

[0039] 上述したように、図１に示した実施形態の第２導電型クラッド層は、Ａｌ$_{d}$Ｇａ$_{(1-d)}$Ｎ（０．１≦ｄ≦１）を含み、窒化物半導体基板から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｄが小さくなる組成傾斜を有している。また、第２導電型クラッド層の少なくとも一部は、基板から遠ざかる方向においてＡｌ組成が不連続な組成不連続領域Ｑであり、組成不連続領域Ｑにおいては基板から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｄが大きくなっている。このように、第２導電型クラッド層が組成不連続領域Ｑを有することにより、レーザダイオードは、第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とを両立することができる。

[0040] 組成不連続領域Ｑは、第２導電型クラッド層の窒化物半導体基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域に存在することが好ましく、５ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域であることがより好ましい。すなわち、組成不連続領域Ｑの始点は、領域Ｐの始点と一致することが好ましい。第２導電型クラッド層の窒化物半導体基板側に組成不連続領域Ｑを有することにより、発光層へのキャリアの注入効率の向上を阻害することなく第２導電型クラッド層の劣化を抑制することができる。

また、組成不連続領域Ｑは、基板から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｄが０．００２以上０．０５以下大きくなる組成傾斜を有していることが好ましい。組成不連続領域Ｑがこのような組成傾斜を有していることにより、第２導電

型クラッド層の劣化抑制に効果を奏する層と、発光層へのキャリアの注入効率向上に効果を奏する層とがそれぞれ形成される。このため、レーザダイオードにおける第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とをより良好に両立することができる。

[0041] また、第２導電型クラッド層の基板側の界面（すなわち第２導電型導波路層との界面）には、水素が１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以上５×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$以下含まれていることが好ましい。第２導電型クラッド層の少なくとも一部の領域には、第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれていることが好ましい。なお、第２導電型クラッド層には全体的に微量の水素が含まれているが、本実施形態のレーザダイオードの第２導電型クラッド層は、部分的に高濃度の水素が含まれた領域（当該一部の領域）を含んでいる。これにより、レーザダイオードは、点欠陥を補償することができ、第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とを両立することができる。

[0042] 第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている領域は、第２導電型クラッド層の基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域であることが好ましく、５ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域であることがより好ましい。これにより、点欠陥を補償することができ、発光層へのキャリアの注入効率の向上を阻害することなく第２導電型クラッド層の劣化を抑制することができる。

さらに、第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている領域における水素の濃度プロファイルの半価幅は、５ｎｍ以上１０ｎｍ以下であることが好ましい。これにより、点欠陥を効果的に補償することができ、発光層へのキャリアの注入効率を向上させることができる。

[0043] また、第２導電型クラッド層の基板側の界面には、シリコンが１×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$以上５×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$以下含まれていてもよい。第２導電型クラッド層の少なくとも一部の領域には、第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度でシリコンが含まれていてもよい。第２導電型クラッド層の他の領域

よりも高い濃度でシリコンが含まれている領域は、第２導電型クラッド層の基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域であることが好ましく、５ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域であることがより好ましい。

[0044] 上述したような第２導電型クラッド層の表面は、図２Ａに示すように、平面視で直線状以外のテラスと段差とを有する渦巻き状のステップテラス構造を有している。渦巻き状のステップテラス構造の一例は、六角形を基調として外形線の一片が段々と短くなる形状である。渦巻き状のステップテラス構造の他の例は、円形を基調としてその半径が段々と短くなる形状や、六角形と直線の混合形状を基調として段々と辺の長さが短くなる形状である。ここで、比較のために、平面視で直線状のテラスと段差とを有するステップテラス構造を図３に示す。これにより、レーザダイオードにおける第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とをより良好に両立することができる。

このような第２導電型クラッド層は、従来よりも低温（のちに詳細に説明する）で成長させて形成することにより、直線状のステップテラス構造から渦巻き状のステップテラス構造に推移する。ここで、図２Ａは、渦巻き状のステップテラス構造を示す原子間力顕微鏡（ＡＦＭ：Atomic Force Microscopy）写真であり、図２Ｂは、円形状のステップテラス構造を示す走査電子顕微鏡（ＳＥＭ：Scanning Electron Microscope）写真である。第２導電型クラッド層の表面に円状または直線状のステップテラス構造が形成されている場合に比較して、渦巻き状のステップテラス構造が形成されている場合はより高い第２導電型クラッド層の発光効率向上の効果が得られる。これは、渦巻き状のステップテラス構造の膜が成長する過程でＧａが偏析して、電流注入効率が向上するためであると考えられる。

[0045] 渦巻き状のステップテラス構造の高さは、０．２ｎｍ以上０．４ｎｍ以下であることが好ましい。

また、渦巻き状のステップテラス構造の分布密度は、$1\times10^{7}\ cm^{-2}$以上$5\times10^{8}\ cm^{-2}$以下であることが好ましい。

これにより、さらに高い第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と電流注入効率の向上とが得られる。

[0046] なお、渦巻き状のステップテラス構造を有する窒化物半導体層を形成した後に、従来の方法で窒化物半導体層を成膜して第２導電型クラッド層を形成した場合、第２導電型クラッド層の表面にも渦巻き状のステップテラス構造が現れる。このため、第２導電型クラッド層の表面形状を観察することで、第２導電型クラッド層の表面の渦巻き状のステップテラス構造を確認することができる。また、第２導電型クラッド層上に後述する第２導電型コンタクト層を形成した場合、第２導電型コンタクト層表面には渦巻き状のステップテラス構造が現れなくなる。しかしながら、例えば六フッ化硫黄（SF_6）ガス等により第２導電型コンタクト層のみを除去して第２導電型コンタクト層を露出させてＳＥＭ等により観察することにより、第２導電型クラッド層表面の渦巻き状のステップテラス構造を確認することができる。

[0047] ＜界面傾斜部＞

本実施形態に係るレーザダイオードは、発光層（第２導電型導波路）上に、$Al_gGa_{(1-g)}N$（０．１≦ｇ≦１）を含み、窒化物半導体基板から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｇが大きくなる界面傾斜部を有していてもよい。本実施形態のような界面傾斜部が設けられることにより、電解が緩和されて、劣化抑制効果が向上する。

また、界面傾斜部の膜厚は、２ｎｍ以上５ｎｍ以下であることが好ましく、２ｎｍ以上３ｎｍ以下であることが好ましい。この場合、劣化抑制効果がより向上する。

[0048] ＜第２導電型コンタクト層＞

本実施形態のレーザダイオードの半導体積層部は、第２導電型クラッド層上に配置された第２導電型コンタクト層を更に備えていても良い。第２導電型コンタクト層を構成する窒化物半導体は、例えばＧａＮ、ＡｌＮまたはＩｎＮおよび、それらを含む混晶で形成されることが好ましく、ＧａＮを含む窒化物半導体であることがより好ましい。

[0049] 第２導電型コンタクト層は、ｐ型コンタクト層の場合、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ等のＮ以外のＶ族元素、Ｃ、Ｈ、Ｆ、Ｏ、Ｍｇ、Ｓｉ、Ｂｅ等の不純物が混入していてよい。原料ガスの汎用性から、第２導電型コンタクト層に含まれる不純物はＭｇであることが好ましい。コンタクト抵抗低減の観点から、Ｍｇの濃度が$8\times10^{19}cm^{-3}$以上$5\times10^{21}cm^{-3}$以下であることが好ましく、$5\times10^{20}cm^{-3}$以上$5\times10^{21}cm^{-3}$以下であることがより好ましい。

[0050] また、第２導電型コンタクト層の層厚は、１ｎｍ以上２０ｎｍ以下であることが好ましい。第２導電型コンタクト層の層厚が薄いほど発光層のキャリア注入効率が向上し、層厚が厚いほどキャリア注入効率が低下する。

[0051] ＜電子ブロック層＞

本実施形態のレーザダイオードの半導体積層部は、発光層よりも上方に、バンドギャップが発光層より大きい電子ブロック層を更に有していても良い。電子ブロック層は、例えば発光層の上に設けてもよく、第２導電型導波路層の内部、第２導電型導波路層と発光層との間または第２導電型導波路層と第２導電型クラッド層との間に設けることもできる。

電子ブロック層の層厚は、電子ブロック層をキャリア（正孔）が量子貫通しやすいように、３０ｎｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ以下であることがより好ましい。

[0052] ＜電極＞

レーザダイオードは、第２導電型クラッド層上に配置された第２電極と、第１導電型クラッド層上に配置された第１電極によって電流を注入することにより発光または発振を行うことができる。このとき、第１電極は、第１導電型クラッド層と電気的に接触するように形成されており、第２電極は、第２導電型クラッド層と電気的に接触するように形成されている。

[0053] 第１電極は、例えば、基板の裏側に電極を配置することができる。また、第１電極は、半導体積層部の第１導電型クラッド層よりも上部の層を例えば化学エッチングまたはドライエッチングによって除去することにより露出した第１導電型クラッド層上に配置される。つまり、第１電極は、第１導電型

クラッド層においてメサ構造を形成しない領域上に配置 される。

[0054] 第１導電型クラッド層がｎ型クラッド層の場合、第１電極は、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｚｒ等の金属、これらの混晶、または、ＩＴＯもしくはGa_2O_3等の導電性酸化物等により形成される。

第１導電型クラッド層がｐ型クラッド層の場合、第１電極は、Ｎｉ、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｇ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｏ、Ｉｒ、Ｚｒ等の金属、これらの混晶、または、ＩＴＯもしくはGa_2O_3等の導電性酸化物等により形成される。

[0055] 第２導電型クラッド層がｎ型クラッド層の場合、第２電極は、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｏ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｚｒ等の金属、これらの混晶、または、ＩＴＯもしくはGa_2O_3等の導電性酸化物等により形成される。

第２導電型クラッド層がｐ型クラッド層の場合、第２電極は、Ｎｉ、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｇ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｏ、Ｉｒ、Ｚｒ等の金属、これらの混晶、または、ＩＴＯもしくはGa_2O_3等の導電性酸化物等により形成される。

[0056] 第１電極および第２電極の配置領域および形状は、第１導電型クラッド層と第２導電型クラッド層（第２導電型コンタクト層を備える場合には第２導電型コンタクト層）とのそれぞれと電気的接触が得られていれば限定はされない。

[0057] （１．２）窒化物半導体積層体及び窒化物半導体素子の製造方法

本実施形態の窒化物半導体素子であるレーザダイオードは、基板上に窒化物半導体層の各層を形成する工程を経て製造された窒化物半導体積層体を個片化して製造することができる。以下、窒化物半導体積層体の製造方法と、窒化物半導体素子の製造方法の一例としてレーザダイオードの製造方法とを説明する。

[0058] （１．２．１）窒化物半導体積層体の製造方法

（基板の形成）

基板は、昇華法、ハイドライド気相成長（ＨＶＰＥ：Hydride Vapor Phase Epitaxy）法等の気相成長法および液相成長法等の一般的な基板成長法により形成される。

[0059] （半導体積層体層の形成）

基板上に形成される半導体積層体層の各層は、例えば、分子線エピタキシー（ＭＢＥ：Molecular Beam Epitaxy）法、ハイドライド気相成長（ＨＶＰＥ）法または有機金属気相成長（ＭＯＣＶＤ：Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法等により形成することができる。

