

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96148090

※申請日期：96年12月14日

※IPC分類：H01L33/00 (2010.01)

一、發明名稱：

(中) III族氮化物半導體發光元件之製造方法，及III族氮化物半導體發光元件，及燈泡

(英) Method of producing group-III nitride semiconductor light emitting device, group-III nitride semiconductor light emitting device, and lamp thereof

二、申請人：(共1人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO K. K.代表人：(中) 1. 高橋恭平
(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英) 13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共2人)

1. 姓名：(中) 橫山泰典
(英) YOKOYAMA, YASUNORI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 三木久幸
(英) MIKI, HISAYUKI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96148090

※申請日期：96年12月14日

※IPC分類：H01L33/00 (2010.01)

一、發明名稱：

(中) III族氮化物半導體發光元件之製造方法，及III族氮化物半導體發光元件，及燈泡

(英) Method of producing group-III nitride semiconductor light emitting device, group-III nitride semiconductor light emitting device, and lamp thereof

二、申請人：(共1人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO K. K.代表人：(中) 1. 高橋恭平
(英) 1. TAKAHASHI, KYOHEI地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英) 13-9, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共2人)

1. 姓名：(中) 橫山泰典
(英) YOKOYAMA, YASUNORI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 三木久幸
(英) MIKI, HISAYUKI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1. 日本 ; 2006/12/20 ; 2006-343019 有主張優先權
- 2. 日本 ; 2007/08/21 ; 2007-214539 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於發光二極管（LED）、雷射二極管（LD）、電子裝置等適合使用之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，及Ⅲ族氮化物半導體發光元件，及燈泡。

本案為根據 2006 年 12 月 20 日於日本申請之特願 2006-343019 號、及 2007 年 8 月 21 日於日本申請之特願 2007-214539 主張優先權，並將其內容於此處引用。

【先前技術】

Ⅲ族氮化物半導體發光元件，由於具有相當於可見光至紫外光領域範圍之能量之直接遷移型的帶間隙，且發光效率優良，故被使用作為 LED 和 LD 等的發光元件。

又，使用於電子裝置時，Ⅲ族氮化物半導體比使用先前之Ⅲ-V族化合物半導體之情況，取得具有優良特性之電子裝置。

以往，Ⅲ族氮化物半導體之單結晶晶圓，一般為於不同材料之單結晶晶圓上令結晶成長而取得的方法。於此類異種基板、與其上外延成長之Ⅲ族氮化物半導體結晶之間，存在大的晶格不整合。例如，於藍寶石（ Al_2O_3 ）基板上令氮化鎵（ GaN ）成長時，於兩者間存在 16% 的晶格不整合，且於 SiC 基板上令氮化鎵成長時，於兩者之間存在 6% 的晶格不整合。

一般，存在如上述之大的晶格不整合時，難於基板上

令結晶直接外延成長，又，即使成長時，亦具有無法取得結晶性良好之結晶的問題。

於是，提案根據有機金屬化學氣相成長（MOCVD）法，於藍寶石單結晶基板或 SiC 單結晶基板上，令 III 族氮化物半導體結晶外延成長時，於基板上，首先，層合氮化鋁（AlN）和氮化鋁鎵（AlGa₂N）所構成之所謂低溫緩衝層之層，並於其上於高溫下令 III 族氮化物半導體結晶外延成長的方法，且為一般進行（例如，專利文獻 1-2）。

又，亦提案以 MOCVD 以外之方法成膜上述緩衝層的技術。例如，提案於基板上，以濺鍍法成膜緩衝層，並使用藍寶石、矽、碳化矽、氧化鋅、磷化鎵、砷化鎵、氧化鎂、氧化錳、及 III 族氮化物系化合物半導體單結晶等作為基板材料的方法，其中亦以藍寶石的 a 面基板為適當（例如，專利文獻 3、4）。

但是，專利文獻 1~4 記載之方法中，具有無法取得充分結晶性之 III 族氮化物半導體的問題。

另一方面，提案於高周波濺鍍法所成膜之緩衝層上，根據 MOCVD 令相同組成的結晶成長的方法（例如，專利文獻 5）。但是，於專利文獻 5 記載之方法中，具有於基板上，無法安定層合良好結晶的問題。

又，提案於基板上以濺鍍法形成緩衝層時，令濺鍍裝置的初期電壓為濺鍍電壓之 110% 以下的方法（例如，專利文獻 6）專利文獻 6 記載之方法中，未使用 MOCVD 法所用昂貴材料，且根據濺鍍法形成緩衝層。

[專利文獻 1]專利第 3026087 號公報。

[專利文獻 2]特開平 4-297023 號公報。

[專利文獻 3]專利第 3440873 號公報。

[專利文獻 4]專利第 3700492 號公報。

[專利文獻 5]特公平 5-86646 號公報。

[專利文獻 6]特開 2001-308010 號公報。

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

上述專利文獻 3 記載之方法為於緩衝層成長後，於氮和氫的構成之混合氣體中退火，又，專利文獻 4 記載之方法，其重要為令緩衝層於 400°C 以上之溫度下以 DC 濺鍍予以成膜。但是，本發明者等人進行致力實驗時，得知以專利文獻 3、4 記載之條件，並無法取得良好結晶性的 III 族氮化物半導體。

此處，專利文獻 1、2 記載之 MOCVD 法為令原料氣體以該原料氣體之分解溫度以上的溫度下分解，並將其分解物於模板上成長的方法，已知成長速度雖低，但可取得結晶性高之膜的方法。

另一方面，濺鍍法為由標的物敲出原子，並將敲出的原子於基板上強制性成膜的方法，雖然成長速度高，但所得之膜若相比於 MOCVD 法則結晶性並不高。因此，以往，主要使用於基板上以 MOCVD 法將緩衝層成膜後，於其上令未摻雜之 GaN 層成長數 μm ，以高其上成長之發光層

的結晶性的方法。

但是，以如上述之 MOCVD 法形成緩衝層的方法，並無法取得充分的結晶性，期望取得的結晶性良好膜之方法。

本發明為鑑於上述課題而完成者，以提供可於基板上，以短時間成長均勻性優良之Ⅲ族氮化物半導體，取得生產性優良，並且具備優良發光特性之元件之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，及Ⅲ族氮化物半導體發光元件，及燈泡為其目的。

（解決問題之手段）

本發明者等人為了解決上述問題而致力檢討之結果，發現經由使用比 MOCVD 法之成膜速度非常高，又，於基板上強制性成膜之濺鍍法等，以電漿將原料活化之方法成膜中間層（緩衝層），又，令 V 族元素之氮原料分壓為適切範圍，則可於基板上成膜出具有特定異向性的配向膜，提高成膜速度且可防止爐內附著物等雜質混入膜中，並完成本發明。

即，本發明為關於下列。

[1] 一種Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其為於基板上，將含有 V 族元素之氣體與金屬材料以電漿活化並且反應成膜出Ⅲ族氮化物化合物所構成的中間層，並於該中間層上，依序層合Ⅲ族氮化物半導體所構成之 n 型半導體層、發光層、及 p 型半導體層之Ⅲ族氮化物半導體發光

元件之製造方法，其特徵為以該 V 族元素作為氮，於成膜該中間層時之該氣體中的氮氣分率為超過 20% 且為 99% 以下之範圍，並且該中間層以單結晶組織型式形成。

[2] 如 [1] 記載之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中成膜該中間層時之該氣體中的氮氣分率為超過 40% 且為 99% 以下之範圍。

[3] 如 [1] 記載之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中成膜該中間層時之該氣體中的氮氣分率為超過 75% 且為 99% 以下之範圍。

[4] 如 [1]~[3] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中根據濺鍍法成膜該中間層。

[5] 如 [4] 記載之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中根據 RF 濺鍍法成膜該中間層。

[6] 如 [5] 記載之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中使用 RF 濺鍍法，令陰極的磁鐵移動並且成膜該中間層。

[7] 如 [4]~[6] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中根據令含 V 族元素之氣體於反應器內流通之反應性濺鍍法成膜該中間層。

[8] 如 [1]~[7] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中該金屬材料為含有 Al 之材料。

[9] 如 [1]~[8] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以 AlN 成膜該中間層。

[10] 如 [1]~[9] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件之

製造方法，其中該基板之溫度為以室溫~1000℃之範圍，形成該中間層。

[11] 如[1]~[9]中任一項之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中該基板之溫度為200~800℃之範圍，形成該中間層。

[12] 如[1]~[11]中任一項之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中於該中間層上，層合該n型半導體層所具備的底層。

[13] 如[12]記載之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以Ga₂N系化合物半導體形成該底層。

[14] 如[13]記載之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以Ga₂N形成該底層。

[15] 如[13]記載之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以AlGa₂N形成該底層。

[16] 如[12]~[15]中任一項之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以分別不同之Ⅲ族氮化物化合物形成該中間層和該底層。

[17] 如[12]~[16]中任一項之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以MOCVD法於該中間層上成膜該底層。

[18] 如[12]~[17]中任一項之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中成膜該底層時之該基板溫度為800℃以上。

[19] 一種Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其為以上述

[1]~[18]中任一項之製造方法所取得。

[20] 一種Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其為於基板上，將含有V族元素之氣體與金屬材料以電漿活化並且反應成膜出Ⅲ族氮化物化合物所構成的中間層，並於該中間層上，依序層合Ⅲ族氮化物半導體所構成之n型半導體層、發光層、及p型半導體層所構成之Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其特徵為該中間層為以該V族元素作為氮，於該氣體中之氮氣分率為超過20%且為99%以下之範圍所成膜者，並且以單結晶組織。

[21] 如[20]記載之Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其為該中間層為以該V族元素作為氮，並且該氣體中氮氣分率為超過40%且為99%以下之範圍所成膜者。

[22] 如[20]記載之Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其為該中間層為以該V族元素作為氮，並且該氣體中的氮氣分率為超過75%且為99%以下之範圍所成膜者。

[23] 如[20]~[22]中任一項之Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為以含有Al之組成。

[24] 如[23]記載之Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為由AlN所構成。

[25] 如[20]~[24]中任一項之Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為以覆蓋該基板表面之至少90%以上般形成。

[26] 如[20]~[25]中任一項之Ⅲ族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為以至少覆蓋該基板之側面般形成。

[27] 如 [20]~[26] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為以覆蓋該基板之側面及裏面般形成。

[28] 如 [20]~[27] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為由單結晶所構成。

[29] 如 [20]~[28] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該中間層之膜厚為以 20~80nm 之範圍。

