

公告本

申請日期	2001. 7. 6
案 號	90116562
類 別	H01L 33/00

A4
C4

506143

(以上各欄由本局填註)

0116780

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	p 型氮化鎵系化合物半導體之製法、氮化鎵系化合物 半導體發光元件之製法及氮化鎵系化合物半導體發光元件
	英 文	Process for Producing p-type Gallium Nitride-based Compound Semiconductor, Process for Producing Gallium Nitride-based Compound Semiconductor Luminescent Element, and Gallium Nitride-based Compound Semiconductor Luminescent Element
二、發明 創作人	姓 名	1.三木久幸 2.奧山峰夫 3.尾嶋正治 4.藤岡洋 5.脇一太郎
	國 籍	1.日本 2.- 5.皆屬日本
	住、居所	1.日本國埼玉縣秩父市大字下影森 1505 番地 昭和電工株式会社 総合研究所 秩父研究室内 2.同上 3.日本國東京都文京區本郷 7 丁目 3 番 1 號 東京大學大學院 工學系研究科内 4.- 5.皆 同 上
三、申請人	姓 名 (名稱)	昭和電工股份有限公司 (昭和電工株式会社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都港區芝大門一丁目 13 番 9 號
	代 表 人 姓 名	大橋光夫

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

日本

2000 年 07 月 10 日特願 2000-207701

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[產業上之利用領域]

本發明為有關一種 p 型氮化鎵系化合物半導體的製法、氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法及氮化鎵系化合物半導體發光元件者。

[習知之技術]

在氮化鎵系化合物半導體中，要形成呈現 p 型導電性的半導體之事，在長久以來都有所困難。其理由可認為是如下述。

即，在於要使結晶性良好的氮化鎵系化合物半導體生長之方法中，在一般上是用有機金屬氣相化學反應法(以下稱 MOCVD 法)，但，在此 MOCVD 法中，在於使結晶生長的生長裝置內，係存在著高濃度的，要將原料化合物搬運到基板上的，作為載運氣體之用的氫氣、或作為氮氣的 V 族原料所用的氨(NH_3)經分解後所產生的氫分子或是自由基狀或原子狀的氫。這些氫會在於氮化鎵系化合物半導體結晶層的生長中，被拉進於結晶內，而在於從生長溫度冷卻時，會和所摻雜的 p 型雜質結合。由此被氫所鈍化的 p 型雜質不會活性化，不產生空穴，因而，要形成呈現 p 型導電性的半導體是有所困難。

對此問題，如以低速電子束照射於摻雜 Mg 的鎵之方法(特開平 2-257679 號公報)，或將摻雜 Mg 的氮化鎵在於不含氫的氣氛中熱處理之方法(特開平 5-183189 號公報)等，以使被氫所鈍化的半導體中的 p 型雜質脫氫，使其活性化時，就可獲得呈現 p 型導電性之半導體。

五、發明說明(2)

然而，如用上述電子束照射的方法時，要將晶片整面的均勻處理是有困難，若其為可能，也會有在處理上要花費很多時間或裝置會很龐大而成本高等之問題。因此，要形成 p 型氮化鎵系化合物半導體時，以可將廣大面積的試樣均勻的處理之熱處理方法是被認為較適合於工業製造上，但，在特開平 5-183189 號公報中所公佈的熱處理之方法中，為了確保載體的濃度，必須使熱處理在 700~900℃ 程度的高溫下進行。以這樣的高溫進行熱處理時，形成發光層的結晶容易劣化，例如含有 In 的三維混晶之氮化鎵系化合物半導體的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) 會引起偏聚析出，結晶容易劣化，而會有不能獲得具充分發光強度的可見光線之發光元件的問題。

一方面，在特開平 11-186605 號公報中所公佈的，p 型氮化鎵系化合物半導體電極之形成方法中，是在受體雜質添加層上形成 Pt 後，在於至少含有氧的氣氛中，以 400℃ 以上溫度的熱處理，以形成平坦性良好的電極之技術者。而其係包括可形成平坦性良好的電極之同時，也可使結晶內所含有的受體雜質(p 型雜質)活性化。

又，在特開平 11-145518 號公報所公佈的，製作 p 型氮化鎵系化合物半導體之方法中，是在添加受體雜質的氮化鎵系化合物半導體之表面，蒸鍍 Co，並在氧氣氛中進行熱處理，於熱處理後將氧化的 Co 膜除去，由此可使熱處理的溫度低溫化，減低對結晶內薄膜構造之損傷，而可保持良好的表面結構者。

五、發明說明(3)

如上述特開平 11-186605 號公報或特開平 11-145518 號公報所記載的方法中，在表面形成金屬薄膜，熱處理時的氣相氣氛氣體是用含有氧的混合氣體，由此以使熱處理的溫度低溫化的技術中，雖可確實的降低其熱處理溫度，但，仍存在著會在氮化鎵系化合物半導體表面殘留含有氧的污染物，而要將其去除是有困難之問題。這種污染物在一般上是以絕緣性的金屬氧化物為多，會阻礙到與電極金屬的在電氣上之接觸，而與形成在表面的電極之間的接觸電阻會升高。又，這些污染物會依其熱處理時的溫度而形成為形成結晶的固體和固溶體，而進入於最表面之內，存在於內部者為多，要將其完全除去是有困難。

因此，要在不含氧的氣氛氣體中，且以低溫進行熱處理，以獲得 p 型導電性之手法是公佈在特開平 11-177134 號公報或特開平 11-354458 號公報中。此手法是在添加受體雜質所形成的氮化鎵系化合物半導體之表面上，形成氫吸留金屬的 Pd 之薄膜，然後在氮氣等的惰性氣體中進行熱處理，以使其由氫將被鈍化的半導體中之 p 型雜質脫氫而活性化，由此而獲得呈現 p 型導電性之半導體者。用此手法時，可確實的防止結晶的劣化，又可防止包含氧的污染物之產生。

[發明欲解決之問題]

然而在上述特開平 11-177134 號公報或特開平 11-354458 號公報中，是在表面形成 Pd，此 Pd 是貴金屬

五、發明說明(4)

者，因而有半導體的成本會升高之問題點。又，要將此 Pd 從表面去除，重新形成電極時，Pd 的去除是很困難，必須要用高溫下的強酸處理，或照射高能量射線的處理，因而會對元件構造的表面造成損傷，而有要形成以電阻性接觸的電極是很困難之問題點。

本發明乃有鑑於上述問題點所提案者，目的是在於提供一種 p 型氮化鎵系化合物半導體的製法、氮化鎵系化合物半導體發光元件的製法，及氮化鎵系化合物半導體發光元件，其係不會招致發光層結晶的劣化、又不會產生污染物，或引起元件表面的損傷，而可發輝 p 型的導電性，且，製造成本低、並可實現與電極之間的良好電阻性接觸者。

[發明之解決手段]

