

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 33/00

H01L 21/363 H01S 5/327



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01804240.6

[43] 公开日 2003 年 2 月 12 日

[11] 公开号 CN 1397095A

[22] 申请日 2001.1.24 [21] 申请号 01804240.6

[30] 优先权

[32] 2000.1.28 [33] JP [31] 24843/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/00465 2001.1.24

[87] 国际公布 WO01/56088 日 2001.8.2

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.26

[71] 申请人 科学技术振兴事业团

地址 日本埼玉县

共同申请人 太田裕道 折田政宽

[72] 发明人 太田裕道 折田政宽 细野秀雄

河村贤一 猿仓信彦 平野正浩

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 周长兴

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 发光二极管及半导体激光

[57] 摘要

虽可确认出于 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ 膜上成膜 n 型 ZnO 并显现出二极管特性, 然而未能确认来自二极管的发光。本发明是于显示出已层合于透明基板上的发光特性的 n 型 ZnO 层上, 层合 $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ 、 CuAlO_2 或 CuGaO_2 而成的 p 型半导体中的一种所形成的 p-n 接合而成为特征的半导体紫外线发光组件。透明基板为单晶基板, 尤其以已平坦化成原子状的三氧化二钇部分安定化氧化锆 (YSZ) (111) 基板即可。于透明基板上, 在基板温度 200 ~ 1200℃ 成膜 n 型 ZnO, 再者于其上成膜由 SrCu_2O 、 CuAlO_2 或 CuGaO_2 而成的 p 型半导体层。在不加热基板下, 成膜 n 型 ZnO 层, 照射紫外线至该 ZnO 膜上, 亦可进行结晶化。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种紫外线发光二极管，其特征在于表示仅已于透明基板上层合
5 的能带隙附近的固有发光的 n 型 ZnO 层上，层合由 SrCu₂O₂、CuAlO₂ 或
CuGaO₂ 而成的 p 型半导体中的一种并予形成的 p-n 接合而成。

2、如权利要求 1 所述的发光二极管，其特征在于，透明基板为单晶
基板。

3、如权利要求 2 所述的发光二极管，其特征在于，单晶基板为已平
10 坦化成原子状的三氧化二钇部分安定化氧化锆(YSZ)(111)基板。

4、如权利要求 1 所述的发光二极管，其特征在于，于透明基板及 ZnO
层的间插入透明电极作为 ZnO 层侧电极。

5、如权利要求 1 所述的发光二极管，其特征在于，于 p 型半导体层
上层合 Ni 作为 p 型半导体层侧电极。

6、如权利要求 1 所述的发光二极管，其特征在于，于透明基板上具
15 有异质外延成长的铟锡氧化物(ITO)层为透明负电极层，于 ITO 层上具有
异质外延成长的 ZnO 层为发光层，于 ZnO 层上具有以 p 型半导体层为
正孔植入层，于 p 型半导体层上具有以 Ni 层为正电极层。

7、如权利要求 1 所述的发光二极管，其特征在于，采用于 Sr 位置
20 上已取代一价金属元素 20 原子%以下的 SrCu₂O₂ 薄膜。

8、如权利要求 1 所述的发光二极管的制造方法，其特征在于，于透
明基板上在基板温度 200~1200℃成膜 n 型 ZnO，再者于其上在基板温度
200~800℃成膜由 SrCu₂O₂ 而成的 p 型半导体层。

9、如权利要求 1 所述的发光二极管的制造方法，其特征在于，于透
25 明基板上在基板温度 200~1200℃成膜 n 型 ZnO，再者于其上在基板温度
500~800℃成膜以由 CuAlO₂ 或 CuGaO₂ 而成的 p 型半导体层。

10、如权利要求 1 所述的发光二极管的制造方法，其特征在于，于
透明基板上在不加热基板下，成膜 n 型 ZnO，于该 ZnO 膜表面上照射紫
30 外线并进行结晶化，再者于其上在不加热基板下成膜以由 SrCu₂O₂、
CuAlO₂ 或 CuGaO₂ 而成的 p 型半导体层，于该 p 型半导体层上照射紫外

线并进行结晶化。

11、如权利要求 8-10 任一项所述的发光二极管的制造方法，其特征在于，采用由光学研磨三氧化二钇部分安定化氧化锆(YSZ)单晶，加热至 1000~1300℃使成原子状平坦化构造的透明基板。

- 5 12、一种半导体激光，其特征在于，表示仅已于透明基板上层合的能带隙附近的固有发光的 n 型 ZnO 层上，层合由 SrCu₂O₂、CuAlO₂ 或 CuGaO₂ 而成的 p 型半导体中的一种并予形成的 p-n 接合，n 型 ZnO 层于单晶基板上经予异质外延成长的 Mg 取代 ZnO 上使异质外延成长者，具有以载体浓度较低的 p 型半导体为正孔植入层，于载体浓度较低的 p 型
- 10 半导体层上具有载体浓度较高的 p 型半导体层。

发光二极管及半导体激光

5

技术领域

本发明是有关由电流注入使照射紫外线发光的紫外线发光二极管及半导体激光。

10 背景技术

随着高度信息化社会的发展，记录媒体的高密度化正进展着。例如光盘的记录，再生由小型磁盘(compact disc)，变化成可较高密度记录的数字影像磁盘(Digital Video Disc，以下简称 DVD)。光盘因可使用光线进行记录，再生，若可使用波长较短的光时，则可使记录密度增加。

