

平成 22 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760200  
 研究課題名 (和文) ZnMgTe/ZnTe 系量子井戸構造を用いた純緑色発光デバイスの高効率化  
 研究課題名 (英文) Development of highly efficient green light emitting devices using ZnMgTe/ZnTe quantum well structure  
 研究代表者  
 田中 徹 (TANAKA TOORU)  
 佐賀大学・理工学部・准教授  
 研究者番号：20325591

## 研究成果の概要 (和文)：

ZnTe 系材料を用いた純緑色発光デバイスの高効率化を目的に、 $Zn_{1-x}Mg_xTe/ZnTe$  量子井戸構造を有する LED の実現に必要な基盤技術の開発を行った。その結果、分子線エピタキシャル成長法による高品質な量子井戸構造の成長条件を明らかにできた。また有機金属気相成長によるヘテロエピタキシャル膜にて高いキャリア濃度を実現するなど重要な基盤技術を開発できた。

## 研究成果の概要 (英文)：

In order to realize highly efficient green light emitting devices based on ZnTe, basic technologies for fabricating LEDs with a ZnMgTe/ZnTe quantum well structure have been investigated. As a result, the growth condition for obtaining a high-quality quantum well structure by molecular beam epitaxy was established. Also, several important basic technologies including a growth of hetero epitaxial layer with high carrier concentration by metalorganic vapor phase epitaxy were developed.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
平成 21 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

## 研究分野：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：発光ダイオード, 緑色, 量子井戸構造, ZnTe, ナノ

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 光の三原色の内、赤色、青色の発光ダイオード(LED)のパワー効率は 20%以上に到達しているが、波長 550nm 付近の緑色に関しては約 0.1%と極端に低いのが現状であり、緑色半導体レーザーは未だ実現されていない。このような波長域は、信号や表示器としての用途の他、細胞・DNA 分析などバイオ分野での光源、プラスチックファイバ通信光源、携帯機器用光源、光通信機能を有した照明光源、レーザープリンタ、

プロジェクターなど各種 OA 機器など種々の分野への幅広い応用が期待されており、高効率・高輝度な緑色発光デバイスの開発が待望されている。特に、近年急成長した携帯機器において低消費電力化は至上命題であり、パワー効率の高い高輝度緑色 LED の開発は極めて重要である。  
 (2) 現在実用化されている緑色 LED は GaP(発光波長 557nm)あるいは InGaN(発光波長 525nm/535nm)を用いたものである。GaP は間接遷移型半導体であるため、現在

以上の高効率化は全く期待できない。一方、InGaN は通常は基板にサファイアを用いており、素子構造が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効率が低下していき、実用化されている緑色領域(525nm)ではわずかに数%の効率しか得られていない。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。

- (3) ZnTe は、室温で 2.26eV のバンドギャップを有する直接遷移型半導体であることから緑色発光材料として優れた物性をもつことに加えて、Mg との混晶にすることによりワイドギャップ化が可能である。また、本材料は、単結晶基板が比較的容易に作製でき、かつ原材料は安価で資源も豊富であるため、低コスト・高輝度緑色発光デバイス実現の可能性があり、工業的に価値が高い材料である。このような特徴から、ZnTe は比較的古い時期から注目された材料であり、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。
- (4) 研究代表者らはブリッジマン法によるバルク結晶成長や有機金属気相成長(MOVPE)法によるエピタキシャル薄膜成長を行ってきており、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、各種ドーパントを用いて p 型、n 型のドーピングの研究を進めてきた。最近、MOVPE 法(研究代表者の研究グループ)の他、分子線エピタキシャル成長(MBE)法(東北大学)、レーザードーピング法(ベラルーシ)、低温熱拡散法(研究代表者の研究グループ、ジャパンエナジー)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 の試作に成功した研究代表者らの例を除くと極少数である。とりわけ、研究代表者らが進めるエピタキシャル成長技術と拡散制御層を用いた拡散技術を併用した純緑色 ZnTe LED の開発は独特であり、他機関をリードしていると言える。
- (5) ZnTe LED のさらなる高効率化のためには、タイプ I のヘテロ接合を実現できる  $Zn_{1-x}Mg_xTe/ZnTe$  構造を形成し、高密度なキャリア閉じ込めを実現すると同時に、緑色に対し透明な  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  基板を採用することが必要である。しかし、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$  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状況にあった。そこで研究代表者らはこ

- れに関する基礎研究を数年にわたって進め、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$  混晶の基盤技術を開発した。
- (6) 発光デバイスを作製する上で、電極や加工は重要な課題であるので、これに関する研究も進めてきており、電極に関しては Cox-Track 法や TLM でコンタクト抵抗率を評価し、ZnMgTe と ZnTe については p 型に対し約  $10^{-4}\Omega\text{cm}$  台と発光デバイス用の電極としては支障がないデータを得ており、また、デバイス化に必要な ZnTe のドライエッチングに関してはエッチング速度、ダメージなどを評価して、最適条件を確立している。
  - (7) 最近では、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$  基板上に成長した高品質 p 型 ZnTe エピタキシャル層への Al 熱拡散で作製したヘテロ構造 LED より、ZnTe による自己吸収を受けない純緑色発光を得た。また、超薄膜の成長に有利な MBE 法により成長した広い Mg 濃度範囲の  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  層の結晶性を明らかにし、 $Zn_{1-x}Mg_xTe/ZnTe$  多重量子井戸構造を形成した結果、初期データながらも低温にて量子化準位に対応した鋭いフォトルミネッセンスを得ることが出来た

