



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101523983 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 10

(21) 申请号 200780038254. 0

H01L 51/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 09. 28

H05B 33/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H05B 33/26 (2006. 01)

287995/2006 2006. 10. 23 JP

审查员 蒋显辉

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/068971 2007. 09. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/050579 JA 2008. 05. 02

(73) 专利权人 HOYA 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 折田政宽 成岛隆 柳田裕昭

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 陶凤波

(51) Int. Cl.

H05B 33/28 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 5 页

(54) 发明名称

p 型半导体材料、半导体元件、有机电致发光元件及 p 型半导体材料的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供一种在与空穴注入层之间得到能带匹配,适合在玻璃衬底及聚合物衬底上能形成阳极电极的 p 型半导体材料及半导体元件,对于 p 型半导体材料,其特征在于,在包含 Zn 和 Se 的化合物中含有  $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  的 Ag,对于半导体元件,其特征在于,具备衬底、和位于该衬底上且具有上述任一种 p 型半导体材料的 p 型电极层。



1. 一种 p 型半导体材料,其特征在于,功函数的值为 6.1eV 或 6.3eV,在包含 Zn 和 Se 的化合物中含有  $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  的 Ag。

2. 如权利要求 1 所述的 p 型半导体材料,其特征在于,在所述包含 Zn 和 Se 的化合物中含有  $3 \times 10^{19} \sim 3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  的 Ag。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的 p 型半导体材料,其特征在于,所述包含 Zn 和 Se 的化合物由组成式  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{Se}_{(1-y)}\text{S}_y$  表示,其中,  $0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5$ 。

4. 一种半导体元件,其特征在于,具备含有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 p 型半导体材料的 p 型电极。

5. 如权利要求 4 所述的半导体元件,其特征在于,所述 p 型电极中包含的 p 型半导体材料的组织为向空穴的平均移动方向延伸的柱状构造。

6. 如权利要求 4 所述的半导体元件,其特征在于,所述 p 型电极中包含的 p 型半导体材料是在 p 型 GaAs 层上外延成长的膜,所述 p 型半导体材料和所述 p 型 GaAs 层的 p-p 结具有整流特性。

7. 一种有机电致发光元件,其特征在于,具备含有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 p 型半导体材料的 p 型电极。

8. 一种 p 型半导体材料的制造方法,制造 ZnSe 中含有  $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  的 Ag 而成的 p 型半导体材料,其特征在于,该制造方法为真空蒸镀法,且作为蒸发源使用 ZnSe 及 Ag<sub>2</sub>Se,将所述 p 型半导体材料的功函数的值设为 6.1eV 或 6.3eV。

## p 型半导体材料、半导体元件、有机电致发光元件及 p 型半导体材料的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有包含 Zn 和 Se 的化合物的 p 型半导体材料、具备该 p 型半导体材料的半导体元件及有机电致发光元件、以及 p 型半导体材料的制造方法。

### 背景技术

[0002] 对于现有的有机电致发光元件（以下称作有机 EL 元件）的空穴注入电极（以下记作 p 型电极），从透明性、容易得到等观点看，多使用 ITO（铟锡氧化物）。ITO 通过溅射法及蒸镀法等形成于玻璃衬底或聚合物衬底上。作为有机 EL 器件的典型的层叠构造，例如可举出 ITO/NPB/Alq3/Mg/Ag。

[0003] 在此，NPB 是 N, N, -二（1-萘基）-N, N'-二苯基-1,1',1'-联苯-4,4'-二胺（N, N-bis(1-naphyl)-N, N'-diphenyl-1,1',1'-biphenyl-4,4'-diamine），作为空穴输送层起作用，另外，Alq3 是 8-羟基喹啉铝（8-hydroxyquinoline aluminum），作为电子输送层起作用。这样的有机 EL 元件中，自各电极注入的电子和空穴通过在空穴输送层即 NPB 层、和电子输送层即 Alq 层的接合界面附近结合而发光。因此，有机 EL 元件的发光亮度与空穴、或注入电子输送层的空穴、或电子的数量成正比。

[0004] 专利文献 1：国际公开 2005/076373 号公报

[0005] 非专利文献 1：S. T. Lee et al.、Appl. Phys. Lett. 74(1999)P. 670

[0006] 但是，由于 ITO 的功函数小至 4.3eV，故而作为 p 型电极的 ITO 和与其邻接的空穴输送层（在上述的层叠构造例中为 NPB 层）之间不能得到能带匹配。例如，在上述层叠构造例的情况下，空穴从 ITP 向 NPB 的注入越过 1.7eV 的能量障碍而进行（非专利文献 1），因此，空穴注入效率低，结果存在不能得到充分的发光亮度这样的问题。

[0007] 相对于此，作为功函数大且与空穴输送层之间得到能带匹配的透明的 p 型电极用材料，提案有极性控制为 p 型的 ZnSe 及 GaN（专利文献 1）。但是，这些材料只是作为单晶薄膜使用，当用作多晶膜时，导电性显著损失，因此，不能在玻璃衬底及聚合物衬底上形成并使用。