15 因此，至于半导体激光(以下称 LD)，向来在小型磁盘用方面以红外线的 GaAlAs 正予实用化着，而在 DVD 用方面，则以红外线的 GaInAlP 正予实用化着。再者，放出较短波长的蓝色的 GaN 等的实用化正被推展着。

又，发光二极管(以下称 LED)，主要被使用作显示器用，由 GaAs、
20 GaP、GaN 的实用化，可成为三色显示器。再者，紫外线 LED 正被开发作液晶背光用、杀菌用、紫外线硬化树脂用光源等。

至于亦较 GaN 短波长的发光材料，可举出氧化锌。氧化锌(以下称 ZnO)除利用高导电性、可见光领域的透光性并被检讨用作太阳电池用的透明导电膜外，亦被广泛应用于绿色的萤光材料，例如正予实用化作低速电
25 子射束冲击型的 EL 装置。

ZnO 在室温为能带隙 (band gap) 约 3.38eV 的直接过渡型半导体，由紫外线激发显示出紫外领域(在室温为波长约 380nm)的萤光为人所知的，故已使用 ZnO 的发光二极管或激光二极管若可予制作时，则被视作可应用于萤光体的激发光源或超高密度纪录媒体。

30 通常于制作发光二极管或激光二极管时，有接合 p 型半导体及 n 型

光导体的必要。n 型 ZnO 薄膜虽可予容易制作，但是与 p 型 ZnO 薄膜有关的技术，则由 1999 年日本大阪大学的川合氏等人开始报导着。此为采用 ZnO 的部分 Zn 为 Ga 所取代的烧结体靶材，由利用 PLD 法于 N₂O 气体中成膜，乃予说明着由于 Co-dope(共掺杂)效果以正孔浓度增加可予 P 型化。

然而，于本发明提出申请时，仍未有其它研究机关确认出 ZnO 薄膜的 P 型特性的报导。又，毕竟 ZnO 由于欠缺氧(晶格间锌)而较容易成为 n 型，欲稳定 p 型半导体并予制作较困难的材料，故有由电流注入至 p-n 接合而制作 LED 较困难的问题存在。由 n 型 ZnO 及 p 型 ZnO 的接合引起的二极管，则至目前为止仍未予报导着。

至于适于与 n 型 ZnO 间的接合的 p 型半导体，有 SrCu₂O₂。SrCu₂O₂ 虽为报导着在室温的能带隙约 3.2eV 的间接过渡型半导体，但是由能带隙计算结果得知，则被暗示作直接过渡型。又，由 K⁺离子等的添加，显示出 p 型传导[Kudo、Yanagi、Hosono、Kawazoe、APL (Applied Physics Letters) .73、220(1998)]。

若依 Kudo 氏等人的报导时，则由脉冲激光累积法制作的 SrCu₂O₂ 薄膜的载体(carrier)浓度、移动度各自为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $0.5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。结晶为正方晶(空间群: I41/a)、晶格常数为 $a=b=0.5480 \text{nm}$ ， $c=0.9825 \text{nm}$ ，ZnO 的(0001)及 SrCu₂O₂ 的(112)的晶格整合性虽为 19%，但是 SrCu₂O₂ 的晶格常数的 5 倍及 ZnO 的晶格常数的 6 倍由于几乎一致，故可使异质外延(heteroepixital)成长于 ZnO 上。又累积时的基板温度若在 200°C 以上时，则可形成单一相。

Kudo 氏等人已确认出于 SrCu₂O₂ 膜上成膜 n 型 ZnO 并显现出二极管特性(Kudo, Yanagi, Hosono, Kawazoe, Yano, APL, 75, 2851)。然而，在 Kudo 氏等人的制程，于基板上已制作 SrCu₂O₂ 膜之后，因制作 ZnO 膜，故未能制作出结晶性良好的 ZnO 膜。

为制作结晶性良好的 ZnO 膜，有将基板温度例如设成 500°C 以上的必要，SrCu₂O₂ 膜会分解，与 ZnO 膜会反应，而丧失二极管特性所致。因此，Kudo 氏等人未能确认出二极管的发光。

又，至于适于与 n 型 ZnO 间的接合的 p 型半导体，有 CuAlO₂ 及

CuGaO₂。CuAlO₂经 H.Kawazoe 氏等人发现并予报导，具有所谓铜铁矿型的构造的结晶，显示出 p 型传导的半导体（Nature, vol.389, p.939(1997)）。能带隙在 3.1eV 以上，可得具有 1Qcm 程度的电阻系数的薄膜。

5 又，CuGaO₂具有所谓铜铁矿型的构造的结晶，显示出 p 型传导的半导体。此等 p 型透明半导体，虽在制作二极管等，容易被视作可有所期待的，然而实际上二极管经予制作的例子至目前为止尚未存在，发光二极管的制作例亦不存在。

10 发明内容

本发明是有关以采用结晶性良好的 n 型 ZnO 膜，于其上层合以 SrCu₂O₂、CuAlO₂ 或 CuGaO₂ 膜并制作出 p-n 接合，由 ZnO 层发出紫外线为特征的发光二极管者。再者，至于此发光二极管的制造方法，提供可结晶性良好的层合 ZnO 于透明基板上，再者层合 SrCu₂O₂、CuAlO₂ 或
15 CuGaO₂膜，制作出本发明的发光二极管的制造方法。

