

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01L 33/00 (2006.01)
H01L 21/365 (2006.01)
C23C 16/30 (2006.01)

专利号 ZL 02811083.8

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100438088C

[22] 申请日 2002.4.25 [21] 申请号 02811083.8

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 27 [33] JP [31] 2001 - 131376

[32] 2001. 4. 27 [33] JP [31] 2001 - 131328

[32] 2001. 7. 31 [33] JP [31] 2001 - 232608

[32] 2001. 8. 30 [33] JP [31] 2001 - 260742

[86] 国际申请 PCT/JP2002/004127 2002.4.25

[87] 国际公布 WO2002/089223 日 2002.11.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.1

[73] 专利权人 信越半导体株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 石崎顺也

[56] 参考文献

US5545443A 1996.8.13

JP2001 - 68707A 2001.3.16

CN1249540A 2000.4.5

审查员 商纪楠

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 李玲

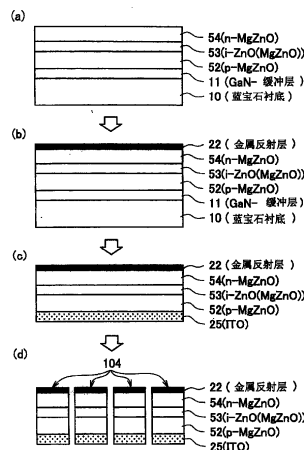
权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 20 页

[54] 发明名称

制造发光装置的方法

[57] 摘要

当采用有机金属汽相生长法生长 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 时, 在生长期间和/或完成生长以后, 在含氧气氛中对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 进行热处理。此外, 在汽相生长半导体层时, 采用紫外线照射待生长的基片表面和材料气体。另外, 当采用原子层外延 (exitaxy) 形成具有 x 轴取向沿层的厚度方向的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 缓冲层时, 首先生长金属单原子层。再有, 采用主要由含有 Se 或 Te 的 ZnO 的半导体材料, 来形成 ZnO 半导体有源层。采用这些技术形成发光元件。



1. 一种发光层部分包括 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层的发光装置的制造方法, 其中 $0 \leq x \leq 1$, 其特征在于, p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层在向反应容器提供金属有机物气体、氧分量源气体与 p 型掺杂物气体时运用金属有机物气相外延工艺生长, 并在其生长期间和/或生长结束后在含氧气氛中退火。

2. 一种发光层部分配置成依次堆迭 n 型包层、有源层和由 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层组成的 p 型包层的发光装置的制造方法, 其中 $0 \leq x \leq 1$, 其特征在于包括:

生长 n 型包层的 n 型包层生长步骤; 和

生长有源层的有源层生长步骤; 和

p 型包层生长步骤, 用于在向反应容器提供金属有机物气体、氧分量源气体与 p 型掺杂物气体时运用金属有机物气相外延工艺生长 p 型包层, 并在其生长期间和/或生长结束后在含氧气氛中对该 p 型包层退火。

3. 如权利要求 2 所述的发光装置制造方法, 其中 n 型包层包括 n 型 $Mg_zZn_{1-z}O$ 层, 其中 $0 \leq z \leq 1$, 有源层包括 $Mg_yZn_{1-y}O$ 层, 其中 $0 \leq y < 1$ 且 $x > y$;

在 n 型包层生长步骤中, 通过向反应容器提供金属有机物气体和氧分量源气体, 生长 n 型包层; 和

有源层生长步骤是一种在向反应容器提供金属有机物气体和氧分量源气体时运用金属有机物气相外延工艺在衬底上生长有源层的步骤, 还包括在生长期间和/或生长结束后在含氧气氛中对该有源层退火的步骤。

4. 如权利要求 1~3 中任一权利要求所述的发光装置制造方法, 其中在中断供给金属有机物气体时作退火。

5. 如权利要求 1~3 中任一权利要求所述的发光装置制造方法, 其中在退火期间向反应容器引入氧分量源气体而建立含氧气氛。

6. 如权利要求 5 所述的发光装置制造方法, 其中在连续供给氧分量源气体并间歇中断供给金属有机物气体的同时生长准备退火的层, 以把中断供给金属有机物气体的时段用作有效的退火时间。

7. 如权利要求 1~3 中任一权利要求所述的发光装置制造方法, 其中氧分量源气体以氧化物气体形式提供。

制造发光装置的方法

技术领域

本发明涉及发光装置及其制造方法。

背景技术

长期以来一直需求能在兰光区产生短波放射的高亮度发光装置，这种发光装置近来已应用 AlGaInN 基材料实现。通过将这种装置与红和绿高亮度发光装置相组合，在将它应用于全色发光设备或显示设备方面也取得迅速进展。然而，应用 AlGaInN 基材料必然提高了成本，因为该材料含有主要元素 Ga 与 In，二者均为相对稀有的金属。该材料的其它主要问题之一是其生长温度高达 700~1000℃，生产时要耗用相当大的能量，这不仅在降低成本方面不可取，而且也不希望违背正在流行的节能和抑制全球变暖的潮流。日本待公开专利公报 No.2001-44500 提出了一种在兰宝石衬底上以异质外延法生长有更廉价的 ZnO 基化合物半导体层的发光装置。日本待公开专利公报 No.11-168262 揭示的一种二维阵列平面发光装置，应用了含 Zn 与 Mg 氧化物或其合金的发光层部分。

此外，通常用于海底光缆的转发器的 InAlAsP/ImGaAsP 化合物半导体激光器，为实现高输出和高耐用性，要极严格地调节其晶体缺陷密度等指标。

在所有这些装置中，构成发光层部分的半导体层，都用溅射、分子束处理(MBE)或金属有机气相外延(MOVPE)等气相外延工艺形成。

Zn 和 Mg 氧化物层存在的一个问题是极易造成缺氧，且必然易于具有 n 型导电率，在本质上难以得到只含少量 n 型载流子(电子)作为导电载流子的晶体。但在制作上述专利公报揭示的电子装置时，几乎必须形成具有 p 型导电率的 Zn 和 Mg 的氧化物层。然而，由于上述的缺氧，这些氧化物晶体易于具有 n 型导电率，被长期认为极难形成可用于有源层的 p 型晶体或不掺杂的半绝缘晶体。一个可能的方法可以是诸如添加 p 型掺杂物，但为了补偿整个原有的 n 型载流子部分并过分地产生 p 型载流子，将材料的 n 型导电率转换为 p 型导电率就要求大量掺杂物，因而仍未解决电学特性的稳定性、再现性与均一性等问题。

即使发光装置通过气相外延工艺用任何 Zn 和 Mg 氧化物(下指 ZnO 基或

MgZnO 基氧化物)以外的化合物半导体制造, 只要极少的起因于源气体反应效率变动的晶体缺陷就会引起故障, 这在上述要求极高质量级的 InAlAsP/InGaAsP 化合物半导体激光器中尤其如此, 而且生产成品率大大降低。

在真空环境中可通过气相外延得到 ZnO 基氧化物, 在此环境中, 由于难以作块状单晶生长, 故无条件地采用于使用与原来不同的衬底如蓝宝石等的异质外延生长工艺。因此, 为了得到上述发光层部分期望的结晶度, 必须在衬底与发光层部分之间插一合适的缓冲层。在上述日本待公开专利公报 No.2001-44500 揭示的方法中, 用 MBE(分子束外延)工艺或 MOVPE(金属有机气相外延)工艺形成该缓冲层(接触层), 类似于接着待形成的发光层。

然而, MBE 工艺因其在生产气氛中的低压力, 不便于抑制缺氧的产生, 因而该工艺极难形成构成发光装置所必需的 ZnO 基氧化物层。另一方面, MOVPE 工艺能在生产期间随意改变氧分压, 故通过适当提高大气压能抑制出现氧消失或缺氧。在通常连续进行的 MOVPE 工艺中, 即使出现偶然的不规则性, 如原子缺损或错位, 仍继续进行下一层和后继层的层生长, 同时该不规则性未予修整, 因而该工艺不能始终保证支配发光层部分晶体质量的期望的缓冲层质量, 结果难以得到光放射效率良好的装置。

随着 MgO(氧化镁)—ZnO(氧化锌)合金成分增多, 上述的 ZnO 基氧化物将具有较大的带隙能。因此对于按双异质结构配置的包括 MgZnO 型氧化物的 ZnO 基半导体发光装置, 为保证更有效地密封对其注入的载流子, 一般用 ZnO 构成有源层。MgZnO 型氧化物可用上述的 MOVPE 工艺或 MBE 工艺形成, 但其形成过程很可能是 MgZnO 型氧化物缺氧的原因, 容易劣化含 ZnO 有源层的结晶度, 由此扩展了归因于该有源层的放射波长范围的总半值宽度, 降低了放射强度, 并且抑制了所期望的特定波长的放射效率。

因此, 本发明的第一主题是提供一种制造含 ZnO 基氧化物层的发光装置的方法, 该法能以可再现与稳定的方式生长 p 型氧化物层。

本发明的第二主题是提供一种制造发光装置的方法, 该法能在用气相外延工艺形成构成发光层部分的半导体层时显著地提高源气体反应效率, 而且便于实现一般得不到的导电率型半导体层, 只有少量晶体缺陷, 质量高。

本发明的第三主题是提供一种制造发光装置的方法, 该法能实现由 ZnO 基氧化物构成的高质量发光层部分, 还提供用该法制得的发光装置,

本发明的第四主题是提供一种应用 ZnO 基氧化物的发光装置, 其有源层以

精密方式高质量地形成，还提供一种廉价的高性能兰色发光装置。

发明内容

(第一发明)

第一发明解决上述第一主题，并提供一种制造发光层部分含 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 1$) 层的发光装置的方法，其中 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层是向反应容器提供金属有机化合物气体、氧分量源气体与 p 型掺杂物气体时用金属有机物气相外延工艺生长的，并在含氧气氛中在其生长期间和/或生长结束之后作退火。

在第一发明中，在生长期间和/或生长结束之后，用金属有机物气相外延工艺生长的 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层在含氧气氛中退火，这可有效防止缺氧发生，成功地制得有少量 n 型载流子的晶体，因而不必为了补偿 n 型载流子而添加过量的 p 型掺杂物，这就能制得电学特性的稳定性、再现性与均一性优良的含 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层的发光装置。

为制得高亮度的发光装置，把发光层部分构成具有下述的双异质结构是有效的，即把发光层部分配置成具有依次堆有 n 型包层、有源层与 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 1$) 层的结构。按第一发明制造发光装置的方法的特征包括：

生长 n 型包层的 n 型包层生长步骤；和

生长有源层的有源层生长步骤；以及

在向反应容器提供金属有机物气体、氧分量源气体与 p 型掺杂物气体的同时，用金属有机物气相外延工艺生长 p 型包层，并在含氧气氛中在其生长期间和/或生长结束之后对 p 型包层退火的 p 型包层生长步骤。该法成功地实现了对双异质结构显示出特定高放射强度的装置。

该发光层部分可配置成依次堆有由 n 型 $Mg_zZn_{1-z}O$ ($0 \leq z \leq 1$) 层构成的 n 型包层、由 $Mg_yZn_{1-y}O$ 层 ($0 \leq y < 1, x > y$) 层构成的有源层和由 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 1$) 层构成的 p 型包层。在 n 型包层形成步骤中，把金属有机物气体与氧分量源气体送入反应容器，使 n 型包层在衬底上按金属有机物气相外延工艺生长。这里的有源层生长步骤，是一种将金属有机物气体与氧分量源气体送入反应容器的同时在衬底上用金属有机物气相外延工艺生长有源层的步骤，而且包括该层在含氧气氛中在生长期间和 / 或生长结束之后对它退火的步骤。

在上述用金属有机物气相外延工艺形成由 $Mg_yZn_{1-y}O$ 层组成的有源层和由 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层组成 p 型包层的方法中，在这些层生长期间和 / 或生长结束之后

实行退火，能有效地防止层内缺氧，便于制成只含少量 n 型载流子的晶体。因此，不必为了补偿 n 型载流子而对 p 型包层添加过量 p 型掺杂物，并可对有源层抑制载流子浓度，提高放射复合效率。另一优点在于，由于可用廉价的 MgZnO 基氧化物材料构成组成发光层部分的所有层，故能大幅度降低成本。另一方面，n 型包层生长过程不采纳上述的退火，故意造成缺氧（注意，以下描述中，有时把通过在 ZnO 中用 Mg 部分替代 Zn 而制得的合成氧化物缩写为 MgZnO，这并不指 Mg:ZnO:O=1:1:1 的条件，这同样适用于第二到第四发明）。

现在较佳地将 p 型 MgZnO 层或 MgZnO 有源层中的缺氧浓度抑制到低达 10 处/cm³ 或以下 (0 处/cm³ 并非不可能)。此时，由于这些工艺在生长气氛中的压力低达 10⁻⁴~10⁻² 毛 (1.3332×10⁻²~1.33332Pa)，RF 溅射与分子束外延 (MBE) 极难抑制缺氧的产生，使这些方法几乎不能生长 p 型 MgZnO 层。反之，基于 MOVPE 工艺的气相外延工艺却能随意改变生长期间的氧分压，故能通过适当提高气氛压力以抑制氧消除或缺氧的产生。

在为了抑制缺氧的产生而作退火时，最好尽量减少金属有机物气体的供给量，比在层优先生长时所采纳的供给量为少而考虑到抑制层内缺氧的产生，更好的是中断供给。通过将氧分量源气体（与用于基于 MOVPE 工艺的层生长相同）引入反应容器，可在退火期间建立含氧气氛，由于可在用于层生长的同样反应容器内完成退火，这是有效的。

退火可在层生长结束后进行，但若在层生长过程中偶尔形成缺氧，则结束后退火就难以完全去除保留在层内深处的缺氧。因此，为了更有效地抑制缺氧，在层生长期间作退火是有效的，而且更佳地在含氧气氛中交替地重复周期性的层生长与退火。此时，若生长准备退火的层，同时不断供给氧分量源气体并周期性地中断供给金属有机物气体，以此将中断供给金属有机物气体的时间段用作有效的退火时段，将能更有效地重复上述的周期性层生长和退火。

接着，必须在氧分压高于 MgZnO 分离氧压的含氧气氛中（将氧分量转换成 O₂ 后应包含 O₂ 以外的含氧分子）进行退火，以抑制 p 型 MgZnO 层或 MgZnO 有源层缺氧。在氧分压低于 MgZnO 分离氧压的气氛中，由于促进了 MgZnO 分离，故不能防止出现缺氧。退火可采纳的氧分压更佳地为 1 毛 (1333.32Pa) 或以上。虽然未对氧分压上限有特定的限制，但是较佳地将压力设置在不引起不必要地提高退火设施成本的范围内（对反应容器中的退火通常设置于 7600 (1.013Mpa) 毛左右）。

(第二发明)

第二发明解决上述第二主题，并提供一种制造发光装置的方法，其步骤为：将源气体引入内置衬底的反应容器，以气相法生长构成发光层部分的半导体层，并让基于源气体化学反应所生成的半导体材料淀积在衬底主表面，其中对引入反应容器的源气体照射紫外光的同时，对半导体层执行气相外延工艺。

在第二发明中，由于紫外照射促进了由源气体生产半导体材料的化学反应，故半导体材料在衬底主表面上淀积期间很少造成晶体缺陷等，而且便于实现只含少量晶体缺陷的半导体层。

在通过源气体化学反应生产半导体材料时，要求将含源气体的反应系统转入具有高焓的反应过渡态，若不提供转到过渡所需的能量，则源气体未反应或不完全反应的分量将增大造成层内吸附的分量，成为晶体缺陷的成因。虽然必要的能量可用热能补充，但是这要求升高系统的温度。但过度升高衬底温度破坏了有利于晶体生长的半导体材料吸附比，不希望地导致形成只含大量晶体缺陷的层。反之，在对完成半导体材料生成反应保障必要而足够的能量却不过分升高系统温度方面，以及在形成只含少量晶体缺陷的半导体层方面，成功地组合应用了上述的紫外照射。

在此情况下，一种可能的系统诸如有一个与衬底主表面相对的紫外光源，其中在衬底与紫外光源之间提供源气体，同时向主表面照射紫外光。这在衬底主表面附近有选择地加快由源气体生成半导体材料的反应方面取得了成功。在基于光激发效应的生长下，照射到衬底的紫外光一旦被衬底吸收，就能高度活化层的最外面部分。更具体地说，假定类似于在高温下可通过层生长获得的高度活化态在层最外面部分局部地实现，这样就能有效地实行层生长，同时在气相中抑制源气体分量的热分解。

