

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560318

研究課題名（和文） ZnTe 系材料を用いた高効率欠損領域 LED の開発

研究課題名（英文） Development of LED in wavelength region required improvement of efficiency using ZnTe based materials

研究代表者

西尾光弘 (Nishio Mitsuhiro)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号:60109220

研究成果の概要：

ZnTeをベースとした材料系 ($Zn_{1-x}Mg_xTe$) を用いて高効率欠損波長領域における LED の性能向上を実現した。エピタキシャル成長用基板の品質向上やエピタキシャル成長膜の平坦化、高品質化が実現できた。特にド - ピング量、アニール処理条件の最適化により、高キャリア密度や発光効率向上が達成できた。更に、Al濃度制御技術の開発や光取り出し構造の最適化などが果され、ダブルヘテロ構造を用いたLEDの作製により、基本特性が掌握できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
平成 20 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：電子・電気材料工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子・電気材料工学

キーワード：ZnTe 系材料, LED, 高効率欠損領域

1. 研究開始当初の背景

(1)色の三原色である赤、青においては0.2以上のパワー効率のLEDが実現されているが、波長530～550nmの領域における緑色は、パワー効率が0.1%程度非常に低いのでLEDに対し高効率欠損領域の波長域にあたる。高効率緑色LEDは、信号やロ-カルな地域(家庭など)でのファイバ-を介した通信用光源、携帯電話の液晶バックライトや屋内外の表示装置など高度情報化社会を支える重要商品や細胞・DNA分析などのバイオ分野用光源などの幅広い応用が期待されるので、世界規模で大きな需要が約束されるが、現在の所、緑色LEDの代替品としてパワー効率を幾分高めた555nmのGaP黄緑色LEDや525nmのInGaN青緑色LEDが表示などための緑色光源として使用されている状況にある。GaPは間接遷移型半導体であるため発光デバイス用材料としては不向き

である。一方、InGaNは近年開発されたものであるが、通常基板にサファイア基板を用いており、素子構造も複雑であるためコストが高い。加えて、波長500nm以上を実現するためIn含有量を増加させていくと、結晶性が劣化するため高効率は得られない。従って、いずれも材料に本質的に起因するものであり、代替材料の開発が必要となる。

(2)ZnTeは、直接遷移型半導体で緑色発光材料として優れた物性を持ち、原料が安価で資源が豊富であることから、比較的古い時期から注目された材料であり、このためにZnTeに関する研究は種々の研究機関で多数行われてきた。しかし、長年n型化が困難であったことから、発光デバイスへの応用が閉ざされた状況にあった。我々の研究グループは、以前よりブリッジマン法によるバルク結晶成長や有機金属化学気相成長などによりZnTeの結晶

成長を進めてきており、自由励起子発光が主たる高品質な結晶が得られる最適結晶成長条件を確立し、その電気的性質、光学的性質などを詳細に明らかにしてきた。また、各種のド - パントを用いて p 型、n 型のド - ピングの研究を進めてきた。p 型ド - パントに関しては、TEAs (triethylarsine)、TDMA (tris-dimethylaminophosphorus) に注目し、フォトルミネッセンス特性、電気的特性、表面の凹凸状態などに着目して、ド - ピング条件の最適化をはかってきた。その結果、as-grown の状態でキャリア密度 10^{17}cm^{-3} 後半のエピタキシャル膜が、更にその後のアリ - リング処理によりキャリア密度 10^{18}cm^{-3} 台のエピタキシャル膜が再現良く得られており、また室温で現れるバンド間遷移に基づくルミネッセンスの強度がバルク結晶をはるか凌ぐものとなり、良好な発光デバイスを試作するための条件を兼ね備えつつあった。一方、n 型ド - パントに関しては、TEAl (triethylaluminum)、EI (ethyliodine)、nBuCl (n-butylchloride) など各種のド - パントを用いて、ド - ピング条件の最適化をはかってきた。その結果、TEAl により n 型が達成できることを実証した。ごく最近、有機金属気相成長法(我々の研究グループ)の他、分子線エピタキシャル成長法(東北大学)、レ - ザ - ド - ピング法(ベラルス、旧ソ連)、低温熱拡散法(我々の研究グループ、ジャパンエナジ -)などにより、n 型化が実現されるに至り、その応用が切り開かれつつあるが、緑色 LED に関しては室温発光波長 550nm の純緑色 ZnTe LED の試作に成功した我々のグループの例を除くと極少数である。ZnTe を含む低 Mg 含有量の $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ 混晶は波長 530 ~ 550nm の高効率欠損領域における有望な LED 実現が期待されるが、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ 混晶の基板、エピタキシャル膜の成長並びにその物性制御に関する研究は非常に少ない。

