



### (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1484324 B

(45) 授权公告日 2011.01.19

(21) 申请号 03127475.7

CN 1290056 A, 2001.04.04, 全文.

(22) 申请日 2003.07.08

JP 特开平 11-74622 A, 1999.03.16, 图 1, 说明书第 25 段.

(30) 优先权数据

198955/02 2002.07.08 JP

US 6370176 B1, 2002.04.09, 图 1, 说明书第 3 栏第 57 行至第 61 行, 第 6 栏第 54 行至第 7 栏第 18 行, 第 8 栏第 25 行至第 46 行, .

(73) 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

审查员 白燕

(72) 发明人 山中贞则 土田良彦 小野善伸 家近泰

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司 72001

代理人 吴立明 梁永

(51) Int. Cl.

H01L 33/00 (2006.01)

H01S 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 00/21144 A2, 2000.04.13, 全文.

WO 02/03517 A1, 2002.01.10, 全文.

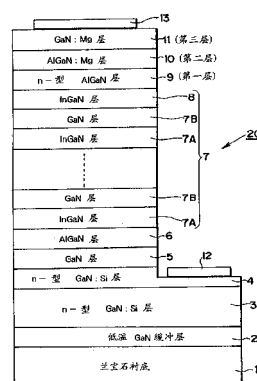
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

#### (54) 发明名称

化合物半导体发光器件的外延衬底及制造方法和发光器件

#### (57) 摘要

为了提高发光效率而不致降低发光层结构的保护性能, 设置了一种与发光层结构相接触的由第一到第三层组成的 3- 层 p- 型层结构。第一层是一层 n- 型 AlGaIn 层, 它用作保护层, 第三层是一层 GaN:Mg 层, 它用作接触层, 形成在这两层之间的第二层是一层作为中间层的 AlGaIn:Mg 层, 设置中间层, 即使在 n- 型 AlGaIn 层做得很薄的情况下, 也能使 InGaIn 层在其上生长延层时得到彻底的防热保护, 以此可以使 GaN:Mg 层设置得接近发光层结构, 以增强向发光层结构中注入空穴的效率, 从而提高发光效率。



1. 一种用于化合物半导体发光器件的外延衬底,包括:

包括一 pn 结的一双异质发光层结构;和

与发光层结构相接触形成的一 p- 型层侧层结构,从与发光层结构相接触的膜层起始依次包括用  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ,  $x+y+z = 1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ , 表示的一 n- 型第一层,用  $\text{In}_u\text{Al}_v\text{Ga}_w\text{N}$ ,  $u+v+w = 1, 0 \leq u \leq 1, 0 \leq v \leq 1, 0 \leq w \leq 1$ , 表示的一 p- 型第二层,和用  $\text{In}_p\text{Al}_q\text{Ga}_r\text{N}$ ,  $p+q+r = 1, 0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1, 0 \leq r \leq 1$ , 表示的一 p- 型第三层,三层膜各自与其邻层接触形成,

其中,第二层和第三层是在第一层生长后用再生长方法生长的。

2. 按权利要求 1 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底,其中,第一层的厚度  $d_1$  范围是  $5 \text{ 埃} \leq d_1 \leq 200 \text{ 埃}$ ,第二层的厚度  $d_2$  范围是  $5 \text{ 埃} \leq d_2 \leq 30,000 \text{ 埃}$ 。

3. 一种权利要求 1 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的制造方法,其特征是,使第一层的生长温度  $T_1$  与第二层的生长温度  $T_2$  满足  $T_1 \leq T_2$  的关系。

4. 一种权利要求 2 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的制造方法,其特征是,使第一层的生长温度  $T_1$  与第二层的生长温度  $T_2$  满足  $T_1 \leq T_2$  的关系。

5. 按权利要求 3 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的制造方法,其中,第二层的生长满足关系:

$$5 \leq d_2 \leq 500, \quad 0.4d_2 + 700 \leq T_2 \leq 1150, \text{ 或者}$$

$$500 \leq d_2 \leq 30000, \quad 900 \leq T_2 \leq 1150$$

式中: $T_2$  是第二层的生长温度,其单位为  $^{\circ}\text{C}$ ;  $d_2$  是第二层的厚度,其单位为埃。

6. 一种利用权利要求 1 或权利要求 2 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的发光器件。

7. 一种利用权利要求 3、4 或 5 的制造方法的发光器件。

8. 一种用于化合物半导体发光器件的外延衬底,包括:

包括 pn 结的双异质发光层结构;和

与发光层结构相接触形成的一 p- 型层侧层结构,从与发光层结构相接触的膜层起始依次包括:用  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ,  $x+y+z = 1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ , 表示的一 n- 型第一层,用  $\text{In}_u\text{Al}_v\text{Ga}_w\text{N}$ ,  $u+v+w = 1, 0 \leq u \leq 1, 0 \leq v \leq 1, 0 \leq w \leq 1$ , 表示的一 n- 型第二层和用  $\text{In}_p\text{Al}_q\text{Ga}_r\text{N}$ ,  $p+q+r = 1, 0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1, 0 \leq r \leq 1$ , 表示的一 p- 型第三层,三层膜各自与其相邻层接触形成。

9. 按权利要求 8 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底,其中,第二层的 p- 型掺杂剂浓度不小于  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  且不大于  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , 而第二层的 n- 型载流子浓度不大于  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

10. 按权利要求 8 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底,其中,第一层的厚度  $d_1$  范围是  $5 \text{ 埃} \leq d_1 \leq 200 \text{ 埃}$ ,第二层的厚度  $d_2$  范围是  $5 \text{ 埃} \leq d_2 \leq 500 \text{ 埃}$ 。

11. 按权利要求 9 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底,其中,第一层的厚度  $d_1$  范围是  $5 \text{ 埃} \leq d_1 \leq 200 \text{ 埃}$ ,第二层的厚度  $d_2$  范围是  $5 \text{ 埃} \leq d_2 \leq 500 \text{ 埃}$ 。

12. 一种权利要求 8、9、10 或 11 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的制造方法,其特征是,使第一层的生长温度  $T_1$  与第二层的生长温度  $T_2$  满足  $T_1 \leq T_2$  的关系。

