

發明專利說明書 TP18649

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部份請勿填寫)

※申請案號：9313347²

※申請日期：93.11.3

※IPC 分類：

H01L33/00

一、發明名稱：(中文/英文)

Ⅲ族氮化物 p 型半導體之製造方法、及Ⅲ族氮化物半導體發光元件

METHOD FOR MANUFACTURING P-TYPE GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR,

AND GROUP III NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) (簽章) ID：

昭和電工股份有限公司(昭和電工株式会社)

SHOWA DENKO K.K.

代表人：(中文/英文) (簽章)

大橋光夫

OHASHI, MITSUO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

東京都港區芝大門一丁目 13 番 9 號

13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：（共 1 人）

姓 名：（中文/英文） ID：

小早川真人

KOBAYAKAWA, MASATO

國 籍：（中文/英文）

日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 2003.11.04 特願 2003-374478

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：（共 1 人）

姓 名：（中文/英文） ID：

小早川真人

KOBAYAKAWA, MASATO

國 籍：（中文/英文）

日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本 2003.11.04 特願 2003-374478

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法及使用其所製造之 III 族氮化物半導體發光元件，尤其是關於供在基板表面上形成層狀且具有足夠的載子濃度及結晶損傷少的表面之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法。

【先前技術】

近年來用以發出短波長光的發光元件用半導體材料，有一種 III 族氮化物半導體材料受到世人的注目。一般而言，III 族氮化物半導體係以藍寶石單結晶及各種氧化物結晶或 III-V 族化合物半導體結晶等作為基板，而在其上以金屬有機化學氣相生長法（MOCVD 法）或分子束磊晶生長法（MBE 法）或以氫化氣相磊晶生長法（HVPE 法）等實施積層。

在 III 族氮化物半導體方面，已有一段長久的期間難以製造出具有足夠的載子濃度之 p 型半導體。然而，經由揭示一種對經摻雜 Mg 之氮化鎵（GaN）照射低速度電子射線之方法（參閱日本國專利特開平第 2-257679 號公報），或一種在不含氫之氣氛中將經同樣地摻雜 Mg 之氮化鎵加以熱處理之方法（參閱日本國專利特開平第 5-183189 號公報）等即得知仍有可能製得具有足夠的載子濃度之 p 型半導體。

何以能製得足夠的載子濃度之機制，其係認為經以上述方法將以氫所鈍化之半導體中 p 型摻質予以脫氫即可使其

活性化之緣故。生長結晶性佳的 III 族氮化物半導體之方法，一般使用金屬有機化學氣相生長法（MOCVD 法）。然而在 MOCVD 法中用以進行結晶生長的生長裝置內，卻以高濃度下存在著用作為將原料化合物載運至基板上所需之載氣的氬氣，或因用作為 V 族原料的氮（ NH_3 ）起分解所產生之氮分子或自由基狀或原子狀之氮。於是該等氮將在 III 族氮化物半導體之結晶層的生長中被取入於結晶內，並在施加自結晶層生長溫度起之冷卻時，將與經摻雜於結晶的 p 型摻質產生鍵結。經由如此方式為氮所鈍化之 p 型摻質是已非為活性，因此不會產生電洞。然而，只要對該試料照射電子射線或施加熱處理時，即可切斷結晶內之 p 型摻質與氮之鍵結，從結晶內逐出氮以使 p 型摻質活性化。

然而，上述方法由於必須從生長裝置內取出 III 族氮化物半導體後再施加處理，因此步驟煩雜，成本也會上升。並且若以熱處理法施加脫氮時，則氮也將同時被脫除，以致結晶性即因施加熱處理而下降，造成經以使用此方法所製得之發光元件，卻將成為低發光強度之問題。

另一方面，也有報告指出經生長 III 族氮化物半導體後在冷卻至室溫時，若將 H_2 氣及 NH_3 氣加以取代成惰性氣體以進行冷卻時，即可獲得足夠的載子濃度（參閱日本國專利特開平第 8-125222 號公報）。然而，若根據該方法，則必須經過真空狀態以取代氮，因此是否因需要經過真空狀態之故而仍然會造成來自結晶的氮之脫離現象，使得結晶性降低。另外，也有一種在不必經由真空狀態下加以取代

成惰性氣體之提案（參閱日本國專利特開平第 9-129929 號公報）。然而，該方法係在氮化物半導體之生長溫度的 $1,100^{\circ}\text{C}$ 下進行惰性氣體之取代，因此仍然會造成來自結晶的氮之脫離現象，使得結晶性降低。加上若依照該方法時，則在經取代成惰性氣體後起直至降溫至室溫為止時，卻必須耗時 2 ~ 3 小時。

