

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5207511号
(P5207511)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl.

H01L 33/28 (2010.01)

F 1

H01L 33/00 182

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-136859 (P2007-136859)
 (22) 出願日 平成19年5月23日 (2007.5.23)
 (65) 公開番号 特開2008-294144 (P2008-294144A)
 (43) 公開日 平成20年12月4日 (2008.12.4)
 審査請求日 平成21年3月19日 (2009.3.19)

前置審査

(73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100105463
 弁理士 関谷 三男
 (74) 代理人 100108394
 弁理士 今村 健一
 (72) 発明者 柴田 肇
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
 反保 衆志
 (72) 発明者 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半導体素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単結晶 $Z_{n_{1-x}}Mg_xO$ (x が 0.11 以上である。) を活性層として用いたことを特徴とする紫外線発光素子において、

前記活性層を挟持する第1及び第2のバリア層として、 $Z_{n_{1-y}}Mg_yO$ ($y > x$) 又は $Z_{n_{1-y}}Mg_yO$ ($y > x$) 及び $Z_{n_{1-z}}Mg_zO$ ($z > x$ 、 y と z とは異なる) を用い、

前記活性層は、前記 x 値を大きくすると、前記活性層における禁制帯が増大するとともに、発光効率も増大する特性を有する材料であり、

前記単結晶 $Z_{n_{1-x}}Mg_xO$ (x が 0.11 以上である。) 活性層は、 Mg 濃度に空間的な揺らぎを有し、励起子局在が誘起される特性を持たせることを特徴とする高効率紫外線発光素子。

【請求項 2】

前記 x 値が、 0.52 以下の値であることを特徴とする請求項1に記載の高効率紫外線発光素子。

【請求項 3】

発光波長が 365nm 以下であることを特徴とする請求項2に記載の高効率紫外線発光素子。

【請求項 4】

温度に依存する発光強度の減少が、 x の増大によりゆるやかになることを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項に記載の高効率紫外線発光素子。

【請求項 5】

前記単結晶 $Zn_{1-x}Mg_xO$ (x が 0.11 以上である。) 活性層は、 Mg 濃度の高い領域と低い領域とが混ざって形成されていることを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の高効率紫外線発光素子。

【請求項 6】

n 型 $Zn_{1-z}Mg_zO$ (バリア層) / $Zn_{1-x}Mg_xO$ (活性層) / p 型 $Zn_{1-y}Mg_yO$ からなり ($x < y$ かつ $x < z$)、該活性層から発光する構造を有することを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の高効率紫外線発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、半導体素子に関し、特に、 ZnO 系等のII-VI族光半導体構造に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、青色発光ダイオードに続くブレークスルーの 1 つとして、紫外線発光ダイオードの実現が、産業的に非常に強く望まれている。なぜならば、発光波長が短くなるに従って、光記録密度の向上や白色発光の蛍光体を励起できるなど、様々な新機能が期待できるからである。

【0003】

20

ZnO は、紫外線発光半導体素子を実現可能な材料の有力候補の一つとして、従来から世界中で注目され精力的に研究してきた。

【0004】

【非特許文献 1】Ohtomo et al., APL72, 2466(1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ZnO は、紫外線発光半導体素子を実現可能な材料の有力候補の一つとして、従来から世界中で注目され精力的に研究してきた。図 10 は、上記非特許文献 1 の結果を見た研究者ならば、 ZnO と $Zn_{1-x}Mg_xO$ を利用した発光素子の構造として、誰しもが直ぐに思いつく構造である。この発光素子構造 D は、 n 型 $Zn_{1-z}Mg_zO$ (バリア層) 101 / ZnO (活性層) 103 / p 型 $Zn_{1-x}Mg_xO$ (バリア層) 105 からなり、活性層 103 から発光する構造である。それぞれのバリア層 101・105 に対して電極 111・107 を形成し、両電極 111・107 間に電圧を印加することにより、 ZnO (活性層) 103 からの発光が得られる。図 11 は、上記非特許文献 1 に掲載されている図であり、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ の薄膜において観察された PL 強度の波長依存性を示す図である。図に示すように、 x が増大するに従って $Zn_{1-x}Mg_xO$ の禁制帯幅が増大することがわかる。

