

## 4-2 紫外 LED 技術の開発（京都大学）

### テーマ概要

ZnO を用いた紫外 LED は、ZnO の禁制帯幅に相当する波長約 365 nm での発光が期待される。これは現在の紫外光源として広く用いられている水銀原子の輝線に相当する。白色 LED は将来の固体照明光源として有用であるが、現在の GaN 系 LED は青色発光によって蛍光体を励起するという方式を用いているため、効率が十分でなく、演色性も良好ではない。これは、青色の輝線が出るとともに赤色蛍光体の効率が悪いので赤色成分が少ないためである。それに対し、紫外 LED の発光によって蛍光体を励起するという方式を用いることができれば、蛍光体から青・緑・赤の各色を高い効率で得ることができ、効率と演色性の向上につながる（両者の比較を後に基板の違いを含めて図示する）。この目的に対し、GaN 系 LED の進展は目覚ましいが、材料の性質として紫外光の発光特性の点では ZnO が極めて優れている。したがって、ZnO を用いた紫外 LED の開発は、今後の固体光源の進化に不可欠のものである。

ZnO を用いた紫外 LED の構造は、図 1 に示すように、ZnMgO をクラッド層、ZnO を発光層とするダブルヘテロ構造が基本である。これを実現するためには、下記の点に関する基盤技術の確立が不可欠である。

- ・ 高品質の ZnO 結晶を育成すること。この際、基板として ZnO 単結晶を使うと最も高品質の ZnO 結晶が得られることが期待される。ZnO 単結晶基板の利用は、LED において陰極側の電極を基板下部から取ることができるといっても有利である。GaN 系 LED の多くは、基板がサファイアであるため陰極を基板下部から取ることができず、複雑な構造である。図 2 に GaN 青色 LED を用いた白色 LED と ZnO 紫外 LED を用いた白色 LED の構造を比較する。ZnO 紫外 LED を用いた白色 LED の構造が簡単で演色性にも優れていることを示している。
- ・ ZnMgO クラッド層の開発が不十分である。ZnO 紫外 LED への応用を考えると、禁制帯幅 3.6 eV 以上、今後求められる短波長化を考えると、4 eV 以上の禁制帯幅をもつ ZnMgO の開発が不可欠である。
- ・ ZnMgO クラッド層の p 型化が必要である。

本研究は、これらいずれの点に関しても解決を与え、ZnO 紫外 LED の実現を最終的な目標に置いて行なったものである。

しかしながら、光デバイス材料としての ZnO 半導体の歴史が浅く、上記 において高品質化を図るといっても、高品質化ということの評価基準が確立されておらず、どのような特性をもつ ZnO が高品質と言えるのか、といった目安が十分ではない。したがって、本研究では、上の 3 つの項目の前段階として、このような評価基準の確立を目標に置いて、下記の目標を達成することを目指したものである。

- ・ 高品質 ZnO 単結晶基板のフォトルミネセンス測定を行ない、発光ピークと品質との関係を明確にして、結晶品質についての評価基準を設定する。これにより、「高品質 ZnO」の評価目標を明確にする。
- ・ 単結晶基板上へホモエピタキシャル成長した ZnO に上記評価基準を適用し、高品質化を達成する。
- ・ 禁制帯幅 4 eV 以上の ZnMgO 結晶薄膜を作製する。
- ・ p 型 ZnMgO 結晶を実現する。その方法として、ZnMgO にアクセプタを添加することでは困難であると考え、p 型酸化物と ZnMgO との超格子構造による p 型 ZnMgO 疑似混晶を使うことにした。疑似混晶の設計・成長を行ない、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台の p 型伝導と pn 接合を得る。

また、紫外LEDへの要望は強く、より高効率の白色LEDやより短波長の深紫外LEDが強く要求されている。このことから、ZnOでは達成が困難と思われる深紫外領域への短波長化に向け、波長300 nm以下の深紫外発光可能な新規半導体材料を開発することを目標に付け加えた。以上 - をフェーズ I、 - をフェーズ II として実施した。



