

GaAs_{1-x}P_x 発光素子の研究

GaAs_{1-x}P_x Light Emitting Diodes

小林 貞男* 太田 雅也* 白 勢 伸 二*
 Sadao Kobayashi Masaya Ohta Shinji Shirose
 安 達 栄 一** 山 本 博 司**
 Eiichi Adachi Hiroshi Yamamoto

要 旨

GaAs 基板上に、エピタキシャル成長された GaAs_{1-x}P_x 層を結晶材料とした、6,500Å の赤色発光ダイオード HE1102 および数字表示素子 HE1501 の設計理論、製造工程の概要、特性分布について述べる。

発光効率を向上させるためには、エピタキシャル層不純物濃度を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、接合深さを 2μ にする必要があり、さらに、接合面積は、使用電流範囲に適応して、最適範囲があり、外部電流が一定の場合、輝度 B と接合面積 A_j との間には $B \propto A_j^{-n}$ なる関係がある。また、接合をレジンで被覆することにより、外部到達光束を増加させることが可能であるが、ドーム状被覆の場合は

$$\frac{\eta_{\text{コーティングあり}}}{\eta_{\text{コーティングなし}}} = 3 \quad (\text{レジンの屈折率 } 1.55 \text{ の場合の実測値}) \quad \text{ただし } \eta = \frac{\text{外部到達光束}}{\text{全光束}}$$

であり、平板状被覆の場合は

$$\frac{\eta_{\text{コーティングあり}}}{\eta_{\text{コーティングなし}}} = 1$$

である。

1. 緒 言

従来、種々の光源には主として白熱電球やガス放電管などが使用されてきたが、これらの製品は本質的に消耗品であり、信頼度を必要とする機器においては常に隘路(あいろ)になっていた。最近、固体発光素子がこのような問題を解決する一端として大きく取り上げられるようになり、中でも Ga 系化合物は、

- (1) 種々の希望する波長の光が得られる。
- (2) 低消費電力で発光する。
- (3) 種々の形状の発光源に加工が容易である。
- (4) 本質的に長寿命である。

などの特長があるため、各国において研究されている。

日立製作所ではこれらの Ga 系化合物の中で GaAsP について、その組成比と発光特性、加工時における環境条件と発光効率との関連、発光の機構解明などの研究を実施し、この結果に基づいて具体的な製品開発を行なっている。

発光素子の具体的な応用としてはまず点光源が考えられるが、これは現在のランプ式に替って近い将来に全面的に普及するものとみられる。一方、各種の数字および文字表示用には現在ガス放電管、けい光管、EL、液晶、プラズマなどの方式が使用または検討されているが、GaAsP 系発光素子はその中において前記の特長により大きな役割を果たすとみられる。

以下に GaAsP 発光素子の開発に関する設計、製造の概要および得られた特性について説明する。

2. 発光素子の設計

GaAs_{1-x}P_x ($x=0.4$) を結晶材料として使用した、プレーナ形発光素子の設計について述べる。発光素子は、点光源あるいはインディケータ用に使われる発光ダイオードと数字あるいは文字表示素子とに分類されるが、設計理論は共通であり、以下に発光特性に関する設計、電気的特性に関する設計および外形構造設計に分けて記述する。

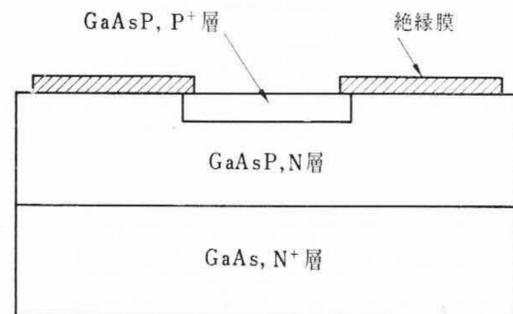


図1 発光素子の断面構造

2.1 発光特性に関する設計

発光素子の断面構造を図1に示すような P⁺N 接合と概念的に考えると、設計パラメータとして、エピタキシャル層不純物濃度 (N_{EP})、接合深さ (x_j)、接合面積 (A_j) が考えられる。これらのパラメータと発光特性との関係および発光特性と電流-電圧特性との関係について述べる。

2.1.1 発光特性と順方向電流-電圧特性との関係

図2は発光ダイオードの順方向電流-電圧特性の一例を示したものであるが、比較的大電流領域では、 $I \propto \exp(qV/nkT - 1)$ において、 $n=1.7$ であり、小電流領域では $n=2$ である。一般に、ダイオードの順方向電流-電圧特性は、p層の長さが電子の拡散距離 L_n に比べて長い場合、つまり拡散電流成分のみと考えた場合、

$$I = q \left(\frac{P_n D_p}{L_p} + \frac{n_p D_n}{L_n} \right) \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right) \\ = K_1 \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right) \dots \dots \dots (1)$$

ここに、
 q : 電子電荷 n_p : p層内電子濃度
 I : 順方向電流 p_n : n層内正孔濃度
 D_p : 正孔の拡散定数 V : 印加電圧
 D_n : 電子の拡散定数 L_p : 正孔の拡散長
 K_1 : 比例定数 L_n : 電子の拡散長
 k : ボルツマン定数 T : 絶対温度

となり、 $n=1$ となる。これは空乏層内でのキャリアの再結合、発生がないと仮定した場合に成立する関係式であるが、実際には、空乏

* 日立製作所半導体事業部

** 日立製作所中央研究所

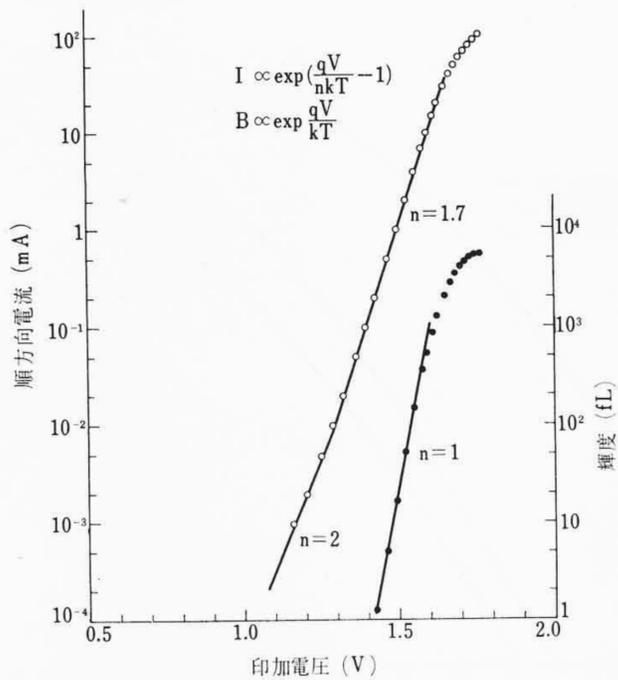


図2 順方向電流および輝度の印加電圧依存性 (T_a=25°C)

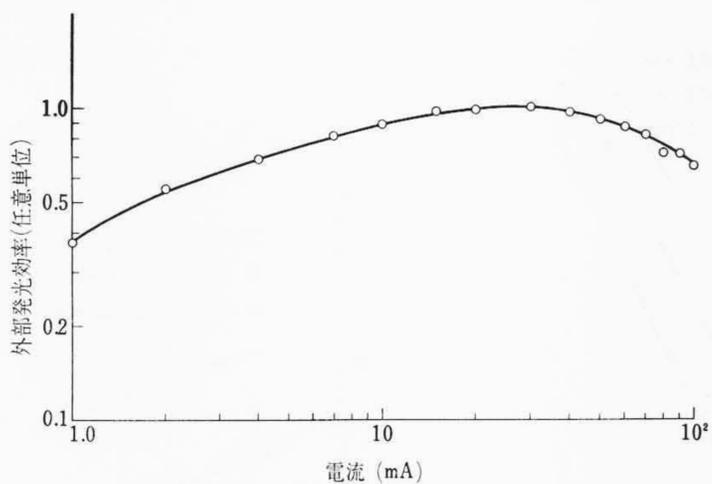


図3 外部発光効率の電流依存性 (T_a=25°C)

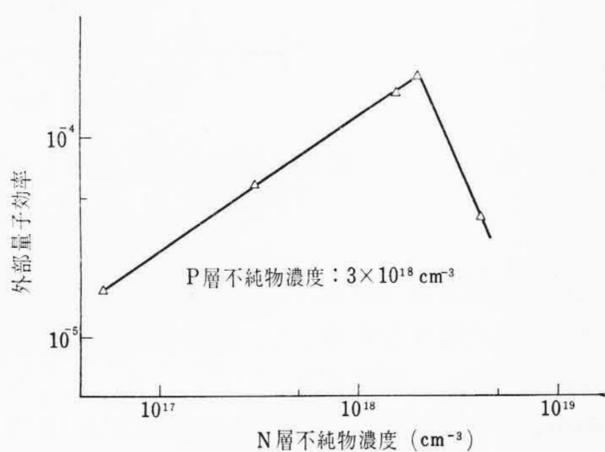


図4 外部量子効率とN層不純物濃度との関係 (T_a=27°C)

層内でキャリアの再結合があり、再結合電流 I_{rg} は

$$I_{rg} = \frac{2kT}{qF} qn_1 \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \cdot \frac{1}{2\tau_0} = K_2 \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \quad (2)$$

ここに、 F : 接合内電界
 k_2 : 比例定数
 τ_0 : 少数キャリアのライフ・タイム
 n_1 : 真性キャリア濃度

となり、 $n=2$ となる。実際のダイオードの順方向電流は(1)と(2)式の和として考えられ、

$$I = K_1 \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) + K_2 \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \quad (3)$$

