

[ZnO p-i-n ホモ接合発光ダイオード ～安価な紫外光源の実現を目指して～]

東北大学大学院 理学研究科化学専攻 博士後期課程 3年 (金属材料研究所)

塚崎 敦

1. はじめに

GaN を用いた青色発光素子が 20 世紀末に実用化され、半導体素子で光の 3 原色を表現することが可能になったため、現在では大画面フルカラーディスプレイや信号機などに広く利用されている。さらに、青色だけではなく、紫外線領域の電流注入型半導体発光デバイスが実現されれば、可視光領域の光を励起する光源としても利用できるため、蛍光灯の置き換えが期待される。現状の青色 LED をベースとする白色 LED では演色性に問題があるため、GaN を用いた発光ダイオード(light-emitting diode : LED)では、さらなる短波長化と発光効率の向上を目指す研究が行われている。真空放電を利用して蛍光体を発光させる蛍光灯やブラウン管などに比べ、LED の発光効率は 2-10 倍程度に向上する。また、寿命の短い蛍光灯に比べ、半導体素子は半永久的に利用できるため、環境、コストの両面から見て有用と言える。そのため、半導体発光デバイスのさらなる短波長化や高効率化が望まれており、利便性の高い新しい光源として期待されている。

GaN を中心とした III-V 族窒化物以外にも紫外線領域の発光デバイス実現に向けた材料開発が行われており、バンドギャップ 3.37eV(波長約 370nm)の酸化亜鉛(ZnO)は一つの候補材料である。1997 年に高品質 ZnO 薄膜を用いた光励起実験において高効率紫外線発光が観測されて以来、注目を集めている。他の直接遷移型のワイドギャップ半導体に比べて、ZnO を用いる利点は多い。

- 1) 励起子束縛エネルギーが大きく(ZnO:60meV、GaAs:5meV、GaN:24meV)、励起子準位を介した発光再結合を利用することで高効率化が期待できる。
- 2) ZnO という材料自身が安価であり、環境調和性も高い。
- 3) バルク単結晶が市販されており、デバイス形成に有利である。
- 4) 量子サイズ効果発現のために必要なバンドギャップ制御が既に報告されている。

この 4 つの利点を生かした、安価かつ高効率な短波長発光デバイスの実現が期待され、ZnO 紫外発光ダイオード作製に向けた研究が盛んに行われている。

半導体発光ダイオードは、正孔供給層である p 型層と電子供給層である n 型層の pn 接合によって形成される。発光効率等の比較において、pn ヘテロ接合(母体材料が異なる pn 接合)より pn ホモ接合(母体材料が同じ pn 接合)であることが望ましい。そのため、同一半導体中の価電子をドナー(電子供与する不純物)もしくはアクセプタ(正孔供与する不純物)ドーピングによって制御することが、半導体発光ダイオードを作製するための重要な基盤技術となる。これまでに、ZnO ホモ接合発光ダイオードから明瞭な青色発光が実現されなかった理由は、再現性の良い p 型 ZnO を作製することが困難であったためである。ZnO は、

n 型伝導しやすく、強いイオン結合性に起因して自己補償効果(欠陥を生成してアクセプタを補償する効果)も強いため、p 型 ZnO 作製が困難であると言われてきた。

そこで本研究では、p 型化と ZnO ホモ接合発光ダイオードの実現を目的とした。

目的を実現するための手立ては、

- 1) 無添加 ZnO 薄膜の高品質化
 - ・バッファ層導入による 2 次元成長の促進
 - ・物性(光学特性や電気伝導特性)の改善を指標とした最適化
- 2) 自己補償効果の抑制
 - ・反復温度変調法の適用

である。p 型伝導を確認した後、pn ホモ接合を作製して発光ダイオード特性の評価を行う。

2. 薄膜作製手法 [レーザ分子線エピタキシ法による薄膜成長]

