



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112640123 A

(43) 申请公布日 2021. 04. 09

(21) 申请号 201980055915.3

(22) 申请日 2019.08.30

(30) 优先权数据

2018-164868 2018.09.03 JP

2019-029938 2019.02.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.02.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/034070 2019.08.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/050159 JA 2020.03.12

(71) 申请人 国立大学法人大阪大学

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 市川修平 藤原康文 馆林润

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 任岩

(51) Int.Cl.

H01L 29/207 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

H01L 21/338 (2006.01)

H01L 29/20 (2006.01)

H01L 29/778 (2006.01)

H01L 29/812 (2006.01)

C30B 25/16 (2006.01)

C30B 29/38 (2006.01)

H01L 21/20 (2006.01)

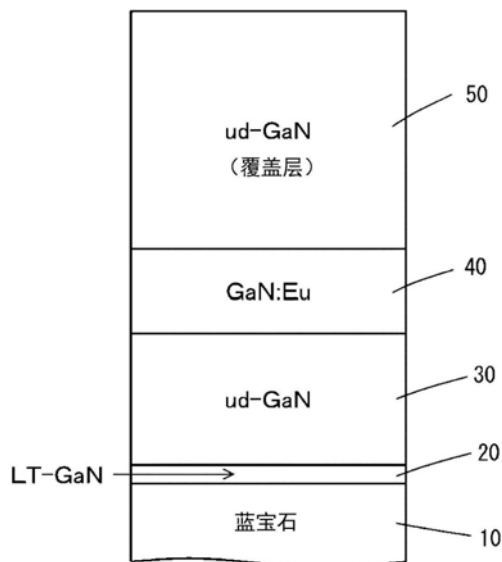
权利要求书2页 说明书12页 附图10页

(54) 发明名称

氮化物半导体器件及其基板、和稀土元素添加氮化物层的形成方法、以及红色发光器件及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种氮化物半导体层的制造技术,在偏角倾斜基板上形成氮化物半导体层来制作半导体器件时,不存在与GaN发生混晶化而招致产生晶格应变、晶体缺陷的风险,另外,使用无需持续性添加的材料,来防止宏观台阶的发生,由此能够稳定地供给高品质的半导体器件。一种氮化物半导体器件,其是在基板上设置氮化物半导体层而构成的氮化物半导体器件,基板为偏角倾斜基板,在基板上设有添加有稀土元素的稀土元素添加氮化物层作为基底处理层,在稀土元素添加氮化物层之上设有氮化物半导体层。



1. 一种氮化物半导体器件,其特征在于,是在基板上设置氮化物半导体层而构成的氮化物半导体器件,

所述基板为偏角倾斜基板,

在所述基板之上,设有添加有稀土元素的稀土元素添加氮化物层作为基底处理层,

在所述稀土元素添加氮化物层之上,设有氮化物半导体层。

2. 根据权利要求1所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

所述稀土元素添加氮化物层是在GaN、InN、AlN、或这些中的任两种以上的混晶中添加有所述稀土元素的层。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

所述稀土元素添加氮化物层中的所述稀土元素的添加浓度为0.001at%~10at%。

4. 根据权利要求1至权利要求3中任一项所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

所述稀土元素添加氮化物层的厚度为0.1nm以上。

5. 根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

所述稀土元素为Eu。

6. 根据权利要求1至权利要求5中任一项所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

所述基板是蓝宝石、SiC、Si中的任意种,或者是包含GaN、InN、AlN、或这些中的任两种以上的混晶的氮化物半导体。

7. 根据权利要求1至权利要求6中任一项所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

所述氮化物半导体器件是发光器件、高频器件、高输出功率器件中的任意。

8. 一种基板,其特征在于,是制作氮化物半导体器件时使用的基板,

在偏角倾斜基板之上,设置添加有稀土元素的稀土元素添加氮化物层而构成。

9. 根据权利要求8所述的基板,其特征在于,

所述稀土元素添加氮化物层是在GaN、InN、AlN、或这些中的任两种以上的混晶中添加有所述稀土元素的层。

10. 根据权利要求8或权利要求9所述的基板,其特征在于,

所述稀土元素添加氮化物层中的所述稀土元素的添加浓度为0.001at%~10at%。

11. 根据权利要求8至权利要求10中任一项所述的基板,其特征在于,

所述稀土元素添加氮化物层的厚度为0.1nm以上。

12. 根据权利要求8至权利要求11中任一项所述的基板,其特征在于,

所述稀土元素为Eu。

13. 根据权利要求8至权利要求12中任一项所述的基板,其特征在于,

所述偏角倾斜基板是蓝宝石、SiC、Si中的任意种,或者是包含GaN、InN、AlN、或这些中的任两种以上的混晶的氮化物半导体。

14. 一种稀土元素添加氮化物层的形成方法,其特征在于,是在偏角倾斜基板之上形成稀土元素添加氮化物层的稀土元素添加氮化物层的形成方法,具备:

在所述偏角倾斜基板之上形成稀土元素未添加的氮化物层的工序;和

在所述稀土元素未添加的氮化物层之上形成稀土元素添加氮化物层的工序,

利用有机金属气相外延法不从反应容器中取出而通过一连串的形成工序进行所述各工序,

并且在900°C~1100°C的温度下进行所述稀土元素添加氮化物层的形成。

15. 一种基板,其特征在於,

是在偏角倾斜基板之上,顺序层叠稀土元素未添加的氮化物层、稀土元素添加氮化物层而形成的。

16. 一种氮化物半导体器件的制作方法,

在利用权利要求14所述的稀土元素添加氮化物层的形成方法形成的稀土元素添加氮化物层之上,形成氮化物半导体层,制作氮化物半导体器件。

17. 一种氮化物半导体器件,其特征在於,

是在偏角倾斜基板之上,顺序层叠稀土元素未添加的氮化物层、稀土元素添加氮化物层、氮化物半导体层而形成的。

18. 一种红色发光器件,其特征在於,

作为活性层形成有:在GaN、InN、AlN或这些中的任两种以上的混晶中添加有Eu或Pr作为稀土元素的稀土元素添加氮化物层,

所述活性层在权利要求8至权利要求13中任一项所述的基板上形成。

19. 一种红色发光器件,其特征在於,

在偏角倾斜基板之上形成有在GaN、InN、AlN或这些中的任两种以上的混晶中添加有Eu作为稀土元素的稀土元素添加氮化物层。

20. 根据权利要求18或权利要求19所述的红色发光器件,其特征在於,

所述稀土元素添加氮化物层是共同添加有氧的稀土元素添加氮化物层。

21. 一种红色发光器件的制造方法,其特征在於,是权利要求19所述的红色发光器件的制造方法,

在偏角倾斜基板之上,利用有机金属气相外延法,形成添加有Eu的稀土元素添加氮化物层。

## 氮化物半导体器件及其基板、和稀土元素添加氮化物层的形成方法、以及红色发光器件及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氮化物半导体器件及其基板、和稀土元素添加氮化物层的形成方法、以及红色发光器件及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,发光二极管(LED:Light Emitting Diode)、激光二极管(LD:Laser Diode)等发光器件被广泛使用。例如LED被用于各种显示器件、以移动电话为首的液晶显示器的背光灯、白色照明等,另一方面,LD作为蓝光光盘用光源被用于高清视频的录制播放、光通信、CD、DVD等。

[0003] 另外,最近,移动电话用MMIC(monolithic microwave integrated circuit:单片微波集成电路)、HEMT(High Electron Mobility Transistor:高电子迁移率晶体管)等高频器件、面向汽车关联的逆变器用功率晶体管、肖特基势垒二极管(SBD)等高输出功率器件的用途扩大。

[0004] 构成这些器件的半导体元件一般通过在蓝宝石等的基板上形成氮化镓(GaN)、氮化铝(AlN)、氮化铟(InN)等氮化物半导体层从而制作。

[0005] 一直以来,作为在基板上形成氮化物半导体层的方法,一般采用在基板的(0001)(c面)上使氮化物半导体层结晶生长的方法,但该方法中,有时由于成膜中产生的应变而发生压电极化,产生不能如当初的期待得到器件特性的问题。即,伴随压电极化的发生,在氮化物半导体层中产生内部电场而电子与空穴的波函数分离,由此氮化物半导体层中的辐射复合概率降低,有时不能体现期待的器件特性。

[0006] 因此,正在研究使用具有相对于c面微倾斜的面的基板(偏角倾斜基板),将该微倾斜面作为成膜面,沿着结晶轴从[0001]方向微倾斜几度的方位生长,使氮化物半导体层发挥降低晶体缺陷密度和提高发光效率等多个优越性,实现器件特性的提高(例如专利文献1)。

[0007] 图8是说明使用了该偏角倾斜基板的结晶生长的图,Ga如图8的下段右侧大圆所示,以沿着仅隔距离 $c$ 相邻的c面的中央部的形式吸附,GaN结晶生长。并且,如图8的下段中央所示,使c面仅倾斜角度 $\theta$ 。其结果是,如图8的上段所示,偏角倾斜基板中的台阶高度(GaN单分子层的厚度)成为 $(c/2)$ ,平台宽度(Ga原子能够扩散的幅度)成为 $(c/2\tan\theta)$ 。

[0008] 然而,在该方法的情况下,明确了若想要实现降低晶体缺陷密度、飞跃性地提高发光效率等而过度增大偏角,则平台宽度急剧变窄,因此出现伴随台阶聚集机制的巨大的宏观台阶,在制作氮化物半导体发光器件、电子器件时,产生不能得到符合设计的器件特性的新的问题。

[0009] 图9是具体示出该偏角与平台宽度的关系的图,纵轴为平台宽度,横轴为偏角 $\theta$ 。由图9可知,平台宽度与偏角的大小呈逆相关的关系,仅仅使偏角 $\theta$ 从 $0.15^\circ$ 变为 $1^\circ$ ,平台宽度就从 $99.0\text{nm}$ 向 $14.9\text{nm}$ 急剧变窄。并且,若该平台宽度过度变窄,则发生台阶聚集而导致出现

台阶高度大的宏观台阶。

[0010] 若出现这样的宏观台阶,则由于台阶附近的原子种(例如Ga)导致的导入效率的差异,而在制作混晶(例如AlGaN)时在结晶内产生强的组成分布,在制作量子阱结构等要求控制在几nm尺度的纳米结构时,对器件特性产生较大影响。特别是在发光器件的领域内,发光波长的严格控制变得困难等,在实用化上有很多课题。