【發明內容】

本發明係為解決上述先前技術之問題所完成者，其目的在於提供一種具有足夠的載子濃度且具有結晶損傷為少的表面之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法。

本發明係提供如下述之發明。

- (1) 一種 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其特徵為在 H_2 氣和 / 或含有 NH_3 氣之氣氛中使含有 p 型摻質之 III 族氮化物半導體在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度使其生長後，一面降溫一面在高於 800°C 之溫度下使 H_2 氣及 NH_3 氣加以取代成惰性氣體。
- (2) 如上述第 (1) 項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中由 III 族氮化物半導體在生長時之溫度降溫 50°C 以上以實施惰性氣體之取代。
- (3) 如上述第 (1) 或 (2) 項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中在 900°C 以上之溫度實施惰性氣體之取代。
- (4) 如上述第 (1) 至 (3) 項中任一項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中 III 族氮化物半導體

在生長時之溫度為 $1,050^{\circ}\text{C}$ 以上，且惰性氣體之取代係在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上。

- (5) 如上述第 (1) 至 (4) 項中任一項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中 III 族氮化物半導體係 $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($x = 0 \sim 0.5$ 、 $y = 0 \sim 0.1$)。
- (6) 如上述第 (1) 至 (5) 項中任一項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中 III 族氮化物 p 型半導體係作為 p 型摻質而含有鎂。
- (7) 一種 III 族氮化物半導體發光元件，其係至少將 III 族氮化物半導體之 n 型半導體層、發光層及 p 型半導體層以此順序設置於基板上，且接於 n 型半導體層及 p 型半導體層而分別設置負極及正極，其特徵為 p 型半導體層係以如上述第 (1) 至 (6) 項中任一項之製造方法所製造者。
- (8) 一種發光二極體，其係具有如上述第 (7) 項之 III 族氮化物半導體發光元件所構成。
- (9) 一種雷射二極體，其係具有如上述第 (7) 項之 III 族氮化物半導體發光元件所構成。

若依照本發明，則可在不致於造成 III 族氮化物半導體層最表面之形態惡化且對最表面之結晶性造成損傷下，製造出可供用作為半導體元件利用的程度之具有足夠的 p 型載子濃度之 p 型 III 族氮化物半導體。並且由於藉由自生長裝置之生長結束後起之處理即能 p 型化，若與依照先前技術的尚需要活性化退火處理之情況相較，即可減少步驟數

，因此具有優越的生產性。

〔實施發明之最佳方式〕

可適用本發明之製造方法的 III 族氮化物 p 型半導體之 III 族氮化物半導體，係除 GaN 之外也包括如 InN、AlN 等之二元系混晶，如 InGa_N、AlGa_N 等之三元系混晶，如 InAlGa_N 等之四元系混晶等先前習知之所有 III 族氮化物半導體。惟在本發明中則更進一步包括氮以外之 V 族元素，即如 GaPN、GaNAs 等之三元系混晶，或對其再含有 In 或 Al 之 InGaPN、InGaAsN、AlGaPN、AlGaAsN 等之四元系混晶，並且如進一步含有 In、Al 之兩者的 AlInGaPN、AlInGaAsN、或含有 P 與 As 之兩者的 AlGaPAsN、InGaPAsN 等之五元系混晶，並且含有所有元素的 AlInGaPAsN 之六元系混晶，也包括在 III 族氮化物半導體中。

本發明係在上述中，特別適合於使用製造比較容易且又無分解之危險性的 GaN、InN、AlN 等之二元系混晶，InGa_N、AlGa_N 等之三元系混晶，InAlGa_N 等之四元系混晶等，作為 V 族而僅含有 N 的 III 族氮化物半導體。若以通式 $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ 來表示時，x 係以在於 0 ~ 0.5 之範圍為佳，y 係以在於 0 ~ 0.1 之範圍為佳。

另外，可使用於本發明之 p 型摻質，係包括如已有報告所指出或預估的摻雜於 III 族氮化物半導體即會顯現出 p 型導電性的 Mg、Ca、Zn、Cd、Hg 等。其中經由熱處理的活性化率為高的 Mg，係特別適合用作為 p 型摻質。摻質之使

用量係以 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 為佳。少於該下限值時，雖然仍會 p 型化，但是形成為半導體元件時，卻不能獲得足夠的接觸電阻。相反地，若比 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 為多時，則將導致結晶性惡化，所以不佳；更佳的是 $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

