

気相法による ZnSe 単結晶成長とその応用

並川 靖生

ZnSe Single Crystals Grown by Vapor Growth Methods and Their Application — by Yasuo Namikawa — ZnSe based white LED can be fabricated by homoepitaxial growth on ZnSe conductive substrate. This LED emits white light by mixing the blue – green emission from the ZnCdSe active layer and the deep level yellow emission from the ZnSe substrate excited by the active layer emission. Large conductive ZnSe substrates with high quality are required for this device application. The vapor growth techniques, such as PVT (physical vapor transport) method and CVT (chemical vapor transport) method, were applied to grow ZnSe single crystals. The most important problem to be solved in PVT growth of ZnSe single crystal is voids formation during the crystal growth. The voids formation was eliminated by the semi – open free – growth method in which the growing crystal could be kept at the local minimum temperature position during the crystal growth. ZnSe single crystals of 45 mm diameter and 35 mm length with dislocation density of about $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ could be grown by this PVT method. On the other hand, the suppression of the influence of the convection during the crystal growth is the problem for CVT method. This subject was solved by the rotational CVT method. ZnSe based white LED could be operated at the low applied voltage of 2.75 V and demonstrated an optical output power of 4.25 mW at a forward current of 20 mA. The life time of the LED showed longer than 10,000 hours at room temperature operation. This paper reviews mainly ZnSe single crystal growth techniques and shows some application results.

Keywords: ZnSe, crystal growth, PVT, CVT, white LED

1. 緒 言

ZnSe (セレン化亜鉛) は約 2.58 eV のバンドギャップエネルギーを持つ II-VI 族化合物半導体であり、そのバンドギャップエネルギーから、青色発光素子用材料として注目されてきた。1991 年に米国 3M 社より、GaAs 基板上にヘテロエピタキシャル成長した ZnSe 薄膜を用いた青緑色レーザの発振が報告されて一層注目を集め、各国の企業、大学等で活発に研究開発が進められた^{(1)、(2)}。ZnSe 系青色発光素子の実用化には発光強度、発光寿命の向上が必要であり、そのためにはエピタキシャル膜より形成される発光層の結晶品質改善が重要な鍵を握ると考えられる。しかし、ヘテロエピタキシャル成長では、基板とエピタキシャル膜との格子定数差、熱膨張率差の影響により、結晶欠陥が増加しやすいという問題点がある。そこで当社は、長年培ってきた強みである化合物半導体結晶成長技術を生かして ZnSe 単結晶基板を作製し、ホモエピタキシャル成長した発光層を有する発光素子を作製することで、他社に先駆けて高品質で実用に耐えうる青色発光素子を実現することをターゲットとして、1993 年より開発を開始した。

ZnSe 結晶を発光素子用基板として活用するためには Al (アルミニウム) または I (ヨウ素) 等の不純物を添加して

導電性とすることが必要である。青色発光素子開発の中で、当社は、これらの不純物を添加された ZnSe 基板が発光層からの青色光を吸収し、その青色光を励起光として黄色光を再発光するという現象を示すことに気づいた。この発光は、添加不純物と Zn 空孔からなる複合欠陥からの SA (Self-Activation ; 自己付活化) 発光と呼ばれる発光である⁽³⁾。青色発光素子に対して、この現象は大きな問題となる。何故なら、発光層からの青色発光の強度が基板吸収により低下し、さらに基板からの黄色発光により純粋な青色発光が阻害されるからである。しかし、ここで発想を転換し、この材料物性を生かせば、発光層からの青色光と ZnSe 基板からの黄色の SA 発光を混ぜ合わせることで白色発光素子を作製できることに気づいた。折しも、GaN 系青色発光素子の性能が急激に向上していたこともあり⁽⁴⁾、当社は ZnSe 基板を用いた白色 LED に方向を転換して開発を進めることとした。ZnSe 系白色 LED は、GaN 系白色 LED と比較して、動作電圧が低い、蛍光剤不要であり色調制御が容易、導電性基板使用により素子構造が単純、という優位性を有しており、これらの特長を生かしての製品化に向け、開発を進めた。

本稿では、白色 LED 用 ZnSe 基板の開発を中心として、

その応用である白色LED素子を含めて、当社における開発内容を紹介します。

2. ZnSe 結晶成長

ZnSeは常圧下では融解しないため、SiやGaAsで一般的に用いられる引き上げ法やブリッジマン法といった通常の融液法による結晶成長は困難である。そのため、気相法や固相法、高圧封入しての融液法等、種々の方法による結晶成長が試みられてきた^{(5)~(9)}。

それらの中で比較的大型で高品質の結晶を得ることのできる可能性の高いと考えられる方法として、気相法であるPVT (Physical Vapor Transport ; 物理的輸送) 法とCVT (Chemical Vapor Transport ; 化学的輸送) 法がある。PVT法は、単純な昇華法であり比較的大型の結晶が得やすいが、結晶品質に問題があった。またアンドープ成長であるため得られる単結晶は高抵抗であり、LED用基板として用いるためには、結晶成長後に不純物であるAl (アルミニウム) を結晶中に導入して導電性を付与することが必要であった。一方、CVT法は、I (ヨウ素) を輸送剤として用いる成長法であり、成長中にIがZnSe中に取り込まれて導電性の結晶が得られるというメリットがあるが、成長速度が低く、大型結晶の作製が困難という課題があった。それぞれ一長一短であり、当社ではこれら2種類の手法で並行して結晶成長技術の開発を進めた。

