



2009/10

# Pure-Green Light Emitting Diode

光半導体研究室

## 純緑色 LED の開発

新材料を用いた低コスト・高効率 LED の開発

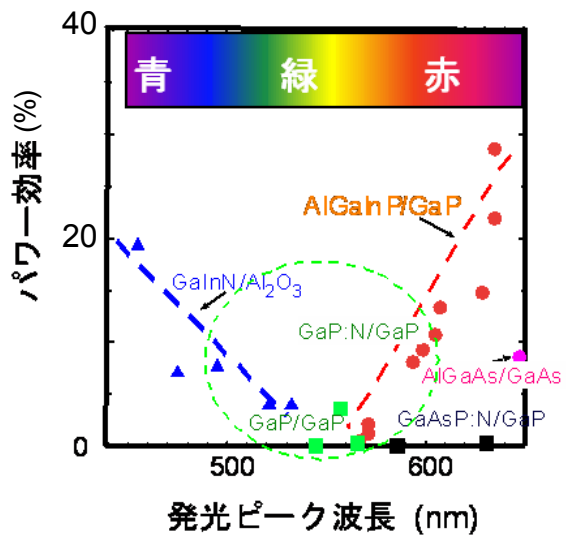
**発**光ダイオード(LED)は既に光の三原色である赤緑青が実用化され広く普及しています。しかしながら、緑黄色LEDに関しては、人間の目の視感度曲線がちょうど550nmにピークを持つことから我々の目には光強度の差としてはほとんど感じられませんが、図に示すように、そのパワー効率は極端に低いのが現状です。このような波長領域は、信号や表示器としての用途の他、細胞・DNA分析などバイオ分野での光源、プラスチックファイバ通信用光源、携帯機器用光源などへの応用が期待されており、高効率・高輝度光源の開発が待望されています。特に近年急成長した携帯機器において低消費電力化は至上命題であり、パワー効率の高い緑色LEDの開発は極めて重要です。

**既**存の緑色LEDはGaPあるいはInGaNを用いたものですが、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す。一方、InGaNは近年開発されたものですが、通常基板にサファイアを用いており、素子構造が複雑なためコストが高いという問題があります。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、効率が低下し高効率は得られていません。いずれも材料に本質的に起因するものであり、これを克服するための技術開発、あるいは代替材料の開発が必要となつていきます。このような状況の中、ごく最近では、InGaN系LEDにおける新たな試みとして、成長面を従来のc面から変えることにより高効率化を図る研究開発も進められています。



一方、代替材料の有力候補の一つとして本研究グループが注目しているZnTeは、発光デバイスの開発に適した直接遷移型半導体であり、室温でのバンドギャップが2.26eV(波長に換算すると550nm)であることから、緑色発光材料として優れた物性を有しているといえます。さらに、II族元素のZnをMgと置き換えて混晶にすることによりワイドギャップ化が可能であり、550 nm付近を中心とした高効率発光ダイオードの開発が期待される材料です。また構成元素にIn, Gaなど稀少金属を含んでいないことから、原料コストが低く、資源不足の懸念もありません。

**本**研究グループでは、ブリッジマン法で作製したZnTe基板上に、Al拡散法を用いてZnTeLEDを作製し、順方向バイアスでの室温純緑色発光に成功しました。低コストな製造法であるブリッジマン法により成長したZnTe基板上へのLEDの実現は、今後産業応用していく上で本材料の有効性を示唆しています。ごく最近では、Al薄膜堆積前のZnTe基板の表面状態を研究することにより、拡散制御層を用いた独自の熱拡散法を見だし、室温で市販のGaP製緑色LEDに迫る発光輝度を有するZnTe純緑色LEDの開発に成功しました。



LEDのパワー効率と波長の関係

お問い合わせ  
佐賀大学  
光半導体研究室

〒840-8502  
佐賀県佐賀市本庄町一番地

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



# ZnTe系化合物半導体のバルク結晶成長

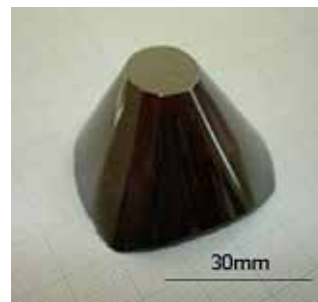
**バ**ルク結晶成長は、低コストな垂直ブリッジマン法により行っています。坩堝中でZn, Mg, Teを反応させて、高温の電気炉中をゆっくりと降下させることでZnTe,  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ のバルク単結晶を成長させます。平成16~17年度には経済産業省の支援を得て、応用光研工業(株)、(株)中島製作所の協力を得ながら純量産型の結晶製造装置を開発し、2インチサイズのバルク結晶成長に取り組みました。

