

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-235532

(P2004-235532A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 S 5/327

H O 1 S 5/125

H O 1 S 5/187

F I

H O 1 S 5/327

H O 1 S 5/125

H O 1 S 5/187

テーマコード (参考)

5 F O 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-23991 (P2003-23991)

(22) 出願日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号

(71) 出願人 501122377

川崎 雅司

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地1-101

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔

(74) 代理人 100086405

弁理士 河宮 治

(74) 代理人 100084146

弁理士 山崎 宏

最終頁に続く

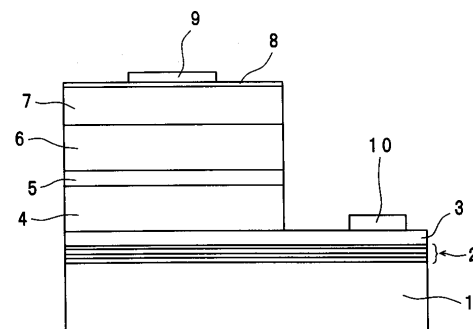
(54) 【発明の名称】 酸化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 製造工程を簡略化できると共に、製造コストを低減できて、結晶性に優れた発光素子構造を多層反射膜上に形成できる酸化物半導体発光素子を提供する。

【解決手段】 サファイア基板1上に、多層反射膜2、n型ZnOコンタクト層3、n型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層4、ノンドープ量子井戸発光層5、p型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層6およびp型ZnOコンタクト層7を積層している。多層反射膜2はLiGaO₂層とZnO層とを交互に積層することで構成している。これにより、多層反射膜2を構成する層の数が少なくても、多層反射膜2の反射率が高くなる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、少なくとも、第 1 導電型クラッド層、活性層および第 2 導電型クラッド層が順次積層され、

上記第 1 導電型クラッド層、上記活性層および上記第 2 導電型クラッド層が酸化物半導体より成り、

上記基板と上記第 1 導電型クラッド層との間に、酸化物半導体と絶縁体酸化物とを交互に積層して成る多層反射膜を有することを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、

10

上記第 1 導電型クラッド層、上記活性層および上記第 2 導電型クラッド層を構成する酸化物半導体が ZnO 系半導体であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記多層反射膜に含まれる酸化物半導体が ZnO 系半導体であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記多層反射膜に含まれる酸化物半導体の面内格子定数に対して、上記絶縁体酸化物の面内格子定数が $(100 \pm 3)\%$ の範囲内に収まっていることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

20

【請求項 5】

請求項 3 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記絶縁体酸化物が、 $\alpha\beta\text{O}_2$ (α , β は単数または複数の原子) なる構成の斜方晶構造を有し、

上記 α の元素が Li、Na および K のうちの少なくとも 1 つを含み、且つ、上記 β の元素が Al と Ga との少なくとも一方を含むことを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記絶縁体酸化物が、 $\text{Li}_{1-a}\text{Na}_a\text{AlO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-b}\text{Na}_b\text{GaO}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1-c}\text{Ga}_c\text{O}_2$ 、 $\text{NaAl}_{1-d}\text{Ga}_d\text{O}_2$ (但し、 $0 \leq a, b, c, d \leq 1$) のいずれか 1 つであることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

30

【請求項 7】

請求項 3 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記絶縁体酸化物が、 $\gamma\alpha\beta\text{O}_4$ または $\gamma\alpha\text{O}_3(\beta\text{O})_n$ (但し、 γ , α , β は単数または複数の原子、 n は 1 以上の自然数) なる構造を有し、

上記 γ の元素が Sc と In との少なくとも一方であり、且つ、上記 α の元素が Al、Fe および Ga のうちの少なくとも 1 つであり、且つ、上記 β の元素が Mg、Mn、Fe、Co、Cu、Zn および Cd のうちの少なくとも 1 つであることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

40

【請求項 8】

請求項 7 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記絶縁体酸化物が、 ScAlMgO_4 、 ScGaMgO_4 、 ScAlMnO_4 、 ScGaCoO_4 、 ScAlCoO_4 、 ScGaZnO_4 、 ScAlZnO_4 、 $\text{ScGaO}_3(\text{ZnO})_n$ および $\text{ScAlO}_3(\text{ZnO})_n$ のうちのいずれか 1 つであることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記多層反射膜と上記第 1 導電型クラッド層との間に第 1 導電型 ZnO コンタクト層を有することを特徴とする酸化物半導体発光素子。

50

【請求項 10】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、
上記基板がサファイア基板であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、
上記基板が導電性基板であり、
上記多層反射膜が上記基板の中央部上のみに形成され、
上記基板において上記多層反射膜とは反対側の表面に第 1 導電型電極が形成されていることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、
上記基板が Si または ZnO 単結晶から成ることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、
上記多層反射膜に含まれる酸化物半導体が、 ZnO 、 $Cd_x Zn_{1-x}O$ 、 $Mg_y Zn_{1-y}O$ および $Be_z Zn_{1-z}O$ のうちのいずれか 1 つであることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の酸化物半導体発光素子において、
上記 x が $0 < x \leq 0.2$ を満たすであることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の酸化物半導体発光素子において、
上記 y が $0 < y \leq 0.35$ を満たすことを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は発光ダイオードや半導体レーザなどの半導体発光素子に関し、さらに詳しくは、多層反射膜を有する酸化物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化亜鉛 (ZnO) は、約 3.4 eV のバンドギャップエネルギーを有する直接遷移型半導体で、励起子結合エネルギーが 60 meV と極めて高く、また原材料が安価、環境や人体に無害で成膜手法が簡便であるなどの特徴を有し、高効率・低消費電力で環境性に優れた発光デバイスを実現できる可能性がある。

【0003】

半導体レーザや発光ダイオードなどの素子においては、屈折率の異なる誘電体膜もしくは半導体膜の交互積層によって構成された多層反射膜を形成する技術が知られている。具体的には、上記発光ダイオード素子に多層反射膜を用いる場合、基板と発光層との間に多層反射膜を設ける。これにより、上記発光ダイオード素子は、基板側に進む光を多層反射膜で反射して素子上面側に進ませ、外部への光の取出し効率を非常に向上させている。また、このような多層反射膜を半導体レーザに用いた場合、多層反射膜により光閉込め効率が向上するので、発振閾値電流の低減など素子特性が改善する。

【0004】

多層反射膜を有する半導体発光素子としては、例えば、青色発光素子として既に実用化され、III 族窒化物半導体を用いた半導体発光素子が存在する。この半導体発光素子では、In および Ga を含む n 型窒化物半導体によって構成された n 型クラッド層と n 型コンタクト層との間に多層反射膜を設けるか、または、その n 型コンタクト層中に多層反射膜を設けることにより、外部への光取出し効率を向上させている。ここで、上記多層反射膜は、屈折率の異なる 2 種類の窒化物半導体が 2 層以上積層されて構成されている。このような半導体発光素子は特許 3141824 号公報 (特許文献 1) に開示されている。

10

20

30

40

50

【0005】

また、多層反射膜を有する他の半導体発光素子としては、ZnO系半導体を用いた半導体発光素子が国際公開WO00/16411号公報（特許文献2）に開示されている。上記半導体発光素子では、屈折率の異なる誘電体膜または半導体膜を基板上に偶数層積層して多層反射膜を構成している。ここで、上記誘電体膜または半導体膜の膜厚は、 $\lambda / (4n)$ （ n は誘電体膜または半導体膜の屈折率、 λ は発光波長）と一致するように設定されている。また、上記多層反射膜では、屈折率の小さい層と屈折率の大きい層とがこの順番で交互に基板上に偶数層積層されている。このような多層反射膜が基板とは反対側からの光を反射することにより、外部への光取出し効率が向上している。

