

公告本

387106

申請日期	87 年 5 月 20 日
案 號	87107841
類 別	1401L ¹ / ₂₈ 29/40

A4
C4

387106

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	P 型 III 族氮化物化合物半導體及其製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 朝妻庸紀 (2) 築嶋克典 (3) 宮嶋孝夫
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號 蘇妮股份有限公司 (2) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號 蘇妮股份有限公司 (3) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號 蘇妮股份有限公司
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 蘇妮股份有限公司 ソニー株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號
	代 表 人 姓 名	(1) 出井伸之

裝

訂

線

(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

1997 年 5 月 26 日 09-135406

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於，含有，由鎵（Ga）、鋁（Al）、硼（B）及銦（In）所構成之群中至少一種Ⅲ族元素，以及，由氮（N）、鎂（Mg）、鋅（Zn）及碳（C）所構成之群中至少一種p型雜質之p型Ⅲ族氮化物化合物半導體，及其製造方法。

近年來，在短波長光源元件，耐環境元件或高頻電子元件之領域，對構成此等之材料之Ga_{0.5}Al_{0.5}N、AlGaInN混晶、InGa_{0.5}N混晶或BAlGaInN混晶等Ⅲ族氮化物化合物半導體非常重視，並寄以厚望。尤其在最近，使用此Ⅲ族氮化物化合物半導體之發光二極體（LED）之實用化，更引起大家之注意。而有半導體雷射（LD）完成之報告，大家都更期待以光碟為主之應用。

要將這種元件實用化時，重要的是要能高效率製成，能夠當作裝置使用之高品質之Ⅲ族氮化物化合物半導體。尤其是，在光裝置，爲了要使電子與正孔有效結合，且以高效率流通電流，希望能夠製成高品質之p型及n型之Ⅲ族氮化物化合物半導體。

製造Ⅲ族氮化物化合物半導體之方法有，有機金屬氣相成長（Metal Organic Chemical Vapor Deposition；MOCVD）法，或分子線外延法（Molecular Beam Epitaxy；MBE）等。例如MOCVD法，係將鎵、鋁及銦等之Ⅲ族元素之原料氣體（有機金屬氣體）與氮之原料氣體（例如氨氣（NH₃）），一起供給加熱之基板，令其起反應，使其在基板上成長Ⅲ族氮化物化合物半

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

導體之晶膜。而 M B E 法，係向基板照射 I I I 族元素及氮之粒子線，使其在基板上成長 I I I 族氮化物化合物半導體之晶膜。

這時，若是製造 n 型之半導體，可將矽 (S i) 之 n 型雜質之原料氣體或粒子線，與 I I I 族元素及氮之原料氣體或粒子線一起供應。藉此可很容易製成具有高結晶性及電氣傳導性之 n 型之 I I I 族氮化物化合物半導體。另一方面，若是製造 p 型之半導體，則將鎂、鋅或碳等之 p 型雜質之原料氣或粒子線，與 I I I 族元素及氮之原料氣體或粒子線一起供應，令成長結晶後，視需要藉低速電子線照射或熱退火，使載體活性化。

然而，雖然 n 型之 I I I 族氮化物化合物半導體很容易製造，但 p 型之 I I I 族氮化物化合物半導體之製造很困難，結晶性或電氣傳導性很低，且有在結晶之成長面內（與基板之表面平行之面），其組成比及 p 型雜質濃度不均勻之問題。這個問題之原因被認為是，I I I 族元素之原料氣體或粒子線，與 p 型雜質之原料氣體或粒子線，在到達基板以前便起反應。

尤其是，添加鎂當 p 型雜質之 p 型 A l G a N 混晶之製造十分困難，母體結晶之 A l G a N 混晶之鋁組成會較不添加鎂時顯著降低，同時，p 型之電氣特性也較添加相同程度之鎂之 G a N 為差。即，被認為 I I I 族元素中，特別是鋁與 p 型雜質之鎂容易起反應。

