

# 高度情報社会に向けた ZnO 系高輝度ナノ固体光源の研究

ZnO-based photonic devices for green technology



天明 二郎 (Jiro TEMMYO, Dr. Eng.)

静岡大学電子工学研究所教授

(Research Institute of Electronics, Professor, Shizuoka University.)

応用物理学会(The Japanese Society of Applied Physics) 会員

受賞: 1995年 電子情報通信学会論文賞 1978年 電子通信学会学術奨励賞

著書: 表面科学の基礎と応用 エヌ・ティー・エス 2004年(表面科学会編:分担執筆) The Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd,2001 (Greenwell 他編:分担執筆) 自己組織化プロセス技術 培風館 1999年(村田好正 尾関雅志 野崎真次編:分担執筆) 図解 薄膜技術 培風館 1999年(真下正夫 畑朋延 小島勇夫編:分担執筆) 超伝導集積回路 電子通信学会 1985年(石田晶 柳川文彦 吉清治夫編:分担執筆) 研究専門分野: 電子工学 光半導体工学 薄膜結晶成長 ナノテクノロジー

**あらまし** 酸化亜鉛(ZnO)系半導体結晶成長の研究を行い、ラジカルを積極的に利用する非平衡度の高いリモートプラズマ励起有機金属金属気相堆積法を開発した。最近、赤、緑、青色のZnO系薄膜ダブルヘテロ接合から電流注入により室温エレクトロルミネッセンスを実現した。

## 1. はじめに

冬の街をイルミネーションが飾るようになると年末の雰囲気が醸し出される。光源、照明、ディスプレイの重要性は言をまたない。GaN系半導体が急速に広まっており、最近ではInNの研究も精力的に行われている。一方で、In等を含むレアメタルなど資源的な問題、環境問題も非常に関心を集めている。しかし、資源的にあまり豊富でないInを用いること、エピタキシャル結晶成長に高温を必要とするなど、地球資源、エネルギー的により効率的な材料系はないかというエコ社会的要請がある。GaNとほぼ同じバンドギャップエネルギーを持つ酸化物半導体ZnO系材料が新しい光学材料として利用可能になれば、資源的な問題は緩和され、環境にも調和のとれたデバイスが実現できる可能性があり、環境エネルギー問題にも貢献すると思われる。特に、ZnOは励起子結合エネルギーが60meVとGaN系のそれ(25meV)に比べ大きい点は新しい光材料としての研究開発の非常に大きなモチベーションとなる。特に、ボア半径2nm程度のナノ構造が実現できれば、量子効果により結合エネルギーがより増強され、励起子分子発光デバイスの可能性がありより効率良く発光が得られる可能性があるが、一層ナノ構造サイズの制御性が求められる。

これまで、ZnOは弾性表面波フィルターなどエレクトロニクス応用などには実用に供されている。しかし光デバイス用薄膜をターゲットにパルスレーザMBEを中心に多くの試みがなされてきたが、混晶制御、pドーピング、結晶品質等、多くの問題を抱えていた。筆者らは、光半導体デバイス様薄膜成長の定番技術となっている有機金属気相堆積法(MOCVD)をベースに、酸素ラジカルを積極的に利用する非平衡度の高いリモートプラズマ励起(RPE-)MOCVD法を開発し<sup>(1)</sup>、ZnO系半導体薄膜の研究を行っている。亜鉛の有機金属と酸水素ラジカルを用いて低温成長も可能とし、内外で初めて紫外から可視域全域で発光する酸化亜鉛系混晶を実現でき、ZnO系薄膜の発光デバイスへの応用を現実的なものとし酸化物ナノフォトニクスの扉を開くことができた。特に従来のサファイア基板に代えて、p-4H-SiCを成長基板として用いることを提案し、最近電流注入によりZnOダブルヘテロ接合からR、G、

# 高度情報社会に向けた ZnO 系高輝度ナノ固体光源の研究

## ZnO-based photonic devices for green technology

並びに B の 3 色の発光に成功し、この分野の一つのマイルストーンを実現したと考えている。また UV フォトディテクターの可能性にも着目し、ショットキー型 PD も実現した。

