

公告本

申請日期	87.1.21
案號	88715806(由87/00787)第1次
類別	H01L 23/00

(以上各欄由本局填註)

494587

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	磷化鎵綠色發光元件(一)
	英 文	GALLIUM PHOSPHIDE GREEN-EMITTING COMPONENT (2)
二、發明 創作人	姓 名	1.吉永 敦 2.長谷川孝一
	國 籍	1.日本 2.日本
	住、居所	1.埼玉縣秩父市大字下影森 1505 番地 昭和電工株式會社 秩父工場內 2.同上所.
三、申請人	姓 名 (名稱)	昭和電工股份有限公司 (昭和電工株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都港區芝大門一丁目 13 番 9 號
	代 表 人 姓 名	大橋光夫

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：，☒有 ☐無主張優先權

- ① 1997年 2月 17日 特願平 9-32125 號(主張優先權)
- ② 1997年 2月 24日 特願平 9-39045 號(主張優先權)
- ③ 1997年 12月 24日 特願平 9-355363號(主張優先權)

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明所屬技術範疇

本發明係關於磷化鎵 (GaP) 綠色發光元件，尤指改進電氣特性和／或獲得高亮度之改良 GaP 綠色發光二極體。

習知技術

綠色發光的 GaP 發光二極體，現在廣用於各種顯示裝置等。近年來，GaP 綠色發光二極體的進步神速，逐年開發高亮度產品。

隨著如此高亮度化，GaP 綠色發光二極體的應用範圍擴大極廣，惟為求進一步擴大應用範圍，亟需開發更加高亮度的發光二極體。

另外，應市場需要，為安定供應廉價 GaP 綠色發光二極體，亟需開發可極力減少發生特性不良比率構成的發光二極體。

習用 GaP 綠色發光二極體之一般性構造，如第 2(a) 圖所示。第 2(a) 圖中 11 為 n 型 GaP 單晶基板，12 為不摻氮 (N) n 型 GaP 層 (n1 層)，13 為摻氮 n 型 GaP 層 (n2 層)，14 為 p 型 GaP 層。另外，15 為 p 電極，16 為 n 電極。

在第 2(a) 圖所示 GaP 綠色發光二極體中，n 型 GaP 單晶基板 11 是以液體密封 Czochralski 法製造，添加 S，Te，Si 等 n 型摻雜物，具有大約 $1 \sim 20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的施體濃度，為一般所用。

再者，GaP 層 12，13，14 通常為利用液相晶膜成長法 (LPE 法) 加以積層。

不摻氮 (N) 的 n 型 GaP 層 (n1 層) 12，通常添加 n 型摻

五、發明說明(2)

雜物的 Si，其施體濃度大約 $0.5 \sim 10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。n1 層 12 設置目的在於緩和基板結晶缺陷對發光層的摻氮 n 型 GaP 層 13 結晶性之不良影響。

摻氮的 n 型 GaP 層 (n2 層) 13，做為發光層。為提高 GaP 綠色發光二極體的亮度，此 n2 層 13 的施體濃度宜降低，通常設定在大約 $1 \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 施體濃度。n2 層 13 的主要 n 型摻雜物通常為 Si。n2 層 13 在液相晶膜成長過程中，對系統供應氮氣，可加氮到 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右。

p 型 GaP 層 14 普通添加 Zn 等 p 型摻雜物，設定在大約 $5 \sim 20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的受體濃度。p 型 GaP 層 14 通常為了接續積層於 n2 層 13，乃添加 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右的氮。

上述構造的 GaP 綠色發光二極體中代表性雜質濃度分佈，如第 2(b) 圖所示。又，上述 GaP 綠色發光二極體的構造，有例如特公昭 57-54951 所示。

GaP 綠色發光二極體，是在 n 型 GaP 單晶基板上利用 LPE 法，將上述 GaP 晶膜層積層後，於該晶膜晶圓的 n 型面和 p 型面，分別蒸著 AuGe 或 AuSi，AuBe 或 AuZn 的 Au 合金，實施熱處理，利用照相蝕刻，形成第 2(a) 圖所示 p 電極 15、n 電極 16，然後分離元件而得。

在上述 GaP 綠色發光二極體中，必須降低欲得高亮度而摻氮的 n 型 GaP 層施體濃度之理由，如特公昭 57-54951 所述，n 型 GaP 層中施體濃度與氮原子濃度間具有相反關係，即降低施體濃度，可提高 n 型 GaP 層中的氮原子濃度。

五、發明說明 (3)

即在 GaP 綠色發光二極體中，GaP 層中的氮有發光體中心的作用。另外，在 GaP 綠色發光二極體中，發光層為 n2 層。因此，由於降低發光層的 n2 層中之施體濃度，提高氮原子的濃度，即可提高發光二極體的亮度。

發明所要解決的課題

本發明人等為開發極力降低特性不良，尤其是電氣特性不良率所構造之 GaP 綠色發光二極體，進行各種試驗、研究。

習用 GaP 綠色發光二極體發生問題的電氣特性不良之一，是閘流晶體管所引起。即向來以 LPE 法製成的 GaP 綠色發光二極體，有某一比例不知何故會發生 pnpn 構造（閘流晶體管構造），在電氣特性上呈現負電阻，故不佳。

本發明人等針對 LPE 法所製造 GaP 綠色發光二極體有某一比率發生閘流晶體管，探求其原因。

首先，就構成閘流晶體管的元件構造進行解析。結果，構成閘流晶體管的元件構造，如第 3(a) 圖所示。在第 3(a) 圖中，31，32，33，34，35，36 分別與第 2(a) 圖的 11，12，13，14，15，16 部份相對應。

第 3(a) 圖所示閘流晶體管構成元件，在不摻氮 (N) 的 n 型 GaP 層 (n1 層) 32 與摻氮的 n 型 GaP 層 (n2 層) 33 界面附近的 n2 層部份，形成 p 型 GaP 反轉層 37 這一點，與第 2(a) 圖所示通常 GaP 綠色發光二極體不同。