本研究では、ZnO 薄膜の作製にレーザ分子線エピタキシ法(Laser molecular-beam epitaxy : L-MBE 法)を用いた。L-MBE 法とは、パルスのエキシマレーザ(KrF や ArF など)を真空中に設置したターゲット(焼結体バルクや単結晶)に照射、瞬間的に蒸発させることによってプリカーサ(蒸着源)を供給する薄膜成長手法である。用いたのは波長 248nm、パルス照射時間 20ns の KrF エキシマレーザである。レーザによってターゲットから励起されたラジカル状態の金属元素や酸素、その結合体などが含まれている集合体をプルームと言う。

作製したい薄膜に不純物をドーピングして電子濃度制御やバンドギャップ制御を行う際には、ターゲット自体に不純物を混入したものを用いればよい。さらに、無添加ターゲットと添加ターゲットのそれぞれに照射するレーザパルスの比率を制御することにより、薄膜中の不純物濃度を制御することも可能である。ZnO にアクセプタとして窒素(N)をドーピングする際には、ガスソースからの供給が一般的であり、RF(radio frequency)ラジカル、ECR(electronic cyclotron resonance)プラズマや NO_x などが利用されている。

図 1 (a) に成長装置の概略図を示す。ZnO 単結晶をターゲットとして使用し、真空チャ

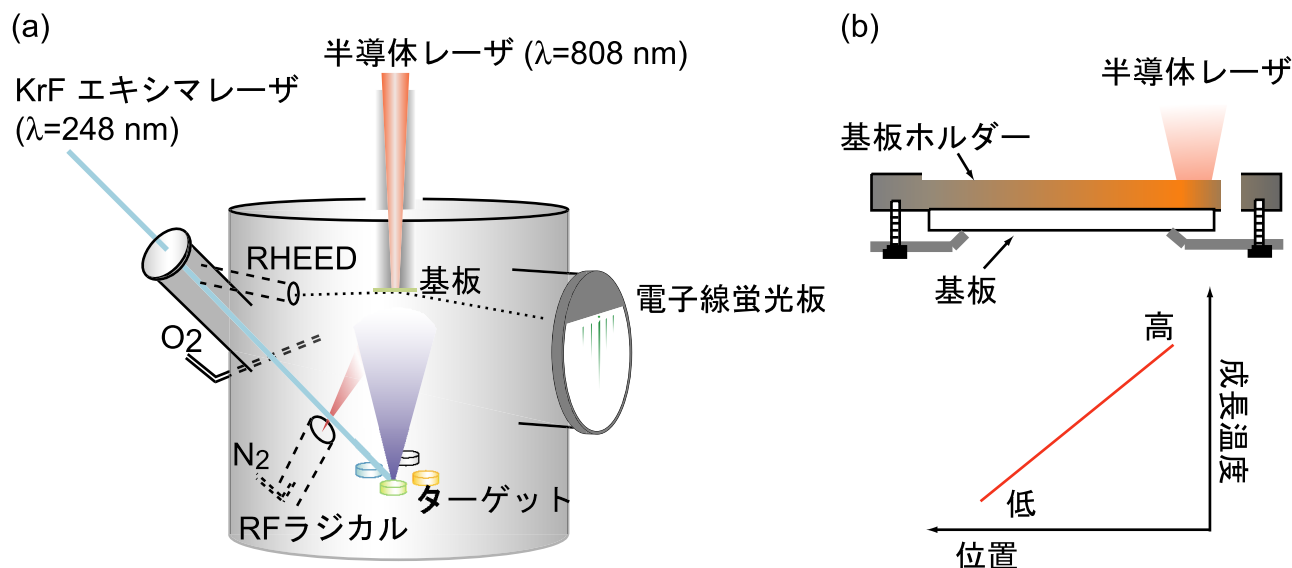


図 1 (a)成長装置模式図

図 1 (b) 成長温度傾斜法の概念図

ンバー中の酸素雰囲気をごスリークバルブによって調整して成長を行った。アクセプタに窒素を選択し、RF ラジカルを用いて原子状窒素として供給した。成長温度制御に半導体レーザー($\lambda=808\text{nm}$)を利用することで、成長温度傾斜法、反復温度変調法を実現している。図 1(b)に基板加熱機構の模式図を示し、成長温度傾斜法を説明する。集光したレーザーを基板ホルダの一端に照射することで温度に位置依存性をもたせ、基板表面の成長温度に連続的な傾斜をつけるコンビナトリアル手法の一つである。コンビナトリアル手法とは、条件の異なる試料を同一基板上に一度の実験で一括合成し、一括評価することで材料探索の高速化を行う手法である。この手法を用いることにより、成長温度を除く他の実験条件については全て同じと考えられる試料が作製され、成長温度についてのみ変化した系統的な結果が一度の実験から得られる。

