

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4603370号
(P4603370)

(45) 発行日 平成22年12月22日 (2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日 (2010.10.8)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 33/02 (2010.01) HO 1 L 33/00 1 0 0
 HO 1 S 5/32 (2006.01) HO 1 S 5/32

請求項の数 10 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-10248 (P2005-10248)	(73) 特許権者	509240974
(22) 出願日	平成17年1月18日 (2005.1.18)		創世理工株式会社
(65) 公開番号	特開2006-202826 (P2006-202826A)		東京都港区元麻布3-2-19
(43) 公開日	平成18年8月3日 (2006.8.3)	(74) 代理人	100094112
審査請求日	平成19年12月5日 (2007.12.5)		弁理士 岡部 譲
審判番号	不服2009-8663 (P2009-8663/J1)	(74) 代理人	100064447
審判請求日	平成21年4月22日 (2009.4.22)		弁理士 岡部 正夫
		(74) 代理人	100085176
			弁理士 加藤 伸晃
		(74) 代理人	100104352
			弁理士 朝日 伸光
		(74) 代理人	100128657
			弁理士 三山 勝巳
		(74) 代理人	100160967
			弁理士 ▲濱▼口 岳久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上に作製された半導体光デバイスおよびその作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体光デバイスであって、

該光デバイスが、I V族元素半導体、III - V族化合物半導体、I V族化合物半導体、有機半導体、もしくはそれらの誘導体又はガラスから成る基板上に、気相堆積法により直接堆積させた酸化モリブデンの結晶層及び酸化モリブデンから成るpn接合を有することを特徴とする半導体光デバイス。

【請求項2】

請求項1に記載の半導体光デバイスにおいて、

前記光デバイスが、ホトダイオード、ホトトランジスタ、発光ダイオード、半導体レーザー、太陽電池又はCCDである半導体光デバイス。

【請求項3】

半導体光デバイスであって、

該光デバイスが、IV族元素半導体、III - V族化合物半導体、IV族化合物半導体、有機半導体もしくはそれらの誘導体又はガラスから成る基板上に、気相堆積法により直接堆積させた酸化モリブデンの結晶層を有し、発光又は受光領域に酸化モリブデンを含むことを特徴とする半導体光デバイス。

【請求項4】

請求項3に記載の半導体光デバイスにおいて、

前記光デバイスが光導電デバイスである半導体光デバイス。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の半導体光デバイスにおいて、
前記半導体光デバイスが発光ダイオードであり、前記酸化モリブデンの層上に、さらに n 形酸化モリブデンの層およびその上の p 形酸化モリブデンの層を含むものである半導体光デバイス。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の半導体光デバイスにおいて、
前記酸化モリブデンの層と前記 n 形酸化モリブデンの層の間に、さらに酸化モリブデンのバッファ層がはさみ込まれている半導体光デバイス。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の半導体光デバイスにおいて、
前記半導体光デバイスがレーザダイオードであり、前記酸化モリブデンの層上に形成される積層をさらに含み、この積層が、酸化モリブデンより禁制帯幅が大きい n 形の半導体の第 1 のクラッド層と、その上の p 形酸化モリブデンの活性層と、さらにその上の酸化モリブデンより禁制帯幅が大きく p 形の半導体の第 2 のクラッド層と、を含むものである半導体光デバイス。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の半導体光デバイスにおいて、
前記酸化モリブデンの層と前記第 1 のクラッド層の間に、酸化モリブデンのバッファ層がはさみ込まれている半導体光デバイス。

【請求項 9】

請求項 5 ないし 8 のいずれかに記載の半導体光デバイスにおいて、
前記基板がシリコンから成るものである半導体光デバイス。

【請求項 10】

請求項 7 又は 8 のいずれかに記載の半導体光デバイスにおいて、
前記第 1 および第 2 のクラッド層が、クロム・モリブデン酸化物の層である半導体光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、短波長の光を放射又は吸収するよう機能する、既存の半導体光デバイスに用いられている材料から成る基板上に作製された酸化モリブデンを用いた半導体光デバイスに関する。