本稿では、研究課題題目に関連して、筆者らの ZnO 系材料のこれまでの幾つかの研究結果を紹介し今後を展望したい。

### 2. ZnO 系薄膜の成長

実験に用いた成長装置は、有機金属気相堆積 (MOCVD) 法をベースに 13.56MHz の高周波プラズマを利用する。有機金属として DEZn, DMCd, EtCp<sub>2</sub>Mg を用い、VI 族として酸素、キャリアガスとして H<sub>2</sub> を用いている。p ドーピングには N<sub>2</sub> を用いた。成長時の

基板温度は 300°C–600°C、典型的圧力は 0.01Torr と通常の減圧 MOCVD と比べ 2–3 桁ほど低い。加熱された基板表面には II 族原料と、酸素ラジカルを別々のラインから供給している。基板として、通常の薄膜評価用として、主に a 面サファイア基板、p ドーピング検討用には R 面サファイア基板も併せ用いた。ダブルヘテロ接合などのデバイス構造薄膜成長には ZnO とバンドギャップはほぼ同じな p-4H-SiC 基板 (E<sub>g</sub>=3.26eV) を用いた。図 1 に典型的な a 面サファイア基板上 RPE-MOCVD 成長 ZnO 薄膜の室温フォトルミネッセンス (PL) スペクトルを SVP 法並びに水熱合成法の ZnO バルク基板と比較しながら示す。深い準位からの発光が押さえられている。現在得られている RPE-MOCVD 成長 ZnO 薄膜の典型的な PL 半値幅は

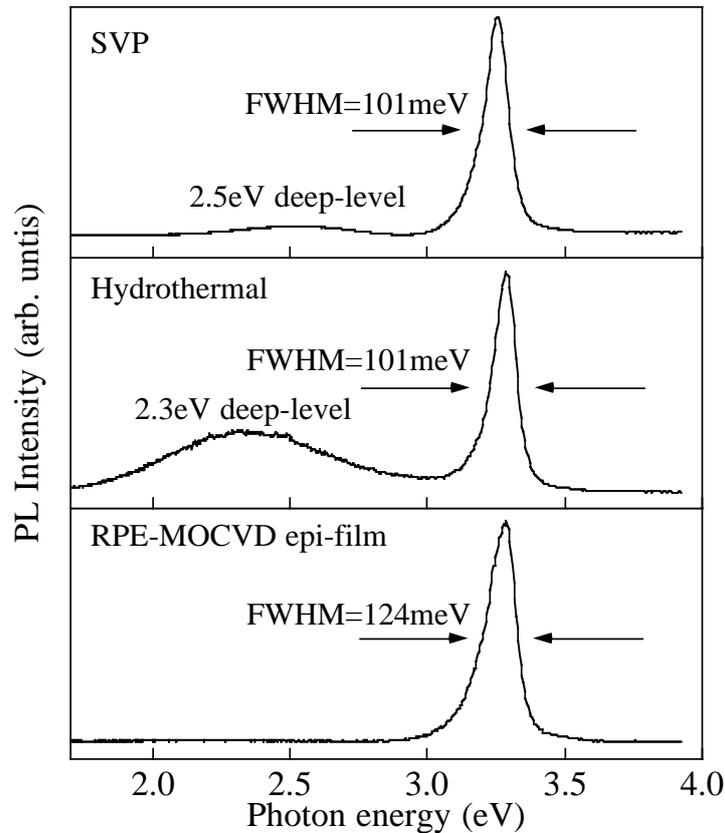


図 1 RPE-MOCVD 成長 ZnO 薄膜と ZnO 基板の室温 PL スペクトル

# 高度情報社会に向けた ZnO 系高輝度ナノ固体光源の研究

## ZnO-based photonic devices for green technology

120meV前後で市販バルク ZnO 基板 (約 100meV)より若干大きい、黄緑色発光のディープレベルは良く抑制されている。ポールフィギュア測定から回転ドメインの発生は押さえられエピタキシャル成長が確認されている。a 面サファイア基板上に成長した ZnO 薄膜は c 軸配向してエピタキシャル成長しているもの XRD 評価からまだ若干ツイスト成分を含んでいることがわかっており、改善の必要があると考えている。残留キャリア密度は  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  台である。

### 3. ZnO 系混晶薄膜の成長

次に ZnO のバンドギャップに比べ、より大きな  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  系とより小さい  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  系の混晶組成制御には、混晶膜の成長最適条件として、モル比の制御、

