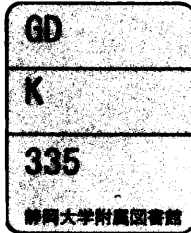


電子科学研究科:



0003503372

R

静岡大学博士論文

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

2003年 1月

大学院電子科学研究科

電子応用工学専攻

三宅亜紀



## 概要

---

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  $3.37\text{eV}$  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  $60\text{meV}$  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  $3.3\text{eV}$  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 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れ、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  $400^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  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、結晶転移が起これ、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つ

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。

ZnO is a direct transition type semiconductor with an energy band gap of about 3.37eV at room temperature, and shows an exciton emission with a peak at about 3.3eV. Moreover, the exciton emission is stable even at room temperature, because the binding energy of the exciton is about 60meV. Therefore, ZnO is expected as a material for light emitting device showing near ultraviolet emission. So far, ZnO epitaxial thin film has been grown on a sapphire substrate. in this study, the epitaxial growth of the ZnO thin film on Si substrate was tried to realize the device with low driving voltage, low cost and integrated multi-function.

When ZnO is grown on Si substrate directly, ZnO epitaxial film cannot be obtained, because an oxide layer is formed in the surface of the Si substrate at an early stage of the growth. So, in this study, firstly a ZnS epitaxial film was grown on Si(111) substrate, then the ZnO epitaxial film could be successfully grown in the ZnS epitaxial film. Moreover, it was found by thermal analysis in this study that ZnS is rapidly oxidizes to ZnO in oxygen atmosphere. Therefore, the ZnO epitaxial film could be also successfully grown by the oxidation of the ZnS epitaxial film grown on the Si substrate at 700 to 800°C in oxygen atmosphere. The orientation relation is  $(0002)_{\text{ZnO}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{ZnS}} // (111)_{\text{Si}}$ . Although both films showed the exciton emission with a peak at about 375nm (3.3eV), the intensity from the latter was stronger than that from the former. It was shown from the experimented results and thermodynamic calculation that the oxidation reaction from ZnS to ZnO is taken place by one step reaction. Moreover, it was also shown that the formation of n-type ZnO film is available by the oxidation of Ga or Al-doped ZnS film



# 博士論文目次

三宅 亜紀

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

## 目 次

### 第1章 序章

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 1.1 研究背景-----           | 1  |
| 1.2 紫外発光 ZnO の研究動向----- | 4  |
| 1.3 研究概要・目的-----        | 9  |
| 1.4 論文の構成-----          | 11 |

### 第2章 ZnO の基本特性

|                      |    |
|----------------------|----|
| 2.1 結晶特性-----        | 13 |
| 2.2 電気特性-----        | 14 |
| 2.3 蛍光体としての発光特性----- | 15 |
| 2.4 励起子発光-----       | 17 |

### 第3章 ZnS エピタキシャル薄膜のバッファ層を利用した ZnO エピタキシャル薄膜の作製

|                 |    |
|-----------------|----|
| 3.1 はじめに-----   | 21 |
| 3.2 実験方法-----   | 22 |
| 3.3 実験結果        |    |
| 3.3.1 構造特性----- | 24 |
| 3.3.2 発光特性----- | 27 |
| 3.4 まとめ-----    | 28 |

### 第4章 ZnS エピタキシャル酸化による ZnO エピタキシャル薄膜の形成

|                      |    |
|----------------------|----|
| 4.1 はじめに-----        | 40 |
| 4.2 実験方法-----        | 40 |
| 4.3 実験結果             |    |
| 4.3.1 熱処理時間依存性-----  | 42 |
| 4.3.2 熱処理雰囲気依存性----- | 46 |

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| 4.3.3 | 熱処理温度依存性-----            | 50  |
| 4.3.4 | 基板温度依存性-----             | 52  |
| 4.3.5 | 熱処理による膜内の組成変化-----       | 54  |
| 4.4   | まとめ-----                 | 59  |
|       |                          |     |
| 第5章   | ZnSの酸化によるZnO形成に関する熱力学的考察 |     |
| 5.1   | はじめに-----                | 82  |
| 5.2   | 計算による反応の予測-----          | 82  |
| 5.3   | 実験方法-----                | 86  |
| 5.4   | 実験結果 (TG-DTA測定) -----    | 86  |
| 5.5   | まとめ-----                 | 87  |
|       |                          |     |
| 第6章   | ZnO薄膜の伝導性の制御             |     |
| 6.1   | はじめに-----                | 94  |
| 6.2   | 実験方法-----                | 94  |
| 6.3   | 実験結果                     |     |
| 6.3.1 | 構造特性-----                | 96  |
| 6.3.2 | 発光特性-----                | 97  |
| 6.3.3 | 電気特性-----                | 97  |
| 6.4   | まとめ-----                 | 98  |
|       |                          |     |
| 第7章   | ZnO薄膜の多層膜化に対する検討         |     |
| 7.1   | はじめに-----                | 104 |
| 7.2   | 実験方法-----                | 105 |
| 7.3   | 実験結果                     |     |
| 7.3.1 | 酸化法により作製したZnO膜の評価-----   | 106 |
| 7.3.2 | PLD法により作製した膜の構造特性-----   | 108 |
| 7.3.3 | PLD法により作製した膜の発光特性-----   | 110 |
| 7.4   | まとめ-----                 | 111 |
|       |                          |     |
| 第8章   | 総括-----                  | 134 |
|       |                          |     |
| 謝辞    | -----                    | 139 |
| 参考文献  | -----                    | 141 |
| 業績リスト | -----                    | 147 |

### 1.1 研究背景

ZnO は半導性、光導電性、圧電性、蛍光性等を持ち合わせる非常に多機能な材料である。それを表すかのように、ZnO は分野によっていろいろな呼ばれ方をしている。蛍光体、ワイドギャップ半導体、セラミック半導体等々。ZnO は形成の方法によってこのように様々な特性を引き出せる七色の材料である。天然には紅亜鉛鉱として産出する六方晶系ウルツ鉱型構造をもち、結合形式はイオン結合と共有結合の中間に位置する<sup>1)</sup>。古くはジンクホワイトと呼ばれる白色顔料として工業的には1830年代から生産された。ZnO は毒性もなく、バンドギャップが室温において3.37eVであるので紫外域の380nm付近に吸収端があり、それを超微粒子化して透明度を高めることによって紫外線遮蔽材料として化粧品等にも使われている。

多結晶を用いたデバイスとしては、表面の吸着ガス、光、熱に敏感である性質を利用してガスセンサ材料として期待されている。これは酸化物半導体の表面でガスが吸着・反応することにより生じる電気抵抗変化を検出するというものであり、ZnO はCOやCO<sub>2</sub>ガスセンサとしての実用化に向けて研究されている。バリスタとしてはすでに実用化されているが、この分野においてもそれにとどまっているだけでなく、新しい特性を持った低温焼結型の第二世代ZnOバリスタの開発が行われている。このほかにもLiやCu等を添加して高抵抗化したZnO系圧電素子や、電気機械結合係数が非常に大きいことから表面弾性波(SAW)素子として利用されている。また可視域において透明であることから、透明導電膜や太陽電池の窓層としても利用が可能である。

発光材料としては、古くから低抵抗で高輝度な青緑色発光が得られる材料として知られており、低電圧駆動が可能であることから、蛍光表示管の蛍光体として実用化されている。この発光はZnOを還元性雰囲気中で熱処理することによって生じる酸素空孔に起因した深い準位の発光を利用したものである。また、次世代のディスプレイのひとつにあげられる電界放射型ディスプレイ(FED)用の蛍光体としても期待されている。

このように多様な分野にわたって用いられてきた ZnO であるが、結晶成長の過程で酸素空孔や格子間亜鉛といった欠陥が生じやすく、ワイドギャップ半導体としての利用は困難とされてきた。しかし、近年の製膜技術の進歩により欠陥の少ない半導体レベルの ZnO 薄膜の作製が可能となり、いよいよ ZnO にもワイドギャップ半導体としての未来が大きく広がったのである。おりしも GaN 系の青色発光素子が作製され、青色発光材料のブレイクスルーとして世界の注目を集めた。ZnO は GaN に近いバンドギャップで青色から近紫外の波長領域を持ち、室温での光励起による紫外レーザー発振が発表され、ZnO は新たな青色・近紫外域の発光材料として注目を集めた。

GaN や ZnO を用いた発光素子の開発が求められている最大の理由としては、次世代の光ディスクの読み出し書き込み用レーザーとしての利用である。これは短波長レーザーが光ディスクの高密度記録を可能にするためである。レーザースポット径が波長に比例するため、単純に言うともレーザー波長が 1/2 になれば書き込み容量は 4 倍になる。この背景としては社会の情報化が進み、より高密度の記録が可能なデバイスが必要となっていることがあげられる。

ZnO は直接遷移型の半導体で、その禁制帯幅は室温で約 3.37eV である。近紫外域の室温における発光は励起子による発光である。励起子束縛エネルギーは GaN の 24meV と比較して 60meV と大きく、励起子が室温の熱エネルギー(25meV)で解離することなく安定に存在できる。従って ZnO は室温での動作が可能で高効率な励起子発光過程を利用した紫外発光素子、並びにレーザー発光素子材料として期待できる。現在実用化されている半導体レーザーはすべて電子正孔対の再結合による発光である。ZnO での励起子発光によるレーザーを実現できれば、室温動作する高効率でなおかつ低しきい値レーザーが可能となる。それだけでなく、ZnO は化学的・熱的にも非常に安定な材料であり、環境に優しい環境半導体としても知られており、これからの環境化社会において非常に有望な材料である。現在は量子井戸の作製に向け、禁制帯幅を変化させるための MgO や CdO との混晶の形成や、pn 接合による電流注入型発光素子の作製に向けた、p 型、n 型伝導性の制御等、数多くの研究者が研究を行っている。この紫外発光に関しては次節で詳しく述べる。

現在半導体レーザー技術が実用レベルに近づきつつある GaN 系と ZnO 系において期待されるレーザーを比較する。電流注入型の GaN のレーザー素子の構造を

Fig.1-1 に示す。レーザー発振は発光層である InGaN で多重量子井戸を作製し、この層にキャリアである正孔と電子を閉じこめて行っている。構造は基本的には AlGaIn/GaN/InGaIn 分離閉じこめ型ヘテロ構造である。

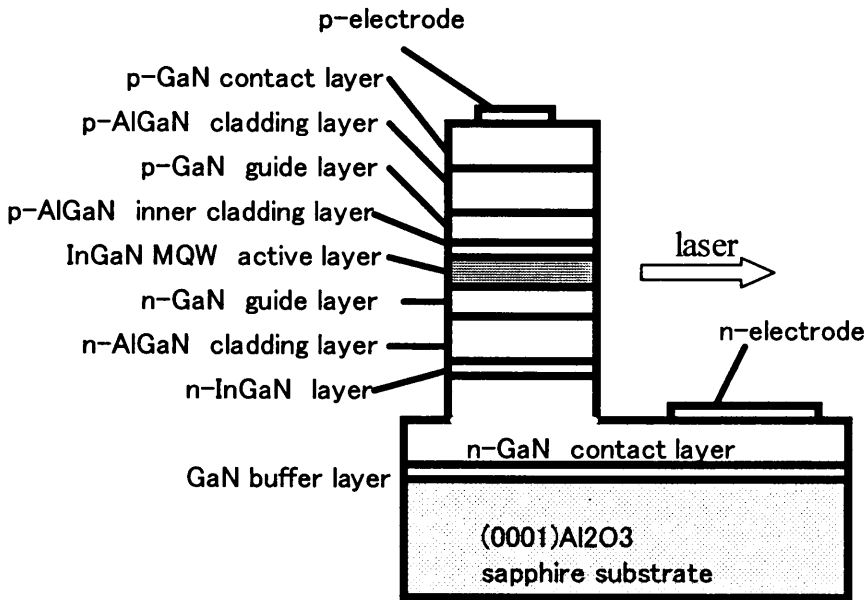


Fig.1-1 Structure of InGaIn MQW LED.<sup>2)</sup>

GaN も含め、これまでの半導体レーザーは電子正孔の再結合を利用したレーザー発振であるが、ZnO で期待できるのは励起子を利用したレーザーである。GaN と同様に量子井戸構造を作製するため、ZnMgO や ZnCdO といった混晶によりヘテロ構造の量子井戸を形成し、発振させることが考えられる。GaN 系ではレーザー発振を起こすためには、反転分布状態をつくらなければならない。このとき必要な電子正孔密度はワイドギャップ半導体の場合は GaAs より数倍から一桁高く、電子正孔再結合遷移を利用した場合、必要な電流密度は高くなる。しかし励起子系の遷移を利用するレーザーの場合は、電子正孔再結合遷移の場合よりも 2 桁程度電流密度が低くてもレーザー発振を起こすことができる。さらに単一励起子よりも 2~4 桁大きい振動子強度を持つ励起子分子を利用すれば、低しきい値で高出力のレーザーが期待できる<sup>3)</sup>。ZnO の低次元結晶における励起子を利用した半導体レーザーが作製されれば、電子正孔再結合遷移による半導体レーザーに比べ、高性能なレーザーとなると期待される。

このように ZnO は非常に多様性・有用性を持った材料である。

## 1.2 紫外発光 ZnO の研究動向

ZnO が新たな紫外発光材料として注目されたのは、GaN による青色発光素子の作製により、今まで困難とされてきた青色系の発光素子が実用化したことで、次のステップである半導体青色レーザーの可能性がぐんと近くなった為であろう。短波長の発光デバイスは次世代の記録メディアにはどうしても必要である。その為、開発が急がれており、研究が盛んな分野の 1 つに数えられる。かつて中村が青色の発光ダイオードを作製し、世界を驚嘆させた<sup>4)</sup>。これほどのブレイクスルーは滅多にお目にかかれないとは思いますが、しかし青色・紫外発光素子分野はまだまだ新たな材料・より良い材料を模索している状態である。ここに ZnO の食い込む余地はまだまだあるという訳である。

電子ビームによるポンピングにより、バルクの ZnO が低温領域においてレーザー発振をすることは以前から知られていた<sup>5)</sup>。しかしながら温度を上げていくと誘導放出強度は急激に消光するため、室温での誘導放出は近年まで報告されなかった<sup>6)</sup>。しかし製膜技術の向上からサファイア上に作製した微結晶構造をもつ ZnO 薄膜による室温での誘導放出が 1997 年に報告され<sup>7)</sup>、同じくサファイア上に作製した ZnO 薄膜から室温での光ポンピングによるレーザー発振も報告された<sup>8,9)</sup>。これにより ZnO の発光デバイスへの可能性が示されたわけである。この後、素子化を目指したより高品質な膜を作製するため、様々な方法で ZnO が作製された。そのいくつかを以下に紹介する。

ZnO 膜の作製において、最も多く用いられている基板はサファイア基板である。しかし ZnO はサファイア基板への付着係数が小さいことから、直接堆積させようとしてもなかなか膜が基板に付着しない。これを解消するためにバッファ層の導入が検討された。現在最も一般的に用いられている ZnO/サファイアのバッファ層は低温バッファと呼ばれるもので、ZnO をあらかじめ基板温度 200°C 程度で数十～数百 nm 堆積しておいてその後基板温度を上げてメインの ZnO 層を堆積させる。こうすることにより ZnO の初期成長における ZnO の核形成を促進でき、成長時間の短縮だけでなく高品質な ZnO 膜が得られることが報告されている<sup>10,11)</sup>。このほかにもサファイア基板のバッファ層としては基板温度 300°C で CaF<sub>2</sub> を 10nm ほど堆積しその後高温にして ZnO 層を積む方法が報告されている<sup>12)</sup>。これはサファイア c 面と ZnO の

格子不整合が 18.4%と大きいため ZnO との格子不整合が 15.8%とやや小さい CaF<sub>2</sub>(111)をバッファに利用するものである。この方法において作製された膜の方位関係は ZnO(0001),[2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]//CaF<sub>2</sub>(111),[ $\bar{1}$ 10]であり、エピタキシャル膜が形成されている。これらの他にも、ZnO との格子不整合の小さい GaN をサファイア基板上にエピタキシャル成長させ、その上に ZnO をエピタキシャル成長させる方法<sup>13,14)</sup>や、MgO をバッファ層として使用したという報告もある<sup>15)</sup>。

サファイア基板でも当初は c 面 (0002) サファイアが主に使用されていた<sup>7,8,10)</sup>。これは ZnO との格子不整合が 18.4%と大きいが、Fig.1-2 に示すように面内の配向が ZnO[11 $\bar{2}$ 0]//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[1 $\bar{1}$ 00]の場合において、サファイアが a 軸の 13 倍、ZnO が b 軸の 11 倍の周期でミスマッチが 0.08%と極めて小さくなることから、格子不整合の大きなサファイア基板でもエピタキシャル成長が可能であると言われている<sup>16)</sup>。その後、c 面基板においてみられた 30° 回転ドメインを抑制するため、A 面 (11 $\bar{2}$ 0) サファイア基板が用いられ始めた。この抑制はアニオンである O とカチオンである Zn が混在するサファイア A 面における対角方向での原子配列の異方性によるものと考えられる。ZnO の強い c 軸配向性と a 軸長の 4 倍がサファイア A 面の c 軸長に一致することから、ZnO がサファイア A 面の 1 軸に固定されるため、ドメインの回転が抑制され、結晶方位の完全に揃った単結晶を得ることができると考えられている<sup>11,17)</sup>。

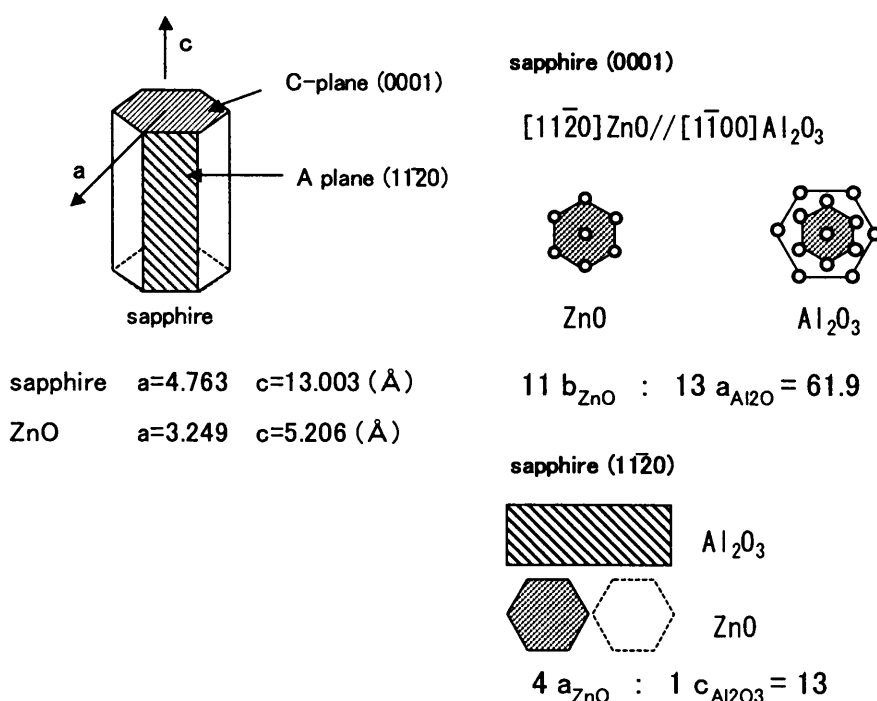


Fig.1-2 Lattice mismatch between ZnO and c-plane sapphire or a-plane sapphire.

この他の ZnO 膜作製の基板として、ウルツ鉱型の  $\text{MgAlO}_x$  と閃亜鉛鉱型の (111)- $\text{ScO}_y$  層の交互積層した自然超格子である  $\text{ScAlMgO}_4$  基板があげられる。この基板の特徴は ZnO との面内格子不整合が 0.09% と格段に小さいことである。このため、 $\text{ScAlMgO}_4$  基板上に作製した ZnO はサファイア基板上に作製した ZnO に比べ、結晶性、光学特性等ほとんどの場合において高品質な薄膜が得られており、膜表面も平坦であることから素子化に最も近い基板であるといえる<sup>18)</sup>。しかしこれは非常に希有な基板であり、産業的な基板に向いているとは言い難い。この産業的というキーワードから考えて最も相応しいのが Si 基板である。Si 基板上に高品質の ZnO が形成できれば、素子の低価格化に繋がるだけでなく、紫外発光素子以外にも様々な応用が可能である。サファイア基板上の ZnO を研究しているグループに比べて数は少ないが、いくつかの研究グループが Si 基板上への高品質 ZnO 作製を目指し研究を重ねている。Si 基板は直接 ZnO を堆積すると表面が酸化されてしまいエピタキシャル膜がえられないことから、表面酸化防止のためのバッファ層を利用することが不可欠である。我々はエピタキシャル ZnS 膜をバッファ層に用いることで Si 基板上に ZnO のエピタキシャル膜を成長させることに成功した<sup>19)</sup>。またエピタキシャル ZnS 層を Si 基板上に成長して酸化させることにより、結晶方位関係が  $\text{ZnO}(0002), [11\bar{2}0]//\text{Si}(111), [1\bar{1}0]$  の ZnO エピタキシャル膜の形成にも成功している<sup>20)</sup>。他のグループではエピタキシャル GaN 膜をバッファとして用い、結晶方位関係が  $\text{ZnO}(0002), [11\bar{2}0]//\text{GaN}(0002), [11\bar{2}0]//\text{Si}(111), [1\bar{1}0]$  である ZnO 膜の形成の報告がある<sup>21)</sup>。また窒素プラズマやアンモニアプラズマを用いて Si 基板表面を窒化させて ZnO 膜の堆積を行った報告があるが、これは c 軸配向した繊維構造の ZnO となり現時点ではエピタキシャル成長までは至っていない<sup>22)</sup>。

高品質な ZnO 薄膜の形成が可能になると、研究は次の段階に入る。Zn や O を Mg や Se 等で置き換えてバンドギャップ幅を変化させる禁制帯幅制御(バンドギャップエンジニアリング) と伝導性の制御である。即ち電流注入型の半導体レーザーを実現する為には p-n 接合による効率の良い励起と、ダブルヘテロ接合による光及びキャリアの閉じこめを目指した研究である。現在の最大の課題は ZnO 系酸化物半導体の p 型化である。

ZnO は n 型半導体として知られている。しかし ZnO の n 型性は過剰 Zn によるものであり、この場合、既に述べたように非常に明るい青緑色の発光が得られ、本



研究の目的にとって望ましくない。従って近紫外発光材料としての ZnO の場合、化学量論組成の ZnO を n 型を作製しなければならない。既に述べたように ZnO はイオン結合性と共有結合性の中間の結合性を有しており、約 62% のイオン結合性が含まれているので、基本的に伝導性の制御は n 型も p 型も容易ではない。その中で n 型化は比較的容易で、Al または Ga 添加により  $2.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  程度のものが得られている。しかし p 型化は容易ではなく、p 型の ZnO の開発が強く望まれ、盛んに研究が行われている<sup>23,24)</sup>。現在いくつかの研究グループから p 型の報告が出されている。エキシマレーザードーピング法は、n 型の ZnO 基板を用いて表面に  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  を堆積させ、アクセプタとなる P をレーザー照射によって基板内部に拡散させ p 型化する方法であり、それによるダイオードの作製が行われている<sup>25)</sup>。またコドーピング法による p 型化が提唱され<sup>26)</sup>、Ga と N を同時ドーピングし、p 型 ZnO を得たという報告もなされた<sup>27)</sup>。他にも MBE 法でプラズマ源としての酸素に窒素を混入させた窒素ドーピングによる p 型化の報告<sup>28)</sup>等様々な研究者が p 型化を試みている<sup>29-31)</sup>。しかし、これらの p 型の報告は再現性が乏しく、p 型化の道のりはまだまだ険しい。ZnO が第二の GaN となれるかどうかはひとえに p 型化にかかっていると云っても過言ではない。

ZnO の p 型化を待たず、p 層に別の材料を用いたヘテロ接合発光デバイスの作製も行われている。p 層に  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  を用いた n-ZnO/p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ITO/YSZ(111)構造 (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{ZrO}_2)_x$ ) で電流注入により発光する紫外発光ダイオードが報告されている<sup>32)</sup>。また n 型に ZnO、p 型に CuO 系酸化物を使用した p n 接合を使った青色レーザーも報告されている<sup>33)</sup>。

p 型化と同時にバンドギャップエンジニアリングも行われている。即ち、活性層、クラッド層、量子井戸構造形成のために Zn を Mg や Cd で置き換え、ZnO のワイドギャップ化、ナローギャップ化を行うものである<sup>34,35)</sup>。これにより、ZnO 系材料において GaN の InGaN や AlGaIn のような量子井戸構造を作製することが可能となる。MgO や CdO を ZnO に固溶させることによるバンドギャップエンジニアリングにおいては、サファイア基板上に作製した  $\text{Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$  混晶、 $\text{Cd}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}\text{O}$  混晶から、低温でそれぞれ 3.87eV、3.19eV のバンドギャップが得られたという報告がなされている<sup>35)</sup>。また混晶と ZnO による超格子の量子井戸構造が作製され<sup>35)</sup>、量子サイズ効果を伴った励起子発光が低温で観察されている<sup>36)</sup>。さらに格子不整合を極力小さ

くした ScAlMgO<sub>4</sub> 基板上に作製した ZnO/MgZnO 量子井戸からは室温での誘導放出が確認されている<sup>37)</sup>。

O を Se や S によって置き換えることによるバンドギャップの調整においては、負のボーイングを示す可能性があり、紫外域だけでなく ZnO を利用して可視域さらには赤外域までの広い波長の発光を得ることができると考えられる<sup>38,39)</sup>。負のボーイングとは混晶をつくる際に、バンドギャップが混晶の組成比に対して直線に変化するのではなく、大きく弧を描くように変化し、それぞれ単独の結晶の場合のバンドギャップよりもある組成比ではバンドギャップが小さくなるような現象である。ZnSe と ZnTe の混晶をでは Fig.1-3 のようなボーイングがみられおり<sup>40)</sup>、ZnO においてもボーイングの起こる可能性があるとは指摘されている。

5150 J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 9, 1 November 2000

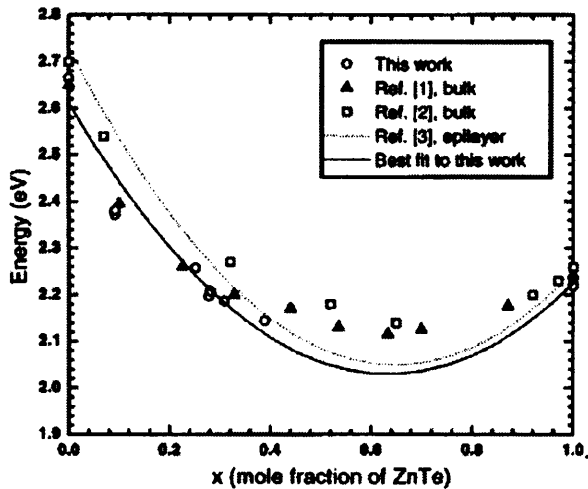


FIG. 1. Measured energy band gaps of ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> as a function of x, mole fraction of ZnTe at room temperature.

Fig.1-3. Bandgap bowing of ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> alloys.<sup>40)</sup>

このようにここ数年の間の ZnO の紫外発光材料としての発展はめざましいものがある。現在は p 型 ZnO の作製が解決しなくてはならない重要課題であり、これが実現されれば、さらに ZnO の紫外発光素子としての実用化に向けて加速されると期待される。

最後に現在いかに ZnO が注目を集めているかを、Fig.1-4 に示す応用物理学会での ZnO の励起子発光に関連する発表件数の推移によって表した。年々発表件数が増加しており、今後もこの件数は増えていくと思われる。p 型化が実現されれば、この傾きもさらに急になることであろう。

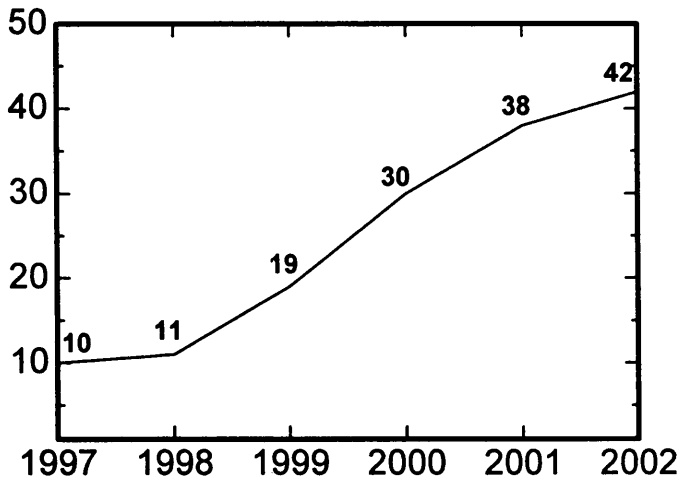


Fig.1-4 Transition of number of presentation about exciton emission of ZnO in the Spring Meetings of Japan Society of Applied Physics.

### 1.3 研究の概要・目的

前節で述べたように、様々なグループが励起子発光現象の考察と素子化を目的として単結晶 ZnO 薄膜の作製を行っている。このような高品質 ZnO 薄膜の作製は、サファイア c 面 (0002) もしくは a 面 (11 $\bar{2}$ 0) 基板上へ MBE 等原子層成長可能な装置を用いて行うのが一般的である。サファイア c 面基板は ZnO との格子不整合が約 18.4% と大きい、higher order epitaxy (公倍数格子マッチング) によって、A 面基板は ZnO の強い c 軸配向性と a 軸長の 4 倍がサファイア A 面の c 軸長に一致するためにミスマッチが大きいにも関わらずエピタキシャル成長をされるといわれている。このような方法を用いて、高品質で励起子発光の支配的な ZnO 薄膜の作製が行われている。しかし、サファイア基板は絶縁性であるため、発光素子構造が複雑化するとともに駆動電圧が高くなる。また基板自体が高価であるため、素子の高価格化を招く。サファイア基板と同様に良質な ZnO 膜を得られている格子ミスマッチの小さい ScAlMgO<sub>4</sub> 基板は、一般的に出回っていない基板であり、産業的なことを考えると不利である。そのため、我々は電流注入が可能であり、電極としても使用できる、安価な基板である Si 基板を用い、その上に ZnO のエピタキシャル膜の作製を試みた。Si 基板上に良質な ZnO 膜を形成することができれば、安価、低駆動電圧で使用

できる発光素子としてだけでなく、いろいろな機能を Si 上に集積させた Si on chip 発光素子が可能となり、ZnO の多機能性も相まって情報処理や光通信等様々な用途への可能性が広がることになる<sup>41)</sup>。

しかしこのように実用化すれば非常に有用である Si 基板上の高品質 ZnO 膜の研究はあまり行われていなかった。これは Si 基板上への ZnO の直接堆積によるエピタキシャル成長が非常に困難であるためである。Si 基板上に直接 ZnO を堆積しようとする ZnO の酸素が先に Si 基板表面と反応してしまい、Si 表面に薄い酸化物層を形成してしまう。このためこの上に成長した ZnO は結晶方位が揃わず多結晶となってしまう、エピタキシャル膜を得ることができないのである。そこで我々は Si とミスフィットが小さい ZnS に注目した。ZnS は Si とのミスフィットが約 0.3% と非常に小さく Si(111)基板上にマイクロツインを含むものの良質なエピタキシャル膜を得ることができる<sup>42)</sup>。ZnS は ZnO と同じ正四面体構造を持つことから、バッファ層として利用し、その上に ZnO のエピタキシャル成長が可能であると思われた。また ZnO の堆積時に ZnS 膜表面が酸化されたとしても ZnO となることから、成長には問題ないものと考えた。このような方法で実験を始めたが、膜の堆積に使用していた電子ビーム蒸着法は ZnO 等の導電性を持つ物質の製膜の場合、装置の絶縁を保つ必要のある部位に導電性蒸着源が付着してしまうことから、導電性物質の製膜には向いておらず、ZnO 膜の成長が困難であった。

そこでバッファ層として用いていた ZnS 膜を体積した後に膜の酸化を試みたところ、ZnS をバッファ層として利用して ZnO を堆積させた膜と比べて良質な ZnO のエピタキシャル膜が得られた<sup>20)</sup>。このことから ZnS 膜を Si 基板上に堆積させ、それを酸化させることによってエピタキシャル ZnO 薄膜を得るという方法を採用した。以後この方法を用いて Si 基板上に ZnO のエピタキシャル膜の形成を行った。

酸化による ZnO 膜作製では ZnO 膜は表面から形成されるため基板の影響を受けることがない。このため ZnO と Si 基板とのミスフィットが約 13% あったとしてもエピタキシャル成長が得られるのである。このように作製した ZnO 膜は室温の PL 測定から紫外域の励起子発光も得られている。

本論文では Si 基板上に作製した ZnO の結晶性、発光特性を評価し、薄膜の作製条件を検討した。さらに ZnS が ZnO に変化する際に起こっている反応を熱力学的な観点から検討を行った。また将来の p-n 接合、量子井戸構造等による多層膜化を視

野に入れ、ZnO の n 型化、そして ZnO のホモエピタキシャル成長の検討を行った。

#### 1.4 論文の構成

本論文では前述のように位置づけられた本研究の実験方法、その結果及び考察について述べる。本論文の構成については以下に示す通りである。

第 1 章は序論であり、ZnO が様々な分野で使用されている材料であり、さらに近年になって製膜技術の向上からワイドギャップ半導体として脚光を浴びていること、本研究が目指すところである近紫外の半導体発光素子・レーザー材料としての ZnO を現在最も研究の進んでいる GaN との比較をし、ZnO の有用性を説明した。ついで紫外発光材料としての ZnO の研究動向として、当該分野におけるこれまでの研究経過と今後の研究課題、並びに予測について述べた。そして紫外発光材料としての ZnO への本研究におけるアプローチである Si 基板及び ZnS を用いる方法についての研究概要と目的について記した。

第 2 章は本研究の材料である ZnO の基本特性について記述した。様々な用途に利用される ZnO の結晶特性や電気特性を述べた後、発光材料としての ZnO について焦点をあてて説明した。発光では、古くから知られ、使用されてきた青緑色の蛍光体材料としての ZnO について述べた後に、本実験の目的である励起子発光について述べると共に、ZnO の励起子に関する説明を行った。

第 3 章は ZnS をバッファ層として用いた Si 基板上への ZnO エピタキシャル薄膜の作製について、結果と考察を述べた。

第 4 章は前章の ZnS バッファを利用した ZnO エピタキシャル薄膜に対して、ZnS を積極的に酸化させることによる Si 基板上への ZnO 薄膜のエピタキシャル形成について結果と考察を述べた。

第 5 章は ZnS 酸化による ZnO 形成に関して、熱処理における重量変化や反応熱の変化を測定し、熱力学的計算結果との対応から ZnS から ZnO への酸化過程を考察した。

第 6 章及び第 7 章では ZnO の紫外発光素子としての将来的なことを考慮し、第 6 章では p-n で接合、第 7 章では多層膜化に関する検討を行った。第 6 章は ZnO 伝

導性の制御として Al もしくは Ga 添加により ZnO の n 型化を検討した。第 7 章は酸化法で作製した ZnO 膜上にさらに ZnO を堆積させ、ホモエピタキシャル成長を行い、ZnO の多層膜化の検討を行った。

最後に第 8 章で、本研究の総括を行い、全体をまとめた。

### 2.1 結晶特性

ZnO は自然産の酸化亜鉛と同様に、人工的のものもウルツ鉱型（六方晶系）の結晶構造を持ち、 $a = 3.249 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.207 \text{ \AA}$  で  $c$  軸方向に極性がある。Zn-O は  $1.99 \text{ \AA}$ 。格子定数の比  $a : c$  が六方最密充填型である場合の理想値  $a : c = 1 : 1.632$  に対して  $a : c = 1 : 1.603$  であり、これは Zn 原子と O 原子の引力のために  $c$  軸方向に収縮しているためである。またイオン半径比からみれば  $\text{Zn}^{2+}$  は  $\text{O}^{2-}$  に対して六配位をとるべきであるが、実際の結晶では亜鉛の  $(4s)^2$  と酸素の  $(2s)^2 (2p)^4$  とで  $sp^3$  混成軌道を形成し、両者の配位数が 4 となり  $\alpha$ -ZnS 構造 ( $\text{MX}_4$  配位)、つまり正四面体型をとる。酸化物は一般にイオン結合性が強いといわれるが、ZnO はイオン結合性と共有結合性の中間に位置し両面性を持っている。密度はその由来や前処理によって異なるが、結晶性の ZnO は  $5.78 \text{ g/cm}^3$ 、水酸化物や炭酸塩を熱して得るような無定形のもの  $5.47 \text{ g/cm}^3$  である。融点は  $1980^\circ\text{C}$ （加圧下）。約  $300^\circ\text{C}$  で黄変するが冷却すると無色に復元する<sup>43)</sup>。

ZnO はガラスや石英等の基板上にある程度の基板温度において堆積すると  $c$  軸配向を示す多結晶薄膜が得られる<sup>44)</sup>。ZnO は可視光領域に光吸収がないため、薄膜は無色透明、もしくは内部にひずみ等を内包している場合は白色の薄膜が得られる。薄膜の場合、膜内の Zn と O の割合を変化させて作製することが可能であり、過剰 Zn 量にともなって膜の色が黄色や茶色といった色に変化することがある。これは禁制帯にドナー準位が形成されたとによって、光吸収が起こるためである。格子整合基板やサファイア等一部の単結晶基板上に ZnO を成長させるとエピタキシャル薄膜を得ることができる。単結晶 ZnO 薄膜作製に関しては前章で述べた通りである。これらはすべてウルツ鉱型構造の ZnO であるが GaAs 基板上に ZnS 層を作製しバッファ層として用いて閃亜鉛鉱構造の ZnO 膜を作製した報告もある<sup>45)</sup>。さらに製造条件によって  $c$  軸方向に選択的に成長した針状の単結晶、ウィスカーや、中心から 4 方向に枝が伸びたテトラポット状、樹枝状、特殊なものとして二重ホロー状等多種多様な結晶が生成することがわかっている<sup>46-48)</sup>。これは電子放出（冷陰極）や、

学術的な電気導電率制御のほか、成形物の異方性の緩和剤等に用いることができると期待される。特殊な形態を有する ZnO 結晶からは新規物性の発現が期待され、いろいろな応用への可能性が広がっている。

## 2.2 電気特性

ZnO は n 型半導体で、過剰の  $Zn^{2+}$  が格子間イオンとして存在し、導電率も高い。III-V 族化合物と比べるとイオン性が強く、比較的大きなエネルギーギャップを持っている。ZnO や NiO、FeO のような酸化物半導体は一般的には中性であるが、これが化学量論組成からずれてくると n 型または p 型の半導体的性質があらわれる。ZnO は還元によって導電性を増すが、過剰の Zn 原子は格子間にあつて 2 個の自由電子 ( $e^-$ ) をもった n 型半導体となる。しかし還元や酸化によってできた半導体は安定性に乏しいという欠点がある。このような場合、原子価の異なる不純物を添加することにより電子やホール数を制御することもできる。ただし、格子中の金属イオンと置換されるためにはその金属イオンと大きさの違わない不純物イオンを選ぶ必要がある。ZnO の場合は例えば 3 価金属の酸化物  $Al_2O_3$  を加えると、ZnO 格子中に  $Al^{3+}$  が置換固溶し、あまった 1 個の電子は  $e^-$  となって導電性を高める。

ZnO の電気特性を Table 2-1 に示す。膜はスパッタにより作製したものの値である。

Table 2-1 Electrical properties of ZnO.

| Structure<br>(substrate)                      | Lattice constant<br>( $\text{\AA}$ ) | Specific<br>inductive<br>capacity $\epsilon$ | Resistivity<br>$\rho$ ( $\Omega$ cm) | Hole mobility<br>$\mu_H$ ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ ) |
|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| c-axis film<br>(glass)                        | $\sim 5.24$ (c)                      | 8 ~ 9  | $10^5 \sim 10^7$                     | $\leq 1$   |
| Epitaxial film (11 $\bar{2}$ 0)<br>(sapphire) | $\sim 3.26$ (a)                      |  | 70                                   | 28   |
| Epitaxial film (0001)<br>(sapphire)           | $\sim 5.21$ (c)                      |  | $5 \times 10^3$                      | 2.5  |



ZnO の電気特性や結晶性を利用したデバイスがいくつかあることを前章でも触れた。まずバリスタである。バリスタは、電子・電気回路の半導体素子を雷やノイズ等の過電圧から保護するためのものである。これは臨界電圧（バリスタ電圧  $V_c$ ）以下では抵抗が大きく電流が流れないが、 $V_c$  を越すと急に抵抗が変化して電流が流れるような素子である。バリスタは電圧非直線性が大きいほどバリスタとしてすぐれているという。従来知られていた SiC 素子は、電圧非直線係数が 3～7 程度、 $V_c$  は 10V であったが、ZnO 系 ( $B_2O_3$ ) バリスタは電圧非直線係数が 50 におよび、使用電圧も  $10\sim 10^4V$  と幅広い範囲をカバーする。ZnO 系バリスタには、非直線係数が高い、過電圧吸収能力が高い、電圧領域が広範囲、反応速度が速い、電流-電圧曲線が対称的であるなどの特徴がある。ZnO の非直線性はそれだけでは発生せず、微量の添加物が必要であり、 $B_2O_3$  や Pr を添加したものが既に実用化されている。ただし、ZnO 系バリスタの非直線性は単結晶では得ることができず、多結晶状態でみられる。

圧電体としても利用されるが、抵抗率が高くなければ良い特性を示さないことから、Li や Cu 等のアクセプタ不純物をドーピングして深い順位を形成させて高抵抗化させる必要がある。また、c 軸配向が乱れると圧電性も小さくなることから、結晶性のよい ZnO が利用される。

表面波デバイスとしても使用されている。これはすぐれた圧電特性が要求され、配向性多結晶圧電薄膜あるいはエピタキシャル単結晶圧電薄膜が用いられる。ZnO はデバイスの用途によって使い分けることができる材料である。伝搬速度が速い高周波の材料としては、伝達速度の速いサファイア基板上の ZnO 薄膜を、逆に伝達速度が遅く素子の小型化が可能な材料としては、伝達速度の遅い鉛ガラス上の ZnO 薄膜といった具合である。また石英ガラス上の ZnO 薄膜は温度安定材料として用いられる。

これらの他にも、CO や  $CO_2$  のガスセンサや太陽電池の電極としても期待されている。

### 2.3 蛍光体としての発光特性

ZnO は古くから低加速電圧の電子線に対して高効率の発光を与える青緑色の蛍光体としてよく知られており、すでに蛍光表示管(VFD)の蛍光体として実用化されている。純度の高い ZnO 粉末を還元性雰囲気中で焼成すると、青緑色の明るい発光を示す蛍光体を得られる。これは還元によって ZnO の結晶内に格子間 Zn もしくは酸素空孔が形成され、この酸素空孔が禁制帯に深いドナー準位を形成して可視発光の発光中心となっていると考えられているが詳細な発光中心や発光機構は解明されていない。CRT で使用されている代表的な蛍光体である ZnS 系等の発光中心を付活する材料と異なり、還元することによって発光中心を形成し、それにより亜鉛過剰の状態になることから ZnO:Zn と慣習的に表記される。ZnO 蛍光体の発光波長は 505nm 付近にピークを持つブロードな青緑色発光である。この発光は Zn と O の比を化学量論組成のに近づけていくに従って小さくなり、対照的にバンドギャップ付近の紫外域にシャープな発光ピークが表れるようになる。この紫外発光は ZnO の持つもう 1 つの特徴的な発光であり、励起子発光と呼ばれるものである。これについては次節で詳しく述べる。

青緑色蛍光体としての ZnO は、VFD だけでなく次世代の薄型自発光型ディスプレイの 1 つである電界放射型ディスプレイ(FED)用の蛍光体として注目を集めている。FED は、簡単に言えば現在のブラウン管(CRT)を薄型にしたものである。ブラウン管の場合には電子銃を走査させることによる残像によって画像を描くために、画面の後に広い真空管のスペースが必要となるが、FED は画素毎に電子源が数千個配置され、単純マトリクス駆動により薄型化が可能である。FED の基本構造は、電子放出部分のエミッタとゲート、そして蛍光体である。エミッタとゲートの間に高電界を印加し、エミッタの先端からトンネル効果により電子を取り出し、加速させて蛍光体に照射する。エミッタと蛍光体との間は真空に保たれており、わずか 100 $\mu$ m である。加速電圧を大きくすると、エミッタ側と蛍光面側にあるアノードとの間で絶縁破壊が起こってしまうため、FED は蛍光体の励起電圧を高くすることができない。このため現在 CRT に使用されている ZnS 系の蛍光体では、抵抗率が高いために低い加速電圧では蛍光体表面が帯電してしまい(デッドボルテージ)発光を得ることができない。また FED では低加速電圧で十分な輝度を得るために高い電流密度を必要とする。そのために蛍光体は分解・劣化を生じやすく ZnS 系の蛍光体はその際にガスを発生し、真空中の残留ガスと反応してエミッタに付着し、発光効率を著し

く低下させてしまう。このため、低速電子線でも十分な輝度が得られ、電子線照射に対しても安定な蛍光体が必要とされている。

さて ZnO であるが、これは他に類を見ない低い導電性を持つ蛍光体である。FED で使用する数百 V の加速電圧では蛍光体表面が帯電することはない。また、熱的・化学的に安定な材料であり、電子線照射に対して劣化しにくく、エミッタに吸着するようなガスの影響も心配ない。このことから FED 用の蛍光体として非常に有用であるといえる。さらにこの ZnO を粉末ではなくガラス基板等の透明基板上に薄膜化することで、ディスプレイの高精細化・高密度化が期待できる。しかし、残念ながら薄膜においては低速電子線励起において高輝度発光する ZnO が得られていない。また ZnO の発光ピークが 505nm であることから青色・緑色の蛍光体として使用する際にはカラーフィルターを用いなくてはならず、効率が落ちてしまうことになる。そのため、ZnO に希土類を添加して RGB の発光を得ようとする試みも行われている。また ZnO と  $Y_2O_3$  の混晶を作製し、それに Eu を添加して赤色の発光が得られたという報告もされている。FED 用の蛍光体としては、“薄膜での高輝度発光” 及び “ZnO 系蛍光体での RGB 発光” の 2 つが現在の課題となっている。

## 2.4 励起子発光

励起子とは一般的には半導体や絶縁体の中で伝導電子（一般には上の準位に励起された電子）と正孔の対が結合して、1 個の中性粒子を形成しているものである。充満帯の電子が基礎吸収の吸収端より低いエネルギーの光子を吸収したときなどに生じ、その差が励起子の束縛エネルギーとなる。再結合して消滅したり、格子系等との衝突で自由な電子と正孔に解離したりする。励起子の移動は電流には寄与しないが、エネルギーや熱の伝導等には寄与する。励起子には結晶中を自由に動くことのできる自由励起子と結晶中の不純物や欠陥順位（ドナーやアクセプタ順位や等電子トラップ等）に励起子がとらえられた束縛励起子がある。束縛励起子の発光エネルギーは自由励起子よりも不純物順位の深さだけ小さくなる。これは不純物・欠陥種及び価電子状態によって異なる。またイオン化エネルギーの約 1/10 程度であることが知られている（Haynes's rule）。束縛励起子発光では、励起子が不純物に局在化

されるため運動エネルギーはなく、発光線はシャープになる。特に浅い不純物準位による束縛励起子発光は液体ヘリウム温度では非常に鋭い発光線として現れ、不純物種の区別が容易に行えるため、不純物分析によく利用される。

励起子を含む半導体内の再結合過程を簡単にまとめ、Fig.2-1 に表す。

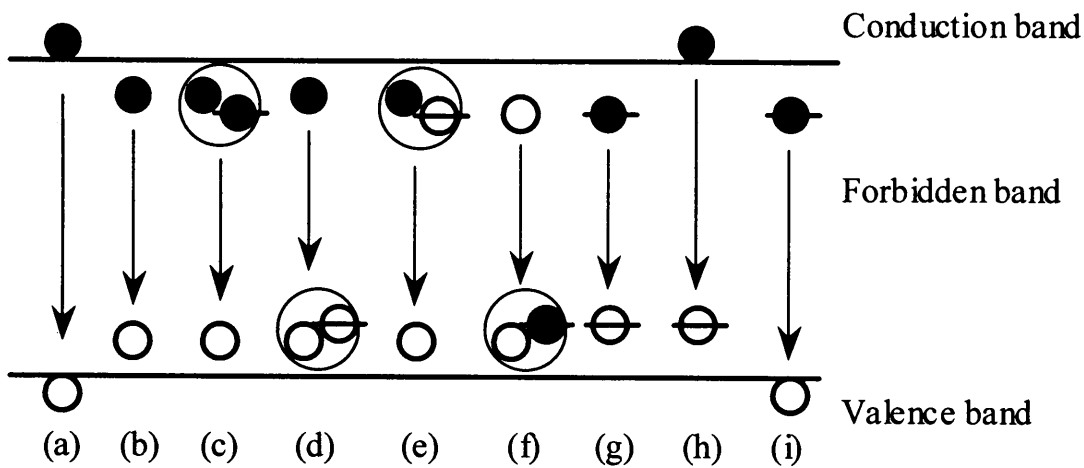


Fig.2-1 Recombination process in a semiconductor.