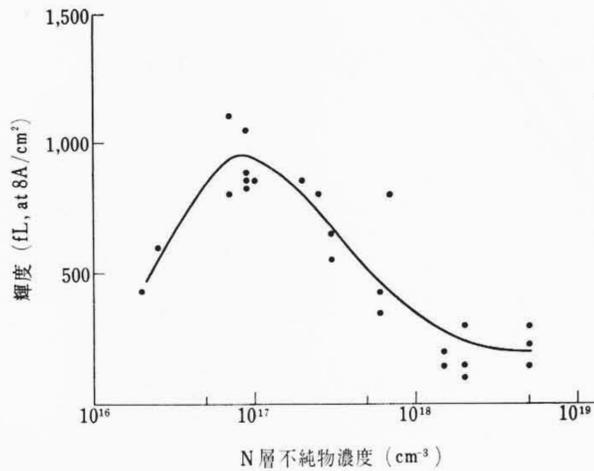


図5 輝度とN層不純物濃度との関係

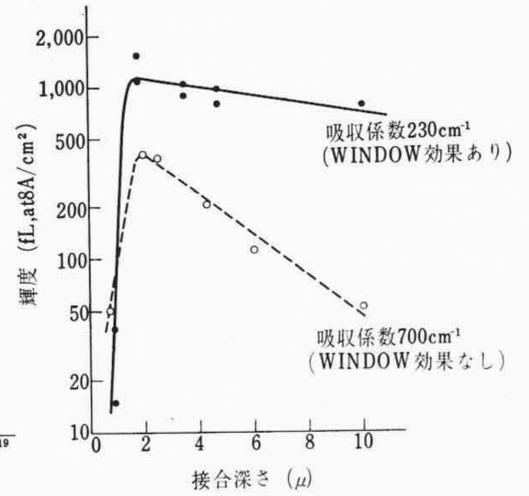


図6 輝度と接合深さとの関係

となる。図2で順方向電流が 10^{-2} mA 以下では $n=2$ であり、 10^{-2} mA 以上では $n=1.7$ であることより、小電流領域では、空乏層内再結合電流が順方向電流の大部分を占め、大電流領域(印加電圧 V が $V \gg kT/q$ の場合)では拡散電流成分が多くなると考えられる。

一方、図2より発光の強度(B)と順方向印加電圧との関係は $B \propto \exp(qV/nkT)$ において $n=1$ であるが、これは発光が拡散電流成分によってのみ発生すると考えることにより、説明が可能であり発光効率を向上させるためには、空乏層内再結合電流を少なくする配慮が必要であることがわかる。また、この時の外部発光効率は図3に示すように、比較的ゆるやかな電流依存性を示すが、大電流領域で効率が低下している。これはDC測定による接合の温度上昇に起因すると考えられ、使用電流値において、発光効率が最大となるように、接合および外部構造の熱的最適設計が必要である⁽¹⁾。

2.1.2 発光特性とエピタキシャル層不純物濃度(N_{EP})との関係

図4はC. J. Neuseたちにより求められた外部量子効率とn層不純物濃度との関係を示したもので⁽²⁾、p層不純物濃度が 3×10^{18} cm⁻³ と一定の場合、外部量子効率を最大にするn層不純物濃度は約 2×10^{18} cm⁻³ である。図5は筆者らが求めた発光の輝度とn層不純物濃度との関係を示したものである。p層の拡散深さ 2.5μ 、表面濃度 1×10^{20} cm⁻³ と一定にした場合の実験結果である。n層不純物濃度が 1×10^{17} cm⁻³ のときに、最高の輝度が得られている。外部発光効率がn層不純物濃度の増加とともに上昇する過程は次のように説明される。GaAsPでは、電子移動度が正孔移動度より大きく、再結合中心の捕獲断面積に関しても、p層のほうが相対的に大きいため、電子拡散電流成分が実効的に発光に寄与すると考えられる。ところで電子注入効率 γ は次式で与えられ、

$$\gamma = \frac{1}{1 + \frac{p_p \mu_p}{n_p \mu_n}} \quad (4)$$

ここに、 p_p : p層の正孔濃度 n_n : n層の電子濃度
 μ_p : 正孔の易動度 μ_n : 電子の易動度

p_p, μ_p が一定の場合、n層の電子濃度の増加に伴い、(4)式より注入効率が向上し発光効率が上昇するものと考えられる。外部発光効率が急激に減少する過程は、高濃度の不純物ドーピングによる結晶不完全性の増加によるものと考えている。C. J. Neuseたちのデータと筆者らのデータが食い違うのは、使用した結晶特性の違いによるものと解釈している。

2.1.3 発光特性と接合深さ(x_j)との関係

前述したように、発光現象はほとんど接合のp層側で生じ、p層を通して外部へ光が到達するのであるが、拡散が浅すぎると注

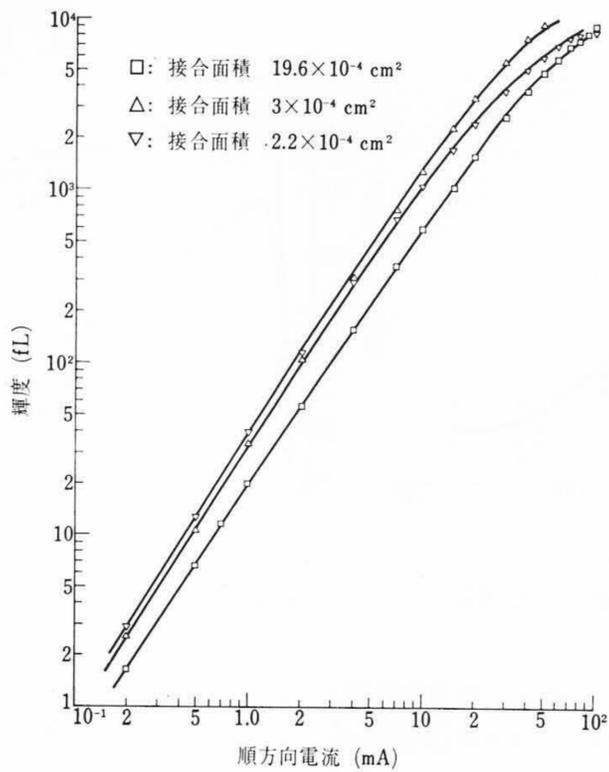


図7 輝度の順方向電流依存性 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

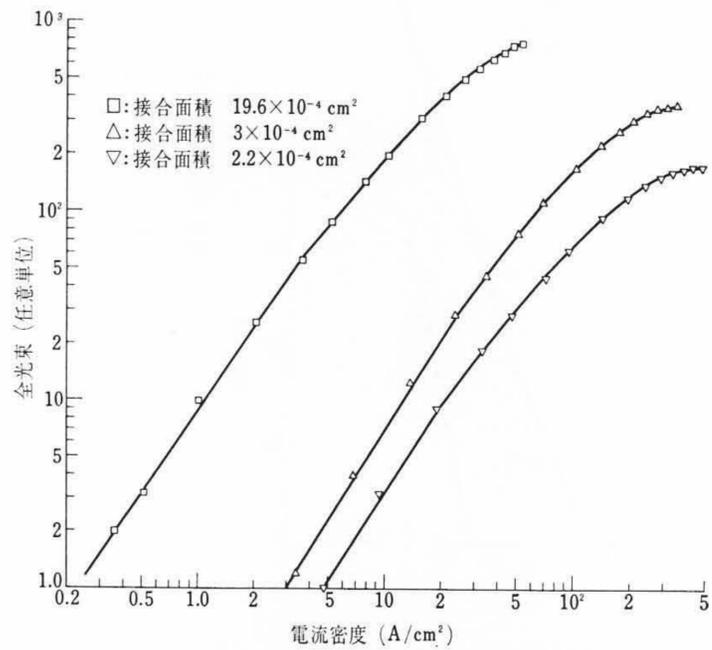


図10 全光束の電流密度依存性 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

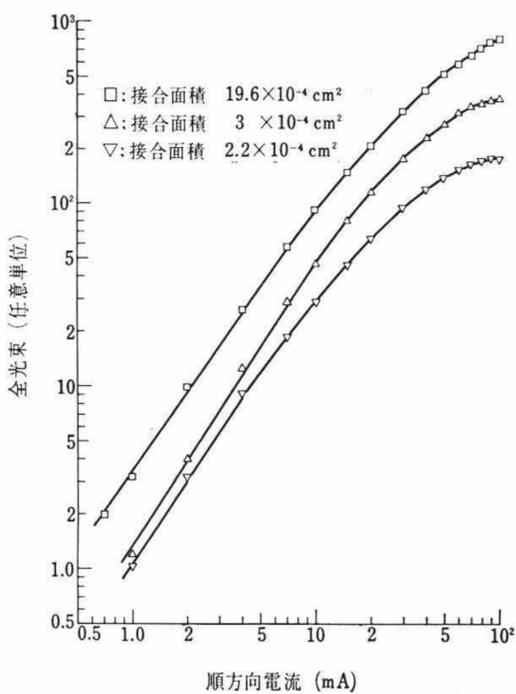


図8 全光束の順方向, 電流依存性 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

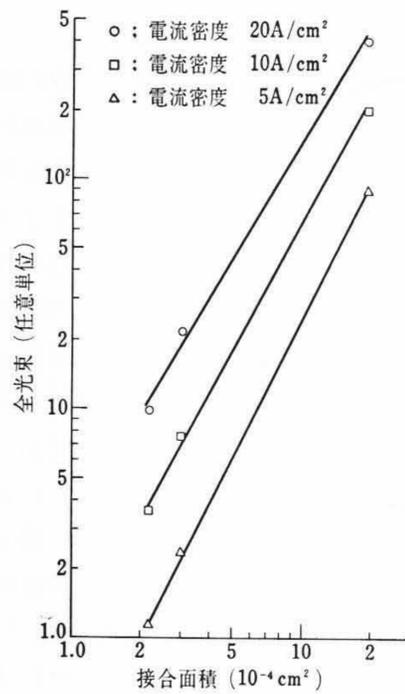


図11 全光束と接合面積との関係 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

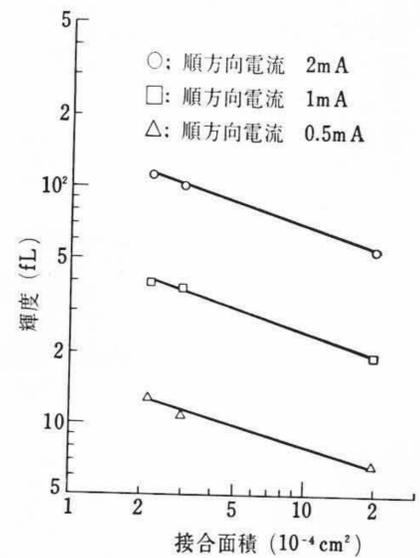


図12 輝度と接合面積との関係 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

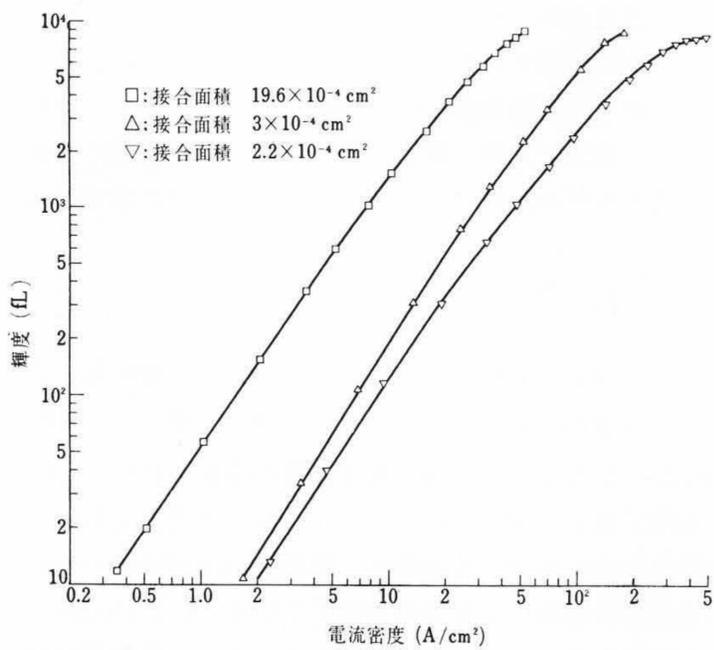


図9 輝度の電流密度依存性 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

で避ける技術が検討されている。ここでは、注入された小数キャリアの再結合と光の吸収を考慮して、発光強度を最大にするための最適接合深さについて検討する。

p層での小数キャリアすなわち電子の密度 $n(x)$ は(5)式で表わされる。ここで x は接合よりの距離である。

$$n(x) = n_p + n_p \cdot \left(\exp \frac{qV}{kT} - 1 \right) \cdot \exp \left(-\frac{x}{L_n} \right) \dots \dots \dots (5)$$