3. PVT法によるZnSe結晶成長

PVT法では、ZnSe種結晶とZnSe原料多結晶を石英アンブル中に封入し、不活性ガスの減圧雰囲気中で約1100℃に加熱して結晶成長が行われる。図1に示すように、種結晶をやや低温、原料多結晶をやや高温に配置することで、式(1)、(2)に従い、平衡蒸気圧の温度依存性により、固体原料から昇華した原料ガスが不活性ガス中の拡散により輸送されて種結晶上に結晶成長する。Kp(T)は温度Tでの平衡定数、P(Zn(T)), P(Se₂(T))はそれぞれ温度TでのZnとSe₂の平衡蒸気圧である。

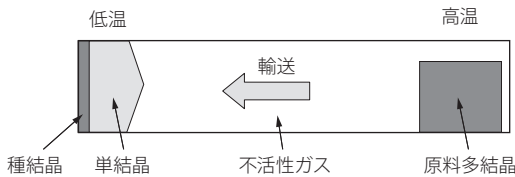
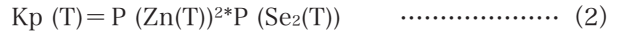


図1 PVT法によるZnSe結晶成長模式図



熱平衡状態を利用しているため結晶そのものは容易に得られるが、開発開始当初、成長の安定性は低く、結晶品質は劣悪であり、大型高品質単結晶作製の実現には、(1)成長速度の安定化、(2)ボイドの抑制、(3)転位密度の低減、という3つの課題の解決が必要であった。

3-1 成長速度の安定化 PVT法によるZnSe結晶成長の第一の問題点は、成長速度のばらつきであった。一般に、成長によって得られる単結晶の品質は、結晶成長速度、言い換えると成長時の界面での過飽和度に大きく依存する。良好な品質の単結晶を安定して作製するためには、望ましい結晶成長速度を再現性よく得ることが不可欠であり、成長速度がばらつくと、その他の成長パラメータの条件検討を進めることができない。

PVT法における成長ラン毎の成長速度のばらつきの原因は原料組成のばらつきであった。ZnSe結晶成長用の原料として、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で作製された多結晶ZnSeを用いているが、その製法から、この多結晶原料は完全な化学量論比ではなく、若干の組成ばらつきは避けられない。一方、単結晶はほぼ化学量論比の組成で成長するため、原料組成がずれていると、成長室内に過剰成分が残留して時間とともに蓄積し、式(2)より成長速度が低下することとなる。

この問題を解決するため、擬開管法と呼ぶ方法を開発した。図2に示すように、石英アンブルを成長室と漏洩室に2分割し、その間を細いオリフィスで結合し、漏洩室の末端を十分低温に保持する。漏洩室の低温部では平衡蒸気圧はほぼゼロであり、その部分にZnSeが固化、堆積する。そのため、成長室と漏洩室では分圧差が生じ、オリフィスを通して成長室から漏洩室へと拡散による物質輸送が継続される。これにより、成長室内に過剰組成成分が蓄積する

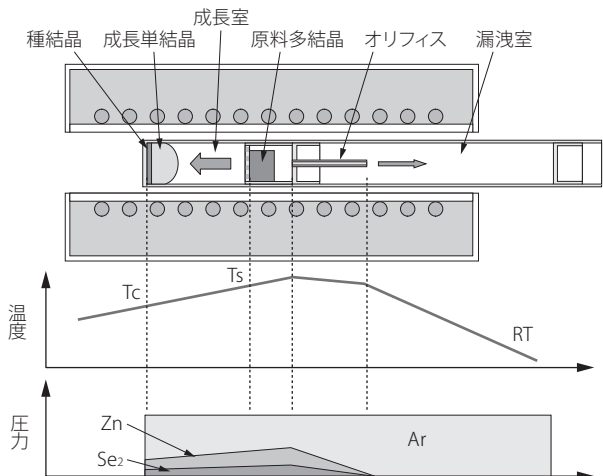


図2 擬開管PVT法模式図

ことなく排出され、成長室内の組成比は、オリフィスのコンダクタンスにより規定される組成比に自律的に制御される。この擬開管法により、安定した結晶成長を実現することが可能となり、結晶品質改善の開発へと進むことが可能となった。

3-2 ボイドの抑制 一般に、気相成長や溶液成長のような希薄系からの結晶成長では、成長結晶中に「ボイド」と総称される空隙状の欠陥が生じやすい。特に、気体は液体と異なり重力に束縛されて「溜まる」ということがないため、気相成長ではボイドの発生は一層顕著であり、高品質結晶成長のためには、その対策が不可欠となる。

PVT法によるZnSe結晶成長においても、ボイドの混入の抑制が大きな問題となった。これらのボイドを発生形態や成長条件との関係をもとに考察し、写真1に示す3種類のボイドに分類した。写真1(a)のボイドは、組成的過飽和に起因するセル成長によるもの、写真1(b)のボイドは、ファセット成長に起因する過剰な沿面成長進展によるものであると考えられる。これらの写真1(a)、(b)のボイドについては、結晶成長実験を繰り返して炉内ヒーター構造を改造し温度分布を最適化すること、及び原料純度管理を徹底することにより抑制することができた。

写真1(c)のボイドは、種結晶裏面からの再昇華によるものであると考えられる。種結晶裏面からより低温部に向かってZnSeが再昇華することで種結晶裏面が荒れ、その荒れが基点となってボイドが発生する。発生したボイドは、それ自体の内部の温度差によりボイド内部での昇華再成長