13. 按权利要求 12 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的制造方法,其中第二层

的生长满足关系：

$$T_2 \geq 0.4d_2 + 700, 5 \text{ 埃} \leq d_2 \leq 500 \text{ 埃}$$

$$1, 150^\circ\text{C} \geq T_2 \geq 700^\circ\text{C},$$

式中  $T_2$  是第二层的生长温度,  $d_2$  是第二层的厚度。

14. 按权利要求 12 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的制造方法, 其中第二层和第三层是在第一层生长后用再生长方法生长的。

15. 按权利要求 13 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的制造方法, 其中第二层和第三层是在第一层生长后用再生长方法生长的。

16. 一种利用权利要求 8 的用于化合物半导体发光器件的外延衬底的发光器件。

17. 一种利用权利要求 12 的制造方法的发光器件。

## 化合物半导体发光器件的外延衬底及制造方法和发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于化合物半导体发光器件的外延衬底及其制造方法和发光器件,该化合物半导体发光器件由 III-V 族元素的氮化物系列化合物半导体薄膜的叠层构成。

### 背景技术

[0002] 用通式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (其中,  $x+y+z = 1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ ) 表示的 III-V 族化合物半导体被认为是用于紫色、蓝色和绿色发光二极管和蓝色和绿色激光二极管的材料。以下,通式中用的符号  $x, y$  和  $z$  有时用于分别表示 InN 混合晶体比、GaN 混合晶体比和 AlN 混合晶体比。III-V 族化合物半导体,特别是含 InN 10% 及其以上混合晶体比的那些,对于显示应用特别重要,其原因是,通过调节 InN 混合晶体比可以调节它在可见光范围内的发射波长。

[0003] 人们已知它们的混合晶体比强烈影响着化合物半导体的物理性能。例如,不含 In 的 GaAlN- 系列混合晶体具有极好的热稳定性,因此可以在 1000°C 及其以上的温度生长以获得良好的结晶度。相反,尽管 InN 的混合晶体比不同,含 In 的 InGaAlN- 系列混合晶体的热稳定性就不是那么好,所以该化合物半导体通常在 800°C 左右的较低温度下生长。结果构成可见光范围发光器件发光层结构的重要生长层的 InGaAlN- 系列混合晶体生长层就必须在低温下生长,因此热稳定性通常较差。

[0004] 另一方面,一旦生长了发光层结构,它就要用须在高温下生长的 P- 型层覆盖。为了保护来自这种高生长温度的热不稳定发光层结构,因此常规办法是首先在发光层结构上生长一层具有高耐热性的保护层,然后在此保护层上在高生长温度下生长 P- 型层。

[0005] 该保护层是一层重要的膜层,它不仅起保护发光层结构的作用,还对发光器件的发射特性具有重要的影响。具体的说,它与发光过程深切相关,发光是从形成在保护层上的 P- 型层向发光层结构中注入的空穴和从其下边向发光层结构中注入的电子进行有效复合引起的。为了提高从 P- 型层一侧注入发光层结构中的空穴效率,保护层最好具有 P- 型导电性或低载流子密度的 n- 型导电性。

[0006] 但是,在与生长发光层结构的温度相同的温度下生长含 Al 的保护层时,保护层的结晶度不好。由于存在许多晶格缺陷,因此,它展现出正常载流子密度的高 n- 型导电性。因此向发光层结构中注入空穴的效率降低,并很难获得高发光效率。

[0007] 因此,必须从提高保护性能和保持空穴注入效率两个方面考虑优化保护层和 P- 型层的生长条件。在保持高晶体质量的同时要求保护层保护发光层结构不受热,来控制导电率,以保证从 P- 型层向发光层结构中有效地注入空穴。

[0008] 现有技术提供了两种能够作此优化的方法:方法 (a) 是首先生长 AlGaIn 保护层,然后,将保护层加热到 P- 型 GaN 层(接触层)的生长温度,最后,生长 P- 型 GaN 层,和方法 (b) 是形成作为可以在低温生长的无 Al 的 GaN 层的保护层,以提高保护层的结晶度并使背景型的载流子密度有某些降低。

[0009] 但是,当用 (a) 法时,保护层必须至少生长到一定的厚度,以防止在生长过程损坏

P-型 GaN 层(接触层)。由于产生膜层厚度的增加使 pn 结界面与发光层结构分开,造成向发光层结构中空穴注入效率降低。而且,由于随着 Al 含量的减少作为保护层的 AlGaIn 层的性能下降,现有技术(b)法的 GaN 保护层的厚度也需增加,所以,不能指望它提高发光效率。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的是,提供用于化合物半导体发光器件的外延衬底及其制造方法和用此制成的发光器件,它可以克服上述现有技术中的缺陷。

[0011] 本发明的另一目的是,提供用于化合物半导体发光器件的外延衬底及其制造方法和发光器件,它能高效率地将空穴注入发光层结构而不损害保护层对发光层结构的保护性能。

[0012] 实现本发明上述目的的方法是,在保护层与 P-型层之间插入一层中间层,使得即使在保护层做得很薄的情况下,也能保证具有优良的保护性能,并通过使 P-型层接近发光层结构,来提高空穴注入效率和增强发光效率。

[0013] 本发明的特征是,用于化合物半导体发光器件的外延衬底包括:双异质发光层结构,它包括一个 pn 结和与发光层结构相接触形成的 p-型侧层结构, p-型侧层结构包括按与发光层结构相接触的膜层为起始的顺序:用  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ (其中,  $x+y+z = 1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ ) 表示的 n-型第一层,用  $\text{In}_u\text{Al}_v\text{Ga}_w\text{N}$ (其中,  $u+v+w = 1, 0 \leq u \leq 1, 0 \leq v \leq 1, 0 \leq w \leq 1$ ) 表示的 p-型第二层,和用  $\text{In}_p\text{Al}_q\text{Ga}_r\text{N}$ (其中,  $p+q+r = 1, 0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1, 0 \leq r \leq 1$ ) 表示的 p-型第三层;三层膜各自与其邻层接触形成。它们的厚度最好是:第一层厚度  $d_1$ (埃)的范围是  $5 \leq d_1 \leq 200$ , 第二层厚度  $d_2$ (埃)的范围是  $5 \leq d_2 \leq 30,000$ 。

[0014] 本发明的另一个特征是,在用于化合物半导体发光器件的外延衬底的制造方法中,使第一层的生长温度  $T_1$  和第二层的生长温度  $T_2$  满足  $T_1 \leq T_2$  的关系。

