



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102792470 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201180013599. 7

(22) 申请日 2011. 03. 17

(30) 优先权数据
2010-090003 2010. 04. 09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2012. 09. 12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2011/056388 2011. 03. 17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02011/125449 JA 2011. 10. 13

(73) 专利权人 优志旺电机株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 月原政志 川崎宏治

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 刘凤岭 陈建全

(51) Int. Cl.
H01L 33/32(2006. 01)

(56) 对比文件
US 2010/0059734 A1, 2010. 03. 11, 说明书第
[0027]-[0043] 段, 附图 1.
JP 特开 2003-309071 A, 2003. 10. 31, 全文.
CN 101515700 A, 2009. 08. 26, 全文.
US 2009/0251883 A1, 2009. 10. 08, 全文.
US 2003/0085409 A1, 2003. 05. 08, 全文.
CN 100382343 C, 2008. 04. 16, 说明书第 1 页
第 5 行-第 8 页第 3 行, 附图 1.
JP 特开 2001-44573 A, 2001. 02. 16, 全文.
审查员 马伟彬

权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称
氮化合物半导体发光元件及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供具有由 AlGaIn 构成的 n 型层、由 AlGaInN 构成的活性层以及 p 型层, 放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光, 且发光强度大的氮化合物半导体发光元件及其制造方法。本发明在具有 n 型层、活性层以及 p 型层的氮化合物半导体发光元件中, 活性层由包含 AlGaInN、且发光峰值波长为 400nm 以下的氮化合物半导体层构成, n 型层具有由 AlGaIn 构成的 n 型 AlGaIn 层和不含有 Al 的 5nm 以上的 GaN 保护层, 在保护层上形成有活性层。制造方法包括: 在基板温度为 1000℃ 以上的高温下生长 n 型 AlGaIn 层; 在其上生长不含有 Al 的 5nm 以上的 GaN 保护层; 以及中断生长工序而使基板温度降低, 在基板温度低于 1000℃ 的低温下, 在保护层上形成活性层的工序。

p ⁺ -Al _{0.1} Ga _{0.9} N	~ 26	p ⁺ 型接触层
p-Al _{0.1} Ga _{0.9} In	~ 24	p型接触层
p-Al _{0.2} Ga _{0.8} N	~ 22	p型阻挡层
AlGaInN	~ 20	活性层
n-GaN	~ 18	保护层
n-Al _{0.05} Ga _{0.95} In	~ 16	n型AlGaIn层
u-GaN	~ 14	第2缓冲层
LT-GaN	~ 12	第1缓冲层
蓝宝石基板	~ 10	基板

1. 一种紫外光放射用氮化合物半导体 LED, 其具有 n 型层、活性层以及 p 型层, 所述紫外光放射用氮化合物半导体 LED 的特征在于:

所述活性层由发光峰值波长为 370nm 以下的氮化合物半导体层构成, 所述氮化合物半导体层具有由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 构成的势垒层和由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 构成的阱层, 该势垒层和阱层的至少一方含有 Al; 其中, 在表示势垒层的 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 中, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, x+y \leq 1$, 在表示阱层的 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 中, $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, x+y < 1$;

所述 n 型层具有由 $\text{n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 构成的 n 型 AlGaIn 层和在该 n 型 AlGaIn 层上形成的保护层; 所述保护层由不含有 Al 且厚度为 5nm ~ 100nm 的 GaN 构成, 且在制造工序中防止在所述 n 型 AlGaIn 层中所含有的 Ga 蒸发, 从而保护该 n 型 AlGaIn 层; 其中, 在表示 n 型 AlGaIn 层的 $\text{n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中, $0 < x \leq 1$;

在所述 n 型层保护层上以形成有含有所述 Al 的势垒层或阱层的状态, 形成有所述活性层。

2. 一种紫外光放射用氮化合物半导体 LED 的制造方法, 所述紫外光放射用氮化合物半导体 LED 在基板上具有采用各种有机金属气相沉积法所形成的 n 型层、由 AlGaInN 构成的活性层以及 p 型层, 所述制造方法的特征在于, 其具有以下工序:

n 型层形成工序, 在基板温度为 1000℃ 以上的高温条件下, 通过生长形成由 $\text{n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 构成的 n 型 AlGaIn 层, 而且在该 n 型 AlGaIn 层上生长形成由不含有 Al 且厚度为 5nm ~ 100nm 的 GaN 构成的保护层, 从而形成 n 型层, 其中, 在表示 n 型 AlGaIn 层的 $\text{n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中, $0 < x \leq 1$; 以及

活性层形成工序, 在 n 型层形成工序之后, 中断生长工序而使基板温度降低, 在基板温度低于 1000℃ 的低温条件下, 在所述 n 型层的保护层上, 生长形成由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 构成的势垒层和由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 构成的阱层, 该势垒层和阱层的至少一方含有 Al, 从而形成活性层; 其中, 在表示势垒层的 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 中, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, x+y \leq 1$, 在表示阱层的 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ 中, $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, x+y < 1$;