【0006】

【特許文献1】

特許3141824号公報

【特許文献2】

国際公開WO00/16411号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記特許文献1の半導体発光素子においては、多層反射膜上に結晶性に優れた発光素子構造をエピタキシャル成長することができる。しかしながら、上記多層反射膜を構成する2種類の窒化物半導体間の屈折率差が小さいため、多層反射膜の反射率を高めるには、多層反射膜を構成する層の数を増やさなければならない。具体的には、通常、上記多層反射膜は10～30ペア程度の2種類の窒化物半導体で構成する必要がある。その結果、製造工程が複雑化すると共に、製造コストが高くなるという問題が生じる。

【0008】

一方、上記特許文献2の半導体発光素子は、屈折率差の大きい2種類の誘電体を選択し、これらの誘電体で多層反射膜を構成できるので、少ない積層数で高い反射率の多層反射膜を得ることが可能である。しかし、このような構成の多層反射膜は、基板と、多層反射膜上の層の材料である半導体とは結晶構造、格子定数および結晶成長条件が大きく異なる。したがって、上記多層反射膜上に発光素子構造をエピタキシャル成長で設けることは不可能であるという問題が生じる。または、上記多層反射膜上に成長させた結晶は結晶性などが非常に悪く実用に耐えないという問題が生じる。

【0009】

そこで、本発明の目的は、製造工程を簡略化できると共に、製造コストを低減できて、結晶性に優れた発光素子構造を多層反射膜上に形成できる酸化物半導体発光素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、製造工程を簡略化できて反射率が高い多層反射膜を形成し、この多層反射膜上に結晶性に優れた発光素子構造を形成する技術について鋭意検討した結果、絶縁体酸化物と、半導体発光素子の少なくとも一部を構成する半導体材料とを用いて多層反射膜を形成することにより目的を達成できることを見出し本発明に至った。

【0011】

本発明の酸化物半導体発光素子は、
基板上に、少なくとも、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層が順次積層され、
上記第1導電型クラッド層、上記活性層および上記第2導電型クラッド層が酸化物半導体より成り、
上記基板と上記第1導電型クラッド層との間に、酸化物半導体と絶縁体酸化物とを交互に積層して成る多層反射膜を有することを特徴としている。

【0012】

ここで、「少なくとも」と言う文言は、発光層の両側の光ガイド層、エッチングストップ

10

20

30

40

50

層、平坦化層およびキャップ層などを設けてもよいということを意味している。

【0013】

また、本明細書において、第1導電型とは、p型またはn型を意味する。また、第2導電型とは、第1導電型がp型の場合はn型、n型の場合はp型を意味する。

【0014】

上記構成の酸化物半導体発光素子において、上記酸化物半導体と絶縁体酸化物とは屈折率の差が大きいので、多層反射膜を構成する層の数を少なくしても、多層反射膜の反射率が高くなる。これにより、上記多層反射膜の反射率を高めるために、多層反射膜を構成する層の数を増やさなくてもよい。したがって、上記多層反射膜を構成する層の数を少なくして、製造工程を簡略化できると共に、製造コストを低減できる。

10

【0015】

また、上記多層反射膜は酸化物半導体と絶縁体酸化物とで構成している。したがって、上記多層反射膜の一部と、その多層反射膜上の第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層とが、共に酸化物半導体から構成しているので、結晶性に優れた発光素子構造を多層反射膜上に形成できる。

【0016】

また、上記酸化物半導体発光素子は、発光素子構造の結晶性を良好にできるので、信頼性を高めることができる。

【0017】

なお、上記「活性層」は、発光ダイオード素子の場合には「発光層」と称されるが、発光を司る層という意味において同義であるので、以下においては特に区別しない。

20

【0018】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記第1導電型クラッド層、上記活性層および上記第2導電型クラッド層を構成する酸化物半導体がZnO系半導体である。

【0019】

以下において、ZnO系半導体とは、ZnOおよびこれを母体としたMgZnOあるいはCdZnOなどで表される混晶を含めるものとする。

【0020】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層をZnO系半導体で構成するので、消費電力を低減することができる。

30

【0021】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記多層反射膜に含まれる酸化物半導体がZnO系半導体である。

【0022】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記絶縁体酸化物の屈折率は概ね1.5前後であり、ZnO系半導体の屈折率は概ね2.0である。つまり、上記絶縁体酸化物とZnO系半導体とでは屈折率の差が大きい。したがって、上記多層反射膜に含まれる酸化物半導体がZnO系半導体であることにより、高反射率の多層反射膜を少ない積層数で確実に得ることができる。

【0023】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記多層反射膜に含まれる酸化物半導体の面内格子定数に対して、上記絶縁体酸化物の面内格子定数が(100±3)%の範囲内に収まっている。

40

【0024】

本明細書において、面内格子定数とは、結晶成長方向(半導体層の積層方向)に対して垂直な2次元平面での格子点間の距離のことで、例えば最も近い酸素元素と酸素元素との距離のことである。

【0025】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子によれば、上記多層反射膜に含まれる酸化物半導体の面内格子定数に対して、絶縁体酸化物の面内格子定数が(100±3)%の範囲内に収

50

まっているので、その酸化物半導体と絶縁体酸化物とを相互にエピタキシャル成長できる。つまり、上記多層反射膜をエピタキシャル成長で形成することができる。したがって、上記多層反射膜の結晶性を良好にすることができるので、その多層反射膜上に形成する発光素子構造の結晶性をより高めることができる。

【0026】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記絶縁体酸化物が、 $\alpha\beta\text{O}_2$ (α , β は単数または複数の原子) なる構成の斜方晶構造を有し、上記 α の元素が Li、Na および K のうちの少なくとも 1 つを含み、且つ、上記 β の元素が Al と Ga との少なくとも一方を含む。

【0027】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記構成の絶縁体酸化物は歪んだウルツ鉱型の結晶構造を有している。この場合、上記絶縁体酸化物は、 α および β の元素の組成比を適切に選択することにより、ウルツ鉱型半導体である ZnO 系半導体と相互にエピタキシャル成長できる。その結果、上記多層反射膜の結晶性をより高めることができる。

【0028】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記絶縁体酸化物が、 $\text{Li}_{1-a}\text{Na}_a\text{AlO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-b}\text{Na}_b\text{GaO}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1-c}\text{Ga}_c\text{O}_2$ 、 $\text{NaAl}_{1-d}\text{Ga}_d\text{O}_2$ (但し、 $0 \leq a, b, c, d \leq 1$) のいずれか 1 つである。

【0029】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記構成の絶縁体酸化物は、レーザ分子線エピタキシー法などを用いることにより簡便に結晶成長させることができ、且つ、組成制御によって $\pm 3\%$ の格子歪を制御できる。

【0030】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記絶縁体酸化物が、 $\gamma\alpha\beta\text{O}_4$ または $\gamma\alpha\text{O}_3$ (βO)_n (但し、 γ , α , β は単数または複数の原子、 n は 1 以上の自然数) なる構造を有し、上記 γ の元素が Sc と In との少なくとも一方であり、且つ、上記 α の元素が Al、Fe および Ga のうちの少なくとも 1 つであり、且つ、上記 β の元素が Mg、Mn、Fe、Co、Cu、Zn および Cd のうちの少なくとも 1 つである。

【0031】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記構成の絶縁体酸化物はウルツ鉱型の結晶構造を含んでいる。この場合、上記絶縁体酸化物は、 γ , α , β の元素を適切に選択することにより、ウルツ鉱型半導体である ZnO 系半導体と相互にエピタキシャル成長できる。その結果、上記多層反射膜の結晶性をより高めることができる。

【0032】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記絶縁体酸化物が、 ScAlMgO_4 、 ScGaMgO_4 、 ScAlMnO_4 、 ScGaCoO_4 、 ScAlCoO_4 、 ScGaZnO_4 、 ScAlZnO_4 、 ScGaO_3 (ZnO)_n および ScAlO_3 (ZnO)_n のうちのいずれか 1 つである。

【0033】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記構成の絶縁体酸化物は、レーザ分子線エピタキシー法などを用いることにより簡便に結晶成長させることができ、且つ、組成制御によって $\pm 3\%$ の格子歪を制御できる。