[0015] 本发明的另一特征是第二层的生长满足关系:

[0016]  $5 \leq d_2 \leq 30,000 \quad (900 \leq T_2 \leq 1,150)$

[0017]  $T_2 \geq 0.4d_2 + 700 \quad (700 \leq T_2 < 900)$ ,

[0018] 式中  $T_2$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) 是第二层的生长温度,  $d_2$ (埃) 是第二层的厚度。

[0019] 用按上述方式制造的外延衬底制造发光器件来制成具有优异发射特性的发光器件。

[0020] 本发明的一项特征是,在用于包括一双异质发光层结构的化合物半导体发光器件的外延衬底中,包括一个 pn 结,和与发光层结构相接触形成的一层 p 型侧层结构, p-型侧层结构包括按与发光层结构相接触的膜层为起始的顺序:用  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ (其中,  $x+y+z = 1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ ) 表示的 n-型第一层,用  $\text{In}_u\text{Al}_v\text{Ga}_w\text{N}$ (其中,  $u+v+w = 1, 0 \leq u \leq 1, 0 \leq v \leq 1, 0 \leq w \leq 1$ ) 表示的 n-型第二层,和用  $\text{In}_p\text{Al}_q\text{Ga}_r\text{N}$ (其中,  $p+q+r = 1, 0 \leq p \leq 1, 0 \leq q \leq 1, 0 \leq r \leq 1$ ) 表示的 p-型第三层,三层膜各自与其邻层接触形成。

[0021] 这里,最好是第二层的 p-型掺杂剂浓度不小于  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  和不大于  $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , 而第二层的 n-型载流子密度不大于  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。

[0022] 此外,优选第一层厚度  $d_1$ (埃)的范围是  $5 \leq d_1 \leq 200$ , 第二层厚度  $d_2$ (埃)的范围是  $5 \leq d_2 \leq 500$ 。

[0023] 本发明的另一特征是,要使第一层的生长温度  $T_1$  和第二层的生长温度  $T_2$  满足  $T_1 \leq T_2$  的关系。这里第二层的生长最好满足关系:

[0024]  $T_2 \geq 0.4d_2 + 700$  ( $5 \leq d_2 \leq 500$ )

[0025]  $1,150 \geq T_2 \geq 700$ ,

[0026] 式中  $T_2$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 是第二层的生长温度,  $d_2$  (埃) 是第二层的厚度。

[0027] 根据本发明,第二层和第三层是在第一层生长后用再生长方法生长的。

[0028] 从以下参照附图对优选实施例所作详细描述中将会更好地理解本发明的其他目的和优点。

### 附图说明

[0029] 图 1 示出本发明一项实施例的结构图。

[0030] 图 2 是关于本发明第一到第八工作例和第一到第三对照例的总数据表。

[0031] 图 3 是用图 2 的数据画出的曲线图,绘示在按图 1 所示结构形成的发光器件中发光强度随第二层的厚度和生长温度的变化。

[0032] 图 4 是关于本发明第九到第十六工作例的总数据表。

### 具体实施方式

[0033] 图 1 示出本发明一项实施例的发光器件的膜层结构。图 1 所示的发光器件是用本发明用于化合物半导体发光器件的外延衬底制造成的。

[0034] 首先要说明发光器件 20 的膜层结构。此结构包括:在兰宝石衬底 1 上用金属有机物气相外延 (MOVPE) 工艺按顺序外延生长形成的低温 GaN 缓冲层 2、n-型 GaN:Si 层 3、n-型 GaN:Si 层 4 和 GaN 层 5。在 GaN 层 5 上形成 AlGaIn 层 6,并在 AlGaIn 层 6 上形成发光层结构 7。AlGaIn 层 6 和发光层结构 7 用 MOVPE 外延生长法陆续形成。

[0035] 要注意到本发明不仅限于本实施例中所用的兰宝石衬底。也可以使用各种其他的衬底,包括:用埋置生长法减少了位错密度的 SiC、GaN 衬底、在 Si 上的 GaN 衬底、独立式 GaN 衬底、AlN 衬底等等。此外,缓冲层不一定必须由低温 GaN 层形成,可以用任何其他材料取代,包括:低温 AlN、低温 AlGaIn、低温 InGaAlN 等等。

[0036] 发光层结构 7 是有一 pn 结的双异质结构,它由 4 组交替生长的 InGaIn 层 7A 和 GaN 层 7B 以及在最上面一组上生长的 InGaIn 层 8 构成的多层量子阱结构构成。InGaIn 层 8 的生长温度是  $780^{\circ}\text{C}$ 。由第一、第二和第三层构成的 p-型层侧的 3-层结构形成在发光层结构 7 上并与其接触。本实施例中形成的与发光层结构 7 相接触的 p-型层侧结构是由从与发光层结构 7 相接触的膜层开始的顺序形成的 n-型 AlGaIn 层 (第一层)9、AlGaIn:Mg 层 (第二层)10 和 GaN:Mg 层 (第三层)11 构成的。这 3 层膜分别与其邻层接触形成。

[0037] 第一层,即 n-型 AlGaIn 层 9,是用 MOVPE 法在与生长 InGaIn 层 8 的相同生长温度  $780^{\circ}\text{C}$  下生长晶体形成的。第二层,即 AlGaIn:Mg 层 10 是用 MOVPE 法在比 n-型 AlGaIn 层 9 高的生长温度  $1000^{\circ}\text{C}$  下生长晶体形成的。第三层,即 GaN:Mg 层 11 是用 MOVPE 法在比 AlGaIn:Mg 层 10 高的生长温度  $1040^{\circ}\text{C}$  下生长晶体形成的。

[0038] 本实施例中,AlGaIn:Mg 层 (第二层)10 和 GaN:Mg 层 (第三层)11 是低电阻 p-型层。一欧姆 n 电极 12 形成在 n-型 GaN:Si 层 4 上,而一欧姆 p 电极 13 则形成在 GaN:Mg 层

11 上。

[0039] 在上述有膜层结构的发光器件 20 的制造中,首先在蓝宝石衬底 1 上通过形成上述的膜层结构制造用于化合物半导体发光器件的外延衬底,然后用该外延衬底按图 1 所示的形式制造发光器件 20。

