

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92133604

※申請日期：92年11月28日

※IPC分類：H01L²¹/18

壹、發明名稱：

- (中) 磷化硼系化合物半導體元件，及其製造方法，以及發光二極體
 (外) リン化硼素系化合物半導体素子、及びその製造方法、並びに発光ダイオード

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司
 (英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA
 代表人：(中) 1. 大橋光夫
 (英) _____
 地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
 (英) _____
 國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 宇田川隆
 (英) 宇田川隆
 地址：(中) 日本國埼玉縣秩父市大字下影森一五〇五番地昭和電工股份有限公司 研究開發中心內
 (英) 日本国埼玉県秩父市大字下影森1505番地昭和電工株式会社 研究開発センター内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/02 ; 2002-349425 有主張優先權

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92133604

※申請日期：92年11月28日

※IPC分類：H01L²¹/18

壹、發明名稱：

- (中) 磷化硼系化合物半導體元件，及其製造方法，以及發光二極體
 (外) リン化硼素系化合物半導体素子、及びその製造方法、並びに発光ダイオード

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司
 (英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA
 代表人：(中) 1. 大橋光夫
 (英) _____
 地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
 (英) _____
 國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 宇田川隆
 (英) 宇田川隆
 地址：(中) 日本國埼玉縣秩父市大字下影森一五〇五番地昭和電工股份有限公司 研究開發中心內
 (英) 日本国埼玉県秩父市大字下影森1505番地昭和電工株式会社 研究開発センター内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/02 ; 2002-349425 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具備在室溫具有廣禁帶寬之磷化硼系化合物半導體層之磷化硼系化合物半導體元件，及其製造方法、以及發光二極體。

【先前技術】

習知上，氮化鎵（GaN）等之 III 族氮化物半導體被利用於構成發光二極體（LED）或者雷射二極體（LD）等的氮化物半導體元件（非專利文獻 1 等）。III 族氮化物半導體在室溫具有比較寬的禁帶寬，此為大家所熟知，例如，六方晶格纖維鋅礦結晶型的氮化鎵、氮化鋁（AlN）在室溫的禁帶寬，各大至 3.4eV、5.9eV（非專利文獻 2 等）。因此，III 族氮化物半導體層被應用為發光元件的包覆（clad）層或發光層等機能層。而且，如此帶隙大的 III 族氮化物半導體層適合於構成障壁高的接面構造。例如，在非專利文獻 3 中揭示有利用禁帶寬 3.4eV 以上的氮化鋁·鎵混晶（ $Al_xGa_{1-x}N: 0 < x \leq 1$ ）層，以構成電子供給層和電子輸送層之異質接面的高移動度電晶體（非專利文獻 3 等）。

可是，單體的磷化硼（BP）等之磷化硼系化合物半導體以間接遷移型之 III-V 族化合物半導體為所知悉。

與氮化鎵（GaN）等 III 族氮化物半導體不同，在磷化硼系化合物半導體中，如故意添加（摻雜）不純物時，

(2)

則可比較容易獲得 p 型導電層。例如，揭示有作為 p 型不純物而摻雜鎂 (Mg)，則可獲得 p 型導電層之技術 (專利文獻 1 等)。因此，想到可藉由廣禁帶寬的磷化硼系化合物半導體層和 III 族氮化物半導體層的接面，可以簡易獲得有障壁差的 pn 接面。

此處，例如磷化硼在室溫的禁帶寬雖為習知的 2.0 eV (非專利文獻 2 等)，但是近年來，藉由汽相成長條件的最佳化等，開發出在室溫的禁帶寬變寬為 2.8 ~ 3.4 eV 之技術。但是，在磷化硼系化合物半導體層和氮化鎵層等 III 族氮化物半導體層中，要構成有障壁的異質接面，此還是不足夠，需要更寬的禁帶寬之磷化硼系化合物半導體層。而且，習知上，關於構成與 III 族氮化物半導體等之寬帶隙 (wide bandgap) 半導體之異質接面合適的廣禁帶寬的磷化硼系化合物半導體層，都沒有任何的報告。

[專利文獻 1]

日本專利特開平 2-288388 號公報

[非專利文獻 1]

赤崎 勇編著，「III 族氮化物半導體」，初版，(株)培風館，1999 年 12 月 8 日，13 章以及 14 章

[非專利文獻 2]

赤崎 勇編著，「III 族氮化物半導體」，初版，(株)培風館，1999 年 12 月 8 日，6-8 章

【發明內容】

(3)

本發明係有鑑於上述情況而完成者，目的在於：使構成與氮化鎵（GaN）等之 III 族氮化物半導體具有適度障壁差的異質接面上，具有適當的禁帶寬之磷化硼系化合物半導體層的構造清楚，藉此，提供具備具有廣禁帶寬的磷化硼系化合物半導體層，元件特性優異的磷化硼系化合物半導體元件。

[解決課題用手段]