より具体的には、本発明は、窒化ガリウム (GaN)、シリコン・カーバイド (SiC) 等の既知の半導体を用いて青色発光デバイスを実現しようとするに伴う諸問題が解決できる可能性をもつ既存の半導体光デバイスに用いられている材料から成る基板上に作製された新しい半導体を用いた青色発光デバイスの実現に関する。また、既知の半導体で発光可能な GaN の 361 nm より短い波長の光を放射できる既存の半導体光デバイスに用いられている材料から成る基板上に作製された新しい半導体を用いた短波長発光デバイスの実現に関する。さらには、短波長の光を選択的に吸収し、光 - 電変換効果を発現する光吸収デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

発光ダイオード、レーザダイオードに代表される発光デバイスの分野において、光の三原色を実現すること及びデジタルビデオディスク (DVD) 用に短波長の光を実現することの 2 つの目的のために、青色発光デバイスの開発が進められ、ようやく実用化に至った。これまでに実用化された青色発光デバイスは、発光の原理の上で重要な活性層に窒化ガリウム (GaN) を用いたもので、GaN の禁制帯幅は約 3.43 eV、発光波長は 361 nm である。

【0003】

10

20

30

40

50

GaNを用いると青色の光が得られるが、いくつかの重要な欠点がある。まず第1に、窒素の平衡蒸気圧が高いために、実用にならうバルク結晶の成長が今だ実現しておらず、このため基板としては、サファイア又はシリコンカーバイド(SiC)が用いられていることである。サファイアとGaNの間には約16%の格子不整があり、GaNを直接サファイア上に形成することはできない。そのため、窒化アルミニウム(AlN)をバッファ層として、まずサファイア基板上に形成した後、GaNを形成する方法がとられている。しかし、AlNはドーピングが困難であり、絶縁体である。このため、AlN層は極めて薄くして、トンネル現象による伝導を利用するなど、デバイスの設計及び作製上、きわめて大きな制約が生じている。一方、SiCもバルク結晶は2200~2400の高温でなければ成長できず、それから作られる基板はきわめて高価格になっている。

10

【0004】

GaN以外に青色発光デバイスとしての可能性がある材料としては、酸化亜鉛(ZnO)があるが、その禁制帯は3.2eVで発光波長は387nmとGaNより長波長である上、実用化に対しては多くの難問がある。

【0005】

現在実用化されている最も短波長の半導体発光デバイスは、上述のGaNを用いたもので、この波長によりDVDの最大記録密度が決まる。従って、DVDの高密度化や気体レーザーであるHe-Cdレーザーに代る固体レーザー実現等のために、より短波長の発光デバイスが期待されている。また、上述のように、すでに実用化された青色発光デバイスにも多くの問題があることから、他の材料を用いた青色発光デバイスを実現することに、多くの

20

期待が寄せられている。

【0006】

上述の問題を解決するために、本件出願人は、先に、酸化モリブデンを用いた光デバイスを発明し、特許出願(下記特許文献)を行なった。

【特許文献1】特願2003-154107号 特許文献1において説明されているように、現在実用化されている最も短波長の半導体発光デバイスは、GaNを用いたもので、この波長によりDVDの最大記録密度が決まる。従って、DVDの高密度化や気体レーザーであるHe-Cdレーザーに代る固体レーザー実現等のために、より短波長の発光デバイスが期待されている。より高密度のDVDを実現したり、He-Cdレーザーに代わる固体レーザーを実現したり、あるいは水銀ランプの代替光源や生体との相互作用が大きい光源を実現