本發明係有鑑於這些問題而完成者，其目的在提供，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

結晶性及電氣傳導性很高，且在結晶之成長面內之組成比或 p 型雜質濃度均勻之 p 型 III 族氮化物化合物半導體，及其製造方法。

本發明之 p 型 III 族氮化物化合物半導體，含有，由鎵、鋁、硼及銦所構成之群中至少一種之 III 族元素，及由氮、鎂、鋅及碳所構成之群中至少一種之 p 型雜質，而備有，分別交互堆積多層之組成或所含 III 族元素種類及 p 型雜質濃度互異之第 1 層與第 2 層。

本發明之 p 型 III 族氮化物化合物半導體之製造方法，係製造，含有，由鎵、鋁、硼及銦所構成之群中至少一種之 III 族元素，及由氮、鎂、鋅及碳所構成之群中至少一種之 p 型雜質之 p 型 III 族氮化物化合物半導體之方法，含有，交互分別堆積，僅在第 1 層及第 2 層中之第 1 層含有 III 族元素之至少一種，及僅在第 1 層及第 2 層中之第 2 層含有 p 型雜質中之至少一種之第 1 層及第 2 層多數層之堆積過程。

在此 p 型 III 族氮化物化合物半導體係交互分別堆積有多層，組成或所含 III 族元素之種類，與 p 型雜質濃度互異之第 1 層與第 2 層，其整體具有一個 p 型 III 族氮化物化合物半導體之性質。

此 p 型 III 族氮化物化合物半導體之製造方法，係藉堆積過程，交互分別堆積，僅在第 1 層及第 2 層中之第 1 層含有 III 族元素之至少一種，及僅在第 1 層及第 2 層之第 2 層含有 p 型雜質之至少一種之第 1 層與第 2 層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

藉此，可以將同時存在時便無法成長良好結晶之 III 族元素與 p 型雜質，分開形成在第 1 層及第 2 層。

茲參照附圖詳細說明本發明之實施形態如下。

第 1 圖表示本發明一實施例之 p 型 III 族氮化物化合物半導體之架構。此 p 型 III 族氮化物化合物半導體，係在由 III 族元素之鋁及鎵與氮所構成之母體結晶，添加 p 型雜質之鎂而成。但此 p 型 III 族氮化物化合物半導體之整體之組成，或所含之 III 族元素之種類及 p 型雜質濃度並不均勻，而是分別備有交互堆積多層之此等互異之第 1 層 11 與第 2 層 12。

例如，在第 1 圖以括弧所表示，第 1 層 11 係由 AlGaIn 混晶所構成，第 2 層 12 係由含有雜質為鎂之 p 型 GaIn 所構成。即，此 p 型 III 族氮化物化合物半導體係交互堆積，在構成之元素之 III 族元素之鋁與 p 型雜質之鎂中，含有鋁而不含鎂之第 1 層 11，及含鎂而不含鋁之第 2 層 12，而成。

雖第 1 圖未表示，有時第 1 層 11 係由 p 型雜質濃度較第 2 層 12 為低，III 族元素之鋁組成比較高之含鎂 p 型 AlGaIn 混晶所構成，第 2 層 12 係由 p 型雜質濃度較第 1 層 11 為高，鋁之組成比較低之含鎂 p 型 AlGaIn 混晶，所構成。即，此 p 型 III 族氮化物化合物半導體，係交互堆積，含鋁量較第 2 層高之第 1 層 11，及含鎂量第 1 層高之第 2 層 12 而成。

再者，第 1 層 11 及第 2 層 12 之厚度，係例如 1 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

100nm前後。如此，本實施形態之p型III族氮化物化合物半導體之第1層11與第2層12之厚度均很薄，因此，雖然是堆積不含鎂之第1層11與不含鋁之第2層12，但整體上仍具有p型AlGaIn混晶之特性。而雖然是堆積鎂之濃度及鋁之組成比不相同之第1層11與第2層12，但整體上仍具有一個p型AlGaIn混晶之特性。而第1層11與第2層12之厚度可以不相同。