所述活性层由发光峰值波长为 370nm 以下的氮化合物半导体层构成,

在所述活性层形成工序中, 直至在所述 n 型层的保护层上形成了含有 Al 的势垒层或阱层的期间, 所述保护层防止在所述 n 型 AlGaIn 层中所含有的 Ga 蒸发, 从而保护该 n 型 AlGaIn 层。

氮化合物半导体发光元件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光的氮化合物半导体发光元件及其制造方法。

背景技术

[0002] 以往,作为由放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光的氮化合物半导体构成的发光元件(LED),例如,已知具有图 6 所示的构成(专利文献 1)。

[0003] 该发光元件的构成是:在基板 80 上形成有由 GaN 构成的缓冲层 82,在该缓冲层 82 上形成有层厚较大的 n 型接触层 84,在该 n 型接触层 84 上形成有 n 型包覆层 86,在该 n 型包覆层 86 上,形成有由 AlGaInN 构成的活性层 88,在该活性层 88 上,经由 p 型包覆层 90 形成有层厚较大的 p 型接触层 92a 和层厚较小的 p 型接触层 92b,进而使 n 型接触层 84 的一部分表面露出而设立 n 电极 94,同时在 p 型接触层 92b 的表面设立 p 电极 96。98 是焊盘电极(pad electrode)。

[0004] 一般而言,在放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光的氮化合物半导体发光元件中,作为构成活性层的层,需要形成使 AlGaInN 中的 In 的组成比率降低的层,但广为人知的是,进行这样的组成调整的结果,所得到的发光元件成为发光效率降低的元件。这是因为:通过减少 In 的组成比率,In 的组成比率多时所产生的 In 的组成调整效果减弱,因而电子、空穴的约束减弱,从而电子、空穴变得容易被位错捕获,从而非发光复合的概率上升。

[0005] 另一方面,为人所知的是在放射波长为 400nm 以下的紫外光的发光元件中,如果形成由 GaN 构成的结构层,则产生因 GaN 引起的光吸收、或者电子和空穴的漏泄(电子和空穴越过发光层,在 n 型层和 p 型层脱落的现象),因此,将构成层的结晶构造设定为含有 Al 的 AlGaInN 是有利的。根据这样的理由,在图 6 的发光元件中,为了降低自我吸收,缓冲层 82 和作为发光层的活性层 88 以外的构成层即 n 型接触层 84、n 型包覆层 86、p 型包覆层 90 和 p 型接触层 92a、92b,都由 AlGaInN 系材质所形成。

[0006] 于是,这种氮化合物半导体发光元件通过采用有机金属气相沉积法生长活性层和其它的氮化合物半导体层而进行制造。而且在图 6 的发光元件的制造时,生长构成 n 型包覆层 86 的 n 型 AlGaInN 层,然后在其上直接生长构成活性层 88 的量子阱结构的 AlGaInN 层,但是,该 n 型 AlGaInN 层的生长需要在基板温度例如为 1100 ~ 1200℃ 那样的 1000℃ 以上的高温条件下进行,另一方面,构成活性层的 AlGaInN 层的生长需要在基板温度例如为 750 ~ 900℃ 那样的低于 1000℃ 的低温条件下进行。

[0007] 在放射发光峰值波长超过 400nm 的光的发光元件的制造中,即使在活性层所接触的下层的 n 型层的最上表面层为 AlGaInN 层的情况下,也可以得到具有与该 n 型层的最上表面层为 GaN 层的情况同等的发光强度特性的发光元件。但是,在放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光的发光元件的制造中,在活性层所接触的下层的 n 型层的最上表面层为 AlGaInN 层的情况下,已经判明即使结晶质量是同等的,发光强度也会显著降低。

[0008] 即,在制造放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光的氮化合物半导体发光元件

的情况下,作为活性层以外的构成层的材质,在从活性层放射的光没有被吸收这一点上,使用 AlGaInN 应该是有利的,但实际上,在活性层所接触的下层的 n 型层的最上表面层为 AlGaInN 层的情况下,所得到的发光元件的发光强度反而较小。

[0009] 产生这样的现象的原因在于:n 型层的生长需要在高温条件下进行,另一方面,活性层的生长需要在低温条件下进行,从而使两个生长工序不能连续地进行。即,实际上,在高温条件下的 n 型层的生长工序结束后到开始低温条件下的活性层的生长工序的期间,设立暂时中断生长工序以降低基板温度的生长工序中断时间实际上是不可避免的。但是,可以认为其原因在于:在该生长工序中断时间的期间,形成 n 型层的最上表面的 AlGaInN 层中的 Ga 蒸发飞散而产生因晶格不匹配引起的结晶缺陷,该结晶缺陷被在其上面生长形成的活性层的 AlGaInN 的结晶继承下来,结果在所形成的活性层不可避免地产生结晶缺陷(参照非专利文献 1)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:日本专利第 3614070 号的公报

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献 1:第 54 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No. 129p-ZN-4“异质界面形成时的生长中断对 AlGaInN 系的影响”

发明内容

[0015] 发明所要解决的课题

[0016] 本发明是基于以上的情况而完成的,其目的在于提供一种具有由 AlGaInN 构成的 n 型层、由 AlGaInN 构成的活性层以及 p 型层,且放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光的、发光强度大的氮化合物半导体发光元件。