(a)バンド間(Band to Band)遷移

伝導帯の電子と価電子帯の正孔との直接再結合による発光。バンド端発光とも言う。

(b)自由励起子(Free-exciton)発光

励起子の電子と正孔が再結合して励起子が消滅するときの発光。

(c)-(f)束縛励起子(Bound-exciton)発光

クーロン力により互いに引きつけられた状態を形成している電子と正孔の再結合による発光。ZnO ではわずかな酸素欠陥（ドナー）や格子間亜鉛（アクセプタ）による準位に励起子が束縛されると考えられる。

(g)ドナー・アクセプタ対(D-A Pair)発光

アクセプタに捕らえられた正孔とドナーに捕らえられた電子との再結合発光

(h)(i)自由キャリア-不純物準位間(Free to Bound)発光

伝導帯の電子と浅いエネルギー準位を持つアクセプタに捕らえられた正孔との再結合発光、または価電子帯の正孔と浅いエネルギー準位を持つドナーに捕らえられた電子との再結合発光。

・半導体中の遷移金属元素による発光

半導体中に例えば Mn 等の遷移金属がドーピングされると、その d 軌道によるエネルギー

一準位が、結晶場によって分裂し、その d 殻内での遷移による発光が起きる。

ZnO の励起子はその束縛エネルギーが 60meV と大きい。これは別の青色発光材料として期待されている GaN や ZnSe と比較してみるとよくわかる。GaN の励起子束縛エネルギーは 24meV である。III-V 族の共有結合性が強い性質にくらべ、II-VI 族はイオン性と共有結合性の中間の性質を持つため、III-V 族よりもイオン性が強く励起子の結合エネルギーが大きくなる。その II-VI 族の中でも ZnSe の励起子束縛エネルギーは 18meV、ZnS は 37meV であることから、ZnO は特に大きな束縛エネルギーを持つことがわかる。この大きな励起子結合エネルギーのおかげで、ZnO の励起子は室温の熱エネルギー 25meV で解離することなく安定に存在できる。言い換えれば室温でも励起子による発光を得ることができることから、室温での励起子発光を利用したデバイスへの応用が期待される。

He-Cd レーザー等の光励起による発光スペクトルでは、励起子の半径に対して励起子同士の距離が十分大きく、発光は励起子の再結合による発光が主要過程となる。低温域においては束縛励起子発光が支配的にみられ、温度を上げていくと 100K 付近から束縛励起子よりわずかにエネルギーの高い位置に自由励起子発光があらわれ、徐々に支配的となる。自由励起子発光は温度上昇とともに低エネルギー側にシフトしていき、ピークの半値幅も徐々に広がるが、室温においてもその発光を確認することができる。このことから、室温でも ZnO の励起子が安定に存在していることがわかる。

しかし、強励起を行うことによって励起子の密度を大きくすると励起子同士の相互作用が無視できなくなる。このときに起こるのが、2 つの励起子が結合して 1 つになった励起子分子の形成や、励起子・励起子間の非弾性散乱である。励起子分子による発光は、励起子分子が 1 つの励起子と 1 つの光子になる過程で起こる。この発光過程は誘導放出条件を容易に実現でき、また、励起子分子は単一励起子より大きな振動子強度を持つため、励起子分子状態を利用した高性能なレーザー等の実現が期待できる。励起子・励起子間の非弾性散乱は基底状態にある 2 個の励起子が非弾性散乱を起こし、1 個の励起子が伝導帯に散乱され、残りの励起子がこの散乱エネルギー分だけ低い状態に散乱された後に発光する過程であり、発光は P 線と呼ばれ、II-VI 族材料に特有の発光である。ZnO においては、励起子の基底状態の 1S 状

態から伝導帯でなく 2S 状態に散乱される場合に見られる  $P_2$  線発光が励起強度を上げるのに伴ってあらわれ、ついで P 線発光があらわれる。

さらに密度を増加させると、励起子が安定に存在することができなくなって解離し、電子正孔プラズマ状態へ移行する。この電子正孔プラズマによる発光である N 線発光が強励起下では支配的となる。

このように ZnO は室温で励起子発光や励起子同士による発光を見ることが出来る。これを量子井戸等を作って閉じこめてやれば、高密度となりさらに高効率な発光を得ることが出来るため、低しきい値で高効率なレーザー等、近紫外発光材料として強く期待されている。

#### 3.1 はじめに

ZnO のエピタキシャル薄膜を成長させる基板として、本研究では Si 基板を選択し、Si 上への高品質 ZnO 膜作製を試みた。現在、高品質 ZnO 膜作製に用いられているサファイア基板ではなく、Si 基板を選択したのは絶縁性のサファイア基板に対して Si 基板が伝導性の制御できる電流注入可能な基板であり、デバイスの電極として使用でき、安価、放熱性にすぐれているという利点を持っている。また現在のエレクトロニクスデバイスの基礎材料であり、様々な産業分野で利用が可能という汎用性も持ち合わせており、Si 上に高品質 ZnO を作製することは産業的に極めて重要である。

Si 基板を用いて ZnO の薄膜を作製する場合、直接 Si 基板上に ZnO の堆積を行うと基板表面が酸素と反応し、アモルファスな Si 酸化膜が形成される。形成された Si 酸化膜上に ZnO 膜を堆積してもエピタキシャル成長を得ることができない。このため、Si 基板と ZnO 膜の間に適切なバッファ層を挟んで ZnO のエピタキシャル成長の補助をする必要があると考えた。バッファ層としては、少なくとも Si 基板上に比較的容易にエピタキシャル成長するものでなくてはならない。また Si と ZnO の格子不整合が約 14% であるため、これを少しでも緩和するような材料が望ましい。これらのことを考慮すると、Si 基板との格子不整合が約 0.3% と小さく Si(111)基板上に容易にエピタキシャル成長する ZnS がバッファ層の候補としてあげることができる。ZnS はこのほかにも閃亜鉛鉱型構造ではあるが ZnO と同じ正四面体構造を持ち、たとえ ZnO 堆積時に膜表面が酸化されても ZnO となることから ZnS と ZnO 層の間に新たな層が形成されることはない。また ZnS の表面が ZnO となるならば、その上に ZnO の成長が容易にできるものと考えた。

本実験では ZnO 膜の作製方法としては Si 基板上にまず ZnS のエピタキシャル成長を行い、ついで同チャンバー内でその上に ZnO を堆積させた。その後取り出して、酸素の存在下で熱処理を行い、作製した膜の構造及び発光特性についての評価を行

い、製膜条件の検討を行った。

### 3.2 実験方法

ZnO 膜作製に使用した Si 基板は(株)日本シリコン製の p-Si(111)ウェハーを 10mm ×10mm に切断したものをを用いた。ZnS 及び ZnO の製膜には電子ビーム (EB) 蒸着法を用いた。EB 蒸着法は核形成によって膜を成長させる方法である。ペレットと呼ばれる成形した蒸発源に加速した電子線をあて、加熱して試料を蒸発させる。真空中に飛び出した粒子 (原子または分子) は、上部に設置した基板に到達する。基板表面に到達した粒子は、その持つエネルギー及び基板原子の振動エネルギーを授受しながら基板表面を動き回り (マイグレーション)、原子対や原子集団を形成しながら基板表面上でポテンシャルエネルギーが低く安定な場所 (捕獲中心: 原子的大きさのくぼみ、角、ステップ等) で捕獲される。この形成核は次々にやってくる原子や、隣同士の核が結合して合成されて安定核を形成し (コアレスセンス)、さらにそれらが結合して島状構造をとり、これらの島同士が連結して隙間がなくなり、一様な膜となる。このような成長は三次元核成長と呼ばれる。核形成密度や島のサイズ等が、膜の結晶性や配向性、膜の緻密さ等に大きく影響するため、蒸着時の基板温度は EB 蒸着法にとって結晶性を左右する大きな要素である。本研究では蒸着源はフルウチ (株) 製の ZnS ペレット (純度 99.99%)、(株) 高純度化学研究所製 ZnO ペレット (純度 99.99%) を使用した。本実験で使用した EB 蒸着装置を Fig.3-1 に示す。この装置は日本真空技術 (株) 製 EBH-6 型で、油回転ポンプ (PVD-300) と油拡散ポンプ (PFL-06) との併用で排気を行い、通常  $10^{-6}$  torr 程度の真空度を得ることができる。本実験で用いた装置の電子ビームの加速電圧は 4kV である。また、チャンバー内には基板加熱用ヒーター、基板ホルダー、シャッター等が設けられている。基板加熱にはステンレス製の基板ホルダー上部に取り付けられたタングステンヒーターの加熱による輻射熱を利用した。基板の温度制御は、基板上部に熱電対 (Pt-PtRh) を設置し、プログラム温度調節器を用いて行った。

薄膜の作製は以下の手順で行った。

基板の前処理として、脱脂を行うため、エタノール 5 分、アセトン 10 分、エタノ



ール5分の超音波洗浄により有機洗浄を行った。その後、硫酸と過酸化水素水の混合液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ ) に10分間浸して基板を酸化した後、希釈したフッ酸 ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:20$ ) によりエッチングを行い、再度王水 ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$ ) により10分間酸化を行い、希フッ酸でエッチングを行い Si 表面を取り出した。フッ酸処理により表面が水素終端されている基板を製膜に使用した。その後スピンドライにより基板を乾燥させ、素早く装置にセットした。

チャンバーの到達真空度は  $\sim 10^{-6}$  Torr であるが、蒸着時は  $10^{-5}$  torr 程度で、基板温度は ZnS 蒸着時には  $200^\circ\text{C}$  で行い、ZnO では  $200^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$  及び  $600^\circ\text{C}$  で行った。ZnS と ZnO の製膜は同じチャンバー内で真空に保ったまま連続して行った。基板温度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で降温を行った。基板温度が目的の温度に達すると、まず弱い電子ビームをペレットに照射し15分程度ペレットの脱ガスを行い、その後電子ビームの出力を上げ、試料が飛び始めたところでシャッターを開き、水晶振動子で目的の膜厚に達したところでシャッターを閉め、ビームを止めるという手順で行った。冷却後、チャンバーを開いて作製した膜を取り出し、大気中で1時間、 $800^\circ\text{C}$  もしくは  $1000^\circ\text{C}$  での熱処理を行った。ZnS 及び ZnO の製膜条件を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Deposition and annealing conditions of ZnS and ZnO films.

| deposition            | electron beam evaporation   |
|-----------------------|---|
| substrate             | p-Si(111)   |
| source                | ZnS(4N) / ZnO(4N)   |
| substrate temperature | $200^\circ\text{C}$ / $200^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ |
| film thickness        | 50nm / -  |
| annealing             | in air / 1 hour / $800^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$                          |

膜の評価は Table 3-2 に示す方法を用いた。作製した薄膜の膜厚は表面粗さ計 (sloan 社製 DEKTAK) を用いて測定した。薄膜の構造特性の評価としては X 線回折 (XRD: X-ray Diffraction) 装置 (理化学電機製 RAD-II A 型)、反射高速電子回折 (RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction) 装置 (日本電子製 JEM100U) を用いて行った。発光特性の評価は He-Cd レーザー波長  $325\text{nm}$  で励起した紫外線励起発光 (PL: Photo Luminescence) 測定により行った。

XRD 装置の概略図を Fig.3-2 に示す。試料表面に波長 ( $\lambda$ ) の細い X 線を照射し、試料の結晶粒子の面間隔 ( $d$ ) の格子面でブラッグの反射により  $n\lambda = 2d\sin\theta$  を満たすように回折された回折線の角度 ( $2\theta$ ) と強度を測定する。これにより、結晶性物質の同定、結晶性、配向性等を知ることができる。

RHEED 観察の概略図を Fig.3-3 に示す。RHEED 観察は、本実験では 60kV で加速した電子線を試料表面に浅い角度で入射し、回折した電子線が蛍光スクリーンにあたることで回折像を得ている。浅い角度で入射させるため、試料表面近傍の情報が得ることができる。

PL 測定の概略図を Fig.3-4 に示す。PL 測定は He-Cd レーザーの波長 325nm で薄膜を励起し、分光器を用いてその発光スペクトルを求める。測定系は分光器の出射側に 1024 個のモス型リニアセンサが配列されたマルチチャンネル分光測定装置(浜松ホトニクス製 PMA50) を用いた。

Table 3-2 The evaluation method.

|                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| film thickness         | Surface Roughness Meter |
| structural properties  | XRD, RHEED              |
| luminescent properties | PL                      |

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 構造特性

励起子発光を行う高品質であり、且つデバイス化に不可欠なエピタキシャル成長した ZnO 薄膜を、ZnS バッファ層を用いて Si 基板上に作製することを試み、作製した薄膜の構造特性及び結晶性を XRD 測定及び RHEED 観察によって評価した。

まず作製した薄膜の構造を知るために、XRD 測定を行った。Si(111)基板上にバッファ層として膜厚約 50nm の ZnS 薄膜を基板温度 200°C で作製し、これを基板とし、基板温度を 400°C に上げてその上に ZnO の蒸着を行い、熱処理を行っていない薄膜 (以下 as-depo と記す) 及び 800°C もしくは 1000°C、大気中、1 時間熱処理を行った

3種類の膜を用いて構造特性を比較した。XRD測定結果をFig.3-5に示す。作製したどの薄膜においても $2\theta=34.6^\circ$ 付近に回折ピークが見られた。これはZnO(0002)面の回折ピーク位置と一致する。このピークの左側に表れている $2\theta=28.5^\circ$ 付近の小さなピークはSi(111)の回折ピークの裾が表れていると考えられる。よってZnO膜からの回折ピークはZnO(0002)面からのピーク1つであることから、作製したZnO膜がウルツ鉱型のc軸配向した膜であることがわかった。ZnO(0002)面の回折ピークは、熱処理を行うことによって回折強度が熱処理前の膜と比べて大きくなり、半値幅(FWHM)も熱処理前は $0.748^\circ$ であったが熱処理後には半分以下となり、熱処理によって薄膜の結晶性が向上したといえる。

XRD測定から結晶化したc軸配向のZnO膜が形成されていることが確認できたが、エピタキシャル薄膜であるかどうかの判断はXRD測定ではできないので、エピタキシャル成長の確認を行うため、薄膜のRHEED観察を行った。

ZnOのエピタキシャル膜を作製するためにはバッファ層であるZnS膜がエピタキシャル成長していることが不可欠であるので、まずバッファ層であるZnS膜のRHEED観察を行った。Fig.3-6はSi(111)基板上に基板温度 $200^\circ\text{C}$ で蒸着を行ったZnS膜のRHEEDパターンである。試料へのビームの入射方向を変化させるとパターンが変化し、 $30^\circ$ ごとに交互に図に示すパターンが得られた。(a)はZnSの(111)面内の $[1\bar{1}0]$ 方向からビームを入射した時のパターンであり、(b)は $[\bar{2}11]$ 方向からビームを入射した時のパターンである。これらのRHEEDパターンから、(111)微双晶を含んでいるものの、ZnS膜がエピタキシャル成長をしていることがわかった。作製したZnS薄膜のSi(111)基板に対する方位関係は(111), $[1\bar{1}0]\text{ZnS}/(111)$ , $[1\bar{1}0]\text{Si}$ である。このRHEED観察より、基板温度 $200^\circ\text{C}$ で、Si(111)基板上にZnSのエピタキシャル成長が行われることが示された。Si基板表面は本研究の手法ではわずかな酸素の付着があると考えられるが、ZnSのエピタキシャル膜が得られていることから、蒸着の際に基板に照射されるSに、基板表面の酸素結合を切断し、Si表面を取り出すクリーニング作用があると考えられる。

バッファ層であるZnSがSi基板上にエピタキシャル成長していることが確認されたので、その上に基板温度 $200^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 及び $600^\circ\text{C}$ でZnOの蒸着を行った。それぞれの膜のRHEEDパターンをFig.3-7に示す。(a),(a')は基板温度が $200^\circ\text{C}$ 、(b),(b')は $400^\circ\text{C}$ 、(c),(c')は $600^\circ\text{C}$ でZnOを蒸着した膜のパターンである。ビームの入射方向

は、(a),(b),(c)は $[11\bar{2}0]\text{ZnO}$ 、(a'),(b'),(c')は $[10\bar{1}0]\text{ZnO}$  方向である。ZnO 蒸着時の基板温度が  $200^\circ\text{C}$  の ZnO 薄膜の場合(a),(a')は、リングパターンと僅かなスポットパターンが見られ、ZnO 膜にエピタキシャル成長している部分と多結晶部分が混在していることを示している。多結晶化は基板温度が低いため基板に付着した原子が十分にマイグレーションをすることができないためであると考えられる。サファイア基板上に MBE 法を用いて作製した ZnO においても、基板温度  $200^\circ\text{C}$  では多結晶膜になるという報告もなされている<sup>62)</sup>。これに対し、基板温度  $400^\circ\text{C}$  以上で蒸着した ZnO 薄膜からは、スポットパターンが得られている。このパターンは試料を  $30^\circ$  回転させると交互にあらわれることから、ZnO がエピタキシャル成長していることが示された。また薄膜のどの位置で RHEED 像を観察してもパターンのあらわれ方は変わらないことから膜全体において一様なエピタキシャル成長が得られていると考えられる。蒸着時の基板温度が  $400^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  の ZnO 膜の RHEED パターンを比較すると、より高温で作製した ZnO 膜の方がスポット幅が小さくなりストリークに近いパターンになっていることから、基板温度の上昇に伴って膜の結晶性及び表面の平坦性が向上していることがわかった。これらのことから ZnO 蒸着時の基板温度が低い場合はエピタキシャル成長した ZnS バッファ層を用いても多結晶の混在する ZnO 膜しか得ることができないが、基板温度  $400^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  では ZnS/Si 上に方位関係が  $(0002), [11\bar{2}0]\text{ZnO} // (111), [1\bar{1}0]\text{ZnS} // (111), [1\bar{1}0]\text{Si}$  である ZnO エピタキシャル薄膜を成長させることができることがわかった。

次に基板温度  $400^\circ\text{C}$  において蒸着した ZnO 膜を  $1000^\circ\text{C}$ 、大気中で 1 時間の熱処理を行い、その前後の RHEED パターンの比較し、熱処理による薄膜の結晶性、平坦性を検討した。その結果を Fig.3-8 に示す。(a)は熱処理前、(b)は  $1000^\circ\text{C}$ 、大気中で 1 時間の熱処理後の RHEED パターンである。どちらの膜もエピタキシャル成長を示すパターンが得られており、ビームを  $[11\bar{2}0]\text{ZnO}$  方向から入射した RHEED パターンで比較を行った。熱処理前に比べ熱処理後のパターンは、スポット位置は変わらずによりストリークなパターンが得られていることから、結晶構造は変化せず、薄膜の結晶性及び平坦性が熱処理によって向上したといえる。熱処理による結晶性の向上は XRD の結果とも一致する。

以上の XRD 及び RHEED 観察の結果より、バッファ層である ZnS は基板温度  $200^\circ\text{C}$  で Si(111)基板上に微双晶を含むものの方位関係  $(111), [1\bar{1}0]\text{ZnS} // (111), [1\bar{1}0]\text{Si}$  でエピ

タキシャル成長していることがわかった。このエピタキシャル ZnS 薄膜上に作製した ZnO 薄膜はすべて c 軸配向した膜であり、基板温度 200°C で作製した ZnO 膜は多結晶部分を含んでいたが、基板温度 400°C、600°C で蒸着を行った ZnO 膜はエピタキシャル成長をしており、その方位関係は(0002), $[11\bar{2}0]$ ZnO// $(111)$ , $[1\bar{1}0]$ ZnS// $(111)$ , $[1\bar{1}0]$ Si であった。これらのことから ZnS エピタキシャル膜をバッファ層として用いることによる Si 基板上への ZnO エピタキシャル膜の作製は、ZnO の蒸着時の基板温度を制御することによって可能であることが示された。また、ZnO 膜の結晶性及び平坦性は基板温度の上昇及び熱処理によって向上することが示された。

### 3.3.2 発光特性

励起子発光を示す ZnO 薄膜は、欠陥のない高品質な化学量論組成の ZnO 膜である。Si 基板上に高品質な ZnO 膜を作製するのは困難であるが、3.3.1 において、エピタキシャル ZnS をバッファ層として用いることによって Si(111)基板上に ZnO 膜のエピタキシャル成長が確認されたので、作製した薄膜の発光特性の評価を行った。

発光特性の評価には XRD 測定において最も結晶性の良かった膜、即ち ZnO を基板温度 400°C で蒸着し、大気中、1000°C、で 1 時間熱処理を行った膜を用いた。Fig.3-9 にこの膜を He ガスを用いた冷凍機により 10K 程度の低温まで冷却して測定した PL スペクトルを示す。近紫外領域である 3.35eV 付近にピークを持つ鋭いスペクトルが得られており、これは ZnO の束縛励起子発光によるものであると考えられるが<sup>63)</sup> 励起子が何に束縛されているかは、同定できなかった。また励起子発光の低エネルギー側、3.25eV に小さなピークが見られるが、この位置から励起子発光の 2LO フォノンレプリカではないかと推測される<sup>63)</sup>。Ex-2LO フォノンレプリカが見られるのであれば、Ex-1LO フォノンレプリカも見られると考えられる。励起子発光である 3.35eV のピークの左側、3.31eV 付近にショルダーが見られることから、これが Ex-1LO フォノンレプリカで、励起子発光の裾と重なっていると考えられる。しかし同図から明らかのように、作製した ZnO 薄膜は励起子発光と同時に、2.4eV 付近にピークを持つブロードな発光を示す。これは ZnO の酸素欠陥等による深い準位 (Deep Level) による青緑色発光であることから、Si 基板上に作製した ZnO 薄膜が

エピタキシャル成長をしてはいるが、化学量論組成の不十分な ZnO 膜であり、膜内において僅かな酸素空孔が形成されていると考えられる。

この膜を室温で測定した PL スペクトルを Fig.3-10 に示す。3.27eV にピークを持つ発光が ZnO の自由励起子による発光であると思われる。室温では励起子による発光よりもブロードな可視域の発光が支配的になっている。これは膜内に励起子発光を阻害する酸素欠陥等の深い準位が形成されていることを示しており、室温での励起子発光を支配的にするためにはより高品質な、化学量論組成のずれに基づく酸素空孔や格子欠陥が極力少ない膜の作製が必要である。3.19eV にピークを持つ発光は、何に起因する発光であるか、現在同定ができてはいない。

PL 測定の結果から、低温及び室温の測定において Si 基板上に作製した ZnO 薄膜から励起子発光を得ることができた。このことは Si 基板上 ZnO 系紫外発光デバイス形成の足がかりが得られたことを示すと考えられる。しかし現段階では、作製した ZnO 膜から励起子による紫外発光が見られるものの、室温では可視発光が支配的となっていることから、さらなる膜の高品質化が望まれる。

### 3.4 まとめ

ZnS バッファ層を用いることによって Si 基板上に ZnO のエピタキシャル薄膜の作製を試みた。XRD 測定から、作製した ZnO 膜はすべて c 軸配向を示す結晶化した膜が得られていることがわかった。また、熱処理を行うことによって回折ピークの半値幅が半分以下となり強度が大きくなることから、熱処理によって膜の結晶性が向上することが示された。また、熱処理温度を 800°C、1000°C と高温にすることによって回折ピークの強度が大きくなり半値幅も減少したことから、高温での熱処理により、ZnO の結晶性が向上することが示された。膜のエピタキシャル成長を確認するために行った RHEED 観察では、バッファ層である ZnS が基板温度 200°C での蒸着において方位関係(111),[1 $\bar{1}$ 0]ZnS//(111),[1 $\bar{1}$ 0]Si でエピタキシャル成長していることが確認された。この上に作製した ZnO 膜は蒸着時の基板温度が 200°C の場合では ZnO 膜は c 軸配向した多結晶部分を含む膜であったが、基板温度が 400°C、600°C で成長した場合は方位関係(0002),[11 $\bar{2}$ 0]ZnO//(111),[1 $\bar{1}$ 0]ZnS//(111),[1 $\bar{1}$ 0]Si で

エピタキシャル成長を行うことが確認された。このことより ZnO 膜の成長基板温度によってエピタキシャル成長が可能であることが示された。また、膜を熱処理することによって、よりストリークなパターンが得られたことから、熱処理による膜の平坦性及び結晶性の向上が示された。これらのことから Si 基板上に ZnS バッファ層を用いることによって ZnO をエピタキシャル成長させることが可能であることが示された。ZnS バッファ層なしでは Si 基板上に ZnO のエピタキシャル成長が得られないことから、この ZnS バッファを用いる方法は Si 基板上に ZnO エピタキシャル膜を作製する有効な方法であるといえる。

作製したエピタキシャル ZnO 薄膜からは、PL 測定から 10K 付近の低温領域で 3.35eV、室温で 3.27eV にピークを持つそれぞれ束縛及び自由励起子発光を得ることができた。また、室温の PL 測定においても紫外発光が得られることが確認された。しかし、同時に可視発光のピークが存在し、室温では支配的となることから、さらなる薄膜の高品質化が必要であり、そのためには化学量論組成及び結晶性の向上が課題である。

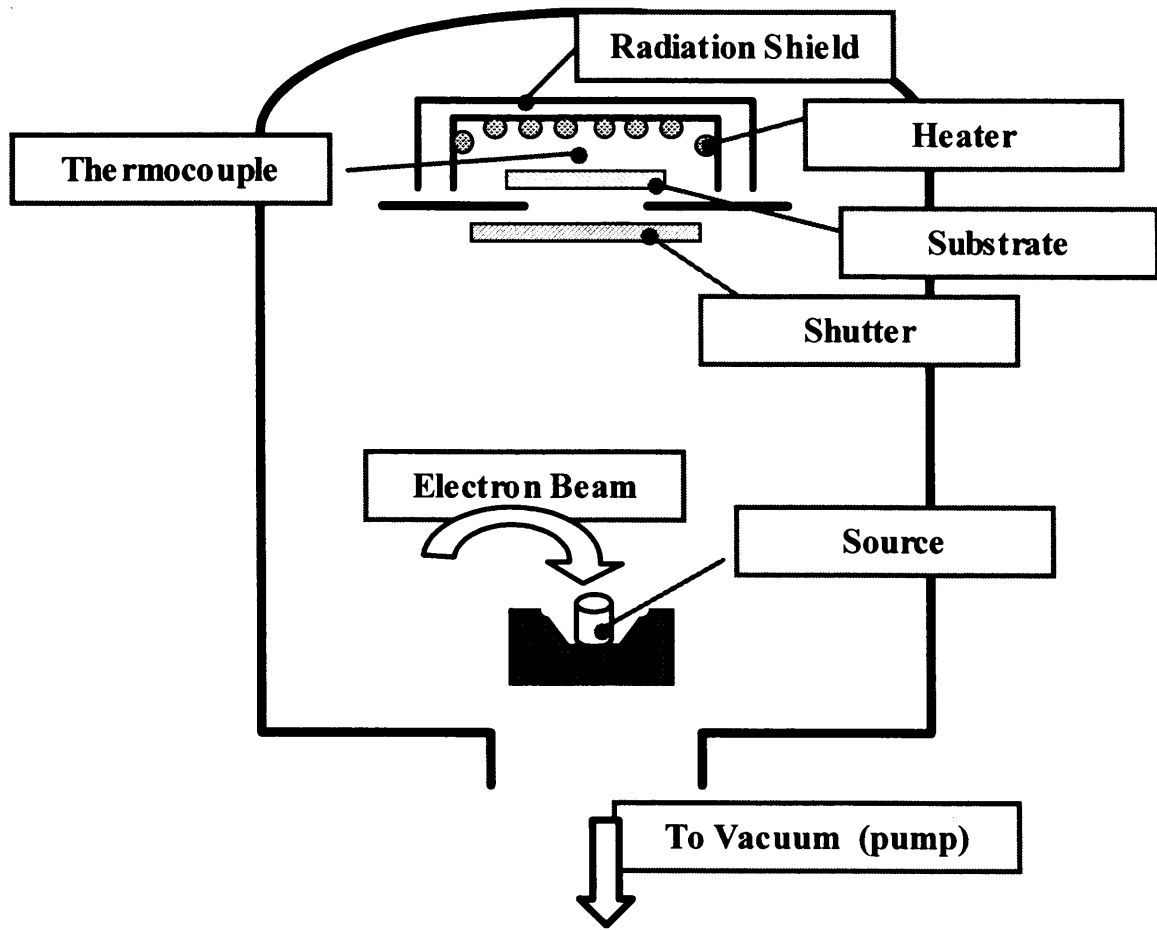


Fig. 3-1 Schematic diagram of EB evaporation system.



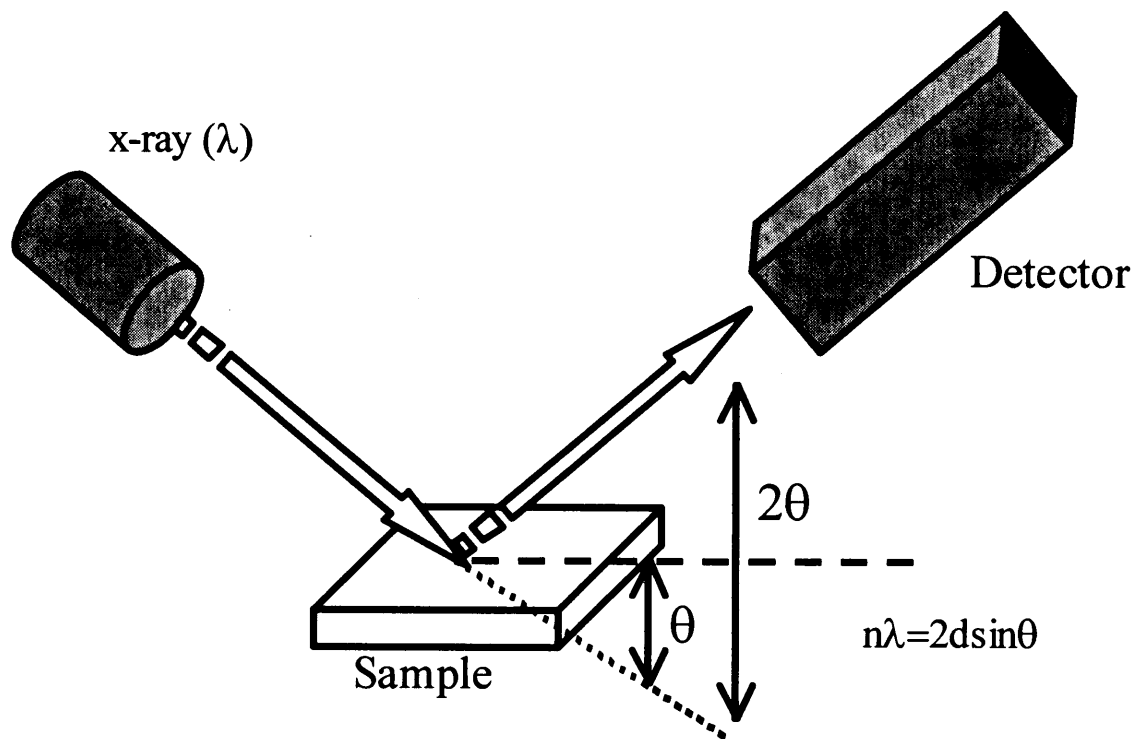
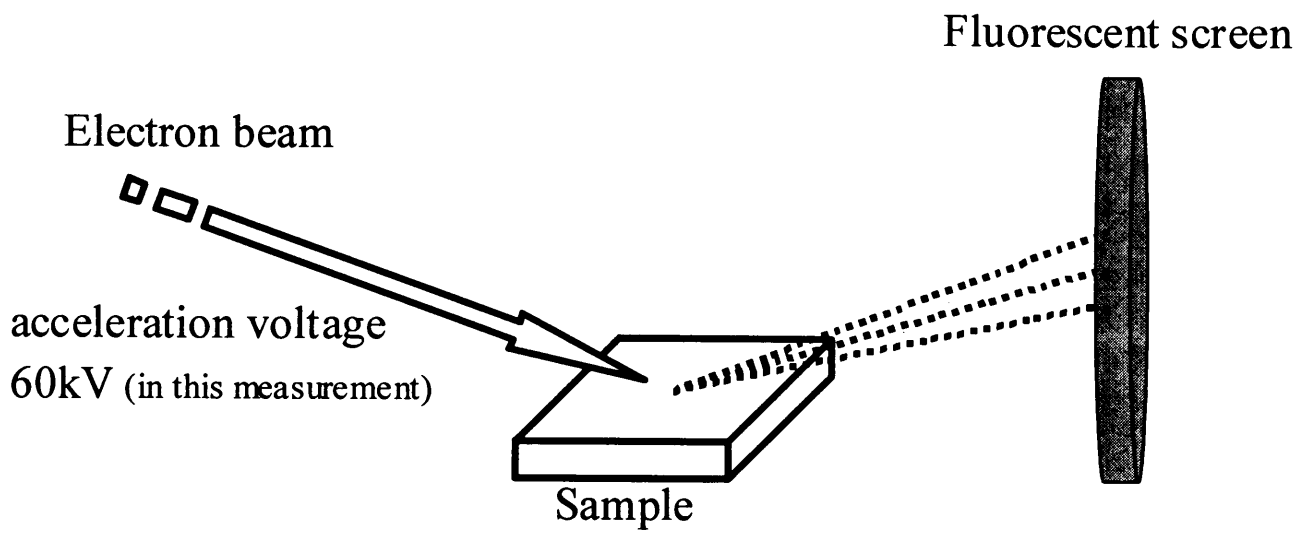


Fig.3-2 Schematic diagram of XRD measuring system.



---

Fig.3-3 Schematic diagram of RHEED system.

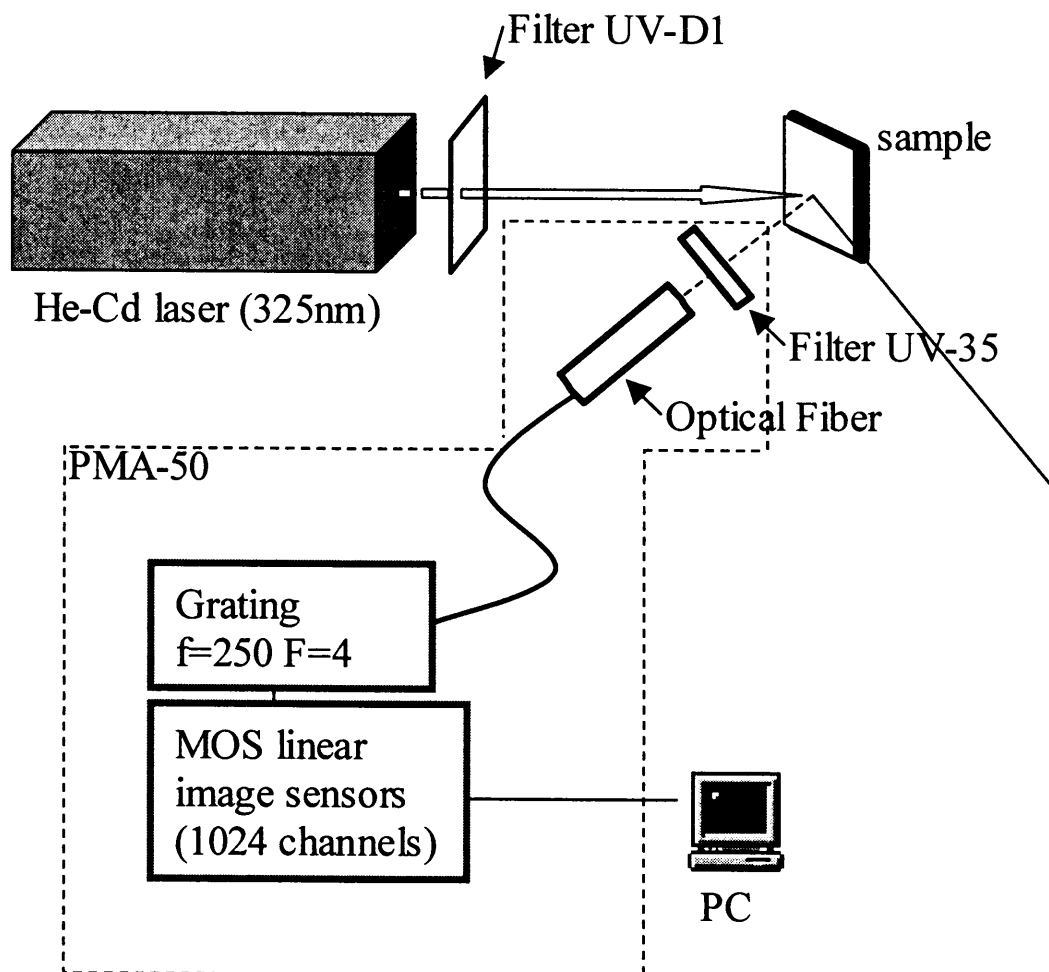


Fig.3-4 Schematic diagram PL spectrum measurement system.

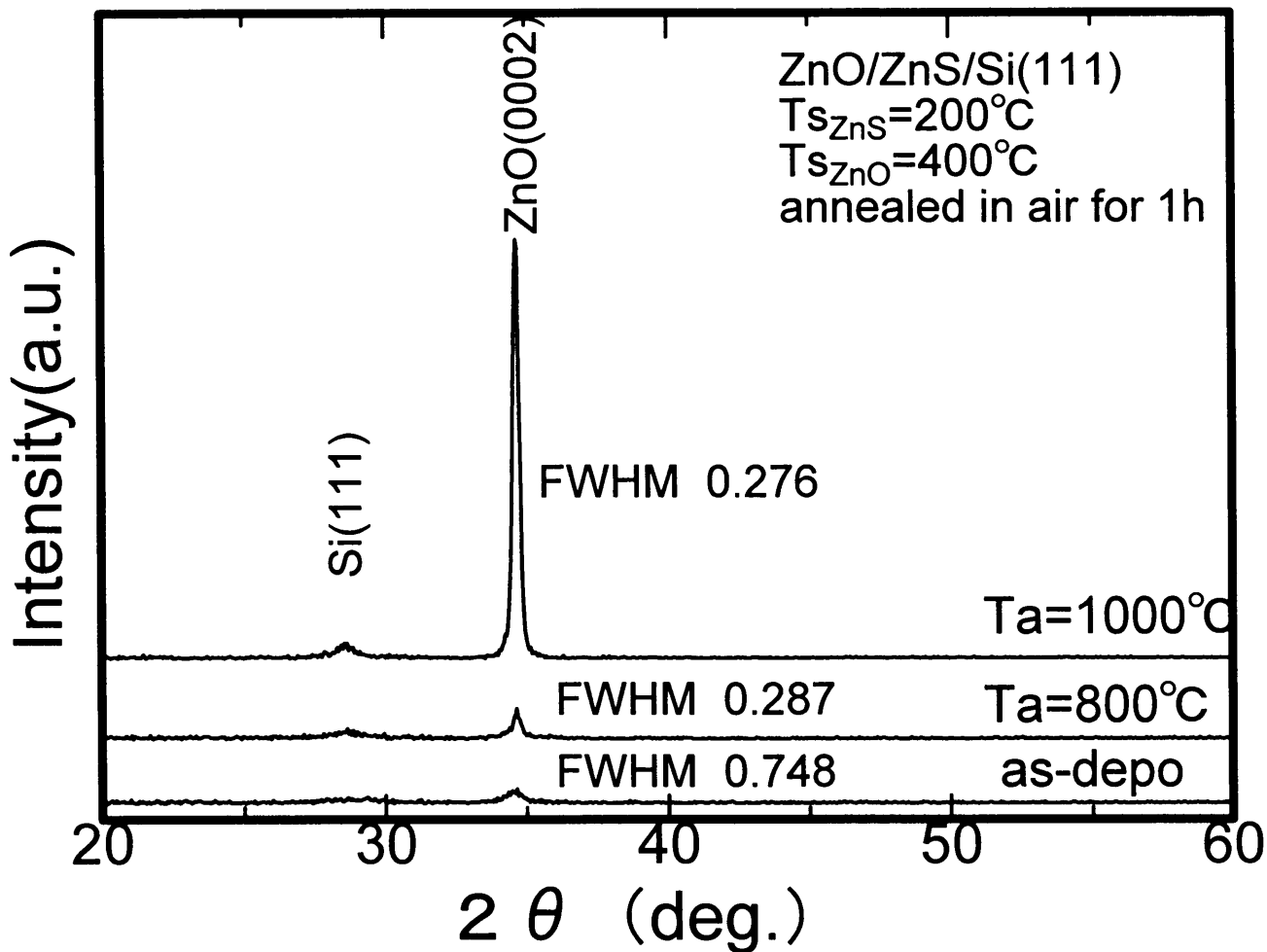
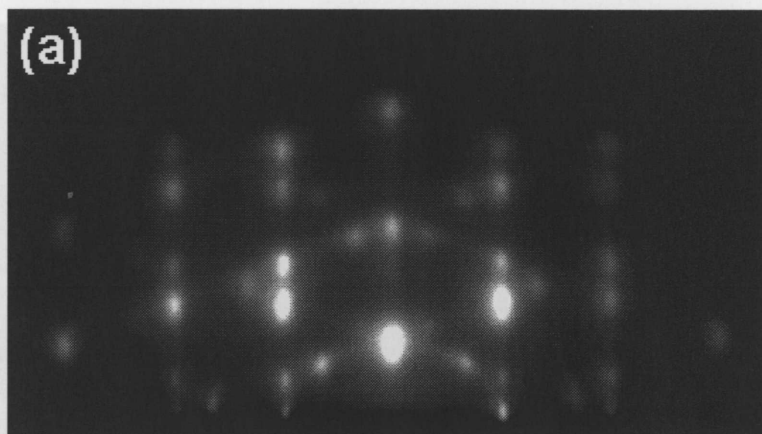
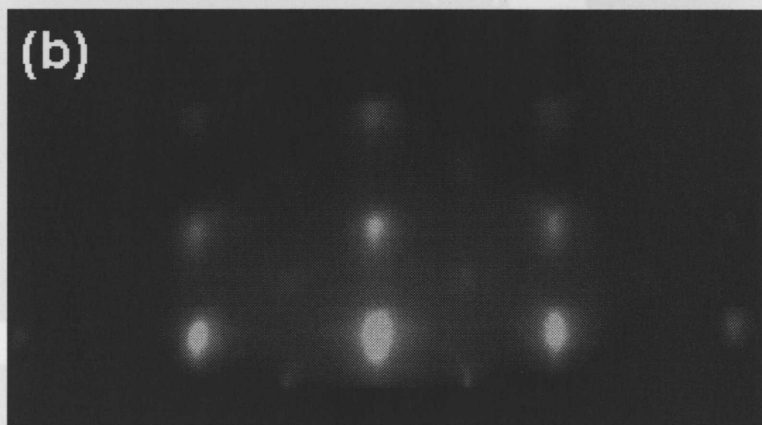


Fig.3-5 XRD curves of ZnO thin films as-deposited and annealed at 800 °C and 1000°C for 1 hour in air.



beam//[1 $\bar{1}$ 0]ZnS

(a)



beam//[ $\bar{2}$ 11]ZnS

(b)

Fig.3-6 RHEED patterns of ZnS thin film deposited on Si(111) at a substrate temperature of 200°C, where (a) beam//[1 $\bar{1}$ 0]ZnS, (b) beam//[ $\bar{2}$ 11]ZnS.

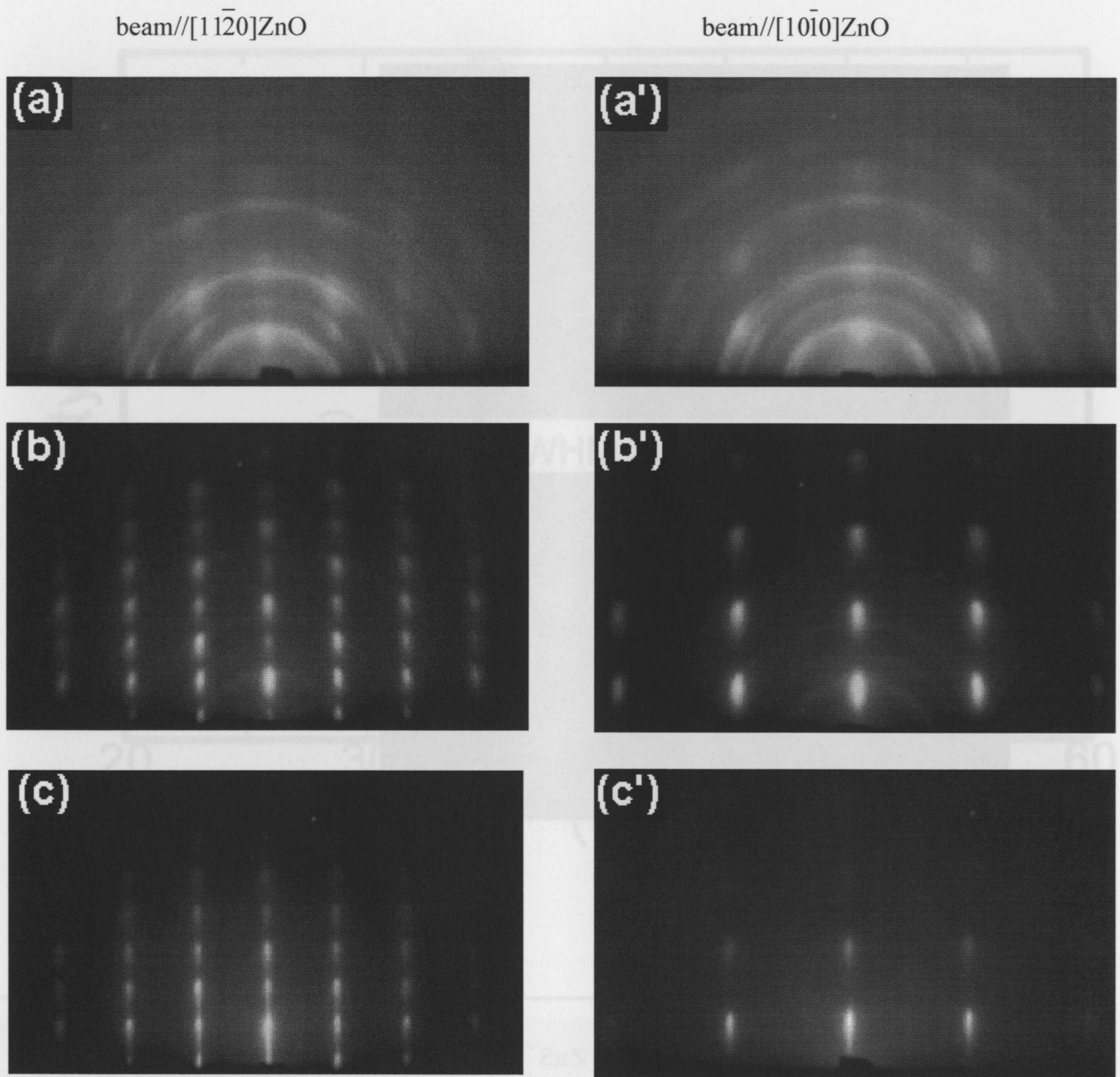


Fig.3-7 RHEED patterns of ZnO thin films deposited on ZnS/Si(111) at substrate temperatures of (a),(a') 200°C, (b),(b') 400°C, (c),(c') 600°C, where (a),(b),(c) beam//[11 $\bar{2}$ 0]ZnO, (a'),(b'),(c') beam//[10 $\bar{1}$ 0]ZnO.

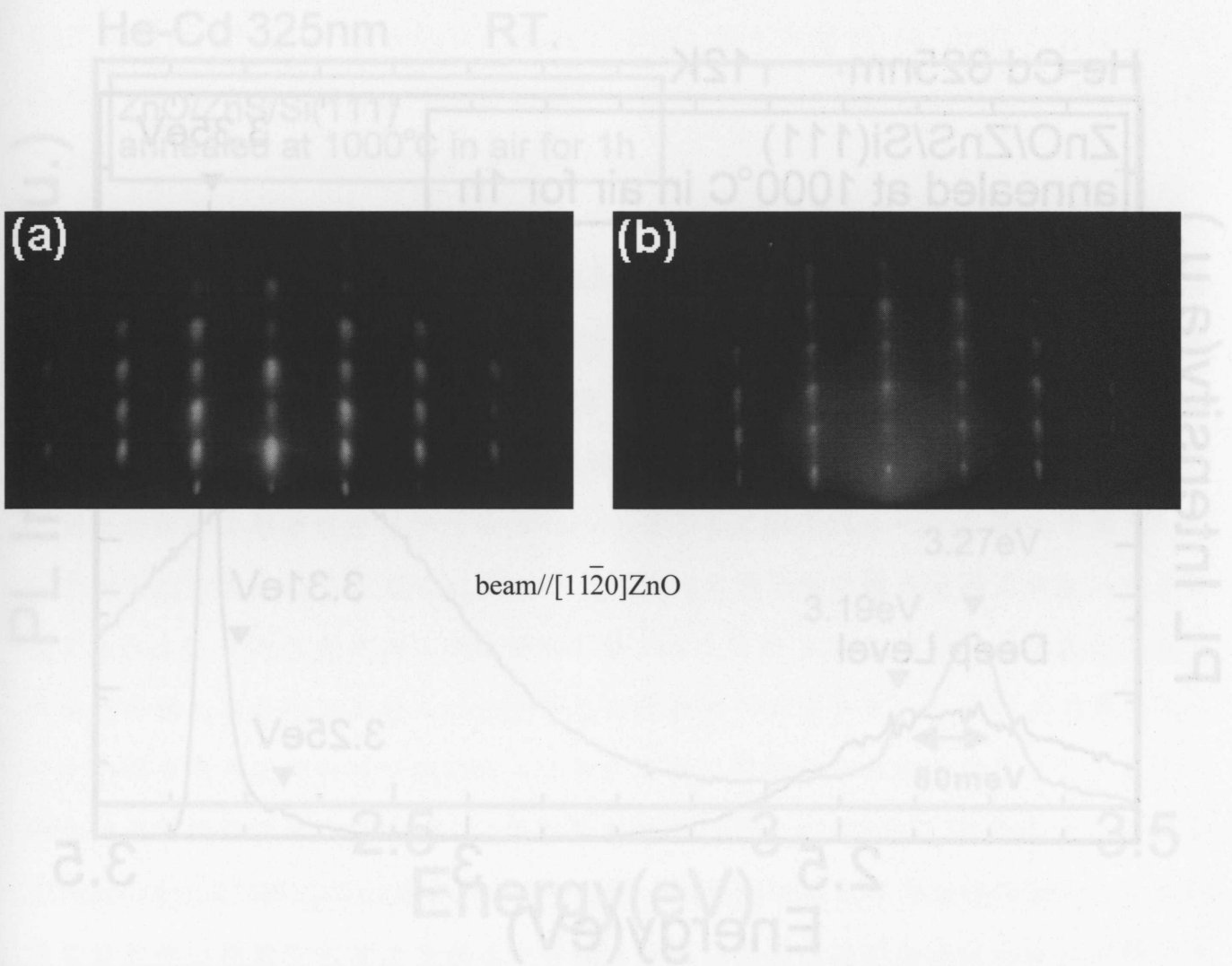


Fig.3-8 RHEED patterns of ZnO thin film deposited at a substrate temperature of 400°C (a) before and (b) after annealing at 1000°C for 1 hour in air, where  $beam // [11\bar{2}0]ZnO$ .

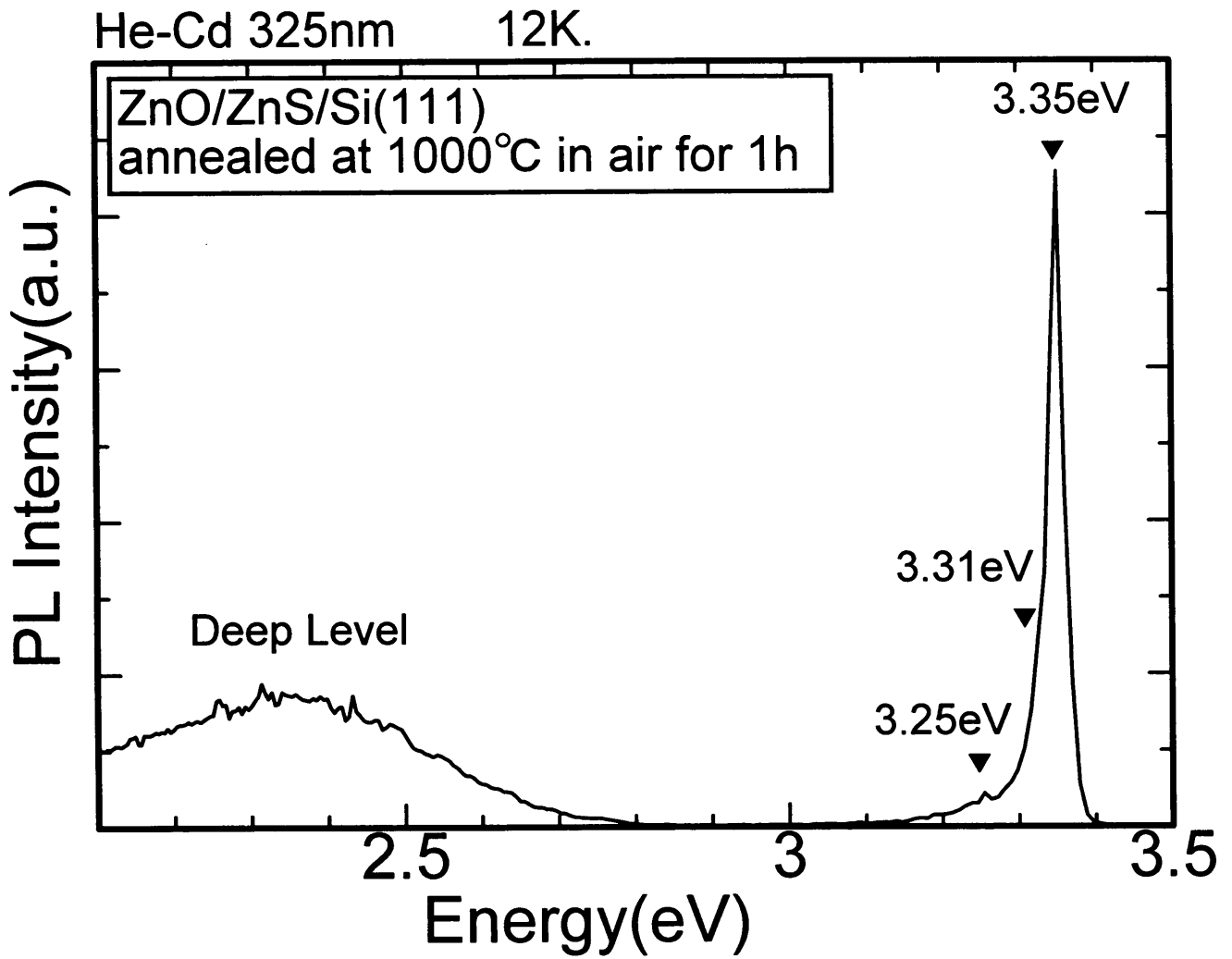


Fig.3-9 PL spectrum at 12K of ZnO thin film deposited on Si(111) at 400°C and annealed at 1000°C for 1 hour in air.



