

(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2004-228212
(P2004-228212A)

(43) 公開日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(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 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-12287 (P2003-12287)</p> <p>(22) 出願日 平成15年1月21日 (2003.1.21)</p>	<p>(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22番22号</p> <p>(74) 代理人 100062144 弁理士 青山 稜</p> <p>(74) 代理人 100086405 弁理士 河宮 治</p> <p>(74) 代理人 100084146 弁理士 山崎 宏</p> <p>(72) 発明者 齊藤 肇 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 5F041 AA03 AA43 CA41 CA57 CA85 CA87 5F073 AA03 AA21 AA45 AA74 CA22 CB05 CB14 CB22 DA21 EA28</p>
--	--

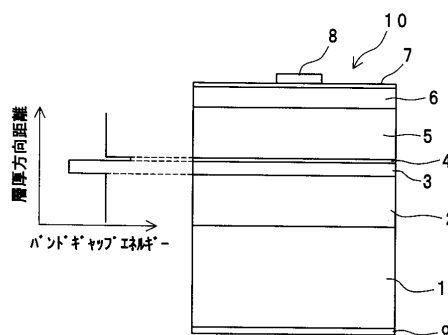
(54) 【発明の名称】 酸化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率を向上させ、信頼性を高める。

【解決手段】 ZnO系発光ダイオード素子10におけるノンドープCdZnO発光層3とp型MgZnOクラッド層5との間に、p型MgZnOキャリア障壁層4を設けている。したがって、発光層3とp型クラッド層5との界面のヘテロ障壁が高く、伝導帯側でキャリアオーバーフローが生じ難い構造になっている。そのため、キャリア障壁層4がない場合に比してキャリア閉じ込め率が格段に高くなり、発光効率が向上し、信頼性に優れた発光ダイオード素子が得られる。

【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、ZnO系半導体で構成されたn型クラッド層、活性層、p型クラッド層およびp型コンタクト層が順次積層されて成る酸化物半導体発光素子であって、上記活性層とn型クラッド層との間または上記活性層とp型クラッド層との間の少なくとも何れか一方に、 $Mg_x Zn_{1-x} O$ ($0 < x < 1$)を含むキャリア障壁層を備えた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、

上記キャリア障壁層を構成する上記 $Mg_x Zn_{1-x} O$ における Mg 組成比 x は、0 よりも大きく且つ 0.35 よりも小さい値であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。 10

【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、

上記キャリア障壁層は、組成が異なる 2 層以上の積層構造より成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、

上記キャリア障壁層を構成する上記 $Mg_x Zn_{1-x} O$ におけるバンドギャップエネルギーは、上記キャリア障壁層に隣接するクラッド層のバンドギャップエネルギーよりも大きい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 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記活性層とn型クラッド層との間または上記活性層とp型クラッド層との間の少なくとも何れか一方に、光ガイド層を備えると共に、上記キャリア障壁層は、上記活性層と光ガイド層との間に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 6】

請求項 5 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記キャリア障壁層を構成する上記 $Mg_x Zn_{1-x} O$ におけるバンドギャップエネルギーは、上記キャリア障壁層に隣接する光ガイド層のバンドギャップエネルギーよりも大きく且つ上記光ガイド層に隣接するクラッド層のバンドギャップエネルギーよりも小さい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 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記キャリア障壁層の厚みは、1 nm 以上且つ 100 nm 以下であることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の酸化物半導体発光素子において、

上記キャリア障壁層を構成する上記 $Mg_x Zn_{1-x} O$ における Mg 組成比 x は傾斜を有していることを特徴とする酸化物半導体発光素子。 40

【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、

上記キャリア障壁層における不純物ドーピング濃度は傾斜を有していることを特徴とする酸化物半導体発光素子。

【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、

上記活性層は量子井戸構造を有している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】

この発明は、活性層へのキャリア閉じ込め効果と発光効率および信頼性とに優れた発光ダイオードや半導体レーザ等の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あり、励起子結合エネルギーが 60 meV と極めて高く、原材料が安価で、環境や人体に無害であり、成膜手法が簡便である等の特徴を有している。そのため、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を有している。尚、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 $CdZnO$ 等で表される混晶を含めるものとする。

10

【0003】

上記 ZnO 系半導体は、強いイオン性に起因する自己補償効果のために従来 p 型での導電型制御が困難であったが、アクセプタ不純物として窒素 (N) を用いることによって p 型化が実現し、 ZnO 系半導体を用いて高効率な発光素子を作製すべく、多くの研究がなされるようになってきている。

【0004】

しかしながら、 ZnO 中のアクセプタ準位は非常に深く、p 型化が実現した N アクセプタでさえ 200 meV のイオン化エネルギーを必要とし、p 型層のキャリア濃度を高くすることができない。そのために、活性層と p 型クラッド層との界面のヘテロ障壁が低く、n 型クラッド層から発光層へ注入されたキャリアがうまく閉じ込められずに p 型クラッド層へ溢れ出す「キャリアオーバーフロー」が顕著に生じ、発光効率を高くすることができないと言う問題を有している。

20

【0005】

一方、上記活性層とクラッド層との界面のヘテロ障壁を高くするためには、クラッド層における Mg 組成比を大きくし、活性層に比してバンドギャップエネルギーの大きなクラッド層を形成することが有効である。

【0006】

しかしながら、良好な ZnO 結晶が得られる結晶成長温度の範囲 (概ね 500 ~ 600) では Cd , Zn および Mg の間には大きな蒸気圧差が存在する。すなわち、活性層からクラッド層へ至る結晶成長時においては成長温度を上げる必要があり、その場合に活性層から Cd や Zn が蒸発して結晶性の著しい劣化が生じてしまう。

