

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5173082号
(P5173082)

(45) 発行日 平成25年3月27日(2013.3.27)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl.	F I		
C09K 11/54 (2006.01)	C09K 11/54	CPB	
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	B	
H01L 33/28 (2010.01)	H01L 33/00	182	
H05B 33/14 (2006.01)	H05B 33/14	Z	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	C	

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-517028 (P2012-517028)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成23年11月24日(2011.11.24)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/006550		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02012/095920	(74) 代理人	100107641
(87) 国際公開日	平成24年7月19日(2012.7.19)		弁理士 鎌田 耕一
審査請求日	平成24年4月4日(2012.4.4)	(72) 発明者	井上 修
(31) 優先権主張番号	特願2011-5802 (P2011-5802)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(32) 優先日	平成23年1月14日(2011.1.14)	(72) 発明者	浅野 洋
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	坂井 全弘
前置審査			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外発光材料とその製造方法およびこれを用いた発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

母体として酸化亜鉛、

第1の副成分としてアルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、ならびに

第2の副成分としてリンを含み、

アルミニウムとガリウムとインジウムの合計量が、亜鉛に対して0.03at%以上5.0at%以下であり、

リンの量が、亜鉛に対して0.03at%以上5.0at%以下であり、

n型導電性を示す紫外発光材料。

【請求項2】

前記第1の副成分がガリウムである、請求項1記載の紫外発光材料。

【請求項3】

第3の副成分としてさらにタングステンを、亜鉛に対して0.01at%以上1.0at%以下の量で含む、請求項1記載の紫外発光材料。

【請求項4】

亜鉛源、酸素源；アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の第1の副成分元素源；ならびにリン源を反応させる工程を含み、

前記第1の副成分元素源および前記リン源として、第1の副成分元素とリンを含む化合物を用いる、請求項1記載の紫外発光材料の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 の副成分元素とリンを含む化合物が、第 1 の副成分元素のリン化物である、請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 の副成分元素とリンを含む化合物が、第 1 の副成分元素のリン酸塩である、請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 7】

酸化亜鉛；アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の第 1 の副成分元素源；ならびにリン源を含む原料を、中性雰囲気下または還元性雰囲気下で熱処理する、請求項 1 記載の紫外発光材料の製造方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 に記載の紫外発光材料、および当該紫外発光材料に接合された p 型導電性を示す材料を有する発光素子。

【請求項 9】

前記接合が、前記紫外発光材料と前記 p 型導電性を示す材料の一方の上に他方を載置してなされている、請求項 8 記載の発光素子。

【請求項 10】

前記 p 型導電性を示す材料は、ガリウムを主成分とした窒化物である、請求項 8 記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外域で発光する材料、特に酸化亜鉛を主成分とする紫外発光材料とその製造方法に関する。本発明はまた、当該紫外発光材料を用いた発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より酸化亜鉛は、 $ZnO : Zn$ で表される、500nm 付近にピークを持つ幅広い発光波長の、自己励起型蛍光体として知られ、電子線で励起される蛍光表示管用の緑色発光蛍光体材料として用いられている。この $ZnO : Zn$ 蛍光体は、 Zn と O の比率が 1 よりずれて過剰 Zn が含まれており、その緑色発光には格子間亜鉛または酸素欠損が寄与していると考えられている。

30

【0003】

一方で酸化亜鉛は、禁制帯幅 3.4 eV の化合物半導体であり、バンド間の遷移により紫外域での短波長発光をしようする材料として、蛍光体励起用光源や発光ダイオード (LED) 用途などにも強く期待されている。しかしながら実際の酸化亜鉛は、上述した格子間亜鉛または酸素欠損を生じやすく、緑色～青色領域では比較的発光しやすいが、紫外領域での発光は非常に弱いものしか得られていなかった。

【0004】

こうした問題点を解決するために、酸化亜鉛を、水素を含むガス雰囲気下で加熱処理したり、あるいは水素プラズマ処理等を行って酸化亜鉛に水素を含ませる事により、緑色発光が抑制され、紫外域発光が増加する事が報告されている (特許文献 1～2)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2003 - 277748 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 348244 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら特許文献 1～2 に記載の技術では、酸化亜鉛の紫外域の発光は増大してい

50

るものの、未だ充分なものではなかった。そこで本発明は、紫外域で強い発光を示す酸化亜鉛系紫外発光材料およびそれを用いた発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一実施の形態は、主成分として亜鉛と酸素、

第1の副成分としてアルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、ならびに

第2の副成分としてリンを含み、

n型導電性を示す紫外発光材料である。

【0008】

別の側面から、本発明の一実施の形態は、亜鉛源、酸素源；アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の第1の副成分元素源；ならびにリン源を反応させる工程を含み、

前記第1の副成分元素源および前記リン源として、第1の副成分元素とリンを含む化合物を用いる、上記の紫外発光材料の製造方法である。

【0009】

本発明の別の実施の形態は、酸化亜鉛；アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の第1の副成分元素源；ならびにリン源を含む原料を、中性雰囲気下または還元性雰囲気下で熱処理する、上記の紫外発光材料の製造方法である。