ここで、基板上に形成された各層のうち窒化物半導体の層は、例えばトリメチルアルミニウム（ＴＭＡｌ）を含むＡｌ原料、トリメチルガリウム（ＴＭＧａ）またはトリエチルガリウム（ＴＥＧａ）等を含むＧａ原料、もしくはアンモニア（NH_3）を含むＮ原料を用いて形成することができる。

[0060] 基板上に半導体積層体層を形成する。このとき、半導体積層体層形成空間には、有機金属ガスを流入させる。まず、基板上に第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層を形成する。

[0061] 次いで、第１導電型クラッド層上に、ＡｌＧａＮ等の窒化物半導体による第１導電型導波路層を形成した後、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体（ＡｌＧａＮ等）により発光層を形成する。続いて、発光層上に、ＡｌＧａＮ等の窒化物半導体による第２導電型導波路層を形成する。

[0062] このとき、第１導電型導波路層、発光層及び第２導電型導波路層の形成は、ウエハ温度をＴｗ、リアクタ圧力をＶｗとしたとき、－２Ｔｗ＋２０５０＜Ｖｗ＜－２Ｔｗ＋２３５０を満たす（８５０℃＜Ｔｗ＜９７０℃）条件下で形成することが好ましい。

これにより、窒化物半導体層面方向においてＧａが不均一に分布している発光層、を形成することができ。また、同様に、窒化物半導体層面方向においてＧａが不均一に分布した第１導電型導波路及び第２導電型導波路を形成することができる。これによりキャリアを局在化することで再結合割合が高

まり、発光効率を高めることができる。

[0063] 続いて、第２導電型導波路層上に第２導電型クラッド層を形成する。

まず、第２導電型クラッド層の一部を形成する前に有機金属ガスの流入を一時的に停止して窒化物半導体層の成長を中断させ、成膜条件を変更する。

続いて、ウエハ温度を９００℃以上１０００℃以下、リアクタ圧力を１５ｍｂａｒ以上３５０ｍｂａｒ以下の条件に変更し、有機金属ガスの流入を再開させて、第２導電型の窒化物半導体により第２導電型クラッド層の一部を形成することが好ましい。

[0064] 第２導電型クラッド層の一部を形成した後、第２導電型クラッド層の残りの一部を形成する前に、再度有機金属ガスの流入を一時的に停止して窒化物半導体層の成長を中断させ、成膜条件を変更する。

続いて、ウエハ温度を１０３０℃以上１１００℃以下、リアクタ圧力を１５ｍｂａｒ以上３５０ｍｂａｒ以下の条件に変更し、有機金属ガスの流入を再開させて、第２導電型クラッド層の残りの一部を形成する。

[0065] 以上のようにして第１導電型クラッド層、第１導電型導波路層、発光層及び第２導電型導波路層を形成することにより、キャリアの再結合割合を高めたり、各層の点欠陥が低減したりして、劣化抑制や発光効率を向上させることができる。

また、第２導電型クラッド層の一部を形成する際のウエハ温度を第２導電型クラッド層の残りの一部を形成する際のウエハ温度よりも低温にすることにより、第２導電型クラッド層の一部と、第２導電型クラッド層の残りの一部とにおける炭素または酸素の濃度プロファイルが基板から遠ざかるにつれて不連続に減少する領域を少なくとも１か所形成することができる。すなわち、第２導電型クラッド層の一部は、第２導電型クラッド層の残りの一部と比較して炭素または酸素を多く含むように形成することができる。これにより、第２導電型クラッド層において劣化の抑制と注入効率の向上を両立することができる。

また、第２導電型クラッド層の一部を形成する際のリアクタ圧力を、第２

導電型クラッド層の残りの一部を形成する際のリアクタ圧力よりも低圧にすることにより、第２導電型クラッド層の一部が、第２導電型クラッド層の残りの一部と比較して不純物である炭素または酸素をより多く含むように形成することができる。

[0066] さらに、第２導電型クラッド層の一部を形成する前に有機金属ガスの流入を一時的に停止させることにより、水素やシリコンが第２導電型クラッド層の基板側の界面に局在する。これは、例えばキャリアガスとして水素ガス（H_2）を用いた場合に、成長を中断させている窒化物半導体層の最上層（例えば第２導電型導波路層と第２導電型クラッド層との界面及び第２導電型クラッド層の層中の一部）に水素（Ｈ）が局在しやすくなるためである。これにより、レーザダイオードは、第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とをさらに向上させることができる。

[0067] 従来、窒化物半導体層の成長を中断させる場合、一部の元素（例えばＡｌＧａＮの場合はＧａ）が抜けてしまうため、成長の中断は極力行わないようにしている。しかしながら、成長中断を行って水素を積極的に導入し、第２導電型導波路層と第２導電型クラッド層との界面及び第２導電型クラッド層の層中の一部に水素を局在させることにより、界面の点欠陥を$V_{III}-H_3$となるように補償して、劣化抑制効果を向上させることができる。

また、従来、第２導電型クラッド層がｐ型半導体層である場合、ｎ型不純物となるシリコンを含まないことが好ましい。しかしながら、成長中断を行ってシリコンを積極的に導入し、第２導電型導波路層と第２導電型クラッド層との界面及び第２導電型クラッド層の層中の一部に原料やサセプタ由来のシリコンを局在させることにより、界面の点欠陥を補償して、劣化抑制効果を向上させることができる。

[0068] なお、上述したように、本実施形態では第２導電型クラッド層の一部を形成する際のウエハ温度を第２導電型クラッド層の残りの一部を形成する際のウエハ温度よりも低温にすることにより、第２導電型クラッド層の一部と、第２導電型クラッド層の残りの一部とにおける炭素または酸素の濃度プロフ

ァイルが基板から遠ざかるにつれて不連続に減少する領域を少なくとも１か所形成したが、このような製造方法に限られない。例えば、第２導電型クラッド層形成中に意図的に有機金属ガスの流量を変化させて炭素または酸素の濃度プロファイルが基板から遠ざかるにつれて不連続に減少する領域を形成してもよい。

[0069] また、必要に応じて、第２導電型クラッド層および第２導電型導波路層の間にＡＩＧａＮ等の窒化物半導体により中間層を形成してもよく、第２導電型クラッド層上にＧａＮ等を含む窒化物半導体により第２導電型コンタクト層を設けてもよく、発光層よりも上方に電子ブロック層を形成してもよい。

[0070] （１．２．２）窒化物半導体素子（レーザダイオード）の製造方法

（メサ構造の形成）

レーザダイオードは、基板上に形成された半導体積層体層の各層の不要部分をエッチングによって除去することにより、半導体積層部を形成する工程（メサ構造形成工程）を経て製造される。半導体積層体層の各層の不要部分の除去は、例えば誘導結合型プラズマ（ＩＣＰ）エッチング等で行うことができる。

メサ構造形成工程では、エッチングによって導体積層体層の各層の不要部分が除去されることで、第１導電型クラッド層の一部が露出される。

[0071] （電極の形成）

また、レーザダイオードは、電極を形成する工程を経て製造され得る。第１電極および第２電極等の電極は、例えば抵抗加熱蒸着、電子銃蒸着またはスパッタ等のように電子線蒸着（ＥＢ）法によって金属を蒸着させる種々の方法により形成されるが、これらの方法には限定されない。各電極は、単層で形成してもよく、複数層積層して形成してもよい。

また、各電極は、金属層の形成後に酸素、窒素または空気雰囲気等で熱処理が行われてもよい。

[0072] （個片化）

最後に、上述した工程を経て各層が形成された基板を、ダイシングにより

個片へと分割して窒化物半導体素子（レーザダイオード）が製造される。

[0073] 具体的には、第１導電型クラッド層上において、表面上に第１電極を形成する。また、第２電極は、半導体積層部の一部形成されるメサ構造の最上層（例えば、第２導電型クラッド層）に形成される。形成された電極は、赤外線ランプによる加熱処理であるラピッドサーマルアニーリング（ＲＴＡ：Rapid Thermal Anneal）装置による加熱や、レーザパルスによる加熱処理であるレーザアニーリングによって合金化され、半導体積層部とのコンタクト得ることができる。このとき、半導体積層部との十分なコンタクトが得られれば合金化の手法は特に限定されない。

このように、本実施形態による窒化物半導体素子の製造方法により製造されたレーザダイオードによれば、キャリア注入効率を高めることができ、発光強度を高めることができる。

[0074] （１．３）レーザダイオードの物性等の測定方法

上述したレーザダイオードの物性等は、以下のようにして測定することができる。

[0075] （層厚の測定方法）

レーザダイオードを構成する各層の層厚は、基板に垂直な所定断面を切り出して、この断面を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ：Transmission Electron Microscope）により観察し、ＴＥＭの測長機能を使用することで測定できる。測定方法としては、先ず、ＴＥＭを用いて、レーザダイオードの基板の主面に対して垂直な断面を観察する。具体的には、例えば、レーザダイオードの基板の主面に対して垂直な断面を示すＴＥＭ画像内の、基板の主面に対して平行な方向において２μｍ以上の範囲を観察幅とする。この観察幅の範囲において、組成の異なる２層の界面にはコントラストが観察されるので、この界面までの厚さを、幅２００ｎｍの連続する観察領域で観察する。この２００ｎｍ幅の観察領域内に含まれる各層の厚さの平均値を、上述した２μｍ以上の観察幅から任意に抽出した５箇所から算出することで、各層の層厚を得ることができる。

[0076] （不純物濃度およびドーピング濃度の測定）

レーザダイオードを構成する各層に含まれるドーパントや不純物の濃度は、二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ：Secondary Ion Mass Spectrometry）により測定することができる。

各層に含まれるドーパントや不純物の濃度を、デバイスに加工された後にＳＩＭＳで測定する場合は、化学的なエッチングや物理研磨により電極を除去した状態で行うことができる。また、各層に含まれるドーパントや不純物の濃度は、電極が形成されていない基板側からスパッタして測定することもできる。

具体的には、エバンス・アナリティカル・グループ（ＥＡＧ）社が提供する測定条件によりＳＩＭＳ測定を実施する。測定時の試料のスパッタには、１４．５ｋｅＶのエネルギーを有したセシウム（Ｃｓ）イオンビームを用いる。

[0077] （各層の原子濃度の測定方法）

レーザダイオードを構成する各層に含まれる原子濃度を測定する方法としては、Ｘ線回折（ＸＲＤ：X-Ray Diffraction）法による逆格子マッピング測定（ＲＳＭ：Reciprocal Space Mapping）が挙げられる。具体的には、非対称面を回折面として得られる回折ピーク近傍の逆格子マッピングデータを解析することにより、下地に対する格子緩和率とＡｌ組成が得られる。回折面としては、例えば（１０－１５）面や（２０－２４）面が挙げられる。

[0078] また、発光層や傾斜層、各層に形成されたヒロックなどのＸＲＤで十分な反射強度が得られない層や領域は、Ｘ線光電分光法（ＸＰＳ：X-ray Photoelectron Spectroscopy）、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ：Energy Dispersive X-ray spectroscopy）、及び電子エネルギー損失分光法（ＥＥＬＳ：Electron Energy-Loss Spectroscopy）によって測定することができる。

