半導体ディスプレイの進歩と応用

Progres and Applications of Semiconductor Displays

In addition to red light displays consisting of GaAsP system devices, a new display employing green light emitting GaP devices has just been added to the family of III-V compound semiconductor displays. Owing to the development of technology for crystal growth and device fabrication, various new displays making best use of the unique features of GaP are on the verge of commercialization.

Theories, present status and future prospects of the research and development efforts for the above two types of light-emitting devices are discussed.

楠本 業* Hazime Kusumoto 安達栄一** Eiichi Adachi

Ⅱ 緒 言

p-n接合を持つ半導体結晶に図1に示すように電界を加えた場合、その禁止帯幅および添加不純物に特有の波長で発光する現象があり、これを注入発光という。結晶を選ぶことにより赤外から青色までの範囲で発光が得られる。可視領域の発光を得る代表的な例として、GaP、 $GaAs_{I-x}Px$ 、 $Ga_{I-x}Al_{x}As$ があり、添加不純物およびxの値によって約7,000~5,500 Åの波長範囲をカバーできる。このいわゆるIII-V族半導体のほかに、II-VI族のZnS、ZnTe、CdSおよびこれらの混晶、IV-VI族のSiCもその性質上、赤~青の発光の可能性を持つが、結晶自体またはp-n接合の作製に難点があり、III-V族ほど研究または開発は進んでいない。

GaPは添加する不純物の選び方により約7,000 Åの赤または5,500~5,700 Åの緑の2色に発光するが、一方、GaAsとGaPの混晶であるGaAsı-xPxはx~0.4の付近が発光の効率と人間の目の視感度のかねあいから、低電力で最も高輝度の発光素子が期待される。発光波長のピークは約6,500 Åの赤色で、今日の発光素子の主流である。GaAsP系結晶に窒素を多量に加えると黄色の発光が得られ、実用可能な素子が作製されている。

これらの素子を作製するには多くのアプローチがあるが、GaP素子の場合は、n-GaP単結晶を基板とし、液相または気相エピタキシ法でn領域を成長させ、さらに同法または拡散法でp領域を作製する。GaAso.6Po.4の場合は、n-GaAsを基板とし、まずn領域を気相成長法によって成長させ、これにZnを拡散することによってp-n接合を形成する。GaPの場合、高い効率を得るため、ほとんど液相エピタキシ法で接合を作るのに対して、GaAsP系では気相エピタキシ法と拡散法による。これは素子作製の技術としては非常に大きな相違であり、GaAsP系が量産向きであるとされた一つの原因である。しかし、液相エピタキシ法についてもしだいに工業的な技術が開発されるものと予想される。このようにして得られたエピタキシャル結晶を用い、使用目的に応じて点表示用ダイオード、7セグメント形、またはドットマトリックス形数字表示などの素子が作製されるが基本となる結晶は共通である。

発光素子としてこれらの結晶材料、素子形式のいずれを選ぶかはきわめて基本的でかつ重要な問題である。応用目標とそれによって制限される消費電力と必要な光出力および工業規模での生産性とコストによって検討する必要がある。われ

われは研究開発にあたって当時のGaPおよびGaAs結晶の供給状況,素子作製の難易性,応用面からの要求性能について検討を加え,赤色発光素子として,まずGaAsP系の開発を進めた。 $^{(1)}$ 現在はGaPの緑色発光について研究を行なっている。以下,それぞれの状況についてこの概略を紹介する。なお,発光素子の詳細かつ多岐にわたる総合報告がBergh,Deanによってまとめられており、 $^{(2)}$ 全般的な知識をうるのにきわめて有益である。

2 GaAsP系発光素子

本節ではGaAsP系の発光素子について述べる。

現在発光素子として実用されているGaAs_{0.6}P_{0.4}の発光ダイオードの特長を列挙すると、

- (1) 結晶成長およびp-n接合形成が、GaAs基板上の気相エピタキシ法および気相よりの不純物拡散法という制御容易で量産性に富んだ方法で作られ、プレーナ形素子構造がとりやすいこと。
- (2) 直接遷移形のバンド間再結合発光を利用しているため、 間接遷移形の発光に比較して比較的不純物や結晶欠陥の影響 がすくなく、発光の内部量子効率が高い。
- (3) 結晶内部での光の吸収係数が大きいので、ダイオード間の光アイソレーションが容易で、モノリシックのチップ構造がとりやすく、組立工程の工数を少なくすることができる。
- (4) 順方向電流を大電流密度まで増しても,輝度が飽和しない。
- (5) 発光の応答時間が10-8秒程度ときわめて速い。
- (6) 混晶比を変化することによって発光波長を変えられる。ことなどがあげられる。

