SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

シリコン基板上ZnOエピタキシャル薄膜の成長と発光特性

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 三宅, 亜紀 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1416

氏名・(本籍)	三　宅　亜　紀 (岐阜県)
学位の種類	博　士　(工　学)
学位記番号	工博甲第　246　号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科　電子応用工学
学位論文題目	**シリコン基板上 ZnO エピタキシャル薄膜の成長と発光特性**
論文審査委員	(委員長) 教授　桒原　弘　　教授　小林　健吉郎 教授　田部道晴　　教授　中西　洋一郎

論文内容の要旨

現在、情報の高密度記録など様々な分野で紫外発光デバイスの開発が強く望まれている。ZnO は禁制体幅 3.37eV を持つ直接遷移型ワイドギャップ半導体であり、その励起子束縛エネルギーが 60meV と大きく、励起子が室温で安定に存在できる。高品質 ZnO は紫外線や電子線による励起によって、室温で 3.3eV 付近に強く鋭い励起子発光を持つことが知られ、紫外発光デバイス材料として注目を集めている。現在の半導体発光デバイスは電子-正孔の再結合遷移による発光であり、励起子による発光デバイスが実現できれば低しきい値で高効率のデバイスが実現できる。

本研究では、このように有望な紫外発光材料である ZnO の Si 上への高品質薄膜作製を試みた。高品質 ZnO 膜の多くは、六方晶系の酸化物であるサファイア基板上へのヘテロエピタキシャル成長によって作製される。しかしサファイア基板は高価、絶縁性である。これに対し Si 基板は、現在のエレクトロニクス分野において広く用いられている材料であり、導電性の制御が可能で、素子の電極としても利用できることから、Si 上への高品質 ZnO 膜の作製は極めて重要である。しかし、Si 基板上への高品質 ZnO 膜の作製は、成長時に基板の酸化が起こり、ZnO がエピタキシャル成長しないことから困難であった。この基板酸化の抑制のため、ZnO と同じ正四面体構造を持ち、Si 基板上にエピタキシャル成長が可能な ZnS をバッファ層として用いて Si 基板上への ZnO エピタキシャル膜の作製を試み、これに成功した。作製した ZnO 膜は、XRD 測定から Si(111)基板に対し、強く c 軸配向していることがわかった。RHEED 観察からは ZnO 蒸着時の基板温度が400℃、600℃の場合にエピタキシャル成長することがわかり、熱処理によって結晶性の向上が認められた。作製した膜からは低温での PL 測定において紫外域の発光が確認できたが、室温での測定では可視発光が非常に強く、これは酸素空孔によるもので、化学量論組成の不十分な膜であることを示している。

さらに高品質な ZnO 膜の作製を目指しバッファとして用いた ZnS エピタキシャル膜を積極的に

酸化することによってZnO膜の作製を試みた。作製した膜はc軸配向を示し、RHEED観察からエピタキシャルZnO膜が形成されていることがわかった。またこの反応は、酸化によって硫黄が酸素に置換されると同時に、結晶転移が起こり、膜表面から膜内部へとZnOのエピタキシャル膜の形成が進行することがわかった。酸化法によるZnO膜作製において、紫外発光が強くなる最適条件を、ZnS蒸着時の基板温度、熱処理時の雰囲気、温度、時間に対して検討を行った。その結果、強い紫外発光が得られるZnO膜の作製条件としては、ZnS蒸着時の基板温度は270℃から300℃、熱処理時の雰囲気は酸素中、温度は720℃前後で、約5時間程度の長時間の熱処理が必要であることがわかった。これにより、紫外と可視発光の積分強度比が1～2となるような膜が作製できた。しかしAES測定から長時間の酸化によってZnOとSi基板との間に界面層が形成されることが確認された。断面TEM観察によって膜の構造はZnO層/粗なZnO層/Si酸化層/Si基板となっていることがわかった。

酸化法によるZnO膜作製はほとんど行われていないため、反応の詳細を知るために熱力学的考察及び実験を行った。これにより、ZnSからZnOへの反応は、中間生成物を作ることなく、一段階で進むことがわかった。また、酸化反応は発熱反応であり、730℃付近で急峻に反応が進行することがわかった。

さらに発光デバイス化にむけて、ZnO膜の伝導性の制御と多層膜化を試みた。伝導性の制御としては、3族元素のAl及びGaをドーパントとするn型ZnO膜の作製を行った。ドーピング方法としては、ZnSペレットにドーパントをあらかじめ仕込んでおき、蒸着、酸化を行ってZnO:M(M=Al,Ga)の作製を行うというものである。作製した膜はZnO:Al(0.1at%)膜が、結晶性、発光特性において優れており、電気特性においても低抵抗化され、n型を示した。添加量の増加によって結晶性、発光特性が悪化し、電気特性の改善も見られなかったことから、ドーパント濃度に伴って有効キャリアが増加するとは言えず、GaはAlに比べて抵抗が高く、有効キャリアになりにくいことがわかった。

多層膜化としては、酸化法により作製したZnO膜上にパルスレーザー堆積(PLD)法によってホモエピタキシャル成長を試み、成功した。Overgrowthに影響を及ぼす要因は、膜の平坦性であることがわかった。比較的平坦なZnO膜を用いて行ったホモエピタキシャル成長では、結晶性の向上及び発光特性の改善が見られた。また、overgrowthによって表面が粗くなる傾向が見られた。

