

發明專利說明書 200417060

(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：92131575

※申請日期：92 年 11 月 11 日

※IPC 分類：H01L 33/00

壹、發明名稱：

(中) 磷化硼系半導體發光元件、其製造方法及發光二極體

(外) リン化硼素系半導体発光素子、その製造方法及び発光ダイオード

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司

(英) 昭和電工株式会社

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 2 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

(英)

2. 姓 名：(中) 笠原明

(英) 笠原明

地 址：(中) 日本國埼玉縣秩父市大字下影森一、五〇五番地

(英)

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 ; 2002/11/18 ; 2002-333208 ☒ 有主張優先權

2. 日本 ; 2002/12/20 ; 2002-369577 ☒ 有主張優先權

3. 日本 ; 2002/12/20 ; 2002-370420 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書 200417060

(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：92131575

※申請日期：92 年 11 月 11 日

※IPC 分類：H01L 33/00

壹、發明名稱：

(中) 磷化硼系半導體發光元件、其製造方法及發光二極體

(外) リン化硼素系半導体発光素子、その製造方法及び発光ダイオード

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司

(英) 昭和電工株式会社

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 2 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

(英)

2. 姓 名：(中) 笠原明

(英) 笠原明

地 址：(中) 日本國埼玉縣秩父市大字下影森一、五〇五番地

(英)

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 ; 2002/11/18 ; 2002-333208 ☒ 有主張優先權

2. 日本 ; 2002/12/20 ; 2002-369577 ☒ 有主張優先權

3. 日本 ; 2002/12/20 ; 2002-370420 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於磷化硼系半導體發光元件及其製造方法。更具體而言，本發明係和順向電壓或閾值較低、具有耐逆向電壓之特性、高發光強度、長期通電所導致之發光強度降低的程度較小之磷化硼系半導體發光元件相關。又，本發明係關於該磷化硼系半導體發光元件之製造方法及由該磷化硼系半導體發光元件所構成之發光二極體。

【先前技術】

以往以來，III族氮化物半導體即被應用於構成發光二極體(簡稱為：LED)或雷射二極體(簡稱為：LD)等之氮化物半導體元件。例如，參照赤崎 勇編著、「III族氮化物半導體」、1999年12月8日、初版、(株)培風館、13章及14章(以下稱為「非專利文獻1」)。第1圖係以積層於結晶基板上之III族氮化物半導體層的積層構造體來製作傳統一般化合物半導體LED之剖面構造例。已經實用化之III族氮化物半導體LED，基板101大都利用藍寶石(α - Al_2O_3 、單晶)或碳化矽(化學式： SiC)單晶。基板101表面上配設著用以朝發光層103實施發光及「封閉」載體之下部包覆層102。下部包覆層102通常由禁帶較構成發光層103之材料更廣之例如n型氮化鋁鎵(化學式： $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ： $0 \leq x \leq 1$)之III族氮化物半導體所構成。例如，參照非特許文獻1。在下部包覆層102上實施發光層

(2)

103 之積層。發光層 103 係由構成元素組成比調整成可獲得期望之發光波長的 III 族氮化物半導體層所構成。例如，具有經過適度選取之銦(元素符號：In)之組成比的 n 型氮化鎵銦(化學式： $Ga_xIn_{1-x}N$ ： $0 \leq X \leq 1$)係一般之發光層 103 的構成材料。例如，參照日本特公昭 55-3834 號公報。發光層 103 上配設著上部包覆層 106，前述上部包覆層 106 係由和可發揮「封閉」作用之下部包覆層 102 相反之傳導型 III 族氮化物半導體所構成。

如大家所知，爲了獲得發射光譜之半值寬度較小、具優良單色性之發光，發光層 103 應爲量子井結構。例如，參照日本特開 2000-133884 號公報。量子井結構方面，井(well)層 103a 一般係由 n 型 $Ga_xIn_{1-x}N$ ($0 \leq X \leq 1$) 所構成。另一方面，以將發光及載體「封閉」於井層 103a 內爲目的而以和井層 103a 接合之方式配設的阻障(barrier)層 103b，係由禁帶大於井層 103a 之 III 族氮化物半導體所構成。例如，由 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq X \leq 1$) 所構成係一良好實例。參照日本特開 2000-133884 號公報。構成發光層 103 之量子井結構的構造上，有含有唯一之井層 103a 的單一量子井(簡稱爲：SQW)結構。又，周期性反復積層井層 103a 及阻障層 103b 之接合對而爲具有複數井層 103a 之多量子井(簡稱爲：MQW)結構爲大家所熟知。因此，第 1 圖之發光層 103，係以 3 周期反復積層井層 103a 及阻障層 103b 之接合對所構成之 MQW 結構的發光層 103。

如上述所示之傳統 LED 用途之積層構造體 11，因其

(3)

配置構成上，係在基板 101 側配設 n 型傳導層(具體而言，為下部包覆層 102)、在表面側配設當做上部包覆層 106 之 p 型傳導層，故稱為 p-上側型。III 族氮化物半導體 LED 之極為平常之 P-上側型 LED10 之構成上，會形成直接觸 p 型上部包覆層 106 之表面的 p 型歐姆電極 107。為了形成接觸電阻較低之 p 型歐姆電極 107，必須以導電性良好之 p 型傳導層來構成 p 型上部包覆層 106。一般而言，p 型上部包覆層 106 通常係由摻雜(doping)鎂(元素符號：Mg)之 GaN 層所構成。參照非專利文獻 1。然而，利用汽相育成手段形成之 Mg 摻雜 GaN 層，在生成態(as-grown)係高電阻，因此，故為了使其成為 p 型層，必須在汽相育成後，必須實施熱處理、或在真空中實施電子束照射處理等繁雜之操作。例如，參照日本特開昭 53-20882 號公報、及赤崎 勇編著、「III-V 族化合物半導體」、1994 年 5 月 20 日、初版、(株)培風館、第 13 章。此外，在上部包覆層 106 之表面配設禁帶寬度較小之氮化鎵砷(化學式：GaAsN)混晶層，並以接觸該層之方式設置歐姆電極之技術亦已公開。例如，參照日本特開平 11-40890 號公報。

又，III-V 族化合物半導體之一的單體磷化硼(化學式：BP)亦為大家所熟知。參照 P. POPPER 著、「Boron Phosphide, a III-V Compound of Zinc-Blende Structure」、英國、Nature、1957 年 5 月 25 日、4569 號、p.1075。磷化硼係可導致發光之輻射復合效率相對較低之間接轉移型

(4)

半導體。參照 K. Seeger 著、山本惠-翻譯、「物理學叢書 61、SEMI-CONDUCTOR 之物理學(下)」、第 1 刷、(株)吉岡書店、1991 年 6 月 25 日、p.507。因此，磷化硼結晶層在以往並未被應用於半導體發光元件或受光元件之活性層，而被當做其他機能層使用。例如，呈 n 型傳導之磷化硼結晶層(n 型磷化硼結晶層)係被當做異質雙極電晶體(HBT)之 n 型射極(emitter)層、或 pn 接合型矽(Si)太陽電池之用以透射太陽光之窗(window)層等來利用。參照 Takeo Takenaka 著、「Diffusion Layers Formed in Si Substrates during the Epitaxial Growth of BP and Application to Devices」、美國、Journal of Electrochemical Society、1978 年 4 月、第 125 卷、第 4 號、p.633-637。

III-V 族化合物半導體之一種的單體磷化硼(化學式：BP)係利用鎂(Mg)之摻雜來獲得 p 型結晶層。例如，參照日本特開平 2-288388 號公報。又，利用 p 型磷化硼結晶層來形成發光元件時，p 型歐姆電極係由金・鋅(Au・Zn)合金所構成。例如，參照日本特開平 10-242569 號公報。傳統技術之 p 型磷化硼結晶層，係以例如有機金屬化學氣相磊晶法(MOCVD)手段在 850℃～1150℃之高溫下形成。例如，參照日本特開平 2-288388 號公報。另一方面，構成如上面所述之量子井結構的井層，n 型 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)之實用汽相育成溫度為 600℃～850℃之低溫(例如，參照日本特開平 6-260680 號公報)。其目的係在抑制

(5)

較薄之井層的 n 型 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 之銦 (In) 的揮發，而使目標之銦組成的井層呈現安定。

例如，為了獲得順向電壓 (V_f) 或閾值 (V_{th}) 電壓經過降低之發光元件，形成低接觸電阻之歐姆電極的技術亦很重要。P-上側型發光元件時，尤其是，如何以接觸低電阻之 p 型傳導層的方式來形成 p 型歐姆電極十分重要。此時，利用上述鎂 (Mg) 摻雜之 p 型磷化硼半導體結晶層來形成 p 型上部包覆層，並用以取代需要以繁雜操作來構成低電阻之 p 型傳導層的傳統 III 族氮化物半導體層，係一種相當好的對策。以實例而言，係在由薄膜層積層而成之量子井結構的發光層上，配設鎂 (Mg) 摻雜之 p 型磷化硼結晶層當做上部包覆層，再以接觸上部包覆層之方式形成 p 型歐姆電極，用以形成 p 上側型發光元件之手法。

然而，由上述之傳統技術實例可知，構成量子井結構之發光層的井層、及 p 型磷化硼層間，適當之汽相育成溫度有很大的差異。因此，在高溫下實施 p 型磷化硼層之汽相育成時，會導致構成井層之含銦氮化物半導體層之銦組成此產生變動的結果。銦組成比之變動上，一般會以銦組成比減少之方式呈現出來，而成為使井層內之量子位準呈現不安定變化之要因。因此，無法安定地得到可實施具有期望波長之優良單色性發光的磷化硼系半導體發光元件。又，因為例如由 GaN 所構成之阻障層、及井層間之接合阻障差較小，無法充分發揮光及載體之「封閉」效果，因此，無法提供可實施高強度發光之磷化硼系半導體發光元

(6)

件。

然而，單體磷化硼時，因為電洞(hole)之有效質量小於電子，故要獲得 p 型之傳導層會比 n 型更為容易。參照日本特開平 2-288388 號公報。相反的， $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ ($0 \leq x, y, z \leq 1, x+y+z=1$) 等之 III 族氮化物半導體時，較容易形成 n 型傳導層，而會呈現不易在 as-grown 狀態下得到低電阻之 p 型傳導層之傾向。因此，例如，只要能在 as-grown 狀態下，在 n 型 III 族氮化物半導體層上形成當做低電阻 p 型傳導層之磷化硼結晶層，則很簡單即可得到 pn 接合構造。

然而，如以下所述，傳統技術上，不易安定地在 III 族氮化物半導體層等之基底上形成低電阻之 p 型磷化硼結晶層。呈現 p 型傳導之磷化硼結晶層(p 型磷化硼結晶層)的形成方法上，例如，以二硼烷(分子式： B_2H_6)及磷(分子式： PH_3)為原料之氫化汽相育成(hydride VPE)法為大家所熟知。參照庄野 克房著、「半導體技術(上)」，9 刷、(財)東京大學出版局、1992 年 6 月 25 日、p.76-77。氫化法時，若將磷原料對汽相育成區域供應之硼原料的濃度比率設定於較低，亦即，將所謂 V/III 比率設定於低比率，則會形成 p 型磷化硼結晶層。參照上述公報。然而，此種技術因需將 V/III 比率設定於低比率，會產生無法呈現半導體性質之例如高電阻 B_nP ($7 \leq n \leq 10$) 的硼多體，而不易安定地得到低電阻之 p 型磷化硼結晶層。參照上述公報。

(7)

此種傳統技術上，不論基底為何，皆會呈現不易安定形成低電阻之 p 型磷化硼結晶層的傾向。其次，傳統技術上，用以形成 p 型磷化硼結晶層之基底，主要係利用矽 (Si) 單晶 (參照上述公報)，在矽單晶以外之基底結晶上，例如在 n 型 III 族氮化物半導體層上安定形成低電阻之 p 型磷化硼結晶層的技術方面，完全沒有相關報告。

