



有機金属気相法による ZnS の 成長と青色発光ダイオード

田口 常正*

1. はじめに

今日、GaPに代表されるオプトエレクトロニクス用化合物半導体は固体発光素子として重要な地位を占めており、特に、室温で禁止帯巾(E_g)が2.7eV以上の物質は青色発光ダイオード(LED)、半導体レーザー・ダイオード(LD)としての応用が期待されている。高輝度緑色、赤(橙)色LEDはIII-V族半導体を用いてすでに実用化されているが、青色LEDは、1982年頃から始まった企業のGaN, SiCLEDの精力的な開発研究にもかかわらず、依然として商品化されていないのが現状である。何故青色LEDが心要であるかは、今さら申すまでもないが、“光の3原色”としての青色、緑色、赤色が揃うとフルカラー化が達成され、表示装置、光情報処理及び光通信の応用分野は飛躍的に発展することになる。

ところで、前述のGaN, SiCに比べてさらに有望な材料にII_b-VI₆族半導体のZnSとZnSeがある。ZnSは室温において E_g が3.6eVであり、適当な不純物を添加することによって紫、青、緑、黄、赤等と可視全域に亘るすべての光を放出することが出来る。また、ZnSeについては、最近、東北大学の西沢潤一教授のグループによりバルクP型伝導と青色LEDの研究結果が発表¹⁾されており、これにより青色LEDへの関心はさらに深まり、実用化はII_b-VI₆族半導体が一步先んじた感じがする。

本稿では、青色LED実現のために過去3年間にわたりZnS結晶にターゲットを絞り、結晶成長からLEDデバイス作製まですべて大学の研究室で行って来た研究の一端を紹介するも

のである。現在、さらに高効率化を旨として有機金属気相法(Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD)による結晶成長法を取り入れている。

2. 青色発光ダイオード

ZnS青色LEDは低抵抗n型ZnS:I結晶(ヨウ素輸送法により育成)を用いて試作した。p-n接合作製が困難なため、 $M\pi S$ (金属-中間絶縁層-半導体)構造を作り(図1)、 π 層としてZnOとZnSの混晶を用いることによって、外部量子効率0.08%(室温, 6V, 15mA)を得た²⁾。この値は、GaN, SiC青色LEDに比べて高く、青色LEDとしては最も高い値である。これまで数百個のLEDを試作し外部量子効率0.05%以上のものが数10個得られ、再現性は極めて良いことがうかがえる。

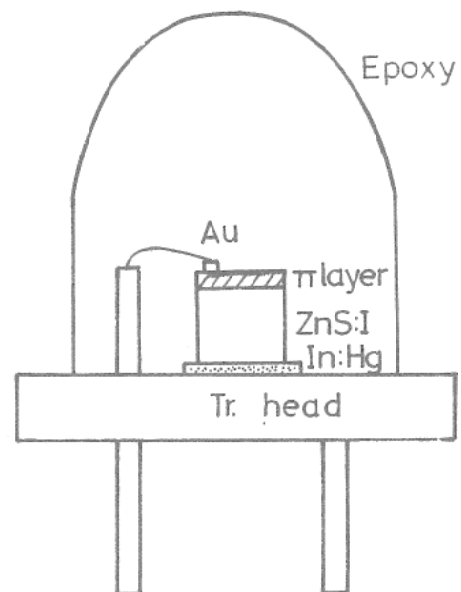


図1 青色LEDの構造

室温における青色発光スペクトルを図2に示す。注入電流の増加と共に青色発光帯は高エネ

*田口常正(Tsunemasa TAGUCHI), 大阪大学工学部, 電気工学科, 講師, 工学博士, 半導体物性

ルギー側へ移動し、低電流領域ではドナーとアクセプター型の発光遷移に基づき、高電流領域では自由電子とアクセプター間の発光遷移に基づくことがわかった。図の実線のスペクトルは後者の機構に起因するもので、450 nm (2.76eV) に半値巾約65 nm の純粋な青色発光を呈する。この青色発光は順方向電圧の印加においてのみ観測され、逆方向電圧下ではいかなる発光も見い出されないことから、少数キャリア（正孔）の注入によって起っていると考えられる。また、2つの発光帯（ Y_{S1} と Y_{S2} ）は低抵抗 ZnS:I 結