【0034】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記多層反射膜を構成する一層当たりの層厚が、 $\lambda / (4n) \dots (1)$
 λ ; 発光波長
 n ; 上記酸化物半導体または上記絶縁体酸化物の屈折率である。

【0035】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子によると、上記多層反射膜を構成する層の層厚がほ

10

20

30

40

50

ば上記(1)の式を満たすことにより、高い反射率を有する多層反射膜を少ない積層数で確実に形成できる。したがって、発光特性および信頼性を向上させることができると共に、歩留りを高めることができる。

【0036】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記多層反射膜と上記第1導電型クラッド層との間に第1導電型ZnOコンタクト層を有する。

【0037】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記基板として絶縁体基板を用いる場合、第1導電型ZnOコンタクト層(第1導電型ZnOより成るコンタクト層)を多層反射膜と第1導電型クラッド層との間に設けることにより、第1導電型オーミック電極を第1導電型ZnOコンタクト層上に形成できる。したがって、上記第1導電型ZnOコンタクト層の形成が容易になる。また、上記第1導電型オーミック電極を第1導電型ZnOコンタクト層上に形成することにより、動作電圧を低減できる。

10

【0038】

また、上記基板として導電性基板を用いる場合でも、本発明の多層反射膜は絶縁体と半導体との積層構造であるので、第1導電型ZnOコンタクト層を多層反射膜と第1導電型クラッド層との間に設けることにより、動作電圧を低減できる。

【0039】

したがって、省電力性に優れた酸化物半導体発光素子を得ることができる。

【0040】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記基板がサファイア基板である。

20

【0041】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記サファイア基板は安価で高品質な絶縁体基板であるので、発光特性および信頼性を低コストで向上させることができる。

【0042】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記基板が導電性基板であり、上記多層反射膜が上記基板の中央部上のみに形成され、上記基板において上記多層反射膜とは反対側の表面に第1導電型電極が形成されている。

【0043】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記導電性基板を用いることにより、導電性基板において多層反射膜とは反対側の表面、つまり基板裏面に電極を形成できるので、動作電圧および製造コストと低減できる。

30

【0044】

また、上記多層反射膜が基板の中央部上のみに形成されているので、多層反射膜の周辺部を電流が流れやすくなる。

【0045】

したがって、上記多層反射膜の効果と裏面電極の効果と同時に得ることができる。

【0046】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記基板がSiまたはZnO単結晶から成る。

【0047】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、Siはサファイアと同様に、低コストで高品質な単結晶が得られる。したがって、上記基板がSi単結晶から成る場合、基板を低コストで高品質にすることができる。また、上記基板がSi単結晶から成る場合に問題となる基板光吸収(基板における光吸収)は、基板上に多層反射膜があるので回避される。

40

【0048】

また、上記基板がZnO単結晶から成る場合、ZnOからなる層を基板上にエピタキシャル成長させると、その層と基板との親和性が高いので、その層の結晶性を良好にすることができると共に、その層の欠陥を極めて少なくすることができる。

【0049】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記多層反射膜に含まれる酸化物半導体が、Zn

50

O、 $Cd_x Zn_{1-x}O$ 、 $Mg_y Zn_{1-y}O$ および $Be_z Zn_{1-z}O$ のうちのいずれか1つである。

【0050】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記 ZnO 、 $Cd_x Zn_{1-x}O$ 、 $Mg_y Zn_{1-y}O$ および $Be_z Zn_{1-z}O$ は、 ZnO 系半導体であり、絶縁体酸化物に対して屈折率差が大きい。したがって、上記多層反射膜の反射率を少ない積層数でより確実に大きくできる。

【0051】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記 x が $0 < x \leq 0.2$ を満たす。

【0052】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記 $Cd_x Zn_{1-x}O$ の x が上記の式を満たしていれば、 Cd 含有量が少なくなり、多層反射膜の結晶性が低下するのを防ぐことができる。また、上記多層反射膜の Cd 含有量が少ないので、多層反射膜の製造時における安全性を確保することができる。

【0053】

一実施形態の酸化物半導体発光素子は、上記 y が $0 < y \leq 0.35$ を満たす。

【0054】

上記実施形態の酸化物半導体発光素子において、上記 $Mg_y Zn_{1-y}O$ の y が上記の式を満たしていれば、 Mg 含有量が少なくなり、多層反射膜の結晶性が低下するのを防ぐことができる。

【0055】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の酸化物半導体発光素子を図示の実施の形態により詳細に説明する。

【0056】

(実施形態1)

本実施形態1では、本発明の酸化物半導体発光素子の一例である青色発光ダイオード素子について説明する。この青色発光ダイオード素子は ZnO 系半導体で発光素子構造を構成している。

【0057】

図1に、上記青色発光ダイオード素子の模式断面図を示す。

【0058】

上記青色発光ダイオード素子は、基板の一例であるファイア基板1上に、多層反射膜の一例である多層反射膜2、 n 型 ZnO コンタクト層3、第1導電型クラッド層の一例である n 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ クラッド層4、活性層の一例であるノンドープ量子井戸発光層5、第2導電型クラッド層の一例である p 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ クラッド層6、 p 型 ZnO コンタクト層7が積層されている。なお、上記ファイア基板1はファイアC面(0001)を主面としている。また、上記 n 型 ZnO コンタクト層3は Ga が $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされた厚さ $0.1 \mu\text{m}$ の層、上記 n 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ クラッド層4は Ga が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされた厚さ $1 \mu\text{m}$ の層、 p 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ クラッド層6は N が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされた厚さ $1 \mu\text{m}$ の層、 p 型 ZnO コンタクト層7は N が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされた厚さ $0.3 \mu\text{m}$ の層である。

【0059】

上記多層反射膜2は、絶縁体酸化物の一例である厚さ 75 nm の $LiGaO_2$ 層と、酸化物半導体の一例である厚さ 55 nm の ZnO 層とを交互に積層することで構成している。上記 $LiGaO_2$ 層および ZnO 層は夫々5層ずつある。また、上記量子井戸発光層5は、厚さ 5 nm の $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 障壁層と、厚さ 4 nm の $Cd_{0.1}Zn_{0.9}O$ 井戸層とを交互に積層することで構成している。上記 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 障壁層は8層あり、 $Cd_{0.1}Zn_{0.9}O$ 井戸層は7層ある。

【0060】

10

20

30

40

50

また、上記 n 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}$ オクラッド層 4 から図中上方に向って p 型 ZnO コンタクト層 7 までの層を形成するためのエピタキシャル層の一部をエッチングして、 n 型 ZnO コンタクト層 3 の表面の一部を露出させている。この露出した n 型 ZnO コンタクト層 3 の表面上には、 Al から成る厚さ 100 nm の n 型オーミック電極 10 を形成している。

【0061】

そして、上記 p 型 ZnO コンタクト層 7 の主表面全面上には、厚さ 15 nm の p 型オーミック電極 8 が積層されている。この p 型オーミック電極 8 は、 Ni 層からなり、透光性を有している。また、上記 p 型オーミック電極 8 上には、 Au から成る厚さ 100 nm のボンディング用パッド電極 9 を p 型オーミック電極 8 より小さい面積で形成している。

10

【0062】

上記構成の青色発光ダイオード素子は、固体あるいは気体原料を用いた分子線エピタキシ (MBE) 法、レーザ分子線エピタキシ (レーザ MBE) 法、有機金属気相成長 (MOCVD) 法などの結晶成長手法で作製することができるが、本実施形態 1 では、レーザ分子線エピタキシ (以下、レーザ MBE と称する) 法で作製した。

