

紫外線発光デバイスを目指した酸化亜鉛結晶成長 (2)

千葉大学 吉川明彦¹
光電子技術研究所 貝淵良和²・大道浩児²・寺田佳弘³
オプトエナジー株式会社 諸橋倫太郎⁴

Epitaxial Growth of Zinc Oxide for Ultraviolet Light Emitting Devices (II)

Prof. A. Yoshikawa, Y. Kaifuchi, K. Omichi, Y. Terada, and R. Morohashi

酸化亜鉛 (ZnO) は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。われわれは、紫外線発光デバイス実現を目指して、ZnO および酸化マグネシウム亜鉛 (ZnMgO) の結晶成長を行った。その結果、ZnMgO において $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ まで残留電子濃度を低減し、また、成長温度の最適化により窒素 (N) ドーピング時の自己補償効果を抑制した。さらに、ZnO 基板と N ドープ ZnMgO のシングルヘテロ構造において、電流注入によるバンド端近傍からの発光を観測した。

Zinc oxide (ZnO) is one of the most promising materials for ultraviolet light-emitting devices. We fabricated ZnO and ZnMgO films to realize a high-efficiency luminescence device. Low residual electron concentration of $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in ZnMgO was obtained and suppression of self-compensation effect in nitrogen doping was achieved at optimized growth temperature. Moreover, we observed near-band-edge electroluminescence from single heterostructure of nitrogen-doped ZnMgO on ZnO substrate.

1. ま え が き

近年、省エネルギーや低環境負荷への取り組みが世界規模で推進されており、照明やディスプレイに用いられる光源においては小型で消費電力が小さく、さらには長寿命である発光ダイオード (LED) への置き換えが進められている。特に、紫外線 LED は照明だけでなく、殺菌や医療など、多くの分野への適用が見込まれている。紫外線 LED を実現可能な材料のひとつに酸化亜鉛 (ZnO) がある。ZnO は 3.37 eV のバンドギャップを有すること、励起子束縛エネルギーが 60 meV と非常に大きいという特性を持つことから、高効率紫外線発光デバイスへの適用が期待されている。

LED などの発光デバイスを実現するためには、n 型と p 型の伝導性をもつ結晶が必要となる。しかしながら、ZnO においては p 型伝導性を得ることが非常に困難であることが知られており、いまだ実用的な特性を有する発光デバイスは実現されていない。これは ZnO に結晶欠陥や不純物に起因する残留電子が多く存在するため、結晶が n 型伝導性を示し、p 型化を阻害してしまうためである。さらに、p 型化のための異種元素

ドーピングを行うことによって自己補償効果が生じ、発生した正孔が電子によって補償され、p 型伝導性を得ることができない問題もある。以上のことから、p 型伝導性を実現するためには、結晶欠陥や不純物の混入を抑えて、残留電子濃度を低減させるとともに、ドーピング時における自己補償効果を抑制する必要がある。これらの課題を解決するため、われわれはデバイス作製の基礎となる結晶成長プロセスの改善に注力している。本稿では、ZnO と酸化マグネシウム (MgO) の混晶である酸化マグネシウム亜鉛 (ZnMgO) による残留電子濃度低減と、自己補償効果の抑制された窒素 (N) ドーピング条件に関して報告する。

2. 実 験

2.1 検討に用いた試料の概要

ここでは本稿で成長、評価した試料について述べる。まず、残留電子濃度低減を目的としてアンドープ ZnMgO を成長し、比較用試料として成長したアンドープ ZnO と残留電子濃度を比較した。次に、自己補償効果を抑制できるドーピング条件の探索を目的とし、ZnO を対象としてドーピング時の成長温度に対する表面形態の変化とキャリア濃度の相関性について検討した。p 型化のためのドーピングは、いくつかの手法があるが、VI 族元素である O を V 族元素で置換する方

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 生産技術本部開発部

略語・専門用語リスト

略語・専門用語	正式表記	説明
LED	Light Emitting Diode	発光ダイオード
自己補償効果		ZnO においては、p 型ドーピングによって正孔を生成させると同時に、結晶欠陥などに起因した電子が発生し、正孔を補償してしまう現象
MBE	Molecular Beam Epitaxy	分子線エピタキシ
AFM	Atomic Force Microscope	原子間力顕微鏡
ECV	Electrochemical Capacitance Voltage	電解液を用いた容量 - 電圧測定
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy	二次イオン質量分析