為達成上述目的，申請專利範圍第 1 項的發明是在於 p 型氮化鎵系化合物半導體的製法中，包含：製作添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層之第 1 工程；在上述氮化鎵系化合物半導體層上製作由金屬等所構成的催化劑層之第 2 工程；和，對上述附著催化劑層狀態下的氮化鎵系化合物半導體層施加熱處理之第 3 工程。

又，申請專利範圍第 2 項的發明是在於：上述申請專利範圍第 1 項的發明構成中之上述催化劑層，其係由其金屬氫化物的生成熱是比 p 型雜質的為小之金屬所構成。

又，申請專利範圍第 3 項的發明是在於：上述申請

五、發明說明(5)

專利範圍第 2 項的發明構成中之上述催化劑層，其係由至少含有 Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Bi 所組成的群內所包含的元素之一種或二種以上的元素之金屬、合金、或化合物所構成之單層膜或多層膜。

又，申請專利範圍第 4 項的發明是在於：上述申請專利範圍第 2 項的發明構成中之上述催化劑層，其係由含有 Ni 的金屬、合金或化合物所構成之單層膜或多層膜。

又，申請專利範圍第 5 項的發明是在於上述申請專利範圍第 1~4 項中任一項的發明構成中之上述第 3 工程中的熱處理，其係在於 200℃ 以上的溫度下所進行。

又，申請專利範圍第 6 項的發明是在於上述申請專利範圍第 1~4 項中任一項的發明構成中之也包含在上述第 3 工程之後、剝離催化劑層之第 4 工程。

又，申請專利範圍第 7 項的發明是在於上述申請專利範圍第 1~4 項中任一項的發明構成中之上述催化劑層的膜厚是在 1nm~100nm 範圍。

申請專利範圍第 8 項的發明是在於要製作具有各自都由氮化鎵系化合物所構成的 n 型層、發光層、及 p 型層的氮化鎵系化合物半導體發光元件的、氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法中，其特徵為：上述 p 型層是由：製作添加有 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層之

五、發明說明(6)

第 1 工程；在上述氮化鎵系化合物半導體層上，製作由金屬等所構成的催化劑層之第 2 工程；對上述附著催化劑層狀態下的氮化鎵系化合物半導體層施加熱處理之第 3 工程；和，剝離上述催化劑層之第 4 工程，所製作者。

申請專利範圍第 9 項的發明是在於：上述申請專利範圍第 8 項的發明構成中之上述催化劑層，其係由其金屬氮化物的生成熱是比 p 型雜質的為小之金屬所構成。

又，申請專利範圍第 10 項的發明是在於：上述申請專利範圍第 9 項的發明構成中之上述催化劑層，其係由至少含有 Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Bi 所組成的群內所包含的元素中之一種或二種以上的元素之金屬、合金、或化合物所構成之單層膜或多層膜。

又，申請專利範圍第 11 項的發明是在於：上述申請專利範圍第 9 項的發明構成中上述催化劑層，其係由含有 Ni 的金屬、合金、或化合物所構成之單層膜或多層膜。

又，申請專利範圍第 12 項的發明是在於：上述申請專利範圍第 8~11 中任一項的發明構成中之上述第 3 工程中的熱處理是在於 200℃ 以上的溫度下所進行。

又，申請專利範圍第 13 項的發明是在於：上述申請專利範圍第 8~11 中任一項的發明構成中之上述催化劑層的膜厚是在 1nm~100nm 範圍。

五、發明說明(7)

第 14 項的發明是在於：具有各自都由氮化鎵系化合物半導體所構成的 n 型層、發光層、及 p 型層之氮化鎵系化合物半導體發光元件中，其特徵為：上述 p 型層是在添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層上，製作由金屬所構成之催化劑層，並對附著該催化劑層狀態下的氮化鎵系化合物半導體層施加熱處理後，剝離催化劑層，以形成為使其 p 型雜質活性化之層者。

[發明之實施形態]

第 1 圖是本發明 p 型氮化鎵系化合物半導體的製法之程序說明圖。在圖中，本發明 p 型氮化鎵系化合物半導體的製法是，首先，如第 1 圖(A)所示，在藍寶石所構成的基板 1 上，形成由 GaN 所構成的緩衝層 2、由摻雜 Mg 的 GaN 所構成的 p 型層 3、和由 Ni 所構成的催化劑層 7，以構成為疊層體(試樣)10，對此試樣施加 300℃、10 分鐘的熱處理。由此熱處理，與 p 型層 3 的 Mg 所結合的氫會移動，而成為如(B)所示的和催化劑層 7 的 Ni 結合。然後，將此試樣 11 浸漬於鹽酸，除去催化劑層 7，形成如(C)所示的試樣 12。在此試樣 12 的 p 型層 3 中，由於其在試樣 10 階段中和氫結合被所鈍化的 Mg 會活性化，其載體濃度會上升，因而，p 型層 3 是可成為充分的發揮 p 型應有的功能者。

將上述的製法更詳細的加以說明。首先將基板 1 引進於設置在感應加熱式加熱器的 RF(高頻)線圈中之石英製反應爐中。基板 1 是放置在加熱用碳製基座上。引

五、發明說明(8)

進試樣後將反應爐內的空氣排出，抽成真空，使氮氣流通以將反應爐內純化。

使氮氣流通經過 10 分鐘後，開動感應加熱式加熱器，加熱 10 分鐘，使基板溫度升溫到 1170℃。在於將基板溫度保持在 1170℃ 狀態下，使氫氣和氮氣連續流動，放置 9 分鐘，以進行基板表面的熱清洗。

在進行熱清洗期間，使氫載運氣體流通於連接在反應爐的，裝有作為原料的三甲基鎵(TMg)和茂基鎂(Cp_2Mg)的容器(起泡器)之配管中，開始起泡。各起泡器的溫度是以調整溫度用的恆溫槽，調整在一定值。由起泡所產生的原料之蒸氣在於 GaN 層的生長工程開始為止，是使其和載運氣體一起流通於到除害裝置的配管，通過除害裝置放出於系外。

於熱清洗結束後，調整感應加熱式加熱器，使基板溫度降溫到 510℃，轉換由氮氣構成的載運氣體之閥，將氮氣開始供應於反應爐內。在其 10 分鐘後，轉換 TMG 的配管及氫氣的配管之閥，將 TMG 及氫供應於反應爐內，在基板上形成由 GaN 所構成的緩衝層 2。經過約 10 分鐘進行緩衝層 2 的生長後，轉換 TMG 的配管之閥，停止 TMG 的供應，結束緩衝層 2 的生長。

形成緩衝層 2 後，將基板 1 的溫度升溫到 1060℃。在升溫中，為了使緩衝層 2 不致於昇華，使載運氣體的氮氣和氫氣再加上氨氣流通於反應爐內。經確認在 1060℃ 的溫度穩定後，轉換 TMG、 Cp_2Mg 的配管之閥

五、發明說明(9)