30

【0007】

このような問題を解決するために、特許文献 1 においては、上記活性層と上部クラッド層との間の少なくとも活性層側に低温 ZnO 層を設ける半導体発光素子およびその製法が開示されている。上記特許文献 1 によれば、低温 ZnO 層を設けることによって、活性層上に $MgZnO$ が高温で成長されても、上記活性層に含まれる蒸気圧の高い Cd は低温 ZnO 層により蒸発が抑制されて良好な青色発光を得ることができる。それと共に、活性層の結晶性が向上して発光特性を改善することができることが示されている。

【0008】

【特許文献 1】

再公表特許 WO 00 / 16411 号公報

40

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の特許文献 1 に開示された半導体発光素子およびその製法においては、以下のような問題がある。すなわち、特許文献 1 においては、低温 ZnO 層を低温で成長するために結晶性が劣り、特に成長表面の平坦性が著しく損われる。そのために、低温 ZnO 層上に成長される p 型 $MgZnO$ クラッド層の結晶性も著しく損われ、活性層の結晶性が良好であっても発光特性や信頼性は劣化してしまうのである。

【0010】

以上のように、上記特許文献 1 に開示された従来の技術では、 ZnO 系半導体発光素子に

50

において活性層へのキャリア閉じ込めを向上させることは困難を極めるのである。

【0011】

そこで、この発明の目的は、活性層へのキャリア閉じ込め効果に優れ、発光特性と信頼性に優れた酸化物半導体発光素子を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、この発明の酸化物半導体発光素子は、基板上に、少なくともZnO系半導体で構成されたn型クラッド層、活性層、p型クラッド層およびp型コンタクト層が順次積層されて成り、上記活性層とn型クラッド層との間または上記活性層とp型クラッド層との間の少なくとも何れか一方には、 $Mg_x Zn_{1-x}O$ ($0 < x < 1$)を含むキャリア障壁層を備えている。

10

【0013】

上記構成によれば、上記活性層とクラッド層との間に、バンドギャップエネルギーが大きい $MgZnO$ を含むキャリア障壁層が設けられている。したがって、活性層からのキャリアオーバーフローが効果的に抑止される。また、p型層側に形成されたキャリア障壁層は、上記活性層の蒸発防止層としての役割も兼ねることができ、上記特許文献1のごとくZnOを用いた蒸発防止層よりも結晶性に優れている。

【0014】

以上の結果、発光効率が格段に向上し、信頼性に優れた酸化物半導体発光素子の実現可能になる。

20

【0015】

尚、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こととする。

【0016】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記キャリア障壁層を構成する上記 $Mg_x Zn_{1-x}O$ におけるMg組成比xを、0よりも大きく且つ0.35よりも小さい値に設定している。

【0017】

この実施例によれば、上記Mg組成比xの値が上記所定の範囲内に設定されているため、キャリアブロック効果が高く且つ結晶性にも優れたキャリア障壁層が得られる。

30

【0018】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記キャリア障壁層を、組成が異なる2層以上の積層構造に成している。

【0019】

この実施例によれば、上記キャリア障壁層を例えばZnOと $Mg_x Zn_{1-x}O$ との積層構造にすることによって、キャリアブロック効果と活性層の蒸発防止効果が更に向上される。

【0020】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記キャリア障壁層を構成する上記 $Mg_x Zn_{1-x}O$ におけるバンドギャップエネルギーを、上記キャリア障壁層に隣接するクラッド層のバンドギャップエネルギーよりも大きくしている。

40

【0021】

この実施例によれば、上記キャリア障壁層のポテンシャル障壁が隣接クラッド層よりも高くなっているため、上記クラッド層へのキャリアオーバーフローが抑止されて活性層へのキャリア閉じ込め効果が向上される。

【0022】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記活性層とn型クラッド層との間または上記活性層とp型クラッド層との間の少なくとも何れか一方に光ガイド層を備えると共に、上記キャリア障壁層を上記活性層と光ガイド層との間に形成している。

【0023】

50

この実施例によれば、上記活性層と光ガイド層との間に上記キャリア障壁層が形成されているために、上記光ガイド層へのキャリアオーバーフローが抑止される。こうして、上記キャリア障壁層が上記クラッド層と光ガイド層との間に形成された場合よりも更にキャリア閉じ込め効果が向上される。

【0024】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記キャリア障壁層を構成する上記 $Mg_x Zn_{1-x}O$ におけるバンドギャップエネルギーを、上記キャリア障壁層に隣接する光ガイド層のバンドギャップエネルギーよりも大きく且つ上記光ガイド層に隣接するクラッド層のバンドギャップエネルギーよりも小さくしている。

【0025】

この実施例によれば、上記活性層からクラッド層へのキャリアオーバーフローは、上記活性層と光ガイド層との間に形成された上記キャリア障壁層によって十分抑止される。そのため、上記キャリア障壁層のバンドギャップエネルギーをクラッド層よりも小さくすることが可能になる。したがって、上記キャリア障壁層のバンドギャップエネルギーをクラッド層よりも小さくすることによって、成長条件の急峻な変化が緩和されて結晶欠陥の増殖等が抑止され、発光特性および寿命の向上が図られる。

【0026】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記キャリア障壁層の厚みを1nm以上且つ100nm以下にしている。