[0017] 本发明的其它目的在于提供一种可以制造具有由 AlGaInN 构成的 n 型层、由 AlGaInN 构成的活性层和 p 型层,且发光强度大的氮化合物半导体发光元件的氮化合物半导体发光元件的制造方法。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 本发明涉及一种氮化合物半导体发光元件,其具有 n 型层、活性层以及 p 型层,所述氮化合物半导体发光元件的特征在于:

[0020] 所述活性层由发光峰值波长为 400nm 以下的氮化合物半导体层构成,所述氮化合物半导体层具有由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, x+y \leq 1$) 构成的势垒层(barrier layer)、和由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, x+y < 1$) 构成的阱层;

[0021] 所述 n 型层具有由 $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) 构成的 n 型 AlGaInN 层、和在该 n 型 AlGaInN 层上形成的由不含有 Al 且厚度为 5nm 以上的 GaN 构成的保护层;

[0022] 在所述 n 型层保护层上形成有所述活性层。

[0023] 本发明涉及一种氮化合物半导体发光元件的制造方法,所述氮化合物半导体发光元件在基板上具有采用各种有机金属气相沉积法所形成的 n 型层、活性层以及 p 型层,所述制造方法的特征在于,其具有以下工序:

[0024] n 型层形成工序,在基板温度为 1000℃ 以上的高温条件下,通过生长形成由

$n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) 构成的 n 型 AlGaInN 层, 而且在该 n 型 AlGaInN 层上生长形成由不含有 Al 且厚度为 5nm 以上的 GaN 构成的保护层而形成 n 型层; 以及

[0025] 活性层形成工序, 在 n 型层形成工序之后, 中断生长工序而使基板温度降低, 在基板温度低于 1000°C 的低温条件下, 在所述 n 型层的保护层上, 生长形成由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, x+y \leq 1$) 构成的势垒层和由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, x+y < 1$) 构成的阱层, 从而形成活性层。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明, 虽然在高温条件下进行含有由 n 型 AlGaInN 构成的 n 型 AlGaInN 层的 n 型层的生长工序, 在其结束后, 暂时中断生长工序以降低基板温度, 其后在低温条件下开始活性层的生长工序, 但是, 由于在由 AlGaInN 构成的 n 型 AlGaInN 层之上形成由不含有 Al 且厚度为 5nm 以上的 GaN 构成的保护层, 因而在该保护层的作用下, 在生长工序中断时间的期间, 能够有效地防止作为下层的 n 型 AlGaInN 层中的 Ga 的蒸发飞散, 从而该 n 型 AlGaInN 层没有因 Ga 的蒸发飞散而产生的结晶缺陷, 其结果是, 根据 AlGaInN 的生长, 由于可以形成没有结晶缺陷的良好的活性层, 因而可以得到放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光、且发光强度大的氮化合物半导体发光元件。

附图说明

[0028] 图 1 是表示本发明的氮化合物半导体发光元件的一实施例的基板和半导体层的层构成的说明图。

[0029] 图 2 是表示必须与图 1 的氮化合物半导体发光元件相比的发光元件(比较例 1)的层构成的说明图。

[0030] 图 3 是表示必须与图 1 的氮化合物半导体发光元件相对照的发光元件(对照例 1)的层构成的说明图。

[0031] 图 4 是表示本发明的氮化合物半导体发光元件的其它实施例的基板和半导体层的层构成的说明图。

[0032] 图 5 是表示必须与图 4 的氮化合物半导体发光元件相比的发光元件(比较例 2)的层构成的说明图。

[0033] 图 6 是表示以往的氮化合物半导体发光元件的一个实例的构成的说明图。

具体实施方式

[0034] 以下, 就本发明的氮化合物半导体发光元件及其制造方法的实施方式进行说明。

[0035] 图 1 是示意表示本发明的氮化合物半导体发光元件的一实施例的基板和半导体层的层构成的说明图。

[0036] 该发光元件在蓝宝石基板 10 的 c 面上, 具有由在低温条件下生长而成的层厚例如为 20nm 的 GaN 层构成的第 1 缓冲层 12(LT-GaN)、以及在该第 1 缓冲层 12 上由在高温条件下生长而成的层厚例如为 $1\mu\text{m}$ 的非掺杂 GaN 层构成的第 2 缓冲层 14 ($u\text{-GaN}$)。在该第 2 缓冲层 14 上, 形成有发光元件的功能区域。

[0037] 在该第 2 缓冲层 14 上的功能区域, 形成有由在高温条件下生长而成的层厚例如为 $2.3\mu\text{m}$ 的 n 型 AlGaInN 层构成的 n 型 AlGaInN 层 16 ($n\text{-AlGaInN}$), 在该 n 型 AlGaInN 层 16 上, 形成

有由在高温条件下生长而成的层厚例如为 50nm 的 n 型 GaN 层构成的保护层 18(n-GaN), 由此构成 n 型层。

[0038] 在由该 n 型 GaN 层构成的保护层 18 上, 生长形成有活性层 20。图示例子的活性层 20 具有量子阱结构, 该量子阱结构是在各种低温条件下生长的、层厚例如为 2.5nm 的由 GaInN 构成的阱层和层厚例如为 10nm 的由 AlGaIn 构成的势垒层交替层叠 4 个周期而形成的。