[0040] 与发光层结构 7 相接触形成的 p- 型层侧 3- 层结构中,n- 型 AlGaIn( 第一 ) 层 9 用作保护层, GaN:Mg( 第三 ) 层 11 用作接触层,位于这两层之间的 AlGaIn:Mg 层 ( 第二层 ) 10 作为中间层。由于设置了该中间层,即使 n- 型 AlGaIn 层 9 作得薄,也能使 InGaIn 层 8 在其上生长膜层时得到彻底的隔热保护。由于 GaN:Mg 层 11 可以因此而接近发光层结构 7,因而能更有效地将空穴注入发光层结构 7,能够提高发光器件 20 的发光效率。

[0041] 尽管图 1 所示实施例中的 AlGaIn:Mg 层 ( 第二层 ) 10 具有 p- 型导电性,但并不限于这种导电性,它可以具有 n- 型导电性。通过改变生长条件可以形成作为 n- 型化合物半导体的第二层。即使形成作为 n- 型 AlGaIn:Mg 层的第二层来代替 p- 型 AlGaIn:Mg 层 10, InGaIn 层 7A 和 8 仍然能在其上生长薄层时受到有效的隔热,并能提高向发光层结构 7 中注入空穴的效率,正如该第一实施例一样地增强发光效率。

[0042] 现在给出有关构成 p- 型层侧结构的第一到第三层的概略说明。

[0043] 因为在发光层结构 7 的 p- 型层侧上设置了第一层,从它的基本功能考虑,最好应该具有 p- 型或低浓度 n- 型的导电性,以提高发光效率。但是,第一层的生长温度通常设置在与发光层结构 7 的生长温度相同的较低温度下 ( 本实施例中是 780℃ ), 以免损坏含 In 的耐热性低的发光层结构 7 的结晶度。由于出现由晶格缺陷引起的 n- 型载流子,所以,即使不掺杂它也具有 n- 型导电性。由于低生长温度,所以,在实践中,用 p- 型掺杂剂补偿 n- 型电荷很难使 n- 型 AlGaIn 层 9 成为低浓度 n- 型层或 p- 型层。

[0044] 此外,p- 型掺杂剂倾向于留在反应炉内。因而它对后来的生长阶段所制造的发光层质量会造成超过用它掺杂生长时的更大负面影响。这就是被称为的存储效应。克服这个问题的一个有效措施是要利用一种反应炉,它被设计成使 p- 型掺杂剂的存储效应降至最小。另一个措施是,用 p- 型掺杂剂进行晶体生长的反应炉和不用 p- 型掺杂剂进行晶体生长的反应炉要分开使用,在发光层结构制造的全部晶体生长中尤其要如此。n- 型 AlGaIn 层 ( 第一层 ) 9 是继发光层结构 7 之后生长的一层保护层,因此,最好应在未使用 p- 型掺杂剂的炉子内生长。由于上述的原因,当不使用 p- 型掺杂剂时第一层往往成为 n- 型。因而本实施例中,使用了 n- 型的第一层,即 n- 型 AlGaIn 层 9。但是,如前面清楚表明的那样,也可以用在适当的晶体生长条件下形成的 p- 型第一层代替。

[0045] 对第一层中 Al 含量规定优选范围所要考虑到的事实是,过量的 Al 含量损坏表面平整性和其他结晶性能,而 Al 含量不够则会损坏保护性能,这就必须增加保护层的厚度,以致降低发光效率。考虑到这些因素,Al 含量的优选范围约为 0 到 0.5。根据第一层的厚度和第二层的生长温度确定 Al 含量的优选范围。在第一层的厚度较薄和第二层的生长温度较高时,必须按比例增加 Al 的含量以增强保护性能。

[0046] 确定第一层厚度的优选范围时所要考虑到的事实是,厚度太大时,膜层的结晶性变差,空穴注入效率下降使发光效率降低,而厚度太小时,膜层的保护性能下降,导致发光层结构损坏。考虑到这些因素,第一层厚度的优选范围约为 5 埃 -200 埃。层厚的优选范围取决于第一层中的 Al 含量和第二层的生长温度。当第一层中的 Al 含量降低时,为了达到

适当的保护性能,必须按比例增加第一层的厚度。当第二层的生长温度增高时,为了防止发光层结构的高温损伤,必须按比例增大第二层的厚度。

[0047] 现在描述第二层,考虑到通过有效的载流子约束增强发光特性,最好将第二层中的 Al 含量设置为高,以增加导带中相对于发光层结构的势垒。但是,第二层中过多的 Al 含量会损坏结晶性,使 p- 型或低浓度 n- 型的导电性难以实现,从而降低了空穴的注入效率。因此第二层中的 Al 含量最好是落在一定的范围内。具体地说,第二层中的 Al 含量最好落入约为 0.001-0.3 的范围内。Al 含量的优选范围取决于生长温度、p- 型掺杂剂的流速、和膜层的厚度。当生长温度较低时,由晶格缺陷引起的 n- 型导电率增大的趋势,使空穴注入效率按比例下降。为了防止由这种机制引起的损伤,必须减少 Al 含量来保持良好的结晶性。当 p- 型掺杂剂流速较小时,也会增大向 n- 型导电性的趋势,从而按比例降低空穴的注入效率。为了防止由这种机制引起的损伤,必须减少 Al 含量,以抑制向 n- 型导电的趋势。此外,随着膜层厚度的增大,由于晶格失配引起的应力增大所造成的结晶度下降趋向于变得更明显。为了防止出现这种情况,必须使 Al 含量小。

[0048] 现在描述关于第二层的厚度。第二层构成设置在发光层结构 7 的 p- 型层侧上的 3- 层 p- 型结构的第二层。如早先说明的,第二层的导电性可以是 n- 型,也可以是 p- 型。因此,就要分别对第二层的导电性是 n- 型和 p- 型说明膜层的厚度。

[0049] n- 型的第二层太厚时,晶体质量变坏,向发光层结构 7 中注入空穴的效率可能下降到使发光效率下降。基本上,厚度越薄越好,层厚最好落在一定的范围内。p- 型的第二层太厚时,晶体质量下降。因此,层厚落在一定的范围内。但是,p- 型第二层对发光效率的影响不如 n- 型的第二层那样明显,所以,优选的厚度范围较宽。n- 型层的厚度  $d_2$  最好是在约 5 埃 -500 埃的范围内。P- 型层的厚度  $d_2$  最好是在约 5 埃 -30,000 埃的范围内。厚度  $d_2$  太薄在制造时难以保持第二层的重复性,考虑到厚度至少必须是在 5 埃左右。n- 型的第二层厚度的上限可以作为最大厚度由实验确定,它不会造成由于空穴注入效率降低而引起的光输出的显著降低。P- 型的第二层厚度的上限被确定为最大厚度,它不会损坏晶体质量或降低生产效率。