2. 研究の目的

上記材料系で既に開発した波長 550nm の純緑色 LED の高輝度化のための要素基盤技術を結集して、波長 530 ~ 550nm の高効率欠損領域 LED を開発しようとするもので、主としてエピタキシャル膜の平坦化、高品質化、ナノレベルでの拡散制御層平坦化およびそれに伴い生じる光取り出し構造の最適化などを実施することにより、高効率欠損領域において LED の性能向上を目指す。

3. 研究の方法

(1) エピタキシャル成長用基板 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ の開

発

ブリッジマン法にて 2 インチサイズのバルク結晶を作製し、エピタキシャル成長用 (100) 面基板の品質向上をはかる。

(2) p 型エピタキシャル成長膜 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ の平坦化、高品質化

有機金属気相成長法による膜厚の制御とナノレベルの表面平坦化を達成するため、基板温度、VI/III 比の最適化を試みる。更に、ド - ピング量の最適化とアニ - ル処理による高いキャリア密度の達成を目指す。ZnTe と ZnMgTe を組み合わせたダブルシヘテロ構造化までを進める。

(3) 拡散制御層のナノレベル制御

廉価な手法である低温での不純物拡散法により p 形層を n 形層に変化させ、LED の基本構造である pn 接合を形成する。この時、拡散制御層を導入して、その膜厚および均質性をはかり、Al 濃度分布、LED の性能と対比することにより、n 型拡散層の高品質化を目指す。

(4) n 型 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ エピタキシャル成長

有機金属気相成長法による Al ドープ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ エピタキシャル膜を作製し、ドープ条件と膜中の Al 濃度などの基本特性を明らかにする。

(5) ZnTe 系材料のドライエッチング

発光デバイス作製のための加工として、エッチングの最適化を追求する。

(6) 光取り出し構造の研究開発

主として、薄膜化技術開発と LED の諸特性評価を通して構造の最適化を追求する。

4. 研究成果

以下に、得られた主たる成果の概要を列記する。

(1) x 線ロックイン曲線の半値全幅が 60arcsec 程度の良好なエピタキシャル成長用基板 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ を作製でき、前年度よりも結晶品質が向上できた。

(2) 種々の Mg 組成 x に対してドープした P のアクセプタ準位などを決定し、材料設計のための有用なデータを明らかにできた

(3) 基板面方位について検討した結果、(100)、(111)Te 面で成長膜の平坦化が実現できた。

(4) ド - ピング量の最適化と適度なアニ - ル処理により高キャリア密度や発光効率向上が達成できた。

(5) 種々の Mg 組成 x に対してド - ピング量、アニ - ル処理条件の最適化により高キャリア密度や発光効率向上が達成できた。

(6) 成長条件の探求およびコヒ - レント成長に対応する膜厚レベルの達成により、良

好な物性を有しかつ平滑なエピタキシャル成長膜を実現し、ダブルヘテロ構造を作製できた。

(7) Al 拡散制御層の厚さにより、エピタキシャル成長膜中の拡散濃度分布を制御できた。

(8)有機金属気相成長法による $Zn_{1-x}Mg_xTe$ エピタキシャル成長へのAlドーピングを探索するため、ドーピング条件と膜中のAl濃度の関係を明らかにした。

(9)研磨とドライエッチングを組み合わせた薄膜化技術を開発することにより、光取り出し効率を大幅に向上できた。

(10)ダブルヘテロ構造を用いたLEDの作製も試み、基本特性が掌握できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

1. Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, ZnTe based light emitting diodes fabricated by solid-state diffusion of Al through an Al oxide layer, Japanese Journal of Applied Physics, 48, 022203-1-022203-5, 2009. 査読有

2. Tooru Tanaka, Katsuhiko Saito, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Fabrication of a ZnTe light emitting diode by Al thermal diffusion into a p-ZnTe epitaxial layer on a p-ZnMgTe substrate, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20, S505-S509, 2009. 査読有

3. Katsuhiko Saito, Kouji Yamaguchi, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Hiroshi Ogawa, Post-annealing effect upon electrical and optical properties of MOVPE grown P-doped ZnTe homoepitaxial layers, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20, S264-S267, 2009. 査読有

4. Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Fabrication of ZnTe Light Emitting Diode by Al Thermal Diffusion through Surface Oxidation Layer, Japanese Journal of Applied Physics, 47, 8408-8410, 2009. 査読有

5. Tooru Tanaka, Katsuhiko Saito, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Fabrication of a ZnTe light emitting diode by Al thermal diffusion into a p-ZnTe epitaxial layer on a p-ZnMgTe substrate, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20, S505, 2008. 査読有

