



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200950152 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098103015

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01L33/00 (2006.01)* *H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/01 日本 2008-022939

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：中村孝夫 NAKAMURA, TAKAO (JP)；上野昌紀 UENO, MASAKI (JP)；上田登志雄 UEDA, TOSHIO (JP)；高須賀英良 TAKASUKA, EIRYO (JP)；千田裕彥 SENDA, YASUHIKO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：8 共 43 頁

(54)名稱

I I I - V 族化合物半導體之成長方法與發光裝置及電子裝置之製造方法

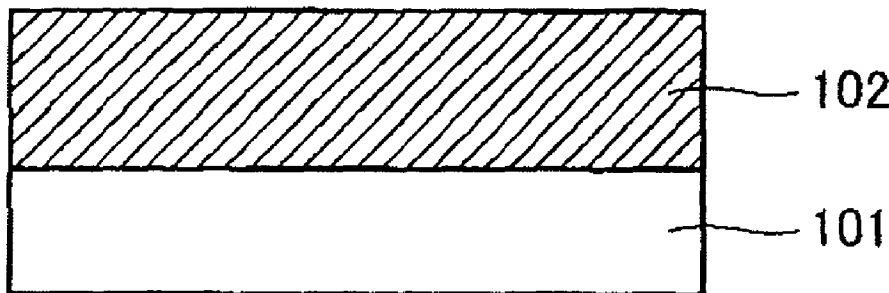
METHOD OF GROWING GROUP III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR, AND METHOD OF MANUFACTURING LIGHT-EMITTING DEVICE AND ELECTRON DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種 III-V 族化合物半導體之成長方法，與發光裝置及電子裝置之製造方法，該方法之風險降低且氮可在低溫下被有效供應。III-V 族化合物半導體之成長方法包括以下過程：首先，製備含有選自由單甲胺(monomethylamine)及單乙胺(monoethylamine)所組成群的至少一者之氣體作為氮原料；接著，使用氣體藉由氣相成長使 III-V 族化合物半導體成長。

101：基板

102：III-V 族化合物
半導體





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200950152 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098103015

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01L33/00 (2006.01)* *H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/01 日本 2008-022939

(71)申請人：住友電氣工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：中村孝夫 NAKAMURA, TAKAO (JP)；上野昌紀 UENO, MASAKI (JP)；上田登志雄 UEDA, TOSHIO (JP)；高須賀英良 TAKASUKA, EIRYO (JP)；千田裕彥 SENDA, YASUHIKO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：8 共 43 頁

(54)名稱

I I I - V 族化合物半導體之成長方法與發光裝置及電子裝置之製造方法

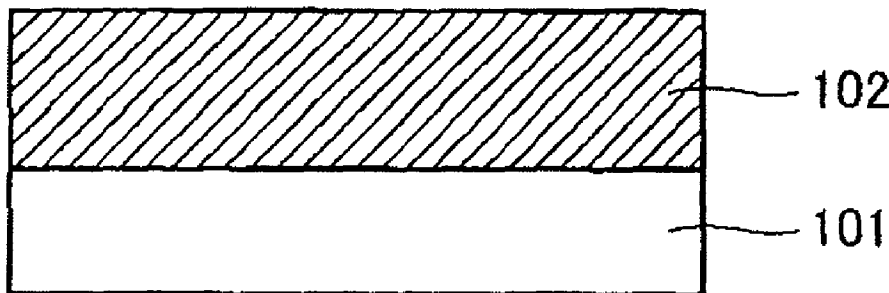
METHOD OF GROWING GROUP III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR, AND METHOD OF MANUFACTURING LIGHT-EMITTING DEVICE AND ELECTRON DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種 III-V 族化合物半導體之成長方法，與發光裝置及電子裝置之製造方法，該方法之風險降低且氮可在低溫下被有效供應。III-V 族化合物半導體之成長方法包括以下過程：首先，製備含有選自由單甲胺(monomethylamine)及單乙胺(monoethylamine)所組成群的至少一者之氣體作為氮原料；接著，使用氣體藉由氣相成長使 III-V 族化合物半導體成長。

101：基板

102：III-V 族化合物
半導體



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於III-V族化合物半導體之成長方法及發光裝置及電子裝置之製造方法。

【先前技術】

迄今為止，含有GaN(氮化鎵)、AlN(氮化鋁)、InN(氮化銦)、其三元混合物(諸如， $\text{Al}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{N}$ ($0 < x < 1$)(以下稱為AlGaN)、 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{N}$ ($0 < x < 1$)(以下稱為InGaN)或 $\text{In}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 < x < 1$)(以下稱為AlInN))或四元混合物(諸如， $\text{In}_{(1-x-y)}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ ($0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ ， $x+y < 1$)(以下稱為InAlGaN))之III-V族氮化物半導體已用於藍光發射二極體或白光發射二極體(發光二極體：LED)、藍-紫雷射二極體(LD)等中。III-V族氮化物半導體已藉由諸如OMVPE(有機金屬氣相磊晶法)之氣相成長來製造。舉例而言，OMVPE需要供應III族元素，諸如Al(鋁)、Ga(鎵)、In(銦)，及V族元素，諸如N(氮)。已使用三烷基化合物作為諸如Al、Ga及In之III族元素的供應源。三烷基化合物之實例包括三甲基鎵($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$:TMG)、三甲基銦($(\text{CH}_3)_3\text{In}$:TMI)及三甲基鋁($(\text{CH}_3)_3\text{Al}$:TMA)。此等化合物具有適度蒸氣壓或昇華性。

日本專利申請公開案第H10-4211號(專利文件1)揭示III-V族氮化物半導體之製造方法。根據製造方法，已將氮(NH_3)用作氮(N)供應源。

此外，日本專利申請公開案第S61-241913號(專利文件2)及日本專利申請公開案第S63-103894號(專利文件3)揭示將

胼用作N供應源。

當III-V族氮化物半導體成長於無活性氮之環境中時，由於缺乏N因此在III-V族氮化物半導體內部或表面上存在缺陷。氮(NH₃)一般用於製造III-V族氮化物半導體。將NH₃加熱至熱分解以在III-V族氮化物半導體成長之環境中產生活性N。然而，NH₃由於其物理特性因此需要極高溫度以熱分解。因此，藉由使用NH₃來供應N產生低效率。

此外，必須將V/III比調節至極高。詳言之，在III-V族氮化物半導體含有In之情況下，其成長溫度需較低。總之，當藉由使用NH₃製造含In氮化物半導體時，In缺乏在相對較高溫度下增大。因此難以藉由使用NH₃之方法製造具有高In成分之高品質薄膜。

此外，胼可用以供應活性N且與NH₃相比在較低溫度下分解。然而，胼為爆炸性的，且因此使用胼使III-V族氮化物半導體成長涉及風險。此外，胼已具有之問題在於胼不能連同不鏽鋼設備一起使用，因為其一旦與不鏽鋼接觸即易於分解。此外，胼具有高於NH₃之毒性。

【發明內容】

本發明之目標在於提供可降低風險之含氮III-V族化合物半導體之成長方法。在方法中之過程期間，可在低溫下有效供應活性N。本發明另外提供發光裝置及電子裝置之製造方法。

本發明者進行廣泛研究以發現可降低風險且在低溫下為含N之III-V族化合物半導體之晶體成長有效供應N之材

料。本發明者發現上述問題可藉由使用選自由單甲胺 (CH_3NH_2) 及單乙胺 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) 所組成群的至少一者作為 N 供應源來克服。

更特定言之，本發明之 III-V 族化合物半導體之成長方法具備以下過程。首先，製備含有選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者的氣體作為 N 原料 (製備氣體之過程)。接著，使用氣體藉由氣相成長使 III-V 族化合物半導體成長 (III-V 族化合物半導體之成長過程)。

根據本發明之晶體成長方法，將含有選自由 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 所組成群之至少一者的氣體用作 N 供應源。藉由將此等氣體用作 N 供應源 (作為 V 族原料)，甚至在低溫下可有效供應活性 N 且活性 N 促進成長。

此外， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 並不具有在阱中識別之可燃性。因此，其可保證安全性且可以與氨 (NH_3) 相同之方式處理。 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之沸點分別為 6.9°C 及 38°C 。因此， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 可以氣體形式提供，且安全且容易地供應。