【0027】

この実施例によれば、上記キャリア障壁層の厚みが1nm~100nmであるために、動作電圧を上昇させることなく高い光閉じ込め効果が得られる。

【0028】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記キャリア障壁層を構成する上記 $Mg_x Zn_{1-x}O$ におけるMg組成比xに傾斜を持たせている。

【0029】

この実施例によれば、上記キャリア障壁層のMg組成比に傾斜を有しているため、上記キャリア障壁層と活性層との境界で成長条件が急峻に変化することがなく、上記活性層とキャリア障壁層との境界近傍において優れた表面平坦性と結晶性とが得られる。

【0030】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記キャリア障壁層における不純物ドーピング濃度に傾斜を持たせている。

【0031】

この実施例によれば、上記キャリア障壁層の不純物ドーピング濃度に傾斜を有しているため、上記キャリア障壁層と活性層との境界で成長条件が急峻に変化することがなく、上記活性層とキャリア障壁層との境界近傍において優れた表面平坦性と結晶性とが得られる。

【0032】

また、1実施例の酸化物半導体発光素子では、上記活性層を、量子井戸構造を有するようにしている。

【0033】

上記量子井戸活性層は、高い量子効率と微分利得とを有して発光素子の特性を飛躍的に向上させることができるのであるが、注入キャリアのオーバーフローが生じ易くなる。この実施例によれば、上記量子井戸活性層とクラッド層との間に $Mg_x Zn_{1-x}O$ を含むキャリア障壁層が設けられている。したがって、上記量子井戸活性層からのキャリアオーバーフローが効果的に抑止されて、上記量子井戸活性層による発光効率向上の効果が損なわれることはない。

【0034】

【発明の実施の形態】

以下、この発明を図示の実施の形態により詳細に説明する。

・第1実施の形態

10

20

30

40

50

本実施の形態においては、酸化物半導体発光素子として、ZnO系半導体によって発光ダイオード素子を構成している。図1は、本実施の形態の発光ダイオード素子における断面構造およびバンドダイアグラムを示す図である。

【0035】

本実施の形態の発光ダイオード素子10においては、亜鉛面を主面とするZnO基板1上に、Gaを $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングした厚さが $1 \mu\text{m}$ のn型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層2、厚さ $0.1 \mu\text{m}$ のノンドープ $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ 発光層3、Nを $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングした厚さ 10 nm のp型 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ キャリア障壁層4、Nを濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でドーピングした厚さ $1 \mu\text{m}$ のp型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層5、Nを $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングした厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のp型ZnOコンタクト層6を、順次積層している。 10

【0036】

そして、上記p型ZnOコンタクト層6の主表面全面には、厚さ 15 nm のNiを積層して成る透光性p型オーミック電極7を積層し、p型オーミック電極7上には厚さ 100 nm のボンディング用Auパッド電極8をp型オーミック電極7よりも小さい面積で形成している。また、ZnO基板1の裏面には、n型オーミック電極9として厚さ 100 nm のAlを積層している。

【0037】

すなわち、本実施の形態は、上記活性層としてのCdZnO発光層3とp型MgZnOクラッド層5との間に、p型MgZnOキャリア障壁層4を設けたことに特徴を有している 20

【0038】

上記構成を有する発光ダイオード素子10をチップ状に分離し、Agペーストによってリードフレームに取り付け、モールドを行って発光させたところ、発光ピーク波長が 410 nm の青色発光を得ることができた。

【0039】

比較例1として、p型 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ キャリア障壁層4を形成しない他は、本実施の形態と同様にして発光ダイオード素子を作製した。そして、本実施の形態と同様にして発光させたところ、 20 mA の動作電流における発光強度は、本実施の形態の発光ダイオード素子に比べて $1/5$ であった。 30

【0040】

図2に、本実施の形態の発光ダイオード素子10と比較例1の発光ダイオード素子とについて、バイアス電圧印加の有無におけるバンドダイアグラム変化を示す。但し、図2(a)は本実施の形態の発光ダイオード素子10であり、図2(b)は比較例1の発光ダイオード素子である。

【0041】

何れの発光ダイオード素子においても、上記p型 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ クラッド層5、5'にはNが $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされているが、アクセプタ不純物のイオン化率が小さいために、キャリア濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下と見積られる。そのため、比較例1の発光ダイオード素子では、活性層3'とp型クラッド層5'との 40
界面のヘテロ障壁が低く、順バイアス電圧印加時にはp型クラッド層5'のポテンシャルが活性層3'より低くなってしまい、n型クラッド層2'から注入されたキャリアのオーバーフローが顕著に生じていると考えられる。

【0042】

一方、上述したように、上記p型MgZnOキャリア障壁層4を形成した本実施の形態の発光ダイオード素子10は、伝導帯側でキャリアオーバーフローが生じ難い構造になっており、比較例1の発光ダイオード素子に比べてキャリア閉じ込め率が格段に高く、発光効率が向上したものと考えられる。

【0043】

上記キャリア障壁層4がキャリアオーバーフロー抑止効果を有するためには、キャリア障 50

壁層 4 が隣接する p 型クラッド層 5 より大きなバンドギャップエネルギーを有する必要があり、Mg 組成比は p 型クラッド層 5 よりも大きいことが好ましい。