30

するために、GaNで得られる361nmより短波長の光、特に深紫外と呼ばれる波長200~350nmの光を放射できる発光デバイスの開発が必要である。

【0007】

そのような開発に際しての第1の課題は、発光デバイスを形成するために、サファイアやシリコンカーバイドのような高価な基板を必要としないことである。第2の課題は、発光デバイスを構成する半導体の層を形成するために、高温を必要としないことである。高温で半導体層を形成するには大きなエネルギーを必要とする上、層と層の間で原子の移動が起こり、層界面で組成の乱れが生じたり、各層に添加されたドーパントが移動するという問題が発生する可能性がある。現在実現されている最も短波長の光を放射できるGaN系の材料を用いたレーザーダイオードの作製には、1000以上の高温を必要とする。SiCを用いた発光デバイスを作製するのにも、1000以上の高温で結晶層を形成する必要がある。

40

【0008】

上述の技術課題は光デバイスの発光層に、高純度の酸化モリブデンを用いることにより解決される、ということが、本願の発明者によりはじめて見出されたのである。酸化モリブデンは、従来触媒用材料としては研究されているが、発光ダイオードやレーザーダイオードのような光デバイスへの応用については、全く提案されていない。

一般に、光デバイスに用いられる半導体材料は、高純度で結晶性の材料をさし、そのような材料について禁制帯幅等の物性値を測定するが、従来の研究においては、触媒を用途としているため、真空蒸着で作製した試料についての測定結果が示されていると考えられ

50

る。真空蒸着で作製した材料は通常非晶質で、構造的に乱れていることは、当業者には良く知られている。更に、真空蒸着で作製される薄膜の厚さは、一般に100nm程度以下と薄く、1 μ mの厚さの薄膜を形成することは通常ない。そのような薄い材料の場合は、基板の影響を受け、禁制帯幅のような物性値も、薄膜の厚さや基板によって変化することとなる。上述の禁制帯幅の値は、そのような薄い材料を測定して得られたもので、酸化モリブデンの本質的な物性値とは限らない。100nm以上に厚く、かつ高純度の酸化モリブデンについて検討が行なわれなかったのは、酸化モリブデンを発光ダイオードやレーザダイオードのような光デバイスに用いる意図が全くなかったためと考えられる。

【0009】

先の出願(特許文献1)の明細書には、本願発明者によりなされた実験および分析により得られた知見が詳述されているが、それをまとめると次のようになる。

(i)純度99.99%のモリブデン板を、純度99.9995%の酸素中で酸化し、その物性を評価するために、550で120分間酸化することにより作製された酸化モリブデンの光反射特性を実測した。この試料の酸化形成された酸化モリブデン層の厚さは10.2 μ mである。結果として、光の吸収は338nm以下の波長で起り、3.66eVという大きな禁制帯幅の値を得た。試料の厚さが10.2 μ mと厚いことから、基板の影響はなく、この禁制帯幅は酸化モリブデン固有の値と考えられる。

【0010】

(ii)酸化温度を450~650と変化させて、酸化モリブデンを作製し、光反射特性から禁制帯幅を求めると、3.45~3.85eVの実測値を得た。一般的に、禁制帯幅特性は、材料の化学組成(酸化モリブデン)のみならず、その結晶構造に依存して決まるものであり、この測定結果は、用いた材料が比較的純粋な結晶であったことを示している。なお、より結晶性を高めることにより、さらに大きな禁制帯幅が実現される可能性がある。

【0011】

(iii)上記光反射特性を示す酸化モリブデンの温度に対する電気抵抗を実測した。それによると、温度上昇とともに抵抗が減少することが示され、これは温度上昇とともにキャリアが増加したことを意味し、そのような現象は半導体のみで起こることである(すなわち、電気抵抗の逆数である導電率を決めるキャリア密度以外の要因であるキャリア移動度は、格子振動によるキャリアの散乱が温度上昇とともに激しくなるため減少し、金属や絶縁体のようにキャリアの増加がなければ、導電率は減少し、抵抗は温度上昇とともに増加するため)ことから、試験に供された酸化モリブデンが明らかに半導体であることが判明した。