在本發明之晶體成長方法中，III-V 族化合物半導體較佳含有 III-V 族氮化物半導體。

因此，藉由使用含有選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者的氣體作為 V 族原料，III-V 族氮化物半導體可在低溫下成長。

在本發明之晶體成長方法中，較佳採用氣相成長。氣相成長方法可為選自由有機金屬氣相磊晶法 (OMVPE)、氮化

物氣相磊晶法(HVPE)及分子束磊晶法(MBE)所組成群的至少一者。

藉由使用上述氣相成長方法，有利之III-V族化合物半導體易於成長，因此其含有氮。

在本發明之晶體成長方法中，所得III-V族化合物半導體較佳含有銦(In)。

為使GaN、AlGaN等具有優良結晶性及光學特性來成長，其需在1,000°C或其以上之溫度下成長。

在含In之氮化物半導體中，In係與N弱鍵結。因此，在高溫條件下，此含In之氮化物半導體熱學分解，引起In及N之釋出。因此，需將溫度保持在低溫下。

在本發明中，因為活性N可在低溫下供應，所以N未自III-V族化合物半導體釋出。

因此，本方法可提供含In之高品質III-V族化合物半導體。

本發明之氣體製備過程較佳包括製備NH₃之步驟。此外，III-V族化合物半導體之成長過程包括在供應選自由CH₃NH₂及C₂H₅NH₂所組成群的至少一者時供應NH₃之步驟。

因此，NH₃，及CH₃NH₂及C₂H₅NH₂中至少一者可同時作為活性N供應源來供應。此外，可選擇適於待成長薄膜之類型的N源。

III-V族化合物半導體之成長方法包含製備氣體之過程及III-V族化合物半導體成長之過程。製備氣體之過程較佳包

括製備 NH_3 之步驟。III-V族化合物半導體之成長過程較佳包括供應選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者的步驟及供應 NH_3 之步驟。在此過程中，此等步驟可互換進行。

儘管在供應 NH_3 之時N自III-V族化合物半導體釋出，但此實施例允許釋出所吸附之N作為補償。此補償係藉由供應選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者來達成。

在本發明之晶體成長方法中， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 各自較佳含有50 ppm或其以下之 H_2O 。

因為 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 含有低含量之作為雜質之 H_2O ，所以其可提供具有較有利結晶性之III-V族化合物半導體。

在本發明之晶體成長方法中，氣體製備過程較佳包括自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 移除 H_2O 之步驟。

根據此實施例，自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 移除作為雜質之 H_2O 。在移除 H_2O 後之 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 能夠提供具有較有利結晶性之III-V族化合物半導體。

在本發明之另一實施例中，III-V族化合物半導體較佳含有p型半導體層。

在 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 中之氫(H)含量低於在 NH_3 中之H含量。低H含量使得經由懸空鍵與其他原子鍵結之H(活性氫)的產生降低。

此外， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之甲基易於與活性氫鍵結以產生穩定甲烷(CH_4)。因此，因為可最小化至III-V族化合物半導體中之H併入，所以可抑制在H與p型雜質(通常為Mg)之間的鍵結。因此，不必進行退火處理以自p型III-V族氫

化物半導體層之晶體移除H。因此，p型半導體層可經由簡化之形成過程來形成。

一種製造本發明之發光裝置的方法包括藉由上述III-V族化合物半導體之成長方法中任一者使III-V族化合物半導體成長之階段。

一種製造本發明之電子裝置的方法包括藉由上述III-V族化合物半導體之成長方法中任一者使III-V族化合物半導體成長之階段。

根據製造本發明之發光裝置及電子裝置之方法，可改良其效能。此係因為裝置係由含有足夠N含量之半導體製成。藉由本發明之III-V族化合物半導體之成長方法來製造半導體。

根據本發明之III-V族化合物半導體之成長方法及發光裝置及電子裝置之製造方法，可以降低之風險且在低溫下供應氮(N)。

【實施方式】

(實施例1)

在下文中，將參考圖式描述本發明之實施例。

圖1為說明根據此實施例之III-V族化合物半導體之成長方法的流程圖。圖2為示意性說明在此實施例1中III-V族化合物半導體之結構的截面圖。參考圖1及圖2，將描述III-V族化合物半導體之成長方法。

如圖1中說明，將 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 中至少一者製備為氮(N)原料(步驟S1)。 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 較佳具有低雜質

濃度。舉例而言， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 最初含有高含量之 H_2O 。然而，對於本發明，其較佳各自含有50 ppm或其以下。因此，較佳自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 移除 H_2O 以獲得具有低 H_2O 含量之 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 。特定言之，可藉由使 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 穿過 H_2O 移除過濾器來移除 H_2O 。

如圖1中說明，其次將 NH_3 製備為N原料(步驟S2)。應注意，可省略步驟S2。

在製備選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者的步驟S1及製備 NH_3 之步驟S2期間，可將含有選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者的氣體製備為N原料。應注意，可另外含有另一氣體。

其次，如圖1及圖2中說明，製備基板101(步驟S3)。基板101可使用與如稍後提及之III-V族化合物半導體之材料相同或不同之材料形成。基板101可使用(例如) GaN (氮化鎵)、 GaAs (砷化鎵)、 SiC (碳化矽)、藍寶石等來製造。

基板101具有用於稍後提及之III-V族化合物半導體102之成長的表面。表面係指c平面、a平面、m平面等。接著，可自此等表面界定偏離角(off-angle)。較佳使用半極性 GaN 基板及非極性 GaN 基板。此等基板可尤其降低壓電場之影響，且可使有利結晶III-V族化合物半導體在表面上成長。

其次，如圖1及圖2中說明，藉由使用上文所得之氣體之氣相成長使III-V族化合物半導體102成長(步驟S4)。藉由進行步驟S4，使III-V族化合物半導體102在基板101上成

長。

對氣相成長方法不存在限制，但可使用(例如)HVPE、MBE、OMVPE等。此外，可組合使用複數種此等氣相成長方法。

此外， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 及 NH_3 可用作N供應源，或可用作V族原料。此外， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 及 NH_3 可用作摻雜氣體(作為n型摻雜劑)。當 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 或 NH_3 之氣體用作V族原料時，III-V族氮化物半導體可成長為半導體102。

此實施例之晶體成長方法可包括製備 NH_3 之步驟S2。在此實施例中，可在步驟S4中供應選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者時供應 NH_3 。

圖3展示說明III-V族化合物半導體之成長方法的另一實施例之流程圖。如圖3中說明，在此實施例之晶體成長方法中，在步驟S2中製備 NH_3 。此方法可另外包含供應 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 中至少一者之步驟S5，及供應 NH_3 之步驟S6，其中此等步驟可互換進行。在此實施例中，儘管N在步驟S6(供應 NH_3 之步驟)中釋出，但在步驟S5(供應 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 中至少一者之步驟)中補償N。因此，步驟S5較佳為最終步驟。經過步驟5及6，III-V族化合物半導體102可成長。以供應 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 中至少一者以及 NH_3 之此方式，防止 NH_3 與另一原料氣體反應。因此，能夠連續供應N。

應注意，III-V族化合物半導體102可成長為具有單層或

複數層。

此外，III-V族化合物半導體102可含有p型半導體層。當p型半導體層成長時，較佳使用選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者作為N供應源。 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 含有低於 NH_3 之H含量。低H含量使得經由懸空鍵與其他原子鍵結之H(活性氫)的產生降低。

此外， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之甲基易於與H鍵結以產生穩定甲烷。因此，併入至半導體102中之H較佳與甲基鍵結。在結果中，可抑制在p型雜質與經併入H之間的鍵。因此，當III-V族化合物半導體102含有p型半導體層時，不必進行退火處理以自p型III-V族氮化物半導體層移除H。因此，p型半導體層可藉由如上所述之簡化形成過程來製造。

藉由進行步驟S1至S6，此實施例之II-V族化合物半導體102可成長。

在下文中，將描述III-V族化合物半導體102之成長方法的影響。

首先，為使含N之III-V族化合物半導體102成長，有必要分解N供應源。 NH_3 已習知用作N供應源，且其為穩定物質。為打斷在N與H之間的鍵以使得N、NH及 NH_2 活性且提供懸空鍵，需應用高溫熱。在III-V族半導體，尤其藉由OMVPE在高溫下成長之InGaN的情況下，活性N可有效且足量地產生。然而，由於此等高溫條件，因此In成分蒸發。因此，InGaN層未能取得所需In成分。詳言之，當In成分為15%或15%以上時，顯著地難以使InGaN成長。當降