基板温度並びに印加 RF パワーが重要である。ZnO 混晶成長には、II 族原料供給比と温度をベースに、印可 RF パワーをパラメータとし実験を行った。ここで、 $\text{Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$  混晶の混晶組成 (x,y) は EPMA 法並びに原子吸光分析法で定量した。

図 2 には、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  薄膜の発光 PL 波長の成長時の印可 RF パワー依存性を示している。内挿データは光学透過特性を示している。RF パワーが印可されることで、混晶成長が可能となることがわかる。組成制御は一定の RF パワーを印加しながら、II 族原料供給比を変えることで制御が可能であることがわかってい<sup>(2)</sup>。図 3 に典型的な Mg 組成、Cd 組成を含む  $\text{Zn}(\text{Mg},\text{Cd})\text{O}$  薄膜の光透過率と PL 特性例を示す。現在の段階では、Cd 組成約 60%(1.8eV)まで直接遷移ウルツ鉞

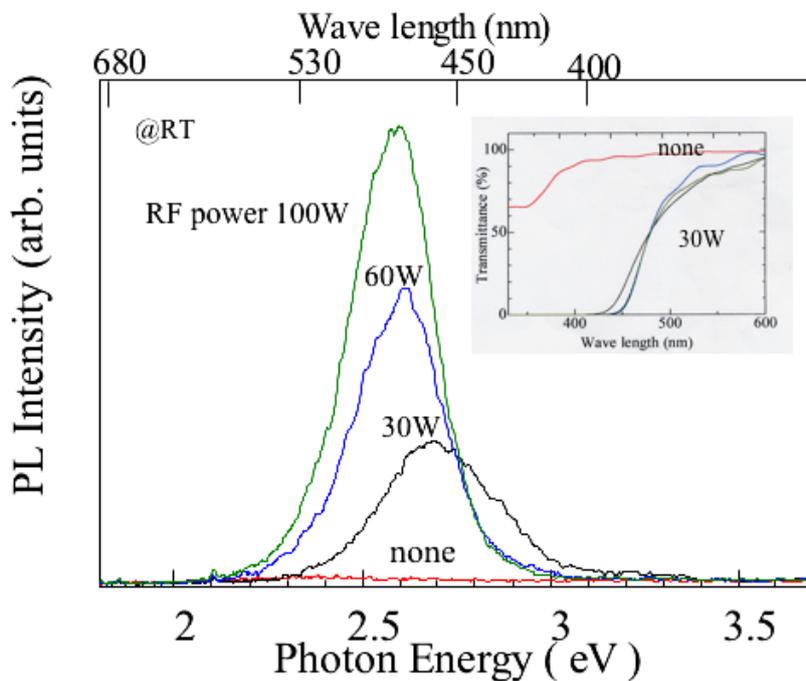


図 2 成長時の RF パワーをパラメータとした  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  薄膜の PL 特性。内挿図は光学的透過特性。  
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  混晶膜作製にはラジカルが必要であることを示唆している。