[0039] 在活性层 20 上, 形成有层厚例如为 20nm 的 p 型阻挡层(block layer) 22, 在该 p 型阻挡层 22 上, 形成有层厚例如为 100nm 的 p 型接触层 24 和层厚例如为 20 μm 的 p+ 型接触层 26。

[0040] 然后, 例如在蚀刻 n 型 AlGaIn 层 16 的一部分而露出的表面部分形成 n 电极, 同时在 p+ 型接触层 26 表面形成 p 电极, 从而构成发光元件。

[0041] 在本发明的氮化合物半导体发光元件的制造方法中, 各氮化合物半导体的层采用有机金属气相沉积法(MOCVD) 生长形成。

[0042] 另外, 在各半导体层的生长工序中, 在适应目标组成的基板温度和炉内压力的条件下进行气相沉积。

[0043] 在有机金属气相沉积法中, 作为成为 Al 原子供给源的有机金属化合物, 可以使用三甲基铝(TMA), 作为成为 Ga 原子供给源的有机金属化合物, 可以使用三甲基镓(TMg), 作为成为 N 原子供给源的化合物, 可以使用氨, 作为载气, 可以使用氮气和氢气, 但本发明并不局限于此。

[0044] 作为用于形成 n 型半导体层的掺杂原子, 可以使用 Si 等 IV 族原子, 作为成为 Si 原子供给源的化合物, 例如可以使用四乙基硅烷(TESi) 等。另外, 未掺杂时的 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, x+y \leq 1$) 半导体即使在非掺杂的状态下也表现为 n 型。

[0045] 另一方面, 作为用于形成 p 型半导体层的掺杂原子, 可以使用 Mg 等第 II 族原子, 作为成为 Mg 原子供给源的化合物, 例如可以使用双环戊二烯基镁(Cp_2Mg) 等。

[0046] 活性层 20 是通过生长形成例如 2 ~ 10 周期的、交替配置有由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, x+y \leq 1$) 构成的势垒层和由 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, x+y < 1$) 构成的阱层的层叠体单元而构成的, 能够放射发光峰值波长为 400nm 以下的紫外光。势垒层为了在阱内约束电子、空穴, 必须调整组成以便使带隙能量比阱层更大。关于阱层的优选的组成是, x 的值为 0 ~ 0.99, y 的值为 0 ~ 0.99。在该活性层 20 的生长工序中, 基板温度需要设定为低于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的低温条件。

[0047] 构成 n 型层的 n 型 AlGaIn 层 16 作为具有以 $\text{n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x \leq 1$) 表示的组成的层而生长形成于缓冲层上。该 n 型 AlGaIn 层 16 为了抑制发光波长的吸收, 优选以比发光波长更大的带隙能量的组成而进行制作。在该 n 型 AlGaIn 层 16 上, 生长形成由不含有 Al 的 n 型 GaN 层构成的保护层 18, 通过 n 型 AlGaIn 层 16 和保护层 18, 形成最上表面层为保护层 18 的 n 型层, 在其上生长形成有活性层 20。

[0048] 在本发明中, 保护层 18 的层厚设定为 5nm ~ 100nm。优选的保护层 18 的厚度为 10 ~ 80nm, 特别优选为 30 ~ 60nm。在保护层 18 的层厚过小的情况下, 不能充分地覆盖 n 型 AlGaIn 层 16 的全部表面而使它的一部分露出, 结果可能不能有效地保护由该 n 型 AlGaIn 层 16 的由 n 型 AlGaIn 形成的最上表面层的组成。另一方面, 如果保护层 18 的层厚过大, 则

由于因该保护层 18 引起的放射光的吸收增大,因而难以得到具有高发光强度的发光元件。

[0049] 由半导体构成的构成层的生长工序中的基板温度因形成的半导体层的组成的不同而不同,在由 AlGaInN 构成的活性层 20 的生长工序中,如前所述,基板温度低于 1000℃,具体地说,例如设定为 750 ~ 900℃这样的低温条件,但由 AlGaN 构成的 n 型层(具体地说,为 n 型 AlGaN 层 16 和保护层 18)以及 p 型层(具体地说,为 p 型阻挡层 22、p 型接触层 24 和 p+ 型接触层 26)都需要设定为基板温度为 1000℃以上,具体地说例如为 1100 ~ 1200℃这样的高温条件。

[0050] 此外,关于 p 型层的生长,由于在活性层(发光层)中含有 In,因而在高温下进行长时间生长的情况下,往往使活性层内的 In 扩散而降低活性层的特性,为了抑制这样的 In 的扩散,也可以在 1000℃以下的温度下进行生长。

[0051] 在本发明的氮化合物半导体发光元件的制造方法中,在基板 10 上经由第 1 缓冲层 12 和第 2 缓冲层 14,使 n 型 AlGaN 层 16 和保护层 18 生长而形成 n 型层,在该 n 型层上生长活性层 20,在该活性层 20 上,生长 p 型阻挡层 22、p 型接触层 24 和 p+ 型接触层 26 而形成 p 型层。