本發明人爲了解決上述課題而進行檢討的結果，發明以下的磷化硼系化合物半導體元件及其製造方法、以及發光二極體。

即本發明係：

(1) 一種磷化硼系化合物半導體元件，其特徵爲：由具備由非晶質層和與該層接面而設的多結晶層所形成的磷化硼系化合物半導體層形成，該磷化硼系化合物半導體層在室溫的禁帶寬爲 3.0eV 以上 4.2eV 以下。

(2) 如 (1) 記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述多結晶層在室溫的禁帶寬比上述非晶質層在室溫的禁帶寬小。

(3) 如 (1) 或 (2) 中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述多結晶層係配置在上述非晶質層的上方。

(4) 如 (1) 至 (3) 中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述非晶質層以及上述多結晶層

(4)

都是不故意添加不純物之非摻雜層。

(5) 如 (1) 至 (4) 中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，與上述磷化硼系化合物半導體層界面而設置 III 族氮化物半導體層。

(6) 如 (5) 記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述 III 族氮化物半導體層係由組成式 $Al_{\alpha}Ga_{\beta}In_{\gamma}N$ (但是， $0 \leq \alpha, \beta, \gamma \leq 1, \alpha + \beta + \gamma = 1$) 或者組成式 $Al_{\alpha}Ga_{\beta}In_{\gamma}N_{\delta}M_{1-\delta}$ (但是， $0 \leq \alpha, \beta, \gamma \leq 1, \alpha + \beta + \gamma = 1, 0 < \delta \leq 1, M$ 為與氮不同的第 V 族元素) 所表示的化合物所形成。

(7) 如 (6) 記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述磷化硼系化合物半導體層係由磷化硼形成，上述 III 族氮化物半導體層係由氮化鎵形成。

(8) 如 (5) 至 (7) 中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述磷化硼系化合物半導體層為 p 型導電層，上述 III 族氮化物半導體層為 n 型導電層，具備藉由上述磷化硼系化合物半導體層和上述 III 族氮化物半導體層之接面的 pn 界面構造。

(9) 如 (1) 至 (8) 中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，與上述磷化硼系化合物半導體層界面而設置歐姆接觸性或者整流性的電極。

另外，在本說明書中，所謂「多結晶層」係設為意指非晶質和單結晶的部位混合存在的層，或者使定向的結晶方向不同的多數的柱狀單結晶的結合體所形成的層。

(5)

磷化硼系化合物半導體層之禁帶寬例如在設折射率為 n ，同一波長之衰減係數為 k 時，由 $2 \cdot n \cdot k$ 所表示的多介電常數的虛數部之光子能量依存性所求得。薄膜的折射率 n 以及衰減係數 k 例如藉由偏振光分析測定法 (ellipsometry) 等所求得。

另外，「多結晶層被配置於非晶質層的上方」係在形成非晶質層後，以此為基底而形成多結晶層之意。

另外，本發明係一種磷化硼系化合物半導體元件之製造方法，是針對 (1) 至 (4) 中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件之製造方法，其特徵為具有：在 250°C 以上 1200°C 以下之溫度，使上述非晶質層汽相成長的工程；及在 750°C 以上 1200°C 以下之溫度，使上述多結晶層汽相成長的工程。

(11) 如 (10) 記載之磷化硼系化合物半導體元件之製造方法，其中，以同一溫度使上述非晶質層和上述多結晶層汽相成長的同時，設上述非晶質層的汽相成長時的 V/III 比率為 0.2 以上 50 以下，上述多結晶層的汽相成長時的 V/III 比率為 100 以上 500 以下。

(12) 如 (10) 或 (11) 中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件之製造方法，其中，設上述非晶質層的汽相成長速度為 $50 \sim 80 \text{nm/分鐘}$ ，上述多結晶層的汽相成長速度為 $20 \sim 40 \text{nm/分鐘}$ 。

另外，在本說明書中，所謂「V/III 比率」係意指磷等第 V 族原子濃度對於供應給汽相成長區域之硼等第 III

(6)

族原子濃度之比率。

另外，本發明係：

(13) 一種發光二極體，是針對具備：依序積層下部包覆層，及發光層，及上部包覆層所形成的積層構造之發光二極體，其特徵為：上述發光層為 III 族氮化物半導體層，上述上部包覆層係設由非晶質層和與該層接面而設的多結晶層所形成之在室溫的禁帶寬為 3.0eV 以上 4.2eV 以下的磷化硼系化合物半導體層。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明

[磷化硼系化合物半導體元件]

本發明之磷化硼系化合物半導體元件係具備磷化硼系化合物半導體層所形成，該磷化硼系化合物半導體層係由非晶質 (amorphous) 層和與該層接面而射的多結晶層所形成。藉由採用此種構造，可以提供：在室溫的禁帶寬具有 3.0eV 以上 4.2eV 以下的廣禁帶寬之磷化硼系化合物半導體層的磷化硼系化合物半導體元件。