[30] 如 [20]~[29] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件，其為於該中間層上，層合該 n 型半導體層所具備的底層。

[31] 如 [30] 記載之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該底層為由 GaN 系化合物半導體所構成。

[32] 如 [31] 記載之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該底層為由 GaN 所構成。

[33] 如 [31] 記載之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該底層為由 AlGa_N 所構成。

[34] 一種燈泡，其特徵為使用如上述 [19]~[33] 中任一項之 III 族氮化物半導體發光元件。

(發明之效果)

若根據本發明之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，根據上述構成，以電漿活化原料之方法於基板上成膜出具有單結晶構造的中間層，又，將 V 族元素之氮分壓規定於適切範圍，則可成膜出均勻性良好，並可於其上以 MOCVD 成膜出良好結晶性之 III 族氮化物半導體的中間層

因此，可令基板上結晶性良好之Ⅲ族氮化物化合物所構成的中間層，及Ⅲ族氮化物半導體所構成的半導體層有效率成長，且取得生產性優良廉價，並且具備優良之發光特性的Ⅲ族氮化物半導體發光元件。

【實施方式】

以下，適當參照圖 1~6 說明本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，及Ⅲ族氮化物半導體發光元件、及燈泡之一實施形態。

本實施形態之Ⅲ族氮化物半導體發光元件（以下，簡稱為發光元件）的製造方法，為於基板 11 上，令含有 V 族元素之氣體與金屬材料以電漿活化並反應成膜出Ⅲ族氮化物化合物所構成的中間層 12，並於該中間層 12 上，依序層合Ⅲ族氮化物半導體所構成之 n 型半導體層 14、發光層 15、及 p 型半導體 16 之方法，以該 V 族元素作為氮，於成膜中間層 12 時之該氣體中的氮氣分率為超過 20% 且為 99% 以下之範圍，並且中間層 12 以單結晶組織型式形成的方法。

[發光元件之層合構造]

本實施形態之Ⅲ族氮化物半導體發光元件為於基板 11 上，令含有 V 族元素之氣體與金屬材料以電漿活化並反應成膜出Ⅲ族氮化物化合物所構成的中間層 12，並於該中間

層 12 上，依序層合 III 族氮化物半導體所構成之 n 型半導體層 14、發光層 15、及 p 型半導體層 16 之發光元件，中間層 12 為以該 V 族元素作為氮，且該氣體中之氮氣分率為超過 20% 且為 99% 以下之範圍成膜者，並且以單結晶組織、概略構成。

圖 1 為說明本發明之 III 族氮化物半導體發光元件之一例圖，示出於基板上形成 III 族氮化物半導體之層合半導體之一例的概略剖面圖。

圖 1 例示之層合半導體 10，係於基板 11 上所形成之中間層 12 上，層合 III 族氮化物半導體而成之底層 14a 所構成，於基板 11 上，依序層合中間層 12、底層 14a、n 型接觸層 14b 及 n 型覆蓋層 14c 而成之 n 型半導體層 14、障壁層 15a 及井層 15b 交互層合而成之發光層 15、p 型覆蓋層 16a 及 p 型接觸層 16b 而成之 p 型半導體層 16。

本實施形態之層合半導體 10 為如圖 2 及圖 3 所示之例般，於 p 型半導體層 16 層合透光性正極 17，並於其上形成正極黏著墊 18，並且於 n 型半導體層 14 之 n 型接觸層 14b 所形成的露出區域 14d 層合負極 19 構成發光元件 1。

以下，詳述本實施形態之 III 族氮化物半導體發光元件的層合構造。

『基板』

於本實施形態中，III 族氮化物半導體結晶於表面上外

延成長的基板 11，並無特別限定，可選擇使用各種材料，可列舉例如，藍寶石、SiC、矽、氧化鋅、氧化鎂、氧化錳、氧化銦、氧化錳鋅鐵、氧化鎂鋁、硼化銦、氧化鎵、氧化銻、氧化鋰鎵、氧化鋰鋁、氧化釷鎵、氧化釷鋁、氧化鋁、氧化鎵、氧化鎢、氧化鈦、鉛、鎢、鉬等。

另外，於使用未利用氮成膜中間層、並且以使用氮之方法成膜後述底層，更且，於上述基板材料內，以高溫接觸氮下引起化學性改質之已知的氧化物基板和金屬基板等之情形中，因為本實施形態之中間層為作用為塗覆層，故可有效防止基板的化學性變質。

『中間層』

本實施形態之層合半導體 10 為於基板 11 上，令金屬原料與含 V 族元素之氣體以電漿活化反應，則可成膜出具有 III 族氮化物化合物所構成之單結晶構造的中間層 12。本實施形態般之使用電漿化金屬原料之方法所成膜之膜，具有易取得配向之作用。

LED 和 LD 等之 III 族氮化物半導體元件必須於某一定之決定方向上流過電流。因此，對於 III 族氮化物半導體元件，要求良好的結晶性及配向。III 族氮化物半導體元件為於中間層 12 上外延成長，故中間層 12 亦同樣必須有良好的結晶性及配向。

根據 MOCVD 法令 III 族氮化物半導體成長時，MOCVD 法為將有機金屬分子分解並且將金屬元素層合的方法，故

在配向膜上必須有作為模板的底層。因此，中間層 12 於基板 11 上成長低溫緩衝層之情形中以基板作為底層，故可使用的基板受到限定。

另一方面，根據反應性濺鍍法令 III 族氮化物半導體成長時，於電漿中敲出之荷電粒子並非必定以原子狀態存在，亦以具有一聚物等鍵結之荷電粒子型式存在。此類荷電粒子作為形成膜時之原料。又，此類荷電粒子為具有力矩，故受到濺鍍之電場影響，具有特定之異向性於基板 11 上堆積。根據此異向性，膜為呈現配向構造，故即使使用何種基板，均可經由濺鍍法成膜出配向膜。

中間層 12 為必須覆蓋基板 11 之表面 11a 的至少 60% 以上、較佳為 80% 以上，以覆蓋 90% 以上般形成，就作為基板 11 之塗覆層的機能面而言為佳。又，中間層 12 為以覆蓋表面 11a 之 100%，即，於基板 11 之表面 11a 上無間隙覆蓋般形成為最佳。

若中間層 12 覆蓋基板 11 之表面 11a 的區域變小，則基板 11 大為露出故無法作用為塗覆層，令成長 III 族氮化物半導體結晶之半導體原料與基板之間產生反應，擔心損害中間層 12 上所形成之 n 型半導體層的平坦性。

另外，於基板 11 上形成中間層時，僅覆蓋基板 11 之表面 11a 般形成即可，但以覆蓋基板 11 之表面 11a 及側面般形成亦可。又，以覆蓋基板 11 之表面 11a、側面及裏面般形成，就作為塗覆層的機能面而言為最佳。

MOCVD 法中，由於原料氣體旋轉至基板側面、或裏

面，故後述之Ⅲ族氮化物半導體結晶所構成的各層任一者以 MOCVD 法成膜時，爲了迴避原料氣體與基板的反應，乃以可保護基板側面、或裏面般形成中間層爲佳。

又，中間層 12 爲單結晶構造，由緩衝機能方面而言爲佳。如上述，Ⅲ族氮化物化合物的結晶爲具有六方晶系之結晶，並且形成六角柱作爲基本的組織。Ⅲ族氮化物化合物之結晶可經由控制成膜等之條件，於面內方向亦可令成長的結晶成膜。具有此類單結晶構造的中間層 12 於基板 11 上成膜時，因爲中間層 12 的緩衝機能爲有效作用，故於其上成膜的Ⅲ族氮化物半導體層，爲具有良好配向性及結晶性的結晶膜。

中間層 12 的膜厚爲 20~80nm 之範圍爲佳。經由令中間層 12 的膜厚爲此範圍，則可使得具有良好結晶性的中間層 12，以具有特定異向性之配向膜型式，短時間下於基板 11 上成膜。

若中間層 12 的膜厚未滿 20nm，但擔心具有良好結晶性之膜，無法作爲具有特定異向性的配向膜，並且作爲如上述塗覆層的機能並不充分。

又，以超過 80nm 之膜厚形成中間層 12 時，亦擔心具有良好結晶性之膜無法作爲具有特定異向性的配向膜，並且儘管作爲塗覆層的機能上無變化，但仍令成膜處理時間變長，擔心令生產性降低。

中間層 12 爲含有 Al 之組成爲佳，且由 AlN 之構成爲特佳。

構成中間層 12 的材料，若為一般式 AlGaInN 所示之 III 族氮化物半導體，則何種材料均可使用。更且，V 族亦可為含有 As 和 P 之構成。

中間層 12 為含有 Al 之組成時，其中，亦以 GaAlN 為佳，此時，Al 之組成為 50% 以上為佳。

又，中間層 12 以 AlN 所構成之組成，則可作成良好配向之層。

『層合半導體』

如圖 1 所示般，本實施形態之層合半導體 10 為於基板 11 上，透過如上述的中間層 12，層合氮化物系化合物半導體所構成的 n 型半導體層 14、發光層 15 及 p 型半導體層 16 所構成的半導體層 20。

n 型半導體層 14 為至少具有 III 族氮化物半導體所構成的底層 14a，於中間層 12 上層合底層 14a。

於 III 族氮化物半導體所構成之底層 14a 上，如上述，可構成具有如圖 1 所示之層合半導體 10 之機能性的結晶層合構造。例如，於形成發光元件用之半導體層合構造時，可將摻混 Si、Ge、Sn 等 n 型摻混劑之 n 型導電性層、和摻混鎂等之 p 型摻混劑之 p 型導電性層等予以層合形成層合半導體。又，材料於發光層等可使用 InGaN ，且於覆蓋層等可使用 AlGaIn 。

如此，於底層 14a 上，再形成具有 III 族氮化物半導體結晶層，則可製作發光二極管和雷射二極管、或電子

裝置等之製作中所用之具有半導體層合構造的晶圓。

以下，詳述層合半導體 10。

氮化物系化合物半導體例如以一般式 $Al_xGa_yIn_zN_{1-A}M_A$ ($0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ 、 $0 \leq Z \leq 1$ ，且 $X+Y+Z=1$ 。記號 M 為表示與氮 (N) 不同之第 V 族元素， $0 \leq A < 1$ 。) 所示之氮化鎵系化合物半導體已知許多，於本發明中，包含此等習知之氮化鎵化合物半導體之一般式 $Al_xGa_yIn_zN_{1-A}M_A$ ($0 \leq X \leq 1$ 、 $0 \leq Y \leq 1$ 、 $0 \leq Z \leq 1$ ，且 $X+Y+Z=1$ 。記號 M 為表示與氮 (N) 不同之第 V 族元素， $0 \leq A < 1$) 所示之氮化鎵系化合物半導體可無任何限制使用。