順方向バイアス条件下では $\exp(qV/kT) \gg 1$ であるから、

$$n(x) = n_p + n_p \cdot \exp \left(\frac{qV}{kT} \right) \cdot \exp \left(-\frac{x}{L_n} \right)$$

一方、接合からの距離 x での再結合電子の数 $\partial n / \partial x$ が発光強度に比例し、光の吸収が $\exp \{-\alpha(x_j - x)\}$ に比例すると考えると、全光束 L は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} L &= K \int_0^{x_j} \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \exp \{-\alpha(x_j - x)\} dx \\ &= \frac{Kn_p}{1 - \alpha L_n} \cdot \exp \left(\frac{qV}{kT} \right) \cdot \left\{ \exp(-\alpha x_j) - \exp \left(-\frac{x_j}{L_n} \right) \right\} \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

ここに、 α : $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の吸収係数

入キャリアが再結合発光しないまま電極に到達してしまい、また深すぎると結晶内で吸収される。この吸収を WINDOW 効果など

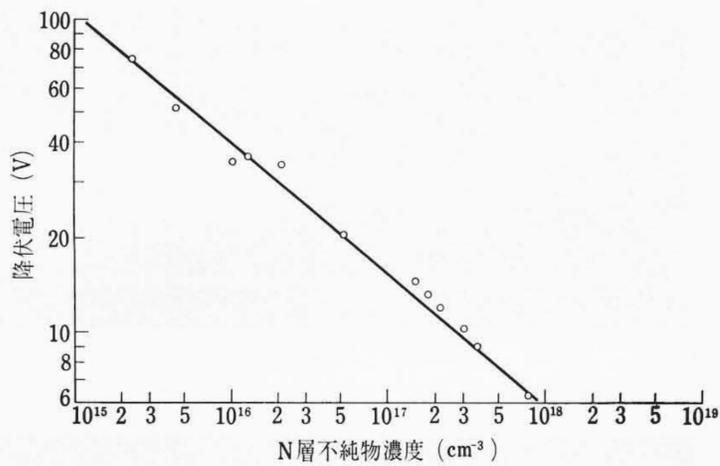


図13 不純物濃度と降伏電圧との関係

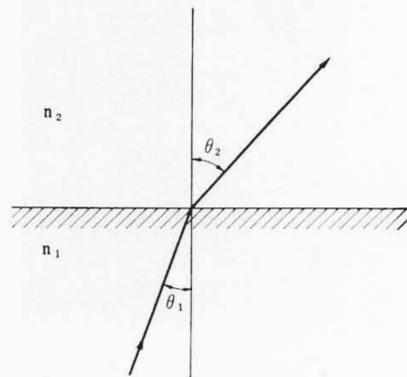


図14 光の屈折

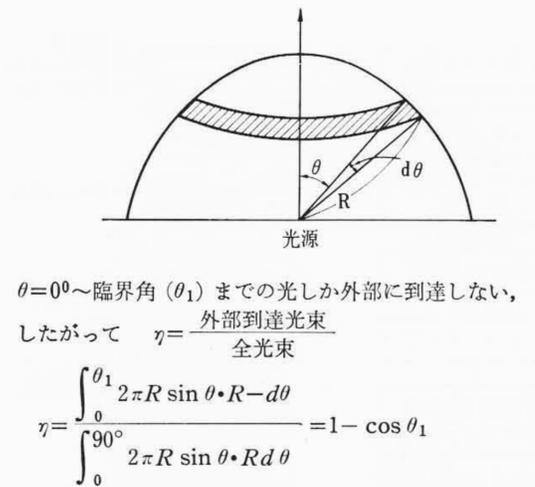


図15 全光束と外部到達光束との比率

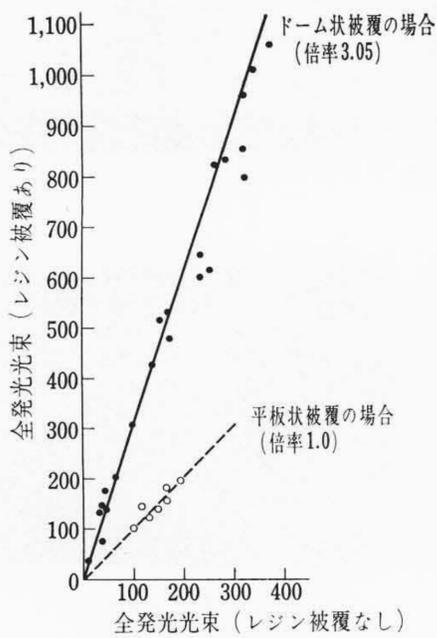


図16 レンズ被覆による光束の増加

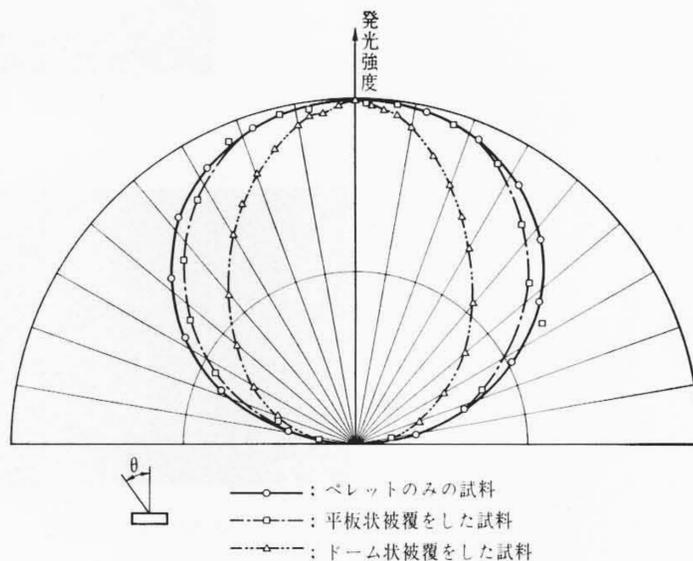


図17 発光の角度分布

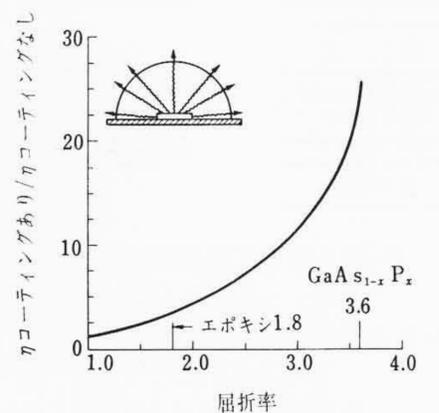


図18 屈折率による外部発光効率の増加

x_j : p 層 深 さ
 k : 比 例 定 数

L が最大となる x_j の値, $x_{j\max}$ は $\partial L / \partial x = 0$ より,

$$x_{j\max} = \frac{L_n}{\alpha L_n - 1} \ln(\alpha L_n) \dots\dots\dots (7)$$

となる。吸収係数 $\alpha = 700 \text{ cm}^{-1}$, 電子の拡散長 $L_n = 1 \mu$ とすると,
 $x_{j\max} = 2.5 \mu$

となる。図6は接合深さを変化させて、発光の輝度を測定した実験結果であるが、 $x_{j\max} \approx 2 \mu$ であり、計算値とほぼ一致している⁽³⁾。

2.1.4 発光特性と接合面積 (A_j) との関係

室内照明下 (200~300 lx) で、肉眼が不快感疲労感なく認識できる輝度は約 100 fL である。数字表示素子においては、できるだけ小電流で、この輝度を得るための接合形状および接合面積の設計が必要となってくる。図7~10に結晶および拡散条件を一定にし、接合面積をパラメータにした場合の順方向電流と輝度および全光束、電流密度と輝度および全光束との関係について示した。これらの結果から、図11に示すように全光束 L は、電流密度が一定であれば、発光面積あるいは接合面積 A_j と $L \propto A_j^n$ の関係にあり、また図12に示すように輝度 B は、電流が一定であれば $B \propto A_j^{-m}$ の関係にあることがわかる。これより、接合面積を小さくすればするほど、輝度は向上すると考えられるが、ホトレジスト技術、人間工学的見やすさなどにより制限され、適当な接合面積が設定される。

2.2 電気的特性に関する設計

発光素子への要求特性として、発光特性が主であり、電気的特性

は従である。したがって、発光素子の主たる電気的特性である逆方向電圧 V_R , 順方向電圧 V_F および接合容量 C_j は、発光特性を充分満足する範囲内でしか設計余裕がない。換言すれば発光特性を満足するように素子設計を行ない、それにより得られる電気的特性を素子特性としているのが現状である。

したがって逆方向電圧 V_R は外部発光効率を最大にする N_{EP} の値により決まり、 $N_{EP} \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であるため、 $V_R \approx 15 \text{ V}$ である。ちなみに、n層の不純物濃度と降伏電圧との関係は図13に示すとおりである。

接合容量 C_j は一般に知られている次式に、 $\epsilon = 11.3 \times \epsilon_0$

$$\frac{1}{C_j^2} = \frac{2}{q \epsilon A^2} (V_D - V) \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \quad (N_A \gg N_D)$$

