

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C30B 29/38

H01L 21/205



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03805078.1

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1639393A

[22] 申请日 2003.2.14 [21] 申请号 03805078.1

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 15 [33] JP [31] 38841/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/001558 2003.2.14

[87] 国际公布 WO2003/068699 英 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.1

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 三木久幸 樱井哲朗 奥山峰夫

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

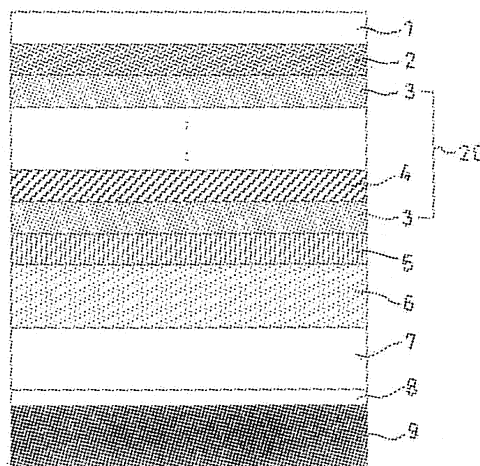
代理人 杨晓光 李 峥

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称 III族氮化物半导体晶体及其制造方法以及III族氮化物半导体外延晶片

[57] 摘要

一种制造 III 族氮化物半导体晶体的方法，包括以 0 至 1,000 的 V/III 比提供 III 族原材料和 V 族原材料以在热衬底上形成并生长 III 族氮化物半导体的第一步骤，以及使用 III 族原材料和氮原材料在衬底上气相生长 III 族氮化物半导体晶体的第二步骤。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制造III族氮化物半导体晶体的方法，包括以0至1,000的V/III比提供III族原材料和V族原材料以在热衬底上形成和生长III族氮化物半导体的第一步骤，以及使用III族原材料和氮原材料在衬底上气相生长III族氮化物半导体晶体的第二步骤。
2. 根据权利要求1的方法，其中衬底是蓝宝石（ Al_2O_3 ）衬底。
3. 根据权利要求1或2的方法，其中在第一步骤中提供的III族原材料至少包含Al。
4. 根据权利要求1至3的任意一项的方法，其中在第二步骤中在衬底上气相生长的III族氮化物半导体晶体包括GaN。
5. 根据权利要求1至4的任意一项的方法，其中在第一步骤和第二步骤的至少一个中，通过金属有机化学气相淀积（MOCVD）方法进行生长。
6. 根据权利要求1至5的任意一项的方法，其中在第二步骤中使用的氮原材料是氨气（ NH_3 ）。
7. 根据权利要求1至6的任意一项的方法，其中在第一步骤中形成的III族氮化物半导体是岛状晶粒。
8. 根据权利要求1至7的任意一项的方法，其中在第一步骤中形成的III族氮化物半导体是柱状晶体。
9. 根据权利要求8的方法，其中将柱状晶体粘附到衬底上，以便柱状晶体的侧面近似垂直于衬底的表面。
10. 一种制造III族氮化物半导体晶体的方法，包括在热衬底上形成第一III族氮化物半导体，以及在第一III族氮化物半导体上形成第二III族氮化物半导体晶体，其中第一III族氮化物半导体是柱状晶体或岛状晶体的集合体。
11. 根据权利要求10的方法，其中将柱状晶体粘附到衬底上，以便柱状晶体的每个侧面近似垂直于衬底的表面。
12. 一种III族氮化物半导体晶体，通过根据权利要求1至11的任意一

项的方法制造。

13. 一种 III 族氮化物半导体外延晶片, 具有在根据权利要求 12 的 III 族氮化物半导体晶体上形成的 III 族氮化物半导体晶体层。

III族氮化物半导体晶体及其制造方法以及 III族氮化物半导体外延晶片

相关申请的交叉引用

本申请是根据 35 U.S.C. § 111 (a) 提交的申请, 根据 35 U.S.C. § 119 (e) (1), 要求根据 35 U.S.C. § 111 (b) 于 2002 年 3 月 28 日申请的临时申请序列号 60/367,719 的申请日的优先权。

技术领域

本发明涉及结晶性好的 III 族氮化物半导体 (III 族氮化物半导体由 InGaAlN 表示) 晶体及其制造方法, III 族氮化物半导体晶体用于制造发光二极管 (LED)、激光二极管 (LD)、电子器件等, 以及涉及 III 族氮化物半导体外延晶片, 其具有在 III 族氮化物半导体晶体上形成的 III 族氮化物半导体晶体层。具体地说, 本发明涉及制造 III 族氮化物半导体晶体的方法, 该方法可以适用于在蓝宝石衬底上外延生长结晶性好的 III 族氮化物半导体晶体。

背景技术

III族氮化物半导体具有对应于从可见光到紫外光区域的直接跃迁型带隙, 并可以实现高效发光。因此, 它可形成LED或LD。而且, 例如, 由于III族氮化物半导体的压电效应特性, 在氮化铝镓 (AlGaN) 和氮化镓 (GaN) 之间的异质结界面上出现二维电子层。因此, 可能提供具有由常规III-V族化合物半导体不能获得的特性的电子器件。

但是, III族氮化物半导体难以生长为单晶, 因为在单晶的生长温度下氮气的分解压力高达2,000atm。因此, 与III-V族化合物半导体不同, III

族氮化物半导体的单晶衬底目前不能用作供外延生长使用的衬底。作为供外延生长使用的衬底，使用由如蓝宝石（ Al_2O_3 ）单晶或碳化硅（ SiC ）单晶的异质材料构成的衬底。

在这种异质衬底和在其上外延生长的III族氮化物半导体晶体之间存在大的晶格失配。例如，在蓝宝石（ Al_2O_3 ）和氮化镓（ GaN ）之间存在16%的晶格失配，在 SiC 和氮化镓之间存在6%的晶格失配。当存在如此大的晶格失配时，通常难以在衬底上外延生长晶体。即使生长，也不能获得结晶性好的晶体。因此，在通过金属有机化学气相淀积（MOCVD）方法在蓝宝石单晶或 SiC 单晶衬底上外延生长III族氮化物半导体的情况下，通常采用的方法是首先在衬底上淀积由氮化铝（ AlN ）或 AlGaN 构成的低温缓冲层，然后在高温下在其上外延生长III族氮化物半导体晶体，如日本专利3,026,087和JP-A 平4-297023（在此使用的术语“JP-A”是“未经审查公开的日本专利申请”）所公开。

