

(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2004-128106

(P2004-128106A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 33/00	HO 1 L 33/00	5 F O 4 1
HO 1 S 5/327	HO 1 S 5/327	5 F O 7 3

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-288289 (P2002-288289)	(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22) 出願日	平成14年10月1日(2002.10.1)	(74) 代理人	100117477 弁理士 國弘 安俊
		(72) 発明者	伊藤 吉博 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所 所内
		(72) 発明者	門田 道雄 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所 所内
		Fターム(参考)	5F041 AA11 AA31 CA41 CA48 CA57 CA64 5F073 CA22 CB05 CB18 DA07

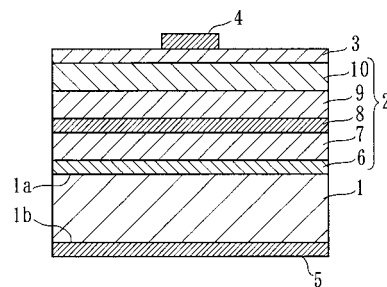
(54) 【発明の名称】 光半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 ZnOよりもバンドギャップエネルギー E_g の小さい所望の化合物半導体層を備えた光半導体素子を得るようにする。

【解決手段】 ZnO単結晶基板 1 上にn形コンタクト層 6、n形クラッド層 7、活性層 8、p形クラッド層 9、及びp形コンタクト層 10が順次積層されている。活性層 8 は組成式 Ba_xZn_{1-x}O (0 < x < 0.55) からなり、バンドギャップエネルギー E_g が ZnO よりも小さくなるように Ba 成分に ZnO を固溶させた混晶化合物で形成されている。また、p型クラッド層 7 及び n型クラッド層 9 は活性層 8 よりもバンドギャップエネルギー E_g が大きな組成式 Mg_zZn_{1-z}O (0 < z < 1) からなる化合物半導体で形成されている。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも Ba 及び Sr のうちのいずれか一方が ZnO に固溶され、これら Ba 及び Sr の含有量に応じてバンドギャップエネルギーが変調された少なくとも 1 層以上の化合物半導体層を備えていることを特徴とする光半導体素子。

【請求項 2】

少なくとも Ba 及び Sr のうちのいずれか一方が ZnO に固溶され、成膜温度に応じてバンドギャップエネルギーが変調された少なくとも 1 層以上の化合物半導体層を備えていることを特徴とする光半導体素子。

【請求項 3】

前記化合物半導体層のうちの少なくとも 1 層は、電流注入により発光する活性層を構成していることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の光半導体素子。

【請求項 4】

異なるバンドギャップエネルギーを有する複数の前記化合物半導体層が交互に多数積層された多層膜を備えていることを特徴としている請求項 1 又は請求項 2 記載の光半導体素子。

【請求項 5】

前記多層膜は、電流注入により発光する活性層を構成していることを特徴とする請求項 4 記載の光半導体素子。

【請求項 6】

前記活性層は、該活性層よりも大きなバンドギャップエネルギーを有するクラッド層で挟持されていることを特徴とする請求項 3 又は請求項 5 記載の光半導体素子。

【請求項 7】

前記クラッド層は、ZnO を主成分とした半導体材料で形成されていることを特徴とする請求項 6 記載の光半導体素子。

【請求項 8】

前記クラッド層は、Mg が ZnO に固溶された半導体材料で形成されていることを特徴とする請求項 6 記載の光半導体素子。

【請求項 9】

前記クラッド層は、GaN を主成分とした半導体材料で形成されていることを特徴とする請求項 6 記載の光半導体素子。

【請求項 10】

前記化合物半導体層は、組成式 $Ba_x Zn_{1-x} O$ ($0 < x < 1$)、又は組成式 $Sr_y Zn_{1-y} O$ ($0 < y < 1$) のいずれかで表されることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれかに記載の光半導体素子。

【請求項 11】

前記 x 及び y は、それぞれ $0 < x < 0.55$ 、 $0 < y < 0.55$ であることを特徴とする請求項 10 記載の光半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光半導体素子に関し、より詳しくは青色・紫外領域で発光する発光素子や多層膜反射鏡等の光半導体素子に関する。

【0002】

【従来技術】

II-VI 族化合物半導体の一種である ZnO (酸化亜鉛) は、励起子の結合エネルギーが非常に大きく、電子と正孔とが直接再結合して効率良く発光するため、ZnO を母材とした発光素子の研究が盛んに行われている。

【0003】

ところで、発光素子では、電流注入により発光する活性層を、該活性層よりもバンドギャ

10

20

30

40

50

ップエネルギー E_g の大きい一対のクラッド層で挟持し、これにより発光効率を向上させるようにした所謂ダブルヘテロ構造を有するものが知られている。

【0004】

そして、前記発光素子では、発光効率を向上させるためには、活性層とクラッド層とのバンドギャップ差 E_g を大きくしなげらばならず、そのためには

(i) 活性層のバンドギャップエネルギー E_g を小さくするか、

(ii) クラッド層のバンドギャップエネルギー E_g を大きくするか、或いは、

(iii) 活性層のバンドギャップエネルギー E_g を小さくし且つクラッド層のバンドギャップエネルギー E_g を大きくする必要がある。

【0005】

また、発光する光の波長は、活性層のバンドギャップエネルギーに依存するため、該活性層のバンドギャップエネルギーを変化させることで所望波長の光を発光させることができる。

【0006】

そして、ZnOを母材とした発光素子においても、バンドギャップ差 E_g を大きくしようとした技術が既に提案されている。

【0007】

例えば、CdをZnOに固溶させて活性層をCdZnO系混晶化合物で形成し、活性層のバンドギャップエネルギー E_g をZnOよりも小さくしようとした技術や(特許文献1)、Oの一部をO以外のVI族元素、例えばSやSeで置換したZnO系混晶化合物を活性層とし、活性層のバンドギャップエネルギー E_g をZnOよりも小さくしようとした技術が知られている(特許文献2)。