【0012】

(iv)酸化モリブデンの結晶は、650以下の温度でモリブデン板を酸化することにより得られる。さらに、この層の上にたとえば気相成長法により、酸化モリブデンのバッファ層を形成すれば、それより上には良質の酸化モリブデンの結晶層が気相成長法にて形成できる。従って、酸化モリブデンを用いた発光デバイスは、基本的にモリブデンを基板とし、650以下の温度で作製することが可能である。

【0013】

上述のように、本件出願人による先の特許出願(特許文献1)に係る発明の酸化モリブデンを用いることにより、GaNで得られる361nmより短波長の光、特に深紫外と呼ばれる200~350nmの光を放射できる発光デバイスが実現される。

【0014】

先の出願においては、上述したように、デバイスの基板として、モリブデンが用いられた。モリブデンは金属であり、導電性であることから、発光ダイオードやレーザダイオードの下部電極を形成する上では有利である。しかし、一般に入手できるモリブデンは結晶ではないため、レーザダイオードの作製に必要なへき開技術が使えず、また他のデバイス作製には用いられていないため、他のデバイス作製プロセスとの互換性が無い。更に、集積回路などシリコン(Si)を用いたデバイスとの集積化が困難であるといった問題があ

10

20

30

40

50

る。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

既存のデバイス作製プロセスとの互換性があり、シリコンを用いたデバイスとの集積化が可能で、既存の半導体光デバイスに用いられている材料から成るだけ結晶の基板上に形成され、GaNで得られる361nmより短波長の光、特に深紫外と呼ばれる波長200~350nmの光を放射できる発光デバイスの開発が必要である。また、GaN、SiC、ZnO等の材料が持つ困難な問題を解決するために、導電性結晶の基板上に形成された新しい材料を用いた青色発光デバイスの開発が必要である。

10

【0016】

そのような開発に際しての第1の課題は、発光デバイスを形成するために、サファイヤやシリコンカーバイドのような高価な基板を必要としないことである。第2の課題は、発光デバイスを構成する半導体の層を形成するために、高温を必要としないことである。高温で半導体層を形成するには大きなエネルギーを必要とする上、層と層の間で原子の移動が起こり、層界面で組成の乱れが生じたり、各層に添加されたドーパントが移動するという問題が発生する可能性がある。現在実現されている最も短波長の光を放射できるGaN系の材料を用いたレーザダイオードの作製には、1000以上の高温を必要とする。SiCを用いた発光デバイスを作製するのにも、1000以上の高温で結晶層を形成する必要がある。

20

【0017】

上述の課題は光デバイスの発光層に、既存の半導体光デバイスに用いられている材料から成る基板上に作製した高純度の酸化モリブデンを用いることにより、基本的に解決されるものである。

【0018】

上述したように、本願発明者は、高純度でかつ良質の結晶を作製することにより、従来の報告とは異なり、酸化モリブデンが3.45~3.85eVの禁制帯を有することをはじめて発見し、その発見に基いた新しいデバイスを開示するために、先の出願(特許文献1)がなされた。

しかしながら、先の出願に係る発明のみでは解決できない上記の課題が残存することから、本願発明者は、さらに酸化モリブデンを既存の材料基板上に比較的低温で作製する技術の開発をおし進め、今回これに成功したものである。

30

【0019】

本発明の目的は、比較的低価格の基板を用いて、かつ比較的低温度の処理にて基板上に半導体層を形成することにより作製される、優れた光学特性を有する半導体光デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の技術的アイデアの中核は、シリコン等の材料から成る既存の基板上に、酸化モリブデンから成る層を形成することにある。

40

本発明の目的を達成するために、本発明に係る半導体光デバイスは、基本的に、該光デバイスが、IⅤ族元素半導体、III-V族化合物半導体、II-VI族化合物半導体、IⅤ族化合物半導体、有機化合物半導体、金属結晶もしくはそれらの誘導体又はガラスから成る基板上に形成された酸化モリブデンから成る層を有する。