【0063】

図 2 に、上記レーザ MBE 法で用いるレーザ MBE 装置 100 の概略構成を示す。

【0064】

上記レーザ MBE 装置 100 は超高真空に排気可能な成長室 101 を備えている。この成長室 101 の一方の側壁には、パルスレーザ光 108 が通過するビューポート 107 を設けている。そして、上記成長室 101 の他方の側壁には、ラジカルセル 109 と、成長室 101 内に複数のガスを導入できるようにガス導入管 110 とを複数 (図 2 では 1 つのみ示す) 設けている。また、上記成長室 101 の上部には、基板 103 が固定された基板ホルダ 102 を配置している。この基板ホルダ 102 の上方にはヒータ 104 を配置し、基板ホルダ 102 の下方には所定の距離をおいてターゲットテーブル 105 を配置している。このターゲットテーブル 105 は、原料ターゲット 106 を上面 (基板ホルダ 102 側の表面) 上に複数配置できる。また、図示しないが、上記ターゲットテーブル 105 は回転機構を有している。

20

【0065】

上記ヒータ 104 は、基板ホルダー 102 の上面 (原料ターゲット 106 とは反対側の表面) を加熱する。そうすると、上記基板ホルダー 102 の上面の熱が熱伝導により基板 103 に伝わって、基板 103 が加熱される。その後、上記ビューポート 107 を通じてパルスレーザ光 108 を原料ターゲット 106 の表面に照射し、原料ターゲット 106 の表面をアブレーションする。これにより、瞬時に蒸発した原料ターゲット 106 が基板 103 の下面に付着し、基板 103 下に薄膜が成長する。そして、上記パルスレーザ光 108 の照射シーケンスに同期してターゲットテーブル 105 の回転を制御することにより、異なる原料ターゲット 106 の表面にパルスレーザ光 108 を照射して、その異なる原料ターゲット 106 を上記薄膜に付着させることが可能となる。つまり、上記薄膜とは異なる薄膜を基板 103 下に成長させることが可能となる。また、上記ラジカルセル 109 によって活性化された原子状ビームを基板 103 に照射することも可能である。

30

40

【0066】

上記レーザ MBE 法は、原料ターゲットと、この原料ターゲットの表面をアブレーションすることで成長させた薄膜との間において組成ずれが小さく、また $ZnGa_2O_4$ などの意図しない副生成物の生成を抑えることができるので好ましい。

【0067】

以下、上記青色発光ダイオード素子の製造方法を順に説明する。

【0068】

まず、洗浄処理したサファイア基板 1 をレーザ MBE 装置 100 に導入し、温度 600°C で 30 分間加熱して清浄化する。

【0069】

50

次に、基板温度を500℃に降温し、 LiGaO_2 単結晶およびノンドープ ZnO 単結晶を原料ターゲット106として用い、回転機構によるターゲットテーブル105の駆動周期と、 KrF エキシマレーザのパルス照射周期とを外部制御装置（図示しない）によって同期させる。そして、上記 LiGaO_2 単結晶およびノンドープ ZnO 単結晶の表面を交互に KrF エキシマレーザでアブレーションして、 LiGaO_2 と ZnO との交互積層により多層反射膜2を構成する。

【0070】

上記 KrF エキシマレーザは、波長が248nm、パルス数が10Hz、出力1J/cm²のものである。なお、上記多層反射膜2の成長中には、ガス導入管110により O_2 ガスを成長室101内に導入する。

10

【0071】

次に、ノンドープ ZnO 単結晶と、 Ga_2O_3 を添加した ZnO 焼結体とを原料ターゲット106として用い、n型 ZnO コンタクト層3を形成する。具体的には、上記ノンドープ ZnO 単結晶の表面と、 Ga_2O_3 を添加した ZnO 焼結体の表面とを、所望のGaドーピング濃度が得られる比率で交互にアブレーションしてn型 ZnO コンタクト層3を得る。

【0072】

次に、ノンドープ ZnO 単結晶と、 Ga_2O_3 を添加した MgZnO 焼結体とを原料ターゲット106として用い、n型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層4を形成するためのエピタキシャル層を得る。具体的には、ノンドープ ZnO 単結晶の表面と、 Ga_2O_3 を添加した MgZnO 焼結体の表面とを、所望のMg組成とGaドーピング濃度が得られる比率で交互にアブレーションして、n型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層4を形成するためのエピタキシャル層を得る。

20

【0073】

次に、ノンドープ ZnO 単結晶、 CdZnO 焼結体および MgZnO 焼結体を原料ターゲット106として用い、ノンドープ量子井戸活性層5を形成するためのエピタキシャル層を得る。具体的には、ノンドープ ZnO 単結晶、 CdZnO 焼結体および MgZnO 焼結体の表面を、所望のCd組成比およびMg組成比が得られる比率で順次アブレーションして、ノンドープ量子井戸活性層5を形成するためのエピタキシャル層を得る。このエピタキシャル層は、 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 障壁層と $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 井戸層とより成っている。

30

【0074】

次に、上記ラジカルセル109よりプラズマ化した N_2 ガスを流しながら、ノンドープ ZnO 単結晶およびノンドープ MgZnO 焼結体を原料ターゲット106として用い、p型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層6を形成するためのエピタキシャル層を成長させる。具体的には、ノンドープ ZnO 単結晶およびノンドープ MgZnO 焼結体の表面を交互にアブレーションして、p型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層6を形成するためのエピタキシャル層を得る。

【0075】

次に、上記ラジカルセル109よりプラズマ化した N_2 ガスを流しながら、ノンドープ ZnO 単結晶を原料ターゲット106として用い、そのノンドープ ZnO 単結晶の表面をアブレーションして、p型 ZnO コンタクト層7を形成するためのエピタキシャル層を得る。

40

【0076】

次に、上記サファイア基板1をレーザMBE装置100から取り出し、サファイア基板1の一部上にレジストマスクを形成する。そして、1重量%の硝酸水溶液を用いて、n型 ZnO コンタクト層3上の複数のエピタキシャル層を部分的にエッチング除去する。これにより、上記n型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層4から図中上方に向かってp型 ZnO コンタクト層7までが形成される。

【0077】

50

次に、露出した n 型 ZnO コンタクト層 3 上に n 型オーミック電極 10 として Al を真空蒸着する。引き続き、上記レジストマスクを洗浄除去した後、p 型 ZnO コンタクト層 7 の上面全面に、p 型オーミック電極 8 として Ni 薄膜を真空蒸着する。この Ni 薄膜は高い透光性を有し、青色発光を 80 % 透過する。

【0078】

最後に、上記 p 型オーミック電極 8 上にパッド電極 9 として Au を真空蒸着する。

【0079】

なお、本実施形態 1 では、所望の Mg 組成および Ga ドーピング濃度を、ZnO 単結晶と Ga ドープ Mg ZnO 焼結体との 2 つの原料ターゲット 106 を交互アブレーションして制御したが、ZnO 単結晶、ノンドープ Mg ZnO 焼結体および Ga ドープ ZnO 焼結体の 3 つの原料ターゲット 106 を打ち分けるなどの方法で制御してもよい。

【0080】

また、Mg ZnO 焼結体を用いず、ZnO 単結晶と Mg O 単結晶を交互アブレーションして所望組成の Mg ZnO 混晶を得てもよい。

【0081】

更に、Ga₂O₃ 添加焼結体を用いず、蒸発セルを用いて金属 Ga をドーピングしてもよい。

【0082】

本実施形態 1 の青色発光ダイオード素子をチップ状に分離してリードフレームに取り付け、n 型オーミック電極 10 および p 型パッド電極 9 に配線を行った後、樹脂モールドし発光させたところ、発光ピーク波長 420 nm の青色発光が得られた。

【0083】

比較例 1 として、多層反射膜 2 を形成しない他は本実施形態 1 と同様にして青色発光ダイオード素子を作製したところ、素子寿命は本実施形態 1 の青色発光ダイオード素子と同程度であったが、発光強度は本実施形態 1 の青色発光ダイオード素子の 20 % 程度であった。

【0084】

このように、上記多層反射膜 2 を形成すると、ノンドープ量子井戸活性層 5 から下側に放射される光を反射し、光取り出し効率の高い素子上面や側面に反射させるため、発光効率が著しく向上する。