図1. ZnO 紫外 LED の基本構造。

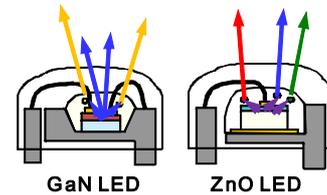


図2. GaN 白色 LED (青色 LED 利用) と ZnO 白色 LED (紫外 LED 利用) の構造比較。

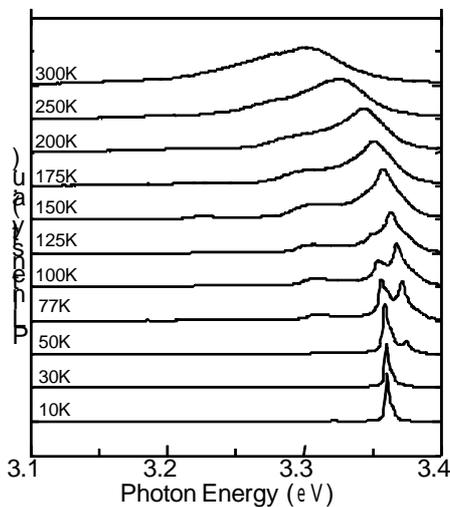


図3. 高品質 ZnO バルク単結晶基板から得られたフォトルミネセンスの温度依存性。

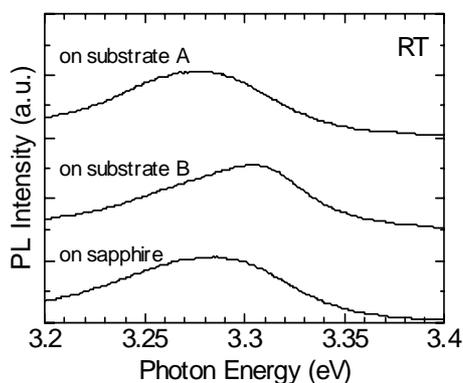


図5. 図4 に示した 3 つの試料の室温におけるフォトルミネセンス。

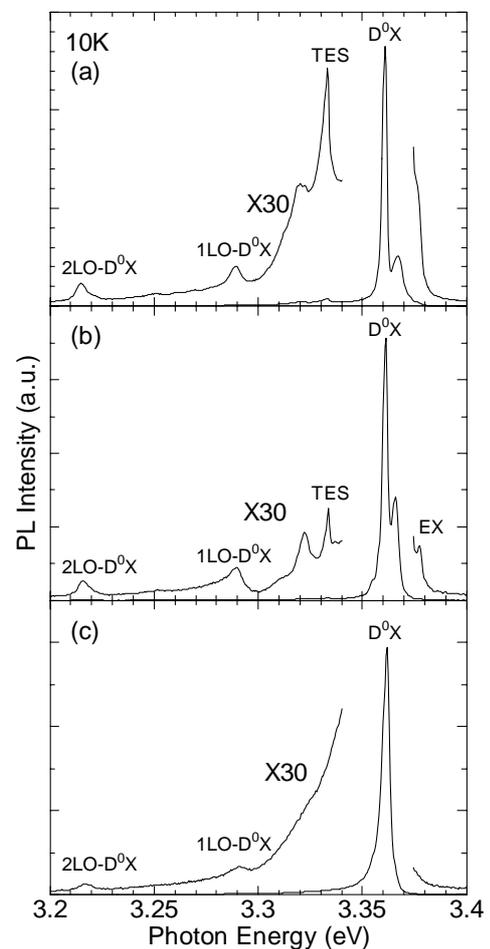


図4. 有機金属気相成長により得られた ZnO 薄膜の 10K におけるフォトルミネセンススペクトルの比較。(a) 低品質 ZnO バルク単結晶基板上、(b) 高品質 ZnO バルク単結晶基板上、(c) サファイア基板上、の試料である。