除了使用低温缓冲层的生长方法之外，例如，在Applied Physics Letters P.Kung等，66, 2958（1995）和JP-A 平9-64477公开了一种生长方法，在900至1,200℃左右的高生长温度下在衬底上形成 AlN 层，然后在其上生长氮化镓。

在使用蓝宝石作为衬底的情况下，通常如下形成上述低温缓冲层。

首先，在用于MOCVD方法的生长设备中将蓝宝石衬底加热到1,000至1,200℃的高温，以从表面除去氧化膜等。然后，降低生长设备的温度，在400至600℃左右的温度下，通过以3,000至10,000的V/III比同时提供原材料有机金属和氮源，在衬底上淀积低温缓冲层。这里，V/III比是在通过MOCVD方法生长III-V族化合物半导体时通入反应室的包含III族元素的分子的摩尔数和包含V族元素的分子的摩尔数之比。例如，在使用 TMGa 和氨气生长氮化镓的情况下，该比是通入反应室中的 TMGa 的摩尔数和氨气的摩尔数之比。此后，停止原材料有机金属的提供，再次升高生长设备的温度，以进行称作低温缓冲层的晶化的热处理，然后外延生长目标III族氮化物半导体晶体。

在用于淀积低温缓冲层的400至600℃温度下，用作起始材料的原材料有机金属和氮源，尤其用作氮源的氨气的热分解进行地不充分。由此，在这种低温下淀积并未进一步处理的低温缓冲层包含许多缺陷。而且，由于起始材料在低温下反应，在原材料有机金属的烷基和未分解的氮源之间发生聚合反应，其反应物及其他杂质也大量地包含于低温缓冲层的晶体中。

为了消除这些缺陷和杂质，进行称作低温缓冲层的晶化的热处理步骤。晶化缓冲层的步骤包括在接近III族氮化物半导体晶体的外延生长温度的高温下热处理包含许多杂质和缺陷的低温缓冲层，由此除去杂质和缺陷。

由此，在使用低温缓冲层的生长方法中，衬底温度必须从用于热净化的温度1,200℃降低到用于生长缓冲层的温度约500℃，接着在较短时间将约500℃升高到作为退火温度的接近1,000℃的温度范围。此时，通常，伴随冷却的温度改变需要很长时间，以及温度的突然增加需要大量的能量。

而且，施加到衬底的各种温度过程使衬底翘曲，且翘曲的衬底可能破裂或微裂。此外，衬底的翘曲影响在其上生长的晶体层，特别在LED结构的制造中，衬底平面中的发射波长或发射强度变得不均匀。

除了使用低温缓冲层的这种生长方法之外，公开了一种生长方法，在900至1,200℃左右的高生长温下在衬底上形成AIN，然后在其上生长氮化镓（例如，参见，Applied Physics Letters, P.Kung等，66, 2958（1995））。在该公开中，阐述了通过该方法可以制造（0002）面的X射线摇摆曲线为30 arc sec的非常好的晶体。但是，根据本发明人进行的测试，发现通过该技术制造的氮化镓晶体薄膜具有非常高的柱状，并在晶体内包含大量晶粒边界。这种晶体从衬底向表面产生高密度的穿透位错。因此，即使制造了如发光器件和电子器件的器件结构，也不能获得好的特性。

此外在JP-A 平9-64477中也说明了使用在高温下制造的AIN层的生长方法。该专利公开阐述了制造的III族氮化物半导体晶体优选是结晶性好的单晶。尽管本发明人进行了重复试验，通过使用在该专利公开中说明的使用好单晶AIN薄膜的生长方法不能生长能够提供好特性的器件结构的晶体。这是因为当结晶性好的单晶层被用作缓冲层时，在其上生长III族氮化

物半导体的生长的最初阶段，粘附原子的迁移不能顺利进行，并几乎不发生二维生长。

由此，不能获得具有足以制造器件的高结晶性的III族氮化物半导体晶体，以及目前通常不使用在高温下生长的AlN缓冲层来生长III族氮化物半导体晶体的方法。

本发明的一个目的是提供制造III族氮化物半导体晶体的方法，该方法可以代替使用低温缓冲层和需要设置许多温度范围的方法，或使用高温AlN层和晶体质量有问题的方法，并可以通过相对减少温度变化中的步骤形成高质量的III族氮化物半导体晶体。

本发明的另一目的是提供制造III族氮化物半导体晶体的方法，该方法能够在蓝宝石衬底上外延生长高质量的III族氮化物半导体晶体。

本发明的另一目的是提供可以有利地用于LED、电子器件等的III族氮化物半导体外延晶片。

发明内容

本发明提供一种制造III族氮化物半导体晶体的方法，包括以0至1,000的V/III比提供III族原材料和V族原材料以在热衬底上形成和生长III族氮化物半导体的第一步骤，以及使用III族原材料和氮原材料在衬底上气相生长III族氮化物半导体晶体的第二步骤。

在该方法中，衬底是蓝宝石（ Al_2O_3 ）衬底。

在该方法中，在第一步骤中提供的III族原材料至少包含Al。

在该方法中，在第二步骤中在衬底上气相生长的III族氮化物半导体晶体包括GaN。

在该方法中，在第一步骤和第二步骤的至少一个中，通过金属有机化学气相淀积（MOCVD）方法进行生长。

在该方法中，在第二步骤中使用的氮原材料是氨气（ NH_3 ）。

在该方法中，在第一步骤中形成的III族氮化物半导体是岛状晶粒。

在该方法中，在第一步骤中形成的III族氮化物半导体是柱状晶体。

在如刚才所述的方法中，将柱状晶体粘附到衬底上，以便柱状晶体的侧面近似垂直于衬底的表面。

本发明还提供一种制造III族氮化物半导体晶体的方法，包括在热衬底上形成第一III族氮化物半导体，以及在第一III族氮化物半导体上形成第二III族氮化物半导体晶体，其中第一III族氮化物半导体是柱状晶体或岛状晶体的集合体。