[0079] ＥＥＬＳでは、電子線が試料を透過する際に失うエネルギーを測定することで、試料の組成を分析する。具体的には、例えば、ＴＥＭ観察等で使用する薄片化試料において、透過電子線の強度のエネルギー損失スペクトルを測

定・解析する。そして、エネルギー損失量２０ｅＶ付近に現れるピーク位置が、各層の組成に応じて変化することを利用し、ピーク位置から組成を求めることができる。

[0080] 上述のＴＥＭ観察による層厚算出方法と同様にして、観察幅２００ｎｍにおけるＡｌ組成の平均値を、２μｍ以上の観察領域から任意に抽出した５箇所から算出することで、各層のＡｌ組成を得る。

[0081] ＥＤＸでは、上述のＴＥＭ観察等で使用する薄片化試料において電子線によって発生する特性Ｘ線を測定・解析する。上述のＴＥＭ観察による層厚算出方法と同様にして、観察幅２００ｎｍにおけるＡｌ組成の平均値を、２μｍ以上の観察領域から任意に抽出した５箇所から算出することで、各層のＡｌ組成を得る。

[0082] ＸＰＳでは、イオンビームを用いたスパッタエッチングを行いながらＸＰＳ測定を行うことで、深さ方向の評価が可能である。イオンビームには一般的にＡｒ＋が用いられるが、ＸＰＳ装置に搭載されたエッチング用イオン銃で照射できるイオンであれば、例えばＡｒクラスターイオンなどの他のイオン種でもよい。Ａｌ、Ｇａ、ＮのＸＰＳピーク強度を測定・解析して各層のＡｌ組成の深さ方向分布を得る。スパッタエッチングの代わりに、基板の主面に対して垂直な断面が拡大されて露出されるようにレーザダイオードを斜め研磨して、露出断面をＸＰＳで測ってもよい。

[0083] ＸＰＳだけでなくオージェ電子分光法（ＡＥＳ：Auger Electron Spectroscopy）を用いても各層の組成を測定できる。この場合、スパッタエッチングあるいは斜め研磨により露出させた断面においてオージェ電子分光法による測定を行うことで、組成を測定できる。また、斜め研磨により露出させた断面に対するＳＥＭ－ＥＤＸ測定によっても、各層の組成を測定できる。

[0084] （ポテンシャル揺らぎの測定方法）

ポテンシャル揺らぎを間接的に表すαは、窒化物半導体層のＡｌ組成ｘと発光波長における半価幅ＦＷＨＭとを用いてＦＷＨＭ（ｍｅＶ）＝αｘ＋１０ｍｅＶの式から算出される。具体的には窒化物半導体層にフォトルミネッ

センス測定を実施して得られる発光スペクトルからＦＷＨＭを得る。また、窒化物半導体層のＡｌ組成ｘを用いることでαが得られる。このとき、フォトルミネッセンス測定は励起する窒化物半導体層のバンドギャップよりもよりも波長の短い光源を用いる。例として２１３ｎｍのＹＡＧの３倍派レーザなどを用いる。サンプルを１０Ｋ以下まで冷却しながら測定することで、より正確な値を得ることが可能になる。また、励起したい窒化物半導体層よりもバンドギャップの小さい層が存在する場合はエッチングなどによって除去することで特定の層を測定することができる。具体的には第１導電型導波路層の上に発光層が存在する場合、励起光によって量子化した発光層が励起されるため、発光層をエッチングにて除去してから第１導電型導波路層を測定することで正確な値が得られる。

[0085]（表面形状の測定方法）

第２導電型クラッド層の表面形状を測定する方法としては、走査電子顕微鏡(ＳＥＭ：Scanning Electron Microscope)や原子間力顕微鏡法（ＡＦＭ：Atomic Force Microscopy）が挙げられる。

第２導電型クラッド層表面は、具体的には、日立ハイテク社製の走査電子顕微鏡ＳＵ９０００を用いて加速電圧３０ｋＶにて観察を行う。このとき、倍率を１０Ｋ～５０Ｋ倍にすることにより、第２導電型クラッド層の表面形状を明瞭に観察できる。この条件で観測範囲内に含まれる渦巻き状のステップテラス構造の数を計測し、面積で割り返した値を渦巻き状のステップテラス構造の密度とする。

第２導電型クラッド層の表面の渦巻き状のステップテラス構造の段差高さは、ＡＦＭによって測定することができる。具体的には、日立ハイテク社製の走査型プローブ顕微鏡を用いて観察を行う。走査型プローブ顕微鏡での観察時にＡＦＭモードを使用して、２μｍ角の範囲を観察する。得られたＡＦＭ増からステップ高さを求めることができる。

[0086]（窒化物半導体素子の適用分野）

本開示に係るレーザダイオードは、例えば、医療・ライフサイエンス分野

、環境分野、産業・工業分野、生活・家電分野、農業分野、その他分野の装置に適用可能である。レーザダイオードは、薬品または化学物質の合成・分解装置、液体・気体・固体（容器、食品、医療機器等）殺菌装置、半導体等の洗浄装置、フィルム・ガラス・金属等の表面改質装置、半導体・ＦＰＤ（Flat Panel Display）・ＰＣＢ（Printed Wiring Board）・その他電子品製造用の露光装置、印刷・コーティング装置、接着・シール装置、フィルム・パターン・モックアップ等の転写・成形装置、紙幣・傷・血液・化学物質等の測定・検査装置に適用可能である。

[0087] 液体殺菌装置の例としては、冷蔵庫内の自動製氷装置・製氷皿および貯氷容器・製氷機用の給水タンク、冷凍庫、製氷機、加湿器、除湿器、ウォーターサーバの冷水タンク・温水タンク・流路配管、据置型浄水器、携帯型浄水器、給水器、給湯器、排水処理装置、ディスポーザ、便器の排水トラップ、洗濯機、透析用水殺菌モジュール、腹膜透析のコネクタ殺菌器、災害用貯水システム等が挙げられるが、この限りではない。

[0088] 気体殺菌装置の例としては、空気清浄器、エアコン、天井扇、床面用または寝具用の掃除機、布団乾燥機、靴乾燥機、洗濯機、衣類乾燥機、室内殺菌灯、保管庫の換気システム、靴箱、タンス等が挙げられるが、この限りではない。

固体殺菌装置（表面殺菌装置を含む）の例としては、真空パック器、ベルトコンベヤ、医科用・歯科用・床屋用・美容院用のハンドツール殺菌装置、歯ブラシ、歯ブラシ入れ、箸箱、化粧ポーチ、排水溝のふた、便器の局部洗浄器、便器フタ等が挙げられるが、この限りではない。

[0089] ２．第２の実施形態

本開示の第２の実施形態に係る窒化物半導体素子について説明する。本実施形態に係る窒化物半導体素子は、例えば発光素子である。

以下、窒化物半導体素子が発光素子である場合について説明する。

[0090] （２．１）発光素子の構成

本実施形態に係る発光素子は、ＡｌＩを含む窒化物半導体基板と、窒化物半

導体基板上に配置される半導体積層部と、を備えている。半導体積層部は、第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層と、第１導電型クラッド層上に配置され、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体で形成された発光層と、発光層上に配置され、第２導電型のＡｌを含む窒化物半導体で形成された第２導電型クラッド層と、を有している。第２導電型クラッド層の窒化物半導体基板側の界面には、水素が$１\times１０^{17}ｃｍ^{-3}$以上$５\times１０^{19}ｃｍ^{-3}$以下含まれている。

[0091] 本実施形態の発光素子は、第１導電型導波路層及び第２導電型導波路層を備えていない点で第１の実施形態のレーザダイオードと相違する。また、本実施形態に係る発光素子において、第２導電型クラッド層はバリア層として用いられることがある。

また、本実施形態の発光素子は、第１の実施形態のレーザダイオードの第１導電型クラッド層と異なる構成を有する。このため、以下、発光素子の第１導電型クラッド層及び第２導電型クラッド層について詳細に説明する。

なお、第１導電型クラッド層以外の各層、すなわち窒化物半導体基板、バッファ層及び発光層は、第１の実施形態で説明した各層と同様であるため説明を省略する。

[0092] ＜第１導電型クラッド層＞

第１導電型クラッド層は、ＡｌおよびＧａを含む窒化物半導体の層である。第１導電型クラッド層は、例えば$Al_aGa_{(1-a)}N$（０＜ａ＜１）により形成されており、例えば$Al_aGa_{(1-a)}N$（０．７≦ａ≦１）により形成されていることが好ましい。

第１導電型クラッド層は、ｎ型半導体により形成されていることが好ましい。

また、第１導電型クラッド層の膜厚Ｔ０は、３３００×ａ－２１００ｎｍ以上１５７００×ａ－１０１００ｎｍ以下である（ａは、第１導電型クラッド層を構成する窒化物半導体のIII族原子の合計を１としたときのＡｌ原子の割合）ことが好ましい。

さらに、第１導電型クラッド層の抵抗率は、１×１０$^{-3}$Ωｃｍ以上５×１０$^{-3}$Ωｃｍ以下であることが好ましい。

これ以外の構成は、第１の実施形態に記載の第１導電型クラッド層と同様の構成を有している。

[0093] ＜第２導電型クラッド層＞

発光素子では、ＡｌＩ組成が傾斜した第２導電型クラッド層ではなく、発光層上にＡｌＩ組成が一定の電子ブロック層が設けられ、電子ブロック層の上にＡｌＩ組成が傾斜した第２導電型コンタクト層が設けられている。この電子ブロック層とＡｌＩ組成が傾斜した第２導電型コンタクト層とが、クラッド層の役目を果たしている。

このとき、電子ブロック層を従来よりも低温で成長させることで第１の実施形態にかかるレーザダイオードと同様に電子ブロック層及び第２導電型コンタクト層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とを両立する効果が得られる。電子ブロック層と第２導電型コンタクト層とを第２導電型クラッド層とみなす場合、電子ブロック層の成長前に有機金属ガスの流入を一時的に停止して窒化物半導体層の成長を中断させて、電子ブロック層の一部のみを低温で成長させる。この結果、レーザダイオードの第２導電型クラッド層と同様に、炭素または酸素の濃度プロファイルが不連続に減少し、電子ブロック層の発光層側の界面に水素が局在し、電子ブロック層に従来より多くの不純物が含まれる発光素子が得られる。

また、電子ブロック層の成長後、第２導電型コンタクト層の成長の前に有機金属ガスの流入を一時的に停止して窒化物半導体層の成長を中断させることで、第２導電型クラッド層（電子ブロック層と第２導電型コンタクト層を合わせた層）の窒化物半導体基板側から電子ブロック層の厚みの分だけ離れた領域には他の領域よりも高い濃度で水素を含ませることが可能になる。

[0094] 電子ブロック層の膜厚は、１０ｎｍ以上１５ｎｍ以下であることが好ましい。すなわち、発光素子において、電子ブロック層に含まれる炭素または酸素の濃度プロファイルが不連続に減少する領域は、電子ブロック層の基板側

から１０ｎｍ以上１５ｎｍ以下の領域に存在することが好ましい。

[0095] なお、本実施形態に係る発光素子は、第１の実施形態に係るレーザダイオードと異なり、第１導電型導波路層及び第２導電型導波路層を備えていない。このため、ポテンシャル揺らぎを間接的に表すαを評価することが困難である。これは、ポテンシャル揺らぎを間接的に表すαを評価しようとすると、量子化された発光層が励起されてしまい正しい結果が得られないためである。しかしながら、第１の実施形態と同様の条件により窒化物半導体層を形成することで、同様のポテンシャル揺らぎを間接的に表すαを有する窒化物半導体層を形成することができる。