低成長溫度以增大In成分時，不能供應活性N，且因此不能抑制InGaN分解。因為InGaN中之一部分In呈金屬In聚集，所以轉暗因聚集而進行。當將具有暗區之InGaN用於發光裝置之活性層時，暗區變成非發光區，導致完全不發光之問題。

接著，本發明者對可在低於 NH_3 之溫度下分解之活性N供應源進行廣泛研究。最終，本發明者發現若將N供應源分解為具有懸空鍵之 NH_2 所需之能量較低，則不需要如此多之熱量以供應活性N。因此，本發明者達成 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 能夠較佳用作N供應源之結論。

當GaN成長為III-V族化合物半導體102時， NH_2 可能與存在於GaN成長表面上之Ga原子反應(例如在D. Sengupta等人，Journal of Crystal growth，第279卷(2005)(以下稱為非專利文件1)之第375頁上的表2之S16)。因此，在呈III-V族化合物半導體102之GaN的成長表面上， NH_2 與呈III-V族原子之Ga彼此反應以產生表面反應物質 $\text{GaN}(\text{s})$ (例如，非專利文件1之表2之S32)。 $\text{GaN}(\text{s})$ 轉化為複雜中間物，諸如 $\text{MMG}\cdot\text{GaN}(\text{s})$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{MMG}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}(\text{s})$ 、 $\text{NH}_2\cdot\text{Ga}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}(\text{s})$ 、 $\text{MMG}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}(\text{s})$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{MMG}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}(\text{s})$ 、 $\text{NH}_2\cdot\text{Ga}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}(\text{s})$ 及 $(\text{s})\text{NH}_2\cdot\text{Ga}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Ga}(\text{s})$ ，且在氣相中發射 CH_4 (例如，非專利文件1之表2的S20、S21、S22、S23、S24、S25、S12)。在本文中，各化學式中之MMG表示 GaCH_3 且(s)表示表面吸收物質。上述複雜中間物易於在氣相中發射 H_2 以在表面上產生GaN晶體(例

如，非專利文件1之表2的S13)。因此，僅NH₂之N併入至III-V族氮化物半導體中，且H自III-V族氮化物半導體釋出。

本發明者經由模擬發現，1)單甲胺(CH₃NH₂)產生具有懸空鍵之NH₂、NH及N₂，及2)自CH₃NH₂產生之NH₂、NH及N₂之量大於自氨產生之NH₂、NH及N₂之量。NH₂、NH及N₂中每一者為活性N源，其促進III-V族氮化物半導體之成長。

對於模擬而言，使用市售計算流體動力學(CFD)軟體。反應器之氣流方程式、能量方程式及氣體物質之擴散全部均藉由使用該軟體來一貫地解決。

特定言之，關於表I中所示之反應式，指出頻率因子A₀、溫度冪(temperature power)n及活化能E_a。此等常數係描述於J. Cryst. Growth 253 (2003) 26., O. Danielsson及E. Janzen, J. Cryst. Growth 261 (2004) 204, J. R. Creighton, G. T. Wang, W. G. Breiland, M. E. Coltrin等中。

[表 I]

反應式	頻率因子 A ₀	溫度冪 n	活化能E _a [kcal/mol]
CH ₃ NH ₂ +M → CH ₃ +NH ₂ +M	9.18×10 ¹³	0	37.58
CH ₃ +NH ₂ → CH ₃ NH ₂	7.15×10 ¹²	0.42	0
NH ₃ +M ↔ NH ₂ +H+M	3.60×10 ¹⁹	0	93.8
NH ₃ +H ↔ NH ₂ +H ₂	5.40×10 ⁵	2.4	9.92
2NH ₂ ↔ N ₂ H ₄	2.00×10 ⁴⁶	-10.93	10
2NH ₂ ↔ NH ₃ +NH	5.00×10 ¹³	0	9.94
NH ₂ +NH ↔ NH ₃ +N	9.20×10 ⁵	1.94	2.44

$\text{NH}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{NH} + \text{H}_2$	4.80×10^8	1.5	7.94
$\text{NH}_2 + \text{N} \leftrightarrow 2\text{H} + \text{N}_2$	7.10×10^{12}	0	0
$\text{NH} + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{N}$	3.50×10^{12}	0	1.73
$2\text{NH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{N}$	5.96×10^2	2.89	0
$\text{NH} + \text{N} \rightarrow \text{H} + \text{N}_2$	3.00×10^{13}	0	0
$\text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$	3.01×10^{12}	0.5	142
$2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + \text{H}_2$	9.04×10^{14}	0	96.08
$2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2$	9.80×10^{13}	-0.6	0
$2\text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	2.00×10^{16}	0	0

其次，鑒於表 I 中所示之反應，使用以下方程式計算自單甲胺 (CH_3NH_2) 產生之 NH_2 、 NH 及 N_2 之分壓及自氨 (NH_3) 產生之 NH_2 、 NH 及 N_2 之分壓。

詳言之，將氣流中各氣體反應物質 i 之擴散方程式 (方程式 1) 求解以計算各反應物質之分布：

[方程式 1]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho v Y_i) = -\nabla \cdot J_i + R_i \quad \dots \text{方程式 1}$$

在方程式 1 中， ρ 表示氣體之質量密度 [kg/m^3]， Y_i 表示反應物質 i 之質量濃度， v 表示氣體之流動速率 [m/s]， J_i 表示反應物質 i 之擴散通量， R_i 表示物質 i 藉由反應每單位時間之產生率 [$\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$]。

使用方程式 2 計算 J_i ：

[方程式 2]

$$J_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i \quad \dots \text{方程式 2}$$

在方程式 2 中， $D_{i,m}$ 表示反應物質 i 在混合氣體中之擴散係數。

使用方程式3計算 R_i ：

[方程式3]

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad \dots \text{方程式 3}$$

在方程式3中， $M_{w,i}$ 表示反應物質 i 之莫耳重量 [kg/kgmol]， $R_{i,r}$ 表示反應物質 i 藉由反應 r 之莫耳產生率 [kgmol/m³s]，且 N_R 表示欲考量之反應式之總數。

當以方程式表示欲考量之 N 個反應時，使用(方程式5)計算反應產生率 $R_{i,r}$ ：

[方程式4]

$$\sum_{i=1}^N v'_{i,r} M_i \xrightleftharpoons[k_{b,r}]{k_{f,r}} \sum_{i=1}^N v''_{i,r} M_i \quad \dots \text{方程式 4}$$

[方程式5]

$$R_{i,r} = \Gamma(v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{\eta''_{j,r}} \right) \quad \dots \text{方程式 5}$$

在方程式5及6中， $v'_{i,r}$ 表示反應物質 i 在反應 r 之前向反應中作貢獻的化學計量， $v''_{i,r}$ 表示反應物質 i 在反應 r 之逆向反應中作貢獻的化學計量， M_i 表示反應物質 i 之化學式， Γ 表示第三體分子之影響， $k_{f,r}$ 表示反應 r 之前向反應的反應常數， $k_{b,r}$ 表示反應 r 之逆向反應的反應常數， N_r 表示參與反應 r 之反應物質之總數， $[C_{j,r}]$ 表示參與反應 r 之反應物質 j 的莫耳濃度 [kgmol/m³]， $\eta'_{j,r}$ 表示反應 r 之正反應的反應物質 j 之反應級數， $\eta''_{j,r}$ 表示反應 r 之逆反應的反應物質 j 之反應級數。

使用方程式6計算第三體分子 Γ 之影響：

[方程式6]

$$\Gamma = \sum_j^{N_r} \gamma_{j,r} C_j \quad \dots \text{方程式6}$$

在方程式6中， $\gamma_{j,r}$ 表示第三體在反應物質 j 之反應 r 中之影響係數。在參與反應 r 之反應物質的表I中包括“+M”之等式中， $\gamma_{j,r}$ 係定義為0，且對於其他物質而言， $\gamma_{j,r}$ 係定義為1。 C_j 表示反應物質 j 之莫耳分數。

使用阿瑞尼斯(Arrhenius)形式方程式(方程式7)計算反應 r 之前向反應中之反應常數 $k_{f,r}$ ：

[方程式7]

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/R} \quad \dots \text{方程式7}$$