3. 薄膜の高品質化 [バッファー層導入による 2 次元成長の促進]

III-V 族化合物半導体の発光デバイスは、殆どの場合ホモエピタキシによって作製される。作製したい薄膜と基板が同じ材料であるホモエピタキシでは、界面の転位や格子欠陥がほとんど無く、良質な界面を有するデバイスが作製される。当然のことながら、ホモエピタキシを行うためには薄膜材料と同じ 0.5mm 程度の厚みを持った基板が必要となる。現時点での ZnO 単結晶基板は、基板表面処理技術などに問題があり、高品質薄膜作製には利用できない、と考え、本研究では ZnO 薄膜成長に格子不整合 0.09% の ScAlMgO_4 (SCAM) 基板を用いた。ZnO 薄膜中の結晶欠陥を低減するため、SCAM 基板上に直接堆積された as-grown ZnO 薄膜に熱処理を施し、バッファー層として利用することを考えた。バッファー層上の ZnO 薄膜は擬ホモエピタキシとして成長されるため、高品質化が期待される。

まず、SCAM 基板上に ZnO 薄膜を 650°C 、酸素 $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 雰囲気において成長する。薄膜表面形状を原子層平坦にするために成長チャンバー中で 1000°C 、酸素 1mTorr 雰囲気下で熱処理を行った。熱処理後の AFM 像には、ZnO 結晶格子の $1/2$ に起因する 0.26nm のステップが観測される。ZnO の結晶格子における c 軸長は 0.52nm であり、 0.26nm は電荷中性が整った $1/2$ 原子ユニットになっている。このステップは $10\mu\text{m}$ 中に一つしか観測されず、数十 μm 内に一つあるかないかである。そのような広いテラス幅が実現されるのは、SCAM 基板の劈開面を用いているためである。

そのような原子層平坦面を有するバッファー層上に再度 ZnO 薄膜を成長する。成長初期段階において反射高速電子線回折 (reflection high-energy electron diffraction : RHEED) の強度振動を観測した。Layer-by-layer モードの RHEED 強度振動は 950°C で最も長く観測され、振動を持続したまま $1\mu\text{m}$ 堆積される。図 2 に

