



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I556468 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099130242

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 07 日

(51)Int. Cl. : **H01L33/06 (2010.01)**

(30)優先權：2009/09/07 日本 2009-206082

(71)申請人：松下電器產業股份有限公司(日本) PANASONIC CORPORATION (JP)

日本

獨立行政法人理化學研究所(日本) RIKEN (JP)

日本

(72)發明人：高野隆好 TAKANO, TAKAYOSHI (JP)；椿健治 TSUBAKI, KENJI (JP)；平山秀樹 HIRAYAMA, HIDEKI (JP)；藤川紗千惠 FUJIKAWA, SACHIE (JP)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

US 2009/0057646A1

審查人員：古朝璟

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 42 頁

(54)名稱

氮化物半導體多層構造體及其製造方法、氮化物半導體發光元件

(57)摘要

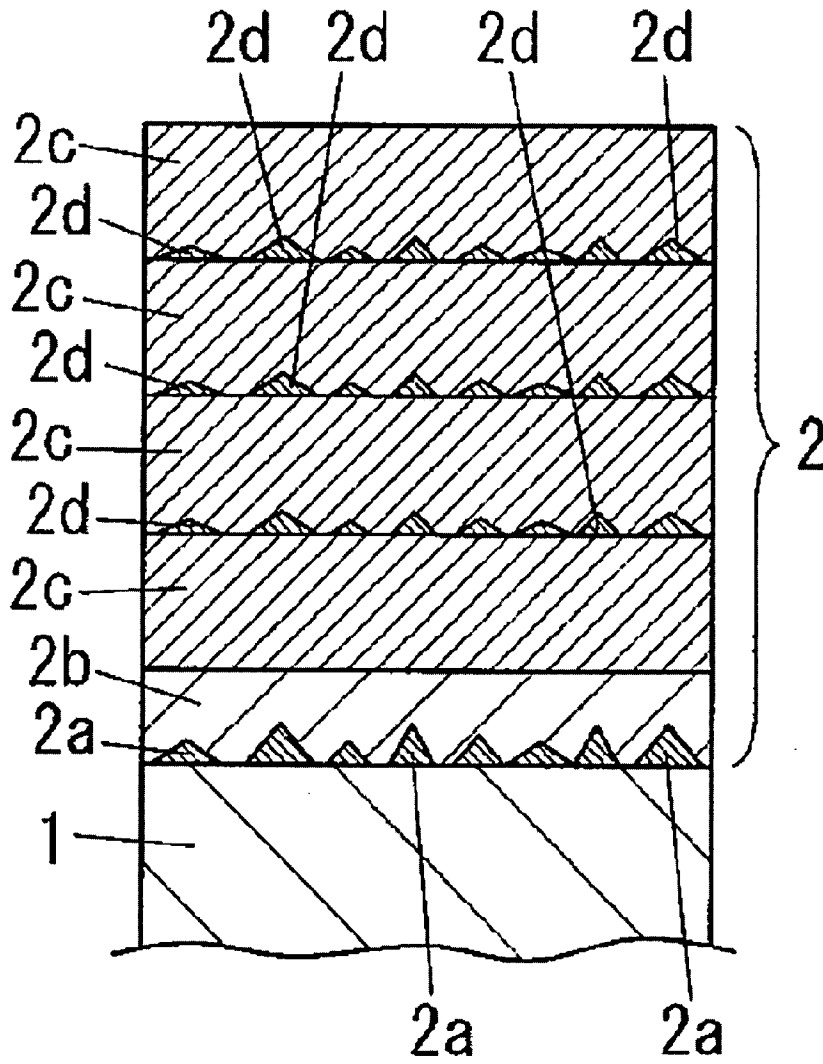
本發明提供一種由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造及其製造方法；以及一種氮化物半導體發光元件，其具備由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造，來作為緩衝層。本發明中的氮化物半導體發光元件，係在由藍寶石基板所構成之單結晶基板 1 的一表面側上，具有緩衝層 2、n 型氮化物半導體層 3、發光層 4 及 p 型氮化物半導體層 5 之積層構造。構成緩衝層 2 之氮化物半導體多層構造，其特徵在於具備：多數個島狀核 2a，其形成於單結晶基板 1 的上述一表面上，且由 AlN 所構成；第一氮化物半導體層 2b，其以填滿相鄰的核 2a 之間的空隙且覆蓋住全部的核 2a 之方式，由形成於單結晶基板 1 的上述一表面上之 AlN 層所構成；以及第二氮化物半導體層 2c，其由形成於第一氮化物半導體層 2b 上之 AlN 層所構成；其中，核 2a 的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ 。

指定代表圖：

第 1B 圖

符號簡單說明：

- 1 . . . 單結晶基板
- 2 . . . 緩衝層
- 2a . . . 核
- 2b . . . 第一氮化物半導體層
- 2c . . . 第二氮化物半導體層
- 2d . . . 島狀結晶



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：99130242

※ 申請日期：2010年9月7日

※IPC 分類：H01L 33/06 (2010.01)

## 一、發明名稱：

氮化物半導體多層構造體及其製造方法、氮化物半導體發光元件

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造及其製造方法；以及一種氮化物半導體發光元件，其具備由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造，來作為緩衝層。本發明中的氮化物半導體發光元件，係在由藍寶石基板所構成之單結晶基板 1 之一表面側上，具有緩衝層 2、n 型氮化物半導體層 3、發光層 4 及 p 型氮化物半導體層 5 之積層構造。構成緩衝層 2 之氮化物半導體多層構造，其特徵在於具備：多數個島狀核 2a，其形成於單結晶基板 1 的上述一表面上，且由 AlN 所構成；第一氮化物半導體層 2b，其以填滿相鄰的核 2a 之間的空隙且覆蓋住全部的核 2a 之方式，由形成於單結晶基板 1 的上述一表面上之 AlN 層所構成；以及第二氮化物半導體層 2c，其由形成於第一氮化物半導體層 2b 上之 AlN 層所構成；其中，核 2a 的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ 。

## 三、英文發明摘要：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1B ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 單結晶基板
- 2 緩衝層
  - 2a 核
  - 2b 第一氮化物半導體層
  - 2c 第二氮化物半導體層
  - 2d 島狀結晶

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有鋁(Al)來作為構成元素之氮化物半導體多層構造體及其製造方法、氮化物半導體發光元件。

### 【先前技術】

在可見光～紫外線的波長區域中發光之氮化物半導體發光元件，因為具有低耗電且小型化之優點，而被期待其對衛生、醫療、工業、照明、精密機械等各種領域的應用，其中，在藍色光的波長區域等的一部分波長範圍中，已經到達實用化的階段。

然而，氮化物半導體發光元件中，不僅限於發出藍色光之氮化物半導體發光元件(以下稱為藍光發光二極體)，而均被期望可進一步改善其發光效率及光輸出。特別是，發出紫外線的波長區域的光之氮化物半導體發光元件(以下稱為紫外光發光二極體)，在現狀下，相較於藍光發光二極體，會有外部量子效率及光輸出明顯劣化之問題，而成為實用化的巨大障礙。外部量子效率及光輸出會明顯劣化的原因之一，被舉出了發光層的發光效率(以下稱為內部量子效率)較低之問題。

此處，由氮化物半導體結晶所構成之發光層的內部量子效率，會受到穿透差排(threading dislocation)的影響。此處，在穿透差排的差排密度較高的情況下，非輻射重合

(non-radiative recombination)具有支配性，而成為內部量子效率大幅降低之原因。

上述的穿透差排，係在使用由相對於氮化物半導體之晶格不匹配較大的藍寶石等材料所構成之基板，來作為磊晶成長用的單結晶基板之情況下，特別容易於成長界面處發生。因此，為了得到穿透差排密度較少之氮化物半導體結晶，對成長初期的各構成元素的舉動加以控制便是非常重要之要素。特別是在含有 Al 之氮化物半導體結晶(特別是 AlN)中，相較於未含有 Al 之氮化物半導體結晶(特別是 GaN)，成長技術的確立尚不夠進步，故存在相對高密度之穿透差排。因此，在製造氮化物半導體結晶的構成元素中必須含有 Al 之紫外線發光二極體之情況中，與由以 GaN 為主體之氮化物半導體結晶所構成之藍光發光二極體相比，氮化物半導體結晶內會存在較多穿透差排，所以發光效率較低。