【0010】

また別の側面から、本発明の一実施の形態は、上記の紫外発光材料、および当該紫外発光材料に接合されたp型導電性を示す材料を有する発光素子である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、紫外域で強い発光を示す酸化亜鉛系紫外発光材料およびそれを用いた発光素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施の形態の紫外発光材料と原料に用いた酸化亜鉛の発光スペクトルの測定図

【図2】本発明の一実施の形態にかかる発光素子の概略構成を模式的に示す図

【図3】本発明の一実施の形態にかかる発光素子のEL発光スペクトルを測定した結果を示す図

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、本発明の実施の形態及び実施例を説明するが、当然ながら本発明はこれらの形式に限定されるものでなく、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲で適宜変更して実施することができる。

【0014】

本発明の一実施の形態は、主成分として亜鉛と酸素、

第1の副成分としてアルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、ならびに

第2の副成分としてリンを含み、

n型導電性を示す紫外発光材料である。

【0015】

当該実施の形態の好ましい一態様では、アルミニウムとガリウムとインジウムの合計量が、亜鉛に対して0.03at%以上3.0at%以下である。

【0016】

当該実施の形態の好ましい一態様では、リンの量が、亜鉛に対して0.03at%以上

10

20

30

40

50

3 . 0 a t % 以下である。

【 0 0 1 7 】

当該実施の形態の好ましい一態様では、前記第 1 の副成分がガリウムである。

【 0 0 1 8 】

当該実施の形態の好ましい一態様では、前記紫外発光材料が、第 3 の副成分としてさらにタングステンを含む。

【 0 0 1 9 】

当該実施の形態の好ましい一態様では、タングステンの量が、亜鉛に対して 0 . 0 1 a t % 以上 1 . 0 a t % 以下である。

【 0 0 2 0 】

本発明の別の実施の形態は、亜鉛源、酸素源；アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の第 1 の副成分元素源；ならびにリン源を反応させる工程を含み、

前記第 1 の副成分元素源および前記リン源として、第 1 の副成分元素とリンを含む化合物を用いる、上記の紫外発光材料の製造方法である。

【 0 0 2 1 】

当該実施の形態の好ましい一態様では、前記第 1 の副成分元素とリンを含む化合物が、第 1 の副成分元素のリン化物である。

【 0 0 2 2 】

当該実施の形態の好ましい一態様では、前記第 1 の副成分元素とリンを含む化合物が、第 1 の副成分元素のリン酸塩である。

【 0 0 2 3 】

本発明のまた別の実施の形態は、酸化亜鉛；アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の第 1 の副成分元素源；ならびにリン源を含む原料を、中性雰囲気下または還元性雰囲気下で熱処理する、上記の紫外発光材料の製造方法である。

【 0 0 2 4 】

本発明のまた別の実施の形態は、上記の紫外発光材料、および当該紫外発光材料に接合された p 型導電性を示す材料を有する発光素子である。

【 0 0 2 5 】

当該実施の形態の好ましい一態様では、前記接合が、前記紫外発光材料と前記 p 型導電性を示す材料の一方の上に他方を載置してなされている。

【 0 0 2 6 】

当該実施の形態の好ましい一態様では、前記 p 型導電性を示す材料は、ガリウムを主成分とした窒化物である。

【 0 0 2 7 】

なお、本発明における紫外発光材料とは、発光ピークの波長が 4 0 0 n m 以下にあるものを指す。

【 0 0 2 8 】

[本発明の紫外発光材料について]

発明者等は、通常の Z n O 粉末に、種々の化合物粉末を単独、あるいは複合添加し、種々の条件下で熱処理してその発光特性を評価した結果、複数の特定の元素の添加により、水素を用いなくとも、無添加の Z n O 粉末と比較し、紫外発光が飛躍的に改善された材料が得られる事を見出した。

【 0 0 2 9 】

必要とされる第 1 の副成分は、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である。当該第 1 の副成分が存在すると、酸化亜鉛の緑色発光が抑制され、紫外域発光が改善される。また当該第 1 の副成分が存在すると、酸化亜鉛の電気抵抗率が低下し、顕著な n 型導電性を示す。これは、酸化亜鉛の 2 価の亜鉛のサイトの一部が 3 価のアルミニウム、ガリウム、インジウムにより置換される事によって、伝

10

20

30

40

50

導体直下の禁制帯中にドナーレベルが形成されるためと考えられる。従って、アルミニウム、ガリウム、インジウムは少なくともその一部が亜鉛を置換する必要があり、酸化亜鉛との単なる混合物では、紫外発光輝度改善の効果も認められない。

【0030】

これらの3種類の中で、亜鉛を最も置換しやすいのはガリウムであり、アルミニウムやインジウムは置換しにくい。従って、効果の最も現れやすいのはガリウムであり、特性面からはガリウムが最も望ましい。一方、コスト面からは、アルミニウムが最も安価であり、ガリウムやインジウムは、アルミニウムに比べて希少で高価である。よってコスト面ではアルミニウムが最も望ましい。ガリウムやアルミニウムと比較すると、インジウムを用いる事は、メリットが少ない。