在方程式7中， A_r 表示反應 r 之頻率因子， T 表示絕對溫度[K]， β_r 表示反應 r 之溫度冪常數， E_r 表示反應 r 之活化能[kcal/mol]，且 R 表示氣體常數[kcal/molK]。在表I中展示反應 r 之常數。

使用方程式8計算反應 r 之逆向反應中之反應常數 $k_{b,r}$ ：

[方程式8]

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{K_r} \quad \dots \text{方程式8}$$

在方程式8中， K_r 表示反應 r 之平衡常數，其使用方程式9來計算：

[方程式9]

$$k_r = \exp\left(\frac{\Delta S_r^0}{R} - \frac{\Delta H_r^0}{RT}\right) \left(\frac{p_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_R} (v'_{i,r} - v''_{i,r})} \quad \dots \text{方程式 9}$$

在方程式 9 中， ΔS_r^0 表示反應 r 總標準熵之變化， ΔH_r^0 表示反應 r 之總標準焓之變化，且 p_{atm} 表示大氣壓 (101314 Pa)。使用方程式 10 計算 ΔS_r^0 ：

[方程式 10]

$$\frac{\Delta S_r^0}{R} = \sum_{i=1}^N (v'_{i,r} - v''_{i,r}) \frac{S_i^0}{R} \quad \dots \text{方程式 10}$$

在方程式 10 中， S^0 表示反應物質 i 之標準熵。使用方程式 11 計算 ΔH_r^0 ：

[方程式 11]

$$\frac{\Delta H_r^0}{RT} = \sum_{i=1}^N (v'_{i,r} - v''_{i,r}) \frac{h_i^0}{RT} \quad \dots \text{方程式 11}$$

在方程式 11 中， h_i^0 表示反應物質 i 之標準焓。將納維-斯托克斯方程式 (Navier-Stokes equation) 及連續性方程式求解。所有方程式均利用有限體積法求解。

在本文中，反應器體積為 380 cm^3 ，反應器溫度為 775°C ，反應器壓力為 101 kPa ，單甲胺 (CH_3NH_2) 或氨 (NH_3) 之流動速率為 30 SLM ，且氮 (N) 之流動速率為 100 SLM 。在表 II 中展示結果。在表 II 中，自單甲胺及氨產生之 NH_2 、 NH 及 N_2 中每一者之分壓的單位為 Pa。

[表 II]

	單甲胺	氨
NH_2	5.07×10^{-1}	1.87×10^{-5}
NH	6.27×10^{-3}	3.24×10^{-9}
N	9.30×10^{-1}	4.92×10^{-5}

如表 II 中所示，自單甲胺(CH_3NH_2)產生之 NH_2 的分壓高於自氨(NH_3)產生之 NH_2 的分壓。鑒於以上結果，當將相同量之熱應用於 CH_3NH_2 及 NH_3 時， CH_3NH_2 可比 NH_3 產生更大量之具有懸空鍵之 NH_2 。

模擬結果展示 CH_3NH_2 可有效產生促進 III-V 族化合物半導體之成長的活性 N 源，因為 CH_3NH_2 可比 NH_3 產生更大量之呈活性 N 源的 NH_2 。

此外， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 可以少量能量在氣相中打斷在 N 與 C 之間的鍵來產生具有懸空鍵之 NH_2 。因此， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 作為 N 供應源為極有效的。

GaN 晶體係在 800°C 下成長。相反地，InN 在 620°C 下昇華。當將 NH_3 用作 N 供應源時，需要 800°C 或 800°C 以上之溫度以將 NH_3 分解為 N、NH 或 NH_2 ，其每一者具有懸空鍵。N、NH 或 NH_2 促進實際之有利晶體成長。相反地，在氣相中藉由(例如)應用 500°C 或 500°C 以上之熱將 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 有效分解為 NH_2 及甲基(CH_3)。所產生之 NH_2 及甲基(CH_3)促進實際之有利晶體成長。總之，可在低於 III-V 族化合物半導體 102 之昇華溫度的溫度下供應 N 供應源。

如上所述，可藉由供應 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 以產生 NH_2 使 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{N}$ 成長為 III-V 族化合物半導體 102。在此實施例中， NH_2 與 In 彼此反應以在 III-V 族化合物半導體 102 之成長表面上產生 $\text{InNH}_2(\text{s})$ 。 H_2 係自 $\text{InNH}_2(\text{s})$ 經由複雜中間物而釋出。

因此，甚至在含有與 N 弱鍵結之 In 的 III-V 族化合物半導

體之情況下，可將N併入至其成長表面中。此係因為所應用之供應N之熱並非如此高，且此較少之熱防止已併入之In自InGaN釋出。因此，所應用之供應N之熱可降低，N並不自InGaN之成長表面釋出，且可抑制In聚集。因此，可在III-V族化合物半導體102之成長中減少暗區，且因此減少彼處之非輻射區。此外，可改良半導體102之發光效率。所得 $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{N}$ 可用於發光裝置之活性層，因為其含有增大之In的混合晶體比x。

此外，因為活性N可在低溫下有效供應，所以防止N不足地引入III-V族化合物半導體102中。因此，可在半導體102上抑制由N不足引起之晶體缺陷，因此未誘導n型載子。

如上所述，由於足夠量之N，因此可保持有利成長。當p型III-V族化合物半導體102根據本發明來成長時，p型載子濃度未降低。

(實施例2)

圖4為說明作為發光裝置之LED(發光二極體)之另一實施例的截面圖。參考圖4，將描述LED。LED 200具備基板201、n型緩衝層202、活性層203、p型電子阻擋層204、p型接觸層205、p型電極206及n型電極207。n型緩衝層202、活性層203、p型電子阻擋層204及p型接觸層205形成III-V族化合物半導體層。

舉例而言，基板201為n型Ga_{0.99}N基板。n型緩衝層202係在基板201上形成，具有(例如)2 μm之厚度，且含有n型

GaN。活性層 203 係在 n 型緩衝層 202 上形成且由多量子井結構形成。多量子井結構包含 InGaN 及 GaN，其中 InGaN 具有 3 nm 之厚度且 GaN 具有 15 nm 之厚度。活性層 203 可由單一半導體材料形成。p 型電子阻擋層 204 係在活性層 203 上形成，具有(例如)20 nm 之厚度，且含有 p 型 AlGaIn(氮化鋁鎵)。p 型接觸層 205 係在 p 型電子阻擋層 204 上形成，具有(例如)50 nm 之厚度，且含有 p 型 GaN。

p 型電極 206 係在 p 型接觸層 205 上形成且含有鎳(Ni)、金(Au)等。n 型電極 207 係在與上方已形成 n 型緩衝層 202 之表面相反的基板 201 之表面上形成。n 型電極 207 含有鈦(Ti)、鋁(Al)等。

接著，將參考圖 3 來描述製造此實施例之 LED 200 的方法。

特定言之，首先，將選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者製備為 N 原料(步驟 S1)。其次，視需要製備 NH_3 (步驟 S2)。在該等步驟期間，可製備含有 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 中至少一者之氣體作為 N 原料。因為步驟 S1 及 S2 係與實施例 1 中相同，所以不重複其描述。

其次，製備基板(步驟 S3)。在此實施例中，舉例而言，製備諸如 n 型 GaN 基板之基板 201。根據此實施例，可製造 LED 200。

其次，藉由氣相成長，使用上文製備之氣體使 III-V 族化合物半導體成長(步驟 S4)。氣相成長方法不受限制，但較佳採用 OMVPE。

特定言之，將有機金屬用作含III族元素之原料且將上文製備之氣體用作V族原料，使n型緩衝層202、活性層203、p型電子阻擋層204及p型接觸層205在基板201上以規定順序成長。當n型或p型III-V族化合物半導體成長時，將含有n型雜質之原料或含有p型雜質之原料與作為III族元素原料之有機金屬及V族原料在達成所需n型或p型載子濃度之條件下一起使用。可使用TMG、TMI、TMA等作為有機金屬。可使用(例如)矽烷作為n型雜質。可使用(例如)雙環戊二烯基鎂作為p型雜質。可使用氮、氫等作為載氣。

應注意，較佳地活性層203在600°C至700°C下成長且In組合物含有25%至35% GaN。此組合物可提供綠光發射。

在以下步驟中，p型電極206係在p型接觸層205上形成。p型電極206可為其中Ni、Au等分層之電極。電極206可藉由真空沈積來形成。

其次，n型電極207係在與上方已形成n型緩衝層202之表面相反的基板201之表面上形成。電極可具有包含Ti、Al等之分層結構。在此步驟中，電極可藉由真空沈積來形成。