亦即，本发明的紫外线发光二极管，其特征于表示仅已于透明基板上层合的能带隙附近的固有发光的 n 型 ZnO 层上，层合由 SrCu₂O₂、CuAlO₂ 或 CuGaO₂ 而成的 p 型半导体的中的一种并予形成的 p-n 接合而成。

又，本发明的上述发光二极管，其特征以透明基板为单晶基板。

20 又，本发明的上述发光二极管，其特征为单晶基板为已平坦化成原子状的三氧化二钇部分安定化氧化锆(YSZ)(111)基板。

又，本发明的上述发光二极管，其特征以于透明基板及 ZnO 层之间插入透明电极作为 ZnO 层侧电极。

25 又，本发明的上述发光二极管，其特征以于 p 型半导体层上层合 Ni 作为 p 型半导体层侧电极。

又，本发明的上述发光二极管，其特征以于透明基板上具有异质外延成长的铟锡氧化物(ITO)层为透明负电极层，于 ITO 层上具有异质外延成长的 ZnO 层为发光层，于 ZnO 层上以 p 型半导体层为正孔植入层，于 p 型半导体层上具有以 Ni 层为正电极层。

30 又，本发明的上述发光二极管，其特征以采用于 Sr 位置上已取代一

价金属元素 20 原子%以下的 SrCu_2O_2 薄膜。

又，本发明以于透明基板上在基板温度 200~1200℃成膜 n 型 ZnO，再者于其上在基板温度 200~800℃成膜以由 SrCu_2O_2 而成的 p 型半导体层为特征。

- 5 又，本发明的上述发光二极管的制造方法，其特征于透明基板上在基板温度 200~1200℃成膜 n 型 ZnO，再者于其上在基板温度 500~800℃成膜以由 CuAlO_2 或 CuGaO_2 而成的 p 型半导体层。

- 又，本发明的上述发光二极管的制造方法，其特征于透明基板上在不加热基板下，成膜 n 型 ZnO，于该 ZnO 膜表面上照射紫外线并进行结
10 晶化，再者于其上在不加热基板下成膜以由 SrCu_2O_2 、 CuAlO_2 或 CuGaO_2 而成的 p 型半导体层，于该 p 型半导体层上照射紫外线并进行结晶化。

又，本发明的上述发光二极管的制造方法，其特征以采用由光学研磨三氧化二钇部分安定化氧化锆(YSZ)单晶，加热至 1000~1300℃使成原子状平坦化构造的透明基板。

15

具体实施方式

- 本发明的发光二极管由形成共振构造，可作成激光二极管。具体而言，由反应性蚀刻，于已制成条带状型构造的组件的长轴端面上各自制作全反射及部分反射镜面，形成法布里-珀罗谐振器(Fabry-Perot
20 resonator)。 SrCu_2O_2 及 ITO 禁戒带宽较 ZnO 宽广、折射率较少，故两层对 ZnO 层，作用作纵向的电流及光受限(confinement)层。又由条带构造，使横向的电流及光受限实现着。因此，若于如此制作的条带构造二极管内顺向的注入电流时，则可得高效率的发光，在门限值以上可得激光振荡光。

- 25 若增大 ZnO 层及挟持该层的两层间的折射率差时，则可增加光受限效果，可降低激光振荡门限值。因此，若采用 CuAlO_2 或 CuGaO_2 取代 SrCu_2O_2 时即可。又于 ZnO 层及 ITO 层的间插入 Mg 取代 ZnO 层亦可。

- 于形成 pn 接合的载体浓度较低的 p 型半导体层之上，由层合载体浓度较高的 p 型半导体层，于该层上形成电极，可得良好的欧姆电极，可
30 降低电流门限值。

为表示二极管中的 ZnO 层仅在良好的能带隙附近的固有发光，在 X 射线绕射法，若于 ZnO 结晶相的(0002)面的摇荡曲线的半值宽度在 1 度以下时，则有充分狭窄的必要。半值宽度宜为 0.5 度以下，更宜为 0.3 度以下，此值则与 ZnO 的结晶性良好程度有关。

- 5 本发明的发光二极管，于发光出 380nm 的紫外线有特征，消除绿色并仅成为紫外线，亦即至显示仅能带隙附近的固有发光，须充分的提高 ZnO 层的结晶性，充分的降低 ZnO 晶格中存在的缺氧或过量 Zn 离子的浓度。

透明基板宜为在室温，来自 ZnO 的波长 380nm 的发光可良好的透
10 过。于 380nm 的透光率，宜为 50~100%，较宜为 80~100%。

至于透明基板，例如可举出聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等的塑料基板、石英玻璃、耐热玻璃等的玻璃基板、三氧化二钇部分安定化氧化锆(YSZ)(111)面、蓝宝石(0001)面等的结晶性基板等，只需为具有能耐 ZnO 层、SrCu₂O₂层、CuAlO₂层、CuGaO₂层等的成膜制程的化学性质。玻璃
15 基板或结晶性基板为提高透光率，宜为经光学研磨两面。

若使用结晶性基板于透明基板上时，则基板的结晶面的秩序构造反映至 ZnO 层的结晶性，使 ZnO 层的结晶性提高，可改善发光特性，故较宜。于结晶性基板上虽有 YSZ(111)面、蓝宝石(0001)面等，但宜为与 ZnO 结晶格子间的整合性较高。

