

(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2008-244387

(P2008-244387A)

(43) 公開日 平成20年10月9日(2008.10.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 L 33/00 (2006.01)</b>	HO 1 L 33/00 D	3 K 1 0 7
<b>HO 5 B 33/14 (2006.01)</b>	HO 5 B 33/14 Z	4 H 0 0 1
<b>HO 5 B 33/10 (2006.01)</b>	HO 5 B 33/10	5 F 0 4 1
<b>HO 1 L 51/50 (2006.01)</b>	HO 5 B 33/22 C	
<b>HO 5 B 33/28 (2006.01)</b>	HO 5 B 33/28	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-86470 (P2007-86470)  
 (22) 出願日 平成19年3月29日 (2007. 3. 29)

(71) 出願人 504155293  
 国立大学法人島根大学  
 島根県松江市西川津町1060  
 (74) 代理人 100116861  
 弁理士 田邊 義博  
 (72) 発明者 藤田 恭久  
 島根県松江市奥谷町69-2  
 Fターム(参考) 3K107 AA06 BB02 CC07 CC12 CC42  
 CC45 DD22 DD24 DD27 DD29  
 DD46X DD46Y DD54 DD56 DD57  
 DD71 DD85 FF14 FF15 GG04  
 GG28  
 4H001 CA02 CA04 CF02  
 5F041 AA14 AA42 CA22 CA41 CA67  
 CA84 CA88

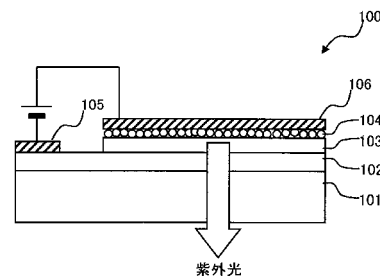
(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛系発光素子

(57) 【要約】

【課題】 低コストで大面積の発光素子を容易に作成できること。

【解決手段】 透明な基板101上に、ZnO系透明導電膜102、n型ZnO薄膜103、正孔輸送層または発光層であるZnO粒子層104、電極106が順に積層した構造を有する発光素子100であって、ZnO粒子層104が、窒素濃度が $10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり粒子サイズが50nm~500nmである酸化亜鉛の結晶粒子を焼結した半導体層であることを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

n 型酸化亜鉛系薄膜と正孔輸送層または発光層である酸化亜鉛粒子層とを焼結した接合を有することを特徴とする酸化亜鉛系発光素子。

## 【請求項 2】

基板上に、第 1 の導電膜、n 型酸化亜鉛系薄膜、正孔輸送層または発光層である酸化亜鉛粒子層、第 2 の導電膜が順に積層した構造を有することを特徴とする酸化亜鉛系発光素子。

## 【請求項 3】

基板上に、第 1 の導電膜、n 型酸化亜鉛系薄膜、正孔輸送層または発光層である酸化亜鉛粒子層、p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  薄膜（ただし  $x = 0 \sim 0.3$ ）、第 2 の導電膜が順に積層した構造を有することを特徴とする酸化亜鉛系発光素子。

10

## 【請求項 4】

酸化亜鉛粒子層は、窒素濃度が  $10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり粒子サイズが  $50 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$  である酸化亜鉛の結晶粒子を焼結させた半導体層であることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の酸化亜鉛系発光素子。

## 【請求項 5】

基板が近紫外光または可視光に対して透明であり、第 1 の導電膜が n 型酸化亜鉛系透明導電膜であり、第 2 の導電膜が金属膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子。

20

## 【請求項 6】

基板が近紫外光または可視光に対して透明であり、第 1 の導電膜が n 型酸化亜鉛系透明導電膜であり、第 2 の導電膜が酸化インジウム錫系透明導電膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子。

## 【請求項 7】

第 1 の導電膜が金属膜であり、第 2 の導電膜が酸化インジウム錫系透明導電膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子。

## 【請求項 8】

n 型酸化亜鉛系薄膜が n 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  薄膜（ただし  $x = 0 \sim 0.3$ ）であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子。