圖4中所示之LED 200可藉由進行上述步驟(S1至S4)來製造。應注意，在III-V族化合物半導體之成長步驟S4中，可在供應選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者時供應作為V族原料之 NH_3 。或者，步驟S4可包括供應選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者作為V族原料的步驟S5及供應 NH_3 之步驟S6，其中該兩個步驟可互換進行。

如上所述，根據LED 200及在此實施例中LED 200之製造方法，供應選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者作為V族原料，且因此可在低溫下供應V族原料。因此，含In之III-V族氮化物半導體可在低溫下成長，以使In不自成長表面釋出。當LED 200具備含InGaN活性層(例如具有32%至35%之In成分)時，可製造生胚LED。此外，即使V族元素之供應量小於 NH_3 之供應量，高品質InGaN晶體仍可成長。

(修改實例)

除LED 200係藉由MBE來製造外，此修改實例係與上述實施例相同。當採用MBE時，將諸如Ga、In或Al之金屬用作III族元素且將諸如Si或Mg之金屬用作摻雜劑。可將選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者用作V族元素。或者，可使選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者與 NH_3 混合以便使用。根據MBE，在不像OMVPE之熱不平衡場中發生成長，且在較低溫度下之晶體成長變得可能。因此，MBE允許與OMVPE相比較高In成分之晶體成長，且含有InGaN之活性層具有25%至65%之In成分。

(實施例3)

將描述一種製造方法，其中在磊晶成長之後無熱處理將此實施例中之LED轉化為p型裝置。

特定言之，此實施例中之LED 200含有III-V族半導體層，其具有與實施例2中所述之圖4中所示之結構相同的結構。

在圖4中所示之此實施例中，當p型半導體層藉由摻雜雙

環戊二烯基鎂來成長時，將選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者用作N供應源，而不供應 NH_3 。 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之供應量可小於 NH_3 之供應量。此外， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 各自含有相對較少量之H。因此，使用 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 可防止產生具有懸空鍵之H。具有懸空鍵之H可能與其他原子結合。根據此實施例， CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之甲基可能與H結合以使產生穩定甲烷，且因此不將H併入至p型半導體層中。因此，在此實施例中，因為Mg未與H鍵結，所以Mg有效地活化。

當將 NH_3 用作N供應源時，藉由在磊晶成長後之熱處理將在Mg與H之間的鍵結打斷，且接著使Mg活化。在將選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者用作N供應源之情況下，p型半導體層可未經熱處理而形成，其中該層含有H及Mg作為p型雜質。

(實施例4)

圖5為示意性說明作為電子裝置之SBD(肖特基障壁二極體)之另一實施例的截面圖。

將參考圖5描述此實施例中之SBD。如圖5中所示，此實施例中之SBD 400具備基板401、漂移層402、陽極電極403及陰極電極404。

基板401為(例如)n型GaN基板。漂移層402係在基板401上形成。舉例而言，層402具有5 μm 之厚度且含有n型GaN。舉例而言，陽極電極403係在漂移層402上形成且為含有金之肖特基電極。陰極電極404係在與上方已形成漂

移層402之表面相反的基板401之表面上形成。舉例而言，電極404為其中Ti、Al、Ti及Au已以規定順序分層之歐姆電極。

接著，參考圖5，將描述製造此實施例中之SBD 400的方法。

特定言之，首先，將選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者用作N原料(步驟S1)。其次，視需要製備 NH_3 (步驟S2)。在該等步驟期間，可製備含有選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者之氣體作為N原料。因為步驟S1及S2係與實施例1至3中相同，所以不重複其描述。

其次，製備基板(步驟S3)。在此實施例中，舉例而言，製備諸如n型GaN基板之基板401作為基板。根據此實施例，可製造SBD 400。

其次，使用上文製備之氣體藉由氣相成長使III-V族化合物半導體成長(步驟S4)。在此實施例中，使用 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 中至少一者作為V族原料使III-V族化合物半導體成長。舉例而言，此半導體係藉由使含有n型GaN之漂移層402成長來形成。氣相成長方法不受限制，但例如OMVPE可如在實施例2及3中來應用。在漂移層402成長之時，同時供應作為n型雜質之矽烷。

其次，在漂移層402上形成陽極電極403。在此步驟中，藉由真空沈積來形成含有(例如)金之電極。

其次，陰極電極404係在與上方已形成漂移層402之表面相反的基板401之表面上形成。在此步驟中，藉由真空沈

積來形成其中Ti、Al等已分層之電極。

藉由進行上述步驟(S1至S4)，可製造圖5中所示之SBD 400。當使用NH₃時，在漂移層402中可能發生N損失。因此，存在發生漏電流增大且不能保證可靠性之問題。

相反地，藉由此實施例之上述步驟，抑制N損失之發生。因此，可減小漏電流且可改良可靠性。此外，在製造需要具有厚膜之SBD中，可減小V族元素之供應量，在就原料、清除等而言產生成本優勢。

(實施例5)

圖6為說明在此實施例中作為電子裝置之HEMT的截面圖。如圖6中所示，此實施例中之HEMT 500具備基板501、緩衝層502、非摻雜GaN層503、非摻雜AlGaN層504、源極電極505、閘極電極506及汲極電極507。

舉例而言，基板501為藍寶石基板。在基板501上形成緩衝層502。層502具有例如30 nm之厚度且含有GaN。舉例而言，非摻雜GaN層503係在緩衝層502上形成且具有3 μm之厚度。舉例而言，非摻雜AlGaN層504係在非摻雜GaN層503上形成且具有30 nm之厚度。

在非摻雜AlGaN層504上形成源極電極505、閘極電極506及汲極電極507。舉例而言，源極電極505及汲極電極507各自具有包含Ti、Al、Ti及Au之分層結構。閘極電極506為Au及Ni之分層結構。

接著，參考圖6，將描述製造此實施例中之HEMT 500的方法。

特定言之，首先，將選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者用作N原料(步驟S1)。其次，視需要製備 NH_3 (步驟S2)。在該等步驟期間，可製備含有選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者之氣體作為N原料。因為步驟S1及S2係與實施例1至4中相同，所以不重複其描述。

其次，製備基板(步驟S3)。在此實施例中，舉例而言，製備諸如藍寶石基板之基板501作為基板。根據此實施例，可製造HEMT 500。

其次，使用上文製備之氣體藉由氣相成長使III-V族化合物半導體成長(步驟S4)。在此實施例中，III-V族化合物半導體成長，其中緩衝層502、非摻雜GaN層503及非摻雜AlGaN層504係以規定順序藉由例如OMVPE來形成。此成長過程可藉由使用選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者作為V族原料來進行。

其次，在非摻雜AlGaN層504上形成閘極電極506。閘極電極506具有包含Au及Ni之分層結構。其次，在非摻雜AlGaN層504上形成源極電極505及汲極電極507。電極505及507各自具有包含Ti、Al、Ti及Au之分層結構。

藉由進行上述步驟S1至S4，可製造圖6中所示之HEMT 500。 NH_3 之使用導致在半導體層或通道層(諸如AlGaN及GaN)之界面處損失N。因為N損失影響操作特性，所以所得裝置損失可靠性。然而，藉由採用上述步驟，未損失N，且因此可改良可靠性。

(實施例6)

圖7為說明作為電子裝置之垂直電晶體之另一實施例的截面圖。如圖7中所示，電晶體600具備基板601、漂移層602、井區603、源極區604、絕緣層605、源極電極606、閘極電極607及汲極電極608。

舉例而言，基板601為GaN基板。在基板601上形成漂移層602。層602具有(例如)5 μm 至7 μm 之厚度且含有n型GaN。舉例而言，井區603係在漂移層602之表面上形成且含有p型GaN。舉例而言，源極區604係在井區603之表面上形成且含有n型GaN。

絕緣層605係在漂移層602上形成，其中該漂移層602含有(例如)SiO₂(二氧化矽)。舉例而言，閘極電極607係在絕緣層605上形成且具有包含Au及Ni之分層結構。舉例而言，源極電極606係在源極區604上形成且具有包含Ti、Al、Ti及Au之分層結構。舉例而言，汲極電極608係在與上方已形成漂移層602之表面相反的基板601之表面上形成，且具有包含Ti、Al、Ti及Au之分層結構。

