

I238440

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92122896

※ 申請日期：92-08-20

※IPC 分類：H01L21/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

半導體層結構之 MBE 成長

MBE GROWTH OF A SEMICONDUCTOR LAYER STRUCTURE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商夏普股份有限公司

SHARP KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中文/英文)

町田 勝彦

KATSUHIKO MACHIDA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市阿倍野區長池町 22 番 22 號

22-22, NAGAIKE-CHO ABENO-KU OSAKA-SHI, OSAKA

545-8522, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 法樂瑞 布斯凱
VALERIE BOUSQUET
2. 史都華 艾德華 胡伯
STEWART EDWARD HOOPER
3. 珍妮佛 瑪麗 巴恩斯
JENNIFER MARY BARNES
4. 強納森 海佛南
JONATHAN HEFFERNAN

住居所地址：(中文/英文)

1. 英國牛津郡泰晤士河上之山佛市亨利路曼諾大廈頂樓
THE TOP FLAT, MANOR HOUSE, HENLEY ROAD,
SANDFORD ON THAMES, OXFORD OX4 4YN, U. K.
2. 英國牛津郡奇林頓市多恩路 21 號
21 THORNE CLOSE, KIDLINGTON, OXFORDSHIRE OX5
1SJ, U. K.
3. 英國牛津郡海丁頓市拉克原路 13 號
13 LARKFIELDS, HEADINGTON, OXFORD, OX3 8PF, U. K.
4. 英國牛津市丹頓市 33 號
33 DENTON CLOSE, OXFORD, OX2 9BW, U. K.

國 籍：(中文/英文)

1. 法國 FRANCE
2. 英國 UNITED KINGDOM
3. 英國 UNITED KINGDOM
4. 愛爾蘭 IRELAND

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 英國；2002 年 08 月 23 日；0219729.1
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 英國；2002 年 08 月 23 日；0219729.1
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於磊晶成長III族氮化物半導體材料之分子束磊晶(MBE)方法。更明確地說，係關於磊晶成長一種包含一層或多層 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)的半導體層結構，例如一量子井或多重量子井結構。本發明也關於成長一含有一個或多個量子井的發光二極體。

【先前技術】

在此為了敘述便利性將 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)材料家族稱為「(銦，鎵)氮」。將使用「銦鎵氮」一詞來表示銦莫耳分率不是0，但是小於1之該(銦，鎵)氮家族的一員。

利用「氮化鋁鎵」一詞來表示鋁莫耳分率不是0，但是小於1之 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0 \leq y \leq 1$)材料家族的一員。完整的材料家族，包含 $y = 0$ 和 $y = 1$ ，將會為了敘述便利性而在此稱為「(鋁，鎵)氮」。

在一基材上磊晶成長III族氮化物半導體材料可以利用分子束磊晶法(MBE)或有時被稱為氣相磊晶法(VPE)的化學氣相沈積法(CVD)來達成。

CVD/VPE在一通常處於大氣壓力下但有時處於一般約10千帕的稍低壓力下之設備內發生。氮和提供欲用在磊晶成長上的一種或多種III族元素之物種基本上係經平行供給至欲發生磊晶成長的基材表面上，因此形成一鄰接於並流動通過該基材表面的邊界層。形成氮和其他欲磊晶沈積的元素之分解係在此氣態邊界層內發生，因此該磊晶成長係由

氣相平衡來控制。

與CVD/VPE相反，MBE係在一高真空環境下執行。在將MBE應用在(銦，鎵)氮系統的情況中，則會應用一超高真空(UHV)環境，通常約 1×10^{-3} 帕。一氮前驅物係利用一供給導管來供給至該MBE反應室內，此外提供鎵及/或銦的物種，若需要的話以及一適合的摻質物種，的提供係從設置有可控制開閉器(shutter)之加熱的噴射槽(effusion cell)內之適當來源來供給，以控制在磊晶成長期間供給至該MBE反應室內的物種量。來自該噴射槽之開閉器控制出口以及該氮供給導管係面對著要進行磊晶成長的基材表面。該氮前驅物和該噴射槽所供給的物種利用沈積動力驅策的方式通過該MBE反應室並抵達發生磊晶成長的基材處。

目前，大部分高品質氮化物半導體層的成長係利用有機金屬氣相磊晶(MOVPE)製程來執行。MOVPE製程容許成長在V/III比例遠超過1000:1的情況下發生。V/III比例是在成長製程期間V族元素對III族元素的莫耳比。高的V/III比例是較佳的，因為其容許使用較高的基材溫度，進而產出品質較佳的半導體層。

目前，利用MBE來成長高品質氮化物半導體層比利用MOVPE來成長這樣的層要來得困難。主要的困難點在於在成長製程期間供給足夠的氮，並且要在氮化物半導體層的MBE成長期間得到10:1或更大的V/III比例是有困難的。在MBE成長氮化物層中，兩種常用的氮來源是電漿激發分子氮或氨。

氮化銦鎵層之一種特定應用係在發出位於光譜之藍色區域內的光線之發光二極體(“LEDs”)和雷射二極體的製造上。此等係經使用在許多應用上，例如，全彩LED顯示器、全彩影印機或掃描器、紅綠燈及其他需要全彩光源的裝置。發出位於光譜之藍色區域內的光線之發光二極體和雷射二極體可以利用Ⅲ族氮化物半導體的層結構來生產。(銦，鎵)氮量子井結構在這些發光二極體和雷射二極體的主動區域內是基本組成。

商業上可得之發出位於光譜之藍色區域內的光線的發光二極體或雷射二極體內之(銦，鎵)氮量子井結構係利用MOVPE成長技術來成長。有大量關於MOVPE成長條件以及利用MOVPE成長的發光二極體之電子和光學特性的先前技藝。此種利用MOVPE之雷射二極體或發光二極體的商業成長已在S. Nakamura等於「日本應用物理雜誌(Japanese Journal of Applied Physics)」第34卷，pL1332 (1995)以及P. Kozodoy等在「氮化鎵和相關材料II材料研究學會，研討會紀錄」第481-486頁(1997)中描述。