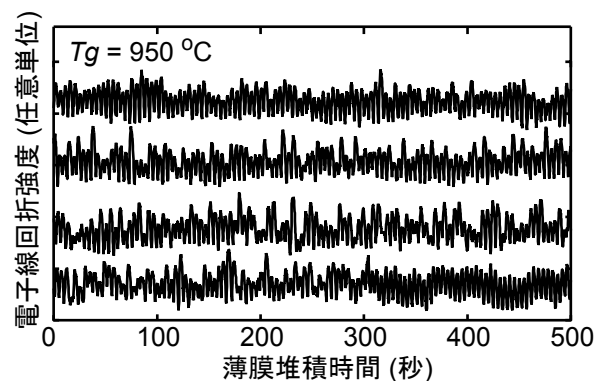


図 2 チャンバー中熱処理 ZnO バッファー層上 undoped ZnO 薄膜作製時の RHEED 振動

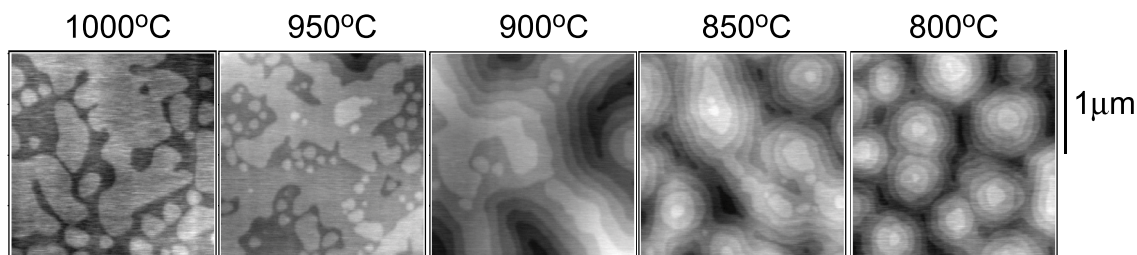


図3 表面形状の成長温度依存性

持続する RHEED 強度振動のうち 100nm 程度の初期過程を示す。1つの振動が ZnO 結晶格子の 1/2 である 0.26nm おきに層状成長していることを示している。図3にバッファ層上に異なる成長温度で約 1 μ m 堆積された ZnO 薄膜の AFM 像を示す。ZnO 薄膜は成長温度傾斜法を用いて作製されており、図3に示した AFM 像は同一基板上的異なる位置の表面形状を観測した結果である。1000 $^{\circ}$ Cの表面形状では、1 μ m 堆積中に常に表面平坦性を回復しながら成長し、原子拡散が促進されたことが示唆される。また、表面形状の成長温度依存性を見ると、1000 $^{\circ}$ Cでの2層のテラスと1ステップで構成される表面から徐々にステップ数が増加し、800 $^{\circ}$ Cでのハニカム状表面へと変化しており、表面における原子拡散が成長温度によって変化することを反映した表面形状となっている。テラス幅が徐々に狭くなっていることから、成長表面における原子拡散が成長温度に強く依存することが示唆される。このように高温で2次元成長が促進された試料において、電気特性などの物性値における改善が期待される。

そこで、次に ZnO 薄膜の電気特性評価を行った。図4に様々な下地上に堆積された無添加(non-doped) ZnO 薄膜の室温における移動度と電子濃度の関係を示す。Sapphire 上 ZnO 薄膜の電子濃度(on sapphire:▲)が多く、移動度が低い。また、熱処理を行うことによって電子濃度が増加する。SCAM 上 ZnO 薄膜の結果(on SCAM:○)では、sapphire 上試料の結果に比して電子濃度が減少し、移動度も向上している。Mg_{0.06}Zn_{0.94}O buffer 上 ZnO 薄膜の結果(on buffer:●)においては SCAM 上の結果に比べ、移動度の向上が観測された。ここで、ZnO バッファ層ではなく、半絶縁性の Mg_{0.06}Zn_{0.94}O バッファ層を適用した理由は、ZnO バッファ層が電気伝導性を有してバッファ層上 non-doped ZnO 薄膜の電気特性評価に影響を与えるためである。また、on buffer の結果は同一基板上的結果であり、975 $^{\circ}$ C付近で作製された試料が最も高い移動度を示した。