前記光デバイスは、具体的には、光導電デバイス、ホトダイオード、ホトトランジスタ、発光ダイオード、半導体レーザ、太陽電池又はCCDである。

【0021】

本発明のある実施態様においては、前記半導体光デバイスは、発光ダイオードであり、前記酸化モリブデンの層上に、さらにn形酸化モリブデンの層およびその上のp形酸化モリブデンの層を含むものである。

50

そして、好適には、本発明の発光ダイオードにおいては、前記酸化モリブデンの層と前記n形酸化モリブデンの層の間に、さらに酸化モリブデンのパuffa層がはさみ込まれている。

【0022】

また、本発明の別の実施態様によれば、半導体光デバイスは、レーザダイオードであり、前記酸化モリブデンの層上に形成される積層をさらに含み、この積層が、酸化モリブデンより禁制帯幅が大きいn形の半導体の第1のクラッド層と、その上のp形酸化モリブデンの活性層と、さらにその上の酸化モリブデンより禁制帯幅が大きくp形の半導体の第2のクラッド層と、から成るものである。

そして、好適には、前記レーザダイオードにおいて、前記酸化モリブデンの層と前記第1のクラッド層の間に、酸化モリブデンのパuffa層がはさみ込まれている。

10

さらに、好適には、本発明の半導体光デバイスにおいては、前記基板がシリコンから成り、前記第1および第2のクラッド層は、クロム・モリブデン酸化物の層である。

【0023】

本発明は、別の観点において、上述の半導体デバイスを作製する方法としても把握できる。その場合、本発明においては、光デバイスを構成する半導体材料層のうち、少なくとも基板上に直接形成する第1層を、新しく開発された方法により形成する。第1の材料層を形成する方法は、基本的に以下の工程からなる。

【0024】

(半導体もしくはガラス等から成る)ターゲット基板およびソース金属板を準備する工程と、前記ターゲット基板およびソース金属板を洗浄する工程と、前記ターゲット基板およびソース金属板を堆積装置に設置する工程と、不活性ガス雰囲気下で、前記ターゲット基板を350以上650未満の所定の温度に、前記ソース金属板を500以上850未満の所定の温度に、それぞれ加熱する工程と、堆積装置内を酸化雰囲気に置換し、堆積装置内の状態を、所望の膜厚を形成するように所定の時間維持することによって金属酸化物を形成する工程とから成る。

20

【0025】

本発明により光デバイスは、上記の方法によりターゲット基板上に作製した酸化モリブデンの第1の層の上に、具体的な光デバイスを構成するのに必要な数の半導体層を、それぞれの層が有するべき特性を持つように形成することにより、実現される。

30

第2層以後の酸化モリブデンの層は、上述の第1層を形成するのと同様に、気相成長により形成することができる。その際、各層の厚さは堆積速度やターゲット基板およびソース金属板の温度、酸素流量等によって制御できる。また、各層の電気的特性はドーピングを行ったり、ターゲット基板またはソース金属板の温度を変えることにより、制御することができる。更に、ソース金属板の種類を増すことにより、三元以上の混晶半導体層を形成することも可能である。酸化モリブデン又は酸化モリブデンを含む混晶半導体の層は、上述の気相成長の方法により、基板温度700以下、多くの場合650以下で作成することができる。

【0026】

ターゲット基板が結晶の材料から成れば、へき開など従来レーザダイオードの作製に用いられてきた技術が適用でき、有用である。ターゲット基板はシリコン、ゲルマニウム等のIV族元素半導体、ガリウム砒素、ガリウム燐、インジウム燐、ガリウム窒化物等のIII-V族化合物半導体、酸化亜鉛、硫化カドミウム、セレン化亜鉛、セレン化テルル等のIII-V族化合物半導体、炭化ケイ素等のIV族化合物半導体、有機化合物半導体、金属結晶もしくはそれらの誘導体又はガラスから成るものでよい。