因此，為了提高具備發光層之紫外光發光二極體的發光效率，該發光層在室溫下發出波長為 230nm~350nm 之深紫外區域的光線，係以謀求緩衝層的高品質化為目的(該緩衝層要形成於由藍寶石基板所構成之單結晶基板的一表面側上)，而提出了將根據減壓 MOVPE 法來形成之上述緩衝層，作成具有下述各要件之氮化物半導體多層構造體的方法(專利文獻 1)：多數個島狀核(以下稱為 AlN 核)，其形成於單結晶基板的上述一表面上，且由 AlN 所構成；第一氮化物半導體層，其由 AlN 層(脈衝供給 AlN 層)所構成，

且係藉由一邊將 III 族原料之 TMAI 連續地供給，一邊將 V 族原料之  $\text{NH}_3$  間歇性地(脈衝性地)供給，而形成於單結晶基板的上述一表面側，以填滿 AlN 核的空隙且覆蓋住 AlN 核；及第二氮化物半導體層，其由 AlN 層(連續成長 AlN 層)所構成，且係藉由同時連續地供給 TMAI 與  $\text{NH}_3$  兩者，而形成於第一氮化物半導體層上。

[專利文獻]

專利文獻 1：日本特開 2009-54780 號公報。

【發明內容】

[發明欲解決之問題]

這邊提到，具備上述專利文獻 1 中所述之氮化物半導體多層構造體來作為緩衝層之紫外光發光二極體中，能夠因穿透差排之減低而謀求發光效率之改善。然而，在上述專利文獻 1 中，並未具體地揭露為了得到高品質氮化物半導體多層構造體所需之單結晶基板的上述一表面上之 AlN 核的密度(核密度)。對此，本案之發明者們經過銳意研究的結果，得出以下見解：根據單結晶基板的上述一表面上之 AlN 核的密度，氮化物半導體多層構造體及發光層的穿透差排密度會增加，而難以得到改善發光效率之效果。

本發明係鑑於上述事由而為之，其目的在於提供一種由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造體及其製造方法，以及一種氮化

物半導體發光元件，其具備由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之氮化物半導體多層構造體，來作為其緩衝層。

[解決問題之手段]

申請專利範圍第 1 項之發明，具備：多數個島狀核，其形成於單結晶基板的上述一表面上，且由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成；第一氮化物半導體層，其以填滿相鄰的上述核之間的空隙且覆蓋全部的上述核之方式，形成於上述單結晶基板的上述一表面側，且含有 Al 來作為構成元素；及第二氮化物半導體層，其形成於第一氮化物半導體層上，且含有 Al 來作為構成元素；其中，上述核的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ 。

若根據本發明，則能夠獲得一種由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造體。此處，形成於單結晶基板的上述一表面上之多數個島狀核，雖然其尺寸會伴隨核之成長的進行而變大，而在與相鄰核結合時，容易於結合界面上產生穿透差排，但藉由將核的密度設在不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$  之範圍內，能夠減少結合界面，結果，能夠減低相鄰核彼此結合時所產生之穿透差排，而得到穿透差排較少之高品質氮化物半導體多層構造體。

申請專利範圍第 2 項之發明，其中：上述核的密度在  $1 \times 10^6$  個  $\text{cm}^{-2}$  以上。藉著使核的密度在  $1 \times 10^6$  個  $\text{cm}^{-2}$  以上，

因為填滿了核之間的空隙且覆蓋住全部的核，而能夠以較小之膜厚形成上述第一氮化物半導體層。因此，藉著使核的密度在  $1 \times 10^6$  個  $\text{cm}^{-2}$  以上，能夠防止因膜厚太大而導致之裂痕發生，並易於得到將核埋入其中且平坦之膜。

申請專利範圍第 3 項之發明，其中：上述核的密度在  $1 \times 10^8$  個  $\text{cm}^{-2}$  以上。核的密度在此範圍中，則相鄰核的距離約為  $1 \mu\text{m}$ ，因此能夠保有較低之差排密度，且容易地得到平坦的膜。因此，因差排所導致之非輻射重合中心較少，而能夠形成具有良好界面之高品質發光層。

申請專利範圍第 4 項之發明，係針對申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之發明，其中：上述核，具有傾斜於上述單結晶基板的上述一表面之面。

若根據本發明，則因為上述核具有傾斜於上述單結晶基板的上述一表面之面，在上述第一氮化物半導體層形成時，朝向上述單結晶基板的上述一表面的法線方向之成長會被抑制，而沿著上述一表面朝橫方向之成長變得容易進行。因為穿透差排容易沿著成長方向而進入，所以會與上述第一氮化物半導體層的成長方向同樣地不易朝上述單結晶基板的上述一表面的法線方向延伸，而會朝向與上述一表面平行之方向彎曲，因此容易與鄰近之穿透差排形成差排環而消滅，其結果，能夠減少第二氮化物半導體層的表面之穿透差排的密度。

申請專利範圍第 5 項之發明，係針對申請專利範圍第 1 項至第 4 項之發明，其中：構成上述核之上述氮化物半

導體，是 AlN。申請專利範圍第 6 項之發明，係針對申請專利範圍第 5 項所述之發明，其中：上述第一氮化物半導體層與上述第二氮化物半導體層，係由 AlN 所形成。

若根據本發明，則因為構成上述核之上述氮化物半導體的構成元素的數量較少，形成上述核時之控制容易。又，AlN，為能隙能量高達 6.2eV 之材料，因此在上述第二氮化物半導體層的表面側形成發出紫外光之發光層，以製造氮化物半導體發光元件(紫外光發光二極體)之情況下，能夠防止從發光層放射出之紫外光被上述核所吸收，而謀求氮化物半導體發光元件的外部量子效率之改善。

申請專利範圍第 7 項之發明，係針對申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之發明，其中：上述單結晶基板是藍寶石基板，且上述一表面對 c 面之傾角為  $0^{\circ}\sim 0.2^{\circ}$ 。

若根據本發明，則藉由將傾角設定在此範圍內，能夠使核的密度不超過  $6\times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ ，而提供高品質氮化物半導體多層構造體。為了形成核而被供給之原子，會擴散基板表面，而在安定之場所成為結晶。在原子的擴散距離充分長的情況下，上述核會特別容易在平台(terrace)處形成。因此，上述單結晶基板的傾角越小，平台寬度便越長，因此容易降低核的密度，

申請專利範圍第 8 項所述之發明，是氮化物半導體多層構造體之製造方法，其特徵在於具有下列步驟：步驟 a，其在將單結晶基板配置於反應爐內的狀態中，使用減壓 MOVPE 法，於規定基板溫度及規定成長壓力下，在氮(N)

之原料氣體的物质數量相對於鋁 (Al) 之原料氣體的物质數量之比率被設定為第一物质數量比之狀態下，將 Al 之原料氣體與 N 之原料氣體供給至上述反應爐內，藉此在上述單結晶基板的一表面上，形成由含有 Al 來作為構成要素之氮化物半導體所構成之多數個島狀核；步驟 b，其於規定基板溫度和規定成長壓力下，在 N 之原料氣體的物质數量相對於 Al 之原料氣體的物质數量之比率被設定為第二物质數量比之狀態下，將 Al 之原料氣體與 N 之原料氣體供給至上述反應爐內，藉此形成第一氮化物半導體層，以填滿相鄰之上述核之間的空隙，且覆蓋住全部之上述核；以及步驟 c，其於規定基板溫度和規定成長壓力下，在 N 之原料氣體的物质數量相對於 Al 之原料氣體的物质數量之比率被設定為第三物质數量比之狀態下，將 Al 之原料氣體與 N 之原料氣體供給至上述反應爐內，藉此在上述第一氮化物半導體層上形成第二氮化物半導體層；其中，上述第一氮化物半導體層與上述第二氮化物半導體層，各自含有 Al 來作為構成元素；並且，在上述各步驟 a~c 中，係設定為相同的基板溫度，且用來形成上述核和上述第一氮化物半導體層與上述第二氮化物半導體層之成長壓力，被設定成相同。若根據本發明，則因為能夠在每個步驟中均不改變基板溫度或成長壓力地來形成核或半導體層，而能夠縮短製造時間，並防止伴隨基板溫度或成長壓力之變化而導致之上述核與上述第一氮化物半導體層之劣化。