- 20 又如后述般，于透明基板及 ZnO 层之间采用透明负电极层时，以采用与透明负电极层的材料晶格整合的结晶为基板较宜。例如，对于透明负电极材料上采用铟锡氧化物(ITO)时，以 YSZ(111)基板特别适合。ITO 的晶格与 YSZ 系非常合适所致。

于透明基板上成膜结晶性良好的 ZnO 层。ZnO 的载体浓度须为 1
25 $\times 10^{17}$ ~ $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 的范围。载体浓度较 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 低时，于接合部的耗尽层的厚度变成过大而不适于发光，对较 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 高时，则耗尽层的厚度变成过小而不适于发光。较宜为 1×10^{18} ~ $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 的范围。

以下详细说明于 ZnO 膜的上部，成膜 SrCu₂O₂ 膜的情形。SrCu₂O₂ 层的载体浓度在 1×10^{16} ~ $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 的范围。载体浓度较 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 低
30 时，可植入 ZnO 层的正孔变少并不适于发光。载体浓度较 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$

高时,发光效率降低,不适于发光, SrCu_2O_2 层的载体浓度较宜为 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 。

在本发明的发光二极管,施加负电压至 ZnO 层上,施加正电压至 SrCu_2O_2 层上使发光。为施加电压而用的电极,若采用可取得 ZnO 层及
5 欧姆连接的负电极材料,采用可取得 SrCu_2O_2 层及欧姆连接的正电极材料时即可。至于为取得 ZnO 层及欧姆连接而用的电极材料,通常以 Ag 较常被使用着。

又,至于为取得 SrCu_2O_2 层及欧姆连接而用的电极材料,如 Ni , Pt 等,有使用功函数较小的必要。若使用如 Au , Ag 等功函数较大的电极
10 材料时,则因 SrCu_2O_2 层的功函数较小,未能取得欧姆连接所致。

此等电极材料因使用于与各层间的连接面即可,故例如以 Ag 被覆 Cu 线的表面者为正电极,以 Ni 被覆 Cu 线的表面者为负电极,例如采用软焊并安装于各层亦可。此时为安装正电极于 ZnO 层上,以制成 SrCu_2O_2 层部分欠缺的构造至使 ZnO 层出现于表面即可。

15 在本发明的发光二极管,挟持负电极层于透明基板及 ZnO 层之间,设置正电极层于 SrCu_2O_2 层的上部亦可。若采取此种构造时,则于连接至发光二极管上的导线上,并无进行适当的被覆的必要,例如若各自连接 Cu 线至负电极层及正电极层即可。于负电极层上采用透明电极材料,来自 ZnO 层的发光系通过负电极层及透明基板使事先向外取出着。

20 至于适于负电极层的透明电极材料,例如可采用 ITO 、 AZO (已掺杂 Al 的 ZnO)、 GZO (已掺杂 Ga 的 ZnO)、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m 为自然数)、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ (m 为自然数)、 SnO_2 、 Ga_2O_3 等。于透明基板上采用单晶基板时,宜为采用基板材料的晶格及 ZnO 的晶格整合的材料。例如,对于透明基板上采用 $\text{YSZ}(111)$ 单晶时,以 ITO 、 AZO 、 GZO 、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ 、
25 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ 较合适。

原本若能于正电极层上采用透明电极时,则通过 SrCu_2O_2 层及正电极层能使来自 ZnO 层的发光可向外部取出,然而至目前为止仍未发现适于正电极层的透明电极材料,故例如采用 Ni 或 Pt 等的金属材料并形成正电极层。于正电极层之上,再层合另外的金属层,提高与导线等的连接性亦可。
30

CVD 法在大面积可均质性良好的成膜 ZnO 层及 SrCu_2O_2 层方面优越的方法，另一方面包含于原料气体的 C 等杂质较容易包含于层中。MBE 法与 PLD 法相同，虽可结晶性良好的制造 ZnO 层及 SrCu_2O_2 层方面优越的方法，但是因有于成膜容器中导入氧气的必要，故对原料采用金属的情形，金属的表面会受氧化，而有较难制作分子射束的问题。

真空蒸镀法虽为最简便的一种方法，但是较难大面积成膜，有较难控制 SrCu_2O_2 的化学组成的缺点。各成膜法因各有特长，故以着眼于较佳的特长并选择成膜法即可。

又，成膜方法受基板材料所限制。于基板上采用塑料基板时，若使基板温度例如上升至 100°C 以上时，则基板会引起变质，故须在较引起变质的温度低的温度成膜。CVD 法、MBE 法等有益于基板表面使原料的氧化反应进行的必要的方法则并不适用。

PLD 法或溅镀法等于塑料基板上亦可成膜 ZnO 或 SrCu_2O_2 。因未能足够的提高各层的结晶性，故以由光照射等适当方法使结晶化进行为宜。例如于采用溅镀法的情形，在不加热基板下所谓的室温成膜条件，成膜 ZnO 层。

ZnO 由于结晶化温度较低，故即使由室温成膜亦可得结晶性的 ZnO 层。为提高发光效率、制造较明亮的发光二极管，ZnO 层的结晶性宜为足够高，故照射例如 KrF 准分子(excimer)激光等的紫外线至 ZnO 层表面上，进行结晶化较适当。