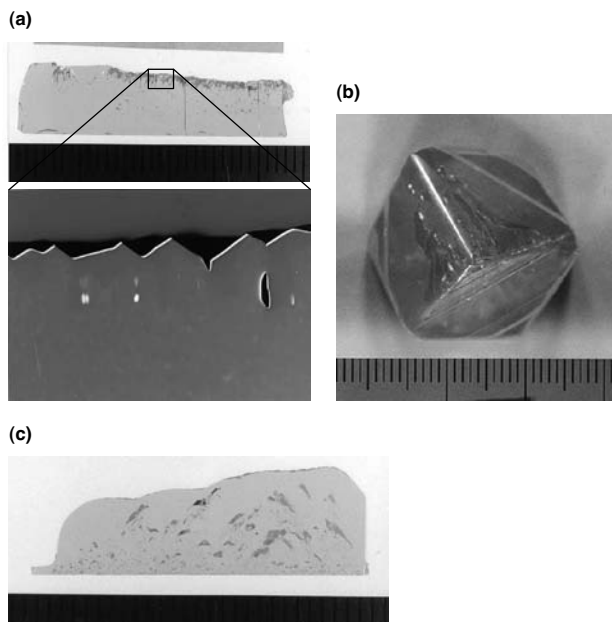


写真1 成長したZnSe結晶中に存在するボイド
 (a) 組成的過飽和に起因したボイド
 (b) ファセット成長に起因したボイド
 (c) 種結晶裏面からの再昇華に起因したボイド

を継続し、成長結晶内部へと侵入していくと考えられる。種結晶が完全に最低温度に設置されていればこのようなボイドは発生しないと考えられるが、そのためには種結晶をアンブル内最低温度部に密着固定する必要がある。しかし、ZnSeの臨界剪断応力は低く、種結晶の密着固定は、熱応力による転位増殖を引き起こすために困難であった。

そこで、図3(a)に示すようなフリーグロース法と呼ぶ方法を考案した^{(10)~(12)}。この方法は、輻射冷却を利用することで、種結晶を局所的最低温度とすることにより熱的に安定化し、再昇華によるボイド発生を抑制しようというものである。石英アンブル下端に両端面を研磨したサファイア製ロッドよりなる台座を配置し、種結晶は台座上に配置する。台座としてサファイアを用いているのは、ZnSe結晶成長温度である約1100°Cにおいて熱的に安定であり不純物の放出がなく、ZnSeと反応せず、赤外光に対して高い透過率を有しているためである。種結晶は機械的に固定されることなく、台座上に乗せられているだけであり、物理的固定に伴う応力は生じない。石英アンブル内径とサファイアロッド台座外径の間には約0.5 mmのクリアランスを設けている。成長炉の下部炉口を完全に開放し、石英アンブル下端を中空の架台上に保持する構造とした。このように種結晶がサファイアロッド台座を通して直接炉外の低温部と対向する構造とすることにより、輻射により種結晶を局所的に冷却することが可能となると期待される。

種結晶を局所低温に保持可能な温度分布を得るため、図3(a)に示すような4ゾーンに分割したヒーターを用いた。台座を相対的に高温に保持するため、最下段ヒーター(H4)により側面から強く加熱した。反対に、結晶周囲のヒーター(H3)にはほとんどパワーをかけず、温度制御のみとなる設定とした。このようなヒーター発熱分布において、

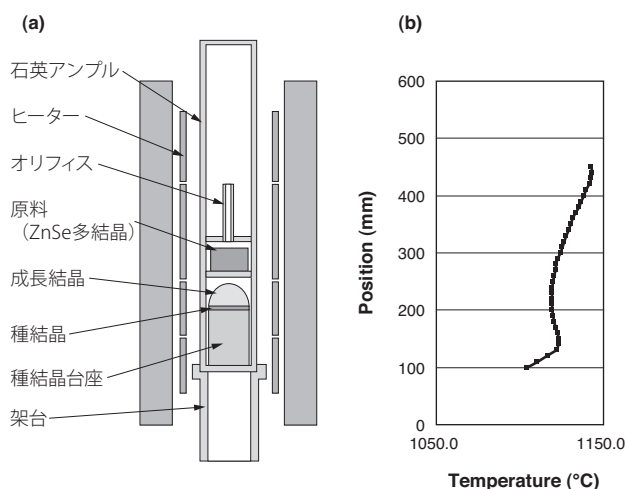


図3 フリーグロース法模式図
 (a) 炉内構造
 (b) 炉内温度分布測定結果

成長用石英アンブルをセットしない空の状態での炉中心軸上を熱電対で温度測定した結果を図3 (b) に示す。成長結晶部で局所的低温部が形成されていることが確認される。

この炉内構造では、石英アンブルとサファイアロッド台座の間に微小なクリアランスが設けられているため、この空隙を通して原料からアンブル下端の最低温度部への拡散による物質輸送は継続する。結果として、成長結晶は台座外形より増径することなくアンブル内壁と非接触で成長するため、アンブルとの固着に起因する熱応力による結晶性悪化を抑制することが可能となる。以上のようなフリーグロース法の開発により、種結晶が局所最低温度部に配置されて熱的に安定した状態を保持することが可能となり、種結晶再昇華に起因するボイド発生のない、完全ボイドフリーのZnSe単結晶を安定して作製することが可能となった。

3-3 転位密度の低減 以上のようにフリーグロース法を用いることでアンブル内壁と結晶との接触を防止することが可能となり、また再昇華に起因するボイドを抑制できたことから、成長結晶の転位密度改善は進んだ。しかし、成長後の結晶裏面は台座に固着しており、その部分からの転位増殖は抑制できていなかった。この固着は、結晶成長終了後の冷却時に輻射冷却の効果が弱まり、台座が種結晶よりも低温化したことによるものではないかと推定される。