6. Katsuhiko Saito, Kouji Yamaguchi, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Hiroshi Ogawa, Post-annealing effect upon electrical and optical properties of MOVPE grown P-doped ZnTe homoepitaxial layers, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20, S264, 2008. 査読有

7. K. Saito, K. Fujimoto, K. Yamaguchi, T. Tanaka, M. Nishio, Q. X. Guo, and H. Ogawa, Improvement of MOVPE grown ZnTe:P layers by annealing treatment, Journal of Physics, 100, 042019-1, 2008. 査読有

8. K. Saito, D. Kouno, T. Tanaka, M. Nishio, Q. X. Guo, and H. Ogawa, Growth of undoped ZnMgTe layers by metalorganic vapour phase epitaxy, Journal of Physics, 100, 042028-1-042028-4, 2008. 査読有

9. Tooru Tanaka, Katsuhiko Saito, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Hiroshi Ogawa, Epitaxial growth of ZnMgTe with a wide composition range on ZnTe substrate by molecular beam epitaxy, Journal of Physics, 100, 042018-1, 2008. 査読有

[学会発表](計25件)

1. 田中徹, 伊藤博昭, 吉本拓史, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司, Al熱拡散法によるZnTe緑色LEDの作製と評価, 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会, 平成21年3月30日, 筑波大学

2. 島尾聡, 田中昌彦, 斉藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 中畑秀利, 西尾光弘,ブリッジマン法で作製した高品質PドープZnMgTe結晶のフォトルミネッセンス特性, 平成20年度応用物理学九州支部学術講演会, 平成20年11月30日, 宮崎大学.

3. 末安祐介, 中尾勇貴, 角口芳樹, 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, MOVPE法によるGaAs基板上ZnTeエピタキシャル膜の作製と評価, 平成20年度応用物理学九州支部学術講演会, 平成20年11月30日, 宮崎大学.

4. 中尾勇貴, 末安祐介, 角口芳樹, 灘真輝, 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, MOVPE法によるサファイア基板上的ZnTeエピタキシャル成長膜の構造特性, 平成20年度応用物理学九州支部学術講演会, 平成20年11月30日, 宮崎大学.

5. 角口芳樹, 末安祐介, 中尾勇貴, 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, サファイア基板上 ZnTe エピタキシャル成長膜のアニール効果, 平成 20 年 11 月 30 日, 宮崎大学.

6. 井上祐輔, 野中直樹, 斉藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, P ドープ Zn_{1-x}MgxTe エピタキシャル膜の電気的光学的性質に及ぼすアニーリング効果, 平成 20 年 11 月 30 日, 宮崎大学.

7. Xiuxun Han, Yuuki Kuramitsu, Tooru Tanaka, Qixin Guo, Mitsushiro Nishio, Influence of precursor transport rate upon the optical and electrical properties of P-ZnTe homoepitaxial layer grown by MOVPE system, The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), October 28-31, 2008, Matsue.

8. 伊藤博昭・田中 徹・郭 其新・西尾光弘, Al 酸化膜を用いた Al 熱拡散法による ZnTe-LED の作製, 平成 20 年第 61 回電気関係学会九州支部連合大会, 平成 20 年 9 月 24 日, 大分大学.

9. 野中直樹・井上祐輔・斉藤勝彦・田中 徹・郭 其新・西尾光弘, 有機金属気相成長法による Zn_{1-x}MgxTe へのドーピング, 平成 20 年第 61 回電気関係学会九州支部連合大会, 平成 20 年 9 月 24 日, 大分大学.

10. 倉満悠紀, 山口浩司, 韓修訓, 斉藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司, 常圧 MOVPE 法により作製された燐ドープ ZnTe 膜の品質と基板温度の関係, 2008 年 3 月, 2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会 千葉

11. 田中徹, 吉本拓史, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司, Al 酸化膜を介した Al 熱拡散により作製した ZnTe LED の評価, 2008 年 3 月, 2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会 千葉

12. 吉本拓史, 伊藤博昭, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司, MBE 法による Zn_{1-x}MgxTe 混晶成長と量子井戸構造の作製, 2008 年 3 月, 2008 年春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会 千葉

13. 倉満悠紀, 山口浩司, 斉藤勝彦, 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, 小川博司, 有機金属気相成長法により作製された燐ドープ ZnTe エピ

層の表面モフォロジーの改善, 2007 年 12 月, 平成 19 年度応用物理学学会九州支部学術講演会 福岡

14. 吉本拓史, 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, 小川博司, 分子線エピタキシー法による ZnTe 基板上への Zn_{1-x}MgxTe エピタキシャル成長, 2007 年 12 月, 平成 19 年度応用物理学学会九州支部学術講演会 福岡