[0050] 第二层的优选厚度取决于第二层的生长温度、Al 含量和 p- 型掺杂剂流速。在 n- 型层的情况下,随着生长温度的降低、p- 型掺杂剂流速减小以及 Al 含量的增高,n- 型载流子密度就成比例地增大。载流子密度增加使向发光层结构中注入空穴的效率降低,由此,可能降低发光效率。要防止出现这种情况就必须使膜层厚度减小。在 X- 轴和 Y- 轴上分别表示第二层的厚度  $d_2$  和生长温度  $T_2$ , n- 型第二层的厚度和生长温度的优选范围规定为:

$$[0051] \quad 5 \leq d_2 \leq 500$$

$$[0052] \quad T_2 \geq 0.4d_2 + 700$$

$$[0053] \quad 1,150 \geq T_2 \geq 700。$$

[0054] 对于 p- 型第二层的情况,随着生长温度降低和 Al 含量增大晶体质量可能成比例地降低。因此,为了防止发光效率降低必须使膜层厚度减小。在 X- 轴和 Y- 轴上分别表示第二层的厚度  $d_2$  和生长温度  $T_2$ , p- 型第二层的厚度和生长温度的优选范围规定为:

$$[0055] \quad 0.4d_2 + 700 \leq T_2 \leq 1,150 \quad (5 \leq d_2 \leq 500)$$

$$[0056] \quad 900 \leq T_2 \leq 1,150 \quad (500 \leq d_2 \leq 30,000)$$

[0057] p- 型第二层的厚度和生长温度更佳的优选范围是:



[0058]  $0.4d_2+700 \leq T_2 \leq 1,100$  ( $5 \leq d_2 \leq 500$ )

[0059]  $900 \leq T_2 \leq 1,100$  ( $500 \leq d_2 \leq 30,000$ )。

[0060] 现在描述有关第二层的导电性控制、载流子密度和生长温度。由于与上述有关第二层厚度说明相同的原因,将再作有关第二层的导电性控制、载流子密度和生长温度的说明,必要时分开第二层的导电性属于 n- 型和 p- 型的情形。

[0061] 如早先指出过的,第二层的导电性可以是 n- 型,也可以是 p- 型。第二层的导电性是 p- 型时,载流子密度没有特别优选的范围,可以采用在技术合理范围内的任何值。该范围从  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  左右至  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  左右。第二层的导电性是 n- 型时,载流子密度最好尽可能地小,以免降低空穴注入效率。载流子密度范围因而最好约为  $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ — $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , 在  $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ — $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  就更好。

[0062] 通过控制生长温度、II/III 族元素比(即, p- 型掺杂剂与 III 族源材料的送料比; 当 III 族源材料的供给恒定时,是 p- 型掺杂剂的流速)和 V/III 族元素比(V 族源材料与 III 族源材料之比)能够控制载流子密度。

[0063] 无论第二层是 p- 型导电性或是 n- 型导电性,随着提高生长温度使晶体质量改善,就更容易控制载流子密度。特别是在 n- 型第二层的情况下,控制导电性所需的 p- 型掺杂剂流速随着生长温度的升高而减小。

[0064] 随着反应炉的结构、尺寸、源气体的流动模式、生长温度、压力和其他条件的不同, II/III 比和 V/III 比的优选范围变化极大,使得设置一般的数值限已毫无意义。就总的倾向而言, II/III 族元素比的优选范围随着生长温度的增大向着更小值一边扩展。

[0065] 现在将更详细的说明第二层的生长温度。从保持 n- 型 AlGaIn(第一)层 9 的保护特性和避免损坏发光层结构 7 的观点出发,选择第二层生长温度接近发光层结构 7 的生长温度就更好。但是,另一方面,从提高第二层的晶体质量和导电性控制的观点出发,则是高生长温度更好。所以,第二层生长温度最好是落入一定的范围内。优选的温度范围约在  $700^\circ\text{C}$  和  $1150^\circ\text{C}$  之间。

[0066] 第二层的优选生长温度范围随着第一层的膜层厚度和 Al 含量以及第二层的 Al 含量和 p- 型掺杂剂流速而变化。由于随着膜层厚度和 Al 含量的增加提高了第一层对发光层结构的保护能力,所以,通过使第二层的生长温度优选范围向高温一侧移动可以提高第二层的晶体质量。另一方面,随着第二层中 Al 含量的增大,导电性控制变得更困难,所以,随着第二层中的 Al 含量的增加第二层的生长温度优选范围更加向便于导电性控制的生长温度一侧移动。由于事实上是随着第二层的 p- 型掺杂剂流速减小而更难成比例地建立 p- 型导电性,所以,必须提高第二层的优选生长温度以获得 p- 型导电性或低浓度的 n- 型导电性。

[0067] 在用 III-V 族化合物半导体制造发光器件的情况下,必须进行用 p- 型掺杂剂掺杂的步骤。但是, p- 型掺杂剂源材料保留在反应炉内,它造成出现存储效应对以后的生长工艺有负面影响。更具体地说,当将新的衬底放进反应炉中并进行下一次外延生长工艺时,由于存在先前步骤留下的 p- 型掺杂剂源材料,就会损坏衬底上形成的发光层的结晶度并使 p- 型导电性密度控制变得困难。

[0068] 用两个反应炉可以避免由存储效应引起的麻烦,如图 1 所示,为生长发光器件结构的外延衬底,一个炉用 p- 型掺杂剂源材料,另一个炉不用。也就是,可以采用所谓的再生

长方法。

[0069] 对此将作更具体的说明,当制成图 1 所示的膜层结构的化合物半导体发光器件的外延衬底时,在生长了 n- 型 AlGaIn( 第一 ) 层 9 之后一旦从反应炉中取出衬底并在使用 p- 型掺杂剂源材料的分开的反应炉中生长 AlGaIn:Mg( 第二 ) 层 10 和随后的层。以此可能避免存储效应并制成具有稳定特性的外延衬底。

