

解 説

青 色 LED

新 名 達 彦

三洋電機(株) ULSI 研究所 〒503-01 岐阜県安八郡安八町大森 180

(1989年11月10日受理)

Blue Light Emitting Diodes

Tatsuhiko NIINA

ULSI Research Center, SANYO Electric Co., Ltd.,
180, Ohmori, Anpachi-cho, Anpachi-gun, Gifu 503-01

1. はじめに

言い古されたことであるが、可視光半導体発光ダイオード(LED)は固体素子のため、①高信頼性、長寿命、②低駆動電圧、③高光度に特長がある。赤、緑、黄、緑色LEDはパイラットランプ、数字表示素子、バー表示素子として民生、産業機器に大量に使用され、部品産業として大きな分野を形成している。最近では、GaAlAs赤色LED、GaP緑色LEDが超高光度化を達成し、平面表示素子として駅構内の案内板、屋外での交通案内板、広告板として使用され、用途が大きく拡大している。このLEDの最大の課題は高光度青色LEDの実現である。

ここでは、まず青色LEDの研究開発、実用化の現状について簡単に紹介し、その後、われわれの開発した高光度青色LED、この青色LEDを用いたフルカラーLEDについて製法、構造、電気的光学的特性について紹介する。;

2. 青色 LED の現状

青色LEDの材料にはIV-V族化合物半導体であるGaN、SiC、II-VI族化合物半導体であるZnS、ZnSeがある。

GaNは伝導帯の電子と価電子帯の正孔とが直接再結合するバンド間発光が可能な直接遷移型のエネルギー帯構造を有する。この材料は、①大型基板結晶作製が困難、②p形結晶が得られないなどの問題がある。GaN青色LEDはサファイヤ基板結晶上に気相エピタキシャル

ル(VPE:vapor phase epitaxy)結晶成長法によるn形結晶成長、さらに表面層へのZn拡散による絶縁層(I層)形成、次に、その上に電極を作製するMIS(metal insulator semiconductor)構造をとっている。発光は電極側からI層へ注入される正孔とI層の電子の再結合によって起こるといわれており、このLEDの発光効率は0.03%、電流10mAでの軸上光度10mCd、発光ピーク波長490nmが得られている¹⁾。しかしn形結晶成長、I層形成に再現性がなく、現在、①高光度化のための結晶性の向上、②動作電圧の低減化等をふまえ、MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)結晶成長法、MBE(molecular beam epitaxy)結晶成長法等、新しい結晶成長法を用いて製法の見直しがなされている。

ZnS、ZnSeも直接遷移型のエネルギー帯構造をもつ青色LED材料として注目されてきた。ZnSのp形結晶の実現が困難なため、MIS構造でI層の形成を中心に青色LEDの高光度化の研究がなされてきたが、最近、発光効率の向上、信頼性の改善について注目される成果は出でていない。一方、ZnSeはp-n接合形成について精力的な研究がなされている。蒸気圧制御温度差法と拡散法によるp-n接合形成で2mCd(at 2mA)の光度(発光ピーク波長480nm)を得て以来²⁾、とくにMBE、MOCVD、さらに、MOMBE(metal organic molecular beam epitaxy)結晶成長法と最新の結晶成長法を駆使しての研究が盛んである。n形ZnSe形成ではMBE結晶成長法を用い、Gaのドーピングで10¹⁷/cm³³⁾、ZnCl₂を用いたClドーピングでは、10¹⁹/