### 发明内容

[0008] 于是，本发明的目的在于，提供在有机 EL 元件中在与空穴输送层之间得到能带匹配，且适合可形成于玻璃衬底及聚合物衬底上的 p 型电极的 p 型半导体材料、具备该 p 型半导体材料的半导体元件及有机 EL 元件、以及 p 型半导体材料的制造方法。

[0009] 为解决上述课题，本发明形成的 p 型半导体材料，其特征在于，在包含 Zn 和 Se 的化合物中含有  $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  的 Ag。

[0010] 另外，本发明的 p 型半导体材料，其特征在于，包含所述 Zn 和 Se 的化合物由组成式  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{Se}_{(1-y)}\text{S}_y$  ( $0 \leq x, y \leq 0.5$ ) 表示，且含有  $3 \times 10^{18} \sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  的 Ag。

[0011] 本发明形成的半导体元件，其特征在于，具备含有上述任一项的 p 型半导体材料

的 p 型电极。

[0012] 另外,本发明的半导体元件,其特征在于,p 型电极中包含的 p 型半导体材料的组织为向空穴的平均移动方向延伸的柱状构造。

[0013] 另外,本发明形成有机电致发光元件,其特征在于,具备含有所述 p 型半导体材料的任一种的 p 型电极。

[0014] 另外,本发明形成的 p 型半导体材料的制造方法,制造由含有  $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  的 Ag 的 ZnSe 构成的 p 型半导体材料,其特征在于,该制造方法为真空蒸镀法,且作为蒸发源使用 ZnSe 及  $\text{Ag}_2\text{Se}$ 。

[0015] 根据本发明,可提供功函数大、且适合可形成于玻璃衬底及聚合物衬底上的 p 型电极的 p 型半导体材料、及使用该 p 型半导体材料的半导体元件,例如在适用于有机 EL 元件的情况下,可在与空穴输送层之间得到能带匹配,实现发光亮度的提高。

## 附图说明

[0016] 图 1 是表示本发明一实施方式的半导体元件的截面构造的显微镜照片;

[0017] 图 2 是从侧面看到的本发明一实施方式的蒸镀器的大致内部结构的概念图,(a) 是表示蒸镀开始前的状态的图,(b) 是表示蒸镀开始后的状态的图;

[0018] 图 3 是表示本发明一实施方式的蒸镀器的坩锅的配置的示意图,(a) 是表示坩锅相对于本实施方式的衬底支架的旋转轨道的配置例的平面图,(b) 是表示有四个坩锅的情况的配置例的平面图;

[0019] 图 4 是表示实施例 1 的半导体元件的电流电压特性的图;

[0020] 图 5 是从侧面看到的本发明其它实施方式的蒸镀器的大致内部结构的概念图,是表示按照原料蒸汽集中于衬底附近的方式设定角度并配置了坩锅的状态的图。

[0021] 标记说明

[0022] 1 石英衬底

[0023] 2 p 型电极层

[0024] 10 蒸镀器

[0025] 20 衬底

[0026] 21 p 型电极

[0027] 25 坩锅

[0028] 26 坩锅

[0029] 27 坩锅

## 具体实施方式

[0030] 下面,参照附图详细说明本发明的实施方式。

[0031] 另外,本发明除可适用于有机 EL 元件之外,还可以适用于使用了无机材料的 LED 的 p 型电极等进行空穴注入之外的各种元件。

[0032] (1)p 型电极的构成

[0033] 本实施方式的 p 型半导体材料在包含 Zn 和 Se 的化合物中含有  $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  的 Ag 作为掺杂剂而成的材料,将该 p 型半导体材料作为 p 型电极形成于基板上

的元件是本实施方式的半导体元件。该 p 型半导体材料例如可作为有机 EL 元件的 p 型电极材料使用,可向以邻接的方式形成的空穴输送层注入空穴。

[0034] 在此,在 Ag 的含量高于  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  的情况下,Ag 在 ZnSe 晶界偏析,导致功函数降低。因此,在例如作为有机 EL 元件的阳极使用了本实施方式的 p 型半导体材料的情况下,空穴向邻接的空穴输送层的注入效率低。另一方面,在 Ag 的含量低于  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  的情况下,在 ZnSe 晶界载流子产生散乱,导电性几乎消失。

[0035] 从以上效果的观点看,Ag 的含量优选为  $1 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ,更优选为  $3 \times 10^{19} \sim 3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。

[0036] 若 Ag 的含量在上述的范围内,则 Ag 在 ZnSe 晶格内作为受主 (アクセプター) 发挥作用,可生成空穴。

[0037] P 型半导体材料除含有 Zn、Se、Ag 之外,还优选含有 Mg、S,优选为由组成式  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{Se}_{(1-y)}\text{S}_y$  ( $0 \leq x, y \leq 0.5$ ) 表示的 ZnSe 系化合物。通过含有 Mg,可使 p 型半导体材料的传导带移至上侧,通过含有 S,可使 p 型半导体材料的价电子带移至下侧,因此,可加宽 p 型半导体材料的带隙。