30

## 【請求項 9】

基板上に、金属膜、n 型酸化亜鉛薄膜または絶縁膜、酸化亜鉛粒子層、n 型酸化亜鉛系透明導電膜または絶縁膜が順に積層した構造を有することを特徴とする酸化亜鉛系発光素子。

## 【請求項 10】

酸化亜鉛粒子層は、窒素濃度が  $10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり粒子サイズが  $50 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$  である酸化亜鉛の結晶粒子により形成されていることを特徴とする請求項 9 に記載の酸化亜鉛系発光素子。

## 【請求項 11】

酸化亜鉛粒子層は、酸化亜鉛の結晶粒子の焼結により形成されていることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の酸化亜鉛系発光素子。

40

## 【請求項 12】

酸化亜鉛粒子層が単層の粒子からなることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子。

## 【請求項 13】

酸化亜鉛粒子は、酸素ガスと窒素ガスとを含む混合ガスを雰囲気ガスとし、その中で亜鉛をアーク放電を用いて蒸発させることにより製造されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、酸化亜鉛系発光素子に関し、特に、窒素ドーパされた安価に製造できる p 型酸化亜鉛結晶粒子を用いた発光素子に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

照明装置の主流である蛍光灯は、放電管の中の水銀からの紫外光を蛍光体に照射して光らせるものであり、環境面や寿命に問題がある。これを解決するために窒化ガリウム系 p n 接合発光ダイオードと蛍光体を組み合わせた白色発光ダイオードの高効率化の研究が行われている。しかしながら、高価な単結晶基板を用いる必要があるために高コストとなり蛍光灯の置き換えは望めない。また、MIS 型 (Metal Insulator Semiconductor) 型の無機エレクトロルミネッセンス素子は大面積化が容易であるが高電圧が必要で寿命が短く、輝度が低くいために照明装置等に用いることはできなかった。

10

## 【 0 0 0 3 】

一方、材料として安価である酸化亜鉛 (ZnO) を用いた発光ダイオードも研究されている。ZnO は室温で他の半導体と異なり励起子 (電子とホールが互いに束縛した状態) が存在できるため、励起子の再結合による近紫外域 (約 380 nm) での極めて高効率な発光が可能である。しかし、p 型 ZnO 薄膜の成長が難しいために実用的な発光素子は開発されていない。ZnO を用いた発光素子としては、たとえば、特開 2001 210865 号公報「発光素子およびその製造方法」では、ZnO 微粒子を用いた発光素子に関する技術開示がある。この発明によれば、素子を低電圧の直流電流で容易に動作させることが可能となり、また、基板を任意に選択することもできるという利点がある。

20

## 【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2001 210865 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 307151 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 348244 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 079518 号公報

【特許文献 5】特開 2005 - 060145 号公報

【非特許文献 1】D.C.Look, D.C.Reynolds, C.W.Litton, R.L.Jones, D.B.Eason and G.Cantwell: APPLIED PHYSICS LETTERS Vol.81, No.10 02/09/2002

30

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、従来の技術では以下の問題点があった。

特開 2001 210865 号公報に開示される技術は、ZnO 微粒子を用いるものであるが、これは、酸素欠損による n 型 ZnO 微粒子、または、n 型不純物を含む ZnO 微粒子に基づくものである。n 型 ZnO 微粒子では、発光素子に適したキャリア濃度と発光特性を持つような結晶性のよいものを作成することは困難であり、発光強度の強い発光素子を得にくいという問題点があった。

40

## 【 0 0 0 6 】

また、上記特許は電子輸送層に ZnO (n 型 ZnO) を使うことが前提であり、p n 接合を形成して ZnO 微粒子で光らせるためには ZnO よりバンドギャップの大きなホール輸送層 (たとえば p 型 GaN) が必要となる。ここで、p 型 GaN 等のバンドギャップの大きな p 型半導体は実際には単結晶基板上に高温で成長させる必要があり、コスト高を招来してしまう。また、n 型 ZnO 微粒子は基本的に欠陥から電子を供給するため、結晶性が悪く、発光層には適さないといった原理的な問題点があった。

