

# 紫外線発光デバイスを目指した酸化亜鉛結晶成長

千葉大学 吉川明彦<sup>1</sup>  
光電子技術研究所 貝 淵 良 和<sup>2</sup>・大道 浩 児<sup>2</sup>・平 船 俊 一 郎<sup>3</sup>・藤 巻 宗 久<sup>4</sup>

## Epitaxial Growth of Zinc Oxide for Ultraviolet Light-Emitting Devices

A. Yoshikawa, Y. Kaifuchi, K. Omichi, S. Hirafune, and M. Fujimaki

酸化亜鉛 (ZnO) は 3.37 eV のバンドギャップを持ち、紫外線発光デバイスを実現するための有望な材料である。また、励起子束縛エネルギーが 60 meV と大きく、室温でも励起子発光を利用して高効率に発光させることが可能である。われわれは、ZnO を用いた高効率発光デバイスを実現するために、ZnO のホモエピタキシャル成長を行った。本稿では、極性面の異なる ZnO ホモエピタキシャル膜の特性を示し、Zn 極性 ZnO ホモエピタキシャル膜の高温結晶成長に関して報告する。

Zinc oxide (ZnO) is one of the most promising materials for constructing ultraviolet light-emitting devices because it has a bandgap of 3.37 eV. A high-efficiency luminescence device can be made using ZnO at room temperature because it has a large exciton binding energy of 60 meV. To make a high-efficiency luminescence device using ZnO, we fabricated a ZnO homoepitaxial film.

In this paper, we report the characteristics of the ZnO homoepitaxial film, which has a different polarity and a high-temperature growth of Zn-polar ZnO homoepitaxial film.

### 1. ま え が き

亜鉛 (Zn) の酸化物である酸化亜鉛 (ZnO) は、安価で人体に無害な材料であり、古くから化粧品などへの添加剤として用いられてきた。そのほかにも、圧電体や磁性体、半導体としての特性をあわせもち、さまざまな分野への応用が進められている。特に近年では発光デバイスへの応用が注目されている。

発光デバイス用材料としての ZnO は、3.37 eV のバンドギャップを有することから、紫外線発光デバイスへの応用が期待されている。また、励起子束縛エネルギーが 60 meV と非常に大きく、ZnO 結晶中では室温でも励起子が安定に存在している。そのため、励起子発光過程を用いた高効率発光デバイスの実現が期待されている。さらに、ZnO バルク単結晶基板が商用化されたため、低転位な ZnO ホモエピタキシャル膜を実現できる見込みが出てきた。以上のことから、ZnO 基板を用いた安価で高効率な紫外線発光デバイス実現への期待が高まっている。

しかしながら、これまでに ZnO を用いた実用的な性能を有する紫外線発光デバイスは実現されていない。デバイスを実現するためには多くの課題があるが、なかでも

重要な課題は、表面平坦性を改善して急峻なヘテロ界面を得ること、p 型ドーパントとなる窒素 (N) を高濃度で取込んで p 型 ZnO を実現すること、結晶性を改善して発光特性を良くすることの 3 点があげられる。われわれは、これらの課題を解決するアプローチとして、ZnO 基板を用いたホモエピタキシャル成長と高温結晶成長に着目した。

本稿では、極性面の異なる ZnO ホモエピタキシャル膜の特性の相違と、Zn 極性 ZnO ホモエピタキシャル膜の高温結晶成長に関して報告する。

### 2. MBE 法による ZnO 結晶成長

ZnO の成長は、分子線エピタキシ (MBE) 法により行った。MBE 法は超高真空下で成長を行う結晶成長方法であるため、高純度な半導体結晶を得ることが可能である。発光デバイスの実現には、ZnO への不純物混入を極力抑える必要があるため、高純度な結晶が得られる MBE 法が有効である<sup>1)</sup>。

図 1 に MBE 装置の概要を示す。本 MBE 装置は 3 つの独創的な機構を持っている。1 点目は原子状水素を発生させる熱クラッキングセルである。このセルを用いてホモエピタキシャル成長前の ZnO 基板表面に原子状水素を照射することで、極めて清浄な基板表面を得ることが可能となっている<sup>2)</sup>。2 点目は半導体レーザによる基板加熱機