cm^3 までのキャリア濃度の制御を実現している⁴⁾。MOCVD 結晶成長法では、TMAl (trimethyl aluminum), TMGa (trimethyl gallium) を用いた Al, Ga のドーピングで $10^{17}/\text{cm}^3$ 程度までキャリア濃度が制御できる。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^5$, 有機 Cl⁶⁾ での I, Cl ドーピングでも $10^{19}/\text{cm}^3$ までの添加が可能になってきている。さらに最大の難関である p 形単結晶作製に関しては、MOCVD 結晶成長法で DEZn (diethyl zinc), H_2Se を原料として用い、 NH_3 の形で N をドーピングすることでキャリア濃度 $10^{15}/\text{cm}^3$ を実現し、比抵抗 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ の p 形結晶を得ている⁷⁾。また、DEZn, DESe (diethyl selenium) を原料とし、 Li_3N を用いて Li をドーピングすることで $10^{17}/\text{cm}^3$ 以上のキャリア濃度をもつ p 形結晶をえている。さらに p 形 GaAs 基板結晶上に Li ドーピングの p 形 ZnSe, TEAl による Al ドーピングで n 形 ZnSe を作製し、p-n 接合による整流特性を得ている⁸⁾。新しい進展としては MBE 結晶成長法で ZnO による O ドープ¹⁰⁾, MOMBE 結晶成長法で NH_3 による N ドープを行い⁹⁾, $10^{16} \sim 10^{17}/\text{cm}^{-3}$ の p 型および p-n 接合の形成の報告がある。

MBE, MOCVD 結晶成長法といつても低温結晶成長法においては、成長基板結晶として GaAs 単結晶が用いられているが、ZnSe と GaAs 基板結晶の間には約 0.25 % の格子不整合が存在するため、成長結晶中に歪が生じ、ミスフィット転位が発生する。そのため、バブル ZnSe 基板結晶上へのホモエピタキシャル成長¹¹⁾ や歪超格子、バッファ層の導入¹²⁾による歪の低減が検討されている。S を添加することにより、GaAs 基板結晶と格子整合する ZnSSe 単結晶の成長およびドーピングも研究されており¹³⁾、良質の単結晶が得られている。今後も結晶性の改善、低抵抗化に関する飛躍的進展が必要であろう。

SiC は間接遷移型エネルギー帯構造である。この構造では伝導帯の底と価電子帯の頂上の位置が異なる。このためフォノンが放出しての電子と正孔の再結合となり発光再結合の割合が小さくなる。しかし、p-n 接合が容易に得られる唯一の材料である。この材料の欠点は、① 大型基板結晶が容易に得られない、② 高温 (1700°C) で p-n 接合を形成するため安定して良性的結晶をもつ p-n 接合が得られなかった。①に関しては、真空昇華法で直径 15 mm, 高さ 20 mm の単結晶が n, p 両電導型について得られている。この基板結晶を用いて 6 mCd (at 20 mA) が得られているが¹⁴⁾、実用の点からみて、基板結晶が小さく、光度も不十分である。

3. 高光度 SiC 青色 LED

3.1 SiC 単結晶の育成

われわれの開発した SiC 単結晶成長用ルツボ系の原理図を図 1 に示す。この方法は従来の昇華法を用いた SiC 単結晶成長法と異なり、雰囲気圧力を結晶成長の状況に応じて真空中で自由に制御することが可能であるところに特徴がある。この方法は種結晶 SiC と原料多結晶 SiC を一定の距離をおいて設置し、結晶成長系内の温度分布は、原料である多結晶部の温度を種結晶より高くして温度勾配を設けている。そして原料多結晶部の温度を SiC の昇華温度に設定することで、原料から種々の Si と C の化合物がガス状で供給され、種結晶上に SiC として再結晶化する。結晶成長速度、結晶の質の制御は主に種結晶温度、原料多結晶部の温度、温度勾配そして雰囲気圧力によって行われる。

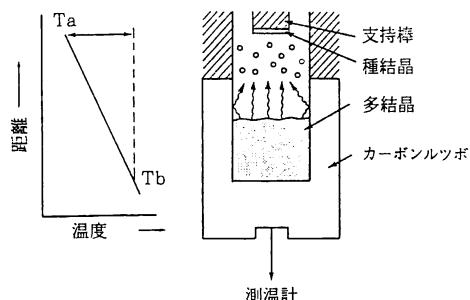


図 1 SiC 結晶育成用ポートの断面図と温度勾配

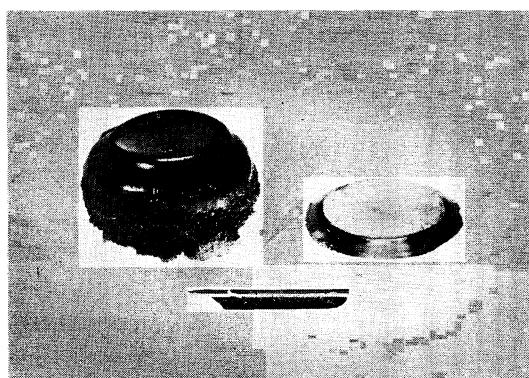


図 2 6 H 型 SiC 単結晶

表 1 アンドープ SiC 育成結晶の電気的特性

キャリア濃度 (cm^{-3})	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
9×10^{15}	6.4	112