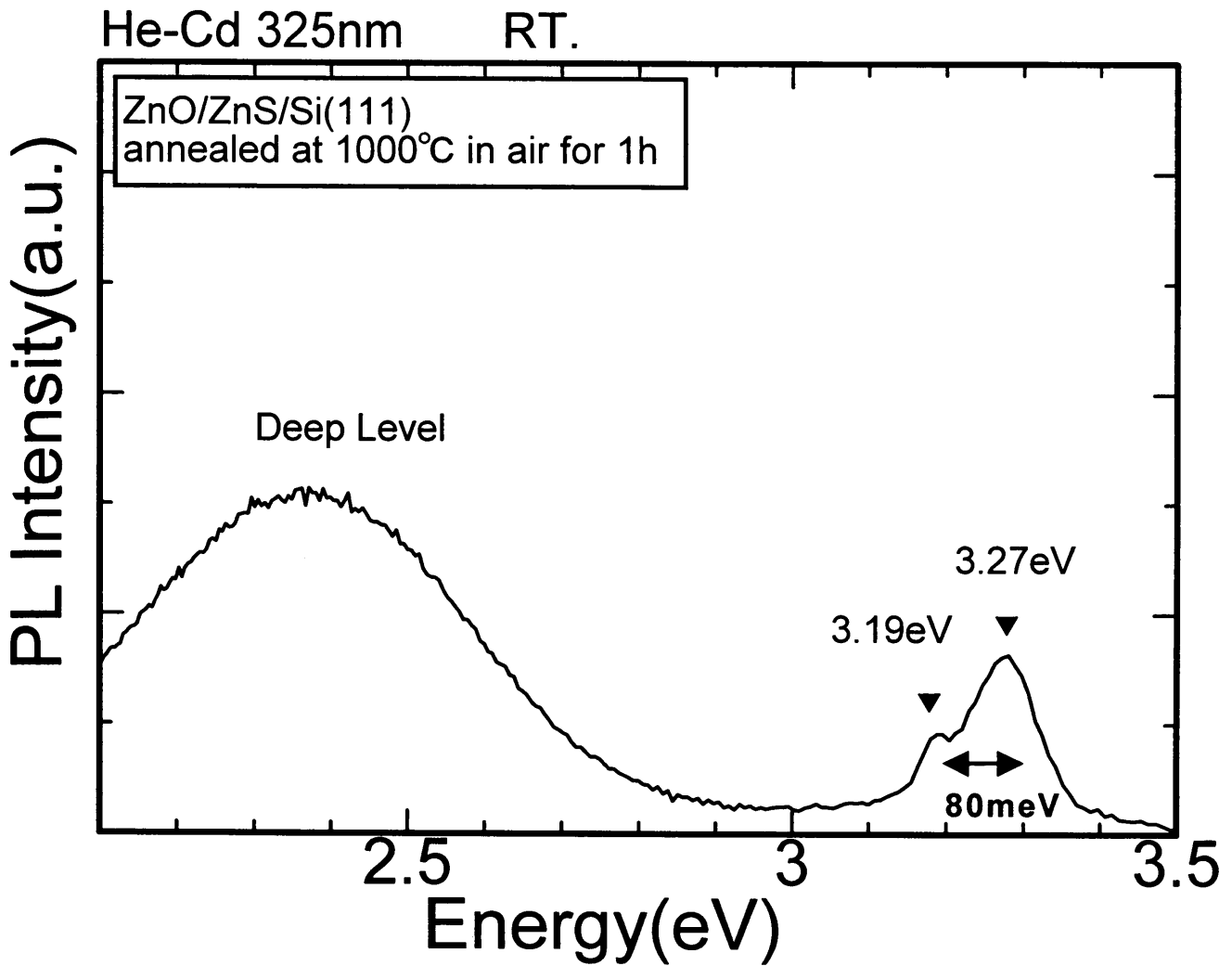


Fig.3-10 PL spectrum at RT of ZnO thin film deposited on Si(111) at 400°C and annealed at 1000°C for 1 hour in air.

### 4.1 はじめに

前章で述べたようにバッファ層として ZnS のエピタキシャル薄膜を Si 基板上に作製し、その上に ZnO のエピタキシャル膜成長を試み、Si 上に ZnO エピタキシャル膜を作製する事に成功した。さらにこの方法で作製した ZnO 薄膜から、励起子による紫外発光を得ることができた。しかし、製膜に用いる EB 装置は導電性を有する試料の製膜には向いていないため、EB 装置での ZnO 膜作製は困難であった。これは EB 装置の電子ビーム放出部であるヘッドの部分とペレットを置く試料台の間がガイシによって絶縁を保つ構造となっているが、ZnO の蒸着を行うことによってガイシの表面に低抵抗な ZnO が被覆され、絶縁が破壊されてしまうからである。このため、新たな ZnO エピタキシャル膜作製方法として、これまでバッファ層として用いてきたエピタキシャル ZnS 薄膜に再度着目し、ZnS エピタキシャル膜を酸化することによる ZnO エピタキシャル膜の形成を試みた。これは ZnS が通常は閃亜鉛鉱構造をとっているが、高温では ZnO と同じウルツ鉱構造をとることが知られており、単位構造はどちらも正四面体構造であることから、酸素と硫黄の置換が無理なく行われるのではないかと予想されるからである。

ZnO エピタキシャル膜の作製は、ZnS エピタキシャル薄膜をバッファ層作製時と同様に Si 基板上に EB 蒸着法によって作製した後、それを取り出して酸化させて行った。作製した ZnO 膜の構造及び波高特性は、ZnS から ZnO へ変化する際の熱処理条件及び基となる ZnS の結晶性に依存すると考え、ZnO 作製時の熱処理時間、雰囲気、温度、ZnS 蒸着時の基板温度の4つのパラメーターに対して、膜の構造及び発光特性の評価を行い、製膜条件の検討を行った。さらに酸化によって ZnO 膜がどのように形成されるのかを、膜の組成分析を行うことによって明らかにした。

### 4.2 実験方法

ZnO 膜作製に使用した Si 基板は (株) 日本シリコン製の p-Si(111)ウェハー、Wacker-Chemie GmbH 製 p-Si(111)ウェハー、(株) 住友三菱シリコン製の n-Si(111)及び p-Si(111)ウェハーを 10mm×10mm に切断したものをを用いた。ZnS の製膜は前章のバッファ層作製と同様に EB 蒸着法を用いて行った。蒸着源はフルウチ (株) 製の ZnS ペレット (純度 99.9%) を使用した。

薄膜の作製手順は前章と同様である。即ち、基板の前処理として、エタノール 5 分、アセトン 5 分、エタノール 5 分の超音波洗浄により脱脂を行った。その後、硫酸と過酸化水素水の混合液 ( $H_2SO_4 : H_2O_2 = 4 : 1$ ) に 10 分間浸して基板を酸化した後、希釈したフッ酸 ( $HF : H_2O = 1 : 20$ ) によりエッチングを行い Si 基板表面を取り出した。その後スピンドライにより基板を乾燥させ、素早く装置にセットした。

ZnS 蒸着時の真空度は  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  torr 程度で、基板温度は  $200^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$  の間で製膜を行った。基板温度は  $10^{\circ}C/min$  で昇温、降温を行った。基板温度が目的の温度に達すると、15~30 分程度弱い電子ビームをペレットに照射してペレット表面の脱ガスを行い、その後電子ビームの出力を上げて試料が蒸発しはじめたところでシャッターを開き、水晶振動子で膜厚のモニターを行い、目的の膜厚に達したところでシャッターを閉め、ビームを止めるという手順で行った。冷却後、チャンバーを開いて作製した ZnS 膜を取り出し、大気中もしくは酸素雰囲気中で熱処理を行い、熱処理温度、熱処理時間を変化させることにより熱処理の最適化を検討した。

Table 4-1 Deposition and annealing conditions of ZnS films.

| deposition            | electron beam evaporation      |
|-----------------------|--------------------------------|
| substrate             | p-Si(111)、n-Si(111)            |
| source                | ZnS(3N)                        |
| substrate temperature | $200^{\circ}C - 350^{\circ}C$  |
| film thickness        | 50 - 100 nm                    |
| annealing atmosphere  | air, $O_2$                     |
| annealing time        | 1 min~15 hours                 |
| annealing temperature | $700^{\circ}C - 1000^{\circ}C$ |

Table 4-2 に薄膜の評価方法をまとめた。作製した薄膜の膜厚は表面粗さ計を用い

て行った。薄膜の構造特性の評価としては前章で述べた X 線回折 (XRD) 装置、及び反射高速電子回折 (RHEED) 装置を用いて行った。発光特性の評価は波長 325nm の He-Cd レーザーで励起した紫外線励起 (PL) 測定により行った。薄膜の深さ方向の組成分布は走査型オージェ電子分光分析 (AES) 装置 (アルバック、ファイ製 AQM-808) と走査型透過電子顕微鏡 (STEM) (日立製作所 超薄膜評価装置 HD-2000) を用いて行った。

オージェ電子分光分析は、オージェ電子を利用した測定である。オージェ電子とは入射電子によって内殻準位の電子が真空中に放出され、そこに外殻の電子が遷移するとき、そのエネルギーで励起されて真空中に放出される電子のことで、この電子を観察することによって表面に存在する原子や、膜の組成等を知ることができる。STEM は、微少電子プローブで薄膜試料を走査し、透過した電子を信号として結像する像観察法である。弾性散乱電子、非弾性散乱電子及び散乱せずに透過する非散乱電子による像、あるいはこれらの信号電子間の演算像を得ることができる。

Table 4-2 The evaluation method.

|                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| film thickness         | Surface Roughness Meter |
| structural properties  | XRD, RHEED              |
| luminescent properties | PL                      |
| elemental analysis     | AES, STEM               |

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 熱処理時間依存性

前章において Si 基板上へ ZnO エピタキシャル薄膜を作製するためのバッファ層として利用した ZnS エピタキシャル薄膜を酸化することにより、ZnO エピタキシャル膜を作製することを試みた。前章の結果において基板温度 200°C で作製した ZnS 薄膜が RHEED 観察によってエピタキシャル成長していることが確認されたので、ZnS の製膜温度を 200°C 以上とし、熱処理条件を変えて ZnO 膜を作製し、熱処理の

最適条件の検討を行った。まず熱処理時間に関する検討を行った。ZnS 製膜及び酸化条件を Table 4-3 に示す。

Table 4-3 Experimental conditions for investigation of oxidation time dependemce.

|                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| substrate temperature (ZnS) | 200°C                       |
| annealing atmosphere        | air                         |
| annealing temperature       | 800°C                       |
| annealing time              | 5 hours, 10 hours, 15 hours |

Fig.4-1 は Si(111)基板上に基板温度 200°Cで作製した ZnS 膜 (as-depo) と、その膜を大気中、800°Cでそれぞれ 5 時間、10 時間、15 時間の熱処理を行った膜の XRD 曲線である。ZnS 膜にみられる 28.8° 付近の回折ピークは ZnS(111)面の回折ピークと一致している。熱処理を行った 3 種類の膜はいずれも 34.7° 付近に回折ピークを持ち、これは ZnO(0002)面からの回折である。このことから ZnS 膜の酸化により、Si 上に c 軸配向した ZnO 膜が形成されることがわかった。28° 付近にみられる小さな回折ピークは、基板である Si(111)のピークの裾を拾っているものと考えられる。熱処理時間に対する ZnO(0002)回折ピークに注目すると、熱処理時間が長くなるほど回折強度が大きくなり半値幅が小さくなっていることから、熱処理時間に対して ZnO 膜の結晶性が向上していることがわかる。酸化によって形成した ZnO 膜は、ZnS バッファ層を用いて作製した ZnO 薄膜の XRD 測定結果 (Fig.3-5) と比較すると、バッファ層を用いて基板温度 400°Cで堆積した ZnO の as-depo 膜の半値幅が 0.748° であるのに対し、5 時間の酸化によって ZnO を形成した膜では 0.45° と半値幅が小さい。また、10 時間、15 時間熱処理を行った膜は、ZnS バッファ層を用いて作製した ZnO 膜を熱処理した膜 (Fig.3-5) と同等、もしくはより結晶性の優れた膜となっていることが半値幅から推測される。これらの結果から、少なくとも XRD 観察では ZnS 膜の酸化による ZnO 膜作製は、ZnS バッファ層上に作製した ZnO 膜と同等もしくはそれ以上の結晶性の膜ができていることがわかった。

ZnS 薄膜の酸化により c 軸配向した ZnO が得られることが XRD により確認されたので、作製した ZnO 膜がエピタキシャル成長しているかどうかを確認するために RHEED 観察を行った。Fig.4-2 は Fig.4-1 の XRD 観察で用いた 4 種類の膜、(a),(a')ZnS

膜(as-depo)、大気中、800℃でそれぞれ(b),(b')5時間、(c),(c')10時間、(d),(d')15時間の熱処理を行った ZnO 膜の RHEED パターンである。ビームの入射方向は、ZnS 膜では(a)[1 $\bar{1}$ 0]ZnS、(a')[ $\bar{2}$ 11]ZnS 方向、ZnO 膜では(b),(c)及び(d)は[11 $\bar{2}$ 0]ZnO 方向、(b'),(c')及び(d')は[10 $\bar{1}$ 0]ZnO 方向である。酸化前の ZnS 膜は膜厚が 150nm 程度でありバッファ層として使用した時の 2~3 倍の膜厚であるが、バッファ層の時と同様にエピタキシャル成長しており、RHEED パターンから方位関係(111),[1 $\bar{1}$ 0]ZnS/(111),[1 $\bar{1}$ 0]Si でエピタキシャル成長していることがわかった。

このエピタキシャル ZnS 膜を酸化した ZnO 膜の RHEED パターンは膜の酸化時間に関わらず ZnO のエピタキシャル形成を示すパターンが得られており、その方位関係は(0002),[11 $\bar{2}$ 0]ZnO //(111),[1 $\bar{1}$ 0]Si であった。これは後述するように膜の AES では酸化した膜から硫黄が検出されないことから、ZnS 膜が完全に酸化されているため、このような方位関係と記述した。ZnO 膜の表面の結晶性・平坦性の熱処理時間依存性であるが、5時間、10時間の熱処理を行った膜からストリークなパターンが得られており、10時間熱処理を行ったものが最もストリークなパターンであり、平坦性が最も良いことがわかる。しかし 15時間の熱処理を行った膜のパターンはスポット状になっている。これは過剰の熱処理によって結晶性は XRD 測定より向上したことがわかったが、膜の平坦性は悪化してしまったのではないかと考えられる。以上 RHEED 観察より、ZnS エピタキシャル膜を酸化することによって ZnO エピタキシャル膜が得られることが示された。また、過剰の熱処理を行うと、表面平坦性が悪化することがわかった。

Si 上に 200℃以下の低温で作製した ZnS 多結晶膜の熱処理を行ったが、この膜からは ZnO のエピタキシャル形成が確認できず、多結晶の ZnO が形成されていた。酸化によって ZnO のエピタキシャル形成を行うためには、酸化前の ZnS がエピタキシャル成長していることが不可欠であるといえる。このことからこの ZnS エピタキシャル薄膜の酸化によって ZnO のエピタキシャル薄膜が得られるこの反応は、トポタキシーであると考えられる。トポタキシーとは、出発物と生成物との間に三次元的にある一定の結晶学的関連が見いだされる現象であり、例えば酸化、還元、転変移等固相反応で見いだされている。ZnS の結晶構造である閃亜鉛鉱構造の<111>方向と ZnO の結晶構造であるウルツ鉱構造の c 軸とを対応させてみると、層の積み重ね順序が閃亜鉛鉱構造では ABCABC・・・と立方型であるのに対して、ウルツ鉱

型では ABAB ··· と六方型であるのが違うだけで、両者は極めて類似した構造である。しかも単位構造は両方とも正四面体構造である。このため、方位関係(111), $[1\bar{1}0]$ ZnS// $(111)$ , $[1\bar{1}0]$ Si の ZnS 膜が酸化されて、結晶転移のようにエピタキシャル性を保ったまま方位関係(0002), $[11\bar{2}0]$ ZnO // $(111)$ , $[1\bar{1}0]$ Si の ZnO 膜となったと考えている。

作製した ZnO 膜がエピタキシャル成長していることが示されたので、発光特性の評価を行った。XRD 測定、RHEED 観察を行った膜と同じ、ZnS エピタキシャル膜を大気中、800°C でそれぞれ 5、10 及び 15 時間の熱処理によって作製した Si 上の ZnO 膜の PL スペクトルを Fig.4-3 に示す。作製したどの ZnO 膜からも紫外域の発光ピークが得られており、そのピーク位置は 3.26eV から 3.29eV であった。このピークはサファイア上に作製した ZnO 膜を He-Cd レーザーによって励起して測定した PL スペクトルの、室温での励起子による発光ピークとほぼ同様の位置にあることから、励起子によるピークであると考えられる<sup>64)</sup>。しかし励起子発光と同時に、低エネルギー側に欠陥等による深い準位からの可視発光のブロードなピークも見られることから、作製した膜内に化学量論組成のずれによる欠陥が存在すると考えられる。励起子発光と可視発光の発光強度の比較として、スペクトルを積分してフォトン数を算出して求めた積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) を用いた。積分強度比が最も大きかった 15 時間の熱処理を行った膜においても、その値は 0.35 であり、紫外発光に比べて可視発光が支配的であることから、より高品質な化学量論組成の ZnO 薄膜を Si 基板上への作製が必要である。

## まとめ

Si 基板上への ZnO エピタキシャル膜作製として、ZnS エピタキシャル膜を Si 基板上に作製し、熱処理を行い酸化させることによって ZnO エピタキシャル膜を作製することを試みた。前章の ZnS バッファ層作製時に、ZnS が基板温度 200°C で Si 基板上にエピタキシャル成長することがわかっていたため、その条件で ZnS の製膜を行い熱処理時間の最適化を行った。基板温度 200°C で製膜した ZnS エピタキシャル薄膜を、大気中、800°C で 5、10 及び 15 時間の熱処理を行い膜を作製した。酸化によって作製した ZnO 膜は XRD 測定より ZnO (0002) 面の回折ピークのみが観測さ

れ、酸化によって ZnO 膜が形成され、Si 基板上に c 軸配向していることがわかった。また熱処理時間を長くすることによって ZnO (0002) 面からの回折強度が大きくなり、ピークの半値幅が小さくなっていることから、熱処理によって結晶性が向上することがわかった。また 10 時間、15 時間の熱処理を行った膜は、ZnS バッファ層を用いて作製した ZnO 膜と同等、もしくはそれ以上の結晶性の膜となっていることが示された。酸化によって ZnO が形成されたことがわかったので、膜のエピタキシャル成長を確認するために RHEED 観察を行った。酸化した膜は RHEED 観察から ZnO のエピタキシャル膜であることがわかり、その方位関係は(0002), $[11\bar{2}0]$ ZnO // $(111)$ , $[1\bar{1}0]$ Si であった。よって ZnS エピタキシャル薄膜の酸化により ZnO エピタキシャル薄膜が形成できることが示された。また多結晶 ZnS 膜を酸化してもエピタキシャル ZnO 膜が得られず、エピタキシャル ZnS 膜の酸化時にのみエピタキシャル ZnO 膜が得られることから、ZnS 膜の酸化による ZnO のエピタキシャル形成はトポタキシーであると考えられる。

作製した膜からは PL スペクトル測定より紫外発光が得られ、サファイア基板上に作製した ZnO 膜と同様に、励起子発光を行う ZnO 膜を形成することができた。しかし励起子による紫外発光と同時に可視域に深い準位によるブロードな発光が表れており、この可視発光と励起子発光の積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) が最も大きかった 15 時間の熱処理を行った膜においても 0.35 という可視発光が支配的であることを示す値しか得られなかった。

#### 4.3.2. 熱処理雰囲気依存性

熱処理時間依存性の検討から、酸化により ZnO のエピタキシャル薄膜の形成が確認された。しかし、作製した ZnO 膜からは励起子発光と同時に可視発光もみられた。ここではより高品質な ZnO 膜の作製を目指し、熱処理雰囲気の検討を行った。比較した熱処理雰囲気は大気中と酸素中の 2 種類である。実験では Table 4-4 に示すように、基板温度 200°C で Si(111)基板上に蒸着した ZnS 膜を大気中、800°C、5 時間の熱処理を行った膜と、他の条件は同じで熱処理雰囲気のみを酸素に変えた膜の 2 種類を作製し、比較を行った。



Table 4-4 Experimental conditions for investigation of oxidation atmosphere dependence.

|                             |                      |
|-----------------------------|----------------------|
| substrate temperature (ZnS) | 200°C                |
| annealing atmosphere        | O <sub>2</sub> / air |
| annealing temperature       | 800°C                |
| annealing time              | 5 hours              |

作製した ZnO 膜の構造特性を評価するために XRD 測定を行った結果を Fig.4-4 に示す。大気中、酸素中で熱処理したどちらの膜も  $2\theta = 34.7^\circ$  付近に ZnO の (0002) 面からの回折ピークが見られており、作製した膜が c 軸配向の ZnO であることがわかる。28° ~ 30° 付近の小さなピークは基板である Si(111)面の回折ピークの裾であると思われる。ZnO(0002)面の回折ピークに注目すると、大気中で熱処理した膜と比べ、酸素中で熱処理した膜では半値幅が小さくなり、回折強度が大きくなっている。半値幅を見ると酸素中 5 時間の熱処理した膜は、大気中で 10 時間弱の熱処理をした膜とほぼ同等の半値幅であることから、同じ熱処理温度では酸素中で熱処理を行った方が大気中で行うよりも短時間でより結晶性の優れた膜が得られることがわかった。将来の素子化を考えると、熱処理時間は短い方がよいので、短時間でより良質な結晶性の膜が得られる酸素中の熱処理のほうが、酸化による薄膜の作製に適した熱処理条件であると考えられる。

次に大気中と酸素中で熱処理した 2 種類の膜の RHEED パターンを比較した。Fig.4-5 に示したのは、それぞれの膜に電子ビームを  $[11\bar{2}0]$ ZnO 方向及び  $[10\bar{1}0]$ ZnO 方向から入射した時の RHEED パターンである。どちらの膜からも ZnO のエピタキシャル形成を示すパターンが得られており、雰囲気が大気中でも酸素中でも熱処理によって ZnO のエピタキシャル形成が行われることがわかった。酸素中で熱処理を行った膜のほうが、大気中で熱処理した膜と比較すると、ストリークに近いパターンとなっていることから、酸素中で熱処理をする方が、膜の平坦性や結晶性が向上したといえる。

RHEED 観察から ZnO 膜のエピタキシャル形成が確認できたので、発光特性の評価を行うために室温での PL 測定を行った。得られたスペクトルを Fig.4-6 に示す。酸素中で熱処理を行った膜と大気中で熱処理を行った膜の PL スペクトルを比較す

ると、酸素中で熱処理を行った膜の方が励起子発光に起因すると思われる紫外域の発光が大きくなり可視域の発光が減少している。紫外発光と可視発光の積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) は大気中で熱処理を行った膜では 0.35 であったのに対して、酸素中で熱処理を行った膜は 0.71 と紫外発光が増大した。この理由としては ZnS 膜を酸素中で熱処理をすることによって、ZnO 膜内の酸素欠陥が補償されてより化学量論組成に近い組成の膜となり、発光が改善されたと考えられる。

酸素中で熱処理を行った膜は大気中で熱処理を行った膜に比べ、短い熱処理時間でも強い紫外発光が得られていることから、酸素中熱処理の場合の熱処理時間に対する励起子発光の変化を見るために、基板温度 200℃で ZnS を Si(111)上にエピタキシャル成長させた膜を、酸素中、800℃で 1、3 及び 5 時間の熱処理を行って発光特性の評価を行った。このときの ZnS 製膜及び酸化条件を Table 4-5 に示す。

Table 4-5 Experimental conditions for investigation of oxidation time dependence.

|                             |                          |
|-----------------------------|--------------------------|
| substrate temperature (ZnS) | 200℃                     |
| annealing atmosphere        | O <sub>2</sub>           |
| annealing temperature       | 800℃                     |
| annealing time              | 1 hour, 3 hours, 5 hours |

作製した膜の、室温で測定した PL スペクトルを Fig.4-7 に示す。1 時間の熱処理を行った膜の発光スペクトルは、紫外域に僅かに発光ピークが確認できるものの可視域のブロードな発光が支配的であった。しかし、3 時間、5 時間と熱処理時間が長くなると可視発光が減少し、紫外発光のピークが大きくなっているのがわかる。それぞれの膜の紫外発光と可視発光の積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) は熱処理時間が 1 時間の膜で 0.02、3 時間の膜で 0.4 と大きくなり、5 時間の膜では 2 と紫外発光が支配的になった。これは、酸素存在下で熱処理を行うため、大気中での熱処理に比べて、より膜内の酸素欠陥が補償されて化学量論組成に近い膜が形成されるためと考えられる。

これらの結果から、大気中よりも酸素雰囲気中での熱処理を行った膜のほうが短時間の熱処理で結晶性、発光特性ともに優れた膜が得られることがわかった。よって ZnS エピタキシャル薄膜の酸化により ZnO エピタキシャル薄膜を作製する場合

は、大気中よりも酸素中での熱処理が適していると考えられる。

酸素中熱処理をすることにより、紫外発光が支配的な膜が得られたため、その膜を用いて、紫外発光の起源が励起子発光であるかどうかを確認するために、低温から室温までの PL 測定を行った。酸素中、800℃、5 時間の熱処理を行った膜の PL スペクトルを Fig.4-8 に示す。試料の冷却には、10K 付近まで冷やすことのできる He 循環型の冷凍装置を用いた。得られたスペクトルからは、10K から 80K 付近までの低温領域で束縛励起子の発光がみられている。黒丸 (●) はアクセプタに束縛された励起子、白丸 (○) はドナーに束縛された励起子であると思われる<sup>7)</sup>。温度を上げていくとこれら束縛励起子の発光が弱くなり、100K 付近から自由励起子による発光が支配的となることから、熱エネルギーによって励起子がドナーやアクセプタの束縛を離れ、自由励起子として振る舞いだすことがわかる。自由励起子発光のピークは温度上昇と共に低エネルギー側にシフトしていくが、Fig.4-7 でも示したように室温においてもその発光を確認することができた。この結果から ZnS 膜の酸化によって作製した ZnO 膜の紫外発光が励起子による発光であり、室温においても自由励起子の発光が得られていることが示された。

## まとめ

Si 基板上により高品質な、強い紫外発光を有する ZnO エピタキシャル膜の作製を目指し、ZnS エピタキシャル膜の酸化条件の 1 つである熱処理雰囲気の検討を行った。雰囲気は酸素中と大気中での比較を行った。XRD 測定より、ZnO (0002) 面からの回折ピークが酸素中で熱処理を行った膜のほうが強度が大きく半値幅が小さくなっており、大気中で熱処理を行った場合よりも良質な結晶性の c 軸配向した ZnO 膜が作製されることがわかった。また、RHEED による表面観察でも、酸素中で熱処理を行った膜の方がストリークに近いパターンとなっており、表面の平坦性、結晶性が優れているといえる。発光特性の評価のために行った PL 測定では、酸素中で熱処理を行った膜のほうが紫外発光はるかに強くなり、低エネルギー側の深い準位による可視発光が抑制された。これは酸素中で熱処理を行うことによって、膜内の酸素欠陥が補償され、より化学量論組成に近い組成の膜となるためであると考えられる。さらに酸素雰囲気中での熱処理時間に対する発光スペクトルの変化を比較

したところ、大気中と同様に熱処理時間が長い方が紫外発光が大きくなり、可視発光が小さくなるという結果が得られた。また、前節の大気中で熱処理を行った場合と比べると、酸素中熱処理の方が可視発光の抑制が大きく、5時間の熱処理を行ったものにおいては、紫外発光と可視発光の発光の積分強度比が2となるほど紫外発光のほうが強膜が得られた。このことから、酸化の熱処理雰囲気は酸素雰囲気のほうが大気中よりも適しているといえる。

紫外発光が支配的な膜が得られたので、紫外発光が励起子発光であることを確認するために、低温から室温までの PL スペクトルの温度依存性を測定した。80K 以下の低温では、ドナーとアクセプタによる束縛励起子の2つのピークが見られており、100K 以上では自由励起子による発光ピークが見られ、温度を上げていくと低エネルギー側にシフトするものの室温でも自由励起子による発光ピークが見られ、室温でも励起子発光が行われていることが示された。このことから、Si 上に作製した ZnO 膜においても、サファイア基板上に作製した膜と同等の励起子による発光が行われており、高品質な ZnO 膜が得られることが示された。

#### 4.3.3. 熱処理温度依存性

Si 上への ZnO エピタキシャル薄膜作製の際の ZnS 膜酸化の熱処理条件に関して、雰囲気、時間はそれぞれ酸素雰囲気中で長時間の熱処理であるほど、結晶性が良く、化学量論組成に近い膜が作製できることが示された。ここでは熱処理のもう1つのパラメーターである熱処理温度を変化させ、形成される ZnO 膜の評価を行い、最適な熱処理温度の検討を行った。ZnS エピタキシャル膜の酸化は、酸素中で2時間、温度を 700°C ~ 780°C で行った。ZnS 製膜及び酸化条件を Table 4-6 に示す。

作製した7つの試料の RHEED 観察を行った。Fig.4-9 に試料に電子ビームを [11 $\bar{2}$ 0] 方向から入射したときの RHEED パターンを示す。どの膜からも ZnO のエピタキシャル形成を示すパターンが得られており、ストリーク状の RHEED パターンであることから、膜の表面付近はどの膜も結晶性や平坦性が優れているといえる。RHEED 観察においては、熱処理温度によるパターンの差はほとんど見られないことから、

Table 4-6 Experimental conditions for investigation of oxidation temperature dependence.

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| substrate temperature (ZnS) | 250°C   |
| annealing atmosphere        | O <sub>2</sub>                                  |
| annealing temperature       | 700°C, 710°C, 720°C, 730°C, 740°C, 760°C, 780°C |
| annealing time              | 2 hours   |

熱処理温度は膜表面の結晶性及び平坦性にあまり関与しないと考えられる。

次に作製した7つの試料の発光特性の評価を行った。試料の PL スペクトルの紫外領域を拡大したものを Fig.4-10 に示す。熱処理時間が2時間と短かったため、どの膜においても励起子による十分な発光は得られなかったが、それでも PL 強度の熱処理温度依存性は図に示されるように確認できた。紫外発光の発光強度のみを比較すると、720°Cで熱処理を行った膜が最も紫外発光強度が大きく、740°C以上ではピークは僅かに見られるだけであった。紫外発光と可視発光の発光ピークの積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) は、熱処理温度が710°C、720°C及び730°Cの膜において0.02~0.03程度の値が得られた。それ以外の膜では0.01程度かそれ以下となった。このことから、ZnS 膜酸化の熱処理温度としては720°C付近で行うのが最適と考えられる。どの膜においても紫外発光強度が小さく、可視発光が強かったために積分強度比が小さくなっているが、これは熱処理時間が2時間と短かったためである。酸素雰囲気での3時間の熱処理においても可視発光が大きく (Fig.4-7)、長時間の熱処理を行えば、紫外発光の支配的な膜が得られると思われる。

#### まとめ

以上をまとめると、Si 上への ZnO エピタキシャル薄膜作製のために、ZnS エピタキシャル膜の熱処理温度の最適化を検討した。熱処理温度は700°Cから780°Cの間で比較した。膜表面の結晶性及び平坦性は熱処理温度にほとんど依存しないことが示された。発光特性においては、720°C付近で熱処理したものが最もよく、紫外発光の強度が強くなり、紫外発光と可視発光の発光ピークの積分強度も0.02から0.03程

度で、他の温度で熱処理した膜よりも大きい値が得られた。このことから、紫外発光が強くなる ZnS の酸化条件としては、熱処理温度は 720°C 付近が最適であるといえる。

#### 4.3.4. 基板温度依存性

ZnS エピタキシャル膜の酸化の為の熱処理条件の検討を行い、時間、雰囲気、温度のパラメーターで紫外発光が得られる最適条件を示した。最適熱処理条件としては酸素中、720°C 付近、5 時間以上の熱処理を行うと紫外発光が支配的な膜ができることがわかった。

しかし ZnS エピタキシャル膜酸化による ZnO エピタキシャル膜形成はトポタキシーによるものと考えられるため、熱処理だけでなく熱処理前の ZnS 膜の結晶性が酸化後の ZnO 膜の結晶性、発光特性に影響することが十分考えられる。ZnS 膜の膜質を左右する要因としては、電子ビーム蒸着法による製膜の場合、基板温度が膜質に影響を与える最も大きな要因であるため、ZnS 蒸着時の基板温度に対する ZnO 膜の発光特性の依存性を検討した。Si 上への ZnS 蒸着時の基板温度を 250°C から 350°C の範囲で行い、製膜後、酸素中、720°C、2 時間の熱処理を行い ZnO を形成し、その構造及び発光特性の評価を行った。ZnS 蒸着時の基板温度及び酸化条件を Table 4-7 に示す。

Table 4-7 Experimental conditions for investigation of substrate temperature during ZnS deposition dependence.

|                             |                                   |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| substrate temperature (ZnS) | 250°C, 270°C, 300°C, 320°C, 350°C |
| annealing atmosphere        | O <sub>2</sub>                    |
| annealing temperature       | 720°C                             |
| annealing time              | 2 hours                           |

それぞれの温度で製膜した ZnS 膜の熱処理を行い ZnO とした膜に、電子ビームを [11 $\bar{2}$ 0] 方向から入射した時の RHEED パターンを Fig.4-11 に示す。作製したすべての

膜において、ZnOのエピタキシャル成長を示す RHEED パターンが得られ、その方位関係は(0002), $[11\bar{2}0]$ ZnO// $(111)$ , $[1\bar{1}0]$ Siであった。熱処理前の ZnS 膜においては RHEED パターンは基板温度による違いはほとんど見られなかったが、熱処理を行うと、基板温度が 300°C以下の膜においては、ストリーク状のパターンが得られたが、320°C、350°Cと高温になるにつれてスポットが大きくなり、結晶性、表面平坦性が悪化したように見られる。熱処理前の ZnS 膜ではストリーク状のエピタキシャル成長を示すパターンが得られていたことから、ZnS 蒸着時の基板温度が高いため、基板上で付着した ZnS の再蒸発が活発に起こり、ZnS の膜厚が低温で作製したものに比べ薄いことから、後に述べる基板付近の粗な ZnO 層が膜表面まで達していると考えられる。素子化をする為には、ある程度の膜厚の膜の作製も必要となってくることを考えると、ZnS 蒸着時の基板温度としては 300°C以下が望ましいと思われる。

次に作製した試料の発光特性の評価を行った。Fig.4-12 に RHEED 観察で使用した 5 種類の膜の PL スペクトルを示す。紫外発光強度のみを見ると、ZnS 蒸着時の基板温度が 270°C、300°Cの膜で強くなっていることがわかる。可視発光においても 270°C、300°Cの膜で強くなり、それ以上に高温になると、紫外、可視ともに発光強度が低下する。これは RHEED 観察や後述の TEM 観察より、ZnO が粗な状態となっており、結晶性が悪く、非放射再結合過程が支配的となるためであると考えられる。基板温度 250°Cの膜では紫外発光はほとんど見られず、可視発光も他の膜と比較してピーク位置がずれていることから、基板温度が低いと十分なマイグレーションとコアレッセンスが行われず、トポタクティックに ZnO を形成する際に酸素空孔等の欠陥ができやすいような ZnS 膜が成長すると考えられる。また紫外発光と可視発光の積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) は基板温度 250°Cで作製した膜では 0.01 以下、270°Cの膜で 0.09、300°Cの膜で 0.05、300°C以上では温度が高くなるにつれて積分強度比は小さくなっており、紫外発光が強く、可視発光が小さくなるような ZnO 膜の作製条件は 270°Cから 300°C付近であるといえる。測定した膜の発光ピークの積分強度比が小さいのは、熱処理時間が 2 時間と短いために、膜の酸素欠陥が十分に補償されておらず、可視発光が支配的な膜となっているためである。

まとめ

ZnS エピタキシャル膜の酸化による ZnO エピタキシャル膜作製はトポタキシーであり、ZnS の結晶性が ZnO 膜の特性に関与すると考え、ZnS の蒸着時の基板温度の検討を行った。作製した ZnS 膜では RHEED パターンの基板温度依存性は見られなかったが、熱処理後の ZnO 膜ではどの膜もエピタキシャル成長しているものの、高い基板温度で作製した ZnS 膜を酸化した膜ではスポットパターンとなっており、熱処理により膜表面の結晶性や平坦性が悪化した。これは高温での製膜のために膜厚が薄くなったため、表面付近まで粗な ZnO の影響が表れていると思われる。従って平坦性の観点からは高温での ZnS 膜作製は適当ではないと考える。

発光特性としては、270°C、300°C で作製した膜が、他の膜と比べて紫外発光強度が大きく、紫外発光と可視発光の積分強度比も大きかったことから、270°C から 300°C 付近が ZnS 膜の最適製膜温度であると考えられる。

#### 4.3.5. 熱処理による膜内の組成変化

ZnS エピタキシャル膜の酸化による ZnO エピタキシャル膜の作製において、酸化によってどのように膜が変化していくか、どのように酸化が進んでいくかを知るために、熱処理時間の短い膜を作製し、膜の酸化の様子を観察した。熱処理は 720°C、酸素中で行い、試料を石英管に入れてスライドさせ、アニール炉の中に入れ、それぞれ 1、5、10 及び 30 分経過後に取り出した 4 種類の膜を比較試料として作製した。ZnS 製膜及び酸化条件を Table 4-8 に示す。

Table 4-8 Substrate temperature during ZnS deposition and oxidation of ZnS films.

|                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| substrate temperature (ZnS) | 270°C                        |
| annealing atmosphere        | O <sub>2</sub>               |
| annealing temperature       | 720°C                        |
| annealing time              | 1 min, 5 min, 10 min, 30 min |

まず、膜表面の状態が酸化時間の経過と共にどのように変化していくのかを調べる為に RHEED 観察を行った。この 4 種類の膜に電子ビームを [1 $\bar{1}$ 0]Si 方向から入射



した時の RHEED 観察結果を Fig.4-13 に示す。1 分の熱処理を行った膜の RHEED パターンは、微双晶の入った ZnS のパターンであることから、1 分の熱処理では表面の酸化は殆ど起こっていないことがわかる。5 分の熱処理を行った膜は、スポットが大きいですが、ZnO のエピタキシャル成長を示す RHEED パターンが観察できた。そして 10 分、30 分と熱処理時間が長くなるにつれて、スポット状からストリーク状のパターンに近くなっていった。5 分以上の熱処理を行った膜からは、ZnO 薄膜のエピタキシャル形成を示すパターンが得られており、膜表面は 5 分の熱処理ですでに酸化されて ZnO のエピタキシャル膜が形成され、熱処理時間が長くなると、膜表面の結晶性や平坦性が向上することが示された。

膜表面の観察から 5 分の熱処理で膜表面付近の酸化が行われたことがわかったが、酸化は直接酸素に触れる表面から起こるものと推測される。酸化がどのように進行しているのかを知るために、酸化時間の異なる膜の AES 測定を行い、それぞれの膜の深さ方向の組成分析を行った。Fig.4-14 はそれぞれの膜の AES 測定結果である。膜をスパッタしながら深さ方向の組成分布を測定するため、X 軸の“SPUTTER TIME”が 0 分の位置が膜表面にあたり、スパッタ時間が長くなる程、膜の深い部分の組成比をあらわしている。1 分の熱処理を行った膜では、SPUTTER TIME が 2 分付近まで Zn と S がほぼ同じ比率で検出されており、2 分過ぎを境に Si が検出されていることから SPUTTER TIME が 2 分程度までは膜の部分で膜は ZnS であり、その下に Si 基板があることがわかる。RHEED 観察においても 1 分の熱処理を行った膜は ZnS のエピタキシャル成長を示すパターンが得られていることから、1 分の熱処理では膜の酸化は始まっていないことがわかる。SPUTTER TIME が 0 分から 2 分過ぎまでの部分にも Si が検出されているように見えるが、これは Si と Zn の検出エネルギーが近い位置にあることから、Zn が存在している場合は Si としても検出してしまうことによるもので、実際には Si は膜中には存在していないと推察される。5 分の熱処理を行った膜では、膜の上層部に O が検出されており、膜の酸化が始まっていることがわかる。膜の下層部には Zn と S が同率の比率で存在し、O は僅かに検出される程度であることから、これは酸化途中の膜であり、膜の酸化は酸素と接している表面から起こっていることが示された。O が入り込んだ分だけ S が減少していることから、酸化によって O と S の置換が行われていると考えられる。また、酸化途中で下層に ZnS が残っているながら RHEED 観察から表面はエピタキシャ

ル ZnO が形成されていることを示しており、ZnO エピタキシャル形成では表面からトポクティックに起こり、下層の情報を引きずらないことがわかった。10 分の熱処理を行った膜は、S が僅かに基板付近に見られているだけで、殆ど膜中から検出されない。膜の組成は Zn と O がほぼ同率で存在していることから、膜がほぼ酸化され、ZnO となったことがわかる。また膜中の O の組成比が基板と膜の界面付近で僅かに増えている。この現象は 30 分の熱処理を行った膜ではさらに顕著に表れている。30 分熱処理をした膜では、膜部分では Zn と O がほぼ同率だけ検出されており、S が膜から検出されなかったことから、膜が完全に酸化されて ZnO となっていることがわかる。また 10 分の熱処理を行った膜よりもさらにはっきりと、ZnO 膜と Si 基板の界面で O の検出量が大きくなっているのがわかる。これは膜の酸化が表面から進行して基板に達したとき、基板である Si の酸化が始まり、Si 酸化物が形成されていることによると考えられる。Si 酸化物は SiO や SiO<sub>2</sub> が考えられ、後者が形成されれば ZnO 膜と基板界面で O の検出が大きくなると予測でき、30 分熱処理の膜からそのような結果が得られていることから、SiO<sub>2</sub> のような Si 酸化物が界面に形成されていると考えられる。このことから長時間の熱処理を行うと、ZnO 膜と基板の界面に、Si 酸化層という新たな界面酸化層が形成されることがわかった。しかし、通常のバッファ層等の界面層とは異なり、この界面酸化層が形成されても、ZnS の酸化は膜の表面から進行していくために、ZnO のエピタキシャル形成を妨げることはなく、界面層が形成されるほど長時間の熱処理を行っても、ZnO のエピタキシャル状態は保たれることが RHEED 観察の結果からわかっている。また ZnS と Si 基板とのミスフィットに比べ、ZnO と Si 基板とのミスフィットが大きいことから、この界面酸化層がミスフィット緩和層としてのバッファ層的な役割を果たしているのではないかと考えられる。

AES 測定によって、長時間酸化を行った膜は界面酸化層が形成されることが示唆されたため、その詳細を知るため、酸化を行って界面層の存在する膜の断面を STEM を用いて観察を行った。STEM 観察に使用した膜は、ZnS の製膜温度が 270°C、製膜後の熱処理は酸素中、720°C、1 時間で行った膜である。STEM の測定では、まずマイクロサンプリング FBI により断面薄膜加工を行い、続いて STEM による断面観察、STEM-EDX による元素分析をおこなった。試料表面には加工上の必要性からカーボン蒸着層 (c 層)、その上にタングステン層 (W 層) を形成した。STEM の断面観察

は SE (二次電子) 像、ZC (散乱電子) 像、TE (透過電子) 像の 3 つの像を得ることができる。このうち、通常の TEM 像と等価な結晶性等の情報が得られるのは TE 像である。SE 像からは試料表面の情報が、ZC 像からは試料の組成に応じたコントラスト情報が得られる。測定に使用した膜の製膜及び酸化条件を Table 4-9 に示す。

Table 4-9 Substrate temperature during ZnS deposition and oxidation of ZnS films.

|                             |                |
|-----------------------------|----------------|
| substrate temperature (ZnS) | 270°C          |
| annealing atmosphere        | O <sub>2</sub> |
| annealing temperature       | 720°C          |
| annealing time              | 1 hour         |

作製した試料の断面の SE 像、ZC 像、TE 像を Fig.4-15 に示す。最上部の層及びその下の層は、それぞれ加工上必要な W と C の層である。TE 像を見ると、像の下半分ほどを Si 基板が占めており、その上に 15nm 程度の一様な層がみえる。その上の写真の真ん中あたりに 30nm 程度の白いもやのかかったような粗な層があり、さらにその上に 50nm 程度の黒っぽい密度の濃い層がある。断面の状態がわかる SE 像からは粗な層の部分がところどころ二次電子の放出がなく黒くなっていることから、この層が穴の開いたような粗な状態となっていることがわかる。これらの断面像から、作製した膜の表面側から密な層、粗な層、一様な層と 3 層構造になっていることがわかった。

この 3 層構造の詳細を知るため、それぞれの層の組成分析を行った。測定点は 3 層とそれを挟む C 層と Si 基板の計 5 点で行い、それぞれの分析結果を Fig.4-16 に示す。まず測定点 1 は C 層であり、層の主要組成である C や、試料ホルダや加工ビーム源による Cu、W 及び Ga が検出されている。測定点 2 の密な層からは、Zn と O が検出されていることから ZnO 層であることがわかった。O のピークが Zn のピークに比べ小さいのは装置の O に対する感度が低いためである。測定点 3 の粗な層からは、測定点 2 と同様に O と Zn が検出されていることからこの層も ZnO 層であることがわかった。測定点 4 の一様な層からは Si のピークと共に O のピークが表れており、Zn のピークは見えなくなっていることから、Si 基板が酸化されてできた層であることがわかる。測定点 5 は Si のピークのみであり、Si 基板であることを示し

ている。この試料について O、Zn、Si の元素分析を行い、マッピングを行った結果を Fig.4-17 に示す。ここで Si 像の上部に信号があるのは Si と W 線信号ピークが重なっているためである。断面の Zn の分布から、ZnO 膜の密な層と粗な層が読みとることができる。酸素の分布は感度が低いため、Zn や Si に比べて画像の濃さが薄い、Zn の分布よりも下層の部分にも見られていることから、Si 基板が酸化されていることがわかる。Si は、基板と Si 酸化層のみにみられ、膜内への拡散は確認できなかった。

これより ZnS の酸化により作製した膜の構造は、Si 基板上に Si 酸化層があり、その上に ZnO が 2 層で存在していると推定される。つまり ZnO 層/粗な ZnO 層/Si 酸化層/Si 基板という 3 層構造の膜であり、2 層の界面層を形成することがわかった。粗な ZnO 層というのはサファイア等の格子不整合基板を用いて作製した ZnO には見られる層であり<sup>65,66</sup>、格子のミスマッチを緩和する層であるといわれており、Si 基板においても同様の層が形成されたと考えられる。一方、拡散速度の差に起因する Kirkendall void<sup>67</sup>の生成が NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系等で報告されている。ZnO-ZnS 系の場合においても、Kirkendall 効果による void の生成により、粗な ZnO 層が形成されている可能性が考えられる。

4.3.4 においてで高い基板温度で作製した ZnO を酸化して作製した ZnO 膜の RHEED 観察で結晶性が悪くなったようにみえたのは、基板温度が高いために再蒸発が起こって膜厚が薄くなったため、粗な ZnO 層が表面にまで達していたのではないかと考えられる。このことから、Si 上に ZnO エピタキシャル膜を作製する場合には粗な ZnO 層の影響がでない程度の厚みが必要であると思われる。

結果の再確認にもなるが、ZnO 層表面から Si 基板までの断面のラインスキャンを行い、元素分析した結果を Fig.4-18 に示す。O の信号が弱いのは、装置の O に対する感度が低いためである。また膜上部に Si の信号があるのは W 線信号ピークが重なっているためである。ラインスキャンの Zn の元素分析から Si 基板上に形成された ZnO 層の中心部の Zn 密度が高い状態で存在していることがわかる。また Si の酸化層とした 0.1 から 0.13 ミクロンあたりの層は、Zn の信号がなく、O が ZnO 膜中よりも多いことから SiO<sub>2</sub> のような Si 酸化層が形成されていることを示唆する。

まとめ

Si 上に ZnS エピタキシャル膜の酸化によって ZnO エピタキシャル膜の作製を行う際に、酸化がどのように進行していくのかを、短時間の熱処理を行い検討を行った。1 分の熱処理時間では、RHEED 観察と AES による深さ方向の組成分析において、酸化がまだ始まっておらず、ZnS の膜であることがわかる。5 分の熱処理を行うと、ZnO のエピタキシャルを示す RHEED パターンが得られ、AES による深さ方向の組成分析から酸化途中の膜であり、酸化は膜の表面から起こっていることが示された。また、O が S を置換しながら酸化が進んでいることがわかった。10 分、30 分の熱処理では、ZnO のエピタキシャル膜を示す RHEED パターンが得られ、AES による深さ方向の組成分析では、10 分でほぼ、30 分では完全に膜が酸化されたことがわかった。また酸化によって ZnO 膜と Si 基板の界面に Si 基板の酸化によるものと推測される界面酸化層が形成されることがわかった。これから、O と S の置換によってトポタクティックに膜表面から ZnO が形成されるため、酸化途中で下層に ZnS が残っている場合や、界面層が形成されても、エピタキシャル ZnO 膜を形成できると考えられる。

AES 測定によって酸化された膜に界面層が存在することがわかったため、その詳細を知るために膜断面の STEM 観察を行い、ZnO 層/粗な ZnO 層/Si 酸化層/Si 基板という界面構造であることがわかった。粗な ZnO 層は空隙が存在しているような状態であり、Si 基板と ZnO との緩和層の役割を果たしていると考えられる。

