



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1993807 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580026731.2

H01L 33/00(2006.01)

(22) 申请日 2005.08.02

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

231543/2004 2004.08.06 JP

JP 特开 2004-158627 A, 2004.06.03, 说明书第 0039 段, 第 0044 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007.02.06

CN 1365500 A, 2002.08.21, 说明书第 2 页倒数 1-3 行, 第 9 页倒数 1-6 行.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2005/014095 2005.08.02

JP 特开 2000-306854 A, 2000.11.02, 全文.

JP 特开 2001-338894 A, 2001.12.07, 全文.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/013846 JA 2006.02.09

JP 特开 2001-127002 A, 2001.05.11, 说明书第 0040-0042 段, 第 0044 段.

审查员 任芸芸

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 田边敬一郎 吉本晋

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 钟强 关兆辉

(51) Int. Cl.

H01L 21/268(2006.01)

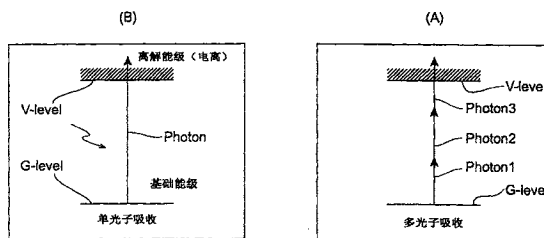
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 13 页

(54) 发明名称

形成 p 型半导体区域的方法及半导体元件

(57) 摘要

本发明提供一种 p 型半导体区域的形成方法,其在有机金属气相外延装置 101 等成膜装置内配置基板 103,在基板 103 上依次成长 GaN 缓冲膜 105、无掺杂 GaN 膜 107、以及包含 p 型掺杂物的 GaN 膜 109,形成外延基板 E1。半导体膜 109 中,除 p 型掺杂物之外,还含有包含在原料气体中的氢。接着,在短脉冲激光照射装置 111 中配置外延基板 E1。对外延基板 E1 的表面的一部分或全部照射激光 L<sub>B1</sub>,利用多光子吸收过程激活 p 型掺杂物。通过照射产生多光子吸收的脉冲激光 L<sub>B1</sub>,形成 p 型 GaN 膜 109a。无需使用热退火而将半导体膜内的 p 型掺杂物光学性激活,形成 p 型半导体区域。



1. 一种将半导体内的 p 型掺杂物激活而形成 p 型半导体区域的方法,其特征在於,具备以下步骤:

在由 III-V 族半导体、II-VI 族半导体中的任一半导体构成且含有氢以及 p 型掺杂物的半导体区域上,照射激光,利用多光子吸收过程,将上述 p 型掺杂物激活,上述激光为具有 100 纳秒以下的脉冲宽度的脉冲激光。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,

上述半导体区域为由有机金属气相生长法生长的氮化镓系化合物半导体区域,

上述 p 型掺杂物为镁及锌的至少任一方。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,

上述激光为具有 10000 飞秒以下的脉冲宽度的脉冲激光。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中,

在将上述 p 型掺杂物激活的上述步骤中,将电场以及磁场的至少一方施加到上述半导体区域上。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中,

上述激光的波长大于与上述半导体区域材料的带隙能量对应的波长。

6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其中,

上述激光为具有  $10^4\text{W}/\text{cm}^2$  以上强度的激光。

7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法,其中,

在将上述 p 型掺杂物激活的上述步骤中,通过使用了上述激光的直描,在上述半导体区域内使激活区域成图。

8. 一种半导体元件,其特征在於,

具备由 III-V 族半导体、II-VI 族半导体中的任一方构成、且含有氢以及 p 型掺杂物的半导体层,

上述半导体层具有第 1 区域,该第 1 区域包含利用激光照射所产生的多光子吸收过程而被激活的 p 型掺杂物,

上述半导体层包含氢浓度比上述第 1 区域的氢浓度大的第 2 区域,

上述第 1 区域的载体浓度大于上述第 2 区域的载体浓度。

9. 如权利要求 8 所述的半导体元件,其中,

上述第 1 区域在上述半导体层的表面、上述半导体层的内部、或该表面与该内部双方成图。

10. 如权利要求 8 所述的半导体元件,其中,

上述半导体层为 III 族氮化物半导体层,

上述 p 型掺杂物为镁及锌的至少一方。

11. 如权利要求 8 至 10 中任一项所述的半导体元件,其中,具备:

n 型氮化物半导体层;以及

设置在上述 n 型氮化物半导体层与上述半导体层之间的活性层。

## 形成 p 型半导体区域的方法及半导体元件

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种形成 p 型半导体区域的方法及半导体元件。

### 现有技术

[0002] 专利文献 1(日本专利特开 2001-127002 号公报)中,公开有激活 GaN 系半导体激光的半导体层内的 p 型掺杂物的方法。将激光照射至掺杂有 p 型掺杂物 Mg 的 GaN 等氮化物系 III-V 族化合物半导体,由此进行 p 型掺杂物的激活,在此情形下,当应进行掺杂物的激活的半导体厚度设为 d 时,使该半导体的吸收系数 a 为  $a = 1/d$  的光子能作为半导体实测的带隙  $E_{g-real}$ ,使用光子能为  $E_{g-real} \pm 0.5eV$  范围内的光。

[0003] 专利文献 2(日本专利特开平 11-224957 号公报)中,在含有相当量的 II 族元素的杂质的情形时,还将  $10W/cm^2$  以上  $500W/cm^2$  以下的激光照射至未激活该杂质的 p 型氮化物系半导体层,而进行激活。通过将 n 型掺杂物导入至 p 型氮化物是半导体层,进而促进激活。

[0004] 专利文献 3(日本专利特开 2000-306854 号公报)中,公开有对包含在氮化镓系化合物半导体装置的 p 型层进行激活的方法。该方法中,在摄氏 200 度~500 度范围内的温度下,将含有包含在紫外线至可见光范围内的波长的光照射至 p 型层,由此,除去与 p 型层所包含的 p 型掺杂物结合的氢,并将 p 型掺杂物作为受体而激活。

[0005] 在专利文献 4(日本专利特开平 9-266218 号公报)中,公开有以下方法:结晶成长后无需进行退火,形成低电阻的 p 型 III-VI 族化合物半导体或氮化镓系化合物半导体。在通过 MOCVD 法而外延成长的 p 型 II-VI 族化合物半导体或氮化镓系化合物半导体上,照射具备这些化合物半导体的禁制带宽的能量以上的光子能的脉冲激光,产生电子-空穴对。即,脉冲激光具有与所照射的半导体的禁制带宽以上的能量对应的波长,因此,通过单一的光子产生一对电子空穴对。通过自该电子空穴对所产生的载体的电性效果,分离 p 型掺杂物与氢的结合,自 p 型化合物半导体内除去氢。

[0006] 专利文献 1:日本专利特开 2001-127002 号公报

[0007] 专利文献 2:日本专利特开平 11-224957 号公报

[0008] 专利文献 3:日本专利特开 2000-306854 号公报

[0009] 专利文献 4:日本专利特开平 9-266218 号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 为实现氮化物半导体激光以及氮化物发光二极管等半导体元件,需要低电阻的 p 型 GaN 膜以及 AlGaN 膜等 p 型半导体膜。为此,必须将氮化物半导体区域内的 p 型掺杂物激活。其原因在于:结晶成长中添加至结晶的 p 型掺杂物,在成长中或成长后的高温状态下,存在与环境中所包含的氢原子结合的现象,所结合的掺杂物在这些半导体元件动作的温度范围、通常的室温左右不会离子化。

[0012] 为将掺杂物激活,如上述文献所述,存在利用光照分离掺杂物与氢的结合的方法。

[0013] 在专利文献 1 所公开的方法中,使用具有如下能量左右的光子能的光:半导体的吸收系数  $a$  与应进行杂质激活的半导体厚度  $d$  满足预定的关系 ( $a = 1/d$ )。因此,所使用的光的光子能,对应在受到激活的半导体层的厚度而变更。

[0014] 在专利文献 2 所公开的方法中,使用具有  $10\text{W}/\text{cm}^2$  以上  $500\text{W}/\text{cm}^2$  以下能量的激光进行激活。该激光为钛蓝宝石激光的第 3 次高频波 (340 纳米)、或者氩气的第 2 次高频波 (257 纳米)。该方法中,由于使用比与带隙能量对应的波长短的波长的光,因此利用单一光子的激发。

[0015] 在专利文献 3 所公开的方法中,照射含有波长自紫外线至可见光范围内的光,直接自掺杂物与氢的结合物中使质子分离。通过照射具有比氮化镓系半导体的带隙能量大的能量的光至氮化镓系半导体层所产生的电子,使质子中性化。该方法中,除光外,还必需供给大量的电子。

[0016] 在专利文献 4 所公开的方法中,通过利用激光照射所产生的电子-空穴等载体的电性效果,自 p 型化合物半导体内除去氢。该方法中,必须产生电子-空穴对。

[0017] 本发明以实现无需使用热退火而将半导体区域内的 p 型掺杂物光学性激活、并形成 p 型半导体区域的方法为目的,此外,以能够提供激活 p 型掺杂物时不受热退火的影响的半导体元件为目的。

[0018] 用于解决问题的手段

[0019] 本发明的一个方面,提供一种将半导体内的 p 型掺杂物激活而形成 p 型半导体区域的方法,其特征在于,具备以下步骤:在由 III-V 族半导体、II-VI 族半导体及 IV 族半导体中的任一半导体构成且含有氢以及 p 型掺杂物的半导体区域上,照射激光,利用多光子吸收过程,将上述 p 型掺杂物激活。

[0020] 通过发明人的实验,通过照射产生多光子吸收的脉冲激光,可将半导体区域内的 p 型掺杂物激活。

[0021] 本发明的方法所优选使用的半导体区域,是氮化镓系化合物半导体区域,此外, p 型掺杂物是镁及锌的至少任一方。

[0022] 氮化镓系化合物半导体区域中,由于其原料的原因,膜中含有氢。众所周知,该氢阻碍 p 型掺杂物的激活。通过本发明,通过照射脉冲激光,含有氢以及 p 型掺杂物的氮化镓系化合物半导体区域的氢浓度降低,并且,脉冲激光照射后的氮化镓系化合物半导体区域的载体浓度升高。镁以及锌作为用于氮化镓系化合物半导体的 p 型掺杂物尤其有用。

[0023] 本发明的方法中,优选的是,上述激光为具有 100 纳秒以下的脉冲宽度的脉冲激光。此外,本发明的方法中,更优选的是,上述激光为具有 10000 飞秒以下的脉冲宽度的脉冲激光。

[0024] 本发明的方法中,在将上述 p 型掺杂物激活的上述步骤中,还可将电场以及磁场的至少任一方施加到上述半导体区域上。光学反应后的氢由于与所施加的电场以及磁场的至少任一方相互作用,因此易被抽出至半导体区域之外。

[0025] 本发明的方法中,上述激光的波长可大于与上述半导体区域材料的带隙能量对应的波长。由于将多光子吸收所产生的脉冲激光照射至半导体区域,因此,激光的波长还可大于与半导体区域材料的带隙能量对应的波长。

[0026] 本发明的方法中,优选,上述激光为具有  $10^4\text{W}/\text{cm}^2$  以上的强度的激光。

[0027] 本发明的方法中,还可通过使用了上述激光的直描,在上述半导体区域内成图。通过直描能以二维图案将激活区域形成在半导体区域上。此外,通过直描能以三维图案将激活区域形成在半导体区域上。

[0028] 根据本发明的其它方面,半导体元件具备由 III-V 族半导体、III-VI 族半导体以及 IV 族半导体中的一个以上构成且含有氢以及 p 型掺杂物的半导体层,上述半导体层含有第 1 区域,该第 1 区域含有利用激光的照射所产生的多光子吸收过程而激活的 p 型掺杂物。

[0029] 根据发明人的实验,通过照射多光子吸收所产生的脉冲激光,可将半导体区域内的 p 型掺杂物激活。此外,根据本发明,通过脉冲激光的照射,半导体层的温度不会上升至摄氏 400 度以上。因此,半导体元件在掺杂物激活的时,不会受到热影响。

[0030] 本发明的半导体元件中,上述半导体层可含有第 2 区域,其氢浓度高于上述第 1 区域。半导体层中,对应于半导体元件,选择性地将必要的区域激活。

[0031] 本发明的半导体元件中,优选,上述半导体区域为 III 族氮化物半导体层。此外,优选的是,上述 III 族氮化物半导体层是氮化镓系化合物半导体层,上述 p 型掺杂物是镁及锌的至少任一方。