適用本發明之 III 族氮化物 p 型半導體之生長方法，並無特殊限定，可使用 MOCVD（金屬有機化學氣相生長法）、HVPE（氫化氣相磊晶生長法）、MBE（分子束磊晶生長法）等之習知可供生長 III 族氮化物半導體之所有方法。較佳的生長方法，若從膜厚控制性、量產性之觀點來考慮則為 MOCVD 法。

在 MOCVD 法，載氣係使用氫氣（ H_2 ）或氮氣（ N_2 ），屬 III 族原料之 Ga 源係使用三甲基鎵（TMG）或三乙基鎵（TEG）、Al 源係使用三甲基鋁（TMA）或三乙基鋁（TEA）、In 源係使用三乙基銦（TMI）或三乙基銦（TEI）、氮源係使用氨氣（ NH_3 ）、聯氨（ N_2H_4 ）等。另外在 p 型摻質中，Mg 原料係使用例如雙環戊二烯基鎂（ Cp_2Mg ）或雙乙基環戊二烯基鎂（ EtCp_2Mg ），Zn 原料係使用二甲基鋅（ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ）。

若在能產生由 p 型摻質之氫所引起的鈍化作用之狀況時，即載氣使用 H_2 和/或氮源使用 NH_3 時，則本發明之功效為大。另外若在能產生由 p 型摻質之氫所引起的鈍化作用之狀況時，則載氣使用 N_2 等之惰性氣體時，也有功效。

為獲得良好的結晶性與接觸電阻，生長溫度係以 $1,000^\circ\text{C}$

以上之溫度為佳。更佳為 $1,050^{\circ}\text{C}$ 以上、 $1,150^{\circ}\text{C}$ 以下。

經生長含有 p 型摻質的 III 族氮化物半導體後，在降溫至室溫以由生長裝置取出半導體積層物時，為獲得足夠的載子濃度，則必須將 H_2 及 NH_3 加以取代為惰性氣體。並且，重要的是將該取代不經過真空狀態而直接以惰性氣體取代。若經過真空狀態時，則由半導體結晶表面的氮之脫離將變得多，使得結晶性降低。脫離之量係因減壓之程度而變化，較佳為不經過 10 kPa (100 mbar) 以下，更佳為不經過 20 kPa (200 mbar) 以下，且特佳為不經過 40 kPa (400 mbar) 以下。

另外，重要的是一面使基板溫度降溫一面進行取代。若在維持生長反應時之溫度下直接進行取代為惰性氣體時，仍然會由半導體結晶表面產生氮之脫離，使得結晶性降低。較佳為由生長反應時之溫度降溫 50°C 以上後進行取代。降溫太多時，就不能獲得足夠的載子濃度，所以不佳。較佳為在由生長反應時之溫度起 200°C 以內進行取代，更佳為 150°C 以內，且特佳為 100°C 以內。此外，在基板溫度為 800°C 以下之溫度進行取代時，也不能獲得足夠的載子濃度。較佳為在 900°C 以上進行取代。生長溫度為 $1,050^{\circ}\text{C}$ 以上時，則以在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 以上時進行取代為佳。

再者，控制基板之降溫速度也是重要。降溫速度若太慢時，則結晶性之降低將因受到氮脫離的影響而加劇，所以不佳。因此，較佳為以由生長結束時之溫度起以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 鐘以上之速度下降溫；更佳為 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 鐘以上；且特佳為

2.0°C /秒 鐘 以 上 。

惰性氣體雖然以氮氣為佳，但是也可使用氬氣或氦氣等氣體及該等之混合物。

本發明之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，係可使用於將 III 族氮化物 p 型半導體之層作為構成半導體元件所需之多層結構的一層而形成在基板上的半導體元件之製造。例如除發光二極體或雷射二極體等之半導體發光元件以外，只要是需要用到各種高速電晶體或受光元件等之 III 族氮化物 p 型半導體的半導體元件之製造，則可使用於任何元件之製造，但是特別是適合於需要形成 pn 接合與形成良好特性之電極的半導體發光元件之製造。

第 1 圖係展示以使用本發明之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法所製造之 III 族氮化物半導體發光元件示意模式圖。其係必要時則隔著緩衝層 2 而將 III 族氮化物之 n 型半導體層 3、發光層 4 及 p 型半導體層 5 依此順次積層在基板 1 上，且將負極 20 正極 10 分別形成在 n 型半導體層 3 上及 p 型半導體層 5 上。