[0070] 作为第三层形成的 GaN:Mg 层 11 是一层 p- 型层,用于构建与 n- 型 GaN 层 13 的欧姆接触。在本发明中,如前面说明的,在 InGaIn 层 8 上形成 3- 层 p- 型层结构的目的是,确定构成第一层和第二层的 n- 型 AlGaIn 层 9 和 AlGaIn:Mg 层 10 的结构和生长条件,就可以任意确定第三层和随后的一些层的结构。因此,GaN:Mg 层 11 可以是例如单层结构,或者可以由不同的 p- 型载流子密度的两层或多层构成的多层结构,或者是由不同组分的两层或多层构成的多层结构。另外可以是这样一种多层结构,它的多层的表面一层是高浓度的 p- 型薄层。

[0071] ( 例 1 )

[0072] 图 1 所示的多层发光器件是按如下说明在蓝宝石衬底上用 MOVPE 工艺制成的。首先,用蓝宝石衬底 1 开始制造用于化合物半导体发光器件的外延衬底。将蓝宝石衬底 1 放进 MOVPE 生长炉内,用 NH<sub>3</sub>、MO(TMG) 和硅烷作为源气体并用 H<sub>2</sub> 作为载运气体,在蓝宝石衬底 1 上生长一层 GaN 薄层作为低温 GaN 的缓冲层 2。然后在 1040°C 生长 n- 型 GaN:Si 层 3。

[0073] 然后一旦从 MOVPE 生长炉中取出蓝宝石衬底 1,须经一次规定的检查,再将蓝宝石衬底 1 放回 MOVPE 生长炉。然后,在生长温度 1040°C 下用 NH<sub>3</sub>、MO(TMG、TMA 和 TMI) 和硅烷作为源气体,并用 H<sub>2</sub> 作为载运气体,在 n- 型 GaN:Si 层 3 上生长 n- 型 GaN:Si 层 4。然后,在 n- 型 GaN:Si 层 4 上生长未掺杂的 GaN 层 5。在未掺杂的 GaN 层 5 形成之后,反应炉的温度下降到 780°C,并用 N<sub>2</sub> 气作为载运气体形成 AlGaIn 层 6。然后,生长分别由 InGaIn 层 7A 和 GaN 层 7B 构成的四膜层组,并在最上面的 GaN 层 7B 上生长 InGaIn 层 8,以此形成发光层结构 7。InGaIn 层 8 生成后,n- 型 AlGaIn 层 9( 未掺杂的 n- 型层 ) 作为 Al 含量为 0.15 的第一层生长达 110 埃的厚度,然后从 MOVPE 生长炉中取出衬底。

[0074] 然后将衬底放到另一个 MOVPE 生长炉内,用 NH<sub>3</sub> 和 MO 作为源气体,用 N<sub>2</sub> 作为载运气体,生长 AlGaIn:Mg 层 10 作为 Al 含量为 0.05 的第二层。这里,作为 Mg 材料供给的 EtCp 2Mg 的流速设定为 600sccm,在 1,000°C 连续生长到 250 埃,然后,反应炉的温度上升到 1040°C,生长 GaN:Mg 层 11。从生长炉取出生成物作为用于化合物半导体发光器件的外延衬底。

[0075] 按上述方式生成的用于化合物半导体发光器件的外延衬底在 800°C 的 N<sub>2</sub> 气氛中热处理 20 分钟,以此使 AlGaIn:Mg( 第二 ) 层 10 和 GaN:Mg( 第三 ) 层 11 为低电阻的 p- 型层。

[0076] 然后,用光刻法在表面形成 p- 型电极图形,真空气相淀积 Ni 和 Au,用剥离法形成电极图形,并将制成品进行热处理形成欧姆的 p 电极 13。然后,通过光刻形成掩模图形,并通过干法刻蚀露出 n 层。除去掩模后,用光刻方法在经干法刻蚀的表面上形成 n 电极图形,用真空气相淀积 Al,并用剥离法形成电极图形用作 n 电极 12。p 电极 13 的电极面积是  $3.14 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ 。

[0077] 按前述方式制造的用于化合物半导体发光器件的外延衬底被用于制造化合物半导体发光器件。将发光器件加上电压以检测它在晶片状态的发射特性。发现发光器件具

有在正向电流为 20mA 下有 1,505mcd 的优良发射特性,在 5V 反向偏置电压下的漏电流为 0.25nA。

[0078] 为了评估在前述条件下生成的第二层的导电性,在蓝宝石衬底上生长厚度达  $3\mu\text{m}$  的未掺杂的 GaN 层,并在与以前陈述的第二层 10 相同的条件下在其上生长厚度达  $0.3\mu\text{m}$  的一层 AlGaIn:Mg 层。利用一种电解液经过循环伏安 (CV) 测量法评估,由此所获得的样品发现具有 p- 型导电类型,载流子密度是  $9\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 。

[0079] (例 2-8 和对照例 1-3)

[0080] 用例 1 所述的方法制造发光器件,只是在生长温度、膜层厚度、Al 含量和 Mg 流速的各种不同生长条件下形成 AlGaIn:Mg 层。发光器件的生长条件和特性汇总在图 2 中。

[0081] 在例 4、6、7 和 8 中,尽管 AlGaIn:Mg 形成的第二层用 p- 型掺杂剂掺杂,但它具有 n- 型导电性和不大于  $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  的 n 型载流子密度,此数值处在本发明第九种方面的范围内。

[0082] 在对照例 1 中,第二层的厚度 d 是 750 埃,该值在本发明规定的优选范围之外。要注意发光器件的光强度较例 4 明显低劣,例 4 是在除第二层的厚度不同之外的相同条件下制造的。具体地说,3 层叠层使第二层的厚度从 250 埃 (例 4) 增加到 750 埃 (对照例 1),使发光强度减小到例 4 值的 1/4 左右。

[0083] 除去第二层的厚度再次规定为大数值 750 埃之外,在与例 5 相同的生长条件下制造了对照例 2。要注意到发光强度大致降至 1/4。

[0084] 除第二层的厚度再次规定为大数值 750 埃除之外,在与例 6 相同的生长条件下制造了对照例 3,要注意到发光强度大致降至 1/4。

[0085] 图 3 是根据图 2 中例子的数据画出的曲线图,其中, Mg 的流速是 600sccm,第二层中的 Al 含量是 0.05。垂直轴表示第二层的膜层厚度 (埃),水平轴表示生长温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )。图中画圈的数字表示发光强度 (mcd)。