GaAsi-xPx発光ダイオードは、GaAsを基板結晶に用いて気相エピタキシ法でn形結晶を成長させ、これにp形不純物としてZnを拡散させ拡散接合を形成する。GaAsi-xPx結晶の気相成長法はいくつかの反応方式があるが、いずれもGaの輸送にGaClを用いる不均化反応である。いGaAsとGaPでは格子定数に差があるので、GaAsi-xPxを気相成長する際には、GaAs基板へのGaAsのエピタキシャル成長から始めて、漸時混晶比を増加していき、いわゆるgraded zoneを作り、格子定数の不整による結晶転位の発生を少なくしてから、最後に混晶比一定のエ

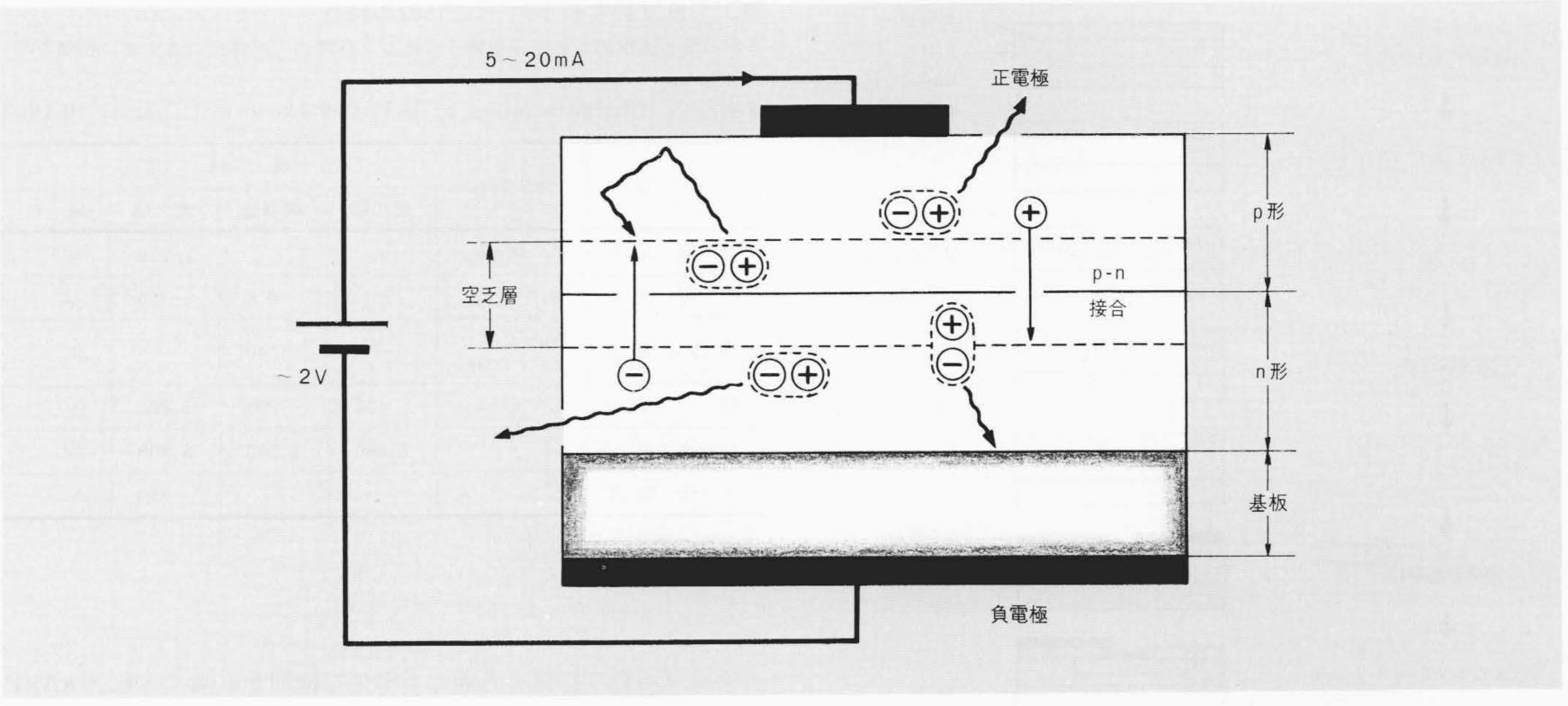


図 | 注入発光素子の原理 最も単純な注入発光。電界によりp領域からはホールが,n領域からは電子がそれぞれ反対の領域に注入され,電子またはホールと再結合してそのエネルギー差に等しい波長の光を出す。