法が一般的であることから、われわれはドーパントとして N を用いた。なお、ここで ZnMgO ではなく ZnO を検討対象としたのは、ZnMgO では Mg 組成が成長温度により変動し、キャリア濃度が変化してしまうことから、自己補償効果の評価が困難となるためである。最後に、p 型伝導性を得ることを目的とし、得られた N ドーピング条件を用いて N ドープ ZnMgO を成長し、その表面形態とキャリア濃度に関して評価を行った。また、N ドーピングの効果を確認するため、発光デバイスの試作評価を行った。

2. 2 結晶成長および評価方法

2. 1 で述べた試料は分子線エピタキシ (MBE) 法により成長した。MBE 法は超高真空下で成長を行う製法であるため、ZnO への不純物混入を極限まで抑えることが可能である。成長を行うための基板は、水熱合成法で作製された ZnO (0001) 基板 (東京電波製) の (0001) を $[1\bar{1}00]$ (m 軸) 方向に 0.5° 傾けて研磨したもの (三菱化学製) を用いた。結晶の成長温度は 700°C から 850°C の範囲で行った。ZnO の成長には、クヌーセンセルから供給した Zn (原料純度 6N) と、プラズマセルから供給した O ラジカル (原料純度 6N) を用いた。ZnMgO の成長にはこれらに加えて、Mg (原料純度 6N) を用い、N ドーピングには 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。

成長した結晶の表面形態は、原子間力顕微鏡 (AFM, SII 製 E-sweep) により観察した。キャリア濃度は、電解液である水酸化カリウムをショットキー電極として用いた容量 - 電圧測定 (ECV, Nanometrics 製 ECV-Pro) から算出した。N ドーピングした試料の N 原子濃度の評価には、二次イオン質量分析 (SIMS, Physical Electronics 製 PHI 6650) を用いた。発光特性の評価は分光器 (HORIBA Jobin Yvon 製, Triax-180) と液体窒素冷却の CCD 検出器 (HORIBA Jobin Yvon 製, CCD-3000) により測定した。

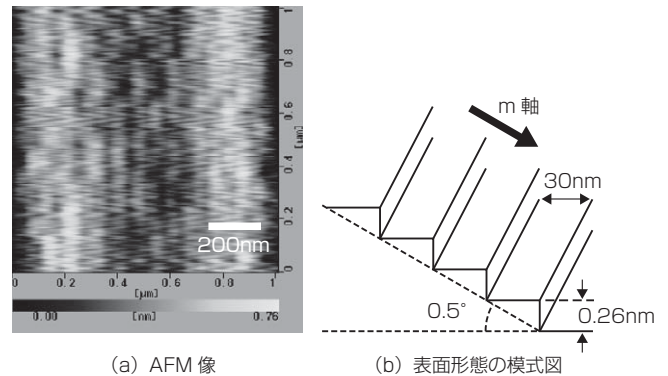


図 1 アンドープ ZnMgO の AFM 像
Fig. 1. AFM image of undoped ZnMgO film.

3. ZnMgO による残留電子低減検討

従来、ZnMgO を用いた検討では Mg 組成の変化によるバンドギャップエンジニアリングに研究の重点が置かれ、残留電子濃度低減の検討はされておらず、残留電子濃度は 10^{17} cm^{-3} 台の高い値が報告されてきた¹⁾。しかしながら、近年、結晶成長プロセスを改善した ZnMgO において $1.0 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 程度の残留電子濃度を実現したという報告があり²⁾、ZnMgO による残留電子濃度低減に注目が集まっている。われわれは、MBE 法によりアンドープ ZnMgO を成長し、その表面形態と残留電子濃度の評価を行った。

図 1 はアンドープ ZnMgO の AFM 像とその模式図である。アンドープ ZnMgO はステップとテラスから構成される表面形態を示した。このステップの高さは 0.26 nm 程度であることから、ZnMgO の 1 原子層に対応していると考えられる。また、ステップ高さから得られる ZnMgO 表面の傾斜角は 0.5° であり、ZnO 基板の傾斜角に一致している。本結果は、ZnMgO がステップフロー成長していることを示して