Hall 効果測定によって見積もられる電子濃度を簡略的に考えると、室温においてドナーとアクセプタが全て活性になった状態では、

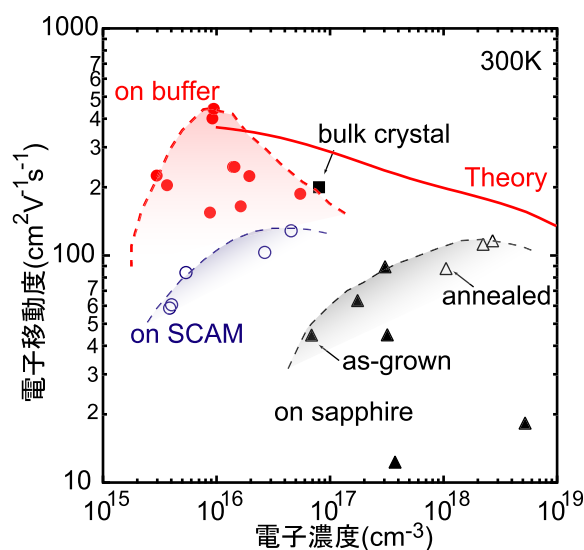


図4 室温における ZnO 薄膜の電子移動度と電子濃度の関係

$n=N_D-N_A$ と表記できる。Non-doped ZnO 薄膜において、 N_D となる候補は Ga などのドナー型不純物やドナー型欠陥である V_O 、 Zn_i であり、 N_A となる候補は N などのアクセプタ型不純物やアクセプタ型欠陥 V_{Zn} 、 O_i である。ある濃度の不純物が薄膜中に含まれ、活性となっていることを仮定すると、不純物濃度より電子濃度が少ない場合は、アクセプタ型欠陥を含んでいると考えられる。そのため、残留キャリア濃度が少ないことを以て、一義的に結晶が高品質であるとは言えない。逆に不純物を殆ど含んでいないことを仮定すると、少ない残留キャリア濃度は高品質、低欠陥密度を示す指標となる。また、不純物や欠陥は電子を散乱するため、移動度を低下させる。そのため、図 4 に示した結果において、電子濃度の低減に伴って移動度が向上していることは妥当な結果と考えられる。また、この傾向は計算によって見積もった理論式(Theory)と良い一致を示している。この結果から、移動度の向上及び電子濃度の低減は、バッファ層の導入による結晶欠陥の低減を示す結果と言える。

4. p 型 ZnO の実現 [反復温度変調法の提案]

上記で得られた結晶欠陥の少ない non-doped ZnO 結晶を基礎に p 型伝導性の発現を目指した N ドーピングを行う。ZnO 薄膜中に RF ラジカルを用いて N を供給してドーピングを試みた。薄膜中空素濃度は成長温度に強く依存し、低温成長においてのみ高濃度ドーピングが可能であった。これは表面再蒸発によるものと考えられる。しかし、3 章に示した通り、2 次元成長が最も促進され、結晶欠陥の少ない ZnO 薄膜が成長されるのは、高温 1000°C 成長であった。そのため、低温成長で N をドーピングすると、電子供与型の結晶欠陥が多く、p 型伝導性発現を妨げられる。このジレンマを解決するため、反復温度変調法を考案し適用した。反復温度変調法は、高濃度窒素ドーピングのための低温成長層と高温熱処理及び表面平坦性回復層としての高温成長層を積層していくことによって、高品質な窒素ドープ薄膜の作製を目指す手法である。さらに、常に原子層平坦な表面に窒素ドーピング層を堆積することと、低温成長層を高温熱処理することによって、自己補償効果を抑制する目的がある。

基板加熱機構に半導体レーザを用いると、引加電流量を変化させることによって、短時間での加熱、冷却を繰り返すことが可能である。図 5(a)に成長温度の時間推移を示し、(b)