其后，再由溅镀法将 SrCu_2O_2 层予以室温成膜，照射紫外线并进行结晶化。挟持于塑料基板及 ZnO 层之间的透明负电极层亦由相同的方法可予形成。形成于 SrCu_2O_2 层上的金属正电极层仅室温成膜即足够。即使照射紫外线至金属层上亦会反射，故亦未能期待改质效果。

不论何种成膜方法，于基板上采用玻璃基板或单晶基板时，在层合 ZnO 层之际，因可使基板温度例如上升至 1000°C 为止，故在该温度范围内可充分提高 ZnO 层的结晶性，至于 ZnO 层的成膜温度，宜为 $200\sim 1200^\circ\text{C}$ 。在 200°C 以下结晶化未能充分进行，在 1200°C 以上 ZnO 成分会开始升华至气相中。

对挟持透明负电极层于透明基板及 ZnO 层之间时，透明电极材料及

在本发明的发光二极管，亦可采 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层取代上述的 SrCu_2O_2 层。亦即，施加负电压至 ZnO 层，施加正电压至 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层使发光。此时，正电极材料若为与 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层间取得电阻连接者时即可，采用功函数较小的如 Ni ， Pt 等。又于 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层的上部设置正电极层亦可，例如采用 Ni 或 Pt 等的金属材料形成正电极层。于正电极层的上，再层合其它的金属层，提高导线等的连接性亦可。

于本发明的半导体激光， Mg 取代 ZnO 层由 Mg 离子取代 ZnO 结晶的 Zn 位置，以所谓 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$ 的化学式予以记载着。 x 为取代率，在 $0 < x < 0.2$ 的范围。载体浓度较低的 p 型半导体层，虽为由 SrCu_2O_2 、 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 而成的 p 型半导体层中的一种，然而例如 SrCu_2O_2 的情形，保持原状的采用 SrCu_2O_2 ，或限制加入作为掺杂剂的 K 的量，可抑低载体浓度。载体浓度例如可在 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 的范围选择。载体浓度较高的 p 型半导体层虽由 SrCu_2O_2 、 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 而成的 p 型半导体层中的一种，然而宜为与载体浓度较低的 p 型半导体所用的材料相同，例如 SrCu_2O_2 的情形，提高加入作为掺杂剂的 K 的量，以提高载体浓度。载体浓度为有较载体浓度低的 p 型半导体的载体浓度大的必要，例如在 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 的范围选择。

本发明的发光二极管，利用成膜方法予以制造。虽可举出有 PLD 、 MBE 、溅镀、真空蒸镀、 CVD 等，然而以选择不使基板变质，且可形成结晶性足够良好的 ZnO 膜的方法是较重要的。

至于层合 ZnO 层及 SrCu_2O_2 层的方法，例如可选择 PLD 法、溅镀法、 CVD 法、 MBE 法、真空蒸镀法等。 PLD 法适于可结晶性良好的制造 ZnO 层及 SrCu_2O_2 层，另一方面在至目前为止经予开发的装置，例如在成膜面积经予限定于 20mm 直径程度的点上即有大量生产上的课题存在。尤其近年来于 6 英寸直径程度的面积上均匀成膜的 PLD 装置正开始上市。

溅镀法适于大面积成膜，属高量产性的方法，另一方面由于膜经予曝露于电浆中， ZnO 层及 SrCu_2O_2 层的结晶性无法如同 PLD 膜般提高。尤其近年来螺旋型溅镀装置、离子束溅镀装置等不使膜曝露于电浆的方式的装置正予上市着。

ZnO 选择于接口不反应的温度领域,非成膜 ZnO 层不可。例如对采用 ITO 作为透明电极时, ZnO 层的成膜温度予限定于 200~1000℃的范围内。在 1000℃以上时 ITO 及 ZnO 反应并开始形成另外的相,未能于 ITO 及 ZnO 之间的间形成理想的接口所致。

- 5 又,层合 SrCu_2O_2 层之际的温度,于 200 至 800℃之间可予选择。若较 200℃低时,则 SrCu_2O_2 相未能进行结晶化,若较 800℃高时,则与底材的 ZnO 层之间开始进行反应,未能形成理想的 ZnO/ SrCu_2O_2 接口。

于形成 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层以取代 SrCu_2O_2 层时,亦可采用与形成 SrCu_2O_2 层时相同的成膜方法。形成 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 之际的温度,可在由 500℃至 800℃的范围内选择。若较 500℃低时,则 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层不会结晶化,若较 800℃高时,则与底材的 ZnO 层开始进行反应,未能形成理想的 ZnO/ CuAlO_2 接口或 ZnO/ CuGaO_2 接口。

尤其,采用 PLD 法作为成膜法,例如于 YSZ(111)单晶基板上制造本发明的发光二极管时,形成结晶性良好的 ZnO 层,可理想的形成 ZnO 层及 SrCu_2O_2 层的接口,可制造发光效率良好的发光二极管。

光源方面,可采用具有较 ZnO 及 SrCu_2O_2 的能带隙大的光能的激光,例如 KrF 准分子激光或 ArF 准分子激光。具有能带隙较小的光能的激光,不被 ZnO 靶材或 SrCu_2O_2 靶材吸收,未能引起像差(aberration)现象。