これらのことから ZnS の酸化は表面から起こり、酸素と硫黄が置換しながら反応が進んでいき、膜が酸化されると、基板の酸化が行われて界面に Si 基板の酸化層が形成されることがわかった。また、ZnO 層においても界面付近に粗な ZnO 層が形成されることから、この粗な層の影響が表面まで表れない程度の膜厚が必要である。

#### 4.4 まとめ

Si 基板上への ZnO 作製法として前章では ZnS エピタキシャル薄膜をバッファ層として用いたが、新たな作製法として本章では ZnS のエピタキシャル薄膜を作製後、酸化によって ZnO エピタキシャル薄膜の形成を試み、成功した。

バッファ層作製時に、基板温度 200°C で蒸着した ZnS 膜がエピタキシャル成長することがわかっており、これを酸化させて ZnO 膜の作製を行った。大気中、800°C で 5 時間以上の熱処理を行った膜から、XRD 測定において ZnO (0002) 面からの回折ピークのみが得られ、ZnS の酸化によって c 軸配向した ZnO 膜が形成されることがわかった。さらに RHEED 観察から酸化した膜がエピタキシャル成長しており、その方位関係は(0002), $[11\bar{2}0]\text{ZnO} // (111), [1\bar{1}0]\text{Si}$ であった。また作製した膜からは紫外発光が得られ、酸素中、800°C、5 時間の熱処理を行った膜において、紫外発光と可視発光の積分強度比 ( $I_{\text{ex}}/I_{\text{deep}}$ ) が 2 と紫外発光が支配的な膜が得られた。この膜を用いて、紫外発光の起源を低温から室温までの温度変化による PL スペクトルの変化によって確認した。作製した膜は低温ではドナー及びアクセプタに束縛された励起子発光が観測され、100K 以上では自由励起子発光が支配的となり、このピークが室温まで見られていたことから、作製した膜が室温で励起子発光を行うことが確認された。

このことから ZnS のエピタキシャル膜の酸化によって ZnO のエピタキシャル膜を形成することができ、その膜から励起子発光を得ることができると示された。Si 上に作製した多結晶 ZnS 膜の酸化を行っても、ZnO のエピタキシャル膜は得られなかったことから、ZnS エピタキシャル膜の酸化による ZnO エピタキシャル膜作製はトポタキシーであると推測される。ZnS は閃亜鉛鉱構造、ZnO はウルツ鉱構造であるが、それらの単位構造はいずれも正四面体構造であるので、閃亜鉛鉱構造の ZnS エピタキシャル膜が酸化によってウルツ鉱構造の ZnO に置換されることは可能であると考えられる。また RHEED 観察より ZnS (111) が酸化によって ZnO (0002) となることがわかっており、層の積み重ねだけをみると、ZnS が ABCABC・・・という層構造に対し、ZnO は ABAB・・・となっており、極めて類似した構造を持つことから、この酸化は結晶転移のようにエピタキシャル性を保ったまま進んでいくと考えられる。

Si 基板上への紫外発光を行う高品質な ZnO 膜の作製のため、製膜の 4 つのパラメータの検討を行った。ZnO エピタキシャル膜は ZnS をトポタクティックに ZnO に変換して得られるため、ZnS の結晶性が ZnO の結晶性に影響することが十分考えられるので、ZnS の結晶性に最も関わってくる製膜時の基板温度と、ZnO 形成のための酸化の条件である、熱処理温度、時間、雰囲気 の 4 つの検討を行って、紫外発光

の強くなる ZnO 膜の作製条件を検討した。

熱処理時間についての検討は、大気中、800℃で 5、10 及び 15 時間の熱処理を行った膜を作製し、比較を行った。酸化によって作製した膜はすべて c 軸配向を示す ZnO 膜となっており、RHEED 観察から、ZnO はすべてエピタキシャル薄膜であることがわかった。また熱処理時間を長くすることで結晶性は向上するが、長時間の熱処理を行うと表面の結晶性や平坦性が劣化することがわかった。膜からは近紫外域の発光が見られ、サファイア上に作製した ZnO 膜からの励起子発光とほぼ同位置にピークを持つことから、作製した膜から励起子発光が得られていると考えられる。また酸素中で 1、3 及び 5 時間の熱処理を行った膜からは、熱処理時間に対して、可視発光が減少し、紫外発光が増大しており、熱処理時間に比例して結晶性、発光特性が向上することが示された。

熱処理雰囲気についての検討は、熱処理雰囲気を酸素中、大気中と 2 種類の膜を作製して比較を行った。酸素中で熱処理をした膜は XRD 測定の ZnO (0002) 面の回折ピーク強度及び半値幅が、大気中で熱処理を行った膜よりもそれぞれ大きく、狭くなっていることから、酸素中での熱処理によって結晶性が向上することがわかった。雰囲気の発光特性への関与であるが、酸素中で熱処理を行った膜のほうが大気中で熱処理を行った膜に比べ、紫外発光ははるかに大きくなり、可視発光が抑制されていた。可視発光と紫外発光の発光ピークの積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) は大気中熱処理の膜では 0.35 であったのに対し、酸素中熱処理の膜では 0.71 であった。これは酸素中で熱処理をすることによって、可視発光の要因であるといわれている膜内の酸素欠陥が補償されて可視発光が抑制され、さらに化学量論組成の膜に近づくことで紫外発光の増大が起こったと考えられる。また酸素中で熱処理を行った場合には 5 時間の熱処理において可視発光と紫外発光の発光ピークの積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) が 2 という値が得られ、紫外発光が支配的となる膜が得られた。これらの結果から、熱処理雰囲気は大気中よりも酸素中のほうが適していることが示された。

熱処理温度依存性については、熱処理温度を 700℃から 780℃まで変化させて膜を作製し、検討を行った。作製した膜のうち、710℃、720℃及び 730℃の熱処理温度の膜が他の膜よりも紫外発光強度が大きく、紫外発光と可視発光の発光ピークの積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) も他に比べて大きかったことから、熱処理温度としては 720℃付近が適していると考えられる。

ZnO 膜の結晶性及び発光特性の ZnS 蒸着時の基板温度依存性は、ZnS 蒸着時の基板温度を 250℃から 350℃までの間で製膜し検討を行った。作製した ZnS 膜は酸化するとすべて ZnO のエピタキシャル薄膜となるものの、320℃以上の基板温度で作製した膜は、表面の結晶性及び平坦性が悪化していた。これは基板温度が高いために、ZnS の基板到達時に基板上で再蒸発が起こり、膜厚が薄くなり、ZnO と基板界面に形成される粗な層の影響が基板表面に表れていると考えられる。発光においても 320℃以上の膜では可視発光、紫外発光とも弱く、高い基板温度は ZnS 膜作製に適していないことがわかる。270℃及び 300℃で熱処理した膜において、他の膜と比べて強い紫外発光が得られており、この付近が ZnS 膜の作製時の最適温度であると考えられる。

これらをまとめると、紫外発光が支配的となるような高品質な ZnO 膜作製条件としては、ZnS 膜を 270℃付近の基板温度で作製し、熱処理を酸素中、720℃付近で長時間の行うことが、Si 上への ZnO 膜作製の最適条件である。

膜の作製条件の最適化を行い、膜の作製に成功したが、この酸化による ZnO エピタキシャル膜作製は今までほとんど行われていなかったことから、酸化における膜の変化やその過程などの詳細がわかっていない。そこで膜がどのように酸化されていくのかを知るために、求めた最適条件で膜を作製し、熱処理時間のみを 1、5、10 及び 30 分の短時間の熱処理を行って膜を作製し、酸化過程の分析を行った。1 分の熱処理ではまだ酸化が始まっておらず、膜は ZnS のエピタキシャル膜であった。5 分の熱処理では表面は既に ZnO のエピタキシャル膜となっており、膜の上層部は酸化が始まっており ZnO となっているが、膜の下層部はまだ ZnS のままであり、酸化が表面から進行していることが示された。10 分、30 分の熱処理で酸化は完全に行われ、AES 測定からは Si 酸化層を示す組成分析結果が得られており、基板の酸化が始まっていることが示された。STEM を用いてより詳細に界面層の解明を行った結果、ZnS の酸化によって作製された膜は、ZnO 層/粗な ZnO 層/Si 酸化層/Si 基板というという構造を形成することがわかった。この粗な層はサファイア基板上の ZnO 膜にも見られており、格子ミスマッチを緩和する層であると考えられる。酸化によってこのような界面酸化層が形成されても、ZnS の酸化は表面から始まっており、トポタクティックに ZnO に変換されて、下層の情報に影響されることなく ZnO エピタキシャル形成が行われていると考えられる。



このように ZnS エピタキシャル薄膜の酸化による Si 基板上への ZnO エピタキシャル薄膜は可能であり、励起子発光が支配的な膜の作製にも成功した。しかし、熱処理によって ZnO 膜と Si 基板の間に粗な ZnO 層と Si 酸化層が形成されることがわかった。ZnO の膜厚を厚くすることによって界面層の影響は小さくできると思われるが、将来の素子化を考えると Si 基板を電極として使用すると考えると界面層の存在は望ましくない。しかし、たとえ素子構造がサファイア基板上に作製するような複雑な構造となったとしても、価格や放熱等の特性において優れている Si 基板上に高品質な ZnO 膜を作製することは、有意義なことであり、産業的にも意味のあることである。

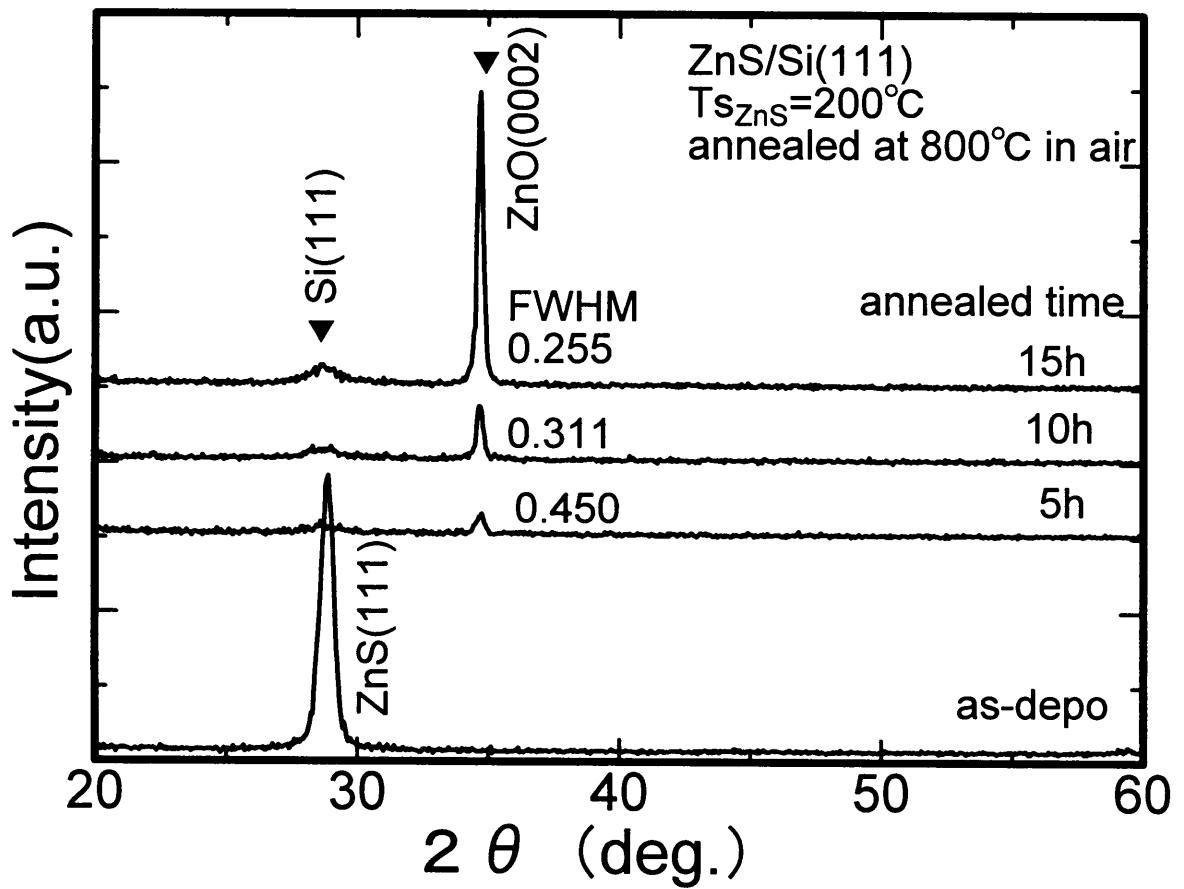


Fig. 4-1 XRD curves of ZnS thin films as-deposited and annealed at  $800^\circ\text{C}$  for several hours in air.

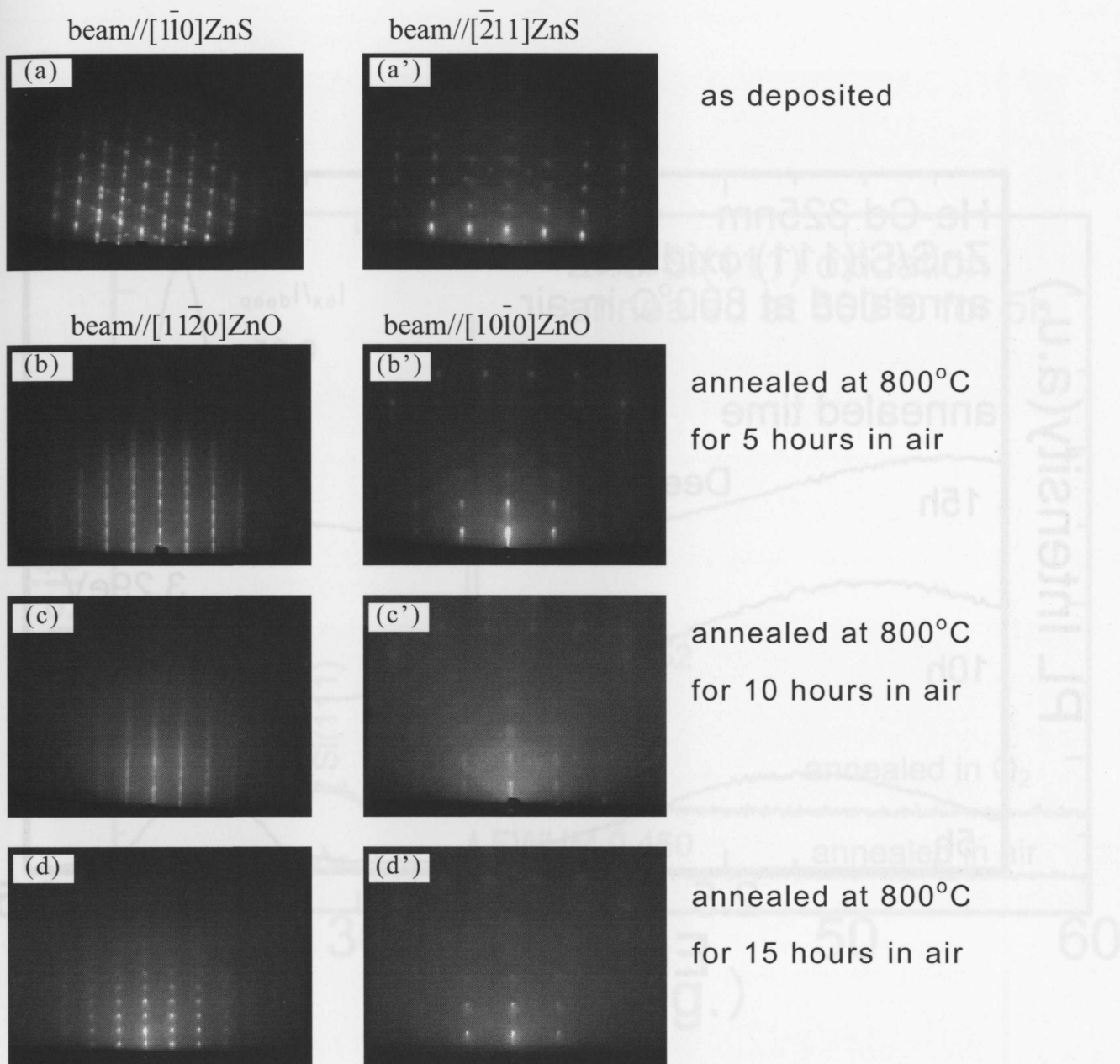


Fig. 4-2 RHEED patterns of ZnS thin films deposited at a substrate temperature of 200°C (a),(a') before and after annealing at 800°C in air for (b),(b') 5 hours, (c),(c') 10 hours, (d),(d') 15 hours, where (a) beam//[110]ZnS, (a') beam//[211]ZnS, (b),(c),(d) beam//[1120]ZnO, (b'),(c'),(d') beam//[1010]ZnO.

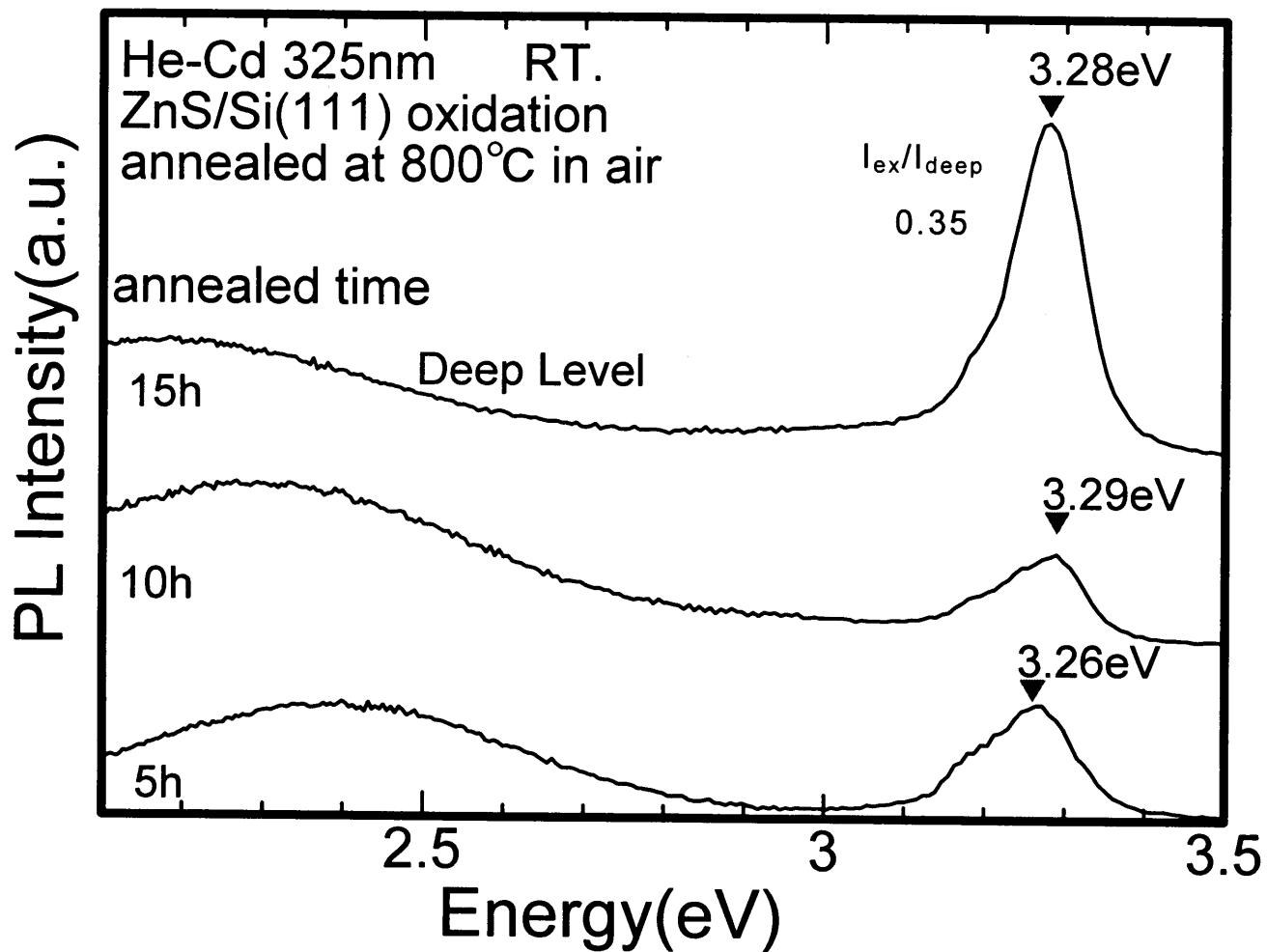


Fig.4-3 PL spectra at RT of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS thin films at 800°C for several hours in air.

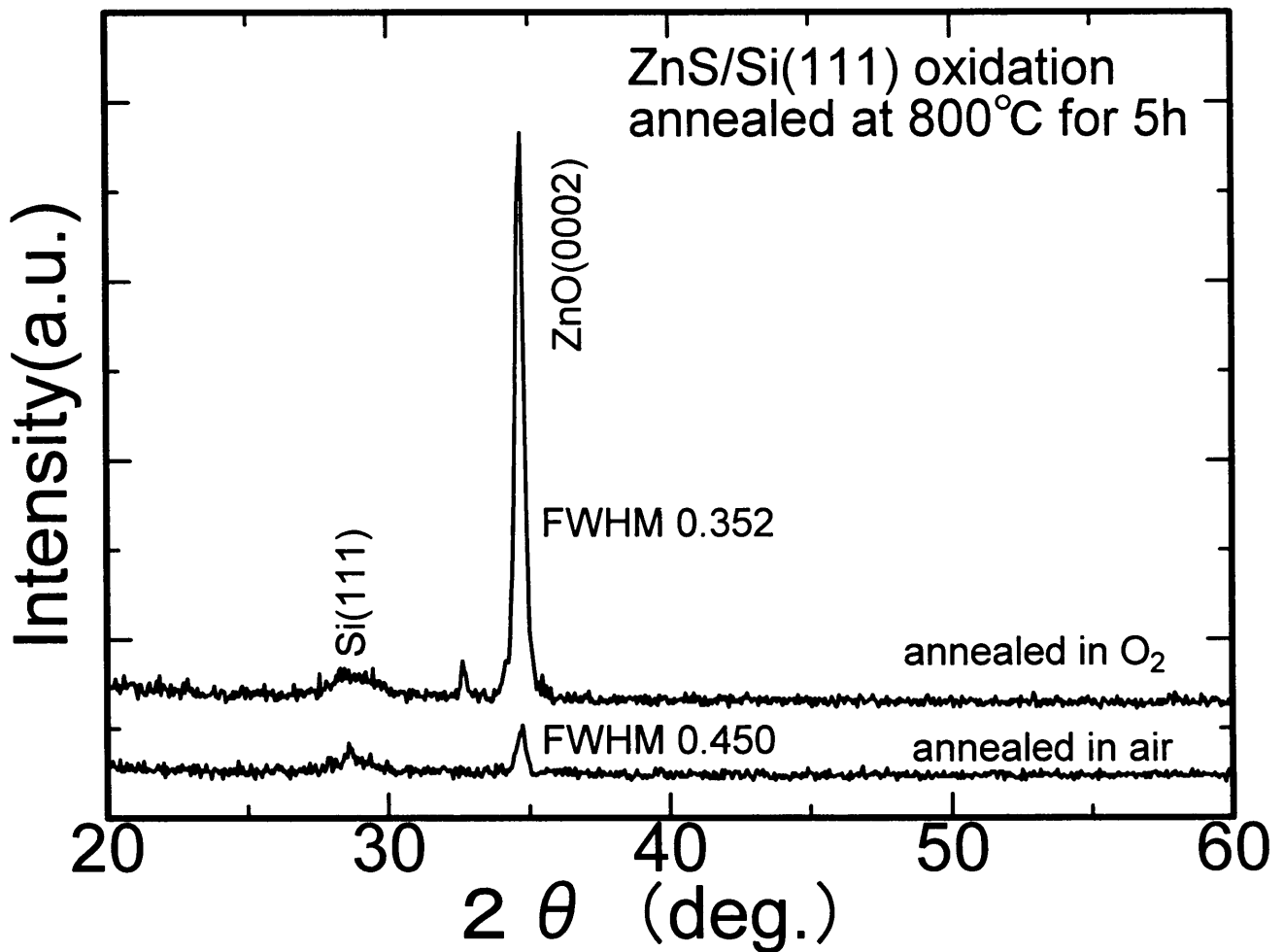
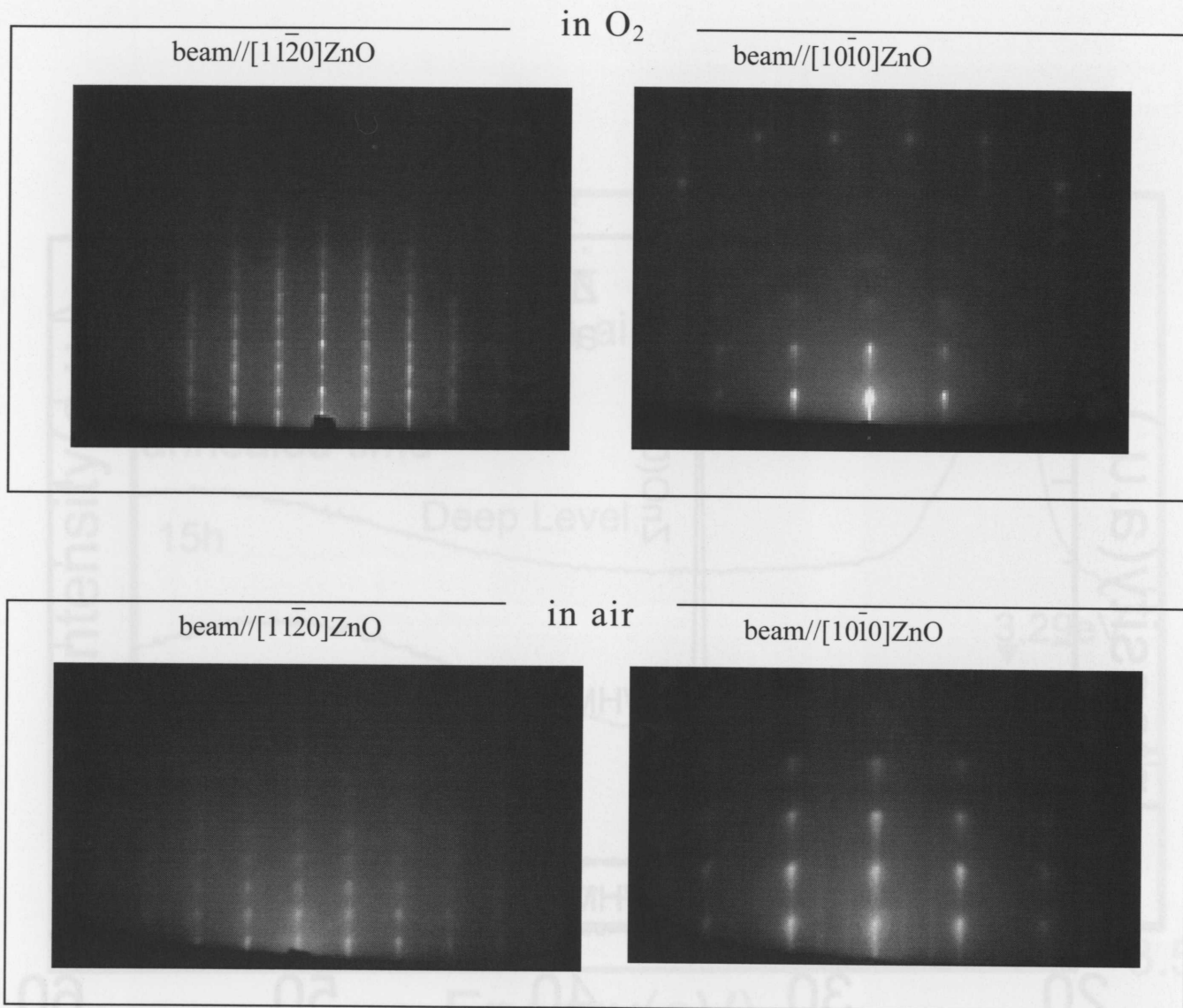


Fig.4-4 XRD curves of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS thin films at 800°C for 5 hours in air and O<sub>2</sub>.



**Orientation** (0002), [11 $\bar{2}$ 0]ZnO// (111), [1 $\bar{1}$ 0] Si.

Fig.4-5 RHEED patterns of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS thin films at 800°C for 5 hours in air and O<sub>2</sub>, where beam//[11 $\bar{2}$ 0](left), beam//[10 $\bar{1}$ 0]ZnO(right).

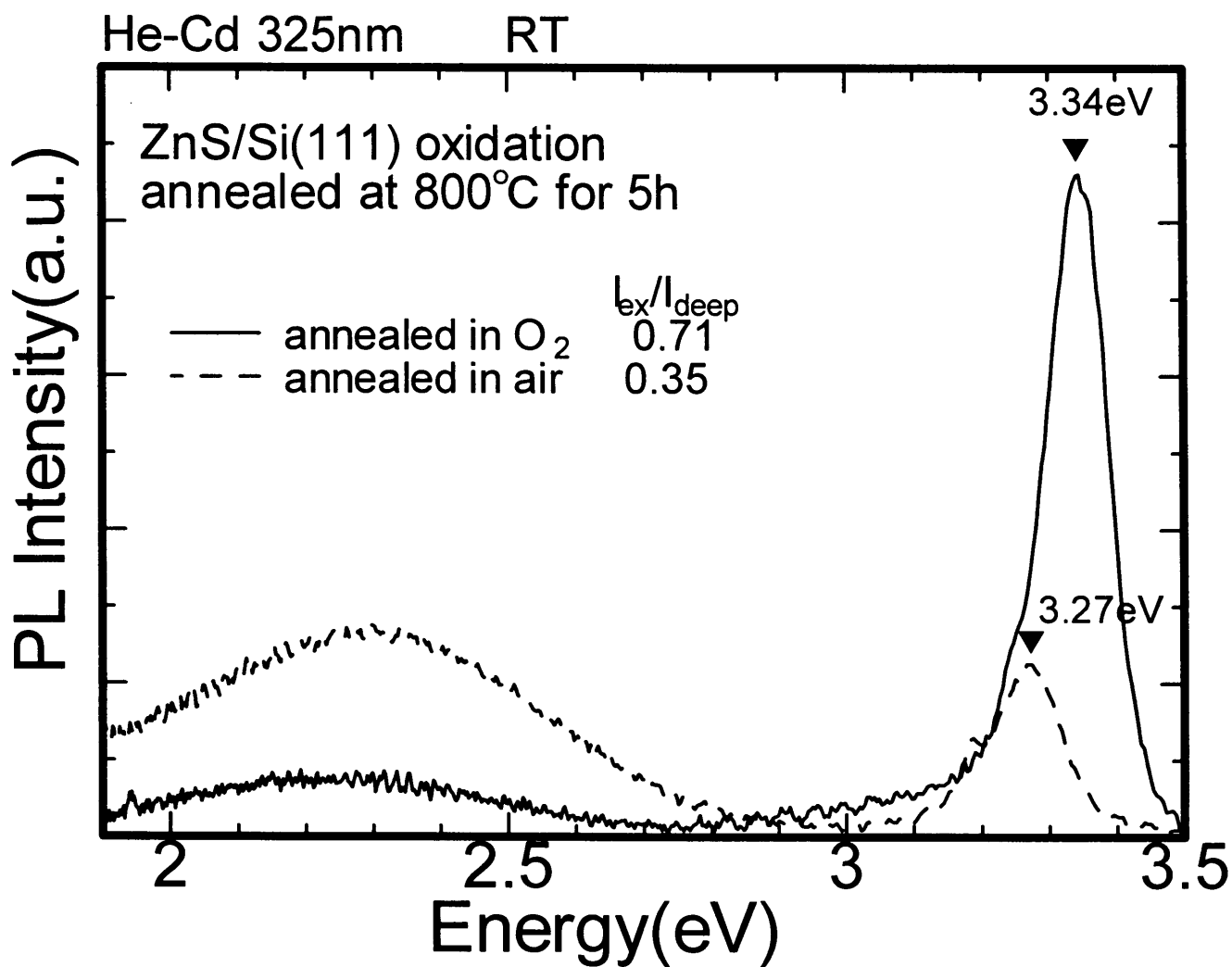


Fig.4-6 PL spectra at RT of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS thin films at 800°C for 5 hours in air and O<sub>2</sub>.

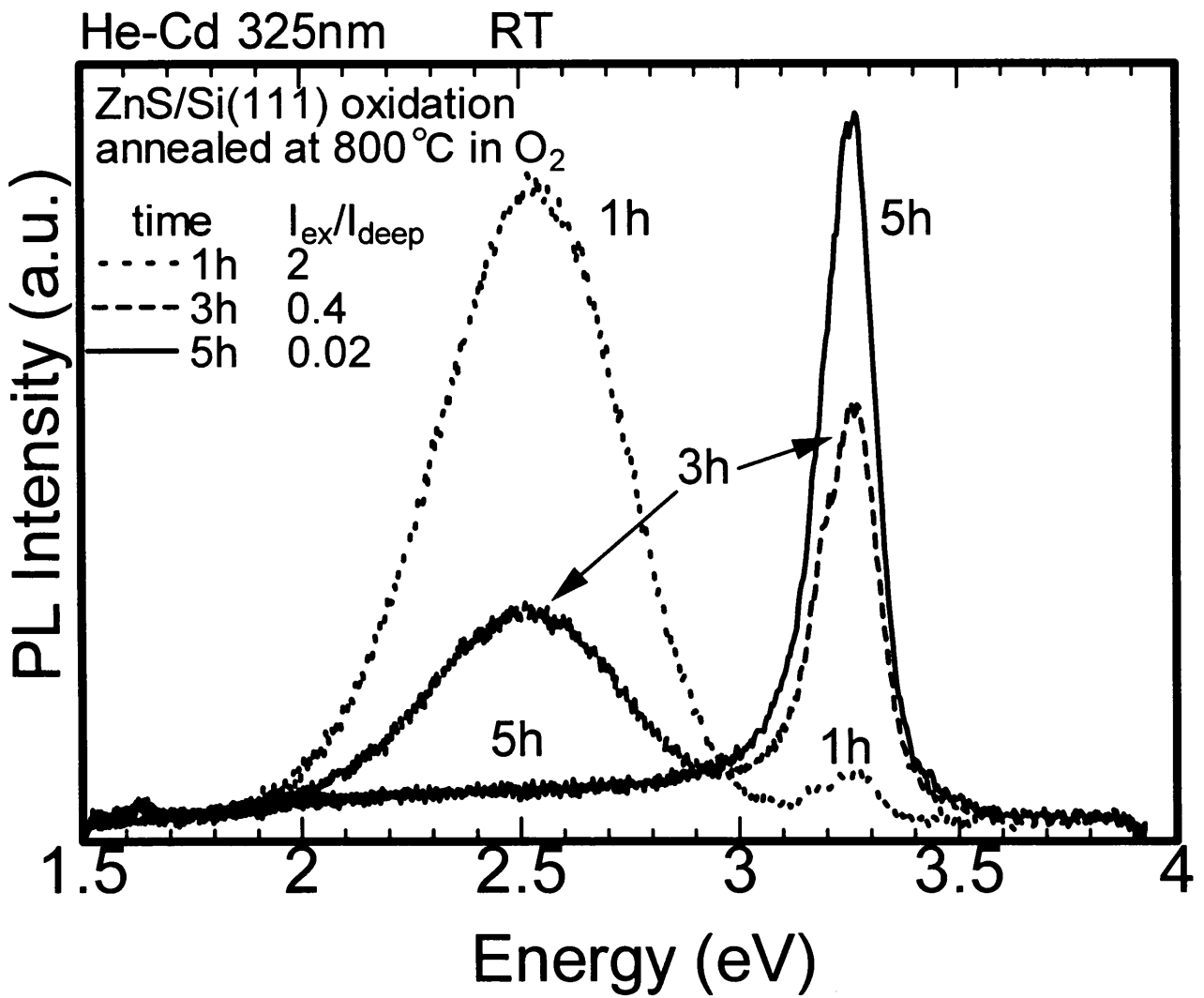


Fig.4-7 PL spectra at RT of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS thin films at 800°C for several hours in O<sub>2</sub>.



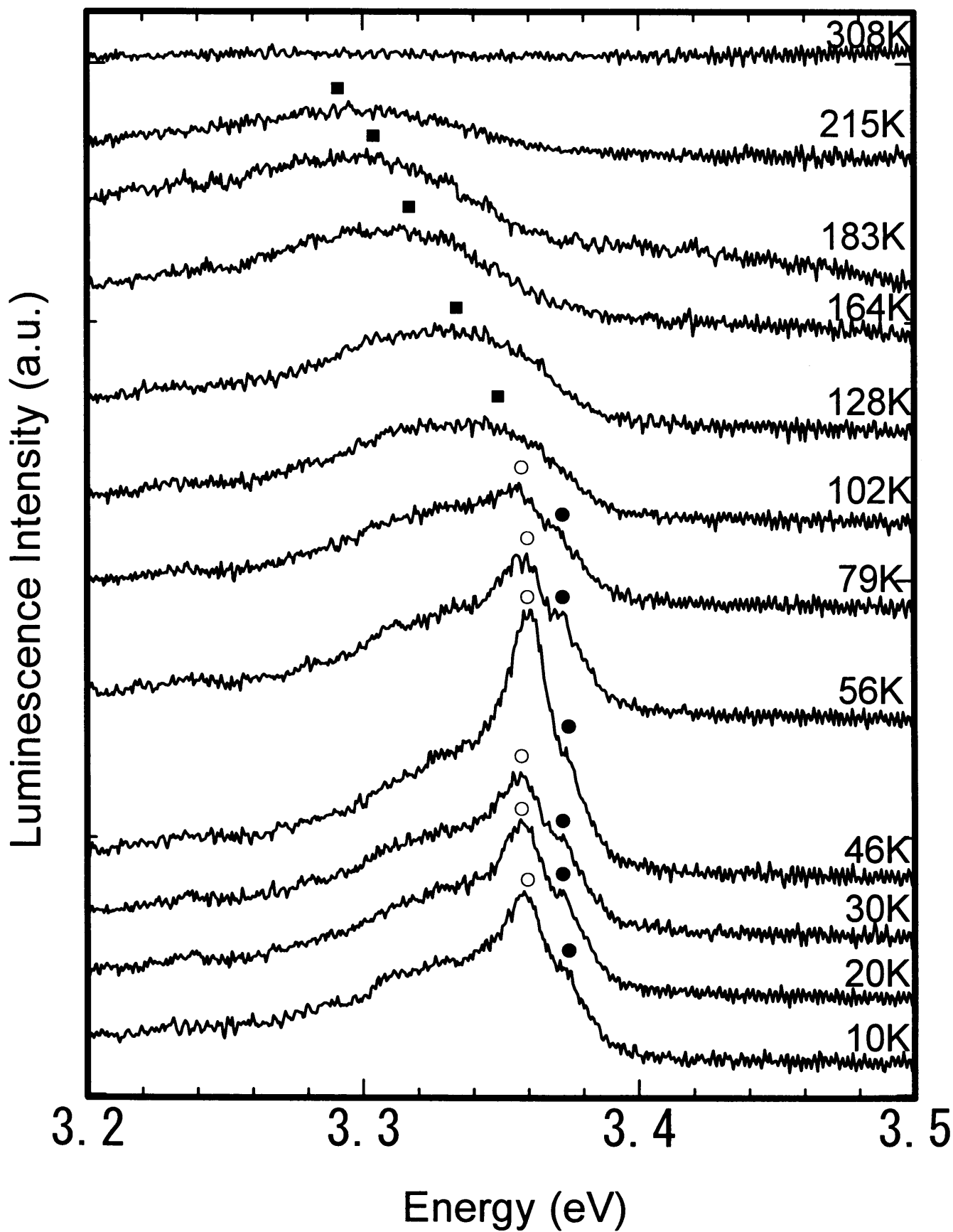


Fig.4-8 Temperature dependence of PL spectra in near ultra violet region of ZnO thin film formed by oxidation of ZnS thin film at 800°C for 5 hours in O<sub>2</sub>.

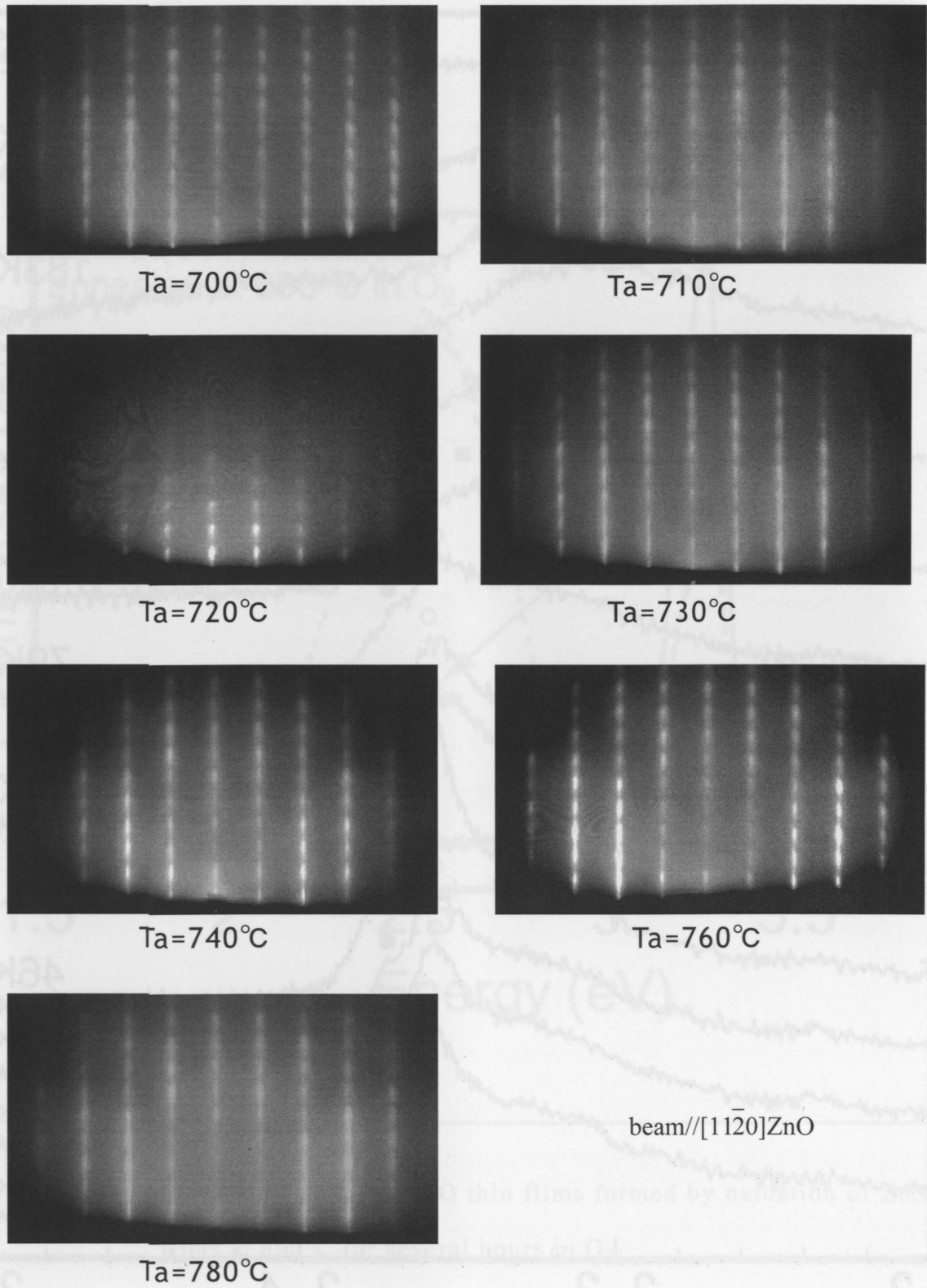


Fig.4-9 Annealing temperature dependence of RHEED patterns of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS films for 2 hours in  $\text{O}_2$ , where beam//[1120]ZnO.

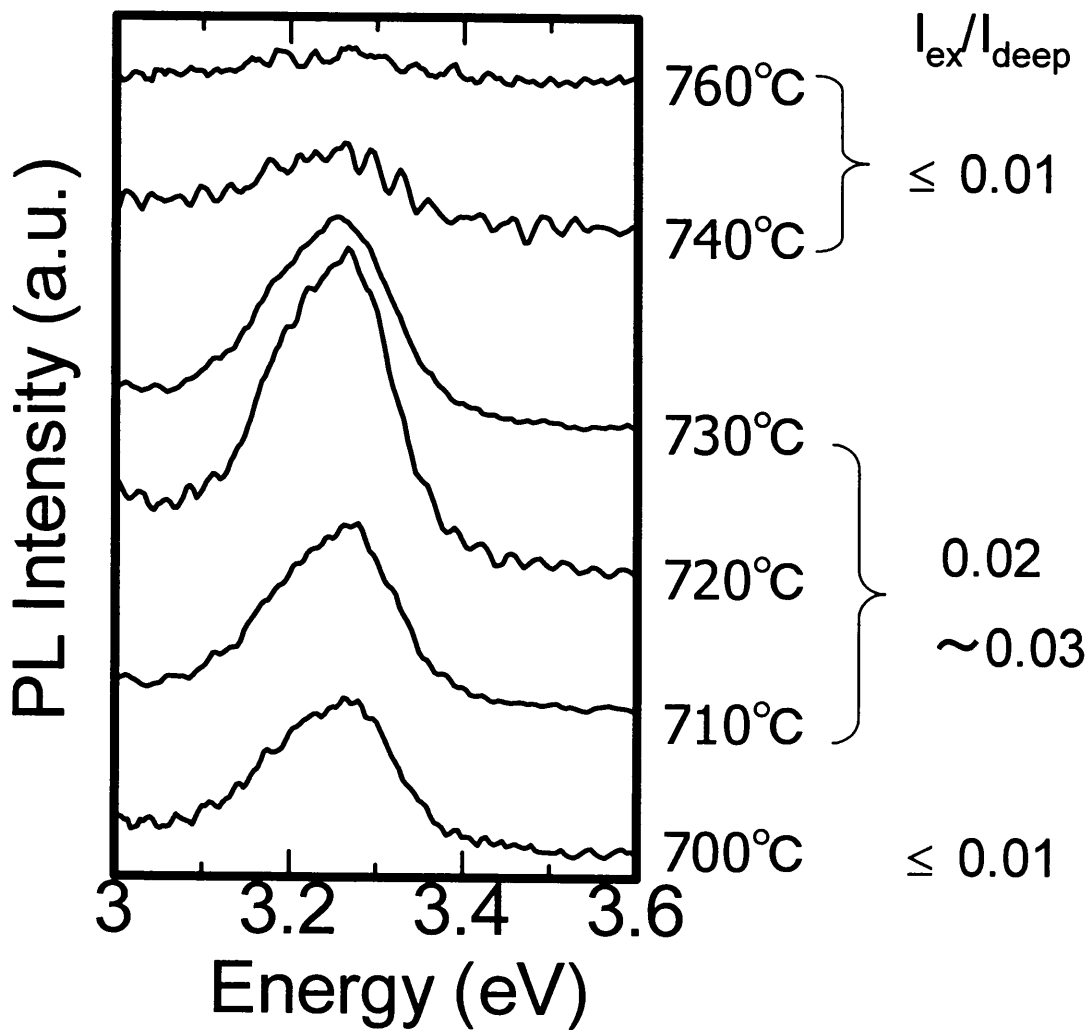


Fig.4-10 Annealing temperature dependence of PL spectra at RT in near violet region of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS films for 2 hours in O<sub>2</sub>.

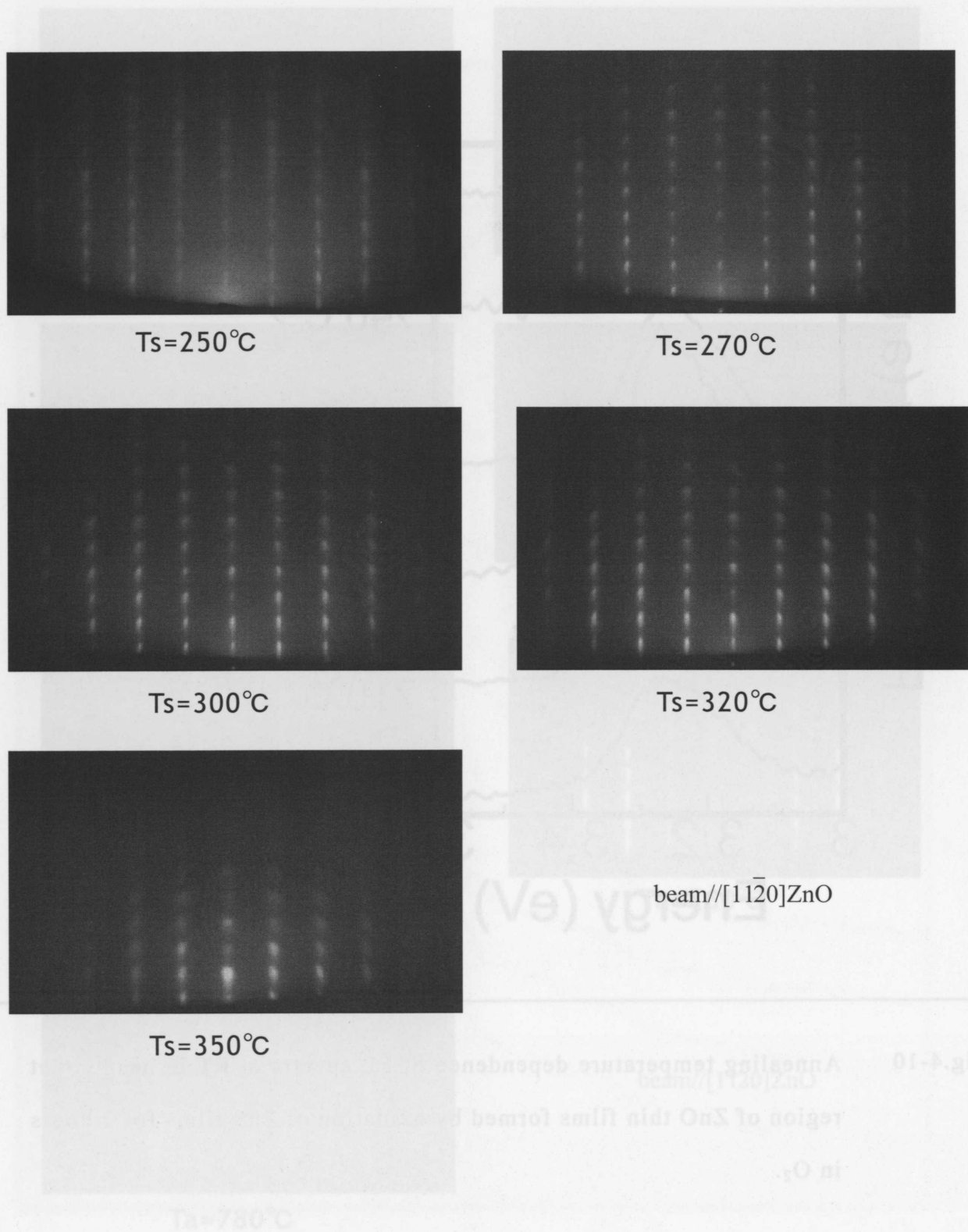


Fig.4-11 Substrate temperature during ZnS deposition dependence of RHEED patterns of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS films at  $720^\circ\text{C}$  for 2 hours in  $\text{O}_2$ , where beam//[11 $\bar{2}$ 0]ZnO.