由此結果，可知構成閘流晶體管的元件形成 pnpn 構造。

其次，本發明人等為解析 p 型 GaP 反轉層 37 形成的原

五、發明說明(4)

因，利用二次離子質量分析(SIMS)，檢測構成閘流晶體管的元件在深度方向之雜質濃度分佈。

構成閘流晶體管的元件之雜質濃度代表性分佈，如第3(b)圖所示。即p型GaP反轉層37含受體濃度碳(C)的濃度，超過施體雜質矽(Si)的濃度。

由此結果可知在構成閘流晶體管的元件中，n1層和n2層界面附近的n2層部份之碳(C)濃度，超過矽(Si)濃度的結果，p型GaP反轉層的形成構成pnpn構造。

為提高GaP綠色發光二極體的亮度，n2層施體濃度通常設定較n1層為低。而n2層的主要雜質Si之偏析係數，具有負數的溫度依賴性，GaP晶膜層中所含Si濃度，在高溫成長部份較低，而在低溫成長部份較高。因此，即使n2層內的Si雜質濃度，在與n1層的界面附近較低，在與p型GaP層的界面附近較高。通常GaP綠色發光元件在n2層施體雜質濃度，與n1層的界面附近為

$1 \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右，與p型GaP層的界面附近為

$2 \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右。

因此，習知GaP層內含有 $8 \sim 20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右的碳為背景水準時，在n2層內與n1層界面附近會形成p反轉層，結果即發生閘流晶體管。

本發明第一目的，在於提供一種GaP綠色發光二極體，其構造可極低降低閘流晶體管引起電氣特性不良率。

本發明人等因應對GaP綠色發光二極體要求更高亮度，進行各種試驗和研究。

五、發明說明 (5)

習知施體濃度在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上的領域，於發光層的 n2 層施體濃度與發光二極體的亮度間有相關性，可知降低 n2 層中的施體濃度，即可達成提高發光二極體的亮度。

降低加氮的 n 型 GaP 層施體濃度之手段，以往採用對該層刻意不加施體雜質的方法。

於 n2 層刻意不添加施體雜質時，該層的施體濃度主要因下列因數而定，(1) 由基板溶出於晶膜成長用 Ga 溶液中之施體雜質量，(2) 晶膜成長爐反應管的石英玻璃 (SiO_2) 利用 H_2 氣體還原所生成，混入 Ga 溶液中的 Si 量。

反應管的石英玻璃被 H_2 氣體還原而混入 Ga 溶液中的 Si，於 n2 層成長之際，因氮與矽反應而形成 Si_3N_4 ，大部份被 Ga 溶液排除。因此，n2 層中吸取的 Si 濃度大約 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

另外，基板的 n 型摻雜物為硫 (S) 時，由於從基板溶出硫 (S)，使 n2 層中的 S 濃度大約 $1 \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

向來一般由基板溶出 S，是 n2 層施體濃度不能降低的主因。因此，特開平 6-120561 記載一種方法，利用在基板與 n1 層間，積層以 Te 等為摻雜物的 n 型 GaP 緩衝層，以降低該緩衝層中的 S 濃度，即可極力降低從基板混入 n2 層的 S 量。

如此所得 GaP 綠色發光二極體，摻氮 n 型 GaP 層的主要施體雜質為 Si，其濃度為 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右。如此所得 GaP 綠色發光二極體的 n2 層中含 S 大約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

五、發明說明(6)

左右。

本發明人等對提高GaP綠色發光二極體的亮度進一步研究。

結果，本發明人等發現，按照特開平6-120561號記載方法，藉降低摻氮n型GaP層中的S濃度，在摻氮n型GaP層中使Si與S共存，惟Si成為主要施體雜質時，該層中的S對發光二極體的亮度沒有影響。即摻氮n型GaP層中的Si存在 $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右，相對地，該層中S有 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右存在時，發現S的濃度會改變GaP綠色發光元件的亮度，S濃度愈低，愈能改善亮度。

本發明第二目的在於提供一種GaP綠色發光元件，其中，由於防止S雜質混入加氮的n型GaP層(n2層)，可得S雜質濃度控制到 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下的n2層，n2層中的S濃度在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下的領域，確定n2層中S濃度與發光二極體亮度之相關性，以提高亮度。

解決課題的手段

本發明磷化鎵(GaP)綠色發光元件，是在n型GaP單晶基板上，至少依次積層不摻氮(N)n型GaP層，摻氮n型GaP層和p型GaP層，另一特徵為，摻氮n型GaP層中的硫(S)濃度在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下者。

五、發明說明(7)

又，本發明在上述磷化鎵綠色發光元件中，其特徵為，
摻氮 n 型 GaP 層中的碳(C)濃度在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

又，本發明實施時，摻氮 n 型 GaP 層中的 Si 濃度以
 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 為宜者。

發明實施形態

為達成第一目的，本發明人等進行瞭解混入 n 層內碳
源。碳源有晶膜成長裝置材料的石墨，或原材料中所含
雜質的碳。

本發明人等先將晶膜成長裝置材料從石墨改為石英
(SiO_2)或氮化硼(BN)，檢測 GaP 晶膜層中碳濃度的變
化。

然而，晶膜成長裝置材料改用石英或氮化硼成長之
GaP 晶膜層中的碳濃度，與成長裝置為石墨的情形大約
相同。由此結果可視為晶膜成長裝置的石墨並非在 GaP
晶膜層內混入碳的主因。

其次，本發明人等針對 GaP 晶膜成長所用原料中含有的
碳雜質進行調查。

結果發現用做原料的 GaP 多晶中所含碳雜質濃度，與
GaP 晶膜層中的碳濃度間，有第 1 圖內黑圈所示相關性
。由第 1 圖中黑圈所示結果，得知降低 GaP 多晶中的碳
濃度，可降低 GaP 晶膜層中的碳濃度。

