

技術展望 A

## 青色 LED の将来展望

赤崎 勇 橋本 雅文

赤崎 勇：正員 名古屋大学工学部電子工学科

橋本雅文：(株)豊田中央研究所

Future Aspect on Blue Light-Emitting Diode. By Isamu AKASAKI, Member (School of Engineering, Nagoya-shi) and Masafumi HASHIMOTO, Nonmember (Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc., Aichi-Ken).

### 1. はじめに

LED は民生機器はいうに及ばず事務機器，産業機器に至るまであらゆる分野で広く使用され，年率20%にも及ぶ成長をとげている。赤，橙，黄，緑の各色の可視光 LED からセンサに使用される赤外 LED まで市販されている。こうして LED が発展する中であって，ディスプレイ分野への応用の面からは，可視スペクトルの残りの領域である青色の LED の要請は高い。青色 LED の量産化，低コスト化が実現すれば，三原色を使用したフルカラー表示が可能になり，ディスプレイ機能は更に拡大する。また光情報処理への応用の面からみると，感光体のスペクトル感度の点からより短波長の高輝度光源はファクシミリ，プリンタなどで要望されている。更に青色の半導体レーザまで夢は広がる。そこに至る一里塚としても青色 LED の開発は重要である。青色 LED は現在 GaN<sup>(1)</sup> と SiC<sup>(2)</sup> で一応商品化されてはいるが，いずれも種々の問題をかかえている。

さて，青色 LED 材料に求められる要件は，(A) 禁制帯幅  $E_g$  が 2.5 eV 以上あること（青色発光のため），(B) 帯構造が直接遷移形の半導体が良い（高効率発光のため），(C) pn 接合の作製が容易（均一で低動作電圧，高注入効率のため），(D) 大形の高品質単結晶か，基板結晶が安定して得られる（均一性，量産性のため），(E) デバイスプロセスが簡単（量産性，均一性のため），などである。これらの要件は (A) を除くと青色に限らず，通常の LED 材料にも要求され

ていることである。しかし，一般に， $E_g$  が大きいいわゆるワイドギャップ半導体では（III-V 族化合物のうちあるいは II-VI 族化合物のうちでは）， $E_g$  が大きい程 (1) 結晶成長温度および平衡蒸気圧が高くなり良質の結晶の成長が困難になる，(2) 化学量論組成からのずれが大きくなる傾向にある，(3) 自己補償などのため任意の伝導形（p または n）を得ることが困難となる，などの問題がある。従って上述の要件をすべて満足するのは困難である。(A) の必須条件以外の幾つかを満足すると考えられる材料は，GaN<sup>(1),(3)</sup>，SiC<sup>(2),(4)</sup>，ZnSe<sup>(5),(6)</sup> および ZnS<sup>(7)</sup> および GaAlN，ZnSSe 等の混晶である。青色 LED に関する解説<sup>(8),(9)</sup> はほかにも幾つか報告されているが，ここでは筆者らが最も注目している GaN<sup>(10)</sup> を中心にして，青色 LED の現状を概観し問題点およびその展望について述べる。

### 2. 青色 LED の現状と問題点

表1に GaN，SiC，ZnSe および ZnS の材料を使用した青色 LED の代表例をまとめた。これらの LED は，前記の基本的な要件として示した各項について検討すると， $E_g$  の要件を除くと，それぞれ問題を残している。こうした問題点を LED の製法（特に結晶成長法）および特性の面から，以下に概観する。

#### 2.1 GaN LED

GaN は直接遷移形の帯構造のため高い発光効率が期待でき，また屈折率が 2.5 と他の材料より小さいので光の取出し効率がよい。このことは，表1に示すよ

表1 各種青色LED

材 料	GaN <sup>(1)</sup>	SiC(6H) <sup>(2),(11)</sup>	ZnSe <sup>(3),(6)</sup>	ZnS( $\beta$ ) <sup>(7)</sup>
$E_g$ (eV)	3.39	3.04	2.7	3.7
発光波長 (nm) (エネルギー, eV)	490 (2.53)	480 (2.58)	473~480 (~2.6)	450 (2.76)
帯 構 造	直接遷移形	間接遷移形	直接遷移形	直接遷移形
基板結晶 (成長法)	サファイア (引上げ法)	SiC (昇華法)	ZnSe (液相成長法 <sup>(8)</sup> ) (バイバー法 <sup>(6)</sup> )	ZnS (よう素輸送法)
構 造 (製 作 法)	MIS (気相成長法)	pn (液相成長法)	pn (p形基板へ Ga拡散 <sup>(9)</sup> ) (n形基板へ Ti拡散 <sup>(6)</sup> )	MIS (Zn処 理)
輝度 (mcd) (駆動電流)	10 (10mA)	3~7 (20mA)	2 (2mA)	—
外部量子効率 (%)	0.03~0.12	0.004~0.01	—	0.08
駆 動 電 圧 (V)	7.5	3.5	~4 <sup>(9)</sup> 6 <sup>(6)</sup>	5