[0032] III 族氮化物半导体层中,由于原料的原因,膜中包含氢。众所周知,该氢会阻碍 p 型掺杂物的激活。根据本发明,通过照射脉冲激光,含有氢以及 p 型掺杂物的 III 族氮化物半导体层的氢浓度会降低。其结果是,照射有脉冲激光的 III 族氮化物半导体层的载体浓度变大。镁以及锌作为用于 III 族氮化物半导体的 p 型掺杂物尤其有用。

[0033] 作为该 III 族氮化物半导体,例如为  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  (X 为 0 以上 1 以下, Y 为 0 以上 1 以下)。

[0034] 本发明的半导体元件中,上述第 1 区域可在上述半导体层的表面、上述半导体层的内部、或该表面与该内部的双方成图。此外,本发明的半导体元件中,上述第 1 区域在基板表面上成图。由此,可在半导体区域形成具有二维图案的激活区域。

[0035] 本发明的半导体元件优选,具备 n 型氮化物半导体层、与设置在上述 n 型氮化物半导体层及上述半导体层之间的活性层。本发明的半导体元件可为发光元件。在进行 p 型掺杂物的激活时无热影响,因此,由于激活退火的热掺杂而不会扩散。作为发光元件,存有激光二极管或发光二极管等。

[0036] 发明效果

[0037] 如上所述,通过使用本发明,可提供一种无需使用热退火而将半导体区域内的掺杂物光学性激活而形成 p 型半导体区域的方法,此外,可提供在进行掺杂物的激活时不会受到热退火影响的半导体元件。

## 附图说明

[0038] 本发明的上述目的及其他目的、特征以及优点,通过参照附图详细描述以下本发明的优选实施方式可以更加明确。

[0039] 图 1 是表示将半导体区域内的掺杂物激活、并形成 p 型半导体区域的方法的图。

[0040] 图 2 是用以说明本实施方式的方法中所使用的多光子吸收、以及单光子吸收的图。

[0041] 图 3 是表示可在形成 p 型 III 族氮化物半导体区域的方法的短脉冲激光照射装置的一个构成例的图。

[0042] 图 4 是表示作为本实施方式的一个变形例,将半导体区域内的掺杂物激活,并形成 p 型半导体区域的方法的图。

[0043] 图 5 是表示变形例的短脉冲激光照射装置的构成的图。

[0044] 图 6 是表示通过本实施方式的方法而激活的半导体膜特性的图。

[0045] 图 7 是表示通过本实施方式的方法而激活的半导体膜特性的图。

[0046] 图 8 是表示含有 GaN 系半导体膜的基板的侧视图。

[0047] 图 9 是其它的含有 GaN 系半导体膜的基板的侧视图。

[0048] 图 10 是表示测定时的电流 (mA) 与空穴密度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) 间的关系的图表。

[0049] 图 11 是表示测定时的电流 (mA) 与电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) 间的关系的图表。

[0050] 图 12 是表示退火的样本以及经激光照射的样本 S 的电压 (V) / 电流 (A) 特性的图表。

[0051] 图 13 是表示经用有 HeCd 激光的 PL 测定所得的强度的波长依存性的图表。

[0052] 图 14 是表示第 3 实施方式下的氮化物半导体元件、以及第 3 实施方式的一个变形例的氮化物半导体元件的图。

[0053] 图 15 是表示形成第 4 实施方式下的氮化物半导体元件的方法的步骤的图。

[0054] 图 16 是表示形成第 4 实施方式下的氮化物半导体元件的方法的步骤的图。

[0055] 标号的说明

[0056] 101 有机金属气相外延装置

[0057] 103 基板

[0058] 105 GaN 缓冲膜

[0059] 107 无掺杂 GaN 膜

[0060] 109 GaN 膜

[0061] E1, E2 外延基板

[0062] 111, 111a, 111b 短脉冲激光照射装置

[0063] 109a p 型 GaN 膜

[0064]  $L_{\text{BI}}$  脉冲激光

[0065] 113 脱离氢

[0066] 117 氮化镓系半导体区域

[0067] G-level 基础状态

[0068] Photon1, Photon2, Photon3, Photon 光子

[0069] V-level 真空能级

[0070] 121 激光振荡器

[0071] 123 孔径

[0072] 125 透镜

[0073] 127 平台

[0074] 129b, 129c, 129a 反射镜

[0075]  $P_{\text{TRAIN}}$  激光脉冲光列

- [0076] 131 设备
- [0077] 133 GaN 缓冲膜
- [0078] 135 无掺杂 GaN 膜
- [0079] 137 InGaN 缓冲膜
- [0080] 139 AlGaN 膜
- [0081] 139a p 型 GaN 膜
- [0082] 143 气密容器
- [0083] 145a 气体供给路径
- [0084] 145b 排气路径
- [0085] 147 压力计
- [0086] 1 氮化物半导体元件
- [0087] 3 基板
- [0088] 5 半导体区域
- [0089] 7 III 族氮化物半导体层
- [0090] 9 量子阱区域
- [0091] 9a 阱层
- [0092] 9b 阻挡层
- [0093] 11 第 1 包覆层
- [0094] 13 第 2 包覆层
- [0095] 15 III 族氮化物半导体层
- [0096] 17 接触层
- [0097] 19 阳极电极
- [0098] 21 阴极电极
- [0099] 31 氮化镓基板
- [0100] 33 氮化镓膜
- [0101] 35 第 1 包覆膜
- [0102] 37 活性区域
- [0103] 39 阱膜
- [0104] 41 阻挡膜
- [0105] 43 第 2 包覆膜
- [0106] 45 III-V 化合物半导体膜
- [0107] 47 接触膜
- [0108] 51 短脉冲激光照射装置
- [0109] 53 短脉冲激光
- [0110] 55 脱离氢
- [0111] 57 p 型掺杂物
- [0112] 10 蓝宝石基板
- [0113] 2 GaN 层
- [0114] 4 InGaN 层

## 具体实施方式

[0115] 通过参照作为示例所示的附图以及以下详细描述,可易于理解本发明的主张。接着,参照附图,说明本发明的实施方式。在可以的情况下,对相同部分标以相同标号。

[0116] (第1实施方式)

[0117] 图1的区域(A)是表示将半导体区域内的掺杂物激活、且形成p型半导体区域的方法的图。此外,图1的区域(B)是表示将半导体区域内的掺杂物激活、并形成p型半导体区域的方法的图。该半导体区域可含有III-V族半导体、II-VI族半导体以及IV族半导体中的一个以上的半导体,但在后续说明中,说明将氮化镓系半导体区域内的掺杂物激活且形成p型氮化镓系半导体区域的方法。众所周知,氮化镓系化合物半导体膜因用于成膜的原料的原因,膜中含有氢,该氢阻碍p型掺杂物的激活。

[0118] 如图1的区域(A)所示,在基板103上形成半导体区域。该半导体区域如下所示,含有一个或多个半导体膜。在一个实施例中,在有机金属气相外延装置101等成膜装置内配置基板103,在基板103上依次成长GaN缓冲膜105、无掺杂GaN膜107、以及含p型掺杂物的GaN膜109,从而形成外延基板E1。这些膜的具体例包括:

[0119] 基板103:600微米的C面蓝宝石基板

[0120] GaN缓冲膜105:25纳米

[0121] 无掺杂GaN膜107:2微米

[0122] GaN膜109:500纳米。

[0123] 作为p型掺杂物,可使用镁、锌等。在半导体膜109中,除p型掺杂物外,还含有包含在原料气体中的氢。

[0124] 如图1的区域(B)所示,在短脉冲激光照射装置111配置外延基板E1。将激光 $L_{B1}$ 照射至外延基板E1的一部分或全部表面,利用多光子吸收过程,将p型掺杂物激活。作为用于激光照射的激光源,使用例如钛蓝宝石飞秒激光。

[0125] 激光的波长:700~900纳米

[0126] 激光的脉冲宽度:3000飞秒以下

[0127] 聚光直径:5.4微米~67.9微米

[0128] 激光强度: $1.2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ 。

[0129] 此外,作为样本的移动速度,可使用例如:

[0130] X,Y方向移动速度:每秒2.3毫米

[0131] Y方向移动平台宽度:3微米

[0132] 此处,通过用有迈克尔逊干涉仪的自相关器及示波器来测定脉冲宽度。此外,激光强度 $P_L(\text{W/cm}^2)$ 为以聚光面积 $S_B(\text{cm}^2)$ 与脉冲宽度 $T_p(\text{sec})$ 的乘积除激光的脉冲能量 $E_p(\text{J})$ 所得的值( $P_L = E_p / (S_B \times T_p)$ )。聚光面积 $S_B$ 例如可通过光束分析仪测定。此外,聚光面积 $S^B$ 是激光束的光点面积,表示可获取光束的 $1/e^2$ 或86.4%的输出光的光点直径。

[0133] 根据发明人的实验,照射多光子吸收所产生的脉冲激光 $L_{B1}$ ,由此将半导体区域117内的p型掺杂物激活。其结果是,形成p型GaN膜109a。通过脉冲激光 $L_{B1}$ 的照射,半导体膜的温度不会实质性上升,即激光照射区域不会上升至使结晶内的构成原子移动的数百摄氏度为止。此外,无需使用盖罩层等保护膜便可直接将激光照射至半导体区域的表

面。即,无需为掺杂物的激活而加热,因此,不会由于热的影响而导致氮原子从半导体区域逸出。

[0134] 在该激活中,通过照射多光子吸收所产生的脉冲激光  $L_{B1}$ , 半导体膜 109 中的氢 113 会脱离。其结果是,通过脉冲激光  $L_{B1}$  的照射,含有氢以及 p 型掺杂物的氮化镓系半导体区域 117 内的半导体膜 109a 的氢浓度会降低,并且,照射有脉冲激光  $L_{B1}$  的氮化镓系半导体膜 109a 的载体浓度会升高。

[0135] 还可在半导体区域内,形成通过在半导体区域扫描短脉冲激光束而成图的激活区域。通过使用掩模的描绘或直描,可在半导体区域形成二维图案。此外,通过用有掩模的描绘或直描,还可选择性地激活位于最上方的半导体层之下的半导体膜。其结果是,以三维使半导体区域内的激活部分成图。

[0136] 此外,在一个实施例中,激光的波长大于与半导体区域的材料的带隙对应的波长时,通过将产生多光子吸收的脉冲激光照射至半导体膜,可使半导体内的 p 型掺杂物激活。

[0137] 图 2 的区域 (A) 是说明本实施方式的方法中所使用的多光子吸收的图,图 2 的区域 (B) 是说明单光子吸收的图。在多光子吸收中,从基础状态 G-level 吸收多个光子 Photon1、Photon2、Photon3 (实质上具有相同光子能的多个光子),转移至高于真空能级 V-level 的能级。通过该多光子吸收,可使半导体内的 p 型掺杂物激活。另一方面,在专利文献 4 等所公开的方法中,并非如图 2 的区域 (A) 所示的多光子吸收,而是如图 2 的区域 (B) 所示,吸收单一的光子 Photon,从基础状态 G-level 转移至高于真空能级 V-level 的能级。为产生该多光子吸收,优选使用具有  $10^{4W}/cm^2$  以上强度的激光。

[0138] 图 3 是表示可使用于形成 p 型 III 族氮化物半导体区域的方法中的短脉冲激光照射装置的一个构成例的图。短脉冲激光照射装置 111a 包括:可产生由多光子吸收所产生的脉冲激光的激光振荡器 121;孔径 123;透镜 125;以及搭载对象物的平台 127。在短脉冲激光照射装置 111a 中,在自激光振荡器 121 至孔径 123 的光学路径上配置有第 1 反射镜 129a。在自孔径 123 至透镜 125 的光学路径上,配置有第 2 及第 3 反射镜 129b、129c。平台 127 可含有驱动机构,该驱动机构可使用以装载对象物的支撑台在多个方向(例如 X 及 Y 方向)上移动。来自激光振荡器 121 的激光脉冲光列  $P_{TRAIN0}$ ,通过孔径 123 而汇聚后,通过透镜 125 转换为所期望的光束径。将经过转换的光束径的激光脉冲光列  $P_{TRAIN}$  照射至半导体区域,在半导体区域的表面或内部产生多光子吸收。使用短脉冲激光照射装置 111a,以激光脉冲光列  $P_{TRAIN}$  扫描半导体区域,由此,可在一部分或全部半导体区域内,将 p 型掺杂物激活。

[0139] 在该短脉冲激光照射装置 111a 中,优选脉冲激光的脉冲宽度为 10000 飞秒以下,由此,具有可减少由激光照射导致的半导体发热的优点。此外,优选脉冲激光的脉冲宽度为 100 纳秒以下,由此,具有可抑制随激光照射而产生的晶格振动的增大且可进一步减少半导体的发热的优点。