Fig. I The Principle of Injection Electroluminescence Diodes

ピタキシャル層を成長させる。

普通, GaAs_{1-X}P_xのエピタキシャル結晶は表面が凹(おう)わ ん曲している。このわん曲は、素子製作のプロセス上で、た とえばホトレジ工程の加工精度を低下させたり, ウェハ割れ など製作プロセス歩どまり低下の原因となっている。実際に 観察される曲率は、格子定数の差によるひずみがなんらかの 結晶欠陥も関与することなく弾性変形のみによって緩和され るとしたときの値よりも、1けたほど小さく、したがって、 この格子定数の差によるひずみは多くの結晶欠陥によって, 緩和されているものと考えられている。このために結晶表面 には通常結晶欠陥の規則的な配列である、いわゆるcross hatch patternが現われる。さらにその他hillock, void, growth pit などの結晶欠陥は、素子製作プロセスに悪影響を与える要因 となっているので、結晶成長技術の向上により、これらの結 晶欠陥を除去することがたいせつである。またGaAs_{1-x}P_xのエ ピタキシャル結晶も、Siの結晶の大面積化の経緯と同様に大 面積化のすう勢をたどるものと考えられるが、この際に、エ ピタキシャル結晶のわん曲は重大な問題となってくることが 予想される。

GaAs_{0.6}P_{0.4}発光ダイオードの製作プロセス技術としては、 すでにプレーナ技術が確立されている。取り扱う結晶がGaAsP 系であるために生ずる、Si結晶と異なるプロセス技術上の問 題点としては、

- (1) 結晶表面が平たんでなく、わん曲していること。
- (2) 発光効率が結晶中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) 比較的劈(へき)開しやすく、ウェハが割れやすい。
- (4) (100) 面を用いるので、ウェハの形状が円形でなく、取 扱い治具に工夫を要する。
- (5) 高温にするとAsやPが分解蒸発する。また表面に酸化物層ができ、電極の接融抵抗増加の原因となりやすい。それゆえなるべく低温のプロセスが必要である。

(6) $GaAs_{1-x}P_x$ と絶縁膜との密着性が良好ではなく、絶縁膜はがれが生じやすい。

ことなどがあげられる。現在では、上記の困難も漸時解決され、量産プロセスも確立されてきた。

通常素子製作は、図2に示す工程を経て行なわれる。Znの選択拡散マスクとしては Si_3N_4 膜または Al_2O_3 膜が用いられ、Siのプロセスで用いられている SiO_2 膜は、GaAsPの場合には横方向への異常拡散が生ずるので用いられていない。

GaAsPへのZnの拡散ソースとしては、通常ZnAs2が用いら れている。700℃での拡散では約1020程度のZnの表面濃度が得 られて再現性がよいので、ZnAs2が一般的に用いられている。 拡散接合深さは約2μ程度が選ばれる。それは、発光ダイオ ードでは、p-n接合面付近で放射された光が、p形拡散層を 通って結晶の外に出る。その際p形拡散層で光の再吸収があ るので、拡散接合深さが、深すぎると外部に光が出るまでに ほとんど再吸収されることになり,外部量子効率が低下する。 また接合深さが浅すぎると表面での再結合がきいて, 外部量 子効率が低下する。それゆえ、少数キャリアの拡散距離より やや長い2μ程度の拡散接合深さが最適値となる。発光ダイ オードの電気的、光学的特性については、参考文献(1)の日立 評論「半導体発光素子特集号」に詳しく述べられているので ここでは、表1に、日立数字表示素子HE1502の特性を示す ことにとどめておく。多桁(こう)化のすう勢と低電流動作の 要求は強く、開発の努力が重ねられている。

GaAsP発光ダイオードの用途としては点表示用と数字表示用とがあり、それぞれ発光ダイオードの特長を生かした分野で応用されている。点表示用発光ダイオードは、ラジオ、テレビなどの民生用機器、測定器、オシロスコープなどの産業用機器やその他、カメラ、自動車などの分野での応用が期待されており、数字表示用発光ダイオードは、現在主として簡易形電子式卓上計算機用に用いられており、さらに比較的小形の測定器の表示用としても用いられ始めている。