[0038] P 型电极中,p 型半导体材料优选形成向衬底的板厚方向 (在 p 型电极的厚度方向为空穴的平均移动方向) 延伸的柱状构造。图 1 表示柱状构造的例子。图 1 是表示本实施方式的半导体元件的截面构造的电子显微镜照片。该例中,在石英衬底 1 上形成有在 ZnSe 系化合物中掺杂了 Ag 的 p 型电极 2,ZnSe 在石英衬底 1 的板厚方向 (图 1 中上下方向) 以柱状延伸。这样,通过形成为柱状,即使是容易引起空穴散乱的 ZnSe 多晶体,也能够得到实用的导电性。另外,通过将 ZnSe 多晶体作成外延膜,也可以得到同样的效果。

[0039] 在半导体元件上,作为形成 p 型电极的衬底,可使用在表面涂敷有化合物半导体 (例如 Ga、As、GaP、InP) 的单晶、及导电性氧化物 (例如 ITO、ZnO) 的玻璃衬底。另外,例如也可以以 GaAs 衬底 \n-ZnSe:Cl \i-ZnSe \ZnSe:Ag 等器件为衬底并在其上部形成。

[0040] (2)p 型电极的成膜方法

[0041] 接着,参照图 2、3,以掺杂了 Ag 的 ZnSe 的外延膜为例对 p 型电极的成膜 (半导体元件的制造) 进行说明。在此,图 2 是从侧面看到的本实施方式的蒸镀器的大致内部结构的示意图,(a) 是表示蒸镀开始前的状态的图,(b) 是表示蒸镀开始后的状态的图。另外,图 3 是表示本发明一实施方式的蒸镀器的坩锅的配置的示意图,(a) 是表示坩锅相对于本实施方式的衬底支架的旋转轨道的位置的平面图,(b) 是表示有四个坩锅的情况的配置的平面图。

[0042] P 型电极的成膜如下进行,在图 2(a) 所示的作为密闭容器构成的蒸镀器 10 的内部收纳衬底 20,并向衬底 20 的表面供给使 Zn、Se、及 Ag 等原料蒸发而成的原料气流。

[0043] 如图 2(a) 所示,在蒸镀器 10 内的上部设置通过旋转轴 12 在蒸镀器 10 内驱动旋转 (绕图 2 中箭头方向旋转) 的衬底支架 13。而且,在衬底支架 13 的下面侧安装衬底 20。通过在衬底支架 13 上安装衬底 20 并在成膜中使其旋转,可使形成的薄膜的膜厚及组成均匀,故而优选之。

[0044] 另外,在蒸镀器 10 内的侧壁设置调节蒸镀器 10 内的压力的排气部 11。

[0045] 在成膜中,优选蒸镀器 10 内的压力为  $1 \times 10^{-7} \text{Torr}$  以下。当蒸镀器 10 内的压力高于  $1 \times 10^{-7} \text{Torr}$  时,残留水分过多而被取入进行成膜的薄膜中,危害结晶性,有时不能显现

所希望的电气特性。另外,通过将蒸镀器 10 内的压力设为  $1 \times 10^{-7}$  Torr 以下,蒸镀器内的原子的平均自由行程为 1000Km 左右,在坩锅 25、26、27、28 中产生的原料气流中所包含的气体分子没有任何碰撞,可直接到达衬底 20 的表面。

[0046] 在衬底 20 的下面侧配置分别收纳作为原料的 Zn、Se、及 Ag 的坩锅 25、26、27。此时,在本发明一实施方式中,如图 2(a) 或 (b) 所示,将坩锅 25、26、27 设置于衬底 20 的垂直下方。通过这样进行配置,可使在各坩锅中发生的原料气流的流向相对于衬底 20 大致垂直。另外,如图 5 所示,作为本发明的其它实施方式,也可以按照使各原料气流集中于衬底 20 附近的方式设定角度,配置坩锅 25、26、27。

[0047] 另外,坩锅 25、26、27 优选为在衬底支架 13 的旋转轨道 13a 上,且相对于旋转轴 12 的延长线 12a (即旋转轨道 13a 的中心) 等角度间隔地配置。通过等角度间隔地配置,可使原料气流自各坩锅向衬底 20 的供给时间均等化。另外,除 Zn、Se、及 Ag 之外,在蒸镀 S 或 Mg 的情况下,如图 3(b) 所示,优选为相对于旋转轴 12 的延长线 12a 等角度间隔地配置分别收纳 Zn、Se、Ag、及 S 或 Mg 的坩锅 25、26、27、28。

[0048] 另外,作为坩锅 25、26、27 的材料,使用 BN (氮化硼) 等。BN 难以与 ZnSe、Zn、Se、Ag 反应。

[0049] 另外,在衬底 20 和坩锅 25、26、27 之间分别设置用于遮断将在各坩锅产生的原料气流向衬底 20 供给的闸门 14。另外,闸门 14 可以不对每个坩锅设置,而对所有的坩锅设置公共的一个。

[0050] 坩锅 25、26、27 及衬底 20 通过未图示的加热装置 (例如红外线灯、白金线通电加热器、BN 加热器、SiC 加热器) 加热至规定温度。在此,加热温度根据成膜条件设定。