氮化鎵系化合物半導體除了 Al、Ga 及 In 以外可含有其他之 III 族氮化物，視需要，亦可含有 Ge、Si、Mg、Ca、Zn、Be、P 及 As 等之元素。更且，不限於意圖性添加的元素，亦有含有依據成膜條件等所必然含有的雜質。及原料、反應管材質所含之微量雜質的情況。

「n 型半導體層」

n 型半導體層 14，通常，於該中間層 12 上層合，並且由底層 14a、n 型接觸層 14b 及 n 型覆蓋層 14c 所構成。另外，n 型接觸層可兼具底層、及 / 或、n 型覆蓋層，但底層亦可兼具 n 型接觸層、及 / 或、n 型覆蓋層。

(底層)

底層 14a 為由 III 族氮化物半導體所構成，於中間層 12

上層合成膜。

底層 14a 之材料，使用與基板 11 上所成膜之中間層 12 不同之材料亦無妨，但由 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層 ($0 \leq X \leq 1$ 、較佳為 $0 \leq X \leq 0.5$ 、更佳為 $0 \leq X \leq 0.1$) 所構成爲佳。

底層 14a 所用之材料爲使用含有 Ga 之 III 族氮化物化合物，即 GaN 系化合物半導體，特別，適合使用 AlGa_N、或 GaN。

又，底層 14a 係令中間層 12 的結晶性就其原樣不會中斷般，經由遷移令轉位環化，此類材料可列舉上述含有 Ga 的 GaN 系化合物半導體，特別，以 AlGa_N、或 GaN 爲適當。

底層之膜厚爲 $0.1\mu\text{m}$ 以上爲佳，更佳爲 $0.5\mu\text{m}$ 以上，以 $1\mu\text{m}$ 以上爲最佳。此膜厚以上者易取得結晶性良好的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層。

於底層 14a 中，視需要亦可摻混以摻混劑，且亦可不摻混。

於基板 11 使用導電性基板之情形中，如上述，摻混底層 14a，令底層 14a 之層構造於縱方向流過電流，於發光元件的晶片兩面設置電極之構造。

又，於基板 11 使用絕緣性基板情形中，因爲採用於發光元件之晶片的相同面形成電極的晶片構造，故於基板 11 上透過中間層 12 層合之底層 14a 爲未摻混之結晶，且此者結晶性爲良好。

(n 型接觸層)

n 型接觸層 14b 為同底層 14a 由 $Al_xGa_{1-x}N$ 層 ($0 \leq X \leq 1$ 、較佳為 $0 \leq X \leq 0.5$ 、更佳為 $0 \leq X \leq 0.1$) 所構成為佳。又，摻混 n 型雜質為佳，若含有 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19}/cm^3$ 、較佳為 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}/cm^3$ 濃度之 n 型雜質，則就維持與負極之良好歐姆接觸、抑制裂痕發生、維持良好結晶性方面而言為佳。n 型雜質並無特別限定，可列舉例如，Si、Ge 及 Sn 等，較佳為 Si 及 Ge。成長溫度為與底層相同。又，如上述，n 型接觸層 14b 亦可兼具底層之構成。

構成底層 14a 及 n 型接觸層 14b 之氮化鎵系化合物半導體為相同組成為佳，且其合計膜厚為 $0.1 \sim 20 \mu m$ 、較佳為 $0.5 \sim 15 \mu m$ 、更佳為設定於 $1 \sim 12 \mu m$ 之範圍為佳。若膜厚為此範圍，則良好維持半導體的結晶性。

(n 型覆蓋層)

於 n 型接觸層 14b 與後述之發光層 15 之間，設置 n 型覆蓋層 14c 為佳。經由設置 n 型覆蓋層 14c，則可改善 n 型接觸層 14b 之最表面產生之平坦性的惡化。n 型覆蓋層 14c 可由 AlGaN、GaN、GaInN 等所形成。又，亦可作成此些構造之異種接合和複數層合的超晶格構造。於作成 GaInN 時，當然期望比發光層 15 之 GaInN 的帶間隙更大。

n 型覆蓋層 14c 膜厚並無特別限定，較佳為 $5 \sim 500 nm$ 之範圍，更佳為 $5 \sim 100 nm$ 之範圍。

又，n 型覆蓋層 14c 之 n 型摻混濃度為 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 之範圍為佳，更佳為 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 之範圍。

摻混濃度若為此範圍，則就維持良好結晶性及減低發光元件之動作電壓方面而言為佳。

「p 型半導體層」

p 型半導體層 16 通常由 p 型覆蓋層 16a 及 p 型接觸層 16b 所構成。但是，p 型接觸層亦可兼具 p 型覆蓋層。

(p 型覆蓋層)

p 型覆蓋層 16a 為比發光層 15 之帶間隙能量更大之組成，若可對發光層 15 封入載體者則無特別限定，較佳可列舉 $\text{Al}_d\text{Ga}_{1-d}\text{N}$ ($0 < d \leq 0.4$ ，較佳為 $0.1 \leq d \leq 0.3$)。p 型覆蓋層 16a 若由此類 AlGaIn 所構成，則對發光層 15 封入載體方面為佳。p 型覆蓋層 16a 之膜厚無特別限定，較佳為 $1 \sim 400\text{nm}$ ，更佳為 $5 \sim 100\text{nm}$ 。p 型覆蓋層 16a 之 p 型摻混濃度為 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 為佳，且更佳為 $1 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。若 p 型摻混濃度為上述範圍，則不會令結晶性降低且取得良好的 p 型結晶。

(p 型接觸層)

p 型接觸層 16b 為至少含有 $\text{Al}_e\text{Ga}_{1-e}\text{N}$ ($0 \leq e < 0.5$ ，較佳為 $0 \leq e \leq 0.2$ ，更佳為 $0 \leq e \leq 0.1$) 之氮化鎵系化合物半導體層。若 Al 組成為上述範圍，則就維持良好之結晶性

及 p 歐姆電極（參照後述之透光性電極 17）之良好的歐姆接觸方面而言為佳。

又，若 p 型摻混劑含有 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 範圍之濃度，則就維持良好之歐姆接觸、防止裂痕發生、維持良好之結晶性方面而言為佳，更佳為 $5 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 之範圍。

p 型雜質並無特別限定，較佳可列舉例如 Mg。

p 型接觸層 16b 之膜厚並無特別限定，以 10~500nm 為佳，更佳為 50~200nm。若膜厚為此範圍，則發光輸出功率佳。

「發光層」

發光層 15 為層合於 n 型半導體層 14 上並且於其上層合 p 型半導體層 16 之層，如圖 1 所示般，氮化鎵系化合物半導體所構成之障壁層 15a、與含有銦之氮化鎵系化合物半導體所構成之井層 15b 為交互重複層合，且，於 n 型半導體層 14 側及 p 型半導體層 16 側配置障壁層 15a 之順序層合形成。

又，圖 1 所示之例中，發光層 15 為將 6 層之障壁層 15a 與 5 層之井層 15b 交互重複層合，並且於發光層 15 之最上層及最下層配置障壁層 15a，且於各障壁層 15a 間配置井層 15b 所構成。

障壁層 15a 為例如適合使用比含有銦之氮化鎵系化合物半導體所構成之井層 15b 更大帶間隙能量之 $\text{Al}_c\text{Ga}_{1-c}\text{N}$

($0 \leq c < 0.3$) 等之氮化鎵系化合物半導體。

又，於井層 15b 中，含有銦之氮化鎵系化合物半導體可使用例如， $Ga_{1-s}In_sN$ ($0 < s < 0.4$) 等之氮化鎵銦。

又，發光層 15 全體之膜厚並無特別限定，以取得量 2 效果程度之膜厚，即臨界膜厚區域為佳。例如，發光層 15 之膜厚為 1~500nm 之範圍為佳，若為 100nm 前後之膜厚為更佳。膜厚若為上述範圍，則有助於發光輸出功率的提高。

『透光性正極』

透光性正極 17 為於如上述製作之層合半導體 10 之 p 型半導體層 16 上所形成的透光性電極。

透光性正極 17 的材質並無特別限定，可將 ITO ($In_2O_3-SnO_2$) AZO ($ZnO-Al_2O_3$)、IZO (In_2O_3-ZnO)、GZO ($ZnO-Ga_2O_3$) 等之材料以此技術領域所熟知慣用的手段設計。又，其構造亦可無任何限制使用包含先前公知構造的任何構造者。

透光性正極 17 為以大約覆蓋 Mg 摻混 p 型半導體層 16 上之全面般形成亦無妨，且以打開間隙形成格子狀和樹形狀亦可。形成透光性正極 17 後，有時亦施行以合金化和透明化為目的之熱退火，但即使未施行亦無妨。

『正極黏著墊及負極』

正極黏著墊 18 為於上述透光性正極 17 上所形成的電

極。

正極黏著墊 18 的材料習知為使用 Au、Al、Ni 及 Cu 等之各種構造，此些習知材料、構造可無任何限制使用。

正極黏著墊 18 之厚度為 100~1000nm 之範圍內為佳。又，黏著墊之特性上，以厚度大者因令黏著性更加提高，故正極黏著墊 18 之厚度為 300nm 以上為更佳。更且，由製造費用之觀點而言以 500nm 以下為佳。

負極 19 為於基板 11 上，將 n 型半導體層 14、發光層 15 及 p 型半導體層 16 依序層合之半導體層中，連接至 n 型半導體層 14 之 n 型接觸層 14b 般所形成。

因此，形成負極 19 時，除去 p 型半導體層 16、發光層 15 及 n 型半導體層 14 之一部分形成 n 型接觸層 14b 的露出區域 14d，並於其上形成負極 19。

負極 19 之材料為各種組成及構造的負極為習知，此些習知之負極可無任何限制使用，且可以此技術領域熟知之慣用手段設計。

[Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法]

本實施形態之Ⅲ族氮化物半導體發光元件的製造方法為如上述般，於基板 11 上，令含有 V 族元素之氣體與金屬材料以電漿活化反應成膜出Ⅲ族氮化物化合物所構成的中間層 12，並於該中間層 12 上，依序層合 n 型半導體層 14、發光層 15、及 p 型半導體層 16 的方法，令該 V 族元素作為氮，成膜中間層 12 時之該氣體中之氮氣分率為超