本發明人等於此就 GaP 晶膜成長的原料所用 GaP 多結
晶製法加以研究。

五、發明說明(8)

通常 GaP 液相晶膜成長實施溫度為 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，晶膜成長裝置的石墨幾乎不溶於晶膜成長用 Ga 溶液內。其中 GaP 多晶的製造是在 1500°C 左右的高溫進行，可視為碳從多晶成長用石墨製容器溶入 GaP 熔液內。結果，習用 GaP 多晶中有碳 $5 \sim 30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右存在。

本發明人等將 GaP 多晶的合成，改在熱解氮化硼 (PBN) 製容器內進行，GaP 多晶中的碳濃度即可從原來 $5 \sim 30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 大降至 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

如此降低碳雜質濃度的 GaP 多晶用做晶膜成長的原料時，如第 1 圖白圈 ○ 所示，n2 層中的碳濃度可從原來的 $8 \sim 20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右降到 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

第 1 圖為 GaP 多晶中碳濃度與使用 GaP 多晶的 GaP 晶膜層碳濃度的關係圖，黑圈 ● 表示習知 GaP 多晶在石墨製容器內進行製造時，GaP 多晶中碳濃度與使用 GaP 多晶的 GaP 晶膜層中碳濃度，白圈 ○ 表示在本發明所改良 GaP 多晶在 PBN 製容器進行製造時，GaP 多晶中碳濃度與使用 GaP 多晶的 GaP 晶膜層中碳濃度。

本發明人等基於上述知識，將 n2 層中所含碳雜質濃度降到 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，可防止在 n2 層內與 n1 層界面附近形成 p 反轉層，使 GaP 綠色發光二極體中閘流晶體管發生率幾為 0。

本發明人等為達成第二目的，對降低摻氮 n 型 GaP 層的 S 濃度進行研究。

惟在習知方法中，S 濃度無法降到 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

五、發明說明(9)

即習知利用緩衝層防止S從基板混入n2層，即使可降低n2層的S雜質濃度，但所得n2層中S雜質最低水準以 $0.7 \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右為限，而無法將S濃度控制在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

本發明人等就摻氮n型GaP層的S濃度無法降到 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下的原因，推測各種S源加以追究。

結果，摻氮n型GaP層的主要S源，在於GaP層的晶膜成長用原料。

本發明人等就GaP層晶膜成長所用原料，尤指Ga金屬，使用純度99.9999%以上，再於晶膜成長步驟以前，在大約1050℃左右溫度，於減壓氛圍氣體下或H₂氛圍氣體下，加以空燒處理。

再者，形成晶膜成長氛圍氣體的H₂或氫等氛圍氣體，採用市售高純度氣體，再於使用前以精製裝置加以純化處理，供至反應爐。

另外，晶膜成長裝置材料的石墨，亦使用高純度，實際上在使用於晶膜成長之前，於1200℃左右高溫，例如在氯化氫(HCl)氛圍氣體中進行空燒，加以純化處理。

又，晶膜成長所用GaP單晶基板使用前的洗淨等，是使用高純度藥品進行侵蝕等處理，再利用超純水充分洗淨。

本發明人等綜合進行上述方法，始可將摻氮n型GaP層的S濃度控制到 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

由上述方法所得摻氮n型GaP層中的硫(S)濃度在

五、發明說明 (10)

$6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下的摻氮 GaP 綠色發光二極體，其摻氮 n 型 GaP 層中的 S 濃度與亮度之關係，於第 4 圖內用白圈 ○ 表示。同時，利用習知方法所得摻氮 n 型 GaP 層中的 S 濃度在 $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上的 GaP 綠色發光二極體，其摻氮 n 型 GaP 層中的 S 濃度與亮度之關係，於第 4 圖內用黑圈 ● 表示。

如第 4 圖所示，摻氮 n 型 GaP 層中的 S 濃度與亮度間，可見 S 濃度在 $2 \sim 20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 範圍有相關性，藉控制 S 濃度在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，與 S 濃度在 $7 \sim 20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的 GaP 綠色發光二極體相較，發光二極體的亮度可提高 20~50%。

本發明利用上述方法始可製成摻氮 n 型 GaP 層 S 濃度在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下之 GaP 綠色發光元件。

再由上述結果，由於摻氮 n 型 GaP 層中的濃度在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，且 S 濃度在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，可大為降低閘流晶體管發生率，可得亮度比習知高的 GaP 綠色發光二極體。

在本發明實施時，摻氮 n 型 GaP 層中 Si 濃度宜在 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。即摻氮 n 型 GaP 層中的 Si 濃度在 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上時，可提高該 n 型 GaP 層的施體濃度，則所得 GaP 綠色發光二極體的亮度有降低傾向。反之，本發明實施時，摻氮 n 型 GaP 層中的 Si 濃度降到 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下，加上該 n 型 GaP 層中的 S 濃度控制在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，則該 n 型 GaP 層的施體濃度會過低，即可能在該 n 型 GaP

五、發明說明 (11)

層中生成 P 型反轉層。

又，如上所述，利用 n₂層中 S 濃度左右 GaP 綠色發光二極體亮度之機構，現況不明。另外，GaP 層中的 S 等雜質濃度之測定，可利用例如二次離子質量分析 (SIMS) 進行。

實施例 1

本發明 GaP 綠色發光二極體，其一例為按下述方法，在 n 型 GaP 單晶基板上，依次積層不摻氮 n 型 GaP 層，摻氮 n 型 GaP 層和 p 型 GaP 層而形成。