そこで、対策として結晶成長終了後の冷却時にはアンブル位置を上昇して成長結晶を成長炉のほぼ中央位置に配置し、炉上部が低温、炉下部が高温となる逆転した温度分布を維持して室温まで冷却するようにした。その結果、種結晶裏面の台座への固着を抑制することが可能となった。結晶裏面状態を写真2に示す。改善前 (a) の裏面は荒れており、裏面からの昇華が進んでいることが分かる。一方、改善後 (b) の裏面は鏡面状態を維持しており、台座上面への昇華が抑制され種結晶裏面が再構成されていることが分か

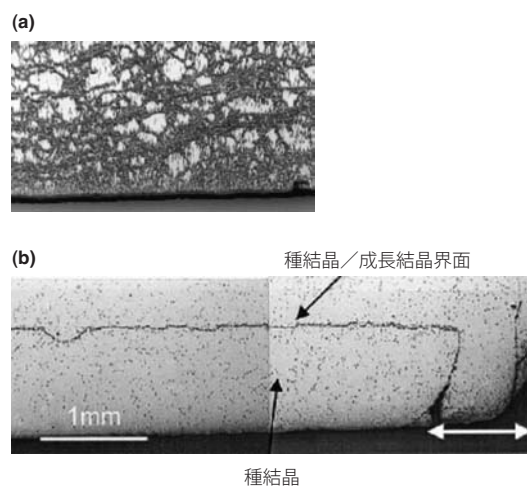


写真3 成長結晶の種結晶近傍の転位密度分布
(a) 冷却方法改善前
(b) 冷却方法改善後

る。また、結晶裏面近傍の転位密度分布を写真3に示す。結晶縦断面ウエハを研磨し、NaOHエッチングによりピットを観察したものである。冷却方法改善により転位密度増大が抑制されており、台座への結晶固着が完全に抑制され

表1 PVT法によるZnSe結晶成長条件

成長方位	<111>
成長温度	~1100 °C
成長雰囲気	Ar
結晶直径	2 inch
結晶長	30~40 mm
成長速度	~1 mm/day
成長時間	30 days

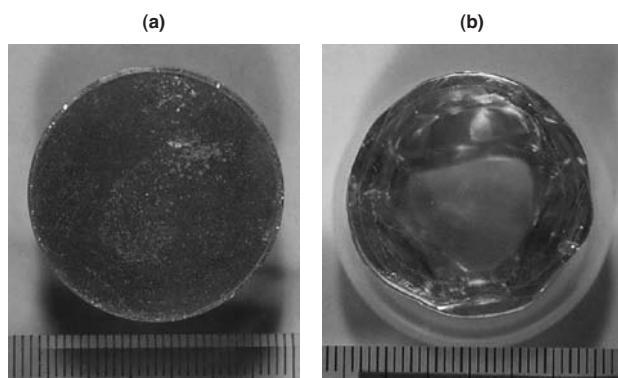


写真2 結晶成長後の種結晶裏面状態
(a) 冷却方法改善前
(b) 冷却方法改善後

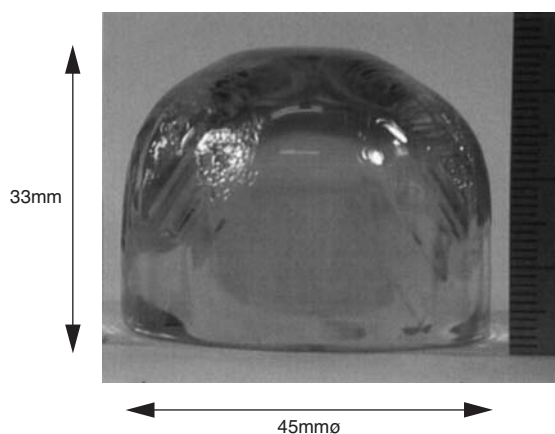


写真4 PVT法により得られたZnSe単結晶

熱応力が緩和されたことが示唆される。

以上のような一連の改善の結果、LED基板用として十分に耐用に耐える品質を有するZnSe単結晶を安定に作製することが可能となった。主な結晶成長条件を表1に、得られた結晶の外観を写真4に示す。結晶径は約45 mm、結晶高さは約35 mmである。結晶の転位密度は基板面内平均で約 $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ とLED基板として必要な品質を満足するものであった。

4. Al 拡散熱処理

PVT法で作製されたZnSe単結晶はアンドープの高抵抗であり、白色LED用基板として用いるためには、不純物を添加して導電性及び基板発光特性を付与することが必要となる。インゴットをスライス加工した後、ウエハ表面にAl薄膜を真空蒸着により形成し、Zn雰囲気中で熱処理することでZnSe基板中にAlを拡散した。石英アンブル中にAl薄膜蒸着されたZnSeウエハとZnショットを封入して熱処理を行うが、その時に問題となるのが、石英アンブルから発生するSi蒸気であった。ZnSeウエハ上のAlとSiガスとの反応により Al_2SiO_5 が生成され、その微粒子がZnSeウエハ上に付着し、転位密度増加の原因となることが判明した。

そこで、石英アンブル内部にpBN製のインナーアンブルを配置した二重構造の熱処理容器を作製して内部をZn雰囲気とし、石英アンブルからのSiガスがZnSeウエハに直接接触することを極力抑制した。また、Al蒸着面をZnSeウエハの表面（エピタキシャル成長しデバイス構造を形成する側の面）ではなく裏面とすることで、基板表面側の結晶性悪化の抑制を図った。950 °C、168 hの熱処理により、基板表面から深さ約500 μmまで $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のAl濃度を得ることができた⁽¹³⁾。レーザ散乱トモグラフィ法を利用して測定した、厚さ720 μmのZnSe基板における発光強度深さ方向分布を図4に示す。図4より、基板発光強度の基板深さ方向分布は、表面側と裏面側でほぼ対称的で