申請專利範圍第 9 項所述之發明，係針對申請專利範

圍第 8 項所述之製造方法，其中：上述步驟 a 中的上述第一物質數量比，被設定為 10~1000。

申請專利範圍第 10 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項或第 9 項所述之製造方法，其中：上述步驟 b 中的上述第二物質數量比，被設定為 40~60。若根據本發明，則能夠防止因其中一方之原料氣體被過剩供給而導致之白濁。

申請專利範圍第 11 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項所述之製造方法，其中：上述步驟 c 中的上述第三物質數量比，被設定為 1~100。若根據本發明，則能夠不使表面狀態惡化地形成第二氮化物半導體層。

申請專利範圍第 12 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 11 項中任一項所述之製造方法，其中：在上述步驟 a 中，Al 之原料氣體的供給量，在標準狀態下為 0.01L/min~0.1L/min，且 N 之原料氣體的供給量，在標準狀態下為 0.01L/min~0.1L/min。

申請專利範圍第 13 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 12 項中任一項所述之製造方法，其中：在上述步驟 b 中，Al 之原料氣體的供給量，在標準狀態下為 0.1L/min~1L/min，且 N 之原料氣體的供給量，在標準狀態下為 0.1L/min~1L/min。

申請專利範圍第 14 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 13 項中任一項所述之製造方法，其中：在上

述步驟 c 中，Al 之原料氣體的供給量，在標準狀態下為 0.1L/min~1L/min，且 N 之原料氣體的供給量，在標準狀態下為 0.01L/min~1L/min。

申請專利範圍第 15 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 14 項任一項所述之製造方法，其中：在上述各步驟 a~c 中被供給之 Al 之原料氣體為三甲基鋁 (trimethyl aluminium)。

申請專利範圍第 16 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 15 項中任一項所述之製造方法，其中：在上述各步驟 a~c 中被供給之 N 之原料氣體為  $\text{NH}_3$ 。

申請專利範圍第 17 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 16 項中任一項所述之製造方法，其中：在上述各步驟 a~c 中被供給之載體氣體為氫氣。

申請專利範圍第 18 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 17 項中任一項所述之氮化物半導體多層構造體的製造方法，其中：上述基板溫度被設定在  $1300^\circ\text{C}$  以上  $1500^\circ\text{C}$  以下。若根據本發明，則因為在形成上述核時，附著於上述單結晶基板的上述一表面上之構成元素的擴散長度會比基板溫度低於  $1300^\circ\text{C}$  之情況更長，故能夠減低上述核的密度，可容易地使上述核的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ ，而能夠提供一種由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造體。

申請專利範圍第 19 項所述之發明，係針對申請專利範圍第 8 項至第 18 項中任一項所述之氮化物半導體多層構造

體的製造方法，其中：將上述 AlN 的成分中之 Al 之原料氣體，在上述各步驟 a~c 中連續地供給，且將上述 AlN 的成分中之 N 之原料氣體，分別在上述步驟 a 及上述步驟 b 中間歇地供給。若根據本發明，則能夠更確實地形成上述核、上述第一氮化物半導體層及上述第二氮化物半導體層。

申請專利範圍第 20 項之發明，係為一種具備氮化物半導體多層構造體之氮化物半導體發光元件。此氮化物半導體多層構造體，含有：多數個島狀核，其形成於單結晶基板的一表面上，且由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成；第一氮化物半導體層，其以填滿相鄰的上述核之間的空隙且覆蓋住全部的上述核之方式，形成於上述單結晶基板的上述一表面側，且含有 Al 來作為構成元素；及第二氮化物半導體層，其形成於上述第一氮化物半導體層上，且含有 Al 來作為構成元素。此氮化物半導體發光元件，其特徵在於更具備：n 型氮化物半導體層，其形成於上述氮化物半導體多層構造體上；發光層，其形成於上述 n 型氮化物半導體層上；以及 p 型氮化物半導體層，其形成於上述發光層上；其中，上述核的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ 。

若根據本發明，則因為能夠在穿透差排較少之高品質氮化物半導體多層構造體上，形成 n 型氮化物半導體層、發光層及 p 型氮化物半導體層之積層構造，故能夠作成一種高品質氮化物半導體多層構造體及發光層，而減低因穿透差排而導致之非輻射重合中心，結果能夠謀求發光效率

之改善。

[功效]

申請專利範圍第 1 項之發明，具有以下效果：能夠得到由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造體。

申請專利範圍第 8 項之發明，具有以下效果：能夠達成一種氮化物半導體多層構造體的製造方法，該製造方法能夠縮短製造時間，並防止伴隨基板溫度或成長壓力之變化而導致之上述核與上述第一氮化物半導體層之劣化。

申請專利範圍第 8 項或第 9 項之發明，具有以下效果：能夠提供由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造體。

申請專利範圍第 20 項之發明，具有以下效果：能夠作成高品質氮化物半導體多層構造體及發光層，而減低因穿透差排而導致之非輻射重合中心，結果能夠謀求發光效率之改善。

【實施方式】

本實施形態之氮化物半導體發光元件，係紫外光發光二極體，如第 1A 圖所示，以下述方式來形成：經由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體多層構造體的緩衝層 2，將 n 型氮化物半導體層 3 形成於磊晶成長用之單結晶基板 1 的一表面側，接著，將發光層 4 形成於 n 型氮化物半

導體層 3 的表面側，然後，將 p 型氮化物半導體層 5 形成於發光層 4 的表面側上。此外，雖然未圖示出來，在 n 型氮化物半導體層 3，形成了陰極電極，並在 p 型氮化物半導體層 5，形成了陽極電極。

此處，作為單結晶基板 1，係使用藍寶石基板。此單結晶基板 1，具有相對於(0001)面即 c 面之傾角(off angle)為  $0.15^\circ$  之上述一表面。

緩衝層 2，係為了減低 n 型氮化物半導體層 3 的穿透差排，並減低 n 型氮化物半導體 3 的殘留應變(residual strain)，而加以設置。

此處，構成緩衝層 2 之氮化物半導體多層構造，如第 1B 圖所示，具備：多數個島狀核(成長核)2a，其形成於由藍寶石基板所構成之單結晶基板 1 的上述一表面上，且由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體也就是 AlN 所構成；第一氮化物半導體層 2b，其以填滿相鄰的核 2a 之間的空隙且覆蓋全部的核 2a 的方式，形成於單結晶基板 1 的上述一表面上，且由含有 Al 來作為構成元素之 AlN 層所構成；以及第二氮化物半導體層 2c，其形成於第一氮化物半導體層 2b 上，且由含有 Al 來作為構成元素之 AlN 層所構成。進而，緩衝層 2，係以增厚該緩衝層 2 的膜厚為目的，而將由下述二者所構成之單位層重覆三次而形成：多數個島狀結晶 2d，其形成於第二氮化物半導體層 2c 上，且由含有 Al 來作為構成元素之 AlN 所構成；及第三氮化物半導體層 2c，其以填滿相鄰的島狀結晶 2d 之間的空隙且覆蓋

