



ZnTe のヘテロ構造に関する研究

2014年9月

佐賀大学大学院工学系研究科

システム創成科学専攻

秋山 肇

目次	
第1章 序論	1
1.1 II-VI 族半導体の課題と将来	1
1.2 ZnTe の機能性材料としての有用性	5
1.3 ZnTe のエピタキシャル成膜技術	8
1.4 ZnTe 基板を用いた常温直接接合によるヘテロ接合作製	10
1.5 本研究の目的と論文の構成	12
参考文献	14
第2章 GaAs(111)基板への MOVPE による ZnTe エピタキシャル成長	18
2.1 緒言	18
2.2 MOVPE システムの概要	19
2.3 実験方法	24
2.4 ZnTe エピタキシャル膜の結晶性に関する基板温度依存性評価	30
2.5 シンクロトロン光を用いたバンドオフセット評価	40
2.6 結言	48
参考文献	49
第3章 ZnO(<i>c</i>面)基板への MOVPE による ZnTe エピタキシャル成長	50
3.1 緒言	50
3.2 実験方法	52
3.3 ZnTe エピタキシャル膜に関する結晶性の基板温度依存性評価	55
3.4 ダイオード構造の電気特性に関する解析	63
3.5 結言	66
参考文献	67
第4章 ZnO(<i>m</i>面, <i>a</i>面)基板への MOVPE による ZnTe エピタキシャル成長	68
4.1 緒言	68
4.2 実験方法	72
4.3 基板面方位(<i>m</i> 面)に対する ZnTe エピタキシャル膜の結晶性評価	75
4.4 基板面方位(<i>a</i> 面)に対する ZnTe エピタキシャル膜の結晶性評価	79
4.5 結言	83
参考文献	84

第5章 常温直接接合法による ZnTe/ZnO 基板ヘテロ接合の作製と評価	85
5.1 緒言	85
5.2 常温直接接合システムと実験方法について	89
5.3 接合界面の組成解析と結晶性評価	92
5.4 ダイオード構造の電気特性に関する解析	98
5.5 結言	101
参考文献	103
第6章 総括	105
謝辞	109
研究業績 (List of publications)	111
付録 A EDX による ZnO/ZnTe 界面分析上の留意点	113
付録 B 略語一覧	116

第1章 序論

1.1 II-VI 族半導体の課題と将来性

20 世紀の初頭より各種鉱物材料について発光・整流作用が認められる旨が報告されるようになった。1907 年に Round はカーボランダム (SiC 多結晶) に金属ワイヤーを接触させると発光現象が認められると報告している^[1]。これは整流特性を保持したショットキー接合によって発光することが論文として報告された初期の例であると言える。1947 年にトランジスタ構造が発明されると Ge,Si を母材とした半導体産業が興隆し半導体結晶基板の製造方法が発達することで不純物密度制御技術と欠陥密度制御技術が飛躍的に向上した。III-V 族と II-VI 族をはじめとする化合物半導体もこの技術的潮流に乗ることで基板品質やプロセス制御技術のレベルを向上させることができた。特に GaAs はその高周波特性が注目され、HEMT や HBT 等の電子デバイスとして高速情報通信分野の産業化に貢献した。又、太陽電池分野でもその可能性は追及され、GaAs をベースとした多層型太陽電池構造として (AlGa)As/GaAs や (GaIn)P/GaAs 等のヘテロ接合による光電変換高効率化の成果は宇宙用太陽電池として高い評価を受けている。

半導体材料をデバイス化し、産業サイクルに組み込む上で克服すべき課題は大別して 2 つ存在する。一つは基板品質の確保とその大口径化への対応であり、もう一つは広範囲に亘る導電率制御とドーパントの電氣的及び化学的な安定性確保というプロセス技術の構築である。前者は長期に亘る継続的な研究の結果、液相成長に続き気相成長を中心としたバルク基板・薄膜作成方法として結実しつつある。更に気相エピタキシャル成長技術の進展により Si, Al₂O₃, SiC, GaAs 等の基板を下地としてターゲットとなる化合物半導体をより低温の成膜温度で