40

【発明の効果】

【0027】

本発明の発光ダイオード及びレーザダイオードによれば、深紫外とよばれる短波長ないし青色の光を放射することができ、またサファイヤ、シリコンカーバイド等の高価な基板を必要とせず、既存の半導体光デバイス作製技術が適用でき、しかも850以下の低温

50

での作製が可能であるため、安価な青色又は白色発光デバイスや水銀ランプの固体代替光源やシリコンデバイスと光デバイスの集積化が実現でき、ひいては、より高密度のデジタルビデオディスクや新しい機能をもった携帯電話端末の実現の可能性が高まるなど、産業上の利点は計り知れないものといえる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、図面を参照して、本発明の好適な実施例について具体的に説明する。

【実施例1】

【0029】

図1は、第1の実施例である発光ダイオード(1)の構造を、概念的に示す図である。この図において、基板(2)はこの実施例では、シリコンから成り、導電性を示すものであれば、その材料はシリコンには限定されない。基板(2)は導電性であることが望ましい。層(3)はシリコン基板(2)上に形成された酸化モリブデンから成る。層(3)は以下のような工程で形成した。まず、ターゲット基板(2)としてシリコン基板を、またソース金属板としてモリブデン板を準備した。次に、ターゲット基板(2)とソース金属板を洗浄し、乾燥させた後、堆積装置内に設置した。次に、窒素ガス雰囲気下で、前記ターゲット基板(2)が550に、またソース金属板が650となるように、堆積装置内を加熱した。次の工程では、前記ターゲット基板(2)およびソース金属板が所定の温度に達した後、堆積装置内に高純度酸素を流し、6時間保った。層(3)の厚さは6.0μmである。層(3)には意図的にはドーピングを行っていないが、n形を示す。酸素空孔がドナとして働くためと考えられる。層(3)の上にはパuffa層(4)があり、この層は、層(3)が基板(2)と異なる化学組成を持つことから生じる層(3)内の構造的乱れを、後に形成する上の層に受け継がないよう機能するものである。層(4)はたとえばターゲット基板温度630、ソース温度700において気相成長法で形成した酸化モリブデンであり、電子密度 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のn形を示す。層(4)の厚さは4.0μmである。層(4)の上にはn形を示す酸化モリブデンの層(5)が形成されている。層(5)はたとえばターゲット基板温度600、ソース温度670において気相成長法で形成され、電子密度 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で層(4)より更に良質の結晶から成る。発光ダイオード(1)の発光効率を極限まで高める必要がない場合には、層(4)は省いてよい。層(5)の上にはたとえば亜鉛をドーブし、 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の正孔密度を有するp形の酸化モリブデン層(6)が形成されている。層(6)はターゲット基板温度を550とし、ソース金属板の温度を650とし、ソースと基板間の630の位置にドーパント源の酸化亜鉛(ZnO)の粉末を置いて形成した。層(6)の厚さは2.0ミクロンである。層(6)の上には電極(7)がある。電極(7)は光の放射を妨げないように、ドーナツ状になっており、本実施例では金薄膜から成る。ただし、電極(7)は他の金属で形成してもよい。電極(7)は発光ダイオードのいわゆる上部電極であり、下部電極(8)は導電性のシリコン基板上に金を蒸着して形成した。発光ダイオード(1)の発光特性をシミュレーションした結果、順方向電圧は20mAの時10V、発光出力は20mAの時60μWであり、ピーク波長は330nmであった。

【実施例2】

【0030】

図2は、第2の実施例であるレーザダイオード(100)の構造を概念的に示す図である。この図において、基板(101)は、この実施例では、シリコン板であり、導電性を示すものであれば、その材料はシリコンに限定されない。基板(101)は導電性であることが望ましい。層(102)はシリコン基板(101)上に形成された酸化モリブデンから成る。層(102)は以下のような工程で形成した。まず、ターゲット基板(101)としてシリコン基板を、またソース金属板としてモリブデン板を準備した。次に、ターゲット基板(101)とソース金属板を洗浄し、乾燥させた後、堆積装置内に設置した。次に、窒素ガス雰囲気下で、前記ターゲット基板(101)が550に、またソース金属板が650となるように、堆積装置内を加熱した。次の工程では、前記ターゲット基