【0085】

比較例 2 として、Cd_{0.2}Zn_{0.8}O と Mg_{0.3}Zn_{0.7}O とを用いて多層反射膜を形成した他は本実施形態 1 と同様にして青色発光ダイオード素子を作製したところ、本実施形態 1 の青色発光ダイオード素子と同等の発光強度を得るには、多層反射膜の積層回数を 25 対以上にする必要があった。

【0086】

これに対して、本発明に係る多層反射膜 2 は、屈折率の低い絶縁体酸化物と屈折率の高い酸化物半導体とを交互積層して形成したので、高反射率を得るのに積層数が少なく済む。

【0087】

比較例 3 として、SiO₂ と TiO₂ を用いて多層反射膜を形成した他は本実施形態 1 と同様にして青色発光ダイオード素子を作製したところ、素子寿命は本実施形態 1 の青色発光ダイオード素子の 1/100 であり、発光強度は本実施形態 1 の青色発光ダイオード素子の 40 % 程度であった。

【0088】

これに対して、本発明に係る多層反射膜 2 は、多層反射膜 2 上に成長させる層の材料と同じ ZnO 系半導体で高屈折率層を形成し、その ZnO 系半導体と格子整合する絶縁体酸化物で低屈折率層を形成している。これにより、上記多層反射膜 2 と、この多層反射膜 2 上に成長させる層との結晶性を高めて、素子寿命および発光強度を向上させることができる。

10

20

30

40

50

【0089】

図3に、本実施形態1の多層反射膜2に用いた絶縁体酸化物である LiGaO_2 の結晶構造と、 ZnO 系半導体である ZnO の結晶構造とを示す。

【0090】

LiGaO_2 のような、 $\alpha\beta\text{O}_2$ なる構成の斜方晶酸化物は、 ZnO 系半導体のウルツ鉱構造に類似の結晶構造である。

【0091】

特に、上記 α の元素が Li 、 Na および K のうちの少なくとも2つを含み、且つ、上記 β の元素が Al と Ga との少なくとも一方を含む場合、上記斜方晶酸化物の面内格子定数は ZnO の面内格子定数に極めて近くなる。また、その場合、上記斜方晶酸化物の構成元素の組成比を適切に選択することにより、斜方晶酸化物を ZnO 系半導体に格子整合させると共に、斜方晶酸化物の屈折率を制御することができる。

【0092】

このような斜方晶酸化物としては、本実施形態1の $\text{Li}_{1-a}\text{Na}_a\text{AlO}_2$ の他に、 $\text{Li}_{1-b}\text{Na}_b\text{GaO}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1-c}\text{Ga}_c\text{O}_2$ および $\text{NaAl}_{1-d}\text{Ga}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 \leq a, b, c, d \leq 1$ ）などを用いることができる。

【0093】

図4(a)、(b)に、上記4つの酸化物に対して実効格子定数を求めた結果を示す。ここで「実効格子定数」とは、同一面内の6つの酸素原子で構成される六角形と同じ面積の正六角形を仮定し、この正六角形の一辺を成す酸素-酸素原子間距離と定義する。

【0094】

図4(a)、(b)から判るように、 $\text{Li}_{1-a}\text{Na}_a\text{AlO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-b}\text{Na}_b\text{GaO}_2$ 、 $\text{LiAl}_{1-c}\text{Ga}_c\text{O}_2$ および $\text{NaAl}_{1-d}\text{Ga}_d\text{O}_2$ は、 ZnO に対して全組成範囲で $0.312 \sim 0.344 \text{ nm}$ の格子定数差を制御できる。特に、 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{AlO}_2$ および $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{GaO}_2$ は、 ZnO と完全に格子整合する。この $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{AlO}_2$ または $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{GaO}_2$ と、 ZnO とで多層反射膜を構成した場合は、多層反射膜の結晶性を極めて高めることができる。

【0095】

上記多層反射膜2に用いる ZnO 系半導体としては、 ZnO の他に、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 、 $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ および $\text{Be}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$ の少なくとも1つを用いることができる。

【0096】

特に、多層反射膜2の材料としては屈折率の高い CdZnO 混晶が好ましいが、この CdZnO 混晶は、 Cd 組成比が大きくなると結晶性と組成均一性が劣り、吸収損失を生じようになると発光効率が低下する。したがって、 Cd 組成比の範囲としては $0 \sim 0.2$ の範囲、つまり $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ の x が $0 < x \leq 0.2$ を満たして、且つ、 CdZnO 混晶のバンドギャップは活性層のバンドギャップより大きいことが好ましい。

【0097】

また、多層反射膜の材料として MgZnO 混晶を用いる場合は、 Mg 組成比は、 $0 \sim 0.35$ の範囲が結晶性と組成均一性に優れ好ましく、特に、 $0 \sim 0.33$ の範囲が結晶性と組成均一性により優れ好ましい。

【0098】

また、サファイアなどの異種基板上に本発明の多層反射膜を形成する場合、まず ZnO 系半導体層を形成し、その ZnO 系半導体層上に絶縁体酸化物層を形成し、以後この順で交互積層することが好ましい。これは、上記絶縁体酸化物は、異種基板よりも ZnO 系半導体層との親和性が高く、異種基板上に直接形成するよりも ZnO 層系半導体層を形成した上に形成すると平坦性・結晶性が格段に向上するからである。したがって、上記 ZnO 系半導体層をバッファ層として積層した後、絶縁体酸化物を積層することにより、欠陥の極めて少ない多層反射膜を得ることができる。その結果、上記多層反射膜上に ZnO 系半導

体エピタキシャル層を形成すると、ZnO系半導体エピタキシャル層の欠陥を極めて少なくすることができる。

【0099】

上記多層反射膜での光反射において、入射光は屈折率の高いZnO系半導体層から屈折率の低い絶縁体酸化物層への境界で反射されると位相が変化しないのに対して、絶縁体酸化物層からZnO系半導体層への境界で反射されると位相が π だけ変化する。したがって、上記多層反射膜を構成する一層当たりの層厚を、 $\lambda / (4n)$ (λ ; 入射光の波長(発光波長)、 n ; 上記多層反射膜を構成する層の屈折率)とすると、入射光に対する各境界からの反射光位相が全て揃い、高い反射率が得られるので好ましい。

【0100】

本実施形態1においては、成長主面としてサファイアC面(0001)を用いたが、成長主面としてサファイアA面(11-20)を用いてもよい。

【0101】

また、基板に入射した発光を乱反射させるために、研磨やエッチングなどの公知の手法で基板裏面に凹凸を形成すれば、光取り出し効率が向上するので好ましい。

【0102】

また、本発明の高い発光効率を最大限の効果で得るためには、p型ZnOコンタクト層7にp型不純物を高ドーピングし低抵抗化することが好ましい。しかし、上記p型ZnOコンタクト層7にp型不純物を過剰にドーピングすると、キャリア損失および結晶性劣化が顕著となるので、p型ZnOコンタクト層7に対するp型不純物のドーピングは、 $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度範囲となるようにすることが好ましい。

【0103】

上記p型不純物としては、I族元素のLi、Cu、Agや、V族元素のN、As、Pなどを用いることができる。このI族元素およびV族元素の中で、NとLiおよびAgは活性化率が高いので特に好ましい。また、Nは N_2 をプラズマ化し結晶成長中に照射する手法によって、結晶性を良好に保って高濃度ドーピングが行えるのでより好ましい。

【0104】

本実施形態1のように絶縁性基板を用いる場合は、多層反射膜2とn型MgZnOクラッド層4の間にn型コンタクト層3を形成し、このn型コンタクト層3上にn型オーミック電極10を形成する必要がある。上記n型コンタクト層3の材料としては、結晶性に優れキャリア濃度を高くできるZnOを用いることが好ましい。また、上記n型ZnOコンタクト層3のドーピング濃度は、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内で調整されることが好ましく、 $5 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内で調整されることがより好ましい。また、上記n型ZnOコンタクト層3の膜厚は、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ がより更に好ましい。