15. 倉満悠紀, 斉藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司, P ドープ ZnTe エピ膜のフォトルミネッセンス及び電気的特性に及ぼすアニール効果, 2007 年 12 月, 平成 19 年度応用物理学学会九州支部学術講演会 福岡

16. 河野大輔, 斉藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司, MOVPE 法によるアンドープ ZnMgTe エピ膜の PL 特性, 2007 年 12 月, 平成 19 年度応用物理学学会九州支部学術講演会 福岡

17. 島尾聡, 田口幸樹, 斉藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 中畑秀利, 西尾光弘, 小川博司, 垂直ブリッジマン法による大型 ZnMgTe パルク成長の試み, 2007 年 12 月, 平成 19 年度応用物理学学会九州支部学術講演会 福岡

18. 中尾勇貴, 末安祐介, 白石徹, 久米祐介, 郭其新, 田中徹, 西尾光弘, 小川博司, MOVPE 法によるサファイア基板上の ZnTe エピタキシャル成長膜の構造特性, 2007 年 12 月, 平成 19 年度応用物理学学会九州支部学術講演会 福岡

19. 末安祐介, 中尾勇貴, 白石徹, 久米祐介, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司, MOVPE 法による GaAs 基板上 ZnTe エピタキシャル膜の作製と評価, 2007 年 12 月, 平成 19 年度応用物理学学会九州支部学術講演会 福岡

20. K. Yamaguchi, Y. Kuramitsu, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, Surface morphology of ZnTe:P(100) homoepitaxially grown by horizontal MOVPE technique, The 6th International Conference on Thin Film Physics and Application, September 25-28, 2007, Shanghai, P2-2.

21. Katsuhiko Saito, Kouji Yamaguchi, Tooru Tanaka, Mitsushiro Nishio, Qixin Guo and Hiroshi Ogawa, Post-annealing effect upon electrical and optical properties of MOVPE grown P-doped

ZnTe homoepitaxial layers, International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA), 30 July - 3 August, 2007, London, S1-8.

22. Tooru Tanaka, Katsuhiko Saito, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Fabrication of ZnTe light emitting diode on p-ZnMgTe substrate by Al thermal diffusion, International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA), 30 July - 3 August, 2007, London, P077.

23. Katsuhiko Saito, Daisuke Kouno, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Hiroshi Ogawa, Growth of undoped ZnMgTe layers by metalorganic vapour phase epitaxy, 17th International Vacuum Congress, July 2-6, 2007, Stockholm, EMPP2-123.

24. Katsuhiko Saito, Kenji Fujimoto, Kouji Yamaguchi, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Hiroshi Ogawa, Improvement of MOVPE grown ZnTe:P layers by annealing treatment, 17th International Vacuum Congress, July 2-6, 2007, Stockholm, EMPP2-99.

25. Tooru Tanaka, Katsuhiko Saito, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Epitaxial growth of ZnMgTe with a wide composition range on ZnTe substrate by molecular beam epitaxy, 17th International Vacuum Congress, July 2-6, 2007, Stockholm, EMPP2-97.

〔図書〕(計 3件)

1. 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司(分担執筆), シーエムシー出版, 月刊機能材料, 総ページ数 87, 2009.

2. 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, 小川博司(分担執筆), 株式会社電子ジャーナル, 第2編 第7章 第3節 ZnTe 基板・応用デバイス, 2009 化合物半導体技術大全, 総ページ数 324, 2009.

3. Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Hiroshi Ogawa, Recent Progress in ZnTe-based green LED, Handbook of Light Emitting and Schottky Diode Research (Nova Science Publishers, Inc. New York (2009). ISBN: 978-1-60692-462-4)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: 半導体装置及びその製造方法

発明者: 田中徹, 小川博司, 西尾光弘, 齋藤勝彦

権利者: 佐賀大学

種類: 特許

番号: 特願 2007-256110

出願年月日: 平成 19年 9月 28日

国内外の別: 国内

〔その他〕

研究内容又は研究成果に関するウェブページ <http://www.sc.ec.saga-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西尾光弘 (Nishio Mitsuhiro)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号: 60109220

(2) 研究分担者

小川 博司 (Ogawa Hiroshi)

佐賀大学・名誉教授

研究者番号: 10039290

郭 其新 (Kaku Kishin)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号: 60243995

田中 徹 (Tanaka Tooru)

佐賀大学・シカトの応用研究センター・助教

研究者番号: 20325591