**得**られた結晶は所定の結晶面に沿って切断し、研磨することでエピタキシャル成長用の基板を得ています。ZnTeは柔らか

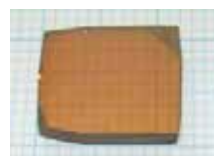
い材料ですので、平坦な表面を得るための研磨技術も重要なノウハウの一つです。



2インチ対応垂直ブリッジマン結晶成長装置



ZnMgTeバルク結晶の先端部分



ZnMgTe結晶基板

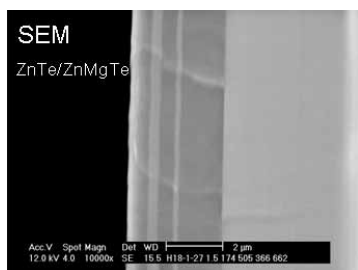
# ZnTe系化合物半導体の有機金属気相エピタキシャル成長

**高**効率なZnTe系発光ダイオードを開発するためには、ダブルヘテロ構造、量子井戸構造の形成により、キャリア閉じ込め効果により発光再結合効率の向上を図ることが必要です。このような多層構造を形成するためには、エピタキシャル成長技術の確立が必要不可欠です。

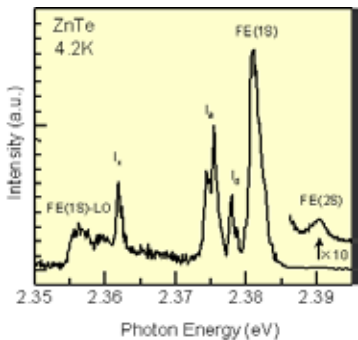
**本**研究では、量産性に富んだ有機金属気相エピタキシャル成長法(MOVPE)を用いて、ZnTe系化合物半導体のエピタキシャル成長を進めています。現在までに、超高

品質なZnTeホモエピタキシャル膜の実現、P(磷)ドーピングによる電気伝導度制御技術の確立、ポストアニーリング処理による結晶品質の改善、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ エピタキシャル成長技術の確立などの成果を得ています。

**専**用の有機金属気相エピタキシャル成長装置の開発も、(株)中島製作所と協力しながら取り組みました。



ZnTe/ZnMgTe多層膜のSEM写真



ZnTeホモエピタキシャル成長膜の低温フォトルミネッセンススペクトル



開発した有機金属気相エピタキシャル成長用ガスラインと制御用コンピュータ



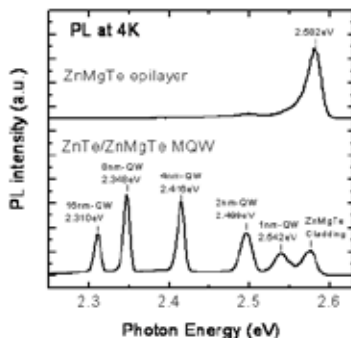
# ZnTe系化合物半導体の 分子線エピタキシャル成長

**高**効率なZnTe系発光ダイオードを開発するためには、ダブルヘテロ構造、量子井戸構造の形成により、キャリア閉じ込め効果により発光再結合効率の向上を図ることが必要です。このような多層構造を形成するためには、エピタキシャル成長技術の確立が必要不可欠です。

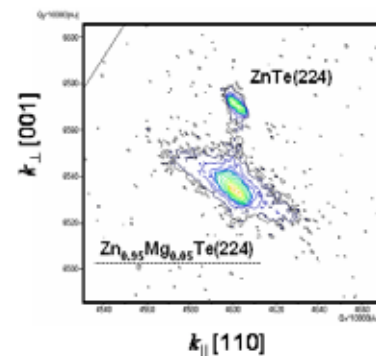
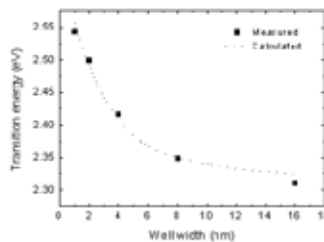
**本**研究では、超格子、量子井戸構造などナノメートルオーダーの超薄膜の成長に有利な分子線エピタキシャル成長法によりZnTe系薄膜の成長を進めています。現在までにZnTe、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ エピタキシャル成長条件を確立し、量子井戸構造の試作を行っています。試作した多重量子井戸から量子化準位に対応した発光ピークを観測できました。