在本發明中，所謂「磷化硼系化合物半導體層」係含硼 (B) 和磷 (P) 之立方晶格閃鋅礦結晶型的 III-V 族化合物半導體，例如，可舉以組成式 $B_{\alpha} Al_{\beta} Ga_{\gamma} In_{1-\alpha-\beta-\gamma} P_{1-\delta} As_{\delta}$ (但是， $0 < \alpha \leq 1$ ， $0 \leq \beta < 1$ ， $0 \leq \gamma < 1$ ， $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ ， $0 < \delta < 1$)、組成式 $B_{\alpha} Al_{\beta} Ga_{\gamma} In_{1-\alpha-\beta-\gamma} P_{1-\delta} As_{\delta}$

(7)

$\alpha - \beta - \gamma \text{P}_{1-\delta} \text{N}_\delta$ (但是, $0 < \alpha \leq 1$, $0 \leq \beta < 1$, $0 \leq \gamma < 1$, $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$, $0 < \delta < 1$) 所表示的化合物。具體為, 可以舉含: 單體的磷化硼 (BP) 或磷化硼·鎵·銦 (組成式 $\text{B}_\alpha \text{Ga}_\gamma \text{In}_{1-\alpha-\gamma} \text{P}$: $0 < \alpha \leq 1$, $0 \leq \gamma < 1$), 氮化磷硼 (組成式 $\text{BP}_{1-\delta} \text{N}_\delta$: $0 < \delta < 1$), 砷化磷硼 (組成式 $\text{B}_\alpha \text{P}_{1-\delta} \text{As}_\delta$: $0 < \alpha \leq 1$, $0 < \delta < 1$) 等多數的 V 族元素之混晶的例子。特別是, 單體的磷化硼為磷化硼系化合物半導體層的基本構成故, 可以適當地使用。另外, 如以廣禁帶寬的磷化硼為基材, 則可以獲得廣禁帶寬的磷化硼系混晶。

磷化硼系化合物半導體層可以矽 (Si) 結晶、藍寶石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 單結晶)、六方晶格或者立方晶格的碳化矽 (SiC) 或氮化鎵 (GaN) 等的結晶基板, 或者以形成在這些結晶基板上的 III 族氮化物半導體層等為基底而形成。

其形成方法例如以: 鹵素 (halogen) 法 (參考「日本結晶成長學會誌」, Vol.24, No.2(1997), p.150)、氮化法 (參考 J.Crystal Growth, 24/25(1974), p.193-196) 分子束磊晶法 (參考 J.Solid State Chem., 133(1997), p.269-272)、有機金屬化學汽相堆積 (MOCVD) 法 (參考 Inst.Phys.Conf.Ser., No.129(IOP Publishing Ltd.(UK, 1993), p.157-162) 等汽相成長法為適當。其中, MOCVD 法係以三甲基硼 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) 等易分解性物質為硼源故, 可以比較低溫使非晶質層汽相成長, 所以比較

(8)

合適。

在本發明中，關於構成磷化硼系化合物半導體層之非晶質層和多結晶層的形成順序，並無限定。但是，結晶基板等之基底構成材料和磷化硼系化合物半導體層的晶格失配大時，如設為在形成非晶質層後，在其上方接合多結晶層而設之構造時，則可以獲得沒有龜裂（crack）之多結晶層，較為合適。此係在磷化硼系化合物半導體層的非晶質層有緩和晶格失配之作用的關係。

在非晶質層配置多結晶層時，非晶質層的厚度以設為 2nm 以上為佳。非晶質層的厚度在低於 2nm 時，有時無法均勻地使非晶質層涵蓋基底表面的全體而成長以均勻覆蓋成為被堆積層之基底的表面。另外，本發明之磷化硼系化合物半導體元件其非晶質層的層後愈厚時，磷化硼系化合物半導體層整體之禁帶寬變得愈大，較為合適。例如，具有厚度 50nm 之非晶質層的磷化硼系化合物半導體層在室溫的禁帶寬為 4.2eV 程度。

另外，非晶質層或者多結晶層的層厚例如可以利用長度測量用的高分解能掃描型電子顯微鏡（SEM）或者透過型電子顯微鏡（TEM）加以實際測量。

在本發明的磷化硼系化合物半導體層中，以與磷化硼系化合物半導體層接合而設置 III 族氮化物半導體層為佳。此處，III 族氮化物半導體可舉以氮化鎵等的組成式 $Al_{\alpha}Ga_{\beta}In_{\gamma}N$ ($0 \leq \alpha, \beta, \gamma \leq 1, \alpha + \beta + \gamma = 1$) 所表示之化合物，或者組成式 $Al_{\alpha}Ga_{\beta}In_{\gamma}N_{\delta}M_{1-\delta}$ (但是， $0 \leq \alpha,$

(9)

β 、 $\gamma \leq 1$ ， $\alpha + \beta + \gamma = 1$ ， $0 < \delta \leq 1$ ，M 為與氮不同的第 V 族元素)所表示的化合物等。