在该方法中，将柱状晶体粘附到衬底上，以便柱状晶体的每个侧面近似垂直于衬底的表面。

本发明也提供一种III族氮化物半导体晶体，通过上述方法的任何一种制造。

本发明也提供一种III族氮化物半导体外延晶片，具有在刚才所述的III族氮化物半导体晶体上形成的III族氮化物半导体晶体层。

根据本发明的方法，其中如上所述在第一步骤中以1,000或更小的V/III比提供原材料，以形成柱状或岛状晶体的集合体，可以制造能给器件带来好特性的III族氮化物半导体晶体。

通过在III族氮化物半导体晶体上形成III族氮化物半导体晶体层，并在晶体层上形成用于制造LED或电子器件的外延晶片，可以获得各种高质量的器件。

附图说明

图1示出了用于根据本发明的实例5的半导体发光器件的具有外延层结构的外延晶片截面图；

图2示出了同一半导体发光器件的电极结构的平面图。

具体实施方式

本发明的方法用于制造III族氮化物半导体晶体，该方法包括以1,000或更小的V/III比（包括V/III比是0的情况）提供III族和V族原材料，以在热衬底上形成和生长III族氮化物半导体的第一步骤，以及使用III族原材料和

氮原材料在衬底上气相生长III族氮化物半导体晶体的第二步骤。通过具有第一和第二步骤的III族氮化物半导体晶体的这种制造方法，可以在衬底上形成结晶性好的III族氮化物半导体晶体。在本发明中，III族氮化物半导体表示为InGaAlN。

在V/III比是1,000或更小的低V/III比条件下制造的III族氮化物半导体晶体中，晶体中的V族元素和III族元素的化学计量比不是1:1，以及III族元素移动到过剩侧以提供过剩金属态。在这种III族氮化物半导体晶体层中，以金属晶体或液滴存在过剩III族元素。因此，当在晶体层上生长III族氮化物半导体晶体时，生长的最初阶段的迁移很有效以能够进行横向二维生长。但是，该机制的细节不是公知的。

以小的V/III比制造的AlN膜优选用于生长好的III族氮化物半导体，在JP-A 平9-64477中也进行了说明。但是，该专利公开阐述了形成的III族氮化物半导体晶体优选是结晶性好的单晶。本发明人进行了重复试验和分析，并发现柱状晶体或岛状晶体的集合体比单晶膜更成功地用作缓冲层。这是因为金属晶体或液滴进入了在包括柱状晶体或岛状晶体的层中存在的颗粒边界，以及容易产生更多的过剩金属晶体。但是，其细节不是公知的。

与使用低温缓冲层的常规方法相比较本方法减少了升温或降温的场合，因此可以缩短工艺并减小电能消耗。由此，可以减少制造工艺和成本。而且，通过温度的小变化，衬底的翘曲可以被抑制到最小值，以及器件可以具有好的特性均匀性。此外，与已说明的使用高温下生长的AlN层的生长方法相比，可以制造对器件产生好特性的晶体。

在本发明中，玻璃、SiC、Si、GaAs、蓝宝石等可以被用作衬底。具体地说，本发明中使用的衬底优选是蓝宝石（Al₂O₃）。使用蓝宝石作为衬底是有利的，因为可以以很低的成本得到高质量的衬底。

对于蓝宝石衬底的平面取向，可以使用m面、a面、c面等，在这些平面取向中，优选c面（(0001)面）。而且，衬底表面上的垂直轴优选从<0001>方向向特定的方向倾斜。此外，在本发明中使用的衬底优选在第一步骤之前经受预处理，如有机清洁或刻蚀，因为衬底表面可以被保持在恒定态。

可以用作本发明的第一步骤中提供的III族原材料的例子包括三甲基铝、三乙基铝、三丁基铝、三甲基镓、三乙基镓、三丁基镓、三甲基铟、三乙基铟、三丁基铟和环戊二烯铟。III族原材料优选至少包含Al，如三甲基铝、三乙基铝和三丁基铝，因为包含铝的氮化物具有高分解温度，并由此提供了即使在高温下也几乎不发生分解或升华的效应，以及晶体容易生长在衬底上。

在本发明的第一步骤中，与III族原材料同时提供如氨气、烷基胺和联氨的V族原材料，以形成III族氮化物半导体。在本发明中，在第一步骤中提供III族原材料时，V/III比被设为1,000或更小，优选设为500或更小，更优选设为100或更小。通过这样设置V/III比，提供了容易制造具有更多过剩金属的化合物半导体晶体的效应。

在本发明中，V/III比可以是0，即，提供的V族原材料的量可以是0。尽管有意提供的V族原材料的量是0，但是，在此情况下，必须使用通过分解粘附到反应室的壁面或顶面或粘附到基座的材料产生的氮形成III族氮化物半导体。此时，必须适当地控制粘附到反应室的壁面或顶面或粘附到基座的材料组分和量。更具体地说，通过在生长完成之后调整烘焙时间或反应室内的温度或通过停止烘焙本身，来控制这些。此外，也调整被称作热清洗的步骤中的时间或温度或停止步骤本身，该步骤是使用低温缓冲方法生长的情况下的常规技术。

例如，在先生长之后，在600℃下进行10分钟热清洗，不进行烘焙，此后进行仅通入含金属的化合物的第一步骤，衬底被加热到1,000℃，并进行生长晶体的后续第二步骤，由此可以制造好的III族氮化物半导体晶体。

用于获得好的III族氮化物半导体晶体的另一条件，在第一步骤中V/III比设为0，是使用N₂作为载气和使用通过在接近1,000℃的温度下少量分解N₂产生的氮(N)原子作为氮源的方法。

对于本发明的第一步骤中的气氛气体，可以单独使用如氢气、稀有气体或氮气的气体或可以使用其混合气体。在把氮气作为气氛气体的情况下，如上所述，氮气有时也用作原材料气体。

在进行第一步骤时气氛中的压力从1,000至 1×10^5 Pa, 优选 1×10^5 Pa或更小, 更优选 1×10^4 Pa或更小。当第一步骤中的压力低时, 制造的具有过剩金属的III族氮化物半导体层的表面变得平坦。这提供了可以容易地平坦化将在平坦表面上生长的第二III族氮化物半导体层的表面的效应。