【0044】

ここで、上記活性層 3 およびクラッド層 5 の何れもが CdZnO 混晶より成る場合には、キャリア障壁層 4 を Mg を含まない ZnO 層で構成してもキャリアブロック機能を有する。しかしながら、クラッド層 5 を成長する際に成長温度を上昇させると、ZnO で構成したキャリア障壁層では活性層 3 の蒸発を抑止し切れずに素子寿命が低下する。すなわち、活性層 3 やクラッド層 5 が CdZnO 混晶によって構成されている場合でも、キャリア障壁層 4 は MgZnO 混晶で形成することが好ましいと言える。一方において、上記 MgZnO キャリア障壁層 4 の Mg 組成比が 0.35 以上になると、欠陥の増大や相分離による結晶性の劣化が著しくなって発光効率が低下する。したがって、上記 MgZnO キャリア障壁層 4 の Mg 組成比 x は 0.35 よりも小さいことが好ましい。

10

【0045】

図 3 に、上記 MgZnO キャリア障壁層 4 の層厚と発光強度および動作電圧との関係を示す。MgZnO キャリア障壁層 4 の層厚が 1 nm 以上になると発光強度は増大するが、100 nm を越えると量子トンネル効果が低下し活性層 3 へキャリアが注入され難くなり、発光強度と動作電圧とは共に悪化する。したがって、MgZnO キャリア障壁層 4 の厚みは 1 nm ~ 100 nm の範囲にあることが好ましい。

【0046】

以下、本実施の形態において効果を最大限に得るための他の構成について述べるが、その他の実施の形態において任意に組み合わせて用いてもよい。

20

【0047】

本実施の形態における発光ダイオード素子は、固体または気体を原料として用いた分子線エピタキシー (MBE) 法、レーザ分子線エピタキシー (レーザ MBE) 法、有機金属気相成長 (MOCVD) 法等の結晶成長手法によって作製することができる。そのうちで、レーザ MBE 法が、原料ターゲットと薄膜との組成ずれが小さく、ZnGa₂O₄ 等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特に好ましい。

【0048】

また、p 型 ZnO 系半導体層にドーピングするアクセプタ不純物として、I 族元素の Li, Cu, Ag や V 族元素の N, As, P 等を用いることができるのであるが、そのうちでも N, Li および Ag が活性化率が高いので特に好ましい。さらには、N が、N₂ をプラズマ化して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好ましい。

30

【0049】

また、n 型 ZnO 系半導体層にドーピングするドナー不純物には、III 族元素の B, Al, Ga, In 等を用いることができるのではあるが、ZnO 系半導体中において活性化率が高い Ga または Al が好ましい。

【0050】

発光ダイオード素子の発光効率を向上させるには、p 型 MgCdZnO クラッド層 5 上に直接 p 型オーミック電極 7 を形成せずに、p 型コンタクト層 6 を設けて低抵抗化し、電流広がりを均一化することが好ましい。また、p 型コンタクト層 6 の材料としては、結晶性に優れてキャリア濃度を高くできる ZnO を用いることが好ましい。尚、p 型コンタクト層 6 に過剰にアクセプタ不純物をドーピングすると結晶性劣化が顕著となり、本実施の形態の効果が減少する。したがって、 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度範囲になるようドーピングすることが好ましい。

40

【0051】

基板 1 の材料としては、本実施の形態において用いた ZnO 基板以外にも、サファイア、スピネルあるいは LiGaO₂ 等の絶縁性基板や、SiC や GaN 等の導電性基板を用いることもできる。尚、上記絶縁性基板を用いる場合には、基板 1 と n 型 MgZnO クラッド層 2 との間に n 型コンタクト層を形成し、成長層の一部をエッチングして n 型コンタク

50

ト層を露出させ、その上にn型オーミック電極9を形成すればよい。その場合における上記n型コンタクト層の材料としてはp型コンタクト層6の場合と同様にZnOが適しており、ドナー不純物のドーピング濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の範囲が好ましく、更には $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で調整されることが好ましい。また、膜厚は、 $0.001 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.005 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲に調整されることが望ましい。

【0052】

また、結晶性の良好な成長層を得るためにバッファ層を形成してもよい。しかしながら、可視領域における発光効率を最大限に得るための基板としては、

10

1. ZnOとの面内格子定数差が3%以内であって、非発光中心となる欠陥を低減できる。

2. 発光波長に対応する吸収係数が低い。

3. 導電性基板であって、裏面(図1中下面)に電極を形成できる。

ことが好ましい。本実施の形態において基板1として用いたZnO単結晶は、上記の条件を全て満しているため最も好ましい。また、亜鉛面を用いることによって、p型層のキャリア活性化率が向上して抵抗の低いp型層が得られ易くなるので好ましい。

【0053】

また、上記基板1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(図1中下面)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。

20

【0054】

p型オーミック電極7としてNi, Pt, Pd, Au等を用いることができるが、中でも低抵抗で密着性の良いNiが好ましい。また、上記複数の金属材料(Ni, Pt, Pd, Au等)を合金化してp型オーミック電極7を形成してもよい。また、高い発光効率を得るためには、本実施の形態で示したように、p型オーミック電極7を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。良好なオーミック特性と高い透光性とを両立させることができる厚みとしては $5 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の範囲が好ましく、 $30 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲が更に好ましい。

【0055】

p型電極形成後にアニール処理を行うと、密着性が向上すると共に接触抵抗が低減するので好ましい。ZnO結晶に欠陥を生じさせずにアニール効果を得るには、温度は $300 \sim 400$ が好ましい。また、アニール処理における雰囲気は O_2 雰囲気中あるいは大気雰囲気中が好ましく、 N_2 雰囲気中においては逆に抵抗が増大してしまう。