ここに、 ϵ : 誘電率 V_D : 拡散電位
 N_A : アクセプタ濃度 N_D : ドナー濃度

を代入することにより得られ、計算値と実測値はよい一致を示している。

2.3 外形構造設計

ほかの半導体素子と比較して、外形構造設計上発光素子が異なっている点は、発光を外部に取り出す必要があるために、透明あるいは赤色透明レジン材料で被覆をする必要があるということである。

2.3.1 レジン被覆による光束量の増加

一般に、屈折率 n_1, n_2 なる物質の界面において光の入射角 θ_1 と屈折角 θ_2 との間には、

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

なるスネルの法則が成立する(図14参照)。GaAs_{1-x}P_xの屈折率は3.6であるので、レジンを被覆なしの場合の臨界角 ($\theta_2 = 90$ 度)に

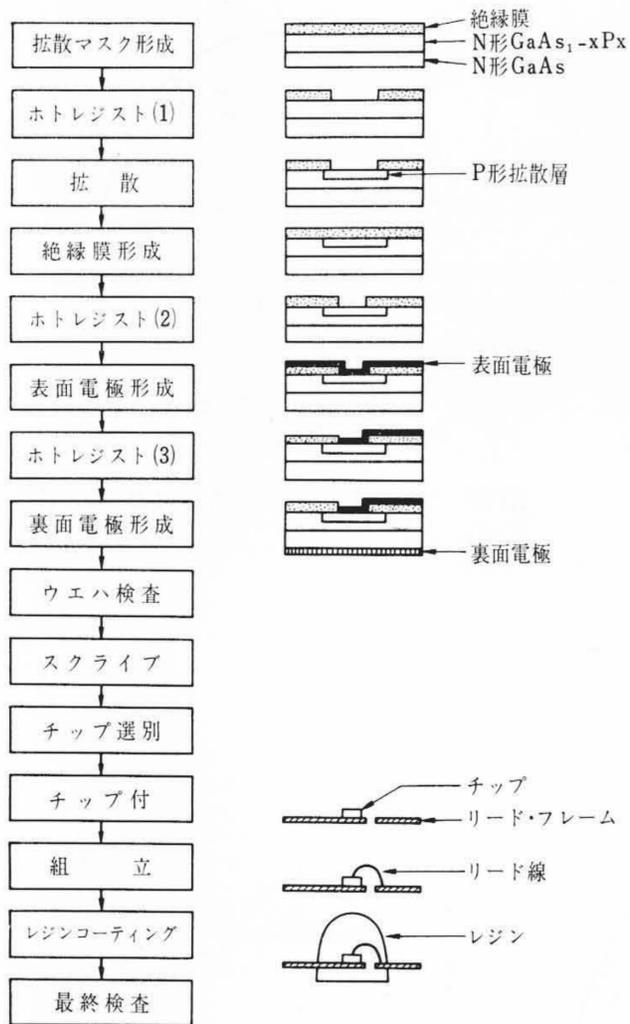


図19 製造工程線図および素子断面図

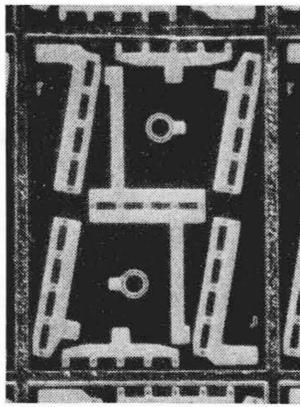


図20 HE1501 (表面電極形成後)

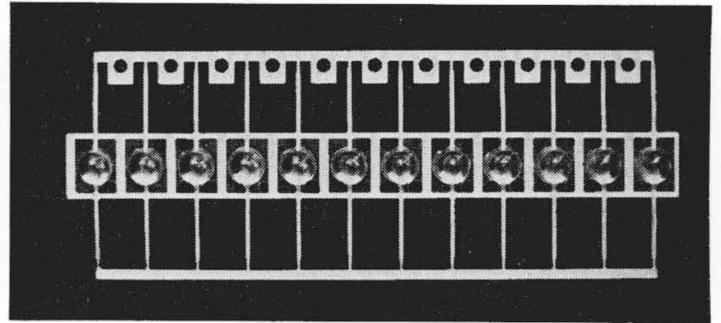


図21 HE1102 (レジン・モールド後)

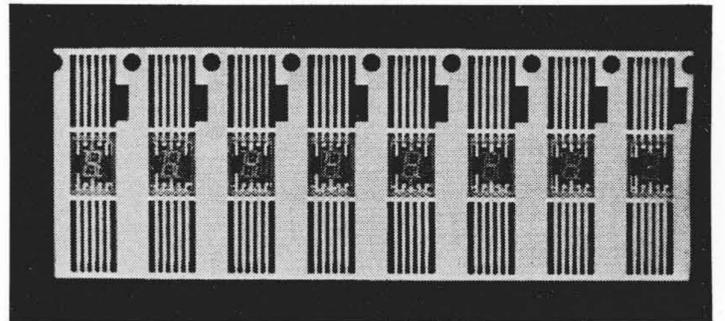


図22 HE1501 (レジン・モールド後)

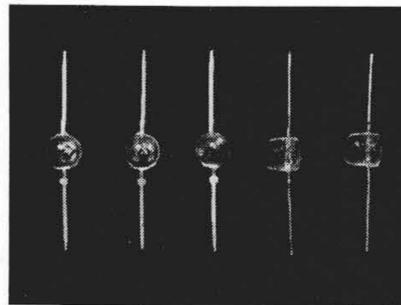


図23 HE1102

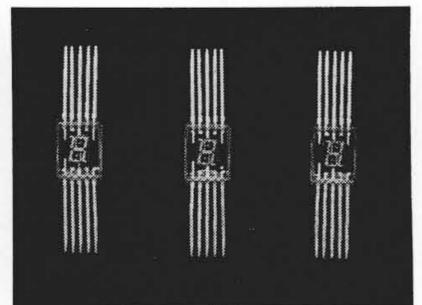
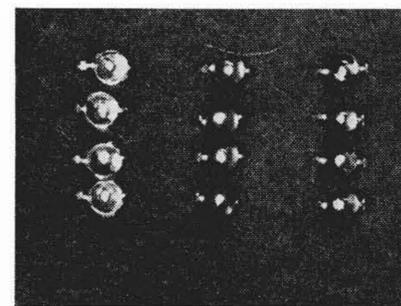


図24 HE1501



(左より透明レジン, 赤色分散剤入りレジン, 赤色透明レジンで被覆した素子)

図25 HE1102の発光状態

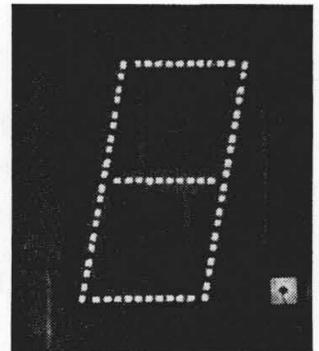


図26 HE1501の発光状態

なるときの θ_1 の値) は,

$$\theta_1 = \sin^{-1}\left(\frac{1}{3.6}\right) = 16.2^\circ$$

ドーム状にレジンを被覆した場合, 結晶界面を透過した光は, すべて空気中に出る場合, レジン材料の屈折率を 1.55 とすると,

$$\theta_1 = \sin^{-1}\left(\frac{1.55}{3.6}\right) = 25.5^\circ$$

平板状にレジンを被覆した場合,

$$\theta_1 = \sin^{-1}[\{1.55 \sin(\sin^{-1}1/3.6)\} \cdot 1/3.6] = 16.2^\circ$$

となり, レジン被覆なしの場合と同じである。したがって, 接合中で発生した光は, レジン被覆なしの場合, あるいは平板状にレジンを被覆した場合には, 発光点より結晶面に向かって 16.2 度以内の光束のみが外部に到達し, それ以外の光は結晶内で吸収されてしまう。ドーム状にレジンを被覆した場合には, 25.5 度以内の光束が外部に到達する。したがって, 結晶による吸収がない場合の

$$\eta = \frac{\text{外部到達光束}}{\text{全光束}}$$

は, 図15より,

ドーム状レジン被覆の場合,

$$\eta_1 = 1 - \cos 25.5^\circ = 0.098$$

レジン被覆なし, あるいは平板状被覆の場合,

$$\eta_2 = 1 - \cos 16.2^\circ = 0.04$$

したがって, レジン被覆による発光量の増加は,

ドーム状被覆をした場合: 2.45 倍

平板状被覆をした場合: 1 倍

がある。実測値は図16に示すとおりである。図17はレジン被覆なしの場合, 平板状被覆をした場合およびドーム状被覆をした場合の発光強度の角度分布を示したものである。以上に述べたように, 外部発光効率, 被覆するレジン材料の屈折率および形状により, 大きく影響を受ける。レジン材料の屈折率が大きくなるに従い, ドーム状にレジンを被覆した場合には, 外部発光効率は増

加し, 屈折率と

$$\frac{\eta \text{ コーティングあり}}{\eta \text{ コーティングなし}}$$

との関係は図18に示すようになる⁽²⁾⁽⁴⁾。

3. 製造技術の概要

GaAs_{1-x}P_x 発光素子の製造プロセス歩どまりを良くし, 素子の信頼度を高めるには, プレーナ構造の素子を作ることが必要である。そのプレーナ化プロセス技術の中心になるのは不純物の選択拡散技術である。Si 結晶とは異なって, GaAs_{1-x}P_x 結晶を取り扱うために生ずるプロセス技術上の新しい困難は主として次の原因から生じている。

- (1) GaAs_{1-x}P_x 結晶表面の平坦(へいたん)度が悪く, 結晶がゆるくそっている。
- (2) 発光効率が結晶内部の不純物や構造欠陥に敏感であり, プロセスによって導入される結晶欠陥を極力押えることが必要である。
- (3) 高温にすると GaAs_{1-x}P_x 結晶から As や P が分解蒸発し

表1 Al₂O₃ 膜の特性

| 項 | 目 | 特性値 |
|----------|--|--|
| エッチ速度 | (エッチ液 HF:NH ₄ F 度 温 1:6 24°C) | 100 Å/sec |
| Zn の拡散係数 | (拡散温度 700°C) | 10 ⁻¹⁶ cm ² /sec |
| 熱膨張係数 | | 8×10 ⁻⁶ /°C |
| 屈折率 | | 1.59~1.65 |