在一种对反应容器里的源气体或衬底照射紫外光的推理方法中，把反应容器一部分相对衬底主表面的壁部配置为透明壁部，将紫外光源置于反应容器外部，而来自紫外光源的紫外光通过该透明壁部向主表面照射。根据这种配置，可将紫外光源置于反应容器外部，这样可防止光源本身受腐蚀或淀积的反应产品的不利影响，延长设备的服务寿命。

尽管任何气相外延工艺都适用，只要它们能使化学反应与层生长相关，但是金属有机物气相外延(MOVPE)工艺更为优选，原因在于其有效地生长优质氧化物半导体或化合物半导体的潜力。虽然MBE工艺是MOVPE工艺以外的一种可

能的方法，但是 MOVPE 工艺更有利于形成下述的氧化物半导体层，因为它更不会造成缺氧。

在金属有机物气相外延工艺中，根据金属有机物气体与氧分量源气体的化学反应，通过将金属有机物气体与氧分量源气体用作源气体，可形成由金属氧化物组成的半导体层。在形成氧化物半导体时，通过粘附作用引入层的任何未反应或不完全反应的氧分量源气体，在消除了该分量后将是缺氧的成因。缺氧将电子当作载流子发射，这样必然使最终层的导电率类型为 n 型，这对构形成发光层部分必需的 p 型层或绝缘(非掺杂)层而言，是个严重的不一致问题。采纳本文的第二发明，成功地有效抑制了缺氧的产生。这样形成的氧化物半导体层以 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 1$) 层为例。应用该 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层，能便于形成在兰光区或紫外区保证高亮度光发射的发光装置。

在有效地抑制缺氧方面，成功地应用了第二发明，因而成功地容易制得只含少量 n 型载流子的晶体。因此，不必为了补偿 n 型载流子而添加过量 p 型掺杂物，这样就能制得电学特性的稳定性、再现性与均一性优良的含 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层的发光装置。

更具体地说，可将发光层部分配置成具有双异度结构，其中依次堆有由 n 型 $Mg_zZn_{1-z}O$ ($0 \leq z \leq 1$) 层组成的 n 型包层、由 $Mg_yZn_{1-y}O$ ($0 \leq y < 1, x > y$) 层组成的有源层和由 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 \leq x \leq 1$) 层组成的 p 型包层。此时向反应容器送入金属有机物气体与氧分量源气体，就能容易地形成 n 型包层，无须专门照射紫外光。通过对反应容器送入金属有机物气体和氧分量源气体并照射紫外光，可形成有源层。在类似于有源层的工艺中，通过附加供给 p 型掺杂物气体，可形成 p 型包层。

同样在第二发明中，较佳地将 p 型 $MgZnO$ 层或 $MgZnO$ 有源层中的缺氧浓度抑制得低达 10 处/ cm^3 或以下 (0 处/ cm^3 并非不可能)，并考虑到抑制缺氧，优选基于 MOVPE 工艺的气相外延工艺。

第二发明还适于制造应用 $MgZnO$ 基氧化物以外的化合物半导体发光装置，诸如 $InAlAsP/InGaAsP$ 化合物半导体发光装置(尤其是激光装置)。

(第三发明)

第三发明解决上述第三主题，包括制造发光装置的方法和如此制造的发光装置。例如，第三发明的发光装置方法是制造其发光层部分由 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型 ($0 \leq a \leq 1$) 氧化物组成的发光装置，其中在衬底上形成缓冲层，该缓冲层在与发

光层部分的接触侧具有至少一个 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物层,并在该缓冲层上生长发光层;

$Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物层具有 Wurtzite 晶体结构,其中金属原子层与氧原子层沿 c 轴方向交替堆迭,缓冲层生长得使 Wurtzite 晶体结构的 c 轴定至厚度方向,从而在衬底上通过原子层外延形成作为金属单原子层的金属原子层,再形成其余氧原子层与金属原子层。

例如,第三发明的发光装置具有由 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型 ($0 \leq a \leq 1$) 层组成且形成在衬底上的发光层部分,并且具有形成在衬底与发光层部分之间的缓冲层,该缓冲层在与发光层部分的接触一侧有至少一个 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物层;

$Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物层具有金属原子层和氧原子层在其内沿 c 轴方向交替堆迭的 Wurtzite 晶体结构;和

缓冲层的 Wurtzite 晶体结构 c 轴指向厚度方向,作为金属单原子层的单原子层部分形成得与衬底接触,而且其剩余氧原子层与金属原子层交替堆迭到金属单原子层。

第三发明中,与形成在衬底上的缓冲层发光层部分接触一侧的整个部分或至少一部分由 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物组成(这里的合金成分 a 不总是与发光层部分的合金成分相同,而氧化物有时指 $MgZnO$ 型氧化物,或简称 $MgZnO$,不指明合金成分 a)。由于缓冲层与发光层部分结界面侧部分基本上具有同样的晶体结构(Wurtzite 晶体结构)和同一元素系,所以在结界面上不易出现晶体结构因元素间相互作用造成的局部不规则性,这有利于实现具有期望结晶度的发光层部分,通常,整个缓冲层部分可由 $MgZnO$ 型氧化物组成,这样就能在同一设施里以极简单的方式对缓冲层和发光层部分执行气相外延工艺。

在第三发明中,缓冲层在衬底上用原子层外延(ALE)工艺被特地形成构成作为金属单原子层的金属原子层,再形成剩余氧原子层和金属原子层,运用该 ALE 工艺,一旦完成单原子层,就能使形成的金属原子层饱和(所谓的自终止功能),而层内排列的原子不大会造成任何不规则性,如缺少或错位。通过形成单层的无不规则金属原子层并且再形成接连的金属原子层和氧原子层,可获得晶结度良好的缓冲层,因此改善了在其上形成的发光层部分的结晶度,有利于实现高性能发光装置。采用上述方法,第三发明的发光装置将具有指向厚度方向的 Wurtzite 晶体结构 c 轴,具有构成金属单原子层的与衬底接触的单原子层部分,并具有交替形成连续到金属单原子层的剩余氧原子层与金属原子层,

这样配置的缓冲层具有良好的结晶度，因而能实现只有极少量缺陷与不规则性并具有期望放射效率的发光层部分。

ALE 工艺能以金属有机物气相外延(MOVPE)工艺的形式实施，其中将金属有机化合物气体和氧分量源气体供给内置衬底的反应容器。更具体地说，只允许用作金属原子层源材料的金属有机化合物气体流通反应容器，以形成第一金属原子层，用于构成被单原子层饱和的缓冲层，据此形成金属单原子层。如图 16A 所示，金属有机化合物(MO)分子使与之粘合的有机团分解或消除，让其金属原子化学吸附到衬底上。根据 ALE 工艺，金属原子被吸附，同时保持一部分它的有机团不除去，如图 16B 所示，形成金属原子层，使剩余有机团指向上表面。一旦构成了第一单原子层，如此定向的有机团能阻止粘合新进入的金属原子，充分显现出自终止功能，使层内排列的原子极难形成空缺与错位等不规则性。

在 MOVPE 工艺中，在生长期间能随意改变氧分压，故通过适当提高气氛压力，可有效地避免产生氧消除或缺氧，因而能形成发光装置所必需的 p 型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 层，而诸如缺氧密度小达 10 处/cm³ 或以下的 p 型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 层尤其如此。缺氧密度越小越好(即 0 处/cm³ 并非不可能)。

采用 MOVPE 工艺时，整个缓冲层部分应用 $MgZnO$ 型氧化物成分是有利的，因为只要调节金属有机物气体与氧分量源气体之比，就能在同一反应容器内连续生长缓冲层和发光层部分。与应用 GaN 等不同材料形成缓冲层的情况相比，这样还有利于缓冲层与发光层部分的生长处理之间的容器清洗只要求很短时间，即清洗本身可予以忽略。

同样在第三发明中，为制得高亮度的发光装置，把发光层部分生长成具有下述的双异质结构是有效的，即在缓冲层上形成双异质结构的发光层部分的方法是依次连续堆迭由 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物组成的第一导电率型包层(p 型或 n 型)、有源层和导电率型不同于第一导电率型包层的第二导电率型包层(n 型或 p 型)。

(第四发明)

第四发明提供一种解决第四主题的发光装置，其双异质结构的发光层部分包括有源层与包层，其中有源层由包含作为 II 族元素的 Zn 并与作为 VI 元素的 Se 或 Te 一起包含 O 的 II-VI 族化合物半导体组成，包层由 $Mg_xZn_{1-x}O$ 型 ($0 \leq x \leq 1$) 氧化物组成。

在由 $MgZnO$ 基氧化物组成的双异质型 ZnO 基半导体发光装置中，那些由 ZnO 组成其有源层且带隙能为 3.25eV 的装置产生近紫色的光发射。为调节适合兰

色光发射的带隙能，必须对 ZnO 有源层加一些杂质以形成不纯度，或者用带隙能比 ZnO 更小的 ZnO 基熔合化合物半导体配置有源层。

为实现高放射效率的兰色光放射，有源层必须满足上述的构成条件，并要稳定结晶度。考虑到稳定由主要含 ZnO 的 ZnO 基半导体组成的有源层的结晶度，在通常基于 MOVPE 或 MBE 工艺外延生长 ZnO 基半导体而堆迭有源层时，关键在于如何成功地抑制缺氧。

第四发明的有源层用 II-VI 族化合物半导体(上述的 ZnO 基半导体)形成，该半导体含有作为 II 族元素的 Zn(锌)，且含有作为 VI 族元素的 O(氧)与 Se(硒)或 Te(碲)，这样可将与氧同族的 Se 或 Te 引入缺氧位置。对于将引入的 Se 或 Te 作为杂质的场合，假定用 Zn-Se 对或 Zn-Te 对形成比 ZnO 形式更深的不纯度，就可得到比 ZnO 基半导体更高效的兰色光放射。

在由 ZnO 基半导体组成的有源层中，引入缺氧位置的 Se 或 Te 可能不呈现杂质形式，而形成不同于 ZnO 的 ZnOSe 或 ZnOTe 的局部晶体结构。ZnOSe 与 ZnOTe 这两种晶体的带隙能比 ZnO 晶体更小，可形成以较高效率发射兰色光的有源层。鉴于构成杂质含量的 Zn-Se 对或 Zn-Te 对有限的形成范围，通过杂质含量可获得的放射导致放射效率提高作用饱和。另一方面，通过由 ZnOSe 或 ZnOTe 晶体形成的带可获得的放射会进一步提高放射效率。

适合第四发明的发光装置的双异质结构，例如具有由前述含 Se 或 Te 的 ZnO 基半导体构成并夹在包层之间的有源层，而包层由带隙能大于该有源层的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 型 ($0 \leq x \leq 1$) 氧化物形成。在 MgO 合金成分 x 增多时，此氧化物将具有较大的带隙能，但还将具有较大的绝缘特性。因此，MgO 合金成分 x 增多，就难以把有效数量的载流子掺入包层，尤其对于在非掺杂状态具有 n 型导电率的 ZnO，更难以形成应掺入 p 型载流子的 p 型包层。与应用 ZnO 形成有源层的情况相对照，第四发明的有源层用含 Se 或 Te 的带隙能比 ZnO 更小的 ZnO 基半导体形成，故能用把 ZnO 或 MgO 合金成分 x 抑制到低含量的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 基氧化物构成包层，这样能将有效数量的载流子掺入包层和有源层，提高放射效率。

在有源层由 ZnOSe 或 ZnOTe 晶体构成时，这些晶体在 Se 或 Te 与 O 之比增大时将具有更小的带隙能，因而放射波长变短。适合兰色光放射的带隙能落在 2.52~3.15eV 范围内，对 ZnOSe 晶体把 O 与 Se 之比调到 61:39，对 ZnOTe 晶体把 O 与 Te 之比调到 81:19，一般能得到适合兰色光放射的最大带隙能 3.15eV。由于 ZnO 的带隙能为 3.25eV，故能用 ZnO 形成包层，不必抑制有源层里的载流

子约束作用。用 ZnO 构成包层，则包层和有源层的 ZnO 将成为主要成分，这不仅能改进制造的工作效率，而且不必使用过量 Mg，利于减少成本。

除了上述的兰色放射，还可调节 ZnOSe 或 ZnOTe 晶体中 Se 和 Te 与 O 之比，得到适合更长波长区如兰绿到绿区放射的带隙能。由于此时有源层的带隙能小于适合兰色放射的带隙能，故能用 ZnO 构成包层。

第四发明的 ZnO 基半导体发光装置的有源层可以配置成具有多层结构，把 ZnSe 或 ZnTe 组成的分层插入 ZnO 构成的主层，并在厚度方向分布。

如上所述，通过外延生长 ZnO 基半导体而形成有源层时，把与氧同族的 Se 或 Te 引到缺氧位置，可改善有源层结晶度，还可将有源层的放射波长移到更长的波长区。把有源层配置成由含 Se 或 Te 的 ZnO 基半导体组成的单层时，把上述多层结构插入 ZnO 构成的主层可保证下述的作用。该多层结构可表征为这样一种结构，其中的分层由 ZnSe 或 ZnTe 构成，宽度不大于有源层单分子层的宽度。这样形成的分层可起到不掺杂层作用，沿厚度方向对 Se 或 Te 局部化，可增强 Se 或 Te 引到缺氧位置的作用，因而加强了与最接近的 Zn 的键联趋势，提高了形成 Zn-Se 对或 Zn-Te 对或者形成 ZnOSe 或 ZnOTe 晶体的概率。即使该装置不被引入缺氧位置，也可通过抑制形成不同的晶相如 ZnSe 与 ZnTe，防止不匹配的界面或错位造成的不发光中心。若将该分层的覆盖比控制成比有源层的单分子层更小，就可成功地防止 Se 或 Te 淀积为杂质，不被引入缺氧位置。

由于要插入有源层的分层的层数根据带隙能尤其是根据构成有源层的 ZnOSe 或 ZnOTe 晶体中的 Se 或 Te 与 O 之比而正确地选择，故不作具体限制。但考虑到要从中获得均匀的光放射，当然最好使引入 Se 或 Te 的作用能均匀地扩展到整个有源层，因此较佳地把分层一般以周期方式在厚度方向分布形成。

再描述普遍适用于第一到第四发明的其它条件。

在压力为 10 毛(1.3332Kpa)或以上的气氛下，更有利于基于 MOVPE 工艺的 p 型 MgZnO 层或 MgZnO 有源层的生长，以在膜形成期间更有效地抑制缺氧的发生，得到期望特性的 p 型 MgZnO 层或 MgZnO 有源层。此时更佳地把氧分压(把元素氧转换为 O₂ 后，包括非 O₂ 的任何其它含氧分子)调到 10 毛(1,3332Kpa)或以上。在缓冲层上形成 n 型 MgZnO 层且在其上再形成 MgZnO 有源层与 p 型 MgZnO 的情况下，n 型 MgZnO 中产生的任何缺氧，都是以后形成的 MgZnO 有源层和 p 型 MgZnO 层中不规则性的成因，因而较佳地同样生长 n 型 MgZnO 层，以便尽可能地抑制缺氧。此时，对 n 型 MgZnO 层添加 n 型掺杂物，使之具有 n 型

导电率。而对在缓冲层上形成 p 型 MgZnO 层再在其上形成 MgZnO 有源层与 n 型 MgZnO 层的情况，可有意在 n 型 MgZnO 层中形成缺氧而使之具有 n 型导电率。

使 $Mg_aZn_{1-a}O$ 具有 p 型导电率，必须像上述那样添加适量 p 型掺杂物。P 型掺杂物有 N、Ga、Al、In、Li、Si、C 和 Se 中的一种或二种或多种，为获得期望的 p 型特性，尤其优选其中的 N。金属元素掺杂物有 Ga、Al、In 和 Li 中的一种或二种或多种，而 Ga 特别有效。这些掺杂物结合 N 添加，能以更可靠的方式确保期望的 p 型特性。

为保证足够的放射特性，p 型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 层中的 p 型载流子浓度较佳地在 $1 \times 10^{16} \sim 8 \times 10^{18}$ 处/cm³ 范围内；浓度小于 1×10^6 处/cm³ 难以得到足够的放射亮度；而浓度超过 8×10^{18} 处/cm³ 会过分增大注入有源层的 p 型载流子量，而且因越过势垒后反向扩散入 p 型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 层或注入 n 型包层，成为对光放射无贡献的 p 型载流子增多的原因，由此降低了放射效率。同样对 n 型 $Mg_aZn_{1-a}O$ 层而言，基于同一理由，较佳地把 n 型载流子浓度调在 $1 \times 10^{16} \sim 8 \times 10^{18}$ 处/cm³ 范围内。