【0008】

また、クラッド層のバンドギャップエネルギー E_g をZnOよりも大きくしようとした技術としては、例えば、MgをZnOに固溶させた技術や(特許文献3)、VI族元素、特にCをZnOに固溶させた技術が提案されている(特許文献4)。

【0009】

また、ZnO中に他成分を含有させた技術としては、バンドギャップエネルギー E_g が3.5eV以上の透明酸化物、例えばBaOやSrOをZnO膜中に1~10wt%含有させた技術や(特許文献5)、ZnOにBaやSrをZn²⁺に対し原子濃度で0.5~20%含有させた技術も提案されている(特許文献6)。

【0010】

【特許文献1】

国際公開第00/16411号パンフレット

【特許文献2】

特開2002-16285号公報

【特許文献3】

特開平10-270749号公報

【特許文献4】

特開2001-77420号公報

【特許文献5】

特開2000-159547号公報

【特許文献6】

特開平8-199343号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1では、CdZnO系混晶化合物を活性層に使用することにより、該活性層のバンドギャップエネルギー E_g を小さくしようとしているが、Cdは毒性を有するため、環境面を考慮すると問題がある。

【0012】

10

20

30

40

50

また、特許文献2では、O以外のVI族元素、例えばSやSeでOの一部を置換し、これによりバンドギャップエネルギーE_gの小さい混晶化合物を得ようとしているが、Oの電気陰性度は3.5であるのに対し、S及びSeの電気陰性度はそれぞれ2.5及び2.4であり、電気陰性度の差が1.0以上であり非常に大きい。

【0013】

そして、このように電気陰性度の差が非常に大きいため、ポーイング特性は顕著に現れるものの固溶度が小さく、このため、ZnOとZnS(或いはZnSe)との共晶(共融混合物)が容易に生成され、ZnOSやZnOSE(以下、「ZnO系混晶化合物」という)を生成するのが困難であるという問題点があった。

すなわち、特許文献2は、ポーイング特性上はZnO系混晶化合物を生成できると考えられるが、実際は固溶度が非常に小さいため、ZnO系混晶化合物を生成するのは困難であり、したがってZnOよりもバンドギャップエネルギーE_gの小さい化合物半導体を得るのは困難であるという問題点があった。

10

【0014】

また、特許文献3及び4は、ZnO系薄膜のバンドギャップエネルギーE_gを大きくしようとしたものであって、活性層のバンドギャップエネルギーE_gを小さくしようとしたものではない。

【0015】

また、特許文献5は、ガラス基板上に酸化亜鉛薄膜と銀膜を積層した低反射熱線遮蔽ガラスに関するものであり、発光素子等の光半導体素子に関するものではなく、目的・用途が異なる。

20

【0016】

さらに、特許文献6は、液晶表示装置の透明電極に使用される透明導電膜に関するものであって、ZnOにBaやSrを含有させることにより低抵抗でエッチング特性に優れた透明導電膜を得ようとしたものであり、発光素子等の光半導体素子のようにバンドギャップエネルギーを変調させようとするものではなく、目的・用途も異なる。

【0017】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、ZnOよりもバンドギャップエネルギーE_gの小さい所望の化合物半導体層を容易に得ることのできる光半導体素子を提供することを目的とする。

30

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究したところ、ZnOにBa又はSrを固溶させた場合、Ba又はSrの含有量や成膜温度に応じてバンドギャップエネルギーE_gを変調(以下、このような変調を「バンド変調」という)させることができるという知見を得た。

【0019】

本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る光半導体素子は、少なくともBa及びSrのうちのいずれか一方がZnOに固溶され、これらBa及びSrの含有量に応じてバンドギャップエネルギーが変調された少なくとも1層以上の化合物半導体層を備えていることを特徴としている。

40

【0020】

また、本発明に係る光半導体素子は、少なくともBa及びSrのうちのいずれか一方がZnOに固溶され、成膜温度に応じてバンドギャップエネルギーが変調された少なくとも1層以上の化合物半導体層を備えていることを特徴としている。

【0021】

上記光半導体素子によれば、バンド変調作用により所望のバンドギャップエネルギーE_gを有する化合物半導体層を容易に得ることができる。

【0022】

また、本発明の光半導体素子は、前記化合物半導体層のうちの少なくとも1層は、電流注

50

入により発光する活性層であることを特徴としている。

【0023】

上記構成によれば、活性層が、バンド変調された化合物半導体層で形成されているので、活性層のバンドギャップエネルギーを小さくすることが可能となる。

【0024】

また、本発明の光半導体素子は、異なるバンドギャップエネルギーを有する複数の前記化合物半導体層が交互に多数積層された多層膜を備えていることを特徴としている。

【0025】

上記構成によれば、多層膜のバンドギャップエネルギーを活性層のバンドギャップエネルギーよりも大きくすることにより、活性層から放射された光を多層膜で反射させることが可能となる。 10

【0026】

また、本発明の光半導体素子は、前記多層膜が、電流注入により発光する活性層を構成していることを特徴としている。

【0027】

上記構成によれば、活性層が、バンド変調された複数の化合物半導体層からなる多層膜で形成されるので、発光効率の良好な多重量子井戸構造の活性層を得ることが可能となる。

【0028】

また、本発明の光半導体素子は、前記活性層が、該活性層よりも大きなバンドギャップエネルギーを有するクラッド層で挟持されていることを特徴としている。 20

【0029】

上記構成によれば、バンドギャップエネルギーの小さな活性層をバンドギャップエネルギーの大きなクラッド層で挟持することが可能となり、発光効率の優れたダブルヘテロ構造の半導体デバイスを得ることができる。

【0030】

また、前記クラッド層は、ZnOを主成分とした半導体材料で形成されていることを特徴とし、又はMgがZnOに固溶された半導体材料で形成されていることを特徴とし、或いはGaNを主成分とした半導体材料で形成されていることを特徴としている。