第 5 圖為此 GaP 晶膜層成長所用滑板式成長裝置之簡圖。在第 5 圖中 21 為基板容納用板，22 為基板容納用凹部，23 為 n 型 GaP 單晶基板，24 為容納 Ga 溶液的滑件，25 為溶液槽，26 為 Ga 溶液，27 為小孔，28 為蓋。另外，滑板式成長裝置可由石墨製造。

首先，在滑板式成長裝置的凹部 22 設置 GaP 單晶基板 23，在溶液槽 25 設置添加 GaP 多晶的原料 Ga 溶液 26，如第 5 圖所示，二者設定為不接觸狀態，把成長裝置放在反應爐內。反應爐的反應管可用石英玻璃 (SiO₂) 製造。GaP 多晶在製造之際，將 PBN 製容器所用碳濃度降到 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

在此狀態，以 H₂ 排淨反應爐內氛圍氣體，將反應爐溫度上升到 1050℃。然後，在 1050℃ 進行成長裝置烘烤約 1 小時。其間，GaP 多晶溶於 Ga 溶液，形成 GaP 飽和的 Ga 溶液。烘烤後，反應爐溫度降到 1000℃，俟溫度安

五、發明說明 (12)

定後，滑件 24 驅動，使 GaP 單晶基板 23 與 Ga 溶液 26 接觸，再於基板 23 上裝載部份 Ga 溶液 26 的狀態，移動滑件 24，在基板上出現具有多數小孔 27 的部份。

在此狀態保持約 5 分鐘後，以 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 速度，將反應爐的溫度冷卻到 950°C 。在此冷卻過程中，GaP 單晶基板上積層不摻氮 n 型 GaP 層 (n1 層)。該層的摻雜物，係構成反應爐的反應管之石英玻璃利用 H_2 還原，提取於 Ga 溶液中的矽 (Si)。n1 層的厚度大約 $10\mu\text{m}$ ，施體濃度為 $1\sim 2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。

到達 950°C 後，保持反應爐溫度一定約 60 分鐘。在保持開始的同時，反應爐內的氛圍氣體以加氨 (HN_3) 的氫氣排淨。如此一來，氮氣即透過小孔 27 與 Ga 溶液 26 反應，氮即進入 Ga 溶液中，進入此 Ga 溶液中的一部分氮，與溶存於 Ga 溶液中的 Si 反應，製成 Si_3N_4 。結果，Ga 溶液中的 Si 濃度大減。

在 950°C 保持 60 分鐘後，反應爐的溫度以 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 速度冷卻到 900°C 。在此冷卻過程，形成摻氮 n 型 GaP 層 (n2 層)。此摻氮 n 型 GaP 層的施體濃度，大為減少上述 Ga 溶液中的 Si 濃度結果，降到 $1\sim 5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 左右的低值。n2 層厚度大約 $10\mu\text{m}$ 。

繼續到達 900°C 時，反應爐溫度保持一定約 30 分鐘。保持開始的同時，藉氛圍氣體將鋅 (Zn) 蒸氣供應反應爐內。供應的 Zn 經多數小孔 27 與 Ga 溶液接觸，Zn 即溶入 Ga 溶液內。

五、發明說明(13)

再後再以 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速度將反應爐溫度冷卻到 800°C ，利用此過程，在摻氮 n 型 GaP 層上形成摻氮 p 型 GaP 層。此 p 型 GaP 層的受體濃度在 $5 \sim 20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右。p 型 GaP 層厚度大約 $20 \mu\text{m}$ 。

此後，切斷反應爐的加熱裝置電源，令反應爐的溫度自然冷卻到室溫為止。基板溫度降低後，製成的晶膜晶圓從反應爐取出，在晶膜晶圓的 n 型面和 p 型面，分別蒸著 AuGe 和 AuBe，實施熱處理，利用照相蝕刻形成 P 電極和 n 電極，然後分離元件。製成 GaP 綠色發光二極體構造，和第 2(a) 圖所示相同。

本實施例 1 所得 GaP 綠色發光二極體的 n2 層中施體雜質濃度，在與 n1 層的界面附近大約 $1 \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右，而與 p 型 GaP 層的界面附近大約 $2 \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右。相對地，n2 層中碳濃度大約 $3 \sim 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右。

結果，由本實施例 1 所得 GaP 綠色發光二極體 100 萬個當中，發生開流晶體管為 0。

比較例 1

按照上述實施例 1 同樣方法，製作 GaP 綠色發光二極體。但比較例 1 攸關的 GaP 晶膜層成長，係使用習知石墨製容器所製造碳濃度 $5 \sim 30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右的 GaP 多晶為原料。

按照本比較例 1 所得 GaP 綠色發光二極體的 n2 層施體雜質濃度，在與 n1 層的界面附近大約 $1 \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右，而與 p 型 GaP 層的界面附近大約 $2 \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右。

五、發明說明 (14)

相對地， n_2 層中碳濃度大約 $8 \sim 20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右。

結果，由本比較例 1 所得 GaP 綠色發光二極體 100 萬個當中，發生閘流晶體管有 300 個。

實施例 2

本發明另一 GaP 綠色發光二極體，其一例係按下述方法形成。

首先，添加施體雜質的 Te，在施體濃度大約 $2 \sim 10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的 n 型 GaP 單晶基板上，積層 n 型 GaP 緩衝層。緩衝層是按下述積層。

在 1060°C 將 GaP 多晶和 n 型摻雜物的 Te 溶化之 Ga 溶液，配置在 n 型 GaP 單晶基板上。此 Ga 溶液為添加 Te 到 n 型 GaP 緩衝層的施體濃度 $0.5 \sim 15 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 在 1060°C 的 GaP 飽和溶液。

成長氛圍氣體為氫 (H_2)，將含前述 Ga 溶液的系統溫度徐徐降溫，將溶於 Ga 溶液的 GaP 在 n 型 GaP 單晶基板上析出。如此摻 Te 的 n 型 GaP 緩衝層，即積層於 n 型 GaP 單晶基板上。 n 型 GaP 緩衝層厚度大約 $70 \mu\text{m}$ 。