30

【0006】

ところで、青色発光ダイオードとして実用化されている窒化ガリウム系材料をはじめ、従来の半導体では、いずれも発光波長を短波長側に変化させると発光効率が減少するという一般的な性質を持っていた。 ZnO も、その性質が従来の半導体の範疇を超越していると期待できる理由は特に無かった。

40

【0007】

本発明は、 ZnO 系の光半導体素子における発光効率を増大することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

ZnO に Mg を混合した $Zn_{1-x}Mg_xO$ においては、 Mg の濃度が増大するに従って、その発光波長が短波長に変化するが、非常に高品質な単結晶の $Zn_{1-x}Mg_xO$ では、その発光効率も、 Mg の濃度が増大するに従って増大する。従って、 $Zn_{1-x}Mg_x$

50

Oは、発光素子の活性層として適している。すなわち、本発明の一観点によれば、単結晶 $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($x > 0$) を活性層として用いたことを特徴とする発光素子が提供される。ここで、前記活性層に対するバリア層として、 $Zn_{1-y}Mg_yO$ ($y > x$) を用いてもよい。或いは活性層を挟むバリア層として、 $Zn_{1-y}Mg_yO$ ($y > x$) 又は $Zn_{1-y}Mg_yO$ ($y > x$) 及び $Zn_{1-z}Mg_zO$ ($z > x$ 、 y と z とは異なっても良い) を用いても良い。

【0009】

あるいは、前記活性層に対するバリア層として、 ZnS や BeO を用いてもよい。

【0010】

上記構成において、前記 x 値が、0.05 ~ 0.52 までの間の値であることが好ましく、さらに、前記 x 値が、0.11 以上の値であることがより好ましい。前記 x 値を大きくすることにより、禁制帯を増大させるとともに、発光効率も増大させることができる。試料中の Mg 濃度が場所によって一様ではなく、Mg 濃度の高い場所と低い場所が、混ざって存在しているため、発光の起源である励起子の局在化が起きており、材料の発光効率を大幅に向上させている。上記に記載の発光素子は、主として高効率紫外線発光半導体素子である。またバリア層として ZnS 以外で可能性がある材料として、 BeO が考えられる。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば $Zn_{1-x}Mg_xO$ の、 x 値を大きくすることで、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ を発光体として用いた光半導体素子における発光効率を増大させることができるという利点がある。従って、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ を発光素子の活性層として用いることにより、素子の高性能化が可能となる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

ZnO も、その性質が従来の半導体の範疇を超越していると期待できる理由は特に無かった。しかしながら、発明者は、 ZnO に数% ~ 数十% の Mg を混合した材料において、Mg の濃度 (Mg の x 値) が増えるに従って、従来からいわれていたように発光波長が短波長側に変化するだけでなく、同時に発光効率が顕著に増大する事を発見した。発光効率の増大は従来の常識を覆すことである。すなわち、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ を活性層として利用することを考えた。

30

【0013】

以下に、本発明の一実施の形態による光半導体構造について図面を参照しながら説明を行う。図 1 は、本実施の形態による光半導体構造の一構成例を示す図である。図 1 に示すように、c 面を主面とするサファイア基板 1 上に、ラジカル・ソース分子線エピタキシャル法 (以後「RS-MBE」法と呼ぶ) により、バッファ構造 (MgO 層 3、ZnO 層 5) を形成し、その上に、単結晶 $Zn_{1-x}Mg_xO$ からなる光半導体構造 7 を作成した。原料ソース、成長条件等は、例示であるが以下の通りである。

【0014】

- Zn (純度 = 7N) : 蒸発源温度 = 310
- Mg (純度 = 6N) : 蒸発源温度 = 400 ~ 500
- O_2 (純度 = 6N) : ガス流量 = 1.5 SCCM
- R F Power : 300W
- 基板温度: 550 ($Zn_{1-x}Mg_xO$), 650 (ZnO)