【0031】

上記構成によれば、活性層よりもバンドギャップエネルギーE_gの大きなクラッド層を容易に得ることができる。 30

【0032】

また、本発明の光半導体素子は、前記化合物半導体層は、組成式Ba_xZn_{1-x}O(0 < x < 1)、及び組成式Sr_yZn_{1-y}O(0 < y < 1)のいずれかで表されることを特徴としており、これにより三元混晶化合物からなる化合物半導体層を得ることができる。

【0033】

また、本発明者らが鋭意研究を進めたところ、Ba成分、或いはSr成分のZn成分に対するモル分率を0.55未満とすることにより、ポーイング特性が顕著に現われ、しかも共晶が生成されることもなく所望の混晶化合物を得ることができるという知見を得た。 40

【0034】

そこで、本発明の光半導体素子は、前記x及びyは、それぞれ0 < x < 0.55、0 < y < 0.55であることを特徴としている。

【0035】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳説する。

【0036】

図1は本発明に係る光半導体素子の一実施の形態(第1の実施の形態)としての発光ダイオード(Light Emitting Diode; 以下、「LED」という)の模式断面図である。

【0037】

同図において、1はZnOを主成分とする単結晶基板（以下、「ZnO基板」という）であって、該ZnO基板1は導電性を有し、亜鉛極性面1aと酸素極性面1bとを備えている。

【0038】

そして、該LEDでは、ZnO基板1の亜鉛極性面1a上に発光層2が形成され、該発光層2の表面には酸化インジウムスズ（Indium Tin Oxide；以下、「ITO」という）からなる膜厚約150nmの透明電極3が形成され、さらに該透明電極3の表面略中央部にはNi膜、Al膜、及びAu膜が順次積層された膜厚総計約300nmのp側電極4が形成されている。また、ZnO基板1の酸素極性面1b上にはTi膜及びAu膜が順次積層された膜厚総計約300nmのn側電極5が形成されている。

10

【0039】

上記発光層2は、具体的には、n形コンタクト層6、n形クラッド層7、活性層8、p形クラッド層9、及びp形コンタクト層10が順次積層された多層膜で構成されている。すなわち、活性層8は、n形クラッド層7及びp形クラッド層9に挟持され、また、n形クラッド層7はn形コンタクト層6及びZnO基板1を介してn側電極5に接続され、p形クラッド層9はp形コンタクト層10を介して透明電極3に接続されている。また、発光層2を形成する各層はZnOを母材とした材料で形成されている。

【0040】

活性層8は、n形のキャリアである電子とp形のキャリアである正孔とが再結合して発光し、発光する光の波長は該活性層8のバンドキャップエネルギー E_g によって決定される。そして、活性層8のバンドキャップエネルギー E_g とクラッド層7、9のバンドギャップエネルギー E_g とのバンドギャップ差 E_g が大きいほど発光効率を向上させることができるため、活性層8のバンドギャップエネルギー E_g を小さくする必要がある。

20

【0041】

そこで、本実施の形態では、ZnOのバンドギャップエネルギー $E_g (= 3.3 \text{ eV})$ よりも小さなバンドギャップエネルギー E_g を得るべく、活性層8は、ZnOとBaOとの混晶化合物、すなわち組成式 $Ba_x Zn_{1-x} O$ で表されるBaZnO系混晶化合物で形成されている。

【0042】

ZnOはBaOと混晶させることにより大きなボーイング特性を得ることができ、これによりバンドギャップエネルギー E_g がZnOより小さい活性層8を得ることができる。以下、その理由を詳述する。

30

【0043】

混晶化合物は、一般に、組成式 $A_x B_{1-x} C$ （又は $A B_{1-x} C_x$ ）で表され、そのバンドギャップエネルギー E_g は数式（1）で表される。

【0044】

$$E_g(x) = a + bx + cx^2 \quad \dots (1)$$

ここで、a、bは定数である。

【0045】

また、cはボーイングパラメータと呼称される定数であり、数式（2）で表される。

40

【0046】

$$c = c_i + c_e \quad \dots (2)$$

ここで、右辺第1項 c_i は仮想結晶近似して求められるバンドギャップエネルギー E_g を示し、固溶元素である元素A（又は元素C）のモル組成比xに対して比例配分される項である。また、右辺第2項 c_e は格子の不均一性に起因する項で、式（3）で表される。

【0047】

$$c_e = c^2 / T \quad \dots (3)$$

ここで、cは元素Aと元素B（又は元素Bと元素C）の電気陰性度の差、Tはバンド幅パラメータである。

50

【0048】

図2は固溶元素(元素A又は元素C)のモル組成比 x とバンドギャップエネルギー E_g との関係を示す図であって、横軸は固溶元素のモル組成比 x 、縦軸はバンドギャップエネルギー E_g を示している。

【0049】

すなわち、ボーイングパラメータ c が「0」のときは、破線に示すようにモル組成比 x とバンドギャップエネルギー E_g は正比例し、モル組成比 x が増加するに伴いバンドギャップエネルギー E_g も線形的に増加する。

【0050】

しかしながら、ボーイングパラメータ c が「0」以外のときは、モル組成比 x とバンドギャップエネルギー E_g との関係は線形とはならず非線形となる。 10

【0051】

すなわち、この場合、ボーイングパラメータ c は、数式(2)、(3)から明らかなように、元素Aと元素B(又は元素Bと元素C)の電気陰性度の差 c に依存する。つまり、差 c が大きければ、 c 値が大きくなり、したがってボーイングパラメータ c が大きくなり、ボーイング特性が顕著に現われることとなる。