具有如此製成的 n 型 GaP 緩衝層之 n 型 GaP 單晶基板上，按實施例 1 同樣方法依次積層不摻氮 n 型 GaP 層，摻氮 n 型 GaP 層和 p 型 GaP 層。惟本實施例 2 有關不摻氮 n 型 GaP 層，摻氮 n 型 GaP 層和 p 型 GaP 層之成長，係使用習知石墨製容器所製造碳濃度大約 $5 \sim 30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右的 GaP 多晶為原料。

在製成的晶膜晶圓 n 型面和 p 型面，分別蒸著 AuGe 和

五、發明說明 (15)

AuBe，實施熱處理，利用照相蝕刻形成 p 電極、n 電極，然後分離為一邊 $300\mu\text{m}$ 的正方形元件。

製成的 GaP 綠色發光二極體構造如第 6 圖所示。在第 6 圖中，符號 11~16 和第 2(a) 圖所示相同。而 17 為 n 型 GaP 晶圓層。

又，在上述實施例 2 實施時，任何前述摻氮 n 型 GaP 層 (n2 層) 中 S 濃度的降低手段均可採行。即高純度原料的使用，用做氛圍氣體的精製，以高純度藥品和超純水洗淨基板，成長裝置的純化處理，均可綜合實施。

按照本實施例 2 所得 GaP 綠色發光二極體的 n2 層中施體雜質濃度，Si 為 $1\sim 2\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ，S 為 $2\sim 6\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。又，該發光二極體的亮度在順向電流 20mA 時為 10~20 mcd (平均 15 mcd)。

比較例 2

利用上述實施例 2 同樣方法，製作 GaP 綠色發光二極體。但比較例 2 係關於 GaP 晶膜層的成長，前述 n2 層中 S 濃度的降低手段，無法採取習知的同樣方式。

由比較例 2 所得 GaP 綠色發光二極體的 n2 層中施體雜質濃度，Si 為 $1\sim 2\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ，S 大約 $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ，該發光二極體在順向電流 20mA 時為 7~15 mcd (平均 10 mcd)。

實施例 3

本實施例 3 利用上述實施例 2 同樣方法，製作 GaP 綠色發光二極體，惟本實施例 3 不摻氮 n 型 GaP 層，摻氮

五、發明說明 (16)

n 型 GaP 層和 p 型 GaP 層成長時，是使用製造時所用 PBN 製容器把碳濃度降到 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下的 GaP 多晶為原料。

實施例 3 所得 GaP 綠色發光二極體的 n2 層中施體雜質濃度，Si 為 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，S 濃度為 $2 \sim 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。相對地，n2 層中的碳濃度大約 $3 \sim 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右。

結果，實施例 3 所得 GaP 綠色發光二極體 100 萬個中，發生閘流晶體管為 0，該發光二極體亮度在順向電流 20 mA 時，為 $10 \sim 20 \text{ mcd}$ (平均 15 mcd)。

發明效果

按照本發明，降低碳濃度的 GaP 多晶用做晶膜成長原料時，可將摻氮 n 型 GaP 層 (n2 層) 中的碳濃度由原來的 $8 \sim 20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 左右降至 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，可防止在 n2 層內與 n1 層界面附近形成 p 反轉層，在 GaP 綠色發光二極體發生閘流晶體管的比率幾乎為 0。

結果，在 GaP 綠色發光二極體製造中，除了大減不良率外，並可節省製品的閘流晶體管不良之檢查步驟，效果很大。

另據本發明，得摻氮 n 型 GaP 層 (n2 層) 中 S 濃度控制在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下的 GaP 綠色發光二極體結果，與習知摻氮 n 型 GaP 層中 S 濃度大約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右的 GaP 綠色發光二極體相較，可提高發光二極體亮度 $20 \sim 50\%$ 。

再者，將 n2 層中的碳濃度降到 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，且 n2 層中的 S 濃度控制在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，幾可不發生

五、發明說明 (17)

閘流晶體管，且可提高亮度的GaP綠色發光二極體。

圖式簡單說明

第1圖為GaP多晶中碳濃度與使用GaP多晶的GaP晶膜層中碳濃度之關係圖；

第2(a)圖為習知GaP綠色發光二極體構造以及實施例1和比較例1所屬GaP綠色發光二極體構造圖；

第2(b)圖為習知GaP綠色發光二極體雜質濃度分佈圖；

第3(a)圖為形成閘流晶體管之元件構造圖；

第3(b)圖為形成閘流晶體管之雜質濃度分佈圖；

第4圖為GaP綠色發光二極體的摻氮n型GaP層中S濃度與亮度關係圖；

第5圖為GaP晶膜層成長用滑板式成長裝置圖；

第6圖為實施例2和3以及比較例2所屬GaP綠色發光二極體構造圖。

符號說明

- 11：n型GaP單晶基板
- 12：摻氮n型GaP層(n1層)
- 13：摻氮n型GaP層(n2層)
- 14：p型GaP層
- 15：p電極
- 16：n電極
- 17：n型GaP緩衝層
- 21：基板容納用板
- 22：容納基板的凹部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)

- 23: n 型 GaP 單晶基板
- 24: 容納 Ga 溶液之滑板
- 25: 溶液槽
- 27: 小孔
- 28: 蓋
- 31: n 型 GaP 單晶基板
- 32: 不摻氮 n 型 GaP 層 (n1 層)
- 33: 摻氮 n 型 GaP 層 (n2 層)
- 34: n 型 GaP 層
- 35: p 電極
- 36: n 電極
- 37: p 型 GaP 反轉層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 磷化鎵綠色發光元件(二))