## 【 0 0 0 7 】

本発明は上記に鑑みてなされたものであって、低コストで大面積の発光素子を容易に作成できることを目的とする。すなわち、p 型層に結晶性の良い窒素ドーパされた ZnO 微粒子を用いて、スパッタ等で簡単に作出できる n 型薄膜とともに、純粋な ZnO 系の LE

50

Dを安価に提供することを目的とする。また、MIS型エレクトロルミネッセンス素子においても結晶性の良いZnO微粒子を用いることにより、低電圧で高輝度な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】

【0008】

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の酸化亜鉛系発光素子は、n型酸化亜鉛系薄膜と正孔輸送層または発光層である酸化亜鉛粒子層とを焼結した接合を有することを特徴とする。

【0009】

また、請求項2に記載の酸化亜鉛系発光素子は、基板上に、第1の導電膜、n型酸化亜鉛系薄膜、正孔輸送層または発光層である酸化亜鉛粒子層、第2の導電膜が順に積層した構造を有することを特徴とする。

10

【0010】

また、請求項3に記載の酸化亜鉛系発光素子は、基板上に、第1の導電膜、n型酸化亜鉛系薄膜、正孔輸送層または発光層である酸化亜鉛粒子層、p型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜（ただし $x = 0 \sim 0.3$ ）、第2の導電膜が順に積層した構造を有することを特徴とする。

【0011】

また、請求項4に記載の酸化亜鉛系発光素子は、請求項1、2または3に記載の酸化亜鉛系発光素子において、酸化亜鉛粒子層が、窒素濃度が $10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり粒子サイズが $50 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ である酸化亜鉛の結晶粒子を焼結させた半導体層であることを特徴とする。

20

【0012】

なお、この大きさのZnO粒子であれば、構造はアモルファスでなく、結晶粒子は単結晶であるため、単に微粒子と呼ぶこともできる。ここでは、適宜、微粒子または結晶粒子と称することとする。

【0013】

また、請求項5に記載の酸化亜鉛系発光素子は、請求項1～4のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子において、基板が近紫外光または可視光に対して透明であり、第1の導電膜がn型酸化亜鉛系透明導電膜であり、第2の導電膜が金属膜であることを特徴とする。

30

【0014】

また、請求項6に記載の酸化亜鉛系発光素子は、請求項1～4のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子において、基板が近紫外光または可視光に対して透明であり、第1の導電膜がn型酸化亜鉛系透明導電膜であり、第2の導電膜が酸化インジウム錫系透明導電膜であることを特徴とする。

【0015】

また、請求項7に記載の酸化亜鉛系発光素子は、請求項1～4のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子において、第1の導電膜が金属膜であり、第2の導電膜が酸化インジウム錫系透明導電膜であることを特徴とする。

40

【0016】

また、請求項8に記載の酸化亜鉛系発光素子は、請求項1～7のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子において、n型酸化亜鉛系薄膜がn型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜（ただし $x = 0 \sim 0.3$ ）であることを特徴とする。

【0017】

また、請求項9に記載の酸化亜鉛系発光素子は、基板上に、金属膜、n型酸化亜鉛薄膜または絶縁膜、酸化亜鉛粒子層、n型酸化亜鉛系透明導電膜または絶縁膜が順に積層した構造を有することを特徴とする。

【0018】

また、請求項10に記載の酸化亜鉛系発光素子は、請求項8に記載の酸化亜鉛系発光素子

50

において、酸化亜鉛粒子層が、窒素濃度が  $10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり粒子サイズが  $50 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$  である酸化亜鉛の結晶粒子により形成されていることを特徴とする。

【0019】

また、請求項11に記載の酸化亜鉛発光素子は、請求項8または9に記載の酸化亜鉛系発光素子において、酸化亜鉛粒子層が、酸化亜鉛の結晶粒子の焼結により形成されていることを特徴とする。

【0020】

また、請求項12に記載の酸化亜鉛発光素子は、請求項1～11のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子において、酸化亜鉛粒子層が単層の粒子からなることを特徴とする。