衬底有效材料的例子包括氧化铝、氧化镓、氧化镁、氮化镓、氮化铝、硅、碳化硅、砷化镓、铟锡化合物和玻璃，具体优选的衬底形式如下。如图 2 所示， $Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物具有金属原子层与氧原子层沿 c 轴方向交替堆迭的 Wurtzite 晶体结构，氧原子遵循六边形原子排列法。因此从改进晶体与缓冲层的匹配和得到有期望结晶度的发光层部分来看，衬底较佳地是一种氧化物单晶衬底，其中氧原子遵循六边形原子排列法，而六边形原子排列的 C 平面((0001)平面)暴露于主表面。此时，在其整个部分上由 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物构成缓冲层，而且形成在氧化物单晶衬底主表面上，使其 Wurtzite 晶体结构的 c 轴沿厚度方向取向。此种氧化物单晶衬底的例子包括刚玉结构氧化物构成的衬底，蓝宝石衬底是其一个特定例子。

如图 15 所示，在刚玉型结构氧化物中，氧(O)原子晶格具有六边形原子排列结构，在其 c 轴方向交替推迭了 O 原子(离子)层和金属原子(离子：图示为 Al)层。在该晶体结构中，出现在 c 轴方向两端的两原子层之一总是氧原子层平面，另一个总是金属原子层平面。O 原子层平面与 Wurtzite 晶体结构中的 O 原子层为同样的 O 原子排列，但晶格常数不同。对于具有这种晶体结构的氧化物单晶衬底主表面形成在其上的情况，缓冲层包括 Wurtzite 晶体结构的 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型氧化物，通过将缓冲层的金属原子层堆迭在衬底含 O 原子层平面

的主表面上，可得到匹配特性更佳的结构。

应注意，如日本待公开专利公报 No. 2001-44500 揭示的那样，还允许在蓝宝石衬底的 A 平面上生长发光层部分，这在一定程度上有利于晶体生长表面的平面化。由于蓝宝石衬底的 A 平面具有在其上以混合方式露出的金属原子与氧原子，因而一般的连续生长型 MOVPE 工艺可提高在 A 平面((11-20)平面)上同时吸附氧、锌原子的概率。这样在堆迭基于 c 轴方向生长的缓冲层时更容易造成不规则性，而且不是总能成功地得到优质的缓冲层与发光层部分。如在第三发明中，应用 ALE 工艺就成功地得到了优质缓冲层，因此能以高度重现的方式得到发光层部分，因为还能在 A 平面上以强制方式形成金属单原子层。

附图说明

图 1 是含 p 型 MgZnO 层的双异质结构发光层部分的原理图；

图 2 是 MgZnO 晶体结构示意图；

图 3 是 MgZnO 层中金属离子与氧离子排列的示意图；

图 4 是应用 I 型带校直结结构的发光装置的示意带图；

图 5A 是本发明实施例 1 中说明图 4 类型发光装置的发光层部分生长工艺的示意图；

图 5B 是图 5A 所示反应容器的示意剖视图；

图 6 是说明图 4 类型发光装置的示例制造工艺；

图 7A 说明本发明实施例 1 的发光装置制造方法的操作原理；

图 7B 是继续图 7A 的说明图；

图 7C 是继续图 7B 的说明图；

图 8A 是图 5A 工艺中金属有机物气体与氧分量源气体的第一例供气时序图；

图 8B 是第二例供气时序图；

图 8C 是第三例供气时序图；

图 8D 是第四例供气时序图；

图 9A 是第五例供气时序图；

图 9B 是第六例供气时序图；

图 10A 是应用 I 和 II 型带校直结结构的发光装置的示意带图；

图 10B 是另一例示意带图；

图 11A 是本发明实施例 2 说明基于 MOVPE 工艺应用紫外灯生长发光层部分的气相生长设备的示意图；

图 11B 是图 11A 修正例的示意图；

图 12 是用紫外激光束形成发光层部分的气相外延工艺的原理图；

图 13 是示出本发明实施例 3 中一例特定发光装置的示意图；

图 14A 是说明图 13 发光装置示例制造工艺的示图；

图 14B 是继续图 14A 的加工步骤图；

图 14C 是继续图 14B 的加工步骤图；

图 15 是刚玉型晶体结构示意图；

图 16A 是说明本发明实施例 3 的发光装置制造方法操作的示意图；

图 16B 是说明图 16A 后续操作的示图；

图 16C 是说明图 16B 后续操作的示图；

图 16D 是说明图 16C 后续操作的示图；

图 17 是举例说明图 14A~14C 所示加工步骤中的温控时序与供气时序的示图；

图 18A 是说明把混合金属原子层配置为 ALE 工艺生长的金属单原子层的作用的示图；

图 18B 是继续图 18A 说明该作用的示图；

图 18C 是继续图 18B 说明该作用的示图；

图 19A 是说明一例把金属成分梯度层配置为缓冲层的示图；

图 19B 是说明图 19A 所示金属成分梯度层的图；

图 20A 为示意剖视图，表示本发明实施例 4 中第一例 ZnO 基半导体发光装置的堆迭结构；

图 20B 是表示第二例同样装置的堆迭结构的示意剖视图；

图 21 是一示意剖视图，表示本发明第四实施例中 ZnO 基半导体发光装置一示例电极形成状态的推送结构；和

图 22 是一示意剖视图，表示另一例不同于图 4 的电极形成状态的堆迭结构。

实施本发明的较佳方法

将参照附图说明实施本发明的较佳方式。

实施例 1

图 1 示意示出第一发明发光装置重要部分的堆迭结构, 该装置有一发光层部分, 其中依次堆迭了 n 型包层 34、有源层 33 和 p 型包层 2。P 型包层 2 被构成 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层 ($0 \leq x \leq 1$): 后面有时称为 p 型 $MgZnO$ 层 2。在 p 型 $MgZnO$ 层 2 中, 包含微量的 N、Ga、Al、In 与 Li 中的一种、二种或多种作为 p 型掺杂物: 如上所述, 把 p 型载流子浓度调在 $1 \times 10^{16} \sim 8 \times 10^{18}$ 处/ cm^3 范围内, 尤其在 $10^{17} \sim 10^{18}$ 处/ cm^3 左右的范围内。

图 2 是 $MgZnO$ 晶体结构示意图, 示出了所谓的 Wurtzite 结构。在该结构中, 氧离子装填平面和金属离子 (Zn 或 Mg 离子) 装填平面沿 c 轴方向交替堆迭, 而且如图 3 所示, 将 p 型 $MgZnO$ 层 2 形成得沿厚度方向对准其 c 轴。因遗失氧离子而形成的空位造成缺氧, 因而产生作为 n 型载流子的电子。过量形成这种缺氧, 会不希望地增加 n 型载流子, 从而破坏 p 型导电率。因此为了形成 p 型 $MgZnO$ 层, 全面抑制缺氧很重要。

P 型 $MgZnO$ 层 2 可用 MOVPE 工艺形成。MOVPE 工艺本身的原理已为众所周知。在气相外延工艺期间添加上述 p 型掺杂物, 在气相外延工艺期间或结束之后, 使 p 型 $MgZnO$ 层 2 在含氧气氛中退火。退火有利于抑制氧离子消失, 并有利于获得期望的只含少量缺氧的 p 型 $MgZnO$ 层 2。从抑制缺氧产生来看, 在压力为 10 毛 (1.3332Kpa) 或以上的气氛下执行 p 型 $MgZnO$ 层 2 生长是有效的。

现反过来参照图 1, 有源层 33 由带隙依赖于期望放射波长的材料构成, 如对适合可见光放射的有源层而言, 选择带隙能 E_g (3.10~2.18eV 左右) 能在 400nm~570nm 波长范围内产生放射的材料。虽然这一范围覆盖了紫色区到绿色区的放射波长, 但是尤其在希望蓝色光放射的情况下, 选择带隙能 E_g (2.76~2.48eV 左右) 能在 450~500nm 波长范围内引起光放射的材料。另一方面, 尤其在希望紫外放射时, 则选择带隙能 E_g (4.43~3.10eV 左右) 能在 280nm~400nm 波长范围内引起光放射的材料。

通常使用能在自身与 p 型 $MgZnO$ 层之间形成工艺带校直的半导体形成有源层 33, 一例这样的有源层 33 就是 $Mg_yZn_{1-y}O$ 层 ($0 \leq y < 1$, $x > y$: 下称 $MgZnO$ 有源层)。要注意, “在有源层与 p 型 $MgZnO$ 层之间形成的 I 型带校直” 表示图 4 的结结构, 其中 p 型包层 (p 型 $MgZnO$ 层 2) 的导带低部与价带上端的各能级 E_{cp} 、 E_{vp} 和有源层的导带底部与价带上端的各能级 E_{ci} 、 E_{vi} 满足下列不等式关系:

$$E_{ci} < E_{cp} \quad \dots (1)$$

$$E_{vi} < E_{vp} \quad \dots (2)$$

在该结构中,对空穴从有源层 33 正向扩散到 n 型包层 34 和电子(n 型载流子)正向扩散到 p 型包层 2,都将出现特定阻挡层。若将 n 型包层 34 的材料正确地选成在有源层 33 与 n 型包层 34 之间形成 I 型带校直,类似于图 4 所示,则有源层将在里面的导带底部与价带上端都形成阱形位垒,并对电子与空穴都增强了约束作用,从而更加促进了载流子复合,提高了放射效率。虽然 AlGaIn 等适用于 n 型包层 34,但是 n 型 $Mg_zZn_{1-z}O$ 层 ($0 \leq z \leq 1$: 以下有时也称为 n 型 MgZnO 层)更为有利,因为它能用 MgZnO 基氧化物材料形成所有含发光层部分的层(这种发光层部分以下称为“全氧化物发光层部分”),因而不必使用对降低成本有重要作用的稀有金属,如上述的 Ga 与 In(掺杂物除外)。通过使 n 型 MgZnO 层 34 与 p 型 MgZnO 的合金成分相同,可以使有源层两侧的位垒高度一样。有源层 33 的厚度 t 选成防止减小有源层 33 的载流子密度和过多增大基于隧道效应通过有源层 33 的载流子量,通常调节在 30nm~1000nm 范围内。

在 MgZnO 有源层 33 中,还可将合金成分值 Y 用作确定带隙能 E_g 的系数,如希望在 280nm~400nm 波长内作紫外放射时,该值的选用范围为 $0 \leq y \leq 0.5$ 。这样形成的势垒高度,对发光二极管较佳为 0.1~0.3eV 左右,对半导体激光光源为 0.25~0.5eV 左右。通过对 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层 2、 $Mg_yZn_{1-y}O$ 有源层 33 和 n 型 $Mg_zZn_{1-z}O$ 层 34 选择合金成分 x、y、z,就能确定该值。

下面描述用于制造具有上述全氧化物型发光层部分的发光装置的一示例工艺。首先如图 6(a)所示,在蓝宝石衬底 1o 上外延生长 GaN 缓冲层 11,并依次形成 p 型 MgZnO 层 52(一般厚 50nm)、MgZnO 层有源层 53(一般厚 30nm)和 n 型 MgZnO 层 54(一般厚 50nm)(生长次序相反也可),各层的外延生长可用上述 MOVPE 工艺实施。应注意,本说明书内的 MBE 不仅狭义地包括以固体形式使用金属元素与非金属元素两种分量源的 MBE,还包括以金属有机化合物形式应用金属元素分量源和固体形式的非金属元素分量源的 MOMBE(金属有机分子束外延);应用固体形式金属元素分量源与气体形式非金属元素分量的气源 MBE;以及应用金属有机化合物形式的金属元素分量源与气体形式非金属元素分量源的化学束外延(CBE)。

使用如图 5A 一样的源材料与同一反应容器,可用 MOVPE 工艺连续形成所有的 p 型 MgZnO 层 52、MgZnO 有源层 53 和 n 型 MgZnO 层 54。此时较佳地让生长在低一些温度进行,通常为 300~400℃,以降低与 GaN 缓冲层(图 5A 未示出)

的反应性并提高晶格匹配特性。如图 5B 所示，衬底可用埋在托持衬底的基座内的加热器加热。

构成各层的主要材料的实例如下：

氧分量源气体：虽然氧气体以 N_2O 、 NO 、 NO_2 与 CO 为代表，但考虑到后面描述的抑制与金属有机化合物的过度反应，较佳地以氧化物气体形式提供，本例采用 N_2O (氧化氮)；

Zn 源(金属分量源)气体：二甲基锌(DMZn)，二乙基锌(DEZn)等；和

Mg 源(金属分量源)气体：双环戊二烯基镁(CP_2Mg)等。

P 型掺杂物气体的例子有；

Li 源气体：n 丁基锂等；

Si 源气体：氢化硅，如单硅烷；

C 源气体：碳氢化合物(一般为含一个或多个 C 原子的烷基)；和

Se 源气体：硒化氢等。

在与 N 一起添加时，允许选自 Al、Ga 与 In 的一种或几种起到良好 p 型掺杂物的作用。该掺杂物气体的例子包括：

Al 源气体：三甲基铝(TMA1)，三乙基铝(TEAl)等；

Ga 源气体：三甲基镓(TMGa)，三乙基镓(TEGa)等；和

In 源气体：三甲基铟(TMIn)，三乙基铟(TEIn)等。

在与金属元素(Ga)一起将 N 用作 p 型掺杂物时，与用作 Ga 源的金属有机气体一起提供作为 N 源的某种气体的同时，生长 p 型 $MgZnO$ 层。尤其在本例中，用作氧分量源的 N_2O 也起 N 源作用。

各源气体用载气(如氮气)适当稀释后，被送入反应容器。用质量流量控制器 MFC 等将分别用作 Mg 源与 Zn 源的金属有机化合物气体 MO 的流速比加以控制得对应于各层合金成分的变化。还用质量流量控制器 MFC 控制氧分量源气体 N_2O 和 p 型掺杂物源气体的流速。

n 型 $MgZnO$ 层 54 可用有意造成缺氧以得到 n 型导电率的方法来生长，这里把气氛压力降得低于形成 $MgZnO$ 有源层 53 与 p 型 $MgZnO$ 层 52 时的压力(如低于 10 托(1.333Kpa)是有效的。还允许分别引入 n 型掺杂物来形成该层，而且可以增大源材料的 II 族与 VI 族元素之比(提供 II / VI 比)。

生长 $MgZnO$ 有源层 53 和 p 型 $MgZnO$ 有 52，采用下面描述的能抑制缺氧的独特方法，即如图 5A 所表达的两种方式(a)与(b)，连续提供氧分量源气体(N_2O)

生长该层，而金属有机物气体则间歇地中断供应，从而把中断供应金属有机物气体的时段用作退火的有效时间，以抑制缺氧生成或修理不希望生成的缺氧。

缺氧是层生长期间氧消除而造成的。为抑制缺氧，关键是使从金属有机物气体得出的金属离子(Zn 与 Mg)与从氧分量源气体得出的氧完全反应。由于氧与 Zn 或 Mg 之间的结合能相对大，故氧一旦以化学计量方式与金属粘合，就不易再消失。但认为氧在反应未充分完成的中间状态容易消失，而尤其在上述较低温度区的层生长由于未充分反应造成缺氧的原因。

因此较佳地如图 7A 所示，只将层生长到极小的厚度以防缺氧引入层内深处，然后如图 7B 所示，在中断提供金属有机物气体但继续只提供氧分量源气体(N_2O)的同时对该层退火，由于促进了氧分量源气体与金属有机物金属气体未反应部分之间的反应，故抑制了缺氧的形成。即使还会生成缺氧，但预期氧分量源气体会分解并吸附生成的氧，从而修复缺氧。在退火经过一段完全表达这些效应所必需而充足的时间结束后，再如图 7C 所示开始供应金属有机物气体而继续层生长，之后重复这些过程。图 8A 示出金属有机物气体(MO)和氧分量源气体的示例性供应时序。MgZnO 有源层 53 和 p 型 MgZnO 层 52 基本上以类似方法生长，但掺杂物气体不供给前者，只供给后者。

此时为了促进氧分量源气体分解，重新排列吸附的氧以修复缺氧，并与已引入层内的金属离子发生粘合反应，必须在退火期间把层表面的温度比层生长温度高 100°C 或以上，但低于氧化物熔点(本例为 700°C)。温度不比层生长温度高 100°C 会导致不能充分地抑制缺氧，不言而喻，温度超过氧化物熔点显然是毫无意义的。由于退火温度在层生长中定得高于衬底生长温度，因而除了用加热器加热衬底外，还便于应用退火专用的独立的加热器，如图 5A 所示例的红外灯。

一旦在该层新生长部分中形成了缺氧，考虑到在较适度的条件下对它作平稳的修复，层在缺氧被埋置前退火是有利的。因此，对单原子层(邻近的氧填充层与金属离子填充层似乎包含单原子层)或周围设置一段不连续(间断)的层生长是有效的。这样对金属有机化合物气体设置引入周期 S，以提供单原子层生长所必需的气体引入量。