うに今までのところ、最も発光効率がよく、明るいことでもわかる。しかし、成長温度での窒素の蒸気圧が高いため、融液からのバルク単結晶の成長は困難である。このため、通常はハイドライド気相成長法 (HVPE) によるエピタキシャル成長法が用いられている。その基板としてはバルク単結晶はないが、比較的大面積のサファイアが利用できる。この点からも青色LED 用材料として、有望視される。

GaN 単結晶はサファイア単結晶 (0001) 面基板上に Ga-HCl-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> 系の HVPE 法<sup>(1)</sup>により、約 1,000°C の温度で成長する。ノンドーブ GaN は常に n 形 (伝導) を示し、p 形不純物ドーブしても SiC (や ZnSe) のように低抵抗の p 形結晶を得ることは困難である (高抵抗の p 形結晶は実現されている)。従ってサファイア基板上に n-GaN、更に Zn ドープによって、補償した高抵抗ないし絶縁性 GaN (i 層) を成長させ、図1のいわゆる MIS 構造により高効率の青色LED が実現されている<sup>(1),(9)</sup>。LED の特性は主として、結晶の品質で決まる。しかし、前述のようにバルク基板が利用できないので、サファイアを基板とするヘテロエピタキシャル成長によって GaN 単結晶薄膜を作製しているため、種々の問題が残されていた。すなわち、GaN とサファイア基板との格子定数の差が 13% もあり、また熱膨張係数およびその温度依存性の差も大きいため、成長層にクラック、ピットなどの構造欠陥が生じやすく、均一で平坦性のよい成長層を得るのは困難であった。筆者らは<sup>(1),(10)</sup> NH<sub>3</sub> を供給しない点を除けば成長時と同じ条件で成長直前に基板を熱処理した後、引き続いて GaN 単結晶成長を

行うことにより特にピットなどの欠陥の少ない均一な GaN 層を得ることに成功した。LED の駆動電圧を決めているのは、Zn ドープにより形成される絶縁性 GaN 層 (i 層) の厚さであり、駆動電圧を 5~7V 以下にするには、1  $\mu$ m 以下にしたい。一方、GaN の成長速度は 30~60  $\mu$ m/h と比較的速い。そこで、i 層厚を再現性よく制御するため、成長開始、停止等の操作を速くできる機構を導入した。更に、GaN LED では従来なかったフリップチップ構造 (図1) を提案、開発した。この LED は、順電圧 7.5 V (電流 10mA) で、図2のAに示すようなスペクトル (発光ピーク 490nm) を示