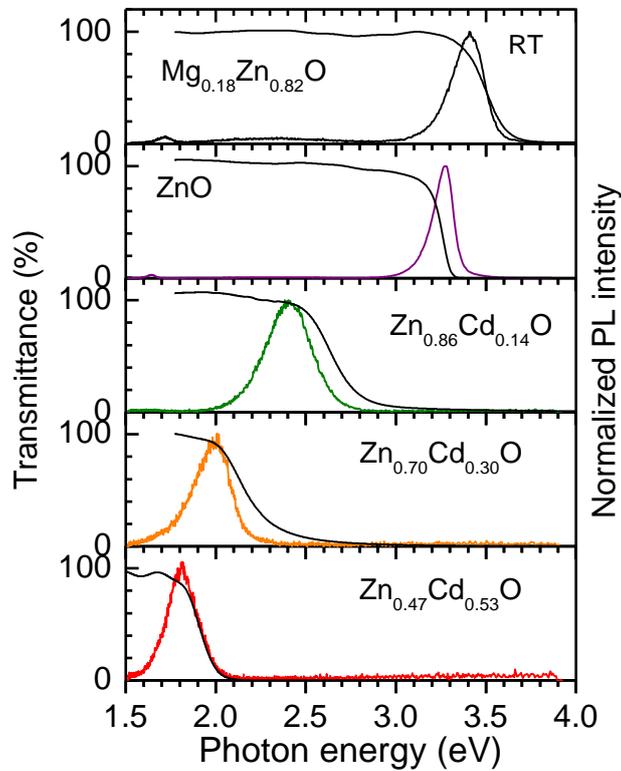


図3 典型的な Zn(Mg,Cd)O 薄膜の光透過特性と PL 発光特性例

型を維持できる。それ以上の高組成になると、CdO と同様の岩塩構造に遷移し、PL 発光は見られなくなる。しかし、混晶での明確な相分離は観測されていない。Mg<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>O 混晶についても、その組成は RF パワー依存性をもつが、バッファなしで Mg 組成約 25% までと、ウルツ鉱を維持する上限に関しこれまでの MBE 系の成長法の結果と比較しほぼ同等の結果となっている。図 4 に示すように、RPE-MOCVD 法で得られる直接遷移ウルツ鉱型構造の ZnO 系混晶では、ZnO の持つバンドギャップ Eg:3.28eV を挟んで、3.7–1.8eV の Eg を持つ混晶薄膜が可能であるが、GaN 系と同様のストークスシフトを示し、ナノオーダーの組成均一性にはまだ改善の余地がある。しかし、筆者らの研究か

ら、単一の ZnO 系ホスト材料で可視全域から紫外までをカバー出来ることが内外ではじめて明らかになった。

XRD で調べた Zn(Mg, Cd)O 混晶薄膜としての c 軸長の混晶組成依存性を図 5 に示す<sup>(3)</sup>。これまでに報告されている MBE[2], PLD[7] 成長 Zn(Mg, Cd)O と同傾向が一致している。定常 PL から得た Zn(Mg, Cd)O の PL ピークエネルギーと PL 半値幅の混晶組成依存性をそれぞれ図 6 (a),(b) に示す。点線はエキシトンモデルによる計算値で、Zn(Mg, Cd)O の統計的な混晶組成ゆらぎを反映したアロイブローデニングの結果と一致することが分かる。さらに時間分解 PL 評価によって、混晶組成ゆらぎによって引き起こされる励起子の局在化も大きく影響していることを明らかにした。