全部的島狀結晶 2d 的方式來形成，且由含有 Al 來作為構成元素之 AlN 層所構成。此處的島狀結晶 2d，係以下述效果為目的而被形成：利用使穿透差排彎曲來與相鄰的穿透差排形成迴路，藉此來更進一步減低穿透差排。然而，根據形成於單結晶基板 1 的上述一表面上之核 2a 的效果便可充分地減低穿透差排，因此會到達島狀結晶 2d 之穿透差排非常地少。因此，藉由島狀結晶 2d 來使穿透差排減少之效果，與藉由核 2a 來使穿透差排減少之效果相比，會因為能夠形成迴路之穿透差排極少之緣故，而顯得相當小。此外，本實施形態中，雖然將核 2a 的高度設定為約 30nm，第一氮化物半導體層 2b 的膜厚設定為約 500nm，第二氮化物半導體層 2c 的膜厚設定為約 1  $\mu$ m，島狀結晶 2d 的高度設定為約 10nm，而使緩衝層 2 全體的膜厚成為約 4.5  $\mu$ m，但這些值僅為一例子，而非特別加以限定之值。此外，緩衝層 2 全體的膜厚，為了減少穿透差排而改善散熱性，較佳為被設成較大。但是，若緩衝層 2 全體的膜厚太大，則因單結晶基板 1 與緩衝層 2 的晶格不匹配而導致裂痕發生的可能性會增高，因此從防止製造時之裂痕發生的觀點來看，較佳為不超過 10  $\mu$ m。又，由島狀結晶 2d 與第二氮化物半導體層 2c 所構成之單位層的積層數，只要是不會造成裂痕發生的數值，則並未特別加以限定。又，緩衝層 2 的氮化物半導體，並不限定為 AlN，而只要含有 Al 來作為構成元素即可，例如可採用 AlGa<sub>x</sub>N、AlIn<sub>x</sub>N 等。又，緩衝層 2，只要至少具備多數個核 2a、第一氮化物半導體層 2b、及第

二氮化物半導體層 2c 即可，並沒有一定需要設置上述單位層的必要，但從減低穿透差排密度之觀點來看，設置了單位層者將較為有利。

如上述，形成有核 2a 與第一氮化物半導體層 2b 之單結晶基板 1 的一表面，相對於 c 面之傾角為  $0.15^\circ$ 。亦即，核係形成於相對於 c 面之傾角在  $0^\circ \sim 0.2^\circ$  之範圍內之單結晶基板 1 的一表面上。為了形成核 2a 而被供給之原子，會在單結晶基板 1 的表面擴散，而在安定的場所成為結晶。在原子的擴散距離充分長的情況下，核 2a 會特別容易在平台處形成。因此，如本實施形態，單結晶基板 1 的傾角越小，平台寬度便越長，因此容易減少核 2a 的密度，而能夠提供高品質之氮化物半導體多層構造體。若單結晶基板 1 的傾角大於  $0.2^\circ$ ，則平台寬度會變短，因此核 2a 的密度亦會增加，而難以得到高品質之氮化物半導體多層構造體。

當形成緩衝層 2 時，係在將由藍寶石基板所構成之單結晶基板 1 導入 MOVPE 裝置的反應爐內之後，一邊將反應爐內的壓力保持在規定的成長壓力（例如， $10\text{kPa} \approx 76\text{Torr}$ ），一邊使基板溫度上昇至  $1300^\circ\text{C}$  以上  $1500^\circ\text{C}$  以下之規定溫度（例如， $1300^\circ\text{C}$ ）來進行規定時間（例如，5 分鐘）之加熱，藉此淨化單結晶基板 1 的上述一表面，然後，將基板溫度保持在與上述規定溫度相同之溫度（例如， $1300^\circ\text{C}$ ）的狀態下，將鋁原料（III 族原料）之三甲基鋁（TMAl）的流量設定為標準狀態下  $0.02\text{L}/\text{min}$ （ $20\text{SCCM}$ ），且將氮氣原料（V 族原料）之氨（ $\text{NH}_3$ ）的流量設定為標準狀態下

0.02L/min(20SCCM)，接著在將 TMAI 流入反應爐內之狀態下，將  $\text{NH}_3$  間歇性地(脈衝性地)流入反應爐內，藉此形成第一規定高度(例如，30nm)之由 AlN 所構成之多數個島狀核 2a。當形成核 2a 時，供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的物質數量比，在本實施形態中為 32，其可被設定在 10~1000 之範圍內。又，本發明中，供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的流量並不限定為標準狀態下 0.02L/min，其可被適當地設定為標準狀態下 0.01L/min~0.1L/min 之間。成長 AlN 時，一般被作為原料使用之  $\text{NH}_3$  與 TMAI，會在輸送至單結晶基板 1 之過程中，根據反應(寄生反應)而形成微粒子。又，在連續地供給該等原料的情況下，寄生反應會變得容易出現，而形成較多微粒子。此微粒子的一部分，會被供給至單結晶基板 1 上，因而成為 AlN 成長的妨礙。因此，為了抑制寄生反應，而間歇性地供給  $\text{NH}_3$ 。此處，作為用來分別輸送 TMAI 及  $\text{NH}_3$  之載體氣體，係使用氫氣。

當形成上述核 2a 後之第一氮化物半導體層 2b 的形成時，係一邊將反應爐內的壓力保持在上述規定的成長壓力(亦即，10kPa $\cong$ 76Torr)，一邊將基板溫度保持在上述規定溫度(亦即，1300 $^\circ$ C)後，將 TMAI 的流量設定為 0.29L/min(290SCCM)、將  $\text{NH}_3$  的流量設定為 0.4L/min(400SCCM)，然後與形成核 2a 時同樣地在將 TMAI 流入反應爐內之狀態下，將  $\text{NH}_3$  間歇性地流入反應爐內，藉此使第一規定膜厚(例如，500nm)之由 AlN 層所構成的第一氮化物半導體層 2b 成長。當形成第一氮化物半導體層 2b 時，

供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的物質數量比，在本實施形態中為 50，其可被設定在 40~60 之範圍內。藉由將供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的物質數量比設定在 40~60 之範圍內，能夠防止因其中一方的原料氣體被過剩地供給而造成之白濁。又，本發明中，供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的流量並不限定為上述之值，其中的任一方均可被適當地設定為標準狀態下 0.1L/min~1L/min 之間。此處，與形成核 2a 時同樣地，作為 TMAI 及 NH<sub>3</sub> 各自之載體氣體，例如可使用氫氣。

又，當形成第二氮化物半導體層 2c 時，係一邊將反應爐內的壓力保持在上述規定的成長壓力(亦即，10kPa ≡ 76Torr)，一邊將基板溫度保持在上述規定溫度(亦即，1300 °C)後，將 TMAI 的流量設定為 0.29L/min (290SCCM)、將 NH<sub>3</sub> 的流量設定為 0.02L/min(20SCCM)，然後同時使 TMAI 與 NH<sub>3</sub> 連續地流入，藉此形成第二規定膜厚(例如，1 μm)之由 AlN 層所構成之第二氮化物半導體層 2c。當形成第二氮化物半導體層 2c 時，供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的物質數量比，在本實施形態中為 2.5，其可被設定在 1~100 之範圍內。藉由將供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的物質數量比設定在 1~100 之範圍內，能夠不使表面狀態惡化地來形成第二氮化物半導體層 2c。又，本發明中，供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的流量並不限定為上述之值，可分別被適當地設定為標準狀態下 0.1L/min~1L/min 與 0.01L/min~1L/min 之間。此處，為了抑制寄生反應，較佳

為間歇性地將  $\text{NH}_3$  流入，但由於會產生未供給  $\text{NH}_3$  之時間，因此與連續性地供給之情況相比，成長速度可能會降低。第二氮化物半導體層 2c，在本實施形態中，必須要使其積層成相當厚(4次  $1\ \mu\text{m}$ ，合計  $4\ \mu\text{m}$ )，因此為了增大成長速度，係根據同時將 TMAI 與  $\text{NH}_3$  連續性地流入之手法來形成。此處，作為 TMAI 及  $\text{NH}_3$  各自之載體氣體，例如可使用氫氣。