[0051] 而且,通过控制成膜中的坩锅 25、26、27 的温度,可控制来自各坩锅的原料气流的蒸气压,可控制形成的薄膜的组成。

[0052] 另外,成膜中的衬底 20 的温度优选为  $200^{\circ}\text{C}$  以上且  $400^{\circ}\text{C}$  以下。若设为  $200^{\circ}\text{C}$  以上,则到达衬底 20 的原料气流不会结晶化,从而不能显现所希望的电气特性。另外,若设为  $400^{\circ}\text{C}$  以上,则 ZnSe 的蒸气压过高,膜不能附着在衬底 20 上。

[0053] 当加热坩锅 25、26、27 时,收纳于各坩锅中的各原料气化 (升华),分别产生原料气流。而且,原料气流产生后,将设于衬底 20 和各坩锅之间的闸门 14 同时开放。于是,各原料气流相对于衬底 20 上大致垂直地供给,吸附于衬底 20 上并成膜 p 型电极 21。

[0054] 然后,在经过规定时间后,在衬底 20 的下面侧成膜所希望膜厚的 p 型电极 21 后,关闭闸门 14,完成成膜处理。

[0055] 另外,成膜速度优选为  $5\text{nm}/\text{min} \sim 30\text{nm}/\text{min}$ 。当小于  $5\text{nm}/\text{min}$  时,成膜耗费时间过长,生产率降低。另外,当大于  $30\text{nm}/\text{min}$  时,结晶性降低,不能制作柱状构造,而得不到所希望的电气特性。

[0056] 如上,本实施方式的 p 型半导体材料及半导体元件由于其原料使用 Zn、Se、Ag 等,故而通过蒸镀法、溅射法可容易地制作。另外,Ag 在 ZnSe 晶格内置换固溶,作为受主而发挥作用,生成空穴,因此,具有目前使用的 ITO 功函数大的功函数 ( $6.3\text{eV}$ )。因此,在应用于有机 EL 元件的 p 型电极时,在与空穴输送层之间得到能带匹配,不会成为能量障碍。

[0057] 另外,在将 Cu 用于掺杂剂的情况下,需要进行  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{+}$  的价数控制,从而成膜条件被限制,与之相对,如本实施方式的 p 型半导体材料及半导体元件,在将 Ag 用于掺杂剂的

情况下,由于只有  $\text{Ag}^+$  存在,故而不需要进行价数控制。另外,与  $\text{Cu}^+$  的离子半径 (60pm) 相比,  $\text{Ag}^+$  的离子半径 (100pm) 极其大,在 ZnSe 晶格中难以引起热及电场导致的扩散。

[0058] 另外,由于将 Ag 的含量设定在规定的范围,因此,可防止 Ag 的含量多所引起的在晶界的偏析及功函数的降低,且可防止 Ag 的含量少所引起的在晶界的载流子的散乱及导电性的显著降低。

[0059] 实施例

[0060] 下面,将本发明的实施例与比较例一起进行说明。

[0061] < 实施例 1 >

[0062] 实施例 1 中,在 p-GaAs 衬底上成膜掺杂了 Ag 的 ZnSe 的外延膜,形成半导体元件。

[0063] 蒸镀器使用到达真空度  $1 \times 10^{-8}$  Torr 的蒸镀器。将加入了 1g 的 ZnSe 原料的 BN 坩锅加热至  $830^\circ\text{C}$ ,将加入了 0.1g 的  $\text{Ag}_2\text{Se}$  的 BN 坩锅加热至  $775^\circ\text{C}$ ,另一方面,利用 IR 灯 (红外线灯) 将 p-GaAs 衬底升温至  $250^\circ\text{C}$ ,将衬底下方的闸门开放,进行成膜。

[0064] 利用面内法 (In-plane 法) X 射线衍射法及透射电子显微镜确认了外延成长。

[0065] 通过触针式高度仪测得的外延膜的膜厚为 400nm,通过 ICP 法分析出的化学组成为  $\text{Zn} : \text{Se} : \text{Ag} = 49.4 : 50.2 : 0.33 (\text{at}\%)$ 。另外,通过 SIMS 法分析出的 Ag 浓度为  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ,在膜厚方向均匀。另外,相对电阻率为  $6.8 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 。如图 4 所示,膜厚方向的电流 - 电压特性良好。在此,图 4 是表示 ZnSe:Ag/p-GaAs (在 p-GaAs 上成膜了掺杂有 Ag 的 ZnSe 的实施例 1 的半导体元件) 的电流电压特性的图。

[0066] < 实施例 2 >

[0067] 实施例 2 中,在带 ITO 的玻璃衬底上成膜掺杂有 Ag 的 ZnSe 膜,形成半导体元件。成膜条件与实施例 1 相同。

[0068] 通过触针式高度仪测得的 ZnSe 膜厚为 400nm,通过 ICP 法分析出的化学组成为  $\text{Zn} : \text{Se} : \text{Ag} = 49.4 : 50.2 : 0.33 (\text{at}\%)$ 。另外,通过 SIMS 法分析出的 Ag 浓度为  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ,在膜厚方向均匀。通过 TEM 对截面进行观察,可确认柱状粒子构造。通过紫外线电子分光法测得的功函数为 6.3eV。另外,相对电阻率为  $6.8 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 。与实施方式 1 相同,膜厚方向的电流 - 电压特性良好。