與MOVPE成長相反，對於藉由MBE成長製程使用氮做為氮來源之銦鎵氮基LEDs的成長則只有少數揭示。

M Mayer等在「晶體成長雜誌(Journal of Crystal Growth)」第201卷，第318頁(1999)中描述利用MBE以氮做為氮來源的氮化物基LEDs之成長。但是，在此報告中所成長的結構係一簡單的p:n接面，並且不包含一銦鎵氮量子井結構。

H. Riechert等在「材料研究學會研討會記錄」第449卷，

第 149 頁(1997)中以及 N. Grandjean 等在「應用物理通信 (Applied Physics Letters)」第 74 卷，第 3616 頁(1999)中已描述利用 MBE 來成長銦鎵氮量子井結構。但是，在兩個例子中之成長溫度都偏低，在 570-620°C 之間。會有低成長溫度是因為氮至生長反應室的流量低，而導致低的 V/III 比例。低成長溫度所帶來的結果是利用這些先前技藝 MBE 方法所成長的銦鎵氮層比利用 MOCVD 所成長的銦鎵氮層的品質低很多。

美國專利第 5 602 418 號揭示一種在一基材上成長一多晶層的方法，因而容許與該基材晶格不協調的單晶層可以被成長在該多晶層上。該方法係經描述為用於多種材料系統，包含在一 R 面藍寶石基材上成長一銦鎵氮層。其並沒有談及接下來在該單晶層上之其他層的成長。

美國專利第 5 684 309 號揭示一種利用 MOCVD 來成長鋁鎵氮/銦鎵氮或鋁銦鎵氮/銦鎵氮半導體層結構的方法。

【發明內容】

本發明之第一觀點在於提供一種成長一半導體層結構的方法，該方法包含如下步驟：

藉由 MBE 法利用氮做為氮前驅物在一基材上於第一基材溫度下成長一第一(鋁，鎵)氮層；

冷卻該基材至一比該第一基材溫度低的第二基材溫度，同時繼續供給氮至該基材；

藉由 MBE 法利用氮做為氮前驅物在該第一(鋁，鎵)氮層上成長一(銦，鎵)氮量子井結構；

加熱該基材至一比該第二基材溫度高的第三基材溫度，同時繼續供給氮至該基材；以及

藉由MBE法利用氮做為氮前驅物於該第三基材溫度下在該量子井結構上成長一第二(鋁，鎵)氮層。

該(銦，鎵)氮量子井結構含有一層或多層(銦，鎵)氮層。其可以包含，例如，至少兩層具有不同銦莫耳分率的鄰接的(銦，鎵)氮層。

該第一(鋁，鎵)氮層可以具有第一導電型式。該第二(鋁，鎵)氮層則可具有與該第一導電形式不同的第二導電型式。該第一(鋁，鎵)氮層可經摻雜為n型，而該第二(鋁，鎵)氮層可經摻雜為p型。

該第一基材溫度可在850°C至1050°C範圍內。該第二基材溫度可在650°C至1000°C範圍內。該第三基材溫度可在850°C至1050°C範圍內。

本發明之第二觀點在於提供一種利用上面界定的方法所成長的半導體層結構。

本發明之第三觀點提供一種包含一利用上面界定的方法所成長之半導體層結構的半導體發光裝置。該裝置可以是一發光二極體。

【實施方式】

圖1係一半導體層結構之簡要圖式。圖1示出一發光裝置，在此例中為一發光二極體或「LED」，其發射位於光譜之藍色區域內的光線。該LED 1具有一基材2。該基材可以是一氮化鎵或 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0 \leq y \leq 1$)之體基材(bulk substrate)。

或者該基材可以由配置在一例如藍寶石、碳化矽、矽、氧化鋅、或氧化鎂的基底基材上之氮化鎵磊晶層組成。

圖1之該發光二極體1進一步包含在使用時會產生光線的多重量子井結構4。該多重量子井結構4係由複數層至少具有兩種不同錮莫耳分率的(錮，鎵)氮層組成。在圖1所示的結構中，該多重量子井結構4之第一(錮，鎵)氮層4a係一氮化鎵層或具有低的錮莫耳分率之氮化錮鎵層，較佳地具有範圍在0至0.05內的錮莫耳分率。該第二(錮，鎵)氮層4b係一錮莫耳分率比該第一(錮，鎵)氮層4a高的氮化錮鎵層，較佳地在0.05至0.2範圍內。該第三(錮，鎵)氮層4c係一氮化鎵層，或錮莫耳分率比該第二層4b低的氮化錮鎵層。較佳地，下(錮，鎵)氮層4a和上(錮，鎵)氮層4c具有與彼此大約相同的錮莫耳分率。(該下(錮，鎵)氮層4a及該上(錮，鎵)氮層4c各自的錮莫耳分率可以是0，在此情況下兩者皆為氮化鎵層)。

圖1所示之該多重量子井區域4包含三層(錮，鎵)氮層，但是若需要的話，該多重量子井區域4可以由多於三層組成。

該多重量子井結構4係配置在第一和第二(鋁，鎵)氮層3、5之間。該(鋁，鎵)氮層3、5的一者或兩者可以利用一適合的不純物來摻雜使具有非本徵導電性。該兩層(鋁，鎵)氮層3、5較佳地係經摻雜而與彼此有不同的導電型式。在圖1所示的裝置中，該下(鋁，鎵)氮層3係經摻雜而有n型導電性，而該上(鋁，鎵)氮層則經摻雜而具有p型導電性，但原則上，該下(鋁，鎵)氮層3可以是p摻雜而該上(鋁，鎵)氮層5可以

是n型摻雜的。

如在圖1中所示，適合的n型摻質之一例是矽，並且適合的p型摻質之一例是鎂，雖然也可以使用其他摻質。

圖2示出應用在一半導體層結構之成長上的本發明之成長方法，在此例中係應用在具有圖1所示之一般結構的LED之成長上。本發明提供一利用氮做為成長製程之氮來源的MBE成長方法。