[0140] 短脉冲激光照射装置 111a 可含有电磁场产生设备 131,该电磁场产生设备形成以横切搭载在平台 127 上的外延基板的方式施加的电磁场(电场以及磁场的至少任一)。当使 p 型掺杂物激活时,使用该电磁场产生设备 131,可向半导体区域施加电场以及磁场中至少任一方。经过光学反应的氢与所施加的电磁场相互作用,从而易被抽出至半导体区域之外。例如,在半导体区域(阳极侧)与孔径(接地侧)间,通过施加例如 3V 电压的偏压,可高效将氢抽出至外部。

[0141] 图 4 的区域 (A) 以及 (B) 是本实施方式的一变形例,表示将半导体区域内的掺杂物激活,且形成 p 型半导体区域的方法的图。如图 4 的区域 (A) 所示,在有机金属气相外延装置 101 等成膜装置内配置基板 103,且在基板 103 上,依次成长 GaN 缓冲膜 133、无掺杂 GaN 膜 135、InGaN 膜 137、以及含有 p 型掺杂物的 AlGaIn 膜 139,从而形成外延基板 E2。这些膜的具体例中有:

[0142] 基板 103 :600 微米的 C 面蓝宝石基板

[0143] GaN 缓冲膜 133 :25 纳米

[0144] 无掺杂 GaN 膜 135 :2 微米

[0145] InGaIn 膜 137 :50 纳米

[0146] AlGaIn 膜 139 :350 纳米。

[0147] 作为 p 型掺杂物,可使用镁、锌等。在半导体膜 139 中,除 p 型掺杂物外,还含有包含在原料气体中的氢。

[0148] 如图 4 的区域 (B) 所示,在短脉冲激光照射装置 111 配置外延基板 E2。将激光  $L_{B1}$  照射至外延基板 E2 的一部分或全部表面,利用多光子吸收过程,将 p 型掺杂物激活。作为用于激光照射的激光源,使用例如钛蓝宝石飞秒激光。

[0149] 激光的波长  $\lambda$  :700 ~ 900 纳米

[0150] 激光的脉冲宽度 :100 飞秒以下

[0151] 激光输出 :1 纳焦耳 ~ 10 毫焦耳。

[0152] 作为样本的移动速度,可使用例如 :

[0153] X 方向移动速度 :每秒 2.3 毫米

[0154] Y 方向移动平台宽度 :3 微米。

[0155] 其结果是,形成 p 型 GaN 膜 139a。如本实施所示,利用多光子吸收的 p 型掺杂物激活不仅对在 GaN 膜,还使 AlGaIn 膜中的 p 型掺杂物激活。如本实施方式所示的方法,并非仅限在 GaN 以及 AlGaIn 膜,还可使用其它 III 族氮化物 InGaIn、AlInGaIn、AlN、InN 等。此外,不仅限在上述内容,上述方法还可用于硅、金刚石、非结晶碳、碳纳米管、碳纳米锥、硅锗等 IV 半导体, ZnSe、ZnS、ZnTe、CdSe、CdTe 等 II-VI 族化合物半导体, GaN、AlN、GaAs、GaP、AlP、AlAs、InP、InAs、AlSb、GaSb、InSb 等 III-V 族化合物半导体中。进而,出现因氢的钝化而导致受体非激活的现象,对在 Si、GaAs、InP、AlGaInP 等材料,本发明也可广泛应用。

[0156] 图 5 是表示变形例的短脉冲激光照射装置的构成的图。在短脉冲激光照射装置 111b 中,平台 127 设在气密容器 143 内。透镜 125 安装在气密容器 143 中,激光脉冲光通过透镜 125 射入位于平台 127 上的半导体区域。气密容器 143 中具有供给路径 145a 以及排气路径 145b,由此可提供氮气环境等所期望的气体环境。此外,含有压力计 147,以此可监视气体环境的压力。

[0157] 图 6 是表示通过本实施方式的方法而激活的半导体膜特性的图。根据其结果,依据本实施方式,将脉冲激光照射至半导体区域时,半导体区域的载体浓度的值与之前通过热退火而激活的半导体区域的载体浓度的值相比,实质上相等或者较大。

[0158] 图 7 的区域 (A) 是表示使用本实施方式的方法激活的半导体膜特性的图。激光束的脉冲宽度的范围为 30 飞秒 (fs) ~ 500 纳秒 (ns) 以下,此外,使用各种照射条件,将激光束照射至半导体区域,测定被照射的半导体区域的载体浓度以及电阻率。根据这些结果,与

之前通过热退火而激活的半导体区域的载体浓度相比,本实施方式的半导体区域的载体浓度为实用的值。

[0159] 图 7 的区域 (A) 是表示使用本实施方式的方法进行激活时所需的激光照射中的样本温度、脉冲宽度、气体环境种类的图。使用热敏型密封带和放射温度计、以及嵌入样本支撑夹具的热电偶,测定该温度。气体环境的温度为摄氏 27 度。

[0160] 图 7 的区域 (B) 是表示激活了的半导体膜的特性的图。图 7 的区域 (B) 是表示使用图 7 的区域 (A) 所示的条件,受激光照射的半导体区域的载体浓度以及电阻率的图。在摄氏 19 度的室温下进行载体浓度以及电阻率的测定。以下说明区域 (B) 中所示的结果。

[0161] 条件 1 :

[0162] 在 500ns (以及长于 500ns) 的脉冲宽度的激光束照射下,载体浓度上升,因此,半导体区域的 p 型掺杂物被激活。通过激光束的照射,半导体区域的温度上升至摄氏 500 度。

[0163] 条件 2 :

[0164] 在 100ns (100ns 以下) 的脉冲宽度的激光束照射下,载体浓度还上升,因此,半导体区域的 p 型掺杂物被激活。通过激光束的照射,导致半导体区域的温度上升。条件 2 下的激活同等于或优于条件 1 下的激活。在这些条件 (条件 1、条件 2) 下,通过激光的照射,半导体区域的表面具有数百摄氏度以上的高温。

[0165] 条件 3 ~ 8 :

[0166] 在 100000fs 以下的脉冲宽度下,通过激光的照射,半导体区域表面的温度至少上升到摄氏 200 度以下的表面温度。在该程度的温度下,实施上无热的影响,产生掺杂物的激活。电阻率随激光束的脉冲宽度变小而变小。即,通过激光束的照射,活性度大幅度提高。特别是,在通过 10000fs 以下的短脉冲激光的照射下,实质上不会因激光的照射而导致半导体区域表面温度上升,并可在无热的影响的状态下将半导体区域激活。本实施方式下的半导体区域的载体浓度的值实质上等于或大于通过热退火而激活时的值。

[0167] 以上,在本实施方式中,为将半导体膜内的掺杂物激活,而在含有氢以及掺杂物的半导体区域,通过照射激光而将掺杂物激活,该激光具有可引起利用多光子吸收过程的光学反应的光强度,且该多光子吸收过程使上述氢自掺杂物及氢的结合物的至少一部分中分离。

[0168] 如以上说明,根据本实施方式,照射短脉冲的激光,因此,在半导体区域,不会产生如使半导体区域的特性热性恶化的温度上升。此外,对于因适当选择了脉冲宽度以及激光强度的激光的照射而引起的多光子吸收反应,使用激活法,故而激光的波长无限制。由于是使用短脉冲激光的光学性反应,故不会出现因激光而导致半导体区域受损伤的情况。此外,若向半导体区域施加电磁场,可促进氢的脱离。

[0169] 此外,在半导体元件,与热退火不同,没有温度的上升,因此,不会因激活而使半导体元件的特性恶化。通过扫描激光而描绘图案,可选择性地激活用于半导体元件的半导体区域中所期望的部分。此外,除激光所照射的半导体表面,还可选择性地自半导体表面分离的内部激活。激活了的区域的氢浓度小于其它区域的氢浓度,其差值例如  $1 \times 10^{17}$  (at/cm<sup>3</sup>) 以上、 $4 \times 10^{20}$  (at/cm<sup>3</sup>) 左右。此外,被激活的区域的载体浓度大于其它区域的载体浓度,其差值例如  $1 \times 10^{16}$  (cm<sup>-3</sup>) 以上、 $2 \times 10^{18}$  (cm<sup>-3</sup>) 左右。

[0170] (第 2 实施方式)

[0171] 以下,说明第2实施方式下p型GaN半导体膜的制造方法。该制造方法具备以下步骤(A)、(B):

[0172] (A)第1步骤:准备添加有Mg且含有氢的GaN系半导体膜

[0173] (B)第2步骤:对该GaN系半导体膜照射短脉冲激光。

[0174] 首先,对步骤(A)加以说明。图8是包含GaN系半导体膜的基板的侧视图。在本例中,GaN系半导体膜是形成在蓝宝石基板(支撑基板)10上的GaN层2。在该步骤(A)中,依次执行以下步骤(A1)以及(A2)。

[0175] (A1):基板清洁化步骤

[0176] 将蓝宝石基板10置于有机金属气相外延(MOVPE: Metal Organic Vapour Phase Epitaxy)装置。在MOVPE法中,使用TMG(三甲基镓)、TMA(三甲基铝)、TMI(三甲基铟)等有机金属材料以及NH<sub>3</sub>(氨)气等,在配置于MOVPE装置的反应腔室内的基板上,外延成长含有Ga、Al、In的至少一种元素的氮化物膜(例如III族氮化物)。MOVPE装置具备基板加热用的加热器。将基板配置在MOVPE装置后,将基板升温至摄氏1100度,对基板的表面进行热清洁。还可使用GaN基板等替代蓝宝石基板10。

[0177] (A2):GaN层形成步骤

[0178] 在MOVPE装置中,在蓝宝石基板10上形成GaN层2。GaN层2例如为0.5微米。该成膜的原料气体例如为NH<sub>3</sub>、TMG,基板温度例如为摄氏1100度,原料气体的供给时间例如为30分钟。GaN层2成长时,供给用于p型掺杂物的二茂镁(ビスシクロペンタダイエニルマグネシウム, Cp<sub>2</sub>Mg)。GaN层2的镁(Mg)浓度为 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0179] 图9是包含其它GaN系半导体膜的基板的侧视图。在本例中,GaN系半导体膜为形成在基板10上的GaN层2以及InGaN层4。该步骤(B)中,依次执行以下的步骤(B1)、(B2)、(B3)。

[0180] (B1):基板清洁化步骤

[0181] 例如,可与上述步骤(A1)相同。

[0182] (B2):GaN层形成步骤

[0183] 例如,可与上述步骤(A2)相同。

[0184] (B3):InGaN层形成步骤

[0185] 在MOVPE装置中,在GaN层2上形成InGaN层4。InGaN层4的厚度为0.5微米。该成膜的原料气体例如为NH<sub>3</sub>、TMG、TMI,基板温度例如为摄氏800度,原料气体供给时间例如为3分钟。InGaN层4成长时,供给用于p型掺杂物的Cp<sub>2</sub>Mg。InGaN层4的镁(Mg)浓度为 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0186] 接着,对步骤(C)加以说明。

[0187] 在常温、常压的气体(本例中为N<sub>2</sub>)环境中配置上述基板,将短脉冲激光照射到GaN系半导体上。短脉冲激光的脉冲宽度例如为100fs以下,因此,使用飞秒激光。

[0188] 在该方法中,将短脉冲激光(例如飞秒激光)照射至添加有Mg的GaN系半导体膜,因此,能以至少摄氏100度以下的低温将Mg激活,从而可制造具有优良特性的p型GaN系半导体膜。该p型掺杂物激活是通过氮化镓内的氢原子在短脉冲激光(例如飞秒激光)的照射的作用下自Mg离解而产生的。即,因存在自MOCVD法等中所使用的硅烷(SiH<sub>4</sub>)或氨(NH<sub>3</sub>)中所取入的氢(H),使得Mg不会激活。故而,照射飞秒激光后,氢离解,结果导致Mg激

活。

[0189] 此外,通过该方法,伴随温度上升而省略用于 Mg 激活的热退火步骤,并可抑制活性层的恶化,因此,当将该半导体膜用于发光元件的情形时,发光效率提高。

[0190] 第 2 步骤是在室温下进行。Mg 是以低温(室温)激活,因此可抑制氮(N)自半导体膜逸出。由于氮(N)难以自 GaN 系半导体膜的表面逸出,因此将电极设置在 GaN 系半导体膜等 III 族氮化物上时的接触电阻会降低。作为电极材料,可使用例如 Ni/Au。此外,如果所离解的氢原子残留在 GaN 系半导体膜中,则电阻值增大。然而,本例中氢原子易于自 GaN 系半导体膜逸出至外部,可抑制电阻值的增加。