可在比周期 S 更长的周期 S' 内引入金属有机化合物气体，以形成图 9A 所示完整的单原子层，或在图 9B 所示更短周期 S'' 内作引进，只要它落在 $0.5\sim 2$ 原子层范围内。引入周期 S 小于 0.5 原子层等效时间会降低制造效率，而超过 2

原子层等效时间会降低间歇层生长的品质，因为抑制缺氧的退火时间变得太长了。因此，设定金属有机化合物气体的引入时间 S ，最好要考虑到氧原子与金属原子反应和晶格中释放应力所需的时间。

另一方面，要对退火时间作一定考虑。金属原子与氧原子之间的本身反应在相当短时间内就完成了，但为了保证均匀的反应，从反应容器里冲洗掉金属有机物气体必须另花时间(从切换包含冲洗时间的退火周期起，流速的实际变化方式总要表现出金属有机物气体流速随时间变化的瞬变周期，但为了简化起见，图 8A~8C 和图 9A 与 9B 都不示出瞬变周期)。现在假设反应容器让气体流动的截面积如图 5B 那样为 20cm^2 ，气体总容量为 50 升/分钟(对标准状态转换的值)，含衬底的受热部分沿气流方向的长度为 5.0cm，则冲洗所需的最小时间计算为 0.002 秒，但 0.002 秒的冲洗时间实际上是不够的，因为技术上难以将气体时序发生器的信息输入/输出周期精密地保持为短至小于 0.1 秒，而且在反应容器内壁附近和包括衬底的流速较慢的受热部分形成了停滞层。因此，较佳地把引入金属有机化合物的中断时间尽量定成长达 1 秒或以上，以便容忍机械精度。退火具体条件通常与氮流速 10 升/分钟(对标准状态转换的值)、 N_2O 流速 1 升/分钟(对标准状态转换的值)、层表面温度 700°C 、压力 760 毛(101.3Kpa)和一个周期的保持期 5~15 秒相关。

还可像图 8B 那样在退火期内保持供应少量金属有机化合物气体而不完全中断供气，只要不严重破坏缺氧的抑制作用。还可像图 8C 那样减少层生长期间的氧分量源气体的供给量，因为退火期内的氧耗量只须用来抑制或修复缺氧。还像图 8D 那样使金属有机化合物气体的供给量逐渐增减，而不是图 8A 所示的步进式变化。

在引入金属有机物气体的同时作层生长期间，将反应容器的压力保持在 10 毛(1.3332Kpa)或以上是有用的，这样可更顺利地抑制氧消失并生长含少量缺氧的 MgZnO 层。尤其是在把 N_2O 用作氧分量源，上述压力的设定可成功地把 N_2O 迅速分离，这样可更有效地抑制缺氧的生成。气氛压力升得越高，抑制氧消失的作用变得越大，压力只要高达 760 毛(1 大气压或 101.3Kpa)左右就是以达到该作用。采用 760 毛(101.3Kpa)或以下的压力，意味着反应容器被调节在正常压力或减低的压力，这只要求相对简单的容器密封结构。反之，采用超过 760 毛(101.3Kpa)的压力就意味着容器受压，要求强一些的密封结构防内部气体漏泄，而对压力相当高使氧消失抑制作用更富特色的情况，还要求防压结构等，

此时应考虑在设备成本与可对氧消失得到的抑制作用之间的平衡来决定合适的压力上限值(一般为 7600 毛(10 大气压即 1.013MPa 左右)。

发光层部分生长结束后,如图 6(b)所示在 n 型 MgZnO 层 54 上形成金属反射层 22,如图 6(c)那样分开蓝宝石衬底 10,并在 p 型 MgZnO 层 52 上形成透明的导电材料层 25(如 ITO 膜)。之后如图 6(d)所示,通过切片得到发光装置 104。这里也可让蓝宝石衬底等生长衬底不分离,把它用作该装置的一部分。

层生长结束后,可对 MgZnO 有源层 53 和 p 型 MgZnO 层 52 一起作退火以抑制缺氧,此时也可在衬底被转移到专门作不同于反应容器的退火的独立炉后执行退火。退火较佳地在每次生长了 MgZnO 层有源层 53 和 p 型 MgZnO 层 52 时进行。考虑到修复已引入层的缺氧,较佳地以略高于以间歇方式重复层生长与退火时的温度范围作退火。具体的退火条件一般涉及氮流速 10 升/分钟(对标准状态转换的值)、N₂O 流速 1 升/分钟(对标准状态转换的值)、层表面温度 800 °C、压力 760 毛(101.3Kpa)和退火周期 30 分钟。

图 1 的有源层 33 也可用能在其自身与 p 型 MgZnO 层 2 之间形成 II 型带校直的半导体形成,一例这样的有源层 33 是一 InGaN 层(下称 InGaN 有源层)。应注意,“在有源层与 p 型 Mg_xZn_{1-x}O 层之间形成的 II 型带校直”指图 10A 所示的结结构,其中 p 型包层(p 型 Mg_xZn_{1-x}O 层 2)导带底部与价带上端的各能级 E_{cp}、E_{vp} 和有源层导带底部与价带上端的各能级 E_{ci}、E_{vi} 满足以下不等式关系:

$$E_{ci} < E_{cp} \quad \dots (3)$$

$$E_{vi} < E_{vp} \quad \dots (4)$$

在该结构中,对电子(n 型载流子)从有源层正向扩散到 p 型包层不出现特定的阻挡层,但对空穴(p 型载流子)从有源反向扩散到 p 型包层形成了相对高的位垒,这样促使载流子在有源层中复合,可获得高放射效率。现假设把该层表示为 Mg_αZn_{1-α}O,其中 α 为 InN 合金成分,则较佳地兰色可见光放射采用 0.34 ≤ α ≤ 0.47 的关系,而紫外放射采用 0 ≤ α ≤ 0.19 的关系。

此时,n 型包层 34 较佳地应用能在其自身与有源层之间形成 I 型带校直的半导体,一例这样的 n 型包层 34 是 n 型 AlGa_βN(Al_βGa_{1-β}N)层。注意,“在 n 层包层与有源层之间形成的 I 型带校直”指图 10A 的结结构,其中有源层导带底部与价带上端的各能级 E_{ci}、E_{vi} 和 n 型包层(n 型 AlGa_βN 层 4)导带底部与价带上端的各能级 E_{cn}、E_{vn} 满足下列不等式关系:

$$E_{ci} < E_{cn} \quad \dots (5)$$

$$E_{vi} < E_{vn} \quad \dots (6)$$

在该结构中, 对电子从 n 型包层反向扩散到有源层形成了相当高的位垒, 而在价带对应于有源层位置的上端形成阱型位垒, 从而增强了空穴约束作用。所有这些都促进载流子在有源层中复合, 可实现高效放射效率。

在图 10A 的结构中, 通过提高价带上端的能阻挡层高度($E_{vi}-E_{vp}$), 可成功地提高对空穴从有源层反向扩散到 p 型包层的抑制作用。为此, 对包含 p 型包层的 p 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 层 2 增大 MgO 合金成分(即 x 值)是有效的。合金成分 x 取决于期望的电流密度, 使之不造成载流子过多漏向 p 型包层。对于用 InGaN 层组成有源层 33 的典型情况, 合金成分 x 较佳地对发光二极管定在 0.05~0.2 范围内, 对半导体激光光源定为 0.1~0.4。

导带底部以步进方式从有源层倾向 p 型包层, 于是对有源层中放射复合无贡献的电子流入载流子浓度较高的 p 型包层, 由于俄歇复合等作用, 变得不再对光放射有贡献。因此为了提高放射效率, 电子在流入 p 型包层前必须尽可能多地与空穴复合, 所以将有源层厚度 t 增大到一定程度(如 30nm 或以上)是有效的。如图 10B 所示, 过小的有源层厚度 t 增加了可能流入 p 型包层的电子而变成对光放射无贡献, 导致放射效率降低。另一方面, 把有源层厚度 t 增大到超过必要的程度, 会导致有源层中载流子密度降低, 从而降低了放射效率。因此, 厚度一般定为 $2\mu m$ 或以下。

在图 10A 中, 考虑到抑制结边界的非放射复合, 像使用 InGaN 有源层的情况一样, 满足 $E_{cp} > E_{vi}$ 的关系是有利的, 即 p 型包层与有源层具有相互重叠的禁带。

实施例 2

下面描述第二发明的实施例。因为第二发明适用的发光装置的基本部分与实施例 1 描述的一样, 故不再详述(见图 1~4 和图 10A 与 10B)。如图 6(a)所示, 仍在蓝宝石衬底 10 上外延生长 GaN 缓冲层 11, 再在其上依次形成 p 型 MgZnO 层 52(一般厚 50nm)、MgZnO 有源层 53(一般厚 30nm)和 n 型 MgZnO 层 54(一般厚 50nm)(反过来生长也行)。本例各层的外延生长可用类似于实施例 1 描述的 MOVPE 工艺执行, 但有如下几点差异。更具体地说, 这里在生长 MgZnO 有源层 53 和 p 型 MgZnO 层 52 时, 相对衬底主表面设置了作为紫外光源的紫外灯(如受激准分子紫外灯), 以便抑制缺氧生成, 而且在紫外灯朝衬底主表面照射紫外光时, 在衬底与紫外光源之间提供源气体。

图 11A 和 11B 示出的设备，用于根据 MOVPE 工艺用紫外灯对发光层部分作气相外延处理。类似于前面参照图 5A 的描述，可在同一反应容器中用同样的源气体依次形成所有的 p 型 MgZnO 层、MgZnO 有源层和 n 型 MgZnO 层。此时较佳地以略低的温度生长，一般在 300~400℃，以减小与 GaN 缓冲层的反应性并提高晶格匹配特性。衬底用埋置在托持衬底的基座里的加热器加热。

壁部配置成石英玻璃等组成的透明壁部，紫外灯位于反应容器外面，通过透明壁部向衬底作紫外线辐射。这里用的紫外灯的放射波长约 172nm，当 N₂O 与金属有机化合物气体的流速分别在 100~1000cm³/分钟与 10~100cm³/分钟时，输出功率密度约 8mW/cm³。

假定衬底一吸收辐射给它的紫外光，就立刻根据光激发效应而高度激活正在生长层的最外部，即可在层的最外部局部实现类似于高温下层生长得到的高度激活态。紫外辐射还把一部分源气体带入高能过渡态(原子团等)。结果，在层受激的最外部附近，金属有机物气体与氧分量源气体(N₂O)会以化学计量方式发生反应而不造成未反应的分量等，并以极少造成缺氧的方式促进层生长。

金属有机物气体与氧分量源气体的原子团一般不稳定，若在长时间内未实现将这些原子团引入足以接近造成反应的状态，则归因于这些分量的原子团将被转换成其它对氧化物形成反应无有利作用的分解产品。虽然这类分解反应更易于在系统温度升高时进行，但可通过把衬底温度减至相对低，如 400℃或以下，将它抑制到某种程度。紫外辐射能增加衬底主表面附近的反应活性，即使当衬底温度因各种原因不能升得这么高时，也能形成只带少量缺氧的氧化物半导体层。

另一方面，有利于层生长的氧化物形成反应的概率，在边界层较高(其中大量转移受扩散支配，也称为停滞层)，而在边界层外面具有大的气体流速的区域里较低。因而明白，气体流过反应容器生长的流速越大，边界层就变得越薄，并降低了氧化物的生长速度。现把衬底与紫外灯(紫外光源)之间供给的源气体流速调节成在紫外光源一侧比主表面一侧更快，如图 11B 所示，反应产物很少淀积在紫外灯附近反应容器的壁部，这样能避免不一致性，使淀积物遮掉来自光源的紫外光而降低反应效率。更具体地说，如图 11B 所示，把反应容器的进气口与排气口形成为分成第一与第二进气/排气口，调节流速，使第一进气/排气口一侧的气体流速 λ_1 快于第二进气/排气口一侧的气体流速 λ_2 。

紫外灯有利于确保大面积辐射，使氧化物层形成反应以均匀而有效的方式

进行。另一方面,也允许以二维扫描方式对衬底辐射紫外激光束,如图 12 所示。该系统能使用比紫外灯更大的聚光密度,进一步增强反应效率。在图 12 的示例结构中,由受激准分子激光源或半导体激光源组成的激光源利用多边形小镜沿 X 方向扫描,而且与托持衬底的基座同步,利用 Y 扫描台沿穿过 X 方向的 Y 方向驱动,以二维方式用激光束扫描衬底的整个主表面部分。

发光层部分生长结束后的处理步骤,与实施例 1 中参照图 6(b)~(d)描述的一样。

实施例 3

下面描述第三发明的实施例。虽然适用第三发明的主要发光装置部分几乎与实施例 1 描述的一样(见图 1~5A 和图 10A 与 10B),但第三发明的关键是形成下述的缓冲层。就是说,该缓冲层具有指向厚度方向的 Wurtzite 晶体结构 c 轴,其单一金属原子层作为与衬底接触的金属单原子层,而且具有交替连续堆迭到该金属原子层的剩余氧原子层与金属原子层。下面说明一示例性制造工艺。

如图 13 所示,先在蓝宝石衬底 10 上外延生长由 MgZnO 组成的缓冲层 111,再在其上依次形成 n 型 MgZnO 层 34(一般厚 50nm)、MgZnO 有源层 33(一般厚 30nm)和 p 型 MgZnO 层 32(一般厚 50nm)(也可反过来生长层 32~35)。这些层可用 MOVPE 工艺生长。

运用与图 14A~14C 同样的源材料和反应容器,可用 MOVPE 工艺连续形成所有的缓冲层 111、n 型 MgZnO 层 34、MgZnO 有源层 33 和 p 型 MgZnO 32。用发热源(本例为红外灯)调节反应容器的温度,促进层生长的化学反应。各层的主要源材料及其供给方式均与实施例 1 与 2 描述的相同。

缓冲层 111 如下述那样生长。图 17 示出本例中反应容器温度的控制时序和各种气体的引入。在其上生长诸层的衬底 10 是蓝宝石(即单晶氧化铝)衬底,其 c 轴为主晶轴,图 15 所示氧暴露平面一侧的主表面用作层生长平面。层生长之前,衬底 10 在氧化气体下彻底退火。氧化气体选自 O_2 、CO 与 N_2O ,本例选用 N_2O ,还在后面描述的层生长中用作氧分量源气体。在对 MOVPE 工艺在反应容器中退火的情况下,较佳的退火条件涉及温度 $750^{\circ}C$ 或以上(但低于衬底熔点)、退火时间 30 分钟或更长。然而,若利用湿法清洗等将衬底表面清洁到令人满意的程度,可缩短上述退火时间。

退火结束后,把衬底温度降到第一温度,在图 17 中定为 $250\sim 300^{\circ}C$ (这里

定为 350℃), 以便抑制缺氧生成, 同时保持氧化气体气氛。待温度稳定于设定值后, 中断供氧化气体, 通过把反应容器内部气氛换成氮气, 把该气体彻底冲掉。把冲洗时定为 5 秒钟或更长些较适宜, 尽管可以根据反应容器的形状与容量而变化。

然后如图 14A 与 16A 所示, 向反应容器供金属有机物气体 MO, 并用 ALE 工艺将含一部分缓冲层 111 的第一金属原子层形成为单原子层。如前所述, 根据自终止功能, 一旦完成了单一原子层, ALE 工艺的单原子层生长就饱和, 即使继续供应金属有机化合物气体 MO, 也不再生长金属原子层。

中断供金属有机物气体 MO 之后, 用氮气调换反应容器的内部气氛, 彻底冲掉该气体, 而且如图 16C 那样引入 N₂O 作为氧分量源气体(也用作建立氧化气氛的气体), 利用 ALE 工艺只用单原子层形成氧原子层, 结果在衬底 10 上只用单原子层形成该 MgZnO 层。

之后把反应容器温度升到定为 400~800℃ 的第二温度(这里定为 750℃), 如图 17 所示, 同时保持氧化气体气氛, 还保持连续供金属有机物气体, 用一般 MOVPE 工艺形成缓冲层其余部分, 如图 14B 与 16D 所示。处理中, 以 0.1nm/秒左右的速度生长该层, 直到厚度达 10nm 左右, 之后再以 1nm/秒速度生长, 得到平面度优良的缓冲层 111。为获得结晶度与平面度俱佳的缓冲层, 也可利用 ALE 工艺从第一层生长多个层。