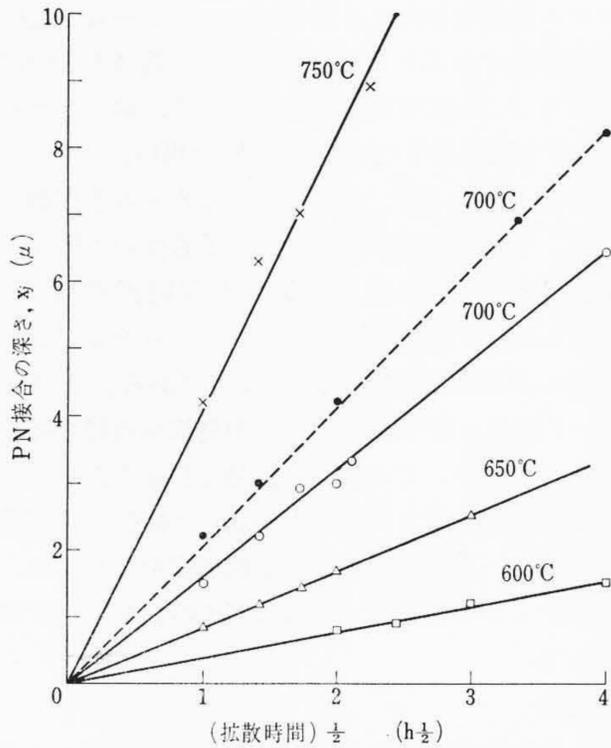


図28 拡散時間と接合深さの関係

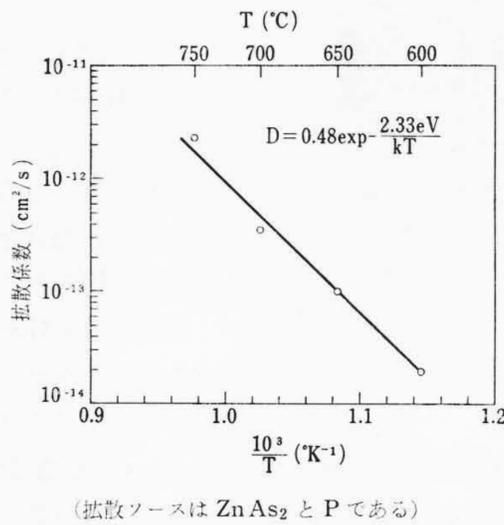


図29 拡散温度と拡散係数の関係

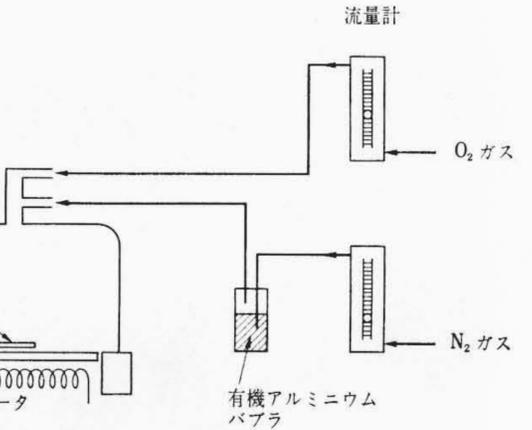


図27 Al₂O₃ 膜の形成装置

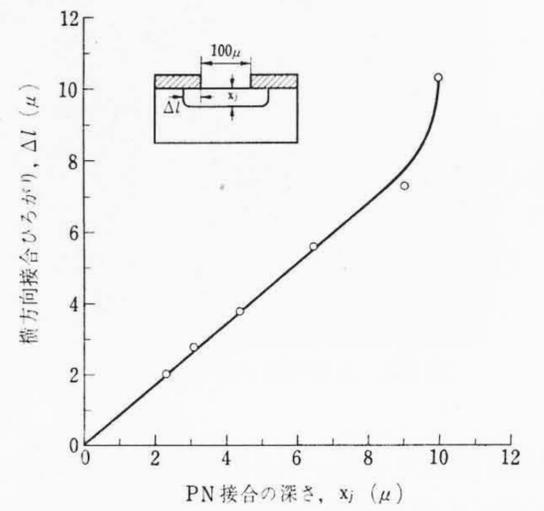


図30 接合の深さと横方向接合ひろがりの関係

たり、被着された絶縁膜へGaがout-diffusionしたりするので、低温プロセスが必要である。

われわれはGaAs_{1-x}P_x 発光素子のプレーナ・プロセス技術を開発し、発光素子を量産し、製品化する製造技術を作り上げたので以下にその概要を述べる。

図19は発光素子の製造工程線図である。GaAs_{1-x}P_x 中ではZnの拡散係数が大きいので、p⁺nの拡散接合を形成するのが容易である。われわれはGaAs_{1-x}P_x に熱膨張係数が近いAl₂O₃膜がZnに対して良好な拡散マスク効果を示すことを見出したので、低温化学蒸着(chemical vapor deposition) Al₂O₃膜をZnの選択拡散マスクとして用いた。Znの拡散はZnAs₂を拡散ソースとする封管法で行なった。p形拡散層への電極(表面電極)にはAu合金またはAlを真空蒸着して用いた。またn形層への電極(裏面電極)にはAu-Ge-Niを用いた。裏面電極を形成する前に、スクライプ工程あるいは組立工程に必要なウェハ厚さにするためにウェハ裏面を研磨しておく必要がある。ウェハ検査工程では、輝度、逆耐圧および順方向電圧を測定し判定する。ウェハをスクライプし、良品チップを選別したのち、金属フレーム上にチップをダイボンディングする。各電極用パッドとフレームの間をAnのネール・ヘッド・ボンディングで結線し、さらに透明あるいは半透明のレジンをモールドし外形形成をする。ダム切断後、最終検査し良品は完成品となる。図21, 22は発光ダイオードHE1102および数字表示素子HE1501素子のレジンモールド後の写真、図23, 24は完成の写真、図25, 26は発光状態の写真である。

3.1 絶縁膜形成技術

半導体の表面に絶縁膜を形成するプロセス技術は、半導体への不純物選択拡散マスクや素子表面の保護膜の形成という目的のために

重要な技術である。III-V族化合物半導体に対しては、最も研究の進んでいるGaAsに対してすら、上記絶縁膜形成のプロセス技術の研究は緒についたばかりである。不純物選択拡散マスクとして現在までに報告されているのは、SiO₂膜⁽⁶⁾、リン・ガラス(SiO₂/P₂O₅)膜⁽⁶⁾、Si₃N₄膜⁽⁷⁾である。SiO₂膜やリン・ガラス膜は拡散マスク効果はいまだじゅうぶんでなく、GaAs-絶縁膜界面に沿って横方向の速い拡散が起こる。Si₃N₄膜はGaAsに対して強い圧縮力を与えていることが報告されており、界面に存在するstressは転位の発生、特性の劣化などに影響を与えることが考えられる。

われわれは、熱膨張係数が9×10⁻⁶/°C⁽⁸⁾とGaAs_{0.6}P_{0.4}の7.8×10⁻⁶/°C⁽⁹⁾に近い値を持っているAl₂O₃膜に着目し、Znに対する拡散マスク作用を調べた結果、じゅうぶんな拡散マスク作用を有することを見出した。すなわち低温化学蒸着法で形成したAl₂O₃膜は、拡散温度700°CでZnに対する拡散係数が10⁻¹⁶cm²/sであり、同温度におけるGaAs_{1-x}P_xのZnに対する拡散係数に比べて3けた以上小さい値を持っている。また次節において示すように、Al₂O₃膜と特殊ガラス膜との二重膜は、半導体絶縁膜界面に沿っての異常な横方向拡散を生じない良好な選択拡散マスクになる。Al₂O₃膜の形成には、GaAs_{1-x}P_xからのPやAsの分解蒸発を防ぐため低温での膜の形成法を用いることが必要である。われわれは有機アルミニウムの熱分解法を用いて、温度400°Cの低温化学蒸着(chemical vapor deposition)でAl₂O₃膜をGaAs_{1-x}P_xの上に形成した。Al₂O₃膜の形成装置の概略は図27に示すとおりである。O₂ガスおよびN₂ガスをキャリアにして有機アルミニウム蒸気を反応ベリジャー内に送り込み、回転式ホット・プレート上で400°Cに加熱されたGaAs_{1-x}P_x結晶表面にAl₂O₃膜をたい積させる。N₂ガス流量5 l/min, O₂ガス流量1 l/minで、Al₂O₃のたい積速度は50 Å/minである。低温化学

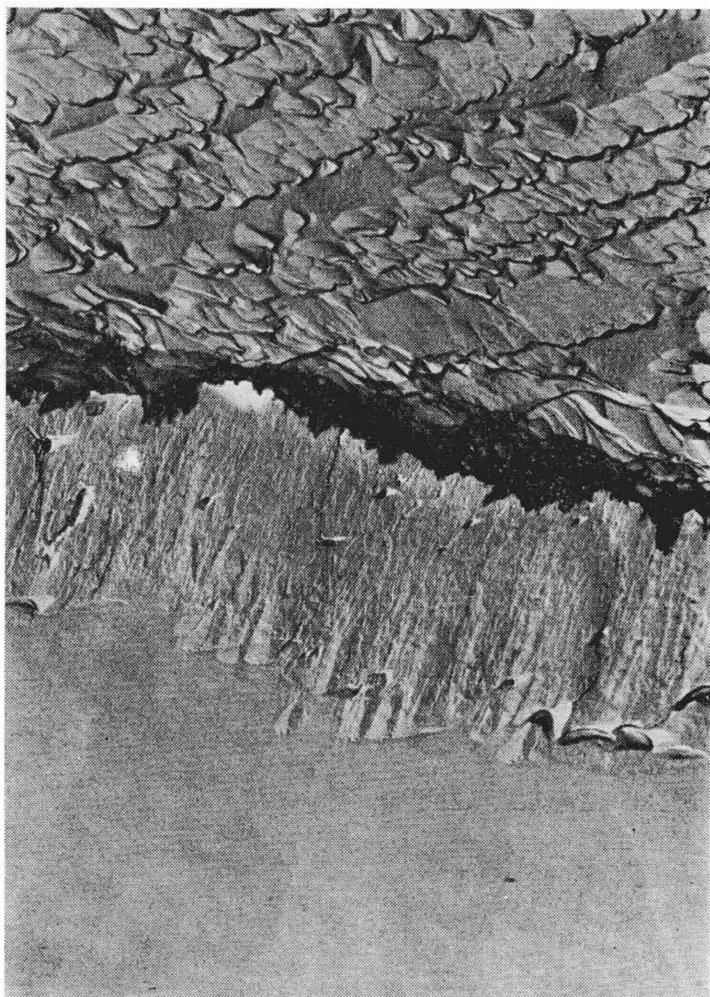


図 31 p 形 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ と Au 電極接合部断面組織

Al_2O_3 膜はフッ酸-フッ化アンモン (容積比 1:6) 混液のエッチング液にて容易にエッチングすることができる。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ に対して Al_2O_3 膜は圧縮力を、特殊ガラス膜は引張り力を与えているので、選択拡散マスクとしては Al_2O_3 膜の上に低温化学蒸着特殊ガラス膜を重ねて二重膜とし、半導体-絶縁膜界面の stress の減少を図るとともにホトレジストの密着性を良くした。