【0105】

また、n型ZnO系半導体層にドーピングするn型不純物としては、III族元素のB、Al、GaおよびInなどを用いることができる。このIII族元素のうち、ZnO系半導体中での活性化率が高いGaまたはAlが好ましい。

【0106】

また、上記p型オーミック電極8は、Niで形成していたが、Niの代わりにPt、Pd、Auなどで形成してもよい。また、Ni、Pt、PdおよびAuなどの金属材料を合金化して、p型オーミック電極を形成してもよい。これらのNi、Pt、Pd、Auなどの中でNiは、低抵抗で密着性の良いので、p型オーミック電極8の材料として好ましい。

【0107】

また、高い発光効率を最大限の効果で得るためには、本実施形態1で示したように、p型オーミック電極8が透光性を有するように形成して光取り出し効率を向上させることが好ましい。上記p型オーミック電極8において、良好なオーミック特性と高い透光性を両立する厚みとしては $5 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内が好ましく、 $30 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲がより好

10

20

30

40

50

ましい。

【0108】

上記 p 型オーミック電極 8 の形成後にアニール処理を行うと、p 型オーミック電極 8 の密着性が向上すると共に、p 型オーミック電極 8 の接触抵抗が低減するので好ましい。上記アニール処理を行う場合、ZnO 結晶に欠陥を生じずにアニール効果を得るには、アニール処理の温度を 300～400℃の範囲内に設定するのが好ましい。また、上記アニール処理における雰囲気はO₂あるいは大気雰囲気中が好ましい。なお、上記アニール処理における雰囲気をN₂にすると、p 型オーミック電極 8 の抵抗が増大する。

【0109】

上記ボンディング用パッド電極 9 を p 型オーミック電極 8 より小さな面積で形成することは、透光性電極の効果を損なわずにリードフレームへの実装プロセスが容易になるので好ましい。また、上記ボンディング用パッド電極 9 の材料としては、ボンディングが容易で ZnO 中へ拡散してもドナー不純物とならない Au が好ましい。また、上記 p 型オーミック電極 8 とボンディング用パッド電極 9 との間に、密着性や光反射性を向上させる目的で他の金属層を設けてもよい。

【0110】

上記 n 型オーミック電極 10 は、Al で形成していたが、Ti や Cr などでも形成してもよい。これらの Al、Ti および Cr などの中でも、Al は低抵抗でコストが低いので好ましく、Ti は密着性の良い Ti が好ましい。また、上記 n 型オーミック電極 10 は、Al、Ti および Cr などの金属材料を合金化して形成してもよい。

【0111】

その他の構成は任意であり、本実施形態 1 によって限定されるものではない。

【0112】

(実施形態 2)

本実施形態 2 の青色発光ダイオード素子は、多層反射膜 2 とは異なる多層反射膜と、Si 基板とを用いた以外は上記実施形態 1 の青色発光ダイオード素子と同様に作製した。なお、以下では、図 1 で示した構成部と同一構成部については、図 1 における構成部と同一参照番号を用いて説明を行う。

【0113】

本実施形態 2 の青色発光ダイオードでは、Si 基板の (111) 面を主面として用いている。また、上記 Si 基板上の多層反射膜は、絶縁体酸化物の一例である厚さ 75 nm の ScAlMgO₄ 層と、酸化物半導体の一例である厚さ 55 nm の Cd_{0.2}Zn_{0.8}O 層とを交互に積層して構成している。上記 ScAlMgO₄ 層および Cd_{0.2}Zn_{0.8}O 層は夫々 5 層ずつある。

【0114】

本実施形態 2 の青色発光ダイオード素子を、チップ状に分離してリードフレームに取り付け、n 型オーミック電極 10 および p 型オーミック電極 9 に配線を行った後、樹脂モールドし発光させたところ、発光ピーク波長 420 nm の青色発光が得られ、多層反射膜 2 を形成しない発光ダイオード素子に比べ 8 倍の発光強度が得られた。

【0115】

図 5 に、本実施形態 2 の多層反射膜の材料として用いた ScAlMgO₄ の結晶構造を示す。

【0116】

上記 ScAlMgO₄ のような、 $\gamma\alpha\beta O_4$ または $\gamma\alpha O_3(\beta O)_n$ なる構造を有する酸化物は、ZnO 系半導体と同じウルツ鉱構造を含む。なお、上記 γ 、 α 、 β は単数または複数の原子、 n は 1 以上の自然数である。

【0117】

図 6 および図 7 に、 $\gamma\alpha\beta O_4$ または $\gamma\alpha O_3(\beta O)_n$ なる構造を有する絶縁体酸化物の格子定数とイオン半径の関係図を示す。

【0118】

10

20

30

40

50

図6および図7から判るように、上記 γ の元素がScとInとの少なくとも一方であり、且つ、上記 α の元素がAl、FeおよびGaのうちの少なくとも1つであり、且つ、上記 β の元素がMg、Mn、Fe、Co、Cu、ZnおよびCdのうちの少なくとも1つであるようにすることによって、 $\gamma\alpha\beta O_4$ または $\gamma\alpha O_3(\beta O)_n$ なる構造を有する絶縁体酸化物は、ZnO系半導体に格子整合させることができると共に、屈折率を制御することができる。

【0119】

このような絶縁体酸化物には、本実施形態のScAlMgO₄の他に、ScGaMgO₄、ScAlMnO₄、ScGaCoO₄、ScAlCoO₄、ScGaZnO₄、ScAlZnO₄、ScGaO₃(ZnO)_nおよびScAlO₃(ZnO)_nなどがZnO系半導体との格子不整合が極めて小さく好ましい。

【0120】

(実施形態3)

図8に、本実施形態3の青色発光ダイオード素子の模式断面図を示す。

【0121】

上記青色発光ダイオード素子は、基板の一例であるZnO基板31上に、多層反射膜の一例である多層反射膜32、n型ZnOコンタクト層33、第1導電型クラッド層の一例であるn型Mg_{0.1}Zn_{0.9}Oクラッド層34、活性層の一例であるノンドープ量子井戸発光層35、第2導電型クラッド層の一例であるp型Mg_{0.1}Zn_{0.9}Oクラッド層36、p型ZnOコンタクト層37が積層されている。ここで、上記n型Mg_{0.1}Zn_{0.9}Oクラッド層34はGaが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされた厚さ1 μm の層、p型Mg_{0.1}Zn_{0.9}Oクラッド層36はNが $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされた厚さ1 μm の層、p型ZnOコンタクト層37はNが $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされた厚さ0.3 μm の層である。

【0122】

上記多層反射膜32は、ZnO基板31の中央部上のみ形成されている。そして、上記多層反射膜32は、絶縁体酸化物の一例である厚さ75nmのLiGaO₂層と、酸化物半導体の一例である厚さ55nmのZnO層とを交互に積層することで構成している。上記LiGaO₂層およびZnO層は夫々5層ずつある。また、上記量子井戸発光層35は、厚さ5nmのMg_{0.1}Zn_{0.9}O障壁層と、厚さ4nmのCd_{0.1}Zn_{0.9}O井戸層とを交互に積層することで構成している。上記Mg_{0.1}Zn_{0.9}O障壁層は8層あり、Cd_{0.1}Zn_{0.9}O井戸層は7層ある。

【0123】

また、上記n型ZnOコンタクト層33は、ZnO基板31および多層反射膜32を覆うように積層されている。これにより、上記n型ZnOコンタクト層33は、多層反射膜32の周囲においてZnO基板31と接触している。また、上記ZnOコンタクト層33は、Gaが $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされ、多層反射膜32上の厚みが0.1 μm になっている。

【0124】

また、上記p型ZnOコンタクト層37の主表面全面上には、厚さ15nmのp型オーミック電極38が積層されている。このp型オーミック電極38は、Ni層からなり、透光性を有している。また、上記p型オーミック電極38上には、Auから成る厚さ100nmのボンディング用パッド電極39をp型オーミック電極38より小さい面積で形成している。一方、上記ZnO基板31の下面全面には、Alから成るn型オーミック電極40を設けている。