[0191] 第 2 步骤中,还可为大气压,但是,优选在含有 O<sub>2</sub> 的气体环境中进行。在该情形下,氢原子与 O<sub>2</sub> 结合,因此,所离解的氢原子更易于自 GaN 系半导体膜逸出至外部。此外,还可使用 Ar 或 N<sub>2</sub> 代替 O<sub>2</sub>。

[0192] 另外,在上述制造方法中,作为 GaN 系半导体膜使用 GaN 层或 InGaN 层,但是并不限于此,还可使用 AlGaIn 层等。AlGaIn 层可形成在基板 1 上或 GaN 层的表面上。在其表面上,利用 MOVPE 装置,可形成 0.2 微米的 AlGaIn 层。此时,使用 NH<sub>3</sub>、TMG、TMA 作为原料,基板温度为摄氏 1100 度,原料气体供给时间为 3 小时。在 AlGaIn 层 2 成长时,供给用于掺杂的 Cp<sub>2</sub>Mg。Mg 浓度为  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0193] (实施例 1)

[0194] (实验条件)

[0195] 将通过(A)步骤制造出的 GaN 系基材作为样本 S(GaN 层)。将脉冲宽度为 100 飞秒以下的飞秒激光照射至样本 S。光源的其它参数如下所示:

[0196] 脉冲宽度:100 飞秒以下

[0197] 激光波长:800 纳米

[0198] 透镜:f = 20

[0199] 试料 X 扫描速度:每秒 15.7mm

[0200] 试料 Y 步幅:15 微米

[0201] 空间输出:860 毫瓦(通过功率监视器测量)

[0202] 重复频率:80MHz

[0203] 激光强度: $5.9 \times 10^5 \text{W/cm}^2$ 。

[0204] 样本 S 固定在平台上。通过高性能的光温度计以及热电偶监视样本 S 的表面温度。样本 S 的基板尺寸为 10mm×10mm。样本 S 配置在 N<sub>2</sub> 常压环境中。不加热样本 S,向其照射飞秒激光。通过平凸非球面透镜,激光以约 50 微米的光束径聚光。驱动平台,扫描样本 S 的表面上宽度为 5mm 的区域。激光束的扫描过程中,监视器温度稳定在摄氏 18 度 ±2 度(自 16 度至 20 度)的范围内。

[0205] (评价及结果)

[0206] 测定飞秒激光照射后的样本 S 的霍尔效应。图 10 是表示孔径密度( $\text{cm}^{-3}$ )与测定时的电流(mA)间的关系的图表。该图表表示存在  $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  左右的载体。图 11 是表示电阻率(欧姆·cm)与测定时的电流(mA)间的关系的图表。根据该图表,电阻率为 60 欧姆·cm。

[0207] 作为比较实验,对使用加热炉实施退火(anneal)后的样本以及照射飞秒激光后

的样本 S, 测定电压 (V)/ 电流 (A) 特性。退火温度为摄氏 700 度, 退火时间为 1 分钟。

[0208] 图 12 是表示退火后的样本以及飞秒激光照射后的样本 S 的电压 (V)/ 电流 (A) 特性的图表。其是利用 TLM(Transmission Line Model, 传输线模型) 法而获得。例如使用 Ni/Au 作为电极材料。退火后的样本 (虚线) 的接触电阻为  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 照射飞秒激光后的特性 (实线) 的接触电阻为  $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由此可知, 通过飞秒激光照射, 不会使样本温度上升, 而会使得接触电阻降低。

[0209] 图 13 是表示经使用了 HeCd 激光的 PL 测定所得的强度的波长依存性的图表。以双点划线表示激光照射前的样本 (as-grown) 的数据, 以虚线表示上述退火后的样本的数据, 以实线以及单点划线表示激光照射后的样本 S 的数据。根据图 13, 与使用加热炉实施退火的样本的 PL 强度相比, 照射了激光的样本的 PL 强度较大, 因此, 可实现激活的提高, 并且, 几乎无 PL 光谱的半价宽的增加, 故而, 表示结晶性的恶化得以抑制。

[0210] (第 3 实施方式)

[0211] 图 14 的区域 (A) 是表示第 3 实施方式的氮化物半导体元件的图。图 14 的区域 (B) 是表示第 3 实施方式的一变形例的氮化物半导体元件的图。

[0212] 参照图 14 的区域 (A), 氮化物半导体元件 1 具备作为 III 族氮化物基板的基板 3、半导体区域 5、以及 III 族氮化物半导体层 7。半导体区域 5, 在一实施例中, 含有第 III 族氮化物半导体, 该第 III 族氮化物半导体层可由铟元素、镓元素、铝元素中至少任一元素与氮元素形成的化合物半导体而构成。III 族氮化物半导体层 7 是活性区域, 例如, 可通过含有镓原子以及铟元素中的至少一方、以及氮原子的半导体构成。该活性区域设置在 III 族氮化物基板 3 与半导体区域 5 之间。在半导体区域 5 中含有 p 型掺杂物, p 型掺杂物为镁或锌。镁以及锌在 III 族氮化物半导体领域中具有 p 型掺杂物的作用。通过短脉冲激光的照射, 将 p 型 III 族氮化物的半导体区域 5 的 p 型掺杂物激活。

[0213] 若脉冲宽度较短, 则激光脉冲光的照射过程中激光脉冲光的能量在半导体膜热扩散的现象较少, 因此, 所照射的激光的能量利用效率得到提高。为产生能产生多光子吸收的激光, 可使用仿真脉冲、Q 开关、模式同步振荡激光。例如, 可使用 YAG 激光、纤维激光、钛蓝宝石激光、准分子激光等。

[0214] 脉冲宽度为纳秒级的情形时, 如果介质的线形吸收较小, 则存在成为高电场的介质内产生等离子体的情形, 但是, 在脉冲宽度为皮秒级以下的情形时, 即便在材料的线形吸收较小时, 还可抑制等离子体的产生 (因为等离子体产生在 100 皮秒 ~ 1 纳秒的时间规模)。此外, 通过使用 100ns 以下的脉冲宽度的激光, 可降低电子与晶格间的相互作用 (声子耦合), 进一步优选具有 100ps 以下的脉冲宽度的激光, 例如, 若使用皮秒激光、飞秒激光, 则能够更有效地避免声子耦合。由此, 可将声子耦合所引发的热改性等控制在最小限度。

[0215] 根据上述说明, 如果使用本激光, 则无须使用加热炉, 可将 III 族氮化物的半导体区域 5 中的 p 型掺杂物激活, 因此, 可提供无因激活而导致的热影响的半导体元件。

[0216] 氮化物半导体元件 1 可包含设置在 III 族氮化物基板 3 上的第 1 包覆层 11 以及第 2 包覆层 13。活性区域 7 设置在第 1 包覆层 11 与第 2 包覆层 13 之间。第 1 包覆层 11 可例如通过无掺杂或 n 型 InGaN 半导体构成。第 2 包覆层 13 可例如通过无掺杂或 p 型 InGaN 半导体构成。通过短脉冲激光的照射, 可将 p 型 InGaN 半导体中的 p 型掺杂物激活。

[0217] 氮化物半导体元件 1 中, 基板 3 可通过例如导电性 III 族氮化物构成, 例如可由 n

型半导体构成。氮化物半导体元件 1 可含有设置在 III 族氮化物基板 3 上的 III 族氮化物半导体层 15。III 族氮化物半导体层 15 可通过例如与 III 族氮化物基板材料相同的半导体材料构成,具体地说,可通过 GaN 半导体构成。

[0218] 氮化物半导体元件 1 可含有设置在 III 族氮化物基板 3 上的接触层 17。接触层 17 可由例如 p 型 GaN 半导体构成。通过短脉冲激光的照射,将 p 型 GaN 半导体中的 p 型掺杂物激活。在接触层 17 与包覆层 13 之间设置半导体区域 5。

[0219] 氮化物半导体元件 1 可包含设置在接触层 17 上的阳极电极 19,此外,可包含设置在 III 族氮化物基板 3 的内面 3a 上的阴极电极 21。在氮化物半导体元件 1 中,自 III 族氮化物半导体层 15 向活性区域 7 提供电子以及空穴的一方的载体,自半导体区域 5 向活性区域 7 提供电子以及空穴的一方的载体,这些载体封闭在活性区域 7 内。活性区域 7 产生光。

[0220] III 族氮化物基板 3 可为例如氮化镓基板,除此之外,可使用氮化铝基板、蓝宝石基板。半导体区域 5 内的第 1 的 III-V 化合物半导体层为例如 III 族氮化物半导体层,包括 :GaN 半导体、InGaN 半导体、InGaAlN 半导体层、AlN。活性区域 7 内的 III 族氮化物半导体层由例如 InGaN 半导体构成。

[0221] 参照图 14 的区域 (B),氮化物半导体元件 1a 具备 III 族氮化物基板 3、半导体区域 5、以及量子阱区域 9。量子阱区域 9 包含阱层 9a 以及阻挡层 9b。阱层 9a 由第 1  $\text{In}_{X1}\text{Al}_{Y1}\text{Ga}_{1-Y1-X1}\text{N}$  半导体 ( $0 < X1 < 1, 0 \leq Y1 < 1, 0 < X1+Y1 < 1$ ) 构成,阻挡层 9b 由第 2  $\text{In}_{X2}\text{Al}_{Y2}\text{Ga}_{1-Y2-X2}\text{N}$  半导体 ( $0 < X2 < 1, 0 \leq Y2 < 1, 0 < X2+Y2 < 1$ ) 构成。如图 14 的区域 (B) 所示,阻挡层 9b 对阱层 9a 提供电位屏障。量子阱区域 9 设置在 III 族氮化物基板 3 与半导体区域 5 之间。半导体区域 5 可包含镉元素、镓元素、铝元素的至少任一种与氮元素的化合物所构成的第 1 半导体层 5a。

[0222] 在该 III 族氮化物半导体元件,不使用加热炉,而使用光子吸收,可将 III 族氮化物半导体区域中的 p 型掺杂物激活,因此,可提供无热性能恶化的量子阱构造 9。

[0223] 氮化物半导体元件 1a 可为发光二极管或激光二极管等半导体发光元件,发光二极管,例如由如下所示部分构成 :

[0224] III 族氮化物基板 3 :n 型 GaN 基板、III 族氮化物半导体层 15 :Si 掺杂 n 型 GaN 半导体、2 微米

[0225] 第 1 包覆层 11 :无掺杂  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  半导体、15 纳米

[0226] 量子阱构造 9 :5 周期

[0227] 阱层 9a :无掺杂  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  半导体、1.6 纳米

[0228] 阻挡层 9b :无掺杂  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  半导体、15 纳米

[0229] 第 2 包覆层 13 :无掺杂  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  半导体、15 纳米

[0230] III 族氮化物半导体层 5 :Mg 掺杂 p 型 AlGaN 半导体、20 纳米 (Mg 通过短脉冲激光的照射而激活)

[0231] 接触层 17 :Mg 掺杂 p 型  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  半导体、50 纳米 (Mg 通过短脉冲激光的照射而激活)

[0232] 电极 (阳极) :Ni/Au

[0233] 电极 (阴极) :Ti/Al。

[0234] 如上所述,通过本实施方式,提供包含 p 型 III 族氮化物半导体区域的 III 族氮化

物半导体元件,该 p 型 III 族氮化物半导体区域是不通过加热将 III 族氮化物半导体区域中的 p 型掺杂物激活,而是利用多光子吸收将其激活。

[0235] (第 4 实施方式)

[0236] 图 15 的区域 (A)、区域 (B) 以及区域 (C) 是表示第 4 实施方式的氮化物半导体元件的形成方法的步骤的图。图 16 的区域 (A)、区域 (B) 以及区域 (C) 是表示该实施方式的氮化物半导体元件的形成方法的步骤的图。

[0237] 准备 III 族化合物导电性基板。III 族化合物导电性基板如图 15 的区域 (A) 所示,可为例如氮化镓基板 31。对氮化镓基板 31,使用氨气 ( $\text{NH}_3$ ) 进行前处理。该前处理的温度可为例如摄氏 1100 度。接着,在氮化镓基板 31 上形成氮化镓 (GaN) 膜 33。氮化镓 (GaN) 膜 33 具有例如 n 型导电性。使用例如有机金属气相外延装置,成长氮化镓膜 33。成膜温度可为例如摄氏 1150 度。其膜厚为例如约 2 微米。