【0052】

例えば、ZnOと同様の結晶構造を有するGa系半導体化合物ではGaとAlとを混晶させることにより、組成式 $Al_x Ga_{1-x} N$ で表される混晶化合物を生成することができるが、Gaの電気陰性度は1.6であり、Alの電気陰性度は1.5であるため、その差 c は0.1と小さく、このため十分なボーイング特性を得ることができず、一点鎖線に示すようにバンドギャップエネルギー E_g を小さくすることができない。 20

【0053】

一方、例えば、特許文献2のようにZnOにSを混晶させようとした場合、Sの電気陰性度は2.5であるのに対し、Oの電気陰性度は3.5であり、差 c は1.0と大きいため、二点鎖線に示すように放物線状の大きなボーイング特性を得ることができる。

【0054】

しかしながら、この場合、電気陰性度の差 c が大きすぎるため、ZnOとZnSとの共晶が生成され易く、中間生成物としての混晶化合物($ZnO_{1-x} S_x$)を得るのが困難となる。同様に、ZnOにSeを混晶させようとした場合もSeの電気陰性度は2.4であり、Oとの電気陰性度の差 c が1.1と大きく、所望の混晶化合物($ZnO_{1-x} Se_x$)を得るのが困難となる。 30

【0055】

これに対しBaOとZnOとを混晶させる場合は、Baの電気陰性度は0.9であり、Znの電気陰性度は1.6であり、その差 c は0.7と適度に大きく、実線に示すように、放物線状にボーイング特性が顕著に現われる。しかも、電気陰性度の差 c が過度に大きくもなく、したがってZnOとBaOとの共晶が生成されることもなく、BaZnO系混晶化合物を高効率で生成することができる。

【0056】

また、本実施の形態では、上記組成式 $Ba_x Zn_{1-x} O$ で、モル組成比 x は数式(4)が成立するように設定されている。 40

【0057】

$$0 < x < 0.55 \dots (4)$$

すなわち、BaZnO系混晶化合物を得るためには、モル組成比 x は0より大きいことが必要となるが、 x が0.55になると、点Sに示すように、混晶化合物がZnOのバンドギャップエネルギー E_{g1} と同値となり、Ba成分のモル組成比 x を0.55以上に増加させると、活性層8のバンドギャップエネルギー E_g がZnOのバンドギャップエネルギー E_{g1} よりも大きくなってしまふ。

【0058】

そこで、本実施の形態では、モル組成比 x が $0 < x < 0.55$ 、例えば0.3となるよう 50

にBaZnO系混晶化合物を生成している。

【0059】

尚、n形クラッド層7及びp形クラッド層9は、前記活性層8よりバンドギャップエネルギー E_g を大きくして、キャリアを活性層8内に有効に閉じ込める必要があることから、例えば、MgOとZnOとを混晶させた $Mg_z Zn_{1-z}O$ (z は、 $0 < z < 1$ で、例えば0.2)からなり、n形クラッド層7の膜厚は約2000nm、p形クラッド層9の膜厚は約600nmに形成されている。

【0060】

また、n形コンタクト層6及びp形コンタクト層10は、共に膜厚約200nmのZnOで形成されている。

【0061】

次に、上記LEDの製造方法を説明する。

【0062】

まず、SCVT (Seeded Chemical Vapor Transport) 法等でZnO単結晶を作製し、ZnO単結晶を結晶軸のc軸方向に垂直な面に切出して鏡面研磨を施し、ZnO基板を作製し、その極性をSNDM (Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy) 法等で確認する。

【0063】

そして、ZnO基板1の極性を判別した後、電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance ; 以下、「ECR」という) スパッタ装置を使用し、ZnO基板1の亜鉛極性面1a上にZnO薄膜を積層する。

【0064】

すなわち、プラズマ生成室と成膜室とに区分されたECRスパッタ装置を準備し、亜鉛極性面1aが上面となるようにZnO基板1を成膜室の所定位置にセッティングし、ZnO基板1を温度300~800に加熱する。

【0065】

次いで、酸素等の反応性ガス及びアルゴン等のプラズマ生成用ガスをプラズマ生成室に供給すると共に、サイクロトロンが共鳴する周波数 (2.45GHz) でマイクロ波放電を行い、これによりプラズマ生成室でプラズマを生成する。

【0066】

そしてこの後、スパッタターゲットに高周波電力 (例えば、150W) を印加し、プラズマ生成室で生成されたプラズマを使用してターゲット (ZnO) をスパッタリングし、反応性スパッタリングによりZnO基板1の表面にZnOからなるn形コンタクト層6を形成する。次に、MgOとZnOとを所望の混晶比にて焼結したターゲットを使用して反応性スパッタリングを行い、 $Mg_z Zn_{1-z}O$ ($0 < z < 1$) からなるn形クラッド層7を形成する。

【0067】

以下、同様にして反応性スパッタリングを施し、順次 $Ba_x Zn_{1-x}O$ ($0 < x < 0.55$) からなる活性層8、 $Mg_z Zn_{1-z}O$ ($0 < z < 1$) からなるp形クラッド層9、ZnOからなるp形コンタクト層10を形成する。尚、各薄膜の膜厚は反応時間を制御することにより所望膜厚に設定される。

【0068】

次に、真空蒸着法によりZnO基板1の酸素極性面1bの表面にTi膜及びAu膜を順次成膜してn側電極5を形成し、次いで、真空蒸着法によりp形コンタクト層10の表面にITO膜を成膜して透明電極3を形成し、その後、リフトオフ法によりNi、Al、Auを順次積層してp側電極4を形成する。

【0069】

このように本第1の実施の形態では、BaOとZnOとを混晶させることにより活性層8のバンドギャップエネルギー E_g をクラッド層7、9のバンドギャップエネルギー E_g よりも小さくしているため、発光効率の良好な発光素子を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0070】

また、上記第1の実施の形態では、ECRスパッタ装置を使用し、スパッタリング処理によりZnO系薄膜を形成しているため、別途に高価な装置を設ける必要もなく、安価に薄膜形成を行うことができる。しかも、プラズマ生成室と成膜室とが区分されているので、ZnO薄膜がプラズマダメージを受けるのを極力回避して良質の薄膜を得ることができる。