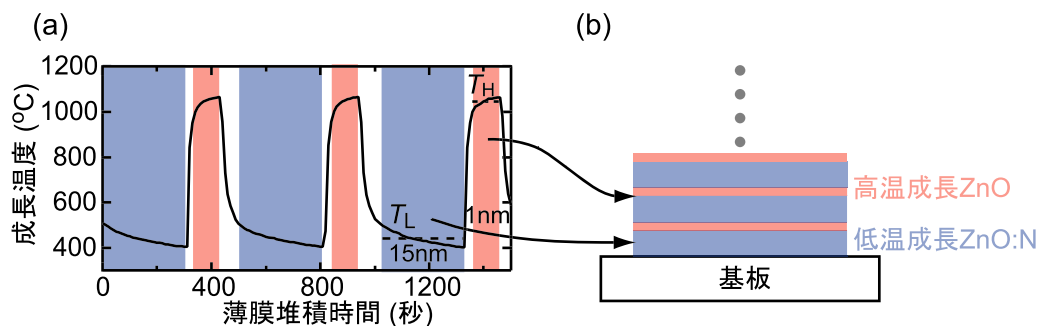


図 5 (a)成長温度変調法による薄膜堆積時の成長温度履歴と(b)堆積される試料イメージ

に変調法を用いて作製される窒素ドープ薄膜のイメージ図を示す。成長温度は成長開始温度と成長終了温度の平均と定義して、図中に T_H 、 T_L と表記している。まず、低温成長を行って高濃度 N ドーピングを行う(青色領域)。次に、高温へ加熱し 400°C から 1000°C まで約 30 秒で上昇させる(白色領域)。そして、 1nm の高品質薄膜成長を行い、表面平坦性を回復する(赤色領域)。高温から低温へと成長温度を変化させる場合、レーザー引加電流をほぼゼロとして自然冷却する。

T_H 、 T_L とともに、レーザー引加電流と温度変化時間を変化させることによって任意に制御することが可能である。そのため、 T_L や低温成長層の膜厚を変えることによって、薄膜中の N 濃度を制御できる。図 6 に 10^{19}cm^{-3} 窒素ドープされた ZnO 薄膜の AFM 像を示す。図 6(a) は成長温度一定で作製された試料、(b) は変調法を適用した試料である。(a) に示された、均一低温成長窒素ドープ薄膜の表面形状は粒状の粗い表面形状を有している。それに対し、変調法を適用すると、原子層平坦なテラスをベースに 0.26nm ステップを有するアイランドが形成されており、高い平坦性が示されている。この点から反復温度変調法の効果が見られる。

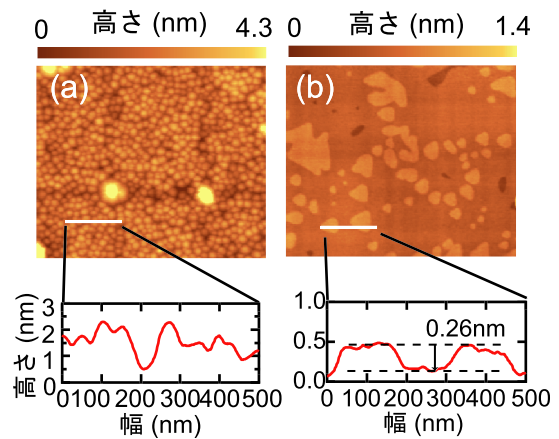


図 6 (a)成長温度一定制御と(b)反復温度変調法において作製された ZnO:N 薄膜(500nm)の AFM 像

図 6 に 10^{19}cm^{-3} 窒素ドープされた ZnO 薄膜の AFM 像を示す。図 6(a) は成長温度一定で作製された試料、(b) は変調法を適用した試料である。(a) に示された、均一低温成長窒素ドープ薄膜の表面形状は粒状の粗い表面形状を有している。それに対し、変調法を適用すると、原子層平坦なテラスをベースに 0.26nm ステップを有するアイランドが形成されており、高い平坦性が示されている。この点から反復温度変調法の効果が見られる。

変調法を用いて作製された ZnO:N 薄膜の Hall 効果測定の結果を図 7 に示す。内挿図はホール抵抗の磁場依存性である。正孔濃度は $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ であり、正孔移動度は $8\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。温度依存性の評価を行ったが、室温以下の温度領域においては高抵抗化するため、 $300\text{--}350\text{K}$ において行った結果を示す。この結果を用いて以下の式から活性化エネルギーを算出すると、

$$p = (N_A/N_D - 1) g_1/g_0 N_V \exp(-E_A/k_B T)$$

$\{N_V = 2(2pmhk_B/h^2)^{3/2}$: 価電子帯有効状態密度, k_B : ボルツマン定数, h : プランク定数, m_h 正孔有効質量 $0.9m_0$ (m_0 : 自由電子質量)}

100meV と算出された。これは、補償の効果を含めて見積もられた結果である。薄膜中に含まれるドナーとアクセプタの比率である、 N_D/N_A 比が 0.8 と見積もられた。これは、 $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ドーピングされている窒素のうち、アクセプタとして実際に活性化されている濃度が非常に少ないことを示唆している。この結果は、現時点においても N ドープ ZnO