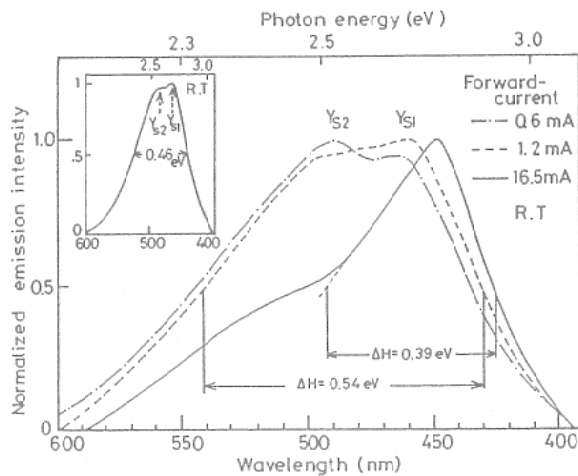


図2 LEDの発光スペクトル。挿図はPLスペクトル。

晶のフォト・ルミネッセンス (PL) スペクトル (図2の挿図) においても観測されており、青色LEDの発光はヨウ素ドナーと会合中心アクセプターが関与したものと結論できる³⁾。

π 層に如何なる物質を使い、注入効率を上げるかが青色LEDの実用化には重要な課題である。これまで絶縁層 (I層) として NaI, SiO₂ 等が用いられたが量子効率は10⁻³%程度であった。一方、ZnO-ZnS混晶を用いた場合、 π 層の厚みを正孔の拡散長と等しくすると、ホット正孔のトンネリングで効率より少数キャリアを注入することが可能である。即ち、正孔の注入効率が正孔電流に比例するならば次式が得られる。

$$\eta_h \propto J_h \cong A \exp(-\chi_h^{1/2} d) V_b^2$$

ここで、 χ_h は正孔のトンネリングに対する平均障壁の高さ、 d は π 層の厚み、 V_b は順方

向電圧の大きさである。

この式は明らかに、 d が増加すると η_h が減少してゆくことを示しているが、 χ_h と d の大きさを適当に選べば、最適な量子効率を得られることを示している。そこで、 π 層の膜厚を変化させて、同一条件でLEDを試作し、量子効率を測定した結果が図3である。膜厚が約300 Å

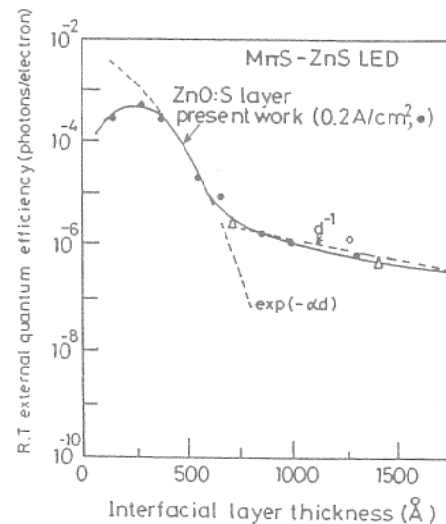


図3 π 層の厚みに依存した外部量子効率

で効率が最も高い。しかしながら、600 Å程度までは上式の exp 項に従って低下してゆくことがわかる。これは、ZnS中の正孔の拡散長とほぼ一致した厚みであり、正孔のトンネリング注入に起因したモデルで説明することが出来る³⁾。

以上のように、約300 Å程度の ZnO-ZnS混晶膜が最も良い π 層になり得ることを見い出したが、今後この膜を如何に良質化さし、再現性良く作るかが重要な課題である。そこで、MOCVD法により製膜することに着手したのである⁴⁾。

3. 有機金属気相法 (MOCVD)