又，當形成島狀結晶 2d 時，係將基板溫度保持在上述規定溫度(例如， $1300^\circ\text{C}$ )後，將 TMAI 的流量設定為  $0.29\text{L}/\text{min}$ (290SCCM)、將  $\text{NH}_3$  的流量設定為  $0.02\text{L}/\text{min}$ (20SCCM)，然後在將 TMAI 流入反應爐內之狀態下，將  $\text{NH}_3$  間歇性地流入反應爐內，藉此形成第二規定高度(例如， $10\text{nm}$ )之由 AlN 層所構成之多數個島狀結晶 2d。關於形成島狀結晶 2d，供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的物質數量比，在本實施形態中為 2.5，其可被設定在 1~50 之範圍內。藉由將供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的物質數量比設定在 1~50 之範圍內，能夠不使表面狀態惡化地來形成島狀結晶 2d。又，本發明中，供給至反應爐內之三甲基鋁與氮的流量並不限定為上述之值，其中之任一方均可被適當地設定為標準狀態下  $0.1\text{L}/\text{min}$ ~ $1\text{L}/\text{min}$  之間。此處，作為 TMAI 及  $\text{NH}_3$  各自之載體氣體，例如可使用氫氣。

接著，反覆進行形成第二氮化物半導體層 2c 之過程與形成島狀結晶 2d 之過程，來使緩衝層 2 全體之膜厚成為第三規定膜厚(例如， $4.5\ \mu\text{m}$ )。不過，緩衝層 2 的最表層，

係作成第二氮化物半導體層 2c。

由上述說明可得知，緩衝層 2，係根據適當地組合複數種成長條件，來形成氮化物半導體多層構造，其具有多數個核 2a、第一氮化物半導體層 2b、第二氮化物半導體層 2c、及多數個島狀結晶 2d。又，在形成各個核 2a、第一氮化物半導體層 2b、第二氮化物半導體層 2c 時，設定為相同的基板溫度且相同的成長壓力。於是，本實施形態中，不必改變基板溫度或成長壓力便能夠形成核 2a 或氮化物半導體層 2b、2c，因此能夠縮短製造時間，並防止伴隨基板溫度或成長壓力的變化所導致之核 2a 與第一氮化物半導體層 2b 的劣化。

進而，本實施形態中，因為被設定之基板溫度係在 1300°C 以上 1500°C 以下之範圍內，故相較於基板溫度比 1300°C 更低溫的情況，更能增長附著於單結晶基板 1 的上述一表面上之構成元素的擴散長度，因此可輕易地將核 2A 的密度減低至不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$  的程度。此外，若基板溫度超過 1500°C，則會由於載體氣體中的氫氣，而使單結晶基板 1 即藍寶石基板的上述一表面容易受到還元作用。結果，在藍寶石基板的上述一表面上的結晶狀態容易變化，其結果，讓核 2a 變得不容易被形成。又，若基板溫度超過 1500°C，則需要對減壓 MOPVE 裝置的構成要求高耐熱性，在要求構成的變更與耐熱性材料的使用之下，成本將增加非常多。因此，在基板溫度超過 1500°C 之領域中形成核 2a 之作法，並不適用於本發明。

此處，在核 2a、第一氮化物半導體層 2b、及島狀結晶 2d 的形成時，係採用一邊將 TMAI 持續地供給至反應爐內，一邊將  $\text{NH}_3$  間歇性地流入之成長方法，但並不限定於此種方法，例如亦可採用將 TMAI 與  $\text{NH}_3$  同時流入之成長方法(同時供給法)、將 TMAI 與  $\text{NH}_3$  交互流入之成長方法(交互供給法)等。

n 型氮化物半導體層 3，係用來向發光層 4 注入電子者，其由形成於緩衝層 2 上之 Si 摻雜 n 型  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$  層所構成。此處，雖然將 n 型氮化物半導體層 3 的膜厚設定為  $2\ \mu\text{m}$ ，但並非特別限定為此值。又，n 型氮化物半導體層 3，並不限制為單層構造，而亦可為多層構造，例如可由第一緩衝層 2 上之 Si 摻雜 n 型  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  層與該 n 型  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$  層上之 Si 摻雜 n 型  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$  層所構成。

此處，作為 n 型氮化物半導體層 3 的成長條件，係將成長溫度設為  $1200^\circ\text{C}$ ，成長壓力設為規定之壓力(例如  $10\text{kPa}$ )，用 TMAI 作為鋁的原料，三甲基鎵(TMGa)作為鎵的原料，氮作為氮的原料，四乙矽(tetraethylsilane, TESi)作為付加 n 型導電性之不純物也就是矽的原料，且用氫氣作為用來輸送各原料之載體氣體。此處，TESi 的流量設為標準狀態下  $0.0009\text{L}/\text{min}$ ( $0.9\text{SCCM}$ )。此外，各原料並非特別限定為此種原料者，例如亦可使用三乙鎵(triethyl gallium, TEGa)作為鎵的原料，聯氨衍生物作為氮的原料，單矽烷( $\text{SiH}_4$ )作為矽的原料。

又，發光層 4，具有量子井構造，其將障壁層 4a 與井

層 4b 交互積層，以使井層 4b 的數量達到 3 層。此處，發光層 4，以膜厚 8nm 之  $\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$  層來構成障壁層 4a，並且以膜厚 2nm 之  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.60}\text{N}$  層來構成井層 4b。此外，障壁層 4a 及井層 4b 的各組成並非限定於此種構成，可對應於希望之發光波長而適當地設定。又，發光層 4 中的井層 4b 的數量並非特別限定為 3 層，其並非限定為具備複數井層 4b 之多重量子井構造之發光層 4，而亦可採用將井層 4b 作成 1 層之單一量子井構造之發光層 4。又，障壁層 4a 及井層 4b 的各膜厚亦未被特別限定。又，井層與障壁層的材料之組合，並非限定為這種組合，而是以含有 Al 來作為構成元素，且能隙能量大於 GaN 者較佳。因此，即使是  $\text{AlGaInN}$ 、 $\text{AlInN}$ ，只要適當調整組成則亦可使用。具體而言，作為井層/障壁層的組合，可舉出： $\text{AlGaInN} / \text{AlGaInN}$ 、 $\text{AlGaInN} / \text{AlInN}$ 、 $\text{AlGaInN} / \text{AlGaInN}$ 、 $\text{AlGaInN} / \text{AlGaInN}$ 、 $\text{AlGaInN} / \text{AlInN}$ 、 $\text{AlInN} / \text{AlInN}$ 、 $\text{AlInN} / \text{AlGaInN}$ 、 $\text{AlInN} / \text{AlGaInN}$ 。不過，為了使量子井的功能顯現，障壁層的能隙能量必須大於井層。

作為發光層 4 的成長條件，係將成長溫度與 n 型氮化物半導體層 3 同樣設為  $1200^\circ\text{C}$ ，並且將成長壓力設為上述規定之成長壓力(例如，10kPa)，使用 TMAI 作為鋁的原料，TMGa 作為鎵的原料， $\text{NH}_3$  作為氮的原料。關於障壁層 4a 的成長條件，除了不供給 TESi 以外，均設定成與 n 型氮化物半導體層 3 的成長條件相同。又，關於井層 4b 的成長條件，為了能夠得到希望的組成，係將 III 族原料中之 TMAI

的莫耳比( $[TMA1]/\{[TMA1]+[TMGa]\}$ )設定為小於障壁層 4a 的成長條件。此外，本實施形態中，雖未摻雜不純物於障壁層 a，但並不限於此，亦可使用障壁層 4a 的結晶品質不致於劣化的程度之不純物濃度，來摻雜矽等之 n 型不純物。

p 型氮化物半導體層 5，係由下述三層所構成：第一 p 型氮化物半導體層 5a，其形成於發光層 4 上，且由 Mg 摻雜之 p 型 AlGaInN 層所構成；第二 p 型氮化物半導體層 5b，其形成於第一 p 型氮化物半導體層 5a 上，且由 Mg 摻雜之 p 型 AlGaInN 層所構成；第三 p 型氮化物半導體層 5c，其形成於第二 p 型氮化物半導體層 5b 上，且由 Mg 摻雜之 p 型 GaInN 層所構成。此處，第一 p 型氮化物半導體層 5a 及第二 p 型氮化物半導體層 5b 的各組成，係設定為使第一 p 型氮化物半導體層 5a 的能隙能量大於第二 p 型氮化物半導體層 5b 的能隙能量。又，第二 p 型氮化物半導體層 5b 的組成，係設定為使其能隙能量與發光層 4 的障壁層 4a 相同。又，p 型氮化物半導體層 5，雖然設定第一 p 型氮化物半導體層 5a 的膜厚為 15nm，第二 p 型氮化物半導體層 5b 的膜厚為 50nm，第三 p 型氮化物半導體層 5c 的膜厚為 15nm，但該等膜厚並不限定為此值。又，p 型氮化物半導體層 5 中所採用之氮化物半導體物亦並未特別加以限定，例如亦可使用 AlGaInN。又，第三 p 型氮化物半導體層 5c 中不僅可使用 AlGaInN，而亦可使用 InGaInN。