具有上述架構之p型III族氮化物化合物半導體可以如下述製成。

首先準備適宜之基板（例如藍寶石基板），在合適之爐內藉MOCVD法或MBE法等，交互堆積不添加鎂之AlGaIn混晶層之第1層11，及添加鎂之p型GaN層之第2層12（堆積過程）。

例如，若採MOCVD法，則將基板適宜加熱（例如800~1000℃），同時選擇性將適宜之原料氣體連同載體（Carrier gas）供給爐內，使其在基板上成長各結晶層。例如，鋁之原料氣體可以使用三甲基鋁氣體

$((CH_3)_3Al)$ ，鎵之原料氣體可以使用三甲基鎵氣體 $((CH_3)_3Ga)$ ，氮之原料氣體可以使用氨氣，鎂之原料氣體可以使用 $((CH_3C_5H_4)_2Mg)$ 氣體或 $((C_5H_5)_2Mg)$ 氣體。載體可以利用氫氣(H_2)或氮氣(N_2)。再者，使AlGaIn混晶層成長時，可選擇性供應原料氣體中之鋁、鎵及氮之原料氣體，使p型GaN層成長時，則選擇性供應鎂、鎵及氮之原料氣體。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(6)

若採 M B E 法，則對基板選擇性照射鋁、鎵、氮及鎂之各粒子線，令各結晶層成長。

如此令第 1 層 1 1 及第 2 層 1 2 成長後，視需要進行熱處理。藉此，第 1 層 1 1 (A l G a N 混晶層)之鋁與第 2 層 1 2 (p 型 G a N 層)之鎂會在一部分相互擴散。因此，進行熱處理時，第 1 層 1 1 成為鎂之濃度較低，鋁之組成比較高之 p 型 A l G a N 層，第 2 層 1 2 則成為鎂之濃度高，鋁之組成比較低之 p 型 A l G a N 層。藉上述過程，則可形成本實施形態之 p 型氮化物化合物半導體。

如此，依據本實施形態之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體時，因為是備有交互堆積之多數層，由 A l G a N 混晶構成之第 1 層 1 1，與含有 p 型雜質之鎂之 p 型 G a N 構成之第 2 層 1 2，或是由稍含鎂之 p 型 A l G a N 混晶構成之第 1 層 1 1，與稍含鋁之 p 型 G a N 之第 2 層 1 2，因此可很容易分別提高第 1 層 1 1 與第 2 層 1 2 之結晶性等。因之，可以整體上具有 p 型 A l G a N 混晶之特性，同時提高結晶性及電氣傳導性，並可提高其成長面內的組成及 p 型雜質濃度之均勻性。

同時，依照本實施形態之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體之製法方法時，因為是交互堆積第 1 層 1 1 之 A l G a N 混晶層，及第 2 層 1 2 之 p 型 G a N 層，因此可以在時間上分開供應，同時供應時無法成長良好結晶之鋁之原料與鎂之原料，藉此可以形成，結晶性或電氣傳導性高，在成長面內之組成或 p 型雜質濃度均勻之第 1 層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

1 1 及第 2 層 1 2。因此能夠很容易製造整體上具有 p 型 A l G a N 混晶之特性之良好之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體。

再舉出具體實施例說明本發明如下。

本實施例係首先如第 2 圖所示，在藍寶石構成之基板 2 1 上形成厚度約 2 0 n m 之 G a N 構成之緩衝層 2 2，及厚度約 1 μ m 之 G a N 層 2 3，在其上面交互堆積由厚度 1 0 n m 之 A l G a N 混晶構成之第 1 層 1 1，及由厚度 1 0 n m 之添加鎂之 p 型 G a N 構成之第 2 層 1 2 各 2 0 層。

再者，此等各層係如第 3 圖所示，利用 M O C V D 法形成。亦即，在設於適宜之反應爐 3 1 內之載置台 3 2 上載置基板 2 1，將原料氣體連同載體氣體一起向平行於基板 2 1 之表面（即成長面）之方向送進。同時藉設在載置台 3 2 之未圖示之加熱裝置，將基板 2 1 加熱到 1 0 0 0 $^{\circ}$ C。