10

20

30

40

50

板(101)およびソース金属板が所定の温度に達した後、堆積装置内に高純度酸素を流し、4時間保った。

【0031】

層(102)の厚さは4.0 μm である。層(102)には意図的にドーピングを行っていないが、n形を示す。第1の実施例に関して述べたように、酸素空孔がドナとして働くためと考えられる。層(102)の上にはバッファ層(103)があり、これは、層(102)が基板(101)と異なる化学組成をもつことから生じる層(102)内の構造的乱れを、後に形成する上の層に受け継がないようにするための層である。層(103)はたとえばターゲット基板温度630、ソース温度700において気相成長法で形成した酸化モリブデンであり、電子密度 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のn形を示す。層(103)の厚さは3.0 μm であり、この層(103)の上にはクロム・モリブデン酸化物($\text{Cr}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_3$)の層(104)が形成されている。クロム・モリブデン酸化物層(104)は禁制帯幅が酸化モリブデンより大きく、レーザダイオードにおいて、キャリア及び光を活性層内に閉じ込めるいわゆるクラッド層として働く。層(104)は意図的にはドーピングしていないが電子密度 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のn形で、ターゲット基板温度を600とし、ソースとしてモリブデン金属板と酸化クロムの粉末を用い、それらを670に保って気相成長法により形成した。堆積時間は3時間で、層(104)の厚さは3.0 μm である。層(104)の上にはレーザダイオードの活性層となるp形酸化モリブデンの層(105)が形成されている。層(105)はたとえば気相成長法で形成され、亜鉛がドーピングされて、 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の正孔密度を有する。層(105)のドーピングは、モリブデンソース板の温度を650、層(102)、(103)及び(104)が先に形成されているシリコン基板を550に設定し、ソースと基板間の630の位置にドーパント源の酸化亜鉛(ZnO)の粉末を置いて行った。層(105)の厚さは0.5 μm であり、層(105)の上にはクロム・モリブデン酸化物($\text{Cr}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_3$)の層(106)が形成されている。層(106)の禁制帯幅は酸化モリブデンの活性層(105)の禁制帯幅より大きく、レーザダイオードのクラッド層として働く。層(106)は層(104)と同様に形成したが、モリブデン及び酸化クロムのソース温度を670、層(102)、(103)、(104)及び(105)が先に形成されているシリコン基板を570に設定し、ソースと基板の間の650の位置にドーパント源の酸化亜鉛(ZnO)の粉末を置いて、亜鉛のドーピングを行なった。層(106)の厚さは3.0 μm で、p形、正孔密度は $4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ となっている。層(106)の上には、中央部分のストライプ(108)を除いて、二酸化シリコン層(107)が形成されている。二酸化シリコン層(107)は、絶縁性であるため、電流はストライプ(108)中を流れるよう限定される。二酸化シリコン層(107)はたとえばスパッタリング法により形成され、厚さは100nmである。層(107)上及びストライプ(108)中には電極層(109)が形成されている。一実施例において、電極層(109)は金を真空蒸着して形成されるが、他の材料及び他の形成方法を用いることもできる。電極層(109)はレーザダイオード(100)の上部電極であるが、もう一方の下部電極(110)については、シリコン基板(101)上に金を蒸着して形成した。ストライプ(108)の幅は、この実施例においては、20 μm である。また、紙面と垂直方向のストライプの長さは、この実施例において、500 μm となっている。

【0032】

図2はレーザダイオード(100)の1つの端面を示し、この面と平行にストライプの長さだけ隔ててもう1つの端面がある。これら一対の平行平面は、レーザダイオードのファブリ・ペロー光学共振器を構成する。レーザダイオードにおけるファブリ・ペロー共振器の機能については、当業者には周知である。ファブリ・ペロー共振器を構成するために、2つの端面はハーフミラーになっている。本実施例においては、基板(101)が結晶のシリコンから成っているため、ファブリ・ペロー共振器は通常良く用いられるへき開により作製した。へき開技術は当業者には周知である。