虽然本例的缓冲层 111 被构成含 ZnO 的简单氧化物层, 但也可把它形成合成的 MgZnO 氧化物层, 其有关合金成分与发光部一侧相邻层的合金成分相一致。恰巧位于蓝宝石衬底最外面氧原子层下面的 Al 原子层, 如图 18A 所示, 包括两个与氧层的距离相互不同的 Al 原子位置 Al-1 与 Al-2。现假定形成在该氧层上的金属原子层为 Zn 原子, 两位置 Al-1 和 Al-2 在 Zn 原子 Al 原子之间的库仑排斥力不同, 并在其间安置该氧层。为此, 对应于这两个位置的 Zn 原子在垂直于氧原子层的方向有不同的位移, 这可能就是后来诸层堆迭不规则性的原因。为缓解这一作用, 如图 18B 与 18C 所示, 把第一单原子层(或多层)构成合成氧化物层是有效的。该合成氧化物层包含适当比例的电离半径比 Zn 更小的 II 族原子(如 Mg)或电离半径较大的 II 族原子(如 Ca、Sr、Ba), 这样可提高准备得到的发光层部分的结晶度。为了强化上述作用, 在这种合成氧化物层(含金属阳离子成分 A)与形成触及缓冲层 111 的包层(含金属阳离子成分 B: 这里为 n 型 MgZnO 层 54)之间设置金属阳离子成分沿厚度方向分级的成分递度层也

是有效的，这可保证成分 A 与 B 之间的连续性，如图 19A 所示。在合成氧化物层与包层都含 MgZnO 的示例情况下，可形成该成分梯度层，使成分参数 γ 在通常如图 19B 所示的 A 与 B 之间连续变化，其中成分参数 γ 代表金属阳离子成分，且 $\gamma \equiv N_{\text{Mg}}/(N_{\text{Mg}}+N_{\text{Zn}})$ ，这里的 N_{Mg} 是 Mg 的克分子含量， N_{Zn} 是 Zn 的克分子含量；A 是合成氧化物层的 γ 表达式，B 是包层的 γ 表达式。

缓冲层 111 完成后，如图 14C 所示，用 MOVPE 工艺依次形成 n 型 MgZnO 层 34、MgZnO 有源层 33 和 p 型 MgZnO 层 32。这些加工步骤基本上与实施例 1 和 2 描述的一样。

本例中，发光层部分生长结束后，利用光刻等方法部分除去有源层 33 和 p 型 MgZnO 层 32，如图 13 所示，形成含铟锡氧化物 (ITO) 等的透明电极 125，并在剩余 p 型 MgZnO 层 32 上形成金属电极 122，然后连衬底 10 一起切割诸层，制成发光装置 1。显然，发光装置 1 配置成在衬底 10 上形成由 MgZnO 组成的缓冲层 111，再在其上形成仍由 MgZnO 组成的发光层部分，因而光主要在透明的蓝宝石衬底 10 一侧引出。

应指出，发光装置当然也可以配置成如图 6 所示，此时，诸层在缓冲层 111 上的形成次序与图 13 所示相反，即依次形成 p 型 MgZnO 层 32、MgZnO 有源层 33 和 n 型 MgZnO 层 34。这样配置有利于制取耐气候性好的装置，因为 MgZnO 含发光层部分的金属层只在衬底 10 分离后才露出。

实施例 4

图 20A 与 20B 示意表示发光装置重要部分的堆迭结构，以便说明第四发明的一实施例。如图 20A 所示，运用外延生长工艺，在衬底 210 上堆迭于 ZnO 缓冲层 211、n 型 MgZnO 型氧化物层 234、ZnO 基半导体有源层 233 和 p 型 MgZnO 型氧化物层 232，同时保持晶格匹配，由此形成双异质发光层部分 200。ZnO 基半导体有源层 (也简称有源层) 233 由 ZnO 基半导体组成，半导体含 II 族元素 Zn，并与 Se 或 Te 一起含 VI 族元素 O。图 20A 示出配置成单层的有源层 233，而图 20B 示出多层结构的有源层 233，其中在 ZnO 主层 236 中周期性地插入了由 ZnSe 或 ZnTe 组成的分层 237，同时保持区域宽度相当于或小于有源层 233 的一个分子层。

如图 20A 所示，通过用含 Se 或 Te 的 ZnO 基半导体组成有源层 233，可将与氧同族的 Se 或 Te 引到缺氧位置，这样成功地提高了有源层 233 的结晶度，使其带隙能适合上述的兰色放射。另如图 20B 所示，通过把有源层 233 组成有

多层结构,其中在 ZnO 主层 236 中周期性地插入由 ZnSe 或 ZnTe 组成的分层 237,能增强这样引入的最接近 Zn 的 Se 或 Te 的粘合特性。虽然图 20B 示出覆盖率为 1 的分层 237,但是也可将覆盖率减至小于 1,以防 Se 或 Te 淀积而未引入缺氧位置。根据有源层 233 期望的放射波长,可合理调节分层 237 的形成数。

图 20A 与 20B 的衬底 210 可以是例如实施例 1~3 所使用的衬底。虽然可通过堆迭 ZnO 晶体以外延法形成 ZnO 缓冲层 211,但是也可用外延法生长 ZnS、ZnSe 和 ZnTe 的任一种,然后对它们转换,通过在含氧气氛下退火而得到 ZnO 缓冲层 211。

添入 n 型 MgZnO 型氧化物层 234(以下也简称 n 型 MgZnO 层 234)的 N 型掺杂物和添入 p 型 MgZnO 型氧化物层 232(以下也简称 p 型 MgZnO 层 232)的 p 型掺杂物,可以是实施例 1~3 使用的掺杂物。

图 20A 所示的各层可根据 MOVPE 或 MBE 工艺作外延生长。应注意,MBE 在本专利说明书范围内不仅在窄义上包括以固体形式使用的金属与非金属元素两类分量源的 MBE,还包括以金属有机化合物形式使用金属元素分量源和以固体形式使用非金属元素分量源的 MOMBE(金属有机分子束外延);以固体形式使用金属元素分量源和以气体形式使用非金属元素分量的气体源 MBE;和以金属有机化合物形式使用金属元素分量源和以气体形式使用非金属元素分量源的化学束外延(CBE)。

还可用类似于上述的外延生长工艺形成图 20B 所示的 ZnO 主层 236。另一方面,运用交替提供作为主要源材料的 Zn 和 S 或 Se 两种源气体的 ALE(原子层外延)工艺,可形成由 ZnSe 或 ZnTe 组成的必须调节成区域宽度等于或小于有源层 233 单分子层的分层 237。正确调节如此提供的源气体的流速,可将分层 237 的覆盖率减为小于 1。

各层的主要源材料除了 Se 与 Te 源外,可以是实施例 1~3 中 MOVPE 工艺所使用的源材料,而且基本加工步骤也与实施例 1~3 描述的一样。有效的 Se 源气体包括 H₂Se, Te 源气体包括 H₂Te。

发光层部分 200 生长结束后,如图 21 所示将衬底 210 重叠起来蚀刻,分别形成 In 组成的 p 型电极 223 和 Au 组成的 n 型电极 224,切割堆块,使各电极与 Al 导线键合,得到 ZnO 基半导体发光装置。因此,主要在 p 型 MgZnO 层 232 一侧将光引出。但在图 21 中,光不能从 p 型电极 223 的形成区引出。因而如图 22 所示,利用光刻等方法部分除去有源层 233 和 p 型 MgZnO 层 232 是有

利的，形成含铟锡氧化物(ITO)等的透明电极 225，在剩余 p 型 MgZnO 层 232 上形成金属电极 222，再将诸层与兰宝石衬底 221 一起切割，就可制出 ZnO 基半导体发光装置。因此，光主要在透明的兰宝石衬底 221 一侧引出。