[0096] ３．窒化物半導体素子の具体例

以下、図４から図７の各図を参照して、本実施形態の窒化物半導体素子をより具体的に説明する。なお、以下の各例の各層の詳細な構成は、上述した通りである。

[0097] （３．１）第１の例

図４は、第１の例であるレーザダイオード１の断面模式図である。図４に示すように、レーザダイオード１は、基板１１と、基板上に配置される半導体積層部１０と、第１電極１３と、第２電極１４とを備えている。半導体積層部１０は、ｎ型の導電型を有する第１導電型クラッド層１０１、第１導電型導波路層１０２、発光層１０３、第２導電型導波路層１０４、およびｐ型の導電型を有する第２導電型クラッド層１０５を備えている。

[0098] （３．２）第２の例

図５は、第２の例であるレーザダイオード２の断面模式図である。図５に示すように、レーザダイオード２は、基板１１と、バッファ層１２と、基板１１（バッファ層１２）上に配置される半導体積層部１０と、第１電極１３と、第２電極１４とを備えている。半導体積層部１０は、ｎ型の導電型を有する第１導電型クラッド層１０１、第１導電型導波路層１０２、発光層１０３、第２導電型導波路層１０４、およびｐ型の導電型を有する第２導電型クラッド層１０５を備えている。

すなわち、レーザダイオード２は、バッファ層１２を備えている点でレーザダイオード１と相違する。

[0099] （３．３）第３の例

図６は、第３の例であるレーザダイオード３の断面模式図である。図６に示すように、レーザダイオード３は、基板１１と、バッファ層１２と、基板上に配置される半導体積層部１０と、第１電極１３と、第２電極１４とを備えている。半導体積層部１０は、ｎ型の導電型を有する第１導電型クラッド層１０１、第１導電型導波路層１０２、発光層１０３、第２導電型導波路層１０４、ｐ型の導電型を有する第２導電型クラッド層１０５およびコンタクト層１０６を備えている。

すなわち、レーザダイオード３は、コンタクト層１０６を備えている点でレーザダイオード１と相違する。

なお、本開示のレーザダイオードは、第２の例に記載のバッファ層１２及び第３の例に記載のコンタクト層１０６を備える構成であっても良い。

[0100] （３．４）第４の例

図７は、第１の例である発光素子４の断面模式図である。図７に示すように、発光素子４は、基板１１と、基板上に配置される半導体積層部１０と、第１電極１３と、第２電極１４とを備えている。半導体積層部１０は、ｎ型の導電型を有する第１導電型クラッド層１０１、発光層１０３、およびｐ型の導電型を有する第２導電型クラッド層１０５を備えている。なお、発光素子４では、電子ブロック層と第２導電型コンタクト層とが設けられて第２導電型クラッド層１０５の役割を果たしている。

すなわち、発光素子４は、第１導電型導波路層１０２および第２導電型導波路層１０４を備えていない点でレーザダイオード１と相違する。また、発光素子４は、電子ブロック層と第２導電型コンタクト層とが設けられて第２導電型クラッド層１０５の役割を果たす点でレーザダイオード１と相違する。

なお、本開示の発光素子は、第２の例に記載のバッファ層１２を備える構

成であっても良い。

[0101] ４．効果

上述した窒化物半導体素子は、以下の効果を有する。

[0102] （１）本開示の窒化物半導体素子は、ＡｌＩを含む窒化物半導体基板と、窒化物半導体基板上に配置される半導体積層部と、を備え、半導体積層部は、第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層と、第１導電型クラッド層上に配置され、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体で形成された発光層と、発光層上に配置され、第２導電型のＡｌＩを含む窒化物半導体で形成された第２導電型クラッド層と、を有し、第２導電型クラッド層の窒化物半導体基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域には、第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている。

これにより、第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とを両立することができる。

[0103] （２）本開示の窒化物半導体素子では、前記第２導電型クラッド層の前記窒化物半導体基板側の界面には、水素が$1\times10^{17}cm^{-3}$以上$5\times10^{19}cm^{-3}$以下含まれていることが好ましい。

これにより、発光層へのキャリアの注入効率の向上を阻害することなく第２導電型クラッド層の劣化を抑制することができる。

[0104] （３）本開示の窒化物半導体素子では、組成不連続領域が窒化物半導体基板から遠ざかるにつれてＡｌＩ組成ｄが０．００２以上０．０５以下大きくなる組成傾斜を有していることが好ましい。

これにより、第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とをより良好に両立することができる。

[0105] （４）本開示の窒化物半導体積層体の製造方法は、ＡｌＩを含む窒化物半導体基板上に第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層を形成し、第１導電型クラッド層上に、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体により発光層を形成し、ウエハ温度が９００℃以上１０００℃以下であり、リアクタ圧力が１５ｍｂａｒ以上３５０ｍｂａｒ以下の条件で、第２導電型の窒化

物半導体を含む第２導電型クラッド層の一部を形成し、ウエハ温度が１０３０℃以上１１００℃以下であり、リアクタ圧力が１５ｍｂａｒ以上３５０ｍｂａｒ以下の条件で第２導電型クラッド層の残りの一部を形成して、窒化物半導体基板上に半導体積層部を形成する。

これにより、第２導電型クラッド層の一部は、第２導電型クラッド層の残りの一部と比較して炭素または酸素を多く含むように形成することができ、第２導電型クラッド層において劣化の抑制と注入効率の向上を両立することができる。

[0106] （５）本開示の窒化物半導体積層体の製造方法では、第２導電型クラッド層の一部を形成する際のリアクタ圧力が１５ｍｂａｒ以上１００ｍｂａｒ以下であることが好ましい。

これにより、第２導電型クラッド層の一部が、第２導電型クラッド層の残りの一部と比較して炭素または酸素をより多く含むように形成することができ、第２導電型クラッド層における劣化抑制効果及び注入効率をより向上させることができる。

[0107] （６）本開示の窒化物半導体積層体の製造方法では、第１導電型クラッド層、発光層及び第２導電型クラッド層の形成時に、有機金属ガスを流入させ、発光層を形成した後、第２導電型クラッド層の一部を形成する前に有機金属ガスの流入を一時的に停止させ、第２導電型クラッド層の一部を形成した後、第２導電型クラッド層の残りの一部を形成する前に、有機金属ガスの流入を一時的に停止させることが好ましい。

これにより、窒化物半導体を含む層の成長を一時的に中断させて水素やシリコンを第２導電型クラッド層の基板側の界面に局在化させ、第２導電型クラッド層の劣化抑制効果と、発光層へのキャリアの注入効率の向上効果とをさらに向上させることができる。

実施例

[0108] ＜サンプル１＞

以下、本開示のレーザダイオードを実施例及び比較例により説明する。な

お、本開示のレーザダイオードは、これら実施例に限定されない。

基板として厚さ５５０μｍの（０００１）面ＡｌＮ単結晶基板を用いた。

次に、基板上に、ホモエピタキシャル層であるＡｌＮ層を形成した。ＡｌＮ層は、１２００℃の環境下において５００ｎｍの厚さで形成した。このとき、ＩＩＩ族元素原料ガスの供給レートと窒素原料ガスの供給レートとの比率（Ｖ／ＩＩＩ比）は５０とした。このときのＡｌＮ層の成長レートは０．５μｍ／ｈｒであった。また、Ａｌ原料としてトリメチルアルミニウム（ＴＭＡｌ）を用いた。また、Ｎ原料としてアンモニア（NH_3）を用いた。

[0109] この基板上に、第１導電型クラッド層を形成した。第１導電型クラッド層は、Ｓｉをドーパント不純物として用いたｎ型ＡｌＧａＮ層（Ａｌ：７５％、すなわち$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$層）とした。第１導電型クラッド層は、１０５０℃の温度で、リアクタ圧力を５０ｍｂａｒに設定し、Ｖ／ＩＩＩ比を４０００とした条件で４００ｎｍの厚さで形成した。このときの第１導電型クラッド層の成長レートは０．４μｍ／ｈｒであった。また、Ａｌ原料としてトリメチルアルミニウム（ＴＭＡｌ）を用いた。また、Ｇａ原料としてトリエチルガリウム（ＴＥＧａ）を用いた。また、Ｎ原料としてアンモニア（NH_3）を用いた。また、Ｓｉ原料としてモノシラン（SiH_4）を用いた。

[0110] 続いて、第１導電型クラッド層上に第１導波路層であるｎ型導波路層を形成した。ｎ型導波路層は、Ｓｉをドーパント不純物として用いたｎ型ＡｌＧａＮ層（Ａｌ：６３％、すなわち$Al_{0.63}Ga_{0.37}N$層）とした。ｎ型導波路層は、９５０℃の温度で、リアクタ圧力を３００ｍｂａｒに設定し、Ｖ／ＩＩＩ比を４０００とした条件で４０ｎｍの厚さで形成した。このときのｎ型導波路層の成長レートは０．３５μｍ／ｈｒであった。

また、Ａｌ原料としてトリメチルアルミニウム（ＴＭＡｌ）を用いた。また、Ｇａ原料としてトリエチルガリウム（ＴＥＧａ）を用いた。また、Ｎ原料としてアンモニア（NH_3）を用いた。

[0111] 続いて、ｎ型導波路層上に発光層を形成した。発光層は、量子井戸層とバリア層とを２周期積層させた多重量子井戸構造を有するように成膜して形成

した。ここで、量子井戸層は、４．５ｎｍの厚さを有するＡｌＧａＮ層（Ａｌ：５２％、すなわち$Al_{0.52}Ga_{0.48}N$層）とした。また、６．０ｎｍの厚さを有するバリア層は、ＡｌＧａＮ層（Ａｌ：６３％、すなわち$Al_{0.63}Ga_{0.37}N$層）とした。

発光層は、９５０℃の温度で、リアクタ圧力を３００ｍｂａｒに設定し、Ｖ／ＩＩＩ比を４０００とした条件で形成した。このときの量子井戸層の成長レートは０．１８μｍ／ｈｒであった。また、バリア層の成長レートは０．１５μｍ／ｈｒであった。

[0112] 続いて、発光層上に第２導波路層であるｐ型導波路層を形成した。ｐ型導波路層は、ドーパントを含まないＡｌＧａＮ層（Ａｌ：６３％、すなわち$Al_{0.63}Ga_{0.37}N$層）とした。ｐ型導波路層は、９５０℃の温度で、リアクタ圧力を３００ｍｂａｒに設定し、Ｖ／ＩＩＩ比を４０００とした条件で７０ｎｍの厚さで形成した。このときのｐ型導波路層の成長レートは０．３５μｍ／ｈｒであった。また、Ａｌ原料としてトリメチルアルミニウム（ＴＭＡｌ）を用いた。また、Ｇａ原料としてトリエチルガリウム（ＴＥＧａ）を用いた。