30

【0056】

また、上記パッド電極8は、上記透光性p型オーミック電極7上の一部に、p型オーミック電極7よりも小さな面積で形成すれば、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。パッド電極8の材料としては、ボンディングが容易でZnO中に拡散してもドナー不純物とならないAuが好ましい。尚、p型オーミック電極7とパッド電極8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

40

【0057】

一方、上記n型オーミック電極9としては、Ti, Cr, Al等を用いることができる。中でも、低抵抗でコストの低いAlあるいは密着性の良いTiが好ましい。上記複数の金属材料(Ti, Cr, Al等)を合金化して形成してもよい。尚、Al電極は、青~紫外光の反射率が高いために裏面全面に形成しても光取り出し効率は高い。しかしながら、Al電極を任意の形状にパターンニングして露出した基板裏面をAgペースト等でリードフレームに接着しても良く、その場合にはAgの方が青~紫外光の反射率がAlより高いために好ましい。

【0058】

50

その他の構成は任意であり、本実施の形態によって限定されるものではない。

【0059】

・第2実施の形態

図4は、本実施の形態における発光ダイオード素子21の断面構造およびバンドダイアグラムである。ZnO基板11, n型MgZnOクラッド層12, ノンドープCdZnO発光層14, p型MgZnOキャリア障壁層15, p型MgZnOクラッド層16, p型ZnOコンタクト層17, 透光性p型オーミック電極18, パッド電極19およびn型オーミック電極20は、図1に示す発光ダイオード素子10におけるZnO基板1, n型MgZnOクラッド層2, ノンドープCdZnO発光層3, p型MgZnOキャリア障壁層4, p型MgZnOクラッド層5, p型ZnOコンタクト層6, 透光性p型オーミック電極7, パッド電極8およびn型オーミック電極9と同じである。

10

【0060】

本実施の形態においては、上記n型 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ クラッド層12とノンドープ $Cd_{0.1}Zn_{0.9}O$ 発光層14との間に、Gaを $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングした厚さが10nmのn型 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ キャリア障壁層13を形成している。すなわち、本実施の形態では、n型MgZnOキャリア障壁層13を形成する以外は、上記第1実施の形態と同様にして発光ダイオード素子21を作製している。

【0061】

本実施の形態における発光ダイオード素子21をチップ状に分離し、Agペーストでリードフレームに取り付けてモールドし、発光させたところ、発光ピーク波長410nmの青色発光が得られた。また、その際における20mAの動作電流時での発光強度は、上記第1実施の形態の場合に比べて30%増大した。

20

【0062】

一方、上記p型 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ キャリア障壁層15を形成せずに、n型 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ キャリア障壁層13のみにした場合には、上記第1実施の形態における上記比較例1よりも発光強度は30%増大したが、上記第1実施の形態における発光ダイオード素子10および本実施の形態における発光ダイオード素子21よりも発光強度は低下した。

【0063】

以上のことより、上記キャリア障壁層13, 15を形成することによってノンドープCdZnO発光層14へのキャリア閉じ込め性は向上するが、その効果はp型層側へ形成した方が格段に高いことが分る。

30

【0064】

・第3実施の形態

図5は、本実施の形態における発光ダイオード素子41の断面構造およびバンドギャップエネルギーである。ZnO基板31, n型MgZnOクラッド層32, n型MgZnOキャリア障壁層33, ノンドープCdZnO発光層34, p型MgZnOクラッド層36, p型ZnOコンタクト層37, 透光性p型オーミック電極38, パッド電極39およびn型オーミック電極40は、図4に示す発光ダイオード素子21におけるZnO基板11, n型MgZnOクラッド層12, n型MgZnOキャリア障壁層13, ノンドープCdZnO発光層14, p型MgZnOクラッド層16, p型ZnOコンタクト層17, 透光性p型オーミック電極18, パッド電極19およびn型オーミック電極20と同じである。

40

【0065】

本実施の形態においては、p型キャリア障壁層35を、厚さ5nmのZnOと厚さ5nmの $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ とから成る2層構造としている。すなわち、本実施の形態では、p型キャリア障壁層35を上記2層構造に形成する以外は、上記第2実施の形態と同様にして発光ダイオード素子41を作製している。

【0066】

本実施の形態における発光ダイオード素子41をチップ状に分離し、Agペーストでリードフレームに取り付けてモールドし、発光させたところ、発光ピーク波長410nmの青

50

色発光が得られた。また、その際に、上記第2実施の形態の場合に比べて、20mAの動作電流時での発光強度は10%増大し、素子寿命は30%増大した。

【0067】

上記第1実施の形態において示したように、上記p型キャリア障壁層4をZnO層のみで構成すると、活性層3の蒸発を抑止し切れず素子寿命が低下する。ところが、本実施の形態の場合のように、ZnO層とMgZnO層との多層構造とすることによって、p型キャリア障壁層35をZnO層のみやMgZnO層のみで構成した場合よりも特性が改善され、特に信頼性が向上することが分る。

【0068】

その場合、上記p型キャリア障壁層35におけるZnO層とMgZnO層との積層順は、本実施の形態の場合と逆であっても同様の効果を奏することはできるのであるが、低混晶層を活性側に形成し高混晶層をクラッド層側に形成する方がキャリアブロック効果と蒸発防止効果が共に高くなるので好ましい。

【0069】

・第4実施の形態

本実施の形態は、この発明の酸化物半導体発光素子を半導体レーザ素子で構成した場合を例を示す。図6は、本実施の形態におけるZnO系半導体レーザ素子64の斜視図および活性層近傍のバンドダイアグラムである。