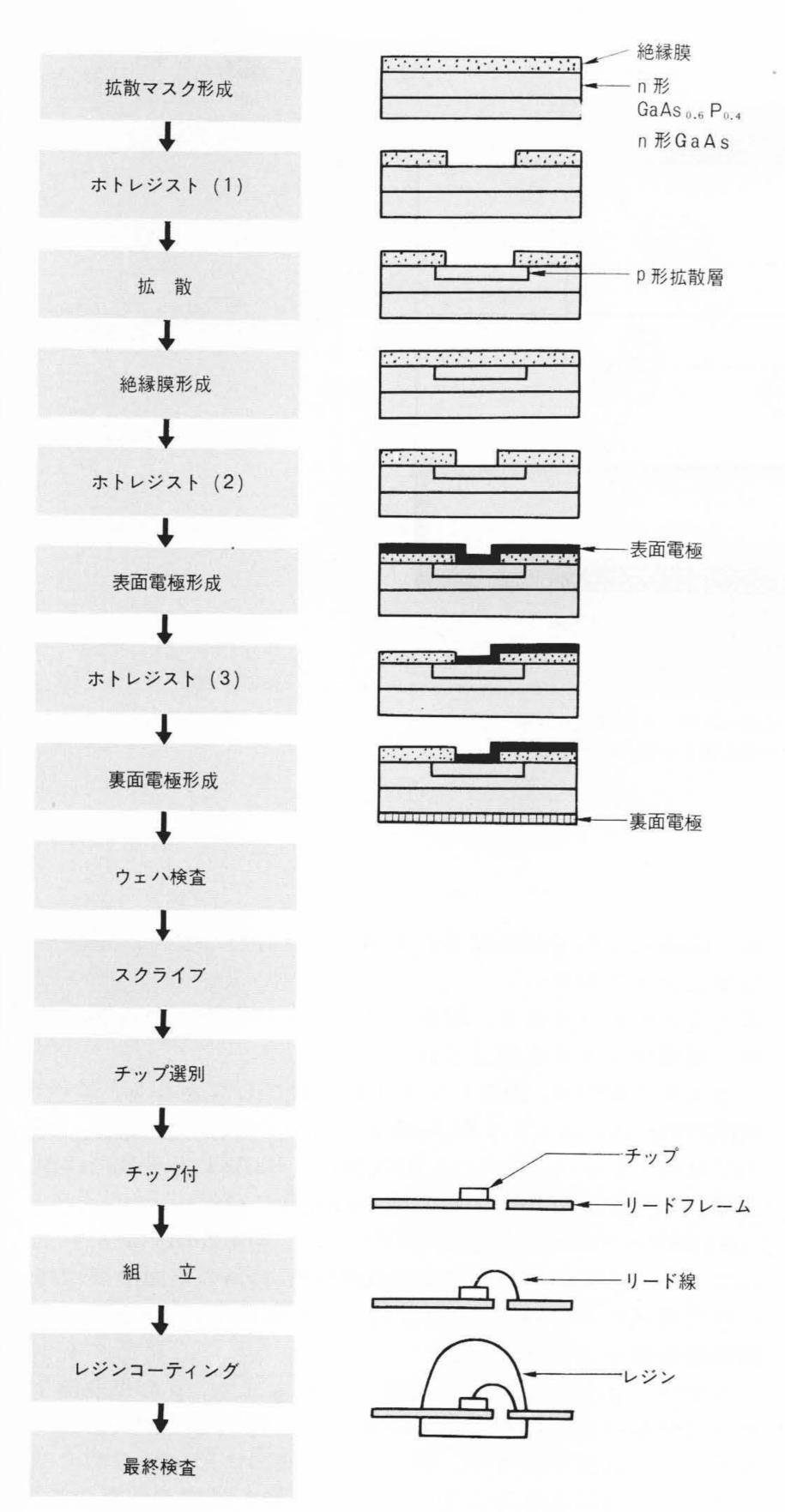


図2 GaAs_{0.6}P_{0.4}発光ダイオード製作工程線図および素子断面図 GaAsを基板結晶としてGaAs_{0.6}P_{0.4}を気相エピタキシャル成長させた結晶を用い,本図の工程により発光素子を作製する。

Fig. 2 Fabrication Process of $GaAs_{0.6}P_{0.4}Light$ Emitting Diode and Its Cross. Sectional View

3 GaP系発光素子

さきに述べたようにGaPには、(1)p形領域内のZn-O対に とらえられたエキシトンの再結合発光による赤色、(2)浅いド ナーとアクセプタおよび結晶中に添加された窒素がエキシト ンの捕獲中心となることによる緑色発光がある。本節ではこ の緑色発光を利用する発光素子について述べる。

GaP緑色発光素子は、従来のGaAsP系発光素子と素子構造設計、結晶成長および素子作製プロセス上にも多くの相違点

表 I 日立数字表示素子HE1502の特性 7セグメント、ハイブリッド形の最も標準的な数字表示素子である。低電力、高輝度で見やすい色調を特長とする。

Table I Characteristics of HITACHI Numerical Display HEI502

項目	測定条件	規 格 値			
		最小値	標準値	最大值	単 位
順 電 圧 V F	$I_F = 10 \mathrm{mA}$	_	-	2.0	V
逆 電 流 / _R	$V_R = -3 \text{ V}$	_	-0.1	-100	μΑ
接合容量 C	$V_R = 0 \text{ V}$ f = 1 MHz	_	40	-	pF
輝 度 B	$I_F = 5 \text{ mA}$	100	200	6,800	ft-L
ピーク波長 λρ	-	6,300	6,500	6,800	Å
半 値 幅 🛭 λ	_	-		450	Å

注: Ta = 25°C

があり、GaPの特質を考慮した十分な検討が必要である。GaAsP系赤色発光素子がすでに結晶作製技術を含めてほぼ完全に半導体素子としての量産規模にはいっており、単ダイオードから、多桁数字表示素子まで含めて、数多くの表示素子が発売されているのに対して、GaP緑色発光素子は一、二の例はあるがまだ製品開発ないしは試作品の段階にとどまっている。この理由としては、(1)GaP結晶が高価であること、(2)結晶および素子の作製技術が再現性を含めて確立されているとはいえないことがあげられる。