[0113] 続いて、ｐ型導波路層上に第２導電型クラッド層を形成した。第２導電型クラッド層は、Ａｌ組成が傾斜する組成傾斜層である。第２導電型クラッド層は、基板から遠ざかる方向にＡｌ組成が分布をもち、Ａｌ＝０．６３から１．０まで変化する、層厚２．５ｎｍのＡｌＧａＮ層（界面傾斜部）と、基板から遠ざかる方向にＡｌ組成が分布をもち、Ａｌ＝１．０から０．７まで変化する、層厚３３０ｎｍのｐ型ＡｌＧａＮ層とした。

第２導電型クラッド層を成長する前に、有機金属ガスの流入を一時的に停止させ、水素とNH_3のみを照射した状態で９５０℃の温度で、リアクタ圧力を５０ｍｂａｒに設定した。最初の層厚７２．５ｎｍ、Ａｌ組成が０．６３→１．０→０．９５に相当する層（Ａ）（界面傾斜部と、第２導電型クラッド層の一部とで形成された層）をＶ／ＩＩＩ比を４０００とした条件で形成した。このときの成長レートは０．３～０．５μｍ／ｈｒであった。ここで

、層（Ａ）は、界面傾斜部と、第２導電型クラッド層の一部とで形成された層であり、膜厚７２．５ｎｍの層（Ａ）うち、ＡＩ組成が０．６３→１．０の膜厚２．５ｎｍの領域が「界面傾斜部」、ＡＩ組成が１．０→０．９５の残りの膜厚７０ｎｍの領域が「第２導電型クラッド層の一部」である。また、「界面傾斜部」も第２導電型クラッド層に含まれる領域である。

[0114] 次に有機金属ガスの流入を一時的に停止させ、水素とNH_3のみを照射した状態で１０５０℃の温度で、リアクタ圧力を５０ｍｂａｒに設定した。残りの層厚２５７．５ｎｍ、ＡＩ組成が０．９８→０．７に相当する層（Ｂ）（第２導電型クラッド層の残りの一部）をＶ／ＩＩＩ比を４０００とした条件で形成した。このときの成長レートは０．３～０．５μｍ／ｈｒであった。

また、全体を通して、ＡＩ原料としてトリメチルアルミニウム（ＴＭＡＩ）を用いた。また、Ｇａ原料としてトリエチルガリウム（ＴＥＧａ）を用いた。なお、上述した層（Ａ）と層（Ｂ）の界面が、不純物の濃度プロファイルが急激に変化する領域Ｐ又は基板から遠ざかる方向においてＡＩ組成が不連続な組成不連続領域Ｑに相当する。

[0115] 続いて、第２導電型クラッド層上に第２導電型コンタクト層であるｐ型コンタクト層を形成した。ここで、ｐ型コンタクト層は、ＡＩＧａＮ層とＧａＮ層とにより形成した。ＡＩＧａＮ層は、Ｍｇをドーパント不純物として用い、基板から遠ざかる方向にＡＩ組成が分布をもち、ＡＩ＝０．７から０．４まで変化する、層厚３０ｎｍのｐ型窒化物半導体層とした。また、ＧａＮ層は、１０ｎｍの厚さを有するＧａＮ（すなわちＡＩ：０％）で形成した。

第２導電型コンタクト層は、９５０℃の温度で、リアクタ圧力を１５０ｍｂａｒに設定し、Ｖ／ＩＩＩ比を３６５０とした条件で形成した。このときの第２導電型コンタクト層の成長レートは０．２μｍ／ｈｒであった。

[0116] 以上のようにして得られた窒化物半導体積層体に対して、種々の解析を実施した。その結果、発光層における井戸層とバリア層との界面でのＡＩ組成が傾斜している領域は０．５ｎｍであった。ポテンシャル揺らぎを間接的に表すαは１４６ｍｅＶであった。

次に、第２導電型クラッド層（Ａ）と（Ｂ）の界面ではＡｌ組成に不連続点が観測され、（Ｂ）の開始組成は（Ａ）よりも３％高かった。また（Ａ）と（Ｂ）との界面では水素が５×１０^{18}ｃｍ$^{-3}$、Ｓｉが５×１０^{18}ｃｍ$^{-3}$観測された。この時の水素のピークのＦＷＨＭは７．５ｎｍであった。同様に（Ａ）では（Ｂ）よりも酸素と炭素が多く検出され（Ａ）と（Ｂ）との界面で濃度プロファイルは不連続に変化していた。この時の酸素濃度と炭素濃度はそれぞれ、３×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$と３×１０^{17}ｃｍ$^{-3}$であった。

また第２導電型コンタクト層をSF_6ガスによって除去し、表面を観察した結果、表面形状は六角形を基調とする渦巻き状のステップテラス構造を有しており、ステップの高さは０．３ｎｍ、ステップ密度は５×１０^{7}ｃｍ$^{-2}$であった。

[0117] 上述したように形成された半導体積層部に対して、N_2雰囲気中、７００℃で１０分以上アニーリングを行うことによって、第２導電型コンタクト層を更に低抵抗化した。ＩＣＰを用いてCl_2を含むガスによりドライエッチングを行うことによって、第１導電型クラッド層を露出させたメサ構造を形成した。

形成されたメサ構造は＜１－１００＞方向の長さが７００μｍであり、＜１１－２０＞方向の長さが４０μｍであった。ここで、メサ構造の＜１－１００＞方向の長さは平面視における共振器ミラー端面同士の間の距離であり、＜１１－２０＞方向の長さはメサ構造の側面同士の間の距離である。

[0118] メサ構造における第２導電型コンタクト層上に、＜１－１００＞方向に長い矩形状にＮｉおよびＡｕを順に成膜して電極金属領域を複数形成してｐ型の第２電極とした。このとき、第２電極の幅は５μｍであり、長さは６００μｍ以上であった。また、メサ構造のｎ型クラッド層が露出した領域において、＜１－１００＞方向に長い矩形状にＶ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｔｉ及びＡｕを順に成膜して電極金属領域を複数形成してｎ型の第１電極とした。ＲＴＡ装置によって、第１電極及び第２電極に対して窒素雰囲気下で５５０℃のアニールを６０秒間実施した。

さらに、電極金属領域内において、＜１１－２０＞方向に平行に複数回劈開させることによって、基板をストライプ状に分割し、個片化されたレーザダイオードを形成した。分割後のメサ構造の＜１－１００＞方向の長さは６００μｍであった。

このようにして得られたレーザダイオードに対して電流注入による電流－端面発光強度測定を実施したところ、閾値電圧は８Ｖ、発振閾値電流は３ｋＡ／ｃｍ^{2}であった。この時の発振時間は１００秒であった。

[0119] ＜サンプル２＞～＜サンプル４＞

第１導電型クラッド層を構成するＳｉをドーパント不純物として用いたｎ型ＡｌＧａＮ層のＡｌ組成を表１に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル２～サンプル４のレーザダイオードを形成した。

[0120] ＜サンプル５＞～＜サンプル８＞

第１導電型クラッド層の膜厚を表１に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル５～サンプル８のレーザダイオードを形成した。

[0121] ＜サンプル９＞～＜サンプル２５＞

発光層並びに第１導電型導波路および第２導電型導波路層形成時の窒化物半導体層成長時のウエハ温度及びリアクタ圧力を表１に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル９～サンプル２５のレーザダイオードを形成した。なお、表１の発光層の項目にて記載した成長温度及び成長圧力は、発光層並びに第１導波路層及び第２導波路層形成時の温度である。このときの第１導波路層のポテンシャル揺らぎを間接的に表すαは、それぞれ表１に示す値となった。

[0122] ＜サンプル２６＞

第２導電型クラッド層形成時の窒化物半導体層成長時のウエハ温度を表１に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル２６のレーザダイオードを形成した。このときのＡｌ組成の不連続点における不連続度と第２導電型クラッド層に含まれる炭素または酸素の濃度は、それぞれ表１に示す値となった。

[0123] ＜サンプル２７＞～＜サンプル２９＞

第２導電型クラッド層の基板側の一部形成時の窒化物半導体層成長時のリアクタ圧力を表２に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル２７～サンプル２９のレーザダイオードを形成した。このときのＡｌ組成の不連続点における不連続度と第２導電型クラッド層に含まれる炭素または酸素の濃度は、それぞれ表２に示す値となった。

[0124] ＜サンプル３０＞～＜サンプル３２＞

第２導電型クラッド層の残りの一部形成時の窒化物半導体層成長時のウエハ温度を表２に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル３０～サンプル３２のレーザダイオードを形成した。このときのＡｌ組成の不連続点における不連続度と第２導電型クラッド層に含まれる炭素または酸素の濃度は、それぞれ表２に示す値となった。

[0125] ＜サンプル３３＞～＜サンプル３５＞

第２導電型クラッド層の残りの一部形成時の窒化物半導体層成長時のリアクタ圧力を表２に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル３３～サンプル３５のレーザダイオードを形成した。このときのＡｌ組成の不連続点における不連続度と第２導電型クラッド層に含まれる炭素または酸素の濃度は、それぞれ表２に示す値となった。

[0126] ＜サンプル３６＞～＜サンプル３９＞

第２導電型クラッド層の残りの一部の厚さ変化させて、第２導電型クラッド層の全体の膜厚を表２に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル３６～サンプル３９のレーザダイオードを形成した。このときのＡｌ組成の不連続点における不連続度と第２導電型クラッド層に含まれる炭素または酸素の濃度は、それぞれ表２に示す値となった。

[0127] ＜サンプル４０＞～＜サンプル４１＞

第２導電型導波路層と第２導電型クラッド層との間に形成された組成傾斜層の厚さを表２に示すように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル４０～サンプル４１のレーザダイオードを形成した。

[0128] ＜サンプル４２＞～＜サンプル４６＞

第２導電型クラッド層の基板側の一部のうち、ＡｌＩ組成が減少する領域の厚さをそれぞれ３０ｎｍ、５ｎｍ、２ｎｍ、１１０ｎｍ、１５０ｎｍと変化させ、第２導電型クラッド層の残りの一部の厚さを第２導電型クラッド層の全体の膜厚が３３０ｎｍになるように変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル４２～サンプル４６のレーザダイオードを形成した。ここで、第２導電型クラッド層の基板側の一部の厚さは、ＡｌＩ組成が不連続となる、もしくは炭素又は酸素の濃度プロファイルが不連続に減少する領域の基板側からの距離となる。

[0129] ＜サンプル４７＞～＜サンプル５０＞

成長中断時間を変化させることにより、第２導電型クラッド層の基板側の一部の水素濃度を変化させた以外はサンプル１と同様にしてサンプル４７～サンプル５０のレーザダイオードを形成した。

[0130] ＜サンプル５１＞

第２導電型クラッド層の基板側の一部を形成する前後で窒化物半導体層の成長中断を行なわなかった以外はサンプル１と同様にしてサンプル５１のレーザダイオードを形成した。

[0131] ＜サンプル５２＞

成長中断時にＧａを所定量供給し続け、第２導電型クラッド層の基板側の一部と残りの部分との界面にＡｌＩ組成の不連続点がないように第２導電型クラッド層を形成した以外はサンプル１と同様にしてサンプル５２のレーザダイオードを形成した。

[0132]

[表1]