，將含有這些原料的蒸氣之氣體供應於反應爐內，以在緩衝層 2 上進行由摻雜 Mg 的 GaN 所構成的 p 型層之生長。

經過約 2 小時進行上述 p 型層的生長後，轉換 TMG、 Cp_2Mg 的配管之閥，結束對反應爐供應原料，停止其生長。

於 p 型層 3 的生長結束後，控制感應加熱式加熱器，使基板 1 的溫度經過 20 分鐘降溫到室溫。在降溫中反應爐內的氣氛是使其與生長中相同的由氨氣、氮氣和氫氣來構成，但經確認基板 1 的溫度已到 300°C 後，停止氨和氫的供應。然後，使氮氣繼續流通，以使基板溫度降溫到室溫，將試樣取出到大氣中。

接著，在上述試樣表面，用蒸鍍法形成 Ni 薄膜的催化劑層 7。

先將試樣洗淨。首先在丙酮中，以超音波洗淨 10 分鐘後，將試樣移到經離子交換的水中，使水流動，以繼續的溢流的水洗 3 分鐘。然後，放進注入在燒杯中的鹽酸中，靜放 10 分鐘後，再在使水溢流的燒杯內水洗 3 分鐘。

將如此洗淨表面的試樣，設置於蒸鍍機內。使試樣面朝下的將試樣放置於夾具後，在位於其下面的電阻加熱用錫製舟皿上，放置少量的 Ni 材料。然後關上玻璃鐘罩，用油壓旋轉泵和油壓擴散泵將內部減壓到 3×10^{-6} 托 (Torr)。

五、發明說明(¹⁰)

確認真空度後，使電阻加熱用舟皿流通電流。從玻璃鐘罩的窗口窺視其內部的舟皿，經確認 Ni 材料完全溶解後，將遮擋在舟皿與試樣之間的快門打開。然後一面用水晶板式膜厚計監控長膜速度，一面升高電流值，於 Ni 薄膜所構成的催化劑層 7 的膜厚達到 10nm 時，再關閉快門。

蒸鍍結束後，等待舟皿的冷卻，而放置 15 分鐘程度後打開玻璃鐘罩，取出試樣。

由以上的工程而製成由基板 1、膜厚 20nm 的緩衝層 2、摻雜 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{Mg}$ 的 $2 \mu\text{m}$ 膜厚之 GaN 所構成之 p 型層 3、及 Ni 薄膜的催化劑層 7 所構成之試樣 10。

接著，將試樣 10 以如下述的熱處理，製成可發揮導電性的、具 p 型層 3 之試樣 11。

第 2 圖是要對試樣 10 施加熱處理所使用的熱處理爐之概略平面圖。此熱處理爐 50 是在於可使各種氣體通過氣體引進口 51 流動的石英製電抗管 52 之內部，設有可放置碳製基座 53 的構造之紅外線數金電爐者。熱處理爐 50 是具備可經由真空凸緣 54 和排氣口 55 所連結的真空泵(圖未示)，將電抗管 52 的內部抽成真空。碳製基座 53 內係可插入監控溫度用的熱電偶 56，可依據該熱電偶 56 來的信號，控制紅外線電熱器 57 的功率，以控制試樣 10 的溫度。

使用上述的熱處理爐，以如下的程序進行試樣 10 的熱處理。

五、發明說明(11)

先將基座 53 取出到外部，在其上面放置上述試料 10，再將其放入於電抗管 52 內，固定真空凸緣 54。然後，以真空泵將電抗管 52 內抽成真空，以熱處理所用的氣氛氣體之氮氣使其鈍化。將此作業反復 3 次後，使電抗管 52 內回復到大氣壓，再使上述氣氛氣體以流量 0.5sccm 在電抗管 52 內流通 5 分鐘。

氣氛氣體流通 5 分鐘後，開始對紅外線加熱器 57 通電，進行試樣 10 的升溫。使氣氛氣體仍然保持在上述流量流通的狀態下，先以經過 8 分鐘的時間，將試料的溫度升溫到 300℃。在 300℃ 保持 10 分鐘後，使紅外線加熱器 57 的電流置於 0，停止試樣的加熱。同時，將氣氛氣體的氮氣，轉換到只由氮所構成的冷卻用氣體，以 40sccm 的流量流通。在此狀態下使試樣的溫度在 15 分鐘降溫到室溫。

經確認基座 53 的溫度降到室溫後，用真空泵將電抗管 52 內抽成真空，用氮氣進行鈍化後，開放真空凸緣 54，將基座 53 取出到外部，回收熱處理後的試樣 11。

然後，爲了要除去形成在試樣表面的，由 Ni 所構成之催化劑層 7，將其浸漬於在室溫下的鹽酸 10 分鐘。由此處理，使形成在表面的 Ni 薄膜溶解，而獲得試樣 12。此試樣 12 的表面已失去金屬色，成爲 GaN 本來的顏色之無色透明。

接著，測定上述經過熱處理的試樣 12 的，由摻雜 Mg 的 GaN 所構成之 p 型層 3 之載體濃度。載體濃度的

五、發明說明(¹²)

測定是用通常的范德泡烏(Van der Pauw's)法的霍爾效應(Hall effect)測定，以如下述的進行。

將截斷成 7mm 四方的正方形試樣，浸漬於施加超音波的燒杯內之丙酮中 10 分鐘後，浸漬於鹽酸 10 分鐘，再以 3 分鐘的流水洗淨。然後，用金屬掩模蒸鍍，在試樣的四角落形成直徑 0.5mm 的圓形之膜厚 3000Å 的、由 Ni 所構成之電極。爲了要在此電極與試樣之間形成電阻性接觸，將試樣置於氬氣氣氛中，以 450°C、10 分鐘退火。

霍爾效應測定是使上述試樣在 3000G 磁場中，流通 10μA 電流所進行者。電極的接觸特性是呈現電阻性，而可確認其係可獲得正確的測定。由此測定的結果得知，摻雜 Mg 的 GaN 層 3 是呈現 p 型，載體濃度爲 $9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。

上述試樣 12 是在形成催化劑層 7 後，爲了要使 p 型層 3 發揮導電性，其熱處理是在氮氣氣氛中，溫度設定在 300°C 所製作者，但爲了要掌握其熱處理溫度和載體濃度之間的關係，將熱處理溫度不僅以 300°C，也以 200°C、400°C、500°C、600°C，其他條件是相同的製成試樣，並測定各試樣的 p 型層 3 之載體濃度。其測定結果是如第 3 圖中的 ■ 印標繪點所示。

・比較例 1

和第 1 實施形態同樣的，在藍寶石基板上形成 GaN 層作爲緩衝層，在其上面層疊摻雜 Mg 的 GaN 層，製

五、發明說明(¹³)

成試樣。使用和第 1 實施形態所用的相同之熱處理爐 50 對該試樣做熱處理。但，在此比較例 1 的場合中，試樣的表面並未形成催化劑層。其以外的條件是和第 1 實施形態同樣的，以 300℃、10 分鐘，在氮氣氣氛中，進行試樣的熱處理。