GaP緑色発光素子用結晶は、基本的には図1の素子と同様な構造をとるが、それぞれの領域の作製法として次のようないくつかの方法があり、いずれを採るかは要求される素子性能、量産性などによって決められる。現在、工業化を考慮して研究が進められているのは、(1)基板結晶として液体カプセル引上法(LEC法という)GaPを用い、p、n層を液相成長させる二重エピタキシ法である。また、(2)LEC法GaPを基板としてn層を気相成長させ、これに拡散法で接合を作ることも試みられており、発光効率としては一応の水準のものが得られている。この方法は今後工業化の方式としては注目すべきであろう。

GaP発光素子は赤色、緑色のいずれにせよ、その結晶の透 明性を利用して、結晶内部で発生した光をできるだけ有効に 外部に取り出すとともに、反射板を利用してできるだけ小形 の結晶で素子を構成することなどが検討されている。これは, 低電力高効率を実現するためにも、高価な結晶をできるだけ 小量にすることからも必要である。この意味で、研究の主流 としてはさきに述べた、LEC法GaPを用いた二重エピタキシ、 窒素ドーピング,メサ形という組合せが採られている。液相 エピタキシ法という量産方式が確立されていない結晶成長方 式を避けるならば、LEC法GaP基板へのn-GaPの気相成長と 拡散接合の組合せという方向も十分検討する余地がある。こ の場合、メサ形とするか、選択拡散によりプレーナ形とする かは素子に要求される性能, 仕様によることはもちろんであ る。気相エピタキシャル結晶に拡散法で接合を作る方式は, 従来の常識からすれば二重液相成長より量産に適しているよ うに思われるが、いずれが高効率の発光ダイオードを安定し て再現性良くより低価格で量産できるかという点については 現時点では判定困難である。

以下,二重液相成長法による方法についてその概略を述べる。基本となるプロセスは図3に示すとおりである。(1)の基

板結晶としてはLEC法n-GaPを用いた。イギリスM.C.P.社、M.R.社、国産品としては住友金属鉱山株式会社のものを購入した。結晶面としては(111) または(100)、不純物はSまたはTeで濃度 $10^{17}\sim10^{18}cm^{-3}$ 、結晶断面径は $20\sim38mm\phi$ のウェハを使用した。まだGaAsほどの大面積結晶は得られてはいないが、現状でも基板結晶として十分使用可能である。エッチピット密度は $10^4\sim10^5cm^{-2}$ 程度である。このEPDが、エピタキシャル成長層の結晶性にどのような影響を及ぼすか、さらに発光効率に相関性があるかどうか現在はあまり明らかでない。今後、研究の進展とともにこれらの点も明確にし、基板結晶としての仕様を確立することが必要であろう。

この基板結晶を機械研摩、エッチング処理し、次に述べるように図3のプロセス(2)のn層の成長と窒素のドーピングを行なう。液相成長法としては、いわゆるスライド法によった。使用原材料としては、GaP基板結晶以外には、Gaとしては Alswiss社 $6-N^1$ s、多結晶GaPとしてはMonsanto社のporous chunk GaPを用いた。二、三のメーカーのGaPを比較したが、分析の結果はMonsanto社のものが純度としていちばん良いようである。

この基板上に20~30µmのn形結晶を成長させるが、n形不純物としてSを添加させる以外に、緑色発光中心として窒素のドーピングを実施する必要がある。その濃度の制御は、緑色発光の基本となるため重要である。