再者，鋁之原料氣體使用三甲基鋁氣體、鎵之原料氣體使用三甲基鎵氣體、氮之原料氣體使用氨氣、鎂之原料氣體使用 $((CH_3C_5H_4)_2Mg)$ 氣體，而按成長之層次選擇性供應爐內。即，成長第 1 層 1 1 時，分別供應三甲基鋁氣體與三甲基鎵氣體及氨氣，成長第 2 層 1 2 時，則分別供應三甲基鎵氣體、氨氣及

$((CH_3C_5H_4)_2Mg)$ 氣體。而載體氣體係使用氫氣與氮氣。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(8)

接著進行熱處理，使載體活性化。而如上述，製成本實施例之試料。

然後，對製成之試料，利用X線繞射分析第1層11及第2層12之堆積方向整體之鋁之平均組成比。分析係對試料之成長面內之多處位置(中心，上游側及下游側之3點)實施。第4圖表示其分析結果與傳統例子之比較。再者，傳統例子同時分別供應鋁、鎵、氮及鎂之各原料氣體以形成p型AlGaIn混晶層，取代本實施例之第1層11及第2層，其他各點與本實施例相同。

從第4圖可以看出，傳統例子在原料氣體之上游側，鋁之組成比很大，從中央至下游側，組成比急速變小。這可能是鋁與鎂之原料氣體在上游側起反應，使成長面內之鋁之組成比不均勻之結果。對此，本實施例之不同位置之鋁之組成比之差值不大，平均上，鋁之組成比很高。亦即，可以看出採本實施例時，可以較傳統例子提高結晶性及成長表面內之組成之均勻性。

再就此試料測量載體濃度的結果是， $1 \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。對傳統例子本來亦擬測量其載體濃度，但因電阻太高，設置電極時也無法取得電阻接觸，無法測量。即，可以瞭解，本實施例之電氣傳導性也較傳統例子提高。

以上係舉出實施形態及實施例來說明本發明，但本發明並非限定如此等實施形態及實施例，可在其均等之範圍內有各種變形。例如，在上述實施形態及上述實施例，係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

說明在 I I I 族元素之鋁、鎵及氮所構成之母體結晶，添加 p 型雜質之鎂之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體，但本發明亦可廣泛應用在，含有，由鎵、鋁、硼及銦所構成之群中至少一種之 I I I 族元素，及由氮、鎂、鋅及碳所構成之群中至少一種之 p 型雜質之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體。

再者，在製造時，可在堆積過程中，交互分別堆積多層，僅在第 1 層及第 2 層中之第 1 層含有 I I I 族元素中之至少一種，及僅在第 1 層及第 2 層中之第 2 層含有 p 型雜質中之至少一種之第 1 層及第 2 層，即可。

同時，上述實施形態係藉第 1 層 1 1 及第 2 層 1 2，構成 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體，但本發明在第 1 層 1 1 及第 2 層 1 2 之外，可另加其他層。例如在上述實施形態，藉熱處理使第 1 層 1 1 (A l G a N 混晶層) 之鋁，與第 2 層 1 2 (p 型 G a N 層) 之鎂在狹小範圍內擴散時，也可在由 A l G a N 混晶構成之第 1 層 1 1 與由 p 型 G a N 構成之第 2 層 1 2 之間，分別備有 p 型 A l G a N 混晶所構成之第 3 層。

而且，在上述實施形態及上述實施例，係說明利用 M O C V D 法或 M B E 法製造本發明之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體之情形，但本發明也可廣泛應用在使用其他方法製造時。

如以上所說明，依據本發明之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體時，因為是分別備有交互堆積多層之，組成或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(10)

所含之 I I I 族元素之種類，與 p 型雜質濃度互異之第 1 層與第 2 層，因此，可很容易分別提高第 1 層及第 2 層之結晶性等。因之，不僅可提高整體之結晶性及電氣傳導性，同時可以提高在成長面內之組成及 p 型雜質濃度之均勻性。因此，若使用此 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體來構成短波長光源元件或耐環境元件或高頻電子元件等，將可發揮提昇其品質之效果。