[0238] 接着,如图 15 的区域 (B) 所示,在氮化镓膜 33 上,形成第 1 包覆膜 35。第 1 包覆膜 35 可为例如  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  半导体膜,该 InGaN 半导体膜可为无掺杂。其成膜温度可为例如摄氏 800 度。其膜厚为例如 15 纳米。

[0239] 然后,在 III 族化合物导电性基板上形成含有 III 族氮化物半导体层的活性区域 37。活性区域 37 含有包含铟元素及镓元素的氮化物半导体层,例如可含有 InGaN 半导体层。在适宜的实施例中,如图 15 的区域 (C) 所示,活性区域 37 可具有量子阱构造。该活性区域 37 可含有阱膜 39 以及阻挡膜 41。各阱膜 39 以及阻挡膜 41 可分别为 InGaN 半导体膜。阱膜 39 例如可为无掺杂  $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  半导体膜,阻挡膜 41 例如可为无掺杂  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  半导体膜。在该量子阱构造中,交替反复 5 周期形成这些阱膜 39 以及阻挡膜 41。阱膜 39 以及阻挡膜 41 的成膜温度例如可为摄氏 800 度。

[0240] 接着,如图 16 的区域 (A) 所示,在活性区域 37 上形成第 2 包覆膜 43。第 2 包覆膜 43 例如可为  $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$  半导体膜,该 InGaN 半导体膜可为无掺杂。其成膜温度可为例如摄氏 800 度。其膜厚为例如 15 纳米。

[0241] 然后,如图 16 的区域 (B) 所示,在第 2 包覆膜 43 上形成第 3 包覆膜。第 3 包覆膜含有镁等 p 型掺杂物。此外,第 3 包覆膜为 III-V 化合物半导体膜 45。III-V 化合物半导体膜 45 可例如由镓元素、铝元素中至少一方与氮元素的化合物构成。第 3 包覆膜的成膜温度例如为摄氏 1100 度左右。其膜厚可为例如 20 纳米。

[0242] 然后,如图 16 的区域 (C) 所示,在第 3 包覆膜上形成接触膜 47。接触膜 47 为 III-V 化合物半导体。接触膜 47 的半导体具有比第 3 包覆膜的半导体带隙小的带隙,例如可由含有镁掺杂物的 GaN 半导体形成。此外,以摄氏 1100 度左右的温度形成接触膜 47 的半导体。

[0243] 形成添加有 p 型掺杂物的 III 族氮化物半导体区域 45、47 后,对该 III 族氮化物半导体区域 45、47,使用短脉冲激光照射装置 51 照射短脉冲激光 53。通过该照射,氢 55 自 III 族氮化物半导体区域 45、47 脱离,且在 III 族氮化物半导体区域 45、47 内形成已激活的 p 型掺杂物 57。可无需使用加热炉,而将 III 族氮化物半导体区域 45、47 中的 p 型掺杂物激活。

[0244] 如上所述,例如,飞秒激光与晶格振动的缓和时间相比较快,通过每一脉冲的照射,原子级别完成离解,因此可将声子耦合所导致的温度上升控制在最小限度。短脉冲光源还对氢原子的脱离有效。

[0245] 此外,不存在为使氢自 p 型掺杂物的镁离解而使用热或红外线等提高温度的情形。由此,可提供形成 p 型 III 族氮化物半导体区域的方法。

[0246] 该方法中的短脉冲光源如上所述。然后,在接触膜 47 上形成用于阳极电极的电极膜。在基板的内面 31 上形成用于阴极电极的电极膜。还可在形成电极之后进行短脉冲激光照射。

[0247] 如以上说明,根据本实施方式,可提供并非对 III 族氮化物半导体区域中的 p 型掺杂物加热而使其激活,而是使用多光子吸收从而形成 p 型的 III 族氮化物半导体区域的方法。

[0248] (实施例 1)

[0249] 在适宜的实施例中,在感受器上配置半绝缘性 GaN 基板,如下所述,通过有机金属气相外延法制作 p 型半导体层。原料中使用三甲基镓、氨、双环戊二烯基乙基镁(ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム)。首先,在摄氏 1100 度的温度下,导入氢气(H<sub>2</sub>)与氨气(NH<sub>3</sub>)进行清洁。在成长温度摄氏 1150 度下,成长 2 微米的 GaN 层后,以摄氏 1100 度为成长温度,成长厚度为 50 纳米的 Mg 掺杂 GaN 膜。

[0250] 将以上述方式所成长的 p 型半导体层设置在短脉冲激光照射装置中,对试料照射空间输出为 0.4 ~ 3.8W 的飞秒激光,进行低电阻化。作为空穴测定的结果,Mg 掺杂 GaN 膜表现 p 型导电性。

[0251] (实施例 2)

[0252] 在其它实施例中,在感受器上配置蓝宝石基板,如下所述,通过有机金属气相外延法制作 p 型半导体层。原料中使用三甲基镓、氨、双环戊二烯基乙基镁。首先,在摄氏 1100 度的温度下,导入氢气(H<sub>2</sub>)进行清洁,然后,在成长温度摄氏 475 度下,成长 25 纳米的低温缓冲层,以摄氏 1160 度的成长温度,成长 2 微米的 GaN 层,然后,以摄氏 1110 度的成长温度,成长厚度为 500 纳米的 Mg 掺杂 GaN 层。

[0253] 将以上述方式所成长的 p 型半导体层设置在短脉冲激光照射装置 51 中,对试料照射空间输出为 0.4 ~ 3.8W 的飞秒激光,进行低电阻化。作为空穴测定的结果,Mg 掺杂 GaN 膜表现 p 型导电性。

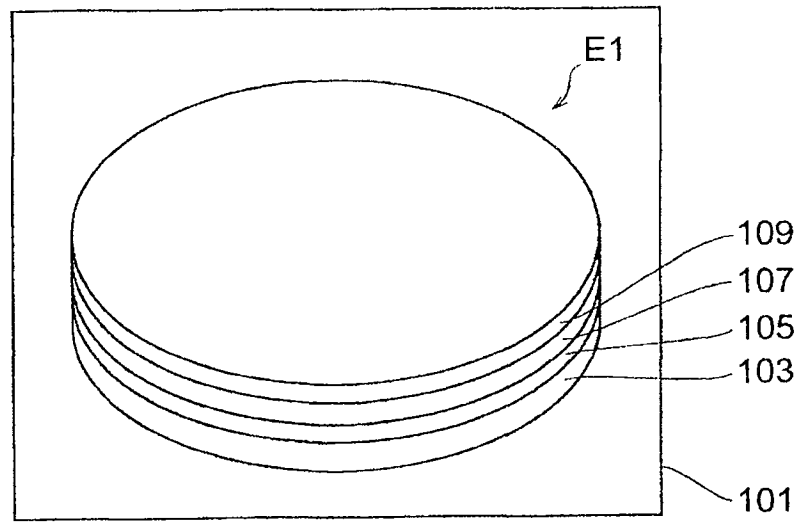
[0254] (实施例 3)

[0255] 在进一步其它实施例中,在感受器上配置 n 导电性 GaN 基板,如下所述,通过有机金属气相外延法,制作蓝色发光二极管构造。原料中使用三甲基镓、三甲基铝、三甲基铟、氨气、硅烷、双环戊二烯基乙基镁。首先,在摄氏 1100 度的成长温度下,成长 2 微米的 n 型 GaN 层后,将温度降至摄氏 800 度,成长由厚度为 1.6 纳米的 In<sub>0.16</sub>Ga<sub>0.84</sub>N 的阱层与厚度为 15 纳米的 In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>N 的阻挡层构成的 5MQW 活性层,将温度升至摄氏 1100 度后,成长 20 纳米的 Mg 掺杂 Al<sub>0.12</sub>Ga<sub>0.88</sub>N,进而成长 50 纳米的 p 型接触 GaN 膜。

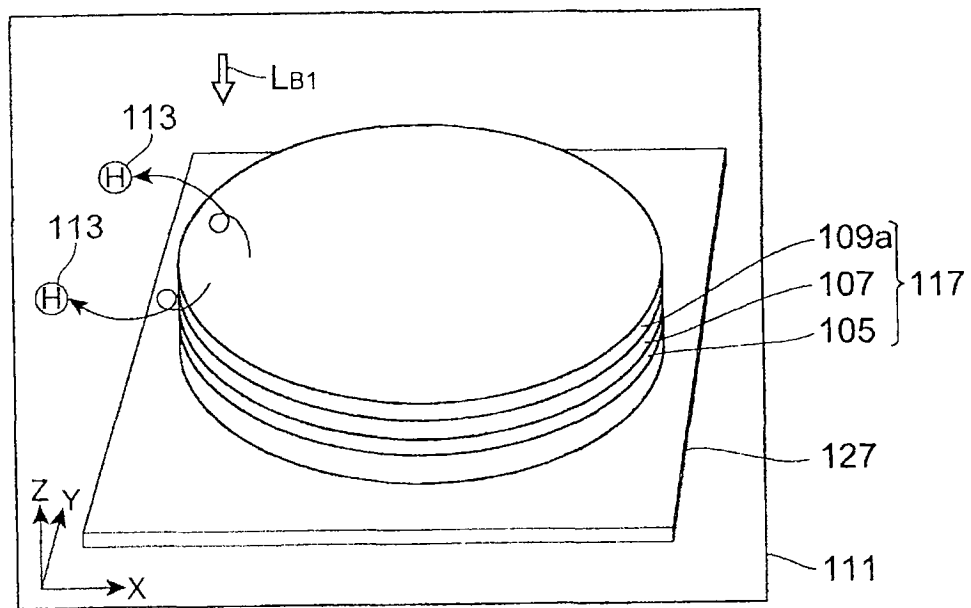
[0256] 将以上述方式所成长的 LED 外延结构设定在短脉冲光照射装置中,对试料照射空间输出为 0.4 ~ 3.8W 的飞秒激光,进行低电阻化,且在 p 型 GaN 层上形成半透明阳极电极,在 GaN 基板上外延层的相反侧形成阴极电极,制作蓝色发光二极管。对该发光二极管施加连续电流后,与不使用自相同晶片取出的短脉冲激光而通过热退火进行低电阻化的试料相比,可获得较高的光输出。此外,作为在低电阻化的前后进行 XRD 测定的结果,与通过其它方法将掺杂的试料激活相比,通过使用短脉冲激光而激活的试料,可观测到更高层次的附

属物。其结果表示,能够以结晶性不恶化的方式进行低电阻化。

[0257] 在适宜的实施方式中图示说明本发明的原理,但是,本领域技术人员可以意识到,本发明可不偏离该原理而在配置以及详细内容中进行变更。本发明并不限于本实施方式所公开的特定构成。例如,作为半导体元件,虽以上说明有半导体发光元件,但半导体元件并不限于此。此外,在实施方式中,对将一部分或全部氮化镓系半导体区域内的掺杂物激活而形成 p 型氮化镓系半导体区域的方法加以说明,但该掺杂物激活的方法并不限于氮化镓系半导体,还可用于通过 III-V 族半导体、II-VI 族半导体以及 IV 族半导体中至少一个以上构成的半导体。因此,在权利要求范围及其精神范围内的所有修正以及变更均属于本发明的范围。



(A)



(B)