以 III 族氮化物半導體之薄膜層構成量子井結構，再以前述量子井結構來構成發光層，然後在前述發光層上單純地配設容易形成之 p 型磷化硼半導體層時，以現狀而言，並無法安定獲得具有良好電性特性或發光特性之磷化硼系半導體發光元件。因為由利用 III 族氮化物半導體所形成之量子井結構的 n 型發光層、及 p 型磷化硼半導體層所共同構成之 pn 接合構造的形成上，尚未確立可以獲得良好形成之技術。尤其是，因為構成量子井結構之阻障層、及井層皆為數十奈米 (單位：nm) 或數 nm 程度之層厚的薄膜層，故需要能抑制這些薄膜層之熱變質且將 p 型磷化硼半導體層當做上部包覆層進行接合之技術。

【發明內容】

為了解決上述課題，本發明具有如下所示之構成。

(1) 一種磷化硼系半導體發光元件，係在導電性或高電阻之單晶基板表面上，具有由依序為以 n 型化合物半導體所形成之 n 型下部包覆層、以 n 型 III 族氮化物半導體所形成之 n 型發光層、以及以配設於該發光層上之 p 型磷

(8)

化硼系半導體所形成之 p 型上部包覆層所構成之異種接合構造的發光部，且以接觸該 p 型上部包覆層之方式形成 p 型電極，其特徵為，p 型上部包覆層係利用配設於其與該 n 型發光層之中間而由磷化硼系半導體所構成之非晶層來配設。

(2)如上述(1)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，非晶層係含有：連接於 n 型發光層之第 1 非晶層、及由載體濃度高於該第 1 非晶層之 p 型磷化硼系半導體所構成且連接於 p 型上部包覆層之第 2 非晶層的多層構造。

(3)如上述(2)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，第 1 非晶層係由在低於 n 型發光層之溫度下生長之磷化硼系半導體所構成。

(4)如上述(2)或(3)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，第 1 非晶層係由層厚為 2nm 以上、50nm 以下之未摻雜之磷化硼所構成。

(5)如上述(2)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，第 2 非晶層係由在高於該第 1 非晶層之溫度下生長之 p 型磷化硼系半導體所構成。

(6)如上述(2)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，第 2 非晶層係由室溫下之受體濃度為 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下、室溫下之載體濃度為 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下、以及層厚為 2nm 以上、450nm 以下之未摻雜非晶 p 型磷化硼所構成。

(7)如上述(1)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特

(9)

徵為，p 型上部包覆層係由位錯密度為構成該 n 型發光層之 III 族氮化物半導體之位錯密度以下之 p 型磷化硼系半導體所構成。

(8)如上述(1)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，p 型上部包覆層係由室溫下之受體濃度為 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下、室溫下之載體濃度為 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下、以及室溫下之電阻率為 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之未摻雜多晶 p 型磷化硼所構成。

(9)如上述(1)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，配設於 p 型上部包覆層之 p 型電極係由：接觸由形成 p 型上部包覆層之 p 型磷化硼系半導體、及形成非歐姆接觸性之材料所構成之 p 型上部包覆層表面的底面電極；及和該底面電極為電性接觸且延伸接觸 p 型上部包覆層之表面之和 p 型磷化硼系半導體為歐姆接觸之 p 型歐姆電極；所構成。

(10)如上述(9)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，p 型歐姆電極係在未形成該底面電極之 p 型上部包覆層表面上延伸之帶狀電極。

(11)如上述(9)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，底面電極係由金・錫(Au・Sn)合金或金・矽(Au・Si)合金所構成。

(12)如上述(9)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，底面電極係由鈦(Ti)所構成。

(13)如上述(9)記載之磷化硼系半導體發光元件，其特

(10)

徵為，p 型歐姆電極係由金・鈹 (Au・Be) 合金或金・鋅 (Au・Zn) 合金所構成。

(14) 如上述 (9) 記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，p 型歐姆電極係由鎳 (Ni) 或其化合物所構成。

(15) 如上述 (9) 記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，p 型歐姆電極及底面電極之間配設著由過渡金屬所構成之中間層。

(16) 如上述 (15) 記載之磷化硼系半導體發光元件，其特徵為，中間層係由鉬 (Mo) 或白金 (Pt) 所構成。

(17) 一種磷化硼系半導體發光元件之製造方法，係用以製造磷化硼系半導體發光元件，前述磷化硼系半導體發光元件係在導電性或高電阻之單晶基板之表面上，具有由依序為以 n 型化合物半導體所形成之 n 型下部包覆層、以 n 型 III 族氮化物半導體所形成之 n 型發光層、以及以配設於該發光層上之 p 型磷化硼系半導體所形成之 p 型上部包覆層所構成之異種接合構造的發光部，且以接觸該 p 型上部包覆層之方式形成 p 型歐姆電極，其特徵為，在 n 型發光層上，以汽相育成手段，利用以汽相育成手段配設之磷化硼系半導體所形成之非晶層，形成由 p 型磷化硼系半導體層所構成之 p 型上部包覆層。

(18) 一種磷化硼系半導體發光元件之製造方法，係用以製造磷化硼系半導體發光元件，前述磷化硼系半導體發光元件係在導電性或高電阻之單晶基板之表面上，具有由依序為以 n 型化合物半導體所形成之 n 型下部包覆層、以

(11)

n 型 III 族氮化物半導體所形成之 n 型發光層、以及以配設於該發光層上之 p 型磷化硼系半導體所形成之 p 型上部包覆層所構成之異種接合構造的發光部，且以接觸該 p 型上部包覆層之方式形成 p 型歐姆電極，其特徵為，在 n 型發光層上，形成由以汽相育成手段配設之磷化硼系半導體所構成之第 1 非晶層，以汽相育成手段形成接合於第 1 非晶層且由載體濃度高於第 1 非晶層之非晶 p 型磷化硼系半導體所構成之第 2 非晶層，以汽相育成手段形成接合於第 2 非晶層且由 p 型磷化硼系半導體層所構成之 p 型上部包覆層。

(19)如上述(18)記載之磷化硼系半導體發光元件之製造方法，其特徵為，在對汽相育成區域供應之硼源的含硼化合物、及磷源的含磷化合物之濃度比率(所謂 V/III 比率)為 0.2 以上、50 以下，且溫度保持超過 250℃、低於 750℃ 之狀態下，以汽相育成手段在該 n 型發光層上形成第 1 非晶層。

(20)如上述(18)記載之磷化硼系半導體發光元件之製造方法，其特徵為，在保持 1000℃ 以上、1200℃ 以下之溫度的第 1 非晶層上，以 V/III 比率大於第 1 非晶層之汽相育成時之 V/III 比率實施第 2 非晶層之汽相育成。

(21)如上述(17)或(18)記載之磷化硼系半導體發光元件之製造方法，其特徵為，在 750℃ 以上、1200℃ 以下之溫度、V/III 比率為 600 以上、2000 以下實施 p 型上部包覆層之汽相育成。

(12)

(22)如上述(18)記載之磷化硼系半導體發光元件之製造方法，其特徵為，第1非晶層、第2非晶層、以及p型上部包覆層皆由磷化硼(BP)所構成。

(23)一種發光二極體，其特徵為，由上述(1)~(16)之其中任一項所記載之磷化硼系半導體發光元件所構成。

【實施方式】

用以製造本發明之磷化硼系半導體發光元件的積層構造體，係以基板方式形成矽(Si)單晶(矽)、氮化鎵(GaN)、磷化鎵(GaP)等 III-V 族化合物半導體單晶、及藍寶石(Al_2O_3 單晶)等之氧化物單晶。將 p-上側型積層構造體配設於導電性單晶基板上時，以使用 n 型傳導性基板為佳。例如，可利用磷(P)摻雜 n 型矽單晶基板。

單晶基板之表面上，配設著 n 型下部包覆層。n 型下部包覆層係利用例如有機金屬化學氣相磊晶(MOCVD)法等汽相育成手段堆積而成。p-上側型發光元件時，配置於單晶基板及發光層間之下部包覆層應以呈現 n 型傳導、室溫電阻率(=比電阻)為 1 歐姆·公分($\Omega \cdot \text{cm}$)以下之低電阻導電層來形成為佳。n 型下部包覆層係由 n 型化合物半導體所構成，例如，由 n 型氮化鎵等之 III-V 族化合物半導體所構成。尤其是，電阻率低於 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 之低電阻 n 型磷化硼，適合應用於構成 n 型下部包覆層。

下部包覆層上配設著發光層。發光層係由 n 型 III 族氮化物半導體所構成。發光層可利用汽相育成手段積層而

(13)

成。發光層係由具有對應於期望發光波長之禁帶寬度的半導體材料所構成。例如，放射藍色頻帶之光的發光層，可由直接轉移型之氮化鎵銦(組成式 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$: $0 < X < 1$)或氮磷化鎵(組成式 $\text{GaN}_y\text{P}_{1-y}$: $0 < Y < 1$)等所構成。若適度選擇銦(In)組成比($=1-X$)或磷(P)組成比($=1-Y$)，亦可構成可發出紫外至近紫外頻帶及綠色頻帶之發光的發光層。例如氮化鎵系混晶之纖維鋅結晶型(Wurtzite)時，因為價電子帶之頻帶的退化構造，較易獲得 n 型傳導層而較難獲得 p 型。因此，n 型之 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq X \leq 1$)等之 III 族氮化物半導體可應用於用以構成 n 型發光層之材料。

發光層以具有井層及阻障層之量子井結構的發光層為佳。若為量子井結構，則可得到發射光譜之半值寬度較小、具優良單色性之發光。量子井結構方面，可以為含有數量上為唯一之井層的單一量子井(SQW)構造，亦可以為周期性反復積層井層及阻障層之接合對而為具有複數井層之多量子井(MQW)構造。

n 型發光層上，配設著和 n 型下部包覆層之傳導型相反的 p 型上部包覆層。p 型上部包覆層係由 p 型磷化硼系半導體所構成，用以取代因為上述價電子帶之頻帶構造而不易得到低電阻之 p 型導電層的 III 族氮化物半導體。由單體之磷化硼(BP)所構成為佳。最好由多晶之磷化硼所構成。

由 p 型磷化硼系半導體所構成之上部包覆層，在本發明中係利用由發光層上之磷化硼系半導體所構成之非晶層

(14)

來形成。

磷化硼系半導體係含有硼(元素符號：B)及磷(元素符號：P)之等軸晶體閃鋅礦結晶型的 III-V 族化合物半導體。例如， $B_\alpha Al_\beta Ga_\gamma In_{1-\alpha-\beta-\gamma} P_{1-\delta} As_\delta$ ($0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta < 1$)、及 $B_\alpha Al_\beta Ga_\gamma In_{1-\alpha-\beta-\gamma} P_{1-\delta} N_\delta$ ($0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta < 1$)。更具體而言，係含有單體之磷化硼(BP)、磷化硼鎵銦(組成式 $B_\alpha Ga_\gamma In_{1-\alpha-\gamma} P$ ： $0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$)、氮磷化硼(組成式 $BP_{1-\delta} N_\delta$ ： $0 \leq \delta < 1$)、或砷磷化硼(組成式 $B_\alpha P_{1-\delta} As_\delta$)等之複數 V 族元素的混晶。尤其是，單體之磷化硼(BP)係磷化硼系半導體混晶之基本構成要素，若以較廣禁帶寬度之 BP 做為基材，則可形成禁帶寬度較廣之磷化硼系混晶。

由磷化硼所構成之非晶層，係利用以例如三氯化硼(分子式： BCl_3)或三氯化磷(分子式： PCl_3)做為出發原料之鹵素(halogen)法(參照「日本結晶成長學會誌」、Vol.24、No.2(1997)、150 頁)的汽相育成。又，利用以硼烷(分子式： BH_3)或二硼烷(分子式： B_2H_6)、及磷(分子式： PH_3)等做為原料之氫化法(參照 J. Crystal Growth, 24/25(1974)、193~196 頁)、或者分子束磊晶法(參照 J. Solid State Chem., 133(1997)、269~272 頁)的汽相育成。又，利用以有機硼化合物及磷之氫化合物做為原料之有機金屬化學氣相磊晶(MOCVD)法(Inst. Phys. Conf. Ser., No.129(IOP Publishing Ltd. (UK、1993)、157~162 頁)的

(15)