[0052] 具体地说,在基板温度为 1000℃以上的高温条件下,生长形成由 AlGaN 构成的 n 型 AlGaN 层 16,然后同样地,在高温条件下,以 5 ~ 100nm 这一特定的层厚生长形成由不含有 Al 的 GaN 构成的保护层 18。然后,在保护层 18 的生长形成结束之后,暂时中断生长工序以降低基板温度,在基板温度低于 1000℃的低温条件下,在由上述保护层 18 而形成最上表面层的 n 型层上,进行活性层 20 的生长形成。

[0053] 在从高温条件下的生长工序转移到低温条件下的生长工序时,为了降低基板的温度,设立也可以说是散热时间的生长工序的中断时间是不可避免的,该生长工序中断时间的长度根据高温条件下的基板温度和低温条件下的基板温度的不同也会有所不同,但通常为 5 ~ 10 分钟。

[0054] 如以上那样,在实际的氮化合物半导体发光元件的制造方面,在高温条件的 n 型层的生长形成后,在生长工序中断时间降低基板温度,在低温条件进行活性层 20 的生长形成,但是根据本发明,由构成 n 型层的 AlGaN 构成的 n 型 AlGaN 层 16 的上面,形成由不含有 Al 的 GaN 构成的保护层 18,该保护层 18,由于在生长工序中断时间其组成也不变化,因而没有产生结晶缺陷,为此,在该保护层 18 上生长形成的活性层 20,制止起因于下层的结晶缺陷而产生结晶缺陷,其结果,可以得到具有高的发光强度的氮化合物半导体发光元件。

[0055] 实施例

[0056] 实施例 1

[0057] 在该实施例中,按照图 1 的层构成,如下所述那样采用有机金属气相沉积法生长形成各半导体层,从而制造出本发明的发光元件。

[0058] (1) 基板清洗工序

[0059] 首先,在 CVD 装置的处理炉内配置 c 面蓝宝石基板 10,一边向处理炉内以 10slm 的流量供给氢气,一边将基板温度升温到 1150℃,从而进行基板 10 的清洗。

[0060] (2) 第 1 缓冲层形成工序

[0061] 接着,在炉内压力为 100kPa、基板温度为 500℃的状态下,一边向处理炉内以 5slm 的流量供给氮气和以 5slm 的流量供给氢气作为载气,一边以 250000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给

氨和以 $50 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给三甲基镓 (TMG) 70 秒, 便在基板 10 的表面生长层厚为 20nm 的 GaN 层, 从而形成第 1 缓冲层 (LT-GaN) 12。

[0062] (3) 第 2 缓冲层形成工序

[0063] 在基板温度为 1125°C 的状态下, 一边向处理炉内以 20s1m 的流量供给氮气和以 15s1m 的流量供给氢气作为载气, 一边以 $250000 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给氨和以 $100 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMG 30 分钟, 便在第 1 缓冲层 12 上生长出层厚为 $15 \mu\text{m}$ 的非掺杂的 GaN 层, 从而形成第 2 缓冲层 (u-GaN) 14。

[0064] (4) n 型层形成工序

[0065] (4-1) n 型 AlGaIn 层形成工序

[0066] 与上述 (3) 的第 2 缓冲层形成工序同样, 一边向处理炉内以 20s1m 的流量供给氮气和以 15s1m 的流量供给氢气作为载气, 一边在基板温度为 1150°C 、炉内压力为 30kPa 的状态下, 以 $5.2 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给三甲基铝 (TMA)、以 $0.013 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TESi, 从而在第 2 缓冲层 14 上形成层厚为 $2.3 \mu\text{m}$ 且由 n 型 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 层构成的 n 型 AlGaIn 层 16。

[0067] (4-2) 保护层形成工序

[0068] 然后, 除了停止 TMA 的供给以外, 在保持原状态不变的条件下继续生长工序 55 秒, 便在 n 型 AlGaIn 层 16 上生长出层厚为 50nm 且不含有 Al 的 n 型 GaN 层, 从而形成保护层 (n-GaN) 18, 因而形成 n 型层。

[0069] (5) 活性层形成工序

[0070] 在上述 (4-2) 的保护层形成工序之后, 中断生长工序, 其后, 通过反复进行如下的工序, 便形成阱层和势垒层的单元层叠 4 个周期而成的活性层 20, 上述工序包括: 一边向处理炉内以 15s1m 的流量供给氮气和以 1s1m 的流量供给氢气作为载气, 在炉内压力为 100kPa、基板温度为 820°C 的状态下, 以 $10 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMG 和以 $12 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给三甲基铟 (TMI) 60 秒, 从而形成层厚为 2.5nm 的具有 $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}$ 的组成的阱层的工序, 以及以 $10 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMG 和以 $0.9 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMA 300 秒, 从而形成层厚为 10nm 的具有 $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ 的组成的势垒层的工序。