【0125】

上記青色発光ダイオード素子をチップ状に分離してAgペーストでリードフレームに取り付け、p型パッド電極39に配線を行った後、樹脂モールドし発光させたところ、発光ピーク波長420nmの青色発光が得られた。上記青色発光ダイオード素子の発光強度は、多層反射膜32を形成しない発光ダイオード素子に比べて5倍に向上した。また、本実施

形態 3 の青色発光ダイオード素子は、絶縁体基板を用いた上記実施形態 1 の青色発光ダイオード素子と比べて、発光強度が 1.5 倍向上し、動作電圧が 0.3 V 低減した。

【0126】

このように、本実施形態 3 の青色発光ダイオード素子の発光強度が向上したのは、ZnO 基板 1 上にエピタキシャル成長で形成される発光素子構造と、その ZnO 基板 1 とが親和性に優れていることにより、結晶性が良好で欠陥の極めて少ない発光素子構造を作製することができたためであると考えられる。

【0127】

(実施形態 4)

本実施形態 4 では、本発明の酸化物半導体発光素子の一例である青色半導体レーザ素子について説明する。 10

【0128】

図 9 に、本実施形態 4 の青色半導体レーザ素子 20 の模式斜視図を示す。

【0129】

上記青色半導体レーザ素子は、基板の一例であるサファイア基板 41 上に、多層反射膜の一例である第 1 多層反射膜 42、n 型 ZnO コンタクト層 43、第 1 導電型クラッド層の一例である n 型 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ クラッド層 44、n 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 光ガイド層 45、活性層の一例である量子井戸発光層 46、p 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 光ガイド層 47、第 2 導電型クラッド層の一例である p 型 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ クラッド層 48、p 型 ZnO コンタクト層 49 が積層されている。なお、上記サファイア基板 1 は 20
サファイア C 面 (0001) を主面としている。また、上記 n 型 ZnO コンタクト層 43 は Ga がドーピングされた厚さ 0.1 μm の層、n 型 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ クラッド層 44 は Ga がドーピングされた厚さ 0.1 μm の層、n 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 光ガイド層 45 および p 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 光ガイド層 47 は共に Ga がドーピングされた厚さ 50 nm の層、p 型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 光ガイド層 47 は N がドーピングされた厚さ 50 nm の層、p 型 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ クラッド層 48 は N がドーピングされた厚さ 1.0 μm の層、p 型 ZnO コンタクト層 49 は N がドーピングされた厚さ 0.5 μm の層である。

【0130】

上記第 1 多層反射膜 42 は、絶縁体酸化物の一例である厚さ 75 nm の $LiGaO_2$ 層と、酸化物半導体の一例である厚さ 55 nm の ZnO 層とを交互に積層して構成している。 30
上記 $LiGaO_2$ 層および ZnO 層は夫々 5 層ずつある。また、上記量子井戸発光層 46 は、厚さ 5 nm の $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 障壁層と、厚さ 4 nm の $Cd_{0.1}Zn_{0.9}O$ 井戸層とを交互に積層して構成している。上記 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 障壁層は 2 層あり、 $Cd_{0.1}Zn_{0.9}O$ 井戸層は 3 層ある。

【0131】

また、上記 p 型 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ クラッド層 48 は、リッジストライプ状にエッチング加工されたリッジストライプ部を有している。このリッジストライプ部の側面は、Ga ドーピングの n 型 $Mg_{0.35}Zn_{0.65}O$ 電流ブロック層 50 と、第 1 多層反射膜と同じ構成の第 2 多層反射膜 51 とによって埋め込まれている。

【0132】

また、上記 n 型 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ クラッド層 44 から図中上方に向かって p 型 ZnO コンタクト層 49 までの層を形成するためのエピタキシャル層の一部をエッチングすることにより、n 型 ZnO コンタクト層 43 の表面の一部を露出させている。この露出した n 型 ZnO コンタクト層 43 の表面上には、n 型オーミック電極 42 を形成している。

【0133】

なお、上記 p 型 ZnO コンタクト層 49 の上に形成されているのは、p 型オーミック電極 53 である。

【0134】

また、上記青色半導体レーザ素子は、上記リッジストライプ部が延びる方向に垂直なミラー端面に保護膜を蒸着された後、300 μm に分離されたものである。 30

10

20

30

40

50

【0135】

上記青色半導体レーザ素子に電流を流したところ、端面から波長405nmの青色発振光が得られ、発振閾値電流は、第1, 第2多層反射膜42, 51を形成しない半導体レーザ素子に比べて30%低減した。このように、本発明の多層反射膜は、発光ダイオード素子のみならず、端面発光型の半導体レーザ素子においても、多層反射膜が光閉込め効率を向上させるので、閾値電流を低減させ、素子特性を向上させることができる。

【0136】

本実施形態4においては、基板としてサファイア基板を用いたが、上記実施形態3の製造方法と同様にして、ZnOなどの導電性基板を用いてもよい。

【0137】

また、多層反射膜は活性層に対して片側のみに設けても本発明の効果は発揮されるが、より大きな光閉じ込めや、対称性の良い光分布を得るためには、両側に設けることが好ましい。つまり、上記第1, 第2多層反射膜42, 51の一方だけ設けても本発明の効果を得られるが、より大きな光閉じ込めや、対称性の良い光分布を得る観点上、第1, 第2多層反射膜42, 51の両方を設けることが好ましい。

【0138】

上記実施形態1～4においては、基板側から順に、n型クラッド層、活性層およびp型クラッド層を積層していたが、基板側から順に、p型クラッド層、活性層およびn型クラッド層を積層してもよい。

【0139】

また、本発明の酸化物半導体発光素子の基板として、SiまたはZnO単結晶から成る基板を用いてもよい。

【0140】

【発明の効果】

以上より明らかなように、本発明の酸化物半導体発光素子は、酸化物半導体と絶縁体酸化物とを交互に積層して多層反射膜を構成しているので、多層反射膜を構成する層の数を少なくしても、多層反射膜の反射率が高くなる。したがって、上記多層反射膜を構成する層の数を少なくして、製造工程を簡略化できると共に、製造コストを低減できる。

【0141】

また、上記多層反射膜の一部と、その多層反射膜上の第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層とを、共に酸化物半導体から構成しているので、結晶性に優れた発光素子構造を多層反射膜上に形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施形態1の青色発光ダイオード素子の模式断面図である。

【図2】図2は上記青色発光ダイオード素子の製造に使用するレーザMBE装置の概略構成図である。

【図3】図3は、LiGaO₂の結晶構造とZnOの結晶構造とを示す図である。

【図4】図4(a)はLiNaGaO₂およびNaAlGaO₂の組成と実行格子定数との関係を示す図であり、図4(b)はLiNaAlO₂およびLiAlGaO₂の組成と実行格子定数との関係を示す図である。

【図5】図5はScAlMgO₄の結晶構造を示す図である。

【図6】図6はγαβO₄構造の絶縁体酸化物の格子定数とイオン半径との関係を示す図である。

【図7】図7はγαO₃(βO)_n構造の絶縁体酸化物の格子定数とイオン半径との関係を示す図である。

【図8】図8は本発明の実施形態3の青色発光ダイオード素子の模式断面図である。

【図9】図9は本発明の実施形態4の青色半導体レーザ素子の模式断面図である。

【符号の説明】

1, 41 サファイア基板

2, 32 多層反射膜

10

20

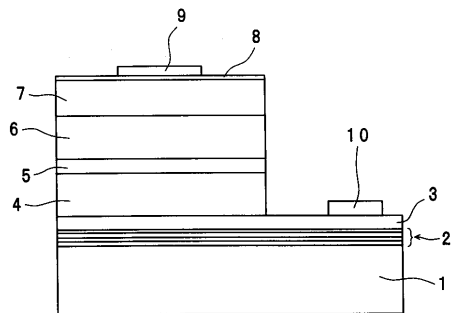
30

40

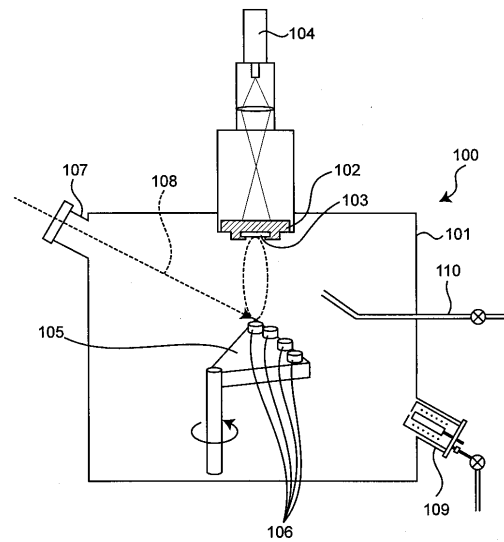
50

- 4, 34 n型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層 4
 5, 35, 46 量子井戸発光層
 6, 36 p型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層
 31 ZnO基板
 42 第1多層反射膜
 51 第2多層反射膜