同時，依據本發明之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體之製造方法時，因為是交互堆積，僅在第 1 層及第 2 層中之第 1 層含有 I I I 族元素中之至少一種，且僅在第 1 層及第 2 層中之第 2 層含有 p 型雜質中之至少一種之第 1 層及第 2 層，因此能夠在時間上分開供應，同時供應時無法成長良好之結晶之 I I I 族元素之原料，與 p 型雜質之原料。因之，可以分別形成結晶性或電氣傳導性很高，在成長面內之組成或 p 型濃度均勻之第 1 層與第 2 層。因此可發揮，能夠製造整體上具有 p 型 A l G a N 混晶之特性之良好之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體。

圖式之簡單說明

第 1 圖係本發明一實施形態之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體之架構圖。

第 2 圖係在本發明一實施例，藉 M O C V D 法使其成長之試料之架構圖。

第 3 圖係藉 M O C V D 法使第 2 圖所示試料成長時之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

說明圖。

第 4 圖係表示在本發明之實施例製成之試料之成長面內之位置，與鋁之組成比之關係之特性圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

四、中文發明摘要(發明之名稱: p 型 I I I 族氮化物化合物半導體及其製造方法)

本發明之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體，交互堆積有多層，由 A l G a N 混晶構成之厚度 1 ~ 1 0 0 n m 前後之第 1 層，及添加 M g 之 p 型 G a N 構成之厚度 1 ~ 1 0 0 n m 前後之第 2 層。因各第 1 層及第 2 層都很薄，因此，縱使第 1 層不含 M g，第 2 層不含 A l，整體上仍具有 p 型 A l G a N 混晶之特性。堆積時，因為是在時間上分開分別供應 A l 之原料與 M g 之原料，因此可防止會妨礙結晶良好生長之 A l 之原料與 M g 之原料間之反應。因之，由於能夠生長良好之結晶，因而可提高電氣傳導性。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

六、申請專利範圍

1. 一種 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體，

上述 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體含有，由鎵、鋁、硼及銦構成之群中至少一種之 I I I 族元素，及由氮、鎂、鋅及碳構成之群中至少一種 p 型雜質，並，

交互備有多數層，組成或所含 I I I 族元素之種類與 p 型雜質濃度互異之第 1 層及第 2 層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體，

上述 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體，僅在上述第 1 層及上述第 2 層中之上述第 1 層，含有 I I I 族元素中之至少一種，且僅在上述第 1 層及第 2 層中之上述第 2 層，含有 p 型雜質中之至少一種。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體，

上述 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體至少含有鋁，當作 I I I 族元素，同時，至少含有鎂，當作 p 型雜質，並

僅在上述第 1 層及上述第 2 層中之上述第 1 層含有鋁，或在第 1 層含較多之鋁，且，僅在上述第 1 層及上述第 2 層中之上述第 2 層含有鎂，或在第 2 層含較多之鎂。

4. 一種 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體含有由鎵、鋁、硼及銦所構成之群中至少一種之 I I I 族元素，及由氮、鎂、鋅及碳所構成之群中至少一種之 p 型雜質之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體之製造方法，包含，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

交互分別堆積多數層，僅在第 1 層及第 2 層中之第 1 層含有 I I I 族元素中之至少一種，及僅在第 1 層及第 2 層中之第 2 層含有 p 型雜質中之至少一種之第 1 層及第 2 層之堆積過程。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體之製造方法，

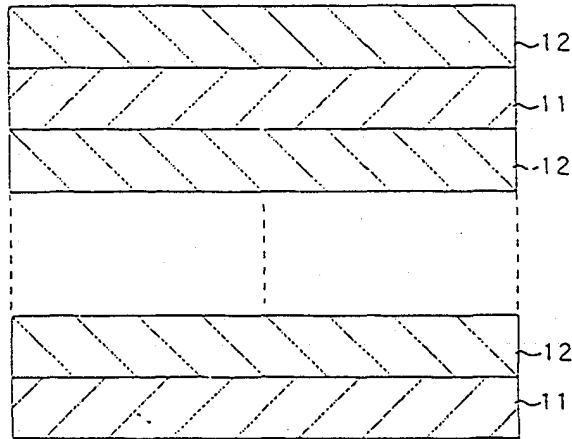
上述 p 型 I I I 族氮化物化合物半導體至少含有鋁，當作 I I I 族元素，同時，至少含有鎂，當作 p 型雜質，