汽相育成。

尤其是，MOCVD 法因係以三乙基硼（分子式： $(C_2H_5)_3B$ ）等易分解性物質做為硼源，故為低溫之非晶層汽相育成的有效生長手段。例如，利用三乙基硼/磷（分子式： PH_3 ）/氫（ H_2 ）反應系常壓（大致為大氣壓）或減壓 MOCVD 法，實施 $250^\circ C$ 以上、 $1200^\circ C$ 以下之生長。超過 $1200^\circ C$ 之高溫時，容易形成 $B_{13}P_2$ 等之多體磷化硼結晶（參照 J. Am. Ceramic Soc., 47(1)(1964)、44~46 頁），而無法安定形成由單體磷化硼所構成之非晶。超過 $750^\circ C$ 之高溫時，會呈現容易形成含有硼及磷之多晶層的傾向，然而，此種高溫區域之生長時，若針對硼源減少磷源之供應量，亦即，降低所謂 V/III 比率，則可形成非晶層。例如，利用上述反應系之 MOCVD 法時，若將 V/III 比率（= $(C_2H_5)_3B/PH_3$ 之供應濃度比率降低為 0.2 以上、50 以下之範圍的低比率，則在相對較高溫區域亦可安定形成非晶層。

若發光層為量子井結構，則由磷化硼系半導體所構成之非晶層，可配設於形成發光層之量子井結構的最表面側之終端（最終端）的井層或阻障層之某一層上，然而，以接合於其最終端之阻障層的方式配設之積層構成為最佳。以接合於井層之方式配設之最終端阻障層，具有井層之覆膜層的機能，可有效抑制非晶磷化硼系半導體層之汽相育成時因例如昇華所導致之井層的消失。在形成阻障層或井層之 III 族氮化物半導體層的汽相育成溫度以下之低溫時，

(16)

配設非晶磷化硼系半導體層之手法，具有可有效防止例如銦(In)等之冷凝所造成之井層的熱變性之效果。尤其是，若以低於井層之低溫實施汽相育成，則係可同時有效避免井層及阻障層之熱變性的手法。然而，雖然以低於阻障層及井層之低溫實施汽相育成較佳，然而，如前面所述，形成非晶磷化硼系半導體層上，若為低於 250℃ 之低溫，則因為構成元素之原料的熱分解效率較低故不宜。

又，非晶層之層厚可以利用例如透射型電子顯微鏡(TEM)觀察來實測，形成之層是否為非晶，可以電子束繞射或 X 線繞射之繞投影像來判定。非晶層之電子束繞投影像係暈輪(halo)。又，構成非晶層之硼及磷的化學計量組成比率方面，可以利用例如螺鏟(Auger)電子分光法等之硼元素及磷元素的定量分析值來求取。

非晶層可以為單層構造，然而，亦可以為 2 層或 2 層以上之多層構造。多層構造時，以下會將連接於發光層之非晶層稱為第 1 非晶層，而將連接於上部包覆層之非晶層稱為第 2 非晶層。

為了形成和發光層均一密合之第 1 非晶層，應將 V/III 比率設定於上述範圍內之相對較高的比率。例如，以 45 之 V/III 比率來形成。以 V/III 比率為相對較高之比率所形成之非晶磷化硼層，係載體(電洞)濃度為 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下之電阻較高的層。換言之，和發光層之密合性較佳之第 1 非晶層，應由化學計量組成含硼及磷之高電阻層所構成。

(17)

第 1 非晶層會對第 2 非晶層提供「吸附部位」，而具有促成均一汽相育成之作用。爲了促成第 2 非晶層之均一汽相育成，第 1 非晶層應爲足以充份均一覆蓋發光層表面之約 1nm 以上的層厚，最好爲 2nm 以上、50nm 以下之層厚。另一方面，如上面所述，因爲第 1 非晶層係電阻相對較高之層，爲了使驅動發光元件之動作電流能順暢流通，第 1 非晶層之層厚應爲 50nm 以下。其次，第 1 非晶層之層厚以 5nm~20nm 之層厚爲佳。第 1 非晶層之層厚，可以調整對成長區域供應硼原料之供應時間來進行控制。

若構成上，上述第 1 非晶層上配設著以高於上述非晶層之高溫實施汽相育成所得之磷化硼系半導體所構成的第 2 非晶層，則在 as-grown 狀態下即可輕易在其上形成低電阻之 p 型磷化硼系半導體單晶層。此種可在室溫下形成低電阻 p 型磷化硼系半導體單晶層之第 2 非晶層，可利用相對於磷原子等第 V 族元素在化學計量上含有較充份之硼等第 III 族元素的磷化硼系半導體層來形成。當量上充份含有硼之第 2 非晶層，適合以高於用以形成位於其下方之第 1 非晶層的溫度之高溫來形成。例如，可採用下述手法，亦即，在發光層上以 350℃~650℃ 之範圍的溫度形成第 1 非晶層後，在 1000℃~1200℃ 之範圍的溫度下形成第 2 非晶層，前述第 2 非晶層係以 as-grown 來形成低電阻之 p 型磷化硼系半導體結晶層爲目的之基底層。亦可採用變更汽相育成手段並形成此雙方之非晶層的手法，然而，在形成配設於發光層上之第 1 非晶層後，再形成以獲

(18)

得 p 型磷化硼系半導體結晶層爲目的之基底的第 2 非晶層，此手法較爲簡單便利。以相對較高之溫度形成 p 型磷化硼系半導體結晶層之基底的第 2 非晶層時，以接合於發光層之方式配設之第 1 非晶層，具有保護層之機能，可發揮抑制發光層之熱分解的作用。

在第 1 非晶層上積層由 p 型磷化硼系半導體所構成之第 2 非晶層。利用第 1 非晶層之作用而強化和發光層之密合性的第 2 非晶層，具有形成 p 型磷化硼結晶層之作用。由磷化硼所構成之第 2 非晶層，亦可以如以上所述之汽相育成手段來形成。爲了有效率地形成 p 型上部包覆層，第 2 非晶層應由化學計量上硼含量多於磷含量、呈現 p 型傳導之非晶磷化硼層所構成。汽相育成時之 V/III 比率愈小，則可形成含有愈多硼之非晶磷化硼層。又，載體(電洞)濃度會隨著硼之化學當量的增大而增加。第 2 非晶層之載體濃度應爲 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以下。相對的，室溫下之受體濃度應爲 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下。因爲存在過多施體(donor)成分，會對受體成分實施電性補償，電洞濃度小於上述範圍值之第 2 非晶層大致爲高電阻層，例如，會有得到順向電壓(Vf)較低之 LED 的問題。相反的，大於上述範圍值時，第 2 存在於非晶層內部之過剩受體成分會擴散並侵入發光層，對發光層之 n 型載體(電子)實施電性補償，而有發光層之電阻增加的問題。

又，第 1 非晶層及第 2 非晶層皆由未故意摻雜雜質之

(19)

磷化硼層所構成，亦即，由所謂未摻雜(undope)之磷化硼層所構成。磷化硼之非晶層之汽相育成時，雜質會從非晶層擴散至發光層，可避免發光層之電阻產生變動。第 2 非晶層係以形成 p 型上部包覆層之呈現 p 型傳導的多晶磷化硼層為目的之基底層，其層厚應為 2nm 以上、450nm 以下。低於 2nm 之極薄膜無法充分均一覆蓋第 1 非晶層之表面，因此，無法得到層厚及載體濃度之面向均一性皆十分良好之 p 型上部包覆層。超過 450nm 之層厚時，因會成為含有大量硼之非晶層，故有無法獲得表面平坦之非晶層的問題。

第 1 非晶層及第 2 非晶層之良好成膜溫度並不相同。因為此兩層之機能並不相同。以下，針對各層之形成步驟進行詳細說明。

以接合於基底結晶表面之方式形成之第 1 非晶層，其目的係在緩和基底結晶及 p 型磷化硼結晶層間之格子失配(mismatch)。利用此層之形成，可形成和基底結晶之密合性更為良好且幾乎沒有錯合差排之 p 型磷化硼結晶層。

具有此機能之第 1 非晶層之形成上，係對汽相育成區域供應含硼化合物(硼原料)及含磷化合物(磷原料)，在超過 250℃、低於 750℃ 之溫度下實施汽相育成。為了在超過 250℃、低於 750℃ 之溫度下實施第 1 非晶層之汽相育成，係在將基底結晶配置於汽相育成區域後，將基底結晶加熱至超過 250℃、低於 750℃ 之溫度，再實施第 1 非晶層之汽相育成即可。又，成膜溫度(基底結晶之溫度)為

(20)

250℃ 以下時，硼原料及磷原料無法進行充分之熱分解，而可能無法形成含有硼及磷之層，750℃ 以上時，形成層會成為多晶構造或單晶構造，而可能無法形成非晶層。

以較低之 V/III 比率實施第 1 非晶層之汽相育成時，可有效率地形成良好之第 1 非晶層。具體而言，爲了在上述成膜溫度下安定地形成第 1 非晶層，V/III 比率應爲 0.2 以上、50 以下，2 以上、50 以下更好。例如，成膜法若爲鹵素汽相育成法而原料爲三溴化硼(化學式： BBr_3)及三氯化磷(化學式： PCl_3)時，V/III 比率應爲 10 左右。V/III 比率若太低，則可能形成由球狀硼結晶體集合而成之表面缺乏平坦性之層，因而可能導致後來形成之 p 型磷化硼結晶層之表面平坦性較差。另一方面，V/III 比率若爲超過 50 之高比率時，有時會形成多晶層，而可能無法安定地形成第 1 非晶層。

本發明之第 1 非晶層，應爲含有之硼原子及磷原子當中具有較大化學計量之硼原子的 p 型傳導層，其理由如下所示。如後面所述，爲了安定地得到 p 型磷化硼結晶層，第 2 非晶層應爲 p 型傳導層。其次，第 2 非晶層因係承繼第 1 非晶層之性質來進行生長，故爲了得到 p 型傳導層之第 2 非晶層，第 1 非晶層以 p 型傳導層爲佳。

第 1 非晶層之層厚應爲 2nm 以上、50nm 以下。第 1 非晶層之層厚低於 2nm 時，可能無法充分且均一地覆蓋基底結晶之被堆積面的表面。結果，無法均等緩和熱膨脹率之差異等所產生之歪斜，而可能導致 p 型磷化硼結晶層

(21)

從基底結晶剝離。第 1 非晶層之層厚若為 2nm 以上，可均一覆蓋基底結晶之表面，而不會發生前述問題。又，第 1 非晶層亦具有表面保護層之機能，可抑制形成第 1 非晶層時之基底結晶的熱分解，層厚若為 2nm 以上，可安定地獲得此機能。尤其是，基底結晶若採用容易因 V 族元素之揮散等而產生熱分解之 III 族氮化物半導體等時、或第 1 非晶層之成膜溫度為較高溫度時，此機能極為重要。又，第 1 非晶層之層厚愈厚時，當然更能發揮其基底結晶之表面保護層的機能。另一方面，層厚若越過 50nm，因第 1 非晶層之內部可能產生單晶粒或多晶層，故應避免。

第 2 非晶層具有用以形成 p 型磷化硼結晶層之被堆積層的機能，利用形成此層，可以更容易且更安定地形成 p 型磷化硼結晶層。又，第 2 非晶層亦具有保護層之作用，在實施第 2 非晶層之汽相育成時可抑制第 1 非晶層之熱分解。

第 2 非晶層和第 1 非晶層相同，係對汽相育成區域供應含硼化合物(硼原料)及含磷化合物(磷原料)實施汽相育成而形成。第 2 非晶層之汽相育成法方面，可以採用和第 1 非晶層形成時相同之汽相育成法，亦可採用不同之汽相育成法，然而，以生產效率等之觀點而言，以前者為佳。又，採用不同汽相育成法時，例如，亦可在二硼烷(B_2H_6)/磷(PH_3)/氫(H_2)系氫化法實施第 1 非晶層之生長後，再以 MOCVD 汽相育成法實施第 2 非晶層之形成等，選擇適度之組合。

(22)