## フェーズ

### ・高品質 ZnO 結晶の評価基準

現在、高品質の ZnO として知られているのは、ZnO バルク単結晶基板である。このような基板は現実には数社から異なったものが流通しており、その特性もまちまちである。本研究では、まずいくつかの単結晶基板に対して、X 線回折測定、フォトルミネセンス測定を行ない、それらの結果を総合して、高品質であるという見極め、その時に特徴的な特性について明確にすることを目指した。これによって、成長した ZnO に対して「高品質」という評価を与えうるかどうか、その評価基準を明確にした。その結果得られたのは次のとおりである。

- i) 10 K のフォトルミネセンスで 3.361 eV (ドナ束縛励起子) と 3.377 eV (自由励起子) のシャープな発光を持つ。
- ii) フォトルミネセンス特性からドナ不純物のイオン化エネルギーが 43meV と求められる。
- iii) 室温のフォトルミネセンスで 3.31 eV の発光を持つ。

この時、参考にした試料の X 線回折ロックングカーブ半値幅は 50 arcsec 以下であり、高品質という定義からすればこの値も重要である。図 3 に高品質の ZnO バルク単結晶基板のフォトルミネセンスを示す。

### ・ホモエピタキシャル成長高品質 ZnO

ZnO の高品質化のためには、ZnO バルク単結晶基板を用いたホモエピタキシャル成長が理想といえる。また、商品としての LED を作製するには、生産性に優れた実用的な結晶成長技術である有機金属気相成長法を用いることが望ましい。これらの観点から、ZnO 単結晶基板上へのホモエピタキシャル成長を行ない、上記 i) - iii) の達成度を調べた。この結果、これらにかなう ZnO 薄膜を得ることができた。

図4に、(a) 品質が良くない ZnO バルク単結晶基板上にホモエピタキシャル成長した ZnO 薄膜、(b) 品質が良い ZnO バルク単結晶基板上にホモエピタキシャル成長した ZnO 薄膜、(c) サファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長した ZnO 薄膜、のそれぞれについて、10K におけるフォトルミネセンススペクトルの比較を示す。最も顕著な違いは、3.377 eV に現れるべき自由励起子からの発光ピーク (図で EX と記したピーク) である。これは (b) においてのみ観察される。また、図5に室温におけるフォトルミネセンスを示す。iii) に設定した基準を満たすのは (b) であるのは明確である。以上から、高品質化の評価基準である i) - iii) を満たす高品質膜が得られた。逆の言い方をすれば、i) - iii) は高品質 ZnO 薄膜の適切な評価基準であると言える。

ただし、本研究の範囲では、ホモエピタキシャル層の表面には凹凸が残った。その原因は基板表面処理条件が十分最適化できなかったことによる。現在のところ ZnO 基板が高価であるため、基板表面処理条件を多種に変えた上で成長実験を行なうのは困難である。そのため、今回の結果となったが、今後 ZnO 基板の普及とともに実験回数も増すことができ、この点は解決に向かうと考えている。

### ・高 Mg 組成 ZnMgO 薄膜の成長

Mg 組成の大きい ZnMgO 薄膜を得る上で問題となるのは、ZnO と MgO の安定な結晶構造が異なることにある。すなわち、前者は六方晶、後者は岩塩構造をとるため、高い Mg 組成の混晶において結晶構造の不一致による相分離が生じる。しかしながら、下地として高品質の六方晶 ZnO を成長し、その上へ ZnMgO の成長を行なえば、高品質膜への「結晶構造の引き込み効果」によって ZnMgO が六方晶を保ったまま成長可能であると考えた。

図6に得られた ZnMgO 薄膜の Mg 組成と禁制帯幅の関係を示す。このように、Mg 組成 50%まで六方晶を維持し、禁制帯幅を 4.5 eV まで大きくすることができた。本研究の以前には、六方晶結晶の禁制帯幅の最大値は約 4 eV に留まっていた。それに対し、本研究では波長 275 nm に相当する禁制帯幅 4.5 eV を達成することができた。これは、下地として高品質の ZnO を用いた効果であり、高品質の評価基準が明確になりそれによる高品質化が達成できた結果といえる。

