

氏 名	お 尾 形 健 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1618 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 電 気 工 学 専 攻
学位論文題目	ZnSe 系半導体の光援用有機金属気相エピタキシーと p 型伝導 制御ならびに物性評価に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤 田 茂 夫 教 授 松 波 弘 之 教 授 松 重 和 美

### 論 文 内 容 の 要 旨

ZnSe 系 II-VI 族半導体は、青緑色の波長領域に対応する広い禁制帯幅をもつ半導体であり、フルカラーディスプレイ用途に不可欠な青色や緑色発光ダイオード用材料として、あるいは、高密度光ディスクなどの光情報処理や分光計測用コヒーレント光源としての可視短波長半導体レーザ用材料として注目されている。従来、このようなデバイス作製には、超高真空下での原料の蒸着を基本とする分子線エピタキシー法が用いられてきた。本研究は、組成制御性に優れ、選択成長が可能で、超高真空という場が不用で工業的にも量産性に優れる有機金属気相エピタキシー法による発光デバイスの作製技術の確立を目指すという観点から、従来この方法では実現が困難であった p 型 ZnSe、p 型 ZnSSe エピタキシャル成長層の作製技術の確立と、その物性評価に関して行った研究結果を纏めたものであり、7 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、青緑色発光デバイス用材料としての II-VI 族 ZnSe 系半導体の研究、ならびに III-V 族窒化物 GaN 系半導体の研究を、基板材料や発光波長の観点から比較して問題点を明らかにした上で、ZnSe 系半導体発光デバイス開発の意義づけを行うとともに、有機金属気相エピタキシー (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) による ZnSe 系半導体発光デバイスの応用に向けた研究の位置付けと本研究の目的を明確にしている。

第 2 章では、MOVPE によって、窒素 (N) をドーピングした p 型 ZnSe:N の成長について検討を行っている。すなわち、低温で分解する新規原料を用いる方法と照射による光援用 MOVPE による低温結晶成長に関して、原料純度やアクセプタ不純物である窒素の取り込み率などの観点から比較を行い、p 型層を得るためには光援用 MOVPE が望ましいことを明らかにしている。さらに、照射時の結晶成長機構の解明のため、下地層が成長に及ぼす影響を検討し、熱エネルギーによって結晶成長の起こる温度領域と照射の効果が支配的な温度領域を実験的に明らかにしている。これによって、光援用 MOVPE における表面光化学反応過程に対する有用な知見を得ている。

第 3 章は、p 型 ZnSe:N および ZnSSe:N の結晶成長を行った結果について述べている。窒素をドー

ピングした成長層において、有機金属原料の純度が p 型化に対して大きな影響を与えることを明らかにし、高純度原料の利用が高品質 p 型層の作製に不可欠であるとしている。また、水素によって窒素アクセプタが不活性化されることに対し、成長後の熱処理によるアクセプタの活性化を提案し、デバイス応用に最低限必要な  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  オーダの実効アクセプタ濃度を有する p 型層の作製に成功している。

第 4 章では、アクセプタの活性化のための熱処理条件を詳細に検討した結果について述べている。まず、アクセプタの活性化のためには、不活性化の原因となる水素を含まない雰囲気での熱処理が必要なことを示している。また、熱処理温度が成長温度より高いことによる影響を系統的に調べ、高温 ( $500^{\circ}\text{C}$ ) の熱処理ではアクセプタの活性化が大きくなると同時に、欠陥の発生によるキャリアの補償が強く生じることを示し、低欠陥濃度の p 型成長層作製のためには、低温 ( $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ ) での熱処理が適していることを明らかにしている。さらに、アクセプタの活性化・不活性化は水素雰囲気下と窒素雰囲気下での熱処理で可逆的に起こり得ることを示している。

第 5 章では、熱処理によって得られた p 型 ZnSe:N と p 型 ZnSS:N の物性評価を行っている。高品質化を目指す観点から、深い準位および非輻射再結合中心に関して評価を行い、p 型層には熱処理に関係する欠陥が現れることを明らかにしている。このことから、熱処理温度と処理時間を最適化することによって、分子線エピタキシーによるものと比較して遜色のない p 型層の作製に成功している。

第 6 章では、以上の実験結果をもとに、量子井戸構造をもつ pn 接合のデバイスの応用を検討している。p 型層作製のために熱処理が必要となることから、n 型層および活性層に対する熱処理の影響を調べ、熱処理の最適化を行っている。その結果、77K および室温において電流注入による青色発光を確認するとともに、高電流注入において誘導放出を示唆する発光特性を得ている。

第 7 章は総括の章であり、本研究で得られた成果を要約した上で、有機金属気相エピタキシーによる ZnSe 系量子井戸構造発光デバイス実現のための今後の課題について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、光援用有機金属気相エピタキシーによる ZnSe 系 II-VI 族半導体の青緑色発光デバイスの実現を目的として、高品質エピタキシー技術の確立、ならびに、p 型伝導制御と物性評価に関する研究結果を纏めたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ZnSe 系半導体の光援用有機金属気相エピタキシーによる成長速度の温度依存性、および照射波長依存性などの実験結果から、熱分解が支配的な温度領域と、光照射による表面光化学反応の寄与が大きい温度領域を明確にし、結晶成長機構における光の役割について基礎的な知見を得ている。
2. アクセプタ不純物である窒素をドーピングした ZnSe:N および ZnSSe:N 層において、成長後の熱処理によるアクセプタの活性化に関する系統的な実験を行い、成長層中の水素がアクセプタの不活性化の原因となっていることを示すとともに、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  から  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の実効アクセプタ濃度を持つ p 型層の作製に成功している。
3. 得られた p 型 ZnSe:N と p 型 ZnSSe:N 層の電気的光学的物性評価を行うことによって、熱処理と深い準位の欠陥生成との関係を調べ、正孔を補償するこの種の欠陥生成を抑制する熱処理条件の最適

化を図っている。

4. pn 接合発光デバイスを作製するに際して、熱処理が活性層や n 型層の物性に与える影響を検討している。次いで、レーザダイオード構造である ZnCdSe を活性層とする分離閉じ込め型単一量子井戸構造を実際に作製して、電流注入による強い青緑色発光を観測するとともに、77K で誘導放出を示唆する結果を得ている。

以上要するに本論文は、ZnSe 系半導体の光援用有機金属気相エピタキシーによる結晶成長技術の確立に寄与するとともに、物性制御および pn 接合発光デバイス作製における熱処理技術の有用性を示したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成 9 年 2 月 7 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。