課題： 提供具有極力減少閘流晶體管所引起發生電氣特性不良的比率之構造之 GaP 綠色發光二極體，和 / 或摻氮 n 型 GaP 層 (n2 層) 中 S 濃度與發光二極體亮度關係明確，改善亮度之 GaP 綠色發光元件。

解決手段： 在 n 型 GaP 單晶基板上，至少依次積層不摻氮 (N) 的 n 型 GaP 層，摻氮的 n 型 GaP 層和 p 型 GaP 層，所構成磷化鎵 (GaP) 綠色發光元件中，令摻氮 n 型 GaP 層中的硫 (S) 濃度在 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

選擇圖， 無

英文發明摘要 (發明之名稱： GALLIUM PHOSPHIDE GREEN-EMITTING COMPONENT (二))

Provide are GaP green-emitting diode which has a structure being able to reduce a ratio of a bad electrical property occurred by thyristor; and/or GaP green-emitting component which makes clear the relation of S concentration in n-type GaP layer (n2 layer) doped with nitrogen and the brightness of emitted diode.

GaP green-emitting component formed by laminating at least n-type GaP layer not doped with nitrogen (N) and n-type GaP layer and p-type GaP layer doped with nitrogen (N) in order, in which sulfur (S) concentration in n-type GaP layer doped with nitrogen is less than $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

第 88115806 號「磷化鎵綠色發光元件(二)」專利案

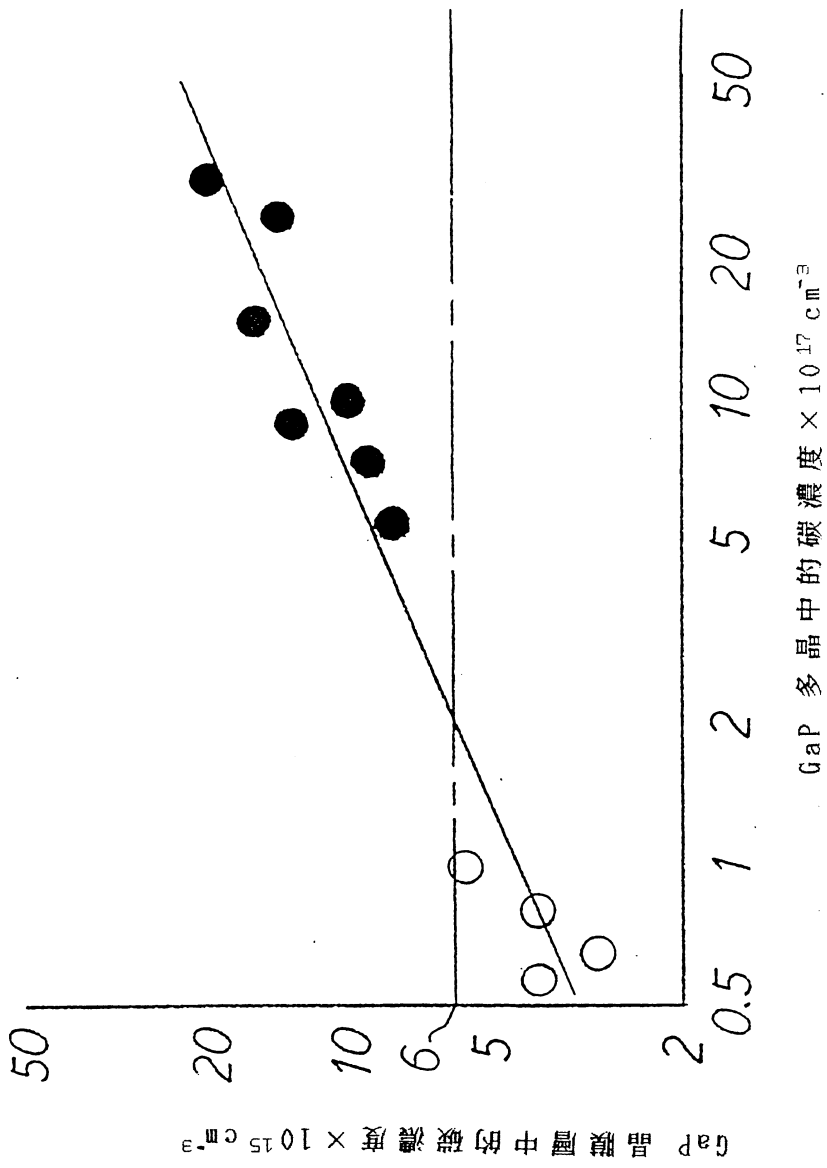
(90 年 8 月 22 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種磷化鎵綠色發光元件，其為在 n 型 GaP 單晶基板上，至少依次層合不摻氮(N)n 型 GaP 層，摻氮 n 型 GaP 層和 p 型 GaP 層所構成者，其特徵為摻氮 n 型 GaP 層中的硫(S)濃度在 $6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之磷化鎵綠色發光元件，其中摻氮 n 型 GaP 層中的碳(C)濃度在 $6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之磷化鎵綠色發光元件，其中基板 n 型 GaP 層中之矽(Si)濃度在 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。