過 20%且為 99%以下之範圍，並且中間層 12 以單結晶組織型式形成的方法。

本實施形態之製造方法為於基板 11 上令 III 族氮化物半導體結晶外延成長時，例如，使用濺鍍法，將電漿活化且反應之原料於基板 11 成膜形成中間層 12 的方法，經由令氣體中氮氣分率為上述範圍成膜出中間層 12，則可令具有良好結晶性之中間層 12，以具有特定異向性之配向膜型式，於短時間下於基板 11 上成膜。如此，於中間層 12 上，可令結晶性良好之 III 族氮化物半導體以良好效率成長。

又，本實施形態所示之例中，以濺鍍法形成中間層 12 之後，於其上，以 MOCVD 法形成 n 型半導體層 14 的底層 14a，並以濺鍍法形成 n 型接觸層 14b 及 n 型覆蓋層 14c 之各層，且以 MOCVD 法形成其上之發光層 15，其後，以濺鍍法形成構成 p 型半導體層 16 的 p 型覆蓋層 16a 及 p 型接觸層 16b 之各層的方法。

『中間層之形成』

於基板 11 上成膜中間層 12 時，期望對於基板 11 進行濕式的前處理。例如，對於矽所構成之基板 11，進行熟知之 RCA 洗淨方法等，令表面作成氫終端，則可使得成膜步驟安定。

又，基板 11 入反應器（濺鍍裝置）中之後，於形成中間層 12 之前，可使用逆濺鍍等之方法進行前處理。具體而言，將基板 11 曝露於 Ar 和 N₂ 之電漿中則可整理表

面。

例如，令 Ar 氣體和 N₂ 氣等之電漿作用於基板 11 表面，則可除去基板 11 表面附著的有機物和氧化物。此時，若於基板 11 與室之間外加電壓，則電漿粒子有效率作用至基板 11。

經由對基板 11 施行此類前處理，則可於基板 11 之表面 11a 全面成膜出中間層 12，並且可提高其上成膜之膜的結晶性。

又，對於基板 11 的前處理，於如上述之混合離子成分、和不具有電荷之自由基成分的氛圍氣下進行電漿處理為佳。

此處，由基板表面除去有機物和氧化物之污染物時，例如，於基板表面單獨供給離子成分之情形中，具有能量過強並且對基板表面造成損傷，令基板上成長之結晶品質降低的問題。

於本發明中，對於基板 11 的前處理，使用於混合如上述離子成分和自由基成分之氛圍氣下進行電漿處理的方法，經由對於基板 11 以具有適度能量之反應種作用，則可對基板 11 表面不會造成損害地進行污染物等之除去。取得此類效果之機制，認為係於使用離子成分比例少之電漿抑制對於基板表面造成損傷，並且對於基板表面以電漿作用則可有效除去污染物等。

於基板 11 上成膜中間層 12 的方法，除了以特定之真空度加以高電壓予以放電之濺鍍法以外，可列舉例如，

MOCVD 法、照射高能量密度之雷射令電漿發生之脈衝雷射堆積 (PLD) 法、照射電子射線不令電漿發生的脈衝電子射線堆積 (PED) 法等，可適當選擇使用，但以濺鍍法最簡便且量產亦適當，故為適當之方法。

另外，根據濺鍍法，使用氮氣作為 V 族元素進行成膜時，已知氮為吸黏至標的物 (金屬材料) 表面 (參照 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 68, 357, 1986)。一般，使用金屬材料之標的物進行濺鍍時，若使用 DC 濺鍍法則就成膜效率方面而言為佳，但經由氮附著至標的物而導致標的物表面的電荷上升，具有令成膜速度不安定的可能性，故期望以脈衝 DC 濺鍍法、或 RF 濺鍍法。

濺鍍法中，一般使用於磁場內封入電漿令效率提高之技術，作為無偏移使用標的物之方法，以使用陰極之磁鐵位置於標的物內一邊移動一邊成膜的 RF 濺鍍法為佳。具體的磁鐵運動方法可根據濺鍍裝置而適當選擇，例如，令磁鐵搖動、或者迴轉運動。

圖 5 所示般之 RF 濺鍍裝置 40 中，於金屬標的物 47 的下方 (圖 5 之下方) 配置磁鐵 42，且該磁鐵 42 為經由省略圖示之驅動裝置以金屬標的物 47 的下方搖動。於腔室 41 供給氮氣及氫氣，並於安裝加熱器 44 的基板 11 上，成膜出中間層。此時，因為如上述磁鐵 42 為以金屬標的物 47 的下方搖動，故封入腔室 41 內的電漿移動，除了基板 11 之表面 11a 以外，於側面亦可無不均勻成膜出中間層。

另外，以濺鍍法成膜中間層 12 時，令含氮氣體於反應器內流動之反應性濺鍍法予以成膜的方法，在控制反應下可良好保持結晶性，且可安定再現其良好的結晶性而言為更佳。

又，使用濺鍍法，特別為反應性濺鍍法成膜中間層 12 時，基板 11 之溫度以外的重要參數可列舉氮分壓和爐內的壓力等。

含氮氣體中之氮氣分率，即，氮 (N_2) 與 Ar 之流量相對於氮流量之比，以氮為超過 20% 為佳。若氮為 20% 以下，則氮的存在量少並於基板 11 上析出金屬，中間層 12 並非為 III 族氮化物化合物所要求的結晶構造。又，若氮為超過 99% 之流量比，則 Ar 量過少，令濺鍍速率大幅降低故為不佳。又，含氮氣體中之氮氣分率為超過 40% 且為 99% 以下之範圍為更佳，以超過 75% 且為 99% 以下之範圍為最佳。

本實施形態中，經由將活性氮反應種以高濃度於基板 11 上供給，則可抑制基板 11 上的遷移，如此，可抑制自我組織化，並將中間層 12 作成適切的單結晶組織。於中間層 12，經由適切控制單結晶所構成的組織，則可良好控制其上所層合之 GaN 所構成之半導體層的結晶性。

又，使用濺鍍法成膜中間層 12 時的爐內壓力為 0.2 Pa 以上為佳。若此爐內壓力未滿 0.2 Pa，則發生之反應種所具有的運動能量變得過大，所形成之中間層的膜質不夠充分。又，此爐內的壓力上限並無特別限定，若為 0.8 Pa 以

上，則參與膜配向之二聚物荷電粒子受到電漿中之荷電粒子的相互作用，故爐內壓力為 0.2~0.8Pa 之範圍為佳。

又，成膜中間層 12 時之成膜速率為 0.01nm/s~10nm/s 之範圍為佳。若成膜速率未滿 0.01nm/s，則膜無法變成層並以島狀成長，擔心無法覆蓋基板 11 之表面。若成膜速率為超過 10nm/s，則膜無法變成結晶體而變成非晶質。

成膜中間層 12 時之基板 11 的溫度為室溫~1000℃之範圍為佳，且以 200~800℃之範圍為更佳。若基板 11 的溫度未滿上述下限，則中間層 12 無法覆蓋基板 11 全面，擔心基板 11 表面露出。若基板 11 之溫度為超過上述上限，則金屬原料的遷移過為活潑，擔心由作為緩衝層之機能而言為不適當之層。

另外，本發明所說明之室溫，為亦受步驟環境等影響之溫度，具體的溫度為 0~30℃之範圍。

使用將金屬原料電漿化之成膜法，將混晶成膜作為中間層時，例如，使用含有 Al 等之金屬材料的混合物（不一定，未形成合金亦無妨）作為標的物之方法，並且準備不同材料所構成之二個標的物並同時濺鍍的方法亦可。例如，於成膜出一定組成之膜之情形中，使用混合材料之標的物，於成膜出組成不同之任何種類之膜之情形中，若於室內設置複數的標的物即可。

本實施形態所用之含氮（V 族元素）氣體，一般已知之氮化合物可無任何限制使用，但以氨和氮（N₂）因操作簡單，並且可廉價取得故為佳。

氮為分解效率良好，且可於高成膜速度下成膜，但因反應性和毒性高，故必須有除害設備和氣體檢知器，又，必須令反應裝置所使用構材的材料為化學安定性高。

又，使用氮（ N_2 ）作為原料之情形中，裝置可使用簡便之裝置，但無法取得高反應速度。但是，若以電場和熱等分解氮後導入裝置之方法，則雖比氮低，但可取得工業生產上可利用程度的成膜速度，故若考慮與裝置費用的配合，則為最適當的氮源。

又，如上述，中間層 12 為以覆蓋基板 11 之側面般形成為佳。更且，中間層 12 為以覆蓋基板 11 之側面及裏面般形成為最佳。但是，以先前之成膜方法成膜中間層時，最大必須進行 6 次至 8 次左右的成膜處理，變成為長時間的步驟。其他以外之成膜方法亦考慮未保持基板地設置於室內，將基板全面予以成膜的方法，但於必須將基板加熱之情形中則擔心令裝置變成複雜。

於是，例如，考慮將基板搖動或迴轉運動，使得基板之位置相對於成膜材料之濺鍍方向變更、並且成膜之方法。根據此類方法，可以一次之步驟將基板表面及側面成膜，其次進行對於基板裏面的成膜步驟，則可以共計 2 次之步驟覆蓋基板全面。

又，成膜材料源為由大面積之發生源所產生，且，令材料的發生位置移動，則可不移動基板而令基板全面成膜的方法亦可。此類方法可列舉如上述般，令磁鐵搖動或迴轉運動，將陰極的磁鐵位置於標的物內移動並且成膜的

RF 濺鍍法。又，以此類 RF 濺鍍法進行成膜時，亦可令基板側與陰極側之兩者移動的方法。更且，若將材料發生源之陰極配置於基板附近，令所發生之電漿對於基板非以束狀供給，而以包住基板般供給之構成，則可令基板表面及側面同時成膜。

「半導體層之形成」

本實施形態之製造方法，為於基板 11 上所成膜之中間層 12 上，形成Ⅲ族氮化物半導體所構成的半導體層 20。本例中，於半導體層 20 內，以 MOCVD 法形成 n 型半導體層 14 之底層 14a 之後，以濺鍍法形成 n 型接觸層 14b 及 n 型覆蓋層 14c 之後，以濺鍍法形成 n 型接觸層 14b 及 n 型覆蓋層 14c 之各層，並以 MOCVD 法形成其上的發光層 15，其後，以反應性濺鍍法形成構成 p 型半導體層 16 之 p 型覆蓋層 16a 及 p 型接觸層 16b 之各層。