この高 Mg 組成 ZnMgO 薄膜の光機能において、禁制帯幅 4.5 eV (Mg 組成 50%) を実現した。また深紫外域の光検出器を試作して、光強度  $\text{nW/cm}^2$  台の微弱光に対する感度と 0.37 A/W の検出能を得た。

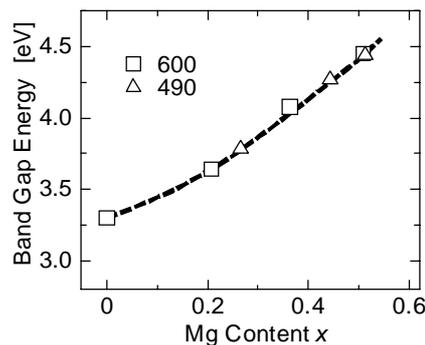


図6 . ZnMgO 薄膜の Mg 組成と禁制帯幅の関係。

## フェーズ

### . p-ZnMgO 疑似混晶の作製

ZnO を用いた紫外 LED のみならず、ZnO のデバイス応用にとって最大の難関とされるのが p 型ドーピングである。ZnO は本質的に n 型伝導を示す傾向が強く、p 型伝導を実現することはきわめて困難である。もっとも、世界的には p 型伝導の報告は最近になって特に目立つようになったが、現実に LED につながる報告は少ない。

その中で、信頼性の高い p 型 ZnO が得られたと評価されている報告が、2005 年に東北大学から報告された基板温度可変ドーピング法を用いた結果である。この結果として、青色 LED の特性が示されている。しかしながら、この技術はパルスレーザ蒸着と基板温度変調法という、今後の大量生産の実用技術につながりにくい方法を用いた結果であること、このような方法で得られた p 型膜の安定性の議論が不十分なこと、LED は ZnO のバンド端ではなくやや深い準を介した青色で発光していること、クラッド層を持たないホモ接合であること、などの問題がある。実際、現在になっても同大学と共同研究を行なっている企業から試作品の発表がない。現実の ZnO 紫外 LED では、ZnO からの発光を利用するためにクラッド層であるより禁制帯幅の広い ZnMgO 層に p 型ドーピングを行なう必要がある。これは、ZnMgO の禁制帯幅が ZnO より大きいということをふまえ、ZnO への p 型ドーピングより困難が予想される。

以上の観点から、本研究では、禁制帯幅が 4 eV におよぶ ZnMgO 薄膜へのアクセプタドーピングは、現時点の技術の応用ではきわめて困難であると考えた。そこで、p 型酸化物と ZnMgO の超格子構造を作製し、p 型酸化物の効果によって正孔のバンド結晶中に拡がり、結晶全体として p 型を示すような p 型 ZnMgO 疑似混晶を設計した。図7に疑似混晶の概念を示す。その結果、MgO/CuO<sub>2</sub>、ZnMgO/CuGaO<sub>2</sub> 等の超格子構造がこの目的にかなうものと判断し、基礎的な実験結果を得たうえで  $10^{14} \text{cm}^{-3}$  台の p 型伝導を達成した。しかしまだ再現性等の問題があり、一層の進化が必要である。