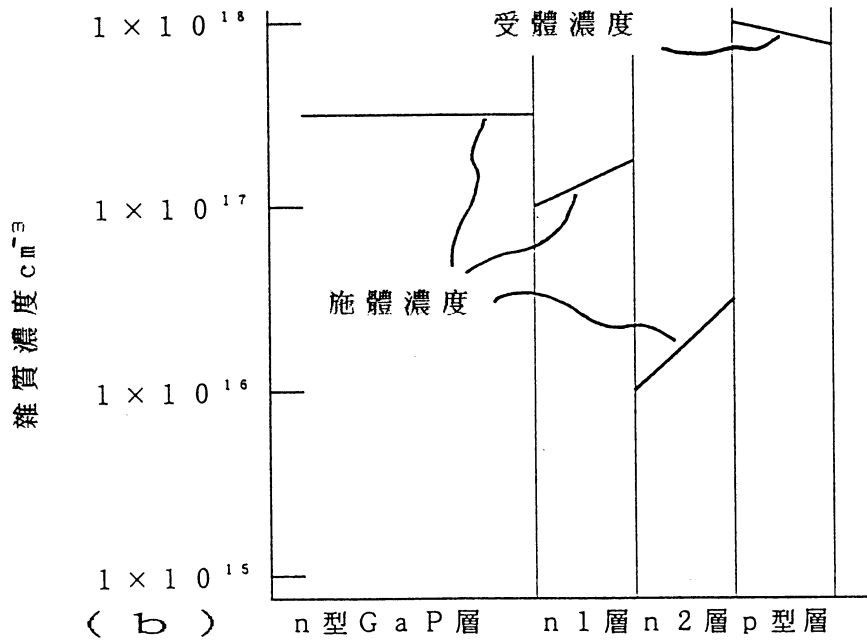
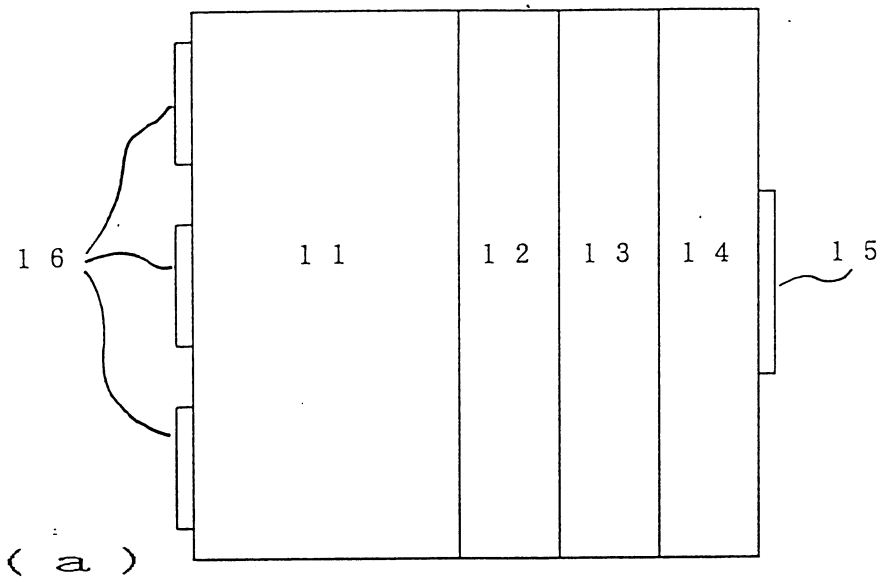
8815806

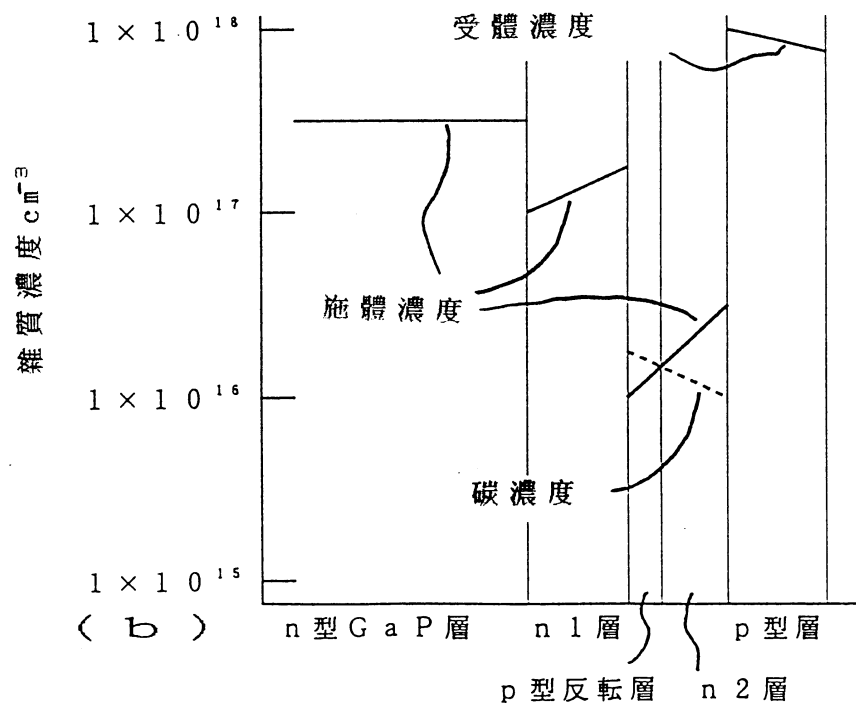
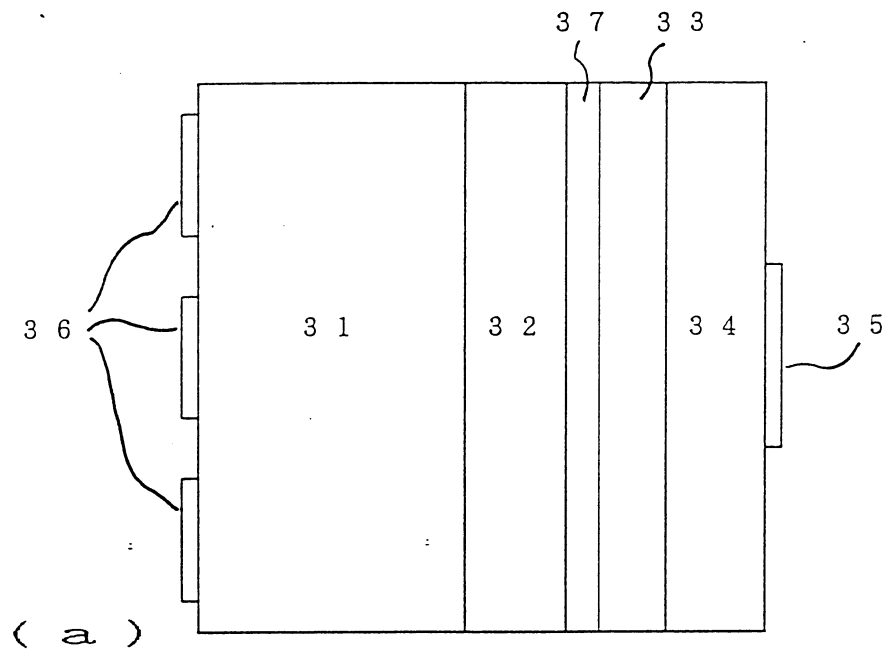
9815497