而在上述堆積過程堆積，僅在第 1 層及第 2 層中之第 1 層含鋁，僅在第 1 層及第 2 層中之第 2 層含鎂之第 1 層及第 2 層。

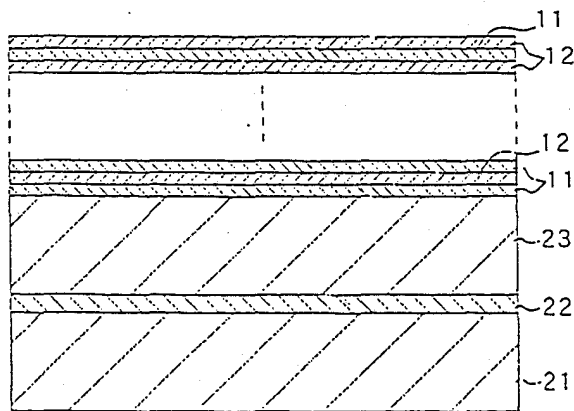
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

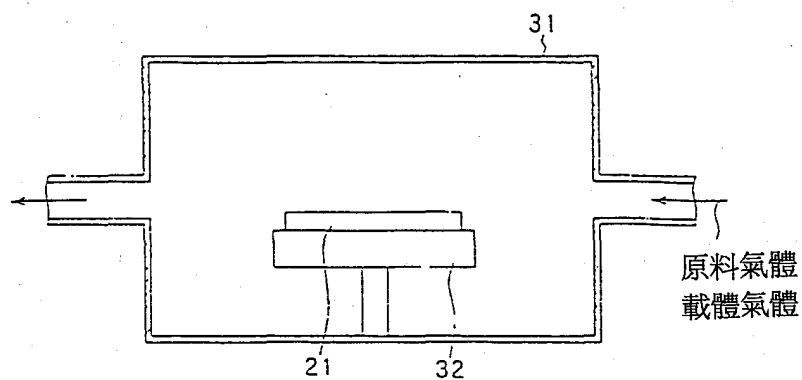
387106



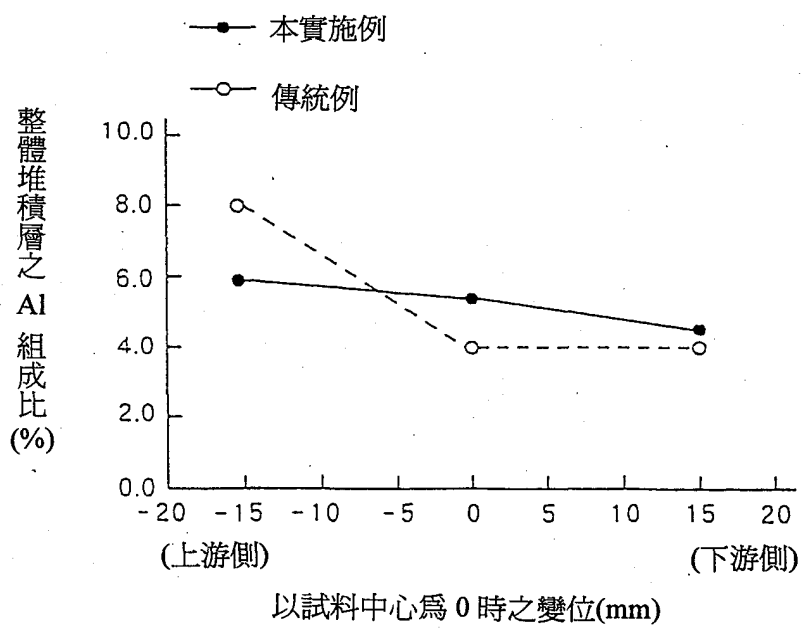
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