[0011] 另外,对于该宏观台阶而言,即使通过研磨、蚀刻使基板的表面平滑化,若在其上形成氮化物半导体层则会再次出现宏观台阶,因此仍得不到符合设计的器件特性。

[0012] 因此认为,为了按照设计制作高品质、高性能的氮化物半导体发光器件、电子器件,维持了没有宏观台阶的平坦的表面的结晶生长技术不可欠缺,例如,提出了在氮化物中添加铟(In)的技术(非专利文献1)。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2004-335635号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献1:C.K.Shu另4人《Isoelectronic In-doping effect in GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition》、Appl.Phys.Lett.73,641(1998)

## 发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 然而,对于上述的添加In而言,已知存在各种各样的问题点。例如,添加In存在与GaN混晶化而形成InGaN的风险,形成InGaN有招致产生晶格应变、晶体缺陷的风险,因此需要严格的流量控制。另外,除去宏观台阶时,需要In的持续性添加。

[0020] 因此,本发明的课题在于,提供一种氮化物半导体层的制造技术,在偏角倾斜基板上形成氮化物半导体层来制作半导体器件时,不存在像In那样与GaN发生混晶化而招致产生晶格应变、晶体缺陷的风险,另外,使用无需持续性添加的材料来防止宏观台阶的产生,由此能够稳定地供给高品质的半导体器件。

[0021] 用于解决问题的手段

[0022] 本发明人在以添加了作为稀土元素之一的Eu的Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>层(Eu添加Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>层)为发光层的红色发光二极管的制作上成功领先世界,关于以原子水平控制的Eu添加Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>层的有机金属气相外延法(OMVPE法),达到了遥不可及的程度。

[0023] 本发明人在该过程中,得知Eu添加Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>层的表面被平坦化,发现Eu有表面活性剂效应。因此,在偏角倾斜基板上形成氮化物半导体薄膜来制作半导体器件时,在偏角倾斜基板上设置Eu添加Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>层作为基底处理层的情况下,认为可能会发挥Eu的表面活性剂效应,在氮化物半导体层的生长中能够防止宏观台阶的发生,而进行了各种各样的实验和研究。

[0024] 其结果得知,即使是Eu为1at%以下的低添加浓度,偏角倾斜基板的表面上的宏观台阶也会在Eu添加Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>层的生长时急剧降低,并且即使在Eu添加Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>层上以超过5μm的厚度使未添加Eu的Ga<sub>2</sub>N<sub>3</sub>层生长,也不会产生宏观台阶,而以原子水平形成平坦的表面,维持了Eu添加带来的表面平坦化的效果,得到这样的学术上也非常有意义的结果。

[0025] 对于引起像这样通过添加Eu来防止宏观台阶的产生的现象的机理,现在还在探究

中,但推测In的添加促进Ga原子的扩散从而实现平滑化,与此相对,Eu阻碍Ga的扩散而防止宏观台阶的产生,从而发挥优异的表面活性剂效应,使Eu添加GaN层及其上形成的未添加Eu的GaN层的表面平滑化。

[0026] 并且,上述的1at%以下的低添加浓度下的Eu的添加与In的添加不同,无需持续性添加。另外,低添加浓度下的Eu并非像In那样与GaN发生混晶化而形成InGaN,而是按照将GaN的Ga局部地置换的方式添加,因此没有招致发生晶体缺陷的风险而无需严格的流量控制。

[0027] 像这样,无需严格的流量控制和持续性添加在实际的氮化物半导体器件的制作中,可以说其意义非常大。

[0028] 并且,本发明中,通过设置Eu添加GaN层作为基底处理层,能够防止宏观台阶的发生,因此能够稳定地供给不仅适合发光器件、还适合高频器件、高输出功率器件的氮化物半导体器件。

[0029] 并且,对于Eu的优选添加浓度、以及优选的Eu添加GaN层的厚度,进一步进行了实验和研究,结果得知Eu添加GaN层中的Eu的优选添加浓度为0.001~10at%,优选的Eu添加GaN层的厚度为0.1nm以上。需要说明的是,作为该Eu添加GaN层的厚度的上限没有特别规定,但若考虑伴随Eu的表面活性剂效应的表面平滑化的饱和,则认为若有2 $\mu$ m左右的厚度则可以得到充分的效果。

[0030] 需要说明的是,上述之中,作为氮化物举出GaN、作为添加元素举出Eu进行了说明,但本发明人进一步进行实验和研究的结果得知,作为氮化物,即使是GaN以外的AlN、InN等所谓的GaN系的氮化物(包括InGaN、AlGaN等的混晶),也具有与GaN基本同等的化学特性,因此同样可以采用。并且,得知作为添加元素不限于Eu,若为将具有基本同等的化学特性的Sc、Y、以及从La到Lu的镧系元素统称的稀土元素,则在与Eu同等程度的条件下,可以发挥同等的优异的表面活性剂效应。

[0031] 另外,对于基板也进行了研究的结果得知,作为基板,除了蓝宝石以外,即使使用SiC、Si,通过设置Eu添加氮化物层等稀土元素添加氮化物层,也可以得到同样的表面活性剂效应。SiC热导度高而放热性优异,因此适合制造高功率器件。并且,Si廉价,且能够容易地获得大尺寸,因此适合以低价制作氮化物半导体器件。另外,还优选使用包含GaN、InN、AlN、或这些中的任两种以上的混晶的氮化物半导体。

[0032] 技术方案1~技术方案7所述的发明是基于上述见解的发明,技术方案1所述的发明是一种氮化物半导体器件,

[0033] 其是在基板上设置氮化物半导体层而构成的氮化物半导体器件,

[0034] 上述基板为偏角倾斜基板,

[0035] 在上述基板之上,设有添加有稀土元素的稀土元素添加氮化物层作为基底处理层,

[0036] 在上述稀土元素添加氮化物层之上,设有氮化物半导体层。

[0037] 并且,技术方案2所述的发明涉及技术方案1所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

[0038] 上述稀土元素添加氮化物层是在GaN、InN、AlN、或这些中的任两种以上的混晶中添加有上述稀土元素的层。

[0039] 并且,技术方案3所述的发明涉及技术方案1或技术方案2所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

[0040] 上述稀土元素添加氮化物层中的上述稀土元素的添加浓度为0.001~10at%。

[0041] 并且,技术方案4所述的发明涉及技术方案1至技术方案3中任一项所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

[0042] 上述稀土元素添加氮化物层的厚度为0.1nm以上。

[0043] 另外,技术方案5所述的发明涉及技术方案1至技术方案4中任一项所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

[0044] 上述稀土元素为Eu。

[0045] 另外,技术方案6所述的发明涉及技术方案1至技术方案5中任一项所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

[0046] 上述基板是蓝宝石、SiC、Si中的任意种,或者是包含GaN、InN、AlN、或这些中的任两种以上的混晶的氮化物半导体。

[0047] 另外,技术方案7所述的发明涉及技术方案1至技术方案6中任一项所述的氮化物半导体器件,其特征在于,

[0048] 上述氮化物半导体器件是发光器件、高频器件、高输出功率器件中的任意。

[0049] 上述之中,通过在偏角倾斜基板上设置稀土元素添加氮化物层作为基底处理层后,设置稀土元素未添加的氮化物半导体层,来制作氮化物半导体器件。但是,预先制作在偏角倾斜基板上形成了稀土元素添加氮化物层的基板作为基板并提供给第三方,其后接受提供的第三方在该设有稀土元素添加氮化物层的基板上,使未添加稀土元素的氮化物半导体层生长,来制作氮化物半导体器件,也可以得到同样的效果。

[0050] 即,技术方案8所述的发明是一种基板,其特征在于,

[0051] 是制作氮化物半导体器件时使用的基板,

[0052] 在偏角倾斜基板之上,设置添加有稀土元素的稀土元素添加氮化物层而构成。

[0053] 并且,技术方案9所述的发明涉及技术方案8所述的基板,其特征在于,

[0054] 上述稀土元素添加氮化物层是在GaN、InN、AlN、或这些中的任两种以上的混晶中添加有上述稀土元素的层。

[0055] 另外,技术方案10所述的发明涉及技术方案8或技术方案9所述的基板,其特征在于,

[0056] 上述稀土元素添加氮化物层中的上述稀土元素的添加浓度为0.001~10at%。

[0057] 另外,技术方案11所述的发明涉及技术方案8至技术方案10中任一项所述的基板,其特征在于,

[0058] 上述稀土元素添加氮化物层的厚度为0.1nm以上。

[0059] 另外,技术方案12所述的发明涉及技术方案8至技术方案11中任一项所述的基板,其特征在于,

[0060] 上述稀土元素为Eu。

[0061] 另外,技术方案13所述的发明涉及技术方案8至技术方案12中任一项所述的基板,其特征在于,

[0062] 上述偏角倾斜基板是蓝宝石、SiC、Si中的任意种,或者是包含GaN、InN、AlN、或这

些中的任两种以上的混晶的氮化物半导体。

[0063] 上述的本发明涉及的氮化物半导体器件、基板上的添加有稀土元素的氮化物层可以通过如下方式制造：利用有机金属气相外延法 (OMVPE法)，一边改变温度条件，一边在途中不从反应容器中取出而以一连串的工序在偏角倾斜基板上形成稀土元素未添加的氮化物层和稀土元素添加氮化物层。

[0064] 在此，在稀土元素添加氮化物层的形成之前形成稀土元素未添加的氮化物层是由于，像蓝宝石和GaN那样，偏角倾斜基板与氮化物层中晶格常数不同，另外，若考虑偏角倾斜基板中的晶体缺陷的传播等，则优选在偏角倾斜基板与稀土元素添加氮化物层之间设置稀土元素未添加的氮化物层。具体来说，优选设置低温生长的稀土元素未添加的LT (Low Temperature) -氮化物层、以及高温生长的稀土元素未添加的ud (Undoped) -氮化物层这两种稀土元素未添加的氮化物层。

[0065] 通过设置LT-氮化物层，使偏角倾斜基板与氮化物层中的晶格常数匹配，能够防止裂纹的发生。并且，通过设置ud-氮化物层，能够抑制作为晶体缺陷的位错，得到高品质的氮化物的结晶。

[0066] 具体来说，首先，与以往同样，在偏角倾斜基板上形成LT-氮化物层和ud-氮化物层作为稀土元素未添加的氮化物层。其后，将温度变为900~1100℃，在稀土元素未添加的氮化物层之上形成稀土元素添加氮化物层。