本發明之第 2 非晶層的構成上，其組成中之硼原子及磷原子應含有較多化學計量之硼原子。利手形成此第 2 非晶層，可在其上安定形成 p 型磷化硼結晶層。化學計量之組成上，硼原子數及磷原子數之比率為 1：1 時為等量，然而，例如形成由磷化硼所構成之第 2 非晶層時，應以硼原子數比磷原子數多出約 0.5～1.0%來實施成膜。

第 2 非晶層之成膜溫度應為 1000℃ 以上、1200℃ 以下。在此溫度實施成膜，可安定形成化學計量上具有較多硼之第 2 非晶層。又，因為基底結晶上已經形成第 1 非晶層，故第 1 非晶層具有表面保護層之機能，即使在 1000℃ 以上之高溫實施第 2 非晶層之成膜，亦可抑制基底結晶之熱分解。

實施第 2 非晶層之成膜時，V/III 比率應為和第 1 非晶層相同之 2 以上、50 以下，然而，因為第 2 非晶層之良好成膜溫度為高於第 1 非晶層之高溫，故應以大於第 1 非晶層形成時之 V/III 比率的 V/III 比率來實施成膜。為了以大於第 1 非晶層形成時之 V/III 比率來實施成膜，例如，以和第 1 非晶層形成時相同之供應量對汽相育成區域供應硼原料(III 族原料)，同時增加磷原料(V 族原料)之供應量，以較大之 V/III 比率實施第 2 非晶層之成膜即可。實施第 2 非晶層之成膜時，應在前述範圍內設定較高之 V/III 比率，如此即可形成具有優良表面平坦性之第 2 非晶層。又，設定愈高之 V/III 比率，則實施第 2 非晶層之汽相育成時，亦可得到抑制構成第 1 非晶層之硼及磷等之

(23)

揮散的效果。

和第 1 非晶層相同，第 2 非晶層之適度層厚為 2nm 以上、50nm 以下。尤其是，若以基底結晶為 n 型 III 族氮化物半導體來構成具有 pn 接合型發光部之化合物半導體發光元件的 pn 接合構造時，第 1 及第 2 非晶層之層厚合計應為 100nm 以下。因為第 1 及第 2 非晶層當中之至少第 2 非晶層具有化學計量上含有較多硼之組成，可將因第 1 及第 2 非晶層之存在而妨礙元件動作電流流至發光部之現象抑制於較低程度，然而，若第 1 及第 2 非晶層為 π 型之 p 型層等時，其層厚之合計若超過 100nm，則因第 1 及第 2 非晶層之存在而妨礙元件動作電流流至發光部之現象會擴大。

第 2 非晶層上配設著由 p 型磷化硼所構成之 p 型上部包覆層。上部包覆層亦可利用和第 1 及第 2 非晶層相同之上述汽相育成手段來形成。為了形成具有良好歐姆特性之 p 型電極，成為上部包覆層之 p 型磷化硼層應由電阻率較小之低電阻導電層所構成。尤其是，應以室溫下之電阻率為 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下之多晶未摻雜 p 型磷化硼所構成。由此種低電阻 p 型導電層所構成之上部包覆層，可以當做 p 型歐姆電極形成用接觸層使用。電阻率為 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下之 p 型上部包覆層的形成上，係以室溫下之受體濃度為 $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以下、室溫下之載體濃度為 $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以下的第 2 非晶磷化硼層做為基底層為前提。成為 p 型上部包覆層之多晶層會承

(24)

繼成爲基底層之非晶磷化硼層的 p 型傳導性而生長。

硼較多而磷不足之第 2 非晶層的量之過多與不足的狀態，會直接影響形成上部包覆層之多晶磷化硼層。因此，亦會直接反映於第 2 非晶層之電性性質，上部包覆層係由呈現 p 型傳導之多晶層所構成。在形成 p 型導電層之如上所述之低電阻率 p 型磷化硼、以及以和第 2 非晶層相同之 V/III 比率來形成低電阻 p 型磷化硼上，以第 2 非晶層時以上、1200℃ 以下之高溫來形成係良好策略。又，和第 2 非晶層相同之 V/III 比率爲上述適當範圍內之較低比率時，有利於在 as-grown 獲得電阻率較低之 p 型多晶層。構成上部包覆層之多晶 p 型磷化硼層之室溫下的載體濃度應爲 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 至 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。低於 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 之低載體濃度時，室溫下之移動度會提高，而無法得到 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之低電阻率的 p 型傳導層。超過 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 之高載體濃度時，發光層之發光被吸收之比率會增加，不利於高發光強度之 LED。又，室溫時之受體濃度應爲 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下。受體濃度爲超過 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 之多量時，因會得到表面朝雜亂之磷化硼多晶層，故不利於後述歐姆電極之配設。

LED 或面發光型 LD 等之發光層發光朝垂直上方外部射出之 p-上側型發光元件，p 型上部包覆層應由發光層之發光可以高效率透射至外部之多晶的未摻雜 p 型磷化硼所構成。使發光透射至外部的能力(稱爲透射率)會隨著 p 型上部包覆層之層厚的增加而呈現指數函數之減少。因此，

(25)

具有上述良好載體濃度之 p 型上部包覆層的最大層厚為 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ($=5 \mu \text{ m}$) 以下時，可形成具有良好透射率之 p 型上部包覆層。以多晶層構成 p 型上部包覆層，則可有效吸收因為和發光層構成材料間之格子失配所造成之歪斜，採用較厚之多晶層亦可減少複印至發光層的歪斜。因此，可提高防止發光層之發光波長呈現不安定變動之效果，前述不安定變動係由歪斜之複印所導致。另一方面，面狀 LED 時，p 型上部包覆層之下方發光層的廣大範圍應有以驅動元件為目的之順向電流流過，故 p 型上部包覆層之層厚應為 50nm 以上。

例如，採用載體濃度為 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、層厚為 $1 \mu \text{ m}$ 之多晶 p 型磷化硼層時，可形成兼具窗層之機能的上部包覆層，前述窗層對波長為 450nm 之藍色光具有超過 40% 之透射率。若採用維持 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之電阻率、載體濃度更低、層厚更薄之多晶 p 型磷化硼層，則可構成透射率更高之 p 型上部包覆層。P-上側型氮化物半導體 LED 時，成為上部包覆層之 p 型 III 族氮化物半導體層的電阻率會較高，而無法充分發揮使順向電流均等擴散至發光層之全面的作用。因此，傳統之 III 族氮化物半導體 LED 時，一般會為了使順向電流以平面方式擴散至 p 型包覆層上，而配設鎳(元素符號：Ni)等之透光性電極。然而，因為此種金屬膜或金屬氧化物會吸收發光，故發光之透射率會低於 40%。依據本發明之構成，可在無需配設以擴散順向電流為目的之透光性電極之情形下，形成對外部之發光

(26)

透射率十分良好之 p 型上部包覆層，而有十分簡便即可提供發光元件之優點。

若存在由磷化硼系半導體所構成之非晶層，則不但具有可形成由低電阻 p 型磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層之效果以外，尚具有可形成由位錯密度較小之良質之磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層的效果。形成於格子整合性欠佳之結晶基板上的發光層，貫通發光層之內部的位錯密度大多為較大之約 10^{10}cm^{-2} 。本發明之以接合於發光層配設之磷化硼系半導體所構成之非晶層，具有利用和發光層之接合界面阻止其侵入由此存在高密度位錯之 p 型磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層。因此，因為由磷化硼系半導體所構成之非晶層的存在，可形成由在 as-grown 下形成呈現 p 型傳導且位錯密度為 $1 \times 10^3 \text{cm}^{-3}$ 以下之具優良結晶性之低電阻磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層。此低位錯密度且為低電阻之 p 型磷化硼系半導體層，有利於用以構成一種 p 型包覆層，前述 p 型包覆層可防止因為位錯而導致之元件驅動電流局部外漏所造成之崩潰。

由 p 型磷化硼系半導體所構成之上部 p 型包覆層的成膜溫度應為 1000°C 以上、 1200°C 以下。成膜溫度若超過 1200°C ，則可能出現產生 B_{13}P_2 等之多體的問題。

又，此步驟中，V/III 比率應大於第 1 及第 2 非晶層之汽相育成時之 V/III 比率，具體而言，為 600 以上、2000 以下。

(27)

化學計量上含有較多硼之第 2 非晶層上，即使不刻意摻雜用以附與 p 型傳導之雜質(P 型雜質)，在未摻雜之狀態下亦會形成 p 型磷化硼結晶層。例如，以三乙基硼 $((C_2H_5)_3B)$ /磷 (PH_3) /氫 (H_2) 系 MOCVD 法在 $1025^\circ C$ 下實施成膜，則可在未摻雜之情形下形成載體(電洞)濃度為 $2 \times 10^{19} cm^{-3}$ 程度、電阻率為 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ 程度之低電阻 p 型磷化硼結晶層。

如上所示，本發明很容易即可在未摻雜之情形下形成 p 型磷化硼結晶層，然而，亦可摻雜矽(Si)等之 p 型雜質來形成 p 型磷化硼結晶層。因為矽雜質在含有硼多於含有磷之磷化硼結晶層明顯具有 p 型雜質之作用，故可利用摻雜矽來形成低電阻磷化硼結晶層。矽之摻雜源如矽烷(分子式： SiH_4)、二矽烷(分子式： Si_2H_6)、四氯化矽(分子式： $SiCl_4$)等鹵矽烷化合物，亦可使用 $Si_2H_6-H_2$ 混合氣體等之混合氣體。

又，因矽雜質在含有較多磷之磷化硼結晶層具有 n 型雜質之作用，而會對受體(acceptor)實施電性補償(compensation)，若將其摻雜於含有較多磷之磷化硼層會得到反效果，而形成高電阻之磷化硼層。

p 型上部包覆層之表面會配設 p 型電極。p 型電極應由底面電極及 p 型歐姆電極所構成。底面電極應接觸 p 型上部包覆層之表面。

因為 p 型上部包覆層在 as-grown 狀態已經是低電阻，故用以驅動元件之電流(元件驅動電流)只會從上部包

(28)

覆層流至位於正下方區域之發光層。爲了避免元件驅動電流出現此種短路流通，接觸上部包覆層之表面的底面電極應由相對於構成 p 型上部包覆層之 p 型磷化硼系半導體不會呈現歐姆接觸性之非歐姆性材料所構成。適合用以構成 p 型電極之底面電極的材料，例如，含有第 IV 族元素之金・錫 (Au・Sn) 合金、或金・矽 (Au・Si) 合金。錫 (Sn) 之原子半徑大於構成磷化硼之硼 (B) 及磷 (P)。因此，合金 (alloy) 處理等時，可有效避免對由 p 型磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層之內部的熱擴散，且可有效維持由 p 型磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層的良好結晶性。

金・矽 (Au・Si) 合金因爲含有在磷化硼系半導體更不易擴散之矽元素，故可更有效地抑制矽之熱擴散所導致之 p 型磷化硼系半導體結晶層的雜亂化。另一方面，利用真空蒸鍍手段等手段實施形成時，需要高於金・錫合金時之溫度環境。因此，形成 p 型磷化硼系半導體層、以及可進一步防止發光層之熱變性的底面電極時，最好採用金・錫合金。又，爲了防止熱擴散所造成之 p 型磷化硼系半導體結晶層、及發光層出現結晶上的雜亂，則應以金・矽合金膜形成底面電極。無論利用何種合金膜，只要以非歐姆性材料構成 p 型電極之底面電極，即可避免元件動作電流經由低電阻 p 型上部包覆層流至正下方之發光層的短路流通。

又，用以形成底面電極之材料，亦可採用如鎳 (Ni)、

(29)

鈦 (Ti)、釩 (V) 等之過渡金屬。尤其是，鈦 (Ti) 與成爲 p 型上部包覆層之 p 型磷化硼層對順向電流會形成高蕭基特阻障，而且因爲密合性較大，故適合用以構成底面電極。

若配設和底面電極爲電性接觸且由和 p 型磷化硼系半導體成歐姆接觸之材料所構成之 p 型歐姆電極，則被底面電極阻害流通之元件動作電流，可有效地擴散至 p 型上部包覆層之廣泛範圍。