在單體的磷化硼 (BP) 等之磷化硼系化合物半導體層中，與 III 族氮化物半導體不同，以 as-grown 狀態可以簡易獲得低電阻的 p 型導電層。另一方面，在 III 族氮化物半導體中，可以容易地使 n 型導電層汽相成長。因此，介由與 p 型磷化硼系化合物半導體層接而而設置 n 型 III 族氮化物半導體，可以簡便構成具有適當的障壁差的 pn 接面型異質構造。例如，藉由室溫的禁帶寬約 2.7eV 之 n 型氮化鎵·銦 ($\text{Ga}_\beta\text{In}_\gamma\text{N}$: $0 \leq \beta, \gamma \leq 1$) 所形成的發光層和禁帶寬約 3.0eV 之 p 型磷化硼層，可以構成障壁差約 0.3eV 之 pn 接面型異質構造的發光部。另外，具備廣禁帶寬的磷化硼層之此種 pn 接面構造，可以適合利用於構成高耐壓的 pn 接面型二極體。

特別是在磷化硼系化合物半導體層由磷化硼形成，III 族氮化物半導體由氮化鎵 (GaN) 形成時，可以形成良質的磷化硼系化合物半導體層，較為合適。

立方晶格閃鋅礦結晶型的磷化硼 (BP) 之 a 軸晶格常數為 0.454nm 之故，磷化硼的 {111}-結晶面的晶格面間隔為 0.319nm。另一方面，纖維鋅礦結晶型的氮化鎵 (GaN) 的 a 軸晶格常數為 0.318nm，立方晶格的氮化鎵的 a 軸晶格常數為 0.451nm。如此，磷化硼的 {111}-結晶面的晶格面間隔和纖維鋅礦結晶型或者立方晶格之氮化鎵的 a 軸晶格常數幾乎一致。因此，在六方晶格或者立方晶

(10)

格的氮化鎵單結晶層上幾乎沒有晶格失配 (mismatch) 故，可以使錯合錯為等結晶缺陷密度小的良質之磷化硼層成長。因此，藉由磷化硼層和六方晶格或立方晶格的氮化鎵層，可以構成能夠抑制局部耐壓不良 (local breakdown) 之產生的異質接面構造，可以合適使用於 LED 或者 LD 等用途。

如在 III 族氮化物半導體的基底接合故意添加 (摻雜) 不純物之磷化硼系化合物半導體層時，則磷化硼系化合物半導體層內的不純物擴散以及侵入基底，會有使基底的電氣特性惡化之情形。例如，在由 n 型氮化鎵單結晶形成的 III 族氮化物半導體上添加鎂 (Mg) 以形成 p 型導電層之磷化硼層時，則添加的鎂擴散於 n 型氮化鎵單結晶層內，電性補償 n 型載氣，而使氮化鎵層高電阻化。

因此，在本發明中，都以藉由不故意添加不純物之所謂的非摻雜層來構成磷化硼系化合物半導體層之非晶質層以及多結晶層為佳。如藉由非摻雜層構成磷化硼系化合物半導體層時，則不會對與其接面之 III 族氮化物半導體等的基底造成不好的變化，可以構成 pn 接面構造，比較適合。

在以非摻雜形成 p 型磷化硼系化合物半導體層上，如控制汽相成長溫度等即可。例如，在 (0.0.0.1.) - 氮化鎵單結晶表面上使非摻雜的 (111) - 磷化硼成長時，如將汽相成長溫度設為大概 1000°C 時，則容易獲得 p 型導電層，如大概在 1000°C 以下時，則可以容易獲得 n 行導電

(11)

層。

即使為非摻雜狀態，在磷化硼系化合物半導體層中，可以容易獲得載氣濃度 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上的低電阻之 p 型或者 n 型導電層。例如，可以獲得室溫的載氣濃度約 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、電阻率約 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 之低電阻的 p 型導電層。特別是如在超過 1000°C 的高溫使非晶質層汽相成長時，則可有效獲得整體為低電阻之磷化硼系化合物半導體層。而且，在此種低電阻之 p 型或者型的磷化硼系化合物半導體層上可以形成良好接觸性的歐姆性電極（歐姆接觸性電極）或者整流性電極，較為合適。

歐姆性電極材料可以使用一般使用在形成於砷化鎵（GaAs）等之 III-V 族化合物半導體上的歐姆性電極之材料。例如，在 p 型磷化硼層上形成由金·鋅（Zn）、金·鉍（Be）等金合金等形成之 p 型歐姆性電極，在 n 型磷化硼系化合物半導體元件上形成由金（Au）·鍺（Ge）、金·錫（Sn）、金·銦（In）等金合金等所形成的 n 型歐姆性電極。