在本发明中, 在进行第一步骤时的衬底温度和进行第二步骤时的衬底温度没有具体规定, 但在第一步骤中的衬底温度优选等于或高于后续第二步骤中的衬底温度。当在等于或高于第二步骤中的衬底温度的温度下进行第一步骤时, 有利地是有效地进行有机金属化合物分子的分解和没有如未分解的烷基的杂质混入形成的晶体中, 其中有机金属化合物分子是III族原材料气体。

在本发明的第一步骤中, III族氮化物半导体形成为岛状晶粒。更具体地说, 形成岛状晶粒的集合体, 其中致密地聚集具有1至500nm宽度和约5至100nm高度的岛状晶粒。通过将III族氮化物形成为岛状晶体, 在晶体层中产生大量的晶粒边界。这提供了金属晶体或液滴容易留在边界中以使晶体层作为更多的过剩金属层的效应。晶体层也可以具有其中岛状晶体的分布不是如此致密以及衬底表面出现在晶粒之间的结构。在此情况下, 根据选择性生长效应, 表面散布有晶体生长速率不同的区域, 并减小穿透位错的密度。结果, 可以制造更有利的晶体。

可选地, 在本发明的第一步骤中, III族氮化物半导体形成为柱状晶体。更具体地说, 形成集聚具有0.1至100nm宽度和约10至500nm高度的柱状晶粒的柱状晶体。通过将III族氮化物形成为柱状晶体, 在晶体层中产生大量的颗粒边界。这提供了金属晶体或液滴容易留在边界中以使晶体层作为更多的过剩金属层的效应。

在本发明的第二步骤中, 使用III族原材料和氮原材料在衬底上气相生长III族氮化物半导体晶体, 其中在第一步骤中已形成了III族氮化物。生长的III族氮化物半导体晶体优选是GaN, 因为在III族氮化物半导体中, GaN容易进行二维生长以及容易形成平坦的晶体膜。当一旦用GaN制造平坦的和好的晶体膜时, 它易于使用具有各种组分的III族氮化物半导体晶体层在

其上制造半导体器件结构。

在本发明的第一或第二步骤或两个步骤中，可以使用金属有机化学气相淀积（MOCVD）方法和气相外延（VPE）方法作为气相生长方法。在这些方法中，优选MOCVD方法，因为例如可以调整III族原材料的分解速率和生长速率是合适的。而且，根据MOCVD方法，可以在晶体上制造好特性的各种器件结构，而不将平坦衬底从反应室取出。

在第二步骤中通过MOCVD方法生长III族氮化物半导体晶体的情况下，衬底温度优选从950至1,200℃，以及气氛压力优选从1,000至 1×10^5 Pa。

第二步骤中使用的氮原材料优选是氨气（ NH_3 ），因为氨气是易于处理的气体，市场上的许多氨气产品是可用的，以及其成本低。作为III族原材料，可以使用三甲基铝、三乙基铝、三丁基铝、三甲基镓、三乙基镓、三丁基镓、三甲基铟、三乙基铟、三丁基铟和环戊二稀铟。在第二步骤中生长III族氮化物半导体晶体时，V/III比优选从500至20,000。

根据包括本发明的上述第一和第二步骤的III族氮化物半导体晶体的制造方法，可以通过减小电能消耗的短时工艺在衬底上形成均匀性高和结晶性好的III族氮化物半导体晶体。当进一步在上述III族氮化物半导体晶体上形成III族氮化物半导体晶体层时，可以制造具有叠层结构的III族氮化物半导体外延晶片，其用于制造发光二极管、激光二极管、电子器件等。

下面参考实例更详细的说明本发明。

实例1:

下面说明制造氮化镓基化合物半导体晶体的本发明的方法。

在实例1中，第一步骤是在蓝宝石衬底上通入包含通过以1: 2的摩尔比混合三甲基铝（TMAI）蒸气与三甲基镓（TMGa）蒸气获得的气体和包含氨气（ NH_3 ）的气体的处理，第二步骤是通入TMGa和氨气的同时生长氮化镓的处理。进行两个处理以在蓝宝石衬底上制造由氮化镓晶体构成的GaN层。在第一步骤中使用的条件中，V/III比为约85。

根据以下工序通过MOCVD方法制造包含该GaN层的样品。

在引入蓝宝石衬底之前，通过加热在包含氨气和氢气的气体中氮化粘

附到在同一设备中进行先前生长的反应室内部的材料，以由此防止其更多地分解。该反应室由石英制成。在等反应室冷却到常温之后，将反应室置于感应加热器的RF线圈内。将蓝宝石衬底引入室中并放置在用氮气净化的手套箱中用于加热的由碳制成的基座上。引入样品之后，通入氮气以净化反应室的内部。

通入氮气10分钟以上，此后启动感应加热器，在10分钟以上的时间内将衬底温度升高到1,170℃。将衬底保持在1,170℃的温度，并在此状态下保持9分钟，同时通入氢气和氮气，以进行衬底表面的热清洗。

在热清洗过程中，通过包含起始材料，即三甲基镓（TMGa）和三甲基铝（TMAI）的容器导管（起泡器）通入氢气载气，以开始起泡。这里，导管连接到反应室。使用温度调节的热浴将每个起泡器调整到恒温。生长步骤开始时，将通过起泡产生的TMGa蒸气和TMAI蒸气连同载气通入导管到消毒单元，并通过消毒单元排放到系统外部。

在热清洗完成之后，将氮气载气的阀门关闭，以及氢气成为提供到反应室中唯一气体。

在改变载气之后，将衬底温度降低到1,150℃。在证实温度稳定在1,150℃之后，打开氮气导管的阀门，以开始将氮气通入室中。接着，同时改变TMGa和TMAI的导管阀门，并将包含TMGa蒸气和TMAI蒸气的气体提供到反应室中，以开始将III族氮化半导体粘附在蓝宝石衬底上的第一步骤。通过在导管中设置的用于起泡的流速控制器，控制提供的TMGa和TMAI以2:1的摩尔比混合，以及调整氮气量到85的V/III比。

在处理6分钟之后，同时改变TMGa和TMAI的导管阀门，以停止提供包含TMGa蒸气和TMAI蒸气的气体到反应室中。接着，也停止提供氮气，并将系统在此状态保持3分钟。