基板 1 係可在不受到任何限制下使用藍寶石、SiC、GaN、AlN、Si、ZnO 等及其他氧化物基板等之先前習知材料。惟較佳為藍寶石。緩衝層 2 係必要時為調節基板與將生長在其上面的 n 型半導體層 3 之晶格失配所設置。必要時可使用先前習知之緩衝層技術。

n 型半導體層 3 之組成及結構，係可使用在該技術領域中為眾所皆知之習知技術來形成吾人所希望之組成及結構

即可。通常 n 型半導體層係由可與負極獲得良好的歐姆接觸之接觸層與比發光層具有大的帶隙能量之包層所構成。

發光層 4 也是可在不受到任何限制下使用單一量子井結構 (SQW) 及多重量子井結構 (MQW) 等先前習知之組成及結構。

p 型半導體層 5 係由本發明之製造方法所形成。關於其組成及結構，則使用在該技術領域中為眾人皆知的習知技術形成為吾人所希望之組成及結構即可。通常與 n 型半導體層同樣地係由可與負極獲得良好的歐姆接觸之接觸層與比發光層具有大的帶隙能量之包層所構成。

在 n 型半導體層 3 (接觸層) 及 p 型半導體層 5 (接觸層) 上可以在該技術領域中為眾所皆知的慣用方法分別設置負極 20 及正極 10。各自結構也可在不受到任何限制下使用先前習知之結構。

【實施方式】

〔實施例〕

茲以實施例將本發明詳加說明如下，但是本發明並非為該等實施例所局限者。

(實施例 1)

在本實施例係使用 MOCVD 法在藍寶石基板上形成 GaN 層以作為緩衝層，並在其上面以 1,100℃ 積層摻雜 Mg 之 GaN 層以製得試料。並且經積層後在 1,050℃ 之溫度下停止氮氣及 H₂ 氣之供應而供應氮氣並予以冷卻，藉以在經使 p 型摻質之 Mg 活性化之狀態下進行製造。其詳細敘述如下

上述含有 GaN 層的試料之製造係使用 MOCVD 法並以下述次序進行。首先，將藍寶石基板放入於設置在感應加熱式加熱器之 RF（射頻）線圈中之石英製反應爐中。藍寶石基板係載置於加熱用之碳製承受器上。經放入基板後，將反應爐內抽成爲真空以排出空氣，並使氮氣流通以清洗反應爐內。使氮氣流通 10 分鐘後，啓動感應加熱式加熱器，以爲時 10 分鐘使基板溫度升溫至 $1,180^{\circ}\text{C}$ 。維持基板溫度於 $1,180^{\circ}\text{C}$ 下，一面使氫氣與氮氣流通一面放置 10 分鐘以實施基板表面之熱潔淨。在實施熱潔淨之期間，使氫氣載氣流通於連接反應爐的經填充作爲原料的三甲基鎵（TMG）、環戊二烯基鎂（ Cp_2Mg ）之容器（氣泡瓶）之配管，以開始吹泡。各氣泡瓶之溫度係使用用以調節溫度的恆溫槽來使其調節成爲一定。經由吹泡所產生之原料的蒸氣，係在直到開始 GaN 層之生長步驟之前，則使其與載氣一起流通於通至除害裝置之配管，以經由除害裝置而排放於系統外部。

結束熱潔淨後，調節感應加熱式加熱器，使基板溫度降溫至 510°C ，然後，在其 10 分鐘後，則切換 TMG 之配管及氮氣配管之閥，以對反應爐內供應 TMG 與氮，並在基板上形成由 GaN 所構成之緩衝層。此時，使用於反應之壓力爲 20 kPa、氮流量爲 3 L/min、TMG 流量爲 35 cc/min、氫氣流量爲 8 L/min，並實施爲時約 10 分鐘的緩衝層之生長後，切換 TMG 之配管，停止供應 TMG，以結束緩衝層之

生長。

形成緩衝層後，使基板溫度升溫至 $1,100^{\circ}\text{C}$ 。升溫中、則加上作為載氣的氫將氮繼續供應於反應爐內以使緩衝層不致於昇華。在 $1,100^{\circ}\text{C}$ 確認到溫度已趨於穩定後，切換 TMG 及 Cp_2Mg 的配管之閥，使含有該等原料之蒸氣的氣體供應於反應爐內，以使摻雜 Mg 的 GaN 層生長在緩衝層上。反應所使用之條件係使用壓力為 20 kPa 、氮流量為 3 L/min 、TMG 流量為 35 cc/min 、氫氣流量為 8 L/min 、 Cp_2Mg 流量為 240 cc/min ，並經為期 2 小時實施上述 GaN 層之生長後，切換 TMG 及 Cp_2Mg 的配管之閥，結束對反應爐的原料供應以停止生長。