10

【0031】

しかしながら、これらを単独で添加しても、紫外発光輝度の改善効果は少ない。そこで以上の第1の副成分に併用されて、飛躍的に紫外発光輝度を向上させるのが、第2の副成分のリンである。リンの発光輝度改善のメカニズムは明らかではないが、リン単独の添加では輝度改善の効果がほとんど認められないこと、リンの添加によって、アルミニウム、ガリウム、インジウムのZnサイトへの置換が促進される傾向が認められることから、アルミニウム、ガリウム、インジウムがZnのサイトを置換する事によって生じる電気的中性のくずれを、リンが陰イオンとしてZnOの酸素サイトに置換する事により防ぎ、結果として、アルミニウム、ガリウム、インジウムの置換を促進し、紫外発光輝度が向上するものと考えられる。

20

【0032】

本発明は、酸化亜鉛の紫外発光輝度を改善するものであるから、主成分は亜鉛と酸素である必要がある。ここで紫外発光材料が主成分として亜鉛を含むとは、亜鉛が陽イオン成分元素中の80%以上、より望ましくは90%以上である事をさし、紫外発光材料が主成分として酸素を含むとは、酸素が陰イオン成分元素中の80%以上、より望ましくは90%以上である事をさす。第1の副成分の量(アルミニウムとガリウムとインジウムの合計量)は、望ましくは、亜鉛に対して0.03at%以上3.0at%以下である。第1の副成分の量が、亜鉛に対して0.03at%以上3.0at%以下が望ましいのは、0.03at%未満ではその効果が顕著ではなく、3.0at%を超えて用いても、さらなる輝度向上が認められず、無駄となるためである。しかし0.03at%未満でも、3.0at%を超えても、用いないよりは輝度は高い。なお、この第1の副成分の量は、酸化亜鉛の亜鉛サイトを置換している量を具体的に表している訳ではなく、最終的に得られる紫外線発光材料に含まれる量である。

30

【0033】

リンの望ましい量も亜鉛に対して0.03at%以上3.0at%以下であり、この範囲が望ましい理由も同様である。なお、上記の考察から、リンは、第1の副成分と同程度の量ある事が望ましいと考えられるが、リンが実際に酸化亜鉛の酸素サイトを置換しているという直接的な証拠は得られておらず、得られた紫外発光材料がn型導電性を示す事から、酸化亜鉛の結晶構造中に取り込まれるリンの量は、第1の副成分より少ないと考えられる。

40

【0034】

以上の第1および第2の副成分に加えて、紫外発光材料が第3の副成分としてタングステンを含み、さらなる効果的である。タングステンが存在することによって、紫外発光の輝度がさらに向上する。しかしながら、タングステンによる輝度向上のメカニズムは、現時点では明確とは言えない。

【0035】

酸化タングステンは、緑色発光するZnO:Zn蛍光体においても、緑色発光の輝度向上や、輝度劣化防止の効果がある添加物として知られており、その効果発現の理由は、酸化亜鉛表面が、炭酸ガスや水分によって汚染されるのを防ぐためと考えられている。

【0036】

50

しかしながら、本発明は、緑色発光を抑制し、紫外域発光を改善するためであるので、その効果が全く逆である。また発明者等の検討では、炭酸ガスや水分を含まない窒素中焼成において輝度向上が認められないので、タングステンの効果が、 $ZnO:Zn$ の緑色発光におけるような炭酸ガスや水分によって汚染されるのを防ぐメカニズムとは異なる事を示している。

【0037】

発明者等の検討によれば、タングステンの存在は、紫外発光蛍光体の合成時に効果を発現しているものと考えられる。考えうる効果の一つは、タングステンが、最大6価と高価数となる金属であり、かつその価数が変動しやすく、同時に拡散速度が大きいために、酸素量の調整剤として働いているというものである。いま一つは、酸化タングステンが、拡散速度が大きく、かつ酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムといったアルカリ金属酸化物のように、酸化亜鉛に置換固溶する事によって紫外発光を抑制してしまう不純物と、容易に化合物を形成する事によって、酸化亜鉛への置換固溶を防いでいるというものである。

【0038】

以上の効果であれば、タングstenは、アルミニウム、ガリウム、インジウムと異なり、酸化亜鉛に固溶する必要はなく、実際、固溶しているという証拠は得られていない。

【0039】

タングステンの量は、望ましくは、亜鉛に対して0.01at%以上1.0at%以下である。これは、0.01at%未満ではその効果が顕著ではなく、1.0at%を超えると紫外発光輝度が低下し始め、無駄となるためである。1.0at%を超えると輝度が低下するのは、タングステンが表面に濃縮されやすいためと考えられる。