以上、本研究はSi上の紫外発光デバイスの形成が可能であることを示唆するものである。

論 文 審 査 結 果 の 要 旨

現在、情報の高密度記録など様々な分野で紫外発光デバイスの開発が強く望まれている。ZnO は禁制帯幅3.37eV を持つ直接遷移型ワイドギャップ半導体であり、その励起子束縛エネルギーが60meV と大きく、励起子が室温で安定に存在できる。高品質ZnO は紫外線や電子線による励起によって、室温で3.3eV 付近に強く鋭い励起子発光を示すことが知られ、紫外発光デバイス材料として注目を集めている。現在の半導体発光デバイスは電子-正孔の再結合遷移による発光によるものであり、励起子による発光デバイスが実現できれば低しきい値で高効率のデバイスが実現できる。

本研究では、このように有望な紫外発光材料である ZnO のシリコン上への高品質薄膜作製を試みた。高品質ZnO膜の多くは、六方晶系の酸化物であるサファイア基板上へのヘテロエピタキシャル成長によって作製される。しかしサファイア基板は高価、絶縁性である。これに対しシリコン基板は、現在のエレクトロニクス分野において広く用いられている材料であり、安価で且つ導電性の制御が可能で、素子の電極としても利用できることから、シリコン上への高品質ZnO膜の作製は極めて重要である。しかし、シリコン基板上への高品質ZnO膜の作製は、成長時に基板の酸化が起こり、ZnO がエピタキシャル成長しないことから困難であった。この基板酸化の抑制のため、ZnO と同じ正四面体構造を持ち、シリコン上にエピタキシャル成長が可能な ZnS をバッファ層として用いてシリコン上への ZnOエピタキシャル膜の作製を試み、これに成功した。RHEED観察からは ZnO蒸着時の基板温度が400℃、600℃の場合にエピタキシャル成長することがわかり、熱処理によって結晶性の向上が認められた。作製した膜からは低温での PL測定において紫外域の発光が確認できたが、室温での測定では可視発光が非常に強く、これは酸素空孔によるもので、化学量論組成の不十分な膜であることを示している。

さらに高品質な ZnO膜の作製を目指しバッファとして用いた ZnSエピタキシャル膜を積極的に酸化することによって ZnO膜の作製を試みた。作製した膜は c軸配向を示し、RHEED観察からエピタキシャル ZnO膜が形成されていることがわかった。またこの反応は、酸化によって硫黄が酸素に置換されると同時に、結晶転移が起こり、膜表面から膜内部へと ZnO のエピタキシャル膜の形成が進行することがわかった。酸化法による ZnO膜作製において、紫外発光が強くなる最適条件を、ZnS蒸着時の基板温度、熱処理時の雰囲気、温度、時間に対して検討を行った。その結果、強い紫外発光が得られる ZnO膜の作製条件としては、ZnS蒸着時の基板温度は270℃から300℃、熱処理時の雰囲気は酸素中、温度は720℃前後で、約 5 時間程度の長時間の熱処理が必要であることがわかった。これにより、紫外と可視発光の積分強度比が 1 ～ 2 となるような膜が作製できた。しかし AES測定から長時間の酸化によって ZnO とシリコン基板との間に界面層が形成されることが確認された。断面TEM観察によって膜の構造は ZnO層/粗な ZnO層/シリコン酸化層/シリコン基板となっていることがわかった。

酸化法による ZnO膜作製は従来殆ど行われていないため、反応の詳細を知るために熱力学的考察及び実験を行った。これにより、ZnS から ZnO への反応は、中間生成物を作ることなく、一段階で

進むことがわかった。また、酸化反応は発熱反応であり、730℃付近で急峻に反応が進行することがわかった。

さらに発光デバイス化に向けて、ZnO膜の伝導性の制御と多層膜化を試みた。伝導性の制御としては、III族元素のAl及びGaをドーパントとするn型ZnO膜の作製を行った。ドーピング方法としては、ZnS：M(M＝Al, Ga)の蒸着、酸化を行ってZnO：M薄膜を形成するという過程によって行った。作製した膜はZnO：Al(0.1at%)膜が、結晶性、発光特性において優れており、電気特性においても低抵抗化され、n型を示した。添加量の増加によって結晶性、発光特性が悪化し、電気特性の改善も見られなかった。また、GaはAlに比べて抵抗が高く、有効キャリアになりにくいことがわかった。

多層膜化としては、酸化法により作製したZnO膜上にパルスレーザー堆積(PLD)法によってホモエピタキシャル成長を試み、成功した。Overgrowthに影響を及ぼす要因は、膜の平坦性であることがわかった。比較的平坦なZnO膜を用いて行ったホモエピタキシャル成長では、結晶性の向上及び発光特性の改善が見られた。このことから、酸化法によるZnO薄膜の形成にあたっては、ZnSの段階から平坦な膜の形成が必要であることが示唆された。

以上、本研究の成果はシリコン上に紫外発光デバイスの形成が可能であることを示唆するものであり、工学上の寄与が大きい。よって本論文は博士(工学)を授与するのに十分な内容を有するものと認める。