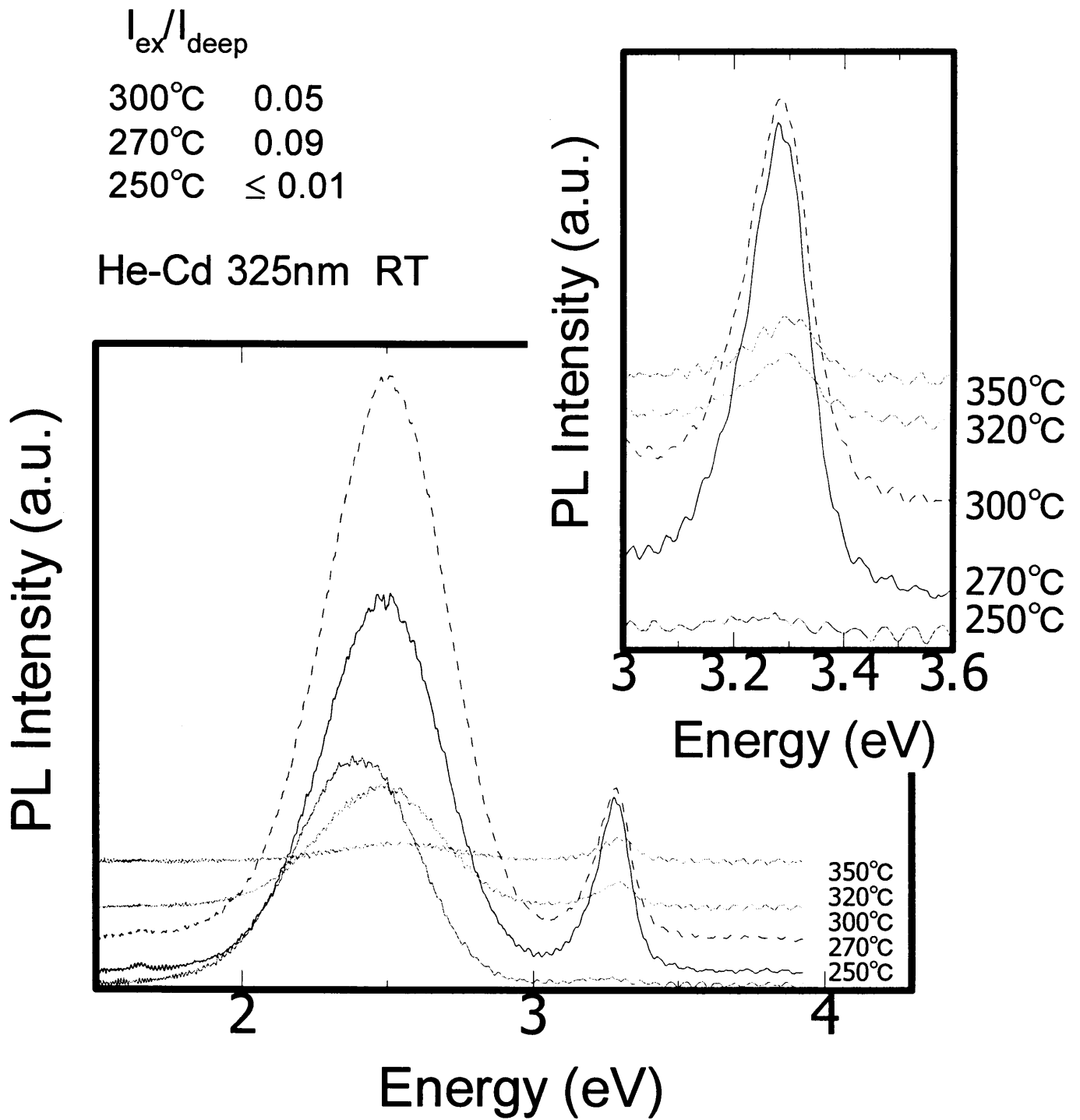
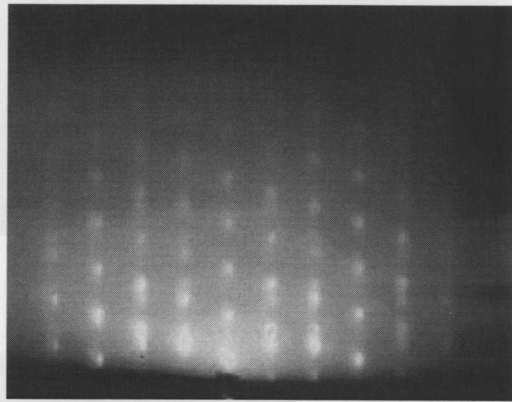
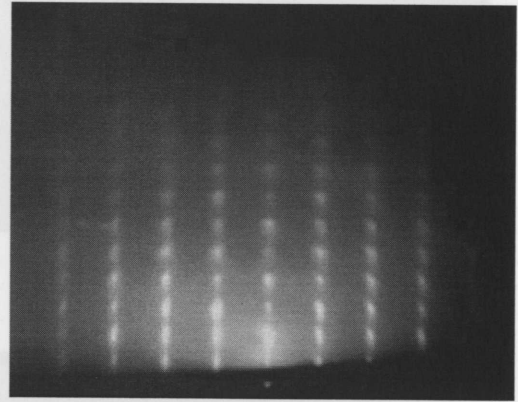


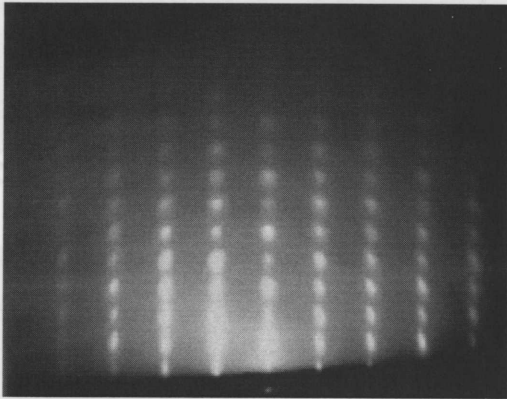
Fig.4-12 Substrate temperature during ZnS deposition dependence of PL spectra at RT of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS films at 720°C for 2 hours in O<sub>2</sub>.



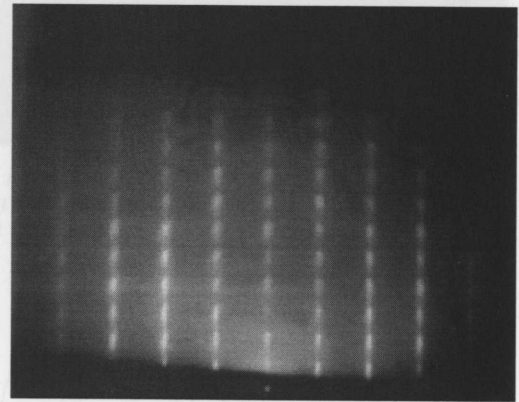
1min



10min



5min



30min

beam//[110]Si

Fig.4-13

Time evolution of RHEED patterns of ZnO thin films during the oxidation of ZnS thin films at 720°C in O<sub>2</sub>, where beam//[110]Si.

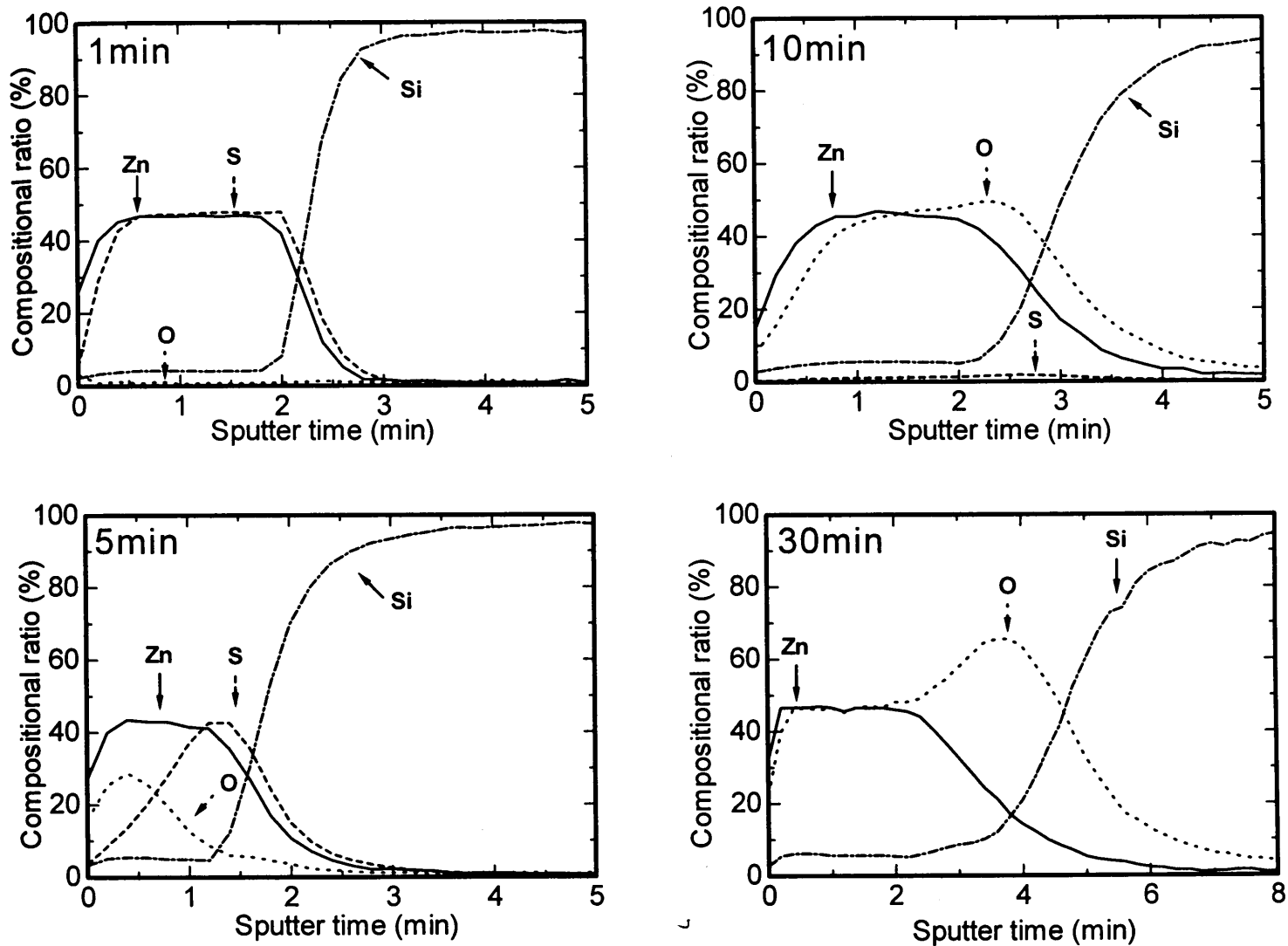


Fig.4-14 AES depth profiles of ZnO thin films from ZnS thin films by oxidation at 720°C in O<sub>2</sub> with different oxidation time.



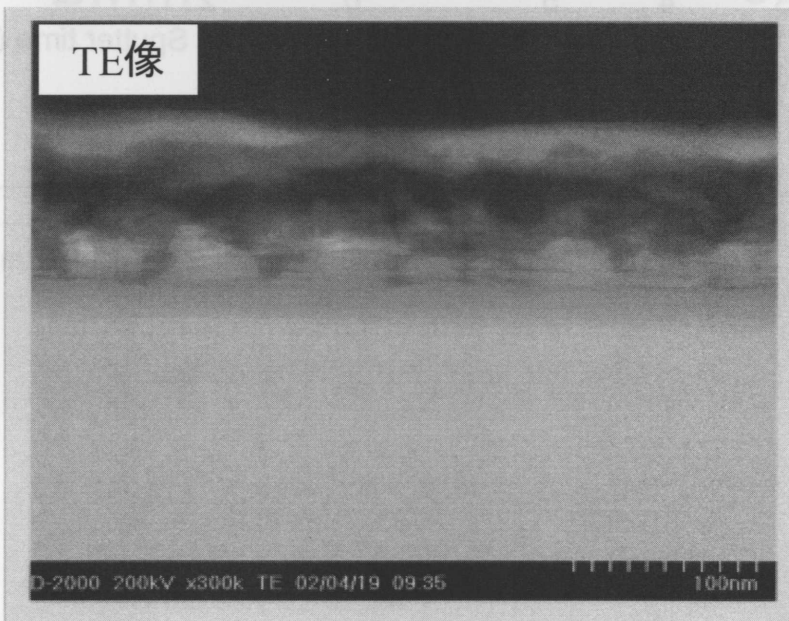
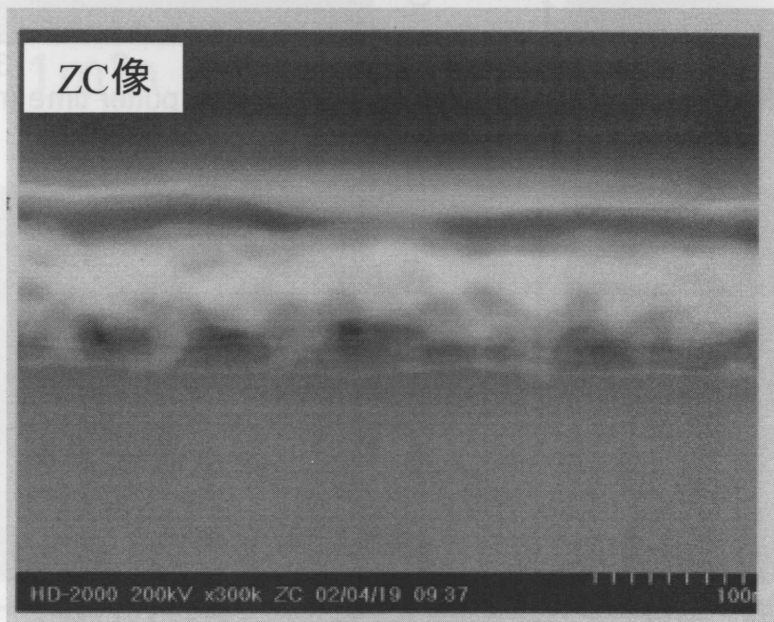
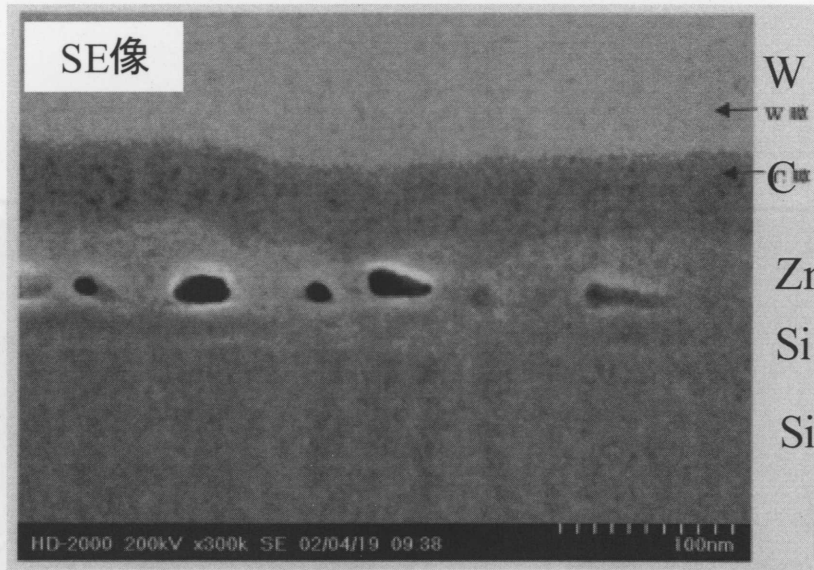


Fig.4-15 Cross-sectional view of ZnO thin film formed by oxidation at 720°C for 1 hour in O<sub>2</sub> of ZnS thin film on Si(111) substrate observed by scanning TEM.



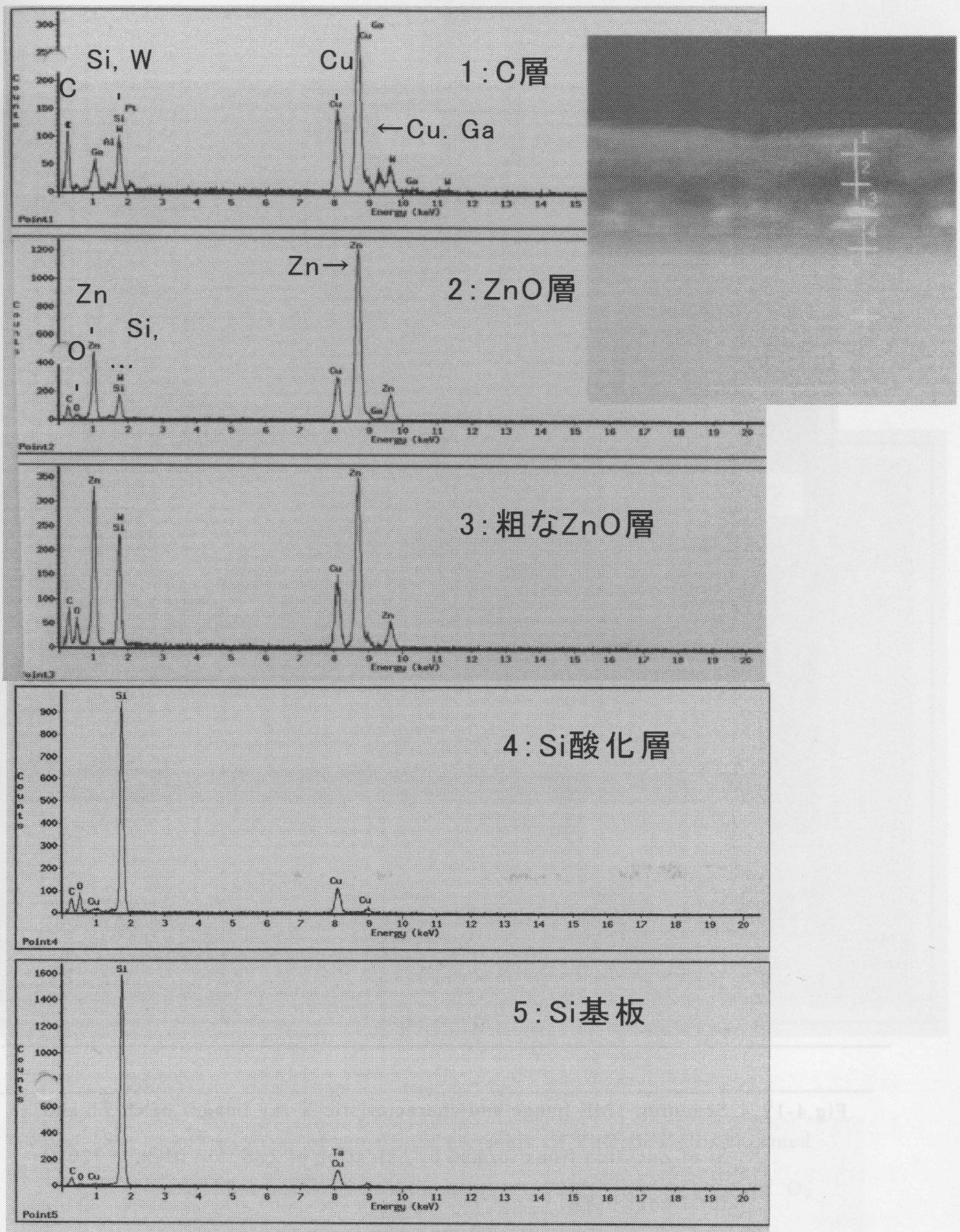


Fig.4-16 EDS spectra at several points of cross-section shown in inserted figure.

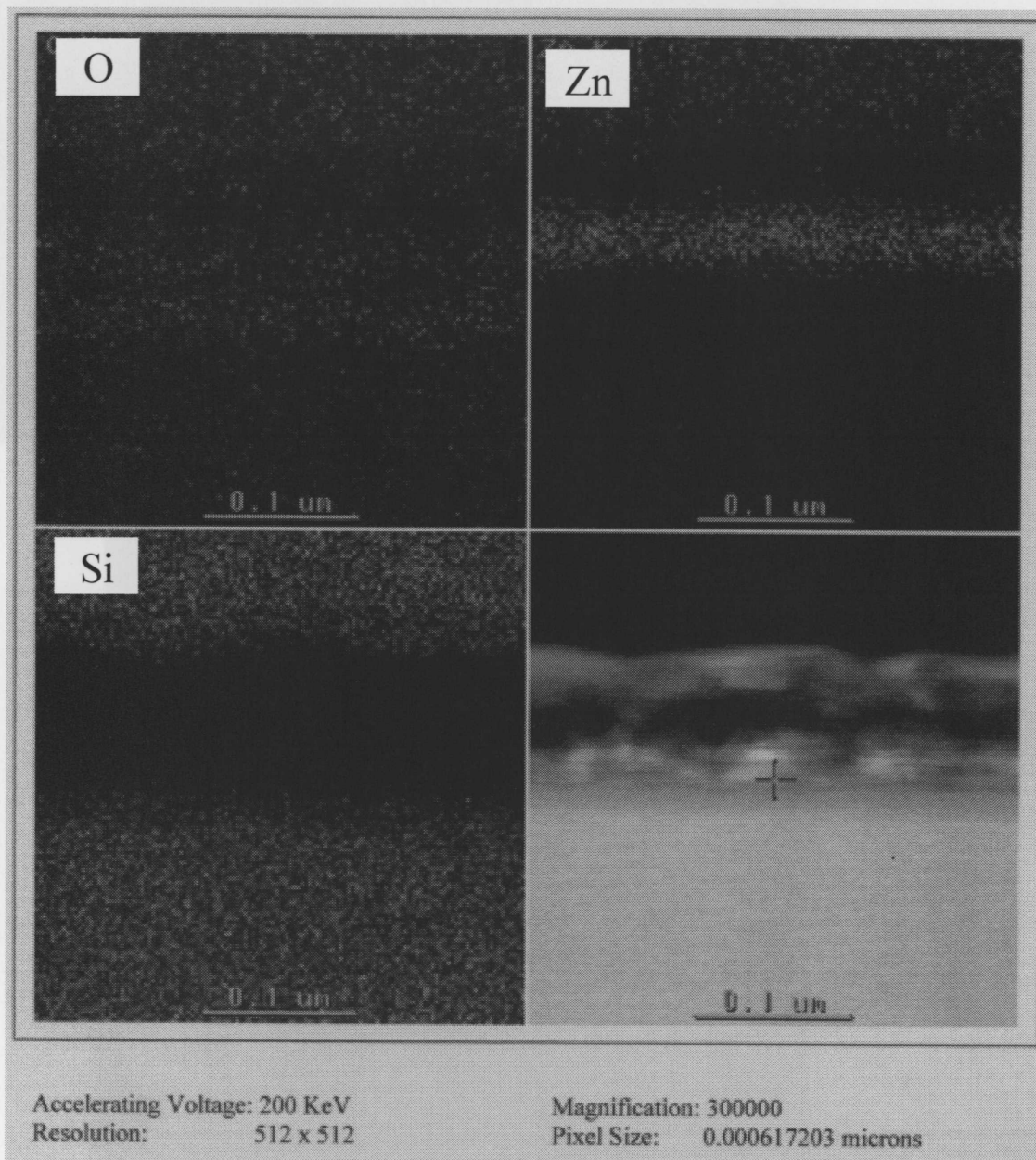


Fig.4-17 Scanning TME image and characteristic X-ray images of O, Zn and Si of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS thin films at 720°C for 1 hour in O<sub>2</sub>.



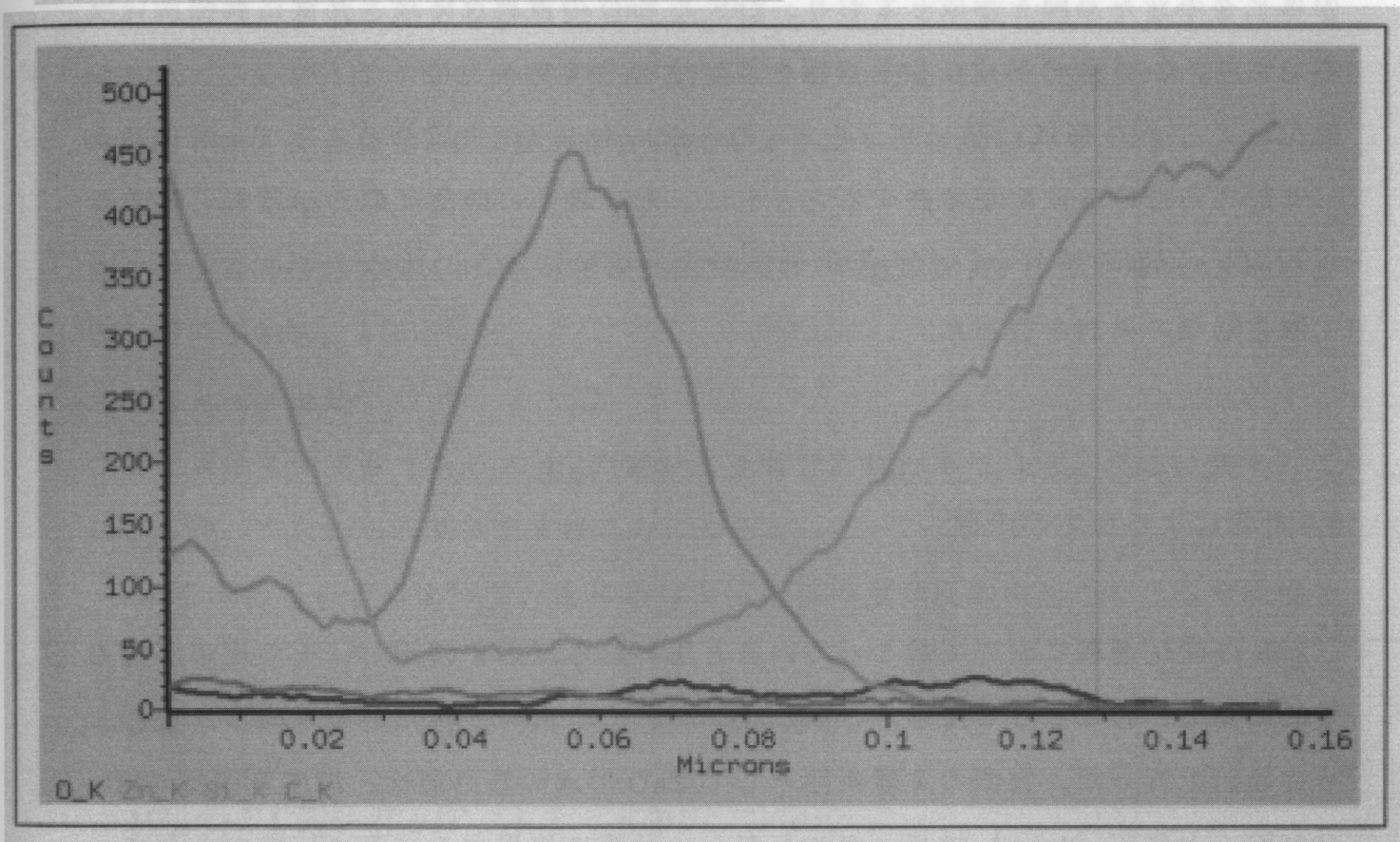
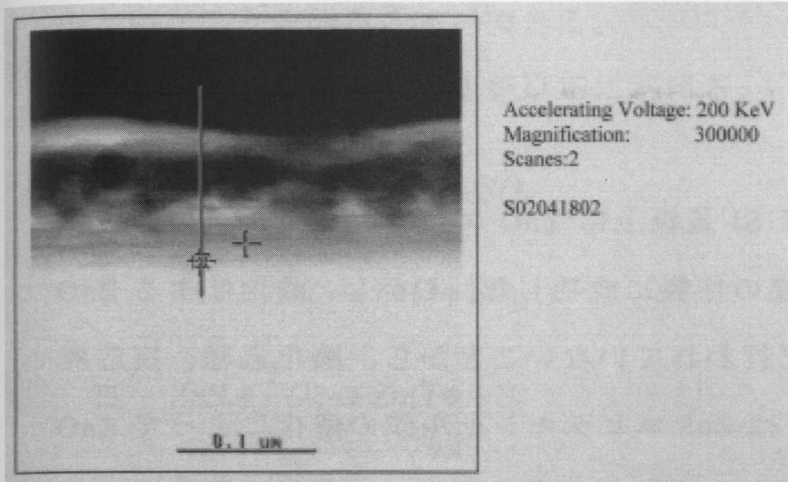


Fig.4-18 Depth profiles of constitute elements of ZnO thin films formed by oxidation of ZnS thin films at 720°C for 1 hour in O<sub>2</sub> obtained by line scan along the line shown in inserted figure.

### 5.1 はじめに

ZnS エピタキシャル膜酸化によって Si 基板上に ZnO エピタキシャル膜の作製を行い、Si 上に励起子発光を行う ZnO 膜の作製に成功した。しかし、酸化による ZnO のエピタキシャル膜の作製はほとんど行われていないことから、酸化過程、反応機構の詳細はわかっていない。本研究では ZnS エピタキシャル膜の酸化によって ZnO のエピタキシャル膜を形成しており、ZnS と ZnO の置換反応は、非常に興味深い反応であり、ZnO 膜の形成に最も影響を及ぼす部分であると考えた。そこで、ZnS の酸化による ZnO 形成に関して、ギブスの自由エネルギーを求めることで、酸化によって起こっている反応を検討するとともに、ZnS 粉末の酸化反応の示差熱・熱重量 (TG-DTA) 測定を行い、熱力学的計算結果と実験結果との比較をすることによって酸化過程の検討を行った。

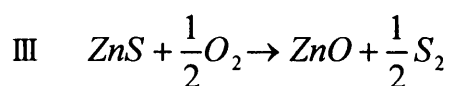
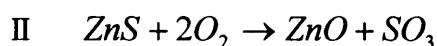
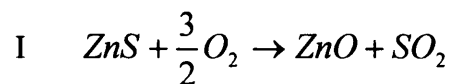
### 5.2 計算による反応の予測

ZnS の酸化過程において起こっていると思われる反応を推測し、その反応が熱力学的に見て、起こりうる反応かどうかをギブスの自由エネルギーを求めることによって検討を行った。実際の実験条件として ZnO 形成の熱処理は、温度範囲は 700~1000℃、大気圧 (1atm) で行ったことから、計算に使用するパラメーターとして、温度は 0℃から 1100℃の範囲、圧力は 1 気圧という条件を用いて計算を行った。計算に使用する物質の状態は、1 気圧下で ZnS の昇華温度が 1180℃、ZnO の昇華温度が 1731℃であることから、1100℃以下という今回の計算条件の場合、ZnS 及び ZnO は固体として存在するとする。また、O<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 及び SO<sub>3</sub> は 0℃から 1100℃では気体状態で存在するとする。

ZnS から ZnO への転移反応をギブスの自由エネルギー変化  $\Delta G$  を用いて検討した。 $\Delta G$  は反応の出発物と生成物のみによって算出される値であり、反応の過程にはよ

らない。よって、ZnS の酸化の出発物と生成物から反応を予測し、それに対する  $\Delta G$  を求めることによって、熱力学的な平衡状態において、反応がどちらの方向に進むかということを知ることができる。

起こると予測される反応を以下にあげる。



ある過程が起こるかどうかわかるといふ見込みはエンタルピー変化  $\Delta H$  がより負になるにつれて、あるいはエントロピー変化  $\Delta S$  がより正になるにつれて増大する。ギブスの自由エネルギー変化  $\Delta G$  は熱力学から次のように与えられる。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで、 $T$  は絶対温度である。また任意の反応の平衡定数  $K_p$  と  $\Delta G$  の間には次のような関係がある。

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p \quad \dots \textcircled{2}$$

ここで  $R$  は気体定数である。  $\Delta G$  の値がより負であればあるほど、反応は書かれている方向、すなわち右側にすすむことになる。

$\Delta G$  を求めることによって、上にあげた I ~ III の化学反応の起こりうる可能性を検討した。

②式と Gibbs-Helmholts の式から次式が導かれる。

$$\Delta G_T = -T \int \frac{\Delta H_T}{T^2} dT + iT \quad \dots \textcircled{3}$$

ここで  $i$  は積分定数である。

次に Kirchhoff の式を温度  $T$  で積分すると  $\Delta H_T$  は次のようにあらわされる。

$$\Delta H_T = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 \quad \dots \textcircled{4}$$

ここで  $\Delta C_p$  は熱容量変化、  $\Delta H_0$  は積分定数である。

まず反応 I を考えてみる。  $\Delta C_p$  は次のようにあらわすことができる。

$$\Delta C_p = C_{p(\text{ZnO})} + C_{p(\text{SO}_2)} - C_{p(\text{ZnS})} - \frac{3}{2}C_{p(\text{O}_2)}$$

この式に Table 5-1 のデータを代入すると次の式が得られる。

$$\Delta C_p = -8.884 - 4.47 \times 10^{-3}T + 47.9 \times 10^{-7}T^2$$

これを④式に代入して  $\Delta H_T$  を求める。

$$\Delta H_T = \Delta H_0 - 8.884T - 2.24 \times 10^{-3}T^2 + 15.97 \times 10^{-7}T^3 \quad \dots \textcircled{5}$$

ここで  $\Delta H_0$  を求める。  $\Delta H_{298}$  の値は、次式のようにあらわされ、Table 5-2 の値を代入することで得ることができる。

$$\Delta H_{298} = H_{(\text{ZnO})298} + H_{(\text{SO}_2)298} - H_{(\text{ZnS})298} - \frac{3}{2}H_{(\text{O}_2)298} = -439.13 \times 10^3 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

また⑤式より

$$\Delta H_{298} = \Delta H_0 - 2803.6 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

これから  $\Delta H_0 = -446.33 \times 10^3 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$  となり  $\Delta H_T$  の式が得られる。

$$\Delta H_T = -466.3 \times 10^3 - 8.884T - 2.24 \times 10^{-3}T^2 + 15.97 \times 10^{-7}T^3$$

次に  $\Delta G_T$  を求める。298K の時の  $\Delta G_T$  の値は次式のように表され、Table 5-2 の値を代入し  $\Delta G_{298}$  の値を求める。

$$\Delta G_{298} = G_{(\text{ZnO})298} + G_{(\text{SO}_2)298} - G_{(\text{ZnS})298} - \frac{3}{2}G_{(\text{O}_2)298} = -417.2 \times 10^3 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$\Delta H_T$  を求めたのと同様の方法で③式の  $i$  を求めると  $\Delta G_T$  は次のような式となる。

$$\Delta G_T = -466.3 \times 10^3 + 8.88T \ln T + 2.24 \times 10^{-3}T^2 - 7.99 \times 10^{-7}T^3 + 113.64T$$

Ⅱ、Ⅲの反応についても同様の方法で  $\Delta G_T$  を求めるとそれぞれ次のような式が得られた。

$$\text{Ⅱ} \quad \Delta G_T = -535.92 \times 10^3 + 6.808T \ln T + 2.08 \times 10^{-3}T^2 - 9.53 \times 10^{-7}T^3 + 121.25T$$

$$\text{Ⅲ} \quad \Delta G_T = -75.58 \times 10^3 + 8.53T \ln T + 1.05 \times 10^{-4}T^2 - 2.97 \times 10^{-7}T^3 - 28.26T$$

それぞれの反応の  $\Delta G_T$  を温度に対してプロットしたグラフを Fig.5-1 に表す。いずれの反応も  $\Delta G$  の値が負をとっていることから、反応は右向きに進む。また、負であればあるほど、反応が右側に進むことから、熱力学的にみればⅡの反応が起こりやすいといえる。しかし、この結果は熱力学的に見た結果であり、実際には反応の進行は反応速度が大きく関わってくる。 $\Delta G_T$  の値が負の値であっても、速度論的に非常に遅い反応であれば、実際にはほとんど反応が進行していないようにみえる。

速度論を検討するためには非常に多くのパラメーターが必要となり、その反応の定数を求めるのが困難であることから、本章では熱力学的な部分のみで検討をおこなった。

次にそれぞれの反応が発熱反応であるか吸熱反応であるかを計算によって求めた。反応の平衡定数  $Kp$  を用い、②式と Gibbs-Helmholtz の式を組み合わせると次の式が得られる。

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots \dots \textcircled{6}$$

一般的に  $\Delta H$  は⑤式のように温度の関数として表される。

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 + \frac{1}{3} \Delta c \cdot T^3 \quad \dots \dots \textcircled{7}$$

⑦式を⑥式に代入し積分すると次のような式が得られる。

$$\ln Kp = -\frac{1}{R} \left[ \frac{\Delta H_0}{T} - \Delta a \cdot \ln T - \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{6} T^2 \right] + I \quad \dots \dots \textcircled{8}$$

ここで  $I$  は積分定数である。 $\Delta H_0$ 、 $\Delta a$ 、 $\Delta b$  及び  $\Delta c$  は先ほどの  $\Delta G_T$  を求める過程において求めたものを使う。

反応 I の場合を考える。気体定数  $R = 8.314 (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$  として計算する。

$$\ln Kp = -\frac{1}{8.314} \left[ \frac{-466.33 \times 10^3}{T} + 8.884 \cdot \ln T + \frac{4.47 \times 10^{-3}}{2} T - \frac{47.9 \times 10^{-7}}{6} T^2 \right] + I \quad \textcircled{9}$$

ここで②式と⑨式に  $T = 298(K)$  を代入して  $I$  を求める。

$$\textcircled{2} \text{式より} \quad \ln Kp = -\frac{\Delta G_{298}}{RT} = 160.36$$

$$\textcircled{9} \text{式より} \quad \ln Kp = 182.06 + I$$

これより  $I = 21.67$  となり、平衡定数  $\ln Kp$  を求めた。

$$\text{I} \quad \ln Kp = \frac{56.09 \times 10^3}{T} - 1.069 \ln T - 2.69 \times 10^{-4} T + 9.60 \times 10^{-8} T^2 + 21.67$$

反応 II、III についても同様の方法で求めると次式が得られる。

$$\text{II} \quad \ln Kp = \frac{9.09 \times 10^3}{T} - 1.026 \ln T - 1.26 \times 10^{-5} T + 3.568 \times 10^{-8} T^2 + 6.56$$

$$\text{III} \quad \ln Kp = \frac{64.46 \times 10^3}{T} - 0.819 \ln T - 2.52 \times 10^{-4} T + 1.14 \times 10^{-7} T^2 - 14.58$$

これらを温度の逆数でプロットしたのが Fig.5-2 である。どちらも傾きが正、つまり  $\Delta H < 0$  でどの反応も発熱反応であることがわかった。

これらの計算結果は、実際的な結果を予想するものではなく、その温度での熱力学的平衡状態での反応の進む方向、進み易さを示すものであり、実際の起こりうる反応の進行は反応の速度論が大きく関わってくる。実際の化学反応が起こるためには、反応する分子は高いポテンシャル状態に引き上げられる必要がある。活性化エネルギーは活性化状態に達するために登らなくてはいけないポテンシャルエネルギーの壁の高さであり、このためいくら  $\Delta G_T$  が負の値であっても、この臨界エネルギーを得なければ反応は起こらない。よって、ここでいえることは、熱力学的平衡状態においては、どの反応も起こりうる可能性があるということである。実際にどのような反応が行われているかを検討するために、次のような実験を行った。

### 5.3 実験方法

ZnS の酸化過程を調べるために、ZnS 粉末を用いて示差熱・熱重量 (TG-DTA) 同時測定を行った。測定には 5N の ZnS 粉末を用いた。天秤の片側に標準試料であるアルミナ粉末を、もう片側に ZnS 粉末をるつぼに入れて置き、天秤の入っている試料室に酸素を流すことによって酸素雰囲気にし、室温から 1000°C まで温度を上げて、温度に対する ZnS の重量変化及び反応熱の測定を行った。TG-DTA 測定より ZnS から ZnO への酸化の開始温度や、反応が発熱反応であるか、吸熱反応であるか、反応が何段階で行われるかといった情報を得ることができる。今回の TG-DTA では炉の昇温時間は熱処理時間と同じ 10°C/min で行った。

### 5.4 実験結果

TG-DTA 測定を行った結果を Fig.5-3 に示す。重量変化 (TG) 曲線から 600°C 付近



から徐々に重量が減少しはじめ、700℃前後で重量が大きく減少し、800℃付近まで減り続ける。ZnSの酸化による重量の減少率は-16.4%程度であり、-16.5%という重量の減少はZnSからZnOに変化した場合の質量損失とほぼ一致することから、600℃から800℃の間でおこっている反応により、ZnSがZnOとなったことがわかる。また示差熱(DTA)曲線が正の値をとることから、この反応が発熱反応であり、重量変化と対応するように600℃付近から反応が起こり始め、730℃付近にピークをもつことから、この温度で最も激しく反応し、800℃付近で反応が終了することがわかる。またDTA曲線のピークが1つであり、TG曲線も一段階であることから、中間生成物を介することなく直接ZnSからZnOとなる一段階反応が主反応であると推測できる。

段階を経て起こる次のような反応、 $ZnS \rightarrow Zn + \frac{1}{2}S_2$ ,  $Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$ 等は起こっておらず、中間物を經由する次のような反応  $ZnS + 2O_2 \rightarrow ZnSO_4$ ,  $ZnSO_4 \rightarrow ZnO + SO_3$ 等においても、もし起こっているならばZnSO<sub>4</sub>の分解を示すDTA曲線のピークがみえるはずであるが、実際得られたDTA曲線のピークは1つであることから、これら反応は起こっていないと考えられる。これらのことから主反応は最初にあげた反応I、II及びIIIのいずれかであると考えられる。

実際の酸化反応においては、反応の進行は表面から進むために、酸素はこの酸化層を拡散して膜の内部に入っていくなくてはならない。よって反応はこの酸化層より下の酸素の拡散速度に支配されることになる。反応速度に対する温度上昇の関係は、拡散速度が温度上昇により増大するため、温度上昇によって大きくなると考えられる。また、実験では空気中よりも酸素雰囲気中での熱処理の方が酸化反応が激しかった。これはたとえば反応Iの平衡条件に対して、平衡定数K<sub>p</sub>が

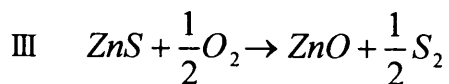
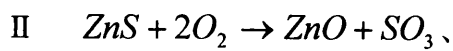
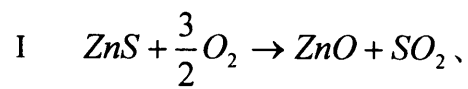
$$\log K_p = \log \frac{P_{O_2}^{3/2}}{P_{SO_2}}$$

理を行った方が反応が効果的に促進されると考えられる。

## 5.5 まとめ

ZnSの酸化という方法でZnOエピタキシャル膜を作製するという手法はほとんど

行われておらず、その反応機構など詳細はわかっていない。そこで、起こっていると推測される反応に対し、反応式の  $\Delta G_T$  を求めることで、熱力学的平衡状態において反応の起こる可能性を検討した。出発物と生成物から考えられる 3 つの反応式、



は熱力学的計算において、 $\Delta G_T$  の値がすべて負になり、どの反応も熱力学的には起こりうる反応であることが示された。またどの反応も発熱反応であると予測された。さらに詳しい反応を知るために、ZnS 粉末を酸化させ、TG-DTA 測定を行った。TG 曲線の現象の減少率が -16.5% であり、これは ZnS と ZnO の重量差にほぼ一致することから、反応による生成物が ZnO であることがわかった。TG 曲線及び DTA 曲線から反応は 600°C 付近から始まり、730°C 付近で最も激しく反応し、800°C 付近で反応が終了することがわかった。TG 曲線において、重量の減少が一段階で終わっており、DTA 曲線のピークが 1 つしか見られないことから、反応は 1 段階で進む、つまり、ZnS から直接 ZnO が生成される反応が起こっていることがわかる。このことから、反応 I、II 及び III のいずれかの反応が主反応であると考えられる。

ZnS の酸化による ZnO の形成は、ZnS から ZnO への直接反応により起こっていることがわかる。つまり、O と S の置換が直接行われており、中間生成物を形成することによって結晶性を乱すことなく、ZnS エピタキシャル膜がトポクティックに変換されて ZnO エピタキシャル膜となっていると考えられる。

Table 5-1  $C_p$  as a function of absolute temperature.

|                       |  |
|-----------------------|--|
| ZnS (c)               | $53.6 + 4.2 \times 10^{-3} T$                              |
| ZnO (c)               | $41.406 + 9.5 \times 10^{-3} T$                            |
| ZnSO <sub>4</sub> (c) | $99.248 + 45.6 \times 10^{-3} T$                           |
| O <sub>2</sub> (g)    | $25.72 + 12.98 \times 10^{-3} T - 38.6 \times 10^{-7} T^2$ |
| S <sub>2</sub> (g)    | $33.051 + 2.8 \times 10^{-3} T - 3 \times 10^{-7} T^2$     |
| SO <sub>2</sub> (g)   | $41.89 + 9.7 \times 10^{-3} T - 10 \times 10^{-7} T^2$     |
| SO <sub>3</sub> (g)   | $56.826 + 16.5 \times 10^{-3} T - 2 \times 10^{-6} T^2$    |

(c) solid (g) gas

Table 5-2 Standard heat capacity at constant pressure, standard change in Gibbs energy and standard enthalpy change.

|                     | $\Delta C_p / JK^{-1}mol^{-1}$ | $\Delta G_{298} / kJmol^{-1}$ | $\Delta H_{298} / kJmol^{-1}$ |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ZnS                 | 46.024                         | -201.29                       | -205.98                       |
| ZnO                 | 40.25                          | -318.30                       | -348.28                       |
| ZnSO <sub>4</sub>   | 99.2                           | -871.5                        | -982.8                        |
| O <sub>2</sub> (g)  | 29.355                         | 0                             | 0                             |
| S <sub>2</sub> (g)  | 32.47                          | 79.30                         | 128.37                        |
| SO <sub>2</sub> (g) | 39.87                          | -300.194                      | -296.830                      |
| SO <sub>3</sub> (g) | 50.67                          | -371.06                       | -395.72                       |

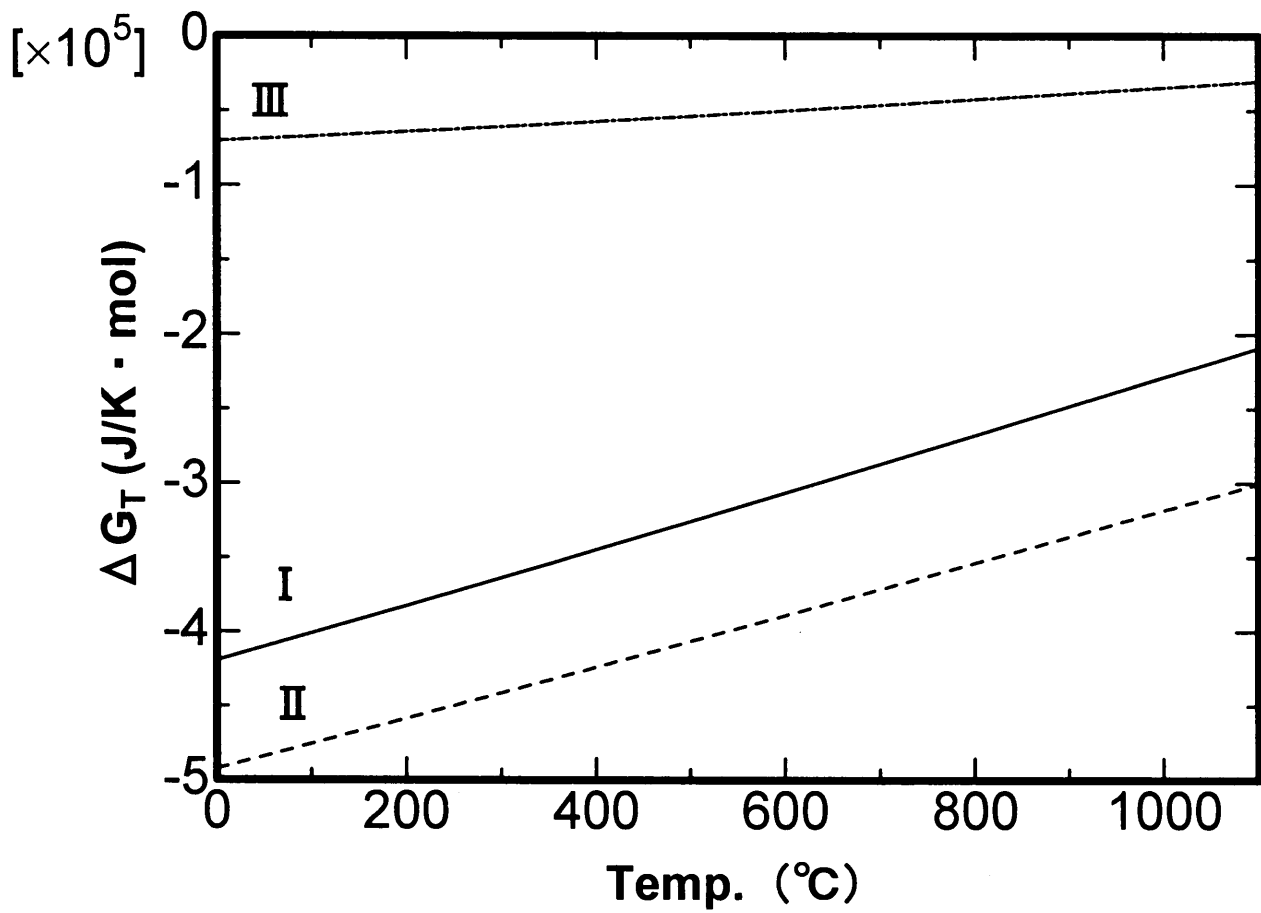


Fig.5-1  $\Delta G_T$  of reaction I, II and III as a function of temperature.