最終的なゴールはMOCVD法により、低抵抗 ZnS:I 結晶と π 層をホモ・エピタキシャル基板上に育成さし、青色LEDを試作することであるが、ここでは、無添加 ZnS 膜 (ヘテロ・エピタキシー) の成長法とX線回折による基礎データについて述べる。

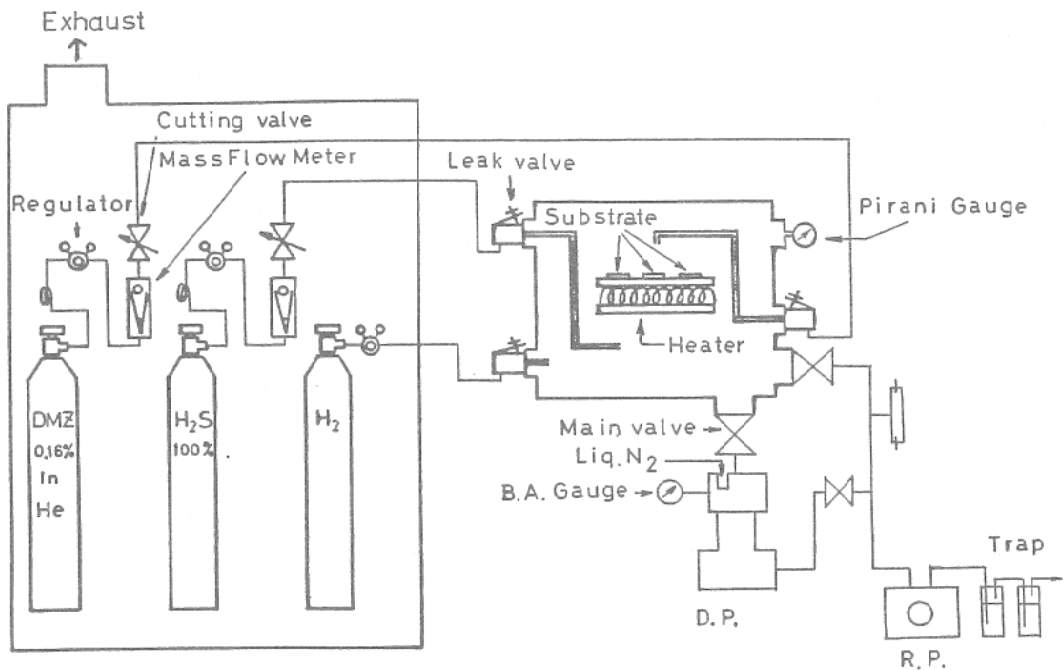
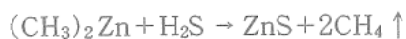


図4 すべてガスを用いたMOCVD装置

成長系の概略を図4に示した。亜鉛の有機金属ガスとしてジメチル亜鉛 (DMZ) を He ガスで希釈 (0.16%) したものを使用した。また、イオウは H_2S ガスまたはジメチルイオウ (DMS) を He で希釈したものを用いた。一般に、後者は熱分解温度が $500\sim 600^\circ\text{C}$ と高いが、DMZ と H_2S の反応は次のように進む



基板 (300°C 前後) に ZnS 結晶膜が堆積する。ここで注意しなければいけないのは、DMZ と H_2S は室温でも容易に反応してしまうのでガスの導入系を別々にしたり、基板にガスを吹きつける位置、角度に細心の注意を払わなければならない。成長チャンバーはステンレス製で H_2S に腐食されないように AI ガasket を用い高真空排気 ($< 10^{-7}$ Torr) が出来るようになっている。基板の加熱はタングステン線を用いたヒータブロックからなり、最高温度約 600°C まで昇温可能である。これまでに行った ZnS 膜の MOCVD 成長条件は成長温度 $100\sim 490^\circ\text{C}$ 、DMZ の流量 7.14×10^{-6} mol/min、 H_2S のそれは 8.97×10^{-5} mol/min で VI/II 比は 12.6、ガス圧 1.0