具有能带隙较大的光能量的激光,为 ZnO 靶材或 SrCu_2O_2 靶材所吸收并引起像差现象,使相对于靶材而配置的基板上累积靶材物质,可予成膜。尤其真空紫外线在大气中为氧所吸收,故有将光路设成真空的必要,使装置变成复杂,管理上较繁琐、成为价昂的。此点, KrF 准分子激光并不为大气中的氧气所吸收,可得足够强的光线,装置因可被广泛上市着,故较合适。

25 例如,若于透明基板采用 YSZ(111)基板时,则不仅可结晶性良好的形成 ZnO 层,可选择 ITO 作为透明电极,故可制造发光效率良好的发光二极管。YSZ(111)面与 ITO(111)面进行晶格整合,ITO(111)面与 ZnO(0001)面进行晶格整合所致。为发挥此种晶格整合的特长,YSZ(111)面宜为予以充分平坦化。

30 在 Al_2O_3 或 SrTiO_3 单晶基板等,由在大气中或真空中高温处理,使

结晶的步骤及阶段构造可予平坦化至可观察的程度一事为人所知。此种构造通常被称作原子状平坦化构造。

5 本发明人等发现在 1000°C~1300°C 热处理两面已光学研磨的 YSZ 单晶，可形成相同的原子状平坦化构造，发现用作本发明的发光二极管的基板较合适。已原子状平坦化的基板使靶材对向，例如离开 30~70mm 予以配置。靶材及基板由自转机构使旋转为宜。

10 真空容器为由容器内去除水蒸汽成分，使具有在 1×10^{-5} Pa 以下到达真空度为较适当。由于 SrCu_2O_2 相具有与水有容易化学反应的性质，水蒸汽成分的去 除即为制造上的重点。充分提高容器的真空度并去除水蒸汽成分后，将已干燥的氧气导入容器内。

于形成 ITO 负电极层之际，可将 1×10^{-4} Pa~100Pa 的氧气导入容器内。在 1×10^{-4} Pa 以下，于基板上会析出金属铟(In)，并不合适，在 100Pa 以上，于已照射激光至靶材之际所形成的烟羽(plume)会变小，未能有效的成膜。

15 基板温度可在 300°C~1200°C 的范围内选择。在 300°C 以下，ITO 的结晶化未能充分进行，在 1200°C 以上，ITO 成分会开始消失于气相中，未能有效的成膜。基板温度较宜为 500°C~900°C 的范围，在此温度范围可制造出于 YSZ(111)面上已异质外延成长的 ITO 膜。

20 至于靶材方面，例如可使用含有 SnO_2 10 重量%的 ITO 烧结体。靶材需为充分的致密较宜。ITO 层的厚度宜为 50nm~2000nm 的范围。在 50nm 以下，ITO 层过薄，电阻变高，未能充分的达成用作负电极层的功能。在 2000nm 以上，ITO 层过厚且透光率降低，使取出向外部的光量变小。

25 激光的光量，由于介成膜速度会对 ITO 层的结晶性、粒构造、表面平坦性、透明导电性给予影响，故须予选择成适当的值。此光量虽为与装置有关的数值，但是实施例所记载的 PLD 装置的情形，若选择成 $1 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 的范围时，则可得合适的膜。

于形成 ZnO 层之际，将 1×10^{-4} Pa~100Pa 的氧气导入容器内。在 1×10^{-4} Pa 以下，于基板上会析出金属 Zn，并不合适。在 100Pa 以上，于已照射激光至靶材的际所形成的烟羽会变小，未能有效的成膜。

30 基板温度可在 300°C~1000°C 的范围内选择。在 300°C 以下，ZnO 相

未能充分结晶化，未能期待有良好的发光特性。在 1000℃以上，ITO 层及 ZnO 层之间会开始进行反应，未能形成 ITO 层及 ZnO 层的理想的接口。基板温度较宜为 500℃~800℃的范围。在此温度范围可制造出于 ITO(111)面上使 ZnO(0001)面异质外延成长。

- 5 至于靶材方面，可采用 ZnO 烧结体。靶材需为充分的致密较宜。ZnO 层的厚度宜为 20nm~2000nm 的范围。在 20nm 以下，ZnO 层过薄且变成未能有效的引起发光现象。在 2000nm 以上，ZnO 膜过厚且透光率降低，使取出向外部的光量变小。

10 激光的光量，由于介成膜速度会对 ZnO 层的结晶性、粒构造、表面平坦性、透明导电性给予影响，故须予选择成适当的值。此光量虽系与装置有关的数值，但是实施例所记载的 PLD 装置的情形，若选择成 1~10J/cm² 的范围时，则可得合适的膜。

15 为形成 ZnO 层及 SrCu₂O₂ 层的理想的接口，在形成 SrCu₂O₂ 层的阶段，ZnO 层的表面欲予充分的平坦化一事系有必要的。通常在 PLD 法，被称作小滴(droplet)的半球状的突起欲予容易的形成于薄膜表面一事为人所知的。此种突起为在 ZnO 层及 SrCu₂O₂ 层的接口制作 Pn 接合，由 SrCu₂O₂ 层中有效的将正孔植入于 ZnO 层中，使正孔及电子的再结合提高，故并不非常的适合。

20 因此，由在真空容器中于 800℃~1200℃退火，又照射气体簇团射束 (gas cluster beam)至 ZnO 层表面上，取出向真空容器外并以适当的研磨材研磨等的方法，使 ZnO 层表面平坦化较宜的。平坦化若不足时，则发光效率降低，其中可制造出不发光的二极管，而得使良品率显著降低的情形。