## 2. 研究の目的

これまでに開発した緑色 LED の要素基盤技術を有効に活用し、さらなる高効率化を実現するため、 $Zn_{1-x}Mg_xTe/ZnTe$  量子井戸構造を有する LED の開発を行う。主として、クラッド層となるエピタキシャル膜の高品質化と物性制御、量子井戸構造の形成技術の確立と構造の最適化、拡散制御層のナノレベル制御による拡散層の濃度制御技術の開発を行う。

## 3. 研究の方法

- (1) p 型エピタキシャル成長膜  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  の高品質化と物性制御

MOVPE 法によるヘテロエピタキシャル構造におけるナノレベルの表面平坦化を達成するため、基板温度、VI/II 比の最適化を試みる。さらに、ドーピング量の最適化とアニール処理による電気伝導度制御技術の確立を目指す。

- (2)  $Zn_{1-x}Mg_xTe/ZnTe$  量子井戸構造の形成技術の確立と構造最適化

MBE 法による量子井戸構造の成長条件の確立と物性評価による構造最適化を達成するため、Mg 組成、井戸幅の異なる量子井戸構造を作製し、フォトルミネッセンスにより評価し比較検討する。

- (3) 拡散制御層のナノレベル制御による拡散層の濃度制御

所望の n 形層を得るために必要な Al 濃度分布を形成するための拡散制御層の制御技

術を確立する。

(4) 発光デバイスの試作

量子井戸構造を有する LED の試作と性能評価を行う。

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) MOVPE法によるZnTe基板上へのp-Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Teへテロエピタキシャル成長において、平坦なエピタキシャル膜が得られる条件にて燐ドーピングを行い、電気特性、光学特性を評価した結果、Mg組成が少ない(x<0.1)領域において約10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>の非常に高いキャリア濃度を有し、かつ、高品質ZnTeバルク結晶と同等あるいはそれ以上の発光強度を有するZnMgTe結晶を得ることができた。
- (2) MBE法によりMg組成、井戸幅を変化させながら各種Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te/ZnTe量子井戸構造を成長し、そのフォトルミネッセンスピークの発光エネルギーと発光強度を評価した。その結果、Mg組成がある割合を越えると、格子不整合による欠陥生成のため、発光強度が非常に弱くなることが分かり、LEDに利用可能なMg組成範囲を決定することができた。
- (3) 拡散制御層を用いたAl熱拡散によるLED作製において、拡散制御層をナノレベルで制御するとともに、LEDの薄膜化による自己吸収効果の抑制技術を確立した。
- (4) 以上の技術を用いてLEDの試作を行い、発光特性を評価した結果、シンプルなZnTeホモ接合LEDにおいても市販GaP緑色LEDと同等の性能を有するLEDを得ることができた。
- (5) ヘテロ構造を有するLEDでは、ZnTe LEDで見られた自己吸収効果は認められなかったものの、熱拡散によるヘテロ界面の乱れの影響を受け、高い効率を得ることができなかった。今後、さらなる検討が必要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件) すべて査読有り

- 1) Tooru Tanaka, Katsuhiko Saito, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Enhanced light output from ZnTe light emitting diodes by utilizing thin film structure, *Applied Physics Express* 2 (2009) 122101 (3pages).
- 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* Vol.20 (2009)pp.S505-S509.

- 3) 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*, Vol.48 (2009) pp.022203 (5pages).
- 4) 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*, Vol.20 (2009) pp.S264-S267.
- 5) Qixin Guo, Yusuke Sueyasu, Yaliu Ding, Tooru Tanaka and Mitsuhiro Nishio, Surface morphology and optical properties of ZnTe epilayers on GaAs substrates by metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Crystal Growth* Vol.311 (2009) pp.970-973.
- 6) Qixin Guo, Yusuke Sueyasu, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, and J.C. Cao, Improvement in the Quality of ZnTe Epilayers Grown on GaAs Substrates by Introducing a Low-temperature Buffer Layer, *Japanese Journal of Applied Physics*, 48 (2009) 080208 (3pages).
- 7) 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*, Vol. 47 (2008) pp.8408-8410.