於本實施形態中，形成半導體層 20 時之氮化鎵系化合物半導體的成長方法並無特別限定，除了上述本實施形態之製造方法及製造裝置之反應性濺鍍法以外，可應用 MOCVD（有機金屬化學氣相成長法）、HVPE（氮化物氣相成長法）MBE（分子射線外延法）等之令氮化物半導體成長的全部已知方法。較佳之成長方法由膜厚控制性、量產性之觀點而言為 MOCVD 法。MOCVD 法中，載體氣體為使用氫（ H_2 ）或氮（ N_2 ），Ⅲ族原料之 Ga 源為使用三甲基鎵（TMG）或三乙基（TEG），Al 源為使用三甲基鋁

(TMA) 或三乙基鋁 (TEA)，In 源為使用三甲基銦 (TMI) 或三乙基銦 (TEI)，V 族原料之 N 源為使用氨 (NH₃)、肼 (N₂H₄) 等。又，摻混劑於 n 型之 Si 原料可利用單矽烷 (SiH₄) 或二矽烷 (Si₂H₆)，Ge 原料可利用鍺烷氣體 (GeH₄)、和四甲基鍺 ((CH₃)₄Ge) 和四乙基鍺 ((C₂H₅)₄Ge) 等之有機鍺化合物。MBE 法中，元素狀之鍺亦可利用作為摻混源。於 p 型中 Mg 原料可使用例如雙環戊二烯基鎂 (Cp₂Mg) 或雙乙基環戊二烯基鎂 (EtCp₂Mg)

如上述之氮化鎵系化合物半導體除了 Al、Ga 及 In 以外，可含有其他 III 族元素之構成，視需要可含有 Ge、Si、Mg、Ca、Zn、Be 等之摻混元素。更且，不限於意圖性添加之元素，亦有含有依據成膜條件等必然含有的雜質、及原料、反應管材質所含之微量雜質的情況。

(n 型半導體層之形成)

形成本實施形態之半導體層 20 時，首先，將 n 型半導體層 14 的底層 14a，使用先前公知的 MOCVD 法於中間層 12 上層合成膜。其次，於底層 14a 上，以濺鍍法成膜 n 型接觸層 14b 及 n 型覆蓋層 14c。此時，n 型接觸層 14b 及 n 型覆蓋層 14c 之各層，可使用相同的濺鍍裝置成膜。

於基板 11 上形成單結晶之 III 族氮化物化合物所構成之底層 14a 的方法，係如本實施形態般，以濺鍍法於基板 11 上形成 AlN 所構成的中間層 12，並於其上，於形成中

間層 12 溫度更高溫下，以 MOCVD 法形成單結晶之 GaN 層的方法。

本實施形態中，以上述方法於基板 11 成膜中間層 12 之後，於成膜底層 14a 之前並無特別必要進行退火處理。但是，一般，Ⅲ族氮化物半導體之成膜以 MOCVD、MBE、VPE 等之氣相化學成膜方法進行時，經過不伴隨成膜的升溫過程及溫度之安定化過程的處理，但於此些過程中 V 族原料多於室內流通，故結果產生退火效果。

又，此時流通之載體氣體可無任何限制用一般物質，且亦可使用 MOCVD 等之氣相化學成膜方法所廣泛使用的氫和氮。但是，使用化學上較活性之氫作為載體氣體時，由於擔心損害結晶性和結晶表面的平坦性，故縮短處理時間為佳。

層合底層 14a 之方法並無特別限定，若如上述各方法般，可生成轉位環化之結晶成長方法，則無任何限制可用。特別，MOCVD 法和 MBE 法、VPE 法因為產生如上述之遷移，可成膜出良好結晶性之膜故為佳。其中，以 MOCVD 法，就可取得結晶性最佳之膜而言為更適合使用。

又，使用濺鍍法亦可成膜出Ⅲ族氮化物半導體所構成的底層 14a 於使用濺鍍法之情形中，相比於 MOCVD 法和 MBE 法等，可將裝置作成簡便之構成。

另外，以濺鍍法成膜底層 14a 之情形中，以 V 族原料（氮）於反應器內流通之反應性濺鍍法予以成膜之方法，

就控制反應可良好保持結晶性，且令此良好結晶性安定再現方面而言為更佳。

成膜底層 14a 時之基板 11 的溫度，即，底層 14a 的成長溫度為 800℃ 以上為佳。其係因經由提高成膜底層 14a 時之基板 11 的溫度而易於產生原子的遷移，並且容易進行轉位的環化，更佳為 900℃ 以上，以 1000℃ 以上為最佳。

又，成膜底層 14a 時之基板 11 的溫度，必須比結晶分解的溫度更加低溫，故以未達 1200℃ 為佳。

因此，上述底層 14a 的成長溫度較佳為 800℃ 以上且未達 1200℃，更佳為 900℃ 以上且未達 1200℃，最佳為 1000℃ 以上且未達 1200℃ 的溫度範圍。若成膜底層 14a 時之基板 11 的溫度為此溫度範圍內，則可取得結晶性良好的底層 14a。

另外，關於底層 14a，為於濺鍍裝置之室內，未供給 Si 等之供體雜質所構成的摻混元素，以未摻混下予以成膜。另一方面，關於 n 型接觸層 14b 及 n 型覆蓋層 14c，為於室內供給供體雜質所構成的摻混元素並成膜，則可取得添加供體雜質且導電性被控制成 n 型的 GaN 層。

(發光層之形成)

於 n 型覆蓋層 14c 上，以先前公知之 MOCVD 法形成發光層 15。如圖 1 例示般，本實施形態所形成的發光層 15 為具有 GaN 障壁層開始至 GaN 障壁層結束的層合構造

，摻混 Si 之 GaN 所構成的 6 層障壁層 15a、與非摻混之 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 所構成的 5 層井層 15b 交互層合形成。

(p 型半導體層之形成)

發光層 15 上，即，作為發光層 15 之最上層的障壁層 15a 上，將 p 型覆蓋層 16a 及 p 型接觸層 16b 所構成的 p 型半導體層 16，使用如上述之本實施形態的製造方法以反應性濺鍍法成膜。

本實施形態中，首先，於發光層 15 (最上層之障壁層 15a) 上形成摻混 Mg 之 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 所構成的 p 型覆蓋層 16a，並於其上，形成摻混 Mg 之 $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ 所構成的 p 型接觸層 16b。此時，於 p 型覆蓋層 16a 及 p 型接觸層 16b 的層合上，可使用相同的濺鍍裝置。

於此些 p 型覆蓋層 16a 及 p 型接觸層 16b 所構成之 p 型半導體層 16 的成膜處理中，使用上述本實施形態之製造方法，於濺鍍室 41 內供給受體雜質 (Mg) 所構成的摻混元素並成膜，則可取得添加受體雜質且導電性被控制成 p 型的 GaN 層 (p 型半導體層 16)。

「透光性正極的形成」

根據如上述之方法，於基板 11 上，於中間層 12 及半導體層層合之層合半導體 10 的 p 型接觸層 16b 上，形成 ITO 所構成的透光性正極 17。

透光性正極 17 的形成方法並無特別限定，可以此技

術領域熟知之慣用手段設置。又，其構造亦可無任何限制使用包含先前公知構造的任何構造者。

又，如上述，透光性正極 17 之材料並非限定於 ITO，可使用 AZO、IZO、GZO 等之材料形成。

又，形成透光性正極 17 後，有時亦施行以合金化和透明化為目的之熱退火，但即使未施行亦無妨。

『正極黏著墊及負極之形成』

於層合半導體 10 上所形成的透光性正極 17 上，再形成正極黏著墊 18。

此正極黏著墊 18 為例如由透光性正極 17 的表面側，依序將 Ti、Al、Au 之各材料，以先前公知之方法層合則可形成。

又，形負極 19 時，首先，將基板 11 上所形成的發光層 15，p 型半導體層 16、及 n 型半導體層 14 的一部分以乾式蝕刻等方法除去，則可形成 n 型接觸層 14b 的露出區域 14d（參照圖 2 及圖 3）。

其次，於此露出區域 14d 上，例如，由露出區域 14d 表面側依序將 Ni、Al、Ti、及 Au 之各材料，以先前公知之方法層合，則可形成 4 層構造的負極 19。

如上述處理，於層合半導體 10 上，設置透光性正極 17、正極黏著墊 18 及負極 19 的晶圓，將基板 11 之裏面研削及研磨作成鏡狀之面後，例如，切斷成 350 μ m 正方的正方形，則可作成發光元件晶片（發光元件 1）。

若根據如上說明之本實施形態之Ⅲ族氮化物半導體發光元件的製造方法，以濺鍍法等之經由電漿將原料活化方法，於基板 11 上成膜出具有單結晶組織的中間層 12，又，將 V 族元素之氮分壓規定於上述範圍。如此，可在短時間成膜出均勻性良好之結晶膜所構成的中間層 12，並且對於任何基板，中間層 12 均可以具有特定異向性之配向膜型式於基板 11 上成膜。又，因為中間層 12 的成膜速度提高，故可防止爐內附著物等之雜質混入膜中。又，中間層 12 以單結晶組織型式成膜，故中間層 12 可有效作用為緩衝層，因此於其上成膜的Ⅲ族氮化物半導體所構成之半導體層 20，為具有良好結晶性的結晶膜。

因此，於基板 11 上可有效率成長出結晶性良好之Ⅲ族氮化物化合物所構成的中間層 12、及Ⅲ族氮化物半導體所構成的半導體層 20，取得生產性優良且廉價，並且具備優良發光特性的Ⅲ族氮化物半導體發光元件 1。

[燈泡]

經由組合如上說明般之本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件與螢光體，則可以業者熟知之手段構成燈泡。自以往，已知經由組合發光元件與螢光體令發光色改變之技術，此類技術可無任何限制採用。

例如，經由適切選定螢光體，則亦可取得比發光元件更長波長的發光，又，經由將發光元件本身之發光波長與經螢光體轉換之波長混合，則亦可作成呈現白色發光的燈

泡。

又，燈泡可使用於一般用途之砲彈型、攜帶之背光用途的側視型、顯示器所使用之頂視型等任何用途。

例如，如圖 4 所示之例般，將同一面電極型之 III 族氮化物半導體發光元件 1 以砲彈型裝配之情形中，於 2 個框內之一者（圖 4 為框 31）接黏發光元件 1，又，將發光元件 1 之負極（參照圖 3 所示之符號 19）以金屬線 34 接合至框 32，並將發光元件 1 之正極黏著墊（參照圖 3 所示之符號 18）以金屬線 33 接合至框 31。其次，以透明樹脂所構成之模件 35 將發光元件 1 的周邊造模，則可作成如圖 4 所示之砲彈型燈泡 3。