ZnTe/MgTe: 170nm
ZnTe well: 15nm
ZnTe/MgTe: 55nm
ZnTe well: 5nm
ZnTe/MgTe: 55nm
ZnTe well: 4nm
ZnTe/MgTe: 55nm
ZnTe well: 5nm
ZnTe/MgTe: 55nm
ZnTe well: 5nm
ZnTe/MgTe: 55nm
ZnTe well: 5nm
ZnTe buffer: 30nm
ZnTe(100) sub.



ZnTe/ZnMgTe多重量子井戸構造からのフォトルミネッセンススペクトル



ZnMgTe/ZnTeの逆格子マッピング

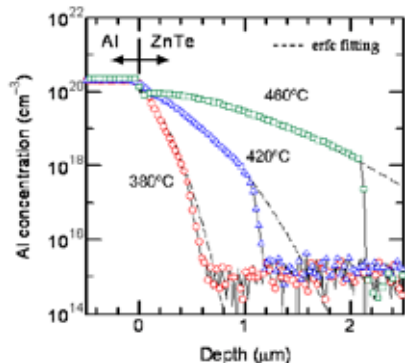
## ZnTeにおけるAl熱拡散特性の評価と Al濃度制御技術の開発



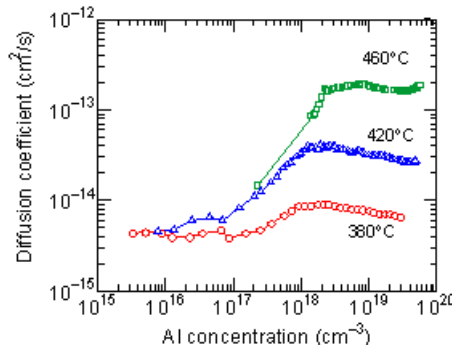
**Z**nTeはワイドギャップ半導体特有の単極性を示し、*p*型は容易に得られますが、*n*型にドーピングすることは容易ではありません。近年、*p*-ZnTeへのAl熱拡散により*pn*接合が形成されることが報告され、これを用いた緑色発光ダイオードが実現されています。

Al濃度の制御技術の確立を図っています。現在までに、ZnTe中でAlの拡散係数が濃度依存性を示すことを明らかにし、Alの拡散モデルを提案しています。また、拡散制御層を用いて熱拡散を施すことで拡散層内のAl濃度を制御できることを見出しています。

**本**研究では、ZnTeにおけるAl熱拡散特性の評価を行うとともに、拡散層内の



二次イオン質量分析による拡散層内のAl濃度分布測定結果

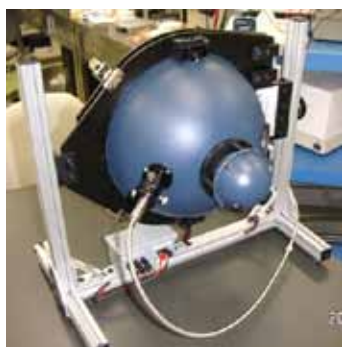


ZnTeにおけるAl拡散係数のAl濃度依存性

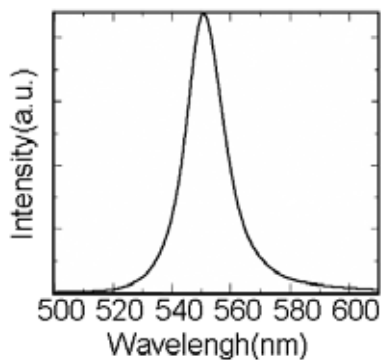
# ZnTe発光ダイオードの 試作と特性評価

**前**述の方法で作製したZnTe系材料のバルク結晶、エピタキシャル成長膜、熱拡散層等を使用して、ZnTe系発光ダイオードの試作を行っています。具体的には、発光層を形成した基板にp型、n型電極を堆積し、デバイス構造を完成させます。この際、フォトリソグラフィを使用して、効率良く光取り出しが実現できるような電極パターンを形成しま

す。その後、1辺が400~500 $\mu$ m程度の正方形のチップ状に切り分けて、LEDを完成させます。LEDの特性評価には、電流電圧特性、発光スペクトル、全光束測定によるパワー効率の導出等を行っています。