【0040】

なお、本発明の紫外発光材料は、亜鉛、酸素、第1の副成分、第2の副成分、および任意の第3の副成分を含めば良いが、その特性を損なわない範囲内で、他の成分を含む事も可能である。例えば酸化マグネシウムは、酸化亜鉛に少量固溶し、そのバンドギャップを大きくする(すなわち、発光波長を短波長側にシフトさせる)効果があるが、この酸化亜鉛-酸化マグネシウム固溶系に対しても、上述の副成分を用いる事によって、緑色発光を抑制し、紫外発光強度を改善する効果がある。したがって本発明の紫外発光材料は、亜鉛の一部に代えてマグネシウムを含んでいてもよく、このとき、亜鉛とマグネシウムを合わせた陽イオン成分が、主成分となる。

【0041】

本発明の紫外発光材料は、紫外域で強い発光を示す。また、以下の製造方法に示されるように、従来技術で必要であった特殊な装置や発火の可能性がある水素を用いる事なく製造可能であり、量産性および安全性も高く製造面でも有利であり、コスト面でも有利である。紫外発光に関しては、通常の酸化亜鉛(熱処理を施していない酸化亜鉛)の15倍以上、さらには300倍以上の発光輝度を得ることも可能である。

【0042】

本発明の紫外発光材料は酸化亜鉛系であるが、その電気抵抗率が、通常の酸化亜鉛と比較して1桁~数桁低いため、発光素子への応用にも適する。

【0043】

[本発明の紫外発光材料の製造方法について]

本発明の紫外発光材料は、亜鉛源、酸素源;アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の第1の副成分元素源;ならびにリン源を反応させることにより製造することができる。反応方法としては、固相法、液相法、気相法が挙げられる。

【0044】

固相法は、それぞれの元素源を含む原料粉末(金属酸化物、金属炭酸塩等)を混合し、ある程度以上の温度で熱処理して反応させる方法である。

【0045】

液相法は、それぞれの元素源を含む溶液を作り、これより固相を沈殿させたり、あるいは基板上にこの溶液を塗布後、乾燥し、ある程度以上の温度で熱処理等を行って固相とする方法である。

【0046】

気相法は、蒸着、スパッタリング、CVD等の方法によって薄膜状の固相を得る方法である。

【0047】

本発明では、上記したいずれの方法を用いることも可能であるが、前記発光材料を粉末形態で用いるのであれば、通常は、比較的製造コストが低く、大量に製造することも容易な固相法が好適である。

【0048】

本発明の紫外発光材料を固相法で合成する場合、原料の混合物を熱処理して反応させる必要がある。また液相法や気相法で合成した場合でも、その結晶性を改善し、紫外発光輝度をより向上させるために、熱処理を行った方が多い。この際、熱処理を、酸素を多く含む雰囲気で行うと、紫外発光強度が改善されにくい。このため、酸素を多く含む酸化性のある大気中ではなく、窒素ガスやアルゴンガス、ヘリウムガス等の中性の雰囲気下で熱処理する事が望ましく、通常は安価な窒素ガス中で熱処理すれば良い。雰囲気(特に窒素ガス)に含まれる酸素濃度としては100ppm以下が良く、より望ましくは10ppm以下が良い。

【0049】

さらに酸素分圧を低下させるために、雰囲気ガスに水素ガス等を混合して還元性雰囲気下で熱処理しても、副成分による効果が失われる訳ではないので、かまわないが、水素ガスは発火の危険性があるため、安全管理上の問題が生じる。よって、通常は、中性雰囲気ガス(特に窒素ガス)を用いれば良い。

【0050】

また、粉末を予め成形して熱処理すれば、焼結体とする事も出来、この場合も、副成分の存在により、紫外発光輝度の改善効果は得られる。

【0051】

本発明の紫外発光材料を合成する場合、出発原料として、亜鉛源および酸素源については酸化亜鉛 ZnO 、水酸化亜鉛 $Zn(OH)_2$ 、炭酸亜鉛 $ZnCO_3$ 等を用いれば良く、一般的には ZnO が良い。また出発原料として、アルミニウム源、ガリウム源、インジウム源、タングステン源についても、それぞれ酸化物、水酸化物、炭酸塩等を用いれば良く、一般には酸化物が良い。

【0052】

出発原料として、問題となるのはリン源である。リン源についても酸化物を用いる事も不可能ではないが、一般的なリンの酸化物、 P_2O_5 は吸湿性が高く、水分と激しく反応するため、使用しにくい。これを防ぐためには、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム等のリン酸塩のような、塩を用いれば良い。これらアンモニウム塩は、加熱すると、低温でアンモニアと水を放出して P_2O_5 となるため、直接 P_2O_5 を用いるのと同じ効果が得られる。

【0053】

しかしながら、リンの酸化物や塩を用いても、リンの酸化物自体が昇華性があり、 ZnO と反応させるために加熱すると、反応前に昇華する場合があります、目的の材料組成物が得られにくい。

