

学位論文題名

セレン化亜鉛の気相成長による pn 接合と
青色発光ダイオードに関する研究

学位論文内容の要旨

発光ダイオード (LED) は、赤色から緑色領域では広く実用されており、青色LEDは商品化されてはいるものの輝度・効率とも満足できるものではない。一方、レーザーダイオード (LD) は、通信や情報機器では欠くことのできない素子となり、いまや室温で作動する青色LDも実現の一手手前まで来ている。青色領域の発光素子の研究開発は、LEDならば固体素子によるフルカラー画像表示、LDならば光ディスクの情報密度向上など、応用上極めて重要である。青色LEDは、表示素子として魅力があるだけでなく、青色LDへのステップとしても重要である。

LEDは、過剰少数キャリアの注入と発光再結合現象を利用する半導体デバイスである。高効率かつ高輝度のLEDを得るためには、発光遷移確率の高い材料を使って、高導電率のpn接合を形成すればよい。さらに、半導体は禁制帯のエネルギーに相当する波長よりも短い波長の光を放出することはできないため、青色LED用半導体は、 2.6 eV 以上の禁制帯幅をもつ必要がある。しかし、禁制帯幅が大きくなるとともに、結晶成長およびpn接合の形成が困難になる傾向があり、これら全ての条件を容易に満たす材料はない。セレン化亜鉛 (ZnSe) は、禁制帯幅が室温で 2.7 eV とちょうど青色領域にあり、青色LED用の材料として最も期待されている半導体である。しかし、この半導体は、通常n形伝導しか示さず、不純物添加によって両性伝導を得ることは一般に非常に困難でこの原因は、ドナーやアクセプターの添加に対して空格子点や格子間原子のような真性点欠陥が形成されることによる自己補償あるいは残留不純物による補償のためと考えられている。

ZnSe の青色LEDは、バルクの ZnSe 単結晶を用いて作成するのが格子不整や熱膨張係数の違いを考慮する必要がないため最も望ましい。しかし、バル

クのZnSeは、それ自身研究の段階にあり、品質を問わないとしても単結晶基板を入手することは困難である。そのため、pn接合自体は数 μm の膜厚があれば十分に実用できることを考慮して、多くの場合、適当な基板の上にエピタキシャル成長させたZnSe薄膜を用いて研究が行なわれている。

このような背景のもとに、本論文は、金属亜鉛と金属セレンを原料とする通常の気相エピタキシャル成長(VPE)法によりZnSeのpn接合を形成し、青色LEDを作成することを目的として、実験的立場から検討した研究である。これまでは得ることが困難であった高導電率のp形伝導を、リンとリチウムを共添加する方法により解決でき、ZnSeのpn接合を作成することにより、白色～青身がかった発光色の注入LEDを試作した。

本論文は7章からなり、ほかに付随して得られた成果を附録として加えた。以下に、各章の要旨を記述する。

第1章では、本研究の歴史的背景と目的を述べるとともに、各種のエピタキシャル成長法と不純物の添加方法を概観し、各章の概要を記した。

第2章では、VPE法を採用した理由を述べ、気相エピタキシー装置と実験の詳細について述べた。原料に単体のZnとSeを用い、キャリアガスに水素を添加することによりSeは H_2Se の形で供給される。膜生成は、高温と低温では難易度が異なり、成長機構は高温では物質輸送律速の領域と表面反応律速の部分に分かれており、表面反応律速の領域の活性化エネルギーは25 kcal/molであった。低温領域では、活性化エネルギーが8~10 kcal/molであった。(100) GaAsを用いてエピタキシャル温度をVPEとしては最も低い230 $^{\circ}\text{C}$ を得た。さらに、ZnSeでは初めて固相エピタキシーを確認した。低温の場合でも実用に耐える程度の成長速度を得るための炉内構造を考案した。pn接合形成に必要なホモエピタキシーの条件を明きらかにした。

第3章では、アンドープZnSeの電氣的・光学的特性を明きらかにした。高温成長の場合、[Se]/[Zn]比によらず低抵抗率となり、基板から膜中にGaおよびAsが拡散し、指数関数的に分布していることを電子線微小部分分析(EPMA)により明きらかにし、電子濃度も指数関数的に分布していることをホール果とステップエッチングにより明きらかにした。低温成長の場合[Se]/[Zn]比により低抵抗にも高抵抗にもなり、分子線エピタキシーや有機金属気相エピタキシー法に匹敵する電氣的・光学的に高品質の膜が成長できた。

第4章では、p形ZnSeの作成方法と評価を述べた。リン(P)とリチウム(Li)を共添加(コードピング)することにより縮退したp形ZnSeが得られることをホール効果により明きらかにした。重要なことはPとLiを同時にドーピングすることによって、Pをドーピングして成長させたZnSeにあとからLiを拡

散させても高抵抗のままである。PとLiの挙動を調べるために、単独にドーブしたZnSeの特性を明きらかにした。Liを250℃で5分間拡散させた場合二次イオン質量分析(SIMS)の結果、Liは補誤差関数分布を示し、拡散係数は $1.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、この温度としては非常に大きな値である。Liの拡散係数は大きいであろうということはこれまでも考えられていたが、直接ZnSe中のLiの拡散係数を求めたのは初めてである。原料として用いるZnは、基板GaAsのアクセプター不純物であるため、基板がp形化して誤認する可能性があるが、成長させたZnSeがp形であることをP-Liコーディングの試料では浅いアクセプター準位を検出することで確認した。p形伝導を示すZnSeと非伝導性の膜では、不純物濃度に数桁の違いがあることを、SIMSおよびEPMAにより明きらかにした。