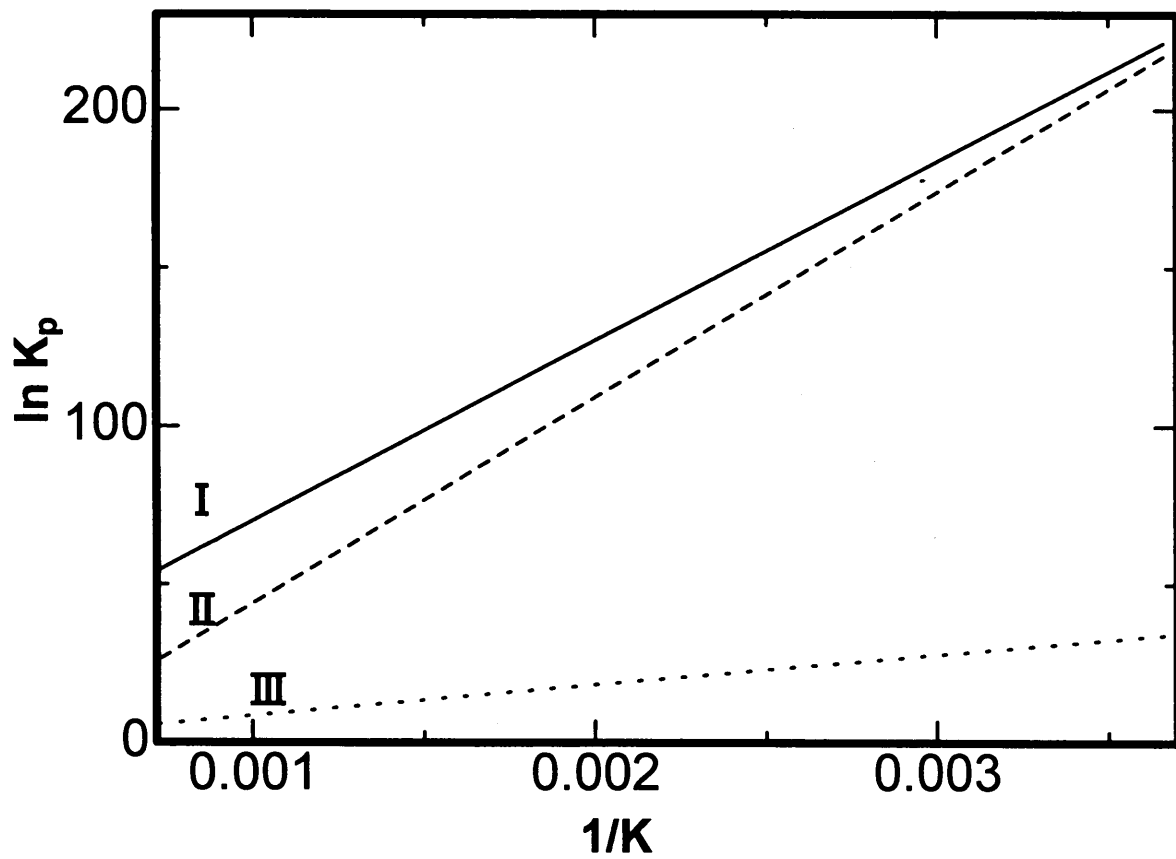


Fig.5-2  $K_p$  of reaction I, II and III as a function of inverse of temperature.

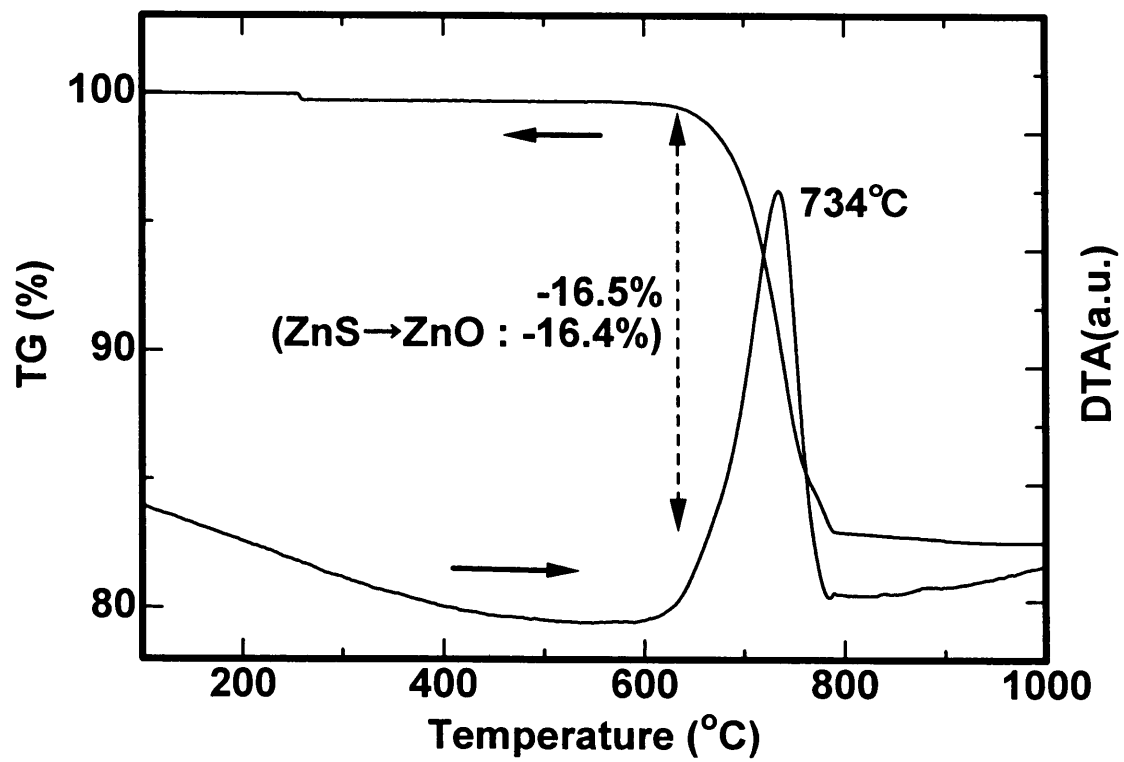


Fig.5-3 TG-DTA curves of ZnS powder.

### 6.1 はじめに

ZnO は n 型のワイドギャップ半導体の 1 つであり、そのバンドギャップが室温で 3.37eV と紫外域にあり、励起子束縛エネルギーが室温のエネルギー 25meV に対して 60meV と十分に大きいことから、励起子発光を利用した紫外発光デバイス材料として期待されている。ZnO はイオン結合性と共有結合性の中間の結合をもつことから、伝導性の制御が困難である。ZnO の p 型化の研究が盛んに行われているが、未だ再現性が乏しく、p 型化は困難を極めている。これは元来 ZnO は n 型半導体特性が強く、製膜中に酸素空孔や過剰亜鉛原子が存在すると、結晶中に原子結合に寄与しない電子が発生すると n 型となるためである。しかし、紫外発光デバイスとして使用する ZnO は高品質な欠陥のない化学量論組成の結晶であることが必要であり、それを基にして n 型、p 型の伝導性の制御を行うことになる。n 型 ZnO 膜の形成に関しては、Al 及び既に Ga をドーパントとした研究が多く行われている<sup>68)</sup>。一方 p 型の形成に関してはコドーピング (co-doping) 法<sup>26)</sup>、レーザードーピング法<sup>25)</sup>等各種提案、実験がなされているが、上述のようにイオン結合性が強いことから、低抵抗の p 型 ZnO 膜の形成は未だ成功していない。本研究では Si 上への紫外発光デバイスの作製を目指し、高品質 ZnO 膜の n 型化に向け、Al または Ga を添加した ZnS の蒸着、酸化処理による ZnO 膜の n 型化を試みた。

### 6.2 実験方法

Si 基板上への n 型 ZnO:M (M=Al, Ga) 膜の作製は、次のような方法で行った。Al 及び Ga ドーパントは、蒸着源にあらかじめ添加しておいて膜を作製することで、膜内に取り込んだ。本研究では、膜内に存在するドーパントの量ではなく、蒸着源であるペレットに添加した量に対して検討を行った。

蒸着源として、ドーパントである Al 及び Ga を添加した ZnS ペレットを作製した。



ペレットは 5N の未焼成 ZnS 粉末（化成オプトニクス社製）に対し Al 添加の場合は 5N の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ （(株)高純度化学研究所）を、Ga 添加の場合は 5N の  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ （(株)高純度化学研究所）を ZnS に対する濃度が 0.1 及び 0.3at% となるように混合し、加圧成型を行い乾燥させた後、1000℃、3 時間、活性炭雰囲気中で焼成して作製した。

このペレットを用いて EB 蒸着法により ZnS:M(M=Al,Ga)膜を Si 基板上に作製した。基板は、Si(111)基板を用い、蒸着前に脱脂、エッチングを行って Si 表面を取り出し、フッ酸によって表面を水素終端させたものを用いた。蒸着時の基板温度は 270℃で行い、ZnO:M(M=Al,Ga)形成のための熱処理は、酸素中、720℃、3 時間行った。

薄膜の結晶性の評価は XRD 測定及び RHEED 観察を用いて行い、発光特性の評価は励起源に波長 325nm の He-Cd レーザーを用いた PL 測定を行った。電気特性は van der pauw 法及びホール測定によって行った。

Table 5-1 Experimental conditions for deposition and annealing of Al or Ga doped ZnS thin films.

| source (pellet)       | ZnS          | ZnS:Al        | ZnS:Ga        |
|-----------------------|--------------|---------------|---------------|
| amount of content     | 0            | 0.1, 0.3(at%) | 0.1, 0.3(at%) |
| substrate temperature | 270℃         |               |               |
| annealing atmosphere  | $\text{O}_2$ |               |               |
| annealing temperature | 720℃         |               |               |
| annealing time        | 3 hours      |               |               |

Table 5-2 The evaluation method.

|                        |  |
|------------------------|--|
| structural properties  | XRD, RHEED                               |
| luminescent properties | PL                                       |
| electrical properties  | Van der Pauw method,<br>Hall measurement |

Van der pauw 法による測定方法と、抵抗率の測定方法を簡単に示す。測定の概略図を Fig.6-1 に示す。与えられた試料の膜厚を  $\omega$  とし、電極 ab 間に電流  $I_{ab}$  を流した時の電極 cd 間に生ずる電圧  $V_{cd}$  及び電極 bc 間に電流  $I_{bc}$  を流したときの電極 da 間に生ずる電圧  $V_{da}$  を測定する。ここで、電流電圧の関係がオーミックであることが重要である。

$$R_1 = V_{cd} / I_{ab}$$

$$R_2 = V_{da} / I_{bc}$$

とすれば、抵抗率は

$$\sigma = (\pi\omega / \ln 2) \cdot \{(R_1 + R_2) / 2\} \cdot f$$

$f$  は  $R_1/R_2$  の関数で、 $R_1/R_2 < 1.5$  ならば  $f = 1$  とみなせる。

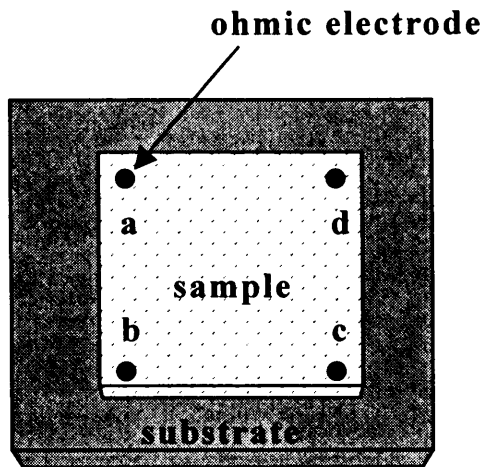


Fig.6-1 Schematic diagram of Van der Pauw measurement.

## 6.3 実験結果

### 6.3.1 構造特性

Fig.6-2 に作製した ZnO:M(M=Al,Ga)膜の XRD 測定結果を示す。すべての膜において基板である Si(111)面の回折ピーク以外は ZnO(0002)面の回折ピークのみが得られており、ドーピングによって配向性の変化はおこらず、基板に対して強く c 軸配向していることがわかる。ZnO(0002)回折強度は ZnO:Al(0.1at%)膜が最も強く、ピークの半値幅もドーピングした膜のなかでは最も狭かった。回折強度は Al ドーピング

の膜が Ga ドーピングの膜よりも大きく、どちらも添加量が 0.3at% の膜では強度が大きく減少している。また半値幅は、non-dope の ZnO 膜で  $0.25^\circ$  であったのに対して、Al 及び Ga をドーピングした膜では図に示されているように半値幅が広がり、さらにドーパントの添加量の増加に伴って半値幅が広がっている。このことから、ドーピングによって結晶性が低下することがわかった。また Ga より Al ドーピングの膜のほうが結晶性の低下は小さいことがわかった。

Fig.6-3 に XRD 測定において最も結晶性のよかった ZnO:Al(0.1at%) の膜の RHEED 観察結果を示す。電子ビームの入射方向を変化させると異なったパターンが得られ、作製した膜がエピタキシャル成長した ZnO 膜であることがわかった。RHEED から求めた結晶の方位関係は、non-dope の場合と同様に  $(0002), [11\bar{2}0]\text{ZnO} // (111), [1\bar{1}0]\text{Si}$ 、 $(0002), [10\bar{1}0]\text{ZnO} // (111), [\bar{2}11]\text{Si}$  であった。しかし、パターンはスポットであることから表面が荒れていることがわかる。また、スポットがリング上に広がっていることから、ツイスト成分の大きい膜であるといえる。また縦方向にも広がりが見られることから結晶にチルト成分も含まれており、モザイク性の大きな膜と言える。

### 6.3.2 発光特性

Fig.6-3 にドーピングを行った膜の PL 測定結果を示す。ZnO:Al(0.1at%) 膜から励起子による紫外発光と、ZnO 中の深い準位からの可視発光が共に強く見られた。ZnO:Ga(0.1at%) 膜では、紫外発光が見られるものの、可視発光が強い膜となった。また 0.3at% ドーピングした膜は Al、Ga とも紫外発光が減少し、同時に可視発光も減少している。これらの膜は、XRD 測定にみられる結晶性の低下から、非放射再結合が多くなり、発光が弱くなった考えられる。また、Al 及び Ga の 0.1at% ドーピングの膜を比較すると、ZnO:Al(0.1at%) の膜の方が紫外発光が強い。これは Fig.6-2 で示されるような、結晶性の優劣、即ち非放射再結合中心濃度の違いによることが考えられるが、詳細は今後の課題である。

### 6.3.3 電気特性

Al 及び Ga を 0.1、0.3at%ドーピングした膜の電流-電圧(I-V)特性として、van-der-pauw 法の測定結果を Fig.6-4 に示す。ZnO:Al(0.1at%)膜が、他の膜に比べて大幅に抵抗が低いことがわかる。これに対し、ZnO:Al(0.3at%)膜では抵抗が高くなっており、ドーピングした Al が必ずしも有効なキャリアとして作用するとは言えず、最適ドーピング量が存在することが予想される。また Ga においてはドーピング濃度に関わらず抵抗率の改善があまり見られなかったことから、添加した Ga がドナー準位の形成に寄与していないことが考えられる。

van-der-pauw 法により、最も低抵抗であった ZnO:Al(0.1at%)膜のホール測定を行った。抵抗率  $5.21 \Omega \text{ cm}$ 、移動度が  $6.56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア濃度が  $1.83 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であり、n 型の ZnO 膜となっていることがわかった。

#### 6.4 まとめ

低抵抗で高品質な n 型 ZnO 薄膜の作製を Si 基板上に試みた。薄膜の作製方法は、ドーパントである Al 及び Ga を添加した ZnS ペレットを作製し、EB 蒸着法によって製膜し、酸化することによって ZnO: M(M=Al,Ga)膜を得た。

作製した膜は、XRD 測定からドーピングによって配向が変わらず、Si(111)に対して強く c 軸配向することがわかった。ドーパントの比較では、Ga よりも Al 添加の膜のほうが半値幅が狭く、結晶性の低下が小さいことがわかった。また、ドーパントを増やすことによって結晶性が低下することがわかった。最も結晶性のよかった ZnO:Al(0.1at%)膜においては、RHEED 観察からエピタキシャル ZnO 膜となっていることが確認された。しかし膜のモザイク性が大きく、全体的に non-dope の膜に比べて結晶性はよくなかった。

膜の発光特性では、ZnO:Al(0.1at%)膜において、最も強い紫外発光を観測した。また Al、Ga とも 0.3at%ドーピングした膜は、紫外、可視発光ともに弱くなっていることから、結晶性の低下により非放射の再結合過程が増えていると考えられる。

電流-電圧測定においては ZnO:Al(0.1at%)膜が最も抵抗率が低く、ZnO:Al(0.3at%)の膜では抵抗が高くなってしまっていることから、添加量の増加に伴って有効キャ

リアも増加するとは言えないと考えられる。Ga 添加の膜の抵抗率は改善が見られなかったことから、Ga は Al に比べて有効なキャリアになりにくいと考えられる。ZnO:Al(0.1at%)膜のホール測定では、抵抗率が  $5.21 \Omega \text{ cm}$  となり、化学量論組成に基づく ZnO 薄膜の抵抗率よりも大幅に低抵抗化が行われた。また、移動度  $6.56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア濃度が約  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  で n 型半導体であることが示された。

本研究の方法による伝導性の制御に関しては、まだ実験量が少ないのが実状であり、そのため十分な低抵抗の n 型 ZnO 膜が得られていない。添加した Al 及び Ga が有効にドナー準位を形成するための最適添加量、最適蒸着条件及び熱処理条件等を明らかにするためには更なる研究の展開が必要である。また、p 型 ZnO 薄膜の形成についても、今後の研究の進展を待ちたい。

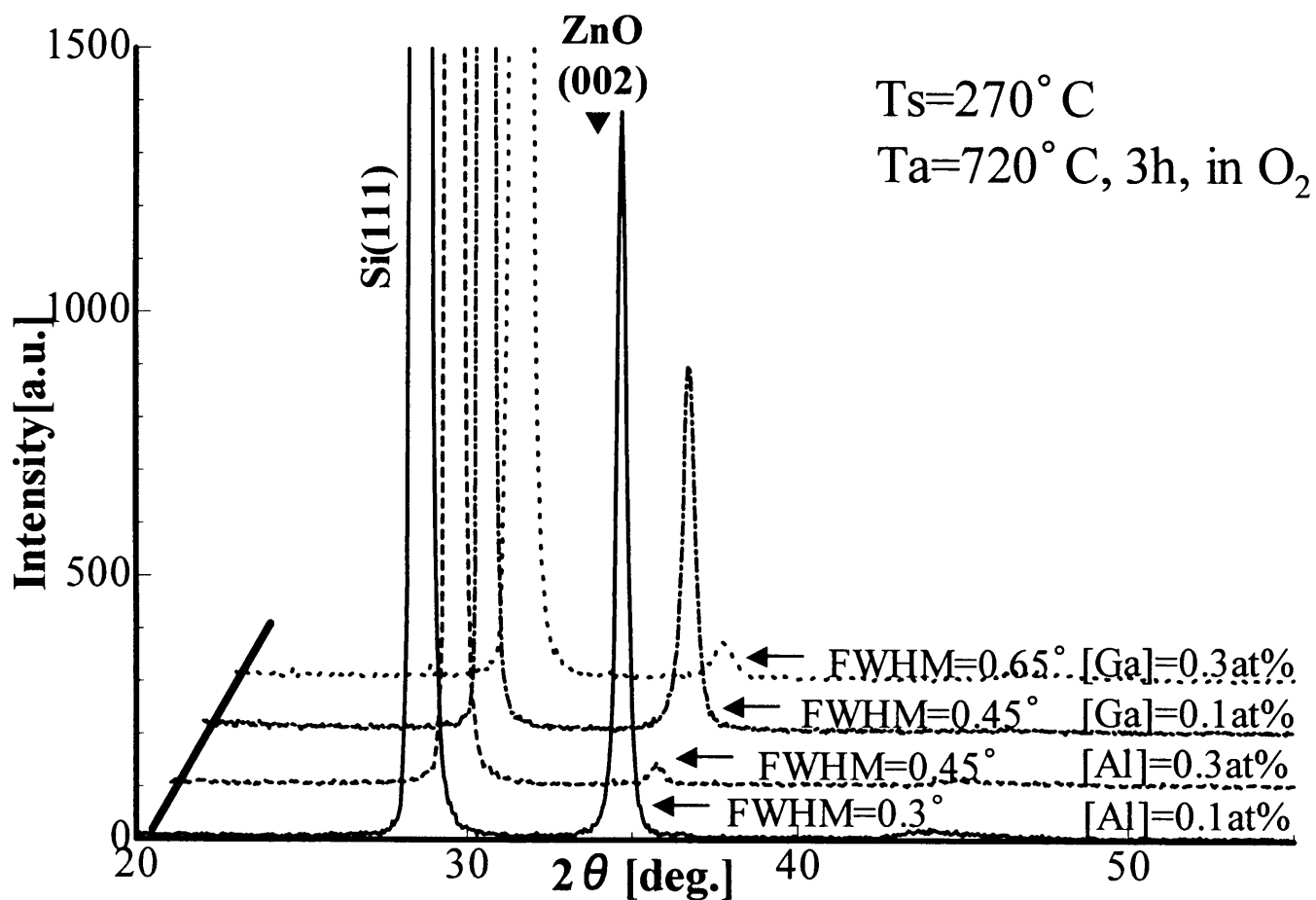
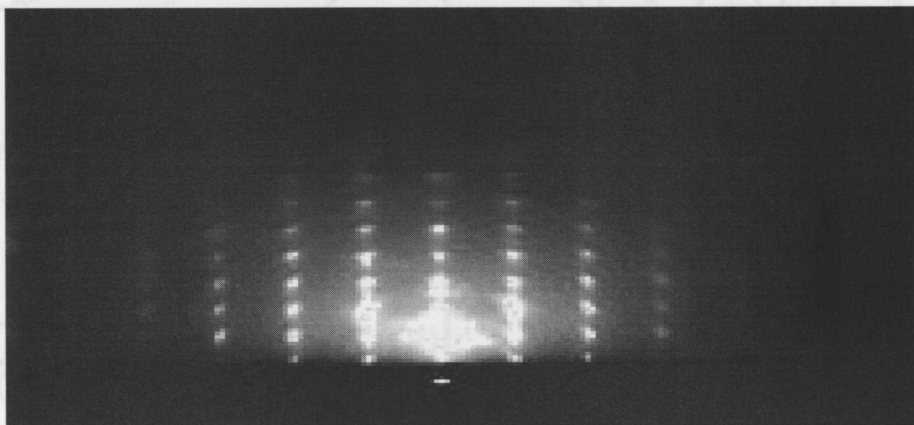


Fig.6-2 Dependence of XRD curves of ZnO:[M] thin films on [M] (M=Al,Ga).



Beam//[11 $\bar{2}$ 0]ZnO



Beam//[1 $\bar{1}$ 00]ZnO

Fig.6-3 RHEED patterns of ZnO:Al(0.1%) thin film.





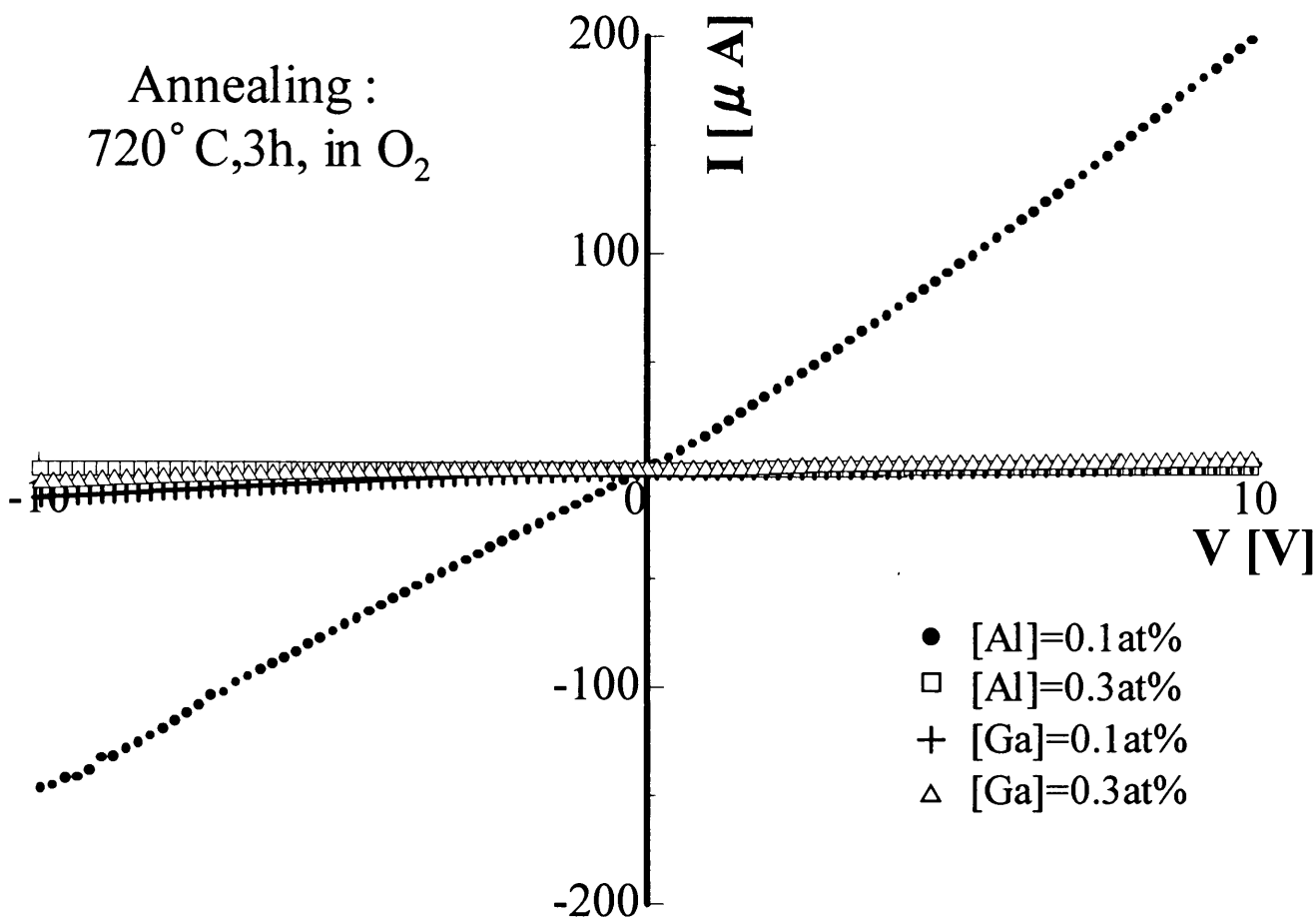


Fig.6-5 Dependence of surface I-V characteristics of ZnO:[M] thin films on [M] (M=Al,Ga).

### 7.1 はじめに

ZnO はワイドギャップ半導体の 1 つであり、その禁制体幅が 3.37eV で、その励起子束縛エネルギーが室温の熱エネルギー (25meV) に対して 60meV と十分大きいことから、室温で紫外線や電子線励起によって励起子発光を得ることができる。励起子を用いた発光デバイスは電子-正孔対の再結合によるデバイスに比べ、高効率で低しきい値のデバイスができるといわれ、ZnO の励起子発光を利用した紫外レーザー等、紫外発光デバイスが期待されている。紫外発光デバイスを作製するためには高品質の ZnO 薄膜が必要であり、ZnO エピタキシャル膜作製の代表的な基板であるサファイア基板上等において、すでに高品質な ZnO 膜が得られ、本研究においては Si 基板上にある程度高品質な ZnO 膜の作製に成功している。

高品質 ZnO を用いて、量子井戸化に向けたワイドギャップ混晶 ZnMgO やナローギャップ混晶 ZnCdO の作製も行われており、ZnO と混晶や混晶同士でのヘテロエピタキシャル成長が行われている。

また ZnO のヘテロエピタキシャル成長を用いたデバイスとして、近年、p 型クラッド層として p 型ワイドギャップ ( $E_g=3.4\text{eV}$ ) 酸化物半導体  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  を用いた p-n ヘテロ接合ダイオードが実現されている<sup>69)</sup>。このとき、ZnO 成長用基板としては YSZ(111)上にエピタキシャル成長させた ITO(111)が用いられた。Si は YSZ や ITO と格子定数が近く、導電性があり、かつ現在の産業界で広く用いられている基板であることから、Si を ZnO 紫外発光デバイスの導電性基板として用いることが実用上極めて重要であると考えられる。本実験では、Si 基板上に ZnS 膜のエピタキシャル成長を行い、酸化によるエピタキシャル ZnO の作製を可能にした。そこでこのエピタキシャル ZnO 膜を基板として用い、ZnO のホモエピタキシャル成長を試み、Si 上への ZnO 紫外発光デバイス作製のための多層膜化、ヘテロエピタキシャル成長を念頭に置いた基礎的検討を行った。

## 7.2 実験方法

Si(111)基板の上に ZnS エピタキシャル膜を EB 蒸着装置により基板温度 300°C で約 100nm 蒸着し、次に作製した ZnS 薄膜を酸素中、650°C 及び 800°C、1 時間の熱処理を行い、ZnO エピタキシャルを作製した。酸化によって作製した ZnO 薄膜を基板とし、パルスレーザー堆積法 (PLD : Pulsed Laser Deposition) により、ZnO のホモエピタキシャル成長を行った。PLD 法とは PVD (物理気相蒸着) 法の一つであり、真空にしたチャンバー内の焼結体ターゲットにパルスレーザーを断続的に照射し、ターゲットをアブレーションすることにより放出されるフラグメント (イオン・クラスター・分子・原子) をターゲットと対向して配置された基板の上に堆積し、薄膜を作製する方法である。本研究における PLD 装置の概略図を Fig.7-1 に示す。チャンバーのベース圧力は  $\sim 10^{-8}$  Torr、酸素ガス圧力は  $3 \times 10^{-5}$  Torr である。エネルギー密度を  $1 \text{ J/cm}^2/\text{pulse}$  に集光した KrF エキシマレーザー (パルス幅 20ms、繰り返し周波数 10Hz) を ZnO 緻密焼結体ターゲット (純度 4N) に照射して ZnO を蒸発させ、30mm 離れた場所にセットした基板の上に堆積させた。堆積時の基板温度は 550°C とした。また成長速度は 2nm/min であった。Overgrowth の膜厚は 250nm とし、計 350nm とした。酸化法で作製した ZnO/Si 基板の効果を知るために、比較試料として PLD 法により n-Si(111)基板の上に直接作製した ZnO 膜と、高品質な ZnO の形成が報告されている YSZ(111)上に作製した ZnO 膜を用い、結晶性及び発光特性を比較した。

Table 7-1 Preparation condition of ZnO/Si(111) as substrate for overgrowth of ZnO.

|                                 |                |       |
|---------------------------------|----------------|-------|
| substrate                       | n-Si(111)      |       |
| substrate temperature (ZnS/EB)  | 300°C          |       |
| film thickness                  | about 100nm    |       |
| annealing atmosphere            | O <sub>2</sub> |       |
| annealing temperature           | 650°C          | 800°C |
| annealing time                  | 1 hour         |       |
| substrate temperature (ZnO/PLD) | 550°C          |       |
| total thickness                 | 350nm          |       |

作製した ZnO 薄膜の結晶性及び配向性は、高分解能 X 線回折(理学電機製 HR-XRD、ATX-G) 及び RHEED 観察 (ULVAC 製 加速電圧 22kV) により評価した。Fig.7-2 に XRD 装置の概略図を示す。基板に対して平行な結晶面の d 値 (グラフでは  $2\theta$  で表記) とチルト成分 (結晶面方位のばらつき) は out-of-plane の XRD 測定、 $2\theta - \omega$  スキャン及び  $\omega$  スキャンにより評価した。広角 XRD の場合、 $\omega$  は入射角であり、 $\omega = 2\theta / 2$  であることから、 $2\theta - \omega$  スキャンは  $2\theta - \theta$  と同等に扱うことができる。基板に対して垂直な結晶面の d 値 (グラフでは  $2\theta_{\chi}$  で表示) とツイスト回転成分 (配向のばらつき) については in-plane の XRD、 $2\theta_{\chi} - \phi$  スキャン及び  $\phi$  スキャンにより評価した。膜の平坦性については原子間力顕微鏡 (AFM、SPM 3800N, S.I.I.) によって評価した。発光特性は、励起光源として出力 10mW の He-Cd レーザー (波長 325nm) を用いた PL を、バックスキヤッタ法で測定した。バックスキヤッタ法とは面内に垂直に励起光を照射して面内に垂直な方向の発光を観測する手法であるが、本実験では  $30^{\circ}$  程度の角度をつけて励起光を照射し、発光の観測を膜に垂直方向で行った。

## 7.3 実験結果

### 7.3.1 酸化法により作製した ZnO 膜の評価

まず、ホモエピタキシャル成長のための基板として使用する ZnO 膜の評価を行った。ZnO 膜は Si 基板上に Table 7-1 に示す条件で作製した。overgrowth 膜の比較のために、 $650^{\circ}\text{C}$  と  $800^{\circ}\text{C}$  の 2 種類の異なる熱処理温度で膜を作製した。

out-of-plane HR-XRD の  $2\theta - \omega$  スキャンを Fig.7-3 に示す。どちらの膜も  $34.5^{\circ}$  に ZnO (0002) 面の回折ピークがあらわれ、c 軸配向性を示した。ZnO (0002) ピークは  $800^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行った膜の方が回折強度が大きく、半値幅が狭くなっている。この ZnO (0002) のロックングカーブ ( $\omega$  スキャン) を Fig.7-4 に示す。ロックングカーブの半値幅はどちらの膜も大きく、わずかに  $650^{\circ}\text{C}$  で熱処理をした膜のほうが狭いが、ロックングカーブの半値幅が広いことからどちらもチルト成分をかなり含んだ膜であることがわかる。さらに in-plane の XRD 測定を行った。Fig.7-5 は XRD

測定の  $2\theta$   $\chi$ - $\phi$  スキャンを示している。ここから Si ( $1\bar{1}0$ ) と ZnO ( $11\bar{2}0$ ) のピークがあらわれていることから、面内の配向性が  $(0002), [11\bar{2}0]\text{ZnO} // (111), [1\bar{1}0]\text{Si}$  であることがわかった。ZnO ( $11\bar{2}0$ ) の (a) ロッキングカーブ ( $\phi$  スキャン) と (b) ZnO ( $1\bar{1}03$ ) の  $\phi$  スキャンを Fig.7-6 に示す。(a) から  $800^\circ\text{C}$  で熱処理を行った膜の半値幅がわずかに狭くなっているが、どちらの半値幅も大きいことから、結晶のツイスト成分が大きいことがわかる。また、6 回対称ピークが見られ、サファイア c 面基板上に作製した ZnO に見られるような、 $30^\circ$  回転ドメイン<sup>17)</sup>のない、エピタキシャル膜であることがわかる。以上の測定結果から、基板の ZnO の結晶性は  $800^\circ\text{C}$  で熱処理を行った膜のほうが良いといえる。

Fig.7-7 に基板の ZnO の RHEED 像を示す。どちらの膜もビームの入射方向によってパターンが変化し、ZnO のエピタキシャル成長を示している。パターンはいずれもスポットでリング状に広がりを見せており、RHEED 観察からも膜内にツイスト成分が含まれていることがわかり、配向が弱い膜といえる。

Fig.7-8 に基板の ZnO の AFM 像を示す。熱処理温度  $650^\circ\text{C}$  の膜のほうが結晶の粒径のサイズが小さく、50 から 100nm 程度である。また表面粗さ (RMS) が 1.8nm で比較的平坦な膜であることがわかる。熱処理温度  $800^\circ\text{C}$  の膜では、結晶粒のサイズが 100 から 200nm であり、RMS は 6.8nm と荒れた表面であることがわかる。

これらの測定から、酸化法で作製した ZnO 膜は、酸化が比較的ゆっくり進む  $650^\circ\text{C}$  で熱処理を行うと、ツイストを多く含み、配向の弱い膜となるが、表面は比較的平坦な膜となる。これに対して酸化が激しく進む  $800^\circ\text{C}$  で熱処理を行うと、 $650^\circ\text{C}$  の膜に比べてツイスト成分は少ないが、表面は荒れた状態となることがわかった。酸化前の ZnS 膜がマイクロツインを有していると、トポタクティックに ZnO が形成される際に膜内に欠陥が形成されて結晶が僅かに乱れ、結果としてツイスト成分が大きくなるのではないかと考えられる。

膜の PL 測定によって発光特性、化学量論組成比を検討した。Fig.7-9 は室温で測定した PL スペクトルである。 $800^\circ\text{C}$  で熱処理を行った膜は  $650^\circ\text{C}$  の膜に比べて紫外、可視発光ともに強度が大きい。しかし、紫外発光と可視発光の積分強度比 ( $I_{\text{ex}}/I_{\text{deep}}$ ) は、熱処理温度  $650^\circ\text{C}$  の膜で 0.5、 $800^\circ\text{C}$  の膜で 0.7 と大きな違いはない。このことからどちらの膜も化学量論組成からのずれがやや Zn-rich になっていると考えられる。

結晶性も含めてまとめると、熱処理温度 800°C の膜は結晶性において 650°C の膜より優れている。しかし、表面平坦性においては、650°C で熱処理をおこなったほうが、平坦な表面をもつことがわかった。また、どちらの膜も可視発光が紫外発光以上に大きいことから、化学量論組成からは若干 Zn-rich になっていると考えられる。

次にこれらの膜を基板として用いて、PLD 法によって overgrowth を行い、ZnO のホモエピタキシャル成長について検討をおこなった。

### 7.3.2 PLD 法により作製した膜の構造特性

酸化法によって作製した Si (111) 基板上的 ZnO 膜を基板として、PLD 法によって ZnO を約 250nm 堆積し、ZnO のホモエピタキシャル成長を試みた。さらに比較のため Si (111) 及び YSZ (111) 基板の上に PLD 法によって約 350nm ZnO 膜を堆積した。out-of-plane HR-XRD の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンを Fig.7-10 に、ZnO (0002) 回折ピークのロックンクカーブ ( $\omega$  スキャン) を Fig.7-11 に示す。ピークの  $2\theta$  値から、いずれの試料も ZnO (0002) 面からの回折ピークのみが表れており、基板(111)に対して ZnO 膜が c 軸配向をしていることがわかった。ZnO (0002) のロックンクカーブから overgrowth した膜のロックンクカーブの半値幅は 0.3° 程度であり、酸化処理した ZnO 膜、即ちここでは基板として用いた ZnO 膜に比べれば優れた結晶性の膜が成長していると言える。ただ、YSZ 基板の上に作製した ZnO 膜 (FWHM: 0.02°) にくらべれば 1 桁ほど広がっていることから、overgrowth した膜は、ややチルト成分が多い結晶であるといえる。Si 基板の上に直接 PLD 法により作製した ZnO 膜は半値幅が広く、1° 程度あることから、Si 基板の上に直接成長させるより、ZnO 上に成長させる方が結晶性が改善されることがわかる。overgrowth した膜のチルト成分を比較すると、堆積前の酸化法により作製した ZnO 膜においては、熱処理温度 800° の膜のほうがチルト成分が少なかったが、overgrowth すると熱処理温度 650° の膜を用いた ZnO 膜のほうが半値幅が狭く、チルト成分が少ないことがわかる。熱処理温度 650° の膜は、結晶性において、800° の膜に劣っていたが、表面は比較的平坦であったことから、overgrowth した膜のチルト成分は、基板となる膜の平坦性によって左右されると推測される。

in-plane XRD 測定の結果を Fig.7-12 に示す。2 $\theta$   $\chi$ - $\phi$  スキャンから、overgrowth した膜は Si (1 $\bar{1}0$ ) 回折ピークと共に強い ZnO (11 $\bar{2}0$ ) 回折ピークのみが見られた。比較のために Si 基板上に PLD 法により作製した ZnO 膜からは、Si (1 $\bar{1}0$ ) 回折ピークと共に、ZnO (11 $\bar{2}0$ )、(1 $\bar{1}00$ ) 回折ピークがみられた。このことは Si 基板上に直接作製した ZnO 膜では c 軸配向しているが、面内の配向性は揃っておらず、多結晶の ZnO 膜であることを示している。ZnO(1 $\bar{1}03$ )の  $\phi$  スキャンを Fig.7-13 に示す。Overgrowth した膜では、熱処理時間 650 $^{\circ}$ C と 800 $^{\circ}$ C の膜の間にほとんど差違は見られなかったため 800 $^{\circ}$ C の膜の結果のみを示した。Overgrowth した膜からは基板の ZnO と同様な 6 回対称のピークが得られ、30 $^{\circ}$  回転ドメインを示すようなピークは見られないことから、酸化法によって作製した ZnO 膜上にホモエピタキシャル成長していることがわかった。XRD 測定の結果から、overgrowth 膜の面内の配向関係は (0002), [11 $\bar{2}0$ ]ZnO // (111), [1 $\bar{1}0$ ]Si である。一方、比較のために Si 基板上に直接堆積した ZnO 膜からは  $\phi$  スキャンを行った際にピークが見られなかったことから、エピタキシャル成長が行われておらず、c 軸配向した多結晶膜であることがわかった。また Fig.7-14 において overgrowth した膜の ZnO(11 $\bar{2}0$ )の ロッキングカーブ ( $\phi$  スキャン) を YSZ 上に作製した ZnO と比較したところ、半値幅はほとんど変わらなかった。酸化法で作製した ZnO 膜においては、ツイスト成分が大きかったが、overgrowth した膜では、YSZ 基板上に作製した高品質 ZnO 膜とほぼ同じ値であり、overgrowth によって結晶性が改善されたといえる。

HR-XRD 測定から、酸化法によって作製した ZnO 膜に overgrowth することによってホモエピタキシャル成長することがわかった。また、overgrowth した膜のチルト成分は、基板の ZnO 膜の平坦性に依存すると考えられ、平坦であるほど overgrowth した膜のチルト成分が少なくなると考えられる。またツイスト成分は、YSZ 基板上の値とほとんど変わらないものが得られたことから、overgrowth により結晶性が向上したとえる。

Fig.7-15 に overgrowth 膜の RHEED パターンを示す。熱処理温度 650 $^{\circ}$ C の膜に overgrowth した膜は、ストリーク状になっており、菊池線も見え、結晶の配向性が高く、平坦な膜であるといえる。熱処理温度 800 $^{\circ}$ C の膜に overgrowth した膜は、パターンはスポットのままであるが、基板の ZnO 膜の RHEED パターンと比べ、スポットのリング状の広がりが見られなくなったことから、ツイスト成分が減少してお

り、代わりに菊池線が見えることから、結晶の配向性が高くなったと言える。

Fig.7-16 に overgrowth した膜の AFM 像を示す。熱処理温度 650°C の膜に overgrowth した膜は、グレインが大きく、すり鉢状の穴も見られる。これは基板として用いた ZnO 膜に穴が見られることから、これがホモエピタキシャル成長の際に影響を及ぼしていると考えられる。RMS 値は 9.4nm であり、overgrowth することによって表面の凹凸は大きくなったが、平坦な部分の面積が基板に比べて大幅に大きくなっており、これが Fig.7-15 に示した RHEED パターンのストリークに繋がっている。800°C の膜に overgrowth した膜は、AFM 像に示されているように、平坦な部分が認められず、結晶粒の集合のようにになっていることがわかる。Fig.7-15 に示されたスポット状のパターンはこのような表面形状を反映しているものと思われる。

### 7.3.3 発光特性

発光特性の評価を PL 測定によって行った。Fig.7-17 は熱処理温度 650°C で作製した ZnO 膜に overgrowth した膜、Fig.7-18 は熱処理温度 800°C で作製した ZnO 膜に overgrowth した膜、そして比較のために Fig.7-19 に Si 基板上に堆積した ZnO 膜、Fig.7-20 に YSZ 基板上に堆積した ZnO 膜の PL 測定結果を示す。図中の破線は発光ピークをフィッティングしたものである。overgrowth した膜からは、励起子発光と同時に ZnO の深い準位 (deep level) による可視発光がみられた。Fig.7-18 に示された可視の発光は ZnO の酸素欠陥に基づく発光である。しかし、ZnO の可視域には赤色域から緑色域までいろいろな発光が報告されており、それらの発光中心については必ずしも同定されていない。Fig.7-17 に示された可視域の 2 つのピークについても酸素欠陥に関係するものと考えられるが、詳細は不明である。紫外発光と可視発光の積分強度比 ( $I_{ex}/I_{deep}$ ) は熱処理温度 650°C の膜で 1.4 となり、overgrowth 前の 0.5 から大幅に改善された。一方熱処理温度 800°C の膜では、overgrowth の前後で 0.7 から 0.6 と改善されなかった。熱処理温度 650°C の膜は、overgrowth により結晶性も向上していたことから、overgrowth によって可視発光の原因となる欠陥の発光が抑制され、その結果可視域の発光は弱くなったと考えられる。Si 基板上に直接作成した ZnO 膜は、紫外発光がわずかにみられるものの、可視発光が支配的であった。ま



た可視発光は二つのピークをもっており、2.23eVにピークをもつ発光は ZnO の酸素欠陥によるといわれる deep-level を介した可視発光である。2.64eVにピークを持つ発光に関しては、熱処理温度 650°C の ZnO 膜を用いた overgrowth 膜の PL スペクトルにも表れているが、発光の起源がわかっていない。しかし、SiO<sub>2</sub> 上に形成した Si ナノ粒子の発光がこの付近に同じようなピークを持つことが報告されている<sup>70)</sup>ことから、Si の関わったなんらかの発光であるとも考えられるが、詳細はわかっていない。YSZ 上に作成した ZnO 膜では、可視発光が殆ど認められず(積分強度比=36)、構造特性で示されたように (Fig.7-11)、構造的にも化学量論組成の上でも非常に優れた ZnO 膜が形成されていることを示している。その意味で本実験における overgrowth の方法によって化学量論組成は改善されたが、まだ品質向上が必要であるといえる。

Fig.7-21 に熱処理温度 650°C 及び 800°C の ZnO 基板上に overgrowth した膜の紫外領域のみを刻線数の多い回折格子を用い高分解能 PL 測定したスペクトルを示す。どちらも 2つのピークをもっており、高エネルギー側のピークが励起子発光であり、低エネルギー側のピークは、励起子発光の LO-もしくは 2LO フォノンレプリカであると思われる<sup>71)</sup>。

#### 7.4 まとめ

将来のデバイス化に向けて、酸化法によって Si(111)基板上に作製した ZnO 膜を基板として PLD 法により ZnO 膜のホモエピタキシャル成長を試みた。基板となる ZnO 膜は酸化温度を 650°C、800°C とした 2 種類の膜を用い、さらに Si(111)基板上と YSZ(111)上に直接 PLD 法により ZnO の堆積を行って、比較を行った。

基板に用いた ZnO 膜は熱処理温度 650°C の膜は、ツイスト成分がかなり含まれており、配向性がやや弱い、比較的平坦 (RMS=1.8nm) な膜であった。熱処理温度 800°C の膜は 650°C の膜に比べてツイスト成分は少ないが、凹凸の多い表面状態の膜 (RMS=6.8nm) であった。

overgrowth した膜は基板の ZnO 膜と比べ、チルト成分が小さくなり、ツイスト成分は、YSZ 基板上に作成した膜とほとんど変わらない大きさとなり、結晶性が改

善された。熱処理温度 650°C の膜に overgrowth したもののほうが、チルト成分が少なく、配向性の高い膜が得られた。また表面は基板の RMS 値 1.8nm から overgrowth によって 9.4nm となったが、AFM 観察から平坦な部分の面積が拡大した表面形状となっており、これにより RHEED パターンがストリーク状になっている。熱処理温度 800°C の膜に overgrowth した膜は、650°C の膜の場合と同様にチルト成分が少なくなり、ツイスト成分もほぼ見られなくなり膜の結晶性、配向性が改善されたことがわかった。しかし、表面形状は AFM 像に示されたように凹凸の大きな膜となった。650°C と 800°C の違いの 1 つは ZnO 膜基板の表面形状であり、650°C の方が比較的平坦であったことから、overgrowth 膜の表面形状及び結晶性は基板の表面状態に少なからず依存することが示唆された。

overgrowth した膜は、ZnO (1 $\bar{1}$ 03) の  $\phi$  スキャンから、基板の ZnO と同様な 6 回対称のピークが得られ、酸化によって作製した ZnO 上にホモエピタキシャル成長が行われたことが示された。

発光特性に関しては、いずれも励起子に基づく近紫外の発光が得られた。しかし、可視域の発光ではそのピーク位置、強度に違いが認められた。650°C と 800°C とで示された overgrowth 膜の表面形状の違いだけでなく、化学量論組成、欠陥構造にも違いが生じている可能性があるが、詳細は今後と検討を待たねばならない。

結晶性、発光特性から、ホモエピタキシャル成長を行う場合は、基板の ZnO 膜の結晶性がよく、平坦であることが必要であるといえる。デバイスとして用いる場合は、凹凸の大きな界面では界面準位により発光効率の低下などが起こることから、界面は平坦であることが望まれる。結晶性、平坦性、化学量論組成のいずれにおいても優れた膜を Si 基板上に作製することが、将来 Si 基板上に紫外発光デバイスを形成するための必要不可欠な条件であろう。

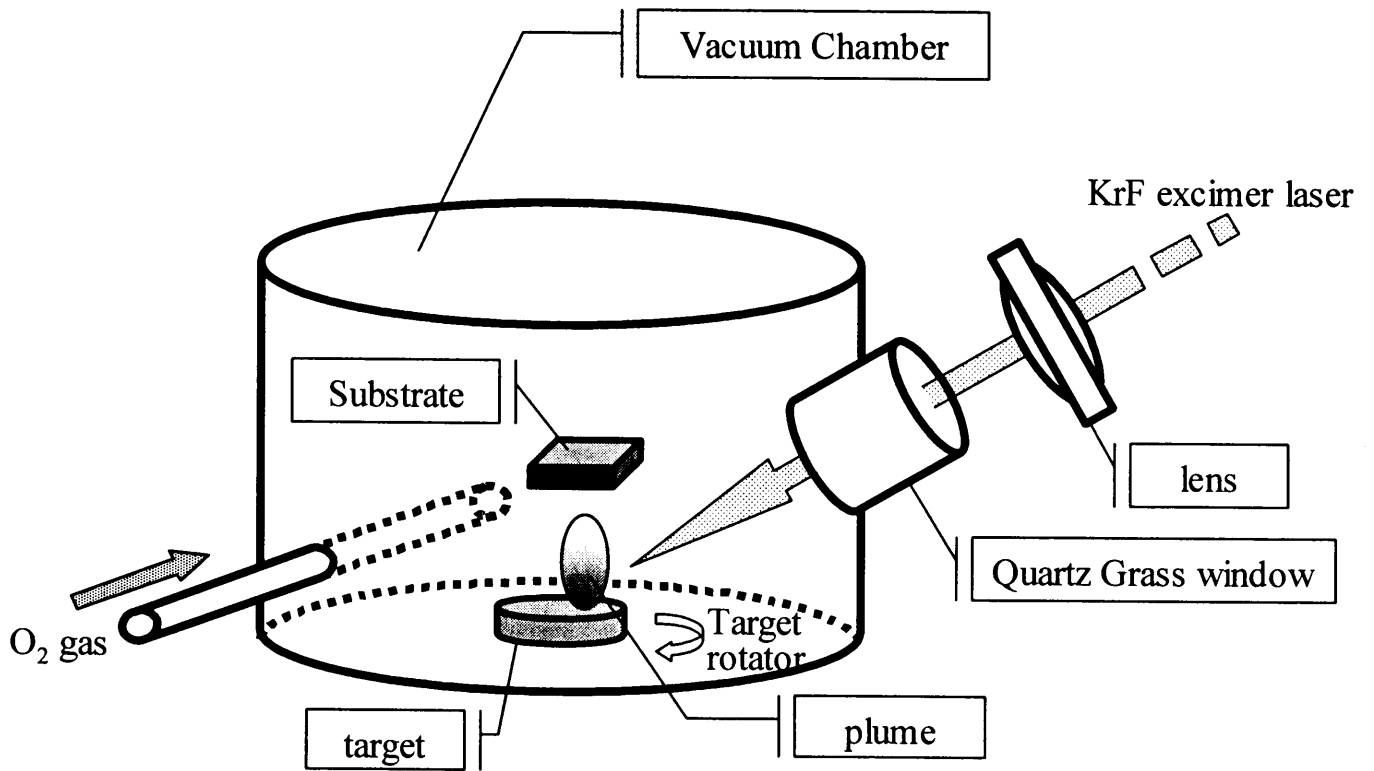
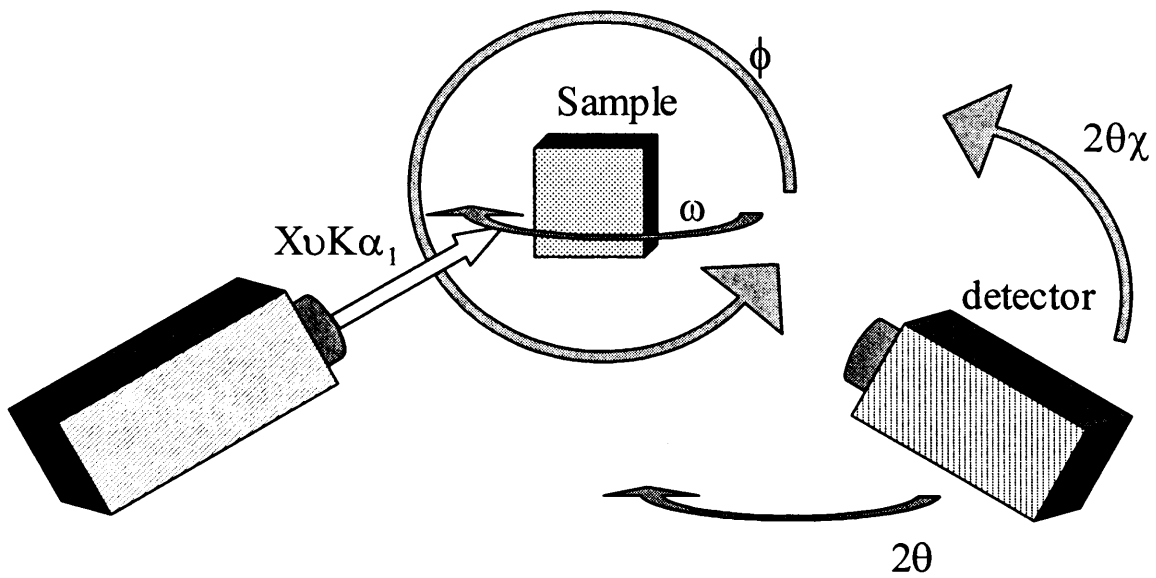


Fig.7-1 Schematic diagram of PLD system.