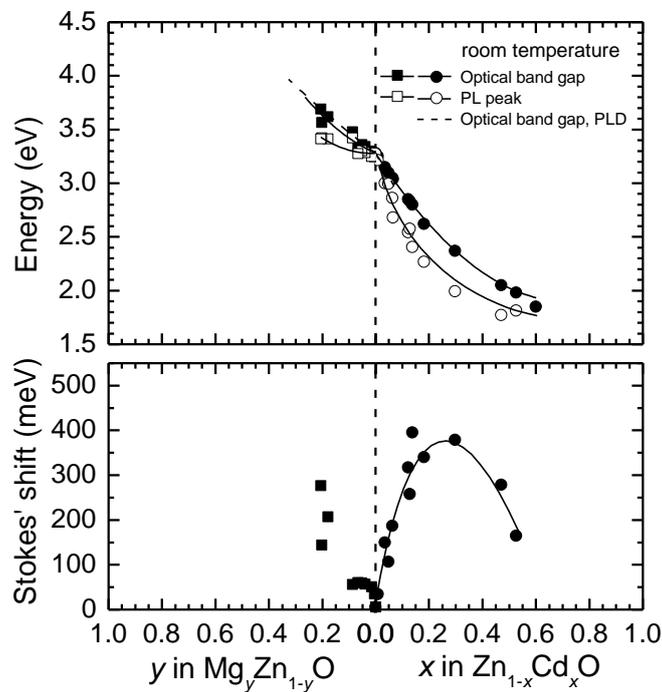


図 4 Zn(Mg, Cd)O 薄膜の光学バンドギャップエネルギーと PL ピークエネルギーの関係とストークスシフト(両エネルギーの差)の混晶組成依存性

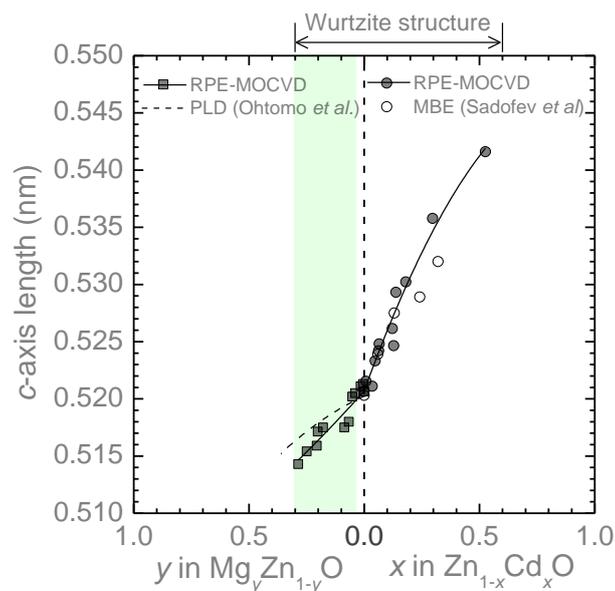


図 5 Zn(Mg, Cd)O 混晶薄膜としての c 軸長の混晶組成依存性

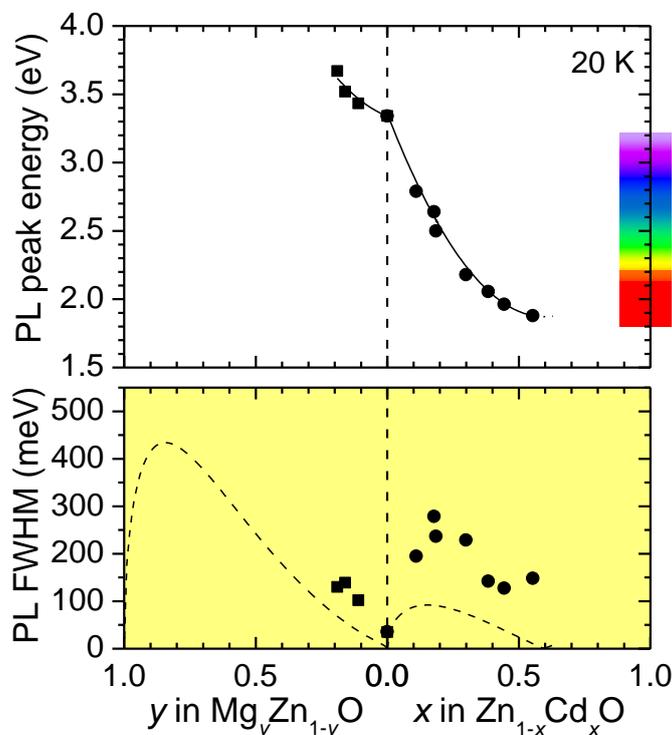


図6 Zn(Mg,Cd)OのPLピークエネルギーとPL半値幅の混晶組成依存性

#### 4. ZnO系ヘテロ接合と電流注入EL発光

図7にサファイア基板上に成長したZn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O/ZnOダブルヘテロ(DH)構造とそのPLスペクトルを示す。Cd組成を変えることにより発光波長を青から緑へと変化させることが出来る。ZnOバリア層からの発光もみられる。ZnO系発光ダイオード実現の可能性を示唆するものであるが、ここで、このDH構造と電流注入DH接合は大きな質的変化が必要である。pドープMg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O層の導入が必要になる。

筆者らはラジカルを用いたNドープp-ZnO薄膜成長の検討を行っているが、a面サファイア基板上ではホール濃度はまだ10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>台でまだ十分とは言えない。ここで、最近の結果で、R面サファイア基板上の

p-ZnOでは10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>台が得られており、現在検討を続けている。しかし、現状でも、基板としてp-4H-SiC(E<sub>g</sub>=3.26eV)を利用することで、ヘテロ接合が可能となる。また、ZnO薄膜は、a面サファイアに比べ、4H-SiC基板との格子不整合は約5%と小さく、結晶品質の改善も期待される。p-4H-SiC基板上に、即ち基板自身を下部p型バリアとして用いて、まずn-Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O発光層さらにn-Mg<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>O上部バリア層を成長することでDH接合を作製した。図8にp-4H-SiC上に作製したZnO系DH接合からの電流注入エレクトロルミネッセンスを示す。発光層のCd組成を変えることで、赤(R)、緑(G)、青(B)色の発光パターンが得られている<sup>(4)</sup>。現在は、下部バリア層として