以實例來進行說明，發光經由 p 型包覆層透射至外部之方式之 LED 時，位於 p 型電極之投影區域的發光層之發光，因爲會被 p 型電極阻蔽，無法有效率地取出至外部。若在底面電極上形成由和 p 型上部包覆層成歐姆接觸之材料所構成之歐姆性電極，則 p 型電極之投影區域以外之元件動作電流會以平面方式流通至發光層之廣泛範圍。和 p 型磷化硼系半導體成歐姆接觸之電極可以由例如含第 11 族元素之金・鈹 (Au・Be)、金・鋅 (Au・Zn) 合金等所構成。尤其是，由金・鈹合金所構成時，可形成和底面電極間具有優良之密合性且接觸電阻較低之歐姆電極。此種以由非歐姆性材料所構成之底面電極、及歐姆性材料所積層而成之 p 型電極，具有如下之作用，亦即，利用由對 p 型磷化硼系半導體爲高接觸電阻之非歐姆材料所構成之底面電極阻礙流通之元件動作電流，會在 p 型電極之投影區域以外之未阻蔽發光區域流通，亦即，會在對外部開放之發光區域流通。爲了使元件驅動電流均等流通於開放之發光區域的廣泛範圍，p 型歐姆電極之配置上，不論形狀或

(30)

是間隔，皆應為可在開放之發光區域形成均等之電位分布。此種 p 型歐姆性電極之配置手段，可實現發光區域面具有均一強度之發光的高發光強度 LED。

此歐姆電極之配設上，應延伸並和底面電極之配設區域以外之 p 型上部包覆層表面接觸。例如，由以發光元件之平面形狀為中心之對稱延伸的線狀電極來構成歐姆電極。又，例如，由以平面形狀之中心為中心之同心圓狀且互相電性導通之圓環狀電極來構成歐姆電極。由這些材料所構成之具有期望形狀之歐姆電極的加工上，可以利用眾所皆知之採用光刻法之圖案化技術或選擇蝕刻技術。

底面電極及歐姆電極之間若配設由過渡金屬或白金 (Pt) 所構成之中間層，則可保持上述底面電極之蕭基特接觸性 (非歐姆接觸性) 的機能。由過渡金屬所構成之中間層，可抑制構成歐姆電極之材料成分擴散、侵入底面電極，而發揮可維持底面電極之蕭基特接觸機能的功能。中間層應由最能防止底面電極及歐姆電極間之各電極構成成分之相互擴散之鉬 (Mo)、鎳 (Ni)、或白金 (Pt) 所構成。又，形成中間層之過渡金屬的厚度應為 5nm 以上、200nm 以下。低於 5nm 之薄膜時，無法充分抑制電極構成成分之相互擴散，而可能使底面電極之電極具有非蕭基特性接觸性，例如可能成為歐姆性接觸。另一方面，中間層若由超過 200nm 之厚膜所形成時，則和其接觸配設之歐姆電極及 p 型上部包覆層之間隔會擴大。因此，在底面電極之周圍，歐姆電極及 p 型上部包覆層之間會出現間隙，而有

(31)

元件驅動電流之輸入電阻增加的問題。

利用由 n 型 III 族氮化物半導體所構成之發光層、發光層上之由 p 型磷化硼系半導體所構成之上部包覆層、以及接觸 p 型上部包覆層之 p 型電極所形成之磷化硼系半導體發光元件上，由磷化硼系半導體所構成之非晶層具有防止發光層出現熱劣化之作用，前述磷化硼系半導體之配設上，係接合於由 n 型 III 族氮化物半導體所構成之發光層。

又，由磷化硼系半導體所構成之非晶層具有防止緣自發光層之位錯傳播的作用，前述磷化硼系半導體之配設上，係接合於由 n 型 III 族氮化物半導體所構成之發光層。

由在高於第 1 非晶層之高溫下實施汽相育成而形成之磷化硼系半導體所構成之第 2 非晶層，具有基底層之作用，前述基底層可形成由在 as-grown 狀態下為低電阻之 p 型磷化硼系半導體所構成之上部包覆層。

配設於由 p 型磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層上的 p 型電極時，由形成 p 型上部包覆層之 p 型磷化硼系半導體、及具非歐姆接觸性之材料所構成之底面電極，係元件驅動電流流通時之電阻器，具有防止元件驅動電流流至位於發光不易透射至外部之 p 型電極之投影區域的發光層之短路流通的作用。

上述底面電極、以及成為 p 型電極之和 p 型磷化硼系半導體為歐姆接觸之 p 型歐姆電極，具有使元件驅動電流

(32)

優先流至對外部開放之發光區域的作用。

由磷化硼系半導體所構成之第 1 非晶層，在以接合於由磷化硼系半導體所構成之第 2 非晶層之方式配設時，具有提供用以促進第 2 非晶層之汽相育成之「吸附部位」的基底層之機能，例如，具有形成和發光層間有優良密合性之第 2 非晶層的作用。又，由未摻雜之磷化硼系半導體所構成第 1 及第 2 非晶層，具有避免因雜質之擴散及侵入所導致之發光層之傳導型反轉等之作用。

化學計量上含有多於磷之硼的第 2 非晶層，其化學當量之不均衡組成會傳承給形成上部包覆層之多晶磷化硼層，故具有形成適合用以形成 p 型上部包覆層之多晶磷化硼層的作用。

以接觸由磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層之方式配設且底面電極為非歐姆接觸性材料之 p 型電極，具有抑制元件動作電流流至正下方區域且優先將元件動作電流供應至發光容易透射至外部之發光層的作用。尤其是，以接觸 p 型上部包覆層表面之方式延伸配設之歐姆電極，具有使元件動作電流經由 p 型上部包覆層擴散至發光層之廣泛範圍的作用。

實施例 1

製造具有由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層、及由 n 型氮化鎵所構成之發光層之 pn 接合構造的 pn 接合型雙異質(double hetero)接合構造之發光二極體(LED)，當做磷

(33)

化硼系半導體發光元件之實例。第 2 圖係製造之 LED 的剖面構造之模式圖。

單晶基板 101 係採用磷(P)摻雜 n 型 {111}-矽單晶。首先，在單晶基板 101 之 {111} 表面上，以三乙基硼 $((C_2H_5)_3B)$ /磷 (PH_3) /氫 (H_2) 系常壓(大致為大氣壓)MOCVD 法，在 $925^\circ C$ 下實施由未摻雜 n 型磷化硼層所構成之下部包覆層 102 的汽相育成。成為下部包覆層 102 之 n 型磷化硼層的 formed 上，對汽相育成區域供應之原料的濃度比率，亦即，V/III 比率 $(=PH_3/(C_2H_5)_3B \text{ 比率})$ 約為 1.3×10^3 。又，其層厚為 300nm ，載體濃度為 $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 。以如上所示之方法形成之下部包覆層 102 在室溫下之禁帶寬度約為 3eV 。

其次，在下部包覆層 102 上，以三甲基鎵 $((CH_3)_3Ga)$ /氮 (NH_3) /氫 (H_2) 系常壓(大致為大氣壓)MOCVD 法，在 $850^\circ C$ 下形成層厚為 10nm 之發光層 103。發光層 103 係由銦(In)組成比 $(=1-X)$ 互相不同之複數相所構成之多相(multi-phase)構造的 n 型氮化鎵銦 $(Ga_xIn_{1-x}N)$ 結晶所構成。利用透射型電子顯微鏡(TEM)實施元素定量分析，可求取形成之發光層 103 的平均銦組成比 $(=1-X)$ 為 $0.12(12\%)$ 。

停止對汽相育成區域供應三甲基鎵而結束發光層 103 之汽相育成後，在氮 (NH_3) 及氫之混合環境下，將單晶基板 101 降溫至 $450^\circ C$ 。然後，在發光層 103 上，以 $(C_2H_5)_3B/PH_3/H_2$ 系常壓 MOCVD 法，在 $450^\circ C$ 下形成由未摻雜之磷化硼層所構成之第 1 非晶層 104。因第 1 非晶層

(34)

104 之化學計量上具有較多之硼，故為 V/III ($=\text{PH}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) 比率為 10 之汽相育成。又，其層厚為 15nm。

停止對汽相育成區域供應 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ 而結束第 1 非晶層 104 之形成後，接著，使 PH_3 及 H_2 流通至汽相育成區域，同時將單晶基板 101 昇至 1025°C 之溫度。

其次，在第 1 非晶層 104 上，以 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 系常壓 MOCVD 法，在 1025°C 下形成由未摻雜之磷化硼層所構成之第 2 非晶層 105。第 2 非晶層 105 之汽相育成時之 V/III 比率為 15，使第 2 非晶層 105 成為化學計量上硼多於磷之 p 型傳導層。又，其層厚為 10nm。

結束第 2 非晶層 105 之汽相育成後，使對汽相育成區域供應之 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ 的供應量保持一定，只增加 PH_3 之供應量使 V/III 比率成為 1290。接著，在第 2 非晶層 105 上，以 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 系常壓 MOCVD 法，在 1025°C 下形成由未摻雜之 p 型磷化硼結晶層所構成之上部包覆層 106。上部包覆層 106 之層厚為 600nm。因係在超過 1000°C 之高溫下以如上述之低 V/III 比率實施汽相育成，所形成之上部包覆層 106 在化學計量上含有較多之硼。又，以通常之霍爾 (Hall) 效果法檢測此層，其室溫下之載體 (電洞) 濃度為 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 、電阻率為 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，而得到低電阻之上部包覆層 (p 型磷化硼結晶層)。

停止對汽相育成區域供應 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ 而結束上部包覆層 106 之生長後，在 PH_3 及 H_2 之混合環境下，將單晶基板 101 降至大約 600°C 之溫度。

(35)

如以上所示，在單晶基板 101 上依序實施下部包覆層 102、發光層 103、第 1 非晶層 104、第 2 非晶層 105、以及由 p 型磷化硼結晶層所構成之上部包覆層 106 之積層，形成積層體 20，

針對所得到之積層體 20 進行分析，第 1 及第 2 非晶層 104、105 之限制視野電子束繞投影像，皆為暈輪之圖案，確認這些層皆為非晶層。相對於此，上部包覆層 106 之限制視野電子束繞投影像係{111}-結晶層圖案，可知上部包覆層為 p 型磷化硼結晶層。

又，由 p 型磷化硼結晶層所構成之上部包覆層 106 之明視野 TEM 影像上，確認<111>-晶向之平行方向上存在雙晶或堆積缺陷，然而，幾乎無法辨識有錯合差排之情形。

其次，由場致發射型 AES 分析之硼(B)及磷(P)離子之強度比率可知，第 1 及第 2 非晶層 104、105、以及由 p 型磷化硼結晶層所構成之上部包覆層 106 之硼原子濃度相對於磷原子濃度多出了大約 0.5%。

其次，將形成積層體 20 之單晶基板 101 冷卻至將近室溫之溫度並從汽相育成區域取出後，在由形成積層體 20 表面之 p 型磷化硼結晶層所構成之上部包覆層 106 上的大致中央部上，配置由金・鈹(Au 為 99 質量%・Be 為 1 質量%)合金所構成之平面觀看時為圓形之 p 型歐姆(ohmic)電極 107。又，在單晶基板 101 之背面全面配設由鋁・銻(Al・Sb)合金所構成之 n 型歐姆電極 108。如以上所示，

(36)

製成平面觀看時一邊約為 $300\ \mu\text{m}$ 之正方形的 pn 接合型 DH 構造之 LED。

p 型及 n 型歐姆電極 107、108 間流過順向(forward)之 20mA 直流電流時之發光特性如下所示。

(1)發光色：藍紫

(2)發光中心波長：約 440nm

(3)亮度(晶片狀態)：約 6mcd

(4)順向電壓：約 3.5V

又，p 型及 n 型歐姆電極 107、108 間流過逆向之 10 μA 直流電流時之逆向電壓為 10V。

其次，由近視野發光影像可知，發光層 103 之大致全面會實施發光。其原因應如下所示，因為本實施例中係以低電阻 p 型磷化硼結晶層構成上部包覆層 106，故動作電流可經由上部包覆層 106 擴散至發光層 103 之廣泛範圍。又，本實施例中，因係在由 III 族氮化物半導體(氮化鎵銦)所構成之發光層上利用第 1 及第 2 非晶層 104、105 配設由 p 型磷化硼結晶層所構成之上部包覆層 106 的積層構成，故可提供局部崩潰(local breakdown)較少而整流特性較優之 LED。