	第1導電型クラッド層		発光層			第2導電型導波路層	第2導電型クラッド層																発光素子特性	
							クラッド層の一部		クラッド層の残りの一部		界面傾斜部			Al組成不連続点				G.C濃度不連続点			表面			
	Al組成	膜厚 (nm)	成長温度 Tw(℃)	成長圧力 Pw(mbar)	表面粗さ (nm)	揺らぎ (meV)	成長温度 (℃)	成長圧力 (mbar)	成長温度 (℃)	成長圧力 (mbar)	厚み (nm)	膜厚 (nm)	成長中断	不連続度 (%)	膜厚領域 (nm)	水素濃度 (cm^{-3})	水素半値幅 (nm)	基板側に あり	膜厚領域 (nm)	酸素濃度 (cm^{-3})	炭素濃度 (cm^{-3})	形状	閾値電圧 (V)	発振閾値 (kA/cm^2)	発振時間 (s)
サンプル1	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	3	100
サンプル2	0.7	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	7	3.3	100
サンプル3	0.65	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	7	8	20
サンプル4	0.9	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	9.5	4	30
サンプル5	0.75	250	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	10	3	35
サンプル6	0.75	200	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	13	3	20
サンプル7	0.75	850	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	6.5	6	90
サンプル8	0.75	900	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	6.5	8	50
サンプル9	0.75	400	970	200	0.6	133	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.1	3.6	90
サンプル10	0.75	400	970	300	0.6	139	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.1	3.3	95
サンプル11	0.75	400	970	100	0.6	126	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.1	9	20
サンプル12	0.75	400	970	500	0.6	125	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.1	6	35
サンプル13	0.75	400	950	200	0.5	155	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	5.5	73
サンプル14	0.75	400	950	400	0.5	140	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	2.8	98
サンプル15	0.75	400	950	500	0.5	200	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	5.5	65
サンプル16	0.75	400	950	100	0.5	180	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	6.5	55
サンプル17	0.75	400	900	200	0.4	190	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	7	45
サンプル18	0.75	400	900	300	0.4	240	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.2	3.6	78
サンプル19	0.75	400	900	400	0.4	255	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.2	3	95
サンプル20	0.75	400	900	500	0.4	235	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.2	3.3	90
サンプル21	0.75	400	900	600	0.4	210	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.2	6.5	40
サンプル22	0.75	400	850	300	0.3	270	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.3	7	34
サンプル23	0.75	400	850	400	0.3	330	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.3	4	77
サンプル24	0.75	400	850	550	0.3	300	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.3	3.2	80
サンプル25	0.75	400	850	700	0.3	260	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.3	6	30
サンプル26	0.75	400	950	300	0.5	146	850	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{18}	3.0×10^{18}	渦巻き状	12	5	22

[0133]

[表2]

	第1導電型クラッド層		発光層			第2導電型導波路層	第2導電型クラッド層																発光素子特性		
	Al組成	膜厚(nm)	成長温度 Tw(℃)	成長圧力 Vw(mbar)	界面急峻性(nm)	伝導帯のバンドエネルギー差(meV)	クラッド層の一部		クラッド層の残りの一部		界面傾斜部厚み(nm)	膜厚(nm)	成長中断	Al組成不連続点		水素濃度(cm^{-3})	水素半値幅(nm)	GaO濃度不連続点				表面			
							成長温度(℃)	成長圧力(mbar)	成長温度(℃)	成長圧力(mbar)				不連続度(%)	膜厚領域(nm)			基板側にあり	膜厚領域(nm)	酸素濃度(cm^{-3})	炭素濃度(cm^{-3})	形状	閾値電圧(V)	発振閾値(kA/cm^2)	発振時間(s)
サンプル27	0.75	400	950	300	0.5	146	950	15	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	5.0×10^{17}	5.0×10^{17}	渦巻き状	8.2	4	15
サンプル28	0.75	400	950	300	0.5	146	950	100	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	2.0×10^{17}	2.0×10^{17}	渦巻き状	8	3	95
サンプル29	0.75	400	950	300	0.5	146	950	150	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	1.0×10^{17}	1.0×10^{17}	渦巻き状	7.8	7	65
サンプル30	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1030	50	2.5	330.0	あり	0.2	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.5	3.9	75
サンプル31	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1000	50	2.5	330.0	あり	0.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.9	3.3	55
サンプル32	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1100	50	2.5	330.0	あり	5.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	9.2	4.5	70
サンプル33	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	15	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	9	3.4	70
サンプル34	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	100	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.3	4	80
サンプル35	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	150	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.5	4.4	70
サンプル36	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	250.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	7.5	5.5	80
サンプル37	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	200.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	7.3	12	45
サンプル38	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	400.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	9	3.3	75
サンプル39	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	450.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	11	3	30
サンプル40	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.0	330.0	あり	3.0	72.0	5.0×10^{18}	7.5	あり	72.0	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.2	3.3	90
サンプル41	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	5.0	330.0	あり	3.0	75.0	5.0×10^{18}	7.5	あり	75.0	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8.5	3.5	65
サンプル42	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	32.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	32.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	7.9	5	80
サンプル43	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	7.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	7.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	7.8	4.5	85
サンプル44	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	4.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	4.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	7.8	6	65
サンプル45	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	112.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	112.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	9.3	5	75
サンプル46	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	152.5	5.0×10^{18}	7.5	あり	152.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	12	9	3
サンプル47	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	1.0×10^{17}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	3	90
サンプル48	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	5.0×10^{16}	4.0	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	3	10
サンプル49	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	1.0×10^{19}	7.5	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	3	85
サンプル50	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	あり	3.0	72.5	1.0×10^{20}	12.0	あり	72.5	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	8	3	12
サンプル51	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	なし	-	-	5.0×10^{18}	7.5	なし	-	5.0×10^{16}	5.0×10^{16}	渦巻き状	11	6	12
サンプル52	0.75	400	950	300	0.5	146	950	50	1050	50	2.5	330.0	なし	-	-	5.0×10^{18}	7.5	あり	73.0	3.0×10^{17}	3.0×10^{17}	渦巻き状	11	5	23

[0134] 表１及び表２のサンプル１～５０のように、第２導電型クラッド層の基板

側の一部を形成する前後で窒化物半導体層の成長中断を行い、窒化物半導体基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域に、他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている第２導電型クラッド層を備えたレーザダイオードは、このような第２導電型クラッド層を備えていないサンプル４６のレーザダイオードと比較して閾値電圧及び発振閾値が全体的に低下し、発振時間が長くなった。これによりクラッド層の劣化抑制とキャリアの注入効率向上が両立することが確認された。

[0135] 以上、本開示の実施形態を説明したが、上記実施形態は、本開示の技術的思想を具体化するための装置や方法を例示するものであって、本開示の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造、配置等を特定するものでない。本開示の技術的思想は、請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

符号の説明

[0136] １，２，３　レーザダイオード

４　発光素子

１０　半導体積層部

１１　基板

１２　バッファ層

１３　第１電極

１４　第２電極

１０１　第１導電型クラッド層

１０２　第１導電型導波路層

１０３　発光層

１０４　第２導電型導波路層

１０５　第２導電型クラッド層

１０６　コンタクト層

請求の範囲

[請求項1] ＡｌＮを含む窒化物半導体基板と、

前記窒化物半導体基板上に配置される半導体積層部と、を備え、

前記半導体積層部は、

第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層と、

前記第１導電型クラッド層上に配置され、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体で形成された発光層と、

前記発光層上に配置され、第２導電型のＡｌＮを含む窒化物半導体で形成された第２導電型クラッド層と、を有し、

前記第２導電型クラッド層の前記窒化物半導体基板側から１ｎｍ以上１１０ｎｍ以下の領域には、前記第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている窒化物半導体素子。

[請求項2] 前記第２導電型クラッド層の前記窒化物半導体基板側の界面には、水素が$1\times10^{17}cm^{-3}$以上$5\times10^{19}cm^{-3}$以下含まれている請求項１に記載の窒化物半導体素子。

[請求項3] 前記第２導電型クラッド層は、$Al_dGa_{(1-d)}N$（０．１≦ｄ≦１）である請求項１に記載の窒化物半導体素子。

[請求項4] 前記第２導電型クラッド層の他の領域よりも高い濃度で水素が含まれている領域における前記水素の濃度プロファイルの半価幅は、５ｎｍ以上１０ｎｍ以下である請求項１に記載の窒化物半導体素子。

[請求項5] 前記窒化物半導体基板は、ＡｌＮ単結晶基板である請求項１に記載の窒化物半導体素子。

[請求項6] 前記第１導電型クラッド層は、$Al_aGa_{(1-a)}N$（０．６５＜ａ≦０．９）で形成されている請求項１に記載の窒化物半導体素子。

[請求項7] 前記第１導電型クラッド層の厚さは、２５０ｎｍ以上８００ｎｍ以下である、請求項１に記載の窒化物半導体素子。

[請求項8] 前記第１導電型クラッド層と前記発光層との間に配置されて、前記発光層へ光を閉じ込める第１導電型導波路層と、

前記第２導電型クラッド層と前記発光層との間に配置されて、前記発光層へ光を閉じ込める第２導電型導波路層と、を備える、請求項１に記載の窒化物半導体素子。

[請求項9] 前記第２導電型クラッド層上に配置され、ＧａＮを含む窒化物半導体で形成された第２導電型コンタクト層を備え、

前記第２導電型クラッド層は、$Al_dGa_{(1-d)}N$（０．１≦ｄ≦１）を含み、前記窒化物半導体基板から遠ざかるにつれてＡｌ組成ｄが小さくなる組成傾斜を有し、膜厚が５００ｎｍ以下である請求項３に記載の窒化物半導体素子。

[請求項10] 前記第２導電型クラッド層は、前記窒化物半導体基板側から遠ざかるにつれて前記Ａｌ組成ｄが１から０．７の範囲で減少する組成傾斜を有する請求項９に記載の窒化物半導体素子。

[請求項11] 前記第２導電型クラッド層の膜厚は２５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である請求項２に記載の窒化物半導体素子。

[請求項12] 前記第１導電型クラッド層の膜厚Ｔ０は、３３００×ａ－２１００ｎｍ以上１５７００×ａ－１０１００ｎｍ以下（ａは、前記第１導電型クラッド層を構成する窒化物半導体のIII族原子の合計を１としたときのＡｌ原子の割合）である請求項１に記載の窒化物半導体素子。

[請求項13] 前記第１導電型クラッド層の抵抗率は、１×１０^{-3}Ωｃｍ以上５×１０^{-3}Ωｃｍ以下である請求項１２に記載の窒化物半導体素子。

[請求項14] Ａｌを含む窒化物半導体基板上に第１導電型の窒化物半導体を含む第１導電型クラッド層を形成し、

前記第１導電型クラッド層上に、一つ以上の量子井戸を含む窒化物半導体により発光層を形成し、

ウエハ温度が９００℃以上１０００℃以下であり、リアクタ圧力が１５ｍｂａｒ以上３５０ｍｂａｒ以下の条件で、第２導電型の窒化物半導体を含む第２導電型クラッド層の一部を形成し、

前記ウエハ温度が１０３０℃以上１１００℃以下であり、リアクタ

圧力が１５ｍｂａｒ以上３５０ｍｂａｒ以下の条件で前記第２導電型クラッド層の残りの一部を形成して、前記窒化物半導体基板上に半導体積層部を形成する窒化物半導体積層体の製造方法。