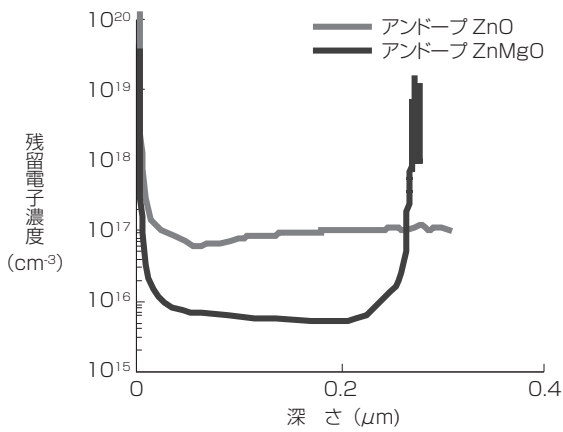


図2 アンドープ ZnO とアンドープ ZnMgO のキャリアプロファイル
Fig. 2. Carrier profiles of undoped ZnO film and undoped ZnMgO film.

おり、結晶欠陥や不純物が抑制されていると考えられる。

図2はアンドープ ZnMgO とアンドープ ZnO の ECV から得られたキャリアプロファイルである。アンドープ ZnO では $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ あった残留電子濃度が、アンドープ ZnMgO では $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ にまで低減できている。これは ZnMgO による残留電子抑制の効果であると考えられる。

4. 自己補償効果を抑制した N ドーピング

本章では、自己補償効果を抑制できる N ドーピング条件の探索を目的とし、N ドーピング時の成長温度に対する表面形態の変化とキャリア濃度の相関性を評価した結果について示す。

図3は成長温度を変化させて成長した N ドープ ZnO の AFM 像である。成長温度のもっとも低い 700 °C では多数のピットが存在する表面形態となった。この成長温度では供給原子のマイグレーションが十分に起こらず、結晶が島状に成長することで結晶欠陥が発生し、ピットが生じたと考えられる。いっぽう、750 °C 以上の成長温度では、供給原子のマイグレーションが促進され、結晶の m 軸方向に 0.5 ° 傾いたステップとテラスから構成される表面形態を示した。しかしながら、850 °C においてはテラス幅が不均一となった。これはマイグレーションが過剰となり、供給原子がステップを乗り越えたためと考えられる。これらの結果から、表面形態は供給原子のマイグレーションにより影響を受け、整列したステップとテラスから構成される表面形態は、ステップフロー成長が生じる適切な成長温度においてのみ形成されると考えられる³⁾。

図4は SIMS による N 原子濃度測定結果と ECV から得られたキャリア濃度の成長温度依存性である。ECV の結果、成長した N ドープ ZnO はすべて n 型の

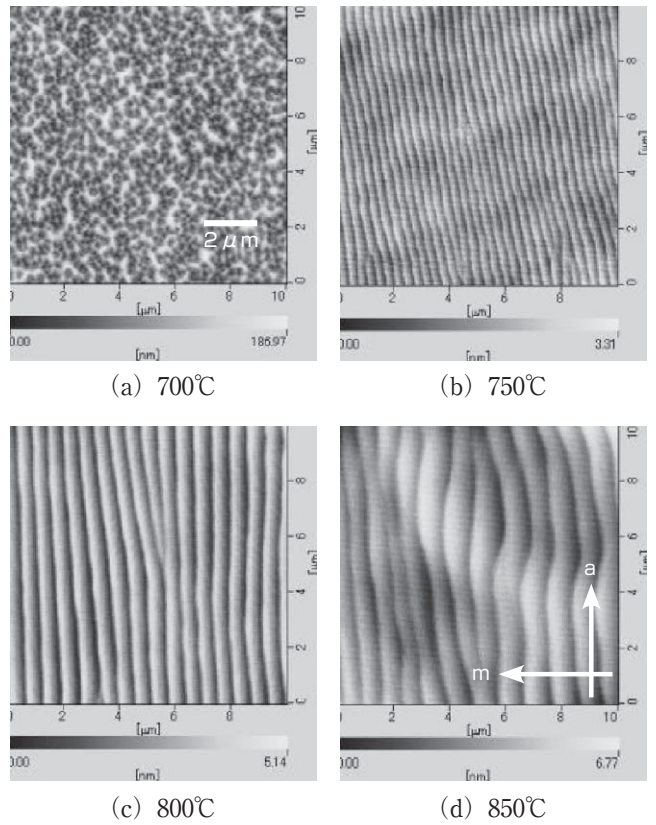


図3 成長温度の異なる N ドープ ZnO の AFM 像
Fig. 3. AFM images of nitrogen-doped ZnO films with different growth temperatures.