全光束測定用の積分球



ZnTe LEDの発光スペクトル



ZnTe LEDの発光の様子

## 発光ダイオードのパッケージング 技術の開発



各種ボンディング装置

**完**成したLEDチップのパッケージングを行い、市販品と同様の形状にするための技術開発を行っています。具体的には、LEDチップを5 $\phi$ 砲弾型LED用フレームにダイボンディングした後に、表面側の電極に金線のワイヤボンディングを行います。その後、チップを搭載したフレームをエポキシ樹

脂によりパッケージングを行います。最後に個々のLEDに切り分けて完成させます。



ワイヤボンディングされたLEDチップ



試作した5 $\phi$ 砲弾型LED



5 $\phi$ 砲弾型LEDの発光写真

# 本研究に関する外部発表等

## テレビ・新聞記事

- 平成16年8月22日 佐賀新聞「経産省の先進研究支援 ～佐大から2件・ベンチャー立ち上げも」
- 平成17年3月5日 佐賀新聞「純緑色LED実用へ一歩 ～結晶製造装置を開発」
- 平成17年3月12日 佐賀新聞「佐大の教員4人ベンチャー起業 ～純緑色LED商品化へ来月始動」
- 平成17年3月26日 朝日新聞 「佐大の技術で商品開発 ～教授らが株式会社」
- 平成17年3月29日 西日本新聞「研究成果で産業創出 ～佐大教授ら会社設立へ 純緑色LED実用化目指す」
- 平成17年3月31日 日刊工業新聞「純緑色LEDと関連技術開発 ～佐賀大学がVB設立」
- 平成17年4月8日 日刊工業新聞「直径50mmの単結晶成長 ～テルル化亜鉛とマグネシウム化合物製造装置を完成」
- 平成17年6月29日 日刊工業新聞「回復の兆しを見せる九州の半導体産業」
- 平成17年7月13日 NHK(ニュース6佐賀)「地域に貢献へ 会社設立」
- 平成17年7月14日 西日本新聞「研究成果で産業創出へ 「先端技術研究所」佐賀大が創設式」
- 平成17年7月14日 佐賀新聞「佐大ベンチャー始動 ～緑色LED製品化へ」
- 平成17年7月26日 NHK(ニュース6佐賀)「商品化めざす緑色LED」
- 平成17年7月27日 NHK(おはよう日本)「大学の研究を巨大市場へ」 他