[請求項15] 前記第２導電型クラッド層の一部を形成する際の前記リアクタ圧力が１５ｍｂａｒ以上１００ｍｂａｒ以下である請求項１４に記載の窒化物半導体積層体の製造方法。

[請求項16] 前記第１導電型クラッド層、前記発光層及び前記第２導電型クラッド層の形成時に、有機金属ガスを流入させ、

前記発光層を形成した後、前記第２導電型クラッド層の一部を形成する前に前記有機金属ガスの流入を一時的に停止させ、

前記第２導電型クラッド層の一部を形成した後、前記第２導電型クラッド層の残りの一部を形成する前に、前記有機金属ガスの流入を一時的に停止させる請求項１４に記載の窒化物半導体積層体の製造方法。

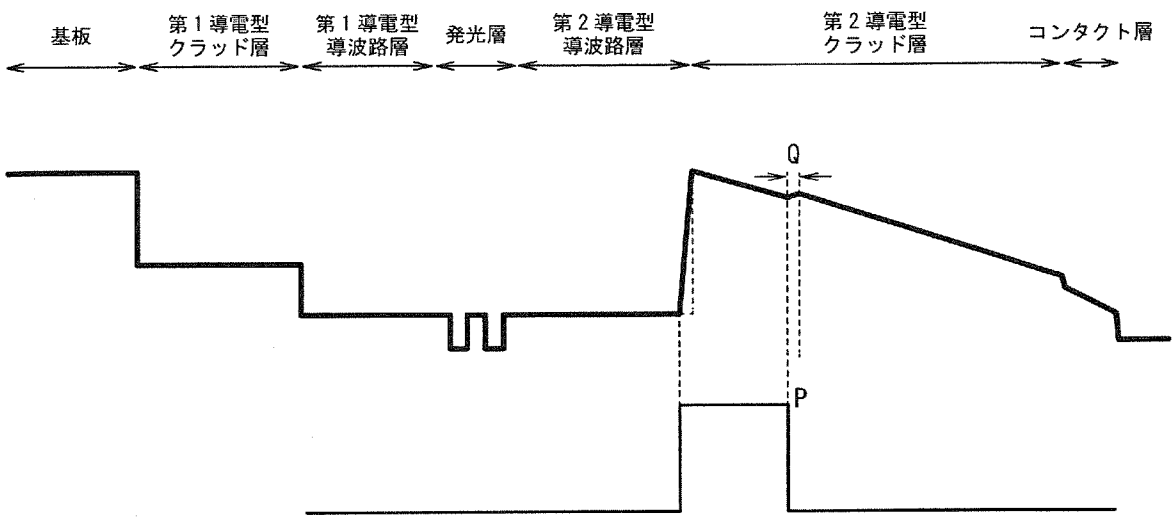
[請求項17] 請求項１４から１６のいずれか一項に記載の窒化物半導体積層体の製造方法により前記半導体積層部を形成したあと、

前記半導体積層部の各層の不要部分をエッチングによって除去し、

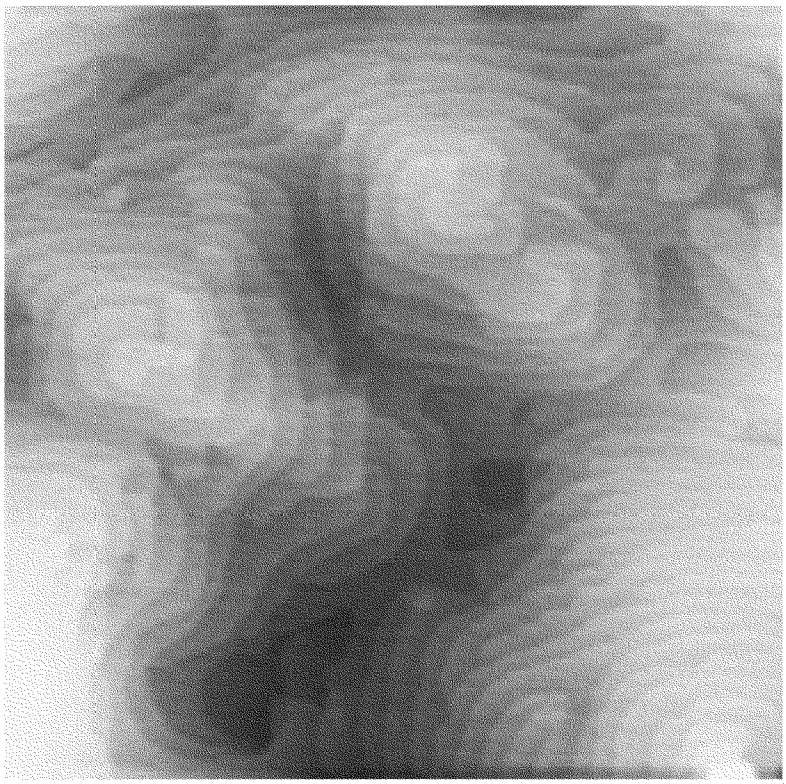
前記半導体積層部上に電極を形成し、

前記半導体積層部の各層が形成された前記窒化物半導体基板をダイシングにより個片へと分割する窒化物半導体素子の製造方法。

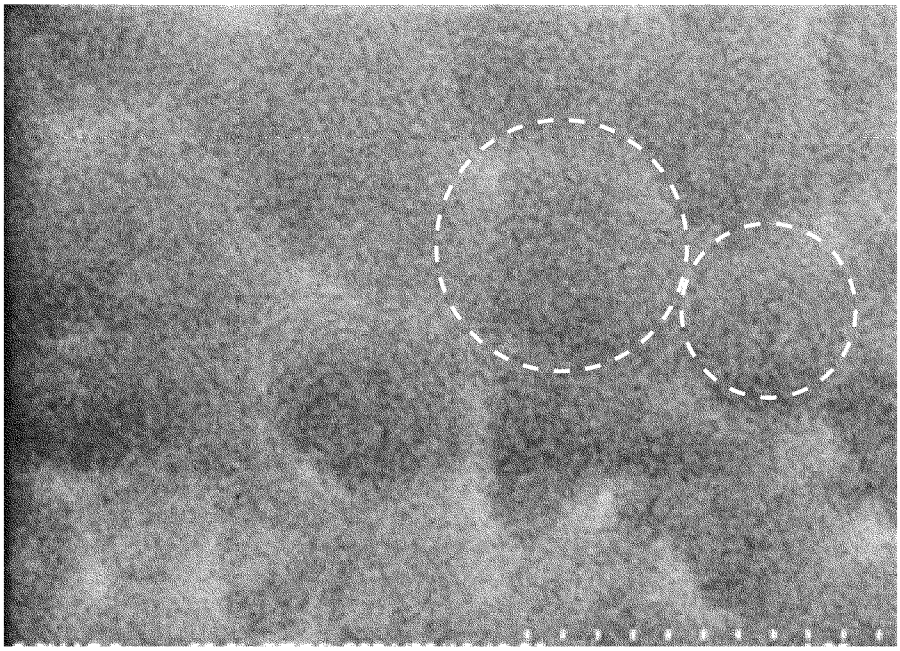
[図1]


基板
第１導電型
クラッド層
第１導電型
導波路層
発光層
第２導電型
導波路層
第２導電型
クラッド層
コンタクト層
Q
P

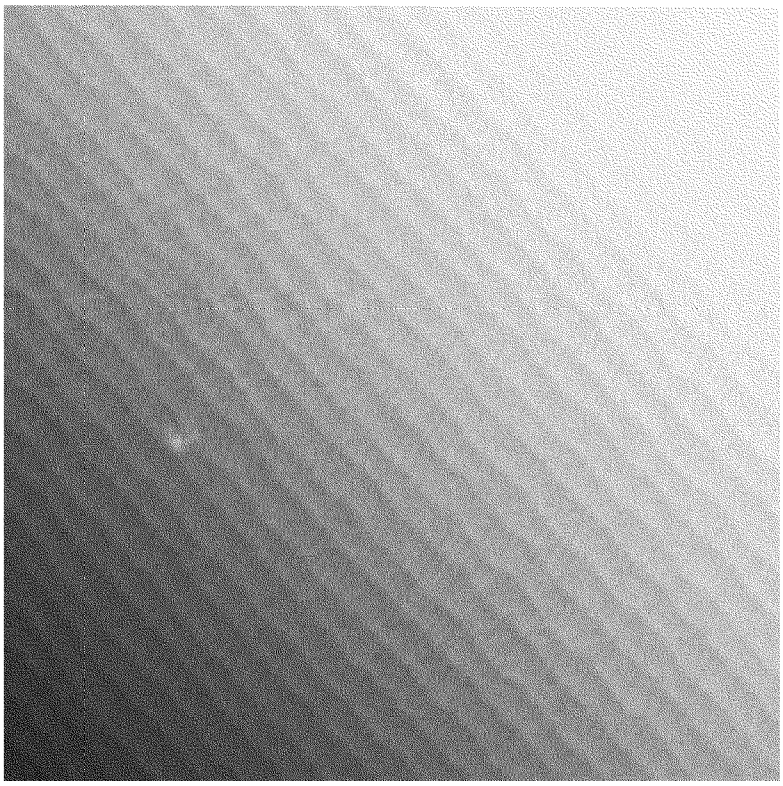
[図2A]



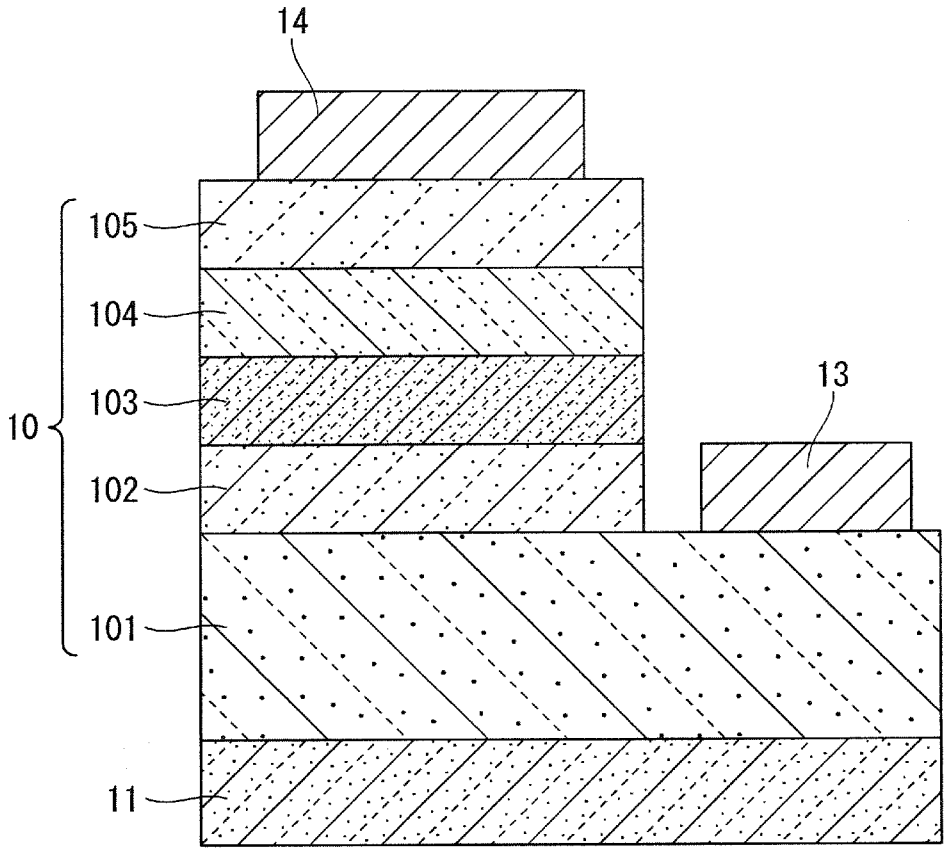
[図2B]