【0071】

図3は本発明に係る光半導体素子の第2の実施の形態としてのLEDの模式断面図であって、本第2の実施の形態では、ZnO基板1とn形コンタクト層6との間に多層膜反射鏡11が介装されている。

10

【0072】

すなわち、活性層8は、上述したように、n形キャリアである電子とp形キャリアである正孔との再結合によりそのバンドキャップエネルギー E_g に応じた光を発光するが、発光した光は透明電極3側に放射するのみではなく、ZnO基板1側にも放射する。そして、該ZnO基板1側に放射された光は該ZnO基板1等に吸収されて消滅するため、エネルギー損失を引き起こすことになる。

【0073】

そこで、本第2の実施の形態では、ZnO基板1とn形コンタクト層6との間に膜厚20~30nmの多層膜反射鏡11を介装し、ZnO基板1側に放射された光を該多層膜反射鏡11で反射させ、透明電極3側に放射するようにしてエネルギー損失を防止し、発光効率が低下するのを回避している。

20

【0074】

該多層膜反射鏡11は、具体的には図4に示すように、活性層8よりバンドキャップエネルギー E_g が大きく、しかもバンドキャップエネルギー E_g の異なる2種類の化合物半導体層を交互に多数積層した多層膜で形成されている。

【0075】

すなわち、該多層膜反射鏡11は、例えば、活性層8が、 $Ba_x Zn_{1-x} O$ (x は、例えば0.4)で形成されるときは、第1の化合物半導体層11aは $Ba_x Zn_{1-x} O$ (x は、例えば0.2)、第2の化合物半導体層11bは $Ba_x Zn_{1-x} O$ (x は、例えば0.1)で形成され、これら第1の化合物半導体層11aと第2の化合物半導体層11bとを1組とした薄膜11₁、11₂、...、11_{m-1}、11_mが多数積層されている。

30

【0076】

また、第1及び第2の化合物半導体層11a、11bの各膜厚 t_1 、 t_2 は、数式(5)及び数式(6)で決定され、膜厚が20~30nmとなるように各積層膜11₁、11₂、...、11_{m-1}、11_mの積層数は20~30とされる。

【0077】

$$t_1 = \lambda / (4 \times n_1) \dots (5)$$

$$t_2 = \lambda / (4 \times n_2) \dots (6)$$

ここで、 λ は発光波長、 n_1 は第1の化合物半導体層11aの屈折率、 n_2 は第1の化合物半導体層11bの屈折率である。

40

【0078】

尚、本第2の実施の形態では、多層膜反射鏡11は、2種類の化合物半導体層を交互に多数積層した多層膜で形成されているが、3種類以上の化合物半導体層を順次多数積層した多層膜で形成してもよい。また、本第2の実施の形態も第1の実施の形態と同様、ECRスパッタ法により容易に製造することができる。

【0079】

図5は本発明に係る光半導体素子の第3の実施の形態としてのレーザーダイオード(Laser Diode; 以下、「LD」という)の模式断面図であって、本第3の実施の形態では活性層20が多重量子井戸構造とされている。

【0080】

50

すなわち、該LDは、導電性を有するZnO基板13の亜鉛極性面13a上に発光層14が形成され、該発光層14の表面にはNi膜、Al膜、及びAu膜が順次積層された膜厚総計約300nmのp側電極15が形成されている。また、ZnO基板13の酸素極性面13b上にはTi膜及びAu膜が順次積層された膜厚総計約300nmのn側電極16が形成されている。

【0081】

上記発光層14は、具体的には、n形コンタクト層17、n形クラッド層18、n形光ガイド層19、活性層20、p形光ガイド層21、p形クラッド層22、電流制限層23及びp形コンタクト層24が順次積層された多層膜で構成されている。すなわち、活性層20は、n形ガイド層19及びp形ガイド層21を介して夫々n形クラッド層18及びp形クラッド層22に挟持されている。また、n形クラッド層18はn形コンタクト層17及びZnO基板13を介してn側電極16と接続され、p形クラッド層22は電流制限層23及びp形コンタクト層24を介してp側電極15に接続されている。

10

【0082】

しかして、活性層20は $Ba_xZn_{1-x}O$ で形成され、図6に示すように、バンドギャップエネルギー E_g が互いに異なるバリア層20a(xが、例えば0.1)とウェル層20b(xが、例えば0.3)とをそれぞれ3nmずつ交互に2~5層積層した多重量子井戸構造とされている。そして、活性層20の屈折率がn形クラッド層18及びp形クラッド層22より大きい場合は、活性層20に光を閉じ込めることができるが、活性層20が薄膜であるため十分に光を閉じ込めることができないときは、活性層20からの光の漏出を防止する必要があり、このため光導波路の一部を構成するように活性層20とn形クラッド層18及びp形クラッド層22との間には該クラッド層18、22と活性層20との間の中間の屈折率を有するn形光ガイド層19及びp形光ガイド層21が介装されている。

20

【0083】

そして、ZnO基板13の亜鉛極性面13a上にはZnOからなる膜厚約1500nmのn形コンタクト層17が形成され、また、該n形コンタクト層17の表面には $Mg_zZn_{1-z}O$ (zは、 $0 < z < 1$ で、例えば0.2)からなる膜厚約2000nmのn形クラッド層18が形成され、さらに、該n形クラッド層18の表面にはZnOからなる膜厚約40nmのn形光ガイド層19が形成されている。そして、n形光ガイド層19の表面には上記多重量子井戸構造の活性層20が積層され、該活性層20の表面には $Mg_zZn_{1-z}O$ (zは、 $0 < z < 1$ で、例えば0.2)からなる膜厚約40nmのp形光ガイド層21が形成され、さらに該p形光ガイド層21の表面には $Mg_zZn_{1-z}O$ (zは、 $0 < z < 1$ で、例えば0.2)からなる膜厚約2000nmのp形クラッド層22が形成されている。さらに、p形クラッド層22の表面には発振領域にのみ電流を流すべく $Mg_zZn_{1-z}O$ (zは、 $0 < z < 1$ で、例えば0.2)からなる膜厚400nmの電流制限層23が溝部23aを有するように所定形状に形成され、次いで、p形クラッド層22の表面には電流制限層23を覆うように断面T字状にp形コンタクト層24が形成されている。