10

【0021】

また、請求項13に記載の酸化亜鉛発光素子は、請求項1～12のいずれか一つに記載の酸化亜鉛系発光素子において、酸化亜鉛粒子は、酸素ガスと窒素ガスとを含む混合ガスを雰囲気ガスとし、その中で亜鉛をアーク放電を用いて蒸発させることにより製造されたものであることを特徴とする。なお、この技術は本願発明者による特開2005-60145に詳細に記述されている。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、ガラス等の基板の上に、安価なp型のZnO結晶粒子とn型薄膜とによりpn接合を形成し、高輝度かつ大面積な近紫外-青色発光素子を提供できる。また、安価なZnO結晶粒子からMIS型のエレクトロルミネッセンス素子を形成することにより低電圧で発光する高輝度な平面型の白色照明装置を提供できる。従来の高輝度発光ダイオードのように高価な単結晶基板が不要となるため安価であって、大面積化が容易であるため、一般照明装置の用途に対して、その効果は絶大である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明者は、従来緑色発光する結晶性の悪いZnO粒子が酸素欠損に起因してn型になることに着目し、高品質ZnO粒子の生成に取り組んだ。その結果、酸素ガスと窒素ガスとを含む混合ガスの雰囲気下で亜鉛をアーク放電により蒸発させると、粒子中に窒素をアクセプタとして取り込み、かつ、発光特性が単結晶薄膜に匹敵する高品質なZnO微粒子が生成できることを見出した。そして、この微粒子を用いた発光素子について鋭意検討した結果、高輝度で発光する発光素子の構造を見出した。本発明は、こうした知見に基づいて成されたものである。

30

【0024】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳細に説明する。

図1は、本発明の一構成例を示した発光素子の模式図である。図において、発光素子100は、透明な基板101の上にZnO系透明導電膜102が形成され、その上にn型ZnO薄膜103が形成された構造を有している。そして、さらに、n型ZnO系薄膜103の上に、p型ZnO微粒子を単層並べ、これを焼結してZnO粒子層104が形成されている。ZnO系透明導電膜102とZnO粒子層104には電極105と電極106を設けている。

40

【0025】

発光素子100は、図示したように、基板101側が透明であるので面発光が可能である。

【0026】

ここで、透明な基板101としては、たとえば、ガラス基板や、樹脂基板を挙げることができる。本発明では、基板101とn型ZnO薄膜103の間に、低温形成可能なZnO系透明導電膜102を設けている。このため、基板の選択肢を広げることにも可能となる。

50

## 【0027】

ZnO系透明導電膜102の例としては、ガリウムドープZnO膜を挙げることができ、電極105の形成のし易さと光の透過性の観点からその厚みは、たとえば、5%ガリウムドープZnO膜を用いる場合には、50~200nmとするのが好ましい。

## 【0028】

また、ZnO系透明導電膜102に入れる不純物としてはアルミニウム等のIII族元素やフッ素等のVII族元素(ハロゲン)であっても良い。また、ZnO系透明導電膜102として上記不純物を含んだ $Mg_xZn_{1-x}O$ 混晶薄膜(ただし $X=0\sim0.3$ )を用いることもできる。Mgの添加により透明導電膜102の吸収端が短波長側にシフトするためZnO粒子層104からの発光が吸収の吸収が少なくなる。なお、透明な基板101上へのZnO系透明導電膜102の形成方法は、マグネトロンスパッタリング法やCVD法を挙げることができるが、従来の既知の方法を種々採用することができる。

10

## 【0029】

n型ZnO系薄膜103の例としては、ガリウムまたはアルミニウムをドープしたZnOを用いることができる。本デバイスでは結晶性の良いZnO粒子層104が主な発光層として働くためn型ZnO系薄膜103は単結晶である必要はなく薄膜の形成方法としては、マグネトロンスパッタリング法やCVD法などの安価な方法で製造できる。n型ZnO薄膜は、単結晶、多結晶、非晶質、微粒子あるいはこれらを複合したものの中のいずれをも用いることができる(他の例においても同様である)。