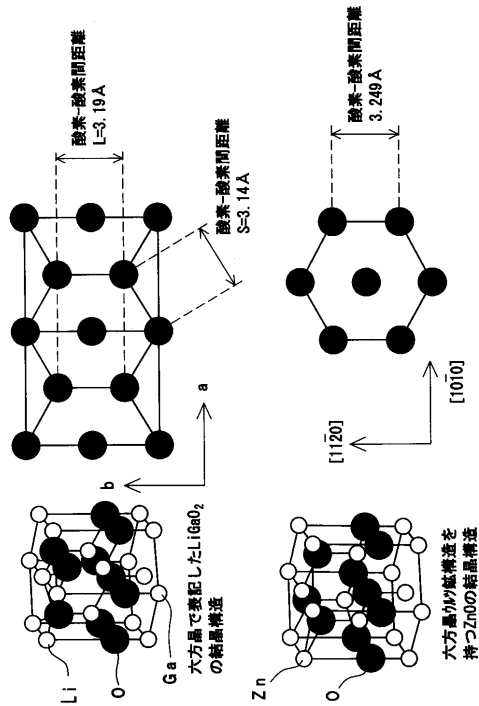
【図1】



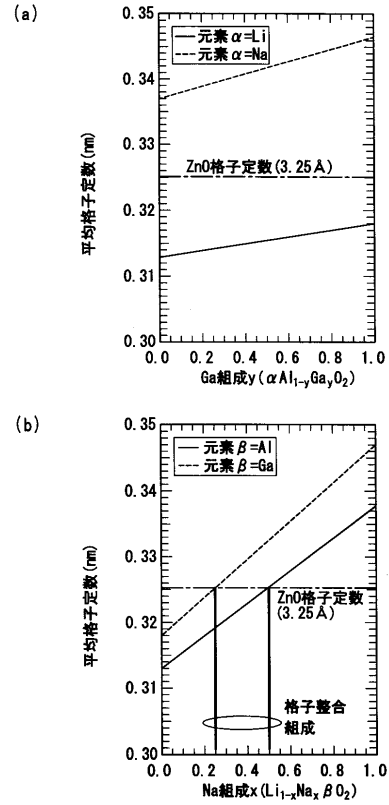
【図2】



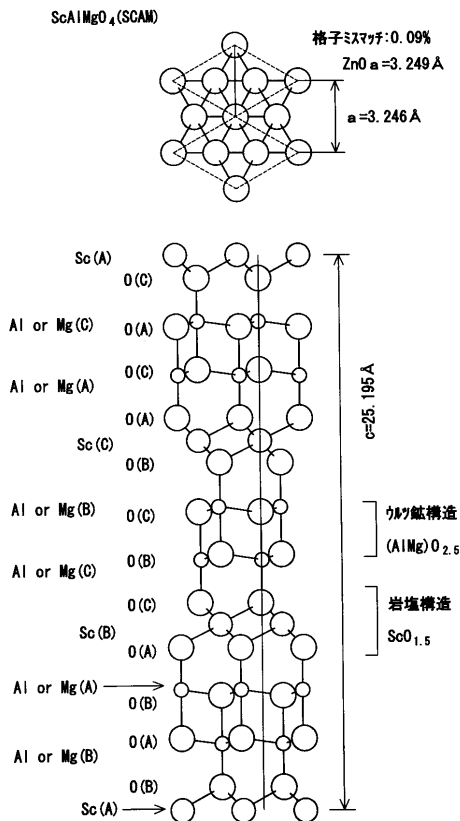
【図 3】



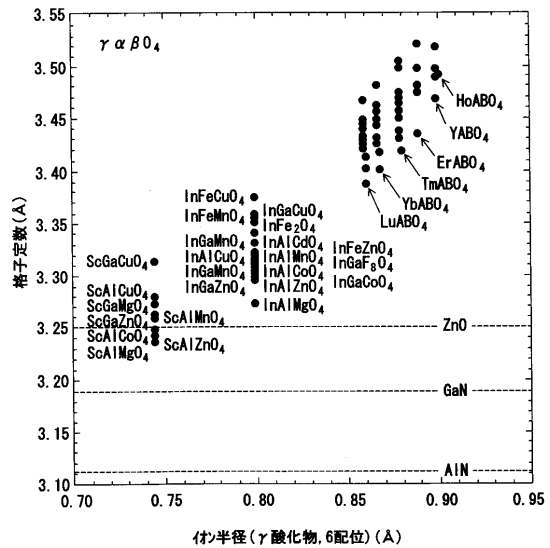
【図 4】



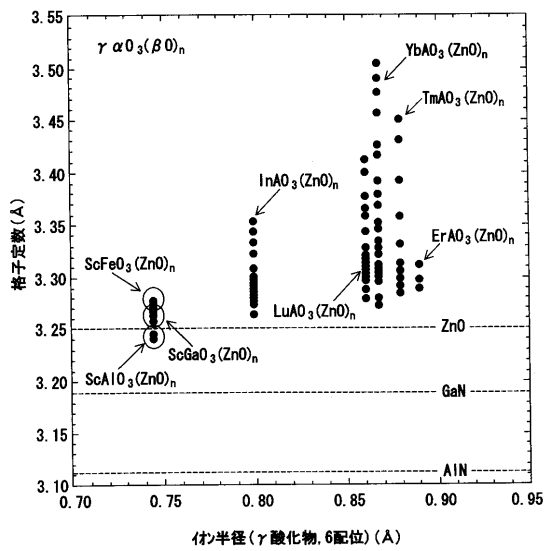
【図 5】



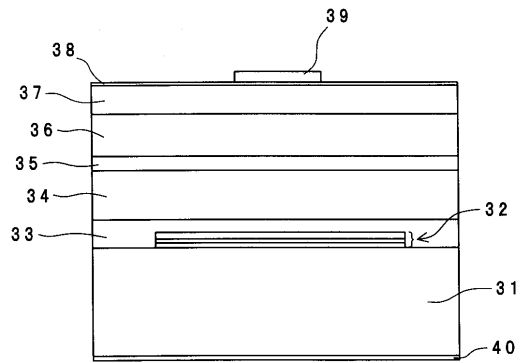
【図 6】



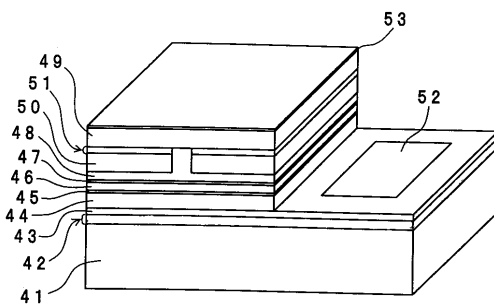
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 肇

大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内

(72)発明者 川崎 雅司

宮城県仙台市青葉区川内元支倉3番地1-101

Fターム(参考) 5F073 AA03 AA04 AA65 AA74 AB17 CA22 CB05 CB14 CB22 DA06

DA21 EA07 EA23 EA28