[0071] 从上述 (4-2) 的保护层形成工序结束时起, 直到该活性层的形成工序开始为止的生长工序中断时间大约为 8 分钟。

[0072] (6) p 型层形成工序

[0073] (6-1) p 型阻挡层形成工序

[0074] 在炉内压力为 100kPa 的条件下, 一边向处理炉内以 15s1m 的流量供给氮气和以 25s1m 的流量供给氢气作为载气, 一边使基板温度为 1025°C , 且在该状态下以 $100 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMG、以 $24 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMA、以 $0.1 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给双环戊二烯基镁 (CP_2Mg) 20 秒, 便在活性层 20 上生长出层厚为 20nm 的 p 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 层, 从而形成 p 型阻挡层 22。

[0075] (6-2) P 型接触层形成工序

[0076] 接着, 将 TMA 的流量变更为 $12 \mu\text{mol}/\text{min}$, 继续生长 100 秒, 从而在 p 型阻挡层 22 上形成层厚为 100nm 且由 p 型 $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$ 构成的 p 型接触层 24。

[0077] (6-3) P⁺型接触层形成工序

[0078] 进而通过将 CP_2Mg 的流量变更为 $0.2 \mu\text{mol}/\text{min}$, 继续生长 20 秒, 便在 p 型接触层 24 上形成层厚为 20nm 且由 p⁺型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 构成的 p⁺型接触层 26。

[0079] (7) 后处理工序

[0080] (7-1) 活化退火工序

[0081] 上述(6)的工序结束后, 在大气中、700℃的温度下, 进行 15 分钟的活化退火。

[0082] (7-2) 电极形成工序

[0083] 对于进行过活化退火处理的发光元件材料, 采用光刻法和电感耦合型等离子处理装置(ICP)蚀刻 n 型层的 n 型 AlGaIn 层 16 的一部分而使其露出, 从而形成 n 焊盘部, 分别在该 n 焊盘部和设立于 p⁺型接触层 26 表面的 p 焊盘部层叠镍 5nm 和金 5nm 后, 在大气中、500℃的温度下进行 5 分钟退火, 分别在 n 焊盘部和 p 焊盘部蒸镀 Al 而形成 n 电极和 p 电极, 从而制造出发光峰值波长位于 370nm 区域的发光元件。将其设定为“发光元件 1”。

[0084] 比较例 1

[0085] 在上述的实施例 1 中, 在(4-1)的 n 型 AlGaIn 层形成工序结束后, 不进行(4-2)的保护层形成工序, 在大约 8 分钟的生长工序中断时间后, 实行(5)的活性层形成工序, 除此以外, 与实施例 1 同样, 通过生长形成各半导体层, 便制造出具有图 2 所示的层构成、且发光峰值波长位于 370nm 区域的比较用发光元件。将其设定为“发光元件 1a”。

[0086] 对照例 1

[0087] 在上述的实施例 1 中, 紧接着(3)的第 2 缓冲层形成工序, 不进行(4-1)的 n 型 AlGaIn 层形成工序和(4-2)的保护层形成工序, 与(3)的第 2 缓冲层形成工序同样, 在基板温度为 1125℃的状态下, 一边向处理炉内以 20slm 的流量供给氮气和以 15slm 的流量供给氢气作为载气, 一边以 250000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给氨、以 100 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMG 和以 0.013 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给四乙基硅烷(TESi)40 分钟, 便在第 2 缓冲层 14 上生长出层厚为 2.3 μm 的 n 型 GaN, 从而形成 n 型 GaN 层 28, 在大约 8 分钟的生长工序中断时间后, 实行与实施例 1 同样的(5)活性层形成工序, 除此以外, 与实施例 1 同样, 通过生长形成各半导体层, 便制造出具有图 3 所示的层构成、且发光峰值波长位于 370nm 区域的比较用发光元件。将其设定为“发光元件 1b”。

[0088] 评价实验(1)

[0089] 对于上述实施例 1 的发光元件 1、比较例 1 的发光元件 1a 和对照例 1 的发光元件 1b, 分别进行了输出评价。即, 将各发光元件安装到 TO-18 晶体管管座封装体(stem package)上, 在与其相对置并距离 5mm 的位置, 配置在 360 ~ 370nm 区域具有灵敏度、并进行过灵敏度校正的光电二极管作为受光元件, 测量了向各发光元件供给 20mA 的电流时的受光元件的输出值, 结果如表 1 所示。

[0090] 表 1

[0091]

	发光元件	受光元件的输出值
实施例 1	发光元件 1	1.15mW
比较例 1	发光元件 1a	0.12mW

对照例 1	发光元件 1b	1.00mW
-------	---------	--------

[0092] 从表 1 的结果可以理解：根据实施例 1 的发光元件 1，与比较例 1 的发光元件 1a 相比，通过形成保护层，可以得到非常大的发光强度。

[0093] 实施例 2

[0094] 在该实施例中，按照图 4 的层构成，如以下那样采用有机金属气相沉积法生长形成各半导体层，从而制造出本发明的发光元件。

[0095] (1) 基板清洗工序

[0096] 首先，在 CVD 装置的处理炉内配置 c 面蓝宝石基板 10，一边向处理炉内以 10slm 的流量供给氢气，一边将基板温度升温到 1150℃，从而进行基板 10 的清洗。