图 1

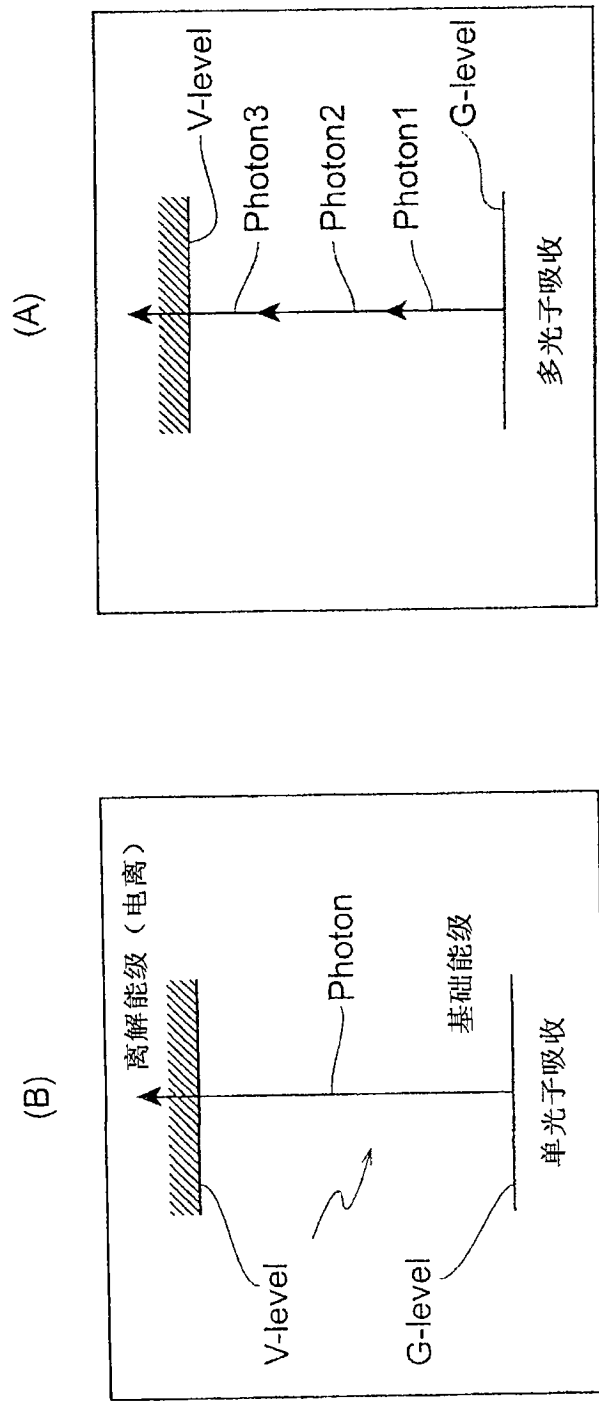


图 2

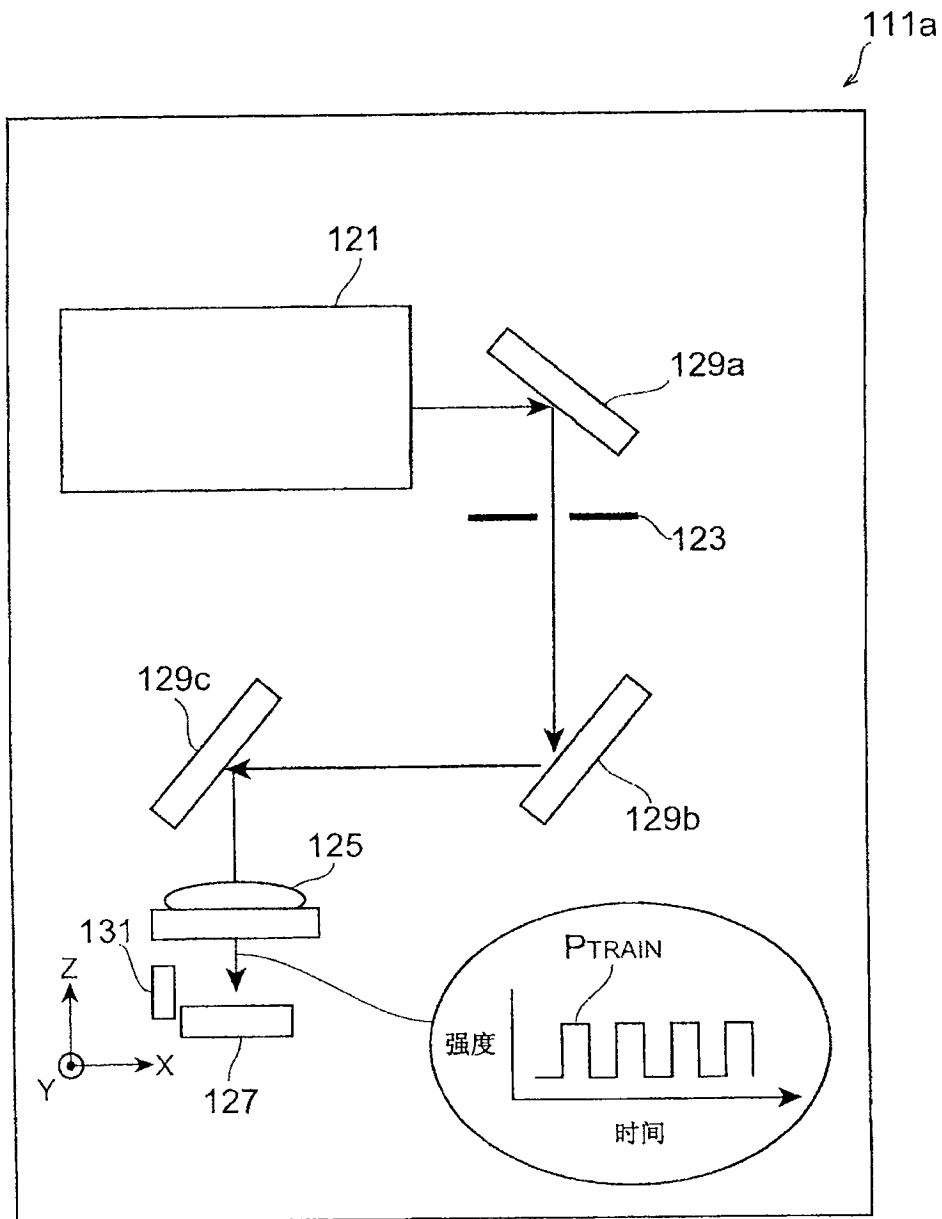


图 3

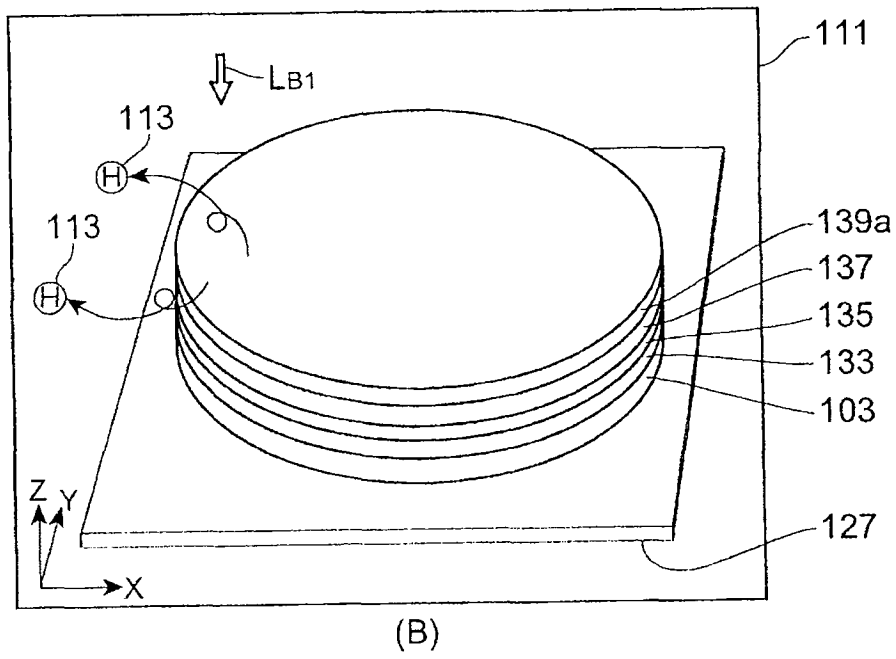
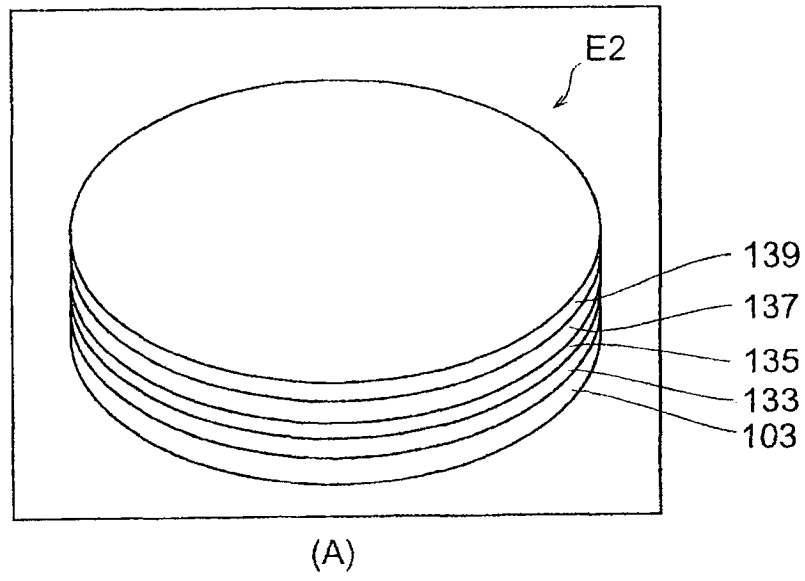


图 4

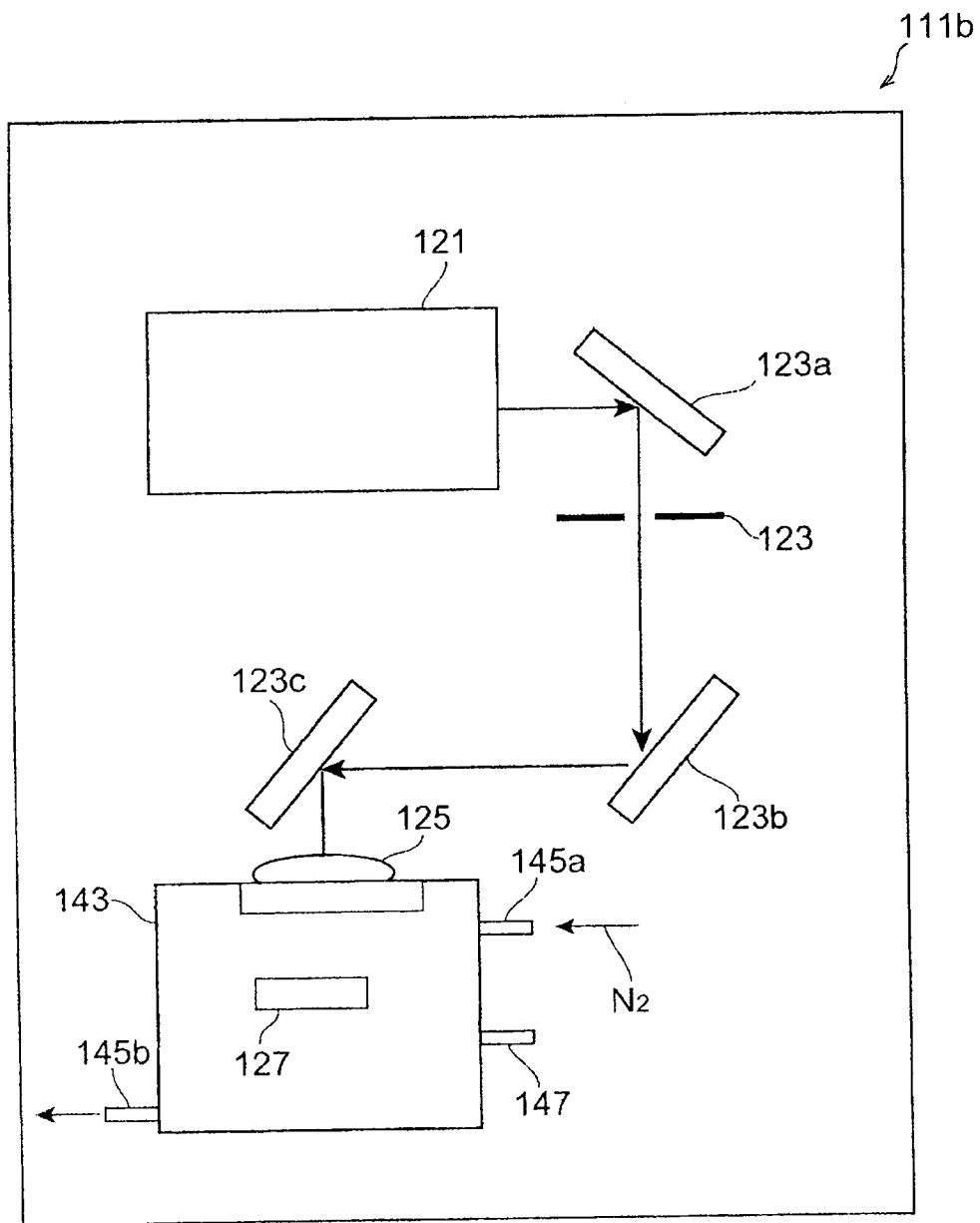


图 5

| 处理   | 载体类型 | 氢浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) | 镁浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) | 载体浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ ) |
|------|------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 非激活  | —    | $5.1 \times 10^{19}$     | $5.5 \times 10^{19}$     | $6 \times 10^{16}$        |
| 热退火  | P    | $2.3 \times 10^{19}$     | $5.7 \times 10^{19}$     | $5.1 \times 10^{17}$      |
| 本实施例 | P    | $1.2 \times 10^{19}$     | $5.4 \times 10^{19}$     | $6.3 \times 10^{17}$      |