Torr である。尚、基板としては半絶縁性 GaAs を用い、化学エッチング後水素ガス中で熱エッチングを行い表面酸化膜を除去した。本装置は、キャリアガス及びバブリングシリンダーを用いていないので MOCVD 成長系が非常に簡単になり、かつ流量制御が比較的容易に行えるのが特徴である。

ZnS ($a = 5.4093 \text{ \AA}$) と GaAs ($a = 5.6533 \text{ \AA}$) の格子定数の差は大きく、4.5% の格子不整合がある。そのため、ZnS 成長膜には多くの格子歪が発生することとなる。この効果を X 線回折により調べてみた。(100) GaAs 基板上で、温度が 300°C 以下では ZnS (400) 回折ピークの半値巾が大きい、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ では半値巾が約 0.12° となり、MBE (分子線エピタキシー) ZnS/GaAs のものより優れた結果が得られた。そこで基板温度一定で膜厚による回折ピークの半値巾と格子定数の変化をみたものが図5である。膜厚の小さい所では、エピ層の成長面内の格子定数がミスマッチを減少する方向にずれて歪エネルギーがたまり、面内に伸張応力が働き格子定数が縮む。しかしながら ZnS と GaAs の大きなミスマッチのため、成長のごく初期に

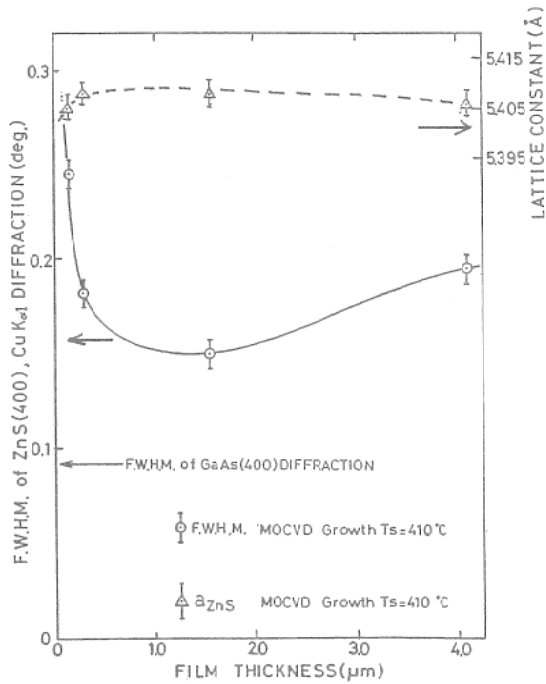


図5 膜厚に依存した(400)回折ピークの半値巾と格子定数

においてさえ転位の発生で格子歪が緩和され、格子定数はバルク立方晶 ZnS に等しいものが得られる。転位が発生する最小膜厚は約40 Åであ

り、コヒーレントな成長時の格子定数は5.105 Åであるので、格子歪は大分緩和されていることになる。得られた無添加 ZnS 膜(約1.3 μm厚)は $10^6 \Omega \text{cm}$ 以上の高抵抗のものであった。現在、ホモ・エピタキシーにより酸素およびヨウ素の添加の実験を開始した所であり、得られた結果についてはまたの機会に紹介させていただきたい。

本研究テーマは本研究室の平木昭夫教授の暖かい励ましのもとに、大学院生川上養一(D₁)君と沢田昭弘(M₁)君の協力を得て進められている。MOガスの供給に御助力いただいている日本酸素の松本氏に深謝します。

参考文献

- 1) 西沢潤一「独創開発論」, 工業調査会, 1986.
- 2) 日刊工業新聞1983年, 3月7日号.
- 3) T. Taguchi, JARECT Vol.19 Semi-conductor Technologies (North-Holland and Ohm, Tokyo), Ed. J. Nishizawa, (1986) p. 310.
- 4) Y. Kawakami, T. Taguchi and A. Hiraki, Tech. Rep. Osaka Univ. Vol. 36 1986, to be published.