對如上述程序施加熱處理的試樣，以和第 1 實施形態同樣的測定其摻雜 Mg 的 GaN 層之載體濃度。摻雜 Mg 的 GaN 層(p 型層)是呈現高電阻，並不能測定其載體濃度。此乃可認為是 p 型層的 Mg 和氫結合而被不活性化所致者。

又，將熱處理溫度升高到 600℃、700℃、800℃，其他條件是相同的，製成試樣，並測定其各試樣的 p 型層之載體濃度。其測定結果是如第 3 圖中的 x 印標繪點所示。

・比較例 2

和第 1 實施形態同樣的，在藍寶石基板上形成 GaN 層作為緩衝層，在其上面層疊摻雜 Mg 的 GaN 層，又在其上面形成 Ni 薄膜的催化劑層，製成試樣。使用和第 1 實施形態所用的相同之熱處理爐 50，對該試樣做熱處理。但，在此比較例 2 的場合中，其熱處理之際的氣氛氣體是用含 10% 氧的氮氣，又，是以溫度 500℃、10 分鐘，其以外的條件是和第 1 實施形態同樣的，進行試樣的熱處理，以製成 p 型的 GaN 層。

對如上述程序施加熱處理的試樣，以和第 1 實施形

五、發明說明(¹⁴)

態同樣的測定其摻雜 Mg 的 GaN 層(p 型層)之載體濃度。在此比較例 2 中，由於是有形成 Ni 薄膜的催化劑層，再施加熱處理，因而摻雜 Mg 的 GaN 層是呈現 p 型的導電性，載體濃度為 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，有關載體濃度是和第 1 實施形態大致相同。但是，用 AES(奧格電子光譜分析裝置)觀察上述 GaN 層(p 型層)的最表面之結果是，觀察到在 GaN 表面上由於熱處理而產生污染物，有 Ni 的氧化物或 Ga 的氧化物的存在，其結構和接觸特性已有惡化的現象。

又，將熱處理溫度升高為 550℃、600℃、700℃、800℃，其他條件是相同的製成試樣，並測定各試樣的 p 型層之載體濃度。其測定結果是如第 3 圖中的 □ 印標繪點所示。

由第 3 圖可知，由本發明方法所製成的試樣(■印)中，熱處理溫度雖在 300℃ 的低溫，其 p 型層 3 也發揮充分的載體濃度。其原因是如上述的，以 Ni 薄膜作為催化劑層 7 之用，使氫結合於該催化劑層 7 的 Ni，以使 p 型層 3 的 Mg 活性化所致者。

相對的，比較例 1(x 印)是未用催化劑層，p 型層的受體雜質(在此是 Mg)是仍然和氫結合的狀態，因此，只是在 700℃ 的高溫可獲得充分的載體濃度。在其以上的高溫領域中，會促進氮化鎵系化合物半導體的熱分解，產生結晶中的 V 族元素之脫離。從 V 族元素脫離後的缺陷中會生成電子，因而，像在 800℃ 的載體濃度一

五、發明說明(¹⁵)

樣的會產生載體濃度減少之現象。因此，在 700℃ 以上溫度中的長時間熱處理並不符合理想。最合適的熱處理是在 200~600℃ 範圍，而要獲得受體雜質的充分活性化時，以 300℃ 以上進行為理想。

又，在比較例 2(□印)中，雖有使用 Ni 薄膜的催化劑層，但其氣氛氣體中含有氧，因而，雖可獲得充分的載體濃度，但，在 P 型層的表面上產生污染物，存在著 Ni 的氧化物或 Ga 的氧化物，其結構和接觸特性已惡化。

如此的，在本發明方法中，雖在於低的熱處理溫度，仍然可獲得所欲之載體濃度，因而不會引起發光層結晶的劣化，又，是在於氮氣氣氛中進行熱處理，因而，也不會有產生污染物之事。

又，構成催化劑層的金屬材料也不必用到像 Pd 那樣的貴金屬，因而在成本上也可減低。

又，要除去像 Pd 那樣的貴金屬所構成的層時，必須要用高溫下的強酸處理或照射高能量的射線，因而，除去後的表面會成為粗糙，使其損傷，但，在本發明是用 Ni 等，因此，可在於不損傷表面之下迅速的除去，因此，可實現該表面與在嗣後要形成在其表面上的電極之間有良好的電阻性接觸。

在上述第 1 實施形態中，要形成在 p 型層 3 上的催化劑層 7 之膜厚是以 1nm~100nm 程度為理想。有如此程度的量之催化劑層構成物質的存在，已足夠於使從 p

五、發明說明(16)

型層 3 的結晶中所擴散來的氫原子之結合。又，催化劑層 7 如太厚時，氫原子不能從催化劑層脫離到氣相中，而產生再擴散到結晶內的現象。在此所示的膜厚數值，是有鑑於這些現象經我們在實驗中所發現的最適當值。

接著參照第 4 圖說明本發明的第 2 實施形態。

第 4 圖是包含由本發明方法所製作的 p 型氮化鎵系化合物半導體所構成之半導體發光元件(半導體發光二極體)的製法之說明圖。

在此第 2 實施形態中，是用有機金屬氣相生長法(MOCVD)，在藍寶石基板 21 上，依序層疊 AlN 所構成的緩衝層 22、不摻雜的 GaN 所構成的 n 型層 231、摻雜 Si 的 AlGa_N 所構成的 n 型層 232，由 InGa_N 層和 Ga_N 層所構成的多重量子井(MQW)層 24、不摻雜的 Ga_N 層 25、摻雜 Mg 的 AlGa_N 所構成的 p 型層 26，以製成半導體發光元件用的具多層構造之圓片。

在此具多層構造的圓片上，使用和第 1 實施形態所用的相同之蒸鍍機，以同樣的程序，用電阻加熱方式形成 1nm 膜厚的、由 Co 所構成之催化劑層 27，製成試樣 200(第 4 圖(A))，然後也使用和第 1 實施形態所用的相同之熱處理爐 50，以同樣的程序，在壓力 3×10^{-3} 托的真空中以 400℃ 施加 5 分鐘的熱處理。如此製成試樣 201(第 4 圖(B))。然後，也和第 1 實施形態所示的同樣之程序，除去 Co 所構成的催化劑層 27，製成以 p 型層 26 作為最表面之試樣(圓片)202(第 4 圖(C))。

對於如此施加熱處理的圓片 202 最表面之 p 型層 26，以和第 1 實施形態同樣的測定其載體濃度，其結果是

五、發明說明(17)

載體濃度大約是 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ，發揮著 p 型的導電性。即，和第 1 實施形態同樣，和 p 型層 26 結合的氫，由於熱處理而移動到催化劑層 27，與催化劑層 27 的 Co 結合的結果，原與氫結合而被不活性化的 p 型層 26 的 Mg 會活性化而可隨意的移動，在 p 型層 26 中的載體濃度由此而上升。

對於已完成熱處理的圓片 202，以眾所周知的光刻法，從 p 型層 26 的表面側依序形成持有鈦和金疊層構造之焊墊，和持有以金和鎳氧化物的順序所疊層的構造之透光性電極，以製成 p 側電極。