25 于形成 SrCu₂O₂ 层之际，将 1×10⁻⁴Pa~100Pa 的氧气导入容器内。在 1×10⁻⁴Pa 以下时，于基板上会析出金属 Sr 或 Cu，并不合适。在 100Pa 以上，于已照射激光至靶材之际所形成的烟羽会变小，未能有效的成膜。基板温度可在 250℃~800℃的范围内选择。在 250℃以下，相并未予充分的结晶化，未能期待有良好的发光特性。在 800℃以上，ZnO 层及 SrCu₂O₂ 层之间开始进行反应，未能形成 ZnO 层及 SrCu₂O₂ 层的理想的接口。

30 基板温度较宜在 300℃~550℃的范围。在此温度范围，于 ZnO(0001)

面上可形成 SrCu_2O_2 层。尤其若选择 500°C 附近的温度时, 则于 $\text{ZnO}(0001)$ 面上可使 SrCu_2O_2 层异质外延成长。至于靶材方面, 采用 SrCu_2O_2 烧结体。至于掺杂剂, 可于 Sr 位置上取代一价金属 20 原子%以下而成。例如若使含有 K 0.3~5mol%时, 则可提高膜中的正孔浓度。靶材的烧成在 N_2 、

5 Ar 等的惰性气体中进行。

靶材需为充分的致密较宜, 只是通常因较困难, 若能适用热模压法、热静水压模压法等时, 则较合适。 SrCu_2O_2 层的厚度宜为 20nm~2000nm 范围。在 20nm 以下时, SrCu_2O_2 层过薄且变成未能有效的引起正孔的植入至 ZnO 层。在 2000nm 以上时, 则 SrCu_2O_2 层过厚, 材料会浪费。

10 激光的光量, 由于介成膜速度会对 SrCu_2O_2 层的结晶性、粒构造、表面平坦性、透明导电性给予影响, 故须予选择成适当的值。此光量虽为与装置有关的数值, 但是实施例所记载的 PLD 装置的情形, 若选择成 $1\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围时, 则可得合适的膜。

于形成 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层之际, 将 $1\times 10^{-4}\text{Pa}\sim 100\text{Pa}$ 的氧气导入容器内。在 $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下, 于基板上会析出金属 Cu、Al、Ga。并不合适。在 100Pa 以上, 于已照射激光至靶材的际所形成的烟羽会变小, 未能有效的成膜。基板温度可在 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 的范围内选择。在 500°C 以下, 相未能充分结晶化, 未能期待有良好的发光特性。在 800°C 以上, ZnO 层及 SrCu_2O_2 层之间会开始进行反应, 未能形成 ZnO 层及 SrCu_2O_2 层的

20 理想的接口。

基板温度较宜为 $650^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ 的范围。在此温度范围可于 $\text{ZnO}(0001)$ 面上形成 SrCu_2O_2 层。尤其若选择 700°C 附近的温度时, 则于 $\text{ZnO}(0001)$ 面上可使 SrCu_2O_2 层异质外延成长。

至于靶材方面, 可采用 CuAlO_2 烧结体或 CuGaO_2 烧结体。至于掺杂剂若使含有一价的金属, 例如 K 0.3~5mol%时, 则可提高膜中的正孔浓度。靶材的烧成在 N_2 , Ar 等惰性气体中进行。靶材虽需为充分的致密较宜。但通常较困难, 故若适用热模压法, 热静水压模压法等时, 则较合适。 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层的厚度宜为 20nm~2000nm 范围。在 20nm 以下, CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层过薄且变成未能有效的引起正孔的植入至 ZnO

30 层。在 2000nm 以上, CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层过厚且浪费材料。

激光的光量，由于介经成膜速度会对 SrCu_2O_2 层的结晶性、粒构造、表面平坦性、透明导电性给予影响，故须予选择成适当的值。此光量虽为与装置有关的数值，但是实施例所记载的 PLD 装置的情形，若选择成 $1\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围时，则可得合适的膜。

5 至于正电极层以 Ni 层尤其合适。Ni 层采用任何种成膜法制造亦可，若采用 Ni 靶材时，即使以 PLD 法亦可成膜，此时则不需要 Ni 层成膜用的新设备。只是 Ni 靶材为反射激光，故成膜效率相当低。若由成膜效率的点观察时，则以溅镀法、蒸镀法等较宜的方法。再者于 Ni 层的上形成适当的金属层，例如可提高与 Cu 导线间的连接性。

10 且 Ni 为蚀刻速度非常低的材料，若与 SrCu_2O_2 层间采取欧姆接合且蚀刻性良好的电极材料时，则以采用此作为正电极层材料为较宜。采用 CuAlO_2 层或 CuGaO_2 层取代 SrCu_2O_2 层的情形亦相同。

以下举实施例，详细说明本发明。

实施例 1

15 层合膜的制作

采用含有 SnO_2 10 重量度的 In_2O_3 (以下 ITO) 烧结体、ZnO 烧结体、 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{O}_2$ (X 为 Sr 位置上已取代的 K 离子的取代率， $X \leq 0.2$) 烧结体、金属 Ni 作为靶材。将此等烧结体靶材导入 PLD 室内，并使室内成 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的真空状态。