【0070】

本ZnO系半導体レーザ素子64は、亜鉛面を主面としたn型ZnO単結晶基板51上に、Gaドーピング濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で厚さが0.3 μm のn型ZnOバッファ層52、Gaのドーピング濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で厚さ1 μm のn型Mg_{0.2}Zn_{0.8}Oクラッド層53、Gaドーピング濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で厚さが30nmのn型ZnO光ガイド層54、Gaドーピング濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で厚さが5nmのn型Mg_{0.15}Zn_{0.85}Oキャリア障壁層55、ノンドープ量子井戸活性層56、Nドーピング濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で厚さが5nmのp型Mg_{0.15}Zn_{0.85}Oキャリア障壁層57、Nドーピング濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で厚さ30nmのp型ZnO光ガイド層58、Nドーピング濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で厚さ1.2 μm のp型Mg_{0.2}Zn_{0.8}Oクラッド層59、Nドーピング濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で厚さ0.5 μm のp型ZnOコンタクト層60を積層して構成されている。そして、上記ノンドープ量子井戸活性層56は、2層の厚さ5nmのMg_{0.05}Zn_{0.95}O障壁層と3層の厚さ6nmのCd_{0.05}Zn_{0.95}O井戸層とを交互に積層して構成されている。

【0071】

上記p型ZnOコンタクト層60およびp型Mg_{0.2}Zn_{0.8}Oクラッド層59はリッジストライプ状にエッチング加工され、リッジストライプ側面は、Gaが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でドーピングされたMg_{0.3}Zn_{0.7}Oを含むn型電流ブロック層61によって埋め込まれている。

【0072】

また、上記n型ZnO単結晶基板51の下面上にはn型オーミック電極62が形成され、p型ZnOコンタクト層60およびn型電流ブロック層61の上にはp型オーミック電極63が形成されている。そして、n型ZnO単結晶基板51を劈開して端面ミラーを形成し、保護膜を真空蒸着した後に、素子を300 μm に分離して、本実施の形態におけるZnO系半導体レーザ素子64が得られる。

【0073】

上記構成を有するZnO系半導体レーザ素子64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た。

【0074】

比較例として、図7(a)に示すように、上記n型MgZnOキャリア障壁層55およびp型MgZnOキャリア障壁層57を形成しない他は、本実施の形態の場合同様にして半

10

20

30

40

50

導体レーザ素子を作製（比較例 2）したところ、発振閾値電流は本実施の形態の場合に比べて 50% 増大した。

【0075】

上記量子井戸活性層 56 は、高い光学利得を有して発光素子の特性を飛躍的に向上させることができる。ところが、バルク活性層に比べて厚さが薄いために注入キャリアのオーバーフローが生じ易くなる。本実施の形態によれば、n 型 MgZnO キャリア障壁層 55 および p 型 MgZnO キャリア障壁層 57 によって量子井戸活性層 56 へのキャリア閉じ込めが向上するため、量子井戸構造の高い発光効率を用いて特性に優れた半導体レーザ素子 64 を作製することができるのである。

【0076】

また、他の比較例として、図 7 (b) に示すように、上記 n 型 MgZnO クラッド層 53 と n 型 ZnO 光ガイド層 54 との間に n 型 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ キャリア障壁層 65 を形成すると共に、p 型 ZnO 光ガイド層 58 と p 型 MgZnO クラッド層 59 との間に p 型 $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ キャリア障壁層 66 を形成した他は、比較例 2 の場合と同様にして半導体レーザ素子を作製（比較例 3）したところ、発振閾値電流は本実施の形態の場合に比べて 10% 増大した。

【0077】

本実施の形態の半導体レーザ素子 64 は、上記 n 型 MgZnO キャリア障壁層 55 および p 型 MgZnO キャリア障壁層 57 が量子井戸活性層 56 に接するように形成されているため、比較例 3 の構造に比べて量子井戸活性層 56 へのキャリア閉じ込め率が高く、発振閾値電流が低くなると考えられる。

【0078】

また、他の比較例として、図 7 (c) に示すように、上記 n 型 MgZnO キャリア障壁層 55 および p 型 MgZnO キャリア障壁層 57 の組成を $Mg_{0.25}Zn_{0.75}O$ とした他は、本実施の形態の場合と同様にして半導体レーザ素子を作製（比較例 4）したところ、発振閾値電流は本実施の形態の場合に比べて 5% 増大し、素子寿命が 10% 短くなった。

【0079】

本実施の形態の半導体レーザ素子 64 は、上記 n 型 MgZnO キャリア障壁層 55 および p 型 MgZnO キャリア障壁層 57 が量子井戸活性層 56 に接するように形成されており、キャリア障壁層 55, 57 のバンドギャップエネルギーがクラッド層 53, 59 より小さくても、量子井戸活性層 56 へのキャリア閉じ込め率が高い。従って、キャリア障壁層の Mg 組成比を比較例 4 の「0.25」から「0.15」に下げて結晶性を向上させることができ、発振閾値電流の低減と素子寿命の向上とを共に実現することができるのである。

【0080】

尚、本実施の形態のように n 型 ZnO 単結晶基板 51 を用いた場合には、十分高品質な ZnO 系半導体層をエピタキシャル成長させることができるので、n 型 ZnO バッファ層 52 を形成しなくても本実施の形態の効果に影響することはない。また、活性層が量子井戸構造では無い半導体レーザ素子の場合においても本実施の形態の効果奏することができ