---

Fig.7-2 Schematic diagram of XRD measurement system.

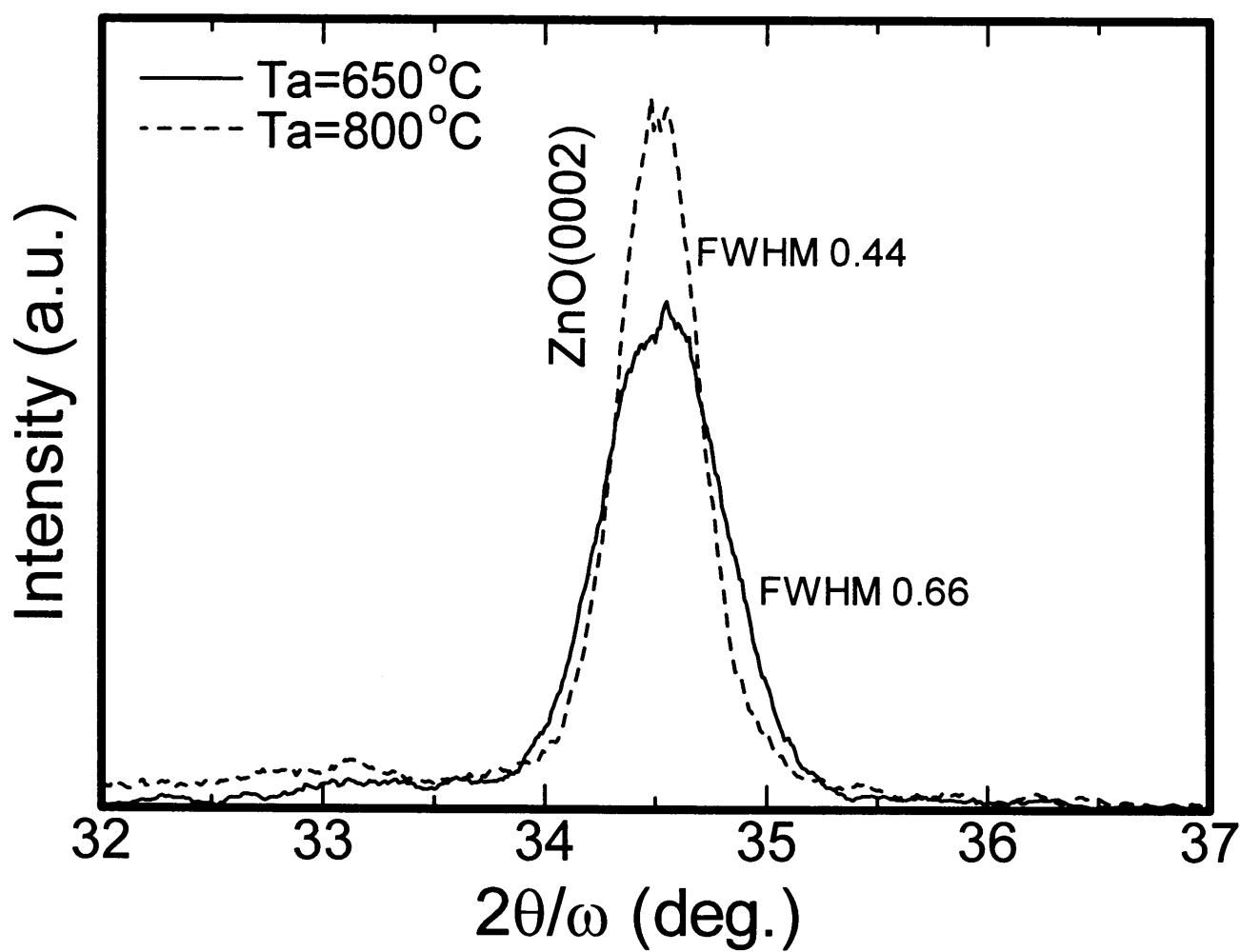


Fig.7-3 Out-of-plane XRD curves of ZnO thin films annealed at 650 and 800°C.

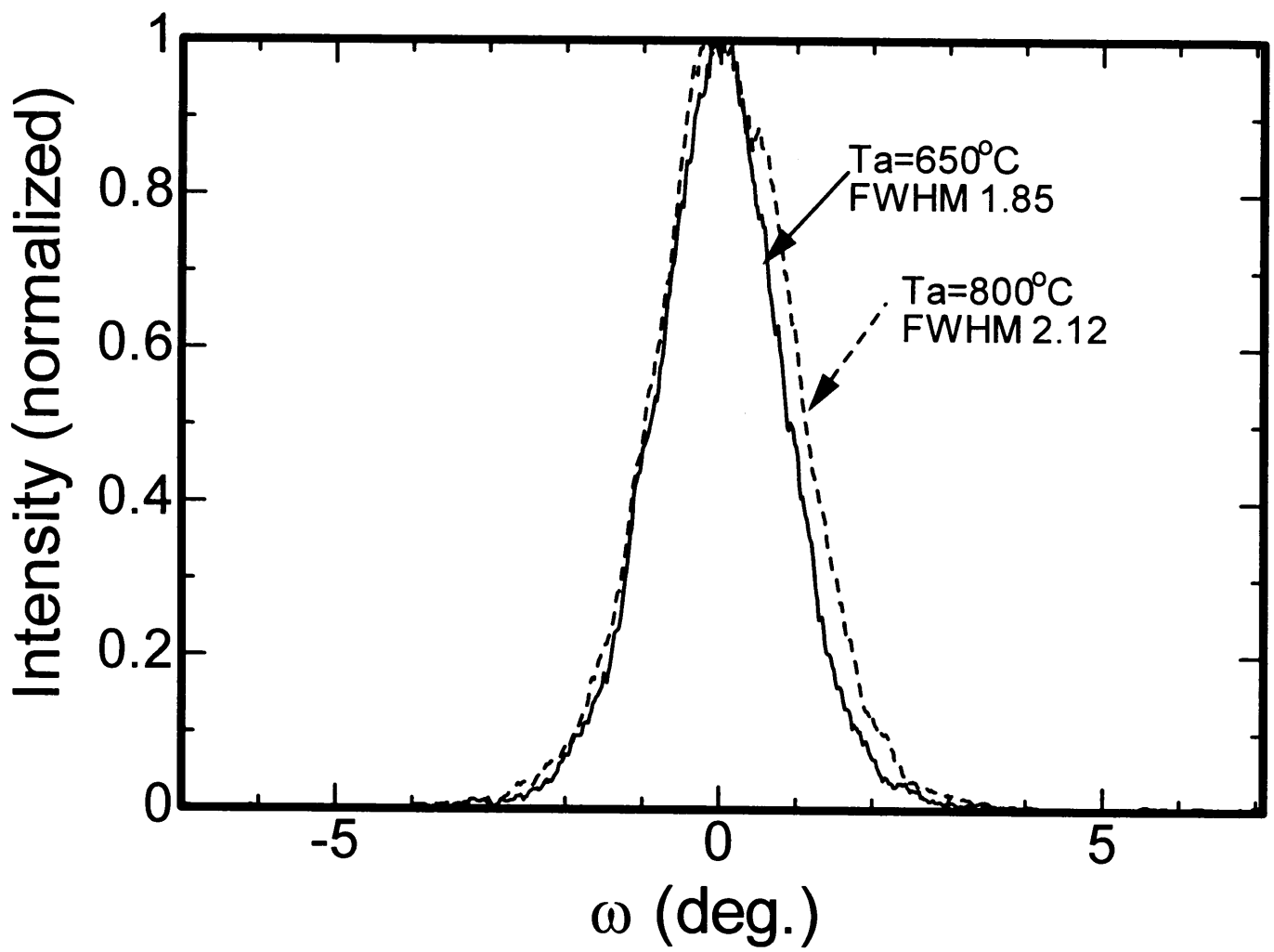


Fig.7-4 Out-of-plane XRD rocking curves of (0002) of ZnO thin films annealed at 650 and 800°C.

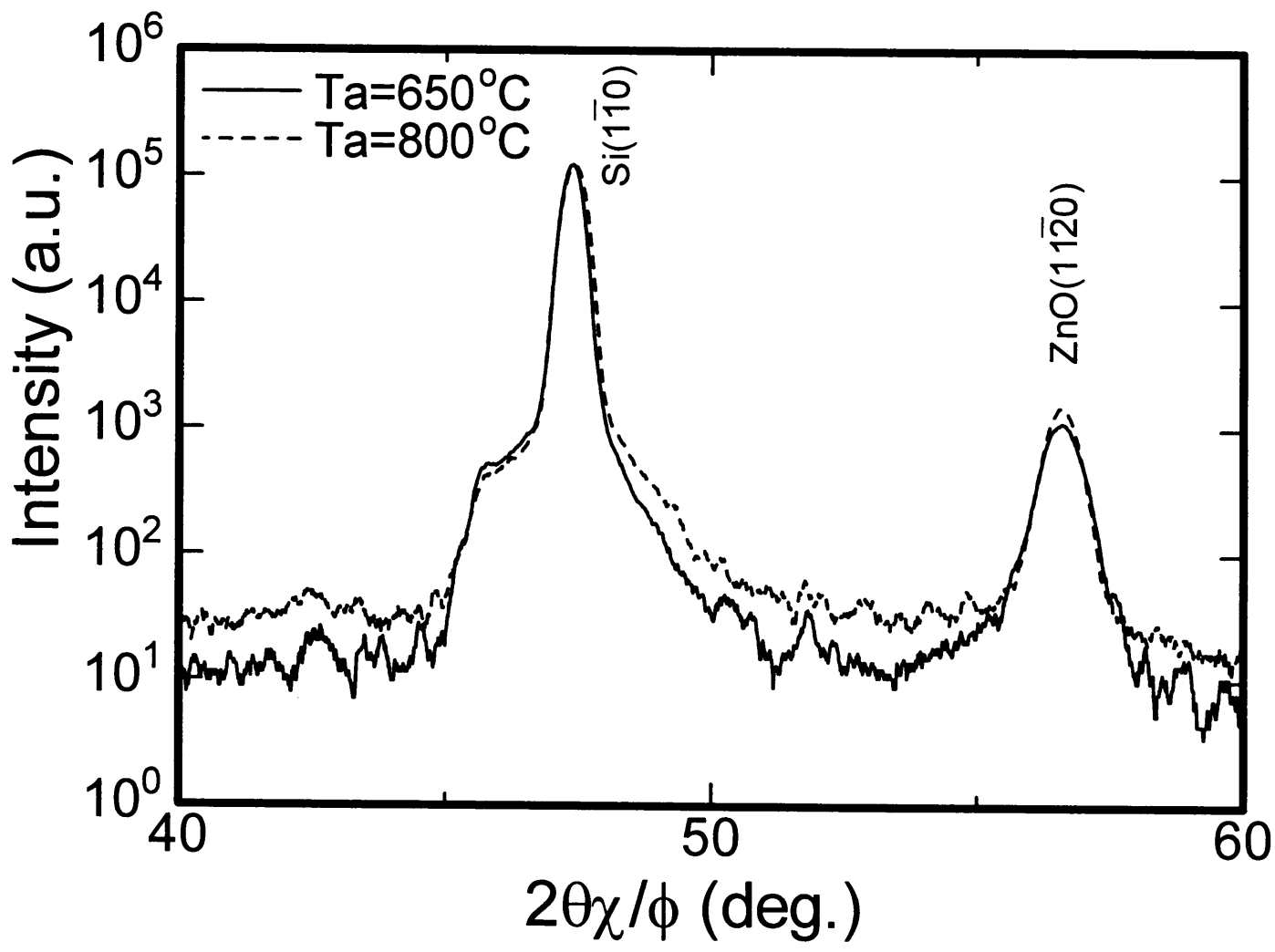


Fig.7-5 In-plane XRD curves of ZnO thin films annealed at 650 and 800°C.

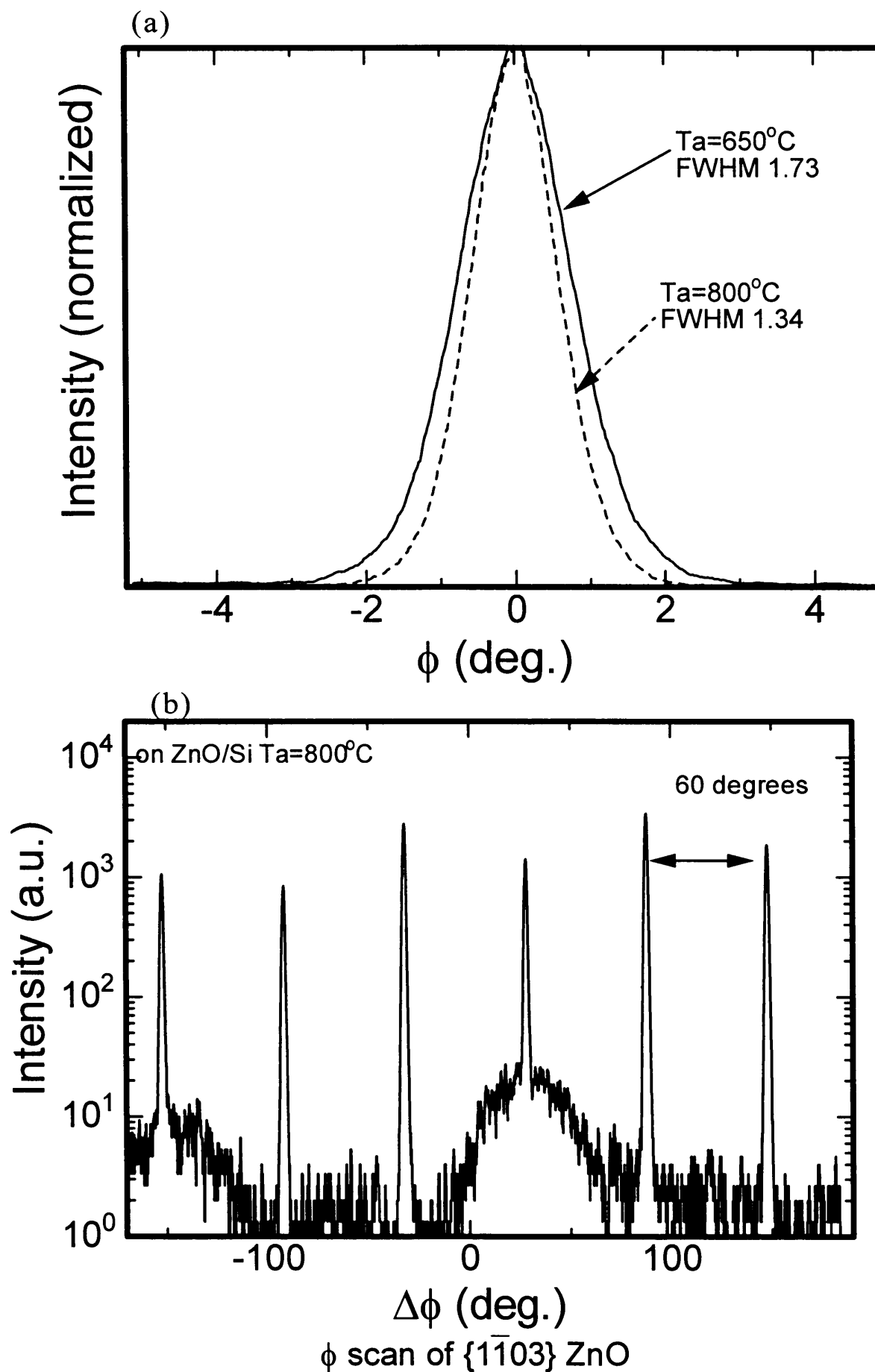


Fig.7-6 In-plane XRD (a) rocking curves of  $(11\bar{2}0)$  and (b)  $\phi$ scan of  $(1\bar{1}03)$  of ZnO films annealed at 650 and 800°C.



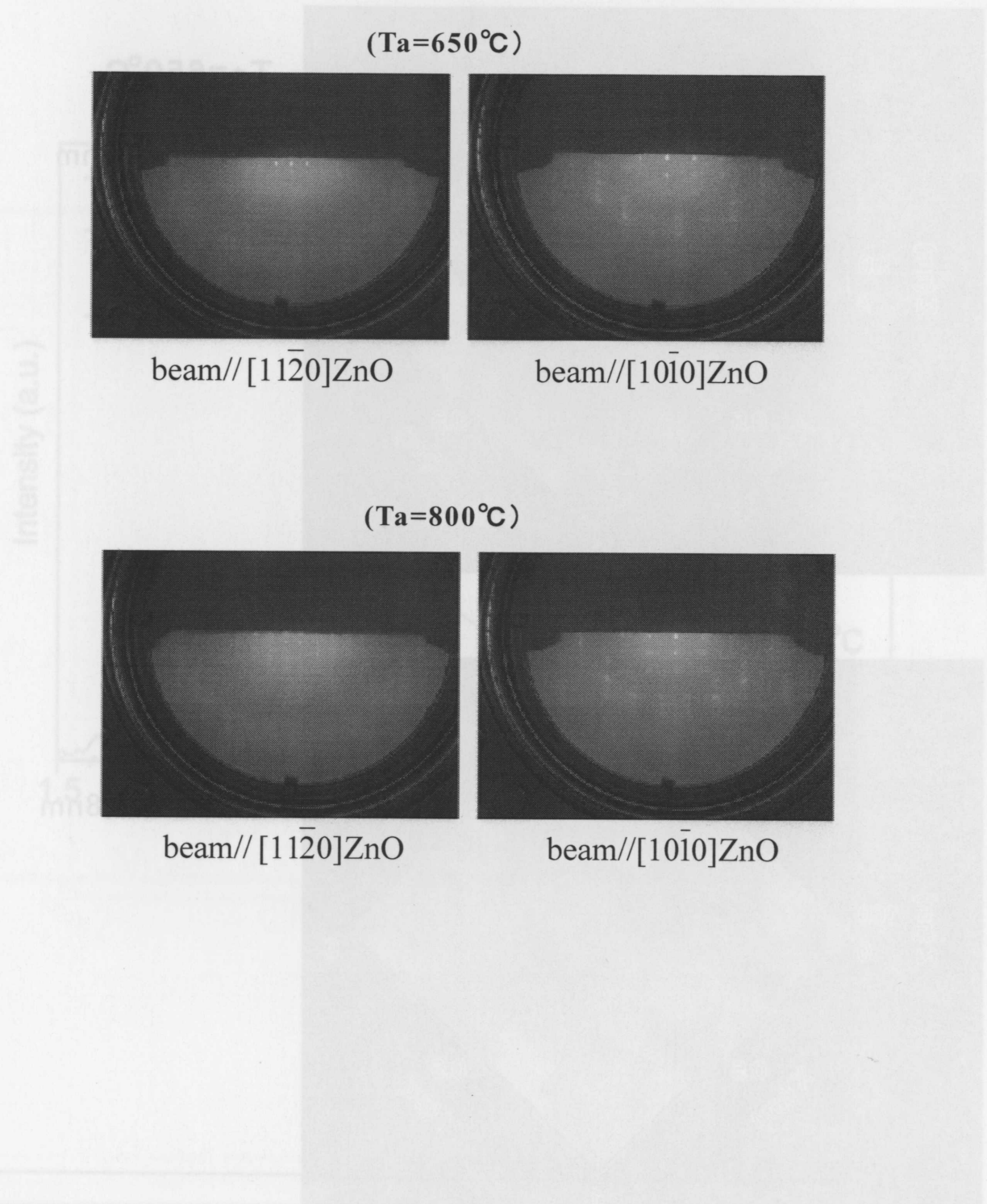
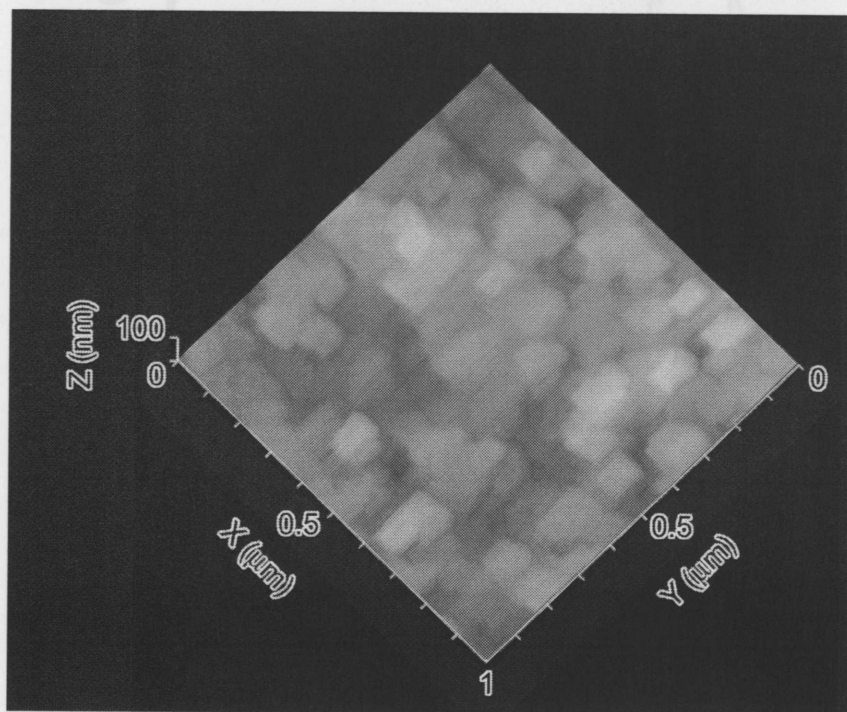
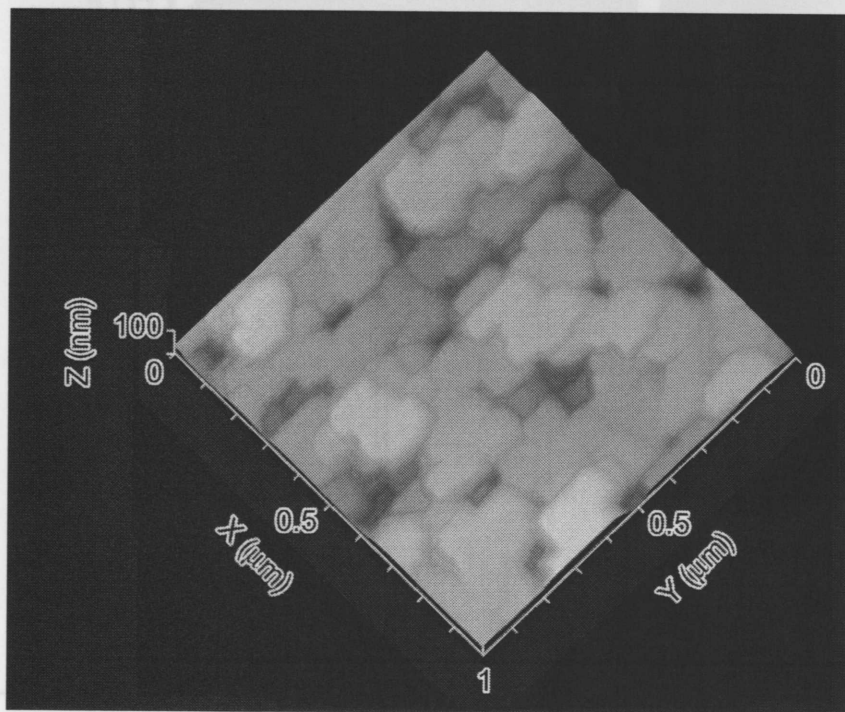


Fig.7-7 RHEED patterns of ZnO thin films annealed at 650 and 800°C.  
Ta indications annealing temperature.



**Ta=650°C**

Rms=1.8nm



**Ta=800°C**

Rms=6.8nm

Fig.7-8 AFM images of ZnO thin films annealed at 650 and 800°C.

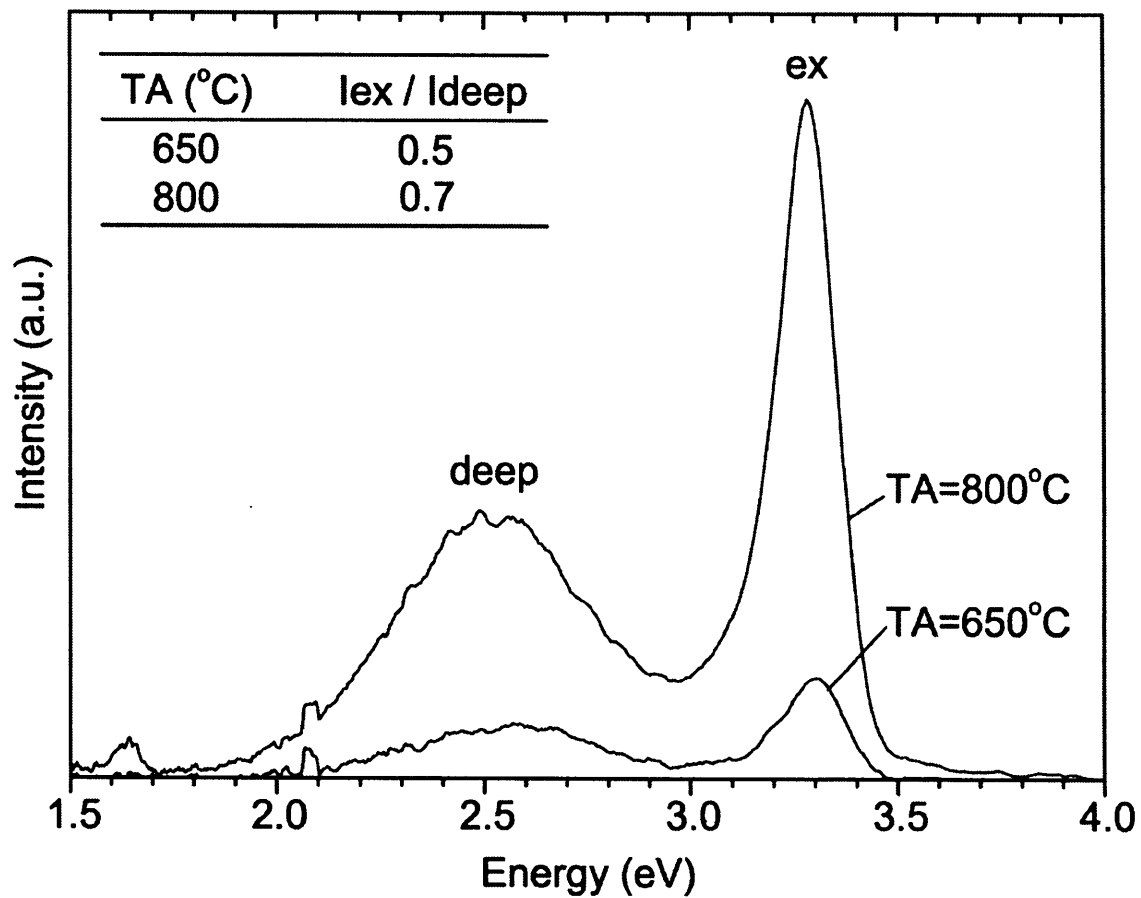


Fig.7-9 PL spectra of ZnO thin films annealed at 650 and 800°C.

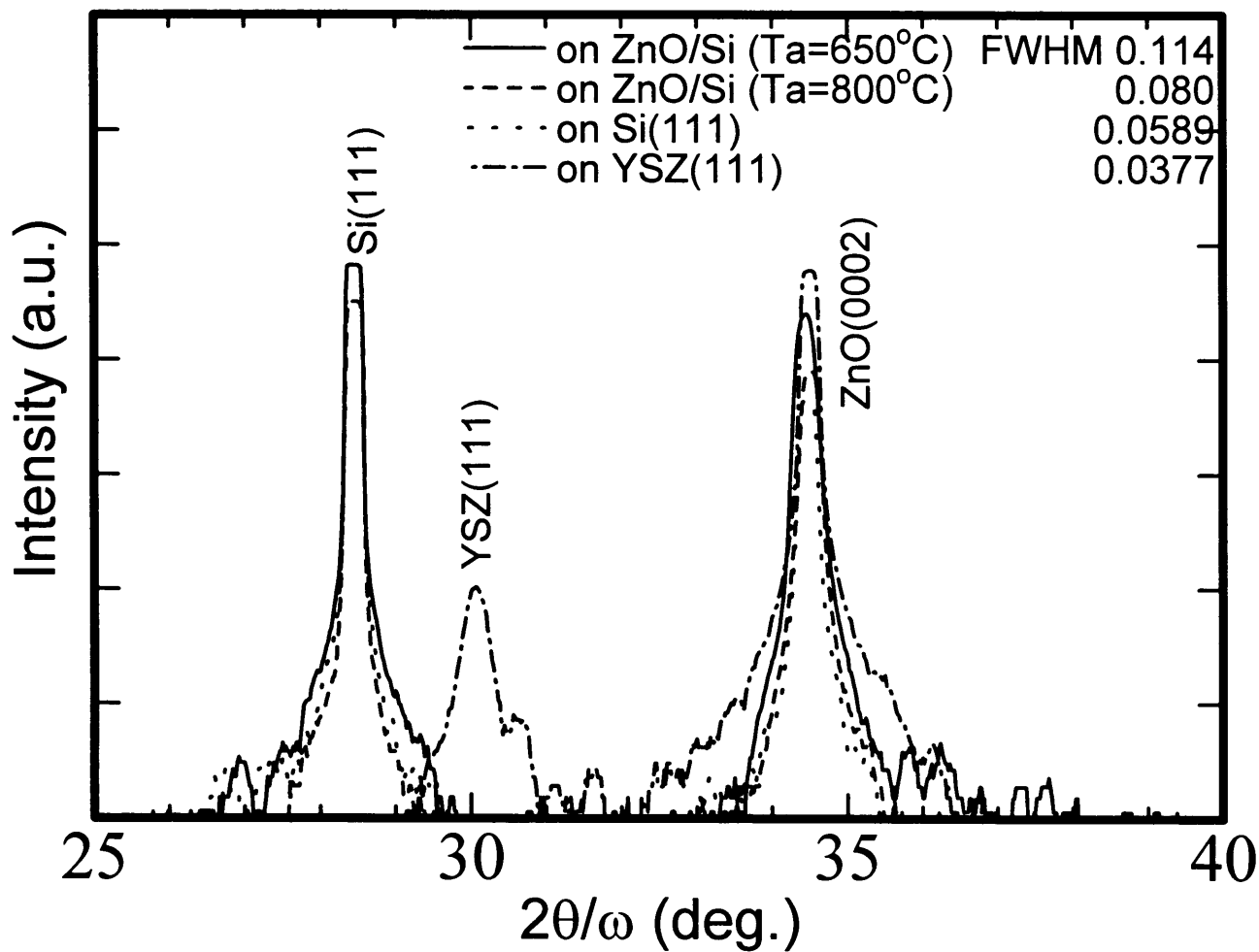


Fig.7-10 Out-of-plane XRD curves of ZnO films overgrown on ZnO/Si(111) shown in Figs.7-3~7-9, Si(111) and YSZ(111) substrates.

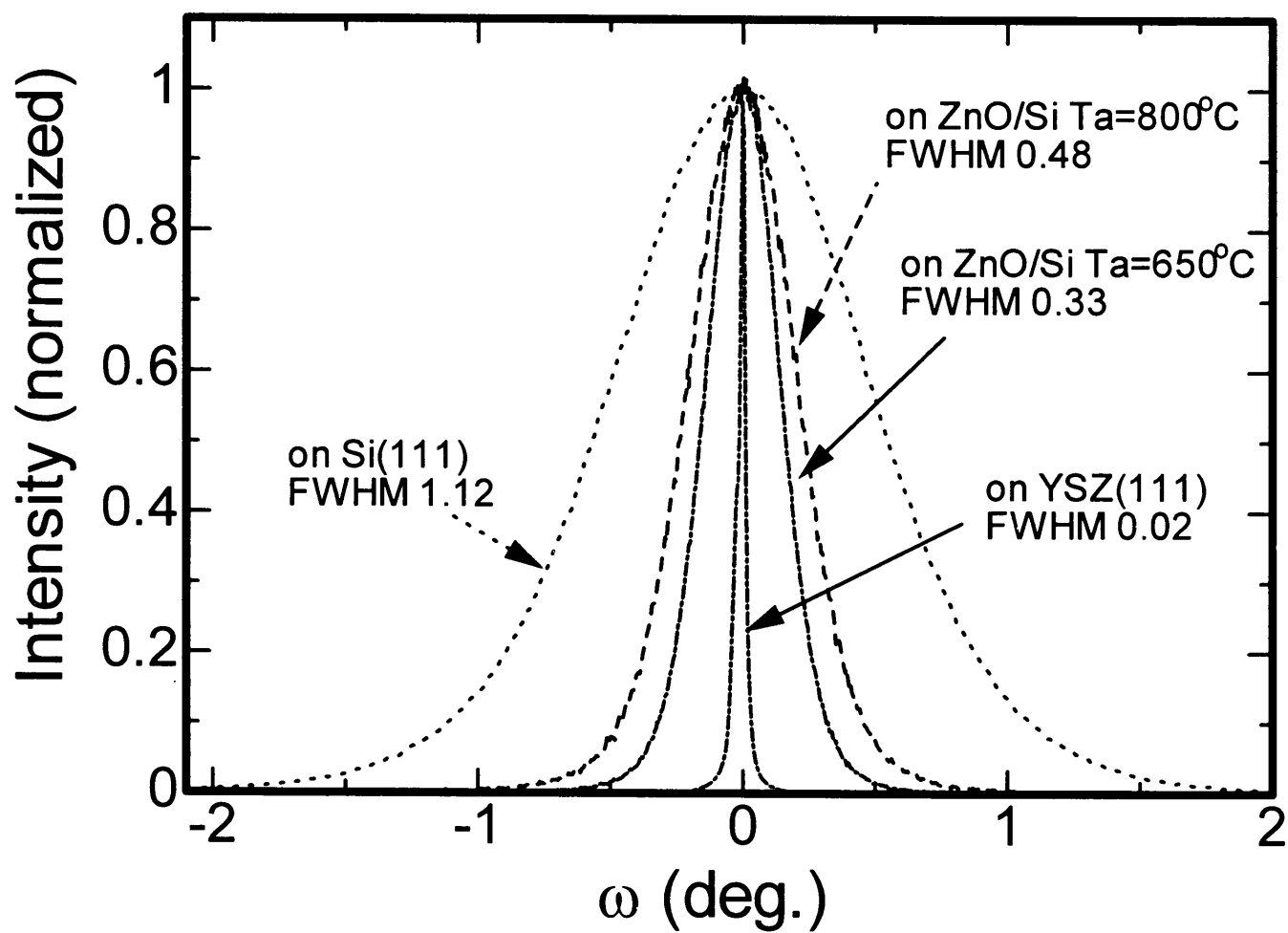


Fig.7-11 Out-of-plane XRD rocking curves of ZnO thin films. Samples are the same as shown in Fig.7-10.

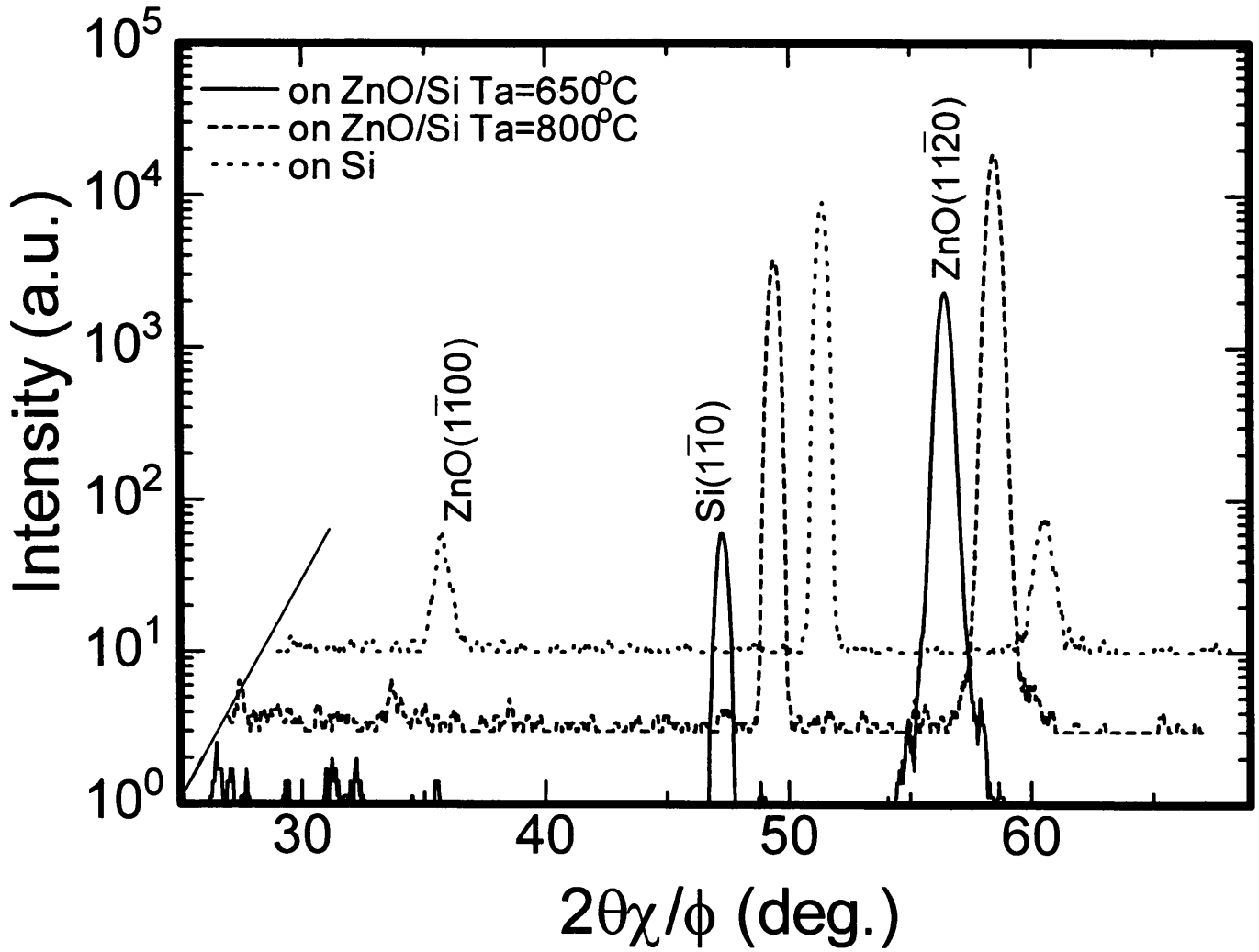


Fig.7-12 In-plane XRD curves of ZnO thin films. Samples are the same as shown in Fig.7-10.

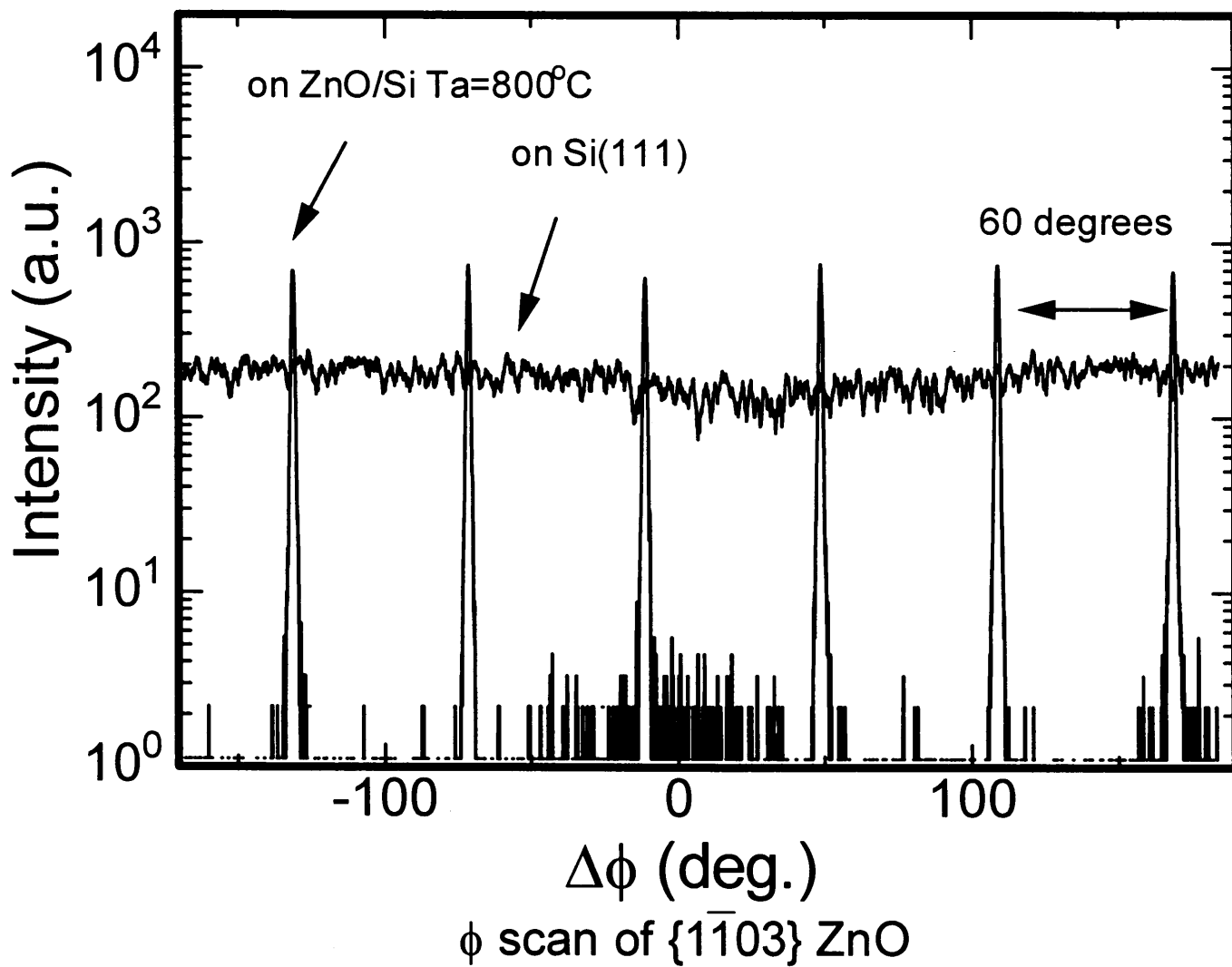


Fig.7-13 In-plane XRD  $\phi$ scan of ZnO thin films. Samples are the same as shown in Fig.7-10.

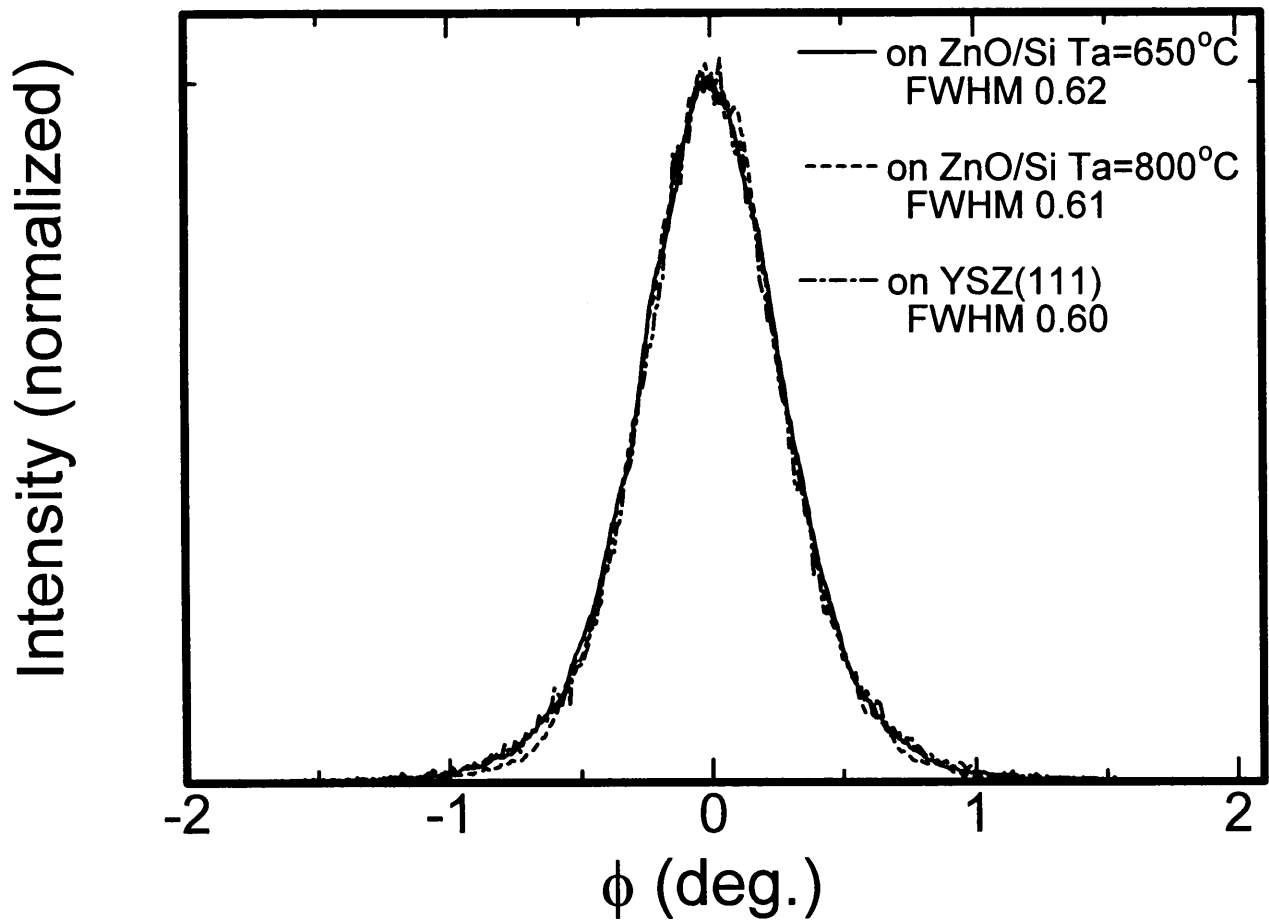


Fig.7-14 In-plane XRD rocking curves of (11 $\bar{2}$ 0) of ZnO thin films. Samples are the same as shown in Fig.7-10.



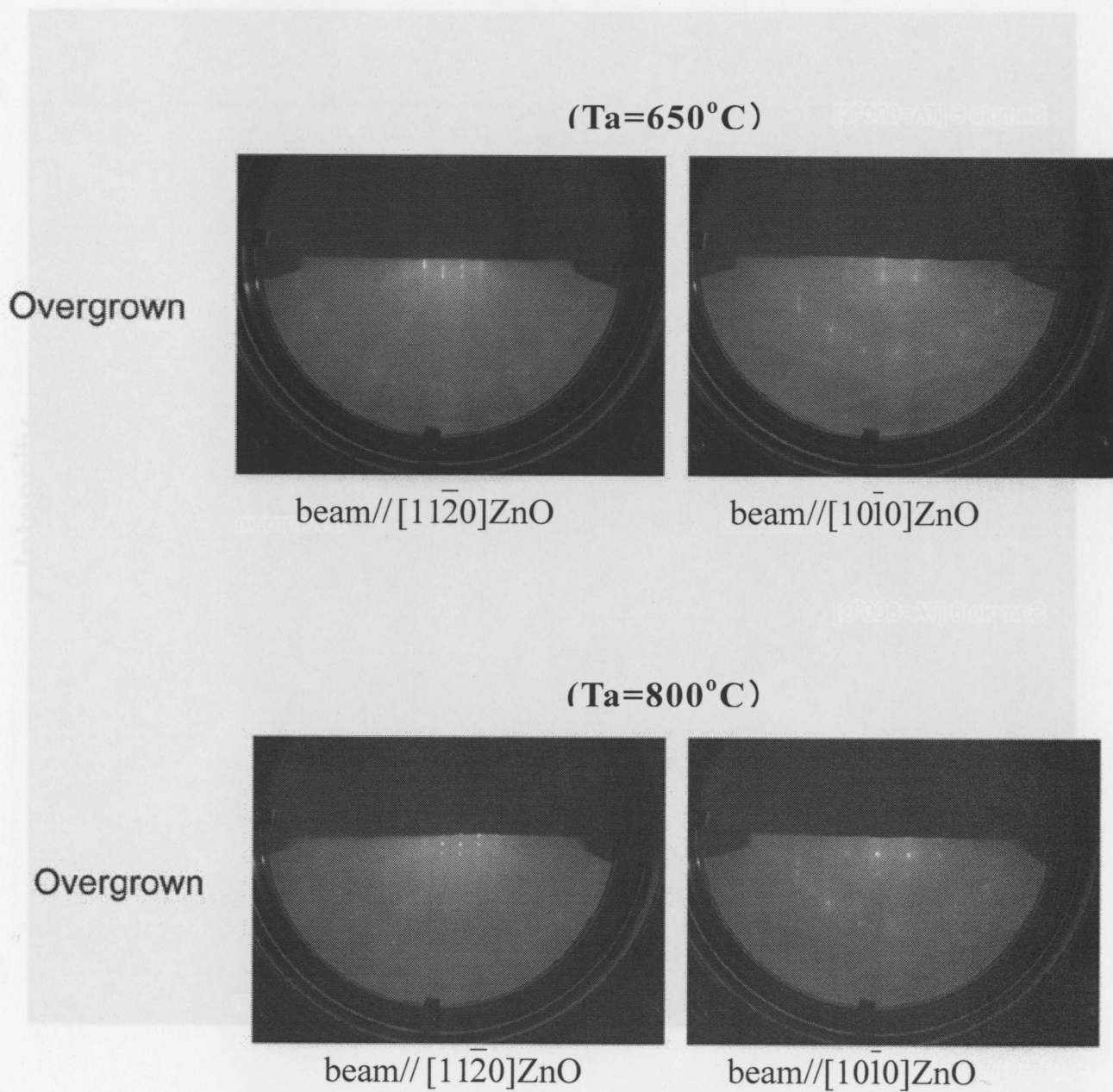


Fig.7-15 RHEED patterns of ZnO thin films overgrown on ZnO/Si(111) shown in Fig.7-7.