## 特許出願

7件

## 論文発表

- (1) Tooru Tanaka, Norihiro Murata, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, and Hiroshi Ogawa, Study of Al thermal diffusion in ZnTe by secondary ion mass spectroscopy, *physica status solidi (b)* Vol.244 (2007) pp.1685-1690.
- (2) Tooru Tanaka, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, and Hiroshi Ogawa, Characterization of Al-doped ZnTe layer fabricated by Al thermal diffusion, *Journal of Physics: Conference Series* Vol.61 (2007) pp.1162-1166.
- (3) Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Kazuki Hayashida, Kenji Fujimoto, Qixin Guo and Hiroshi Ogawa, Effects of dopant transport rate upon photoluminescence and electrical properties of ZnTe in atmospheric pressure MOVPE using tris-dimethylaminophosphorus, *Journal of Crystal Growth*, Vol.298 (2007) pp.437-440.
- (4) Katsuhiko Saito, Kenji Fujimoto, Kouji Yamaguchi, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Hiroshi Ogawa, Post-annealing effect upon phosphorus-doped ZnTe homoepitaxial layers grown by MOVPE, *physica status solidi (b)* Vol.244 (2007) pp.1634-1638.
- (5) Katsuhiko Saito, Tetsuo Yamashita, Daisuke Kouno, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo and Hiroshi Ogawa, Growth Characteristics of ZnMgTe Layer on ZnTe Substrate by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, Vol.298 (2007) pp.449-452.
- (6) Yusuke Kume, Qixin Guo, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Hiroshi Ogawa and Wenzhong Shen, Low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy growth of ZnTe, *Journal of Crystal Growth*, Vol.298 (2007) pp.441-444.
- (7) Tooru Tanaka, Kazuki Hayashida, Katsuhiko Saito, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Effect of surface treatment on properties of ZnTe LED fabricated by Al thermal diffusion, *physica status solidi (b)* Vol.243 (2006) pp.959-962.
- (8) Kazuki Hayashida, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, T. Tanigawa, and Hiroshi Ogawa, Effects of substrate temperature upon photoluminescence and electrical properties of ZnTe in atmospheric pressure MOVPE using tris-dimethylaminophosphorus, *physica status solidi (c)* Vol.3 (2006) pp.1172-1175.
- (9) Katsuhiko Saito, Keisuke Kinoshita, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Phosphorus-Doped ZnMgTe Bulk Crystals Grown by Vertical Bridgman Method, *physica status solidi (c)* Vol.3 (2006) pp.812-816.
- (10) Katsuhiko Saito, Tetsuo Yamashita, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Growth of Boron-Doped ZnTe Homoepitaxial Layer by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *physica status solidi (c)* Vol.3 (2006) pp.833-836.
- (11) K. Saito, G. So, T. Tanaka, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, Optical and Electrical Properties of Phosphorus-Doped ZnMgTe Bulk Crystals Grown by Bridgman Method, *physica status solidi (c)* Vol.3 (2006) pp.2673-2676.
- (12) Tooru Tanaka, Yuji Matsuno, Yusuke Kume, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Electroluminescence and photoluminescence characteristics in ZnTe LED fabricated by Al thermal diffusion, *physica status solidi (c)*, Vol.1, pp.1026-1029 (2004).
- (13) Kazuki Hayashida, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Growth of phosphorus-doped ZnTe layers by metalorganic vapour phase epitaxy using tris-dimethylaminophosphorus, *physica status solidi (c)*, Vol.1, pp.718-721 (2004).
- (14) Qixin Guo, Yuichi Matsumoto, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, and Hiroshi Ogawa, Characterization of damage in reactive ion etched ZnTe, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol.21, pp.59-61 (2003).
- (15) Tooru Tanaka, Kazuki Hayashida, Shanli Wang, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, and Hiroshi Ogawa, Growth and optical properties of high-quality ZnTe homoepitaxial layer by metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, Vol.248, pp.43-49 (2003).
- (16) Tooru Tanaka, Yusuke Kume, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Hiroshi Ogawa, and Akira Yoshida, Fabrication of ZnTe light-emitting diodes using Bridgman-grown substrates, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.42 (2003) pp.L362-L364.
- (17) Tooru Tanaka, Kazuki Hayashida, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Photoluminescence of iodine-doped ZnTe homoepitaxial layer grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Applied Physics*, Vol.93 (2003) pp.5302-5306.
- (18) Tooru Tanaka, Kazuki Hayashida, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Photoluminescence of Cl-doped ZnTe epitaxial layer grown by atmospheric pressure metalorganic vapor phase epitaxy, *Journal of Applied Physics*, Vol.94 (2003) pp. 1527-1530.
- (19) Tooru Tanaka, Kazuki Hayashida, Mitsuhiro Nishio, Shanli Wang, Yong Chang, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Effect of iodine doping on photoluminescence properties of ZnTe grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.170* (2002) pp.419-424.
- (20) S L Wang, Y Chang, T Tanaka, M Nishio, Q X Guo, K Hayashida, and H Ogawa, Phosphorus and Arsenic P-Type Doping of Bulk ZnTe for LED Application, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.170* (2002) p.665.
- (21) Qixin Guo, Yuichi Matsumoto, Shanli Wang, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Hiroshi Ogawa, Effects of Dry Processing on Optical Properties of Zinc Telluride, *Japanese Journal of Applied Physics*, 41 (2002) pp.5069-5072.
- (22) Kazuki Hayashida, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Yong Chang, Jun Wang, Shanli Wang, Qixin Guo, and Hiroshi Ogawa, Photoluminescence spectra of arsenic-doped ZnTe layers grown by MOVPE using triethylarsine, *Journal of Crystal Growth* Vol.237-239, pp.1580-1584 (2002).
- (23) Q. X. Guo, M. Matsuse, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, Y. Chang, J. Wang, and S. L. Wang, Characteristics of reactive ion etching for zinc telluride using CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> gases, *Journal of Vacuum Science and Technology (A)* Vol.19, pp.2232-2234 (2001).

他多数



お問い合わせ先

**佐賀大学大学院工学系研究科**

**電気電子工学専攻 光半導体研究室 教授 西尾 光弘**

URL: <http://www.sc.ec.saga-u.ac.jp> e-mail : [nishiom@cc.saga-u.ac.jp](mailto:nishiom@cc.saga-u.ac.jp)

〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町一番地 TEL:0952-28-8656 FAX:0952-28-8651