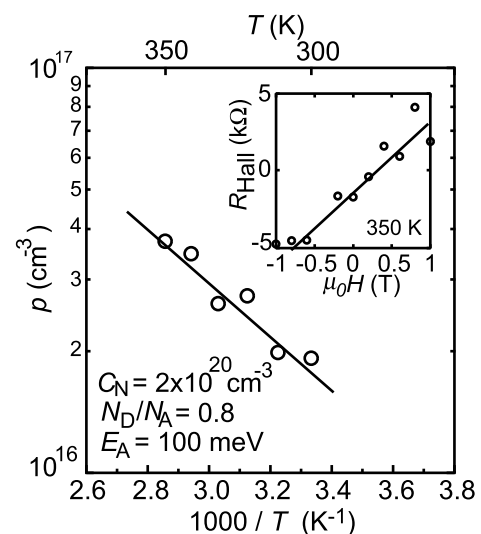


図 7 正孔濃度の温度依存性及び(内挿図)ホール抵抗の磁場依存性

薄膜中の正孔が格子間酸素などの欠陥によって補償されているものと思われる。今後、更なる実験条件の最適化を行うことによって、結晶中のドナー型欠陥の低減もしくはアクセプタとして活性な窒素濃度を増大する必要があると考えられる。

今回、成長温度変調法を p 型 ZnO 作製に適用したが、この手法は今後様々な材料に対して適用できると考えている。例としては、最適成長温度の異なる材料を組み合わせた超格子構造の作製や高温成長では析出の起こる材料に適用して、低温高濃度ドーピングと高温熱処理による結晶品質の改善、といったことが考えられる。今後、応用範囲を広げるためには温度変調の制御性をより高めることが重要と考えている。

5. ZnO ホモ接合発光ダイオードからの青色発光

Hall 効果測定において、N ドープ ZnO 薄膜が p 型伝導性を有していることを確認できたため、ホモ接合発光ダイオードの作製を行った。SCAM 基板の上にバッファ層を準備し、電子供給層として Ga ドープ ZnO、発光層に non-doped ZnO、正孔供給層に N ドープ ZnO を堆積し、デバイス加工を行った。各層成長時、RHEED によって表面状態を観察し、平坦