30

【0084】

そして、上記LDも、第1の実施の形態と略同様の方法・手順で製造される。

40

【0085】

すなわち、まず、SCVT法等でZnO単結晶を作製し、ZnO単結晶を結晶軸のc軸方向に垂直な面に切出して鏡面研磨を施し、ZnO基板を作製し、その極性をSNDM法等で確認する。

【0086】

次いで、第1の実施の形態と同様、ECRスパッタ装置を準備し、亜鉛極性面13aが上面となるようにZnO基板13を成膜室の所定位置にセッティングし、ZnO基板1を温度300~800に加熱する。次いで、酸素等の反応性ガス及びアルゴン等のプラズマ生成用ガスをプラズマ生成室に供給すると共に、マイクロ波放電を行って、プラズマ生成

50

室でプラズマを生成し、ターゲット (ZnO) をスパッタリングして反応性スパッタリングにより、 ZnO 基板 13 の表面に ZnO からなる n 形コンタクト層 17 を形成する。

【0087】

以下同様にして、ターゲットを適宜所望物質に変更しながら順次反応性スパッタリングを施し、n 形コンタクト層 17、n 形クラッド層 18、n 形光ガイド層 19、活性層 20、p 形光ガイド層 21、p 形クラッド層 22、電流制限層 23 を順次成膜する。

【0088】

そして、電流制限層 23 を形成した後、成膜された ZnO 基板 13 を ECR スパッタ装置から一旦取り出し、前記電流制限層 23 の表面にフォトリソグラフィ技術によってレジスト膜をパターン化し、 $NaOH$ などのアルカリ溶液でエッチング処理を施し、電流制限層 23 を所定形状に形成する。

10

【0089】

次いで、前記 ZnO 基板 13 を再び ECR スパッタ装置の所定位置に戻し、反応性スパッタリングを行い、断面 T 字状の ZnO からなる p 形コンタクト層 24 を成膜する。

【0090】

そしてこの後、第 1 の実施の形態と同様、真空蒸着法により ZnO 基板 13 の酸素極性面 13b の表面に Ti 膜及び Au 膜を順次成膜して n 側電極 16 を形成し、次いで、真空蒸着法により p 形コンタクト層 24 の表面に Ni 、 Al 、 Au を順次積層して p 側電極 15 を形成する。

【0091】

このように本第 3 の実施の形態も、第 1 及び第 2 の実施の形態と同様、 BaO と ZnO とを混晶させたバンドギャップエネルギー E_g の異なる 2 種類の化合物半導体層、すなわちバリア層 20a とウエル層 20b とで多重量子井戸構造を形成した活性層 20 を設け、かつ該活性層 20 のバンドギャップエネルギー E_g をクラッド層 19、21 のバンドギャップエネルギー E_g よりも小さくしているため、発光効率の良好な発光素子を得ることができる。

20

【0092】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態では BaO と ZnO とを混晶させているが、電気陰性度が Ba と略同等の Sr (電気陰性度: 1.0) についても略同様にして、組成式 $Sr_y Zn_{1-y} O$ ($0 < y < 0.55$) からなる混晶化合物を活性層に使用することにより、 ZnO よりも小さな所望のバンドギャップエネルギー E_g を有する化合物半導体層を得ることができ、発光効率の優れた発光素子や多層膜反射鏡を得ることができる。

30

【0093】

また、上記実施の形態では、基板温度を $300 \sim 800$ から選択された任意の一定温度に加熱して成膜処理を行なっているが、各層毎に基板温度を変化させることにより、所望のバンド変調された化合物半導体層を有する発光素子等の光半導体素子を得ることができる。

【0094】

また、上記実施の形態では組成式 $Ba_x Zn_{1-x} O$ 、又は $Sr_y Zn_{1-y} O$ からなる三元混晶化合物でバンドギャップエネルギー E_g を変調させているが、三元混晶に限られることはない。また、その他の元素、例えばドーパントとして Ga 、 Al 、或いは N を含んでいてもよい。

40

【0095】

また、上記実施の形態では、クラッド層を $Mg_z Zn_{1-z} O$ ($0 < z < 1$) からなる混晶化合物で形成しているが、バンドギャップエネルギー E_g が $3.4 eV$ の GaN を使用した場合であっても、上述した本発明の活性層 8、20 を使用することにより、発光効率の向上した光半導体素子を得ることができる。

【0096】

また、上記実施の形態では、 ZnO 基板上に化合物半導体層を形成しているが、 ZnO 基

50

板に代えて、サファイア基板、Si基板、SiC基板、或いはGaN基板等を使用してもよい。また、成膜方法についてもECRスパッタ法その他、MBE（分子線エピタキシ）法、MOCVD（有機金属化学気相）法、レーザアブレーション法などを用いてもよい。

【0097】

【実施例】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0098】

（第1の実施例）

本発明者らは、容量結合型RFスパッタ装置を使用し、ZnOとBaOとの混合物をスパッタターゲットとしてスパッタリングを行い、C面サファイア基板上にBaZnO系薄膜を形成し、混晶状態及びバンドギャップエネルギーE_gを測定した。