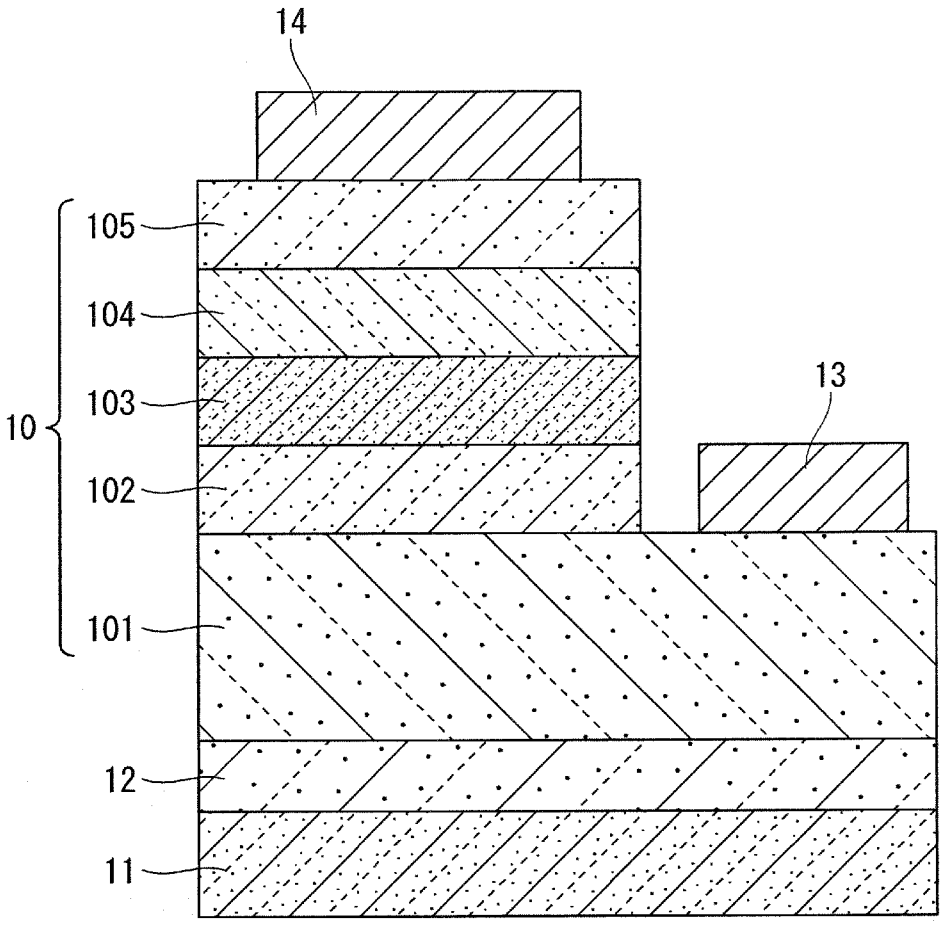
[図3]



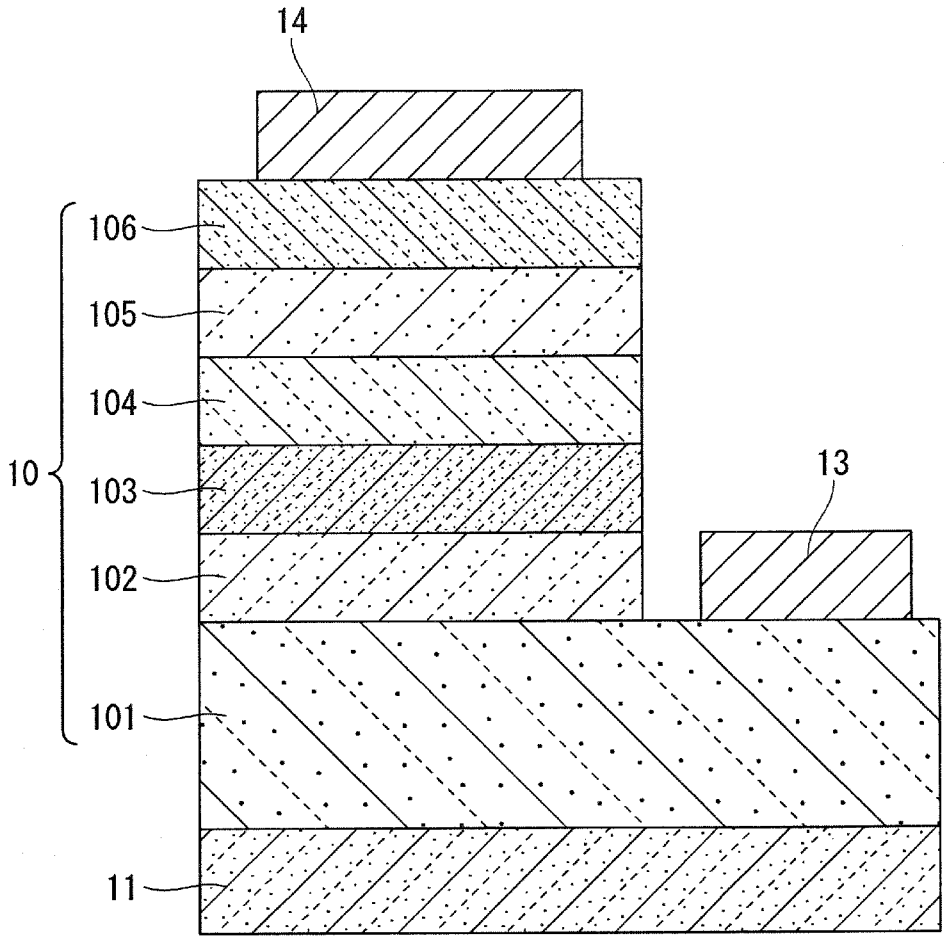
[図4]



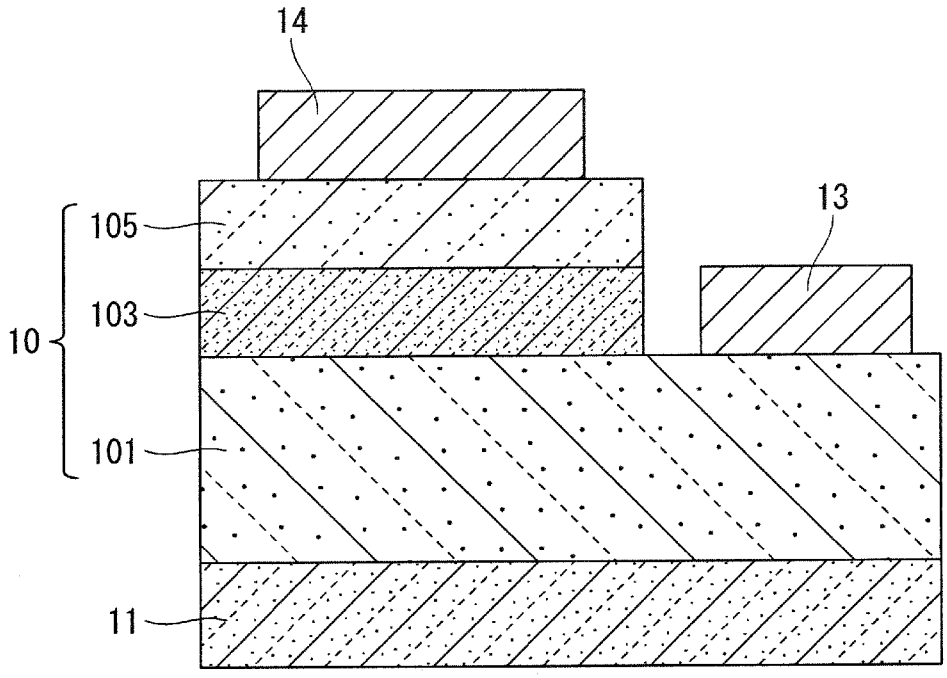
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/012871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01S 5/042(2006.01)i; ***H01L 21/205***(2006.01)i; ***H01L 33/32***(2010.01)i; ***H01S 5/20***(2006.01)i; ***H01S 5/343***(2006.01)i
FI: H01S5/042 610; H01L33/32; H01S5/343 610; H01S5/20 610; H01L21/205

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01S5/042; H01L21/205; H01L33/32; H01S5/20; H01S5/343

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	WO 2019/044355 A1 (PANASONIC CORPORATION) 07 March 2019 (2019-03-07)	1-17
A	WO 2020/121794 A1 (PANASONIC SEMICONDUCTOR SOLUTIONS CO., LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18)	1-17
A	JP 2002-203798 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 19 July 2002 (2002-07-19)	1-17
A	WO 2021/090849 A1 (NUVOTON TECH CORPORATION JAPAN) 14 May 2021 (2021-05-14)	1-17
A	JP 2009-231745 A (SHOWA DENKO K.K.) 08 October 2009 (2009-10-08)	1-17

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 April 2024	**07 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/012871

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/044355 A1	07 March 2019	US 2020/0220331 A1	
WO 2020/121794 A1	18 June 2020	US 2021/0143612 A1	
JP 2002-203798 A	19 July 2002	(Family: none)	
WO 2021/090849 A1	14 May 2021	US 2022/0247156 A1	
JP 2009-231745 A	08 October 2009	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/012871

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01S 5/042(2006.01)i; H01L 21/205(2006.01)i; H01L 33/32(2010.01)i; H01S 5/20(2006.01)i; H01S 5/343(2006.01)i
FI: H01S5/042 610; H01L33/32; H01S5/343 610; H01S5/20 610; H01L21/205

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01S5/042; H01L21/205; H01L33/32; H01S5/20; H01S5/343

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
A	WO 2019/044355 A1 (パナソニック株式会社) 07.03.2019 (2019-03-07)	1-17
A	WO 2020/121794 A1 (パナソニックセミコンダクターソリューションズ株式会社) 18.06.2020 (2020-06-18)	1-17
A	JP 2002-203798 A (松下電器産業株式会社) 19.07.2002 (2002-07-19)	1-17
A	WO 2021/090849 A1 (ヌヴォトンテクノロジージャパン株式会社) 14.05.2021 (2021-05-14)	1-17
A	JP 2009-231745 A (昭和電工株式会社) 08.10.2009 (2009-10-08)	1-17

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.04.2024	07.05.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

村井　友和 2K 3207

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/012871

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/044355 A1	07.03.2019	US 2020/0220331 A1	
WO 2020/121794 A1	18.06.2020	US 2021/0143612 A1	
JP 2002-203798 A	19.07.2002	（ファミリーなし）	
WO 2021/090849 A1	14.05.2021	US 2022/0247156 A1	
JP 2009-231745 A	08.10.2009	（ファミリーなし）	