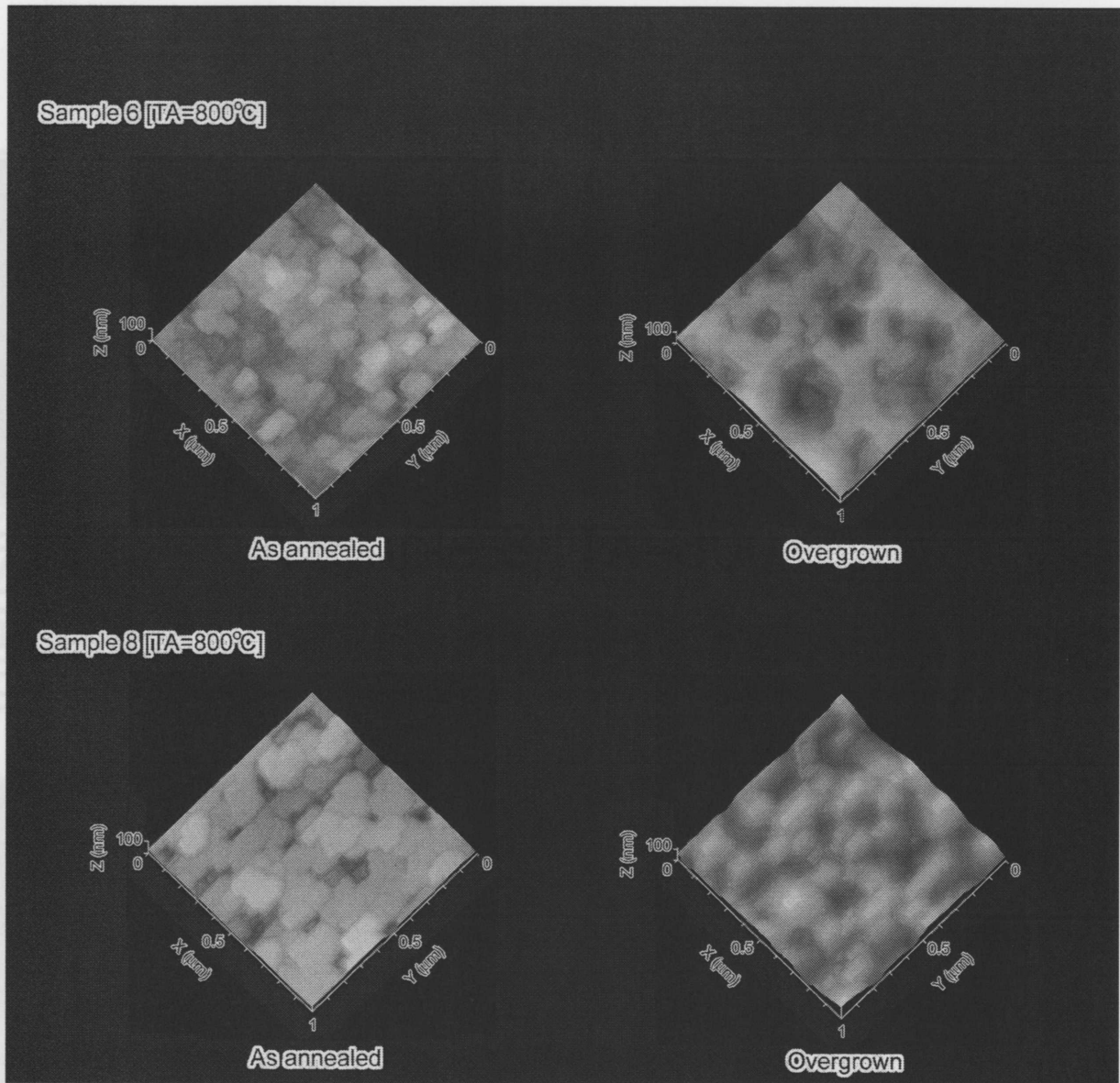


Fig.7-16 AFM images of ZnO thin films overgrown on ZnO/Si(111) shown in Fig.7-8.

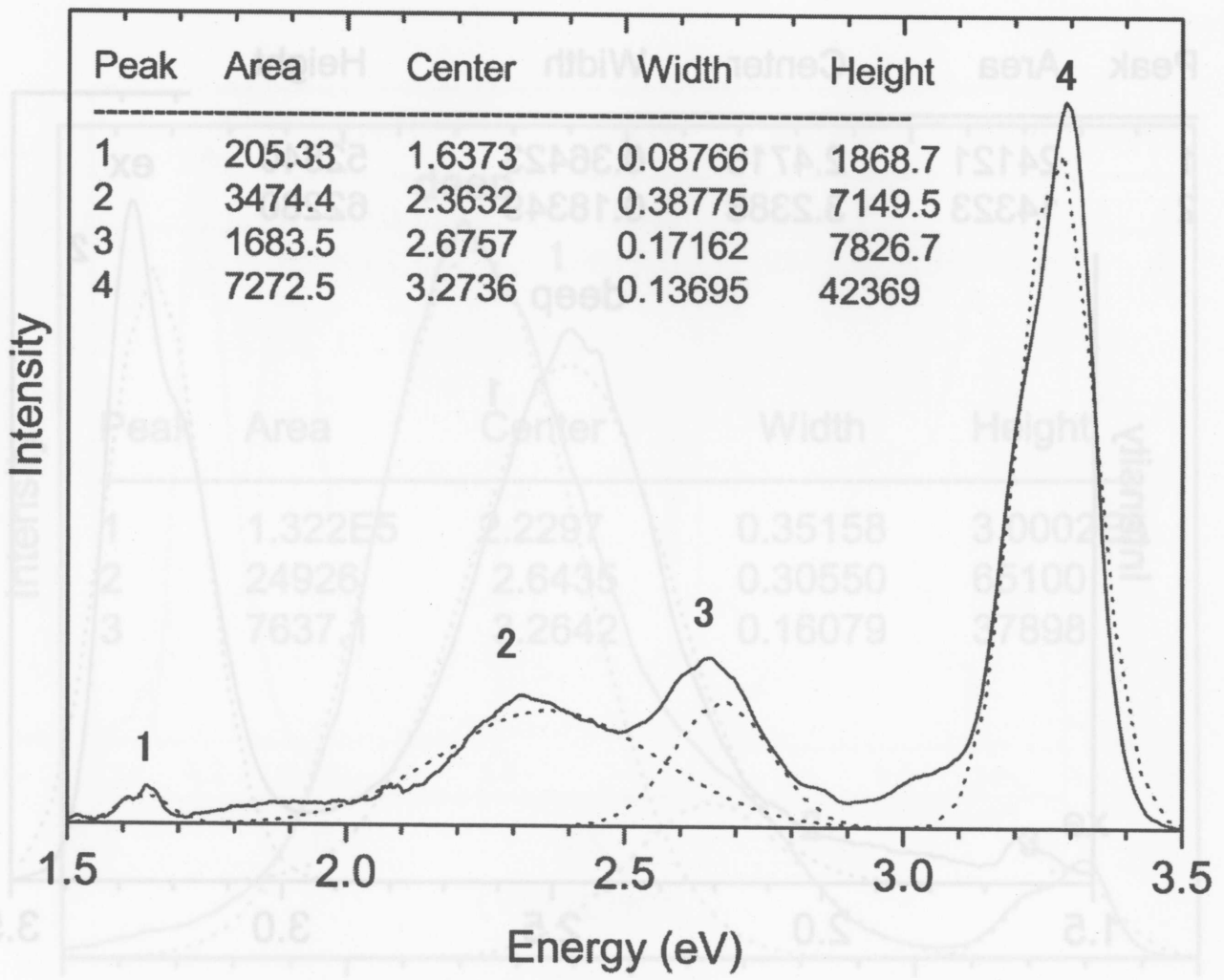


Fig.7-17 PL spectra of ZnO thin film overgrown on ZnO/Si(111) (Ta=650°C).

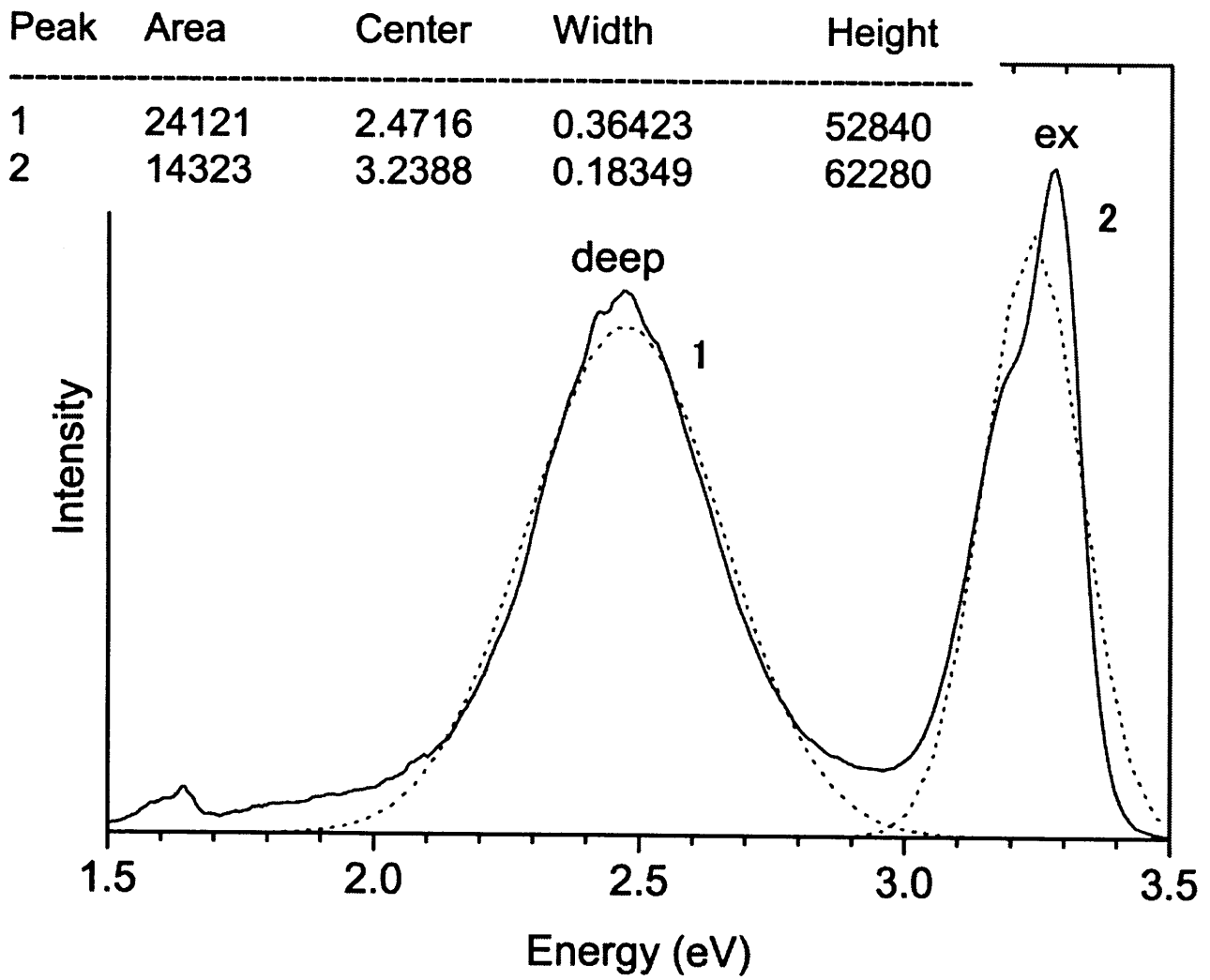


Fig.7-18 PL spectra of ZnO thin film overgrown on ZnO/Si(111) ( $T_a=800^\circ\text{C}$ ).

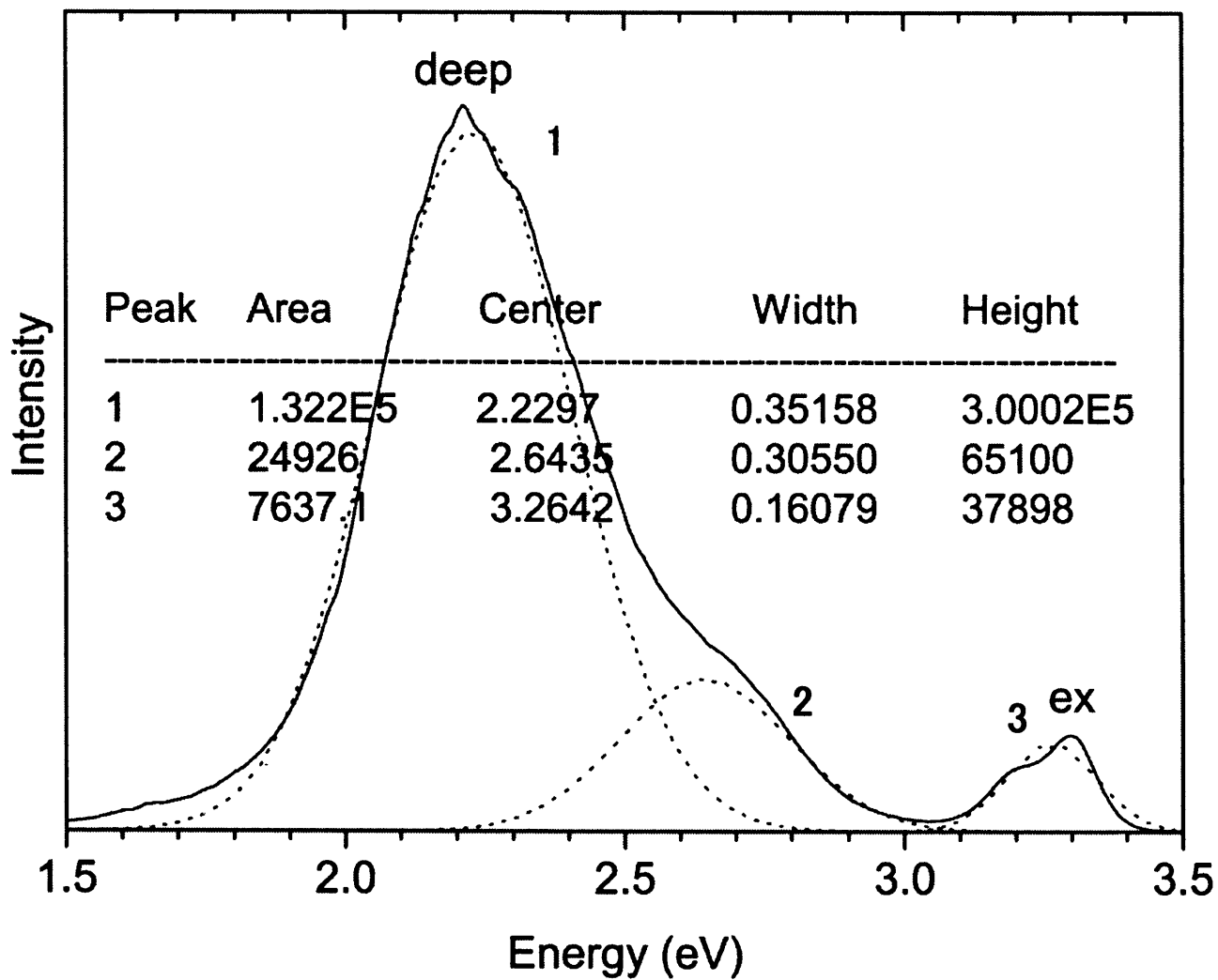


Fig.7-19 PL spectra of ZnO thin film deposited on Si(111) substrate .

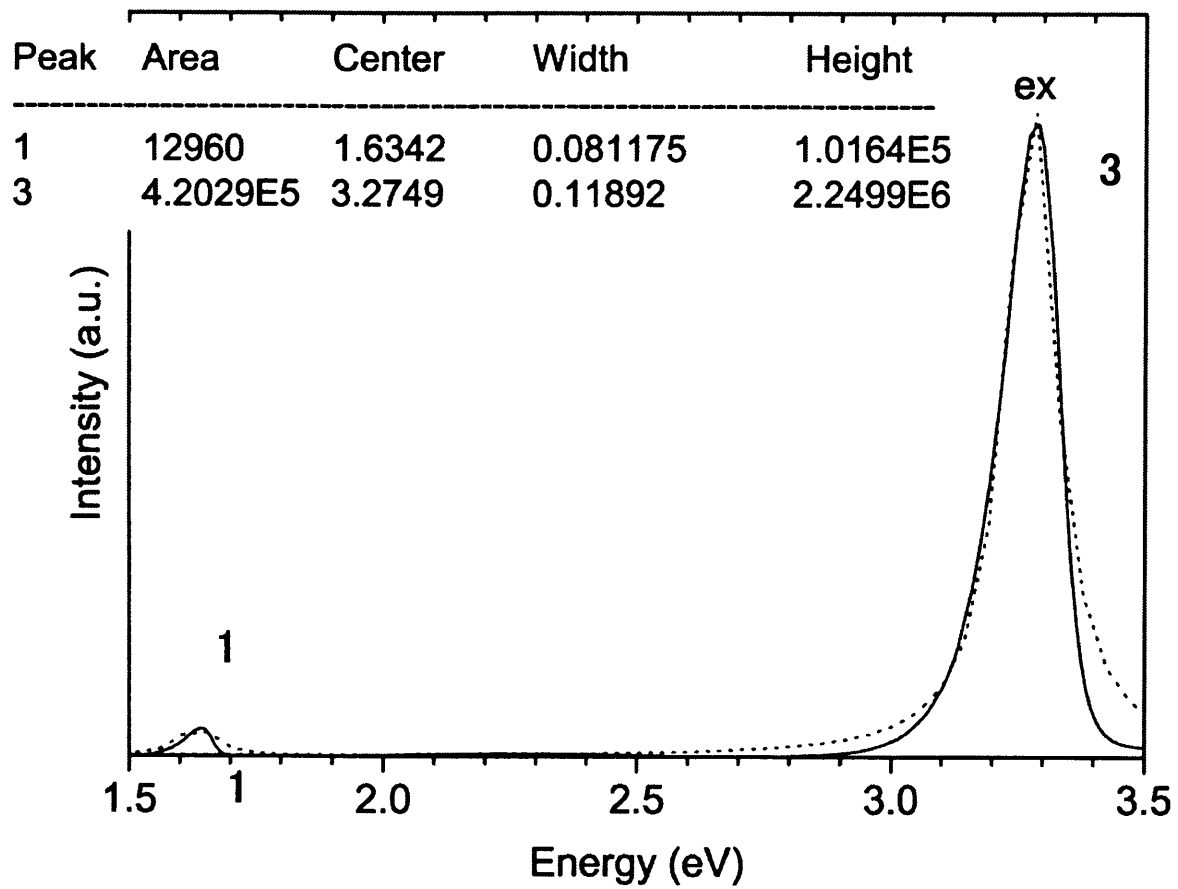
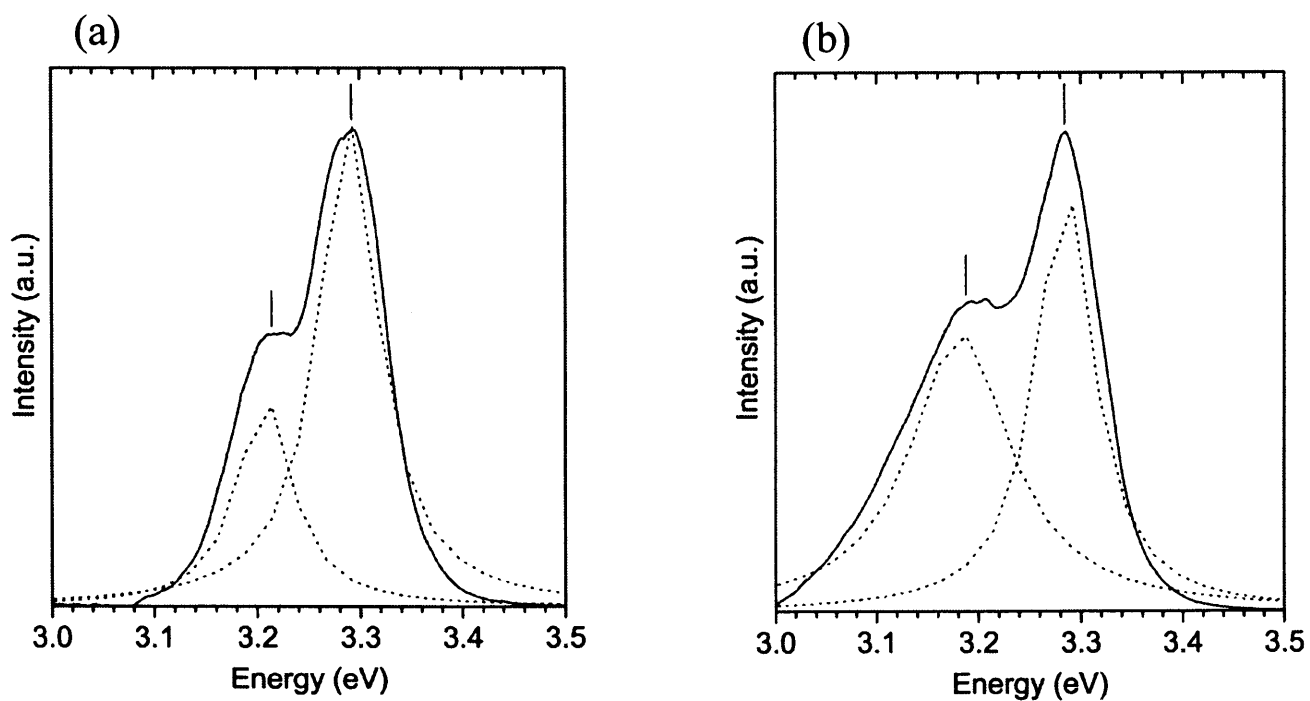


Fig.7-20 PL spectra of ZnO thin film deposited on YSZ(111) substrate .



---

Fig.7-21 High resolution PL spectra in UV region of ZnO thin film overgrown on ZnO/Si(111) (Ta=(a)650°C, (b)800°C).

ZnO は室温で禁制体幅 3.37eV を持つワイドギャップ半導体であり、励起子の束縛エネルギーが 60meV と室温の熱エネルギー (25meV) に対して十分大きく、室温での励起子発光を用いた紫外発光デバイス材料として期待されている材料である。高品質な ZnO 膜を作製する基板としては、サファイア基板が一般的であるが、そのほかにも ScAlMgO<sub>4</sub> 基板、YSZ 基板などを用いてヘテロエピタキシャル成長が行われている。本研究では、Si 基板上への高品質 ZnO 膜の作製を試みた。Si はサファイアなどの基板に比べて安価であり、放熱性がよく、産業、特にエレクトロニクス分野に広く利用されていることから、Si 基板上に紫外発光デバイスを作製することは非常に重要である。

しかし、Si 基板上へ直接 ZnO 膜の成長を行おうとすると、基板表面が酸化されて薄い酸化層が形成され、エピタキシャル成長を得ることができない。そのため、本研究では Si との格子不整合が小さく、Si と ZnO の格子不整合を緩和するようなエピタキシャル膜をバッファ層として用いることによって、Si 基板上へエピタキシャル ZnO 膜を作製することが可能ではないかとの考えの下で実験を展開した。バッファ層にはエピタキシャル ZnS 薄膜を用いた。ZnS は Si(111)上にエピタキシャル成長が可能で、ZnO と同じ正四面体構造を持つ材料である。また、ZnO 堆積によって ZnS 膜表面が酸化されても ZnO となりエピタキシャル成長を阻害する界面層が形成されないと考えた。

Si 基板上への ZnS 膜のエピタキシャル成長は RHEED 観察より確認され、このエピタキシャル ZnS 膜をバッファとして用いて作製した ZnO 膜は、基板に対して c 軸配向していた。エピタキシャル ZnS 膜上に作製した ZnO 膜は、蒸着時の基板温度が 400°C、600°C の場合に、エピタキシャル成長が確認された。また作製した膜を熱処理する事によって、膜の結晶性の向上が見られた。結晶の方位関係は(0002),[11 $\bar{2}$ 0]ZnO//[111],[1 $\bar{1}$ 0]ZnS//[111],[1 $\bar{1}$ 0]Si であった。また低温 (14K) での PL 測定より作製した ZnO 薄膜から励起子による紫外発光が確認された。しかし、室温では可視発光が支配的になり、紫外発光は非常に弱かった。この可視発光は酸素空孔及びそれに関連する深い準位からの発光で、膜の化学量論組成が十分でないことを示してお



り、ZnS バッファ層を用いることによってヘテロエピタキシャル成長ができたものの、化学量論組成の ZnO 膜としては不十分であった。

そこで、より高品質な ZnO 膜の作製を目指して、ZnS エピタキシャル膜を積極的に酸化することによって Si 基板上に ZnO エピタキシャル膜と作製することを試みた。酸化した ZnS エピタキシャル膜は、ZnO の c 軸配向膜となり、エピタキシャル形成していることが RHEED 観察から確認された。これは ZnS の  $\langle 111 \rangle$  方向と ZnO の c 軸が、極めて類似した構造を持っていることから、 $(111), [1\bar{1}0]\text{ZnS} // (111), [1\bar{1}0]\text{Si}$  の方位関係の ZnS から、トポタクティックに方位関係  $(0002), [11\bar{2}0]\text{ZnO} // (111), [1\bar{1}0]\text{Si}$  の ZnO エピタキシャル膜が形成されたと考えられる。

さらに強い紫外発光を示す ZnO 膜を酸化法によって作製するために、ZnS 蒸着時基板温度、熱処理雰囲気、時間、温度の 4 つの条件の最適化を行った。その結果、ZnS 蒸着時基板温度は  $270^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$ 、熱処理雰囲気は酸素中、時間は 5 時間以上、温度は  $720^\circ\text{C}$  前後で行うと紫外発光の強い膜となることがわかった。ZnS 蒸着時基板温度は ZnO エピタキシャル膜がトポタクティックによって形成されるため、骨格となる ZnS エピタキシャル膜の結晶性が酸化後の ZnO 膜の結晶性、化学量論組成に影響を与えると考えた。ZnS の結晶性は基板温度によって左右される。このために、最適な ZnS エピタキシャル膜の成長条件として検討し、 $270^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  の基板温度で作製した ZnS 膜を酸化した膜から強い紫外発光を得た。熱処理雰囲気は、大気中と酸素中で比較を行い、酸素中で酸化を行った膜のほうが結晶性、紫外発光特性の優れた膜が得られた。これは酸素中で酸化を行うことによって、反応が促進すると同時に、可視発光の起源であるといわれる酸素空孔を酸素が補償するためであると考えた。熱処理時間は、長時間行うことによって酸素空孔の補償が進んで化学量論組成に近付くため、可視発光が抑制され、紫外発光が強くなると考えられる。熱処理温度は ZnS から ZnO となる置換の反応速度に関係すると考えられ、温度が高ければ反応は早く進む。しかし ZnS はエピタキシャル性を保ったまま ZnO となることから、置換の際の反応速度によっては欠陥ができることが十分予測される。そのために最適な置換が起こる温度を検討し、 $720^\circ\text{C}$  付近で熱処理を行った膜で紫外発光の増大が見られた。

最適条件で作製した ZnO 膜は室温の PL 測定において可視発光が抑制され、紫外発光が強くなり、紫外発光と可視発光の積分強度比 ( $I_{\text{ex}}/I_{\text{dec}}$ ) において 1 から 2 程

度の値が得られた。酸化法で作製した ZnO 膜は、ZnS バッファ層を用いた作製法よりも高品質で化学量論組成に近い膜となっていることがわかった。

このような酸化法によって作製された ZnO 膜は、酸化時間に対する AES による深さ方向の組成分析の結果、表面から酸化が起こり、徐々に膜内へ酸化が進んでいくことがわかった。また、酸化途中の膜からも、RHEED 観察によって表面にエピタキシャルに ZnO が形成されていることが確認され、表面からトポタクティックに反応が進み、下層の情報によることなく ZnO エピタキシャル形成が行われることがわかった。酸化がさらに進行し、基板まで到達すると、基板の酸化が始まり、界面層が形成されることが AES 結果から示され、断面の STEM 観察を行った結果、ZnO/粗な ZnO/Si 酸化層/Si 基板という構造の膜ができていることがわかった。しかし ZnO のエピタキシャル形成が表面から進むため、界面層が存在しても ZnO はエピタキシャル膜となり、高品質な ZnO 膜の作製が可能である。しかし、この膜をデバイスとして利用しようとする素子構造が複雑化すると予測される。だが、たとえ素子構造が複雑化しても Si 上へ作製することは産業上非常に重要なことであり、Si 基板上の ZnO 膜は将来の紫外デバイス材料として期待できる。

酸化による ZnO エピタキシャル膜の作製という方法は、ほとんど行われていないことから、その反応過程は詳しくはわかっていない。そのため、実験と熱力学計算から、起こっている酸化過程の検討を行った。ZnS から ZnO への酸化過程は、実験から発熱反応であり、一段階で反応が進み、ZnS から直接 ZnO が生成されることがわかった。また、ZnS の酸化は 730°C 付近で最も激しく起こることがわかった。

さらに熱力学的計算から、(1)  $ZnS + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$ 、(2)  $ZnS + 2O_2 \rightarrow ZnO + SO_3$ 、

(3)  $ZnS + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO + \frac{1}{2}S_2$  のいずれの反応も起こる可能性があり、実験結果から

も主反応はいずれかの反応であると考えられる。

さらに酸化法による ZnO 作製を用いて、ZnO 膜の伝導性の制御及び多層膜化の検討を行った。

ZnO は通常、化学量論組成からずれた酸素欠乏型を取りやすく、膜内の酸素欠陥もしくは格子間亜鉛がドナー準位を形成し、n 型伝導性を示す。しかもこの準位が可視域の発光にも関係している。しかし、紫外発光デバイスとして利用を期待され

る ZnO は化学量論組成の ZnO であり、n 型半導体特性を強く示す ZnO とするためにはドーピングを行う必要がある。本研究では 3 族元素である Al 及び Ga をドーパントとして用いて Si 基板上への n 型 ZnO 膜の作製を試みた。ドーピング方法としては、蒸着源にあらかじめドーパントを混入させた ZnS:Al または ZnS:Ga を用いて、EB 装置によって蒸着した ZnS 膜の状態 ZnS:M(M=Al,Ga) としておき、これを酸化させることによって ZnO:M(M=Al,Ga) の膜とした。この方法によって作製した ZnO:M(M=Al,Ga) 膜のうち、ZnO:Al(0.1at%) が結晶性、発光特性が最もよく、電気的特性においては抵抗率が  $5.21 \Omega \text{ cm}$ 、移動度  $6.56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア濃度が約  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  という値が得られ、n 型半導体となった。ドーパントとしては、結晶性、発光特性とも Al を用いた方が良い結果が得られ、Ga ドーピングによって膜の抵抗率の改善が見られなかったことから、Ga は Al に比べて有効なキャリアになりにくいと考えられる。また添加量増加によって結晶性、発光特性が悪化し、抵抗率も改善さ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いうことはできない。ZnO はドーピングによって n 型化を示したものの、結晶性、発光特性等は non-dope の Si 上の ZnO 膜と比べて十分とは言い難く、ドーピングを行ってもデバイスとして利用できる高品質な n 型 ZnO 膜の作製が望まれる。また p 型化においては非常に困難であるといわれ、現在でも再現性の得られる、実用化に耐えうるような膜の作製はできておらず、作製が強く望まれる。

ドーピングと同時に ZnO 多層膜化の検討も行った。本研究では酸化法によって作製した ZnO 膜に PLD 法によって ZnO のホモエピタキシャル成長を試みた。overgrowth した膜の HR-XRD 測定から、酸化法で作製した ZnO 上にホモエピタキシャル成長が確認された。基板となる ZnO 膜は、結晶性はやや劣るが平坦な ZnO 膜と、それと比較すると結晶性は良いが表面が凹凸の大きな膜の 2 種類を用いた。その結果、overgrowth には膜の平坦性が重要であることが示された。平坦な ZnO エピタキシャル膜に overgrowth した膜のほうが、平坦な部分が多く、結晶性の改善がみられ、紫外発光の強い膜となった。

このことから、デバイスとしてホモエピタキシャル成長を行う場合は、下層となる膜は結晶性が良いことはもちろんであるが、平坦であることが重要であるといえる。またデバイスとして使用することを考えると、凹凸の大きな界面では界面準位が形成され、そこから素子の劣化や発光効率の低下がおこることが考えられ、界面

は平坦であることが望まれる。

本研究は、紫外発光デバイスの有望な材料である ZnO の、Si 上でのデバイス化を目指し、Si 基板上への ZnO エピタキシャル膜作製から、デバイス応用への可能性までを検討したものである。Si 基板上への ZnO エピタキシャル膜の形成は困難であるといわれていたが、エピタキシャル ZnS のバッファ層の利用、またそれを積極的に酸化することによって作製が可能であることを示した。その酸化過程を熱力学的に検討することによって、酸化法によって ZnO が形成される過程を検討した。また、酸化法を用いての n 型ドーピングの可能性を示し、Al、Ga をドーパントとして Si 上に n 型 ZnO エピタキシャル膜の形成を行った。また、作製した ZnO を用いたホモエピタキシャル成長も行った。

Si 基板上への ZnO 紫外発光デバイスの実現は、産業的に非常に重要であり、本実験によって Si 上のデバイス作製の可能性が示唆された。GaN 系の紫外発光デバイスが実用化される中、より潜在能力の高い材料である ZnO の紫外発光デバイスの実用化、さらには ZnO の Si 上紫外発光デバイスの実用化が強く望まれる。

## 謝辞

---

本研究は2000年4月から2003年3月まで、静岡大学大学院電子科学研究科電子応用工学専攻（博士後期課程）において行われたものである。

本研究を行うにあたり、静岡大学電子工学研究所 中西洋一郎教授には、終始ご指導とご助言を賜りました。ここに深く感謝いたします。また喜多尾道火児助教授には、研究に関する様々な事柄について、有意義な御討論を頂き、深く感謝の意を表します。

愛知工科大学畑中義式教授（元電子工学研究所教授）には、有意義なご助言、御討論を頂き深く感謝いたします。

本論文の作成にあたり、ご多忙中、懇切に内容の検討をしていただき、有意義なご助言を賜りました電子工学研究所田部道晴教授、静岡大学工学部桑原弘教授、小林健吉郎教授に深く感謝いたします。また、桑原弘教授、立岡浩一助教授には低温PLの測定から結果の考察に至るまで、多大なるご協力、ご助言を頂きました。あわせて感謝の意を表します。

工学部中村高遠教授には、熱力学的な内容について御討論頂きました。ここに感謝の意を表します。

工学部東直人助教授には、TG-DTA 測定において多大なる御協力頂き、その解析にあたり御討論いただきました。また熱力学的な内容に関しても御討論いただき深く感謝いたします。

東京工業大学・応用セラミックス研究所細野秀雄教授、科学技術振興事業団・透明電子活性プロジェクト太田裕道氏には、PLDによる薄膜の作製、測定など多大なる御協力頂き、またその解析にあたり御討論いただき深く感謝します。

日立デバイスの椎葉至氏にはSTEMによる測定および解析においてご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

小南裕子助手、青木徹助手には実験の指導、結果の討論など細部にわたり常日頃よりお世話いただきました。心より感謝いたします。

また、研究におきまして様々なご助言をいただきました、産業技術総合研究所光エレクトロニクス材料グループ岩田拓也氏、ローム（株）中原健氏に深く感謝いたします。

本研究を行うに際し、静岡大学電子科学研究科ならびに電子工学研究所の先生方を始め、多くの方々に、日頃のお世話を頂きましたことを深く感謝いたします。また、電子工学研究所プロジェクト推進グループアクティブディスプレイ分野ならびに基盤研究推進グループ光機能デザイン分野の卒業生ならびに在学生の皆様には常日頃から公私に渡り大変お世話になりました。楽しく有意義な学生生活を送ることができたことを感謝いたします。

本論文の完成を陰で支えて下さいました多くの方々に感謝いたします。また、II-VI族半導体分野で出会った方々、その他数え切れないほど多くの方々の支え、叱咤激励などのおかげで本論文が完成できました。心より感謝いたします。

最後に、大学進学から博士課程の9年間の長い学生生活を快く援助して下さい、心の支えとなって常日頃から助けていただいた両親や家族に深くお礼を申し上げます。

- 1) 理化学事典第3版 (岩波書店) (1974) 508.
- 2) 中村 修二 : 応用物理, **65** (1996) 676.
- 3) 塩谷 繁雄 : 第285回蛍光体同学会講演会予稿集 (2000) 3.
- 4) 中村 修二 : 固体物理, **30** (1995) 798.
- 5) F.H.Nicoll : Appl. Phys. Lett., **9** (1966) 13.
- 6) D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai : Solid State Commun., **99** (1996) 873.
- 7) P.Zu, Z.K.Tang, G.K.L.Wong, M.Kawasaki, A.Ohtomo, H.Koinuma, Y.Segawa :  
Solid State Commun., **103** (1997) 459.
- 8) D.M.Bagnall, Y.F.Chen, Z.Zhu, T.Yao, S.Koyama, M.Y.Shen, T.Goto : Appl. Phys.  
Lett., **70** (1997) 2230.
- 9) Z.K.Tang, G.K.Wong, P.Yu, M.Kawasaki, A.Ohtomo, H.Koinuma, Y.Segawa : Appl.  
Phys. Lett., **72** (1998) 3270.
- 10) K.Sakurai, D.Iwata, Sz.Fujita, Sg.Fujita : Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 2606.
- 11) K.Nakahara, T.Tanabe, H.Takasu, P.Fons, K.Iwata, A.Yamada, K.Matsubara, R.Hunger,  
S.Niki : Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 250.
- 12) H.J.Ko, Y.F.Chen, J.M.Ko, T.Hanada, Z.Zhu, T.Fukuda, T.Yao : J. Crystal Growth,  
**207** (1999) 87.
- 13) S.K.Hong, H.J.Ko, Y.F.Chen, T.Hanada, T.Yao : J. Vac. Sci. Technol., **B 18** (2000)  
2313.
- 14) R.D.Vispute, V.Talyansky, S.Choopun, R.P.Sharma, T.Venkatesan, M.Hem X.Tang,

- J.B.Halpern, M.G.Spemcer, Y.X.Li, L.G.Salamanca-Riba, A.A.Iliadis, K.A.Jones :  
Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 348.
- 15) Y.F.Chen, H.J.Ko, S.K.Hong, T.Yao : Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 559.
- 16) 川崎 雅司, 大友 明 : 固体物理, **33** (1998) 59.
- 17) P.Fons, K.Iwata, A.Yamada, K.Matsubara, S.Niki, K.Nakahara, T.Tanabe, H.Takasu :  
Appl. Phys.Lett., **77** (2000) 1801.
- 18) K.Tamura, A.Ohtomo, K.Saikusa, Y.Osaka, T.Makino, Y.Segawa, M.Sumiya, S.Fuke,  
H.Koinuma, M.Kawasaki : J. Crystal growth, **214/215** (2000) 59.
- 19) A.Miyake, H.Kominami, H.Tatsuoka, H.Kuwabara, Y.Nkanishi, Y.Hatanaka : J.  
Crystal Growth, **214/215** (2000) 294.
- 20) A.Miyake, H.Kominami, H.Tatsuoka, H.Kuwabara, Y.Nakanishi, Y.Hatanaka :  
Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) L1186.
- 21) A.Nahas, H.K.Kim, J.Blachere : Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 1511.
- 22) K.Iwata, P.Fons, S.Niki, A.Yamada, K.Matsubara, K.Nakahara, T.Tanabe, H.Takasu :  
J. Crystal Growth, **214/215** (2000) 50.
- 23) J.Cho, J.Nah, M.S.Oh, J.H.Song, K.H.Yoon, H.J.Jung, W.K.Choi : Jpn. J.Appl. Phys.,  
**40** (2001) L1040.
- 24) Y.Kondoh, A.Miyake, A.Nakamura, T.Aoki, H.Kominami,  
Y.Nakanishi, Y.Hatanaka : Proceedings of 21st International Display Research  
Conference in conjunction with 8th International Display Workshops , (2001) 1147.



- 25) T.Aoki, Y.Hatanaka, D.C.Look : Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 3257.
- 26) T.Yamamoto, H.Katayama-Yoshida : Jpn.J.Appl. Phys., **39** (1999) L166.
- 27) M.Joseph, H.Tabata, T.Kawai : Jpn.J.Appl.Phys, **38** (1999) L1205.
- 28) D.C.Look, D.C.Reynolds, C.W.Litton, R.L.Jones, D.B.Eason, G.Cantwell : Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 1830.
- 29) K.Minegishi, Y.Koiwai, Y.Kikuchi, K.Yano, M.Kasuga, A.Shimizu : Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) L1453.
- 30) Y.R.Ryu, S.Zhu, D.C.Look, J.M.Wrobel, H.M.Jeong, H.W.White : J. Crystal Growth, **216** (2000) 330.
- 31) X.L.Gio, H.Tabata, T.Kawai : J.Crystal Growth, **223** (2001) 135.
- 32) H.Ohta, K.Kawamura, M.Orita, M.Hirano. H.Hosono : Appl.Phys.Lett., **77** (2000) 475
- 33) 映像情報メディア学会誌, **55** (2001) 1636.
- 34) A.Ohtomo, M.Kawasaki, T.Koida, K.Masubichi, H.Koinuma, Y.Sakurai, Y.yoshida, T.Yasuda, Y.Segawa : Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 2466.
- 35) T.Makino, Y.Sagawa, M.Kawasaki, A.Ohtomo, R.Shiroki, K.Tamura, T.Yasuda, H.Koinuma : Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 1237.
- 36) A.Ohtomo, M.Kawasaki, I.Ohkubo. H.Koinu,a. T.Yasuda, Y.Segawa : Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 980.
- 37) A.Ohtomo, K.Tamura, M.Kawasaki, T.Makino, Y.Segawa, Z.K.Tang, G.K.L.Wong, Y.Matsumoto, H.Koinuma : Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 2204.

- 38) 岩田 拓也 : セラミックステータブック, **28** (2000) 190.
- 39) 鍋谷 暢一, 加藤 孝正, 松本 俊 : 第48回応用物理学会関係連合講演会,  
(2000) 29p-K-16.
- 40) C.H.Su, S.Feth, S.Zhu, S.L.Lehoczky, L.J.Wang : J. Appl. Phys., **88** (2000) 5148.
- 41) 岩田 拓也, ポール・フォンス, 仁木 栄, 山田 昭政, 松原 浩司, 中原 健, 高  
須 秀視 : 電気学会 E 部門誌, **121-E** (2001) 1.
- 42) Y.Nakanishi, G.Shimaoka : J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987) 2092.
- 43) 無機化学全書 VIII-I 亜鉛 (丸善 (株)) (1962), 407-439.
- 44) Y.Nakanishi, A.Miyake, H.Kominami, T.Aoki, Y.Hatanaka, G.Shimaoka : J. Appl.  
Surface science, **142** (1999) 233.
- 45) A. B. M. Almamun Ashrafi, Akio Ueta, Adrian Avramescu, Hidekazu Kumano, Ikuo  
Suemune, Young-Woo Ok, Tae-Yeon Seong : Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 550.
- 46) Zuowan Zhou, Weiming Peng, Shaoying Ke, Hai Deng : Journal of Materials  
Processing Technology, **89-90** (1999) 415-418.
- 47) H.Iwanaga, N.Shibata : J. Crystal Growth, **24-25** (1974) 357.
- 48) K. F. Nielsen : Journal of Crystal Growth, **3-4** (1968) 141.
- 49) 荒井 康夫:セラミックスの材料科学 (大日本図書 (株)) (1975) 142-144, 187-189.
- 50) 表面波デバイスとその応用 (日刊工業新聞) (1978) 94-109.
- 51) PRODUCT Hotline magazine [TDK NOW] **20** (1996) 19.
- 52) D.H. Yoon, J.H. Yu, G.M. Choi : Sensors and Actuators, **B 46** (1998) 15.

- 53) E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura : Key Engineering Materials, **216** (2002) 69.
- 54) Y.HAGIWARA, T.NAKADA, A.KUNIOKA : Solar Cell Materials and Solar Cells, **67**  
(2001)267.
- 55) Y.H.Lee, M.H.Song, B.K.Ju, D.K.Shin, M.H.Oh : J.Vac. Svi. Tecnol., **B 15** (1997)  
512.
- 56) 蛍光体同学会編 : 蛍光体ハンドブック (オーム社) (1987) 44, 157, 308
- 57) 上中敦史, 佐藤隆史, 石田 猛, 一色秀夫, 齋藤理一郎, 湯郷成美, 木村忠正 :  
第 48 回応用物理学関係連合講演会, (2001) 28p-YK-1.
- 58) 南風盛将光、林秀樹、山田康博、福村知昭、石坂彰利、V.Z.Mordkovich、今泉文  
武、鯉沼秀臣、川崎雅司 : 第 63 回応用物理学関係連合講演会, (2002) 25p-YE-7.
- 59) D.G.Thomas : J.Phys.Chem.Solids, **15** (1960) 86.
- 60) 瀬川勇三郎 : 応用物理, **67** (1998) 1295.
- 61) 川上養一 : 応用物理, **65** (1996) 13.
- 62) H.B.Kang, K.Nakamura, S.H.Lim, D.Shindo : Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 781.
- 63) S.Miyamoto : Japan. J. Appl. Phys., **17** (1978) 1129.
- 64) D.M.Bagnall, Y.F.Chen, Z.Zhu, T.Yao, M.Y.Shen, T.Goto : Appl. Phys. Lett., **73**  
(1998) 1038.
- 65) P.Fons, K.Iwata, A.Yamada, K.Matsubara, S.Niki, K.Nakahara, T.Tanabe, H.Takasu :  
J. Crystal Growth, **227-228** (2001) 911.
- 66) F. Vigué P.Vennégues, S.Véran, M.Laügt, J.-P.Faurie : Appl. Phys. Lett., **79**

(2001) 194.

67) A.D.Smigelskas, E.O.Kirkendall : Trans. Met. Soc. AIME., **171** (1947) 130.

68) 例えば牧野哲征, 瀬川勇三郎, 川崎雅司, 鯉沼秀臣 : 固体物理, **36** (2001) 297.

69) 太田裕道, 折田政寛, 平田正浩, 細野秀雄 : 表面科学, **22** (2001) 419.

70) Y.Ishikawa, N.Shibata, S.Fukatsu : Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 2249.

71) Y.F.chen, N.T.Tuan, Y.Segawa, H.J.Ko, S.K.Hong, T.Yao : Appl. Phys. Lett., **78**

(2001) 1469.

1. Y.Nakanishi, A.Miyake, H.Kominami, T.Aoki, Y.Hatanaka, G.Shimaoka : Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation., *Applied Surface Science*, **142** (1999) 233-236.
2. A.Miyake, H.Kominami, H.Tatsuoka, H.Kuwabara, Y.Nkanishi Y.Hatanaka : Luminescent properties of ZnO thin films grown epitaxially on Si substrate., *J. Crystal Growth*, **214/215** (2000) 294-298.
3. A.Miyake, H.Kominami, H.Tatsuoka, H.Kuwabara, Y.Nakanishi Y.Hatanaka : Growth of Epitaxial ZnO Thin Film by Oxidation of Epitaxial ZnS Film on Si(111) Substrate., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39 [11B]** (2000) L1186- L1187.
4. A.Miyake, H.Kominami, T.Aoki, H.Tatsuoka, H.Kuwabara, Y.Nakanishi, Y.Hatanaka : Growth of epitaxial ZnO thin film by oxidation of epitaxial ZnS thin film on Si(111)., *International Journal of Modern Physics B*, **15 [28,29&30]** (2001) 3861-3864.
5. Y.Kondoh, A.Miyake, A.Nakamura, T.Aoki, H.Kominami, Y.Nakanishi, Y.Hatanaka : Preparation of n-Type ZnO Thin Film Doped with Al or Ga on Si (111) Substrate., *Proceedings of 21st International Display Research Conference in conjunction with 8th International Display Workshops*, (2001) 1147-1150.
6. A.Miyake, H.Kominami, T.Aoki, N.Azuma, Y.Nakanishi, Y.Hatanaka : Study on the structural Transformation Process from ZnS Epitaxial Film Grown on Si Substrate to ZnO Epitaxial Film by Oxidation., *Phys stat. sol. (B)*, **229 [2]** (2002) 829-833.
7. 三宅亜紀, 小南裕子, 青木徹, 東直人, 中西洋一郎, 畑中義式 : Si 基板上 ZnO エピタキシャル薄膜の形成と励起子発光特性 (Preparation of ZnO epitaxial thin films on Si substrate and their exciton emission properties)., 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, *Reports of the Graduate School of Electronic Science and Technology, Shizuoka University*, **23** (2002) 71-74.
8. 三宅亜紀, 小南裕子, 青木徹, 東直人, 中西洋一郎, 畑中義式 : Si 基板上 ZnS 薄膜の酸化によるエピタキシャル ZnO 薄膜の形成と励起子発光 (Formation and Exciton Emission of an Epitaxial ZnO Thin Film by Oxidation of ZnS Film on Si

- substrate)., 表面科学, Journal of the Surface Science Society of Japan, **23 [8]** (2002) 492-496.
9. 三宅亜紀, 小南裕子, 青木徹, 立岡浩一, 桑原弘, 中西洋一郎, 畑中義式 : 電子ビーム蒸着法で作製した ZnO 薄膜の発光特性., 静岡大学電子工学研究所研究報告 **33** (1998) 27-30.
  10. A.Miyake, H.Kominami, T.Aoki, H.Tatsuoka, H.Kuwabara, Y.Nakanishi, Y.Hatanaka : Luminescent Properties of ZnO Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation., Proceedings of 5th International Display Workshop, (1998) 629-632.
  11. A. Miyake, H. Kominami, T. Aoki, H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka: Growth of epitaxial ZnO thin film by oxidation of epitaxial ZnS thin film on Si(111)., Proc. of Yamada Conference LIII (EXCON 2000), (2000) 293-296.
  12. A. Miyake, H. Kominami, T. Aoki, H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka : Growth of ZnO epitaxial thin films showing exciton emission on Si substrate., Proc. of 5th Joint International Conference on Advanced Science and Technology, (2000) 226-229.
  13. A.Miyake, H.Kominami, T.Aoki, N.Azuma, Y.Nakanishi, Y.Hatanaka : Structural tranformation process to ZnO epitaxial film of ZnS epitaxialfilm grown on Si substrate by oxidation., 10th International Conference on II-VI Compounds, (2001) Mo-P70.
- (口頭発表等、他 29 件)