又，本發明之 III 族氮化物化合物層合半導體除了上述之發光元件以外，可使用雷射元件和受光元件等之光電轉換元件、或、HDT 和 HEMT 等之電子裝置等。此些半導體元件已知有各種構造，於本實施形態之發光元件 1 之底層 14a 上層合的半導體元件構造，為包含此些習知之元件構造且無任何限制。

[實施例]

其中，根據實施例進一步詳細說明本發明之 III 族氮化物半導體發光元件，但本發明並非僅限定於此些實施例。

圖 1 中，示出本實驗例所製作之 III 族氮化物半導體發光元件之層合半導體的剖面模式圖。

本例中，於藍寶石所構成之基板 11 的 c 面上，使用

RF 濺鍍法形成 AlN 所成之單結晶組織層作為中間層 12，並於其上，使用 MOCVD 法形成 GaN 所成之層作為底層 14a。

首先，將鏡面研磨至僅單面可使用於外延成長程度之藍寶石所構成的基板 11，未特別進行濕式等之前處理，導入濺鍍裝置中。此處，濺鍍裝置可使用具有高周波式電源，又，於標的物內具有可移動磁鐵位置之機構的裝置。

其次，於濺鍍裝置內將基板 11 加熱至 500°C 為止，將氮氣以 15sccm 之流量導入後，將室內之壓力保持於 1.0Pa，並於基板 11 側外加 50W 的高周波偏壓，經由曝露於氮電漿將基板 11 表面洗淨。

其次，基板 11 的溫度為就其原樣，於濺鍍裝置內導入氬及氮氣。其次，將 2000W 之高周波偏壓外加至金屬 Al 標的物側，將爐內的壓力保持於 0.5Pa，以 Ar 氣體流通 5sccm 氮氣流通 15sccm 之條件下（氣體全體中之氮比為 75%），於藍寶石所構成之基板 11 上，成膜出 AlN 所構成的單結晶中間層 12。

標的物內之磁鐵為於基板 11 洗淨時、及成膜時均搖動。

其次，根據預先測定之成膜速度（0.067nm/s），並以規定時間之處理，成膜 40nm 之 AlN（中間層 12）後，令電漿動作停止，且令基板 11 之溫度降低。

又，上述同樣之操作，濺鍍時間為固定，以氬氣通 20sccm 之條件（相對於氣體全體之氮比為 0%），氬氣流

通 16sccm、氮氣流通 4sccm 之條件（相對於氣體全體之氮比為 20%），氫氣流通 12sccm、氮氣流通 8sccm 之條件（相對於氣體全體之氮比為 40%），氫氣流通 8sccm、氮氣流通 12sccm 之條件（相對於氣體全體之氮比為 60%），氫氣流通 4sccm、氮氣流通 16sccm 之條件（相對於氣體全體之氮比為 80%）僅氮氣流通 20sccm 之條件（相對於氣體全體之氮比為 100%）之 6 個水準之條件，於藍寶石所構成之基板上製作成膜出 AlN 所成之中間層的試料。標的物內之磁鐵為於基板 11 之洗淨時、及成膜時均搖動。

其次，根據預先測定之成膜速度，進行規定時間之處理，成膜 40nm 之 AlN（中間層）後，令電漿動作停止，且令基板之溫度降低。

其次，將成膜出中間層 12 的基板 11 由濺鍍裝置中取出，並導入 MOCVD 爐。使用 MOCVD 法以下列手續製作成膜出 GaN 層（Ⅲ族氮化物半導體）的試料。

首先，將基板 11 導入反應爐中。基板 11 為於經氮氣取代之球箱中，載置於加熱用之碳製間隔件上。其次，令爐內流通氮氣後，以加熱器將基板 11 之溫度升溫至 1150℃。確認基板 11 於 1150℃ 之溫度下安定後，打開氮配管之閥，令氮開始於爐內流通。其次，對爐內供給含有三甲基鎵（TMG）蒸氣之氫，並於基板 11 上成膜之中間層 12 上，進行令構成底層 14a 之 GaN 系半導體附著之處理。氮量為調節至 V/Ⅲ 比為 6000。經過約 1 小時令上述 GaN 系

半導體成長後，切換 TMG 管之閥，停止對反應爐內供給原料令成長停止。其次，令 GaN 系半導體之成長終了後，停止對於加熱器之通電，並將基板 11 的溫度降溫至室溫為止。

根據以上之步驟，於藍寶石所構成之基板 11 上形成 AlN 所成的單結晶中間層 12，再於其上，於非摻混下製作形成 2 μ m 膜厚之 GaN 系半導體所構成之底層 14a 的試料。

其次，進行以上述方法成長之非摻混 GaN 層（底層）之 X 射線搖擺曲線（XRC）測定。於此測定中，使用 Cu β 射線 X 射線發生源作為光源，以配向面之（0002）面和垂直面之（10-10）面進行。

一般而言，III 族氮化物半導體之情況，（0002）面之 XRC 光譜半價寬為結晶平坦性（鑲嵌性）的指標，（10-10）面之 XRC 光譜半價寬為結晶之轉位密度（扭轉）的指標。

於圖 6 之圖示及表 1 中，示出以上述各氮濃度成長中間層，並於其上成膜之非摻混 GaN 層（底層）之 X 射線搖擺曲線（XRC）的半價寬。

[表 1]

	N ₂ (%)	氣體分率		GaN (n 型半導體層)		
		Ar	N ₂	(0002) XRC (arcsec)	(10-10) XRC (arcsec)	表面
1	100	0	20	192.5	264.3	鏡面
2	80	4	16	77.8	218.8	鏡面
3	60	8	12	81.0	267.0	鏡面
4	40	12	8	132.8	331.4	鏡面
5	20	16	4	-	-	白濁
6	0	20	0	-	-	白濁

如圖 6 及表 1 所示般，氮濃度為 40%，且使用濺鍍法於基板上成膜出 AlN 所成之中間層之情形中，於其上成膜之非摻混 GaN 層之 (0002) 面的 XRC 光譜半價寬為 132.8arcsec、(10-10) 面之 XRC 光譜半價寬為 331.4arcsec，均為結晶性良好，確認表面為呈現鏡面狀。本例中，以氮濃度為 60~80% 之範圍成膜中間層之情形中，於其上成膜之非摻混 GaN 層的結晶性良好，特別，以氮濃度為 80% 成膜中間層之情形中，於其上成膜之非摻混 GaN 層之 (0002) 面的 XRC 光譜半價寬為 77.8arcsec、(10-10) 面之 XRC 光譜半價寬為 218.8arcsec，得知為最適當的氮濃度。

相對地，以氮濃度為 20% 以下成膜中間層之情形，將 AlN 濺鍍時，於基板上 Al 為就其金屬原樣成膜，中間層的表面變成白濁狀態，不可以測定 X 射線搖擺曲線 (XRC)。

由以上之結果，可知本發明之 III 族氮化物半導體發光

元件為生產性優良，又，具備優良的發光特性。

[產業上之可利用性]

本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件為具有具良好結晶性之Ⅲ族氮化物半導體結晶所構成的表面層。因此，於其上，再形成具有機能之Ⅲ族氮化物半導體結晶層，則可製作具有優良發光特性之發光二極管（LED）雷射二極管（LD）、或電子裝置等之半導體發光元件。

【圖式簡單說明】

圖 1 為模式性說明本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之一例圖，示出層合半導體之剖面構造的概略圖。

圖 2 為模式性說明本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之一例圖，示出平面構造的概略圖。

圖 3 為模式性說明本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之一例圖，示出剖面構造的概略圖。

圖 4 為模式性說明使用本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件構成之燈泡的概略圖。

圖 5 為模式性說明本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法的一例圖，示出濺鍍構造的概略圖。

圖 6 為說明本發明之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之實施例圖，示出底層之（0002）面及（10-10）面中 XRC 光譜半價寬之圖示。

【主要元件符號說明】

1：Ⅲ族氮化物半導體發光元件

10：層合半導體

11：基板

11a：表面

12：中間層

13：底層

14：n型半導體層

14a：底層

15：發光層

16：p型半導體層

17：透光性正極

3：燈泡

18：正極黏著墊

19：負極

20：半導體層

31：框

32：框

33：金屬線

34：金屬線

35：模件

40：RF濺鍍裝置

41：腔室

42：磁鐵

44 : 加熱器

47 : 金屬標的物

46 : 調節箱

48 : 電源

45 : 調節箱

五、中文發明摘要

發明之名稱：Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，及Ⅲ族氮化物半導體發光元件，及燈泡

本發明為以提供取得生產性優良、並且具備優良發光特性之元件之Ⅲ族氮化物半導體發光元件之製造方法，及Ⅲ族氮化物半導體發光元件，及燈泡為其目的。根據本發明之方法為於基板 11 上，令金屬材料與含有 V 族元素之氣體以電漿活化並反應成膜出Ⅲ族氮化物化合物所構成的中間層 12，並於該中間層 12 上，依序層合Ⅲ族氮化物半導體所構成之 n 型半導體層 14、發光層 15、及 p 型半導體層 16 之製造方法，以該 V 族元素作為氮，於成膜中間層 12 時之該氣體中的氮氣分率為超過 20% 且為 99% 以下之範圍，並且中間層 12 以單結晶組織型式形成。

六、英文發明摘要

發明之名稱：METHOD OF PRODUCING GROUP-III NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE, GROUP-III NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE, AND LAMP THEREOF

The object of the present invention is to provide a method of producing a group-III nitride semiconductor light emitting device that enables production of a device having excellent light-emitting properties, and to provide a group-III nitride semiconductor light emitting device and lamp thereof. The method according to the present invention is a production method, including forming an intermediated layer on a substrate 11 by reacting a metal material and a gas that contains a group-V element using a plasma treatment; and providing an n-type semiconductor layer 14, a light-emitting layer 15, and a p-type semiconductor layer 16 in order on the intermediated layer 12, wherein the group-V element is nitrogen, the gaseous fraction of the nitrogen present in the gas is within a range of above 20% to 99%, and the intermediate layer 12 is formed as a single crystal structure.