[0086] 例 2 发光器件的发光强度是 405mcd,例 6 则与其相近为 334mcd。显现在这两个测试点的连接线段上及其上方的发光强度值的发光器件是符合实用的,而发光强度值位于连线下面的发光器件则不实用。因此若生长温度确定为 T,第二层的厚度确定为 d,则在包括连接线段在内的连线上方凭经验确定的这一范围可用下式表示:

[0087]  $T-800 \geq 2(d-250)/5$ 。

[0088] T 和 d 的关系可以表示成:

[0089]  $T \geq 0.4d+700$ 。

[0090] 换句话说,为了保证优异的发光强度,第二层的生长温度必须等于或高于 0.4 倍的膜层厚度 d 加 700 的数值。

[0091] (例 9-16)

[0092] 现在描述本发明的例 9-16。例 9-16 中,在与例 1 相同的条件下制造发光器件,只是用 Al 含量为 0 的 AlGaIn 层 9 作为第一层,即第一层形成厚度 180 埃的 n- 型 GaN 层,并在各种不同生长温度、Al 含量和 Mg 流速的生长条件下形成 AlGaIn:Mg (第二) 层 10。

[0093] 图 4 示出例 9-16 中制造的各个发光器件的生长条件和特性,具体的就是第二层的生长条件 (生长温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )、厚度 (埃)、Al 含量、和 Mg 流速 (sccm)) 和第二层的特性 (导电类型和载流子密度 ( $\text{cm}^{-3}$ )),以及测试的发光特性 (发光强度 (mcd))。例 9-16 中,第二

层的生长温度等于或高于 0.4 倍的膜层厚度  $d$  加 700 的值数。例 13-16 中, 尽管第二层是用 p- 型掺杂剂掺杂的 AlGaIn:Mg 形成的, 但它展现为 n- 型导电性, n- 型载流子密度不大于  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , 该值在本发明第九种方面的范围内。评估例 9-16 发光器件的发光特性, 如从图 4 可见, 发现所有展现的发光强度都符合实用水平。

[0094] 如上所述, 本发明优化了与发光层结构相接触形成 p- 型层结构所构成的结构, 也就是说, 规定 p- 型层结构为 3- 层 p- 型层结构, 它包括: 一层保护层 (第一层)、一层 p- 型层 (第三层) 和夹在第一与第三层之间的一层中间层 (第二层), 而且还优化了 3- 层 p- 型层结构的生长条件。正因如此, 本发明改善了 pn 结附近的结晶度, 使空穴易于注入, 而不致损伤 3- 层 p- 型层结构对发光层结构的保护性能。其结果是, 即使保护层 (第一层) 的厚度小, 也能提供优异的保护性能, 并能增强空穴注入效率以提高发光效率。