3.2 拡散技術

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ への Zn の拡散の場合には、拡散温度における $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の解離を防ぐために、As 蒸気圧または P 蒸気圧を調整した封管法が用いられる。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ への Zn の拡散は、GaAs の場合と同様に、Zn の拡散係数が大きく、As 蒸気圧または P 蒸気圧の増加によって拡散速度が減少し、転位の発生が押えられる。拡散ソースとしては普通 ZnAs_2 が用いられている。 ZnAs_2 は融点 771°C の黒灰色の固体で、 700°C では約 0.2 気圧の As_4 蒸気圧を有し、 ZnAs_2 の量に依存しないために、再現性のよい、表面荒れのすくない Zn 拡散を行なうことができる。われわれは、 ZnAs_2 の量を種々変化させて拡散を行なったが、Zn の拡散係数は一定であった。 ZnAs_2 ソースを用いた場合、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ の Zn の表面濃度は 10^{20} 原子/ cm^3 程度である。図 28 は拡散時間と接合深さの関係を示したものである。拡散ソースとして、(1) ZnAs_2 の場合と (2) ZnAs_2+P の場合を示している。P 蒸気圧が増加すると拡散速度が減少する。図 29 は拡散ソースとして ZnAs_2+P 用いた場合の拡散温度と拡散係数の関係を示している。拡散係数 D は

$$D=0.48 \exp(-2.33 \text{ eV}/kT)$$

という式で表わされる。ここに現われる活性化エネルギー 2.33 eV は、GaP への Zn 拡散の活性化エネルギー 2.1 eV⁽⁹⁾ と GaAs への Zn 拡散の活性化エネルギー 2.49 eV⁽¹⁰⁾ との中間の値を持っている。

pn 接合で放射された光は、p 形拡散層を通過して結晶の外に出る。それゆえ p 形拡散層での再吸収が小さいほど、外部発光効率を良くする。電流密度によって異なるが、p 形拡散は約 10^3 cm^{-1} 程度の吸収係数を持っているので、p 形拡散層の深さは浅いほうが望ましく、1~2 μ の深さに選ばれる。

図 30 は Al_2O_3 膜と特殊ガラス膜の二重膜を選択拡散マスクに用いた場合の $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ への Zn の拡散の PN 接合深さと横方向接合広がりとの関係を示したものである。拡散温度 700°C 、拡散ソース ZnAs_2 、 Al_2O_3 膜に特殊ガラス膜を使用した場合である。PN 接合の深さ (x_j) が 9μ までは横方向接合広がり (Δl) は $0.85 x_j$ 程度であり、横方向の異常拡散を現われず、上記二重膜は Zn の良好な選択拡散マスクになる。電流-電圧特性も良好で、逆方向の飽和電流も面積 0.1 mm^2 の接合で 10^{-12} A 程度である。

3.3 電極形成技術

p 形拡散層へのオーム性電極形成と n 形 GaAs へのオーム性電極形成の 2 種類の電極を形成することが必要である。前者を表面電極、後者を裏面電極と呼ぶことにする。表面電極には、単ダイオードの場合には Au を、数字表示素子の場合には Al を用い、いずれも真空蒸着法にて電極形成を行なった。じゅうぶんなオーム性接触と付着力を得るためには、電極蒸着の下地温度を素子特性の劣化を生じない程度に高く設定することが必要である。表面電極における p 形 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ と Au の接合部の断面をイオン・エッチングして電子顕微鏡でみた組織の写真は図 31 に示すとおりである。上部が真空蒸着した Au 膜、下部が p 形 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 、中央部が両層の拡散で生成した合金層で、これによってオーム性接触とじゅうぶんな付着力が得られる。この合金層の厚さは約 $0.2\sim 0.3 \mu$ である。裏面電極には Au-Ge-Ni を用いて、真空蒸着法にて電極形成を行なった。これはスクライブしたチップを金属フレームにダイボンディングするときのソルダーとなる。

3.4 組立封止技術

ウエハ検査を終了したウエハは、スクライブされ、ボンディングおよびレジソ・モールドを経て完成品となる。この組立封止工程で、Ge や Si の半導体素子と異なる点は、スクライビングとレジソ・モールド技術である。

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶は劈開(へきかい)性が非常に強いので、劈開方向とスクライブ方向つまりスクライブ・グリッド方向を精度良く一致させる必要がある。使用結晶面は {100} であるので、劈開面は {110} となり、劈開方向は $\langle 110 \rangle$ である。この劈開方向とスクライブ・グリッドを精度良く一致させるために、ウエハに ORIENTATION-FLAT を付けると同時に、ウエハ表面に存在する CROSS-HATCH-PATTERN をホトレジスト工程でのマスク合わせ時に利用することが必要になってくる。

また、スクライブ方法としても、ダイヤモンド・カッター法、レーザー法、ダイヤモンド・ホイールによるダイシング法などがあり、歩どまり良く、かつ結晶の切削損の少ないスクライブ技術の採用が必要である。

外形形成に使用されるレジソ材料は、外部発光効率を向上させるために、屈折率が大きいことが必要であるが、それと同時に、外部リード材料として使用されるコパール材と熱膨張係数が一致あるいは、できるだけ近似している必要がある。しかし、一般にレジソ材の熱膨張係数は金属材の約 10 倍であるため、素子の外形構造設計にあたっては、屈折率が大きく熱膨張係数の小さいレジソ材を選定すると同時に、熱膨張係数の違いからくるストレスを緩和するための金属フレーム構造およびレジソ外形構造設計が必要になってくる。

また、レジソによる外形形成法として、ポッティング法、キャスト法、トランスファ・モールド法 (液体法および粉末法) があり、外形構造に合致した形成法を採用する必要がある。

3.5 検査技術

発光素子の特性検査としては、ダイオードの電気的特性のほかに、光学的特性の検査が必要である。電気的特性としては、順方向電圧、逆方向電流、逆方向電圧、接合容量があり、光学的特性としては、

表2 HE 1102 の目標特性

| 最大定格 ($T_a=25^\circ\text{C}$) | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|-------|-------|------------------|------------------|
| 項目 | P_C | I_F | V_R | T_{opr} | T_{str} |
| 単位 | mW | mA | V | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{C}$ |
| 最大定格 | 90 | 50 | 4 | -20~+75 | -30~+90 |
| 検査規格 ($T_a=25^\circ\text{C}$) | | | | | |
| 項目 | 試験条件 | 規格値 | | | |
| | | 下限 | 標準 | 上限 | 単位 |
| 順電圧 V_F | $I_F=25\text{ mA}$ | | | 2.0 | V |
| 逆電流 I_R | $V_R=3\text{ V}$ | | | 7 | μA |
| 逆耐圧 V_R | $I_R=10\ \mu\text{A}$ | 4.5 | | | V |
| 接合容量 C_j | $V_R=0\text{V}, f=1\text{ MHz}$ | | | 185 | pF |
| 輝度 B | $I_F=10\text{ mA}$ | 170 | | | fL |
| ピーク波長 λ_p | $I_F=10\text{ mA}$ | 6,300 | 6,500 | 6,800 | \AA |
| 半値幅 $\Delta\lambda_p$ | $I_F=10\text{ mA}$ | | 200 | 450 | \AA |

表3 HE 1501 の目標特性

| 最大定格 ($T_a=25^\circ\text{C}$) | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|-------|-------|------------------|------------------|
| 項目 | P_C | I_F | V_R | T_{opr} | T_{otr} |
| 単位 | mA | mA | V | $^\circ\text{C}$ | $^\circ\text{C}$ |
| 最大定格 | 300 | 20 | 5 | -20~+75 | -30~+90 |
| 検査規格 ($T_a=25^\circ\text{C}$) | | | | | |
| 項目 | 試験条件 | 規格値 | | | |
| | | 下限 | 標準 | 上限 | 単位 |
| 順電圧 V_F | $I_F=10\text{ mA}$ | | | 0.2 | V |
| 逆電流 I_R | $V_R=3\text{ V}$ | | | 10 | μA |
| 逆耐圧 V_R | $I_R=20\ \mu\text{A}$ | 5.0 | | | V |
| 接合容量 C_j | $V_R=0\text{V}, f=1\text{ MHz}$ | | | 100 | pF |
| 輝度 B | $I_F=5\text{ mA}$ | 100 | | | fL |
| ピーク波長 λ_p | $I_F=5\text{ mA}$ | 6,300 | 6,500 | 6,800 | \AA |
| 半値幅 $\Delta\lambda_p$ | $I_F=5\text{ mA}$ | | 200 | 450 | \AA |

発光の輝度、発光ピーク波長および半値幅がある。電気的特性の検査方法は、従来の Ge および Si のダイオードに用いられている方法となんら変わるところがない。したがってここでは光学的特性の検査技術について述べる。