圖 1

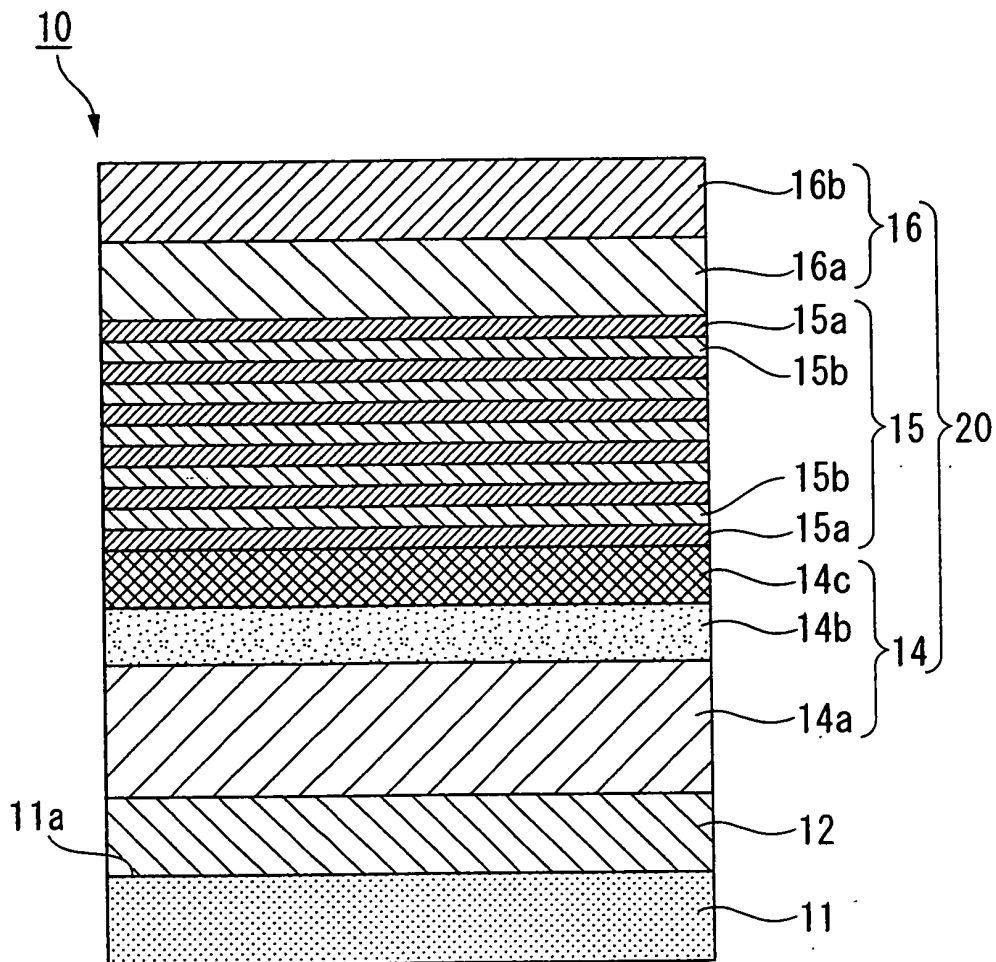


圖2

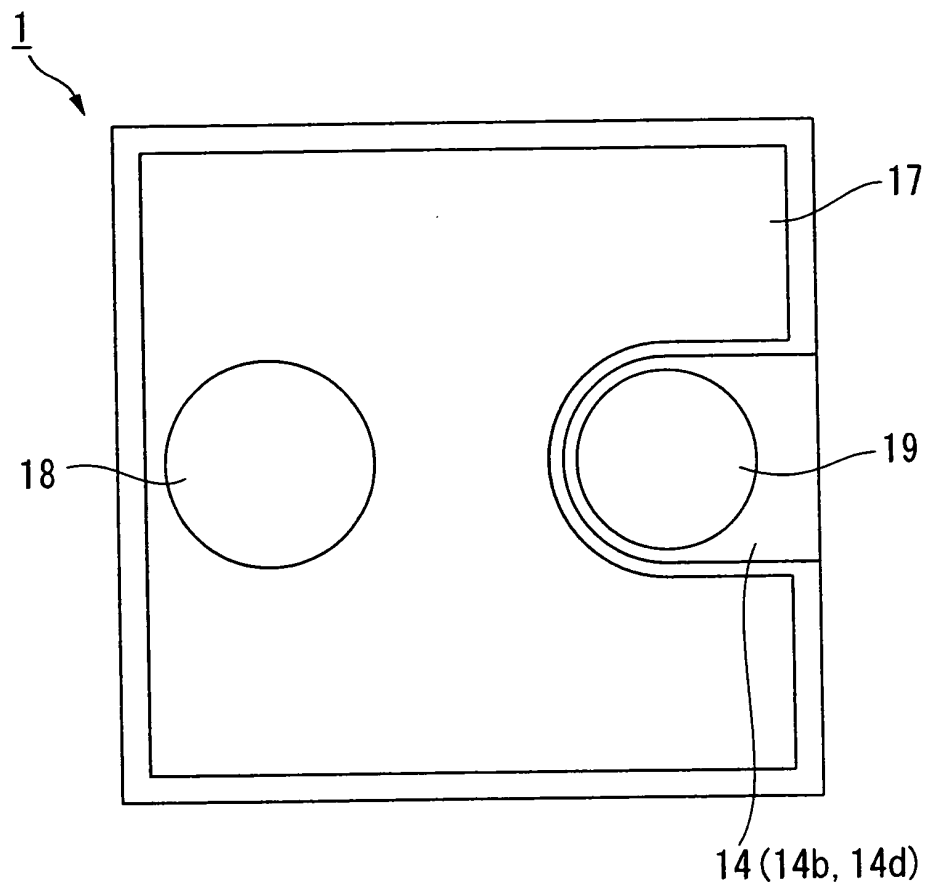


圖3

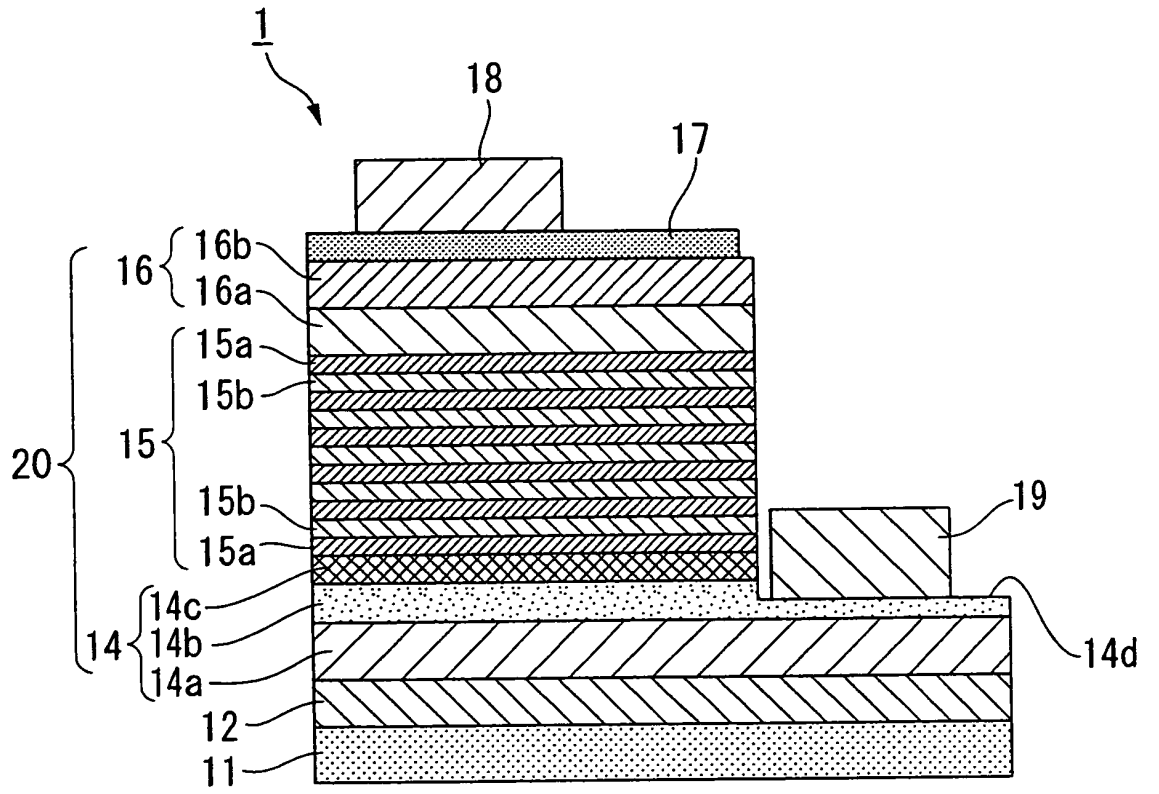


圖4

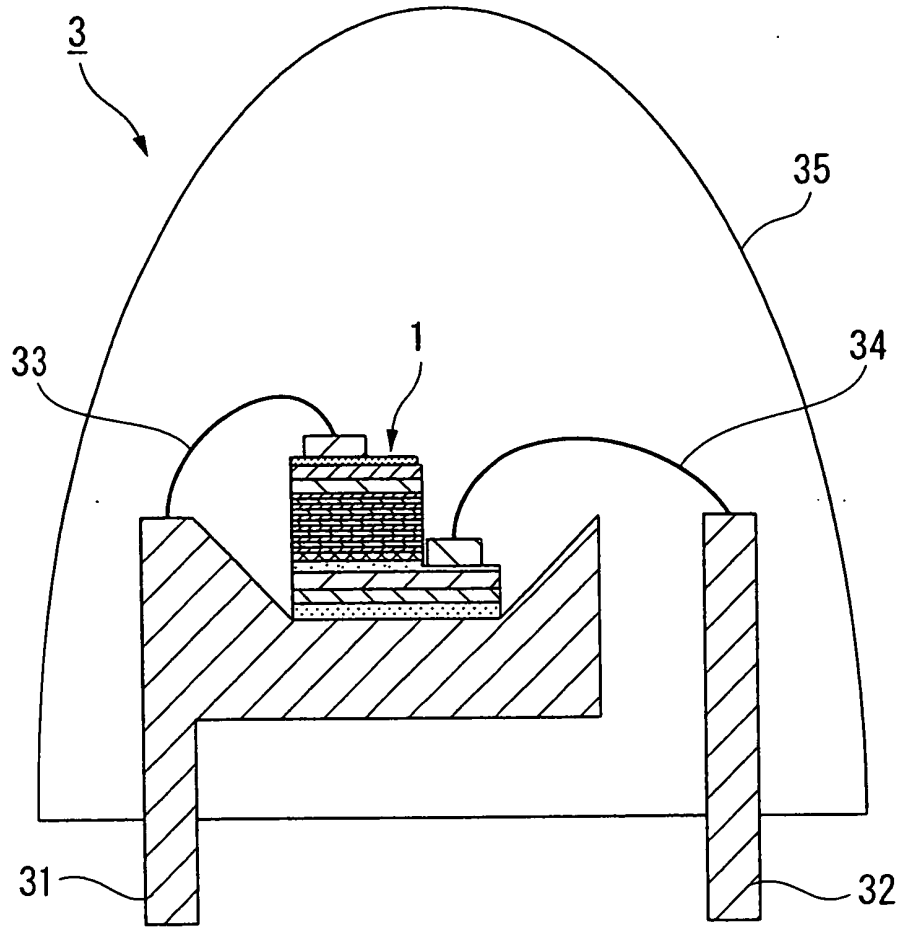


圖5

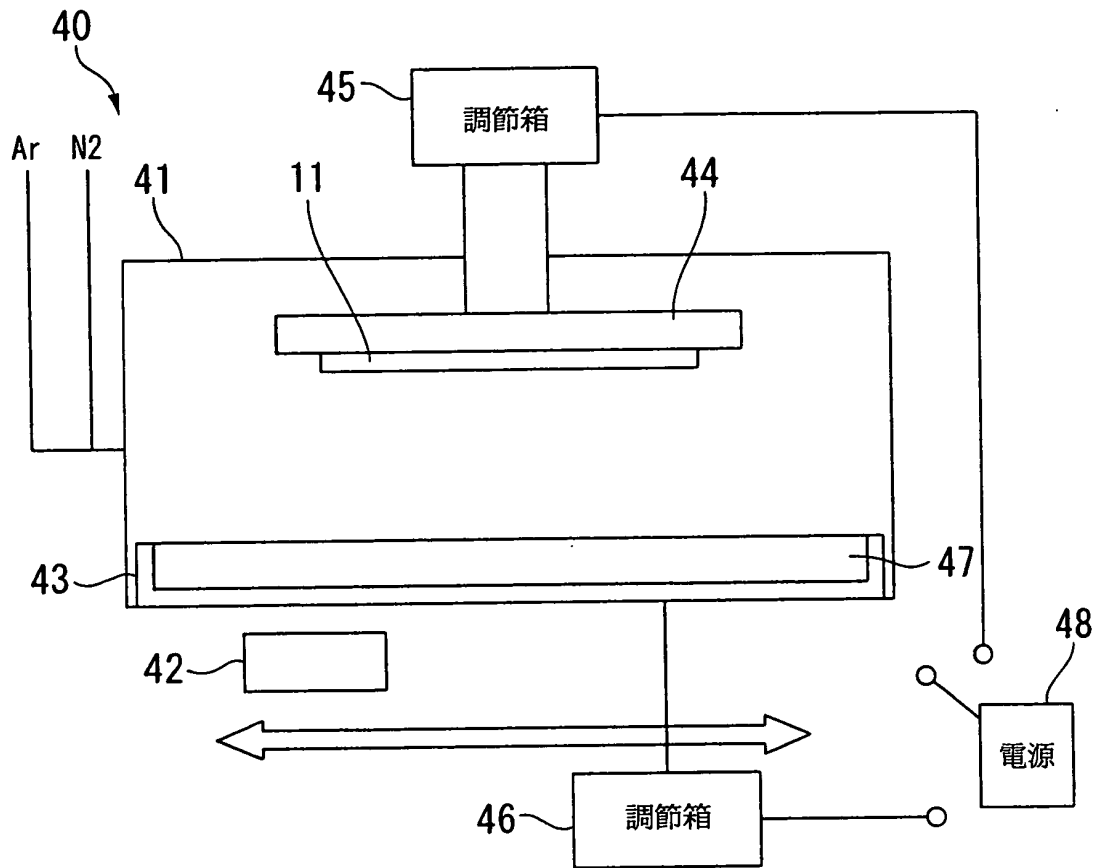
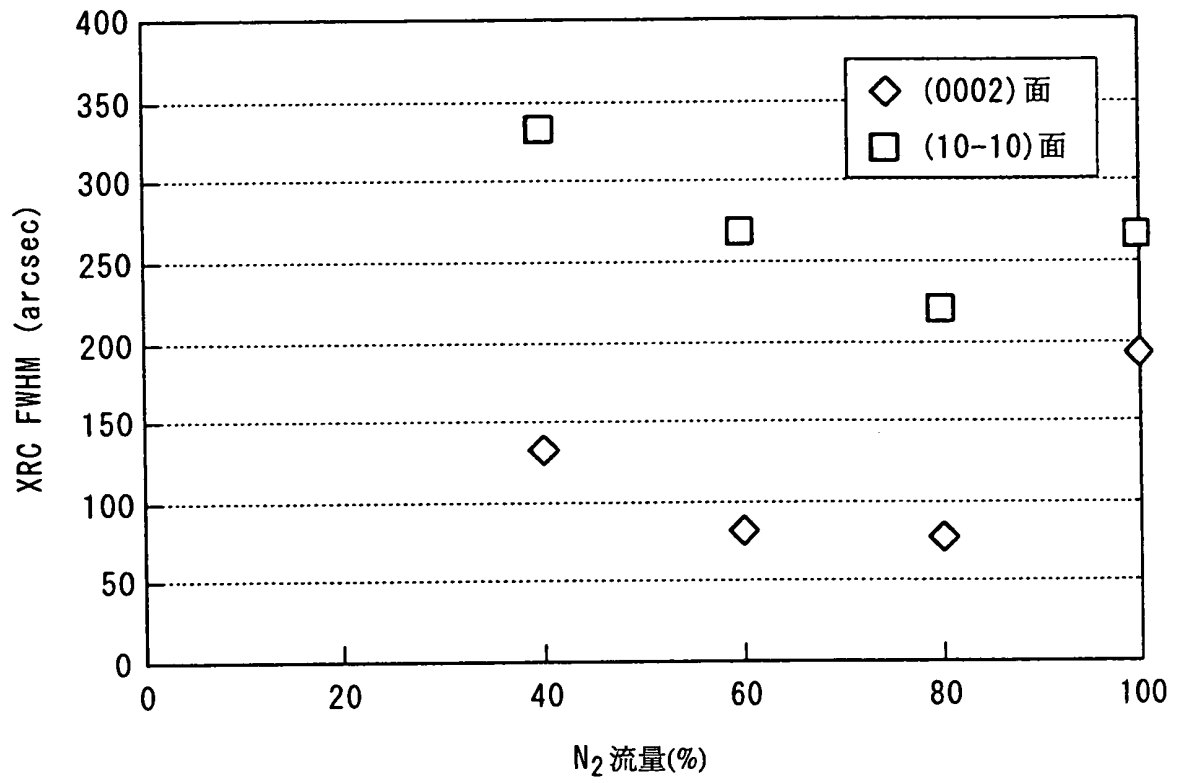


圖6



七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

10：層合半導體，11：基板，11a：表面，
12：中間層，14：n型半導體層，
14a：底層，14b：n型接觸層，
14c：n型覆蓋層，15：發光層，
15a：障壁層，15b：井層，
16：p型半導體層，16a：p型覆蓋層，
16b：p型接觸層，20：半導體層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 096148090 號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 101 年 3 月 21 日修正

十、申請專利範圍

1. 一種 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其為於基板上，將含有 V 族元素之氣體與金屬材料以電漿活化並且反應成膜出 III 族氮化物化合物所構成的中間層，並於該中間層上，依序層合 III 族氮化物半導體所構成之 n 型半導體層、發光層、及 p 型半導體層之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，

其特徵為以該 V 族元素作為氮，於成膜該中間層時之該氣體中的氮氣分率為超過 75% 且為 99% 以下之範圍，並且該中間層以單結晶組織型式形成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中經由濺鍍法成膜該中間層。

3. 如申請專利範圍第 2 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中經由 RF 濺鍍法成膜該中間層。

4. 如申請專利範圍第 3 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中使用 RF 濺鍍法令陰極的磁鐵移動並且成膜該中間層。

5. 如申請專利範圍第 2 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中經由令含 V 族元素之氣體於反應器內流通之反應性濺鍍法成膜該中間層。

6. 如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中該金屬材料為含有 Al 之材料。