結束 GaN 層之生長後，控制感應加熱式加熱器，使基板溫度以為期 20 分鐘降溫至室溫。降溫初期，為抑制來自結晶表面之 N 脫離，雖然將反應爐內之氣氛、與生長中同樣地以氮與氫來構成，但是確認到基板溫度已變成 $1,050^{\circ}\text{C}$ 後，則停止氮與氫之供給，並切換為供應氮氣。其後，使 30 L/min 之氮氣流通同時使基板溫度降溫至室溫後，將試料取出於大氣中。

經由上述步驟，使膜厚為 20 奈米之 GaN 緩衝層形成在藍寶石基板上，並製得在其上形成經摻雜 $1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 之 Mg 的 2 微米膜厚之 GaN 層的試料。

接著，測定上述試料之經摻雜 Mg 的 GaN 層之載子濃度。載子濃度之測定係使用通常范德波（van der Pauw）模式之電洞效應測定法以如下述方式進行。將切成為 7 毫米正

方形之試料浸漬於施加超音波的試驗杯中之丙酮 10 分鐘後，以鹽酸煮沸 10 分鐘，再以流水洗淨 3 分鐘。其後以使用金屬罩模之蒸鍍法在試料四隅形成由 0.8 毫米直徑之圓形且膜厚為 3,000 Å 之 Ni 所構成之電極。為在該電極與試料之間形成歐姆接觸，則將試料在氬氣氛中在 450°C 施加退火處理 10 分鐘。電洞效應測定係藉由對上述試料在 3,000 G 磁場中使 10 μ A 之電流通所實施。結果電極之接觸特性係顯現歐姆特性，因此得以確認其係獲得正確的測定。由此測定結果，得知經摻雜 Mg 之 GaN 層係屬 p 型且載子濃度為 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。另外，使用原子力顯微鏡（AFM）觀察上述 GaN 層之最表面。其結果觀察到連如同起因於在高溫下停止氮及氫的昇華・分解般之跡象也看不到之良好形態之表面。另外，經由 AFM 所求得之表面粗糙度（Ra）為 20 ~ 30 Å。

（比較例 1）

與實施例 1 同樣地在藍寶石基板上形成 GaN 層以作為緩衝層，並在其上面積層摻雜 Mg 之 GaN 層。結束積層後之直至室溫的降溫操作，也除經確認到基板溫度到達 800°C 時後，即停止供應氮與氫，並切換為供應氮氣以外，其餘則與實施例 1 相同。

其後則以與實施例 1 相同方法測定載子濃度，結果載子濃度為 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，因此得知比較實施例 1 為小。

（比較例 2）

與實施例 1 同樣地在藍寶石基板上形成 GaN 層以作為緩

衝層，並在其上面積層摻雜 Mg 之 GaN 層。除在結束生長後，即刻停止氮與氫之供應，並切換為供應氮氣以外，其餘則與實施例 1 同樣地使基板溫度降溫至室溫，然後將試料取出於大氣中。

其後則以與實施例 1 相同方法測定載子濃度，結果 GaN 層係屬 p 型且載子濃度為 $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。然而，上述經以 AFM 觀察 GaN 層之最表面，結果在 GaN 層之表面卻觀察到可能為經昇華・分解的跡象。而且以 AFM 所求得之 Ra 卻為 200 Å。

（實驗例 1）

將上述實施例 1 之試料與比較例 1 之試料，以上述日本國專利特開平第 5-183189 號公報所記載之方法施加熱處理，結果確認到在依照本發明的實施例 1 之試料雖然並不需要進一步的後熱處理，但是在比較例 1 之試料卻需要後熱處理。以下說明其詳細。

熱處理係使用熱處理爐。熱處理爐係一種以可將碳製承受器載置於可經由氣體導入口供應用以熱處理的各種氣體之石英製反應管內部之方式所構成之紅外線加熱金爐。

熱處理爐係具有經由真空法蘭（flange）與氣體排氣口所連結的真空泵，其可將反應管內部抽成為真空。在碳製承受器內可插裝用以監控溫度之熱電偶，因此，可根據來自熱電偶的信號來控制紅外線加熱器之功率，以控制試料之溫度。並且，經由泵所排氣之氣體，係可經由水排放於外氣，因此，經流通熱處理爐內之氮氣將溶解於水中，不