窒素ドーピング用には、水素ガスで希釈したMatheson社の

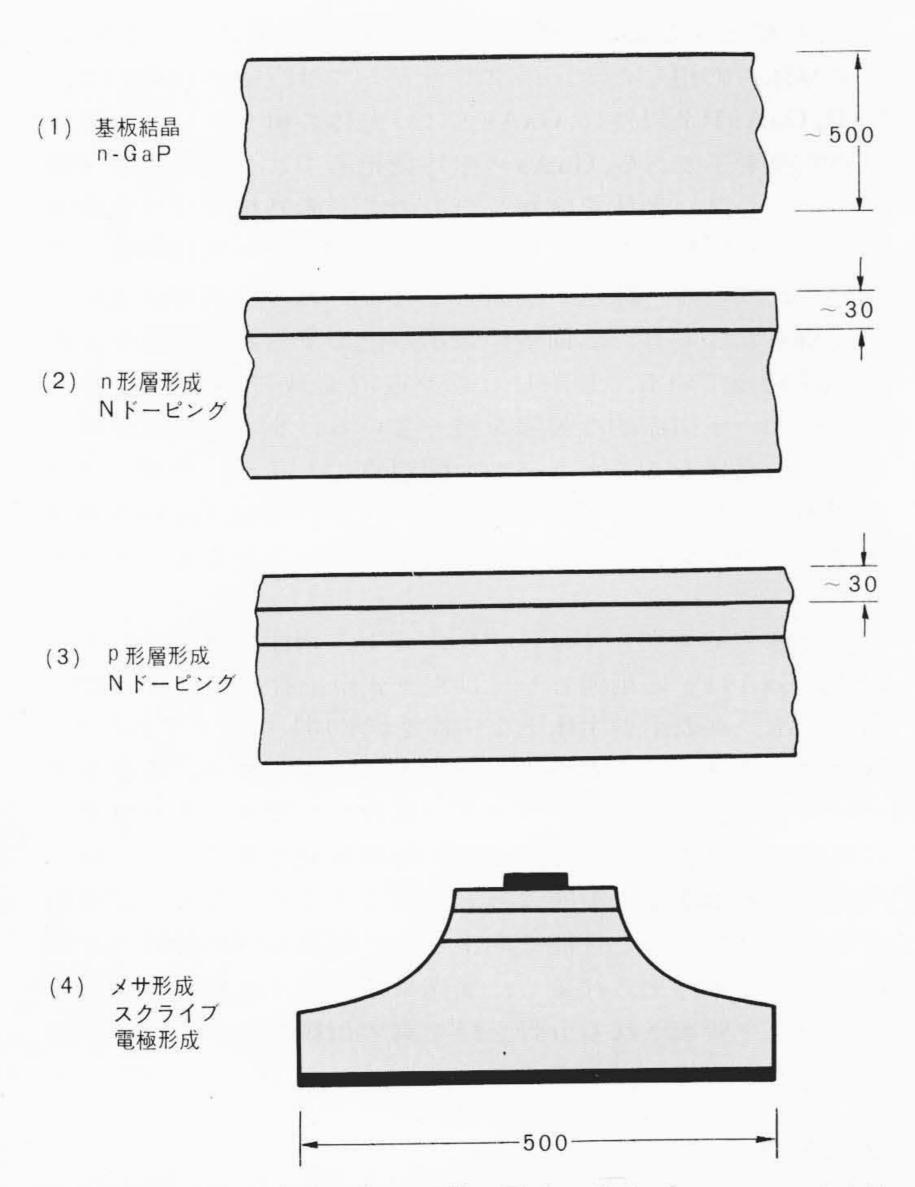


図3 GaP緑色発光素子(メサ形)の形成の基本プロセス 基本結晶は(III)または(I00)面,ウェハ径は20~40mm ø, 図の寸法はμmで示す。 Fig. 3 A Fundamental Process of GaP Green Light Emitting Diodes

5-N,sのアンモニアを用い、さらにこの分圧を制御することにより、 $10^{18}-10^{19}$ cm $^{-3}$ の所定の窒素濃度となるようにした。実際に添加された濃度の定量はかなり困難で、Thomas などによって始められた光学的測定によったが精度は低い。

次にp層の成長もn層の場合と同様の手法で行なうことができる。

このp, n二層の成長層の状態はそのままp-n接合の良否を決めるため、結晶成長用のグラファイト治具の構造,材質、Ga溶液の量、基板結晶の厚み、表面状態など、いずれも微妙な影響を接合形成に与え、きわめて慎重な取扱操作が必要である。

このようにして得られた図3の(4)のエピタキシ結晶の一部分を用いて、0.5×0.5mm²程度のダイオードを作製し、ウェハ全体の発光特性をチェックする。この段階の発光特性としては、8A/cm²の電流密度で、外部量子効率として0.02%程度、輝度で約600ft-Lのものが得られている。これは現在のGaAsP系の発光素子にほぼ匹敵する輝度である。

図3のプロセス(3)の完了した後は、さきにも述べたように、

その素子が要求される仕様に基づいて、メサ形に形成して電極を取り付け、単ダイオードまたは数字表示素子を作製する。GaPの発光素子はその応用目標によって素子構造の仕様をよく検討する必要があるが、要は、いかにして小電力で最高の発光効率を得るかということである。このためには、これまでに述べた素子、結晶の作製プロセスで有害不純物の除去、格子欠陥の減少という面から努力が払われてきた。しかし、図3に示すプロセスが互いに複雑に影響して最終的な発光効率にそれぞれがどのように効果をもたらしているかを判定するのは非常に困難であった。この意味で、発光素子の発光特性、電気特性について得られるデータを解析して効率の向上の内容を分析することは重要である。以下、この面からの検討結果について述べる。

「少電力でできるだけよく光る」という発光ダイオードの良さを表わすのに、一般には外部量子効率η ext を用いる。これは、ダイオードを通過した電子 1 個あたり、何個のフォトンを外部に放出したかを示す値であり、次の三つの効率の積として表わされる。