在退火3分钟之后，改变氮气的导管阀门，并再次开始提供氮气到室中。通入氮气4分钟，并在此过程中用流速控制器调整TMGa的导管中的流速。在4分钟后，改变TMGa的阀门，以开始提供TMGa到反应室中，由此开始GaN的生长。

在生长GaN层约1小时以上之后，改变TMGa的导管阀门以停止提供原材料到反应室，由此停止生长。

在完成GaN层的生长之后，停止通入感应加热器的电流，并在20分钟以上的时间内将衬底温度降低到常温。在温度下降过程中，反应室内部的气氛由类似于生长过程中的氨气、氮气和氢气构成，但是在证实衬底温度降低到300℃之后，停止提供氨气和氢气。此后，将衬底温度降低到常温，同时通入氮气，然后将样品取出到空气中。

通过该些步骤，制造样品，其中在蓝宝石衬底在形成具有柱状结构的过剩金属III族氮化半导体层，以及在其上形成2 μ m厚的未掺杂GaN层。取出的衬底呈现带有类似金属的黑色的颜色。这表明在与衬底的界面上形成的III族氮化物半导体层处于过剩金属的化学计量。生长表面是镜面。

在X射线摇摆曲线（XRC）上测量通过上述方法生长的未掺杂的GaN层。在测量中，将Cu β 线X射线发生器作为光源，并对作为对称面的（0002）面和作为不对称面的（10-12）面进行测量。通常，在氮化镓基化合物半导体的情况下，（0002）面的XRC谱的半宽作为平坦（平坦化（mosaicity））指数，以及（10-12）面的XRC谱的半宽作为位错密度（扭曲）的指数。

测量结果为，通过本发明的方法制造的未掺杂的GaN层显示出（0002）面230秒的半宽以及（10-12）面350秒的半宽。

而且，使用常规原子力显微镜（AFM）观察GaN层的最外层表面，结果，在表面上没有观察到生长凹陷，并证实了表面具有好的形貌。

通过透射电子显微镜（TEM）观察该样品的截面，结果，证实在蓝宝石衬底和氮化镓层之间的界面处，在几乎垂直于衬底表面的方向AlN膜具有大量的晶粒边界。薄膜厚度为约60nm和晶粒边界之间的距离为5至50nm。该层包括高度比宽度更长的柱状晶体的集合体。根据元素分析，该薄膜包含约20%的Ga。

实例2:

在实例2中，除了第一步骤中的III族氮化物半导体的生长时间是2分钟之外，通过与实例1几乎相同的步骤进行测试。此外，在此情况下，取出的

晶片具有镜面且是无色和透明的。

通过透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的截面, 结果, 证实在蓝宝石衬底和氮化镓层之间的界面上存在岛状AlN晶粒。根据元素分析, 该晶粒包含约15%的Ga。

除了在生长氮化镓层之前停止工艺以及从生长室取出样品之外进行与该实验的工艺相同的生长, 由此制造样品。通过原子力显微镜 (AFM) 观察表面的形貌, 结果, 散布有从上面视察时具有圆的六角形状并具有梯形截面的氧化铝晶粒。

实例3:

在实例3中, 蓝宝石衬底被引入反应室, 而在进行先前实验之后的生长之前不进行烘焙, 以及进行通入包含三甲基铝 (TMAI) 蒸气的气体的第一步骤和通入TMGa和氮气以生长氮化镓的第二步骤, 以在蓝宝石衬底上制造包括氮化镓晶体的GaN层。在该实例中希望的V/III比是0, 但是由于粘附到反应室壁面或顶面的材料分解, 少量的N原子提供到衬底上。

根据以下工序使用MOCVD方法制造包含该GaN层的样品。

将蓝宝石衬底引入置于感应加热器的RF线圈内的由石英制成的反应室。在用氮气净化的手套箱中将蓝宝石衬底放置在用于加热的由碳制成的基座上, 在引入样品之后, 通入氮气以净化反应室的内部。

通入氮气10分钟以上, 此后启动感应加热器, 在10分钟以上的时间内将衬底温度升高到600°C。将衬底保持在600°C的温度, 并在此状态下保持9分钟, 同时通入氢气。

在该过程中, 通过包含起始材料, 即三甲基镓 (TMGa) 和三甲基铝 (TMAI) 的容器导管 (起泡器) 通入氢气载气, 以开始起泡。这里, 导管连接到反应室。使用温度调节的热浴将每个起泡器调整到恒温。生长步骤开始时, 将通过起泡产生的TMGa蒸气和TMAI蒸气连同载气通入导管到消毒单元, 并通过消毒单元排放到系统外部。

此后, 关闭氮气载气的阀门, 并开始提供氢气到反应室中。

接着改变载气, 将衬底温度升高到1,150°C。在证实温度稳定在1,150

℃之后，改变TMAI的导管阀门，并将包含TMAI蒸气的气体提供到反应室中。此时，由于粘附到反应室的壁面或顶面的材料分解，与TMAI同时提供了少量N到衬底上。

在处理9分钟之后，改变TMAI的导管阀门，以停止提供包含TMAI蒸气的气体到反应室中，并将系统在此状态保持3分钟。

在退火3分钟之后，改变氨气的导管阀门，并再次开始提供氨气到室中。

通入氨气4分钟，以及在此过程中，用流速控制器调整TMGa的导管中的流速。在4分钟后，改变TMGa的阀门，以开始提供TMGa到反应室中，由此开始GaN的生长。

在生长GaN层约1小时以上之后，改变TMGa的导管阀门，以停止提供原材料到反应室，由此停止生长。

在完成GaN层的生长之后，停止通入感应加热器的电流，并在20分钟以上的时间内将衬底温度降低到常温。在温度下降过程中，反应室内部的气氛由类似于生长过程中的氨气、氮气和氢气构成，但是在证实衬底温度降低到300℃之后，停止提供氨气和氢气。此后，将衬底温度降低到常温，同时通入氮气，然后将样品取出到空气中。

通过这些步骤，制造样品，其中在第一步骤中在蓝宝石衬底上形成具有柱状结构的过剩金属III族氮化物半导体层，以及在其上形成2 μ m厚的未掺杂GaN层。类似于实例1，取出的衬底呈现带有类似金属的黑色的颜色。这些表明在与衬底的界面上形成的III族氮化物半导体层处于过剩金属的化学计量。生长表面是镜面。