【0054】

これを防ぐためには、リンを必要量以上に過剰に添加する方法や、あるいは、予めリンと亜鉛の化合物である、リン酸亜鉛を合成して用いれば良い。しかし、さらに望ましい方法は、第1の副成分元素とリン源として、第1の副成分元素とリンを含む化合物を用いる方法である。

【0055】

10

20

30

40

50

当該化合物としては、第1の副成分元素のリン化物（リン化アルミニウム AlP 、リン化ガリウム GaP 、リン化インジウム InP ）を用いることができる。しかしこれらリン化物は、一般に高価であり、また水分と反応して毒性の高いリン化水素を発生する危険性もある。そこで、さらに望ましい化合物として、第1の副成分元素のリン酸塩（リン酸アルミニウム、リン酸ガリウム、リン酸インジウム）を用いることができる。

【0056】

第1の副成分元素とリンを含む化合物を用いる方法では、比較的少量の添加量でも、輝度向上が顕著となる。これは、リンの蒸発が抑制されるとともに、アルミニウム、ガリウム、インジウムの最近傍にリンが存在するために、 ZnO への固溶が促進されるためと考えられる。

10

【0057】

以上のようにして、輝度の高い紫外発光材料を製造することができる。当該製造方法によれば、従来技術で必要であった特殊な装置や発火の可能性がある水素を用いる事なく紫外発光材料を製造可能であり、量産性および安全性において有利であり、コスト面でも有利である。

【0058】

[本発明の紫外発光材料を用いたEL発光素子について]

次に本発明の紫外発光材料を用いた発光素子について述べる。本発明の材料は上述したようにn型導電性を示すため、p型導電性を示す材料と接合する事によってpn接合を形成し、正方向に電流を流せば、EL発光を得る事が出来る。

20

【0059】

本発明の材料と接合させて発光素子とするための材料としては、p型導電性を示すものであれば、何を用いても良いが、EL発光は接合界面近傍で生じるために、本発明の材料か、または用いるp型導電性の材料のいずれかを透過した発光を観察する事になる。この時、p型導電性を示す材料として、本発明の材料よりもバンドギャップが大きい材料を用いれば、EL発光を吸収する事がないので、望ましい。

【0060】

本発明の材料よりもバンドギャップが大きく、p型導電性を示す材料としては、 NiO 、 $Zn_{1-x}Mg_xO:N$ 、 $SrCu_2O_2$ 、ガリウムを主成分とした窒化物等の、種々の材料が挙げられる。

30

【0061】

しかし、より優れた発光特性を得るためには、ホール濃度やホール移動度が高い事が望ましく、また実用的には、安定して製造でき、毒性等が少なく、製造後の化学的安定性も高いものが良い。上記したp型材料のうち、 NiO はホール移動度を高くしにくく、また毒性が指摘されている。 $Zn_{1-x}Mg_xO:N$ 等の、 ZnO 系材料に窒素ドーピングしたものは、現在のところまだ十分な技術が確立できておらず、安定的に製造しにくい。 $SrCu_2O_2$ 等の1価のCuやアルカリ土類を含むものも、化学的安定性に乏しいといった問題点がある。

【0062】

よってp型導電性を示す材料としては、ガリウムを主成分とした窒化物が最も望ましい。ガリウムを主成分とする窒化物とは、 GaN 、 $GaInN$ 、 $AlGaN$ 、 $AlGaInN$ 等を、Mgドープ等でp型化した材料である。しかし、本発明の発光素子は、これらに限定される訳ではない。

40

【0063】

また、pn接合の代わりに、一般の発光ダイオードでも用いられる、pn接合の界面に、極薄く電気絶縁性の比較的高いi層を挟んだ、pin接合の構成としても良い。

【0064】

次にpn接合、あるいはpin接合を形成する方法については、一般に用いられるどのような方法も適用可能である。例えば、予め用意したp型導電性を示す材料を基体として用意し、その上に、本発明の材料を薄膜、厚膜等の方法で形成したり、さらに必要に応じ

50

て熱処理等を加えたり、逆に本発明の材料を基体として用意し、その上に、各種の方法で p 型導電性を示す材料を形成したり、同様に必要により熱処理等を加えたりすれば良い。しかしながら、このような接合を形成するプロセスの条件によっては、本発明の材料の特性や、p 型導電性を示す材料の特性が劣化してしまう場合がある。例えば、本発明の材料を基体として、p 型の材料をその上にスパッタリング等の方法で形成する場合、スパッタダメージによって、本発明の材料の発光効率が低下してしまう。また、特性の回復を目的に、熱処理等の後処理を行う場合でも、n 型導電性材料と p 型導電性材料では、最適な処理条件が必ずしも一致しないために、両者の処理条件を最適なものとする事が困難である。

【0065】

このような劣化現象が生じないように、本発明の発光素子は、前記紫外発光材料と前記 p 型導電性を示す材料の一方の上に他方を載置して接合がなされている構成とする事が望ましい。このような構成とすれば、n 型、p 型の材料を、それぞれ特性が最高となる条件で準備する事が出来、また簡易な構造で紫外発光特性の優れた発光素子を提供することが出来る。