$\eta_{\rm ext} = \eta_i \cdot \eta_g \cdot \eta_0$

ここに、 η_i は注入効率、 η_g は光発生効率、 η_o は光取出率と呼ばれる量で、それぞれ次のように定義される。 η_i はダイオードを流れる全電流のうち、発光に寄与する電流の割合を示す。次に、 η_g は注入された小数キャリアがフォトンに変換される割合で、結晶中の窒素濃度、不純物、格子欠陥で支配される。光取出し率 η_o は結晶内部で発生した光が外部に放出される割合で、結晶自体による吸収、ダイオードチップの形状不純物濃度などによって左右される。この3因子を正しく分離して絶対測定することは容易でなく、その手法も現在確立されてはいない。しかし、発光ダイオードのおのおのについて少なくとも相対値を知ることは以下に述べるように比較的簡単にでき、しかも、プロセスの問題点を改良するうえで十分意義がある。以下、それぞれについて簡単に説明する。

光取出し率は他の2因子と異なり、素子の形状構造、結晶の物理的性質によって左右され、機械的な取扱いで検討することができる。GaPの屈折率は3.4であるため、p-n接合の付近で発生した光は臨界角17度で全反射される。また、光のある部分は素子の電極部で吸収される。さらに、窒素を多量にドープしたp、n層では吸収が大きい。このような理由で、外部に放出される光の量、すなわち η_0 は12~20%に過ぎない

ことがわかった。しかし、図3の(4)のように、メサ形としてp, n層の体積を減少させ、また、電極部をできるだけ小さくすることにより内部反射した光を有効に取り出すことを試みた結果、 η_0 ~40%まで改善ができた。

注入効率 η_i および光発生効率 η_g については、まず、相対的な検討を行なった。発光ダイオードの電流-電圧、電流-光出力の特性を種々検討した結果、前者については、一定電圧(~1.9V)を掛けたときのダイオード電流の逆数を、後者については、一定電圧(~1.7V)を掛けたときの光出力をパラメーターとして比較すれば、相対的な検討が行なえることがわかった。図4はその一例を示すものである。このA、Bグループの発光ダイオードは外部量子効率で6倍の差があり、液相エピタキシで接合を作製するに際して、AグループはGa溶液表面上のGaP残査を除去、Bについてはこれを実施しなかったという結晶成長操作上の違いがある。 η_i で3倍、 η_g で2倍の効率の向上は、このプロセス上の差による有害不純物混入の違いに基づいていることがわかる。

 η_i , η_g の相対的な比較例は上記のとおりであるが、このような相対値だけでは不十分で、それぞれの絶対値を知ることも必要である。効率の向上の可能性を知るためにも絶対値を知ることがたいせつである。この絶対値については、 $\eta_{\rm ext}$ の電流依存性から求めることを検討した。高電流密度での電流一光出力特性の測定から、 $\eta_i \sim 17\%$ が求められた。このメサ形ダイオードの $\eta_{\rm ext}$ は0.17%であるから、 $\eta_o \sim 40\%$ を考慮す