图 6

(A)

| 条件  | 脉冲宽度     | 表面温度      | 气体环境             |
|-----|----------|-----------|------------------|
| 1   | 500ns    | 520°C     | 大气中              |
| 2   | 100ns    | 500°C     | 真空中              |
| 3   | 100000fs | 200°C     | 大气中              |
| 4   | 10000fs  | 55°C      | 大气中              |
| 5   | 500fs    | 42°C      | 大气中              |
| 6   | 200fs    | 34°C      | N <sub>2</sub> 中 |
| 7   | 80fs     | 32°C      | 真空中              |
| 8   | 30fs     | 27°C      | O <sub>2</sub> 中 |
| 热退火 | —        | 700°C(1分) |                  |

(B)

| 条件  | 载体类型 | 载体浓度 (cm <sup>-3</sup> ) | 电阻率 (Ω·cm) |
|-----|------|--------------------------|------------|
| 1   | p    | $8.10 \times 10^{16}$    | 6.6        |
| 2   | p    | $4.86 \times 10^{17}$    | 1.4        |
| 3   | p    | $1.9 \times 10^{18}$     | 0.76       |
| 4   | p    | $4.2 \times 10^{18}$     | 0.60       |
| 5   | p    | $1.4 \times 10^{19}$     | 0.10       |
| 6   | p    | $4.0 \times 10^{19}$     | 0.07       |
| 7   | p    | $7.5 \times 10^{19}$     | 0.04       |
| 8   | p    | $8.2 \times 10^{19}$     | 0.03       |
| 热退火 | p    | $1.81 \times 10^{18}$    | 0.86       |