[0067] 此时，通过添加的稀土元素的表面活性剂效应，稀土元素添加氮化物层的表面被平坦化。因此，即使在作为基底处理层的稀土元素添加氮化物层之上设置氮化物半导体层来制作氮化物半导体器件，也不会产生宏观台阶，能够稳定地供给发挥优异的器件特性的氮化物半导体器件。

[0068] 并且，对于稀土元素未添加的氮化物层 (LT-氮化物层、ud-氮化物层)、稀土元素添加氮化物层的形成、进而氮化物半导体层的形成而言，在各氮化物层的生长时，可以通过仅设定是否进行温度条件的变更与是否进行稀土元素的添加来进行，因此可以不从反应容器中取出而以一连串的工序进行。

[0069] 需要说明的是，上述之中，还可以通过预先进行到稀土元素添加氮化物层的形成为止，将其作为基板形成氮化物半导体层，从而制作氮化物半导体器件。

[0070] 技术方案14至技术方案17所述的发明是基于上述见解的发明，技术方案14所述的发明是一种稀土元素添加氮化物层的形成方法，其特征在于，

[0071] 是在偏角倾斜基板之上形成稀土元素添加氮化物层的稀土元素添加氮化物层的形成方法，具备：

[0072] 在上述偏角倾斜基板之上形成稀土元素未添加的氮化物层的工序；和

[0073] 在上述稀土元素未添加的氮化物层之上形成稀土元素添加氮化物层的工序，

[0074] 利用有机金属气相外延法，不从反应容器中取出而通过一连串的形成工序进行上述各工序，并且

[0075] 在900~1100℃的温度下进行上述稀土元素添加氮化物层的形成。

[0076] 并且，技术方案15所述的发明是一种基板，其特征在于，

[0077] 是在偏角倾斜基板之上，顺序层叠稀土元素未添加的氮化物层、稀土元素添加氮化物层而形成的。



[0078] 另外,技术方案16所述的发明是氮化物半导体器件的制作方法,

[0079] 在利用技术方案14所述的稀土元素添加氮化物层的形成方法形成的稀土元素添加氮化物层之上,形成氮化物半导体层,来制作氮化物半导体器件。

[0080] 另外,技术方案17所述的发明是氮化物半导体器件,其特征在于,

[0081] 是在偏角倾斜基板之上,顺序层叠稀土元素未添加的氮化物层、稀土元素添加氮化物层、氮化物半导体层而形成的。

[0082] 如上所述,本发明人在以Eu添加Ga<sub>N</sub>层为活性层(发光层)的红色发光二极管的制作上成功领先世界,但对于其发光强度的进一步提高的期望日益增强。

[0083] 本发明人在对这样的红色发光二极管中的发光强度的进一步提高进行的过程中,认为在像以Eu添加Ga<sub>N</sub>层为活性层的红色发光二极管那样利用稀土离子的发光的发光器件中,稀土元素的高浓度掺杂直接有助于发光强度的增大,因此能够以高浓度添加稀土元素的结晶生长技术不可欠缺,进行了具体研究。

[0084] 其结果得知,在氮化物半导体的薄膜生长中,沿着结晶轴从[0001]方向倾斜几度的方位,即,使用偏角倾斜基板进行作为活性层的Eu添加Ga<sub>N</sub>层的结晶生长的情况下,可以得到强的台阶流动生长机制,因此能够进行Eu的高浓度掺杂。

[0085] 具体来说,得知在偏角倾斜基板的微倾斜表面上使Eu添加Ga<sub>N</sub>层生长的情况下,诱发强大的台阶流动生长机制,在整面上促进台阶流动生长,因此即使是超过同轴基板上的Eu添加Ga<sub>N</sub>层的生长中被认为是最佳的生长条件的Eu/Ga的流量比(Eu/Ga比)2.4%的Eu/Ga比,Eu也被高效地导入活性层,Eu添加Ga<sub>N</sub>层在保持Ga<sub>N</sub>膜的品质(高结晶性)的同时生长下去,可以得到极为优异的发光强度。

[0086] 即,以往的同轴基板上的Eu添加Ga<sub>N</sub>层的生长中,伴随Eu的添加浓度变高,特有的小丘结构在表面产生而容易变成粗糙的生长表面,其结果是,招致结晶品质的降低,阻碍了发光强度的提高。另外,在高电流注入、即高激发状态下,发光强度饱和,招致所谓的效率下降现象的发生。因此,以往,在Eu添加Ga<sub>N</sub>层的形成中,对于Eu/Ga比而言2.4%被认为是最佳生长条件,但在本发明中,如上所述,通过在偏角倾斜基板上增加Eu/Ga比使Eu添加Ga<sub>N</sub>层生长,来抑制Eu添加相伴随的形成小丘结构,形成以高浓度导入了Eu的Eu添加Ga<sub>N</sub>层,由此可以得到极为优异的发光强度。

[0087] 对于该发光强度而言,在与Eu一起共同添加O的情况下,使活性层的Eu周边的局部结构的波动大大减少,发光光谱(PL光谱)尖锐化,进一步带来发光强度的提高,因此Eu添加Ga<sub>N</sub>层优选设为Eu、O共同添加Ga<sub>N</sub>层。

[0088] 并且,这样的红色发光器件可以使用事先实施了上述的基底处理的偏角倾斜基板来制作,但鉴于基底处理层也是Eu添加Ga<sub>N</sub>层,优选在偏角倾斜基板上直接形成Eu添加Ga<sub>N</sub>层。即,初期形成的Eu添加Ga<sub>N</sub>层作为偏角倾斜基板的基底处理层发挥功能,在其上形成的Eu添加Ga<sub>N</sub>层作为活性层发挥功能,因此在进行基底处理的环境的状态下,能够以一连串的工序的形式进行基底处理与活性层的形成,能够进行更高效的活性层的形成。另外,能够实现Eu的有效利用,因此可以得到高的材料增益。

[0089] 需要说明的是,这样的发光强度的显著的提高即使使用Pr代替Eu作为添加稀土元素也可以同样得到。该情况下,也可以在偏角倾斜基板上直接形成Pr添加Ga<sub>N</sub>层,但优选在事先实施了基底处理的偏角倾斜基板上形成Pr添加Ga<sub>N</sub>层作为活性层。

[0090] 技术方案18~技术方案22所述的发明是基于上述见解的发明,技术方案18所述的发明是一种红色发光器件,其特征在于,

[0091] 作为活性层形成有:在GaN、InN、AlN或这些中的任两种以上的混晶中添加了Eu或Pr作为稀土元素的稀土元素添加氮化物层,

[0092] 上述活性层在技术方案8至技术方案13中任一项所述的基板上形成。

[0093] 并且,技术方案19所述的发明是一种红色发光器件,其特征在于,

[0094] 在偏角倾斜基板之上形成有在GaN、InN、AlN或这些中的任两种以上的混晶中添加了Eu作为稀土元素的稀土元素添加氮化物层。

[0095] 另外,技术方案20所述的发明涉及技术方案18或技术方案19所述的红色发光器件,其特征在于,

[0096] 上述稀土元素添加氮化物层是共同添加有氧的稀土元素添加氮化物层。

[0097] 另外,技术方案21所述的发明是一种红色发光器件的制造方法,其特征在于,

[0098] 是技术方案19所述的红色发光器件的制造方法,

[0099] 在偏角倾斜基板之上,利用有机金属气相外延法,形成添加有Eu的稀土元素添加氮化物层。

[0100] 发明效果

[0101] 根据本发明,在偏角倾斜基板上形成氮化物半导体层来制作半导体器件时,不存在像In那样与GaN发生混晶化而招致产生晶格应变、晶体缺陷的风险,另外,通过使用无需持续性添加的材料来防止宏观台阶的发生,可以提供能够稳定地供给高品质的半导体器件的氮化物半导体层的制造技术。

## 附图说明

[0102] 图1是表示本发明的一个实施方式涉及的氮化物半导体器件的构成的示意图。

[0103] 图2是表示本发明的一个实施方式中的氮化物半导体器件的形成流程的图。

[0104] 图3是在本发明的一个实施方式中,原位观察相对于向生长中的GaN层照射的激光的自表面的反射强度的结果的图,(a)是偏角倾斜基板中的观察结果,(b)是同轴基板中的观察结果。

[0105] 图4是表示在本发明的一个实施方式中,通过光学显微镜(上段)和AFM显微镜(下段)观察生长后的各Eu未添加GaN层的表面的结果的图,(a)是同轴基板中的观察结果,(b)是偏角倾斜基板中的观察结果。

[0106] 图5是表示在本发明的一个实施方式中,原位观察相对于向生长中的GaN层照射的激光的反射强度的结果的图,(a)是偏角倾斜基板中的观察结果,(b)是同轴基板中的观察结果。

[0107] 图6是表示在本发明的一个实施方式中,通过AFM显微镜观察覆盖层的表面的结果的图,(a)是同轴基板中的观察结果,(b)是偏角倾斜基板中的观察结果。

[0108] 图7是表示在本发明的一个实施方式中,通过(a)光学显微镜、(b)AFM显微镜观察在偏角倾斜基板上设有Eu添加GaN层的试料的表面的结果的图。

[0109] 图8是对使用了偏角倾斜基板的结晶生长进行说明的图。

[0110] 图9是表示偏角与平台宽度的关系的图。

[0111] 图10是表示形成有Eu添加GaN层的红色发光器件的构成的示意图。

[0112] 图11是使用同轴基板形成的Eu、O共同添加GaN层的表面的光学显微镜图像。

[0113] 图12是对使用偏角倾斜基板和同轴基板形成的Eu、O共同添加GaN层的表面状态的差异进行说明的图。

[0114] 图13是表示在室温下测定在同轴基板、和偏角倾斜基板上形成有Eu添加GaN层的红色发光器件的PL光谱的结果的图，(a)表示PL光谱强度(a.u.)与波长(nm)的关系(为He-Cd激光、5mW激发时)，(b)表示激发能量(mW)与波长610~650nm处的PL积分强度(a.u.)的关系。

## 具体实施方式

[0115] 以下，举出具体实施方式，使用附图对本发明进行说明。需要说明的是，以下，作为偏角倾斜基板举出蓝宝石基板为例，作为氮化物举出GaN为例，作为稀土元素举出Eu为例进行说明，但如上所述，并非限定于此。