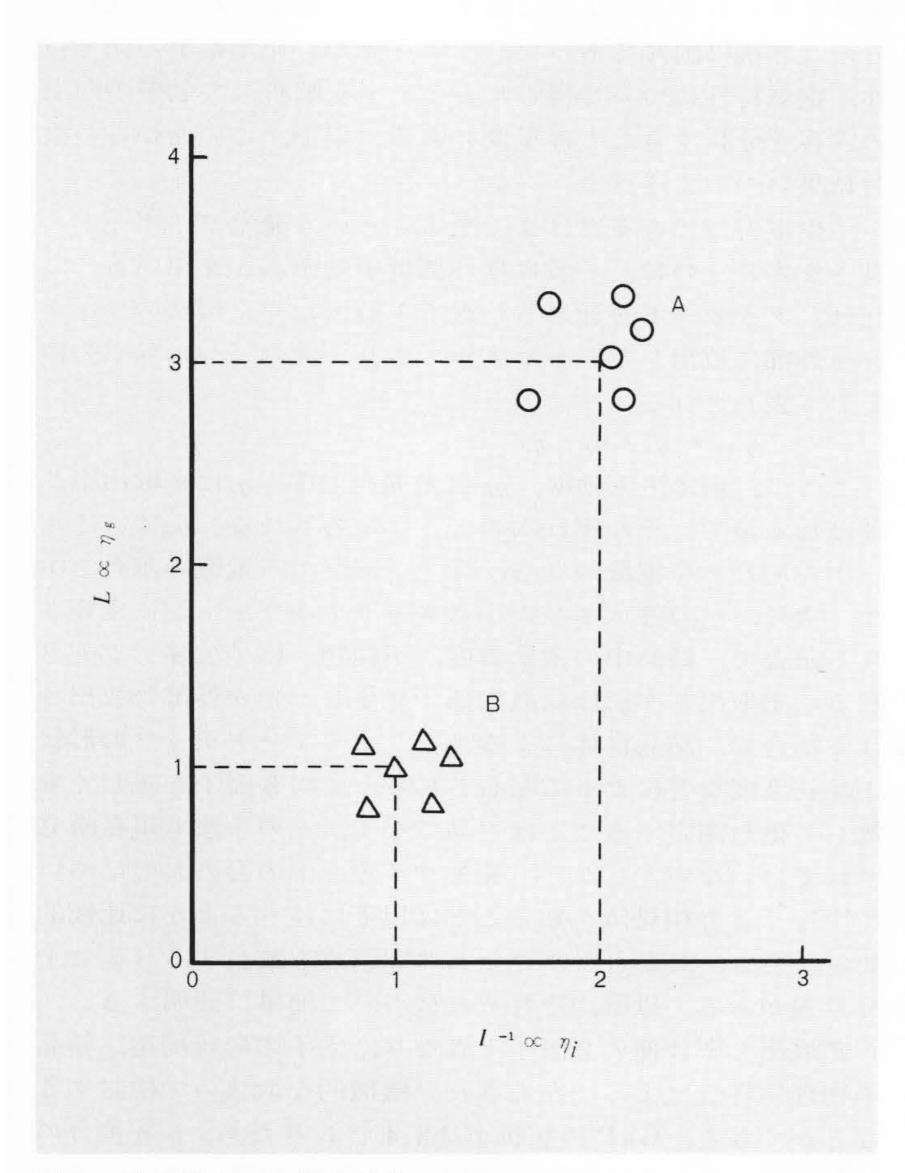


図 4 注入効率と光発生効率 素子作製プロセスの差による $\eta i \ \, \epsilon \, \eta j \ \, \delta \,$

Fig. 4 Relative Comparison of the Injection and Light Generation Efficiencies

ると、 $\eta_g \sim 2.5\%$ となる。この3図子についてはこのようにして絶対値が求まり、 η_g が2.5%と最も低く、改善の余地が大いにあることがわかった。以上、きわめて簡単に外部量子効率の3因子について述べたが、このように従来総合的な外部量子効率もいくつかの要因に分けて検討することにより、従来とは異なったプロセス改善の指針が与えられることになった。具体的にはなかなか簡単ではないが、この検討方法をくり返すことにより、発光効率の向上を実現して行く予定である。

4 結 言

以上、非常に簡単に注入発光現象を応用した半導体発光素子の現状について述べた。公式の統計数字ではないが、昭和47年度の発光素子の生産量は9月からは100万個/月の大台に乗っているものと推定される。GaAsP系の素子は、GaAsを基板とするGaAsPエピタキシャル結晶もすでに市販されていることもあって、今後は新構造の表示素子、たとえばモノリシック多桁化という方向に進むであろうし、パッケージと一体化した拡大レンズ付とすることにより、結晶の使用量をできるだけ減少し、同時に電力駆動回路と合わせての低減を図るすう勢となるであろう。

一方、GaP系の発光素子については、GaAsP系ほど製品の多様化は進んでいない。最大の問題点はさしあたってGaP単結晶を基板とするエピタキシ技術の量産性向上とコスト低下であろう。これなくしてGaP素子の普及はあり得ないと考えられる。これは赤色、緑色のいずれを問わず解決すべき点であり、目標とする素子の性能に応じて技術を選ぶべきである。

半導体を応用したディスプレイとしては、この代表的な、GaP、GaAsP系以外に、GaAsとけい光体の組合せによる赤外可視変換素子がある。GaAsの赤外発光素子に2種類の希土類元素を含むけい光体を塗布したもので、赤外線でけい光体を発光させる機構になっている。赤から緑までの波長の素子が開発されている。緑色の色調としてはいわゆる真緑に近いものが得られており、広面積の表示および多色表示可能などの特徴を持っている。しかし、微少電流領域で高輝度が得られないという宿命的な欠陥を持っている。また、構造上素子がコスト高になることも一つの問題点であろう。今後、用途の開拓により発展の可能性があるが、この場合、GaAs赤外ダイオードの作製技術が一つのキーポイントとなるものと思われる。

半導体ディスプレイはいずれにせよ、当面は材料としてはGaP、GaAsP、応用面としては電子式卓上計算機、計測器の数字表示、点表示が主体となり需要が増加して行くであろう。他のディスプレイ、赤外可視変換素子、プラズマ、液晶などについては、その性能、コストに見合った要求があれば互いに共存する可能性もある。ただ、半導体発光素子としては、今後単に表示素子の範囲にとどまることなく、たとえば高出力発光、集積化へと性能を向上させ、情報処理の分野へと進出することも考えられるし、発光素子というきびしい材料の特性向上を要求される分野を経て真の信頼できる材料への脱皮と発展を期待すべきであろう。

参考文献

- (1) GaAsP系発光素子の詳細について述べてある。 日立評論:「半導体発光素子特集」 53,885(昭46-9)
- (2) A. A. Bergh and P.J. Dean: Proc. IEEE, 60, 156 (1972)