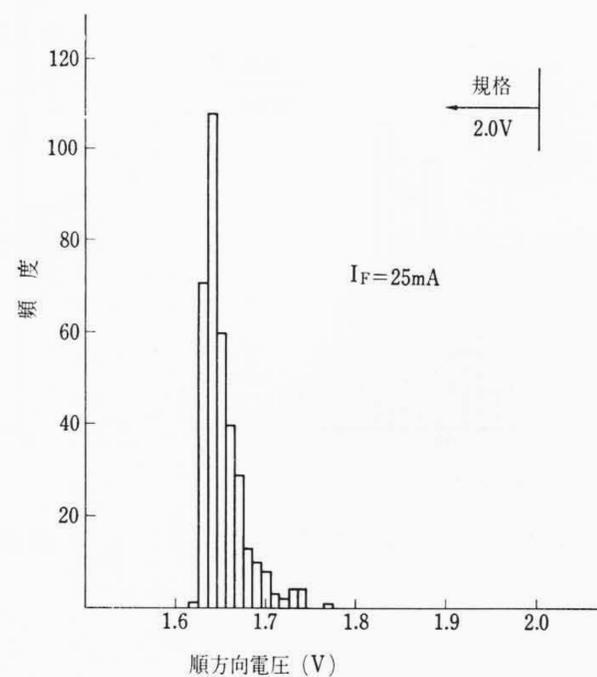
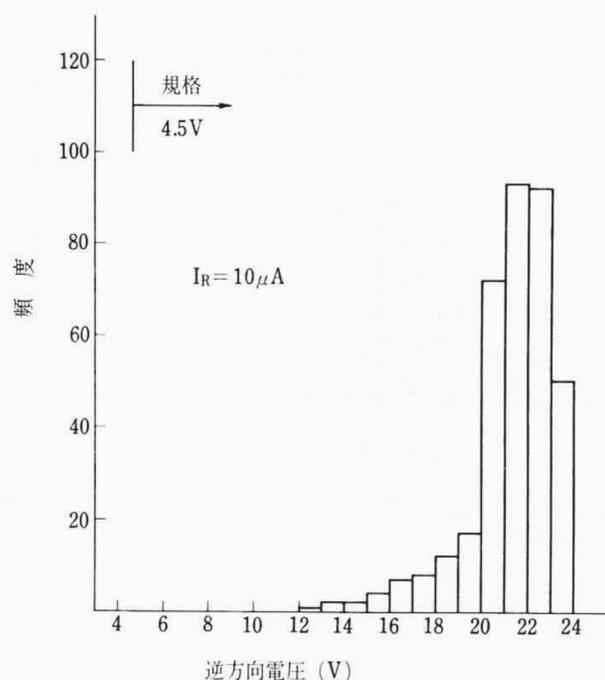
輝度は市販されている輝度計を用いることにより、その絶対値を知ることができるが、ウエハ検査あるいは最終検査において、作業性を向上させるために、発光素子より検出器までに対し、オプティカル・ファイバーを利用し光を導き、検出器として、フィルタ付きの Si 太陽電池を使用する。このフィルタ付き太陽電池の感度は、視感度曲線に一致させる必要があり、また輝度計の指示値との間に、校正曲線を設定しておく必要がある。

発光スペクトルについては、そのピーク波長は GaAs_{1-x}P_x 結晶の P 含有量、すなわち混晶比 x に依存する。現在 $x=0.4$ 付近が使用されており、そのピーク波長は約 6,500 \AA である。赤色の発光素子として、ピーク波長は 6,500 \pm 150 \AA の範囲内にある。

分光器を使用することにより、容易に発光スペクトルを得ることができるが、測定時の温度および電流による素子の温度上昇に原因すると考えられる長波長測へのシフトを考慮しなければならない。発光スペクトルより、ピーク波長と半値幅が得られるが、半値幅は発光効率および肉眼への鮮鋭度と関連する。また一方、この半値幅により GaAs_{1-x}P_x 結晶の結晶性を評価することも可能である。

4. 電気的・光学的特性

詳細な解析的特性は、岩崎らの報告にあるのでここでは各特性の

図32 HE 1102 の順方向電圧 ($T_a=25^\circ\text{C}$)図33 HE 1102 の逆方向電圧分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

分布という観点より、製作された発光ダイオードの電気的・光学的特性について述べる。

設計および試作の際に、目標となった、HE 1102 および HE 1501 の目標特性を示すと表 2, 3 になる。この目標特性に対して、実際の試作の結果、特性がどのように分布しているかについて、以下に詳記する。

4.1 HE 1102 の電気的、光学的特性

4.1.1 順方向電圧分布

図 32 は $I_F=25\text{ mA}$ における順方向電圧分布を示したものである。これは、主として広がり抵抗および接触抵抗に關与する電極形成技術の良否の目安を与えるが、ウエハによらず、ほぼ一定の V_F 値および分布状態にあり、当該プロセス技術の安定性を示している。

4.1.2 逆方向電圧分布

逆方向特性は鋭い降伏特性を持ち、その電圧分布は図 33 に示すとおりである。n 形エピタキシャル GaAs_{1-x}P_x 結晶の不純物濃度によって決まる降伏電圧は 20~24V であり、12~20V に分布するものは多段降伏における初期降伏電圧で、これは接合の一部に降伏電圧の低い個所が存在するために生ずるものと考えられ、エピタキシャル層の結晶性および不純物濃度の均一性、拡散により形成される pn 接合の平坦性と強く関連する。分布はかなり良