[学会発表] (計20件)

- 1) K. Saito, S. Shimao, T. Tanaka, Q.X. Guo, and M. Nishio, Temperature dependence of photoluminescence from P-doped ZnMgTe bulk crystals of high quality grown by Bridgman method, The 14th International Conference on II-VI compounds, August 23-28, 2009, St.Petersburg, Russia, Th5p-22.
- 2) K. Saito, N. Nonaka, Y. Inoue, T. Tanaka, Q.X. Guo, and M. Nishio, Growth of low-resistivity p-type ZnMgTe layers by MOVPE, The 14th International Conference on II-VI compounds, August 23-28, 2009, St.Petersburg, Russia, Th5p-23.
- 3) Qixin Guo, T. Tanaka, and M. Nishio, Growth and characterization of ZnTe for pure-green light emitting diodes and terahertz devices (Invited Lecture), International

- Conference on Advances in Functional Materials, I-9-19, June 9-12, 2009, Jiuzhaigou, China.
- 4) Q.X. Guo, K. Saito, Y. Sueyasu, Y. Ding, T. Tanaka, and M. Nishio. Influence of low-temperature buffer layer on properties of ZnTe grown on GaAs substrates, The 14th International Conference on II-VI compounds, August 23-28, 2009, St.Petersburg, Russia, Th5p-21.
  - 5) 伊藤博昭, 田中徹, 斎藤勝彦, 郭其新, 西尾光弘, 分子線エピタキシー法によるGaAs基板上へのZnTeナノワイヤー成長の評価, 平成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 熊本大学, 平成 21 年 11 月 22 日, 22Aa-1.
  - 6) 佐伯拓也, 斎藤 勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 有機金属気相成長法により作製されたAlドーブZnTeエピ膜のフォトルミネッセンススペクトルの解析, 平成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 熊本大学, 平成 21 年 11 月 22 日, 22Aa-2.
  - 7) 大下裕史, 田中徹, 斎藤勝彦, 西尾光弘, 郭其新, 分子線エピタキシー法により作製したZnTe/ZnMgTe量子井戸の評価, 平成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 熊本大学, 平成 21 年 11 月 22 日, 22Aa-3.
  - 8) 灘真輝, 角口芳樹, 斎藤勝彦, 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, MOVPE 法によるAl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>基板上ZnTeエピタキシャル成長膜のバッファ層効果, 平成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 熊本大学, 平成 21 年 11 月 22 日, 22Aa-4.
  - 9) 野中直樹, 井上祐輔, 斎藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, MOVPE法によるZn<sub>1-x</sub>MgxTeエピ膜の光学的電気的特性に及ぼすTDMAP供給量の効果, 平成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 熊本大学, 平成 21 年 11 月 22 日, 22Aa-5.
  - 10) 田中昌彦, 斎藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, ブリッジマン法によるPドーブZnMgTe結晶のフォトルミネッセンススペクトルの解析, 平成 21 年度応用物理学九州支部学術講演会, 熊本大学, 平成 21 年 11 月 22 日, 22Aa-6.
  - 11) 角口芳樹, 斎藤勝彦, 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, MOVPE法によるGaAs基板上ZnTeエピタキシャル成長膜の構造特性, 平成 21 年第 62 回電気関係学会九州支部連合大会, 九州工業大学, 平成 21 年 9 月 29 日, 06-2P-07.
  - 12) 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, 筑波大学, 平成 21 年 3 月 30 日, 30p-J-15.
  - 13) 島尾聡, 田中昌彦, 斎藤勝彦, 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ドーブ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, 宮崎大学, 平成 20 年 11 月 30 日, 30Ca-1.
  - 14) 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, 宮崎大学, 平成 20 年 11 月 30 日, 30Ca-2.
  - 15) 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の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, 宮崎大学, 平成 20 年 11 月 30 日, 30Ca-3.
  - 16) 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 年度応用物理学九州支部学術講演会, 宮崎大学, 平成 20 年 11 月 30 日, 30Ca-4.
  - 17) 井上祐輔, 野中直樹, 斎藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, Pドーブ Zn<sub>1-x</sub>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 年度応用物理学九州支部学術講演会, 宮崎大学, 平成 20 年 11 月 30 日, 30Ca-5.
  - 18) Xiuxun Han, Yuuki Kuramitsu, Tooru Tanaka, Qixin Guo, Mitsushiro Nishio, Influence of precursor transport rate upon the optical and electrical properties of P-ZnTe homoepilayer grown by MOVPE system, The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), Matsue, October 28-31, 2008, 28P001.
  - 19) 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, 大分大学, 平成 20 年 9 月 24 日, 08-1A-05.
  - 20) 野中直樹, 井上祐輔, 斎藤勝彦, 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 有機金属気相成長法によるZn<sub>1-x</sub>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, 大分大学, 平成 20 年 9 月 24 日, 08-1A-06.
- [図書] (計 3 件)
- 1) 田中徹, 西尾光弘, 郭其新, 小川博司 (分担執筆), 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, 株式会社電子ジャーナル (2009) pp.92-95.

- 2) 田中徹, 郭其新, 西尾光弘, 小川博司, 新材料による高効率純緑色発光ダイオード, 月刊機能材料, シーエムシー出版, Vol. 29 No.2 (2009) pp.43-51.
- 3) Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Hiroshi Ogawa, Handbook of Light Emitting and Schottky Diode Research, Chapter 15. Recent Progress in ZnTe-based green LED, Nova Science Publishers, Inc. New York (2009). ISBN: 978-1-60692-462-4

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.sc.ec.saga-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 徹 (TANAKA TOORU)  
佐賀大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 20325591