如在磷化硼系化合物半導體層上形成接觸性優異的歐姆性電極，例如可以獲得順向電壓（ V_r ）低或者臨界值電壓（ V_{th} ）低的 LED 或者 LD，較為合適。另外，歐姆性電極特別可以良好地形成在將非晶質層配置於下方，將多結晶層配置在其上方之構造的磷化硼系化合物半導體層上。此係與非晶質層相比，多結晶層在室溫的禁帶寬小，容易獲得接觸性良好之歐姆性電極的關係。例如，將源極

(12)

(source) 或者汲極 (drain) 之歐姆性電極與禁帶寬更小的多結晶層接觸而配置的構造，可以合適地利用於構成高電子移動度型 MESFET。

雖然說明了以將非晶質層配置於下方，將多結晶層配置於其上方以構成磷化硼系化合物半導體層為佳，但是其之相反構造亦可。在多結晶層上設置禁帶寬更大的非晶質層而成的磷化硼系化合物半導體層，可以合適於形成非整流性的電極（例如，蕭特基 (Schottky) 接觸型電極等）。蕭特基接觸性電極材料可以使用一般用於形成在 III-V 族化合物半導體層上之蕭特基接觸性電極的材料，例如，鋁 (Al)、金 (Au)、鈦 (Ti)、鉭 (Ta)、鈮 (Nb) 等。

在高電阻的非晶質層上設置蕭特基接觸性電極，將配置在非晶質層的下方的多結晶層當成電子供給層的構造，例如可以合適地使用於構成場效型電晶體 (MESFET)。

[磷化硼系化合物半導體層之形成方法]

以下，詳細說明構成本發明之磷化硼系化合物半導體元件的磷化硼系化合物半導體層之形成方法。

構成磷化硼系化合物半導體層之非晶質層和多結晶層可以利用不同的汽相成長裝置而形成，也可以利用相同的汽相成長裝置而形成。但是，利用同一汽相成長裝置，將這些各層連續地予以汽相成長，由生產性的觀點而言較為理想。

例如，可以利用同一汽相成長裝置，在 250℃ 以上

(13)

1200°C 以下的範圍內之一定溫度形成非晶質層後，接著，在 750°C 以上 1200°C 以下的溫度使多結晶層汽相成長。另外，非晶質層和多結晶層的成膜順序也可以相反。在非晶質層成膜之際，以將汽相成長溫度設為可使構成非晶質層的元素之原料在汽相成長區域充分熱分解，以使成膜進行之 250°C 以上為合適。另一方面，在多結晶層成膜時，為了促進結晶化，以將汽相成長溫度設為 750°C 以上為佳。另外，在認一層的成膜中，為了避免由於 $B_{13}P_2$ 等之硼多量體的產生，而阻礙由單體的磷化硼 (BP) 或以此為基材之磷化硼系化合物半導體所形成的磷化硼系化合物半導體層的成長，所以汽相成長溫度以在 1200°C 以下的溫度為適當。

利用同一汽相成長裝置，可以同一溫度連續使非晶質層和多結晶層汽相成長。在此情形下，可使磷化硼系化合物半導體的構成元素之原料的供給比率 (V/III 比率) 連續或者階段性地變化。藉由使 V/III 比率改變，可以區別非晶質層和多結晶層而形成。例如，在以三氯化硼 (BCl_3) 和三氯化磷 (PCl_3) 為原料之鹵素汽相成長法中，V/III 比率如控制 PCl_3 對於供應給汽相成長區域之 BCl_3 的流量即可予以調整。

形成非晶質層後，在其上方形成多結晶層時，以比較低的 V/III 比率使非晶質層成長後，以比此高的 V/III 比率使多結晶層汽相成長即可。反之，形成多結晶層後，在其上方形成非晶質層時，則將 V/III 比率由高比率改變為

(14)

低比率即可。另外，如使 V/III 比率週期性改變，則可相互週期性地形成非晶質層和多結晶層。適合於使非晶質層汽相成長的 V/III 比率為 0.2 以上 50 以下，適合於形成多結晶層之 V/III 比率為 100 以上 500 以下。

形成的層為非晶質層或者多結晶層，例如可由藉由 X 射線繞射法或電子束繞射法等之繞射圖案 (diffraction pattern) 予以判別。

非晶質層和多結晶層的汽相成長溫度並無特別限制，如將非晶質層的成長速度設為多結晶層的成長速度以上時，則整體可以形成廣禁帶寬的磷化硼系化合物半導體層，較為合適。具體為，以將非晶質層的成長速度設為 50~80nm/分鐘，將多結晶層的成長速度設為比使非晶質層汽相成長時小的 20~40nm/分鐘為佳。

使非晶質層以及多結晶層汽相成長時的成長速度，主要可以供應給汽相成長區域的硼等之第 III 族構成元素的每單位時間的供給量予以調整。但是，在超過 1000℃ 之溫度的汽相成長中，會有依存於在汽相成長區域的磷原料之濃度而使成長速度變動的情形故，在高溫的汽相成長中，為了微調整成長速度，以精密地調整第 III 族構成元素和第 V 族構成元素雙方對於汽相成長區域的供給量為佳。