此處，作為 p 型氮化物半導體層 5 的第一 p 型氮化物半導體層 5a 及第二 p 型氮化物半導體層 5b 的成長條件，

係將成長溫度設為  $1050^{\circ}\text{C}$ ，並且將成長壓力設為上述規定之成長壓力(例如， $10\text{kPa}$ )，使用 TMAI 作為鋁的原料，TMGa 作為鎵的原料， $\text{NH}_3$  作為氮的原料，雙環戊二烯鎂 (bis(cyclopentadienyl)magnesium,  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ) 作為付加 p 型導電性之不純物也就是鎂的原料，且用氫氣作為用來輸送各原料之載體氣體。又，第三 p 型氮化物半導體層 5c 的成長條件，基本上與第二 p 型氮化物半導體層 5b 的成長條件相同，僅有停止供給 TMAI 這點不同。此處，在第一~第三 p 型氮化物半導體層 5a~5c 中任一者的成長時，均將  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  的流量設為標準狀態下  $0.02\text{L}/\text{min}(20\text{SCCM})$ ，並且對應第一~第三 p 型氮化物半導體層 5a~5c 各自的組成，來適當地改變 III 族原料的莫耳比(流量比)。

不過，為了確認構成緩衝層 2 之氮化物半導體多層構造中的核 2a 之形成溫度(成長溫度)，對形成於單結晶基板 1 的上述一表面上之核 2a 的密度的影響，係根據原子力顯微鏡(AFM)，對於在由藍寶石基板所構成之單結晶基板 1 的上述一表面(c 面)上形成由 AlN 所構成之多數個核 2a 時之基板溫度不同之標本，觀察其表面狀態。作為一例，在基板溫度設為  $1300^{\circ}\text{C}$  之情況下，將多數個核 2a 形成於單結晶基板 1 的上述一表面上而成之標本的 AFM 顯像圖，係表示於第 2A 圖，並且在基板溫度設為  $1000^{\circ}\text{C}$  之情況下，將多數個核 2a 形成於單結晶基板 1 的上述一表面上而成之標本的 AFM 顯像圖，係表示於第 2B 圖。從第 2A 圖、第 2B 圖可確認到，在基板溫度設為  $1300^{\circ}\text{C}$ 、 $1000^{\circ}\text{C}$  中任一

方的情況下，均可在單結晶基板 1 的上述一表面上形成島狀的核 2a。又，可確認到，在任一方的情況下，各核 2a 的表面的大部分，均根據傾斜於成長面即 c 面之面來形成。進而，可得知，如第 2B 圖所示，在  $1000^{\circ}\text{C}$  之基板溫度下形成之核 2a 的密度為  $3 \times 10^{10}$  個  $\text{cm}^{-2}$ ，而相對於此，如第 2A 圖所示，在  $1300^{\circ}\text{C}$  之基板溫度下形成之核 2a 的密度為  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ ，後者之核 2a 的密度為前者的約五分之一，且相鄰核 2a 間的結合界面變少。

接著，對於構成緩衝層 2 之氮化物半導體多層構造體，製造出實施例與比較例，其中之實施例，係將由 AlN 所構成之核 2a 的形成溫度設為  $1300^{\circ}\text{C}$  (亦即，將核 2a 的密度作成  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ )，以 AlN 作成第一氮化物半導體層 2b、第二氮化物半導體 2c、島狀結晶 2d 中之各者，且將其高度或膜厚等設為上述之數值例；而比較例，係將由 AlN 所構成之核 2a 的形成溫度設為  $1000^{\circ}\text{C}$  (亦即，將核 2a 的密度作成  $3 \times 10^{10}$  個  $\text{cm}^{-2}$ )，以 AlN 作成第一氮化物半導體層 2b、第二氮化物半導體 2c、島狀結晶 2d 中之各者，且將其高度或膜厚等設為上述之數值例；對於實施例、比較例之各氮化物半導體多層構造體，係將對於反映混合差排及刃狀差排的密度之 AlN(10-12)面進行 X 光繞射之  $\omega$  掃描 (表示結晶的 c 軸方向的波動大小之指標) 時之 X 光搖擺曲線 (X-Ray Rocking Curve: XRC) 圖，表示於第 3 圖。

從第 3 圖可得知，將核 2a 的密度作成  $3 \times 10^{10}$  個  $\text{cm}^{-2}$  之比較例之氮化物半導體多層構造體的 XRC (虛線) 的半值

寬度為 600arcsec，相對於此，將核 2a 的密度作成  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$  之實施例之氮化物半導體多層構造體的 XRC(實線) 的半值寬度為 440arcsec，與比較例相比，實施例這一方的 XRC 的半值寬度大幅減少，係為一種減低了混合差排及刀狀差排的密度，且減低了穿透差排密度之高品質氮化物半導體多層構造。

又，根據截面 TEM(Transmission Electron microscope, 穿透式電子顯微鏡)觀察等，可確認到核 2a 的密度越小，則穿透差排的密度越小之情形。另一方面，核 2a 的密度越小，則相鄰核 2a 間の間隔會越大，填滿相鄰核 2a 間的空隙且覆蓋全部核 2a 之第一氮化物半導體層 2b 的膜厚會變大。此處，若第一氮化物半導體層 2b 的膜厚變得太大，則會發生因單結晶基板與第一氮化物半導體層 2b 間之晶格不匹配而導致之裂痕。此處，在先前已知之橫方向磊晶埋入成長法(Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO, 即使用了選擇波長遮罩，將選擇波長與橫方向成長組合之結晶成長技術)中，為了讓相鄰成長膜彼此相連而成長出表面平坦之氮化物半導體層(GaN 層)，需要有與相鄰選擇波長遮罩の間隔相同程度之成長膜厚。又，使含有 Al 來作為構成元素之第一氮化物半導體層 2b 異質磊晶成長於單結晶基板 1 的一表面側之情況下，若第一氮化物半導體層 2b 的膜厚超過  $10 \mu\text{m}$ ，則發生因單結晶基板 1 與第一氮化物半導體層 2b 間之晶格不匹配而導致之裂痕的可能性會變高，因此從防止製造時之裂痕發生的觀點來看，較佳為相鄰核 2a 間の間

隔為  $10\ \mu\text{m}$  以下。此處，因為將相鄰核 2a 的間隔作成  $10\ \mu\text{m}$  時之核 2a 的密度為  $1 \times 10^6$  個  $\text{cm}^{-2}$ ，故較佳為將核 2a 的密度作成  $1 \times 10^6$  個  $\text{cm}^{-2}$  以上。進而，為了使核 2a 的間隔為  $1\ \mu\text{m}$  以下，較佳為將核 2a 的密度作成  $1 \times 10^8$  個  $\text{cm}^{-2}$  以上。

作為控制核 2a 的密度之參數，例如亦設想了 V/III 比 (V 族原料與 III 族原料的莫耳比)、III 族原料的供給量等。然而，為了使原子擴散，必須藉由基板溫度來給予動能，若動能太小，則即使改變基板溫度以外之參數，也會因為原本的擴散距離短，而無法將核 2a 的密度控制在較高之狀態下。因此，基板溫度係為最根本之參數，其被認為會對核密度的控制造成最強之影響。