根據本發明，該第一(鋁，鎵)氮層係藉由MBE利用氮做為氮前驅物成長在該基材上。這是圖2中的步驟13，並且係利用該基材在一第一選擇溫度下執行。然後將該基材冷卻至一第二選擇基材溫度，其係適於成長該氮化銦鎵量子井區域4。這是圖2中的步驟14。該(銦，鎵)氮多重量子井結構4然後在該新的基材溫度下成長，再一次藉由MBE利用氮做為氮前驅物。這是圖2中的步驟15，而步驟15a、15b、和15c分別對應圖1中所示之層4a、4b、和4c的成長。氮的供給在步驟13、14及15進行期間持續不斷，雖然氮流速在步驟13和步驟14間或在步驟14和步驟15間可以改變。

現在提出圖2之成長方法的完整敘述。

最初，製備一適合的基材2並以任何習知方式來清潔，然後置入一適合的MBE設備之成長反應室中。如上所述，該基材2可以是氮化鎵或氮化鋁鎵之體基材，或者可以由配置在一基底基材上之氮化鎵磊晶層組成。

在步驟11，該基材係經加熱至一預定的第一基材溫度T1。根據本發明，此第一基材溫度係在850°C - 1050°C範圍

內。

氮化鎵在被加熱至約 800°C 或更高的溫度時有分解的傾向。此分解可以藉由供給過壓的氮氣或氨氣至該氮化鎵表面來避免。若該基材2係一氮化鎵基材，或一配置在一基底基材上之氮化鎵磊晶層，則較佳地在增加基材溫度的步驟11期間供給氨氣至該成長反應室，以防止該基材熱分解。因為接下來的成長步驟會利用氨做為氮前驅物來執行，因此在步驟11期間供給氨氣而非氮氣至該成長反應室中是較佳地。原則上，在基材溫度基本上低於 800°C 時可以不需要供給氨氣，但是在整個加熱步驟期間皆供給氨氣是比較方便的。

在步驟11中將該基材溫度升至預期的第一基材溫度 T_1 的速率不應太快而使該基材中產生不平均的溫度分佈，因為這會在該基材中產生熱應力。發現適合的升溫速率在每分鐘 $10\text{-}120^{\circ}\text{C}$ 範圍內。

一旦該基材達到該第一預期基材溫度 - 其係用來成長該第一(鋁，鎵)氮層3的預期基材溫度，較佳地將該基材維持在此溫度下多至30分鐘以烘烤該基材並因此從該基材上除去污染物。這是圖2的步驟12。供給至該成長反應室的氨氣在整個步驟12期間維持不中斷 - 實際上，供給至該成長反應室的氨氣在該LED 1的整個層成長期間是持續不斷的。

在該烘烤步驟結束時(或者，如果沒有烘烤步驟的話，一旦該基材2的溫度達到預期的第一基材溫度)，即可開始供給鎵至該成長反應室。這發生在圖2中的時間 t_1 處。若該

(鋁，鎵)氮層3的鋁莫耳分率不是0，則也在時間 t_1 處開始供給鋁至該成長反應室。最後，也可以在時間 t_1 處開始供給一適合的摻質至該成長反應室，若預期該層3是一摻雜的層的話。例如，若預期該層3是一n型摻雜層，則在時間 t_1 處開始供給例如矽之適合的n型摻質至該成長反應室。因此，鎵和氮，以及也許一摻質及/或鋁，在此時供給至該成長反應室，因而該(鋁，鎵)氮層3在此時會藉由MBE成長在該基材2上。該n型(鋁，鎵)氮層3的成長係經示為圖2中的步驟13。並且持續一段層3達到其預期厚度所需的時間。

在一相應於層3達到其預期厚度所需的時間之成長期間後，即停止鎵的供給，以及該摻質及/或鋁的供給，若在步驟13期間有供給的話，這在圖2中的時間 t_2 處發生。

該(銦，鎵)氮多重量子井結構4的較佳成長溫度係比該(鋁，鎵)氮層3的較佳成長溫度低。因此一旦層3已經形成，即將該基材溫度降至一適於成長該(銦，鎵)氮多重量子井結構4之第二預定值 T_2 。這示為圖2中的步驟14。如步驟1般，該基材溫度降至預期的第二基材溫度 T_2 的速率不應太快而使該基材中產生不平均的溫度分佈。發現冷卻步驟之適合的降溫速率在每分鐘 $10-120^{\circ}\text{C}$ 範圍內。

一旦該基材溫度達到其預期的第二值，即可成長該多重量子井結構4。為此，在時間 t_3 處再一次開啟至該成長反應室的鎵的供給，以開始成長該第一(銦，鎵)氮層4a。若該層4a係一氮化鎵層，在時間 t_3 處開啟鎵的供給即已足夠-但是若該層4a的銦含量不是0的話，就需要在時間 t_3 處開始供給

銦至該成長反應室。鎵和氮，以及也許銦，在此時供給至該成長反應室，結果是一氮化鎵或氮化銦鎵層4a在該第一(鋁，鎵)氮層3上利用MBE的磊晶成長。這是圖2中所示的步驟15a。步驟15a的持續期間係經選擇而使該(銦，鎵)氮層4a可以成長至其預期厚度。在該第一(銦，鎵)氮層4a成長期間的銦流量係經選擇以得到該層預期的銦莫耳分率，並且如上所述般，若預期層4a係一氮化鎵層，則在步驟15a期間不供給銦至該成長反應室中。

一旦該第一(銦，鎵)氮層4a已成長至其預期厚度，則增加供給至該成長反應室的銦，在時間 t_4 處。若該層4a係一氮化鎵層，則在 t_4 處開啟銦流量，但若該層4a的銦莫耳分率不是0，則在時間 t_4 處將銦流量從一適於該多量子井結構的第一層4a之銦莫耳分率的值增加至一適於該多量子井結構的第二層4b之預期銦莫耳分率的值。該第二(銦，鎵)氮層4b即經成長，並且這是圖2的步驟15b。此步驟的持續期間係經選擇以使該氮化銦鎵層4b可以成長至其預期厚度。