接著，參考圖7，將描述製造此實施例中之電晶體600的方法。

特定言之，首先，將選自CH₃NH₂及C₂H₅NH₂之至少一者用作N原料(步驟S1)。其次，視需要製備NH₃(步驟S2)。在該等步驟期間，可製備含有選自CH₃NH₂及C₂H₅NH₂之至少一者之氣體作為N原料。因為步驟S1及S2係與實施例1至5中相同，所以不重複其描述。

其次，製備基板(步驟S3)。在此實施例中，將諸如Ga

基板之基板601製備為基板。根據此實施例，可製造電晶體600。

其次，使用上文製備之氣體藉由氣相成長使III-V族化合物半導體成長(步驟S4)。在此實施例中，使用選自 CH_3NH_2 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 之至少一者作為V族原料藉由(例如)OMVPE來形成III-V族化合物半導體(漂移層602)。

其次，在漂移層602上藉由光微影形成光阻圖案。其後，藉由離子植入將雜質引入至漂移層602之預定區中以控制電特性。舉例而言，作為導電雜質，將Mg引入至井區603中，且將Si引入至源極區604中。以此方式，形成井區603及源極區604。其次，在漂移層602、井區603及源極區604上形成絕緣層605。

其次，在絕緣層605上形成包含Au及Ni之分層結構作為閘極電極607。在分層結構上，藉由光微影形成光阻圖案。將光阻圖案用作遮罩，藉由蝕刻來選擇性移除包含Au及Ni之分層結構，及膜。在此局部移除過程之後，形成閘極電極607及絕緣層605。

其次，在源極區604上形成包含Ti、Al、Ti及Au之層結構作為源極電極606。其次，在與上方已形成漂移層602之表面相反的基板601之表面上形成包含Ti、Al、Ti及Au之層結構作為汲極電極608。

藉由進行上述步驟S1至S4，可製造圖7中所示之電晶體600。 NH_3 之使用導致在pn界面處損失N。因為N損失影響操作特性，所以所得半導體損失可靠性。然而，藉由採用

上述步驟，未損失N，且因此可改良可靠性。此外，當製造需要具有厚膜之電晶體時，可減小V族元素之供應量，就原料、清除等而言產生成本優勢。

實例

圖8為說明在此實例中之LD(雷射二極體)的截面圖。特定言之，如圖8中所示，此實例中之LD 300具備基板301、n型覆蓋層302、非摻雜向導層303、活性層304、非摻雜向導層305、p型電子阻擋層306、p型覆蓋層307、p型接觸層308、p型電極309及n型電極310。

使用n型GaN基板作為基板301。在此實例中，將c平面基板、非極性a平面基板、m平面基板及半極性基板(在a平面方向中相對於c軸偏離 20°)之基板301的特性相互比較。

將此等基板301引入至OMVPE設備中，且在 $1,100^\circ\text{C}$ 下在 NH_3/H_2 氣氛中保持10分鐘。因此，促使在基板301表面上存在之原子的遷移以使表面變平。隨後，在基板301上在 $1,050^\circ\text{C}$ 下形成n型覆蓋層302，其中層302具有 $2.3\ \mu\text{m}$ 之厚度且含有n型 $\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ 。應注意，n型覆蓋層302摻雜有Si，且載子濃度為 $4 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。將 NH_3 供應作為V族元素且將V/III比調節至2,000。其次，在n型覆蓋層302上在 850°C 下形成非摻雜向導層303，其中層303具有50 nm之厚度且含有 $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ 。將 NH_3 氣體供應作為V族元素。應注意，In之併入量根據基板301之類型而變化，且因此其併入量係以TMI之供應量來調節。其次，在非摻雜向導層303上形成活性層304。活性層304係由具有三層之多量子

井結構形成，該三層諸如厚度為3 nm之 $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ 層(井層)及厚度為15 nm之 $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ 層(障壁層)。應注意，在活性層304中，井層係在700°C下成長且障壁層係在850°C下成長。供應單甲胺(CH_3NH_2)作為V族元素。將V/III比調節至200。其次，在活性層304上形成非摻雜向導層305，其中層305具有50 nm之厚度且含有 $\text{In}_{0.06}\text{Ga}_{0.94}\text{N}$ 層。供應 NH_3 氣體作為V族元素。其次，在非摻雜向導層305上形成p型電子阻擋層306，其中層306具有20 nm之厚度且含有p型 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ 。其次，在p型電子阻擋層306上形成p型覆蓋層307，其中層307具有2.4 μm 之厚度且含有p型 AlGaN 。應注意，p型覆蓋層307摻雜有Mg且載子濃度為 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。其次，在p型覆蓋層307上形成厚度為50 nm且含有p型GaN之p型接觸層308。關於所有p層，將 NH_3 氣體均供應作為V族元素。

在p型接觸層308上形成p型電極309。經由此形成，以真空沈積形成其中Ni及Au已分層之電極。其次，n型電極310係在與上方已形成n型覆蓋層302之表面相反的基板301之表面上形成。在此過程中，藉由真空沈積來形成其中Ti、Al等已分層之電極。使用習知光微影技術及習知半導體加工技術，製造脊寬為1.5 μm 且諧振器長度為600 μm 之LD晶片。

藉由進行上述步驟(S1至S4)，製造圖8中所示之LD 300。LD 300各自具備c平面基板、a非極性平面基板、m非極性平面基板或半極性基板之基板301。應注意條紋方向

係定義為m軸方向。

相反地，作為比較實例，將 NH_3 用作活性層304之N源來製造LD。

在將 NH_3 用作V族元素之情況下，在LD 300之光致發光評估中未觀察到明顯的峰。此係因為In之沈澱且在含有InGaN之活性層中存在缺陷(由於小供應量之活性N)。

當將 CH_3NH_2 用作V族元素時，在長於500 nm之波長下觀察到雷射振盪。各自具備c平面基板、a非極性平面基板、m非極性平面基板或半極性基板之LD的光發射波長分別為500 nm、520 nm、520 nm及510 nm。其藍移量(在LED光發射波長與在1 mA下之波長之間的差)分別為50 nm、10 nm、10 nm及15 nm。在脈衝量測(脈寬為5 μsec ，能率0.1%)中其臨限電流密度分別為30 kA/cm^2 、18 kA/cm^2 、15 kA/cm^2 及22 kA/cm^2 。藉由使用 CH_3NH_2 ，甚至可在700°C下供應活性氮(N)，且所得InGaN具備高品質及高於30%之In成分。

應注意，上述實施例及實例僅為實例且不應視為限制本發明之範疇。本發明之範疇並非藉由上述實施例但藉由申請專利範圍之範疇來展示，且其目的在於包括在等效於申請專利範圍之範疇之含義及範圍內的所有修改。

工業適用性

較佳可採用III-V族化合物半導體之成長方法、本發明之發光裝置及電子裝置之製造方法以便供應作為V族原料或作為摻雜劑之N。

【圖式簡單說明】

圖1為說明根據本發明之實施例1的III-V族化合物半導體之成長方法的流程圖；

圖2為示意性說明本發明之實施例1中之III-V族化合物半導體已經過晶體成長之狀態的截面圖；

圖3為說明根據本發明之實施例1的III-V族化合物半導體之成長方法的另一流程圖；

圖4為示意性說明根據本發明之實施例2的LED之截面圖；

圖5為示意性說明根據本發明之實施例4的肖特基障壁二極體(Schottky Barrier Diode, SBD)之截面圖；

圖6為示意性說明根據本發明之實施例5的高電子遷移率電晶體(High Electron Mobility Transistor, HEMT)之截面圖；

圖7為示意性說明根據本發明之實施例6之垂直電晶體的截面圖；且

圖8為示意性說明實例中之LD的截面圖。

【主要元件符號說明】

101	基板
102	III-V族化合物半導體
200	LED
201、301、401、501、601	基板
202	n型緩衝層
203、304	活性層

204、306	p型電子阻擋層
205、308	p型接觸層
206、309	p型電極
207、310	n型電極
300	LD
302	n型覆蓋層
303、305	非摻雜向導層
307	p型覆蓋層
308	p型接觸層
400	SBD
402、602	漂移層
403	陽極電極
404	陰極電極
500	HEMT
502	緩衝層
503	非摻雜 GaN層
504	非摻雜 AlGaN層
505、606	源極電極
506、607	閘極電極
507、608	汲極電極
600	電晶體
603	井區
604	源極區
605	絕緣層
S	步驟

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98103015

※ 申請日： 98.1.23 ※IPC 分類： H01L 33/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

III-V族化合物半導體之成長方法與發光裝置及電子裝置之製造方法

METHOD OF GROWING GROUP III-V COMPOUND

SEMICONDUCTOR, AND METHOD OF MANUFACTURING LIGHT-

EMITTING DEVICE AND ELECTRON DEVICE

二、中文發明摘要：

本發明提供一種III-V族化合物半導體之成長方法，與發光裝置及電子裝置之製造方法，該方法之風險降低且氮可在低溫下被有效供應。

III-V族化合物半導體之成長方法包括以下過程：首先，製備含有選自由單甲胺(monomethylamine)及單乙胺(monoethylamine)所組成群的至少一者之氣體作為氮原料；接著，使用氣體藉由氣相成長使III-V族化合物半導體成長。

三、英文發明摘要：

Provided are a method of growing a group III-V compound semiconductor, and method of manufacturing a light-emitting device and an electron device, in which risks are reduced and nitrogen can be efficiently supplied at low temperatures.