### [0116] 1. 氮化物半导体器件

[0117] 图1是表示本实施方式涉及的氮化物半导体器件的构成的示意图。图1中，10为蓝宝石基板、40为Eu添加GaN层(GaN:Eu)，在Eu添加GaN层40上形成有覆盖层50。需要说明的是，该覆盖层50是成为氮化物半导体层的Eu未添加GaN层(ud-GaN)。

[0118] 本实施方式中，作为形成覆盖层50时的基底处理层，设有添加有发挥优异的表面活性剂效应的Eu的Eu添加GaN层40，因此在防止了宏观台阶的产生的Eu添加GaN层40之上使覆盖层50生长，即使超过5 $\mu$ m的厚度，也能一边形成以原子水平平坦的表面一边生长。并且，能够充分发挥原本所期待的使用偏角倾斜基板带来的结晶生长的效果，实现器件特性的提高。

[0119] 像这样，在本实施方式中，作为基底处理层设置的Eu添加氮化物层上的表面平坦化的效果在形成于上层的覆盖层(氮化物半导体层)中也得到维持，因此能够稳定地供给不仅适合作为发光器件而且适合作为高频器件、高输出功率器件的氮化物半导体器件。

[0120] 需要说明的是，本实施方式中，如图1所示，在蓝宝石基板10与Eu添加GaN层40之间，设有以475 $^{\circ}$ C左右低温生长的LT-GaN层20、和以1180 $^{\circ}$ C左右高温生长的Eu未添加GaN层(ud-GaN)30这两种Eu未添加GaN层。如上所述，通过设置LT-GaN层20，能够使蓝宝石结晶与GaN结晶中的晶格常数匹配，防止裂纹的发生。并且，通过设置ud-GaN层30，能够抑制作为晶体缺陷的位错导致的影响，控制Eu添加GaN层中的缺陷的发生。

### [0121] 2. 氮化物半导体器件的形成方法

[0122] 接着，对上述的氮化物半导体器件的形成方法进行说明。图2是表示本实施方式中的氮化物半导体器件的形成流程的图。需要说明的是，图2中，上段示出作为原料供给的气体和供给速度，下段示出生长温度(纵轴)与时间(横轴)的关系。

[0123] 本实施方式中，在氮化物半导体器件的形成中，利用OMVPE法。并且，作为Ga原料使用三甲基镓(TMGa)，作为N原料使用氨(NH<sub>3</sub>)。另外，作为Eu原料，使用利用载气(氢气:H<sub>2</sub>)鼓泡的正丙基四甲基环戊二烯基铈(Eu[C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>:EuCp<sup>pm</sup><sub>2</sub>)。

[0124] 并且，如图1所示，在蓝宝石基板10上，按照图2所示的流程依次形成LT-GaN层20、ud-GaN层30、Eu添加GaN层40、覆盖层50。以下，基于图1和图2，进行具体说明。

[0125] (1) LT-GaN层20的形成

[0126] 首先,在调整到压力104kPa的反应容器内,放置以偏角 $1^\circ$ 倾斜的蓝宝石基板10,其后,将反应容器内的温度设为 $475^\circ\text{C}$ ,向反应容器内供给 $\text{NH}_3$ 气体(223mmol/min)和TMGa气体( $52.1\mu\text{mol}/\text{min}$ ),以生长速度 $1.3\mu\text{m}/\text{h}$ ,在蓝宝石基板10上形成厚度30nm的LT-GaN层20。

[0127] (2) ud-GaN层30的形成

[0128] 接着,将反应容器内的温度设为 $1180^\circ\text{C}$ ,向反应容器内供给 $\text{NH}_3$ 气体(179mmol/min)和TMGa气体( $102\mu\text{mol}/\text{min}$ ),以生长速度 $3.2\mu\text{m}/\text{h}$ 在LT-GaN层20上形成厚度 $2\mu\text{m}$ 的ud-GaN层30。

[0129] (3) Eu添加GaN层40的形成

[0130] 接着,将反应容器内的温度设为 $960^\circ\text{C}$ ,向反应容器内供给 $\text{NH}_3$ 气体(179mmol/min)、TMGa气体( $25.6\mu\text{mol}/\text{min}$ )、和 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ 气体( $0.586\mu\text{mol}/\text{min}$ ),以生长速度 $0.78\mu\text{m}/\text{h}$ 在ud-GaN层30上形成厚度40nm的Eu添加GaN层40。

[0131] (4) 覆盖层50的形成

[0132] 接着,将反应容器内的温度再次设为 $1180^\circ\text{C}$ ,向反应容器内供给 $\text{NH}_3$ 气体(179mmol/min)和TMGa气体( $102\mu\text{mol}/\text{min}$ ),以生长速度 $3.2\mu\text{m}/\text{h}$ 在Eu添加GaN层40上形成厚度 $5\mu\text{m}$ 的覆盖层50,作为氮化物半导体器件。

[0133] 需要说明的是,上述之中,作为Eu的原料,使用蒸气压高的 $\text{EuCp}^{\text{pm}}_2$ ,也可以使用 $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Eu}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2$ 、 $\text{Eu}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}]_2$ 等。

[0134] 3. 评价

[0135] (1) 确认偏角倾斜基板中的宏观台阶的发生

[0136] 作为评价试料,在以偏角 $1^\circ$ 倾斜的蓝宝石基板(偏角倾斜基板)上利用OMVPE法使厚度 $7.6\mu\text{m}$ 的Eu未添加GaN层生长。另一方面,为了比较,在不倾斜的蓝宝石基板(同轴基板)上同样地使厚度 $7.6\mu\text{m}$ 的Eu未添加GaN层生长。

[0137] 并且,对于生长中的各GaN层,照射波长633nm的激光,原位观察自表面的反射强度。将结果示于图3。需要说明的是,图3中,(a)是偏角倾斜基板中的观察结果,(b)是同轴基板中的观察结果,左侧的纵轴为反射强度(任意单位),右侧的纵轴为结晶生长温度( $^\circ\text{C}$ ),横轴为结晶生长时间(min)。

[0138] 在同轴基板的情况下,如图3(b)所示,整体上反射强度高,即使结晶生长时间变长也维持一定的水准。与此相对,在偏角倾斜基板的情况下,如图3(a)所示,可知整体上反射强度变低,另外,随着结晶生长时间变长,反射强度进一步降低。认为这是由于,在偏角倾斜基板上形成了氮化物层,因此氮化物层的表面上的平坦性低,随着膜厚变厚,平坦性进一步降低。

[0139] 并且,通过光学显微镜和AFM显微镜(原子力显微镜)观察生长后的各Eu未添加GaN层的表面,评价了其表面状态。将结果示于图4。需要说明的是,图4中,上段表示基于光学显微镜的观察结果,下段表示基于AFM显微镜的观察结果,左侧为(a)同轴基板、右侧为(b)偏角倾斜基板中的观察结果。

[0140] 如图4所示,在同轴基板的情况下,未观察到宏观台阶,表面平坦。与此相对,在偏角倾斜基板的情况下,观察到通过台阶聚集产生的巨大的宏观台阶,在表面产生波状结构而平坦性受损。

[0141] (2) Eu未添加GaN层上的平坦性的评价

[0142] 接着,作为评价试料,在与上述同样的基板(偏角倾斜基板和同轴基板)上,使厚度30nm的LT-GaN层、厚度2 $\mu$ m的ud-GaN层、厚度40nm的Eu添加GaN层和厚度5 $\mu$ m的覆盖层(ud-GaN层)生长。另一方面,为了进行比较,在各基板上,使ud-GaN层生长到总厚成为相同厚度为止。

[0143] 并且,与上述同样地,原位观察各层的生长中的反射强度,并且通过AFM显微镜和光学显微镜观察生长后的最上层处的各GaN层的表面,评价了其表面状态。

[0144] 图5中示出反射强度的观察结果。需要说明的是,图5中,上段为(a)偏角倾斜基板中的观察结果,下段为(b)同轴基板中的观察结果,左侧为全部工序中的观察结果,右侧为覆盖层的生长中的观察结果。并且,实线为具有Eu添加GaN层的试料中的观察结果,虚线为仅ud-GaN层的试料中的观察结果。

[0145] 在同轴基板的情况下,如图5(b)所示,具有Eu添加GaN层的试料中的反射强度与仅ud-GaN层的试料中的反射强度没有太大变化,即使结晶生长时间变长也维持在一定的水准。与此相对,在偏角倾斜基板的情况下,如图5(a)所示,通过设置Eu添加GaN层,与仅ud-GaN层的试料相比,反射强度急剧改善。由该结果可知,在形成覆盖层时,Eu添加GaN层的生长对平坦性的改善产生很大影响。

[0146] 图6中,示出通过AFM显微镜观察覆盖层的表面的结果。需要说明的是,在此,示出设有Eu添加GaN层的试料中的观察结果,(a)为同轴基板中的观察结果,(b)为偏角倾斜基板中的观察结果。

[0147] 由图6可知,通过在偏角倾斜基板上设置Eu添加GaN层,而成为与同轴基板同等程度的表面状态。

[0148] 图7中,示出通过(a)光学显微镜、(b)AFM显微镜观察在偏角倾斜基板上设有Eu添加GaN层的试料的表面的结果。

[0149] 由图7可知,通过设置Eu添加GaN层,覆盖层的表面被平滑化,其表面粗糙度RMS变成0.15nm而非常小。该结果表示,通过Eu的添加而防止了宏观台阶的发生,形成了以原子水平具有平坦的表面的GaN层,显示出Eu的优异的表面活性剂效应。

[0150] 需要说明的是,上述之中,举出在偏角倾斜基板上使Eu添加GaN层生长,在其上设置覆盖层的例子,对其表面活性剂效应进行了说明,也可以将Eu添加GaN层与ud-GaN层以成对的形式多次层叠,由此,能够实现表面状态的进一步平滑化。

[0151] 4. 向半导体器件的应用

[0152] 如上所述,在本实施方式中,通过在偏角倾斜基板上设置Eu添加GaN层,能够提供低缺陷密度的基板。因此,与以往相比,能够飞跃性地实现高发光效率的蓝色、绿色LED。另外,由于在偏角倾斜基板上实现了低位错密度,能够实现漏电流少的元件,能够制作高可靠度的氮化物功率器件。