7.如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中該基板之溫度為以室溫~1000℃之範圍，形成該中間層。

8.如申請專利範圍第 1 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中於該中間層上，層合該 n 型半導體層所具備的底層。

9.如申請專利範圍第 8 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以 GaN 系化合物半導體形成該底層。

10.如申請專利範圍第 8 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以分別不同之 III 族氮化物化合物形成該中間層和該底層。

11.如申請專利範圍第 8 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中以 MOCVD 法於該中間層上成膜該底層。

12.如申請專利範圍第 8 項之 III 族氮化物半導體發光元件之製造方法，其中成膜該底層時之該基板溫度為 800℃以上。

13.一種 III 族氮化物半導體發光元件，其為於基板上，將含有 V 族元素之氣體與金屬材料以電漿活化並且反應成膜出 III 族氮化物化合物所構成的中間層，並於該中間層上，依序層合 III 族氮化物半導體所構成之 n 型半導體層、發光層、及 p 型半導體層所構成之 III 族氮化物半導體發光元件，其特徵為該中間層為以該 V 族元素作為氮，於該氣體中之氮氣分率為超過 75%且為 99%以下之範圍所成膜者

，並且以單結晶組織。

14.如申請專利範圍第 13 項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為含有 Al 之組成。

15.如申請專利範圍第 13 項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為以覆蓋該基板表面之至少 90% 以上般形成。

16.如申請專利範圍第 13 項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為以至少覆蓋該基板之側面般形成。

17.如申請專利範圍第 13 項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該中間層為以覆蓋該基板之側面及裏面般形成。

18.如申請專利範圍第 13 項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該中間層之膜厚為 20~80nm 之範圍。

19.如申請專利範圍第 13 項之 III 族氮化物半導體發光元件，其為於該中間層上，層合該 n 型半導體層所具備的底層而成。

20.如申請專利範圍第 19 項之 III 族氮化物半導體發光元件，其中該底層為由 GaN 系化合物半導體所構成。

21.一種燈泡，其特徵為使用申請專利範圍第 13 項之 III 族氮化物半導體發光元件。