20

## 【0030】

また、n型ZnO系薄膜103としては、マグネトロンスパッタリング法やCVD法、あるいはZnO微粒子とMgO微粒子の混合粒子を塗布して焼結して成膜できるn型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 混晶薄膜(ただし $X=0\sim0.3$ )を用いることもできる。ここで $X=0$ の場合はn型ZnOとなる。

## 【0031】

一方、 $X=0$ でない場合にはn型ZnO系薄膜が、ZnOよりも禁制体幅の大きなもの(n型 $Mg_xZn_{1-x}O$ の薄膜)となり、ヘテロ接合が形成される。したがって、結晶性の良いZnO粒子層で電子とホールが再結合し、より発光効率を高くすることができる。なお、 $X$ が0.3より大きくなるとZnO(ウルツ鉱型)、MgO(岩塩型)の結晶構造の違いから混晶が成り立たなくなるため発光素子としては不適である。

30

## 【0032】

ZnO粒子層104は、窒素濃度が $10^{16}cm^{-3}\sim10^{20}cm^{-3}$ であり粒子サイズが50nm~500nmであるp型ZnOの結晶粒子が焼結した半導体層である。この半導体層は、単層、すなわち、ZnO微粒子が最密に一層充填されて焼結されているが、粒子が総て同一形状でなく、径にもばらつきが生じているのが通常であるため、おおよそ単層と見なせることを含むものとする。なお、単層(または単層と見なせる層)であるほうが、欠陥が少なくなるため好適な発光特性を有する。また、ZnO微粒子同士は必ずしも最密に接合している必要はなく、離散的に分布していても、n型ZnO薄膜と焼結されていればpn接合として働く。

## 【0033】

このZnO微粒子は、酸素ガスと窒素ガスとを含む混合ガスを雰囲気ガスとし、その中で亜鉛を加熱して蒸発させることにより製造することができる。酸素ガスと窒素ガスを含む混合ガスは、たとえば空気と同様の4:1のモル比のガスを用いることができる。加熱して蒸発させる方法としては、たとえばアーク放電を用いる方法を挙げることができる。混合ガスの総圧は、ガス中蒸発法による場合にはアーク放電を生じ易くするため、たとえば、 $20\times10^3[Pa]$ とすることができる。原料としては、濃度の高くない亜鉛インゴット、たとえば4N(純度99.99%)を用いることができ、このような純度の低い安価なインゴットであっても、高品質なp型ZnO粒子結晶が得られる。

40

## 【0034】

上記の方法により窒素ドープされたZnO結晶粒子が生成されるが、窒素濃度が $10^{17}$

50

$10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であり粒子サイズが  $50 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$  となるように、適宜製造条件を設定するものとする。なお、単分散、すなわち、粒径が概ね揃うように制御して製造されたものであることが好ましい。窒素濃度を上記範囲とするのは、窒素濃度が  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  未満であると、ホールの輸送が不十分となり、また、 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上であると、欠陥を生成し、発光特性が悪化するからである。また、粒子サイズを上記範囲とするのは、粒子サイズが  $50 \text{ nm}$  を下回ると結晶表面が欠陥として働き発光特性が劣化し、 $500 \text{ nm}$  以上では、多結晶体になり、粒子の内部に欠陥を含むようになるため発光特性が悪化するためである。好ましくは  $100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$  である。図 2 は、このようにして製造された窒素ドープ型  $\text{ZnO}$  結晶粒子の電子顕微鏡写真を示した図である。上記製法による結晶粒子は結晶性が極めてよく、MBE 法（分子線エピタキシャル成長法）により窒素をドープした超高品質な  $\text{ZnO}$  単結晶薄膜の発光特性（非特許文献 1）と同程度の特性が得られる。