實施例 2

第 3 圖係用以製造 pn 接合型雙異質(DH)接合構造之 LED12 的積層構造體 13 之剖面構造模式圖。第 4 圖係第 3 圖之 LED 的平面構造模式圖。

(37)

單晶基板 101 係採用(0001)-藍寶石(α - Al_2O_3 單晶)。
在單晶基板 101 之(0001)-表面上，利用常壓(大致為大氣壓)有機金屬氣相磊晶(MOVPE)手段，堆積由 n 型氮化鎵(GaN)所構成之下部包覆層 102。下部包覆層 102 係以三甲基鎵(分子式： $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)做為鎵(Ga)源且以氨(分子式： NH_3)做為氮源，在 1050°C 下實施堆積。形成下部包覆層 102 之 n 型 GaN 層之載體濃度因為矽(Si)之摻雜而調整成 $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，層厚則為 2800nm 。下部包覆層 102 之生長在停止上述鎵源之供應而結束後，在氮源($=\text{NH}_3$)及氫之混合環境下，將單晶基板 101 之溫度降至 750°C 。

然後，同時利用上述之鎵源、及銦(In)源之三甲基銦(分子式： $(\text{CH}_3)_3\text{In}$)，在 n 型下部包覆層 102 上形成由 n 型氮化鎵銦($\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$)所構成之井層 103a-1。構成井層 103a-1 之上述氮化鎵銦層，係由銦組成不同之複數相(phase)所構成之多相構造層，其平均銦組成為 $0.10(=10\%)$ 。井層 103a-1 之層厚為 10nm 。井層 103a-1 係利用上述之($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)/ NH_3/H_2 反應系常壓 MOCVD 手段，在 750°C 下以接合於由 n 型氮化鎵(GaN)所構成之阻障層 103b-1 的方式來配設。阻障層 103b-1 之層厚為 20nm 。阻障層 103b-1 上會再度配設由上述多相構造之 $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ 所構成之井層 103a-2。此井層 103a-2 之層厚為 8nm ，因為和構成量子井結構之發光層 103 的終端阻障層 103b-2 之接合，而形成適合用以形成更長波長之發光的傳導帶及價電子帶彎曲之頻帶(band)構造，故較先前

(38)

之井層 103a-1 為薄。其次，以接合於井層 103a-2 之方式，配設膜厚和先前之阻障層 103b-1 同樣為 20nm 之形成量子井結構之發光層終端的阻障層 103b-2。

在交互以 2 周期重層井層及阻障層來形成量子井結構之發光層 103 後，在氮源($=\text{NH}_3$)及氫之混合環境下使單晶基板 101 之溫度降至 450°C 。其次，在低於上述阻障層及井層之汽相育成溫度的溫度下，以接合於形成量子井結構之發光層 103 終端的阻障層 103b-2 之方式，配設由未摻雜之磷化硼(BP)所構成之第 1 非晶層 104。由磷化硼所構成之第 1 非晶層 104 係利用三乙基硼(分子式： $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$)/磷(分子式： PH_3)/ H_2 反應系常壓 MOCVD 手段來配設。第 1 非晶層 104 之層厚為 15nm。形成第 1 非晶層 104 後，在磷源($=\text{PH}_3$)及氫之混合環境下，使單晶基板 101 之溫度從 450°C 上昇至 1025°C 。

其次，使用和上述相同之 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反應系常壓 MOCVD 手段及汽相育成裝置，在高於第 1 非晶層 104 之高溫下以接合第 1 非晶層 104 之方式配設第 2 非晶層 105。因為將第 2 非晶層 105 之汽相育成時之 V/III 比率($=\text{PH}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$)設定成 16，故第 2 非晶層 105 係化學計量上硼(B)多於磷(P)之 p 型傳導層。在此高溫下實施汽相育成而成之第 2 非晶層 105 的層厚為 15nm。

接著，在 1025°C 下，利用和上述相同之 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反應系常壓 MOCVD 手段及汽相育成裝置，以接合於第 2 非晶層 105 之方式配設未摻雜之 p 型磷

(39)

化硼單晶層當做上部包覆層 106。成為上部包覆層 106 之未摻雜之 p 型磷化硼單晶層的層厚為 580nm。

在結束上部包覆層 106 之汽相育成並形成積層構造體 13 之後，使積層構造體 13 冷卻至接近室溫之溫度。其後，對 p 型上部包覆層 106 及發光層 103 實施電性或結晶構造評估。以一般電解 C-V(電容-電壓)法檢測到之 p 型上部包覆層 106 的載體濃度為 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，在 as-grown 狀態已經為低電阻之 p 型導電層。利用一般之剖面 TEM 技法檢測到之位錯密度方面，平均為低於 $1 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 。亦有部份區域之位錯密度為 $1 \times 10^2 / \text{cm}^2$ 以下。另一方面，構成發光層 103 之阻障層 103b-1、2 及井層 103a-1、2 之內部的位錯密度約為 $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 。又，形成量子井結構之發光層的阻障層及井層之層厚並無變化，尤其是，形成非晶層及異質(異種)接合之最終端阻障層之內部，未發現有因為高溫下之 GaN 分解而造成的微小空洞。尤其是，本實施例中，接合於形成量子井結構最終端之阻障層的第 1 非晶層、接合於前述第 1 非晶層且以更高溫度生長之第 2 非晶層、以及由以其為基底層形成之 p 型磷化硼所構成之上部包覆層皆由未摻雜層所形成，故可抑制摻雜雜質之擴散所造成之阻障層及井層之接合界面的雜亂化。

形成積層構造體 13 之表層的 p 型上部包覆層 106 之中央部上，配置著 p 型電極 204。p 型電極 204 之底面電極 204a，係由對 p 型磷化硼單晶形成非歐姆性接觸之金・錫(Au 為 99 重量%・Se 為 1 重量%)合金所構成。底面

(40)

電極 204a 之平面形狀為圓形，直徑為 130 μ m。底面電極 204a 上，配設著由金・鉍 (Au 為 99 重量%・Be 為 1 重量%) 所構成之 p 型歐姆電極 204b。由第 4 圖可知，p 型歐姆電極 204b 係由互相垂直相交且寬度為 60 μ m 之 2 條帶狀電極所構成。帶狀電極 204b 之垂直相交的交叉點係和圓形底面電極 204a 之平面形狀的中心點一致。又，帶狀電極 204b 係以在對 LED12 外部開放之發光區域 205 上延伸之方式配設。其次，為形成結線(接合)用之台座(pad)電極，在底面電極 204a 及底面電極 204a 上之帶狀電極 204b 上，覆蓋著厚度約為 1.7 μ m 之金 (Au) 的真空蒸鍍膜 204c。另一方之 n 型電極 108，則係以利用甲烷(分子式： CH_4)/氬(元素符號：Ar)/ H_2 混合氣體之電漿蝕刻法，如第 4 圖所示，除去不要之部份使下部包覆層 102 露出後，在將其以如第 3 圖及第 4 圖所示之方式配置於露出之表面上。

具有由上述構成所構成之 p 型電極 204、一邊為 300 μ m 之平面形狀為正方形之 LED12 上，確認會有順向之元件驅動電流流過的發光特性。LED13 會發射中心波長為 442nm 之藍色帶光。發射光譜之半值寬度為 120 毫電子伏特 (meV)。利用一般之積分球檢測之樹脂成型以前之晶片(chip)狀態的亮度為 7 毫燭光 (mcd)。又，p 型電極 204 之構成上，因為係以接觸由位錯密度特別小之 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 106 的方式配設，而不會出現如傳統例之經由位錯而使元件驅動電流流至量子井結構之發光層

(41)

103 之短路流通所造成之微小發光亮點。由近視野發光圖案亦可得知，對外部開放之發光區域 205 的大致全面會呈現均一發光強度。

又，因為 p 型電極 204 之構成上，係以接觸由低位錯密度之 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 106 的方式配設，故亦無局部崩潰 (local breakdown)。因此，故可提供 20mA 順向電流時之順向電壓 (所謂 V_f) 為約 3V、10 μ A 逆向電流時之逆向電壓 (V_r) 為 8V 以上之具有良好整流特性的 LED12。

實施例 3

第 5 圖係本實施例之 LED30 的剖面構造模式圖。又，第 6 圖係 LED30 之平面模式圖，第 5 圖係沿第 6 圖之虛線 A-A' 的剖面圖。單晶基板 301 係使用磷 (P) 摻雜之 n 型 (111)-Si 單晶。單晶基板 301 之 (111)-表面上，利用常壓 (大致為大氣壓) 有機金屬汽相育成 (MOCVD) 手段，堆積由未摻雜之 n 型磷化硼單體 (BP) 所構成之下部包覆層 302。n 型下部包覆層 302 係利用三乙基硼 (分子式： $(C_2H_5)_3B$) / 磷 (分子式： PH_3) / 氫 (H_2) 反應系在 950℃ 下形成。為了針對波長為 430nm ~ 460nm 之藍色帶光得到 40% 以上之反射率，n 型下部包覆層 302 之層厚為 240nm。在 n 型下部包覆層 302 之汽相育成時停止上述硼源之供應後，在磷 (PH_3) 及氫 (H_2) 之混合環境下使 Si 單晶基板 301 之溫度降至 825℃。

(42)

然後，利用三甲基鎵(分子式： $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)/三甲基銦(分子式： $(\text{CH}_3)_3\text{In}$)/氨(分子式： NH_3)/ H_2 反應系常壓MOCVD手段，以接合於n型下部包覆層302之方式配設n型氮化鎵銦($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ： $0 \leq X \leq 1$)層當做發光層303。形成n型發光層303之氮化鎵銦層，係由以銦組成比($=1-X$)不同之複數相(phase)所構成之多相構造(multi-phase)的 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 層所構成。銦之平均組成比為0.06(=6%)。此由n型 $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ 層所構成之發光層303的層厚為50nm。停止 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 及 $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ 之供應，結束n型 $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ 層之汽相育成。

在 NH_3 及 H_2 之混合環境下，使單晶基板301之溫度上昇至1000℃後，在發光層303上，利用上述 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反應系常壓MOCVD手段，形成由未摻雜之磷化硼層所構成之第1非晶層304。第1非晶層304係在V/III比率($=\text{PH}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$)為40下實施汽相育成。在此條件下實施汽相育成之磷化硼非晶層的受體濃度，利用一般電解C(電容)-V(電壓)法檢測時為 $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。又，以一般之霍爾(Hall)效果檢測法檢測時，室溫下之載體(電洞)濃度為 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。第1非晶層304之層厚為12nm。

暫時停止當做硼源使用之 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ 的供應而結束第1非晶層304之汽相育成後，持續供應磷源之 PH_3 及 H_2 ，並使單晶基板301之溫度上昇至1050℃。其次，在第1非晶層304上，利用 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反應系常壓MOCVD

(43)

手段形成由未摻雜之磷化硼所構成之第 2 非晶層 305。因為第 2 非晶層 305 之載體(電洞)濃度高於第 1 非晶層 304，會在 V/III 比率為 21 下進行生長。在此條件下實施汽相育成之未摻雜磷化硼非晶層的受體濃度，以一般之電解 C(電容)-V(電壓)法檢測時為 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。又，以一般之霍爾(Hall)效果檢測法檢測時，室溫下之載體(電洞)濃度為 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。未摻雜之第 2 非晶層 305 之層厚為 12 nm。

接著，利用 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反應系常壓 MOCVD 手段，在 1025°C 下，在第 2 非晶層 305 上配設由未摻雜之 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306。實施由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 的汽相育成時，其 V/III 比率會高於第 1 非晶層 304，而為和第 2 非晶層 305 相同之 21。由未摻雜之 p 型磷化硼所構成之上部包覆層的受體濃度，以一般之電解 C(電容)-V(電壓)法檢測時為 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。又，以一般之霍爾(Hall)效果檢測法檢測時，室溫下之載體(電洞)濃度為 $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，電阻率為 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 之層厚為 580 nm。停止硼源之 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ 之供應而停止由未摻雜之 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 之汽相育成後，在 PH_3 及 H_2 之混合環境下，冷卻至約 650°C 。接著，在氫氣流環境下冷卻至室溫。