【0081】

・第 5 実施の形態

図 8 は、本実施の形態の ZnO 系半導体レーザ素子における活性層近傍のバンドダイアグラムである。本実施の形態の半導体レーザ素子は、上記第 4 実施の形態の半導体レーザ素子 64 における n 型 MgZnO キャリア障壁層 55 および p 型 MgZnO キャリア障壁層 57 の Mg 組成比が一定では無く、ZnO 光ガイド層 54, 58 側から量子井戸活性層 56 側に向って小さくなるような傾斜を持たせた他は、上記第 4 実施の形態の場合と同様にして半導体レーザ素子を作製している。

【0082】

10

20

30

40

50

本実施の形態における半導体レーザ素子は、上記n型MgZnOキャリア障壁層55'およびp型MgZnOキャリア障壁層57'の成長条件を、傾斜的に変化させている。そのために、急峻に変化させた上記第4実施の形態の場合に比べて結晶欠陥が低減し、素子寿命を30%向上させることができる。

【0083】

・第6実施の形態

本実施の形態における半導体レーザ素子は、上記第4実施の形態の半導体レーザ素子64のn型MgZnOキャリア障壁層55およびp型MgZnOキャリア障壁層57におけるMg組成比だけでは無く、不純物ドーピング濃度にも図8と同様の傾斜を持たせた他は、上記第4実施の形態の場合と同様にして半導体レーザ素子を作製している。

10

【0084】

本実施の形態における半導体レーザ素子は、上記n型MgZnOキャリア障壁層およびp型MgZnOキャリア障壁層のMg組成比に加えてドーピング条件も傾斜的に変化させているので、上記第5実施の場合に比べて更に結晶欠陥が低減し、素子寿命を10%向上させることができる。

【0085】

【発明の効果】

以上より明らかなように、この発明の酸化物半導体発光素子は、ZnO系半導体で構成された活性層とZnO系半導体で構成されたn型クラッド層との間、または、上記活性層とZnO系半導体で構成されたp型クラッド層との間、の少なくとも何れか一方に、バンドギャップエネルギーが大きい $Mg_xZn_{1-x}O$ ($0 < x < 1$)を含むキャリア障壁層を備えたので、上記活性層からのキャリアオーバーフローを上記キャリア障壁層によって効果的に抑止することができる。

20

【0086】

さらに、上記キャリア障壁層をp型層側に形成した場合には、p型キャリア障壁層は、上記p型クラッド層を成長させる際における上記活性層の蒸発防止層としての役割をも兼ねることができる。したがって、ZnOを用いた蒸発防止層よりも優れた結晶性を得ることができる。

【0087】

すなわち、この発明によれば、酸化物半導体発光素子の発光効率を格段に向上させることができ、優れた信頼性を実現することが可能になる。

30

【0088】

また、上記キャリア障壁層を組成が異なる2層以上の積層構造にすれば、例えばZnOと $Mg_xZn_{1-x}O$ との積層構造にすることによって、キャリアブロック効果と活性層の蒸発防止効果とを更に向上することができる。

【0089】

また、上記活性層とクラッド層との間に光ガイド層を備えると共に、上記キャリア障壁層を上記活性層と光ガイド層との間に形成すれば、上記光ガイド層へのキャリアオーバーフローを抑止することができる。したがって、上記キャリア障壁層を上記クラッド層と光ガイド層との間に形成した場合よりも、更にキャリア閉じ込め効果を向上できる。

40

【0090】

その際に、上記キャリア障壁層を構成する $Mg_xZn_{1-x}O$ におけるバンドギャップエネルギーを隣接する上記光ガイド層のバンドギャップエネルギーよりも大きくすれば、上記活性層からクラッド層へのキャリアオーバーフローを上記キャリア障壁層によって十分抑止することができる。したがって、上記キャリア障壁層のバンドギャップエネルギーをクラッド層よりも小さくすることが可能になり、成長条件の急峻な変化を緩和して結晶欠陥の増殖等を抑止し、発光特性および寿命の向上を図ることができる。

【0091】

また、上記キャリア障壁層の厚みは、動作電圧を上昇させることなく高い光閉じ込め効果が得られるので、1nm~100nmであることが望ましい。

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の酸化物半導体発光素子の一例としての発光ダイオード素子における断面構造およびバンドダイアグラムを示す図である。

【図 2】図 1 における発光ダイオード素子と比較例 1 とに関するバイアス電圧印加の有無におけるバンドダイアグラム変化を示す図である。

【図 3】図 1 における Mg Zn O キャリア障壁層の層厚と発光強度および動作電圧との関係を示す図である。

【図 4】図 1 とは異なる発光ダイオード素子の断面構造およびバンドダイアグラムを示す図である。

【図 5】図 1 および図 4 とは異なる発光ダイオード素子の断面構造およびバンドダイアグラムを示す図である。 10

【図 6】この発明の酸化物半導体発光素子の一例としての Zn O 系半導体レーザ素子の斜視図および活性層近傍のバンドダイアグラムを示す図である。

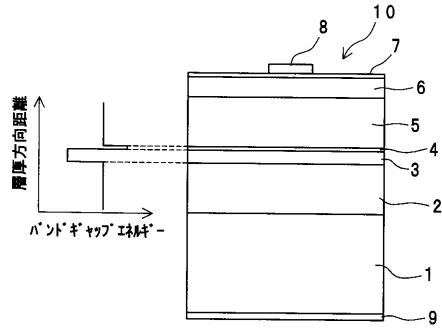
【図 7】図 6 に示す Zn O 系半導体レーザ素子との比較例における活性層近傍のバンドダイアグラムを示す図である。