[0153] 5. 红色发光器件

[0154] 接着,对本实施方式涉及的红色发光器件进行详细说明。

[0155] (1) 现有技术的问题点

[0156] 最初,对于现有的同轴基板上的Eu添加GaN层的生长中的问题点进行说明,具体来说,对于Eu添加GaN层的最佳的生长条件为何认为是Eu/Ga比为2.4%进行说明。

[0157] 首先,作为评价用试料,在同轴基板上使Eu/Ga比变为2.4%、3.5%、7.1%,制作形成有Eu、O共同添加GaN层的红色发光器件。

[0158] 具体来说,最初,在同轴蓝宝石基板上,使厚度几 $\mu\text{m}$ 左右的无添加GaN层(LT-GaN层和ud-GaN层)生长,其后,作为Ga原料导入TMGa,作为N原料导入 $\text{NH}_3$ ,作为Eu原料以规定的Eu/Ga比导入利用载气(与氧气一起供给)鼓泡的 $\text{EuCp}^{\text{DM}}_2$ ,使厚度300nm左右的Eu、O共同添加GaN层生长。并且,最后,使厚度10nm的ud-GaN层生长,完成三种红色发光器件的制作(参照图10)。

[0159] 图11是在所得到的三种评价用试料中形成的Eu、O共同添加GaN层的表面的光学显微镜图像。由图11可知,在同轴蓝宝石基板的情况下,随着Eu/Ga比按照2.4%、3.5%、7.1%变大,而失去表面平坦性,特别是在从3.5%向7.1%变化的情况下,结晶生长表面急剧地劣化。

[0160] 并且,在图12的上段,比图11提高光学显微镜的倍率示出在Eu/Ga比3.5%和7.1%这两种情况下得到的Eu、O共同添加GaN层的表面状态。由图12可知,在同轴基板上形成Eu、O共同添加GaN层的情况下,活性层螺旋生长,因此随着Eu/Ga比变高,形成大量螺旋小丘而招致表面的粗糙。

[0161] 另外,图13中示出在室温下测定在同轴基板上形成的Eu添加GaN层的PL光谱的结果。需要说明的是,图13中,(a)表示PL光谱强度(a.u.)与波长(nm)的关系(He-Cd激光、5mW激发时),(b)表示激发能量(mW)与波长610~650nm处的PL积分强度(a.u.)的关系。

[0162] 由图13(a)可知,在同轴基板的情况下,随着Eu/Ga比变大,发光中心的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的发光峰上升。但是,另一方面,如图13(b)所示,在强激发下,即使增大Eu/Ga比,发光的饱和现象增强,Eu/Ga比为7.1%时与3.5%的情况相比,发光强度还略微减小。

[0163] 因此,还考虑到Eu添加GaN层的表面状态,以往,在同轴基板上使Eu添加GaN层生长时的最佳的生长条件是Eu/Ga比为2.4%,对于进一步提高Eu/Ga比,认为存在问题。

[0164] (2) 在偏角倾斜基板上形成的Eu添加GaN层

[0165] 接着,作为本实施方式,对于在偏角倾斜基板上形成Eu添加GaN层的情况下的表面状态和发光强度进行说明。

[0166] 本发明人着眼于如上所述在氮化物半导体的薄膜生长中沿着结晶轴从[0001]方向微倾斜几度的方位进行结晶生长的情况下可以得到强大的台阶流动生长机制,在偏角倾斜基板上形成了Eu添加GaN层。

[0167] 具体来说,在沿m轴方向具有 $2^\circ$ 的偏角的微倾斜(0001)蓝宝石基板上,与上述的同轴基板上同样地制作Eu/Ga比为3.5%和7.1%的这两种红色发光器件。

[0168] 在图12的下段示出所得到的Eu、O共同添加GaN层的表面状态。由图12可知,在偏角倾斜基板的情况下,活性层的生长不是通过螺旋生长而是通过台阶流动生长进行的,因此抑制了螺旋小丘的形成,即使Eu/Ga比变高,也在保持高结晶性的同时活性层生长。

[0169] 另外,图13中,一并示出在偏角倾斜基板上以Eu/Ga比3.5%形成的Eu添加GaN层的PL光谱测定结果。由图13(a)可知,在偏角倾斜基板的情况下,即使将Eu/Ga比设为3.5%,也得到了同轴基板未得到的强发光强度。另外,由图13(b)可知,发光的饱和现象受到抑制,相对于以往的同轴基板(Eu/Ga比2.4%),发光强度提高了2.04倍。

[0170] 确认了这样的发光强度的提高是由于,即使是相同Eu/Ga比,Eu向活性层的导入提

高, Eu添加GaN层中的Eu浓度变高, 因此通过在偏角倾斜基板上形成Eu添加GaN层, 能够形成高Eu浓度的Eu添加GaN层, 有望作为实现发光强度的提高的方法。

[0171] (3) 本实施方式涉及的红色发光器件的实用性

[0172] 如上所述, 在本实施方式涉及的红色发光器件中, 能够在偏角倾斜基板上形成高Eu浓度的Eu添加GaN层, 能够直接有助于体现强发光强度, 因此能够制作高效率的红色发光器件, 通过应用于以GaN系材料为中心进行开发的可见光区域的半导体LED, 能够实现高亮度的发光二极管。另外, 近年备受关注的以包含红色发光层的稀土类添加半导体层为活性层的激光二极管的开发中, 通过Eu等的稀土元素的高浓度添加, 能够实现高的材料增益。