【0033】

10

20

30

40

50

図2に示されたレーザダイオード(100)の発光特性をシミュレーションした結果、 $5\mu\text{s}/1\text{kHz}$ のパルス発振において、閾値電流密度 $5.05\text{kA}/\text{cm}^2$ 、閾値電圧 16.2V の特性が得られ、また、主ピークの発振波長は 330nm であった。

【0034】

図2はレーザダイオードの本質的な要素を示したもので、特性向上のためには、別の要素をつけ加えてもよい。たとえば、一方のクラッド層である層(106)の上に、電極の形成を容易にするために、低抵抗のp形層を形成してもよい。

【0035】

また、図2に示した実施例において、クラッド層(104)及び(106)はクロム・モリブデン酸化物($\text{Cr}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_3$)としたが、これらの層の禁制帯幅が酸化モリブデンの禁制帯幅より大きい限り、クロムとモリブデンの比率がこれと異なるクロム・モリブデン酸化物($\text{Cr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$, $x > 0.1$)又は他の材料を用いて形成してもよい。

10

【0036】

以上のように、発光デバイスである発光ダイオードおよびレーザダイオードを例にあげて本発明を説明してきたが、高純度の酸化モリブデンが大きな禁制帯幅をもつという半導体としての大きな利点は、本発明の原理に基づいて、他の半導体光デバイスに対しても有効に利用できる。本発明のこのような応用可能性は、当業者には明白であり、また本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0037】

20

応用可能な半導体光デバイスの他の例としては、酸化モリブデンを吸収層に用いた光導電デバイス、ホトダイオード、ホトトランジスタ、CCDや太陽電池などの受光デバイス、また酸化モリブデンを発光層として用いた発光ダイオードや半導体レーザなどの発光デバイスが挙げられるが、本発明の技術的範囲はこれらに限定されるものではない。特に、本発明においては、従来各種の半導体光デバイスに用いられている材料から成る基板上に作製された酸化モリブデンを用いることから、従来用いられてきた半導体光デバイスの作製技術が適用でき、応用可能性は著しく拡大した。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明の第一の実施例の発光ダイオードの構造を概念的に示す図である。

30

【図2】本発明の第二の実施例のレーザダイオードの構造を概念的に示す図である。

【符号の説明】

【0039】

1 発光ダイオード

2 基板

3 層

4 バッファ層

5 層

6 酸化モリブデン層

7 電極

8 電極

40

100 レーザダイオード

101 基板

102 層

103 バッファ層

104 クロム・モリブデン酸化物層

105 層

106 クロム・モリブデン酸化物層

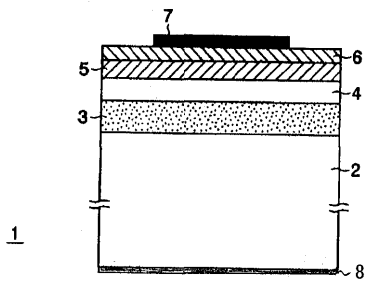
107 二酸化シリコン層

108 ストライプ

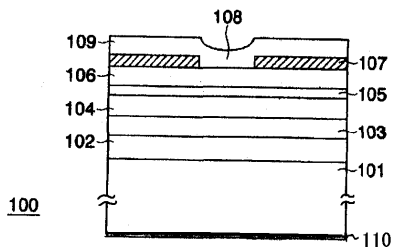
50

- 109 電極層
- 110 電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 河東田 隆
高知県高知市一宮4804-83

合議体

審判長 稲積 義登

審判官 右田 昌士

審判官 吉野 公夫

(56)参考文献 特開2004-356481(JP,A)
特開2000-77694(JP,A)
特開平11-298021(JP,A)
特公昭52-46098(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L33/00
H01S5/00 - 5/50