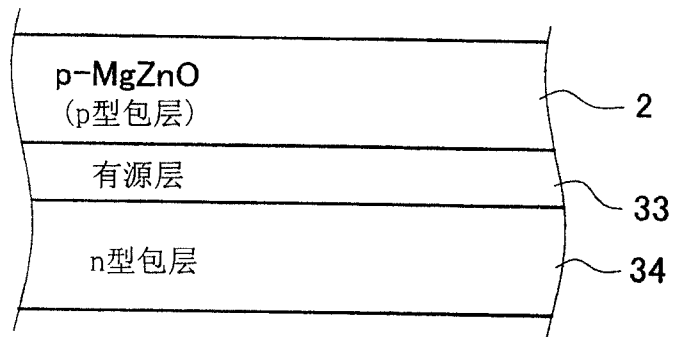


图 1

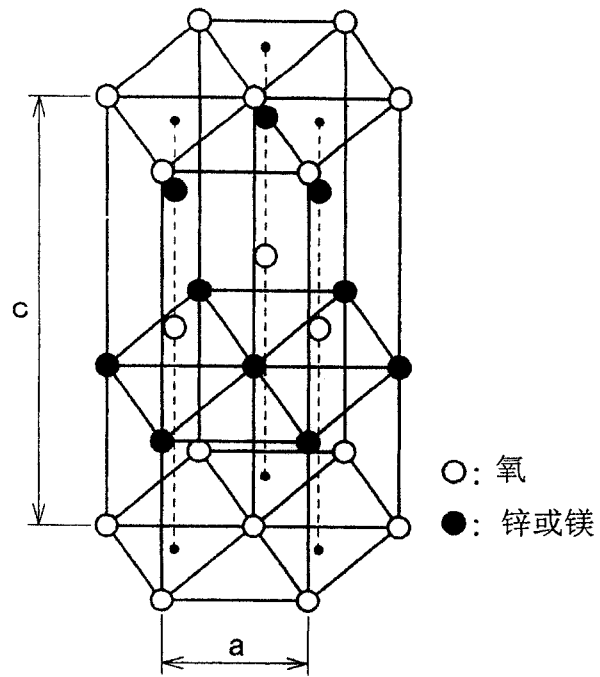


图 2

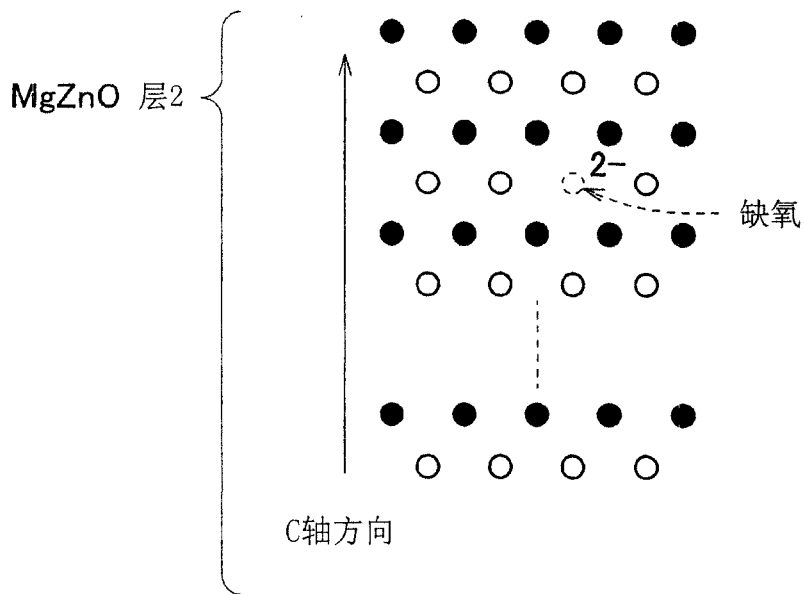


图 3

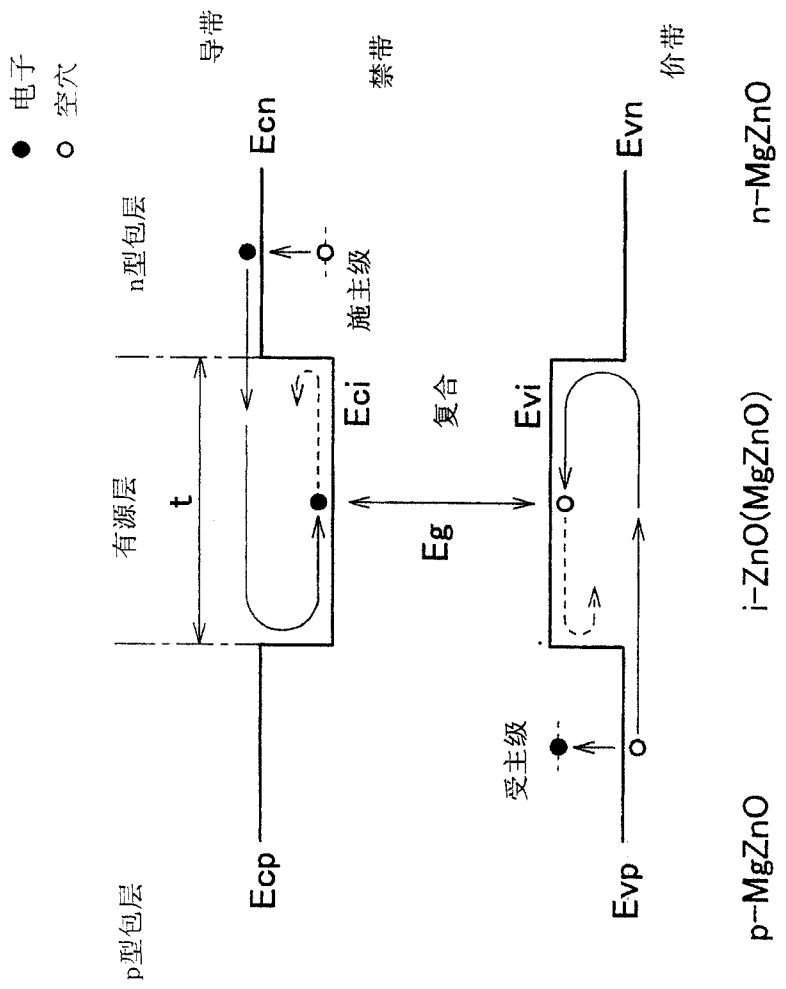


图 4

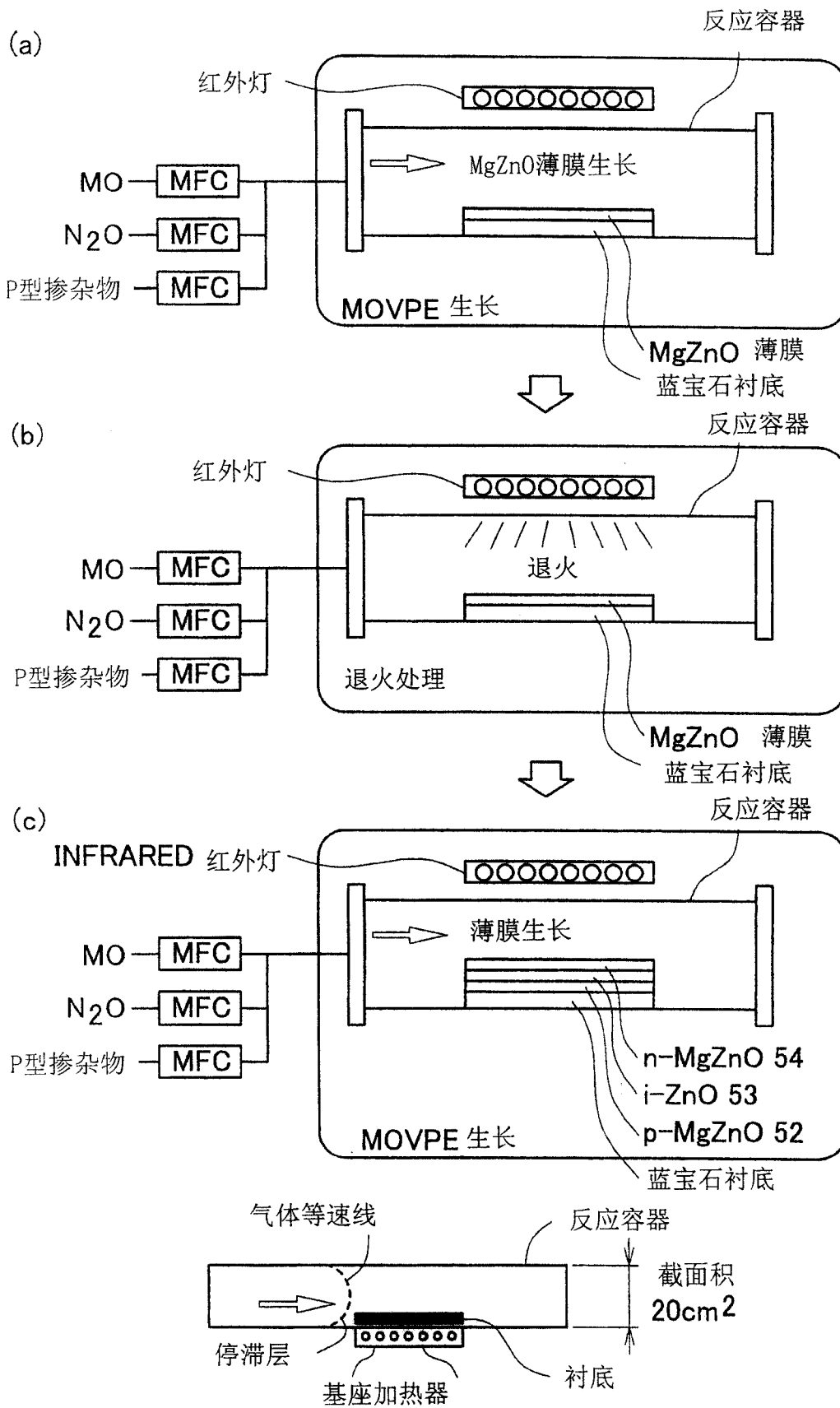


图 5B

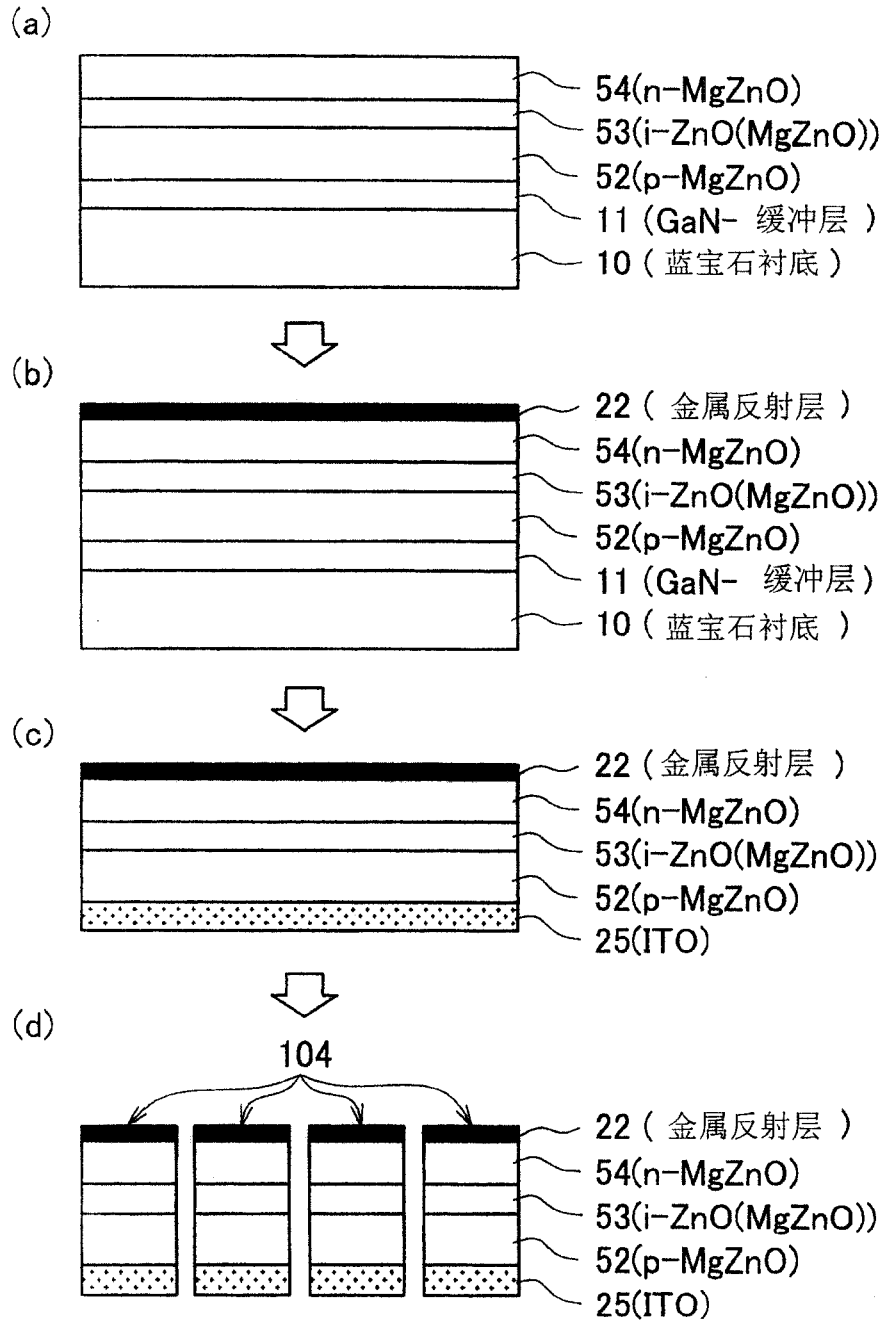


图 6

○ : O 离子
⊗ : Zn 离子
⊙ : Mg 离子

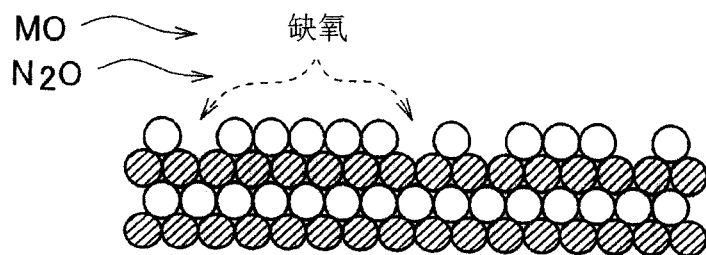


图 7A

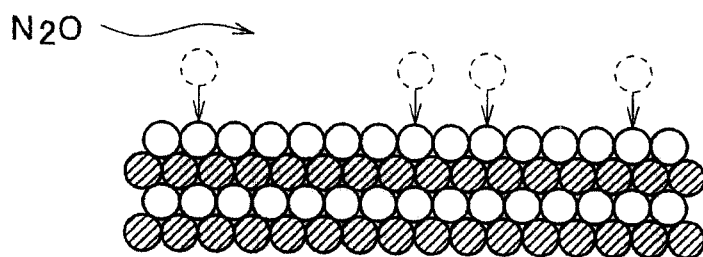


图 7B

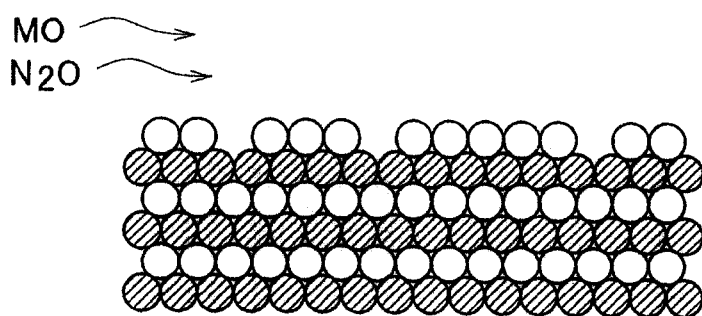


图 7C

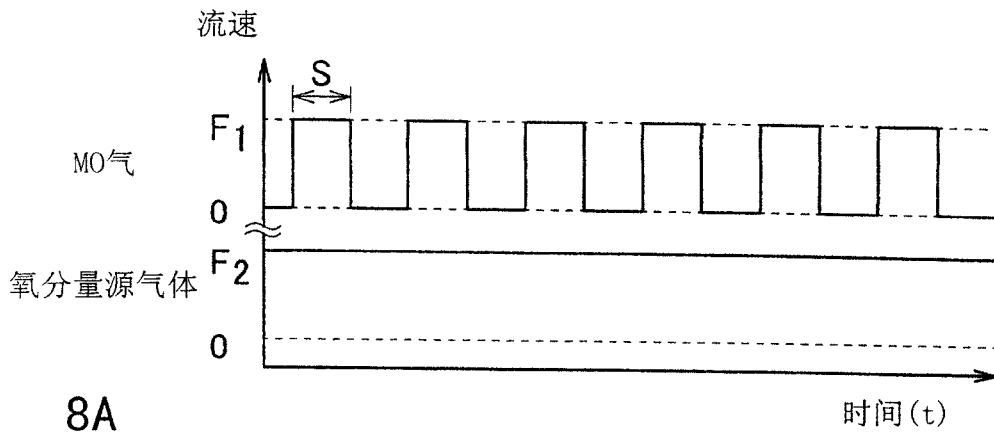


图 8A

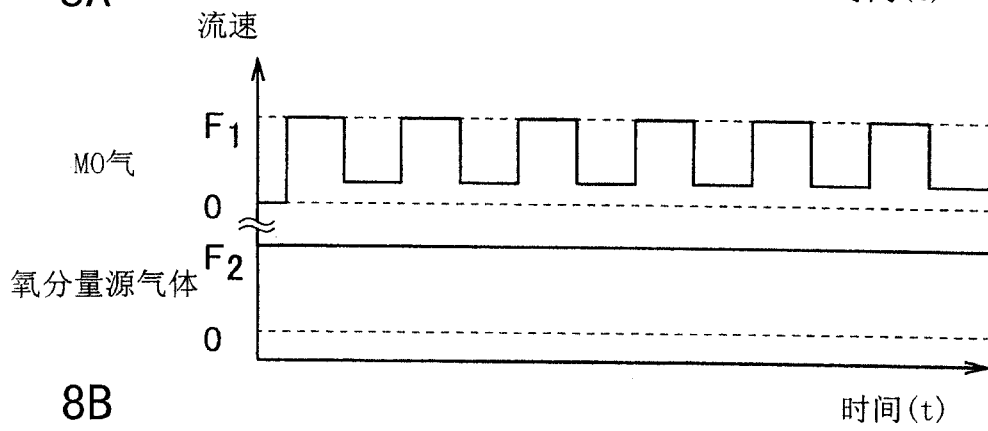


图 8B

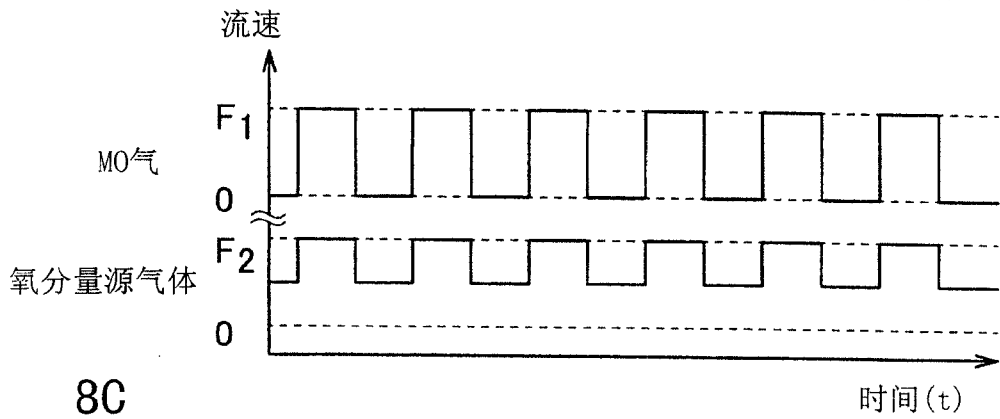


图 8C

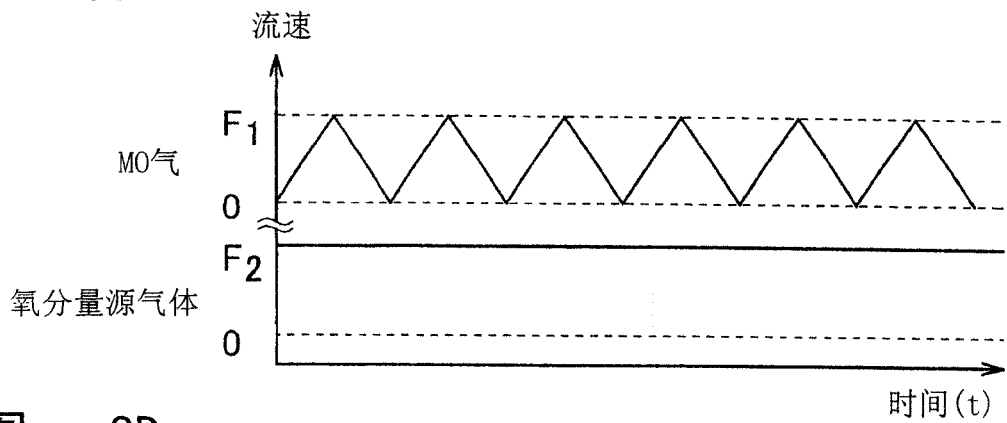