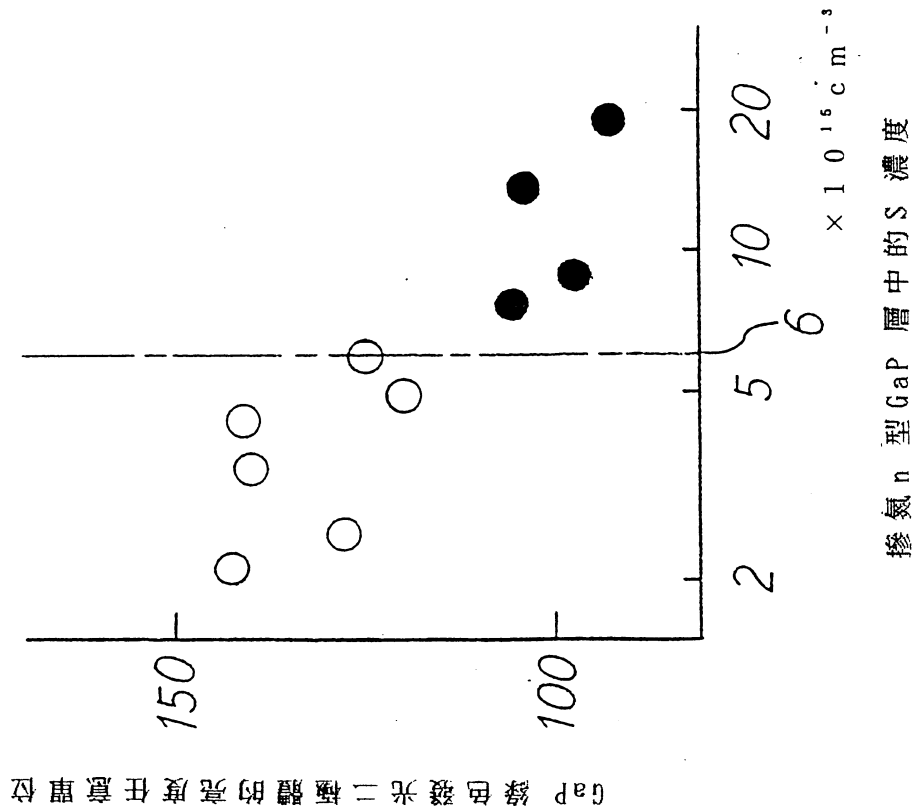
第1圖

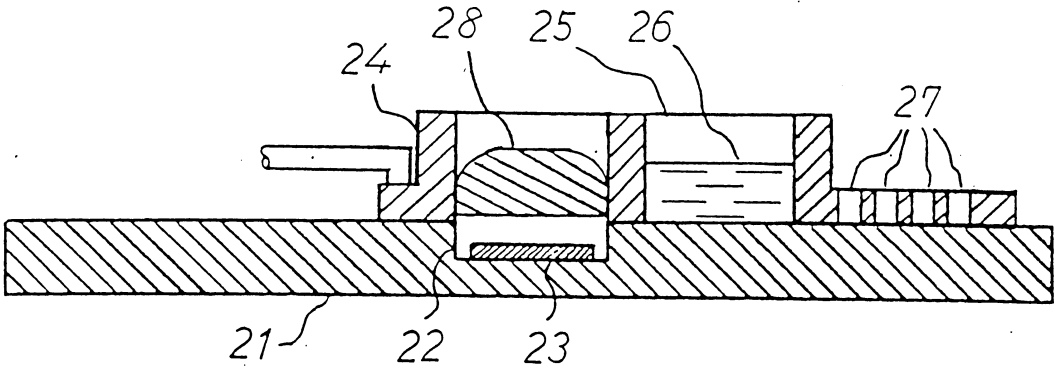
第2圖



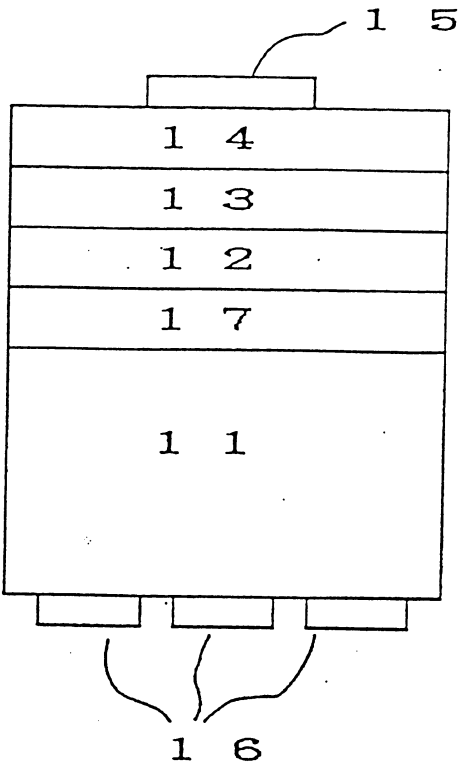


第4圖





第5圖



第6圖