【図 8】図 6 とは異なる Zn O 系半導体レーザ素子における活性層近傍のバンドダイアグラムを示す図である。

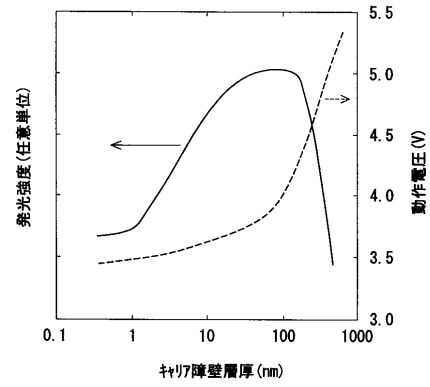
【符号の説明】

- 1, 11, 31 ... Zn O 基板、
- 2, 12, 32, 53 ... n 型 Mg Zn O クラッド層、 20
- 3, 14, 34 ... ノンドープ Cd Zn O 発光層、
- 4, 15, 57, 57', 66 ... p 型 Mg Zn O キャリア障壁層、
- 5, 16, 36, 59 ... p 型 Mg Zn O クラッド層、
- 6, 17, 37, 60 ... p 型 Zn O コンタクト層、
- 7, 18, 38 ... 透光性 p 型オーミック電極、
- 8, 19, 39 ... パッド電極、
- 9, 20, 40, 62 ... n 型オーミック電極、
- 10, 21, 41 ... 発光ダイオード素子、
- 13, 33, 55, 55', 65 ... n 型 Mg Zn O キャリア障壁層、
- 35 ... p 型キャリア障壁層、 30
- 51 ... n 型 Zn O 単結晶基板、
- 52 ... n 型 Zn O バッファ層、
- 54 ... n 型 Zn O 光ガイド層、
- 56 ... ノンドープ量子井戸活性層、
- 58 ... p 型 Zn O 光ガイド層、
- 61 ... n 型電流ブロック層、
- 63 ... p 型オーミック電極、
- 64 ... Zn O 系半導体レーザ素子。

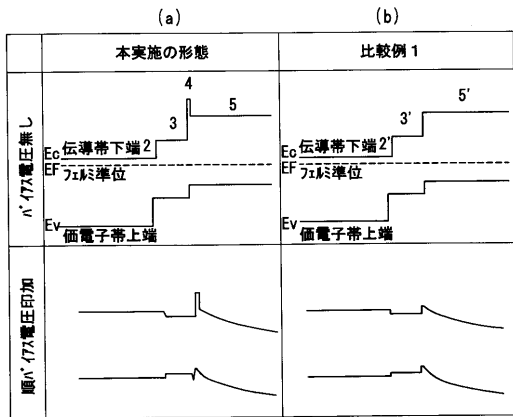
【図1】



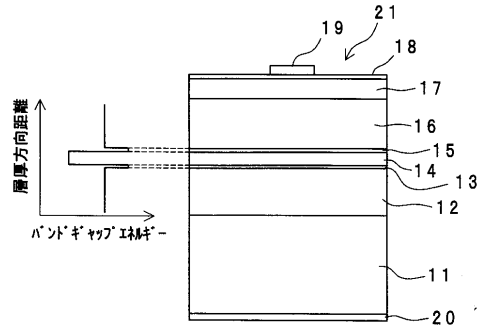
【図3】



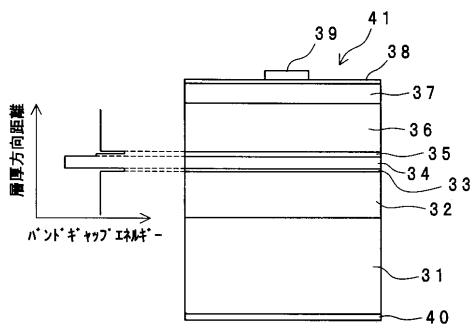
【図2】



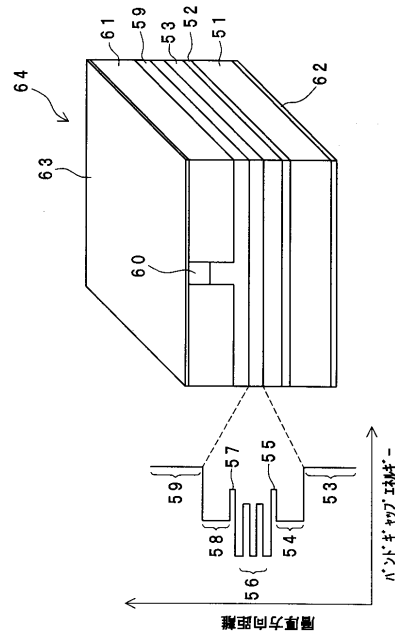
【図4】



【図5】

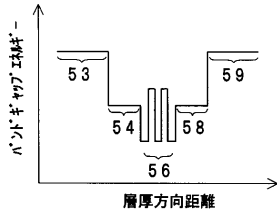


【図6】

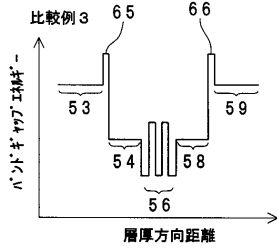


【 図 7 】

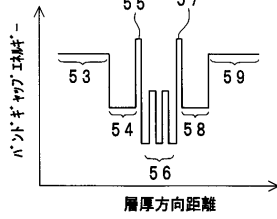
(a) 比較例 2



(b) 比較例 3



(c) 比較例 4



【 図 8 】