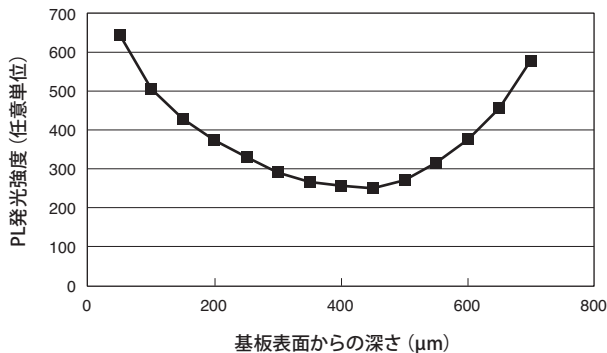


図4 散乱トモグラフィで測定した基板発光強度の深さ方向分布

あることが分かる。一般に、表面拡散係数は固体拡散係数より数桁大きいと言われており、基板裏面に蒸着されたAlが表面拡散により基板表面に回り込み、裏面側だけでなく表面側からも基板内部に拡散したためと考えられる。一方、 Al_2SiO_5 生成に起因する転位密度増大はAlが蒸着された基板裏面のみで発生しており、デバイス構造を形成する基板表面近傍の転位密度を増加させることなく、高濃度のAlをZnSe基板内部に拡散することが可能となった。図5にAl拡散後のZnSe基板のX線ロックアップカーブ測定結果を示す。FWHMが9.0 arcsecと高い結晶性を維持していることが確認できた。

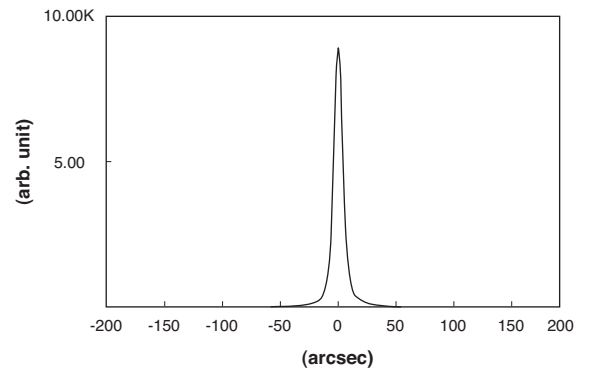


図5 Al 拡散後のZnSe 基板のX線ロックアップカーブ測定結果

5. CVT法によるZnSe結晶成長

CVT法によるZnSe結晶成長では、Iを輸送剤として使用しているため、結晶成長時のアンブル内圧力が約1気圧と気相法としては比較的高く、そのため結晶大型化が困難という問題点があった。自然対流の駆動力は式(3)で定義される無次元数であるグラスホッフ数Grで記述される。

$$\text{Gr} = g\beta\Delta T L^3 \rho^2 / \mu^2 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、g：重力加速度、β：体膨張係数、ΔT：アンブル内温度差、L：アンブル代表長さ、ρ：ガス密度、μ：ガス粘性係数である。通常のアンブル構造ではアンブル内径のほうがアンブル長よりも短く、アンブル代表長さLはアンブル内径となる。式(3)より、アンブル内径すなわち成長結晶径の増大にしたがって、その3乗に比例してGrが増大し、自然対流が強くなっていくことが分かる。そのため、原料ガスの輸送が拡散支配ではなく対流支配となり、結晶成長界面での過飽和度が局所的に大きくなり、成長界面が不安定となるのである。

したがって、結晶成長状態を安定化するためにはGrの

低減が必要である。 β , μ は物性値であり変化させることはできず、 ΔT , ρ の低減は、結晶成長速度の低下を引き起こすため実用上好ましくない。そこで、 L 及び g を低減する手法の開発を進めた。

5-1 アンブル代表長さの低減 アンブル代表長さ L の低減のためには、成長結晶と原料間の距離をアンブル径よりも十分に短くする必要がある。しかし、単純に成長結晶と原料間の距離を短くすると、結晶と原料との温度差を維持できない、あるいは長尺結晶を成長できないという問題が生じる。

そこで、**図6**のような石英製網からなる対流抑制板を有するアンブル構造による結晶成長を試みた⁽¹³⁾。ZnSe多結晶原料の体積が昇華により減少するにしたいが、対流抑制板の位置が低下し、結晶成長期間を通して、成長結晶と対流抑制板との距離をほぼ一定に維持することができる。この距離をアンブル内径よりも十分小さく維持できれば、代表長さ L は成長結晶と対流抑制板との距離となり、結晶径

の拡大に関わらず自然対流を抑えることができ、安定した結晶成長が可能となる。**写真5**に対流抑制板を使用しない場合 (a) と使用した場合 (b) の成長結晶外観を示す。対流抑制板により成長状態が安定化できることが分かる。

5-2 実効的重力加速度の低減 重力加速度 g を低減できれば自然対流を抑制することが可能となる。宇宙空間の微小重力を利用することは実用上現実的ではなく、地上において擬似的に重力加速度を低減する方法として、**図7**に示す回転CVT法を開発した^{(14), (15)}。結晶成長アンブルを水平方向に配置し、アンブル中心軸を中心として等速回転させる。アンブル回転数を自然対流によるガスの回転数よりも高く設定することにより、自然対流によるアンブル内回転よりも早く重力加速度の向きが回転するため、ガスはアンブル内を回転するのではなく、その場で振動するだけになると考えられる。これにより、ガスの輸送は対流支配ではなく拡散支配となり、成長界面過飽和度の増大が抑制され、安定した結晶成長が実現できると期待される。