接著，根據 AFM 對上述實施例之氮化物半導體多層構造成的表面狀態進行觀察，藉此而得到之 AFM 影像圖係表示於第 4 圖。從第 4 圖可得知，在氮化物半導體多層構體的表面上，觀察不到因多數個島狀核 2a 而造成之凹凸構造，得到了原子等級下之平坦膜。

以上所說明之本實施形態之氮化物半導體多層構體，具備：多數個島狀核 2a，其形成於單結晶基板 1 的上述一表面上，且由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成；第一氮化物半導體層 2b，其以填滿相鄰的核 2a 之間的空隙且覆蓋全部的核 2a 之方式，形成於單結晶基板 1 的上述一表面上，且含有 Al 來作為構成元素；以及第二氮化物半導體層 2c，其形成於第一氮化物半導體層 2b 上，

且含有 Al 來作為構成元素；因為核 2a 的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ ，故能夠得到由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造體。此處，形成於單結晶基板 1 的上述一表面上之多數個島狀核 2a，其尺寸會伴隨著核 2a 之成長的進行而增大，而在與相鄰核 2a 結合時，容易於結合界面上產生穿透差排，但根據讓核 2a 的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ ，能夠減少結合界面，結果，能夠減低在相鄰核 2a 彼此結合時所產生之穿透差排，而得到穿透差排較少之高品質氮化物半導體多層構造體。

又，本實施形態之氮化物半導體多層構造體中，各核 2a 的表面的大部分，係根據傾斜於成長面即 c 面之面來形成，因此在第一氮化物半導體層 2b 之形成時，朝向單結晶基板 1 的上述一表面的法線方向（垂直方向）之成長會被抑制，而沿著上述一表面之橫方向之成長變得容易進行；容易沿著成長方向而進入之穿透差排，會與第一氮化物半導體層 2b 的成長方向同樣地，不易朝單結晶基板 1 的上述一表面的法線方向延伸，而會朝向與上述一表面平行之方向彎曲，因此容易與鄰近之穿透差排形成差排環而消滅，其結果，能夠減少第二氮化物半導體層 2c 的表面之穿透差排的密度，而減少氮化物半導體多層構造體的表面之穿透差排的密度。

又，本實施形態之半導體多層構造體中，若採用 AlN 來作為構成核 2a 之氮化物半導體，則因為能夠減少形成核 2a 之氮化物半導體的構成元素之數量，故形成核 2a 時之控

制較為容易。又，AlN，係為能隙能量高達 6.2eV 之材料，因此要在第二氮化物半導體層 2c 的表面側形成會發出波長 200~350nm 之紫外光之發光層 4，來製造氮化物半導體發光元件(紫外光發光二極體)的情況下，能夠防止從發光層 4 放射出之紫外光被核 2a 所吸收掉之情形，而謀求氮化物半導體發光元件的外部量子效率之改善。例如，GaN，會吸收上述波長領域之紫外光，而成為使外部量子效率降低之原因，因此無法使用。

又，本實施形態之氮化物半導體多層構造體之製造方法中，當根據減壓 MOVPE 法將核 2a 形成於單結晶基板 1 的上述一表面上時，因為是在核 2a 的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$  之基板溫度之條件下使核 2a 成長，故核 2a 的密度之控制，能夠以基板溫度的條件來進行控制，而能夠提供由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體多層構造體。又，本實施形態之氮化物半導體多層構造體之製造方法中，關於根據減壓 MOVPE 法將由 AlN 所構成之核 2a 形成於單結晶基板 1 的上述一表面上，因為係將基板溫度設為  $1300^\circ\text{C}$  以上，藉以在核 2a 的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$  之基板溫度之條件下使核 2a 成長，故在形成核 2a 時，與基板溫度低於  $1300^\circ\text{C}$  之情況相比，附著於單結晶基板 1 的上述一表面上之構成元素的擴散長度會變長，因而能夠減低核 2a 的密度，可容易地讓核 2a 的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ ，而能夠提供由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之高品質氮化物半導體

多層構造體。

又，本實施形態之氮化物半導體發光元件，因為具備：緩衝層 2，其由上述氮化物半導體多層構造體所構成；n 型氮化物半導體層 3，其形成於該緩衝層 2 上；發光層 4，其形成於該 n 型氮化物半導體層 3 上；及 p 型氮化物半導體層 5，其形成於該發光層 4 上，故能夠在由穿透差排較少之高品質氮化物半導體多層構造所構成之緩衝層 2 之上，形成 n 型氮化物半導體層 3、發光層 4 及 p 型氮化物半導體層 5 之積層構造，因此能夠作成高品質之緩衝層 2 及發光層 4，而減低因穿透差排所導致之非輻射重合中心，結果能夠謀求發光效率之改善。

上述實施形態中，雖然例示了減壓 MOVPE 法，來作為氮化物半導體多層構造體，或者具備該氮化物半導體多層構造體來作為緩衝層 2 之氮化物半導體發光元件之製造方法，但並不限於此，例如亦可採用鹵化物氣相沉積法 (HVPE 法)、分子線成長法 (MBE 法) 等之成長法。

又，上述實施形態中，雖然使用藍寶石基板來作為單結晶基板 1，但單結晶基板 1 並不限定於藍寶石基板，例如亦可使用尖晶石基板、矽基板、碳化矽基板、氧化鋅基板、磷化鎵基板、砷化鎵基板、氧化鎂基板、硼化鎢基板、III 族氮化物系半導體結晶基板等。又，本發明之技術思想，只要上述實施形態中所說明之基本構成能夠適用，則可應用、發展成各種構造。

又，上述實施形態之氮化物半導體發光元件中，因為

發光層 4 的發光波長被設定在 250nm~300nm 之範圍內，所以能夠實現發光波長為紫外光區域之發光二極體，而可用來作為水銀燈、準分子燈等的深紫外光源之代替光源。

### 【圖式簡單說明】

第 1A 圖係實施形態中的氮化物半導體發光元件之概略剖面圖。

第 1B 圖係實施形態中的氮化物半導體發光元件之重點部分概略剖面圖。

第 2A 圖係表示在上述實施形態中所使用之單結晶基板的一表面上，形成了由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之多數個核之表面狀態，該圖係將基板溫度設在 1300°C 時所形成之表面狀態的 AFM 顯像圖。

第 2B 圖係表示在上述實施形態中所使用之單結晶基板的一表面上，形成了由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成之多數個核之表面狀態，該圖係將基板溫度設在 1000°C 時所形成之表面狀態的 AFM 顯像圖。

第 3 圖係在上述實施形態中所使用之單結晶基板的一表面上，形成了氮化物半導體多層構造體之實施例及比較例之 X 光搖擺曲線圖。

第 4 圖係上述實施形態中的氮化物半導體多層構造體的表面之 AFM 顯像圖。

## 【主要元件符號說明】

1	單結晶基板	4	發光層
2	緩衝層	4a	障壁層
2a	核	4b	井層
2b	第一氮化物半導體層	5	p型氮化物半導體層
2c	第二氮化物半導體層	5a	第一p型氮化物半導體層
2d	島狀結晶	5b	第二p型氮化物半導體層
3	n型氮化物半導體層	5c	第三p型氮化物半導體層

## 七、申請專利範圍：

1. 一種氮化物半導體多層構造體的製造方法，其特徵在於具有以下步驟：

步驟 a，其在將單結晶基板配置於反應爐內的狀態中，使用減壓 MOVPE 法，於規定基板溫度和規定成長壓力下，在氮(N)之原料氣體的物質數量相對於鋁(Al)之原料氣體的物質數量之比率被設定為第一物質數量比之狀態下，將 Al 之原料氣體與 N 之原料氣體供給至上述反應爐內，藉此，在上述單結晶基板的一表面上，形成由含有 Al 來作為構成要素之氮化物半導體所構成之多數個島狀核；

步驟 b，其於規定基板溫度和規定成長壓力下，在 N 之原料氣體的物質數量相對於 Al 之原料氣體的物質數量之比率被設定為第二物質數量比之狀態下，將 Al 之原料氣體與 N 之原料氣體供給至上述反應爐內，藉此，以填滿相鄰的上述核之間的空隙且覆蓋住全部的上述核之方式，來形成第一氮化物半導體層；以及