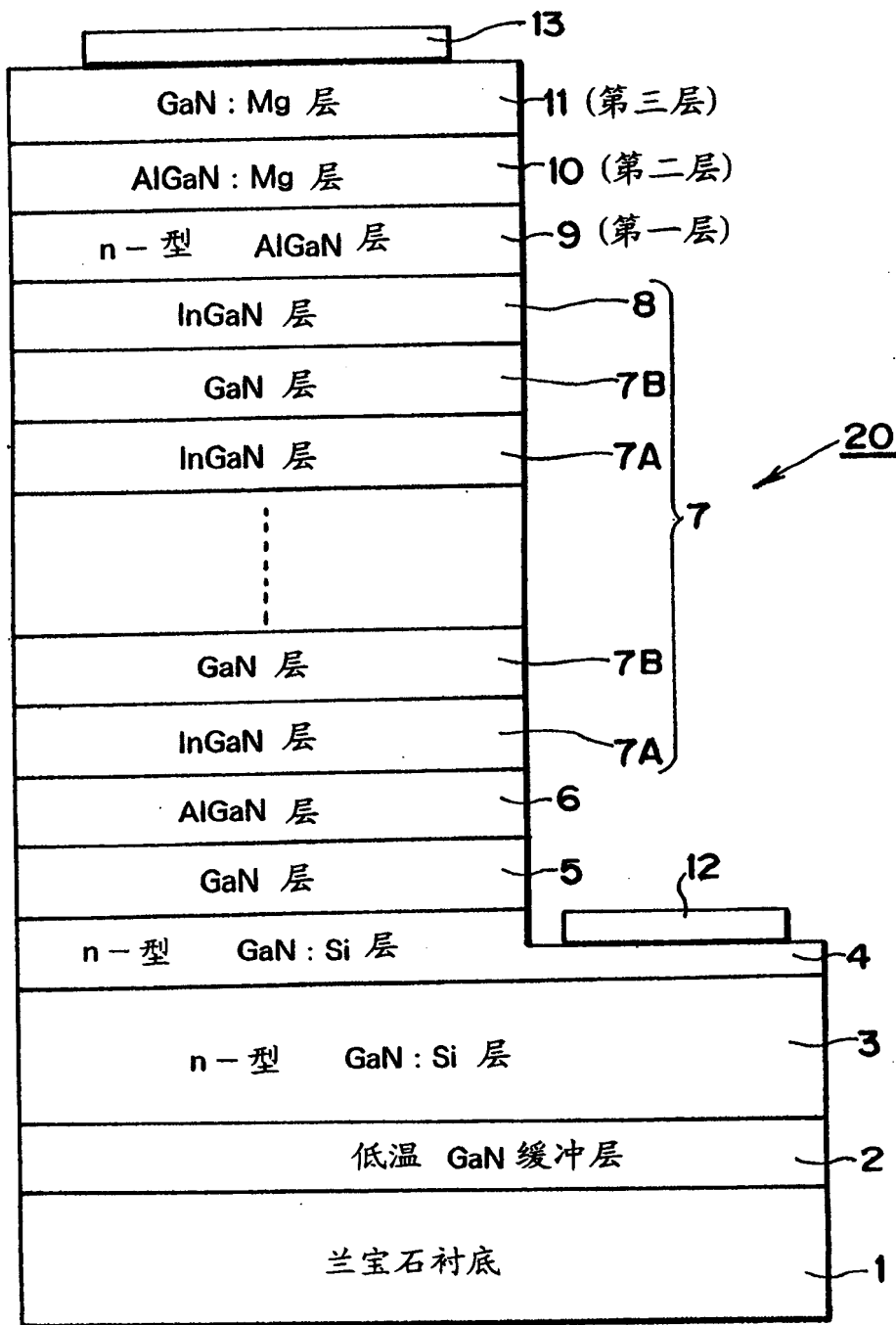


图 1

	第一层 厚度 A	第二层生长条件				第二层特性		发光特性
		生长温度 °C	厚度 A	Al 含量	Mg 流速 sccm	导电类型	载流子密度 cm <sup>-3</sup>	
例 1	110	1000	250	0.05	600	P	6 × 10 <sup>18</sup>	发光强度 mcd 1505
例 2	110	1000	750	0.05	600	P	6 × 10 <sup>18</sup>	405
例 3	110	1000	250	0.05	300	P	3 × 10 <sup>18</sup>	1459
例 4	110	1000	250	0.05	100	n	1 × 10 <sup>17</sup>	280
对照例1	110	1000	750	0.05	100	n	1 × 10 <sup>17</sup>	75
例 5	110	900	250	0.05	600	P	5 × 10 <sup>16</sup>	640
例 6	110	800	250	0.05	600	n	5 × 10 <sup>15</sup>	334
对照例2	110	900	750	0.05	600	P	5 × 10 <sup>16</sup>	172
对照例3	110	800	750	0.05	600	n	5 × 10 <sup>15</sup>	90
例 7	110	800	250	0.15	600	n	5 × 10 <sup>15</sup>	499
例 8	55	800	250	0.15	600	n	5 × 10 <sup>15</sup>	707

图 2

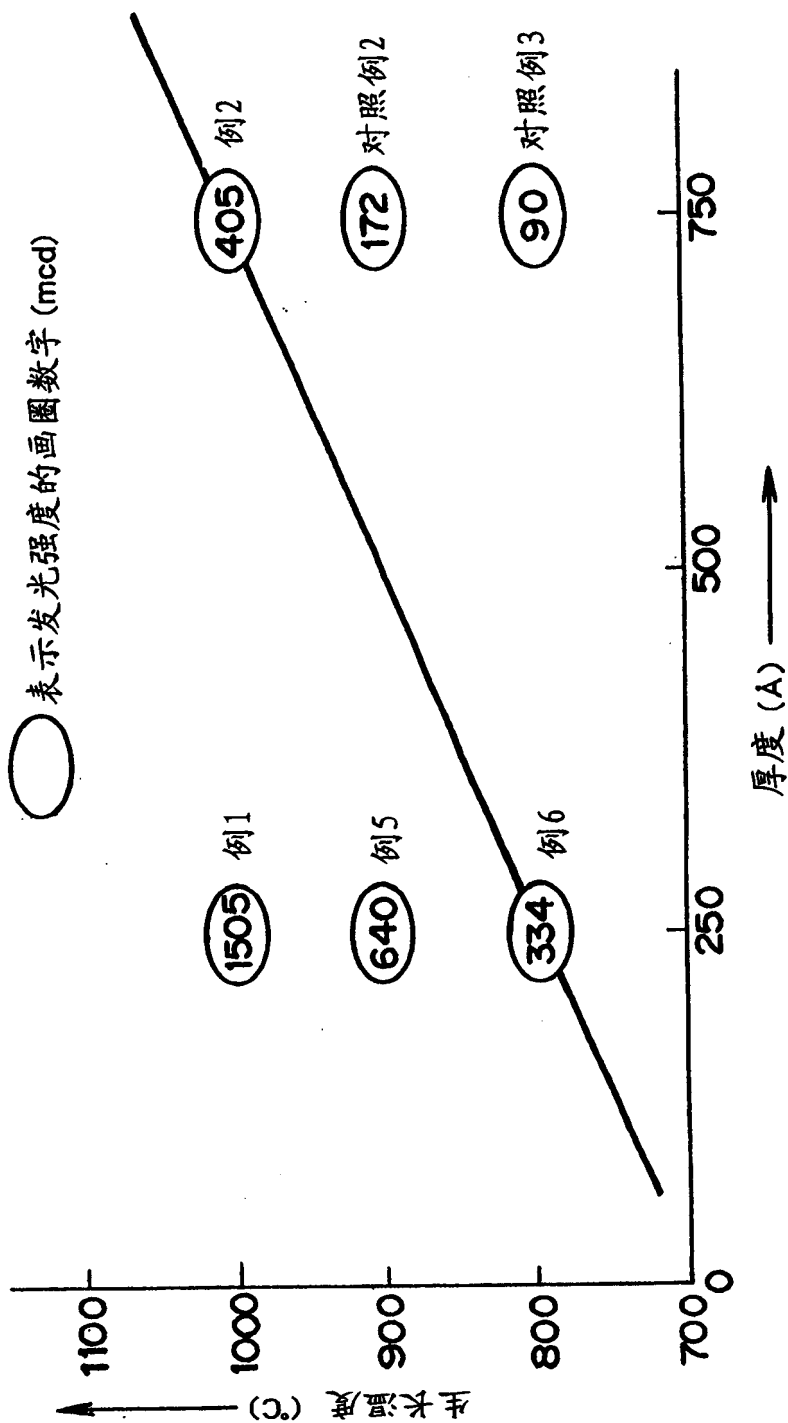


图 3

	第一层 厚度 A	第二层生长条件					第二层特性		发光特性
		生长温度 ℃	厚度 A	Al 含量	Mg 流速 sccm	导电类型	载流子密度 cm <sup>-3</sup>	发光强度 mcd	
例 9	180	1050	250	0.05	600	P	$2 \times 10^{18}$	1526	
例 10	180	1040	250	0.05	600	P	$2 \times 10^{18}$	1090	
例 11	180	1040	250	0.025	600	P	$3 \times 10^{18}$	923	
例 12	180	1000	250	0.05	600	P	$6 \times 10^{18}$	1353	
例 13	180	800	250	0.05	600	n	$5 \times 10^{15}$	994	
例 14	180	800	250	0.05	800	n	$2 \times 10^{17}$	854	
例 15	180	800	250	0.1	600	n	$5 \times 10^{15}$	1289	
例 16	180	800	250	0.15	600	n	$5 \times 10^{15}$	1051	

图 4