成長結晶の写真を**写真6**に示す。成長条件は、アンブル内径 25 mm、種結晶と石英製網の間隔 40 mm、原料温度 890 °C、種結晶温度 850 °C、ヨウ素量をアンブル内容積に対して 1.7 mg/cm³、種結晶は (111) B面の ZnSe 単結晶である。アンブル回転数は、**写真6 (a)** 0 rpm、**(b)** 60 rpm とした。アンブルを回転させることにより、成長界面

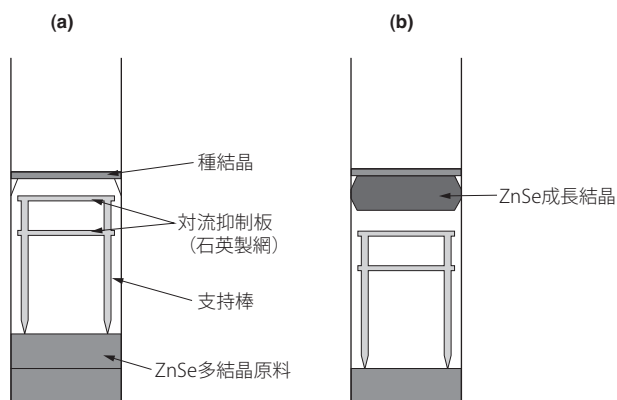


図6 隔壁CVT法によるZnSe結晶成長模式図
(a) 成長初期
(b) 成長後期

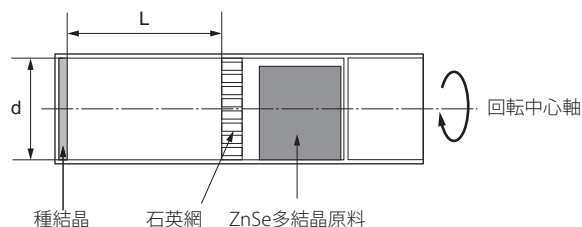


図7 回転CVT法によるZnSe結晶成長模式図

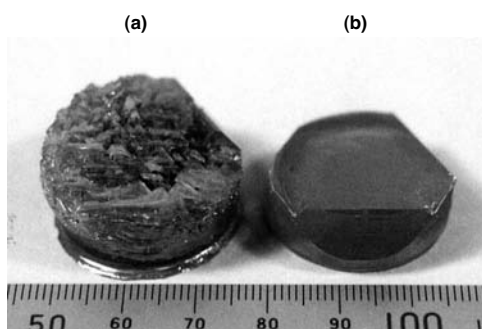


写真5 隔壁CVT法により成長したZnSe結晶
(a) 対流抑制板を使用せず成長した結晶
(b) 対流抑制板を使用して成長した結晶

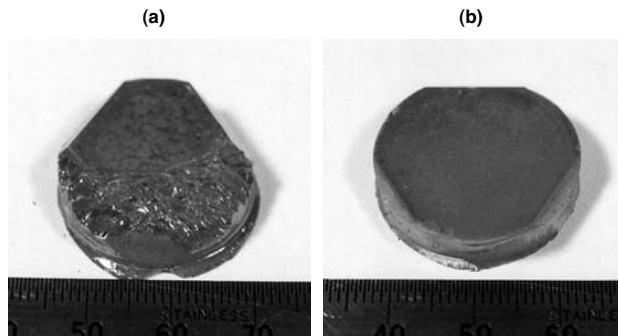


写真6 回転CVT法により成長したZnSe結晶
(a) 0 rpmで成長した結晶
(b) 60 rpmで成長した結晶

が平坦で良好な外観を有する ZnSe 単結晶が成長できており、回転 CVT 法により結晶成長の安定化が可能であることを確認できた。

6. ZnSe 白色 LED への応用

以上述べたように、大型高品質 ZnSe 基板を安定して作製することが可能となり、それらを用いてホモエピタキシャル成長による白色 LED の開発を進めた^{(16), (17)}。

図 8 にエピタキシャル構造の断面模式図を示す。エピタキシャル層の形成は MBE (Molecular Beam Epitaxy ; 分子線エピタキシー) 法を用い、n 型ドーパントには Cl (塩素)、p 型ドーパントには N (窒素) を用いた。発光層として ZnCdSe/ZnSe 量子井戸構造を形成した。表面の p 型電極には半透明の Au 電極を用いて光の取り出し効率を高め、基板側の n 型電極としては開発当初は In 電極、最終的には Au/Ti 電極を用いた。

図 9 に ZnSe 白色 LED の発光スペクトルを示す。エピタキシャル発光層からの鋭い 485 nm の青色発光と基板の SA 発光である中心波長約 585 nm の緑から赤の幅広い発光が認められる。この青色の発光層発光と黄色の基板発光の混色により白色が得られるわけであるが、表面にエピタキシャル構造を形成後、基板裏面を研磨して基板厚を変えることで発光層発光と基板発光の強度比を変え、白色 LED の色調を任意に制御することが可能である。相関色温度換算で約 3000K の暖色系から無限大の寒色系までの白色光を実現することができている。

図 10 にエポキシ樹脂でモールドされた素子の (a) 電流-電圧特性と (b) 光出力-電流特性を示す⁽¹⁸⁾。電流印加に伴う光出力増加の直線性が良好であり、20 mA 印加時の光出力は 4.25 mW である。この LED の外部量子効率