40

【0015】

尚、Mg の濃度 (モル比 x) は、0.05, 0.11, 0.15 の 3 通りのモル比の試料の作成を行い、その特性の評価を行っている。また、 $x = 0.52$ までの実験も別途行っている。RS-MBE 法の長所の一つは、成長された薄膜単結晶の化学的純度が非常に高いことである。RS-MBE 法では、超高真空な真空容器の中に基板物質を設置し、育成したい結晶の原料元素の蒸気 (分子線) を真空中で基板物質に噴射して、薄膜単結晶

50

の成長を行う技術である。原料として非常に高純度な亜鉛とMgを用意し、また酸素源としては酸素ラジカルを利用した。

【0016】

図2は、上記の $Zn_{1-x}Mg_xO$ からなる光半導体構造7のPL強度の光子エネルギー（発光波長に対応する。）依存性を示す図である。測定温度は、1.4Kである。図には、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ で、 $x = 0.05, 0.11, 0.15$ の場合のPLスペクトルを示している。図2から明らかなように、Mg濃度xが増加するに従って、T = 1.4Kにおける $Zn_{1-x}Mg_xO$ からの発光バンドは、以下のようになることがわかる。

【0017】

- (1) ピーク位置が高エネルギー側にシフトする（バンドギャップの増大に対応）10
 (2) バンド幅が大きくなる（Mg濃度の空間的な不均一に起因すると推定される）
 (3) ピークの発光強度（積分強度）が増大する（振動子強度の増大に起因すると推定される）

【0018】

特に、上記(3)のMgの濃度の増大に伴うピークの積分強度の増大に関しては、新たに見いだされた現象である。尚、発明者の実験では、xが0.52程度まで、このような現象が見いだされることがわかっている。RS-MBE法という単結晶薄膜成長技術を採用し、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ の非常に高品質な結晶を育成する技術を開発したことによって、これまで見過ごされて来た $Zn_{1-x}Mg_xO$ の真の潜在能力が、初めて明らかになったといえる。20

【0019】

図3は、Mgの濃度とPL強度との関係を示す図である。図3に示すように、従来からの予見では、図中の細い線の破線で示すように、Mgの濃度の増大に伴い、PL積分強度は小さくなっていくと推測されていた、実際には、図中の黒丸と太い線の破線で示すように、濃度 = 0.1程度から顕著に増大することがわかった。この原因としては、

- (1) 発光中心となる結晶格子欠陥の増大（DAP発光やD0-h発光の誘起）
 (2) 励起子の局在化

の2つの原因が考えられる。ただしここで、DAP発光とは電子がドナー準位からアクセプター準位へ遷移する際に発光する発光機構であり、またD0-h発光とは電子がドナー準位から価電子帯の頂上へ遷移する際に発光する発光機構である。ところが、実験結果によると、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ からの発光バンドのピーク位置に、励起光強度依存性はないことがわかっている。従って、DAP発光に起因する現象ではないことがわかる。一方、励起光の光強度LとPL発光強度Iとの関係($I \sim L^k$)からみると、k値はすべてのx値に対して1以上の値が得られ、励起子性再結合過程（バンド間遷移）による発光の可能性が高いことがわかる。30

【0020】

図4は、T = 1.4Kの強度で規格化されたPL発光強度の温度依存性 $I(T)/I(0)$ を示す図である。Mg濃度xが増大するに従って、 $I(T)/I(0) = 1/2$ となる温度は顕著に増大する($x = 0 : 17K$ $x = 0.05 : 32K$ $x = 0.11 : 66K$ $x = 0.15 : 115K$)。この結果は、特に、 $x = 0.05$ 以上で $I(T)/I(0) = 1/2$ となる温度は顕著に増大することを示している。このことは、xが大きくなると、高温でも発光効率が低下しないことを意味している。40

【0021】

図5は、非輻射性再結合過程の活性化工エネルギーの評価を行った図であり、 $1/T(K^{-1})$ と、T = 1.4Kの強度で規格化されたPL強度 $I(T)/I(0)$ との関係を示す図である。この図より、Mg濃度xが増大するに従って、非輻射性再結合過程の活性化工エネルギーの値が増大することがわかる。温度消光が抑制された主な原因是活性化工エネルギーの増大であって、非輻射性再結合中心の濃度の減少ではないと推測できる。このことから励起子の局在化が示唆される。