第5章では、n形ZnSeの作成と評価について述べた。ZnSeの青色LEDは、通常、p領域で発光させることが考えられているが、少数キャリアの拡散距離を考慮するとn領域で発光させた方がよいことを指摘した。ホモエピタキシャル成長のためには不純物の再分布を抑制するため、p層の成長温度より高温にするプロセスは避けなければならないため、HClガスによる表面層の除去を行っている。このため、電気的・光学的特性に与えるHClの効果を検討した。その結果、残留HClによって基板からGaがドーブされることをSIMSにより明きらかにした。ドナー不純物源としてヨウ化メチルを用いることにより、VPEとしては初めて電子濃度を制御してZnSeを成長させることに成功した。ヨウ化メチルの流量を成長の段階で変化させることにより、電気的・光学的に満足できるn形ZnSeの成長方法を確立した。

第6章は、p形ZnSeの上にアンドープのZnSeを成長させ、LEDを試作して、特性を調べた。アンドープ層へのLiの拡散は濃度的には非常に低いことをSIMSにより明きらかにした。電流-電圧(I-V)および容量-電圧($C^{-2}-V$)など電気的特性は理想的ダイオードとは異なっているが、ダイオード断面について電子線誘導電流(EBIC)を調べたところ、EBIC信号のピークはZnSeの膜中にありその点にpn接合が形成されたと判断される。試作したLEDは順方向バイアスにより注入発光が認められ、肉眼でも白色～青味があった発光色が視認できた。p形ZnSeとドナーをドーブしたn形ZnSeとの接合形成は、今後の課題とした。

第7章は、結論である。

附録では、VPEによるZnSeの研究に付随して行なった不純物の拡散および太陽電池についての成果を記した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長谷川 英 機
副 査 教 授 田 頭 博 昭
副 査 教 授 福 井 孝 志
副 査 教 授 武 笠 幸 一

学 位 論 文 題 名

「セレン化亜鉛の気相成長による p n 接合と青色発光ダイオードに関する研究」

青色領域で発光する発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) の研究開発は、固体素子によるフルカラー画像表示や光ディスクの情報密度向上など、応用上極めて重要であり、半導体工学の長年の課題である。ごく最近になって、分子線エピタキシー法と窒素のプラズマドーピング法を組み合わせることにより、セレン化亜鉛の p n 接合の形成が可能となり、この課題にブレークスルーが開かれつつあるものの、性能・信頼性・製作コストの点などで今後克服すべき課題は多い。

このような背景のもとに、本論文は、青色発光ダイオード製作への応用を念頭におき、簡単で製作コストの低い金属亜鉛と金属セレンを原料とする気相エピタキシャル成長 (VPE) 法により、セレン化亜鉛 ($ZnSe$) の p n 接合を形成することを、基礎的な立場から検討したものである。本論文は 7 章と附録からなる。

第 1 章では、本研究の歴史的背景と目的・意義を述べている。

第 2 章では、使用した気相エピタキシー装置と成長法について述べている。単体の Zn と Se を用い、キャリアガスに水素を加えている。まず、成長機構に関して、物質輸送律速と表面反応律速の領域の存在やそれらの境界を明らかにし、活性化エネルギーを決定している。次に、青色発光のため成長温度の低温化を目指し、 $GaAs$ 基板上的エピタキシャル温度として、VPE ではじめて $230^{\circ}C$ を達成している。さらに、固相エピタキシーを観測するとともに、p n 接合形成に必要なホモエピタキシーの条件を明らかにしている。

第 3 章では、アンドープ $ZnSe$ の電気的・光学的特性を明らかにしている。高温成長膜では、基板から膜中に Ga および As が拡散し、指数関数的に分布することを電子線微小部分分析 (EPMA) で明らかにするとともに、電子濃度も指数関数的に分布していることを電気的測定で明らかにしている。一方、低温成長では、抵抗率が $[Se] / [Zn]$ 比により広範囲に変化でき、電気的・光学的に分子線エピタキシーや有機金属気相エピタキシー法に匹敵する高品質の n 形膜が成長できることを明らかにしている。

第 4 章では、p 形エピタキシャル膜の成長法についての検討結果を述べている。まず、リン (P) とリチウム (Li) を共添加 (コドーピング) することにより縮退した p 形 $ZnSe$ が得られることをホール効果により明らかにしている。さらに、P と Li の挙動

を調べるために、2次イオン質量分析 (SIMS) や EPMA を駆使し、Li は補誤差関数分布をとることを示すとともに、ZnSe 中の Li の拡散係数を初めて直接的に決定している。

第5章では、n形エピタキシャル膜の成長法についての検討結果を述べている。まず、HCl ガスによる表面層の除去が、成長膜の電氣的・光学的特性に与える効果を検討し、残留 HCl によって基板から Ga がドーピングされることを SIMS により明らかにしている。次に、ドナー不純物源としてヨウ化メチルを用いることにより、VPE としては初めて電子濃度を制御して n 形 ZnSe を成長させることに成功し、電氣的・光学的にすぐれた特性の膜を得ている。

第6章は、p 形 ZnSe の上にアンドープの ZnSe を成長させて pn 接合を形成し、その特性を評価した結果を述べている。まず、アンドープ層への Li の拡散は濃度的には非常に低いことを SIMS により明らかにしている。次に、電流-電圧および容量-電圧特性や電子線誘導電流 (EBIC) 特性から、pn 接合が形成が確認され、順方向バイアスで青色の注入発光が認められている。

第7章は、結論である。附録では、この研究に付随して行った不純物の拡散および太陽電池への応用についての研究成果を記している。

これを要するに、著者は、青色発光ダイオードの製作を念頭におき、金属亜鉛と金属セレンを原料として、セレン化亜鉛の pn 接合を気相エピタキシャル成長法で形成することを基礎的な立場から検討し、結晶成長とドーピングについて、いくつかの新知見を得ており、半導体工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。