[0173] 以上, 基于实施方式说明了本发明, 但本发明不限于上述的实施方式。在与本发明相同和等同的范围内, 能够对上述实施方式加以各种变更。

[0174] 附图标记说明

[0175] 10 蓝宝石基板

[0176] 20 LT-GaN层

[0177] 30 ud-GaN层

[0178] 40 Eu添加GaN层

[0179] 50 覆盖层

[0180] c c面间的距离

[0181]  $\theta$  偏角

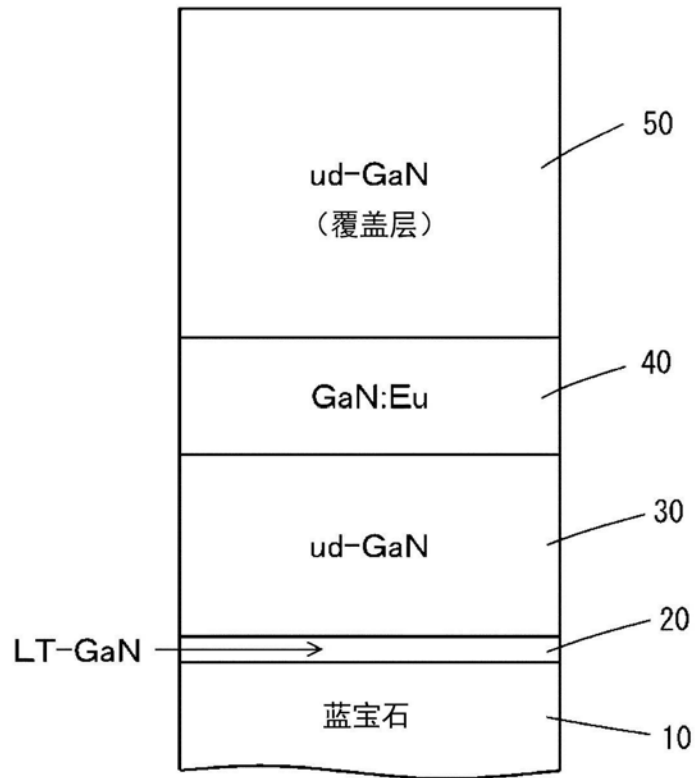


图1



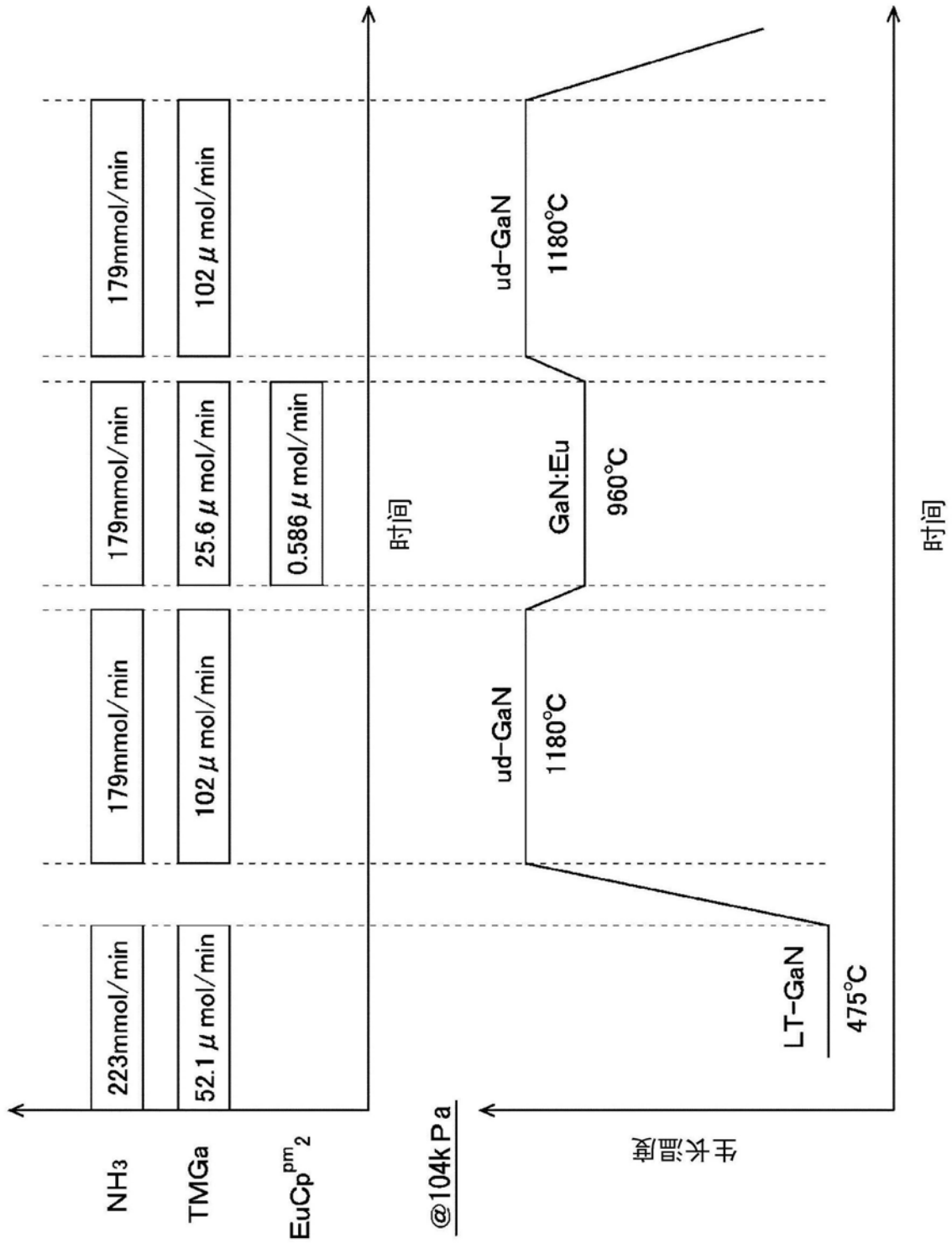