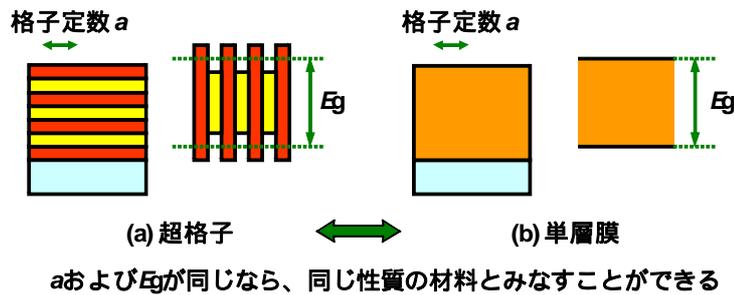


図7. 疑似混晶の概念。

### ・ 深紫外光機能半導体 $Ga_2O_3$ の開発

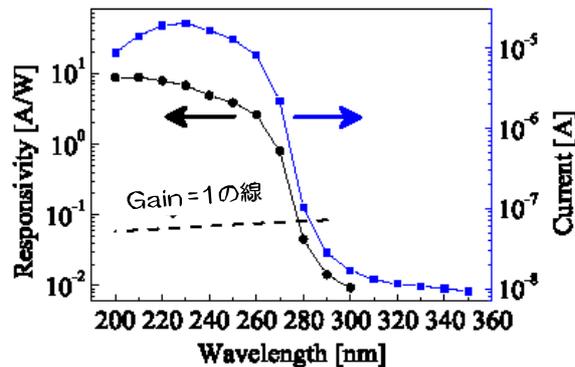
本研究の今後の進展を考えると、いっそう短波長の発光を目指す LED の研究開発が望まれる。本研究の開始当時には、ZnO の発光波長である 365 nm については、GaN 系 LED では困難であると考えられていた。これは、GaN 系 LED が青色や緑色領域で高輝度の発光を示す理由が、In の混入による InGa<sub>N</sub> 混晶の発光層において、InGa<sub>N</sub> の非混和性に起因して In 組成変調が生じ、In 組成の大きい領域が量子ドットの的に分布して、そこに励起子が局在するためであると考えられていることに起因する。このことから、In 組成変調の生じない GaN 発光層においては急激に発光強度が減少し、そのため GaN の禁制帯幅に相当する 365 nm 以下の波長での紫外発光が困難と考えられた。しかしながら、最近の研究では、365 nm においても比較的高効率の発光が生じることが報告されるに至っている。これは、結晶性の向上によって、In 組成変調による励起子の局在に頼る必要が必ずしも絶対でなくなってきたこと、AlGaInN 四元混晶を利用して励起子局在効果が生じることが見えてきたこと、等に起因すると思われる。

このことから、現時点では、ZnO が紫外発光に対して優位性を持つとは、実験事実として明確に言えなくなってきた。一方、時代の流れとともにより短波長での発光に興味の対象が移行し、波長 280 nm 以下の深紫外 LED への期待が高まっている。これは、蛍光体の励起によって高効率の白色光源を実現しようと思うと、より短波長の紫外線で励起することが望ましいためである。実際、蛍光灯においては水銀の 254 nm の輝線が励起光源として効果的に用いられている。このような領域では、発光層としては GaN 系 LED では AlGa<sub>N</sub>、ZnO 系 LED では ZnMgO が求められ、技術的な困難さが増す。

そこで本研究では、波長280 nmの深紫外発光の機能を持つ新しい半導体 $Ga_2O_3$ と実際のLED構造の提案を行なった。 $Ga_2O_3$ は二元化合物の形で広い禁制帯幅をもつことから、深紫外領域において禁制帯幅の制御が容易である。また、ZnOで問題となっているp型伝導については、ZnOの場合にはOをNで置換するというアニオン置換が求められるが、 $Ga_2O_3$ の場合にはGaをMgやZnで置換するというカチオン置換で実現できると予想される。これは結晶成長の観点からも望ましいことである。さらに重要なことは、バルクの $Ga_2O_3$ 基板が開発されており、ZnOで実証されたようにホモエピタキシャル成長による高品質化が可能だということである。

以上の観点から、本研究の目指す方向の延長に $Ga_2O_3$ 半導体の意義が存在するものと考え、その研究を本研究の成果と考えた。サファイア基板における成長条件の把握に始まり、 $Ga_2O_3$ 基板に二次元的なステップフロー成長を達成し、表面が高さ約0.6 nmの段差をもつステップ・テラス構造で形成されているような超平坦な $Ga_2O_3$ エピタキシャル成長膜が得られた。また、ショットキー