會排出於外氣。

使用上述熱處理爐，並以下述次序實施試料之熱處理。首先將承受器取出於外部，在其上載置上述試料後再度放入反應管內，且固定真空法蘭。其後，以真空泵將反應管內抽成真空，並以用作為熱處理的氣氛氣體之氮氣清洗。反復施加該作業 3 次後，使反應管內回復至大氣壓，然後，再對反應管內以 0.5 cc/min 之流量使上述氣氛氣體流通 5 分鐘。經使氣氛氣體流通 5 分鐘後，開始對紅外線加熱器通電，以使試料升溫。然後在仍以上述流量供應氣氛氣體下，最初以為期 1 分鐘使試料溫度升溫至 900℃。就照原樣下以 900℃ 保持 1 分鐘後，將紅外線加熱器之電流設定為 0，以停止加熱試料。以此狀態下使試料溫度以為期 20 分鐘降溫至室溫經確認承受器溫度為室溫後，開放真空法蘭使承受器取出於外部，並回收試料。

接著，以實施例 1 所記載之方法測定上述經施加熱處理的試料之摻雜 Mg 的 GaN 層之載子濃度。

結果實施例 1 之試料是 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，大致無變化，比較例 1 之試料是 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，因此已趨於良化。

(實施例 2)

使用由本發明之製造方法所製得之 III 族氮化物 p 型半導體，以製得第 1 圖所示之 III 族氮化物半導體發光元件。

亦即，在由藍寶石之 c 面（（0001）結晶面）所構成之基板 1 上，隔著由 AlN 所構成之緩衝層 2，以該業界周知之一般性減壓 MOCVD 法將 n 型半導體層 3、發光層 4 及 p

型半導體層 5 依此順序生長，以製得積層結構體。n 型半導體層 3 係將未經摻雜之 GaN 層（基底層：層厚 = 2 微米）及經摻雜 Ge 之 n 型 GaN 層（n 接觸層：層厚 = 2 微米、載子濃度 = $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）依此順序所積層者。發光層 4 係由 6 層之經摻雜 Ge 之 GaN 阻障層（層厚 = 14.0 奈米、載子濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）與 5 層之未經摻雜之 $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ 之井層（層厚 = 2.5 奈米）所構成之多重量子結構發光層。p 型半導體層 5 係將經摻雜 Mg 之 p 型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ 層（p 包層：層厚 = 10 奈米）及經摻雜 Mg 之 p 型 $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 層（p 接觸層：層厚 = 150 奈米）依此順序所積層者。

另外經摻雜 Mg 之 p 型 $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 接觸層係以下述次序所製得。

- (1) 結束摻雜 Mg 之 p 型 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ 包層之生長後，使生長反應爐內之壓力設定為 4×10^4 帕斯卡（Pa）。
- (2) 以三甲基鎵、三甲基鋁及氮氣作為原料，且以雙環戊二烯基鎂作為 Mg 之摻雜源，以 $1,100^\circ\text{C}$ 開始摻雜 Mg 之 AlGaIn 層的氣相生長。生長中載氣係使用氫。
- (3) 將三甲基鎵、三甲基鋁、氮氣及雙環戊二烯基鎂以為期 4 分鐘繼續對生長反應爐內供應，以使層厚為 150 奈米之摻雜 Mg 之 p 型 $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 層生長。

- (4) 停止對生長反應爐內的三甲基鎵、三甲基鋁、及雙環戊二烯基鎂之供應，以使摻雜 Mg 之 AlGaIn 層的生長。
- (5) 結束由摻雜 Mg 之 p 型 $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 層所構成之 p 型接觸層之氣相生長後，立刻停止對加熱器之通電，經過 20 秒鐘後將載氣由氫切換為氮，以切斷氮，此時之爐溫為 $1,050^{\circ}\text{C}$ 。
- (6) 以此狀態下冷卻至室溫後，由生長反應爐取出積層結構體。

將經製得之積層結構體之 p 接觸層中鎂及氮之原子濃度以一般二次離子質譜儀 (SIMS) 加以定量。結果 Mg 原子為 $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之濃度，且呈由表面朝深度方向以略為一定濃度下分佈。另一方面，氮原子係以 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之略為一定濃度下存在著。並且進一步以與實施例 1 相同方法測定載子濃度，結果為 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。另外，電阻率係經由一般遙測 (TLM) 法之測定，估計為大致為 $150 \Omega \text{ cm}$ 。