图2

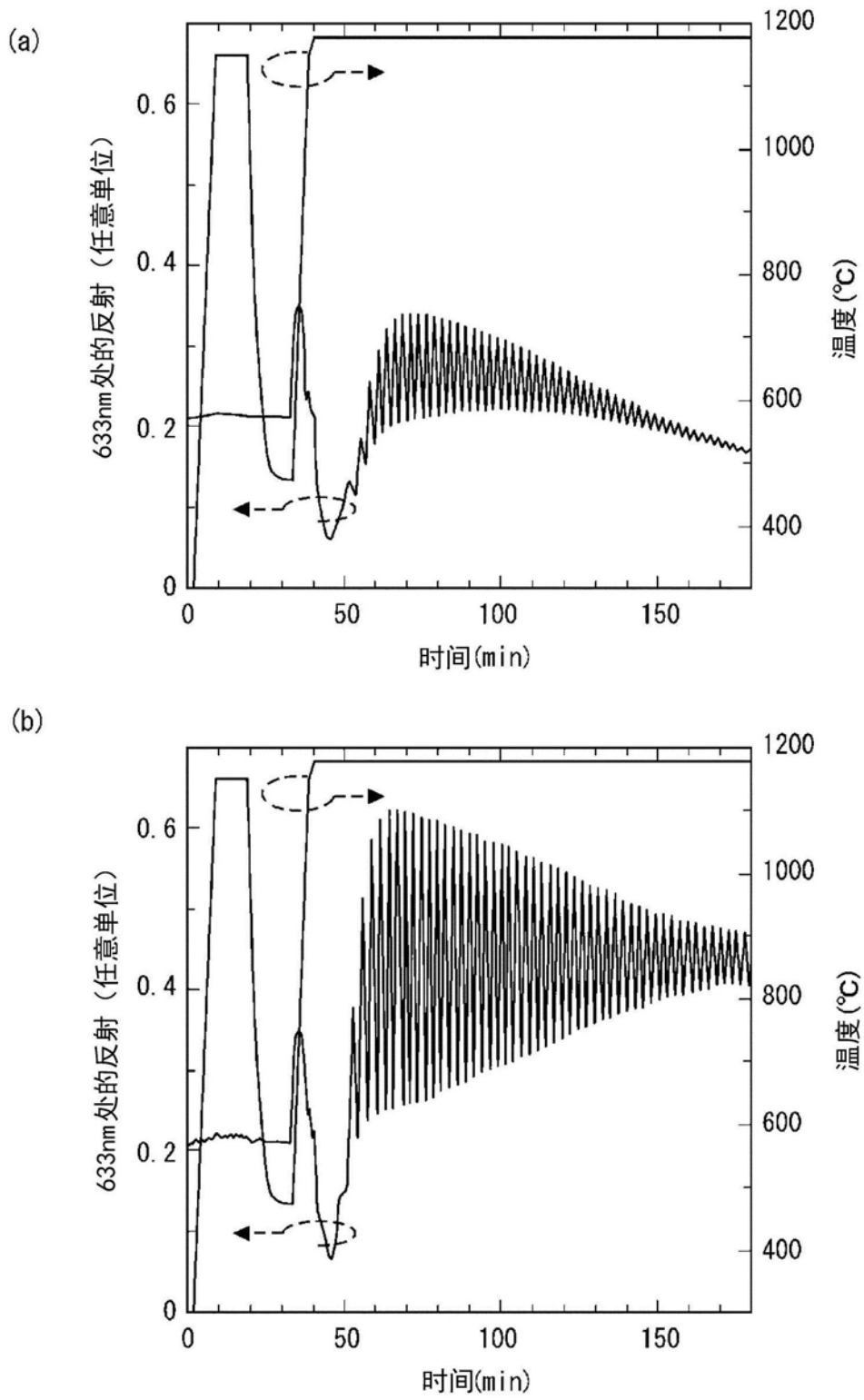


图3

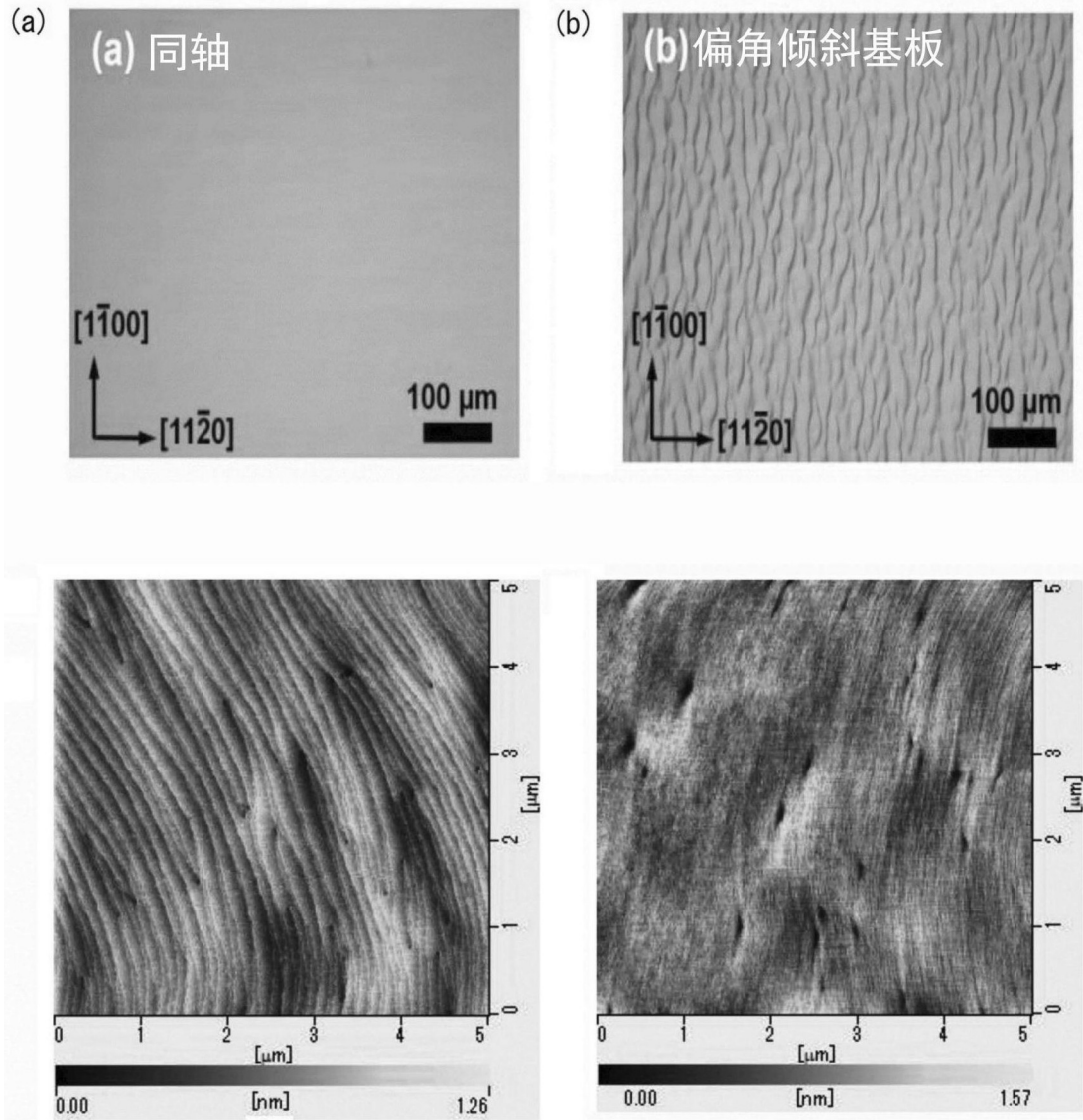


图4

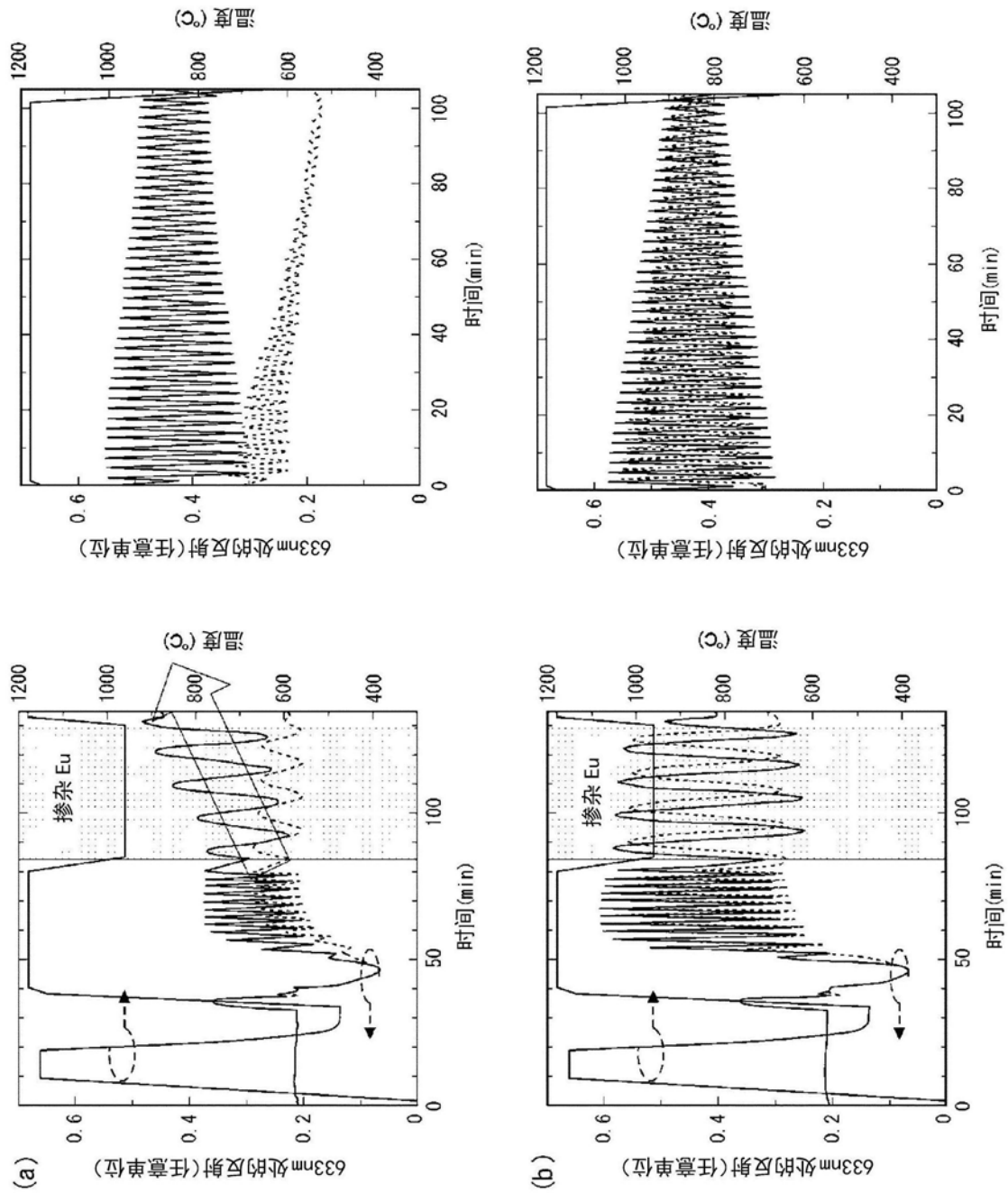


图5

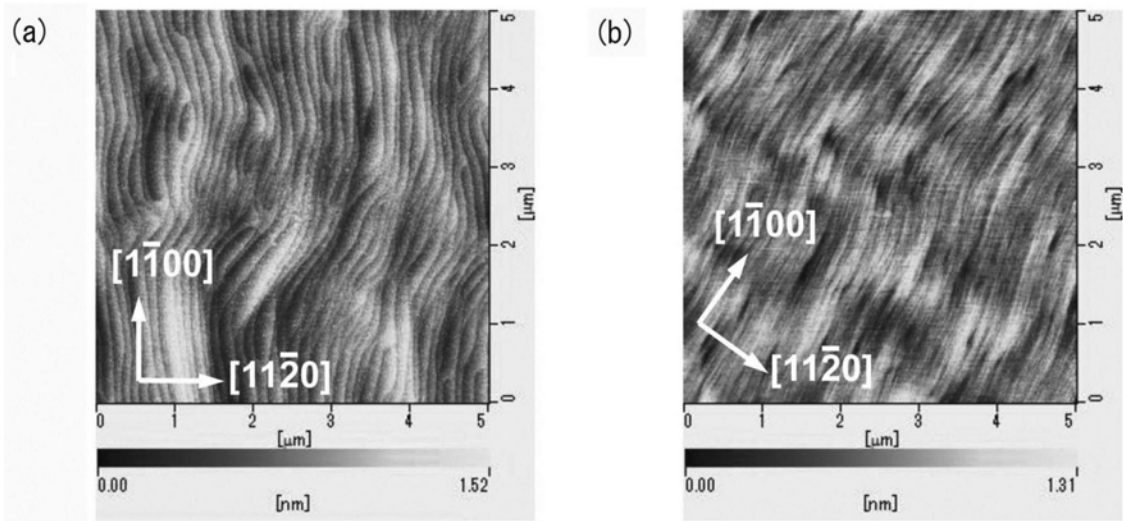


图6

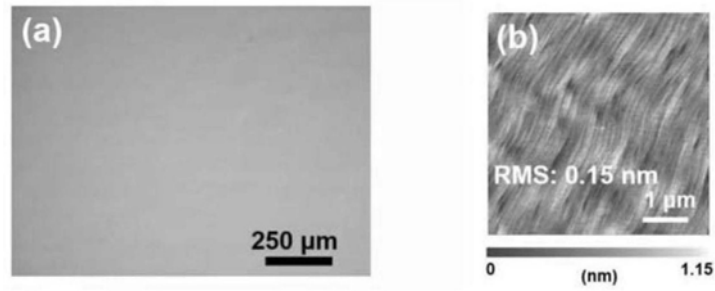


图7

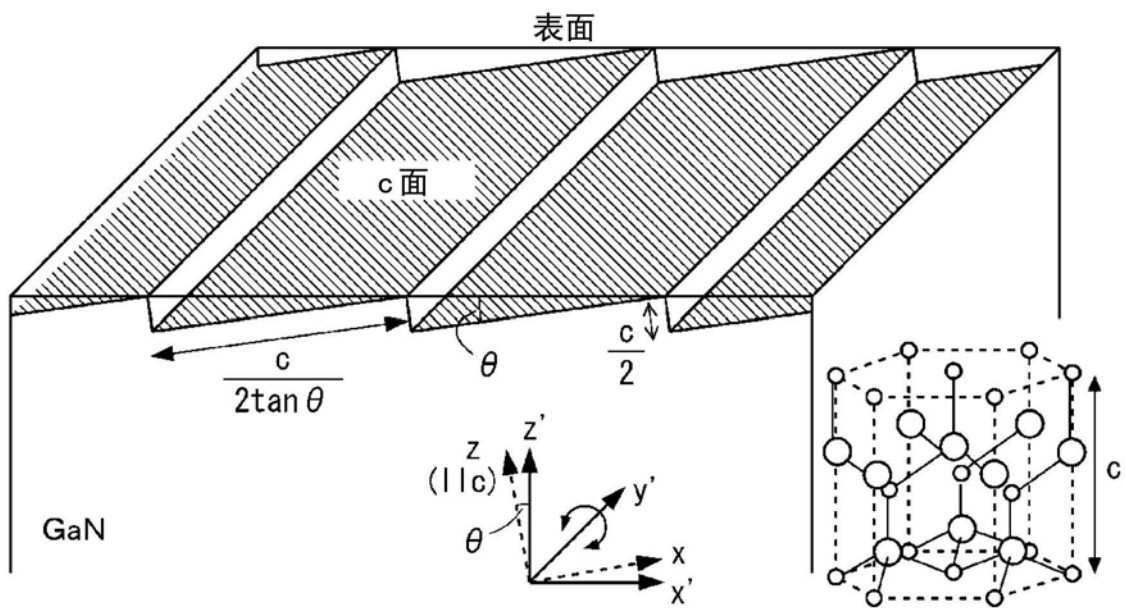