再於其後，在圓片 202 上進行乾式蝕刻，使要形成 n 側電極的部分之 n 型層 231 露出，在露出部分製成由鈦所構成的 n 側電極。

對於由此形成 p 側及 n 側電極的圓片，將其基板 21 背面加以磨削和拋光，形成為鏡面。然後，將圓片切斷成 $350 \mu\text{m}$ 四方的正方形之晶片，使電極朝上的放置在引線框架上，用金線接線於引線框架，製成半導體發光二極體。

在於如上述所製成的發光二極體之 p 側及 n 側電極間，使正向電流通過之結果，在電流 20mA 時的正向電壓為 3.6V。又，透過 p 側的透光性電極觀察其發光之結果，發光波長為 465nm，發光輸出為 3cd。

· 比較例 3

對於和第 2 實施形態同樣，以 MOCVD 法所製造的，具多層構造之圓片，以和第 2 實施形態同樣方法在其表

五、發明說明(¹⁸)

面形成 Co 薄膜，在氮氣氣氛中施加 10 分鐘的熱處理，以使 AlGaIn 層中的 Mg 活性化，並除去 Co 薄膜，製成由 AlGaIn 所構成的 p 型層。

對於如此施加熱處理後的圓片最表面之 p 型層，以和第 1 實施形態同樣測定其載體濃度之結果，其導電型是 p 型而其載體濃度為大約 $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

對於結束熱處理後的圓片，和第 2 實施形態同樣的製作 p 側電極及 n 側電極。且，和第 2 實施形態同樣的，由此圓片形成發光二極體。

在於如上述所製成的發光二極體的 p 側及 n 側電極間，使正向電流通過的結果，在電流 20mA 時的正向電壓為 5.2V，又，透過 p 側的透光性電極觀察其發光之結果，發光波長和發光輸出是和第 2 實施例的大致相同。

如此的，在於第 2 實施形態與比較例 3 中，發光二極體的發光輸出雖沒有差異，但，在電流 20mA 時的正向電壓上產生很大的差異。此乃可認為是在比較例 3 中，熱處理是在含有氧的氮氣氣氛中進行，因而在 p 型層最表面產生污染物的 Co 氧化物或 Ga 氧化物，使結構和接觸特性惡化，而引起 p 側電極的接觸電阻上升之緣故。

• 比較例 4

在第 2 實施形態中，是以在摻雜 Mg 的 AlGaIn 所構成的 p 型層 26 上，形成 Co 層之構成，但，在本比較例 4 中，是以 Pd 替代 Co 之點，及，於除去其 Pd 層時

五、發明說明(19)

是用在王水中煮沸之點以外，大致和第 2 實施形態相同的手法，製成圓片。此圓片的最表層之由 AlGaIn 所構成的 p 型層之載體濃度是大約 $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

又，對於此圓片，以和第 2 實施形態同樣的，製作 p 側電極及 n 側電極，形成發光二極體。

在於如上述所製成的發光二極體之 p 側及 n 側的電極間，使正向電流流通時，在電流 20mA 時的正向電壓為 6.0V。又透過 p 側的透光性電極觀察其發光之結果，發光波長及發光輸出是和第 2 實施形態的大致相同。

如此的，在於第 2 實施形態與比較例 4 中，和比較例 3 同樣，發光二極體的發光輸出雖沒有差異，但在電流 20mA 時的正向電壓上產生更大的差異。此乃可認為是在比較例 4 中，除去 Pd 層是用在王水中煮沸所進行，因而 p 型層最表面會成為很粗糙，受到損傷之緣故。

在上述說明中，氮化鎵系化合物半導體是指以 GaN 為基礎，將 Ga 的一部分與 In、Al 等的 III 族元素置換，將 N 的一部分與 As、P 等的 V 族元素置換之 III-V 族化合物半導體者。其一例是可由一般公式 $(\text{Al}_x\text{B}_y\text{In}_z\text{Ga}_{1-x-y-z})\text{N}_{1-i-j}\text{P}_i\text{As}_j$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 1$ 、 $0 \leq i \leq 1$) 的 6 元系之氮化鎵系化合物半導體所表示。

又，在第 1 實施形態中，熱處理是使其在氮氣氣氛中進行者，但也可使其在其他的惰性氣體，例如 Ar 等的稀有氣體中進行。又，在第 2 實施形態中，熱處理是

五、發明說明(²⁰)

使其在 3×10^{-3} 托的真空中進行者，但，只要是可使氧化不進展程度的壓力就好，對壓力值並無特別的限制。

又，上述說明中催化劑層是使其由 Ni 或 Co 所形成者，但並不限定於此，可利用作為催化劑的金屬，只要是其金屬氫化物的生成熱是比 p 型雜質為小的金屬就好。例如 Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Bi 等。這些金屬的與氫的結合能量是比 p 型雜質，例如 Mg 本身為大，乃為眾所周知。利用持有這種特徵的材料，所構成的催化劑層，就可在於熱處理之際，與 p 型雜質之間結合被切斷之氫原子在結晶內運動後，接觸於形成在表面的催化劑層，而和構成催化劑層的金屬，更優先的結合。由此可更有效率的除去結晶中的氫。

又，上述說明中，催化劑層是使其由一種金屬所構成的，單層膜之構成者。但，也可由一種金屬或二種以上金屬的合金或化合物所構成的，以多層膜之構成者。
[發明之效果]

如以上所說明，依本發明時，是在添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層上，形成其金屬氫化物的生成熱是比 p 型雜質為小的金屬所構成之催化劑層，以施加熱處理之者，因而，與 p 型雜質結合的氫會與催化劑層的金屬結合。因而，被氫所不活性化的 p 型雜質會活性化而可隨意的移動，可使載體濃度上升，因而，可使添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層，充分的發揮作

五、發明說明(²¹)

爲 p 型應有之功能。

又，用低的熱處理溫度，也可獲得所欲之載體濃度，因而不會引起發光層的結晶之劣化。又，是在於惰性氣體氣氛中進行熱處理，因而，也不會產生污染物，因此，構成爲發光元件時，可保持 p 型氮化鎵系化合物半導體層與電極之間的良好接觸特性，由此就可提升發光元件應有的特性。

又，構成催化劑層的金屬是不必用到像 Pd 那樣的貴金屬，因而，也可減低製造成本。

又，要除去像 Pd 那樣的貴金屬所構成的層時，必須要用高溫下的強酸處理或照射高能量的射線，因而，除去後的表面會成爲粗糙，使其損傷，但在本發明中是用 Ni 等，因而，可在於不損傷表面之下迅速的除去，因此，可實現該表面與在嗣後要形成其表面上的電極之間，有良好的電阻性接觸，可提升發光元件應有的特性。

又，催化劑層的膜厚是設定在 1nm~100nm，因而，可充分的捕捉從添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層結晶中所擴散來的氫原子，且，可防止催化劑層太厚時所產生的，氫原子不能從催化劑層中脫離到氣相中，而再擴散到結晶內之現象，而可將添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層確實的 p 型化。