图 8D

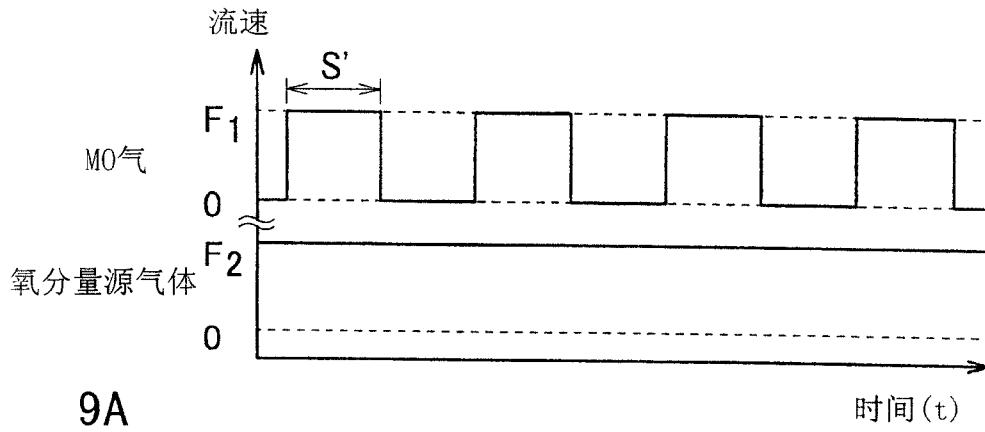


图 9A

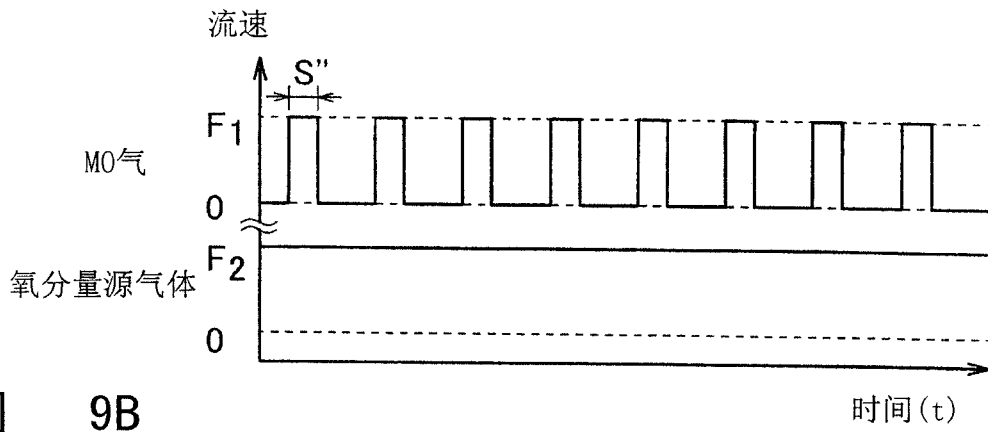


图 9B

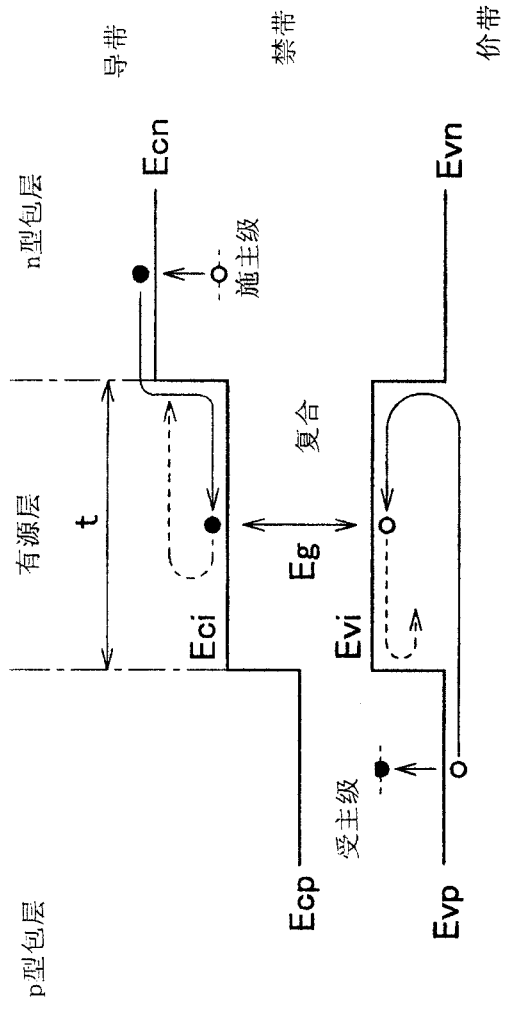


图 10A

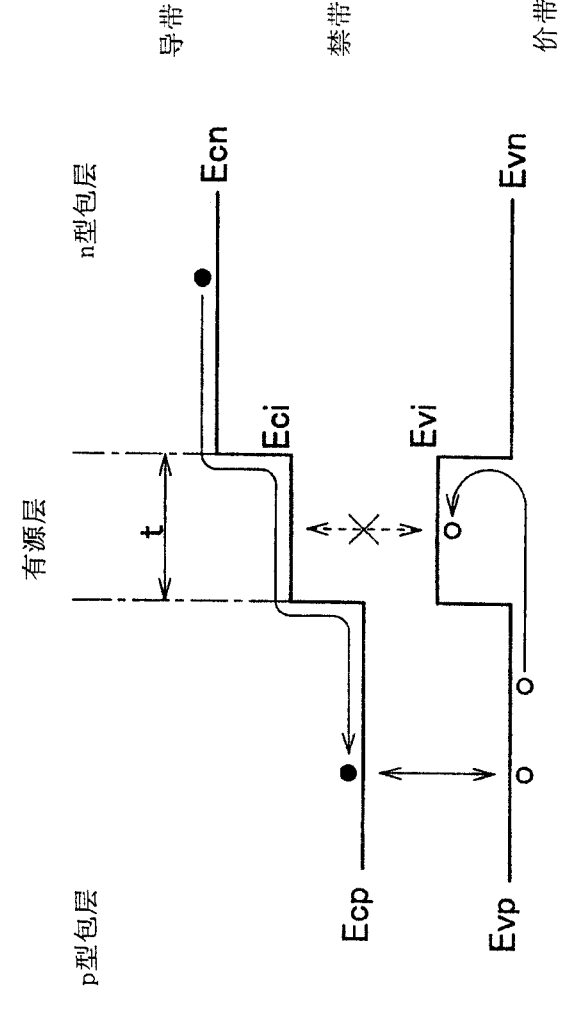


图 10B

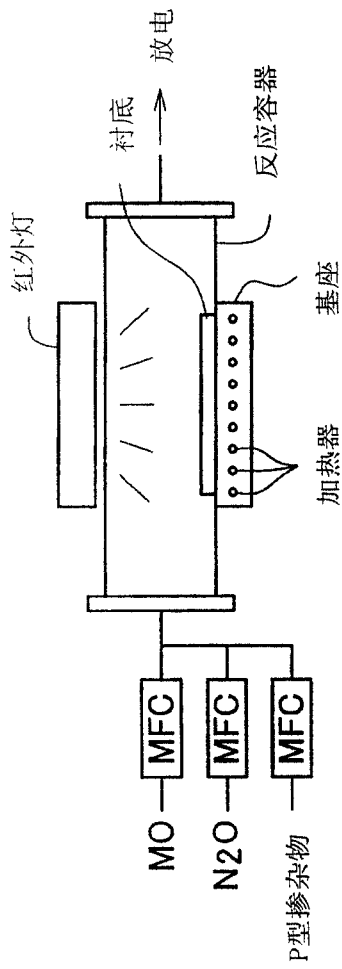


图 11A

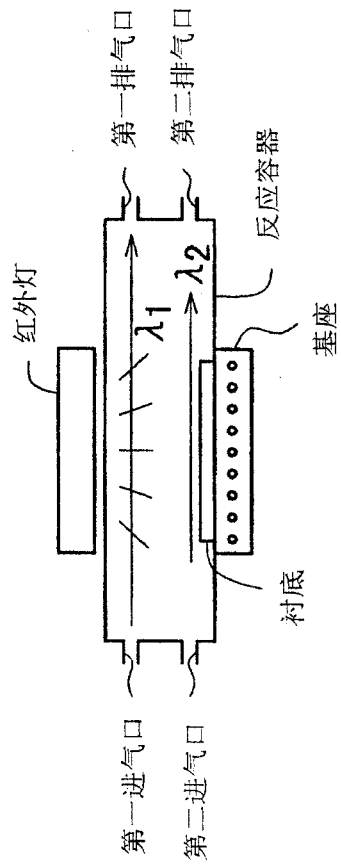


图 11B

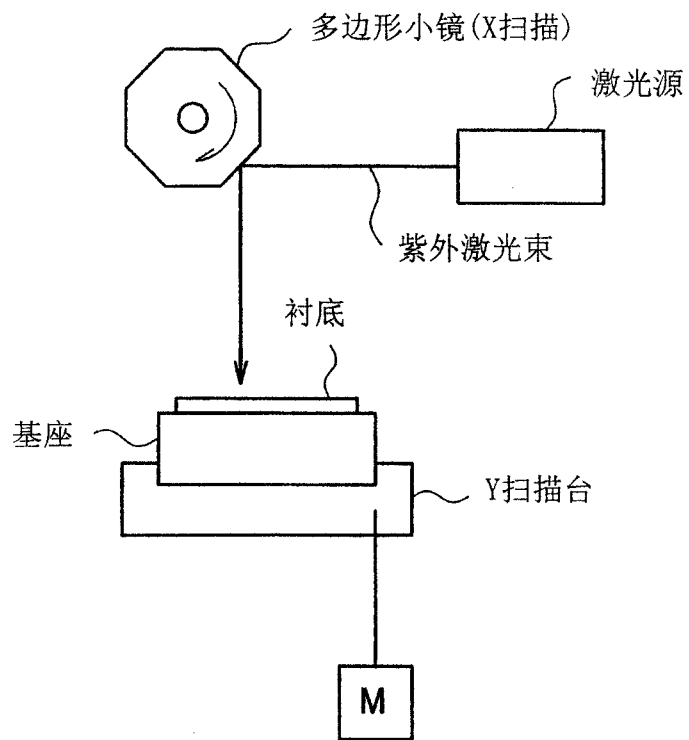


图 12

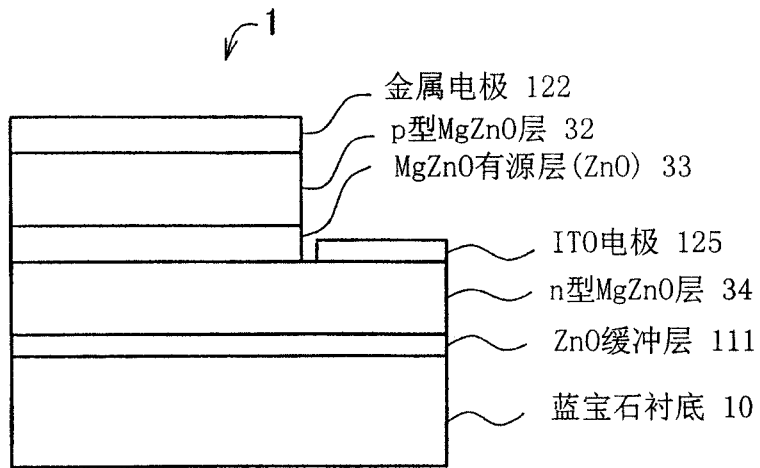


图 13

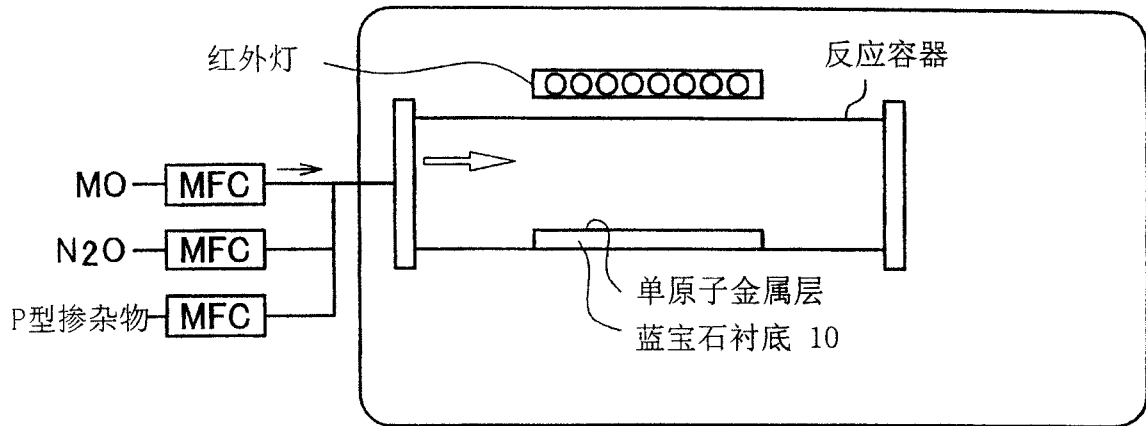


图 14A

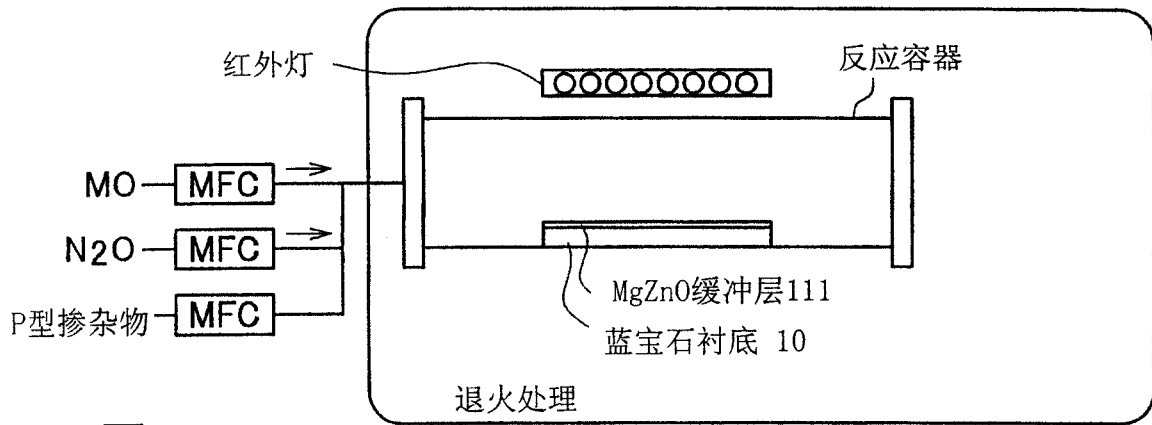


图 14B

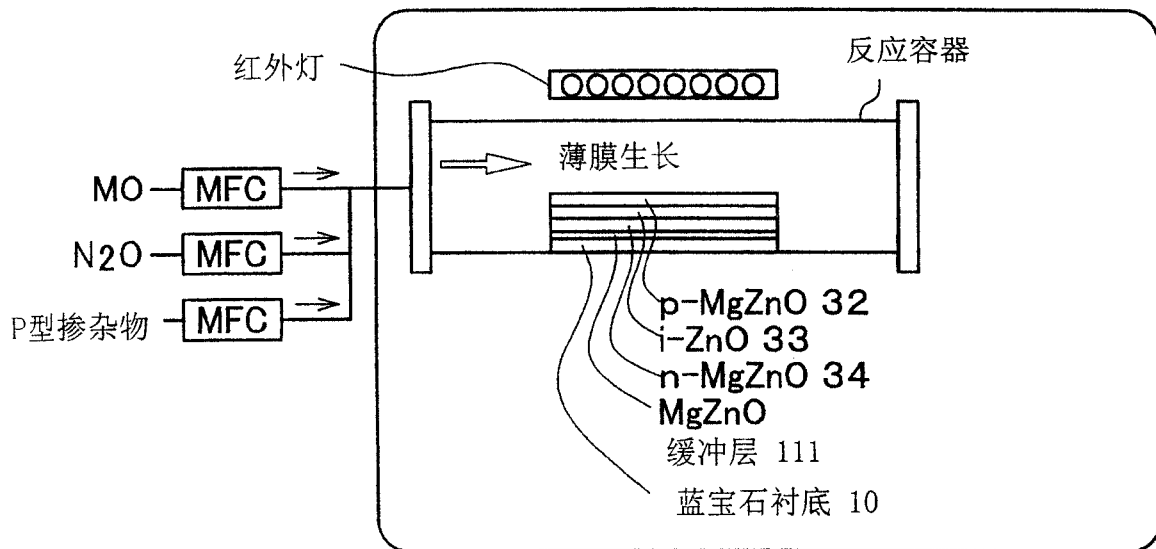


图 14C

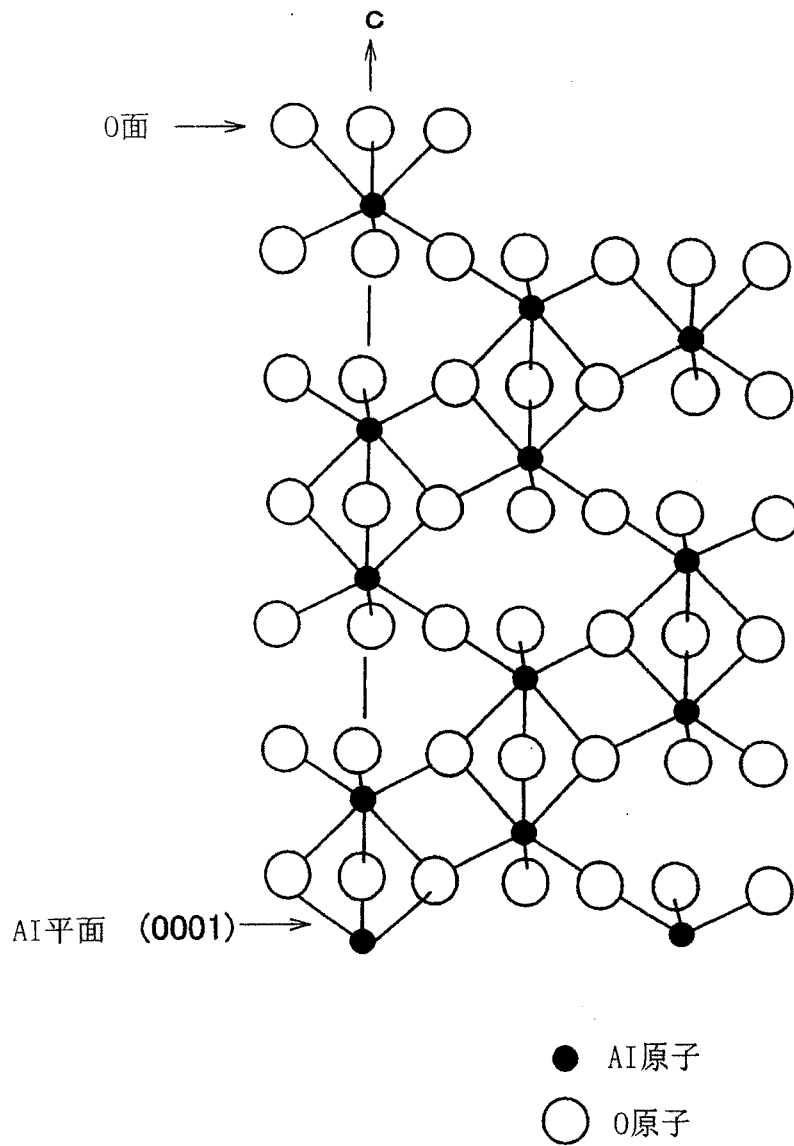


图 15

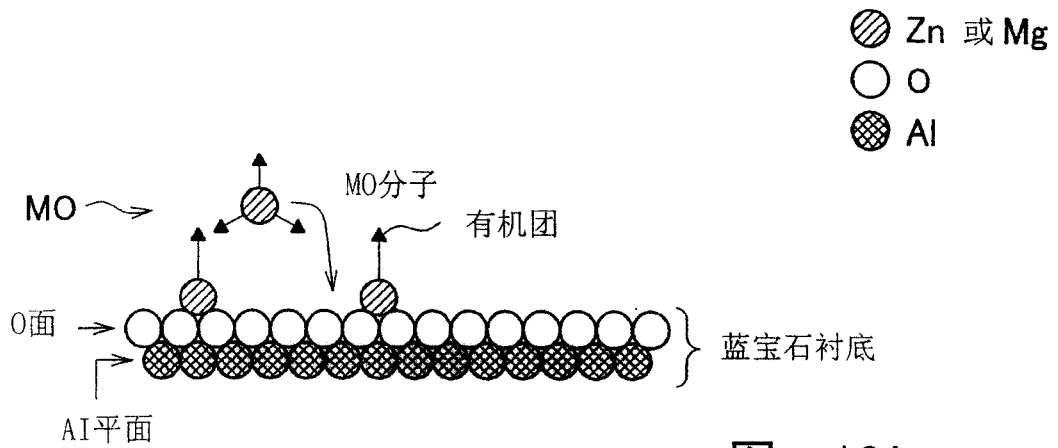