図2に育成単結晶と結晶から切り出したウェハの一例を示す。c軸方向とa軸方向の成長速度比は約3:1である。えられた結晶の高さは14mm、最大口径は33mmであり、口径拡大率(最大口径/種結晶径)は約1.4倍であった¹⁵⁾。アンドープ育成結晶はn形で、その電気的特性の測定結果を表1に示す。この方法で窒素をドープしてn形単結晶(キャリア濃度 $\approx 3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$)を成長させ、青色LED作製用の基板結晶として利用した。

3.2 高発光効率SiC青色LEDの製法

6H形基板結晶{0001}面にエピタキシャル成長すると表面にスパイラル状のパターンが観察される。この結果から、正基板結晶上の結晶成長メカニズムは基板結晶上のある核を中心にして成長し、それらがそれぞれ成長し合体する。したがって、エピタキシャル成長層の完全度が低くなると推定される。すでにGaAs, Siではオフアングル基板結晶を用いたエピタキシャル成長法が一部採用されている。SiCのCVD結晶成長法においても、オフアングル基板結晶を用いた場合、成長層の平坦性が改善され、p-n接合の電気的特性も向上したという報告がある。

このSiCオフアングル基板結晶の表面にはステップが形成され、結晶は表面およびステップ端面の情報を受け継ぎながら成長すると仮定すると、図3(a)に比して(b)では、より完全度の高い結晶が成長する。この考え

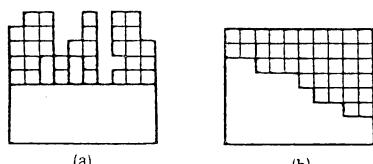


図3 結晶成長層の断面モデル
(a) 正基板, (b) オフアングル基板

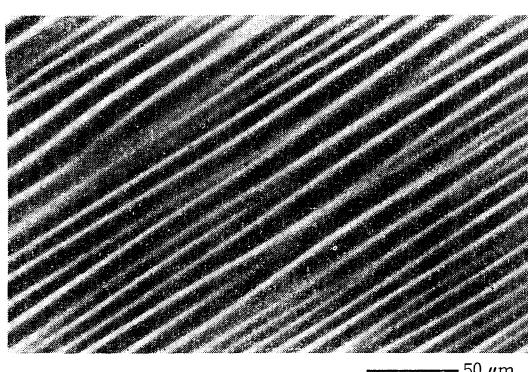


図4 LPE結晶成長後SiC表面のモフォロジー

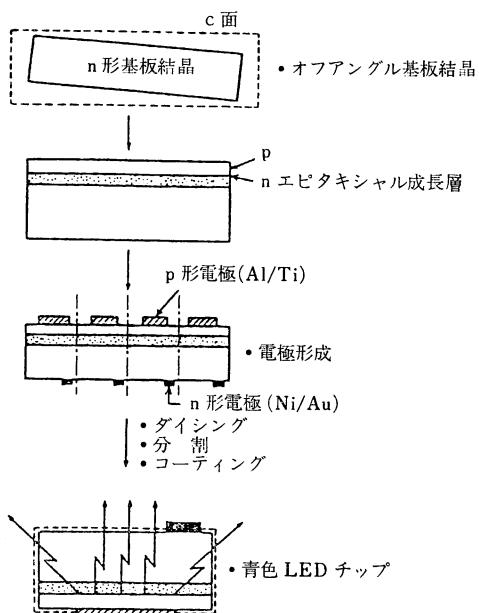


図5 SiC青色LEDの製作工程

を液相エピタキシャル(LPE)結晶成長法に適用した。オフアングル基板結晶は6H形結晶を[1120]および[1010]方向へ研磨・ポリッシング・表面エッチングして製作した。エピタキシャル温度1700°Cで成長した表面モフォロジーを図4に示す。とくにc面オフアングル基板結晶上では、オフ方向に垂直に直線状ステップが形成され、一方、Si面では波状であった。青色発光層はこのc面オフ基板結晶で製作した。青色LEDの製作工程を図5に示す。基板結晶にn形を採用した理由は、p形よりも480nm近傍の青色光が吸収されにくいためである。