图 7

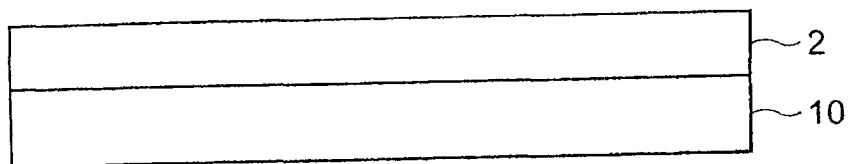


图 8

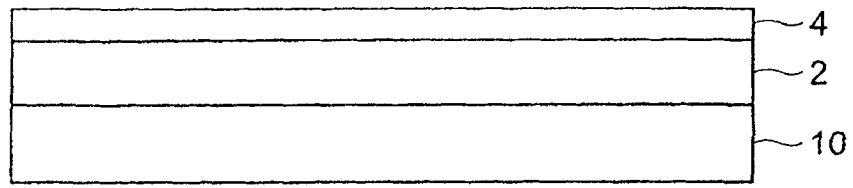


图 9

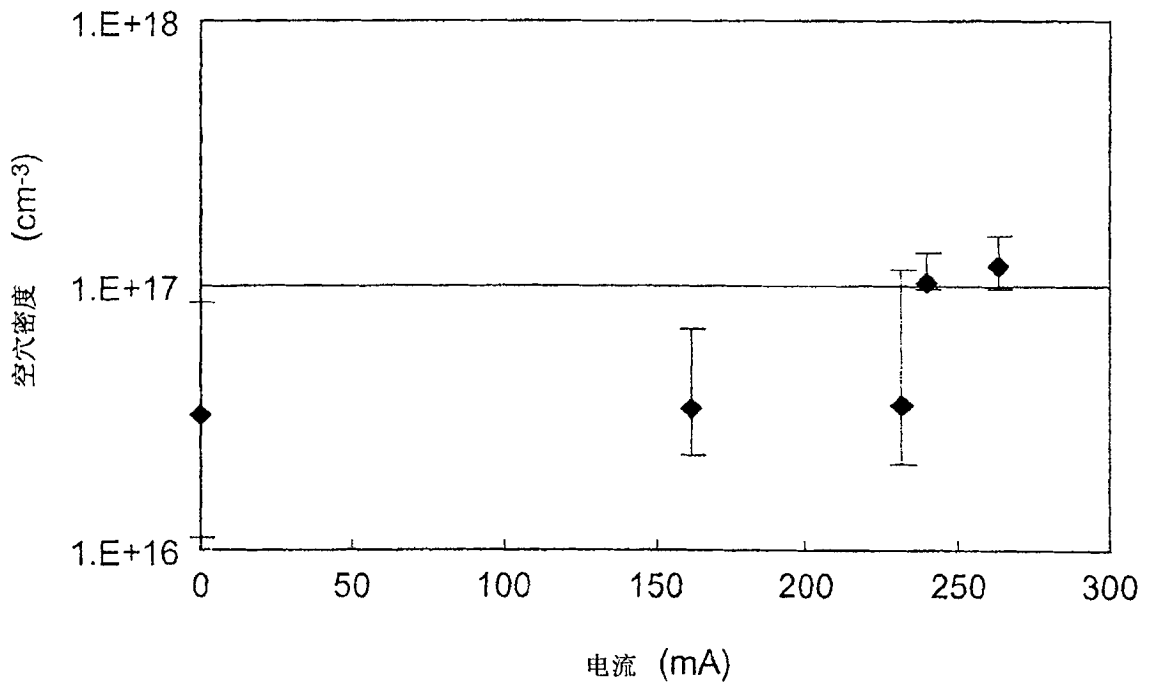


图 10

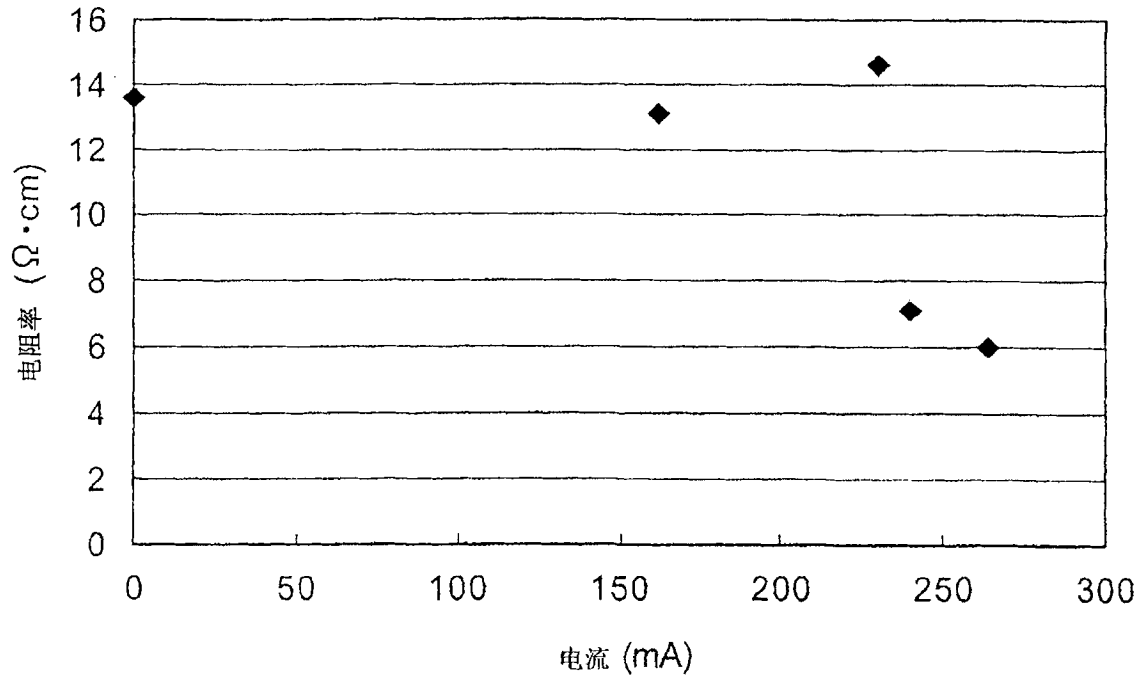


图 11

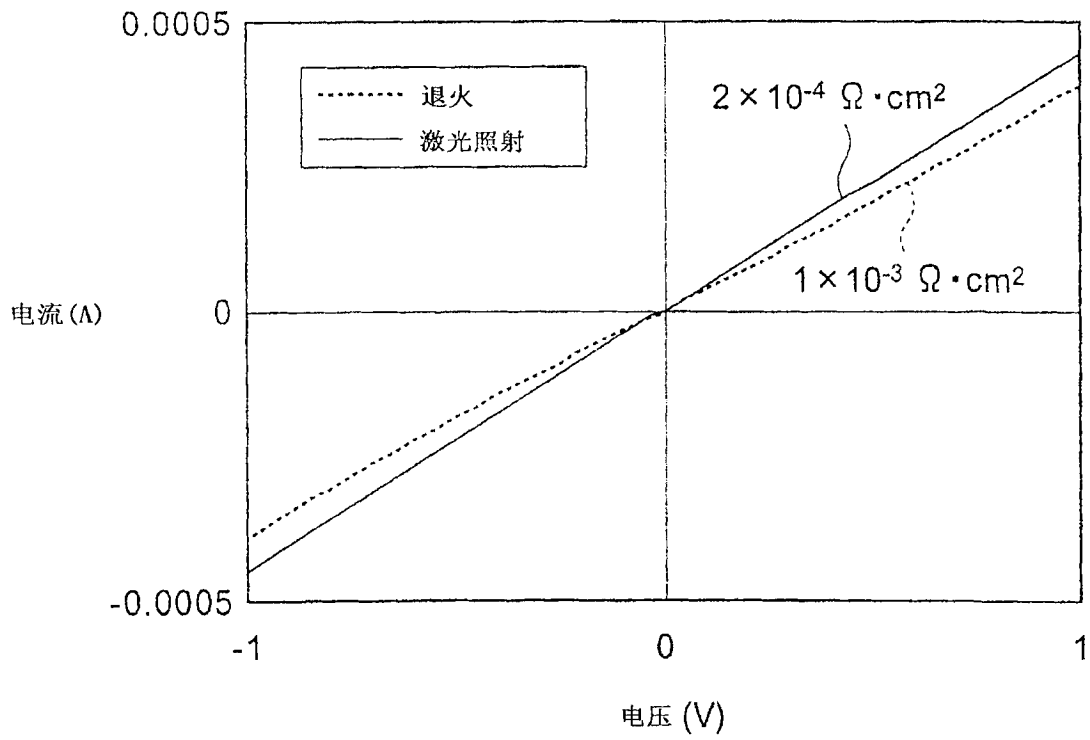


图 12

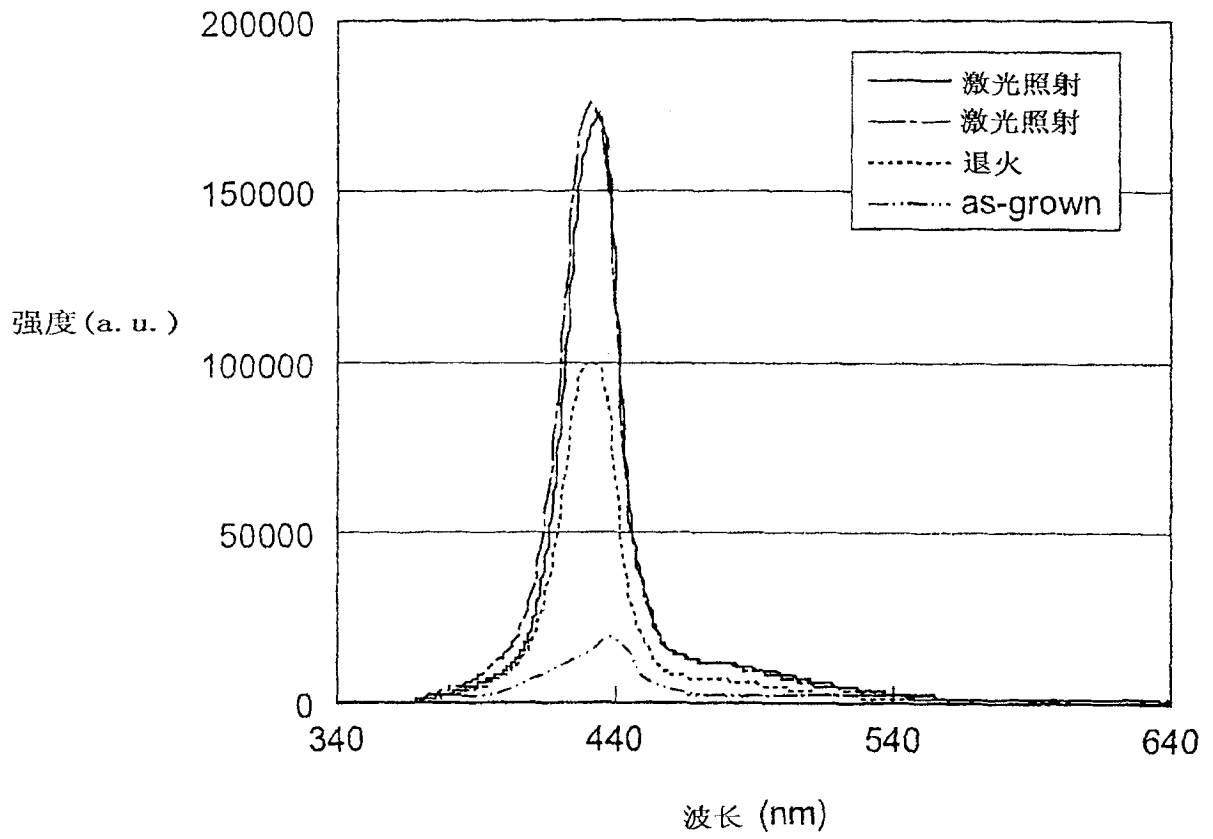


图 13

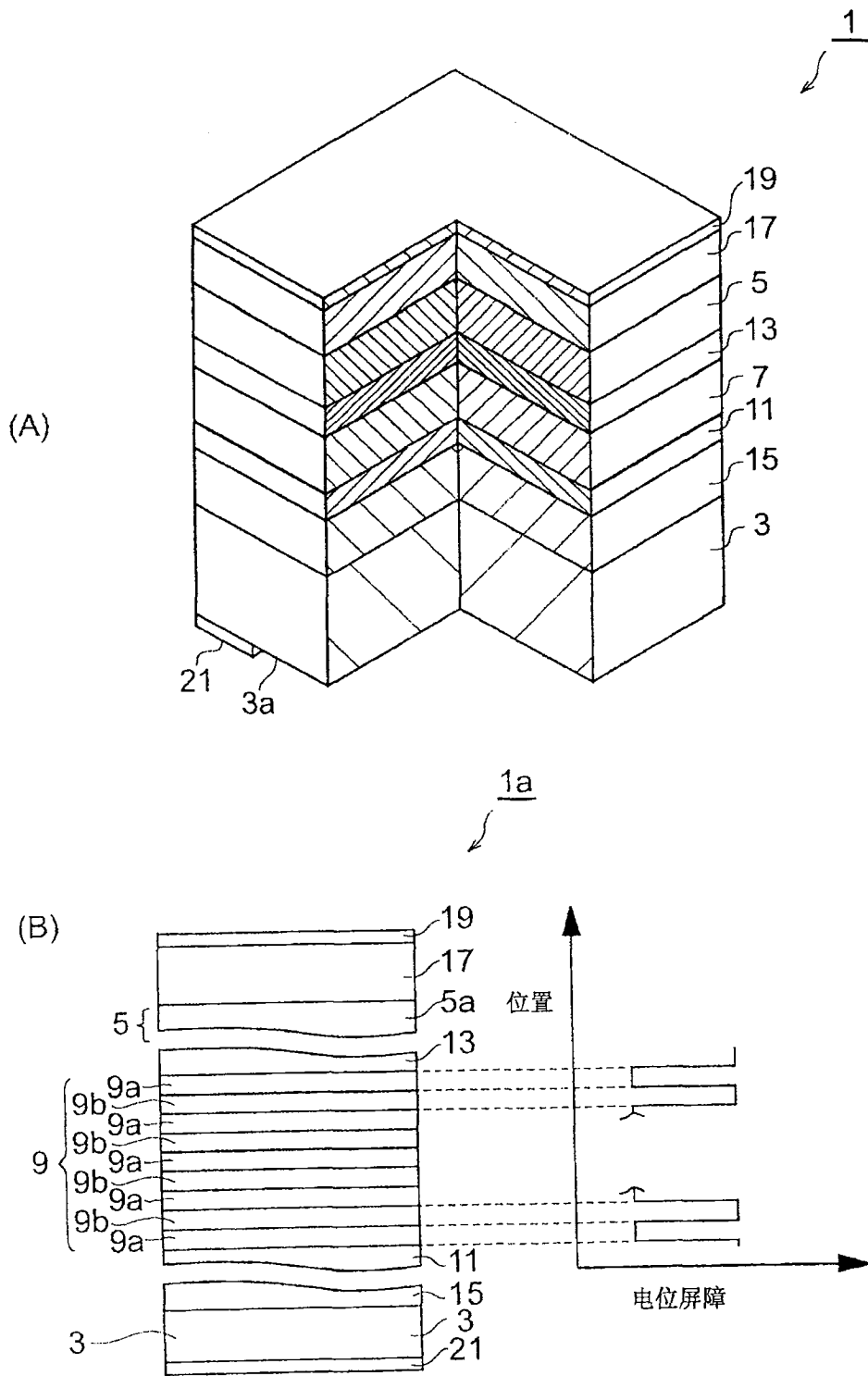


图 14

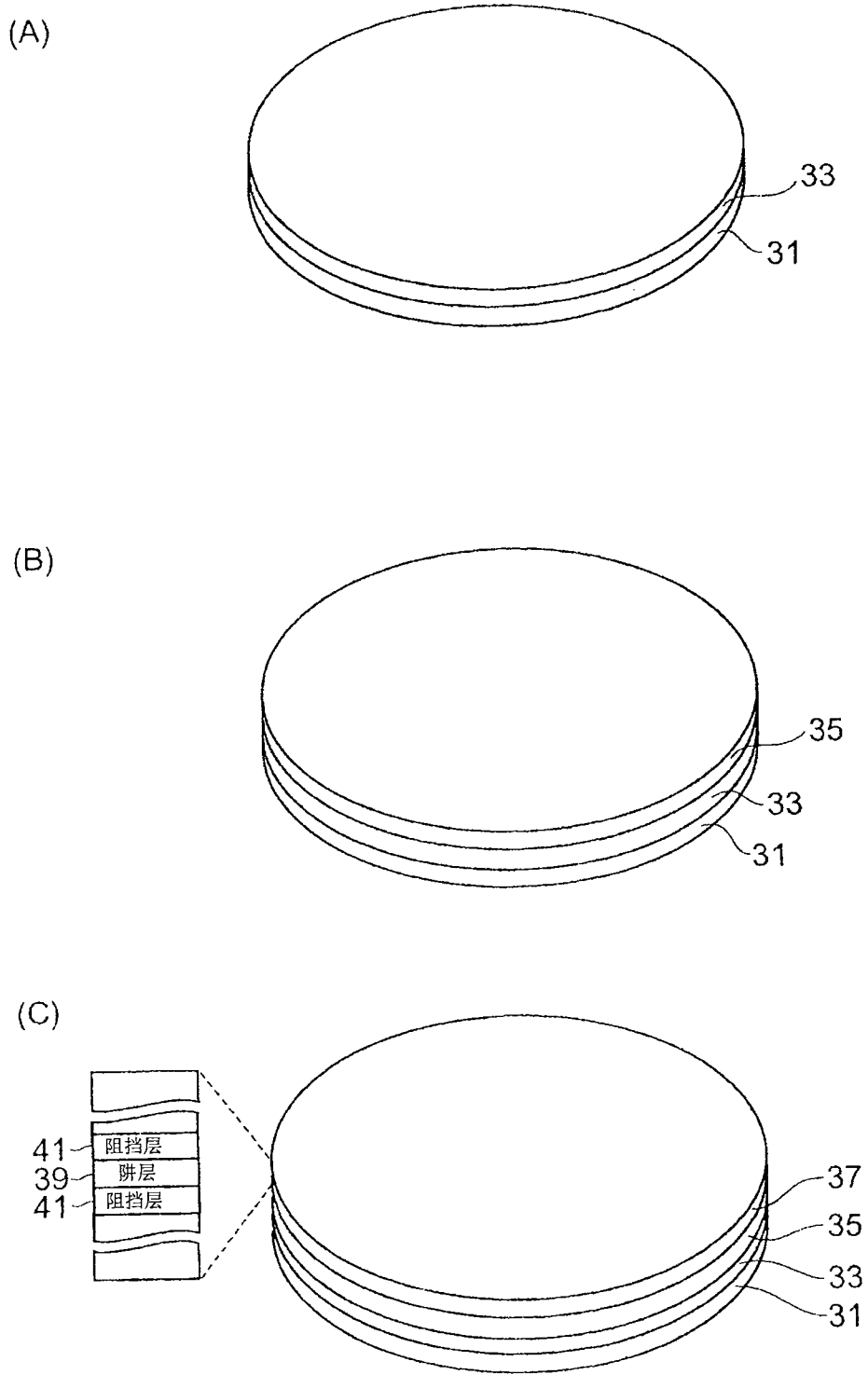


图 15

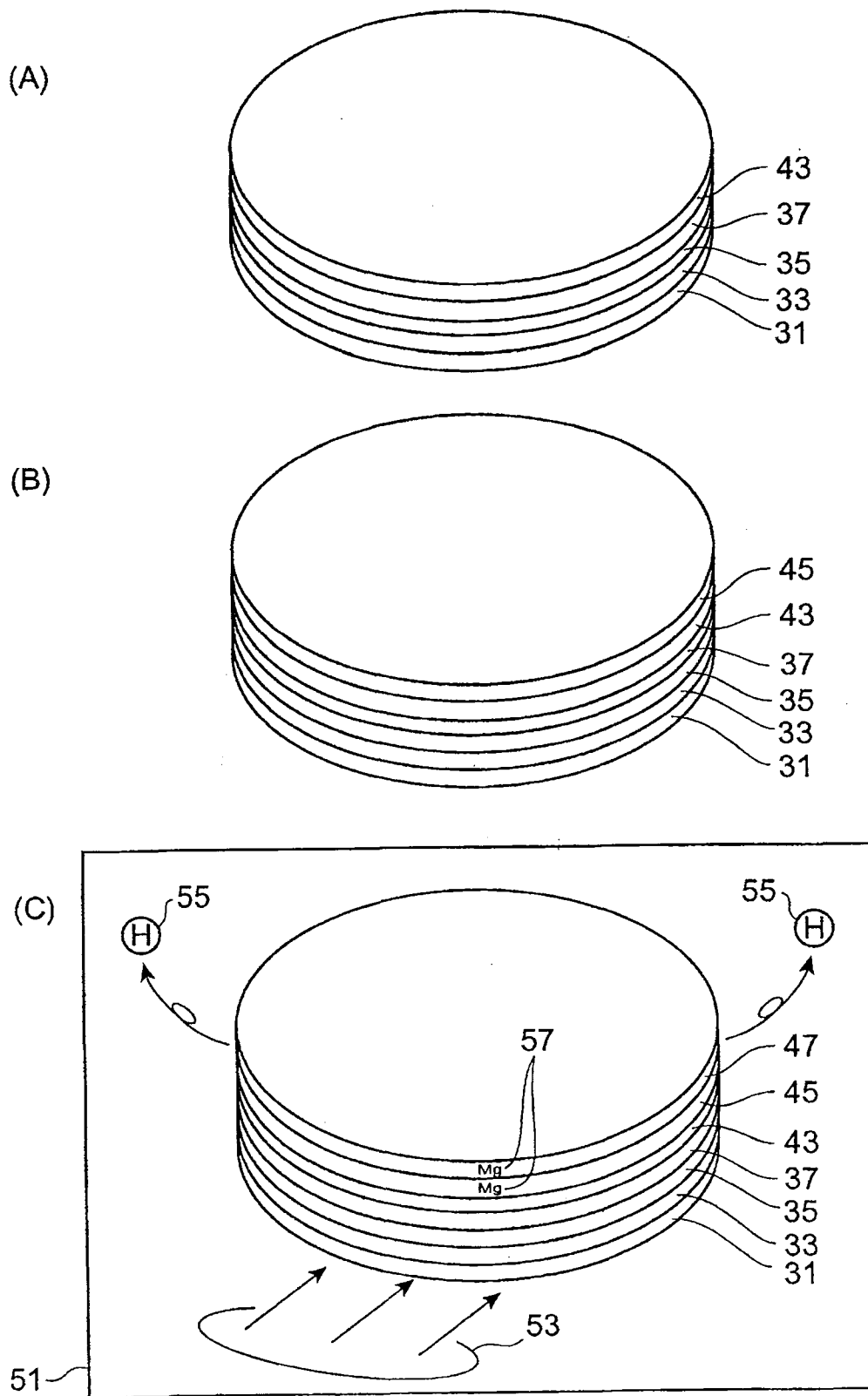


图 16