1 大学院工学研究科人工システム科学専攻 (工学博士)

2 応用電子技術研究所

3 応用電子技術研究所グループ長

4 光ファイバ技術研究所部長

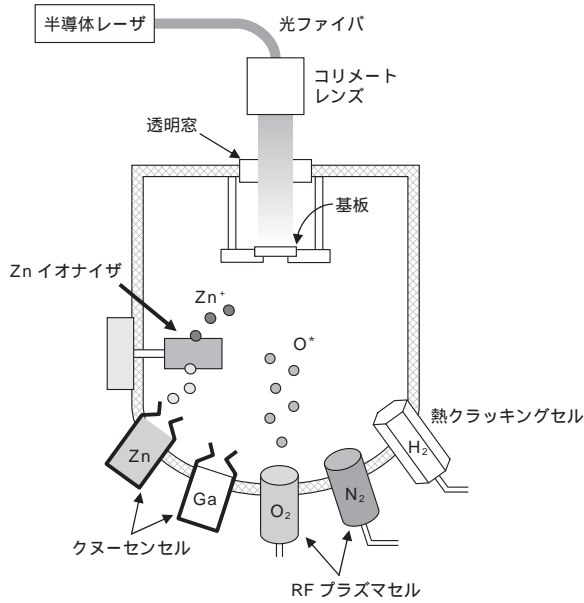


図1 MBE装置の概要  
Fig. 1. Schematic diagram of the MBE.

表1 ZnOホモエピタキシャル膜成長条件

Table 1. Growth condition of the ZnO homoepitaxial film.

項目	単位	数値
基板		水熱合成ZnO基板
成長温度		650, 850
Zn供給条件	Znフラックス	Torr $3.2 \times 10^{-7}$
O供給条件	O <sub>2</sub> 流量	sccm 1.2
	RFパワー	W 300
N供給条件	N <sub>2</sub> 流量	sccm 0.5
	RFパワー	W 300
膜厚	nm	400 ~ 750

構を備えている点である。この加熱機構は基板のみを効率よく加熱する構造となっているので、超高真空を維持したまま最大 1400 まで加熱できる<sup>3)</sup>。このため、成長する結晶への不純物混入を極めて少なくすることができる。3点目はZnをイオン化して基板表面に到達させるZnイオナイザである。このZnイオナイザについて、われわれは高い効率でZnをイオン化できる条件について詳細な検討を行い、結果としてZnOエピタキシャル膜の成長速度を向上させることに成功している<sup>4,5,6)</sup>。

ZnOホモエピタキシャル膜の成長条件を表1に示す。アンドープZnOホモエピタキシャル膜の成長には、クヌーセセルから蒸発させたZn(原料純度6N)とRFプラズマセルから供給したOラジカル(原料純度6N)とを用いた。NドープZnOホモエピタキシャル膜の成長には、これらに加えてRFプラズマセルから供給したNラジカル(原料純度6N)を用いた。ホモエピタキシャル成長を行うための基板は、水熱合成法で作製されたZnO基板(東京電波製)を用いた。X線ロックアップカーブ(XRC)の半値全幅(FWHM)値を結晶性の指標とすると、このZnO基板は、

現在最も結晶性が良いZnO結晶の一つである<sup>7)</sup>。ホモエピタキシャル膜の成長温度は、放射温度計と温度コントローラを用いて650と850に設定した。

成長したZnOホモエピタキシャル膜の表面形態は、原子間力顕微鏡(AFM, SII製SPA300)により観察し、表面の平均二乗粗さ(RMS)を平坦度の指標とした。NドープZnOホモエピタキシャル膜のN原子濃度は、二次イオン質量分析(SIMS, Physical Electronics製PHI 6650)により評価した。結晶性は、X線回折装置(XRD, PANalytical製X'Pert MRD)を用いたXRC測定により評価した。ZnO(0002)とZnO(1012)のXRCのFWHM値を、らせん転位と刃状転位、およびこれらの混合転位の密度の指標とした。光学特性はフォトルミネッセンス(PL)測定により評価した。励起源となるHe-Cdレーザー(KIMMON製IK series)を8mWの出力でホモエピタキシャル膜へ入射し、ホモエピタキシャル膜からの発光を分光器(Jobin Yvon製)で測定した。