20 其次将已研磨成表面粗糙度 1nm 以下的 YSZ(111) 基板安装于已对向至靶材的 30mm 上方。导入氧气 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 作为氛围气。将基板加热至 900°C 后，通过石英玻璃窗并照射 $\text{KrF}(248\text{nm})$ 准分子激光脉冲至 ITO 靶材表面至使 1 脉冲的能量密度成为 $6\text{J}/\text{cm}^2$ 并进行成膜。

ITO 薄膜的膜厚成为 800nm 时，停止激光照射，将基板温度设成 800
25 $^\circ\text{C}$ 。其次，使 1 脉冲的能量密度成 $5\text{J}/\text{cm}^2$ 并进行 ZnO 薄膜的成膜。以 ZnO 薄膜的膜厚成 400nm 时，中断激光照射，将基板温度设定成 350°C 。

其次，使 1 脉冲的能量密度成 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 并进行 SrCu_2O_2 薄膜的成膜。以 SrCu_2O_2 薄膜的膜厚成 200nm 时，中断激光照射，将基板温度设定成 25°C ，照射激光至 Ni 靶材上，形成 Ni 薄膜。Ni 薄膜的厚度成 20nm 时
30 中断激光照射，将层合膜取出至大气中。再者由于采用已被覆 Au 的 W

针作为电流注入用的导线，由溅镀法进行 Au 被覆至层合膜的 Ni 表面上。
Au 薄膜的厚度为 100nm。

台地型构造的制作

5 于上述的层合膜的表面上旋涂(2000r.p.m., 20s)以市售的光阻(AZ 公司制造的 P4620)至厚度成 $5\ \mu\text{m}$ ，使在 90°C 干燥 30 分钟。其次通过直径 $500\ \mu\text{m}$ 的圆型光罩，照射紫外线(20mW, 10s)，浸于市售的显影液(AZ 公司制造的 Developer)内并形成图案。在此状态下，由于图案的附着性、耐蚀刻性不足，故在大气中进行 110°C 30 分钟，其次 200°C 1 小时的加热
10 处理。

反应性离子蚀刻

采用 CF_4 气体及 Ar 气体，由反应性离子蚀刻法，制作台地(mesa)型构造的组件。首先，采用 CF_4 气体，在气压 4.5Pa，RF 输出功率 250W
15 下蚀刻 Au 层及 Ni 层。接着，采用 Ar 气体，在气压 4.5Pa，RF 输出功率 250W 下蚀刻 SrCu_2O_2 层、ZnO 层、ITO 层。此时，ITO 层蚀刻 200nm。

电气特性及发光特性

使 W 制探针接触至上述的台地型构造装置的 ITO 部分及 Au 上，连
20 接 ITO 侧至负极，Au 侧至正极并流动电流时，以施加电压 0.3V 以上急速增加电流值。又，于施加负的电压时，电流则不流动。此即为 p-n 结合二极管的特性。发光在 0.3V 以上急速增加，发光波长为约 380nm。

比较例

25 层合膜的制作

使成膜顺序与实施例相反，先于基板上形成 SrCu_2O_2 膜，于其上形成 ZnO 膜。且此时，由于表示高导电性的 p 型透明电极材料并不存在，故采用已被覆 Ni 的玻璃基板作为电极。

首先采用含有 SnO_2 10 重量%的 In_2O_3 (以下 ITO)烧结体、ZnO 烧结
30 体、 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Cu}_2\text{O}_2$ 烧结体、金属 Ni 作为靶材。将此等烧结体靶材导入 PLD

室内，并使室内成 $1 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 的真空状态。其次将已蒸镀 Ni 的 SiO_2 玻璃基板安装于已对向至靶材的 30mm 上方，导入氧气 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 作为氛围气。将基板加热至 350°C 后，通过石英玻璃窗并照射 KrF(248nm) 准分子激光脉冲至 SrCu_2O_2 靶材表面至使 1 脉冲的能量密度成为 2 J/cm^2 并进行成膜。

- 5 SrCu_2O_2 薄膜的膜厚成为 200nm 时，停止激光照射，其次使 1 脉冲的能量密度成 5 J/cm^2 并进行 ZnO 薄膜的成膜。以 ZnO 薄膜的膜厚成 400nm 时，中断激光照射。其次使 1 脉冲的能量密度成 6 J/cm^2 并进行 ITO 薄膜的成膜。以 ITO 薄膜的膜厚成 800nm 时，中断激光照射，将层合膜取出至大气中。将已制作的层合膜予以台地型加工，测定电流-电压特性时，可得反映出 pn 接合的非线形特性。然而未能发现有发光现象。
- 10

产业上的可利用性

- 由以具有于结晶性良好的 ZnO 层之上层合 SrCu_2O_2 、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 并形成的 p-n 接合为特征的本发明的发光二极管，成为在室温可容易获得波长 380nm 的紫外线。
- 15

本发明的发光二极管，利用精密加工可予非常的小型化，较合适用作光记录媒体，因波长较以往的发光二极管短，成为可实现记录密度较高的光记录媒体。

- 又，本发明的发光二极管发出紫外线，故适合用作所有可见萤光体用激发光源，作为超小型或超大型且薄板型的光源是可实现的，应用于照明或显示器是有可能的。
- 20

又，本发明的发光二极管发出紫外线，故适合用作近年正积极开发的氢气发生用光触媒的激励光源，例如可应用于汽车引擎用氢气源系统。本发明的发光二极管省资源、低环境负荷，能有助于社会的永续发展。