[附圖簡單說明]

第 1 圖係本發明 p 型氮化鎵系化合物半導體的製法程序之說明圖。

五、發明說明(²²)

第 2 圖係要對試樣施加熱處理所使用的熱處理爐之概略平面圖。

第 3 圖係熱處理溫度與載體濃度之間的關係圖。

第 4 圖係包含本發明方法所製成的 p 型氮化鎵系化合物半導體所構成的半導體發光元件之製法說明圖。

[參考符號說明]

- 1 基板
- 2 緩衝層
- 3 p 型層
- 7 催化劑層
- 10 試樣
- 11 試樣
- 12 試樣
- 21 基板
- 22 緩衝層
- 24 多重量子井(MQW)層
- 25 不摻雜的 GaN 層
- 26 p 型層
- 27 催化劑層
- 50 熱處理爐
- 51 氣體進口
- 52 電抗管
- 53 基座
- 54 真空凸緣

五、發明說明(²³)

- 55 氣體排氣口
- 56 熱電偶
- 57 紅外線加熱器
- 200 試樣
- 202 圓片
- 231 n 型層
- 232 n 型層

四、中文發明摘要(發明之名稱： p 型氮化鎵系化合物半導體之製法、)
氮化鎵系化合物半導體發光元件之製
法及氮化鎵系化合物半導體發光元件

[課題]

不會招致發光層結晶的劣化，又不會產生污染物，而可發揮 p 型的導電性，且製造成本低，並可實現與電極之間的良好電阻性接觸。

[解決手段]

在本發明的 p 型氮化鎵系化合物半導體的製法中，其特徵為包含：製作添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層 3 之第 1 工程；在該氮化鎵系化合物半導體層 3 上，製作由金屬等所構成的催化劑層 7 之第 2 工程；和，對該附著催化劑層 7 狀態下的氮化鎵系化合物半導體層施加熱處理之第 3 工程。

四、英文發明摘要（發明之名稱：

）

Process for Producing p-type Gallium Nitride-based Compound Semiconductor, Process for Producing Gallium Nitride-based Compound Semiconductor Luminescent Element, and Gallium Nitride-based Compound Semiconductor Luminescent Element

【objects】 To provide a process that can thoroughly show p-type conductivity, produce in low cost and achieve a closely contact with electrodes, but without carrying out any deterioration of a crystalline of luminescent layer and resulting any contamination.

【Means of Solution】 The invention provides a process using for producing p-type gallium nitride-based compound semiconductor, which is characterized in that said process comprising the first step for preparing a gallium nitride-based compound semiconductor layer 3 with added p-type impurities, the second step for preparing a catalyst layer 7 obtained from such as metals on said gallium nitride-based compound semiconductor layer 3, and the third step for treating said gallium nitride-based compound semiconductor layer 3 with catalyst layer 7 by heat.

六、申請專利範圍

1. 一種 p 型氮化鎵系化合物半導體之製法，包含：

製作添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層之第 1 工程；

在上述氮化鎵系化合物半導體層上，製作由金屬等所構成的催化劑層之第 2 工程；和，

對上述附著催化劑層狀態下的氮化鎵系化合物半導體層施加熱處理之第 3 工程。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 p 型氮化鎵系化合物半導體之製法，其中，上述催化劑層是由其金屬氮化物的生成熱是比 p 型雜質的為小之金屬所構成。
3. 如申請專利範圍第 2 項之 p 型氮化鎵系化合物半導體之製法，其中，上述催化劑層是由至少含有 Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Bi 所組成的群內所包含的元素中之一種或二種以上的元素之金屬、合金，或化合物所構成之單層膜或多層膜。
4. 如申請專利範圍第 2 項之 p 型氮化鎵系化合物半導體之製法，其中，上述催化劑層是由含有 Ni 的金屬、合金、或化合物所構成的單層膜或多層膜。
5. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之 p 型氮化鎵系化合物半導體之製法，其中，在上述第 3 工程中的熱處理是在 200℃ 以上的溫度下所進行。
6. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之 p 型氮化鎵系化合物半導體之製法，其係包含：在上述第 3 工程之後

六、申請專利範圍

的剝離催化劑層之第 4 工程。

7. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之 p 型氮化鎵系化合物半導體之製法，其中，上述催化劑層的膜厚是在 1nm~100nm 範圍。

8. 一種氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法，其特徵在於：在製作具有各自都由氮化鎵系化合物半導體所構成的 n 型層、發光層及 p 型層的氮化鎵系化合物半導體發光元件的氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法中，該上述 p 型層係由下列工程所製作而得：

製作添加 p 型雜質的氮化鎵系化合物半導體層之第 1 工程；

在上述氮化鎵系化合物半導體層上，製作由金屬等所構成的催化劑層之第 2 工程；

對上述附著催化劑層狀態下的氮化鎵系化合物半導體層施加熱處理之第 3 工程；和

剝離上述催化劑層之第 4 工程。

9. 如申請專利範圍第 8 項之氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法，其中，上述催化劑層是由其金屬氮化物的生成熱是比 p 型雜質的為小之金屬所構成。