[0069] < 实施例 3 >

[0070] 实施例 3 中,在 p-GaAs 衬底上成膜掺杂有 Ag 的 ZnSe 的外延膜,形成半导体元件。

[0071] 蒸镀器使用到达真空度  $1 \times 10^{-8}$  Torr 的蒸镀器。将加入了 1g 的 ZnSe 原料的 BN 坩锅加热至  $830^\circ\text{C}$ ,将加入了 0.1g 的  $\text{Ag}_2\text{Se}$  的 BN 坩锅加热至  $775^\circ\text{C}$ ,另一方面,利用 IR 灯 (红外线灯) 将 p-GaAs 衬底升温至  $250^\circ\text{C}$ ,将衬底下方的闸门开放,进行成膜。

[0072] 通过面内法 X 射线衍射法及透射电子显微镜确认了外延成长。通过触针式高度仪测得的掺杂 Ag 的 ZnSe 膜的膜厚为 400nm,通过 ICP 法分析出的化学组成为  $\text{Zn} : \text{Se} : \text{Ag} = 49.7 : 50.2 : 0.08 (\text{at}\%)$ 。另外,通过 SIMS 法分析出的 Ag 浓度为  $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ,在膜厚方向均匀。通过紫外线电子分光法测得的功函数为 6.3eV。另外,相对电阻率为  $8.8 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ 。与实施方式 1 相同,膜厚方向的电流 - 电压特性良好。

[0073] < 实施例 4 >

[0074] 实施例 4 中,在 p-GaAs 衬底上成膜掺杂有 Ag 的 ZnSe 的外延膜,形成半导体元件。

[0075] 蒸镀器使用到达真空度  $1 \times 10^{-8}$  Torr 的蒸镀器。将加入了 1g 的 ZnSe 原料的 BN 坩

锅加热至 830℃,将加入了 0.1g 的  $\text{Ag}_2\text{Se}$  的 BN 坩锅加热至 775℃,另一方面,利用 IR 灯(红外线灯)将 p-GaAs 衬底升温至 250℃,将衬底下方的闸门开放,进行成膜。

[0076] 通过面内法 X 射线衍射法及透射电子显微镜确认了外延成长。通过触针式高度仪测得的掺杂 Ag 的 ZnSe 膜的膜厚为 400nm,通过 ICP 法分析出的化学组成为  $\text{Zn} : \text{Se} : \text{Ag} = 49.8 : 50.1 : 0.01(\text{at}\%)$ 。另外,通过 SIMS 法分析出的 Ag 浓度为  $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ,在膜厚方向均匀。通过紫外线电子分光法测得的功函数为 6.3eV。另外,相对电阻率为  $7.5 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 。与实施方式 1 相同,膜厚方向的电流-电压特性良好。

[0077] <比较例 1>

[0078] 比较例 1 中,在 p-GaAs 衬底上成膜掺杂有 Ag 的 ZnSe 的外延膜,形成半导体元件。

[0079] 蒸镀器使用到达真空度  $1 \times 10^{-8} \text{Torr}$  的蒸镀器。将加入了 1g 的 ZnSe 原料的 BN 坩锅加热至 830℃,将加入了 0.1g 的  $\text{Ag}_2\text{Se}$  的 BN 坩锅加热至 775℃,另一方面,利用 IR 灯(红外线灯)将 p-GaAs 衬底升温至 250℃,将衬底下方的闸门开放,进行成膜。

[0080] 通过触针式高度仪测得的掺杂 Ag 的 ZnSe 膜的膜厚为 400nm,通过 ICP 法分析出的化学组成为  $\text{Zn} : \text{Se} : \text{Ag} = 47.2 : 50.3 : 2.5(\text{at}\%)$ 。另外,通过 SIMS 法分析出的 Ag 浓度为  $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ,在膜厚方向均匀,但是,通过面内法 X 射线衍射法及透射电子显微镜确认了 Ag 在晶界偏析。通过紫外线电子分光法测得的功函数为 5.1eV。另外,相对电阻率为  $3.3 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ 。

[0081] <比较例 2>

[0082] 比较例 2 中,在 p-GaAs 衬底上成膜掺杂有 Ag 的 ZnSe 的外延膜,形成半导体元件。

[0083] 蒸镀器使用到达真空度  $1 \times 10^{-8} \text{Torr}$  的蒸镀器。将加入了 1g 的 ZnSe 原料的 BN 坩锅加热至 830℃,将加入了 0.1g 的  $\text{Ag}_2\text{Se}$  的 BN 坩锅加热至 775℃,另一方面,利用 IR 灯(红外线灯)将 p-GaAs 衬底升温至 250℃,将衬底下方的闸门开放,进行成膜。