【0066】

次に基本的な発光素子の構成について説明する。図 2 は本発明の一実施の形態にかかる発光素子の概略構成を模式的に示す図である。n 型部 15 では、本発明の ZnO 系紫外発光 n 型導電性材料 10 の上に、第 1 電極 11 として例えば Al を形成する。p 型部 16 では、基板 12 上に p 型導電性材料 13 を形成し、第 2 電極 14 として例えば Ni / Au を形成する。発光素子 1 として、n 型部 15 を p 型部 16 上に載置して形成する。なお、n 型部 15 上に p 型部 16 を載置する構成も可能である。

【0067】

載置の具体的方法については、単なる載置だけでは、n 型部 15 と p 型部 16 の間で素子が分離してしまいやすいので、外部から両者に圧力をかけて押し当てたり、界面に薄い接着層を設ける等の方法をとれば良い。

【0068】

なお、本発明の発光素子は紫外域で強く発光するが、当然ながら、これと、紫外線を吸収して可視光域で発光する通常の蛍光体と組み合わせる事によって、可視域で発光する素子とする事が可能である。

【0069】

以下、本発明の実施の形態を実施例により、さらに詳細に説明する。

【実施例 1】

【0070】

実施例 1 では、本発明の紫外発光材料に関して、酸化亜鉛の原料粉末とその他の金属元素の酸化物の原料粉末とリン酸水素二アンモニウムを用いた、固相法による本発明の発光材料の合成と、その特性評価について述べる。

【0071】

出発原料として、純度 5 N の ZnO 粉末と、純度 4 N の Al₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃、WO₃ の各粉末、および試薬特級のリン酸水素二アンモニウム (NH₄)₂HP O₄ を用意した。

【0072】

これらの原料を、Zn、P、Ga、Al、In、W の原子比が (表 1) の比率となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、乾燥し、混合粉末を得た。

【0073】

これらの混合粉末をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉にて、窒素ガス中または N₂ - 2 . 5 % H₂ 混合ガス中で 800 で 2 時間焼成した。これらの粉末、および原料の純度 5 N の ZnO 粉末 (No. 0) の PL 発光を、励起波長 325 nm で測定した。

【0074】

図 1 には、発光スペクトルの例として、No. 0 と 17、すなわち原料に用いた ZnO

10

20

30

40

50

粉末と、本発明のNo. 17の粉末の発光スペクトルを示す（両者の発光輝度に差がありすぎるため、測定器の感度を切り替えて測定した）。図中、380nm付近にピークを持つ発光が、本発明の目的である紫外発光である。一方、500nm付近の発光が緑色発光である。図1の従来の酸化亜鉛は、紫外発光、緑色発光、両方の発光を示すが、紫外発光輝度は低い。これに対して本発明の材料は、遥かに強い紫外発光を示し、緑色発光は実質上ない事が分かる。

【0075】

同様の測定結果より、原料ZnO粉末（No. 0）の380nm付近におけるピーク強度を1.0とし、これに対する各試料のそれぞれのピークの強度比を算出し、表1に示した。

【0076】

【表 1】

No	組成					焼成 条件	紫外発 光強度	
	Zn	Ga	P	W	その他			
0	100					なし	1.0	比較例
1	100					窒素	0.5	比較例
2	100					N ₂ -2.5% H ₂	7.9	比較例
3	100	0.01				窒素	2.0	比較例
4	100	0.03				窒素	4.3	比較例
5	100	0.1				窒素	8.8	比較例
6	100	0.3				窒素	9.3	比較例
7	100	0.5				窒素	9.5	比較例
8	100	1.0				窒素	9.7	比較例
9	100	3.0				窒素	8.1	比較例
10	100	5.0				窒素	6.5	比較例
11	100	0.3				N ₂ -2.5% H ₂	108	参照例
12	100	0.01	1.0			窒素	17	実施例
13	100	0.03	1.0			窒素	44	実施例
14	100	0.1	1.0			窒素	129	実施例
15	100	0.3	1.0			窒素	442	実施例
16	100	0.5	1.0			窒素	887	実施例
17	100	1.0	1.0			窒素	930	実施例
18	100	3.0	1.0			窒素	876	実施例
19	100	5.0	1.0			窒素	775	実施例
20	100	0.5	0.01			窒素	15	実施例
21	100	0.5	0.03			窒素	38	実施例
22	100	0.5	0.1			窒素	112	実施例
23	100	0.5	0.3			窒素	393	実施例
24	100	0.5	0.5			窒素	726	実施例
25	100	0.5	3.0			窒素	891	実施例
26	100	0.5	5.0			窒素	843	実施例
27	100		0.5		Al=0.5	窒素	543	実施例
28	100		0.5		In=0.5	窒素	177	実施例
29	100		1.0			窒素	1.2	比較例
30	100	0.5	0.5	0.005		窒素	731	実施例
31	100	0.5	0.5	0.01		窒素	760	実施例
32	100	0.5	0.5	0.1		窒素	822	実施例
33	100	0.5	0.5	1.0		窒素	869	実施例
34	100	0.5	0.5	3.0		窒素	823	実施例