一旦該氮化銦鎵層4b成長至其預期厚度，則在時間 t_5 處降低供給至該成長反應室的銦至一適於該第三(銦，鎵)氮層4c之預期銦濃度的值。若層4c係一氮化鎵層，則在時間 t_5 處完全關閉銦的供給-但是，若層4c之銦莫耳分率不是0，但比層4b的銦莫耳分率低，則在時間 t_5 處降低銦供給速率但不停止。該第三(銦，鎵)氮層4c即經成長，並且此層的成長係圖2中的步驟15c。一旦該第三(銦，鎵)氮層4c達到其預期厚度，即終止鎵的供給，以及銦的供給，若層4c的銦莫耳分

率不是0的話。這在圖2中之時間 t_6 處發生。

在整個(銦，鎵)氮量子井結構4的成長期間，較佳地將鎵流量保持在一基本上固定的值。所成長的特定層之組成係藉由改變銦流量來選擇。在此實施例中，銦流量可以簡單地在0(「關閉」)和一預設值(「開啟」)之間改變，因此成長出一連串交錯的氮化鎵和氮化銦鎵層。或者，銦流量可以簡單地在一低的值和一較高值之間改變，因此成長出一連串具有交錯的低和高銦濃度的氮化銦鎵層。在該(銦，鎵)氮量子井結構4成長期間將鎵流量保持固定具有成長速率也保持固定的優點，因為一(銦，鎵)氮層之成長速率，在以低速率供給銦時，主要是由鎵的供給速率來決定。在該多重量子井結構4成長期間維持基本上固定的鎵供給速率因此可以確保該量子井結構4的每一層係在同樣的成長速率下形成，而這改進了該量子井結構4的成長品質。

如上在圖1之描述中所註者，該多重量子井結構4可以包含多於三層(銦，鎵)氮層。在此情況下，依照所需再三重複步驟15b和15c以成長預期的多重量子井結構。

在圖1之實施例中，該基材溫度在步驟15期間並沒有刻意改變，因此該(銦，鎵)氮層4a、4b和4c是在同樣的計畫基材溫度下成長。在同樣的計畫基材溫度下成長該等(銦，鎵)氮層避免了在成長一(銦，鎵)氮層和成長下一個(銦，鎵)氮層之間為了加熱或冷卻該基材而中斷該成長製程的需要。

或者也可能在成長該(銦，鎵)氮多層結構期間改變該基材溫度，因此該(等)富含銦的層之成長與銦含量少的層之成長

在不同的成長溫度下發生。例如，銦含量少的層可以在650℃至1000℃範圍內的溫度下成長，而該(等)富含銦的層可以在650℃至800℃範圍內的溫度下成長。這是因為銦含量少的層在較高的基材溫度下可能會有較佳的品質，並且因為將銦合併在一銦含量少的層內是較不關鍵的，因此不需要低的成長溫度。

一旦該多重量子井結構4已經形成，即可增加該基材溫度至一第三預定值T3，以預備成長該第二(鋁，鎵)氮層5。這是圖2中之步驟16。如同步驟11和14，該基材之溫度改變速率不應太快而使該基材中產生不平均的溫度分佈。發現適合的溫度改變速率在每分鐘10-120℃範圍內。

該第三預期基材溫度T3，用來成長該上(鋁，鎵)氮層5，較佳地在850-1050℃範圍內。該第三基材溫度T3不必要與該第一基材溫度T1相同，雖然T1和T3可以彼此近乎相等。

一旦該基材達到用來成長該第二(鋁，鎵)氮層5之預期溫度T3，即在時間 t_7 處開始供給鎵至該成長反應室。若層5的鋁莫耳分率不是0，則也在時間 t_7 處開始供給鋁至該成長反應室。最後，也可以在時間 t_7 處開始供給一適合的摻質至該成長反應室，若預期該(鋁，鎵)氮層5為一摻雜的層的話。在圖1之例子中，其中層5係以鎂摻雜，係在時間 t_7 處開始供給鎂至該成長反應室。因此，鎵，並且也許一摻質及/或鋁，在此時供給至該成長反應室。結果氮化鎵或氮化鋁鎵之層5藉由MBE成長在該多重量子井結構4上。這是圖2中的步驟17。該(鋁，鎵)氮層5的成長維持至該層達到預期厚度為止。

在一相應於層5成長至其預期厚度所需的時間之成長期間後，即停止供給鎵，摻質(若存在的話)以及，在一氮化鋁鎵層的情況中，鋁至該成長反應室。這在圖2中的時間 t_8 處發生。至此圖1所示的發光二極體結構1即告完成。

最後，在步驟18，將該基材冷卻至室溫。如其他加熱或冷卻步驟般，基材溫度的改變速率不應太快而使該基材中產生不平均的溫度分佈。在每分鐘10-120°C範圍內的溫度改變速率仍應是適合的。

至該成長反應室的氮供給較佳地維持到該基材溫度基本上低於800°C為止，以防止該(鋁，鎵)氮層5的熱分解。為了方便，至該成長反應室的氮供給可以在整個冷卻步驟18期間繼續維持。

氮氣在步驟12至17期間持續供給至該成長反應室。此外，較佳地在該最初的加熱階段11和最終的冷卻階段18期間供給氮，或許除了基材溫度顯著低於800°C之外。供給至該成長反應室的氮與元素金屬的比例較佳地在10：1至10,000：1範圍內。此高V/III比例容許該氮化鎵和氮化鎵鎵層可以在遠高於那些用在先前MBE成長方法中的溫度下利用MBE成長，並且這導致改進的材料品質。

氮氣的束等效壓力(beam equivalent pressure)較佳地係在 1×10^{-4} 至 2×10^{-2} 毫巴範圍內。在成長該(鋁，鎵)氮層3、5之步驟13和17中，元素鎵，或元素鎵和鋁，的束等效壓力較佳地在 1×10^{-8} 至 1×10^{-4} 毫巴範圍內(當供給元素鎵和鋁兩者時，鎵和鋁的總束等效壓力較佳地在此範圍內)。