【0022】

10

20

30

40

50

図6は、Mgの組成の空間的な揺らぎにより誘起された $Zn_{1-x}Mg_xO$ 中の励起子局在に関する様子を示すエネルギーバンド図である。本質的な起源は、局所的なMg濃度の空間的な揺らぎと考えられる。すなわち、励起子に対するポテンシャルの空間的な揺らぎが誘起され、励起子局在が誘起されるものと推定される。上記の現象は、x値として0.52までみられることを確認している。上記のような結果は、図6に示すように、試料中のMg濃度が場所によって一様ではなく、Mg濃度の高い場所と低い場所が、混ざって存在しているという事であり、その事が発光の起源である励起子の局在を引き起こし、材料の発光効率を大幅に向上させていると推定される。

【実施例1】

【0023】

以下に、上記のような現象を利用した具体的な実施例について説明する。図7は、本発明の第1実施例による光半導体素子の一例を示す図である。図7に示す光半導体素子Bは、n型 $Zn_{1-z}Mg_zO$ （バリア層）11/c（活性層）15/p型 $Zn_{1-y}Mg_yO$ （バリア層）17からなり、活性層15から発光する構造である。それぞれのバリア層11・17に対して電極23・21を形成し、両電極23・21間に電圧を印加することにより、 ZnO （活性層）15からの発光が得られる。尚、ここで、 $x < y$ かつ $x < z$ の関係があり、例えば、 $x = 0.1$ 、 $y = 0.15$ 、 $z = 0.17$ などの値を例として選択することができる。 $x = 0.15$ 、 $y = 0.25$ 、 $z = 0.24$ などの値も選択可能である。この際、活性層のx値を大きくすることにより、発光波長を短波長側にシフトさせることができる。さらに、上記の結果に示したように、x値を大きくすると、発光効率を高くすることができるため、発光素子としては優れていることがわかる。

10

【実施例2】

【0024】

図8は、本発明の第2実施例による光半導体素子の一例を示す図である。図8に示す光半導体素子Cは、n型 ZnS （バリア層）31/Zn_{1-x}Mg_xO（活性層）33/p型 ZnS （バリア層）37からなり、活性層33から発光する構造である。それぞれのバリア層31・37に対して電極43・41を形成し、両電極43・41間に電圧を印加することにより、 ZnO （活性層）33からの発光が得られる。尚、ここでは、バリア層として ZnS を用いているため、x値としては、例えば、 $x = 0.1$ 、 $x = 0.15$ 、 $y = 0.25$ などの値が選択可能である。この際、活性層のx値を大きくすることにより、発光波長を短波長側にシフトさせることができる。さらに、上記の結果に示したように、x値を大きくすると、発光効率を高くすることができるため、発光素子としては優れていることがわかる。このように、バリア層としては、他のII-VI族材料を用いることも可能である。

20

【0025】

（まとめ）

図9は、本実施の形態について得られた結果をまとめた図である。

(1) $Zn_{1-x}Mg_xO$ のPL発光機構は、励起子性再結合過程であると推測される。
(2) $Zn_{1-x}Mg_xO$ のPL発光強度が増大した原因は、Mg濃度の空間的な不均一に起因する励起子の局在化にあると推測される。

30

(3) $Zn_{1-x}Mg_xO$ は、 ZnO よりも発光素子の活性層として適している。すなわち、x値を大きくすることで、 ZnO 系の光半導体素子における発光効率を増大させることができる。

40

【0026】

以上の結果より、紫外領域において、非常に高効率で発光する発光ダイオードや半導体レーザ及び高性能の白色照明用の光源が実現できるようになった。

【0027】

尚、 ZnO に添加することで、Mgと類似した効果を得ることが可能と予想される元素として、以下の4元素が挙げられる。すなわち、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウムである。

50

【0028】

また、Mgを添加することにより、上記のZnOの場合と同様な効果を得る事が可能と期待される化合物として、以下の11種類のII-VI族化合物半導体が候補として挙げられる。