3.3 電気的・光学的特性

電流-電圧および容量-電圧特性は通常のLEDと同様である。電流-電圧特性における勾配、すなわちp-n接合の結晶性の良さを表すn値(小さいほうがよい)は約2.2であり、容量-電圧特性測定から接合は階段型であった。発光強度の電流依存性を図6に示す。順方向電流20mA(電圧3.5V)で最高光度12mCdが得られた^{16,17)}。図7に順方向電流20mA時の発光スペクトルを示す。発光ピーク波長は電流の増加とともにやや短波長側へシフトする。これはエネルギー帯の禁制帯中のドナー(D)レベルとアクセプタ(A)レベルによって形成されるD-A対発光の特徴である。放熱が十分ならば、順方向電流が80~100mAでも使用できる。このランプは室温連続動作($I_F=20\sim40\text{mA}$)で5000時間以上の

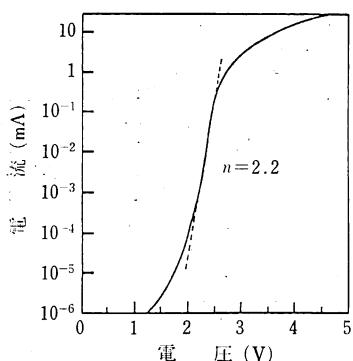


図 6 SiC 青色 LED の電流-電圧特性

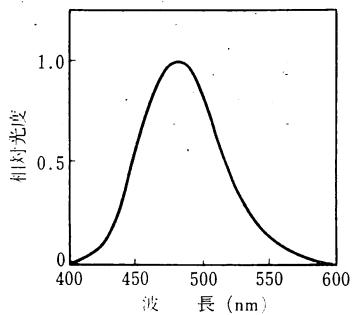


図 7 SiC 青色 LED の発光スペクトル

表 2 高輝度 SiC 青色 LED の諸特性

発光ピーク波長 (nm, 20 mA 時)	470
スペクトル半値幅 (nm, 20 mA 時)	70
輝度 (mCd, 20 mA 時)	最大 12
順電圧 (V, 20 mA 時)	4
逆耐圧 (V, 1 μA 時)	20
応答時間 (μs)	1~2

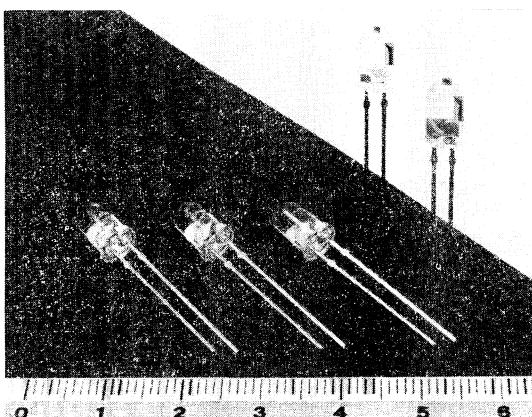


図 8 SiC 青色 LED ランプ

長寿命と高信頼性を確認している。表 2 には SiC 青色 LED ランプの電気的・光学的諸特性を示す。また、今回開発した青色 LED ランプの形状写真を図 8 に示す。

4. 青色 LED のフルカラー LED への応用

青色 LED の光度が向上したため、赤色、緑色 LED との青色 LED を併用して用いることが可能になった。図 9 は試作したフルカラー LED ランプの断面図である。これは青色 LED チップ、GaP あるいは GaAlAs 赤色 LED チップ、GaP 緑色 LED チップを同一システム上に設置して樹脂モールドしたランプである。赤、緑、青色光の単独光、中間色および白色（色度座標、 $x = 0.33$, $y = 0.33$ ）が得られた¹⁸⁾。2×6 タイプのフルカラー LED ランプアレイを図 10 に示す。