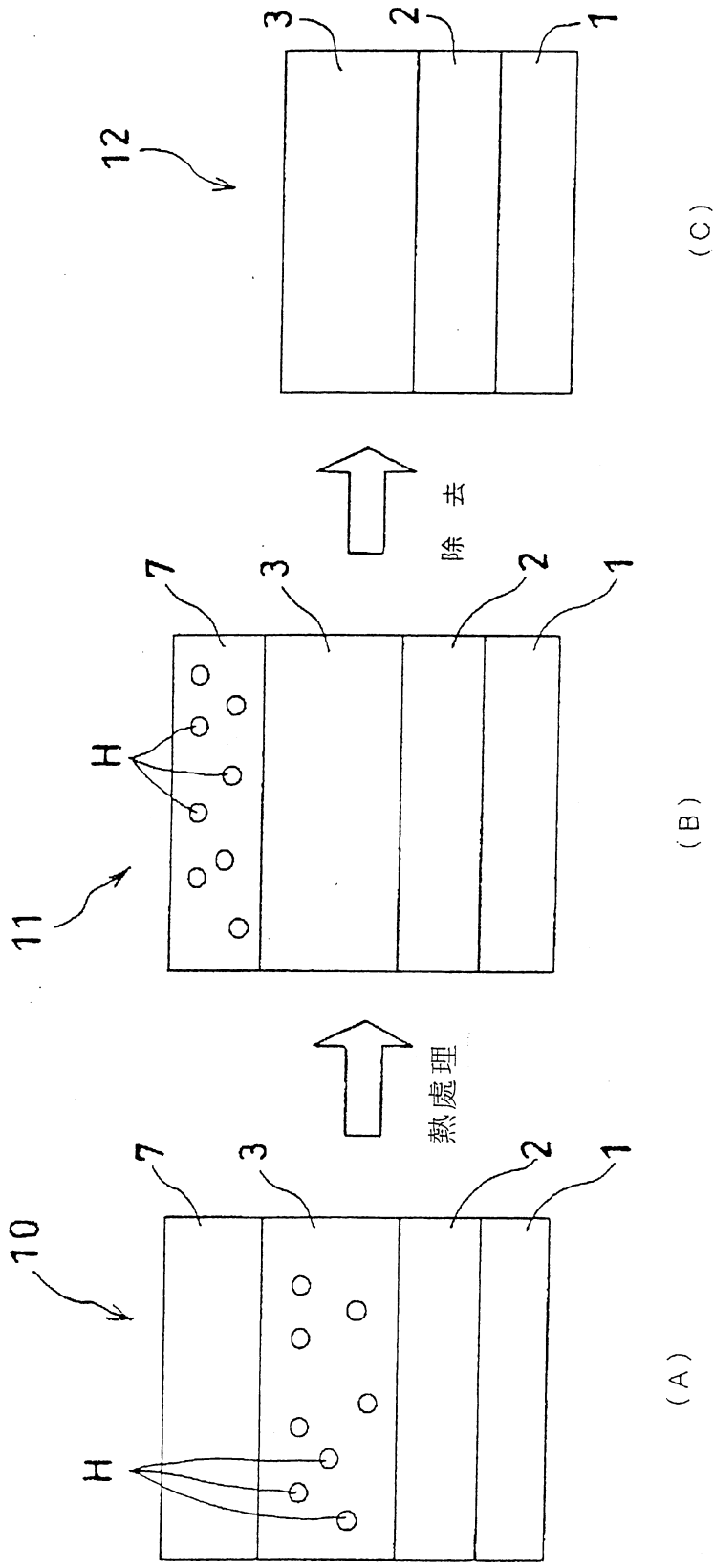
10. 如申請專利範圍第 9 項之氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法，其中，上述催化劑層是由至少含有 Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Re、W、Ta、Hf、Lu、Gd、Ce、La、Ru、Mo、Zr、Y、Au、Ag、Cu、Al、Bi 所組成的群內所包含的元素中之一種或二種以上的

六、申請專利範圍

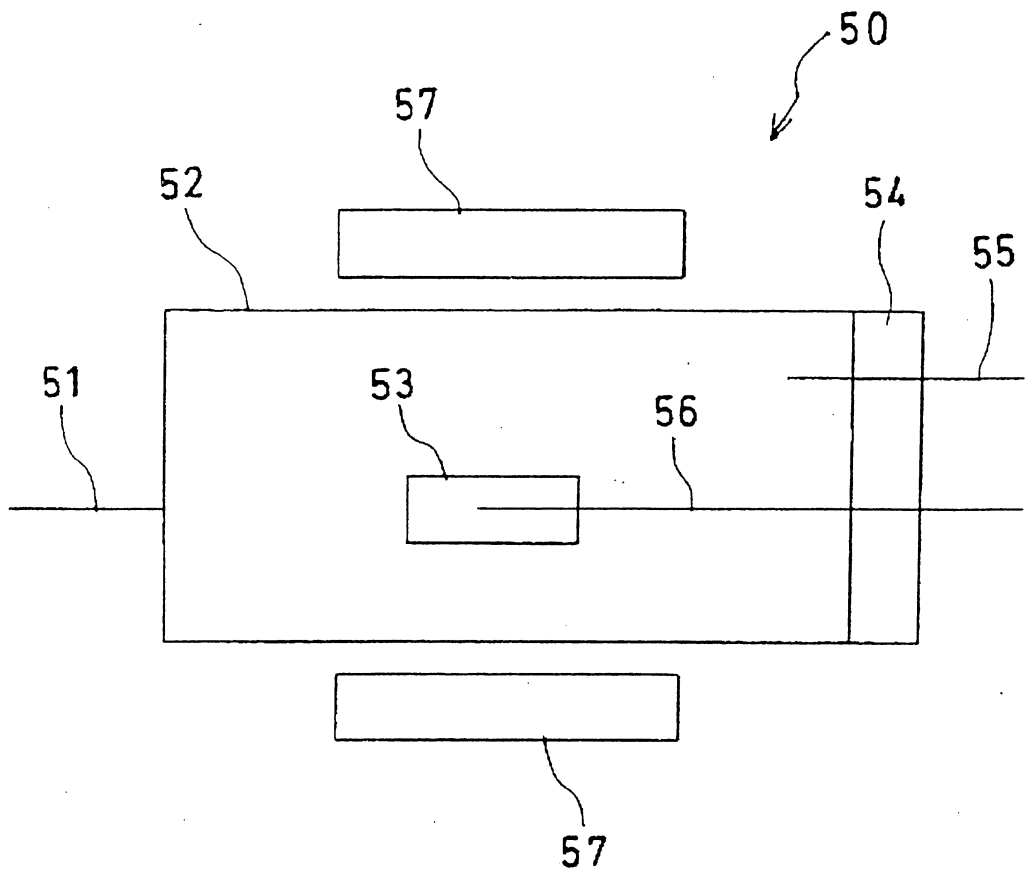
元素之金屬、合金、或化合物所構成之單層膜或多層膜者。

11. 如申請專利範圍第 9 項之氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法，其中，上述催化劑層是由含有 Ni 的金屬、合金、或化合物所構成的單層膜或多層膜。
12. 如申請專利範圍第 8~11 項中任一項之氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法，其中，上述第 3 工程中的熱處理是在 200℃ 以上的溫度下所進行者。
13. 如申請專利範圍第 8~11 項中任一項之氮化鎵系化合物半導體發光元件之製法，其中，上述催化劑層的膜厚是在 1nm~100nm 範圍。
14. 一種氮化鎵系化合物半導體發光元件，其係在於具有各自都由氮化鎵系化合物半導體所構成的 n 型層、發光層及 p 型層之氮化鎵系化合物半導體發光元件中，其特徵為：