步驟 c，其於規定基板溫度和規定成長壓力下，在 N 之原料氣體的物質數量相對於 Al 之原料氣體的物質數量之比率被設定為第三物質數量比之狀態下，將 Al 之原料氣體與 N 之原料氣體供給至上述反應爐內，藉此，在上述第一氮化物半導體層上，形成第二氮化物半導體層；

其中，上述第一氮化物半導體層與上述第二氮化物半導體層，各自含有 Al 來作為構成元素；

並且，在上述各步驟 a~c 中，係在 1300°C 以上 1500°C 以下的範圍中設定成相同的基板溫度，且用來形成上述核和上述第一氮化物半導體層與上述第二氮化物半導體層之成長壓力，被設定成相同；

上述第一物質質量比小於上述第二物質質量比；

將 AlN 的成分中之上述 Al 之原料氣體，在上述各步驟 a~c 中連續地供給至上述反應爐內；並且，

將上述 AlN 的成分中之上述 N 之原料氣體，在上述步驟 a 及上述步驟 b 中間歇性地供給，並將上述 N 之原料氣體在上述步驟 c 中連續地供給。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之氮化物半導體多層構造體的製造方法，其中：上述步驟 a 中的上述第一物質數量比，被設定為 10~1000。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之氮化物半導體多層構造體的製造方法，其中：上述步驟 b 中的上述第二物質數量比，被設定為 40~60。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項所述之氮化物半導體多層構造體的製造方法，其中：上述步驟 c 中的上述第三物質數量比，被設定為 1~100。

5. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項所述之氮化物半導體多層構造體的製造方法，其中：在上述各步驟 a~c 中被供給之上述 Al 之原料氣體為三甲基鋁。

6. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項所述之氮化物半導體多層構造體的製造方法，其中：在上述各步驟 a~c 中被

供給之上述 N 之原料氣體為  $\text{NH}_3$ 。

7. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項所述之氮化物半導體多層構造體的製造方法，其中：在上述各步驟 a~c 中被供給之載體氣體為氫氣。

8. 一種氮化物半導體多層構造體，其特徵在於：

是藉由請求項 1~7 中任一項所述的製造方法所製造的氮化物半導體多層構造體：

其中，上述氮化物半導體多層構造體具備：

多數個島狀的上述核，其形成於單結晶基板的一表面上，且由含有 Al 來作為構成元素之氮化物半導體所構成；上述第一氮化物半導體層，其以填滿相鄰的上述核之間的空隙且覆蓋住全部的上述核之方式，形成於上述單結晶基板的上述一表面側，且含有 Al 來作為構成元素；及上述第二氮化物半導體層，其形成於上述第一氮化物半導體層上，且含有 Al 來作為構成元素；

其中，上述核的密度不超過  $6 \times 10^9$  個  $\text{cm}^{-2}$ 。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之氮化物半導體多層構造體，其中：上述核的密度，係在  $1 \times 10^6$  個  $\text{cm}^{-2}$  以上。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之氮化物半導體多層構造體，其中：上述核的密度，係在  $1 \times 10^8$  個  $\text{cm}^{-2}$  以上。

11. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項所述之氮化物半導體多層構造體，其中：上述核，具有傾斜於上述單結晶基板的上述一表面之面。

12. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項所述之氮

化物半導體多層構造體，其中：構成上述核之上述氮化物半導體，是 AlN。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之氮化物半導體多層構造體，其中：上述第一氮化物半導體層及上述第二氮化物半導體層，係由 AlN 所形成。

14. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項所述之氮化物半導體多層構造體，其中：上述單結晶基板是藍寶石基板，且上述一表面相對於 c 面之傾角為  $0^{\circ}\sim 0.2^{\circ}$ 。

15. 一種氮化物半導體發光元件，其特徵在於具備以下之構成：

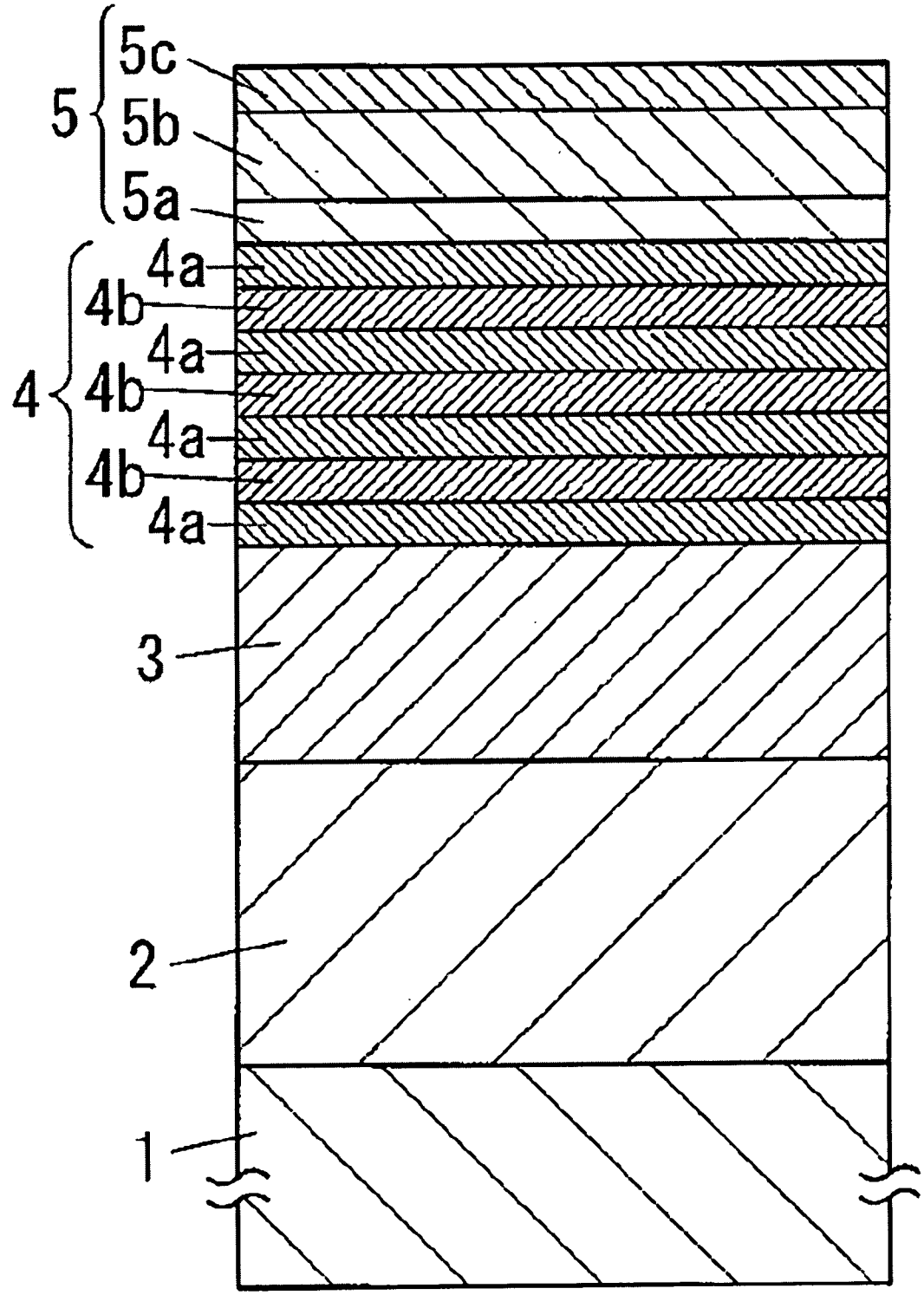
由申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所載之製造方法所製造出的氮化物半導體多層構造體；

n 型氮化物半導體層，其形成於上述氮化物半導體多層構造體上；

發光層，其形成於上述 n 型氮化物半導體層上；以及  
p 型氮化物半導體層，其形成於上述發光層上。

八、圖式：

第 1A 圖



第 1B 圖