5. まとめ

青色 LED で 10 mcd 以上の光度が得られたことにより、LED の分野で 3 原色がそろった。画像表示において、フルカラー表示が可能になった。

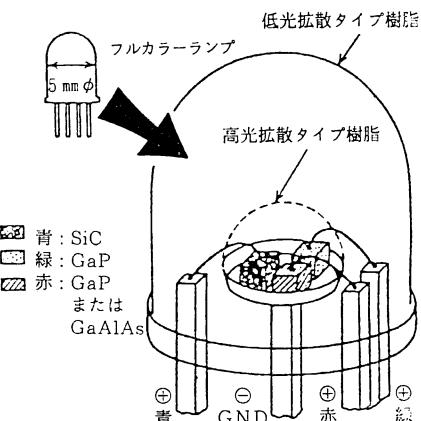


図 9 フルカラー LED ランプの構造

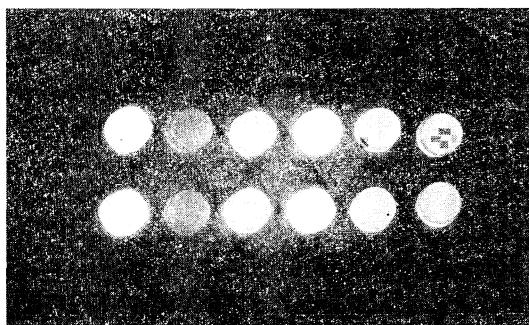


図 10 フルカラー LED アレイ

基板結晶に用いる SiC 単結晶は真空昇華法で直径 33 mm, 高さ 14 mm 程度のものが製作できるようになつた。さらに、オフアングル基板結晶の採用により、高光度で高歩留りの青色 LED チップの製造が実用レベルで可能になった。今後需要の大幅な拡大には SiC 青色 LED の光度のよりいっそうの向上への努力が必要である。

文 献

- 1) 日経エレクトロニクス: 技術速報, **278** (1981) 104.
- 2) J. Nishizawa, K. Itoh, Y. Okuno and F. Sakurai: *J. Appl. Phys.*, **57** (1985) 2210.
- 3) T. Niina, T. Minato and K. Yoneda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) L387.
- 4) K. Ohkawa, T. Mitsuya and O. Yamazaki: Extended Abstr. of the 18th Conf. on SSDM (1986) p. 635.
- 5) A. Kamato, T. Uemoto, K. Hirakawa and T. Beppu: *J. Cryst. Growth*, **86** (1988) 285.
- 6) N. Shibata, A. Ohki and A. Katsui: *J. Cryst. Growth*, **93** (1988) 703.
- 7) A. Ohki, N. Shibata and S. Zembutu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L909.
- 8) T. Yasuda, I. Mitsuishi and H. Kukimoto: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 57.
- 9) 秋本克洋, 宮嶋孝夫, 森 芳文: 第36回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 4p-ZP-12 (1989) p. 377.
- 10) 大家 彰, 右田雅人, 山元 明: 第50回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 29p-PA-11 (1989) p. 285.
- 11) R. M. Park, H. A. Mar and N. M. Salansky: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3** (1985) 1637.
- 12) A. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki: *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 955.
- 13) N. Matsumura, K. Ishikawa, J. Saraie and Y. Yodogawa: *J. Crystal Growth*, **72** (1985) 41.
- 14) G. Ziegler, P. Lanig, D. Theis and C. Weyrich: *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-30** (1983) 277.
- 15) K. Koga, T. Nakata and T. Niina: Extended Abstr. 17th Conf. SSDM, Tokyo (1985) p. 249.
- 16) 松下保彦, 上谷高弘, 中田俊武, 新名達彦: 第36回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 1a-Z1-6 (1989).
- 17) 中田俊武, 新名達彦: 第36回春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 3a-V-10 (1989).
- 18) Y. Matsushita, T. Nakata, Y. Ueda, T. Uetani, Y. Fujikawa, K. Koga and T. Niina: Proc. Japan Display '89, Kyoto (1989) p. 696.