图8

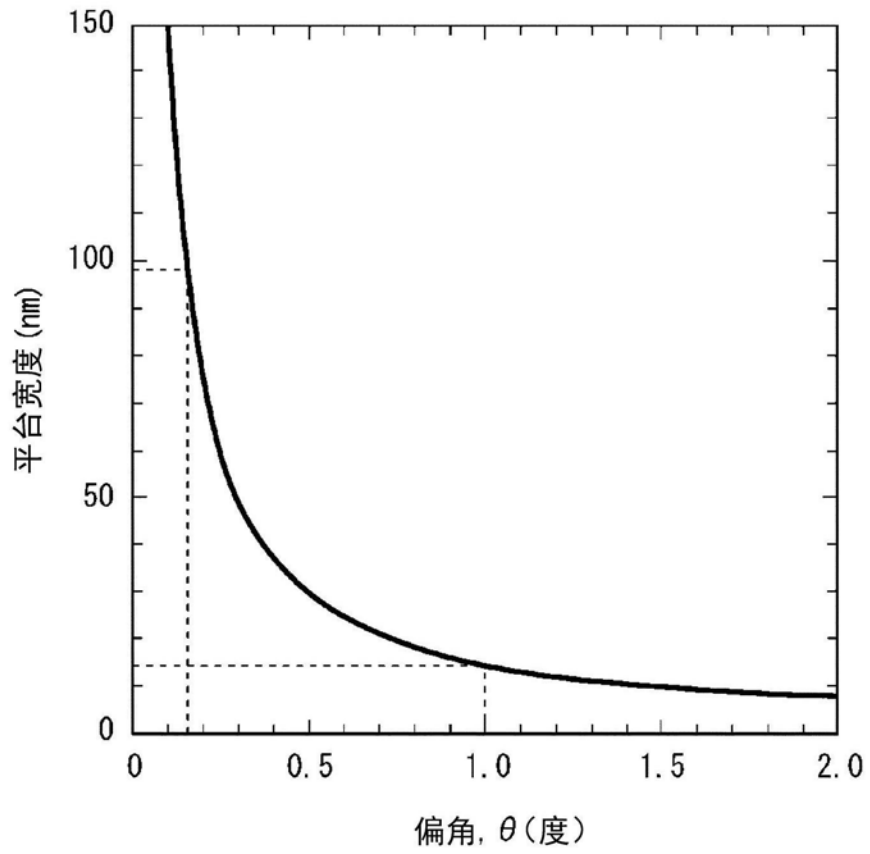


图9

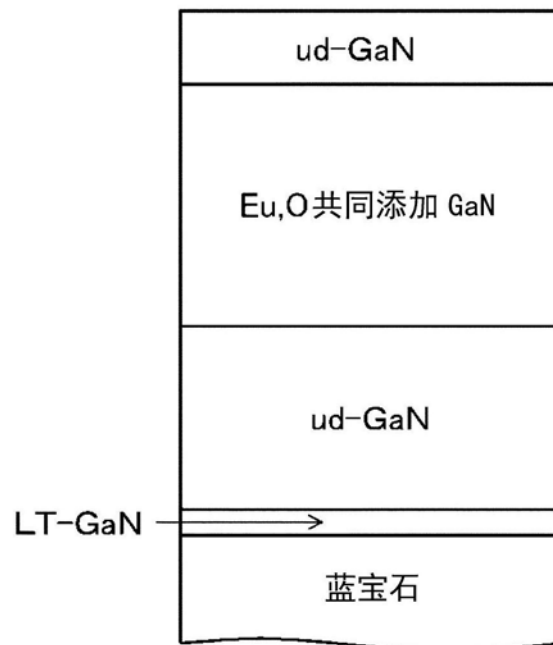


图10

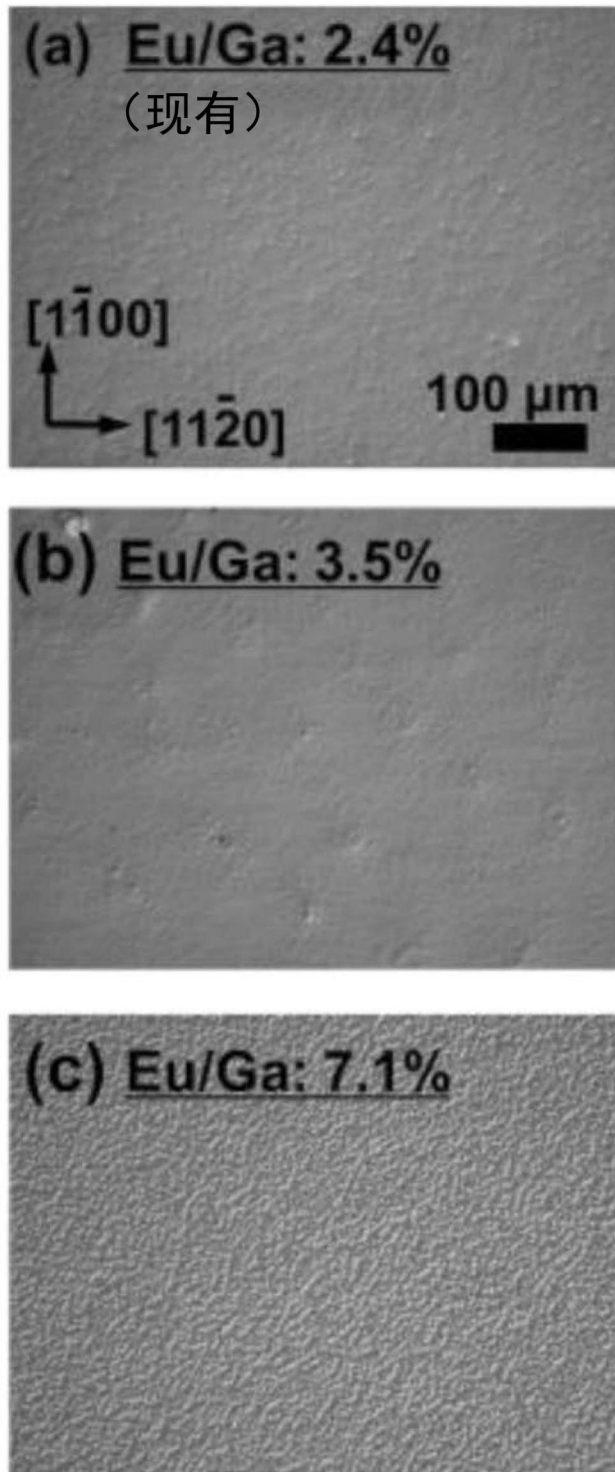


图11

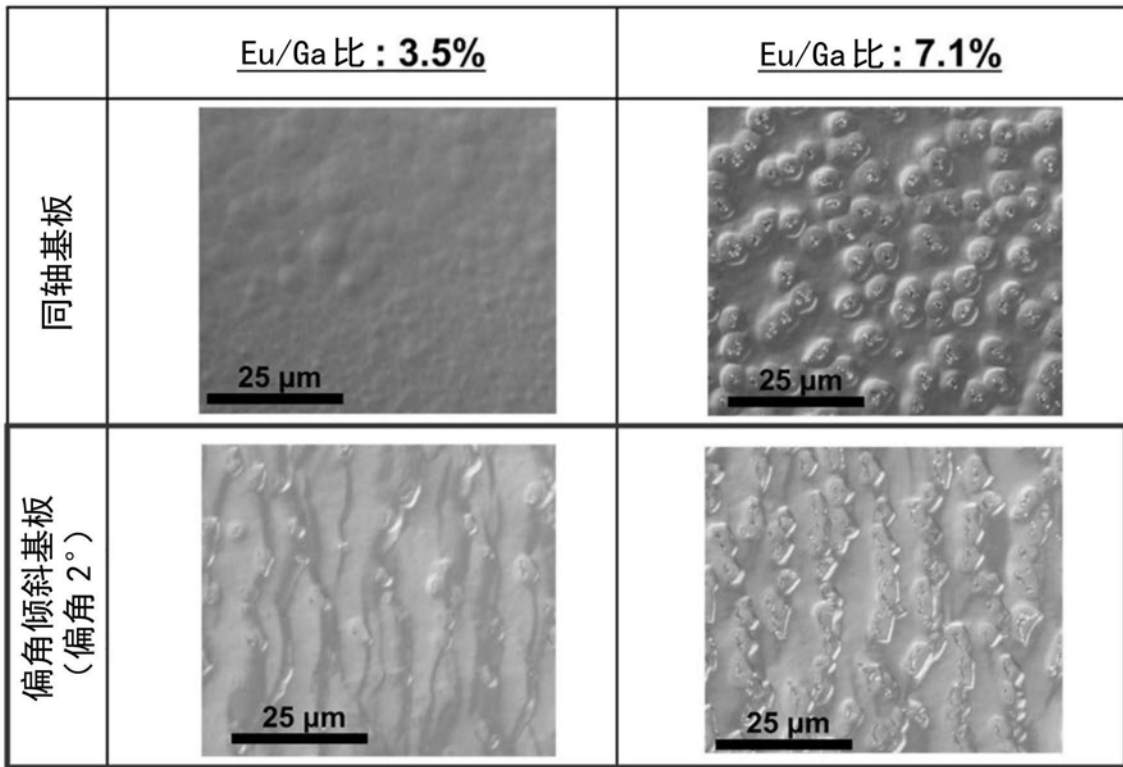


图12



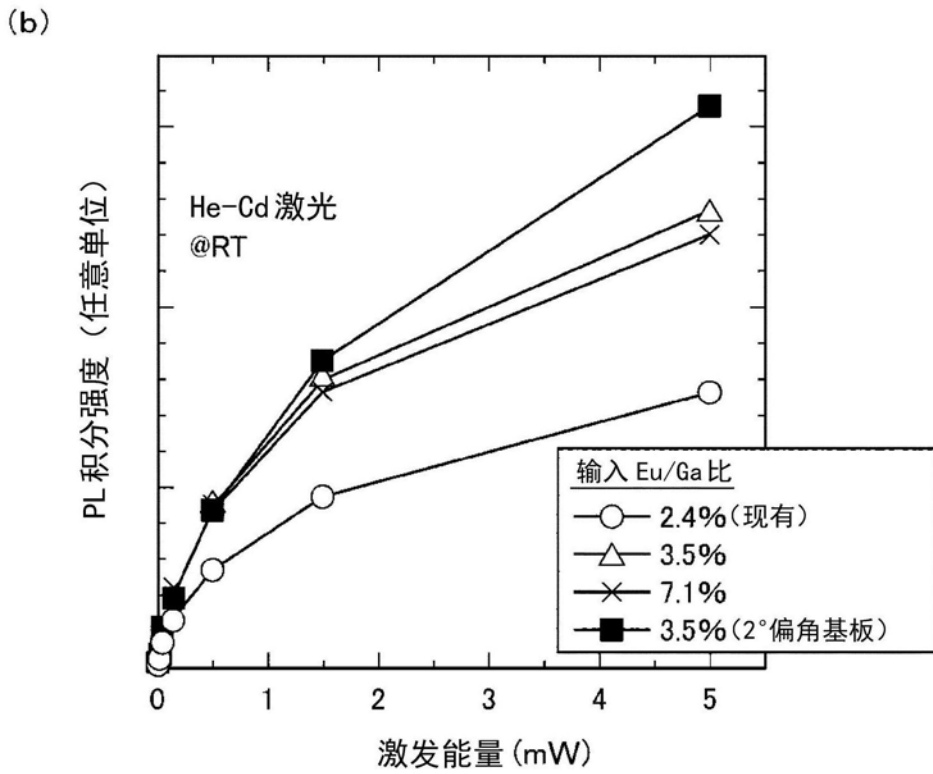
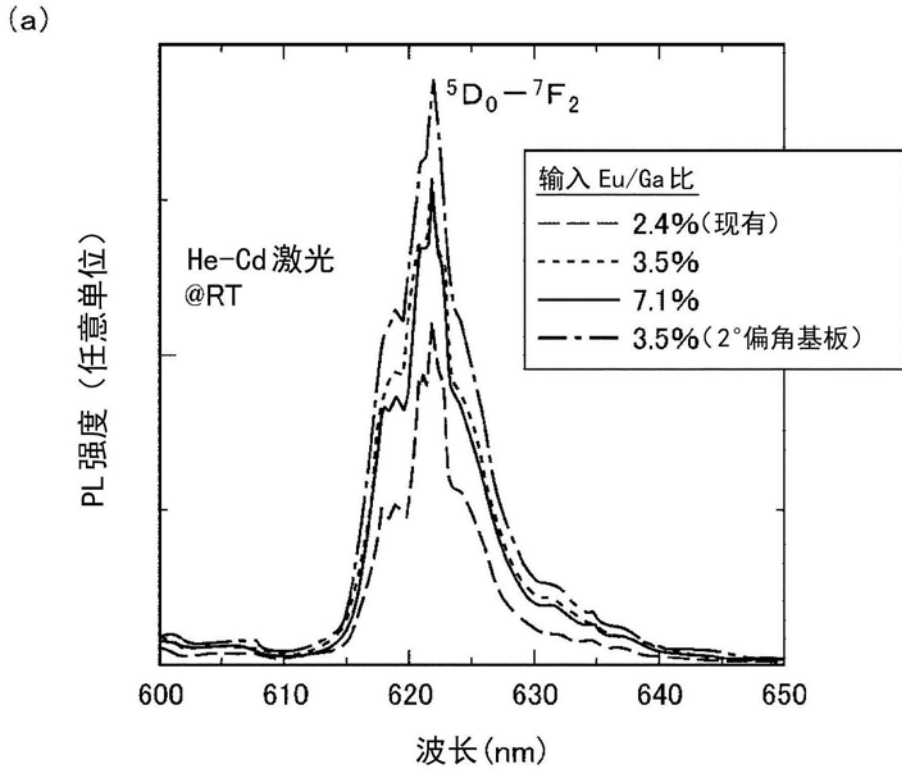


图13