[0084] 通过面内法 X 射线衍射法及透射电子显微镜确认了外延成长。通过触针式高度仪测得的掺杂 Ag 的 ZnSe 膜的膜厚为 400nm,通过 ICP 法分析出的化学组成为  $\text{Zn} : \text{Se} : \text{Ag} = 49.8 : 50.2 : 0.002(\text{at}\%)$ 。另外,通过 SIMS 法分析出的 Ag 浓度为  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ,在膜厚方向均匀。紫外线电子分光法进行的功函数的测定以及相对电阻率的测定在膜的导电性过低时不能进行。

[0085] 将实施例 1 ~ 4 及比较例 1 ~ 2 的 Ag 浓度、功函数及电阻率的值汇总示于表 1。

[0086] 表 1

[0087]

| 试样    | Ag 浓度<br>( $/\text{cm}^3$ ) | 功函数<br>(eV) | 电阻率<br>( $\Omega\text{cm}$ ) |
|-------|-----------------------------|-------------|------------------------------|
| 实施例 1 | $1 \times 10^{20}$          | 6.3         | $6.8 \times 10^4$            |
| 实施例 2 | $1 \times 10^{20}$          | 6.3         | $6.8 \times 10^4$            |
| 实施例 3 | $3 \times 10^{19}$          | 6.3         | $8.8 \times 10^5$            |
| 实施例 4 | $3 \times 10^{18}$          | 6.1         | $7.5 \times 10^6$            |
| 比较例 1 | $1 \times 10^{21}$          | 5.1         | $3.3 \times 10^2$            |
| 比较例 2 | $5 \times 10^{17}$          | —           | —                            |