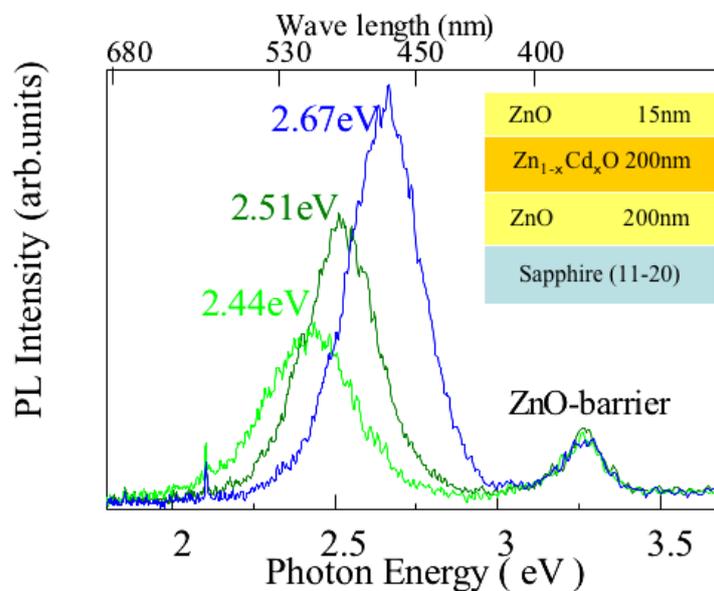


図7 サファイア基板上 ZnO 薄膜ダブルヘテロ構造と PL 発光特性。Cd 組成を変えることで青-緑へ発光波長制御が可能であることを示している。

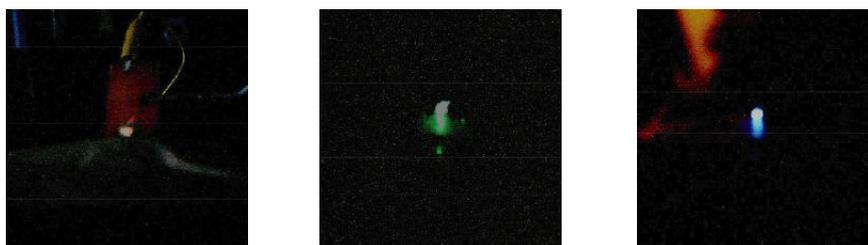


図8 p-4H-SiC 基板を用いた ZnO 系 DH 接合からの R, G, B EL 発光 (左から)

i に近い  $p\text{-Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  を導入すること、また、適切なポストアニールを施すことで、EL 半値幅の低減が可能であることが確かめられている<sup>(5)</sup>。

最近、図9に示すように、活性層として 10 層の  $\text{ZnCdO}/\text{ZnO}$  多重量子井戸層を導入し、緑色 EL 発光を実現した<sup>(6)</sup>。