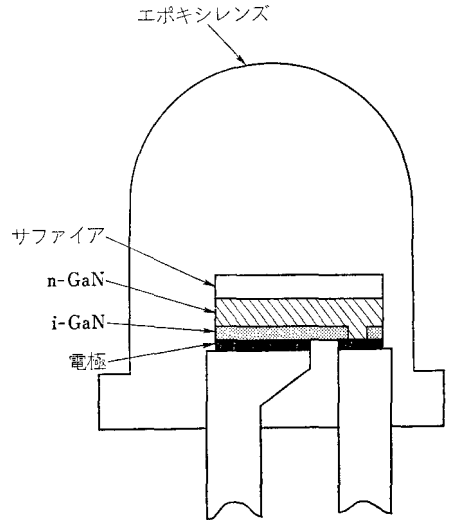


図1 GaN 青色LED<sup>(1)</sup>

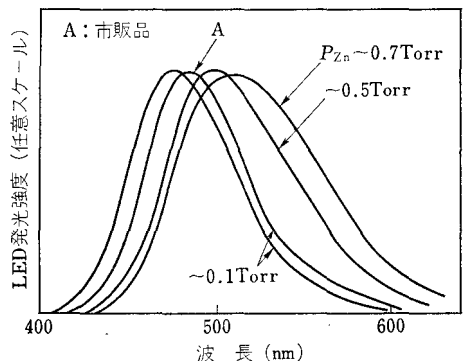


図2 Zn のドーピング量 (Zn の蒸気圧:  $P_{Zn}$ ) による GaN LED の発光スペクトルの変化<sup>(1)</sup>

し、輝度 10 mcd, 外部量子効率 は 0.03~0.12% と青色 LED としては最高の特性を有している。

高性能の GaN LED を開発するには、結晶成長が最大の問題である。まず (1) 成長前の基板熱処理により、構造欠陥<sup>(4)</sup>は減少してはいるが、成長層が厚い場合に生じるクラックなどの欠陥を完全に除くことには成功していない。これが GaP などの他の LED 材料に比べて、量産化を阻害している最大の理由である。次に (2) MIS 構造のため、i 層の厚さと抵抗値のばらつきに起因する動作電圧のばらつきがある。これをなるべく低い値に、しかも一定にするには、i-GaN 層の層厚を精密に制御する必要がある。また (3) 他色の LED と比較して、輝度がまだ不十分で、その向上が望まれる。この解決には結晶そのものの品質の向上を必要とする。

## 2.2 その他の青色 LED

6H-SiC<sup>(4)</sup> は  $E_g$  が 3.04 eV で、p および n の両伝導形が容易に作られるため、間接遷移形ではあるが青色 LED 材料としては重要である。基板は昇華法により、2,000°C 以上の高温で黒鉛のつぼ中で作られる<sup>(11)</sup>。インゴットの直径は 30 mmφ までできるが長さは短い。比較的透明なものが得られている。この SiC 基板上に液相エピタキシャル成長法<sup>(12),(13)</sup> (1,700°C, Si メルト) により、窒化シリコンと Al をドーパした n-SiC と Al をドーパした p-SiC を順に成長させる。高効率化を図るため、裏面へ出る光も取り出せるように、透明な SiC 基板を使用する<sup>(11)</sup>。透明な SiC は、高純度で高抵抗であるため、二つの電極は GaN LED と同様に同一表面から取り出す構造となる。特性は表 1 に示した。

SiC LED の問題点も、やはり結晶成長にある。(1) 基板結晶も大面積化しつつあるが、成長速度が遅く、非常に高温を必要とするため、GaP やサファイアに比べて面積も小さい。基板結晶の大面積化と大量、安定供給できる技術の確立が望まれる。(2) SiC は間接遷移形であるため、発光効率は GaN より劣る。この点を結晶の品質でカバーする必要があるが、1,700°C という高温での液相エピタキシャル成長においていかに高純度の雰囲気を持てるかがポイントとなるだろう。

次に、ZnSe は  $E_g$  が 2.7 eV の直接遷移形半導体であるが、従来 n 形しか実現できなかった。ところが最近 p 形結晶と pn 接合の実現が報告された<sup>(6),(6)</sup>。この材料は、前述の要件を最もよく満足することから

有望視されている。その製法の一つは<sup>(6)</sup>、Se を溶媒として Zn の蒸気圧を 7~8 気圧に制御し、Li をドーパした p-ZnSe を蒸気圧制御温度差法により、約 1,000°C で液相成長させるものである。この p-ZnSe を Ga を混入した熔融 Zn 中 (700°C) で Se 蒸気圧を制御して表面に Ga を拡散させて n 形として、pn 接合を作った。他の製法<sup>(6)</sup>は、昇華法により成長した高抵抗の ZnSe を熔融 Zn 中で、1,000°C で 150 時間熱処理して低抵抗の n-ZnSe にし、Tl-Zn 蒸気中 800°C で 100 時間 Tl を拡散して、pn 接合を実現している。これらを用いた LED の特性は表 1 のとおりである。

この ZnSe LED の問題点は、(1) バルク結晶を利用しているため、良質の大型バルク結晶の開発が必要となる。液相からの成長は、成長速度が遅いため GaP の場合と同様に本格的な量産時には問題となろう。(2) 両方法とも高圧 (例えば 7 気圧の Zn 雰囲気)、高温 (1,000°C) を必要とする。これも石英封管による処理のため、量産性に欠ける。従ってこの処理法を工夫する必要がある。(3) ZnSe は  $E_g$  に近いエネルギーの発光をするため、結晶の純度によっては、GaAsPLED のように発光を自己吸収しやすい。このため、結晶の高純度化が必要となる。