10

## 【0035】

$\text{ZnO}$  粒子層 104 は、窒素ドープ型  $\text{ZnO}$  微粒子の分散液を用いて、 $n$  型  $\text{ZnO}$  薄膜 103 の上で塗布して焼結する。 $\text{ZnO}$  結晶粒子は通常は凝集した状態であるため、各種アルコール等の有機溶媒にボールミル法等を用いて分散させる。塗布に関しては、たとえば、ディップコート法やスピンコート法、印刷法、インクジェット法等を用いることができる。また、焼結温度としては、空气中で  $600 \times 10 \text{ min}$  とすることができる。耐熱性のない基板を用いる場合には、パルスレーザで表面のみ焼結することもできる。

20

## 【0036】

電極として用いる金属は、金、アルミニウム、白金、チタン、ニッケルあるいはこれらの複合膜であってもよいし合金であってもよい。

## 【0037】

図 3 は、図 1 で説明した型の発光素子の発光の様子を示した図である。発光素子 100（および後述する発光素子 200、300、400、500 では）は  $pn$  接合型の発光素子であり、紫外域にピークを持ち、図では可視光部分の青色として観測されている。図 4 は、その電気特性を示したグラフである。図では横軸が電圧を示し、縦軸は電流を示す。図示したように、発光素子 100 は、 $pn$  接合による整流性を有することがわかる。

## 【0038】

なお、図 5 に、 $\text{ZnO}$  微粒子を複数層に形成した  $\text{ZnO}$  粒子層 104' を有する発光素子 100' の構成例を示す。層の厚みとしては、 $0.1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$  程度が好ましい。

30

## 【0039】

この他、 $\text{ZnO}$  粒子層 104 と電極 106 との間に透明導電膜を介在させることができる。これにより、両面発光が可能となる。図 6 は、 $\text{ZnO}$  粒子層 104 と電極 106 との間に透明導電膜を介在させた発光素子 200 の例を示した図である。ここで、透明導電膜として、酸化インジウム錫（ITO）系透明導電膜 108 を挙げることができる。これは、 $p$  型であり陽極側に用いられる。酸化インジウム錫系透明導電膜 108 は、印刷により成膜できるので低コストで済み、廃材も削減できるというメリットを有する。

40

## 【0040】

また、同様に  $\text{ZnO}$  粒子層 104 を挟み込む型として、 $\text{ZnO}$  粒子層 104 の下面に  $n$  型  $\text{MgZnO}$  薄膜層 112、上面に  $p$  型  $\text{MgZnO}$  薄膜層 107 を設けることもできる（図 7 参照）。図では、発光素子 300 は、電極 106 のため、基板 101 側から発光する。このとき、一方または両方の薄膜層において、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 0.3$ ) とすることができる。この場合、ダブルヘテロ構造を形成して電子とホールが  $\text{ZnO}$  粒子層 104 に閉じ込められて再結合するため極めて効率の良い発光が可能となる。

## 【0041】

また、基板 101 上を導電膜として電極 105 で被覆し、この上に  $n$  型  $\text{ZnO}$  薄膜 103 を設ける場合には、反対側（図でいう上側）に発光面を設けるようにする。図 8 は、透明の基板 101 上を導電膜とした場合の発光素子 400 の例を示した図である。この例で

50

は、基板が透明である必要がないので、ZnO系透明導電膜102は不要であり、また、基板101も透明である必要はない。なお、図9に示したように、透明な基板109上に酸化インジウム錫系透明導電膜108を形成し、n型ZnO薄膜103との間にp型ZnO粒子層104を挟み込み焼結させた発光素子500の態様であってもよい。

#### 【0042】

以上の例はpn接合によるものであるが、npn接合にして発光させることもできる。図10は、発光素子600の構成例を示した図である。図において、発光素子600は、基板101上に、金属膜(電極105)、n型ZnO薄膜103、ZnO粒子層110、n型ZnO系透明導電膜111、透明な基板109を、順に積層させた構造を有する。npn接合では、高電界がかかるために白色光が観測される。この発光は、高電界がかかるために、欠陥や不純物順位が励起されたものと推定される。なお、このnpn接合の場合は、必ずしもZnO粒子層104では焼結は必要ないが、焼結により上下の層との結合が形成され、密着性や耐久性に優れたものにすることができる。また、n型半導体の代わりに10nm~100nm程度の厚さの絶縁膜を用いてMIS構造を形成しても電流が流れないため同様の効果が得られる。従来粉体を用いたMIS構造の無機エレクトロルミネッセンス素子では、100V~200Vの高電圧が必要で、輝度も低く、寿命が短いのが欠点であったが、図10に示したデバイスは、10Vでも高輝度な発光が可能であり、長寿命も期待できるため、照明装置などへの応用範囲が広がる。