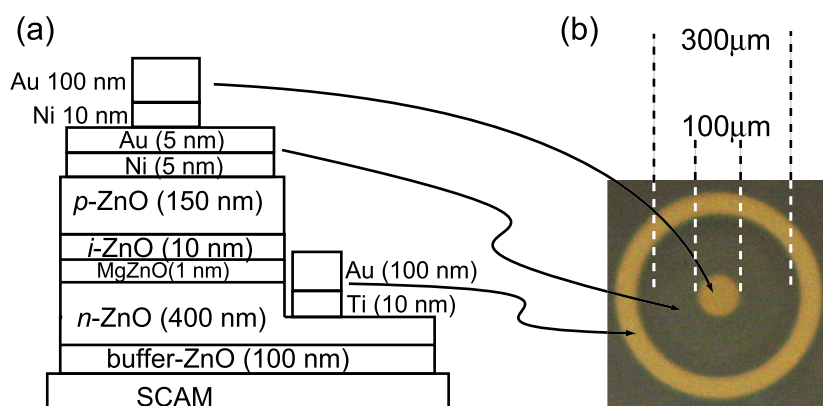


図 8 (a)試料構造と(b)デバイス加工後の試料写真

性が維持されていることを確認した。デバイス加工は、フォトリソグラフィ、イオンビーム蒸着、Ar イオンエッチングを行い、 $300\mu\text{m}\Phi$ のメサを形成した。図 8(b)に素子形状を示す。n 型電極にはリング状の Au(100nm)/Ti(10nm)、p 型電極には $100\mu\text{m}\Phi$ の Au(100nm)/Ni(10nm)と半透明な $300\mu\text{m}\Phi$ の Au(5nm)/Ni(5nm)をそれぞれ蒸着し、オーミック接触であることを確認した。p 型層に半透明な Au(5nm)/Ni(5nm)を形成した理由は、光取りだし効率の向上と高抵抗な p 型層への均一電界印加のためである。それら試料について、電流-電圧特性と電流注入発光の評価を行った。電流電圧特性に非線形性が観測され、立ち上がり電圧は 5.4V であった。ZnO のバンドギャップを考えると、約 3.3V がしきい値電圧となることが予想されるが、p 型層の抵抗成分や界面等の問題が起因して高くなっていると考えられる。電流印加時に青色の発光再結合が観測された。図 9 に直流電流を 3.6mA 引加した状態における写真を示す。図に示すとおり、透明電極領域から透過した明瞭な青色発光が観測された。さらに、電流密度によって発光強度が変化することについても確認で

きた。発光スペクトルは約 420nm と 500nm に発光ピークを示し、ZnO のバンドギャップである 3.37eV の発光は p 型 ZnO 層に自己吸収されていると考えられる。この結果は、発光再結合が主に p 型層で起こっていることを示唆している。今後、発光効率向上に向けた素子構造の最適化や正孔濃度の増大を行うことによって紫外線発光を実現することが課題である。

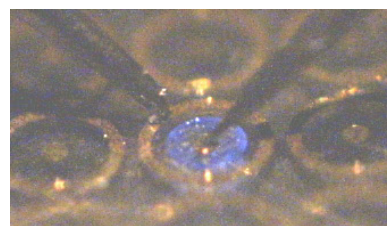


図 9 直流電流 3.6mA 引加時の発光写真

6. まとめと今後の展望

バッファ層の導入による 2 次元成長の促進によって non-doped ZnO 薄膜中の結晶欠陥が低減され、電気伝導特性が改善された。そして、結晶欠陥の少ない結晶を基にして、反復温度変調法を適用することにより ZnO の p 型化及び pn ホモ接合からの青色発光の観測に成功した。この結果は、低コスト、高効率な ZnO-LED の実用化を期待させる結果と考えられる。

本研究においては、L-MBE 法を用いたが、今後の実用化に向けては分子線エピタキシ法 (MBE 法) や有機金属化学蒸着法 (MOCVD 法) などの量産に向けた手法を検討する必要がある。また、水熱合成法で作製される安価な単結晶 ZnO 基板が利用できれば、素子作製プロセスの簡便にも繋がりコスト低減が期待できる。正孔濃度に増大によって発光効率や発光スペクトル形状などのデバイス特性が改善され、紫外発光が実現されれば、安価な白色 LED の実現が期待される。

謝辞

本研究は、筑波大学、静岡大学、東京工業大学との共同研究において行われ、有意義なディスカッションを頂きました。ここに感謝申し上げます。本研究を行うにあたり、御指導・御鞭撻を賜りました東北大学金属材料研究所の川崎雅司教授、大友明助手に心より感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) P. Yu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Communication*, **103**, 459 (1997).
- 2) D. M. Bagnell, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, *Applied Physics Letters*, **70**, 2230 (1997).
- 3) K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *Semiconductor Science Technology*, **20**, S49 (2005).
- 4) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Semiconductor Science Technology*, **20**, S78 (2005).
- 5) H. Koinuma, and I. Takeuchi, *Nature Materials*, **3**, 429 (2004).

- 6) A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Applied Physics Letters*, **75**, 2635 (1999).
- 7) S F Chichibu, A Uedono, A Tsukazaki, T Onuma, M Zamfirescu, A Ohtomo, A Kavokin, G Cantwell, C W Litton, T Sota and M Kawasaki, *Semiconductor Science Technology*, **20**, S67 (2005).
- 8) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, S. Yoshida, M. Kawasaki, C.H. Chia, T. Makino, Y. Segawa, T. Koida, S. F. Chichibu, and H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, **83**, 2784 (2003).
- 9) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature materials*, **4**, 42 (2005).