图 16A

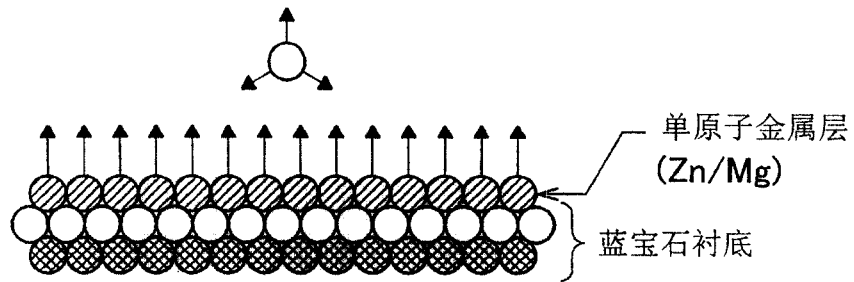


图 16B

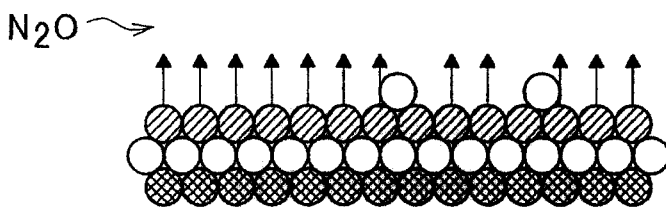


图 16C

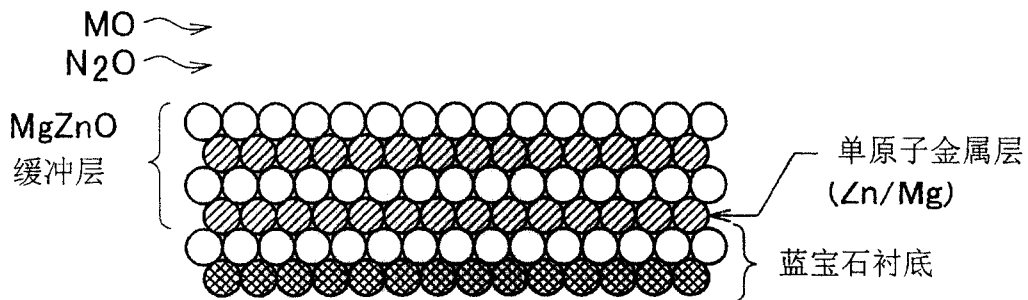


图 16D

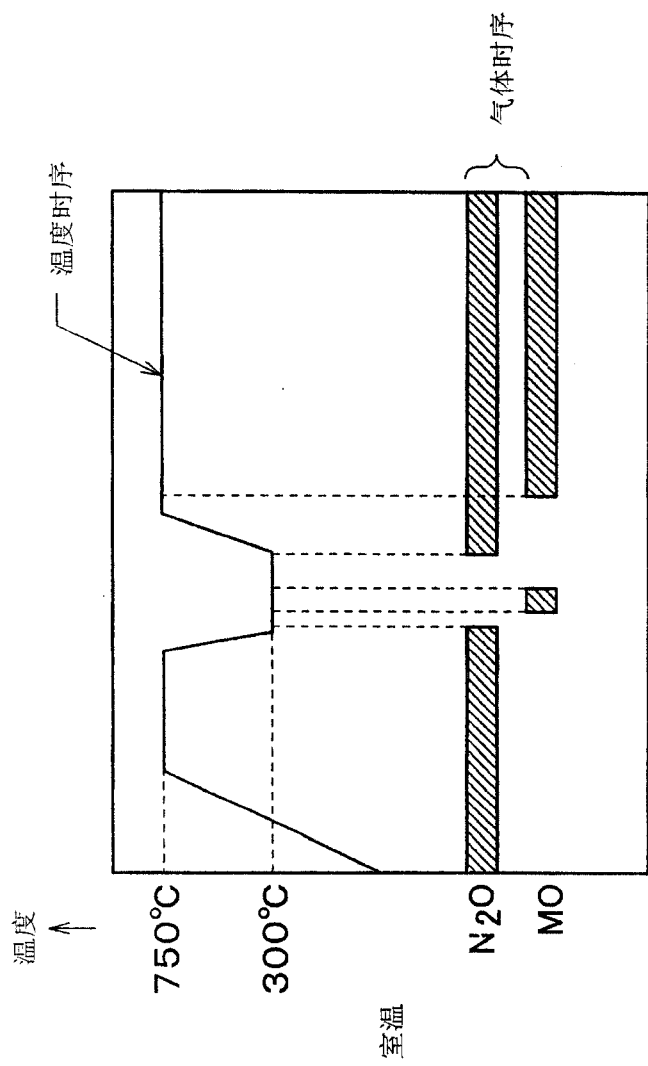


图 17

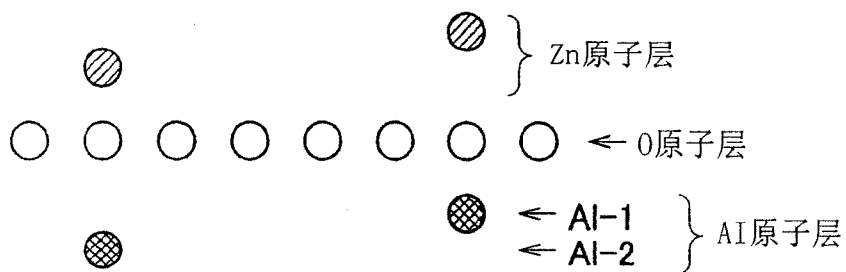


图 18A

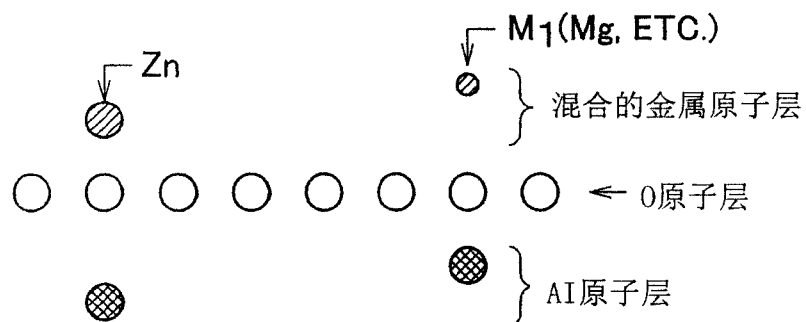


图 18B

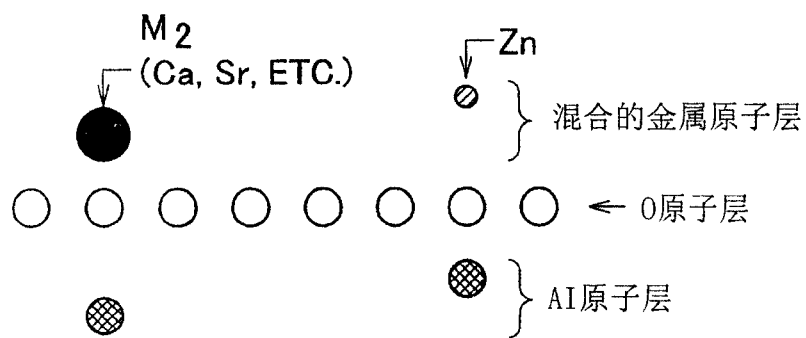


图 18C

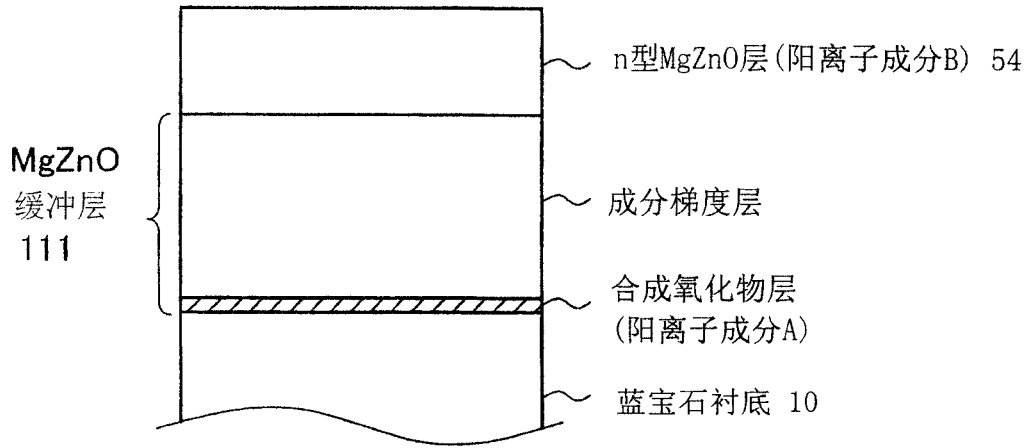


图 19A

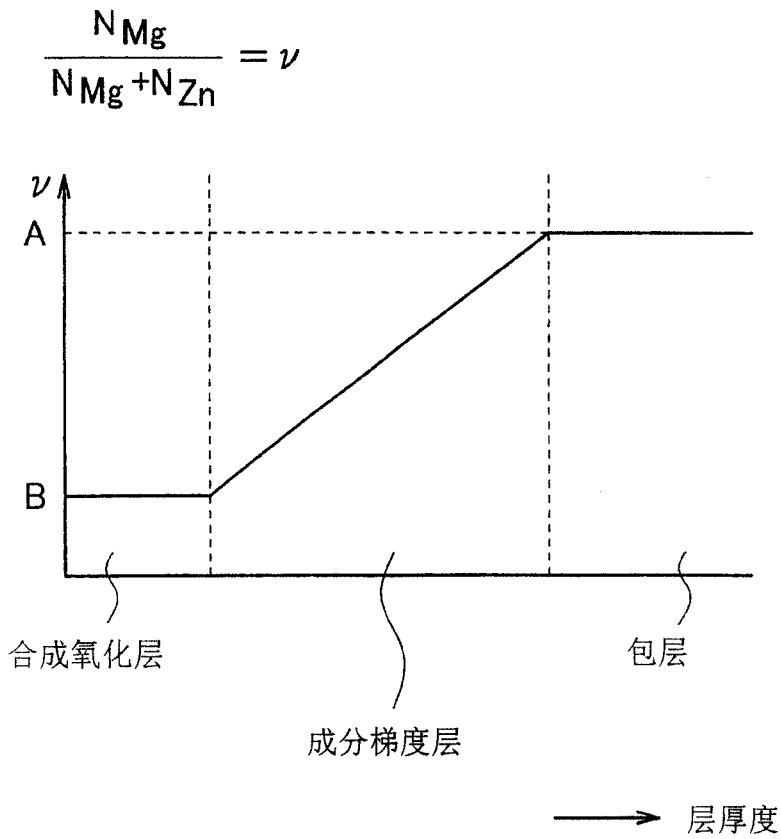


图 19B

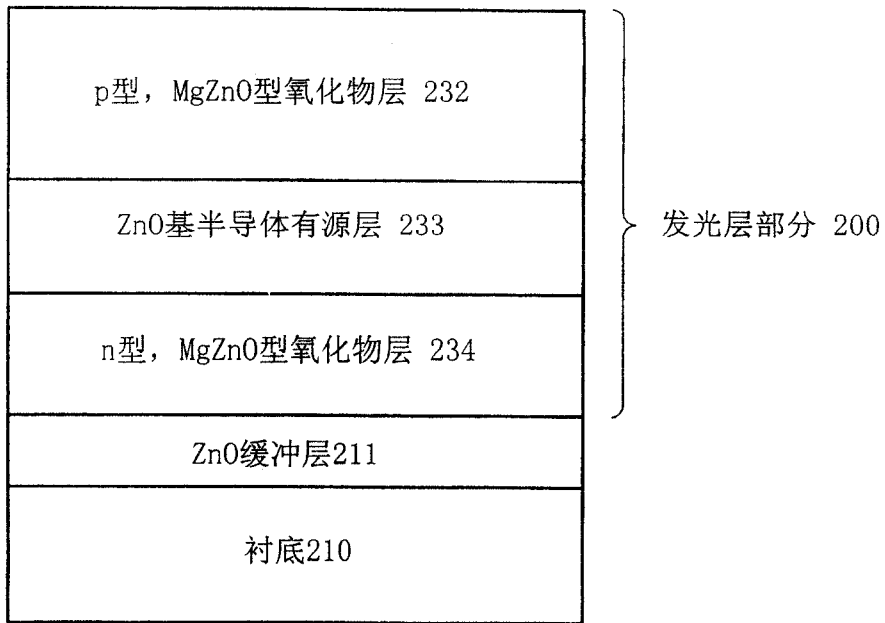


图 20A

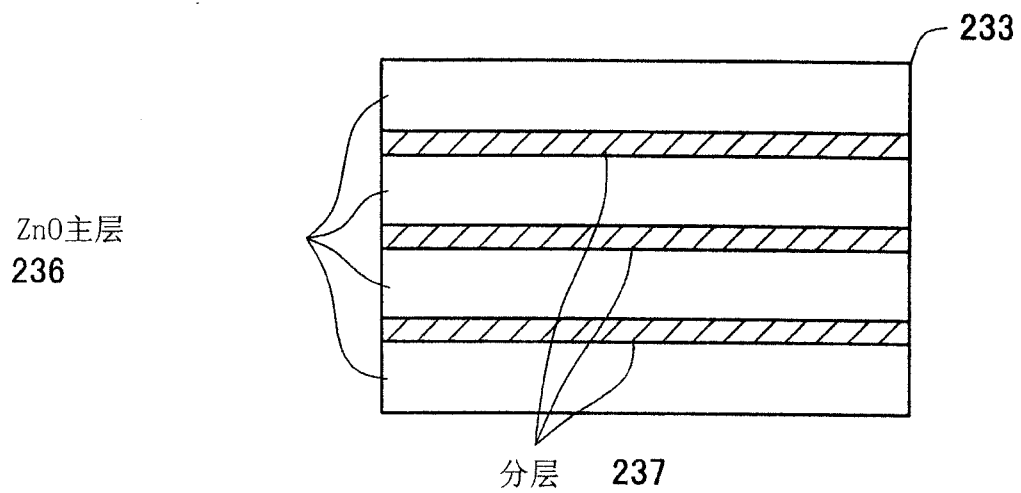


图 20B

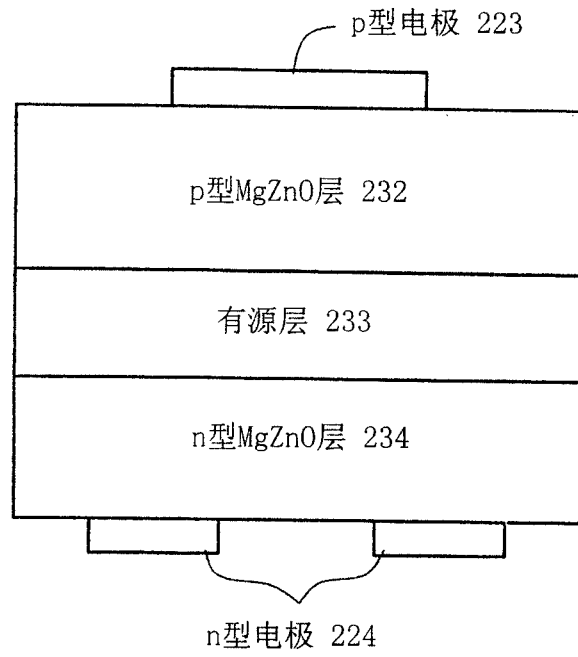


图 21

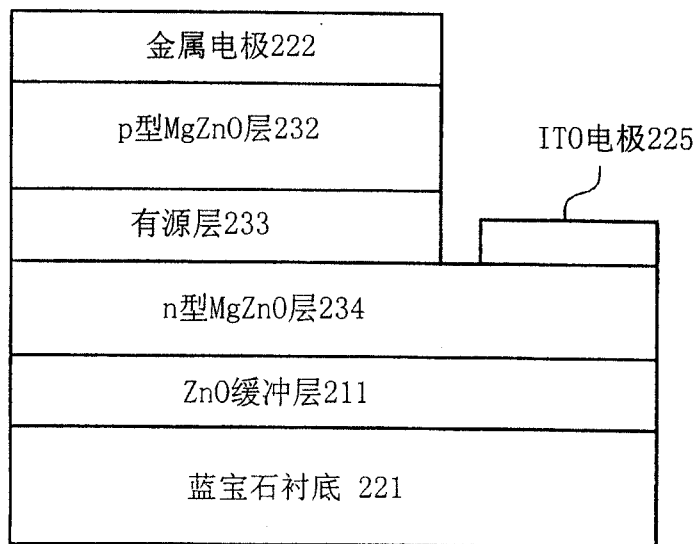


图 22