[0097] (2) 第 1 缓冲层形成工序

[0098] 接着，在炉内压力为 10kPa、基板温度为 950℃ 的状态下，一边向处理炉内以 8slm 的流量供给氮气和以 8slm 的流量供给氢气作为载气，一边以 13920 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给氨和以 8.7 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMA 700 秒，便在基板 10 表面生长层厚为 50nm 的 AlN 层，从而形成第 1 缓冲层 (AlN-1) 32。

[0099] (3) 第 2 缓冲层形成工序

[0100] 在上述 (2) 的第 1 缓冲层形成工序结束后，在停止 TMA 的供给、进而将基板温度升温到 1300℃ 的状态下，通过向处理炉内以 22000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给氨和以 50 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMA 80 分钟，便在第 1 缓冲层 32 上生长出层厚为 1 μm 的 AlN 层，从而形成第 2 缓冲层 (AlN-2) 34。

[0101] (4) n 型层形成工序

[0102] (4-1) n 型 AlGaIn 层形成工序

[0103] 在上述 (3) 的第 2 缓冲层形成工序结束后，将炉内压力设定为 30kPa，一边向处理炉内以 15slm 的流量供给氮气和以 12slm 的流量供给氢气作为载气，一边在基板温度为 1165℃ 的状态下，以 100 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMG、以 18 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMA、以 250000 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给氨、以 0.013 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TESi 50 分钟，从而在第 2 缓冲层 34 上形成层厚为 3 μm 且由 n 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 层构成的 n 型 AlGaIn 层 16。

[0104] (4-2) 保护层形成工序

[0105] 然后，停止 TMA 的供给，除此以外，通过在保持原状态不变的条件下继续生长工序 55 秒，便在 n 型 AlGaIn 层 16 上生长出层厚为 50nm 且不含有 Al 的 n 型 GaN 层，从而形成保护层 (n-GaN) 18，因而形成 n 型层。

[0106] (5) 活性层形成工序

[0107] 通过反复进行如下的工序，便形成阱层和势垒层的单元层叠 4 个周期而成的活性层 20，上述工序包括：一边向处理炉内以 16slm 的流量供给氮气作为载气，一边在炉内压力为 100kPa、基板温度为 840℃ 的状态下，以 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMG、以 0.02 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMA、以 35 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMI 50 秒，从而形成层厚为 2nm 且具有 $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.03}\text{N}$ 的组成的阱层的工序；以及以 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMG、以 1.5 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 的流量供给 TMA 300 秒，从而形成层厚为 10nm 且具有 $\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 的组成的势垒层的工序。

[0108] 从上述(4)的n型层的形成工序结束时起,直到该活性层的形成工序开始为止的生长工序中断时间大约为7分钟。

[0109] (6)P型层形成工序

[0110] (6-1)P型阻挡层形成工序

[0111] 在炉内压力为60kPa的条件下,一边向处理炉内以15slm的流量供给氮气和以25slm的流量供给氢气作为载气,一边使基板温度为1050℃,并在该状态下以100 $\mu\text{mol/min}$ 的流量供给TMG、以36 $\mu\text{mol/min}$ 的流量供给TMA、以0.26 $\mu\text{mol/min}$ 的流量供给 CP_2Mg 20秒,便在活性层20上生长出层厚为20nm的p型 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 层,从而形成p型阻挡层22。

[0112] (6-2)P型接触层形成工序

[0113] 接着,将TMA的流量变更为18 $\mu\text{mol/min}$,继续生长100秒,从而在p型阻挡层22上形成层厚为100nm且由p型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 构成的p型接触层24。

[0114] (6-3)p⁺型接触层形成工序

[0115] 进而将 CP_2Mg 的流量变更为0.2mol/min,继续生长20秒,从而在p型接触层24上形成层厚为20nm且由p⁺型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 构成的p⁺型接触层26。

[0116] (7)后处理工序

[0117] (7-1)活化退火工序

[0118] 在上述(6)的工序结束之后,在大气中、700℃的温度下进行15分钟的活化退火。

[0119] (7-2)电极形成工序

[0120] 对于活化退火处理过的发光元件材料,采用光刻法和电感耦合型等离子体处理装置(ICP),蚀刻n型层的n型AlGa_{0.3}N层16的一部分而使其露出,从而形成n焊盘部,在该n焊盘部和设立于p⁺型接触层26表面的p焊盘部分别层叠镍5nm和金5nm,然后在大气中、500℃的温度下进行5分钟的退火,在n焊盘部和p焊盘部分别蒸镀Al,以形成n电极和p电极,从而制造出发光峰值波长位于360nm区域的发光元件。将其设定为“发光元件2”。

[0121] 比较例2

[0122] 在上述的实施例2中,在(4-1)的n型AlGa_{0.3}N层形成工序结束后,不进行(4-2)的保护层形成工序,在大约7分钟的生长工序中断时间后,实行(5)的活性层形成工序,除此以外,与实施例2同样,通过生长形成各半导体层,便制造出具有图5所示的层构成的比较用发光元件2a。

[0123] 评价实验(2)

[0124] 对于上述实施例2的发光元件2和比较例2的发光元件2a,分别与评价实验(1)同样地进行了输出评价。然后,对于向各发光元件供给20mA的电流时的波长为360nm的光,测量了受光元件的输出值,结果如表2所示。

[0125] 表2

[0126]