ZnS<sup>(7)</sup> は ZnSe と同様直接遷移形の半導体であるが、ZnSe より  $E_g$  が大きいためかまだ p 形結晶は得られていない。高品質、高抵抗の ZnS はよう素輸送法により 850°C で成長され、これを ZnSe と同様に約 1,000°C の熔融 Zn 中で熱処理して低抵抗 n-ZnS として、その表面に酸処理により、ZnO (S を含む) の非常に薄い膜 (10~40 nm) の i 層を形成し、MIS 構造の LED としている。

この Zn SLED の問題点は、(1) MIS 構造の i 層が薄くて不安定になりやすく、初期劣化の問題が起っている。MIS 構造という点では GaN と同じであり、安定な i 層の精密制御が問題となる。(2) 高温での Zn 処理は ZnSe の場合と同様、量産上問題が残る。(3) ZnS は表面が不安定でオーム性電極もへき開面を使用する程で、デバイスプロセスにも問題がある。

## 3. 将来展望

各 LED の問題点を集約すると結局は結晶成長技術の問題に帰着する。このことは、はじめに述べたように  $E_g$  が大きくなればそれだけ単結晶成長が、また品質の制御が困難になる傾向からも当然といえよう。し

しかし、最近III-V族化合物半導体の研究に端を発して、新しい結晶成長法が種々検討され始めている。従って、いずれこの結晶成長の問題も解決されることが大いに期待できる。

さて、GaN についてみると、第1のクラックの問題は、層厚を  $10\ \mu\text{m}$  以下に薄くすれば（現在、結晶性の点から数十  $\mu\text{m}$  以上必要）少なくなり、第2の i 層の厚さ制御は結晶成長速度を十分遅くすればよい。すなわち、ゆっくりした速度で薄くかつ高品質の GaN 膜を成長させることが重要である。そこで、まず従来の HVPE 法において HCl の供給量を抑えることにより Ga の供給を少なくして成長速度を落す試みをしたが、均一成長せず島状成長が起ってしまう<sup>(10),(12)</sup>。従って VPE 法では、この問題は解決されない。成長速度が遅く制御しやすい新しい成長法としては、有機金属化合物気相成長法 (MOVPE)<sup>(10),(12),(13)</sup> と分子線エピタキシャル成長法 (MBE) が考えられる。成長の容易さ、V族元素の十分な供給（窒素空孔を減らす効果）が可能という点で、MOVPE 法が優れている。この方法による GaN の成長のポイントは、ヘテロ成長であることから成長初期に基板全面に均一な核成長をさせること（例えば、 $\text{N}_2$  中での成長など）が重要である<sup>(9)-(11)</sup>。Zn のドーピングの可能性<sup>(9)-(11)</sup>および青色 LED の可能性<sup>(11)</sup>も示唆されているが、まだ表面モルホロジーおよび発光効率の点で HVPE のものより劣っている。しかし、最近の筆者らの研究では、表面モルホロジーも改良され高品質の結晶が成長しはじめている。発光効率の向上を図るため、AlGaIn の成長<sup>(14)</sup>の研究がされ、将来 AlGaAs/GaAs 系と同様のダブルヘテロ接合も可能となるだろう。これが実現できれば、青色半導体レーザにつながって行く。また、図2に示すように Zn のドーピングにより発光色が変わる性質もあり、マルチカラー LED も実現するものと思われる。

ZnSe と ZnS (およびその混晶) についても、MBE 法そして MOVPE 法、更には原子層エピタキシャル成長法 (ALE)<sup>(15)</sup> が研究されている。この場合多くは、GaAs 基板上への成長である。これは、ZnS や ZnSe などのバルク基板が作りにくいと思われる。品質については、ZnSe では MBE、MOVPE 法ともに低抵抗 n 形結晶が得られているが、低抵抗 p 形は得られていない。しかし、p 形は必ず実現できるという見通しもあり、年々品質が向上していることから ZnSe についてはかなり実用化の期待が持たれている。

しかし、筆者らが懸念している点の一つは、従来のバルク成長や熱処理の温度 ( $800\sim 1,000^\circ\text{C}$ ) に比して、新しい成長法では成長温度 ( $350\sim 500^\circ\text{C}$ ) があまりに低い点である。GaAsP や AlGaAs の例を引くまでもなく、極端に成長温度が低いと高品質の結晶は得られないからである。原料ガスを変える ( $\text{H}_2\text{Se}\rightarrow(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ ) こと等により、成長温度をある程度高くするという研究も重要である。

SiC については、大きな高品質バルク結晶の成長ができるかどうか、つまり基板の問題が大きい。バルクがなければ SiC/Si で利用している VPE 法で 6H-SiC を成長させる方策をさぐるものが期待される。