10

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0043】

本発明によれば、単結晶基板を用いずに高輝度な紫外光または白色光の発光素子が得られるため、大面積な紫外または白色の発光ダイオードやエレクトロルミネッセンスデバイスを安価に提供できるようになる。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0044】

【図1】本発明の一構成例を示した発光素子の模式図である。

【図2】窒素ドーパ型ZnO結晶粒子の電子顕微鏡写真を示した図である。

【図3】図1で説明した型の発光素子の発光の様子を示した図である。

【図4】図1で説明した型の発光素子の電気特性を示したグラフである。

【図5】ZnO微粒子を複数層に形成したZnO粒子層を有する発光素子の構成例を示す。

30

【図6】p型ZnO粒子層と電極との間に透明導電膜を介在させた発光素子の例を示した図である。

【図7】p型ZnO粒子層を挟み込む型として、p型ZnO粒子層の上面にp型MgZnO薄膜層を設けた発光素子の構成例である。

【図8】透明の基板上を導電膜とした場合の発光素子の例を示した図である。

【図9】透明な基板上に酸化インジウム錫系透明導電膜を形成し、n型ZnO薄膜との間にp型ZnO粒子層を挟み込み焼結させた発光素子の構成例を示した図である。

【図10】npn型発光素子の構成例を示した図である。

40

#### 【符号の説明】

#### 【0045】

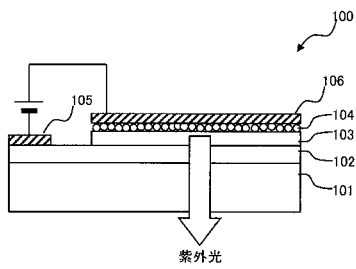
100、100'、200、300、400、500、600 発光素子  
 101 基板  
 102 ZnO系透明導電膜  
 103 n型ZnO(系)薄膜  
 104 ZnO粒子層(p型)  
 105 電極  
 106 電極  
 107 p型MgZnO薄膜層  
 108 酸化インジウム錫系透明導電膜(ITO)