使用具備上述 III 族氮化物 p 型半導體層之積層結構體製造發光元件 (LED)。亦即，首先在形成負極 20 之區域施加一般乾蝕刻，以僅限於該區域，使經摻雜 Ge 之 GaN 層 (n 接觸層) 的表面露出。在露出之表面部份形成由疊層鈦 (Ti) / 鋁 (Al) 所構成 (Ti 位於半導體側) 之負極 20。

在剩餘的 p 接觸層表面之略全域，則形成具有可將來自發光層之發光向藍寶石基板側反射的機能，且將白金 (Pt

) 膜/銻 (Rh) 膜/金 (Au) 膜疊層所構成之反射性正極 10
。與 p 接觸層 5 之表面接觸之金屬膜係採用白金膜。

經形成負極 20 及正極 10 後，將藍寶石基板 1 之背面，
使用金剛石微粒之研磨粒來加以研磨，並精加工成為鏡面
。其後切斷所製得之積層結構體，以分離成為 350 微米四
方之正方形個別發光元件。

然後，將經製得之發光元件之負極及正極分別黏貼於各
固定板以作另覆晶型晶片。此時，晶片之電極會受到約
300℃ 之熱。然後將其載置於導線架上後，以金 (Au) 線連
結於導線架。

使順向電流通於經製得之 LED 晶片之負極 20 及正極
10 間以評估電氣特性及發光特性。順向電流設定為 20 mA
時之順向驅動電壓 (V_f) 為 3.0 V，由一般積分球所測定之
發光輸出為 10 mW。使逆向電流設定為 10 μ A 時之逆向電
壓 (V_r) 為 20 V 以上。另外，由藍寶石基板向外部透射過
來的發光之波長為 455 奈米。此外雖然由直徑 5.0 cm (2
英寸) 之晶圓製得除去外觀不良品以外之約 10,000 個 LED
晶片，但是並無偏差下皆顯現出如上述之特性。

(實施例 3)

除正極使用經疊層具有會透射由藍至紫外域之光的機能
之鎳 (Ni) 膜/金 (Au) 膜所形成之透光性正極，並將與 p
接觸層 5 之表面接觸的金屬膜採用鎳膜以外，其餘則與實
施例 2 同樣地製得發光元件。

接著，將經製得之發光元件之藍寶石面黏貼於固定板，

並以金配線將負極及正極連接至導線架，然後，與實施例 2 同樣地進行評估

使順向電流設定為 20 mA 時之順向驅動電壓 (V_f) 為 3.0 V，經以一般積分球所測定之發光輸出為 6 mW，發光之波長為 455 奈米。逆向電流設定為 $10\ \mu\text{A}$ 時之逆向電壓 (V_r) 為 20 V 以上。另外由直徑 5.1 cm (2 英寸) 之晶圓雖然製得除去外觀不良品以外之約 10,000 個 LED，但是並無偏差下皆顯現出如此之特性。

(實施例 4)

除正極使用經疊層具有會透射由藍至紫外域之光的機能之鈷 (Co) 膜/金 (Au) 膜所形成之透光性正極，並將與 p 接觸層 5 之表面接觸的金屬膜採用鈷膜以外，其餘則與實施例 2 同樣地製得發光元件。

將經製得之發光元件與實施例 3 同樣地進行評估。

使順向電流設定為 20 mA 時之順向驅動電壓 (V_f) 為 3.0 V，經以一般積分球所測定之發光輸出為 6 mW，發光之波長為 455 奈米。逆向電流設定為 $10\ \mu\text{A}$ 時之逆向電壓 (V_r) 為 20 V 以上。另外由直徑 5.1 cm (2 英寸) 之晶圓雖然製得除去外觀不良品以外之約 10,000 個 LED，但是並無偏差下皆顯現出如此之特性。

(實施例 5)

除正極使用經疊層具有會透射由藍至紫外域之光的機能之白金 (Pt) 膜/金 (Au) 膜所形成之透光性正極，並將與 p 接觸層 5 之表面接觸的金屬膜採用白金膜以外，其餘則與實施例 2 同樣地製得發光元件。

將經製得之發光元件與實施例 3 同樣地進行評估。

使順向電流設定為 20 mA 時之順向驅動電壓 (V_f) 為 3.0 V，經以一般積分球所測定之發光輸出為 6 mW，發光之波長為 455 奈米。逆向電流設定為 $10\ \mu\text{A}$ 時之逆向電壓 (V_r) 為 20 V 以上。另外由直徑 5.1 cm (2 英寸) 之晶圓雖然製得除去外觀不良品以外之約 10,000 個 LED，但是並無偏差下皆顯現出如此之特性。