在XRC上测量通过上述方法生长的未掺杂的GaN层。在测量中，将Cu β 线X射线发生器用作光源，并对作为对称面的(0002)面和作为不对称面的(10-12)面进行测量。测量结果为，通过本发明的方法制造的未掺杂的GaN层显示出(0002)面200秒的半宽以及(10-12)面330秒的半宽。

而且，使用常规原子力显微镜(AFM)观察GaN层的最外层表面，结果，在表面上没有观察到生长凹陷，并证实了表面具有好的形貌。

通过透射电子显微镜(TEM)观察该样品的截面，结果，证实在蓝宝石

石衬底和氮化镓层之间的界面处，在几乎垂直于衬底表面的方向AlN膜具有大量的晶粒边界。薄膜厚度为约20nm以及颗粒边界之间的距离为10至50nm。该层包括高度比宽度更长的柱状晶体的集合体。根据元素分析，该薄膜包含约5%的Ga。

实例4:

在实例4中，第一步骤是把氮气作为载气在蓝宝石衬底上通入包含通过以2:1的摩尔比混合三甲基铝（TMA4）蒸气与三甲基镓（TMGa）蒸气获得的气体的处理，第二步骤是通入TMGa和氮气的同时生长的GaN层的处理。进行两个处理以在蓝宝石衬底上制造由氮化镓晶体构成的GaN层。在第一步骤中，用作载气的氮气被少量分解并提供少量的氮原子。

根据以下工序通过MOCVD方法制造包含该GaN层的样品。

在引入蓝宝石衬底之前，通过加热在包含氮气和氢气的气体中氮化粘附到在同一设备中进行先前生长的反应室内部的材料，以由此防止其更多地分解。该反应室由石英制成。在等反应室冷却到常温之后，将反应室置于感应加热器的RF线圈内。将蓝宝石衬底引入室中并放置在用氮气净化的手套箱中用于加热的由碳制成的基座上。引入样品之后，通入氮气以净化反应室的内部。

通入氮气10分钟以上，此后启动感应加热器，在10分钟以上的时间内将衬底温度升高到1,170℃。将衬底保持在1,170℃的温度，并在此状态下保持9分钟，同时通入氢气，以进行衬底表面的热清洗。

在热清洗过程中，通过包含起始材料，即三甲基镓（TMGa）、三甲基铝（TMAI）和三甲基铟（TMIn）的容器导管（起泡器）通入氢气载气，以开始起泡。这里，导管连接到反应室。使用温度调节的热浴将每个起泡器调整到恒温。生长步骤开始时，将通过起泡产生的TMGa蒸气、TMAI蒸汽以及TMIn蒸气连同载气通入导管到消毒单元，并通过消毒单元排放到系统外部。

在热清洗完成之后，关闭氢气载气的阀门并打开氮气的提供阀门，以将提供到反应室中的气体变为氮气。

在改变载气之后，将衬底温度降低到 $1,150^{\circ}\text{C}$ 。在证实温度稳定在 $1,150^{\circ}\text{C}$ 之后，同时改变TMIn和TMAI的导管阀门，并将包含TMIn蒸气和TMAI蒸气的气体提供到反应室中，以开始将III族氮化物半导体粘附在蓝宝石衬底上的第一步骤。通过在导管中设置的用于起泡的流速控制器，控制提供的TMIn和TMAI以1: 2的摩尔比混合。

在处理6分钟之后，同时改变TMIn和TMAI的导管阀门，以停止提供包含TMIn蒸气和TMAI蒸气的气体到反应室中，并将系统在此状态保持3分钟。

在退火3分钟之后，改变氮气的导管阀门并再次开始提供氮气到室中。

通入氮气4分钟，并在此过程中用流速控制器调整TMGa的导管中的流速。在4分钟后，改变TMGa的阀门，以开始提供TMGa到室中，并开始GaN的生长。

在生长GaN层约1小时以上之后，改变TMGa的导管阀门，以停止提供原材料到反应室，并停止生长。

在完成GaN层的生长之后，停止通入感应加热器的电流，并在20分钟以上的时间内将衬底温度降低到常温。在温度下降过程中，反应室内部的气氛由类似于生长过程中的氮气、氮气和氢气构成，但是在证实衬底温度降低到 300°C 之后，停止提供氮气和氢气。此后，将衬底温度降低到常温，同时通入氮气，然后将样品取出到空气中。

通过这些步骤，制造样品，其中在蓝宝石衬底上形成具有柱状结构的过剩金属III族氮化半导体层，以及在其上形成 $2\mu\text{m}$ 厚的未掺杂的GaN层。取出的衬底是无色和透明的。生长表面是镜面。

在XRC上测量通过上述方法生长的未掺杂的GaN层。在测量中，将 $\text{Cu}\beta$ 线X射线发生器用作光源，并对作为对称面的(0002)面和作为不对称面的(10-12)面进行测量。

测量结果为，通过本发明的方法制造的未掺杂的GaN层显示出(0002)面350秒的半宽以及(10-12)面400秒的半宽。

而且，使用常规原子力显微镜(AFM)观察GaN层的最外层表面。结

果，在表面上没有观察到生长凹陷，并证实了表面具有好的形貌。

通过透射电子显微镜 (TEM) 观察该样品的截面，结果，证实在蓝宝石衬底和氮化镓层之间的界面处，在几乎垂直于衬底表面的方向 AlN 膜具有大量的晶粒边界。薄膜厚度为约 10nm 和晶粒边界之间的距离为 5 至 50nm。该层包括高度比宽度更长的柱状晶体的集合体。

实例5:

在实例5中，说明使用本发明的 III 族氮化物半导体晶体的方法制造氮化镓基化合物半导体发光器件的方法。

在实例5中，使用与实例3相同的条件制造平坦和低掺硅的 GaN 晶体，并在其上进一步形成 III 族氮化物半导体晶体层，以最终产生如图1所示的外延晶片，该晶片具有用于半导体发光器件的外延层结构。即，外延晶片具有这样的结构，其中通过与实例3相同的生长方法在具有 c 面的蓝宝石衬底 9 上形成具有柱状结构的过剩金属 AlN 层 8，此后从衬底侧顺序层叠以下的层。这些层包括：2 μm 厚的低掺硅的 GaN 层 7，具有 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的电子浓度，1.8 μm 厚的高掺硅的 GaN 层，具有 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的电子浓度，100 \AA 厚的 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 覆盖层 5，具有 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的电子浓度，由 70 \AA 厚的六个 GaN 阻挡层 3 和 20 \AA 厚的四个未掺杂的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 阱层 4 构成的多量子阱结构 20，该多量子阱结构开始于 GaN 阻挡层并结束于 GaN 阻挡层，30 \AA 厚的未掺杂的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 扩散阻挡层 2，以及 0.15 μm 厚的掺 Mg 的 GaN 层 1，该层具有 $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的空穴浓度。

图2示出了实例5中制造的半导体发光器件的电极结构的平面图。

根据以下工序通过 MOCVD 方法制造在上述半导体发光器件结构中具有外延层的晶片。

在蓝宝石衬底上形成具有柱状结构的 AlN 层 8 后，采用与实例3相同的工序。

在蓝宝石衬底上形成具有柱状结构的 AlN 层 8 后，用流速控制器调整 TMGa 的导管中的流速，同时连续地通入氨气。此外，开始将 Si_2H_6 通入导管。开始生长低掺 Si 的 GaN 层时，将 Si_2H_6 连同载气通入导管到消毒单元，

并通过消毒单元排放到系统外部。此后，改变TMGa和Si₂H₆的阀门，以开始提供TMGa和Si₂H₆到室中并开始低掺杂的GaN的生长。生长GaN层约1小时15分钟以上。预先检查和控制通入的SiH₄量，以提供具有 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的电子浓度的低掺Si的GaN层。

因此，形成2 μm 厚的低掺Si的GaN层7。

在该低掺Si的GaN层7上，生长高掺Si的n型GaN层6。在生长低掺Si的GaN层之后，停止提供TMGa和Si₂H₆到室中1分钟。在该过程中，改变通入的Si₂H₆量。预先检查并调整通入的量，以提供具有 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的电子浓度的高掺Si的GaN层。连续地提供氨气到室中而不改变流速。1分钟后重新开始提供TMGa和Si₂H₆，进行生长1小时以上。通过该操作，形成1.8 μm 厚的高掺Si的GaN层。

在生长高掺Si的GaN层6之后，改变TMGa和Si₂H₆的阀门并停止提供这些原材料到室中。当继续通入氨气时，改变阀门以将载气从氢气变为氮气。此后将衬底温度从1,160 $^{\circ}\text{C}$ 降低到800 $^{\circ}\text{C}$ 。

在等候室内的温度变化的过程中，改变提供的Si₂H₆量。预先检查并调整通入的量，以提供具有 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的电子浓度的掺Si的InGa_{0.9}N覆盖层。连续地提供氨气到室中而不改变流速。

预先开始将载气通入三甲基铟（TMIn）和三乙基镓（TEGa）的起泡器中。开始覆盖层的生长步骤时，将Si₂H₆气体和通过起泡产生的TMIn蒸气和TEGa蒸气连同载气通入导管到消毒单元，并通过消毒单元排放到系统外部。

此后，当室内部的状态稳定时，同时改变TMIn、TEGa和Si₂H₆的阀门并开始提供这些原材料到室中。该提供保持约10分钟以上以形成掺Si的In_{0.1}Ga_{0.9}N覆盖层5，具有100 \AA 的厚度。

接着，改变TMIn、TEGa和Si₂H₆的阀门，并停止提供这些原材料。

然后，制造由Ga_{0.2}N阻挡层3和In_{0.2}Ga_{0.8}N阱层构成的多量子阱结构20。在多量子阱结构的制造中，在掺Si的In_{0.1}Ga_{0.9}N覆盖层5上首先形成Ga_{0.2}N阻挡层3，并在由此形成的Ga_{0.2}N阻挡层上形成In_{0.2}Ga_{0.8}N阱层4。重复该结构5

次以层叠各层并在第5 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 阱层上形成第6 GaN阻挡层，以在多量子阱结构20的两侧上完成具有GaN阻挡层3的结构。

更具体地说，在完成掺Si的 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 覆盖层的生长之后，停止该提供30秒以上，然后在不改变衬底温度、室中的压力、载气的流速和种类的同时，改变TEGa的阀门以提供TEGa到室中。在提供TEGa 7分钟以上后，再次改变阀门以停止提供TEGa，并完成GaN阻挡层的生长。结果，形成70Å厚的GaN阻挡层3。

在生长GaN阻挡层的过程中，将通入导管到消毒单元的TMIn的流速调整到相比于覆盖层的生长的摩尔流速的2倍。

在完成GaN阻挡层的生长之后，停止提供III族原材料30秒以上，并在不改变衬底温度、室中的压力、载气的流速和种类的同时，改变TEGa和TMIn的阀门以提供TEGa和TMIn到室中。在提供TEGa和TMIn 2分钟以上之后，再次改变阀门以停止提供TEGa和TMIn，并完成 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 阱层的生长。结果，形成20Å厚的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 阱层4。

在完成 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 阱层的生长之后，停止提供III族原材料30秒以上，并在不改变衬底温度、室中的压力、载气的流速和种类的同时，开始提供TEGa到室中，并再次生长GaN阻挡层。

重复该工序5次以制造五个GaN阻挡层和五个 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 阱层。在最后的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 阱层上进一步形成GaN阻挡层。

在结束于GaN阻挡层的该量子阱结构20上，形成未掺杂的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 扩散阻挡层2。

预先开始将载气通入包含三甲基铝(TMAI)的起泡器中。开始扩散阻挡层的生长步骤时，将通过起泡产生的TMAI蒸气连同载气通入导管到消毒单元，并通过消毒单元排放到系统外开始部。

在等室内的压力稳定之后，改变TEGa和TMAI的阀门以开始提供这些原材料到室中。此后，进行生长约3分钟以上。然后，停止提供TEGa和TMAI以终止未掺杂的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 扩散阻挡层的生长。结果，形成30Å厚的未掺杂的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 扩散阻挡层2。