【 0 0 7 7 】

表 1 より明らかなように、原料粉末の No. 0、およびこれを窒素中で焼成した No. 1 に比べ、Ga を添加し、窒素中で焼成した No. 3 ~ 10 は、紫外発光輝度が若干向上するが、その効果は顕著なものではない。また、従来技術に相当する水素存在下で焼成した No. 2 でも、紫外発光輝度が若干向上するが、その効果は顕著なものではない。これに対し、No. 12 ~ 26 では、窒素中の焼成であっても、原料粉末の酸化亜鉛の 1.5 倍以上の紫外発光輝度向上効果が得られた。なお、従来技術ではないが、従来技術を応用し、Ga を少量添加し、水素存在下で焼成した No. 11 でも、明らかな紫外発光輝度の増大が認められたが、同じ Ga 量の No. 15 の方が、約 4 倍高い紫外発光輝度が得られて

10

20

30

40

50

おり、GaとPを同時に含んだ場合の輝度向上効果の高さがわかる。さらに、水素ガスは危険性のあるガスであるため、水素ガスを使用せずに輝度を高めることが可能であることは、利点となる。

【0078】

P量を1.0at%に固定し、Ga量を増加させていったNo.12~19では、0.01at%のNo.12でも効果は認められるものの、顕著となるのはGa量が0.03at%以上のNo.13以上であった。また、Ga量を増加させていくと、No.18の3.0at%以上でその効果は飽和した。従って、3.0at%を超える添加は無駄となるため、Ga量の望ましい範囲は0.03at%以上3.0at%以下であった。

【0079】

次にGa量を0.5at%に固定し、P量を増加させていったNo.20~26およびNo.16では、0.01at%のNo.20でも効果は認められるものの、顕著となるのはP量が0.03at%以上のNo.21以上とNo.16であった。また、P量を増加させていくと、No.25の3.0at%以上でその効果は飽和した。従って、3.0at%を超える添加は無駄となるため、P量の望ましい範囲は0.03at%以上3.0at%以下であった。

【0080】

次にGaの代わりにAl、Inを用いたNo.27、28でも、紫外発光強度の改善効果は認められたが、同量のGaを用い、同じP量のNo.24と比較すると、改善効果は低く、特にNo.28のInを用いたものは、効果が少なかった。発明者等は、Al、Inについても、Gaと同様に、様々な添加量でPと組み合わせる実験を行ったが、Gaと同様の組成範囲で効果を示すものの、Gaが最も効果が大きく、Alがこれに次、Inは比較的效果が弱かった。よって、最も望ましいのはGaであり、Alがこれに次いだ。

【0081】

上記したように、Ga量の望ましい範囲は0.03at%以上3.0at%以下である。AlとInとは、Gaと同様の効果(紫外発光輝度の向上、緑色発光輝度の抑制)を有するので、アルミニウムとガリウムとインジウムの合計量が、亜鉛に対して0.03at%以上3.0at%以下であるのが望ましい。

【0082】

また、Pのみ添加し、Gaを用いないNo.29は、ほとんど紫外発光強度改善効果を示さなかった。

【0083】

次に、No.30~34には、Ga、Pに、さらにWを添加した結果を示した。Wを添加しないNo.24と比較すると、さらに紫外発光強度の増加が認められた。その効果はW量が0.01at%以上のNo.31~34で顕著であったが、W量が1.0at%を超えるNo.34では、その効果は飽和した。従って、1.0at%を超える添加は無駄となるため、W量の望ましい範囲は0.01at%以上1.0at%以下であった。

【0084】

以上より明らかなように、酸化亜鉛を主成分とし、これに少量の、酸化ガリウム、酸化アルミニウムおよび酸化インジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種と、リンを反応させた組成物、すなわち、主成分として亜鉛と酸素、第1の副成分としてアルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素、ならびに第2の副成分としてリンを含む組成物とする事によって、紫外発光輝度の飛躍的な向上が可能であった。さらにこれらにタングステンを加える事で、その特性を改善させる事が出来た。

【実施例2】

【0085】

実施例2では、本発明の紫外発光材料の製造に際して、原料を変えた効果について示す。亜鉛源および酸素源には、実施例1と同じ純度5NのZnO粉末を用いた。

【0086】

次にガリウム源とリン源として、リン化ガリウム Ga P の粉末を、Ga P 単結晶を粉砕する事によって準備した。

【0087】

次に試薬特級の硝酸ガリウムとリン酸水素二アンモニウムを用意し、これらをそれぞれ水溶液とした後混合し、沈殿を生成させた。この沈殿を良く水洗した後、150 で乾燥して粉末を得た。この粉末は、X線回折によるとアモルファス状であったが、加熱により脱水し、850 で結晶性のリン酸ガリウムとなったので、アモルファス状のリン酸ガリウム水和物であった。