### 3. 極性面の相違によるZnOホモエピタキシャル膜の特性

ZnOは六方晶ウルツ鉱構造であり、そのc軸方向にZn極性面と呼ばれる(0001)面とO極性面と呼ばれる(000 $\bar{1}$ )面を有している。この極性面の相違は、成長モード、ドーパント取込み、転位形成などに影響を与えることが知られている。しかしながら、これまでになされている報告はいずれもヘテロエピタキシャル膜に関するものであり<sup>8,9)</sup>、極性面の異なるホモエピタキシャル膜について、これらの特性を比較した報告はほとんどない。ZnOホモエピタキシャル膜は、基板の極性面と同一の極性を示すので、基板の極性面を変えることで異なる極性面のホモエピタキシャル膜を成長することができる。本章では、極性面の相違によるZnOホモエピタキシャル膜の表面形態とp型ドーパントとなるN取込みの特性について検討した。

図2は、650で成長した各極性面のアンドープZnOホモエピタキシャル膜のAFM像である。Zn極性ホモエピタキシャル膜はアイランド状の表面形態を示し、そのRMS粗さが21nmであるのに対し、O極性ホモエピタキシャル膜ではステップとテラスから構成される原子層オーダで平坦な表面形態を示し、そのRMS粗さは1nm以下であった。この結果は、O極性ZnO基板の表面平坦度がZn極性のそれよりも優れていること、O極性面では基板表面に吸着したZnのマイグレーションが促進されやすいことなどに起因していると考えられる<sup>8)</sup>。

図3は650で成長した各極性面のNドープZnOホモエピタキシャル膜のN原子濃度測定結果である。Zn極性エピタキシャル膜の深さ方向平均N原子濃度は $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であったのに対し、O極性ホモエピタキシャル膜のN原子濃度は検出下限以下であった。Zn極性面のほうがNを取込みやすいという報告が窒化ガリウムテンプレート

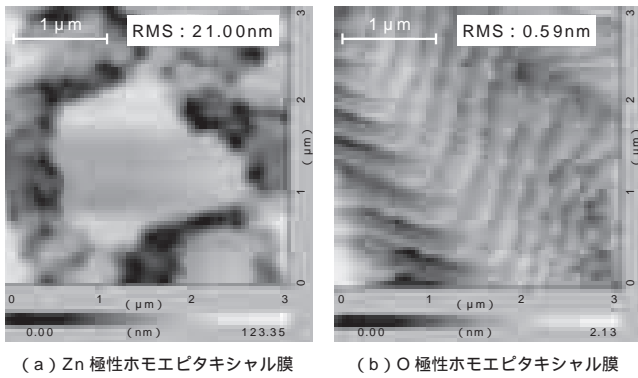


図 2 (a) Zn極性ホモエピタキシャル膜および (b) O極性ホモエピタキシャル膜の AFM 像

Fig. 2. AFM images of (a) the Zn-polar ZnO homoepitaxial film and (b) O-polar ZnO homoepitaxial film.