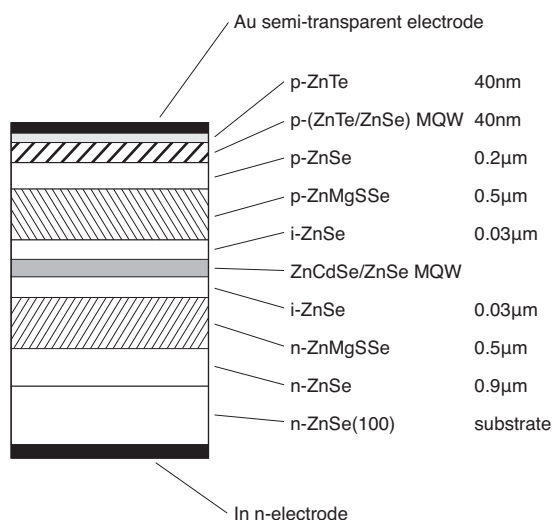


図 8 ZnSe 白色 LED エピタキシャル構造の断面模式図

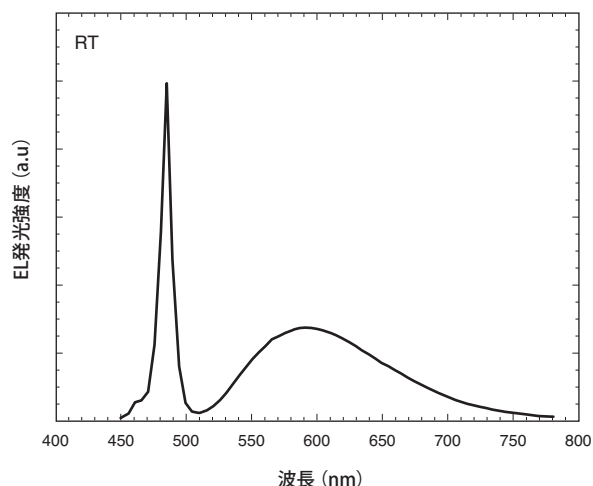


図 9 ZnSe 白色 LED の発光スペクトル

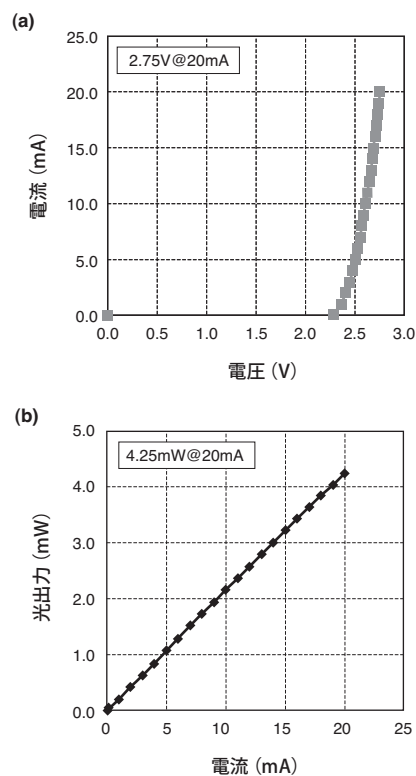


図 10 エポキシ樹脂でモールドされた ZnSe 白色 LED の特性
(a) 電流-電圧特性
(b) 光出力-電流特性

8.7 %、20mA 通電時の光束は 1.1 lm、視感効率 は 20 lm/W であった。この LED の 20 mA での動作電圧は 2.75 V であり、GaN 系白色 LED の動作電圧約 3.6 V よりも低い電圧で動作可能である。一般に携帯機器に用いられる 2 次電池である Li イオン電池の動作電圧は 3.6 V であり、

GaN系白色LEDでは安定動作のために昇圧回路が必要となるのに対し、ZnSe系白色LEDでは不要となる。この低電圧駆動は、携帯機器搭載に対して望ましい特長であると言える。写真7にZnSe白色LEDの発光状態の写真を示す。

このようにZnSe白色LEDは発光に関しては高い特性が得られているが、ZnSe系材料では結晶欠陥の伸張により素子劣化が進行しやすく、素子寿命が課題であった。素子劣化機構の原因解明を進め、ZnSe基板の欠陥密度低減、エピ構造・デバイスプロセス・実装プロセスの最適化、材料系の変更等により長寿命化を進めた。図11に光出力半減寿命と電流密度の関係を示す⁽⁹⁾。室温において、10,000時間を超える光出力半減寿命が得られており、携帯機器搭載に関しては実用上問題のないことを確認している。

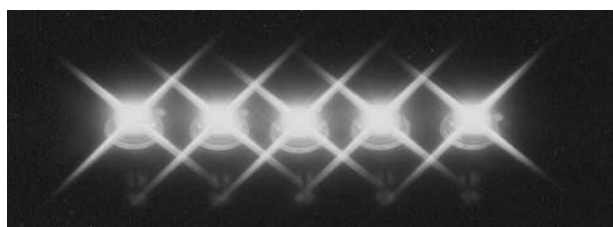


写真7 ZnSe白色LEDの発光状態

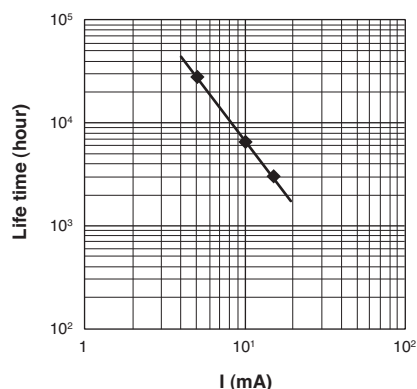


図11 ZnSe白色LEDの光出力半減寿命と電流密度の関係

7. 結 言

気相法によるZnSe基板の開発及びその基板を用いた白色LEDの開発について述べてきた。開発当初こそ世の中全般でZnSe系発光素子の開発は精力的に進められていたが、GaN系発光素子の飛躍的な特性向上に伴って開発の主流はGaN系へと移り、最終的にはほとんど当社のみがZnSe系