[0088] 参照上述实施方式对本发明进行了说明,但本发明不限于上述实施方式,在改进的目的或本发明思想的范围内可进行改进或变更。



图 1

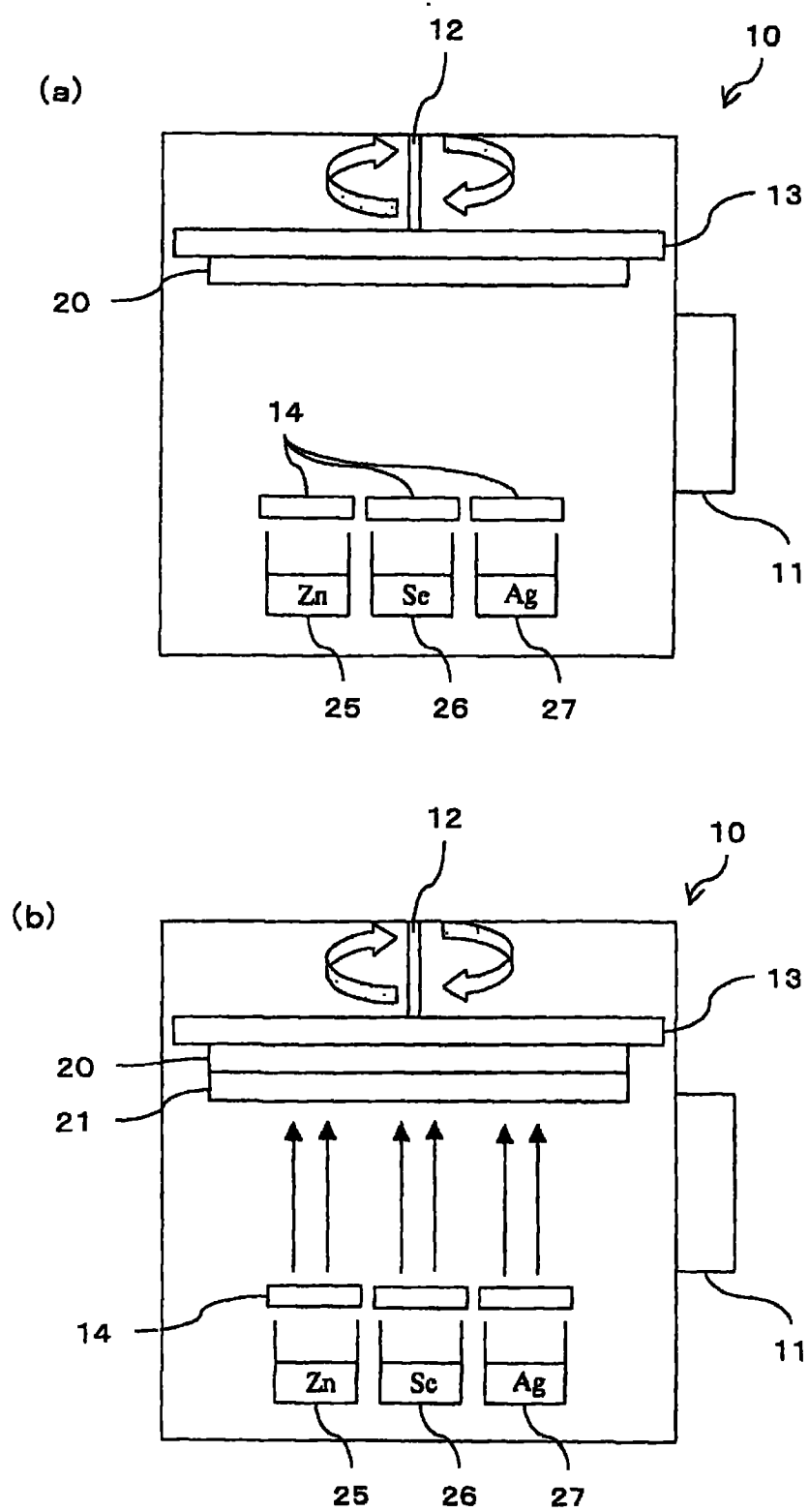


图 2

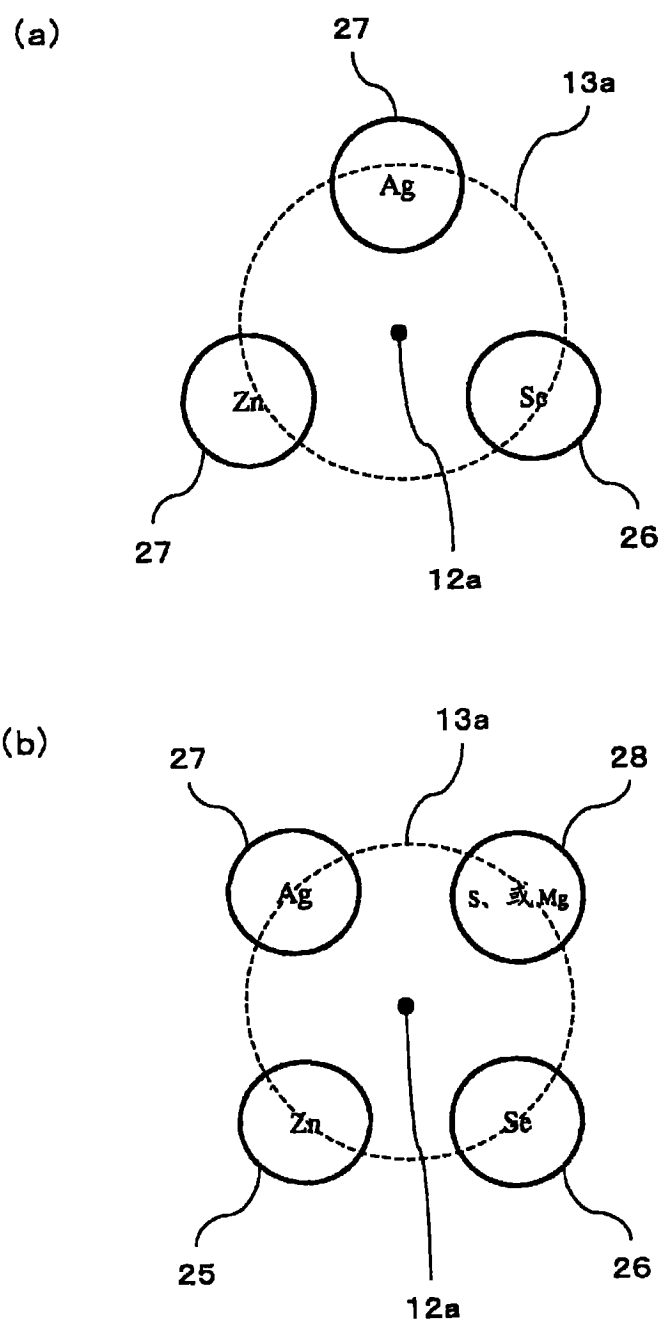


图 3

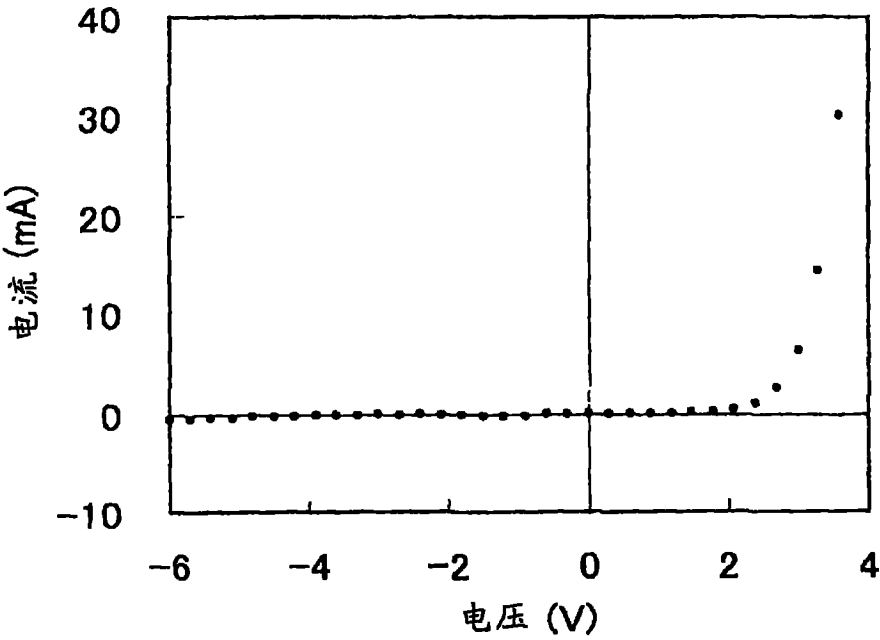


图 4

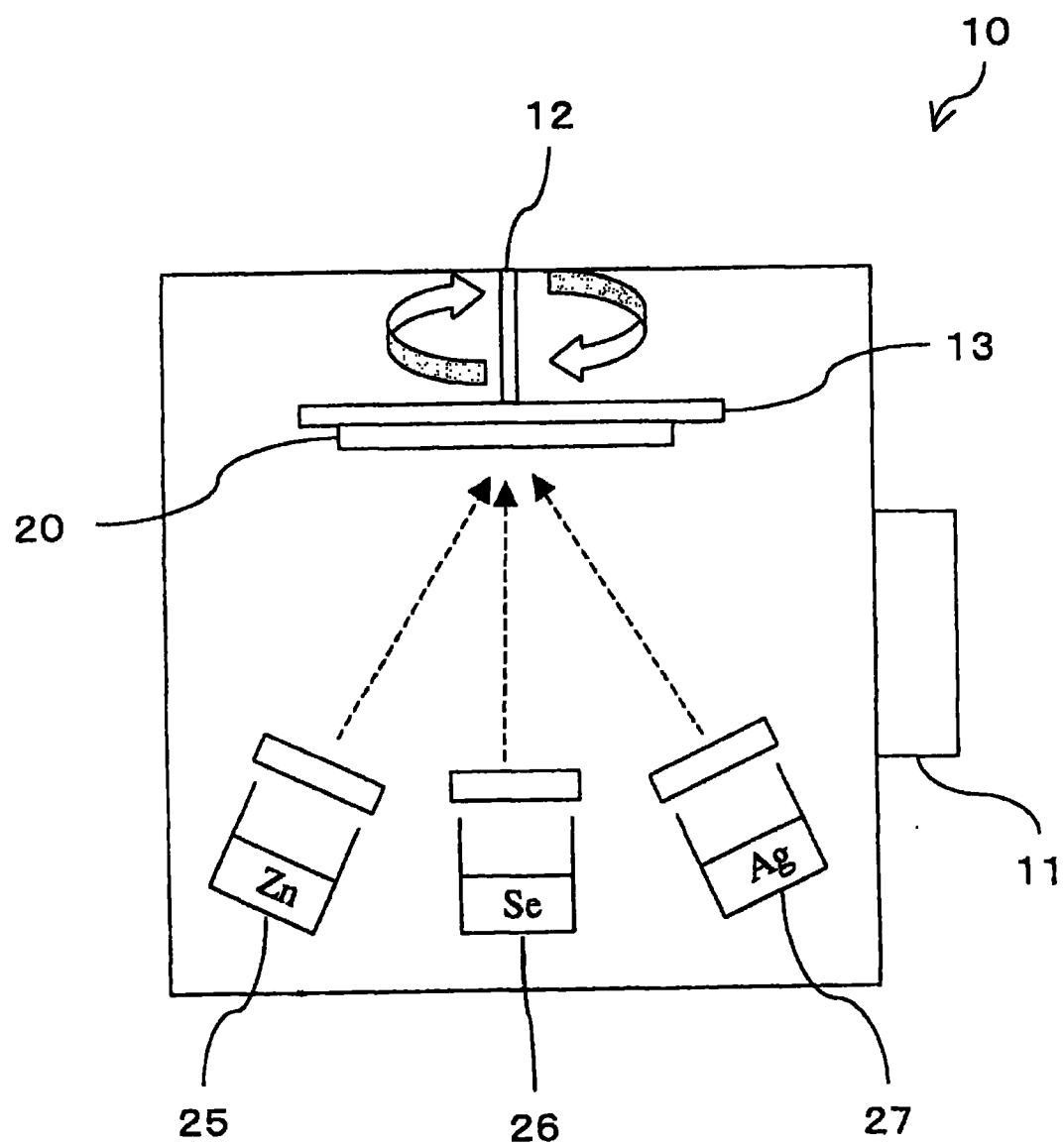


图 5

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | p型半导体材料、半导体元件、有机电致发光元件及p型半导体材料的制造方法            |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN101523983B</a>                   | 公开(公告)日 | 2011-08-10 |
| 申请号            | CN200780038254.0                               | 申请日     | 2007-09-28 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 保谷股份有限公司                                       |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | HOYA株式会社                                       |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | HOYA株式会社                                       |         |            |
| [标]发明人         | 折田政宽<br>成岛隆<br>柳田裕昭                            |         |            |
| 发明人            | 折田政宽<br>成岛隆<br>柳田裕昭                            |         |            |
| IPC分类号         | H05B33/28 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/26        |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/5206 H05B33/26                          |         |            |
| 优先权            | 2006287995 2006-10-23 JP                       |         |            |
| 其他公开文献         | CN101523983A                                   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

本发明的目的在于，提供一种在与空穴注入层之间得到能带匹配，适合在玻璃衬底及聚合物衬底上能形成阳极电极的p型半导体材料及半导体元件，对于p型半导体材料，其特征在于，在包含Zn和Se的化合物中含有 $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 的Ag，对于半导体元件，其特征在于，具备衬底、和位于该衬底上且具有上述任一种p型半导体材料的p型电极层。