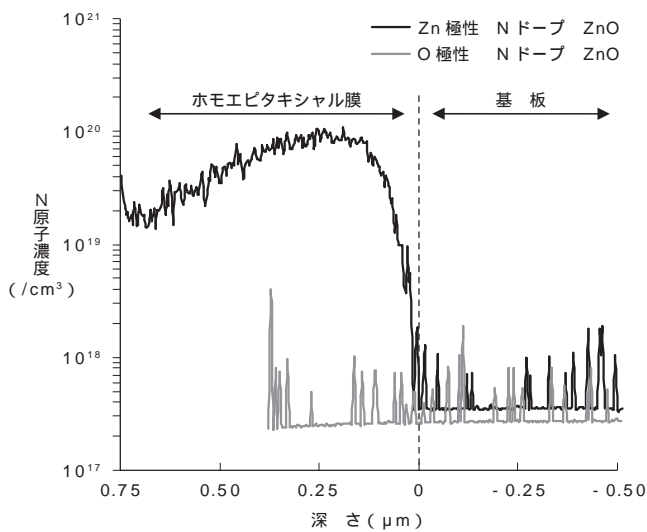


図 3 N ドープ ZnO ホモエピタキシャル膜の N 原子深さ方向濃度分布

Fig. 3. Depth profiles of nitrogen concentration in the nitrogen doped ZnO homoepitaxial films.

基板を用いたヘテロエピタキシャル膜で報告されているが<sup>9)</sup>、ホモエピタキシャル膜でも同様の結果が得られた。

以上の結果より、ZnO ホモエピタキシャル膜の表面形態と N 取込み量は、極性面により大きく異なることが明らかとなった。急峻なヘテロ界面実現のための原子層オーダで平坦な表面形態と、p 型化のための高濃度 N 取込みは、紫外線発光デバイスを実現するうえでどちらも重要な要素であるが、Zn 極性では N 取込みのみを満たし、O 極性では原子層オーダで平坦な表面形態のみを満たす。したがって、どちらか一方の極性面を選択し、その極性面の欠点を補完する成長プロセスを検討する必要がある。

#### 4. Zn 極性 ZnO ホモエピタキシャル膜の高温結晶成長

3 章で述べた極性面について、われわれは高濃度で N を取込める特性を重要視して Zn 極性面を選択し、Zn 極性

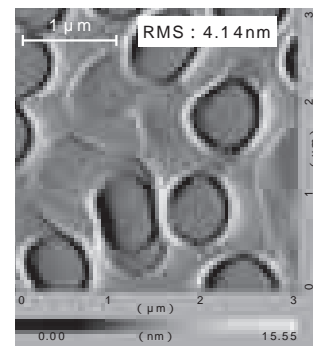


図 4 850 °C で成長した Zn 極性ホモエピタキシャル膜の AFM 像  
Fig. 4. AFM image of the Zn-polar ZnO homoepitaxial film grown at 850 °C.

表 2 Zn 極性 ZnO 基板および 850 °C で成長した Zn 極性ホモエピタキシャル膜の XRC の FWHM 値  
Table 2. FWHM values of XRC of Zn-polar ZnO substrate and Zn-polar ZnO homoepitaxial film grown at 850 °C.

項目		単位	数値
Zn 極性 ZnO 基板	ZnO (0002)	arcsec	43.9
	ZnO (1012)		30.0
Zn 極性ホモエピタキシャル膜	ZnO (0002)	arcsec	30.9
	ZnO (1012)		53.9

ホモエピタキシャル膜の表面形態を改善する検討を行った。われわれの MBE 装置は、半導体レーザ加熱機構を用いているので高温でも超高真空を維持できること、Zn イオナイザを用いているので成長速度も比較的高いことを特徴としている。そこで、エピタキシャル膜の表面形態を改善する手法の一つとして、高温結晶成長により基板表面に吸着した原料原子のマイグレーションを促進する方法に着目した。われわれは、850 °C という MBE 法による ZnO 成長では通常行われることのない高い成長温度で、ホモエピタキシャル成長を行った。

図 4 は、850 °C で成長したアンドープ Zn 極性ホモエピタキシャル膜の AFM 像である。ステップとテラスから構成されるアイランドが確認でき、供給原子のマイグレーションが面内方向に促進された表面形態を示し、その RMS 粗さは約 4 nm であった。RMS 粗さを比較の指標とすると、650 °C で成長したアンドープ Zn 極性ホモエピタキシャル膜よりも一桁近く平坦度を向上できた。