B₂S, B₂Se, BeTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgSe, HgTe。

【0029】

また、上記の実施の形態において用いたZn_{1-x}Mg_xOは、結晶品質が非常に高いものである。高い結晶性をもつ材料を利用することで、上記のようなZn_{1-x}Mg_xOの本質的な性能が観測されたものと考えられる。また、上記実施の形態では、通称ダブルヘテロ構造と呼ばれて活性層とバリア層を持ちPN接合を利用する発光素子の例について説明したが、それ以外の形態の発光素子についてもZn_{1-x}Mg_xOが利用可能であることは言うまでもない、ここで、それ以外の形態の発光素子の例は、ダブルヘテロ構造を持たないPN接合発光素子、およびPN接合を利用しない発光素子などである。また、PN接合を利用しない発光素子とは、ショットキー接合を利用した発光素子、EL発光機構を利用した素子、あるいはZn_{1-x}Mg_xOを蛍光体として利用する発光素子などである。

10

【0030】

また、Zn_{1-x}Mg_xOを蛍光体として利用する発光素子とは、プラズマ・ディスプレイ用発光素子やフィールド・エミッショントランジスタなどのチャネル層としても利用可能であることは言うまでもない。また、ZnOは、従来のITOに変わる透明導電体材料としても期待されており、本成果によって、太陽電池やフラットパネルディスプレイ用の高性能な大面積透明導電体薄膜の実現が可能となる。

20

【産業上の利用可能性】

【0031】

本発明は、ZnO(Mg)系の発光素子に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の一実施の形態による光半導体構造の一構成例を示す図である。

30

【図2】Zn_{1-x}Mg_xOからなる光半導体構造のPL強度の光子エネルギー(発光波長に対応する。)依存性を示す図である。

【図3】Mgの濃度とPL強度との関係を示す図である。

【図4】T=1.4Kの強度で規格化されたPL発光強度の温度依存性を示す図である。

【図5】非輻射性再結合過程の活性化エネルギーの評価を行った図であり、1/T(K⁻¹)と、規格化されたPL強度との関係を示す図である。

【図6】Mgの組成の空間的な揺らぎにより誘起されたZn_{1-x}Mg_xO中の励起子局在に関する様子を示すエネルギーバンド図である。

【図7】本発明の第1実施例による光半導体素子の一例を示す図である。

【図8】本発明の第2実施例による光半導体素子の一例を示す図である。

40

【図9】本実施の形態について得られた結果をまとめた図である。

【図10】非特許文献1において言及されている発光素子構造である。

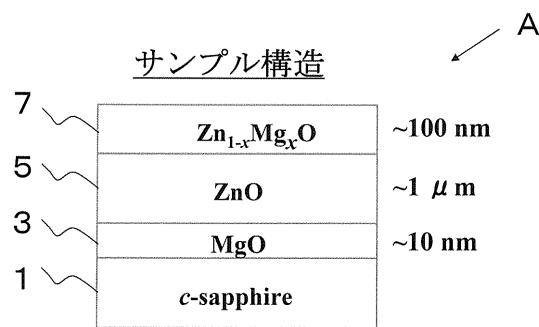
【図11】PL強度の波長依存性を示す図である。

【符号の説明】

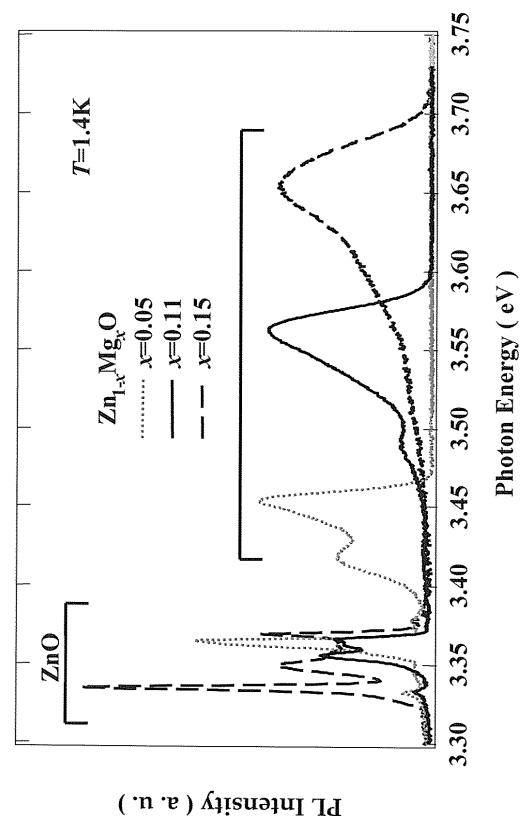
【0033】

B...光半導体素子、11...n型Zn_{1-y}Mg_yO(バリア層)、15...Zn_{1-x}Mg_xO(活性層)、17...p型Zn_{1-y}Mg_yO(バリア層)、21, 23...電極。