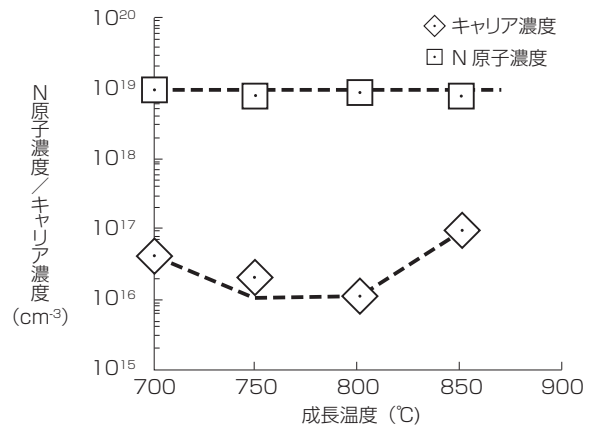
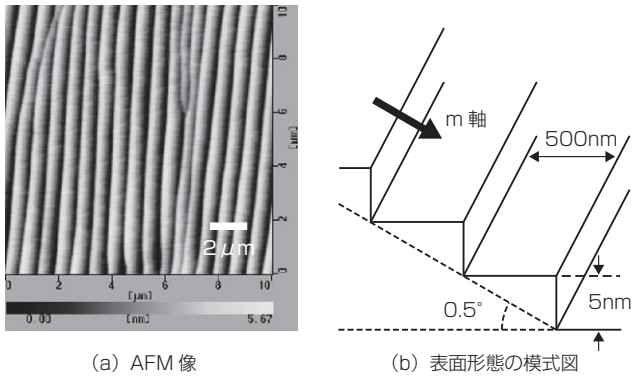


図4 N ドープ ZnO における N 原子濃度とキャリア濃度の成長温度依存性
Fig. 4. Temperature dependence of nitrogen concentration and carrier concentration in the nitrogen-doped ZnO films.

伝導性を示したものの、キャリア濃度は 10^{16} cm^{-3} 台であり、図2で述べたアンドープ ZnO よりも低下していることが確認された。成長温度に対するキャリア濃度の変化を見ると、750 °C から 800 °C の範囲でキャリア濃度がもっとも低くなり、700 °C と 850 °C では高くなる傾向にある。SIMS の結果、N ドーピング量は成長温度にかかわらず、 $8.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度とほぼ一定であることから、700 °C および 850 °C で成長した N



(a) AFM 像

(b) 表面形態の模式図

図 5 N ドープ ZnMgO の AFM 像

Fig. 5. AFM image of nitrogen-doped ZnMgO film.

ドープ ZnO のキャリア濃度の増加はドーピング時の自己補償効果によるものと考えられる。いっぽう、750 °C から 800 °C の成長温度範囲では、N ドーピング時の自己補償効果が抑制されていると考えられる。

以上の結果から、750 °C から 800 °C の成長温度範囲で成長した N ドープ ZnO は、整列したステップとテラスから構成される表面形態を示し、N ドーピングにおける自己補償効果が抑制されていることが明らかになった。

5. p 型化を目指した N ドープ ZnMgO の成長と評価

4 章では、N ドーピングにおける成長温度に着目し、自己補償効果を抑制できる N ドーピング条件を見出した。本章では、この N ドーピング条件を用いて N ドープ ZnMgO を成長し、p 型化を目指した。

図 5 は成長した N ドープ ZnMgO の AFM 像とその模式図である。成長条件を最適化した結果、4 章の N ドープ ZnO と同様の整列したステップとテラスからなる表面形態を得ることができた。これは、ステップフロー成長によって結晶欠陥や不純物が抑えられた結果と考えられ、N ドープ ZnMgO においても自己補償効果の抑制が期待できる。

図 6 は N ドープ ZnMgO とアンドープ ZnMgO のキャリアプロファイルである。N ドープ ZnMgO は n 型の伝導性を示したものの、アンドープ ZnMgO と比べて $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度減少が確認できた。このキャリア濃度減少は、ドーピングした N が有効なアクセプタとして働いた結果であると考えられる。

また、ZnO 基板上にアンドープ ZnO を 50 nm 成長した後、本検討で得られた N ドープ ZnMgO を成長させたシングルヘテロ構造を作製し、発光デバイスの試作評価を行った。図 7 は作製したシングルヘテロ構造の発光スペクトルである。400 nm の鋭いピークはバンド端近傍からの発光と推察しており、バンド端近傍の発光が支配的な発光スペクトルを実現できている。なお、550 nm 近傍の広いピークは ZnO 基板に含まれ