冷卻後，進行磷化硼非晶層 304、305、及由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 之結晶構造解析。磷化硼非

(44)

晶層 304、305 未出現明確之 X 線繞射鋒，又，電子束繞射圖案亦為暈輪。由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 的 X 線反射繞射圖案上，主要之繞射鋒係除了閃鋅礦結晶型磷化硼之(111)結晶面的(111)-繞射鋒以外，尚會出現(311)-及(110)-繞射鋒等之次鋒。又，電子束繞射圖案上，許多對應磷化硼之 111-結晶面之繞射點(spot)會出現在 111-繞射環上。由此可知，由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 係多晶層。又，利用剖面 TEM 技法實施內部觀察時可知，由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 係由<110>晶向上之定向僅有少許差異之柱狀(111)-結晶集合而成之多晶層。至由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 的表面為止皆為多晶，並未形成單晶層。另一方面，形成下部包覆層 302 之 n 型磷化硼層的表層部係由(111)-結晶面所構成之單晶層。

由多晶之磷化硼所構成之上部包覆層 306 因係低電阻，故無需實施傳統上以形成低電阻層為目的之繁雜的熱處理，即可在其表面之中央部配設由鈦(Ti)所構成之底面電極 307a。鈦(元素符號：Ti)係以一般之電子束(beam)蒸鍍法所形成，層厚為 60nm。在直徑為 130 μ m 之平面形狀為圓形之底面電極 307a 上，以和其接觸之方式配設由白金(元素符號：Pt)所構成之中間層 307b。形成中間層 307b 之白金層係以和 Ti 相同之電子束蒸鍍法來形成，其層厚為 30nm。其次，以接觸中間層 307b 之方式配設由金・鈹(Au・Be)合金所構成之 p 型歐姆電極 307c。p 型歐姆

(45)

電極 307c 之配置上，會接觸底面電極 307a 之周邊之由多晶 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 的表面，且如第 6 圖所示，在由 p 型磷化硼所構成之上部包覆層 306 的表面上之元件外圍部配置成框狀及線狀。構成框狀電極 307c-1 及線狀電極 307c-2 之 Au·Be 電極的線寬為 $60\mu\text{m}$ 。p 型電極 307 係由 Ti 底面電極 307a/Pt 中間層 307b/Au·Be 歐姆電極 307c 之 3 層構造所構成。

n 型 (111)-矽 (Si) 單晶基板 301 之背面的大致全面上，配設著由鋁·銻 (Al·Sb) 合金所構成之歐姆性 n 型電極 308。構成 pn 接合型 DH(double hetero)構造之 LED30。兩歐姆電極 307、308 間流過順向 20 毫安培 (mA) 之動作電流時，LED30 會發出波長約為 440nm 之藍紫帶光。利用一般之積分球來檢測晶片 (chip) 狀態之亮度為 8 毫燭光 (mcd)。又，因為配置蕭基特接觸性之底面電極 307a 而被阻礙對 p 型電極 307 之正下方之發光層 303 形成短路流通之元件動作電流，會因為 p 型歐姆電極 307c 而擴散至 p 型上部包覆層 306 之全面，故 p 型包覆層 306 之大致全面會呈現均一強度之發光。尤其是，因係由多晶之磷化硼層所構成而可緩和複印至發光層 303 之歪斜，而不會出現因為元件驅動電流之長期通電而導致發光強度產生變化。而具有順向電流為 20mA 時之順向電壓 (所謂 V_f) 約為 3V，且逆向電流為 $10\mu\text{A}$ 時之逆向電壓 (V_r) 為 8V 以上之良好整流特性。

本發明具有如下面所述之產業上之利用可能性。

(46)

依據本發明，因係利用由磷化硼系半導體所構成之非晶層生長而成之低電阻 p 型磷化硼系半導體層來構成 p 型上部包覆層，故可得到具有高強度發光、及可長期以高強度實施發光之優良整流特性的磷化硼系半導體發光元件。本發明之磷化硼系半導體發光元件可有效地應用於發光二極體等。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係傳統 LED 之剖面構造的模式圖。

第 2 圖係實施例 1 之 LED 之剖面構造的模式圖。

第 3 圖係實施例 2 之 LED 之剖面構造的模式圖。

第 4 圖係第 3 圖之 LED 的模式平面圖。

第 5 圖係實施例 3 之 LED 之剖面構造的模式圖。

第 6 圖係第 5 圖之 LED 的模式平面圖。

[元件符號之說明]

10 LED

11 積層構造體

12 LED

13 LED

20 積層體

30 LED

101 基板

102 下部包覆層

(47)

103 發光層

103a 井層

103a-1 井層

103a-2 井層

103b 阻障層

103b-1 阻障層

103b-2 阻障層

104 第 1 非晶層

105 第 2 非晶層

106 上部包覆層

107 p 型歐姆電極

108 n 型歐姆電極

204 p 型電極

204a 底面電極

204b p 型歐姆電極

204c 真空蒸鍍膜

205 發光區域

301 單晶基板

302 下部包覆層

303 發光層

304 第 1 非晶層

305 第 2 非晶層

306 上部包覆層

307 歐姆電極

(48)

307a 底面電極

307b 中間層

307c p型歐姆電極

307c-1 框狀電極

307c-2 線狀電極

308 歐姆電極

伍、中文發明摘要

發明之名稱：磷化硼系半導體發光元件、其製造方法及發光二極體

本發明之磷化硼系半導體發光元件，係在導電性或高電阻之單晶基板表面上，具有由依序為以 n 型化合物半導體所構成之 n 型下部包覆層、以 n 型 III 族氮化物半導體所構成之 n 型發光層、以及以配設於該發光層上之 p 型磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層所構成之異種接合構造的發光部，且以接觸該 p 型上部包覆層之方式形成 p 型歐姆電極，其特徵為，p 型上部包覆層係利用配設於其與該 n 型發光層之中間而由磷化硼系半導體所構成之非晶層來配設。此磷化硼系半導體發光元件之順向電壓或閾值會較低，且具有優良之耐逆向電壓性。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種磷化硼系半導體發光元件，係在導電性或高電阻之單晶基板表面上，具有由依序為以 n 型化合物半導體所構成之 n 型下部包覆層、以 n 型 III 族氮化物半導體所構成之 n 型發光層、以及以配設於該發光層上之 p 型磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層所構成之異種接合構造的發光部，且以接觸該 p 型上部包覆層之方式形成 p 型電極，其特徵為：

p 型上部包覆層係利配設於其與該 n 型發光層之中間而由磷化硼系半導體所構成之非晶層來配設。

2.如申請專利範圍第 1 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

非晶層係含有：連接於 n 型發光層之第 1 非晶層、及由載體濃度高於該第 1 非晶層之 p 型磷化硼系半導體所構成且連接於 p 型上部包覆層之第 2 非晶層的多層構造。

3.如申請專利範圍第 2 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

第 1 非晶層係由在低於 n 型發光層之溫度下生長之磷化硼系半導體所構成。

4.如申請專利範圍第 2 或 3 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

第 1 非晶層係由層厚為 2nm 以上、50nm 以下之未摻雜之磷化硼所構成。

5.如申請專利範圍第 2 項之磷化硼系半導體發光元

(2)

件，其中

第 2 非晶層係由在高於該第 1 非晶層之溫度下生長之 p 型磷化硼系半導體所構成。

6.如申請專利範圍第 2 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

第 2 非晶層係由室溫下之受體濃度為 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下、室溫下之載體濃度為 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下、以及層厚為 2nm 以上、450nm 以下之未摻雜非晶 p 型磷化硼所構成。

7.如申請專利範圍第 1 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

p 型上部包覆層係由位錯密度為構成該 n 型發光層之 III 族氮化物半導體之位錯密度以下之 p 型磷化硼系半導體所構成。

8.如申請專利範圍第 1 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

p 型上部包覆層係由室溫下之受體濃度為 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下、室溫下之載體濃度為 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下、以及室溫下之電阻率為 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之未摻雜多晶 p 型磷化硼所構成。

9.如申請專利範圍第 1 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

配設於 p 型上部包覆層之 p 型電極係由：接觸由形成 p 型上部包覆層之 p 型磷化硼系半導體、及形成非歐姆接

(3)

觸性之材料所構成之 p 型上部包覆層表面的底面電極；及和該底面電極為電性接觸且延伸接觸 p 型上部包覆層之表面之和 p 型磷化硼系半導體為歐姆接觸之 p 型歐姆電極；所構成。

10.如申請專利範圍第 9 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

p 型歐姆電極係在未形成該底面電極之 p 型上部包覆層表面上延伸之帶狀電極。

11.如申請專利範圍第 9 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

底面電極係由金・錫 (Au・Sn) 合金或金・矽 (Au・Si) 合金所構成。

12.如申請專利範圍第 9 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

底面電極係由鈦 (Ti) 所構成。

13.如申請專利範圍第 9 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

p 型歐姆電極係由金・鈹 (Au・Be) 合金或金・鋅 (Au, Zn) 合金所構成。

14.如申請專利範圍第 9 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

p 型歐姆電極係由鎳 (Ni) 或其化合物所構成。

15.如申請專利範圍第 9 項之磷化硼系半導體發光元件，其中

(4)

p 型歐姆電極及底面電極之間配設著由過渡金屬所構成之中間層。

16.如申請專利範圍第 15 項之磷化硼系半導體發光元件，中間層係由鉬(Mo)或白金(Pt)所構成。

17.一種磷化硼系半導體發光元件之製造方法，係用以製造磷化硼系半導體發光元件，前述磷化硼系半導體發光元件係在導電性或高電阻之單晶基板之表面上，具有由依序為以 n 型化合物半導體所構成之 n 型下部包覆層、以，n 型 III 族氮化物半導體所構成之 n 型發光層、以及以配設於該發光層上之 p 型之磷化硼系半導體所構成之 p 型上部包覆層所構成之異種接合構造的發光部，且以接觸該 p 型上部包覆層之方式形成 p 型歐姆電極，其特徵為：

在 n 型發光層上，以汽相育成手段，利用以汽相育成手段配設之磷化硼系半導體所構成之非晶層，形成由 p 型磷化硼系半導體層所構成之 p 型上部包覆層。

18.一種磷化硼系半導體發光元件之製造方法，係用以製造磷化硼系半導體發光元件，前述磷化硼系半導體發光元件係在導電性或高電阻之單晶基板之表面上，具有由依序為以 n 型化合物半導體所形成之 n 型下部包覆層、以 n 型 III 族氮化物半導體所形成之 n 型發光層、以及以配設於該發光層上之 p 型磷化硼系半導體所形成之 p 型上部包覆層所構成之異種接合構造的發光部，且以接觸該 p 型上部包覆層之方式形成 p 型歐姆電極，其特徵為：

在 n 型發光層上，形成由以汽相育成手段配設之磷化

(5)

硼系半導體所構成之第 1 非晶層，以汽相育成手段形成接合於第 1 非晶層且由載體濃度高於第 1 非晶層之非晶 p 型磷化硼系半導體所構成之第 2 非晶層，以汽相育成手段形成接合於第 2 非晶層且由 p 型磷化硼系半導體層所構成之 p 型上部包覆層。

19.如申請專利範圍第 18 項之磷化硼系半導體發光元件之製造方法，其中

在對汽相育成區域供應之硼源的含硼化合物、及磷源的含磷化合物之濃度比率(所謂 V/III 比率)為 0.2 以上、50 以下，且溫度保持超過 250℃、低於 750℃ 之狀態下，以汽相育成手段在該 n 型發光層上形成第 1 非晶層。

20.如申請專利範圍第 18 項之磷化硼系半導體發光元件之製造方法，其中

在保持 1000℃ 以上、1200℃ 以下之溫度的第 1 非晶層上，以 V/III 比率大於第 1 非晶層之汽相育成時之 V/III 比率實施第 2 非晶層之汽相育成。