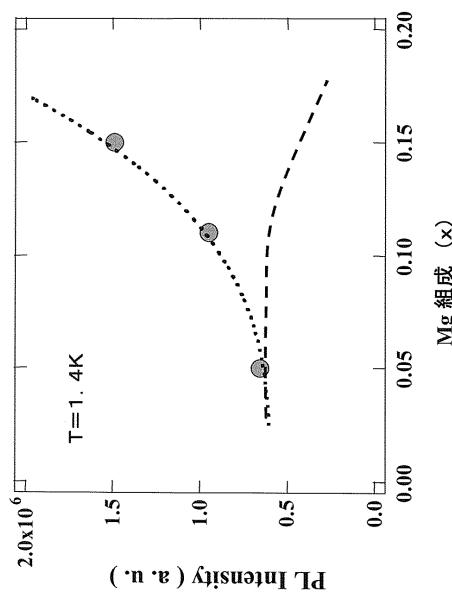
【図1】



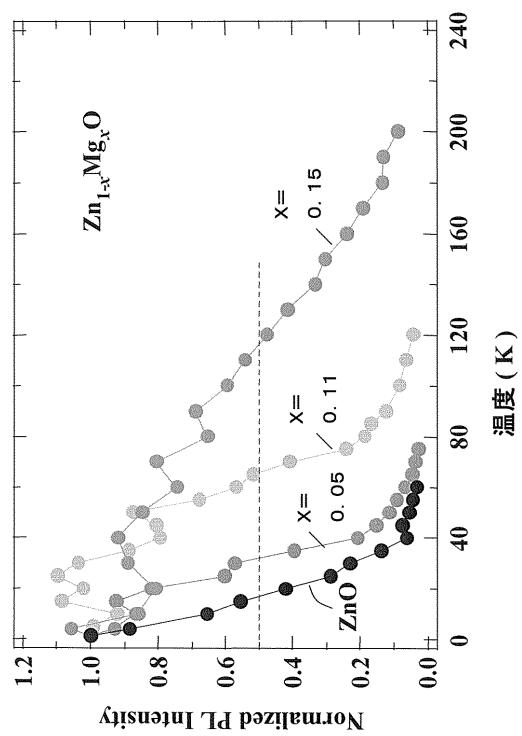
【図2】



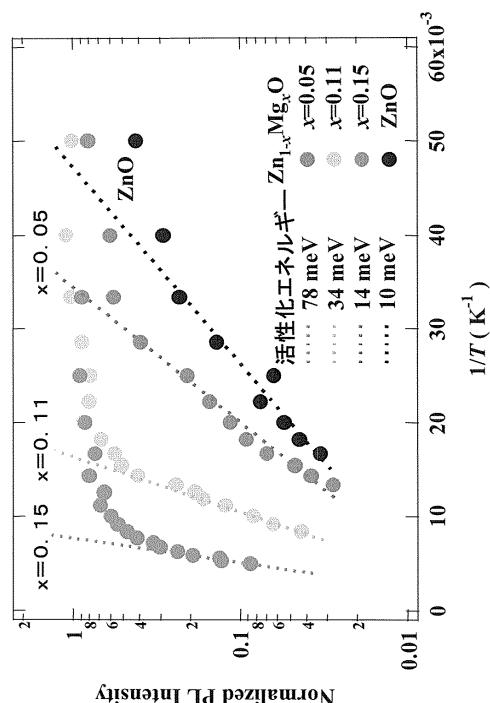
【図3】



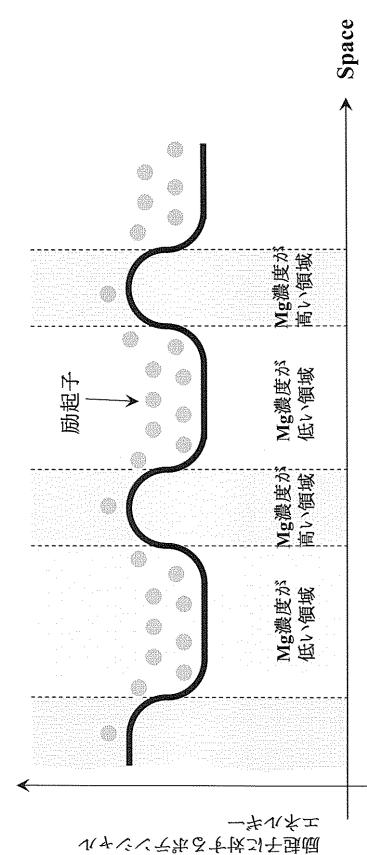
【図4】



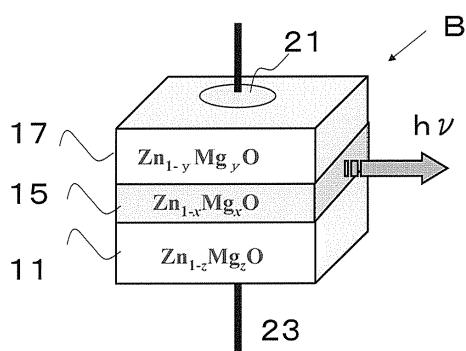
【図5】



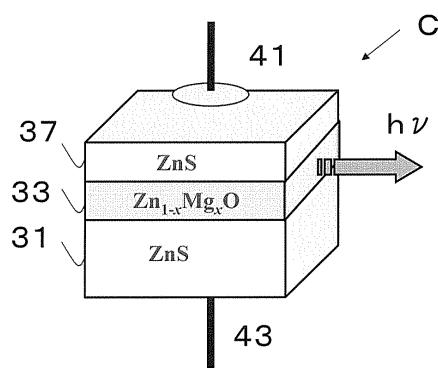
【図6】



【図7】



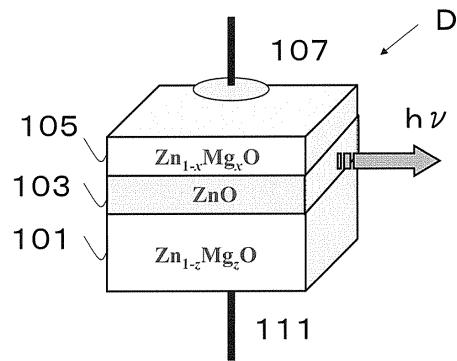
【図8】



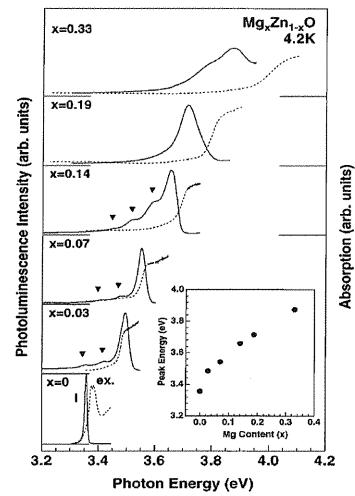
【図9】

試料	ZnO	$x=0.05$	$x=0.11$	$x=0.15$
$T=1.4\text{K}$ における相対強度比	—	1.00	1.44	2.26
発光バンドのエネルギー幅	微小	小	中	大
$I(T)/I(0)=1/2$ となる温度	17 K	32 K	66 K	115 K
$I \sim L^k$ を与える k の値	1.01	1.27	1.05	1.03
非輻射性再結合過程の活性化エネルギー	10 meV	14 meV	34 meV	78 meV

【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 松原 浩司
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

(72)発明者 山田 昭政
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

(72)発明者 櫻井 啓一郎
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

(72)発明者 石塚 尚吾
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

(72)発明者 仁木 栄
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

審査官 松崎 義邦

(56)参考文献 特開2003-086901 (JP, A)
特開2004-193270 (JP, A)
国際公開第2007/015330 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L33/00-33/64
H01S5/00-5/50