	发光元件	受光元件的输出值
实施例2	发光元件2	0.50mW
比较例2	发光元件2a	0.05mW

[0127] 从表 2 的结果可以理解：根据实施例 2 的发光元件 2，与比较例 2 的发光元件 2a 相比，通过形成保护层，可以得到非常大的发光强度。

[0128] 符号说明：

[0129]	10	C 面蓝宝石基板	12	第 1 缓冲层(LT-GaN)
[0130]	14	第 2 缓冲层(u-GaN)	16	n 型 AlGaIn 层
[0131]	18	保护层(n-GaN)	20	活性层
[0132]	22	p 型阻挡层	24	p 型接触层
[0133]	26	p ⁺ 型接触层	28	n 型 GaN 层
[0134]	32	第 1 缓冲层(AlN-1)	34	第 2 缓冲层(AlN-2)
[0135]	80	基板	82	缓冲层
[0136]	84	n 型接触层	86	n 型接触层
[0137]	88	活性层	90	p 型包覆层
[0138]	92a	p 型接触层	92b	p 型接触层
[0139]	94	n 电极	96	p 电极
[0140]	98	焊盘电极		

$p^+-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$	~ 26	p^+ 型接触层
$p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$	~ 24	p型接触层
$p-Al_{0.2}Ga_{0.8}N$	~ 22	p型阻挡层
AlGaInN	~ 20	活性层
n-GaN	~ 18	保护层
$n-Al_{0.05}Ga_{0.95}N$	~ 16	n型AlGaN层
u-GaN	~ 14	第2缓冲层
LT-GaN	~ 12	第1缓冲层
蓝宝石基板	~ 10	基板

图 1

$p^+-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$	~ 26	p^+ 型接触层
$p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$	~ 24	p型接触层
$p-Al_{0.2}Ga_{0.8}N$	~ 22	p型阻挡层
AlGaInN活性层	~ 20	活性层
$n-Al_{0.05}Ga_{0.95}N$	~ 16	n型AlGaN层
u-GaN	~ 14	第2缓冲层
LT-GaN	~ 12	第1缓冲层
蓝宝石基板	~ 10	基板

图 2

$p^+-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$	~ 26	p^+ 型接触层
$p-Al_{0.1}Ga_{0.9}N$	~ 24	p型接触层
$p-Al_{0.2}Ga_{0.8}N$	~ 22	p型阻挡层
AlGaInN活性层	~ 20	活性层
n-GaN	~ 28	n型GaN层
u-GaN	~ 14	第2缓冲层
LT-GaN	~ 12	第1缓冲层
蓝宝石基板	~ 10	基板

图 3

$p^+-Al_{0.15}Ga_{0.85}N$	~ 26	p^+ 型接触层
$p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N$	~ 24	p型接触层
$p-Al_{0.3}Ga_{0.7}N$	~ 22	p型阻挡层
AlGaInN活性层	~ 20	活性层
n-GaN	~ 18	保护层
$n-Al_{0.15}Ga_{0.85}N$	~ 16	n型AlGaN层
AlN-2	~ 34	第2缓冲层
AlN-1	~ 32	第1缓冲层
蓝宝石基板	~ 10	基板

图 4

$p^+-Al_{0.15}Ga_{0.85}N$	~ 26	p^+ 型接触层
$p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N$	~ 24	p型接触层
$p-Al_{0.3}Ga_{0.7}N$	~ 22	p型阻挡层
AlGaInN	~ 20	活性层
$n-Al_{0.15}Ga_{0.85}N$	~ 16	n型AlGaInN层
AlN-2	~ 34	第2缓冲层
AlN-1	~ 32	第1缓冲层
蓝宝石基板	~ 10	基板

图 5

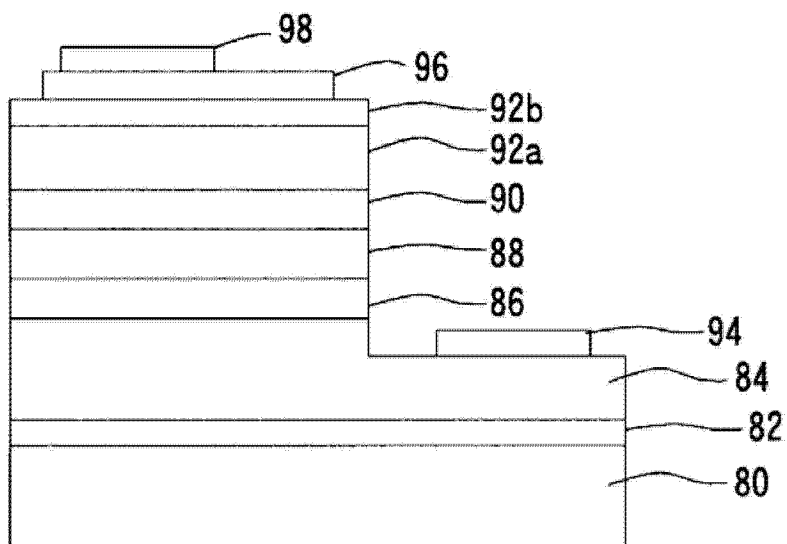


图 6