The method of growing a group III-V compound semiconductor includes the following processes. First, gas containing at least one selected from the group consisting of monomethylamine and monoethylamine is prepared as a nitrogen raw material. Then, the group III-V compound semiconductor is grown using the gas by vapor phase growth.

七、申請專利範圍：

1. 一種 III-V 族化合物半導體之成長方法，其係包含：

製備含有選自由單甲胺及單乙胺所組成群之至少一者的氣體作為氮原料之過程；及

III-V 族化合物半導體的成長過程，其係使用該氣體並藉由氣相成長者。

2. 如請求項 1 之 III-V 族化合物半導體的成長方法，其中該 III-V 族化合物半導體含有 III-V 族氮化物半導體。

3. 如請求項 1 或 2 之 III-V 族化合物半導體的成長方法，其中該氣相成長方法為選自由有機金屬氣相磊晶法、氮化物氣相磊晶法及分子束磊晶法所組成群的至少一者。

4. 如請求項 1 或 2 之 III-V 族化合物半導體的成長方法，其中該 III-V 族化合物半導體含有銦。

5. 如請求項 1 或 2 之 III-V 族化合物半導體的成長方法，其中製備該氣體之該過程包括製備氮之步驟，且

該 III-V 族化合物半導體之該成長過程包括在供應選自由單甲胺及單乙胺所組成群的至少一者時，供應該氮之步驟。

6. 如請求項 1 或 2 之 III-V 族化合物半導體的成長方法，其中製備該氣體之該過程包括製備氮之步驟，且

該 III-V 族化合物半導體之該成長過程包括供應選自由單甲胺及單乙胺所組成群的至少一者之步驟及供應氮之步驟，其中在該 III-V 族化合物半導體之該成長過程中之該等步驟可互換進行。

7. 如請求項1或2之III-V族化合物半導體的成長方法，其中該單甲胺及該單乙胺各自具有50 ppm或其以下之 H_2O 含量。
8. 如請求項1或2之III-V族化合物半導體的成長方法，其中該製備該氣體之過程包括自選自由單甲胺及該單乙胺所組成群的至少一者移除 H_2O 之步驟。
9. 如請求項1或2之III-V族化合物半導體的成長方法，其中該III-V族化合物半導體含有p型半導體層。
10. 一種製造發光裝置之方法，其包含：
藉由如請求項1或2之III-V族化合物半導體的成長方法，使III-V族化合物半導體成長之階段。
11. 一種製造電子裝置之方法，其包含：
藉由如請求項1或2之III-V族化合物半導體的成長方法，使III-V族化合物半導體成長之階段。