在該(銦，鎵)氮層4a、4b、4c的成長中，元素鎵，或元素鎵和銦，的束等效壓力較佳地在 1×10^{-8} 至 1×10^{-4} 毫巴範圍內(再一次，當供給元素鎵和銦兩者時，其總束等效壓力較佳地在此範圍內)。

在利用鎂做為該第二(鋁，鎵)氮層5之p型摻質的實施例中，步驟17期間之鎂的束等效壓力較佳地在 1×10^{-9} 至 1×10^{-7} 毫巴範圍內。

在上述實施例中，並沒有刻意摻雜多重量子井結構的(銦，鎵)氮層4a、4b、4c。或者也可能刻意摻雜這些層的一層或多層，例如摻雜為n型。這些層可以利用在步驟15a、15b及/或15c期間供給一適合的n型摻質至該成長反應室來摻雜為n型，例如矽，如果適當的話。

圖3示出一具有利用本發明之成長方法形成的圖1所示之一般結構的發光二極體之電激發光光譜。看到該電激發光光譜具有一中心位置約在405奈米波長的界定良好的峰值，而這代表良好的結晶品質。

需注意的是利用MBE來成長該p型摻雜(鋁，鎵)氮層會有該層具有良好的載子濃度的優點，並且不需要回火該摻質。當利用MOVPE來成長此層時，則需要回火該層以活化該摻質以維持一符合要求的濃度。

本發明已在上面關於成長一LED結構來敘述，其中該(銦，鎵)氮量子井結構包含三個相鄰的(銦，鎵)氮層。但是，本發明並不限於成長此種特定結構，而可以廣泛應用在成長具有(銦，鎵)氮量子井結構，含有配置在第一和第二(鋁，

鎔)氮層間之一層或多層(銦，鎔)氮層，之半導體層結構上。

本發明需要一在成長製程期間可以達到高於10:1之V/III比例，並且較佳地在成長製程期間可以達到高於500:1之V/III比例的MBE成長設備。在本發明之成長製程期間使用高V/III比例容許一氮化銦鎔氮化物半導體層可以在遠比那些在先前技藝MBE方法中所使用的溫度高的溫度下成長。這導致改進的材料品質。本發明之MBE成長製程所需的氮氣比習知MOVPE製程所需者少至少一千倍。

此種高V/III比例可以在，例如，利用一導管將氮氣引進該成長反應室內的MBE成長設備中達到，其中該導管的開口端係經置放在盡可能靠近基材處，但不使來自該基材的輻射熱導致該供給導管的出口局部過熱。該元素鎔和元素銦可以利用習知的噴射槽來引入該成長反應室內。其他的噴射槽可以依需要用來供給鋁及/或元素摻質以併入該磊晶成長材料內。

圖4係一適於根據本發明之方法利用分子束磊晶法來成長一氮化物半導體材料的設備圖式。該設備包含一成長反應室10，其中配置有一安排來支撐並加熱一基材S的加熱支撐6。該成長反應室10係透過一延伸進入該成長反應室10內的排氣導管8與一超高真空幫浦7連結。該排氣導管8的內側端界定出該成長反應室10之真空出口9。該真空出口9係經配置在鄰接於該基材支撐6的地方。

進一步提供該成長反應室10一第一供給導管20，其延伸進入該成長反應室內，因此該第一供給導管20的出口22係

鄰接於並面向該基材S欲發生磊晶成長的表面。可以關於該反應室可調整地黏著該第一供給導管20，因此該第一供給導管20之出口22和該基材S之磊晶成長表面間相對小的距離可以在磊晶成長製程期間改變。該第一供給導管20的縱軸基本上係與磊晶成長平面垂直。

該第一供給導管20係用來供給氮，其係在該磊晶成長製程中所需要的氮之前驅物。因為該第一供給導管20的出口22係置放在相當靠近該基材S處，一相對高的氮氣壓遂集中在磊晶成長材料的表面處，同時仍然可以利用該幫浦7在該成長反應室10內達到超高真空環境。高的氮氣壓使一高的V/III比例可以在該成長製程期間實現。

該設備進一步包含可獨立操作的、利用開閉器(shutter)控制的噴射槽24、26(在圖4中示出兩個這樣的單元)，其包含該磊晶成長製程用之元素鎵來源。該噴射槽24和26係按慣例設置並分別界定出第二和另外的供給導管。可以提供其他滲出導管以在該成長製程期間供給，例如，摻質物種。

上述的MBE設備類型在歐洲專利申請案第98301842.5號中描述，其內容在此藉由引用的方式併入本文中。但是需注意的是本發明不限於在歐洲專利第98301842.5/0 864 672號中所述的該MBE設備類型，而是可以在任何可提供所需的V/III比例之MBE成長設備中執行。

工業應用性

根據本發明，可以利用分子束磊晶方法(MBE)來成長含有一層或多層 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)層之高品質半導體層結構。

本發明達到改進的超越習知MBE成長方法的材料品質，並且比習知有機金屬氣相磊晶成長需要的氮氣少至少一千倍。這些半導體層結構係適於用在發光二極體和雷射二極體中，例如。這些層結構的成長因此在商業上有相當的重要性。

【圖式簡單說明】

本發明之較佳實施例係利用說明性實例並參考伴隨圖式來敘述，其中：

圖1係包含一(銦，鎵)氮量子井結構之發光二極體的剖面圖式；

圖2示出本發明成長方法之基材溫度和時間的關係；

圖3示出根據本發明之方法成長的LED之電激發光光譜；以及

圖4係一適於用來執行本發明之方法的MBE成長設備的圖式。

【圖式代表符號說明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 發光二極體 |
| 2 | 基材 |
| 3 | 第一(鋁，鎵)氮層 |
| 4 | 量子井結構 |
| 4a | 第一(銦，鎵)氮層 |
| 4b | 第二(銦，鎵)氮層 |
| 4c | 第三(銦，鎵)氮層 |
| 5 | 第二(鋁，鎵)氮層 |