50

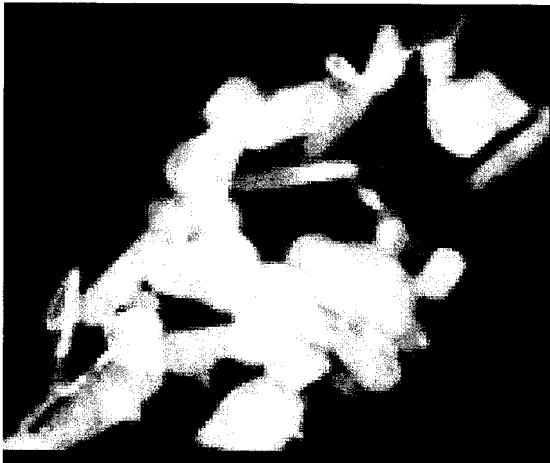


- 1 0 9 基板
- 1 1 0 ZnO 粒子層
- 1 1 1 n 型 ZnO 系透明導電膜

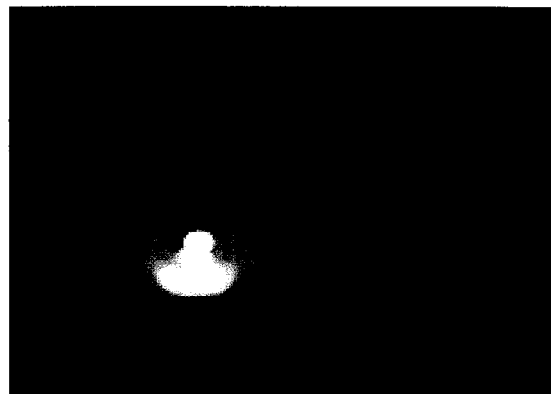
【 图 1 】



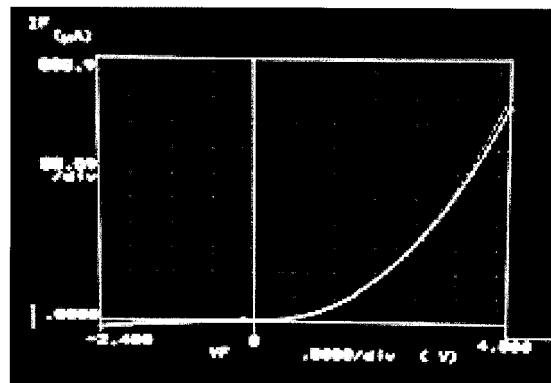
【 图 2 】



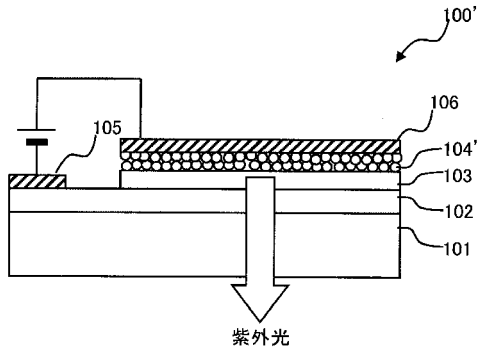
【 图 3 】



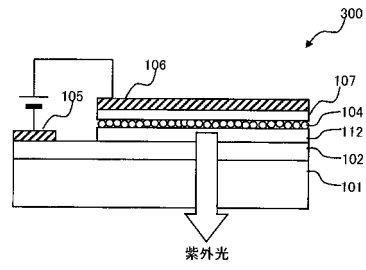
【 图 4 】



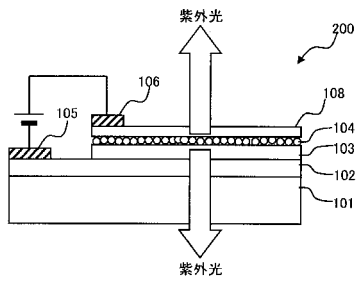
【 图 5 】



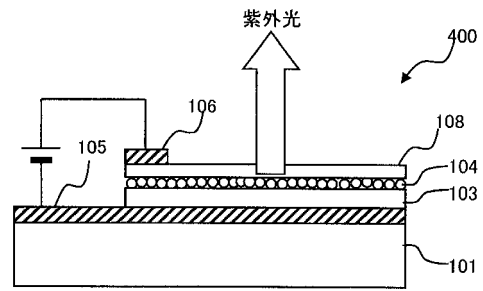
【 图 7 】



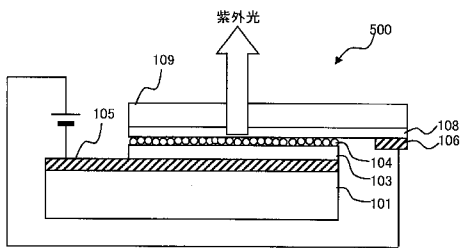
【 图 6 】



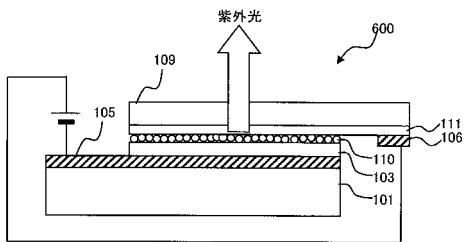
【 图 8 】



【 图 9 】



【 图 10 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>C 0 9 K</i>	<i>11/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i> 11/00	F
<i>C 0 9 K</i>	<i>11/54</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i> 11/54	C P B
<i>C 0 9 K</i>	<i>11/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K</i> 11/08	B
			<i>C 0 9 K</i> 11/08	A