八、圖式：

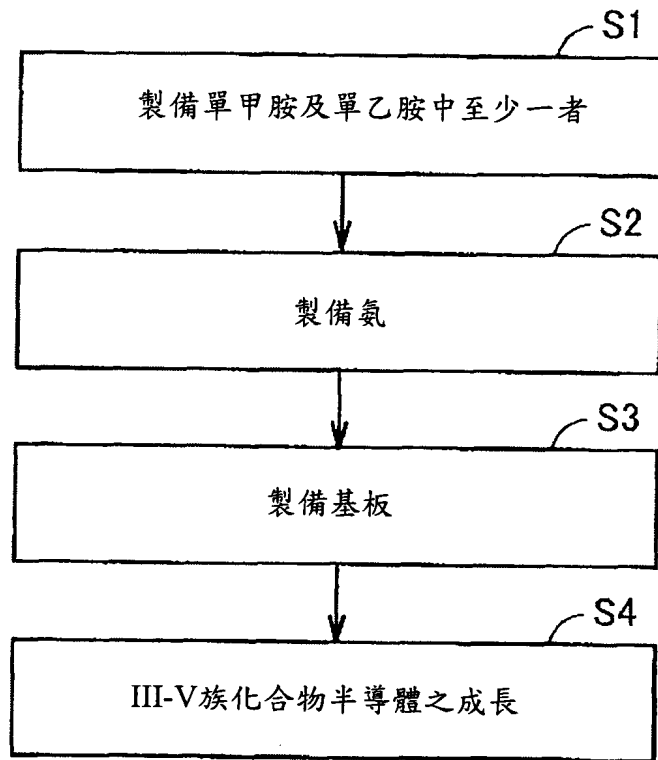


圖 1

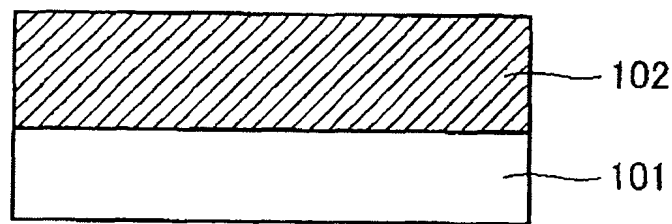


圖 2

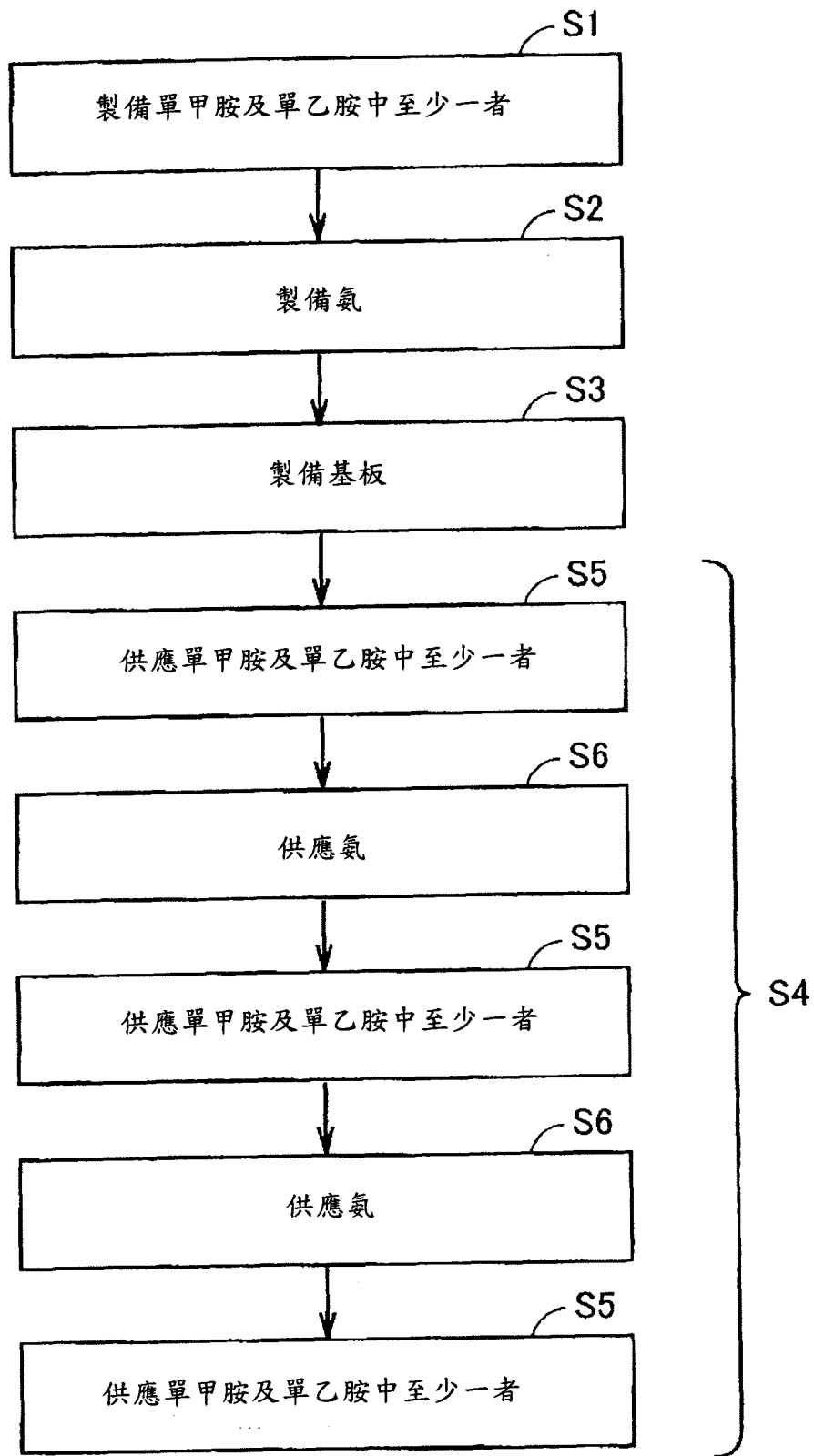


圖3

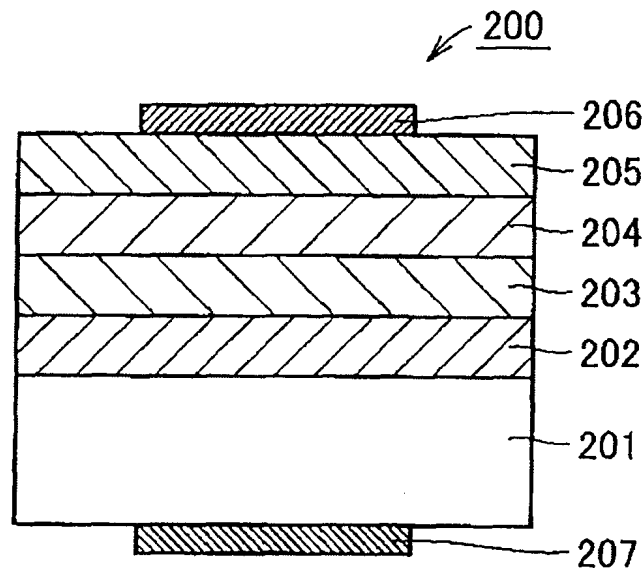


圖4

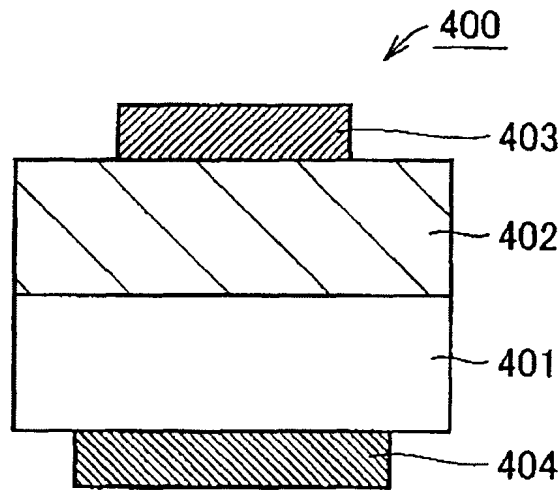


圖5

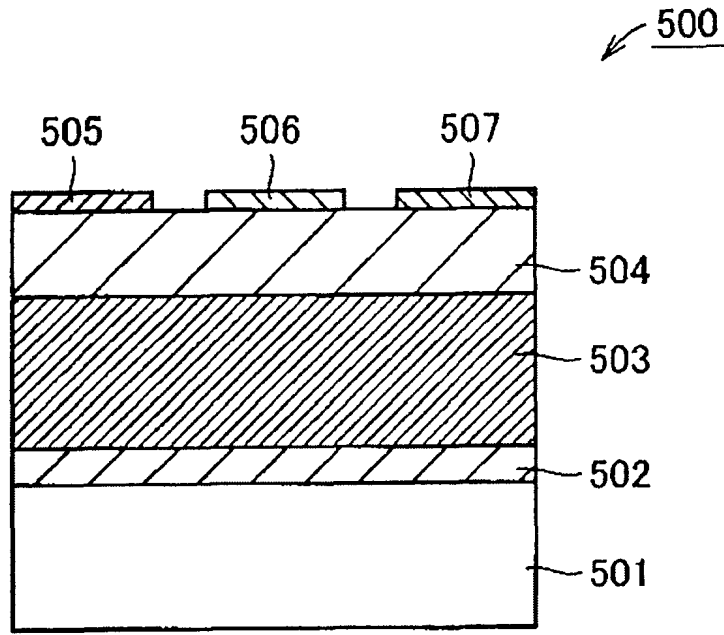


圖6

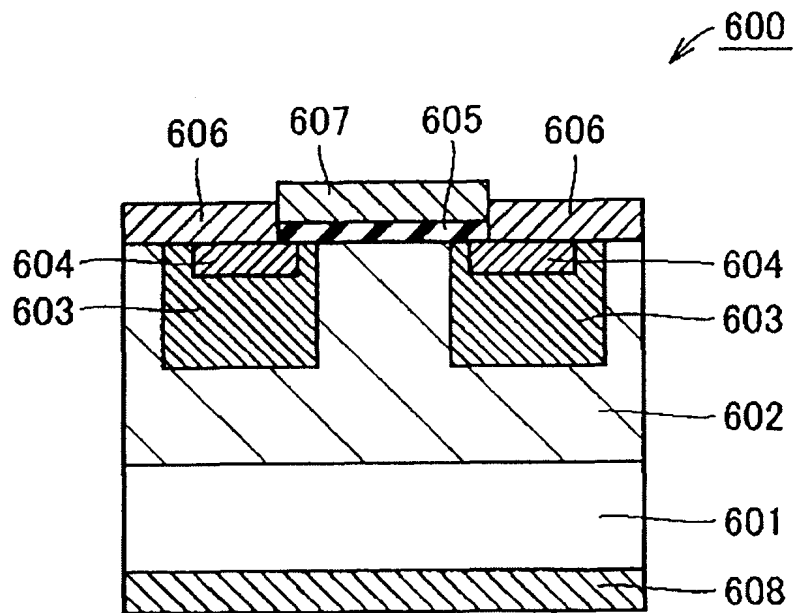


圖7

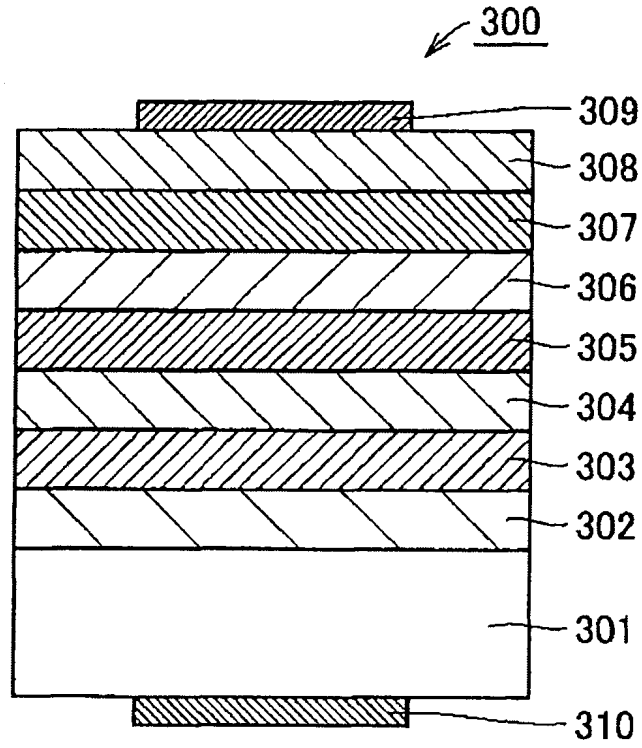


圖 8

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

101 基板

102 III-V族化合物半導體

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)