这该未掺杂的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 扩散阻挡层上形成掺Mg的GaN层1。

在停止提供TEGa和TMAl和完成未掺杂的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 扩散阻挡层的生长之后，在2分钟以上的时间内将衬底温度升高到 $1,060^\circ\text{C}$ 。而且，将载气变为氢气。

预先开始将载气通入包含双环戊二烯基镁(Cp_2Mg)的起泡器中。开始掺Mg的GaN层的生长步骤时，将通过起泡产生的 Cp_2Mg 蒸气连同载气通入导管到消毒单元，并通过消毒单元排放到系统外开始部。

在改变温度和压力并等室中的压力稳定之后，改变TMGa和 Cp_2Mg 的阀门，并开始提供这些原材料到室中。预先调整并检查通入的 Cp_2Mg 量，以提供具有 $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的空穴浓度的掺Mg的GaN覆盖层。此后，进行该生长约6分钟以上。然后，停止TMGa和 Cp_2Mg 的提供，以终止掺Mg的GaN层的生长。结果，形成 $0.15\mu\text{m}$ 厚的掺Mg的GaN层1。

在完成掺Mg的GaN层的生长之后，停止将电流通入感应加热器，并在20分钟以上的时间内将衬底温度降低到常温。在从生长温度降低到 300°C 的过程中，反应室内的载气仅由氮气构成，并通入1%体积的 NH_3 。当证实衬底温度降低到 300°C 时，停止通入 NH_3 ，以及气氛气体变为只有氮气。在证实衬底温度降低到常温之后，将晶片取出到空气中。

通过这种工序，制造具有用于半导体发光器件的外延层的外延晶片。这里，尽管不进行激活p型载流子的退火处理，但是掺Mg的GaN层显示出P型导电。

接着，使用外延晶片制造作为一种半导体发光器件的发光二极管，其中外延晶片包括在其上层叠有外延层结构的蓝宝石衬底。

通过已知的光刻在制造的晶片的掺Mg的GaN层的表面14上，形成具有包括从表面侧以钛、铝和金层的顺序层叠的结构

的p电极接合焊盘12和连接到焊盘并仅由金构成的透光p电极13，以形成p侧电极。

然后，该晶片经受干法刻蚀，以露出在形成n侧电极的部分11中的高掺Si的GaN层，并在露出的部分上形成包括Ni、Al、Ti和Au四层的n电极10。通过这种加工，在晶片上形成每个具有如图2所示形状的电极。

在晶片上形成p侧和n侧电极之后，研磨并抛光蓝宝石衬底的背面，以提供镜面。然后，将晶片切割成边长为 $350\mu\text{m}$ 的方形芯片，将芯片放置在引线框架上，电极朝上，并将金引线连接到引线框架，由此完成发光器件。

当在由此制造的发光二极管的p侧和n侧电极之间通入正向电流时， 20mA 电流的正向电压是 3.0V 。而且，通过透光p侧电极观察发光，结果，发射波长是 470nm 和发射功率是 6cd 。使用从制造的晶片的几乎整个表面切割的芯片获得发光二极管的这些特性，没有发光二极管的散射。

工业实用性：

当使用本发明的III族氮化物半导体晶体的制造方法时，减少了升温或降温的情况。因此，缩短了该工艺所需的时间并减小了电能消耗量。这可以减少制造工艺和成本。而且，通过温度的小变化，可以抑制衬底的翘曲并可以获得均匀性好的晶体特性。

其结果是，当使用通过本发明的III族氮化物半导体晶体的制造方法制造的氮化镓基化合物半导体制造半导体发光器件时，可以制造具有高亮度并在晶片平面内特性几乎均匀的发光二极管。

此外，根据上述本发明的方法，与使用在高温下生长的 AlN 的常规方法相比，可以制造柱状和位错密度小并能提供显示出好器件特性的器件结构的晶体。

图1

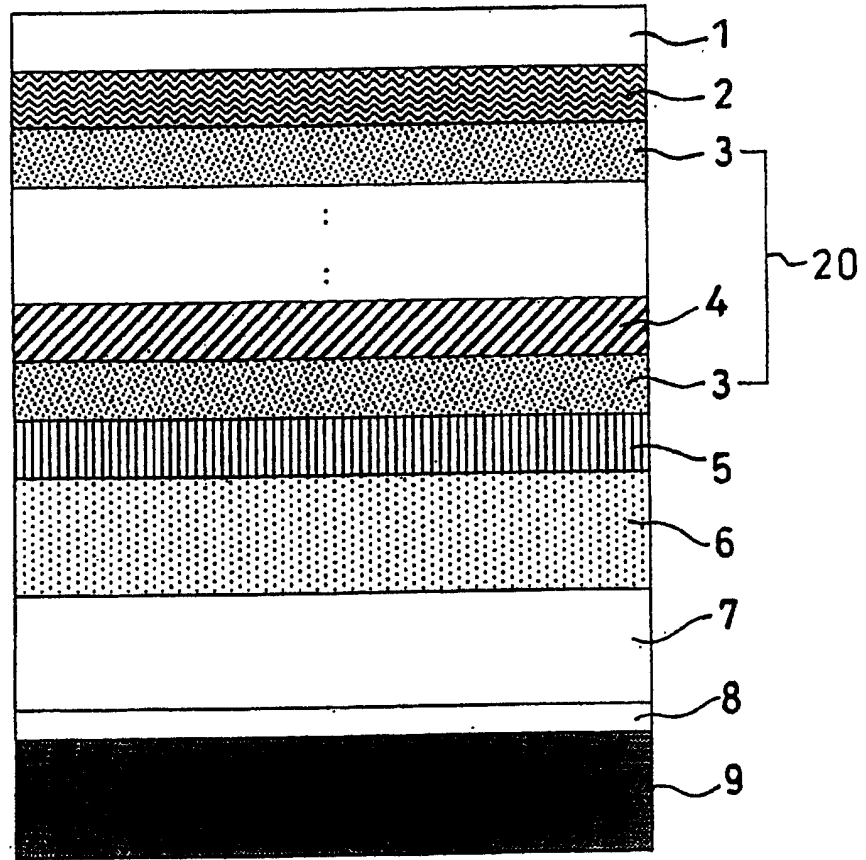


图2