型深紫外光検出器を試作し、**図8**の光感度特性に示すように、波長250 nmにおいて5A/Wの検出能が得られた。この性能は、電極における光の入射損失等を考慮して100以上の光利得を持っていることに相当し、高感度の深紫外光検出器を得ることができた。LEDへの応用には、本報告書の冒頭に述べたZnO紫外LEDの場合同様、ダブルヘテロ構造の形成、p型伝導性制御が必要であるが、本研究の成果を適用していくとともに、今後のZnO半導体デバイス技術の進展と補完的に研究を進めることで、早期の成果につなげたいと考えている。



**図8** . Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ショットキー型光検出器の光感度特性。

#### 今後の展開

本研究を通じ、ZnOを用いた紫外LEDのための要素技術である有機金属気相成長法による高品質ZnO結晶の育成、およびZnMgOクラッド層の禁制帯幅制御について目標を達成した。ホモエピタキシャル成長で得られたZnO薄膜は、実用的な結晶成長技術である有機金属気相成長法によって成長したものである。また、ZnMgOで禁制帯幅4.5 eVを得たのは世界の最高値である。しかし、p型ZnMgO層の実現については、p-ZnMgO疑似混晶による解決を目指したが、十分な結果には至らなかった。その大きな理由は、現有装置でCuを扱うことの限界であったと考えている。実用的な有機金属気相成長法においてCuを扱うためには、蒸気圧の低い原料に対応する装置設計が必要であり、現有装置ではそれが困難なために、本研究では分子線成長法を用いた。しかしこの技術でも、Cuを扱う分子線セルに高温動作が要求され、セルの熱負荷が大きく不純物も混入しやすい。またわれわれの現有する分子線成長装置は、新材料の探索を目指した構造で多様な材料を試みてきた経緯があり、不純物が混入しやすい。これらの問題ゆえに、p型の実証が十分にできなかったものと推察している。今後、企業等とのより規模の大きい共同研究を実施できれば、この点が解決され飛躍的な向上が期待される。

一方、実用的な紫外LEDを目指すのであれば、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に移行することの利点を考えている。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系LEDに期待される発光波長は280 nmで、蛍光灯の原理を固体化する形で照明光源を実用化するのに適している。またGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板が存在し、今回の研究で明確になったようなホモエピタキシャル成長の利点を活かすことができる。短期間の研究ではあったが、世界に類を見ない独創的かつ先導的な結果が得られ、今後の紫外LEDとその短波長化への指針を与えるものと考えている。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は酸化物としてZnOの成長、物性、問題点とにおいて共通するところが多く、本研究の成果を基盤にその進展を図ることができる。市場の要請をもとに次世代により強く求められている応用を再検討し、材料面からではなく応用面から次のLEDにつながる研究開発を実施して行くことが望ましい。他方、紫外光検出器としては、自然光の影響を受けない深紫外域検出器として実用に近いレベルの

試作品を得ることができた。事業化を目指す企業からの問い合わせもあり、今後積極的な技術移転を考えたい。

#### その他

以上は、本研究の当初計画に沿った成果であるが、この研究での知見と本事業での他研究グループとの研究交流を通じて、ミストCVD技術という新しい気相成長法によってガラス基板上にキャリア密度 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 台の多結晶p型薄膜が得られた。この成果は当初予期し得なかったもので、本研究の実施に係るセレンディピティとして価値があると思われる。多結晶膜であるので、紫外LEDの開発に直接的な効果を持つものではないが、pチャンネル型の弱い電界効果も観察することができ、ZnOのTFT開発においてpチャンネルトランジスタの開発、およびCMOS回路につながる可能性が出てきた。空気中で放置するとn型に転じてしまうという膜の不安定性が大きな課題であるが、p型化と不安定性の要因を追及し、TFTによる、より複雑な回路動作を可能とするよう今後検討を続けたい。