21.如申請專利範圍第 17 或 18 項之磷化硼系半導體發光元件之製造方法，其中

在 750℃ 以上、1200℃ 以下之溫度、V/III 比率為 600 以上、2000 以下實施 p 型上部包覆層之汽相育成。

22.如申請專利範圍第 18 項之磷化硼系半導體發光元件之製造方法，其中

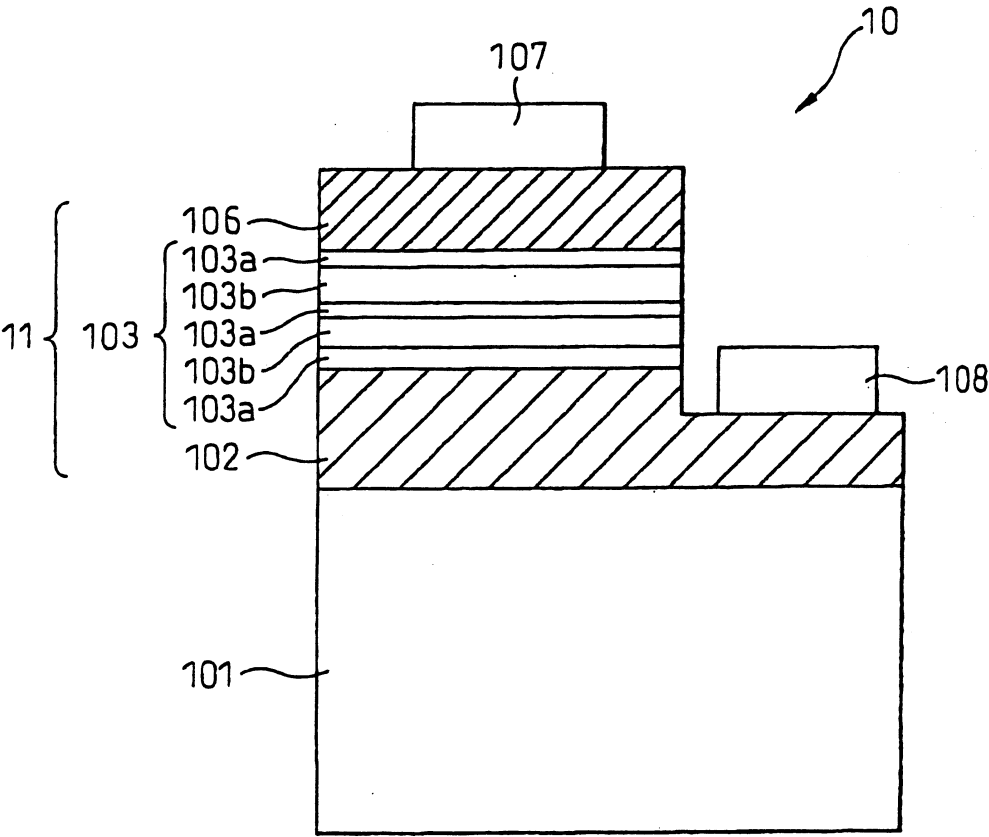
第 1 非晶層、第 2 非晶層、以及 p 型上部包覆層皆由磷化硼(BP)所構成。

(6)

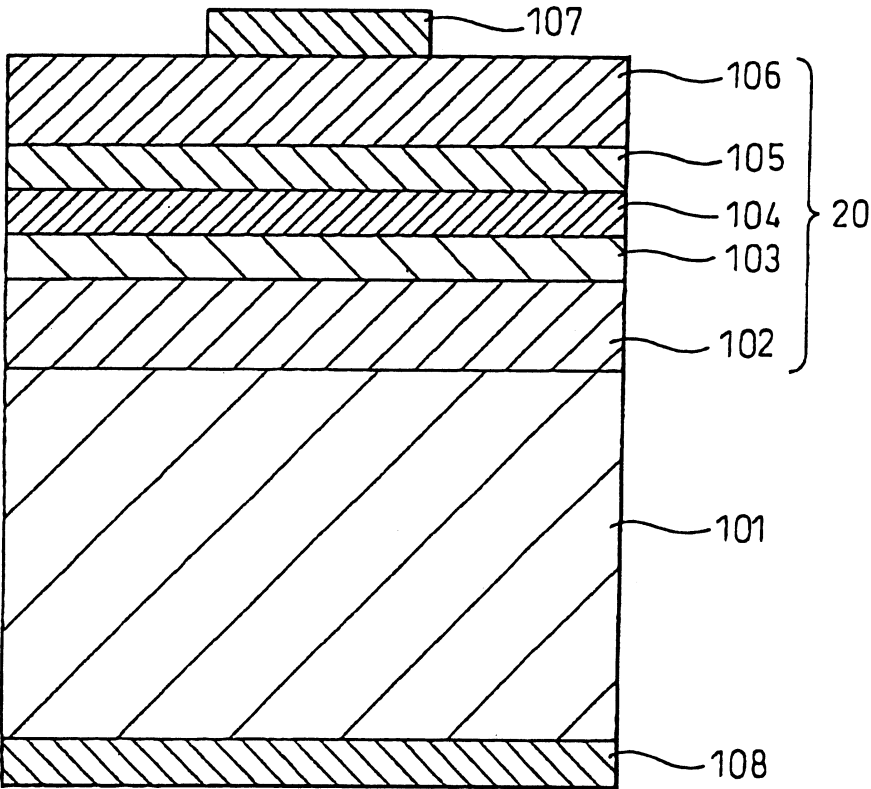
23.一種發光二極體，其特徵為：

由申請專利範圍第 1 至 16 項之其中任一項所記載之
磷化硼系半導體發光元件所構成。

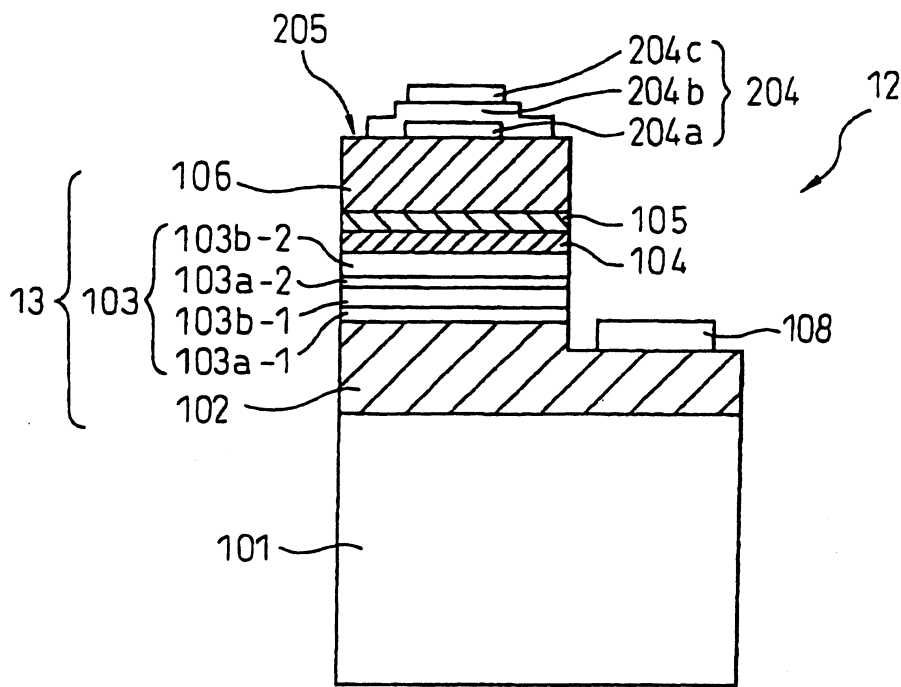
第1圖



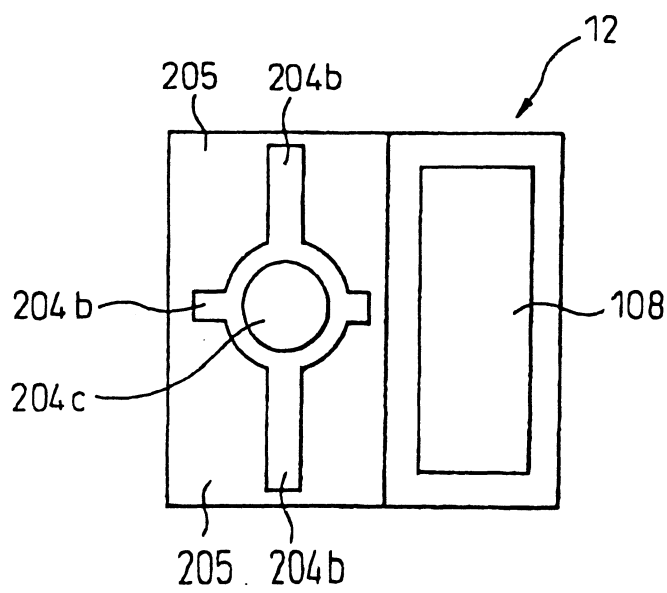
第2圖



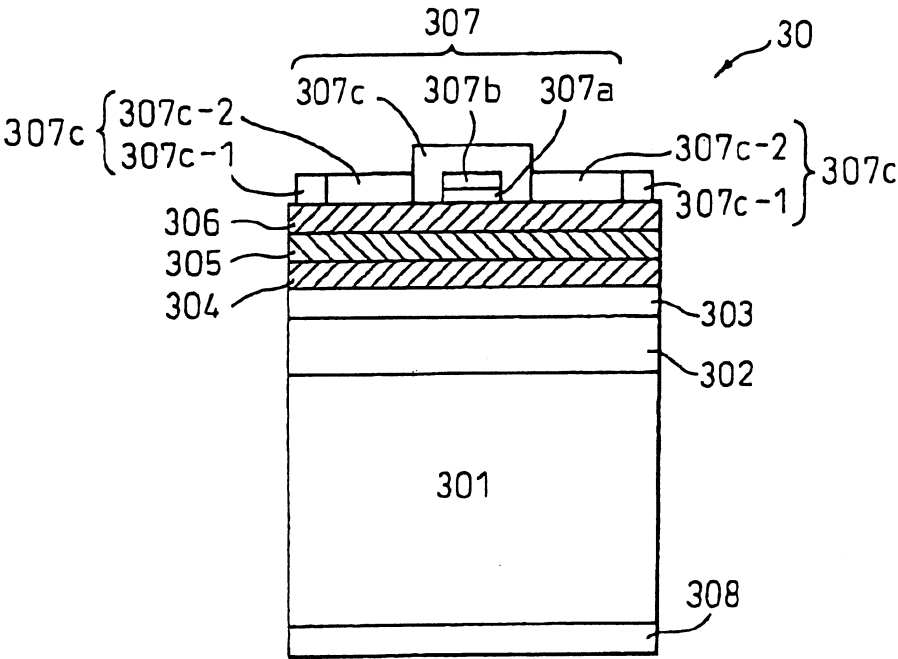
第3圖



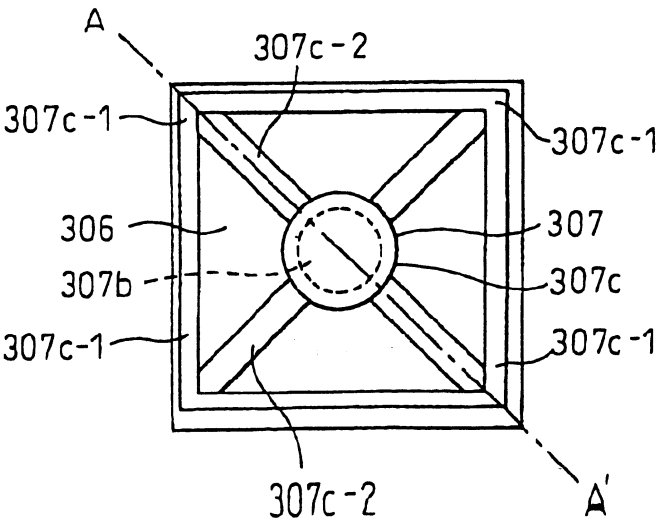
第4圖



第5圖



第6圖



柒、(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：

20 積層體

101 基板

102 下部包覆層

103 發光層

104 第 1 非晶層

105 第 2 非晶層

106 上部包覆層

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：