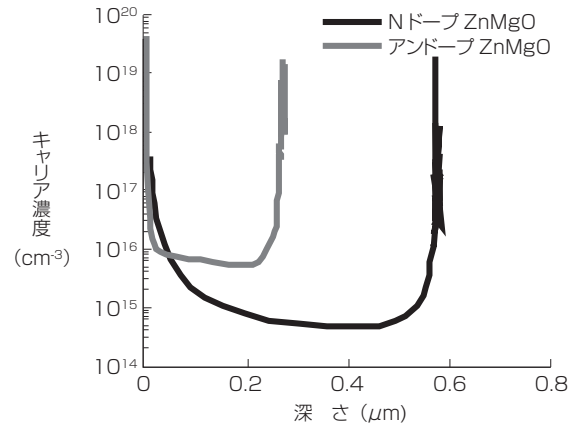
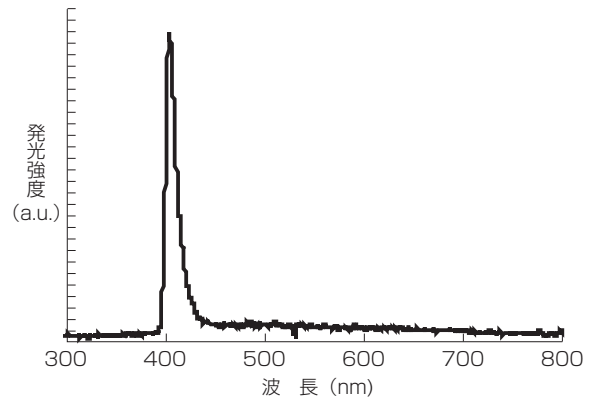


図 6 アンドープ ZnMgO と N ドープ ZnMgO のキャリアプロファイル

Fig. 6. Carrier profiles of undoped ZnMgO film and nitrogen-doped ZnMgO film.

図 7 シングルヘテロ構造の電流注入発光スペクトル
Fig. 7. Electroluminescence spectrum of single heterostructure.

る欠陥や不純物に起因する発光と考えられ、ZnO 基板と N ドープ ZnMgO との間に成長するアンドープ ZnO の膜厚を増すことで抑制することが可能である⁴⁾。

以上の結果より、自己補償効果を抑制した N ドープ ZnMgO において、N が有効なアクセプタとして働いていることを確認することができた。しかしながら、作製した N ドープ ZnMgO では p 型伝導性が得られなかったことから、実用的な発光デバイス実現のためにはアクセプタの働きを高め、正孔濃度を向上させる必要がある。

6. 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 および ZnMgO の結晶成長を行った。結晶欠陥や不純物を抑制した ZnMgO において、 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ という低残留電子濃度を達成した。自己補償効果を抑制した N ドープ ZnMgO では、n 型伝導性ではあったものの、アンドープ ZnMgO よりも低いキャリア濃度を得ることができ、N が有効なアクセプタとして働い

ていることを確認した。このNドープZnMgOを用いたシングルヘテロ構造において、電流注入によるバンド端近傍からの発光を観測することができた。今後は、正孔濃度向上の検討を行うとともに、発光効率の向上を目指したデバイス構造の作製に着手し、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) D. Y. Jiang, J. Y. Zhang, K. W. Liu, C. X. Shan, Y. M. Zhao, T. Yang, B. Yao, Y. M. Lu, and D. Z. Shen : "Properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films sputtered in different gases", Appl. Surf. Sci., Vol. 254, p.2146, 2008
- 2) S. Akasaka, K. Nakahara, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki : "Mg_xZn_{1-x}O Films with a Low Residual Donor Concentration ($<10^{15} \text{ cm}^{-3}$) Grown by Molecular Beam Epitaxy", Appl. Phys. Express., Vol. 3, p.071101, 2010
- 3) K. Omichi, R. Morohashi, Y. Kaifuchi, Y. Terada, A. Yoshikawa : "Proposal of High Temperature MBE for High Quality Nitrogen Doped ZnO Growth", 6th International Workshop on ZnO and Related Materials, 2010
- 4) K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takamizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki : "Nitrogen doped $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates", Appl. Phys. Lett., Vol. 97, p.013501, 2010