10

【0099】

すなわち、まず、ZnOとBaOとの混合比が異なる5種類の混合物の焼結体を用意した。次いで、基板温度Tを650、プラズマ生成用ガスとしてアルゴン（Ar）及び反応ガスとして酸素を使用し、それぞれ50sccmのアルゴン及び酸素を前記スパッタ装置に供給すると共に、100Wの高周波電力を印加し、前記混合物をターゲットとしてスパッタリングを行い、C面サファイア基板上に膜厚500nmのBaZnO系薄膜を形成した。

【0100】

尚、BaZnO系薄膜中のBa成分のモル組成比xを波長分散型X線分析法（WDX）で測定したところ、モル組成比xは0、0.10、0.29、0.41、0.55であった。

20

【0101】

次に、X線回折（XRD）法によりBa_xZn_{1-x}O薄膜のc軸長とBaのモル組成比xとの関係を調べた。尚、c軸長はXRDにおけるZnO（002）のピークにより決定した。

【0102】

図7はその測定結果であり、横軸はBa成分のモル組成比x、縦軸はBa_xZn_{1-x}O薄膜のc軸長（nm）を示している。

【0103】

この図7から明らかなように、薄膜中にBa成分が含まれていない場合はc軸長は0.52065nmであるが、Ba成分のモル組成比xが増加するに伴い、c軸長は短くなっており、ZnO結晶格子中にBa成分が取り込まれていることが分かる。

30

【0104】

次に、Ba成分のモル組成比xが0.41のときの回折角とX線強度との関係を調べた。

【0105】

図8はその測定結果を示すX線スペクトルであり、横軸は回折角2θ、縦軸はX線強度（cps）を示している。

【0106】

この図8から明らかなように、X線強度のピークは、ZnOとC面サファイア基板に起因するピークのみでBaOに起因したピークが存在しないことから、BaOはZnOに固溶しており、したがって共晶が生成されることもなくBaがZnO結晶格子に取り込まれ、組成式Ba_xZn_{1-x}Oで表される混晶化合物が生成されていることが分かる。

40

【0107】

次に、本発明者らは、室温（25）で各薄膜のバンドギャップエネルギーをフォトルミネッセンス法で測定した。

【0108】

図9はその測定結果であり、横軸はBa成分のモル組成比x、縦軸はバンドギャップエネルギーE_g（eV）を示している。

【0109】

50

この図9から明らかなように、Ba成分のモル組成比 x が増加するとボーイング特性が顕著に現われ、バンドギャップエネルギー E_g は放物線状に変化し、ZnOに比べバンドギャップエネルギー E_g を小さくすることのできる。

【0110】

しかしながら、Ba成分のモル組成比 x が0.55を超えるとバンドギャップエネルギー E_g はZnO単体よりも増加する。

【0111】

すなわち、Ba成分のモル組成比 x を $0 < x < 0.55$ とすることにより、ZnOよりもバンドギャップエネルギー E_g の小さい化合物半導体層を得ることのできる事が分かる。

【0112】

(第2の実施例)

本発明者らは、基板温度(成膜温度)を変化させてゆき、基板温度 T とバンドギャップエネルギー E_g との関係を調べた。

【0113】

すなわち、ZnOとBaOとの混合比を重量比で90:10に調製したターゲットを使用し、基板温度を400、500、600、及び650にそれぞれ設定し、第1の実施例と同様、容量結合型RFスパッタ装置を使用し、C面サファイア基板上に膜厚500nmのBaZnO系薄膜を作製し、各薄膜のバンドギャップエネルギー E_g をフォトルミネッセンス法で測定した。

【0114】

図10はその測定結果を示し、横軸は基板温度 T ()、縦軸はバンドギャップエネルギー E_g (eV)である。

【0115】

この図10から明らかなように、Baの含有量を一定にした場合であっても、基板温度 T を低く変化させることにより、所望のバンドギャップエネルギー E_g を有する薄膜を得ることができると分かった。

【0116】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る光半導体素子は、少なくともBa及びSrのうちのいずれか一方がZnOに固溶され、これらBa及びSrの含有量に応じてバンドギャップエネルギーが変調された少なくとも1層以上の化合物半導体層を備えているので、バンドギャップエネルギーがZnOよりも小さい所望の化合物半導体層を有する発光素子や多層膜反射鏡等の光半導体素子を得ることが可能となる。

【0117】

また、本発明は、少なくともBa及びSrのうちのいずれか一方がZnOに固溶され、成膜温度に応じてバンドギャップエネルギーが変調された少なくとも1層以上の化合物半導体層を備えているので、たとえBaやSrの含有量が一定の場合であっても、成膜温度に応じてZnOよりも小さい所望のバンドギャップエネルギーを有する化合物半導体層を有する発光素子や多層膜反射鏡等の光半導体素子を得ることができる。

【0118】

また、本発明は、異なるバンドギャップエネルギーを有する複数の前記化合物半導体層が交互に多数積層された多層膜を備えているので、多層膜のバンドギャップエネルギーを活性層のバンドギャップエネルギーよりも大きくすることにより、活性層から放射された光を反射させることが可能な多層膜反射鏡を得ることができ、エネルギー損失を防止して発光効率の向上した光半導体素子を得ることができる。

【0119】

前記多層膜は、電流注入により発光する活性層を構成することにより、発光効率の良好な多重量子井戸構造の活性層を得ることが可能となる。

【0120】

10

20

30

40

50

また、本発明は、前記活性層が、該活性層よりも大きなバンドギャップエネルギーを有するクラッド層で挟持されているので、発光効率の優れたダブルヘテロ構造の半導体デバイスを得ることができる。

【0121】

また、前記クラッド層は、ZnOを主成分とした半導体材料で形成され、又はZnOに固溶された半導体材料で形成され、或いはGaNを主成分とした半導体材料で形成されているので、活性層よりもバンドギャップエネルギーの大きなクラッド層を容易に得ることができる。