6	加熱支撐
7	超高真空幫浦
8	排氣導管
9	真空出口
10	成長反應室
20	第一供給導管
22	出口
24、26	噴射槽

伍、中文發明摘要：

一種半導體層結構的分子束磊晶成長方法，包含利用氮做為氮前驅物在第一基材溫度(T1)下於一基材上成長第一(鋁，鎵)氮層(步驟13)後，將該基材冷卻(步驟14)至比該第一基材溫度低的第二基材溫度(T2)，接著運用分子束磊晶法利用氮做為氮前驅物在該第一(鋁，鎵)氮層上成長一(銦，鎵)氮量子井結構(步驟15)，在該第一成長步驟、該冷卻步驟、以及該第二成長步驟期間繼續維持供給氮至該基材，在該(銦，鎵)氮量子井結構的成長完成之後，可以將該基材加熱至比該第二基材溫度(T2)高的第三溫度(T3)後，在該(銦，鎵)氮量子井結構上成長第二(鋁，鎵)氮層(步驟17)。

陸、英文發明摘要：

A method of MBE growth of a semiconductor layer structure comprises growing a first (Al,Ga)N layer (step 13) over a substrate at the first substrate temperature (T1) using ammonia as the nitrogen precursor. The substrate is then cooled (step 14) to a second substrate temperature (T2) which is lower than the first substrate temperature. An (In,Ga)N quantum well structure is then grown (step 15) over the first (Al,Ga)N layer by MBE using ammonia as the nitrogen precursor. The supply of ammonia to the substrate is maintained continuously during the first growth step, the cooling step, and the second growth step. After completion of the growth of the (In,Ga)N quantum well structure, the substrate may be heated to a third temperature (T3) which is greater than the second substrate temperature (T2). A second (Al,Ga)N layer is then grown over the (In,Ga)N quantum well structure (step 17).

柒、指定代表圖：

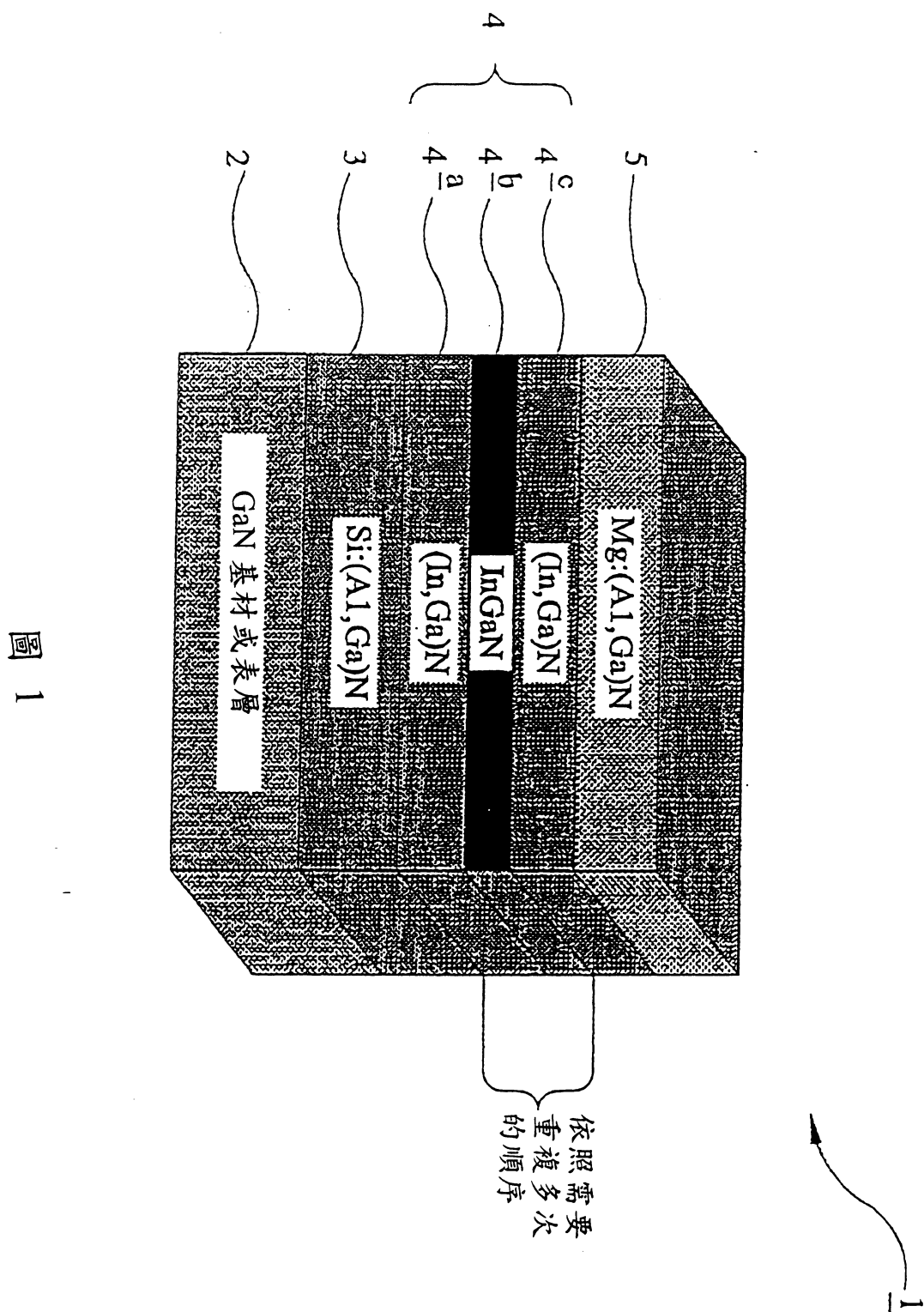
(一)本案指定代表圖為：第（ 2 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無元件代表符號)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾壹、圖式：