最後に、いい古るされていることではあるが、青色 LED の研究はワイドギャップ半導体の研究そのものである<sup>(6)</sup>。そして、かぎは結晶成長にあるといっても過言ではない。従って、短時日の解決を期待するより、中長期の地道な努力の積み重ねが大事である。時間がかかるが、着実に発展して行くものと思われる。

結晶成長技術の発展に伴い、改めて見なおされる材料もでてくるであろう。

## 文 献

- (1) 小林, ほか: "GaN 青色 LED", National Tech. Rep., 28, 1, pp. 83-92 (昭 57).
- (2) 新名, ほか: "SiC 青色 LED", 応用電子物性分科会研究報告, 392, pp. 7-12 (昭 57).
- (3) J.I. Pankove, et al.: "Electroluminescent diodes", RCA Rev., 32, pp. 383-392 (1971).
- (4) M. Ikeda, et al.: "Fabrication of 6H-SiC light emitting diodes by a rotation dipping technique: Electroluminescence mechanisms", J. Appl. Phys., 50, pp. 8215-8228 (1979).
- (5) J. Nishizawa, et al.: "Blue light emission from ZnSe p-n junctions", J. Appl. Phys., 57, 6, pp. 2210-2216 (1985).
- (6) Y. Nemoto, et al.: "Blue LED with ZnSe P-N Junction", Extended Abstract of the 17th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, pp. 245-248 (1985).
- (7) 田口, ほか: "ヨウ素気相法による ZnS 結晶の光物性と青色発光ダイオード", 光電相互変換第 125 委員会第 105 回研究会資料, pp. 1-6 (昭 58).
- (8) 藤田: "ワイドギャップ半導体", 応用物理, 54, 1, pp. 39-47 (昭 60).
- (9) 赤崎, ほか: "新世代デバイス探索技術集成第 1 分冊", pp. 150-158, リアライズ社 (昭 60).
- (10) I. Akasaki, et al.: "Crystal Growth and Properties of Gallium Nitride and its Blue Light-Emitting Diode", Japan Annual Review in Electronics, Computers & Telecommunications, Semiconductor Technology, オーム社 (1986).
- (11) K. Koga, et al.: "Single Crystal Growth of 6H-

SiC by a Vacuum Sublimation Methode”, Extended Abstract of the 17th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, pp. 249-252 (1985).

- (12) M. Hashimoto, et al.: “Effects of hydrogen in an ambient on the crystal growth of GaN using Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub>”, J. Cryst. Growth, **68**, pp. 163-167 (1984).
- (13) T. Kawabata, et al.: “GaN blue light emitting diodes prepared by metalorganic chemical vapor deposition”, J. Appl. Phys., **56**, 8, pp. 2367-2368 (1984).
- (14) 小出, ほか: “MOVPE 法による Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N の結晶成長”, 信学技報, **CPM 84-122** (1984).
- (15) T. Suntola: “Atomic Layer Epitaxy”, Extended Abstracts of the 16th (1984 International) Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe, pp. 647-650 (1984).



赤崎 勇 (正員)

昭 27 京大・理卒。名大・工・電子勤務(助手, 講師, 助教授)を経て, 昭 39 松下電器産業(株)入社。松下技研(株)出向(半導体部長)。昭 56 名大教授(工学部電子工学科)。昭 39 工博。「電気・電子材料」(編集)など。



橋本 雅文

昭 38 名大・工・電子卒。昭 40 同大学院修士課程了。同年松下電器産業入社。以来, 発光素子の研究に従事。昭 57 (株) 豊田 中央 研究所へ入社。化合物半導体デバイスの研究に従事。現在, 同所研究 3 部のグループリーダー (主任研究員)。

電子通信学会編 ニューメディア技術シリーズ 既刊案内

# 日本語ワードプロセッサ

(株)東芝 山本直三 共著  
(株)東芝総合研究所 河田 勉

日本語ワードプロセッサの機器の基本構成技術および基本機能から活用法, 機器の標準化, 検定制度, 学習法に至るまでを平易に解説したものである。 <A5判・214頁・定価2000円>

●主要目次 書くことの歴史/日本語ワードプロセッサの機能/ワードプロセッサを構成する要素技術/日本語ワードプロセッサの応用と普及/ワードプロセッサ関連の標準化/ワープロ検定制度の意義と対策/ワードプロセッサの学び方

内容問合せ先…オーム社

101 東京都千代田区神田錦町 3 の 1  
振替東京 6 - :20018 / 電話 03-233-0641(代)