【0088】

これら、リン化ガリウム粉末とアモルファス状のリン酸ガリウム水和物、および実施例 1 と同様の純度 4 N の Ga_2O_3 と試薬特級のリン酸水素二アンモニウム $(NH_4)_2HPO_4$ を原料とした。

【0089】

これらの原料を用い、Zn と Ga と P の比率が、表 2 となるように秤量した。この際、アモルファス状のリン酸ガリウムについては、加熱時の重量減少を測定し、その分を補正して秤量した。

【0090】

これらの粉末を実施例 1 と同様の方法で、ボールミルを用いてエタノールを溶媒として湿式混合した後、乾燥し、得られた混合粉末をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉にて、窒素ガス中で 800 で 2 時間焼成した。得られた粉末、および比較のため、原料の純度 5 N の ZnO 粉末 (No. 0) の PL 発光を測定した。また、それぞれの粉末の平均粒子径を、粒度分布計を用いて測定した。結果を表 2 に示した。

【0091】

【表 2】

No.	Ga 源 リン源	添加量 (at%)		焼成 条件	紫外 発光強度	粒径 (μm)
		Ga	P			
0	なし	0.0	0.0	なし	1.0	0.7
24	Ga_2O_3 リン酸水素二アンモニウム	0.5	0.5	窒素	726	2.3
17		1.0	1.0	窒素	930	1.8
35	リン化ガリウム	0.5	0.5	窒素	1014	1.3
36		1.0	1.0	窒素	1162	1.2
37	リン酸ガリウム	0.5	0.5	窒素	953	0.8
38		1.0	1.0	窒素	1008	0.8

【0092】

表 2 より明らかのように、Ga 源とリン源に別々の原料を用いた No. 17、24 に比べ、リンとガリウムの化合物であるリン化ガリウムやリン酸ガリウムを用いた No. 35 ~ 38 では、より高い紫外発光輝度が得られ、特に添加量が少ない場合の輝度向上効果が大きかった。また、No. 17、24 に比べて、焼成による粒成長が少なく、微粉が得られやすいという利点も認められた。

【実施例 3】

【0093】

実施例 3 では、本発明の紫外発光材料を用いた、発光素子について述べる。実施例 1 の No. 17 の粉末を作製した同じ原料混合粉末を用い、これらを金型中で加圧成形した後、実施例 1 と同じ条件で焼成し、直径約 10 mm、厚さ約 1 mm の焼結体試料、No. 39 を得た。この試料について、実施例 1 と同様に PL 発光を測定したところ、粉末の場合と等しい波長で、ほぼ等しい強度の紫外発光が観察された。

【0094】

この焼結体を用いて、図 2 に示す発光素子を作製した。すなわち、得られた焼結体の片

面に第1電極としてAlを蒸着し、n型部を形成した。

【0095】

次にp型部として、サファイア基板上にMOCVD法を用いてMgをドーピングしてp型GaN層を形成した市販の部材を用意し、そのp-GaN層上に第2の電極としてNi/Auを積層してp型部とした。

【0096】

こうして得られたn型部とp型部を圧力を加えて接触させ、載置構成の発光素子を形成した。

【0097】

この素子のAlおよびNi/Au電極間に電圧を印加し、順方向に電流を流し、透明であるサファイア基板側から観察したところ、図3に示すように、380~390nm付近をピークとする明瞭なEL紫外発光が観察され、発光素子となっている事を確認した。

10

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の紫外発光材料および発光素子は、蛍光体励起材料やLED素子、無機ELディスプレイなどに広く応用する事が可能である。

【図1】

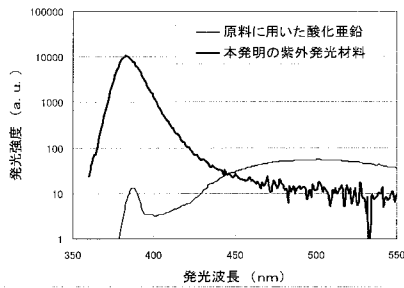


Fig. 1

【図3】

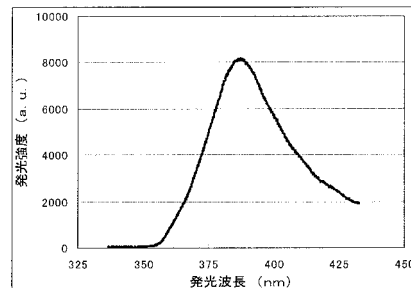


Fig. 3

【図2】

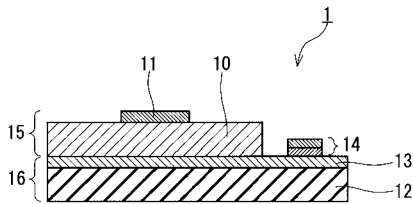


Fig. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 西谷 幹彦
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 井土 眞澄
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 馬籠 朋広

- (56)参考文献 特開平01-168789(JP,A)
特開2006-348244(JP,A)
特表2008-547235(JP,A)
特開2009-209265(JP,A)
特開2003-277748(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C09K 11/54
C09K 11/08
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)