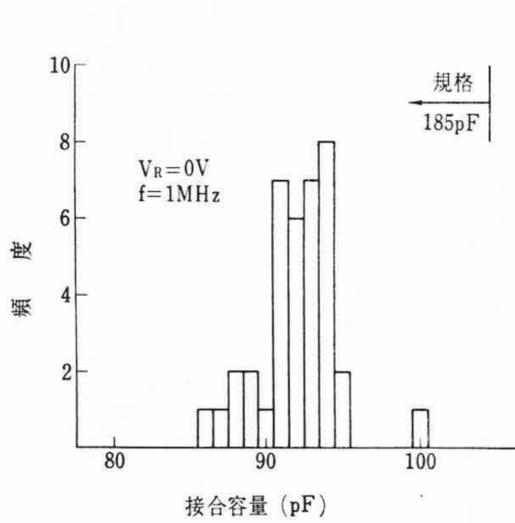


図34 HE1102の接合容量分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

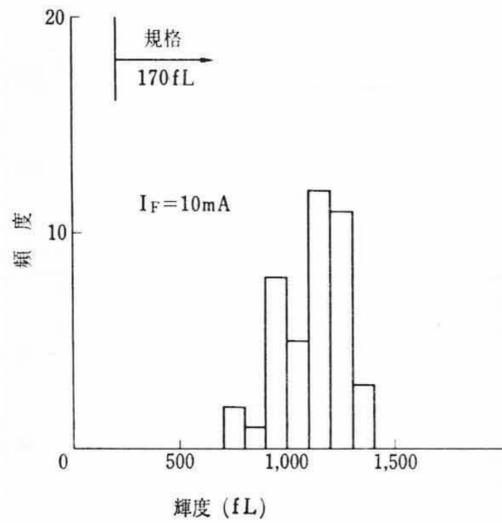


図35 HE1102の輝度分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

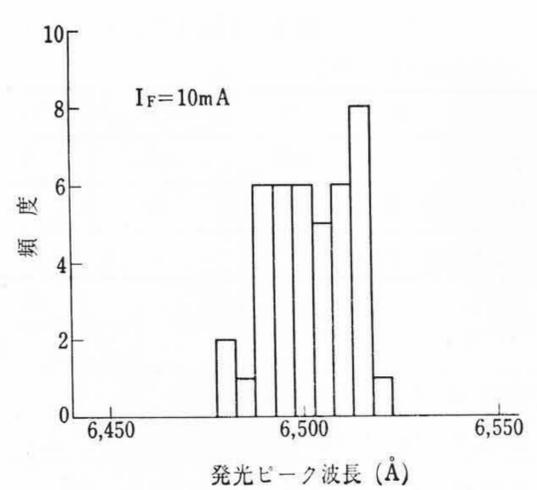


図36 HE1102の同一ウェハ内
発光ピーク波長分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

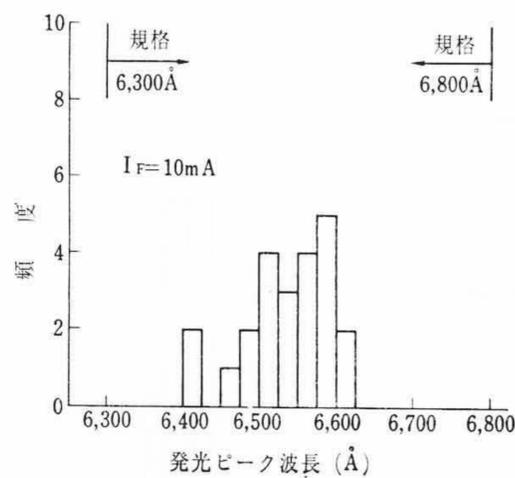


図37 HE1102のウェハ間ピーク波長分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

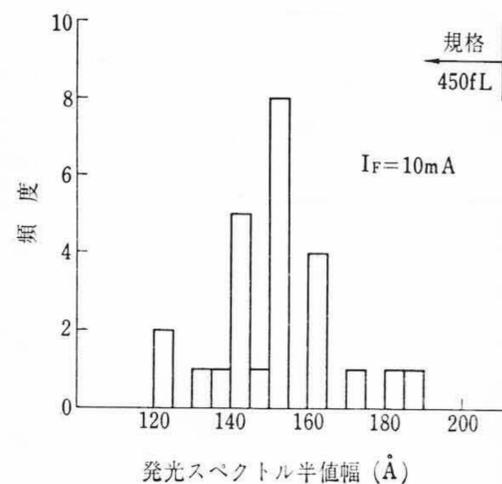


図38 HE1501の発光スペクトル半値幅分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

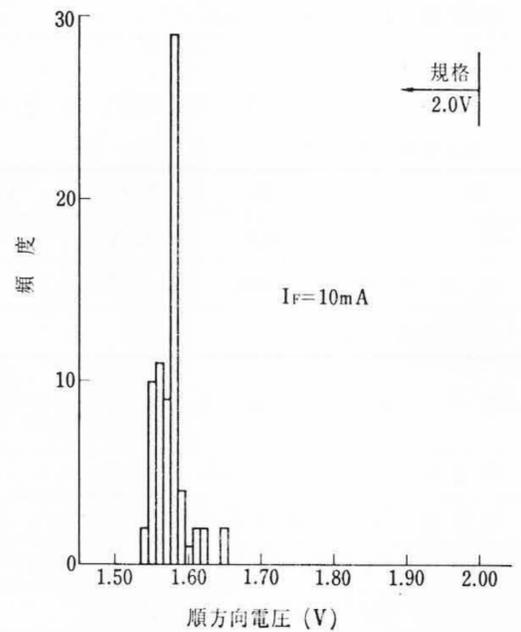


図39 HE1501の順方向電圧分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

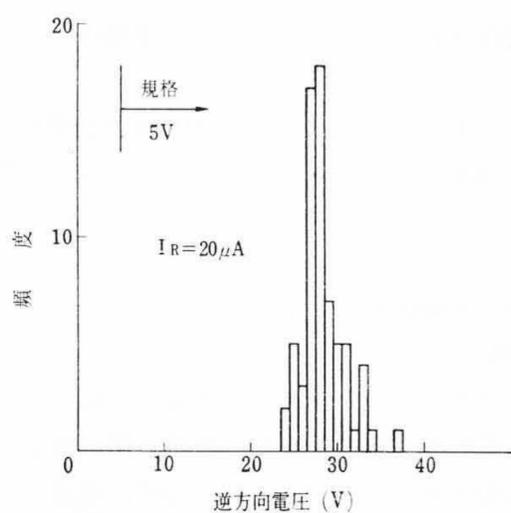


図40 HE1501の逆方向電圧分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

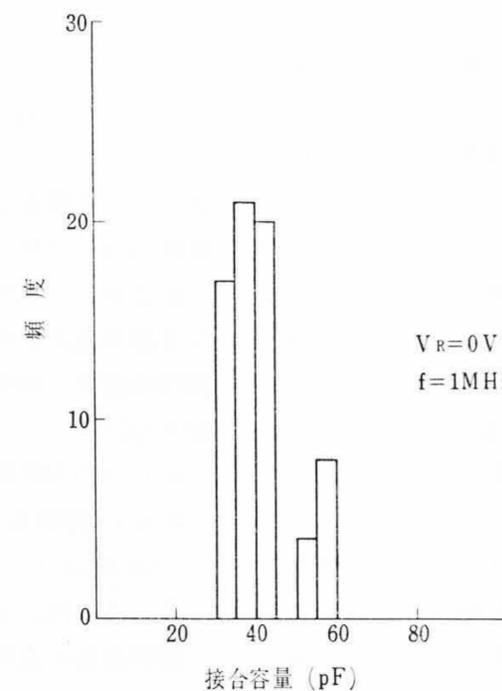


図41 HE1501の接合容量分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

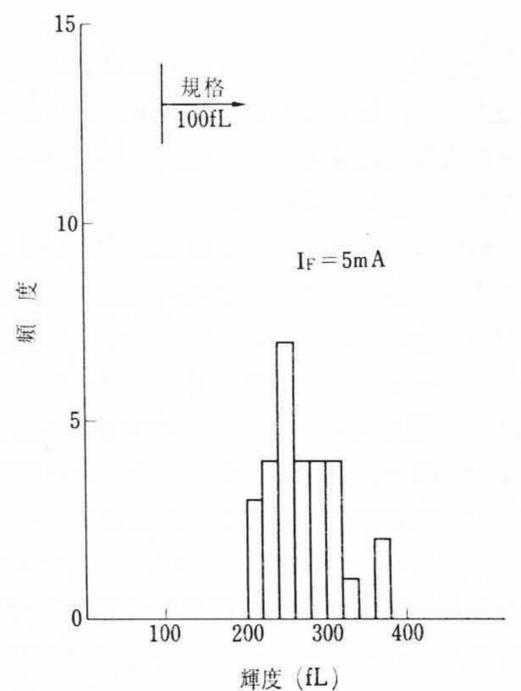


図42 HE1501の輝度分布 ($T_a=25^\circ\text{C}$)

好なものとなっているが、最終的には多段降伏をなくすことが望ましい。

4.1.3 接合容量分布

図34は $V_R=0\text{V}$, $f=1\text{MHz}$ における接合容量分布を示したものである。

分布は 90pF を中心にかなりせまい範囲に良好な分布を示し、エピタキシャル n 形 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 結晶の不純物濃度および接合形

成によってできる拡散電位の値がほぼ均一に再現されることを示している。

4.1.4 輝度分布

発光ダイオードにおいて最も重要なものとしてこの輝度特性があげられる。図35は $I_F=10\text{mA}$ (8A/cm^2) における輝度分布を示したものである。規格値に対してじゅうぶんに大きな余裕を持つものの、電気的特性と異なりその分布は $700\text{fL}\sim 1,400\text{fL}$ と

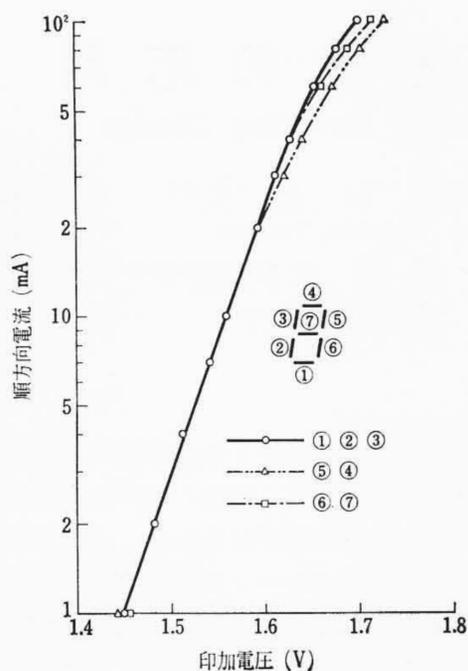


図43 HE1501の各セグメント間の順方向特性分布

かなり広い範囲にわたっている。この傾向はウェハ内およびウェハ間の区別なく存在する。この広い分布は、輝度を支配する内部発光効率（少数キャリア注入効率、発光に寄与する再結合確率などが関与する）と外部発光効率（接合で発生した光の結晶内吸収および結晶表面における反射損などが関与する）のうち、拡散深さによる吸収制御、レジソコーティングによる結晶表面の反射損制御など接合で発生した光を外部へ取り出すための外部発光効率に関する理論的および技術的裏付けはある程度明確にされているが、内部発光効率を大きく左右する発光に寄与するキャリアの注入効率およびその発光再結合確率と結晶性（結晶欠陥および不純物）との間に、明確な相関性が見い出されていないことに起因する。現在、当該分野では、結晶欠陥と光学的性質との関連についての研究が開始されたというのが現状であり、今後の重要な課題である。

4.1.5 発光ピーク波長分布

図36は同一ウェハから作られた発光ダイオードの $I_F=10$ mAにおける発光ピーク波長分布を示したものである。この発光ピーク波長は伝導帯-価電子帯結合発光であり、ピーク波長から禁制帯幅を求め、計算により GaAs_{1-x}P_x 結晶の混晶比 x がわかる。同一ウェハ内のピーク波長分布 $6,500 \text{ \AA} \pm 20 \text{ \AA}$ は $x=0.422 \pm 0.004$ に相当し、同一ウェハ内における混晶比バラツキはほとんどないといつてよい。

図37はウェハ間の発光ピーク波長分布を示したもので、ウェハ間における発光ピーク波長は $6,400 \text{ \AA} \sim 6,625 \text{ \AA}$ の範囲に分布しており、GaAs_{1-x}P_x 結晶の混晶比 x は $x=0.445 \sim 0.390$ となる。したがって、エピタキシャル結晶成長における混晶比制御は目標値 $x=0.42$ に対し誤差は $\pm 8\%$ 以内にはいつている。

4.1.6 発光スペクトル半値幅分布

図38は $I_F=10$ mAにおける発光スペクトルの半値幅分布を示したものである。発光スペクトルの半値幅とは、発光ピーク波長における光強度の1/2の光強度位置のスペクトル幅である。この大きさは、発光に寄与する準位の分布状態あるいはエピタキシャル結晶の混晶比ばらつきの程度を知る手がかりとなるものであるが、今の場合、発光がバンド間発光であることならびに結晶の混晶比ばらつきが少ないことから、一般の GaAs_{1-x}P_x, Ga_{1-x}Al_xAs,

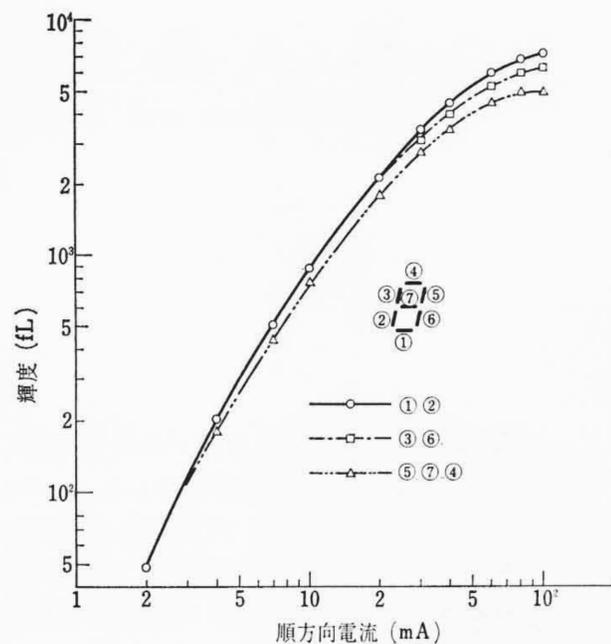


図44 HE1501の各セグメント間の輝度のばらつき

GaPの各発光ダイオードのバンド間発光の半値幅の値 200 \AA に比べてかなり小さな値を持ち、急しゅんなスペクトルであることを示している。

4.2 HE1501の電氣的、光学的特性

図39~42はHE1501の順方向電圧分布、逆方向電圧分布、接合容量分布、輝度分布を示している。また、図43は7セグメントの順方向電流-電圧特性であるが、20 mAまでは、特性がほとんど一致しており、ばらつきがない。図44は各セグメントの輝度の順方向電流依存特性を示したものである。若干輝度にばらつきがあるが、このばらつきは肉眼では認識できない程度である。

5. 結 言

GaAs_{1-x}P_x 発光ダイオードおよび数字表示素子は、技術的、性能的にじゅうぶん実用化に耐える段階に達しており、残された問題は価格のみであるといつても過言ではない。今後、さらにエピタキシャル成長工程の歩どまり、発光効率の向上と生産技術の確立を図ることによって低コスト化が実現され、本格的な市場が開かれる日も間近いものと考えている。

最後に、本報告は中央研究所と半導体事業部との間に組織された共同開発プロジェクトの成果として生まれたものであり、関係各位のご指導を深く感謝すると同時に、今後ともご協力をお願いする次第である。

参 考 文 献

- (1) 中田, 梅田, 安達: 電子材料, 9, No. 3, 121 (1970)
- (2) C. J. Neuse et al: J. Electrochem. Soc., 116, No. 2, 248 (1969)
- (3) 塚田, 梅田, 中村, 中田: 昭和44年度電子通信学会全国大会予稿, 828
- (4) A. G. Fischer, C. J. Neuse: J. Electrochem. Soc., 116, No. 12, 1718 (1969)
- (5) 齊藤, 桜井, 安達: 発表予定
- (6) Wvon Münch: IBM Journal, 438 (Nov. 1966)
- (7) 桑野: 第39回シリコン酸化膜研究会資料 (Oct. 1969)
- (8) R. E. McMillan and R. P. Misra: IEEE Trans., EI-5, 10 (Mar. 1970)
- (9) H. W. Allison: J. Appl. Phys., 34, 231 (Jun. 1963)
- (10) B. Goldstein: Phys. Rev., 121, 1305 (Mar. 1961)