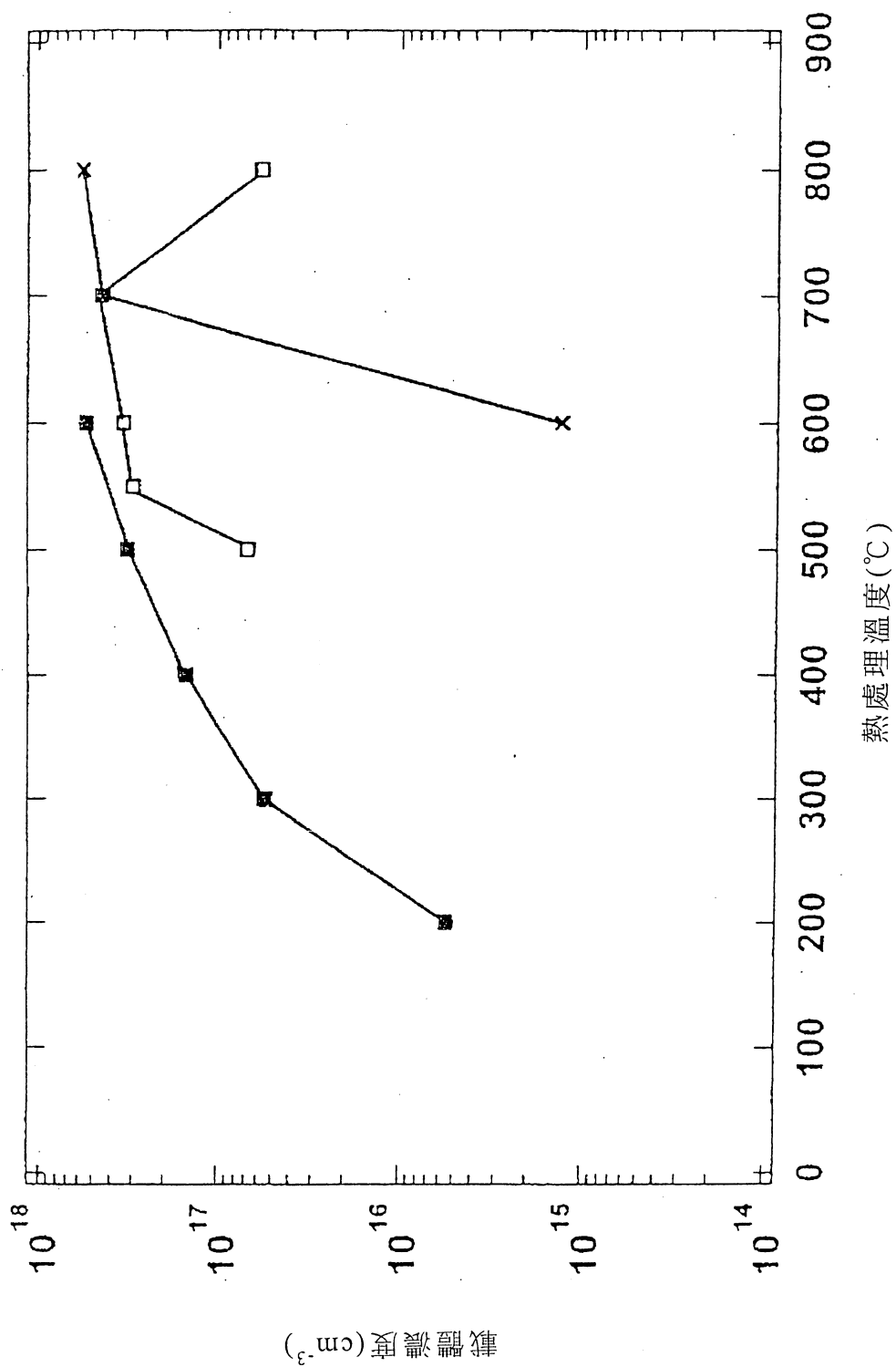
上述 p 型層是在添加雜質的氮化鎵系化合物半導體層上，製作由金屬等所構成的催化劑層，並對附著該催化劑層狀態下的氮化鎵系化合物半導體層施加熱處理後，剝離催化劑層，以形成為使其 p 型雜質活性化之層。



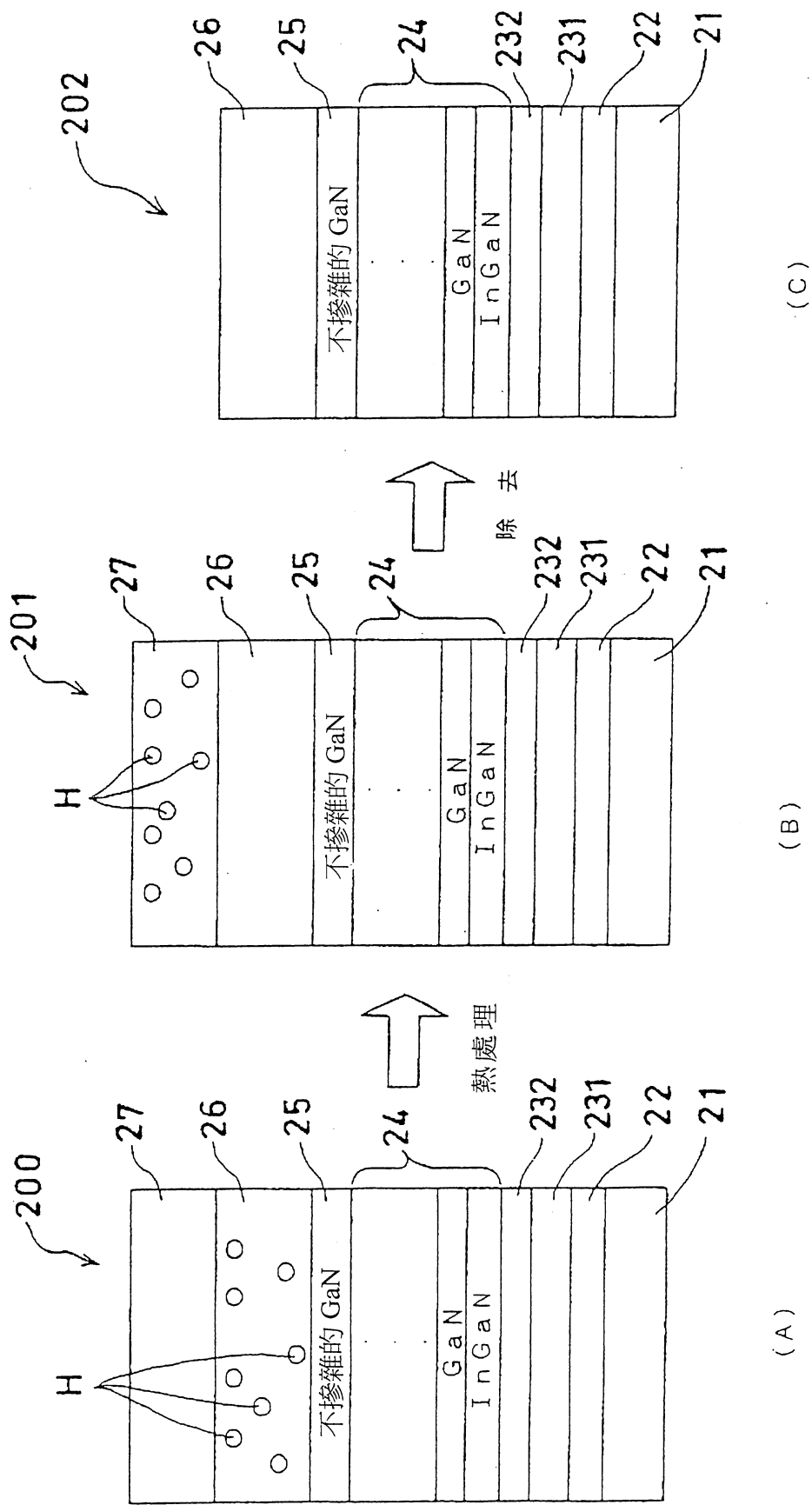
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