如上述，在任何實施例，皆能證明可獲得具有良好接觸性能，且可在不依賴正極之組成及結構下獲得本發明之功效。

〔產業上之利用可能性〕

依照本發明所提供之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，係不再需要先前之活性化後處理，因此具有優越的生產性。所以非常適合於 III 族氮化物半導體元件之製造。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係展示經使用本發明之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法所製得之 III 族氮化物半導體發光元件之示意模式圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 緩衝層 |
| 3 | n 型半導體層 |
| 4 | 發光層 |
| 5 | p 型半導體層 |
| 10 | 正極 |
| 20 | 負極 |

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種具有足夠的載子濃度，結晶損傷為少的表面之 III 族氮化物 p 型半導體之有效率的製造方法。

本發明之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其特徵為在氫氣 (H_2) 和 / 或含有氮氣 (NH_3) 之氣氛中使含有 p 型摻質之 III 族氮化物半導體在 $1,000^{\circ}C$ 以上之溫度使其生長後，一面降溫一面在高於 $800^{\circ}C$ 之溫度下使氫氣 (H_2) 及氮氣 (NH_3) 加以取代成為惰性氣體。

六、英文發明摘要：

An object of the present invention is to provide an efficient method for manufacturing a p-type group III nitride semiconductor that has adequate carrier concentration and a surface with a low occurrence of crystal damage.

The inventive method for manufacturing a p-type group III nitride semiconductor comprises: (a) growing a group III nitride semiconductor containing a p-type dopant at $1,000^{\circ}C$ or higher in an atmosphere containing H_2 gas and/or NH_3 gas; and (b) after the growth of the group III nitride semiconductor, substituting the H_2 gas and NH_3 gas with an inert gas at a temperature higher than $800^{\circ}C$, while reducing the temperature.

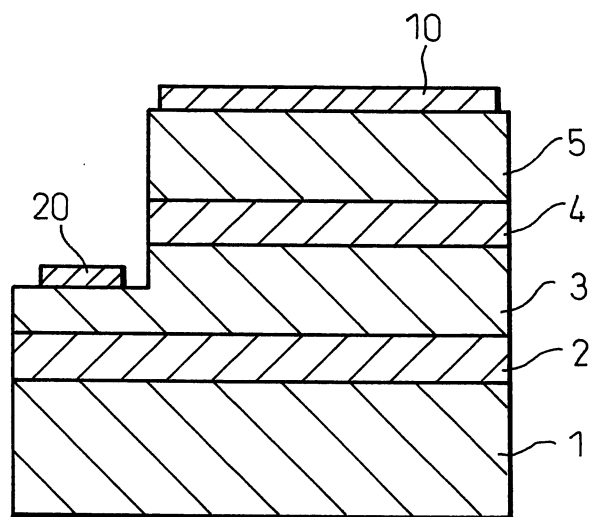
十、申請專利範圍：

1. 一種 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其特徵為在 H_2 氣和 / 或含有 NH_3 氣之氣氛中使含有 p 型摻質之 III 族氮化物半導體在 $1,000^\circ C$ 以上之溫度使其生長後，一面降溫一面在高於 $800^\circ C$ 之溫度下使 H_2 氣及 NH_3 氣加以取代成惰性氣體。
2. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中由 III 族氮化物半導體在生長時之溫度降溫 $50^\circ C$ 以上以實施惰性氣體之取代。
3. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中在 $900^\circ C$ 以上之溫度實施惰性氣體之取代。
4. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中 III 族氮化物半導體在生長時之溫度為 $1,050^\circ C$ 以上，且惰性氣體之取代係在 $1,000^\circ C$ 以上。
5. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中 III 族氮化物半導體係 $Al_xIn_yGa_{1-x-y}N$ ($x = 0 \sim 0.5$ 、 $y = 0 \sim 0.1$)。
6. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物 p 型半導體之製造方法，其中 III 族氮化物 p 型半導體係作為 p 型摻質而含有鎂。
7. 一種 III 族氮化物半導體發光元件，其係至少將 III 族氮化物半導體之 n 型半導體層、發光層及 p 型半導體層以此順序設置於基板上，且接於 n 型半導體層及 p

型半導體層而分別設置負極及正極，其特徵為 p 型半導體層係以如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之製造方法所製造者。

8. 一種發光二極體，其係具有如申請專利範圍第 7 項之 III 族氮化物半導體發光元件所構成。
9. 一種雷射二極體，其係具有如申請專利範圍第 7 項之 III 族氮化物半導體發光元件所構成。

1/1



第 1 圖

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。