の開発を継続しているという状況であった。そのような参考となる外部情報が乏しい中、当社では基板、エピ、デバイス、実装と各工程の担当者が知恵を絞り、課題を克服して、世の中になかった高品質大口径ZnSe基板の生産技術を立ち上げ、実用レベルのZnSe系白色LEDを実現した。

詰まる所、新しい技術の開発、特に材料開発は、いかにしっかりと事実を見つめ、問題点を把握してその原因を探ることができるか、その対策として、いかに固定観念に束縛されずに新しい発想を生み出し得るか、という所に掛かっている。ZnSe系白色LEDの開発の過程で生み出された大小いくつものブレイクスルーを振り返ってみてもその思いを深くする。ともに開発にたずさわった諸氏とは、そのような難局に対する取り組みと課題の克服についての経験を共有できているだろうが、それこそが組織の中での貴重な財産であると思う。技術者と一緒にこのような経験が組織の中を広がってまた次の開発アクティビティにつながり、新しい世代の経験へと連鎖していく。活性化された組織でのたゆまぬ開発の流れの中から、これからもまた新しい画期的な技術、製品、事業が生み出されてくるものと信じている。

参 考 文 献

- (1) M. A. Haase, J. Qui, J. M. Depuydt and H. Cheng, "Blue-Green laser diodes." *App. Phys. Lett.* 59, p.1272 (1991)
- (2) E. Kato, H. Noguchi, M. Nagai, H. Okuyama, S. Kijima and A. Ishibashi, "Significant progress in II-VI blue-green laser diode lifetime." *Electron. Lett.*, 34, p.282 (1998)
- (3) H. Wensch, M. Feher, K. Ohkawa, D. Hommel, M. Prokesch, U. Rinas and H. Hartmann, "Internal photoluminescence and lifetime of light-emitting diodes on conductive ZnSe substrates." *J. Appl. Phys.* 82, p.4690 (1997)
- (4) S. Nakamura, "High-power InGaN-based blue laser diodes with a long lifetime." *J. Crystal Growth* 195, p.242 (1998)
- (5) S. Fujita, H. Mimoto, H. Takebe and T. Noguchi, "Growth of cubic ZnS, ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} single crystals by iodine transport." *J. Crystal Growth* 47, p.326 (1979)
- (6) G. Cantwell, W. C. Harsch, B. G. Markey, S. W. S. McKeever and J. E. Thomas, "Growth and characterization of substrate-quality ZnSe single crystals using seeded physical vapor transport." *J. Appl. Phys.* 71, p.2931 (1992)
- (7) H. Hartmann and D. Siche, "ZnSe single crystal growth by the method of dissociative sublimation." *J. Crystal Growth* 138, p.260 (1994)
- (8) 栗巣、岩本、白川、樋口、難波、「固相成長法によるZnSe単結晶基板の評価」、SEIテクニカルレビュー第151号、p.128 (1997)
- (9) Yu. Y. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin, S. K. Lee, S. S. Park, J. Y. Han and S. H. Lee, "Seeded vapour-phase free growth of ZnSe single crystals in the <100> direction." *J. Crystal Growth* 184/185, p.1010 (1998)
- (10) E. V. Markov, A. A. Davydov, *Neorg. Mater.* 11, p.1755 (1975)
- (11) Yu. Y. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. S. Nasibov and P. V. Shapkin, "Vapour growth and characterization of bulk ZnSe single crystals." *J. Crystal Growth* 161, p.51 (1996)

- (12) Y. Namikawa, S. Fujiwara and T. Kotani, "Al diffused conductive ZnSe substrates grown by physical vapor transport method." J. Crystal Growth 229, p.92 (2001)
- (13) 小谷敏弘、藤原伸介、弘田龍、入倉正登、松岡徹、「気相成長法による低欠陥導電性 ZnSe 基板の開発」、SEI テクニカルレビュー 第 154 号、p.54 (1999)
- (14) S. Fujiwara, Y. Watanabe, Y. Namikawa, T. Keishi, K. Matsumoto and T. Kotani, "Numerical simulation on dumping of convection by rotating a horizontal cylinder during crystal growth from vapor." J. Crystal Growth 192, p.328 (1998)
- (15) S. Fujiwara, Y. Namikawa and T. Kotani, "Growth of 1" diameter ZnSe single crystal by a rotational chemical vapor transport method." J. Crystal Growth 205, p.43 (1999)
- (16) 松原秀樹、中西文毅、土井秀之、片山浩二、三枝明彦、三井正、武部敏彦、西根士郎、「ZnSe ホモエピタキシャル白色 LED の開発」、SEI テクニカルレビュー 第 155 号、p.93 (1999)
- (17) K. Katayama, H. Matsubara, F. Nakanishi, T. Nakamura, H. Doi, A. Saegusa, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Irikura, T. Takebe, S. Nishine and T. Shirakawa, "ZnSe-based white LEDs." J. Crystal Growth 214/215, p.1064 (2000)
- (18) 武部敏彦、「ZnSe 系白色発光ダイオード」、応用物理、70、p.554 (2001)
- (19) 中村孝夫、武部敏彦、「ZnSe 白色 LED とその応用」、OPTRONICS、No.12, p.126 (2000)
-

執筆者

並川 靖生 : シニアスペシャリスト
パワーデバイス開発室 室長
工学博士
化合物半導体、酸化物の結晶成長及び化合物半導体パワーデバイスの研究開発に従事