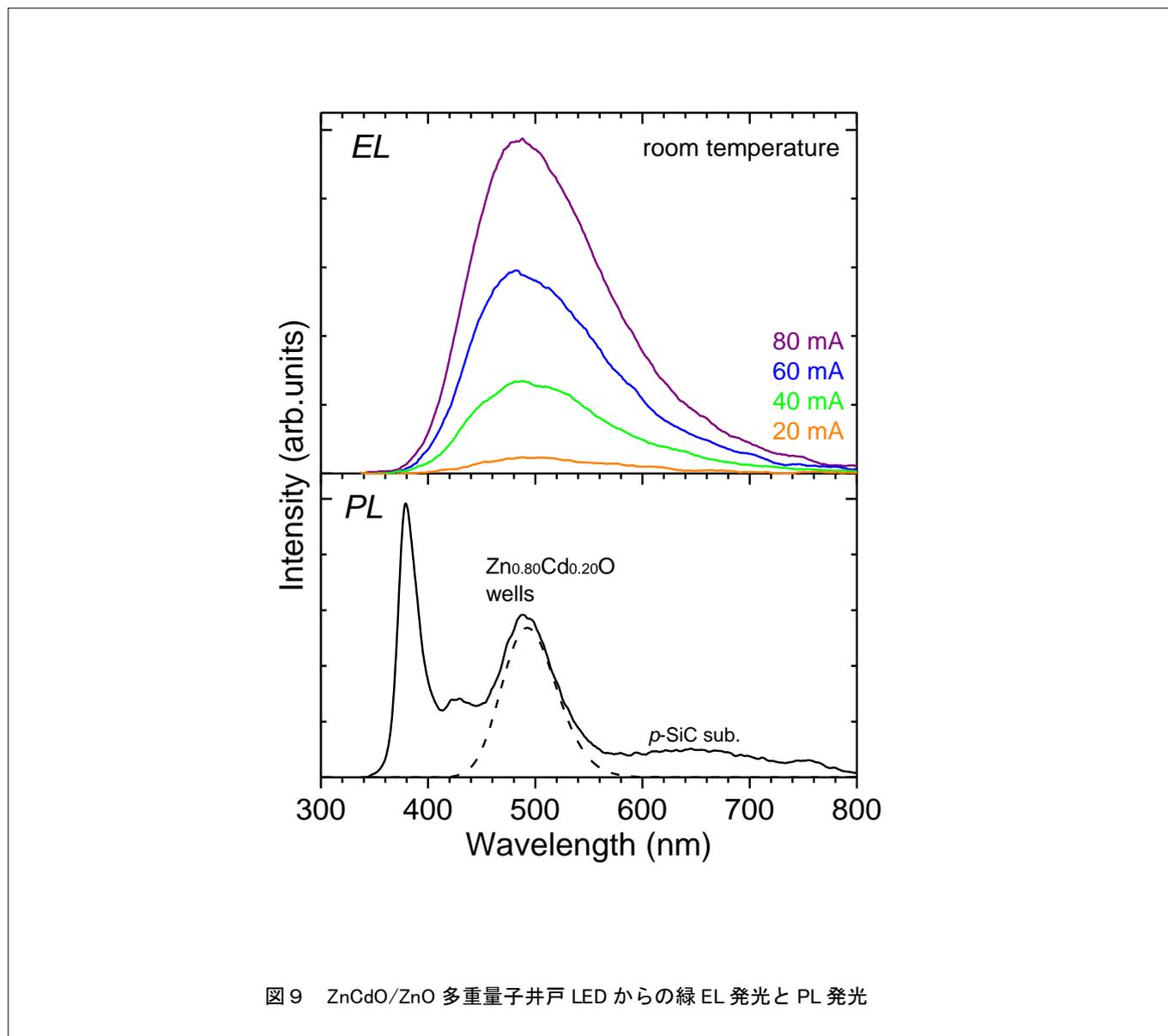


図9 ZnCdO/ZnO 多重量子井戸 LED からの緑 EL 発光と PL 発光

## 5. まとめ

RPE-MOCVD法を用いて ZnO 系混晶のバンドギャップエンジニアリングに成功し、実際に DH 接合から電流注入で RGB 3 原色のエレクトロルミネッセンス発光を実現した。本稿では、紹介できなかったが、高さ 2nm 程度  $10^9\text{cm}^{-2}$  台の密度の ZnO ナノドットを  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  あるいはサファイア基板に実現し、量子効果を確認している<sup>(7)</sup>。今回筆者らの得られた実験結果が新たに酸化物半導体ナノフォトニクス研究への扉を開いたと考えている。

## 参考文献

- (1) 天明二郎、酸化物半導体 ZnO 系材料の発光デバイスへの応用、応用物理、1239-1242, (2006 年 10 月号)。
- (2) J. Ishihara, A. Nakamura, S. Shigemori, T. Aoki, J. Temmyo, ZnCdO systems with visible bandgaps, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 091914, (2006).
- (3) K. Yamamoto, T. Tsuboi, T. Ohashi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo, Structural and optical properties of Zn(Mg, Cd)O alloy films grown

# 高度情報社会に向けた ZnO 系高輝度ナノ固体光源の研究

## ZnO-based photonic devices for green technology

by RPE-MOCVD, *J. Crystal Growth* **312**, 1703, (2010).

- (4) A. Nakamura, T. Ohashi, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, Full-color electroluminescence from ZnO-based heterojunction diodes, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 093512, (2007).
- (5) T. Ohashi, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo, Red emission from ZnO-based double heterojunction diode, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2961, (2008).
- (6) K. Yamamoto, A. Nakamura, A. Hierro, E. Munoz, J. Temmyo, Green electroluminescence from ZnCdO multiple quantum well light-emitting diodes grown by remote-plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, *IEEE Photonics Tech. Lett.* **23**, 1052, (2011).
- (7) A. Nakamura, K. Okamoto, T. Tawara, H. Gotoh, Y. Matsui, J. Temmyo, Dot-height dependence of photoluminescence from ZnO quantum dots, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3007, (2008).

この研究は、平成19年度SCAT研究助成の対象として採用され、平成20年度～22年度に実施されたものです。