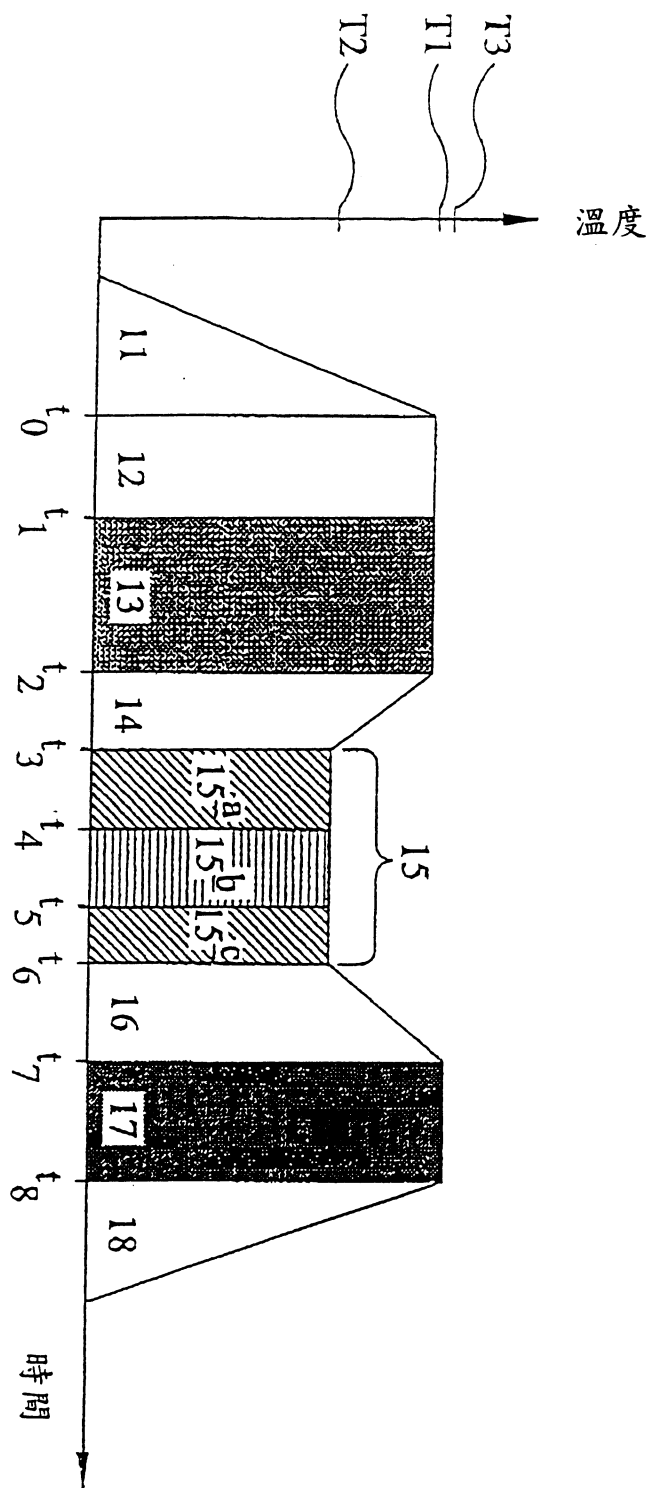


圖 2

電激發光光譜

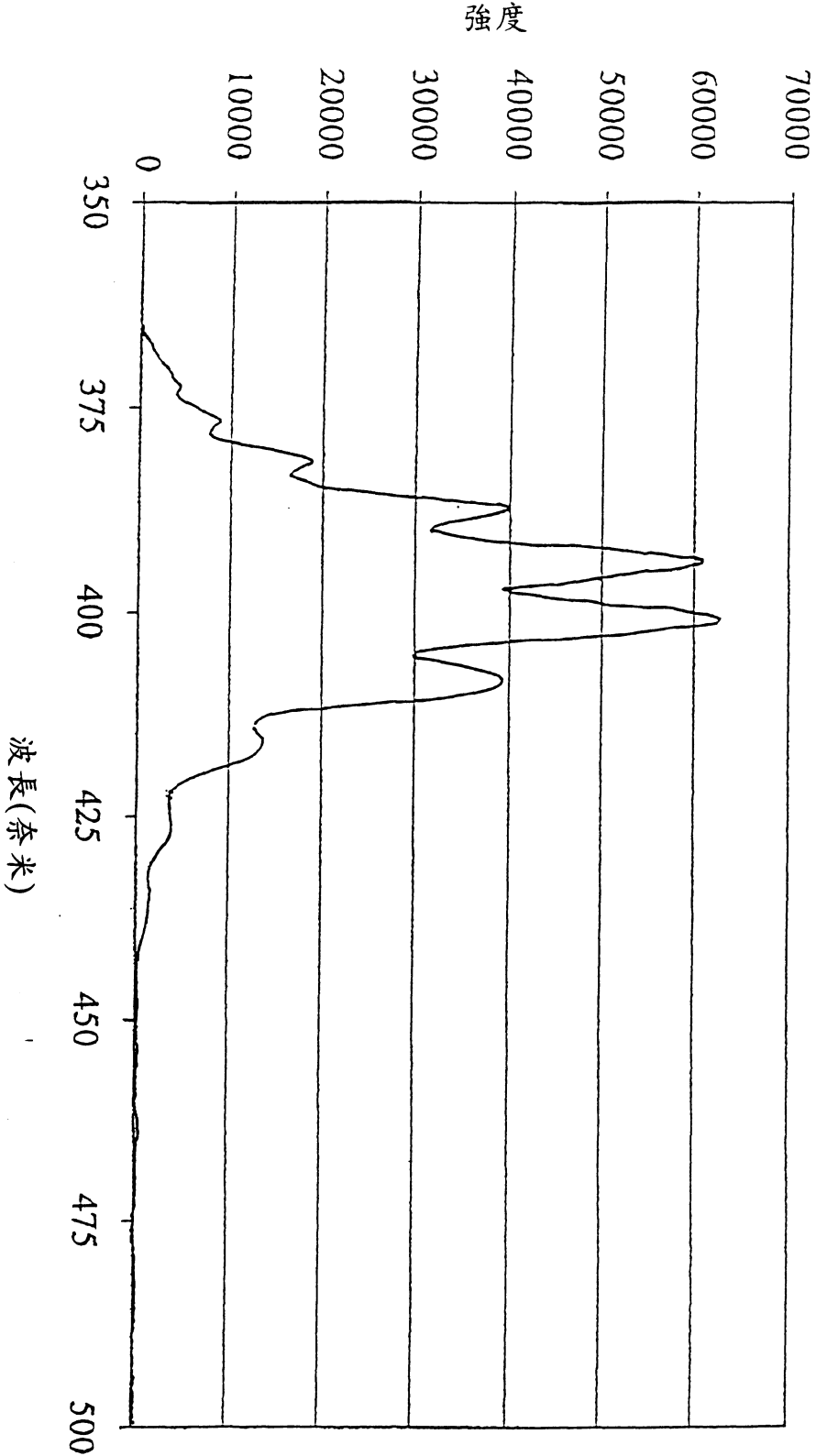


圖 3

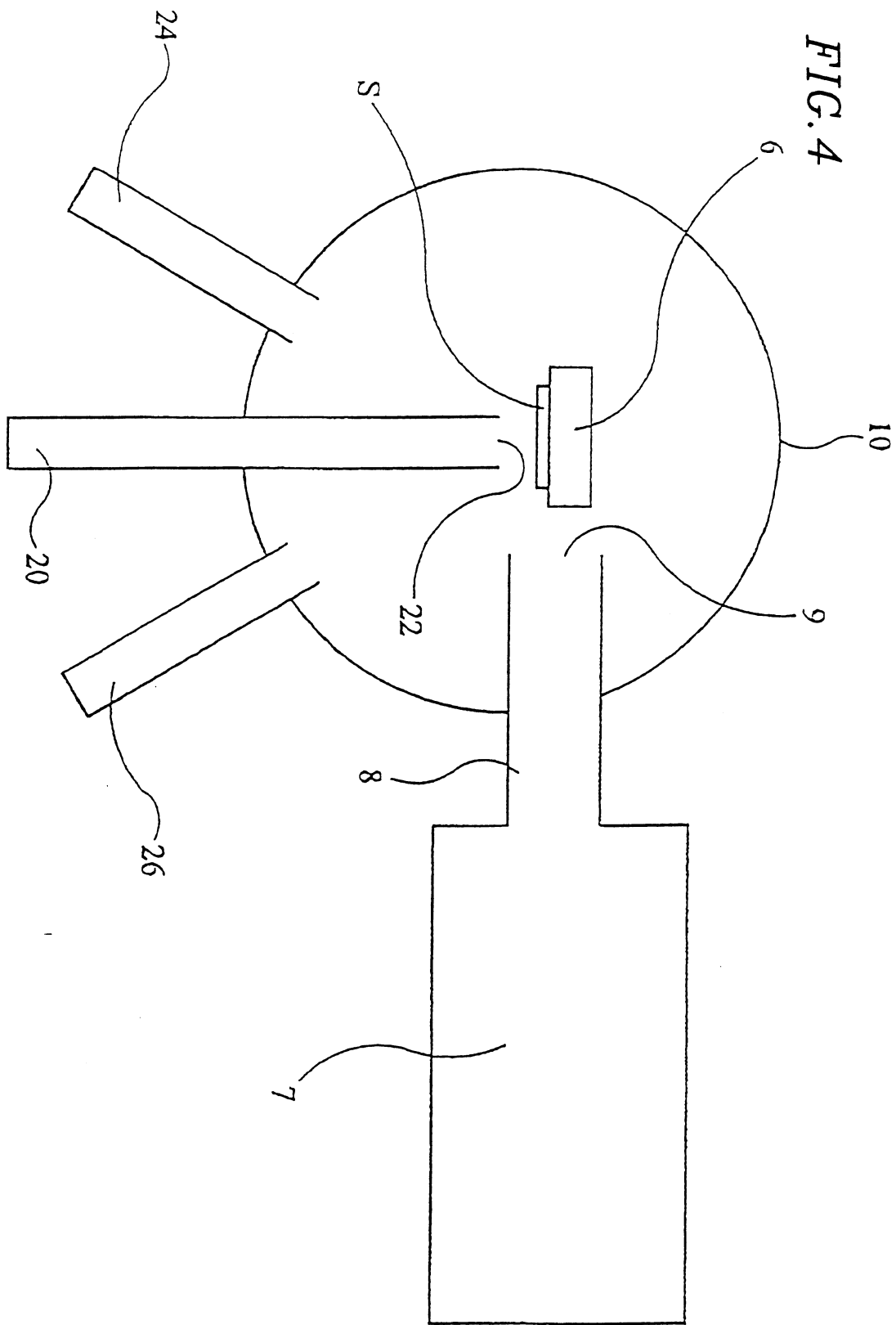
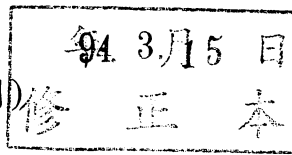


圖 4

**拾、申請專利範圍：**

1. 一種成長半導體層結構之方法，該方法包含如下步驟：

藉由 MBE 法利用氮做為氮前驅物在基材上於第一基材溫度下成長第一(鋁，鎵)氮層；

冷卻該基材至比該第一基材溫度低之第二基材溫度，同時繼續供給氮至該基材；

藉由 MBE 法利用氮做為氮前驅物在該第一(鋁，鎵)氮層上成長(銦，鎵)氮量子井結構；

加熱該基材至比該第二基材溫度高的第三基材溫度，同時繼續供給氮至該基材；以及

藉由 MBE 法利用氮做為氮前驅物於該第三基材溫度下在該量子井結構上成長第二(鋁，鎵)氮層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一(鋁，鎵)氮層具有第一導電型式。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該第二(鋁，鎵)氮層具有與該第一導電型式不同的第二導電型式。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該第一(鋁，鎵)氮層係摻雜為 n 型，而該第二(鋁，鎵)氮層係摻雜為 p 型。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該第一基材溫度係在 850°C 至 1050°C 範圍內。
6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該第二基材溫度係在 650°C 至 1000°C 範圍內。
7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中該第三基材溫度係在 850°C 至 1050°C 範圍內。