例如，在藉由三甲基硼 ($(C_2H_5)_3B$) / 磷 (PH_3) / H_2 反應系統 MOCVD 法之磷化硼的非晶質層之汽相成長時，藉由將硼源的供給量設為約 2.5×10^{-4} 莫耳 / 分鐘，將

(15)

磷源的供給量設為約 5.1×10^{-3} 莫耳 / 分鐘，則可在 1025 °C 中獲得約 60 nm / 分鐘的成長速度。

在本發明中，矽藉由非晶質層和與該層接合而設置的多結晶層以構成磷化硼系化合物半導體層之故，如上述般，可以提供在室溫的禁帶寬具有 3.0 eV 以上 4.2 eV 以下的廣禁帶寬之磷化硼系化合物半導體層的磷化硼系化合物半導體元件。在本發明中，構成磷化硼系化合物半導體層之非晶質層達成帶來大禁帶寬之磷化硼系化合物半導體層的作用。

而且，具備此種廣禁帶的磷化硼系化合物半導體層之本發明的磷化硼系化合物半導體元件可以適當地使用於具備障壁差大的異質接面構造而元件特性優異的 LED 或 LD 等。例如，在室溫的禁帶寬為 3.0 eV 以上 4.2 eV 以下的廣禁帶寬之磷化硼系化合物半導體層可以適當地使用於 LED 或 LD 中，將載子封閉於發光層之具有足夠的超過 0.3 eV 之障壁差的包覆 (clad) 層等。另外，在 LED 中，可以適當地使用於使近紫外光或者短波長可見光的發光充分透過於外部的視窗 (window) 層。

[實施例]

接著，說明關於本發明之實施例。

(實施例)

製造在 Si 單結晶基板上具備由汽相成長而成的非晶

(16)

質層和多結晶層所形成的磷化硼系化合物半導體層之 p-n 接面型雙異質 (DH) 接面構造的發光二極體 (LED) 以作為本發明的磷化硼系化合物半導體元件。第 1 圖係模型地顯示所製造的 LED 之剖面構造。

基板 101 係使用磷 (P) 摻雜 n 型 (111) - Si 單結晶基板。

首先，在基板 101 的 (111) - 表面上藉由常壓 (略大氣壓) 有機金屬汽相磊晶 (MOVPE) 法，以非摻雜堆積磷化硼 (BP) 非晶質層 102。磷化硼非晶質層 102 係以三甲基硼 ($(C_2H_5)_3B$) 為硼源，以磷 (PH_3) 為磷源，在 $450^\circ C$ 加以堆積。對於 MOVPE 反應系統之磷源對於硼源的每單位時間的供給濃度比率 ($PH_3/(C_2H_5)_3B : V/III$ 比率) 設為 16。另外，磷化硼非晶質層 102 的層厚設為 10 nm。

停止上述的硼源之供給，結束磷化硼非晶質層 102 的汽相成長後，在磷源 (PH_3) 和氫 (H_2) 的混合環境中，將基板 101 的溫度上升至 $925^\circ C$ 。然後，再度流通硼源，在磷化硼非晶質層 102 上以非摻雜在 $925^\circ C$ 堆積 n 型 {111}-磷化硼單結晶層 103。汽相成長時的 V/III 比率設為 1300。磷化硼單結晶層 103 的層厚設為 120 nm。

接著，藉由鎵 (Ga) / 氨 (NH_3) / 氫 (H_2) 反應系統氮化 VPE 法，於 $1050^\circ C$ 在磷化硼單結晶層 103 上堆積由氮化鎵 (GaN) 單結晶所形成的下部包覆層 104。下部包覆層 104 的層厚設為 $3 \mu m$ 。

(17)

另外，藉由三甲基鎵（ $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ ）/三甲基銦（ $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ ）/ H_2 反應系統常壓 MOCVD 法，於 850°C 在下部包覆層 104 上使由 n 型氮化鎵·銦（ $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ ）形成的 n 型發光層 105 汽相成長。n 型發光層 105 的載氣濃度設為 $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，層厚設為 50nm。

接著，藉由 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反應系統常壓 MOCVD 法，於 1025°C 在 n 型發光層 105 上開始磷化硼非晶質層 106a 的汽相成長。使磷化硼非晶質層 106a 汽相成長時的 V/III 比率（ $= \text{PH}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ ）設為 16。另外，磷化硼非晶質層 106a 係以 50nm/分鐘的成長速度成長。正確經過 30 秒鐘，繼續汽相成長，形成層厚 25nm 的磷化硼非晶質層 106a 後，即刻增加對於汽相成長區域所供給的 PH_3 的流量，設 V/III 比率為 120。藉此，接續在磷化硼非晶質層 106a 上，堆積磷化硼多結晶層 106b。磷化硼多結晶層 106b 係以成長速度 30nm/分鐘進行汽相成長。另外，磷化硼多結晶層 106b 的層厚設為 380nm。如此，形成由非摻雜的磷化硼非晶質層 106a 和非摻雜的磷化硼多結晶層 106b 之 2 層構造所形成的層厚 405nm 的 p 型磷化硼層 106。