次に、ホモエピタキシャル膜の結晶性と光学特性について評価を行った。表 2 は、このホモエピタキシャル膜の XRC の FWHM 値である。XRC 測定はホモエピタキシャル成長の前後で行い、ホモエピタキシャル膜の結晶性を基板のそれと比較した。ZnO (0002) および ZnO (1012) ともにホモエピタキシャル膜と基板の FWHM 値が極めて近いことから、これらはほぼ同等の結晶性を有していると考えられ、成長したホモエピタキシャル膜は、らせん転位、刃状転位、およびこれらの混合転位が極めて少ない結晶であると推察される。

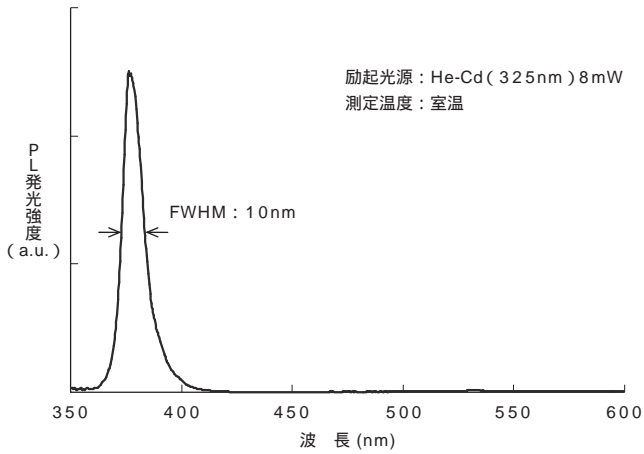


図5 850 で成長したZn極性ZnOホモエピタキシャル膜の室温PLスペクトル

Fig. 5. Room temperature PL spectrum of the Zn-polar ZnO homoepitaxial film grown at 850 .

図5は、このホモエピタキシャル膜の室温PLスペクトルである。約380 nmに自由励起子が関与するバンド端近傍の発光ピークが観測され、点欠陥や不純物に起因する500 nm付近の深い準位の発光はほとんど観測されなかった。バンド端近傍の発光ピークのFWHM値は約10 nmと狭いことから、このホモエピタキシャル膜は非常に良い結晶性を有していると考えられる。また、深い準位の発光がほとんど観察されなかったことから、点欠陥や不純物が極めて少ない高純度な結晶であると考えられる。この結果より、高温結晶成長は表面形態の改善とともに、結晶の品質向上と高純度化にも有用であることがわかった。

## 5.むすび

われわれは、紫外線発光デバイス実現を目指してZnO

ホモエピタキシャル成長の検討を行った。まず極性面の異なるホモエピタキシャル膜の特性の相違を明確にし、次に高温結晶成長によりZn極性ZnOホモエピタキシャル膜の表面平坦度を改善した。さらに、このホモエピタキシャル膜が良い結晶性と優れた光学特性を有することを確認した。このホモエピタキシャル成長を行うにあたり、原子状水素発生熱クラッキングセル、半導体レーザ加熱機構、Znイオナイザの3つの独創的な機構は、非常に有用であった。今後もわれわれは、このホモエピタキシャル成長技術をベースとして、実用的な紫外線発光デバイスの開発に取り組んでいく。

## 参考文献

- 1) 塚崎敦, 大友明, 川崎雅司: 応用物理, 第74巻, 第10号, p.1359, 2005
- 2) 特願 2007-019584 酸化物基板の清浄化方法
- 3) 特願 2007-163698 真空チャンバ用レーザ加熱装置及び真空プロセス装置
- 4) 特願 2006-172613 酸化亜鉛系半導体結晶の製造方法
- 5) 貝淵良和, 大道浩児, 藤巻宗久, 金塔来, 吉川明彦: 第68回応用物理学学術講演会, 7a-ZQ-9, 2007
- 6) K. Omichi, Y. Kaifuchi, M. Fujimaki, T. L. Jin, A. Yoshikawa: Materials Research Society Fall Meeting, L5-18, 2007
- 7) E. Oshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda: J. Cryst. Growth, 260, p.166, 2004
- 8) H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, T. Yao: J. Cryst. Growth, 265, p.375, 2004
- 9) D. C. Oh, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao: Appl. Phys. Lett., 86, p.042110, 2005