【0122】

また、本発明の光半導体素子は、前記化合物半導体層が、組成式 $Ba_x Zn_{1-x} O$ ($0 < x < 1$)、及び組成式 $Sr_y Zn_{1-y} O$ ($0 < y < 1$)のいずれかで表されるので、前記化合物半導体層は三元混晶化合物からなり、しかも前記 x 及び y は、それぞれ $0 < x < 0.55$ 、 $0 < y < 0.55$ であるので、顕著なポーピング特性を有し、しかも共晶が生成されることもなく、所望のバンドギャップエネルギーを有する混晶化合物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光半導体素子の一実施の形態（第1の実施の形態）の模式断面図である。

【図2】固溶される元素の組成モル比 x とバンドギャップエネルギー E_g との関係を示す特性図である。

【図3】本発明に係る光半導体素子の第2の実施の形態を示す模式断面図である。

【図4】図3の要部拡大断面図である。

【図5】本発明に係る光半導体素子の第3の実施の形態を示す模式断面図である。

【図6】図5の要部拡大断面図である。

【図7】Ba成分のモル組成比 x と $Ba_x Zn_{1-x} O$ 薄膜の c 軸長との関係を示す測定図である。

【図8】Ba成分のモル組成比 x が0.41のときのX線スペクトルである。

【図9】Ba成分のモル組成比 x とバンドギャップエネルギー E_g との関係を示す特性図である。

【図10】基板温度 T とバンドギャップエネルギー E_g との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

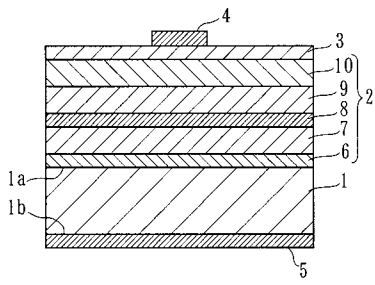
- 7 n形クラッド層
- 8 活性層
- 9 p形クラッド層
- 11 多層膜反射鏡
- 19 n形クラッド層
- 20 活性層
- 21 p形クラッド層

10

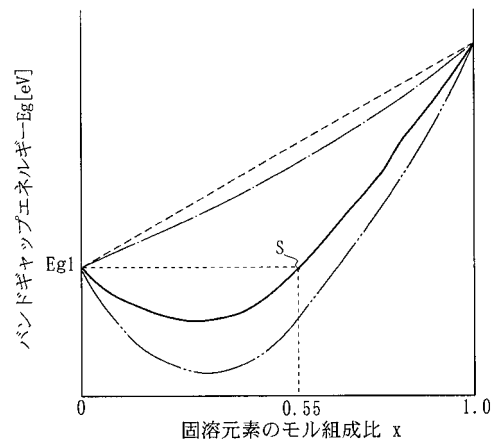
20

30

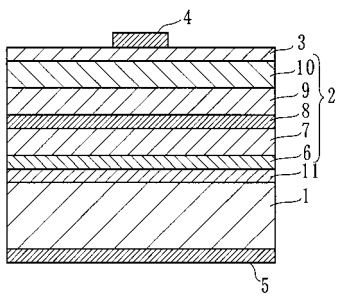
【 図 1 】



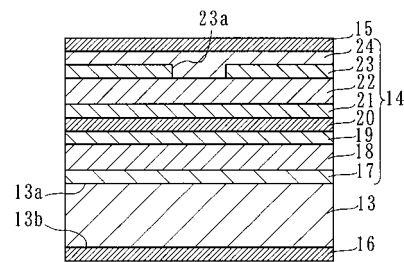
【 図 2 】



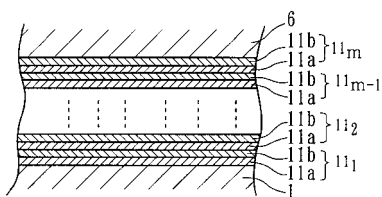
【 図 3 】



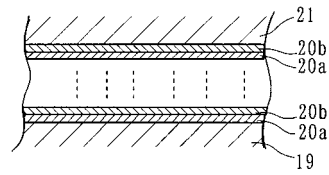
【 図 5 】



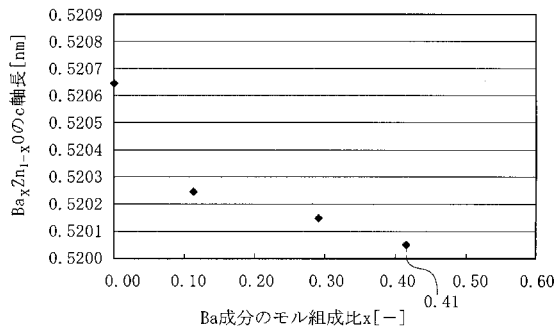
【 図 4 】



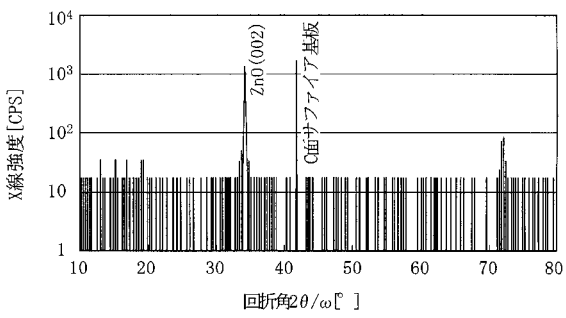
【 図 6 】



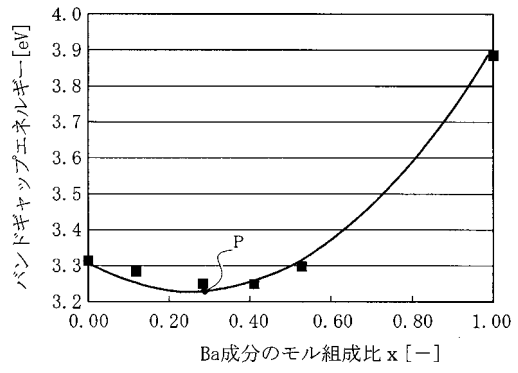
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】