獲得之 p 型磷化硼層 106 的載氣濃度係藉由一般的霍爾（Hall）效應測量法，測量為約 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。

另外，由利用一般的偏振光橢圓計（ellipsometer）所測量的折射率（n）和衰減係數（k）的乘積（ $= 2 \cdot n \cdot k$ ）之光子能量依存性所得到的 p 型磷化硼層 106 在室溫

(18)

的禁帶寬約 3.6eV ，知道 p 型磷化硼層 106 可以適當地利用為發光層 105 的上部包覆層以及使來自發光層 105 的發光透過於外部之充分的視窗層。

另外，所獲得的 p 型磷化硼層 106 之藉由一般剖面 TEM 法所測量的錯位密度平均為低於 $1 \times 10^3 / \text{cm}^2$ ，錯位密度低於 $1 \times 10^2 / \text{cm}^2$ 的區域也部份存在。

將 p 型磷化硼層 106 當成上部包覆層，在其中央部設置以 Au · Be 合金（Au99 質量% · Be 1 質量%）為下層，以 Au 為下層之雙層構造的 p 型歐姆電極 107。兼為接線用的鉚墊（pad）電極之 p 型歐姆電極 107 設為直徑約 $120\ \mu\text{m}$ 的圓形。另一方面，在基板 101 的背面略全面配置由鋁（Al）· 銻（Sb）合金所形成的 n 型歐姆電極 108。

如此，製造將 n 型發光層 105 以由 n 型氮化鎵層所形成的下部包覆層 104 和由 p 型磷化硼層 106 所形成的上部包覆層夾持的 pn 接面型 DH 構造之 LED。

在所獲得的 LED 的 p 型以及 n 型歐姆電極 107、108 間流通順向 20mA 的動作電流，發出波長約 430nm 的藍色帶光，利用一般的積分球所測量的晶片（chip）狀態下的亮度為 7mcd 。另外，由近視野發光圖案，判明發光強度在發光層 105 的略全面為均勻。此係做成將歐姆電極 107 與錯位密度小的 p 型磷化硼層 106 接觸而設置的構造故，起因於習知技術可見到的介由錯位之元件驅動電流往發光層 105 的短路流通之微小的發光亮點的發生受到抑制的關

(19)

係。

由發光波長可算出發光層 105 的禁帶寬為約 2.9eV ，知道與成爲上部包覆層之 p 型磷化硼層 106 的禁帶寬約大到 0.7eV 。另外，做成與低錯位密度的 p 型磷化硼層 106 接觸而設置歐姆電極 107 的構造故，也確認沒有局部的耐壓不良（local breakdown）。因此，得以提供順向電流爲 20mA 時的順向電壓（ V_f ）約 3V ，反向電流爲 $10\mu\text{m}$ 時的反向電壓（ V_r ）爲 8V 以上之良好整流特性之 LED。

如此在本實施例中，得以提供整流特性優異的同時，發光強度的均勻性也優異的 LED。

[發明效果]

如依據本發明，做成具備由非晶質層和與該層接面而設置的多結晶層所形成的磷化硼系化合物半導體層的構造故，可以提供具有在室溫的禁帶寬爲 3.0eV 以上 4.2eV 以下的廣禁帶寬之磷化硼系化合物半導體層之元件特性優異的磷化硼系化合物半導體元件。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係模型顯示在關於本發明之實施例中所製造的 pn 接面型 LED 的剖面構造。

[符號說明]

101：基板

(20)

102 : 磷化硼非晶質層

103 : 磷化硼單結晶層

104 : 下部包覆層 (氮化鎵結晶層)

105 : n 型發光層 (氮化鎵 · 銦層)

106 : 磷化硼層 (上部包覆層)

106a : 磷化硼非晶質層

106b : 異質接多結晶層

107 : p 型歐姆電極

108 : n 型歐姆電極

伍、中文發明摘要

發明之名稱：磷化硼系化合物半導體元件，及其製造方法，以及發光二極體

[課題] 提供具備廣禁帶寬的磷化硼系化合物半導體層，而元件特性優異的磷化硼系化合物半導體元件。

[解決手段]本發明之磷化硼系化合物半導體元件其特徵為：由具備由非晶質層和與該層接面而設置的多結晶層所形成的磷化硼系化合物半導體層所形成，該磷化硼系化合物半導體層在室溫的禁帶寬係 3.0eV 以上 4.2eV 以下。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種磷化硼系化合物半導體元件，其特徵為：

由具備由非晶質層和與該層接面而設的多結晶層所形成的磷化硼系化合物半導體層形成，該磷化硼系化合物半導體層在室溫的禁帶寬為 3.0eV 以上 4.2eV 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述多結晶層在室溫的禁帶寬比上述非晶質層在室溫的禁帶寬小。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述多結晶層係配置在上述非晶質層的上方。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述非晶質層以及上述多結晶層都是非故意添加不純物之非摻雜層。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，與上述磷化硼系化合物半導體層接面而設置 III 族氮化物半導體層。

6. 如申請專利範圍第 5 項記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述 III 族氮化物半導體層係由組成式 $Al_{\alpha}Ga_{\beta}In_{\gamma}N$ (其中， $0 \leq \alpha$ 、 β 、 $\gamma \leq 1$ ， $\alpha + \beta + \gamma = 1$) 或者組成式 $Al_{\alpha}Ga_{\beta}In_{\gamma}N_{\delta}M_{1-\delta}$ (其中， $0 \leq \alpha$ 、 β 、 $\gamma \leq 1$ ， $\alpha + \beta + \gamma = 1$ ， $0 < \delta \leq 1$ ，M 為與氮不同的第 V 族元素) 所表示的化合物所形成。

7. 如申請專利範圍第 6 項記載之磷化硼系化合物半

(2)

導體元件，其中，上述磷化硼系化合物半導體層係由磷化硼形成，上述 III 族氮化物半導體層係由氮化鎵形成。

8. 如申請專利範圍第 5 項所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，上述磷化硼系化合物半導體層為 p 型導電層，上述 III 族氮化物半導體層為 n 型導電層，具備藉由上述磷化硼系化合物半導體層和上述 III 族氮化物半導體層之接面的 pn 接面構造。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中所記載之磷化硼系化合物半導體元件，其中，與上述磷化硼系化合物半導體層接面而設置歐姆接觸性或者整流性的電極。

10. 一種磷化硼系化合物半導體元件之製造方法，是針對申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件之製造方法，其特徵為具有：

在 250℃ 以上 1200℃ 以下之溫度，使上述非晶質層汽相成長的工程；及

在 750℃ 以上 1200℃ 以下之溫度，使上述多結晶層汽相成長的工程。

11. 如申請專利範圍第 10 項所記載之磷化硼系化合物半導體元件之製造方法，其中，以同一溫度使上述非晶質層和上述多結晶層汽相成長的同時，設上述非晶質層的汽相成長時的 V/III 比率為 0.2 以上 50 以下，上述多結晶層的汽相成長時的 V/III 比率為 100 以上 500 以下。

12. 如申請專利範圍第 10 項或第 11 項中任一項所記載之磷化硼系化合物半導體元件之製造方法，其中，設上

(3)

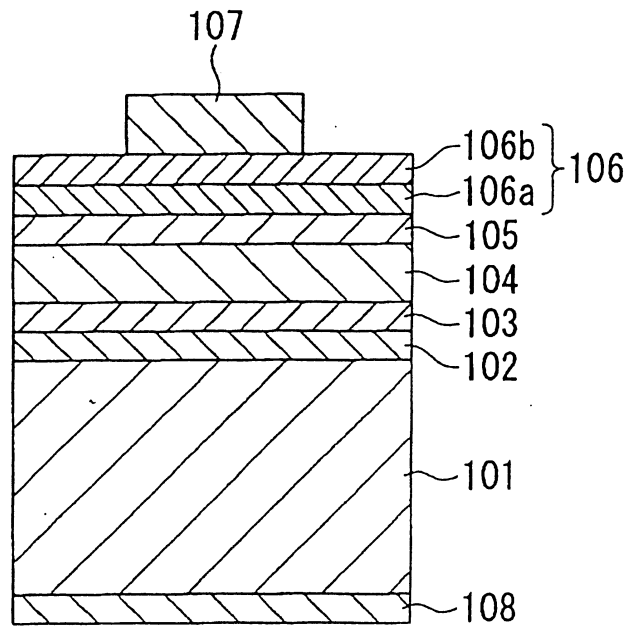
述非晶質層的汽相成長速度為 50~80nm/分鐘，上述多結晶層的汽相成長速度為 20~40nm/分鐘。

13. 一種發光二極體，是針對具備：依序積層下部包覆層，及發光層，及上部包覆層所形成的積層構造之發光二極體，其特徵為：

上述發光層為 III 族氮化物半導體層，

上述上部包覆層係設由非晶質層和與該層接面而設的多結晶層所形成之在室溫的禁帶寬為 3.0eV 以上 4.2eV 以下的磷化硼系化合物半導體層。

第1圖



柒、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 101：基板
- 102：磷化硼非晶質層
- 103：磷化硼單結晶層
- 104：下部包覆層（氮化鎵結晶層）
- 105：n型發光層（氮化鎵·銦層）
- 106：磷化硼層（上部包覆層）
- 106a：磷化硼非晶質層
- 106b：異質接多結晶層
- 107：p型歐姆電極
- 108：n型歐姆電極

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：