薄膜形成する方向へも展開することとなった。II-VI族半導体の多くはイオン性結晶であることからSi等のIV族元素とは異なり同一材料内に*n*形/*p*形の導電性領域を自由に設計・製造することが困難である。又、結晶欠陥（空孔）の中には近傍の原子とカップリングすることで電氣的に活性な深い準位を形成するものも知られており、材料固有のマテリアルデザインが阻害される懸念もある。

Fig. 1-1 にII-VI族の主な半導体材料について格子定数(Lattice constant)とバンドギャップエネルギー(Band-gap energy)の相関図を示す。参照データとしてIV族からSiとGeも併記した。IV族はダイヤモンド構造、II-VI族は閃亜鉛構造又はウルツ鉱構造等、結晶構造も注記した^[2,3]。

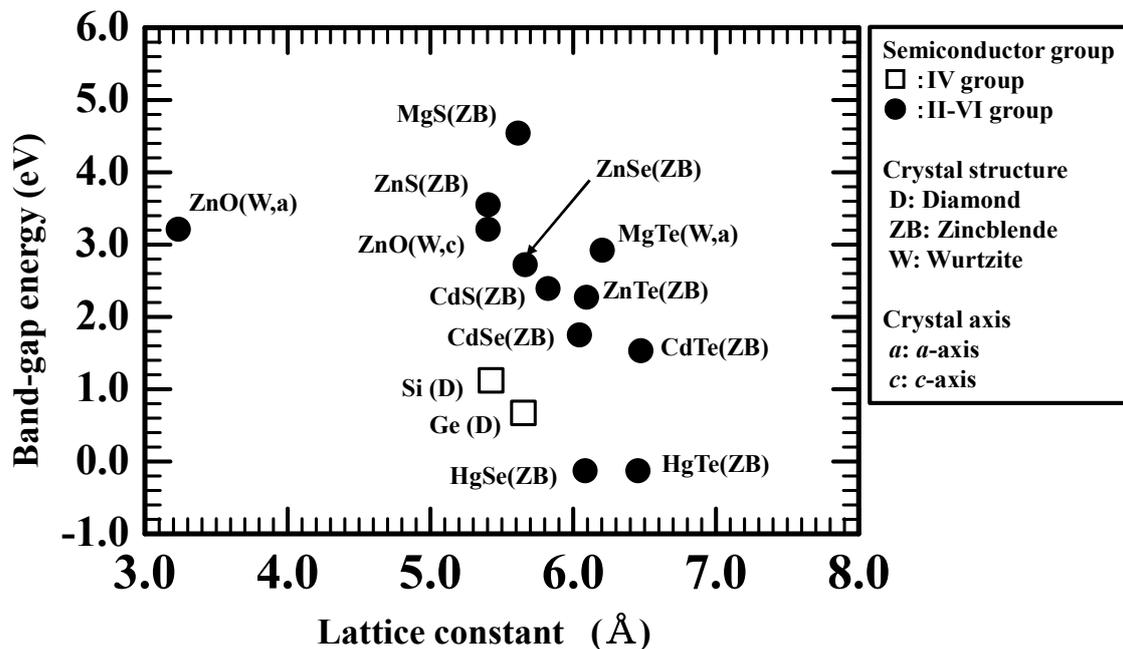


Fig. 1-1. The relationship between lattice constant and band-gap energy about II-VI group and related semiconductors.

Fig. 1-1 を一見して明白なことは、II-VI族のMgSで最高4.53eVに到るバンドギャップエネルギー範囲にはほぼ連続的に多数の半導体材料が存在しており、光エネルギーに換算すると遠赤外線から遠紫外線までの波長帯域に相当する発光デバイスへの応用が見込めることである。半導体における電子伝導機構の原理から、構成元素の化学的結合状態により共有化やイオン化される電子軌道は材料固有のものとなる。原子番号が小さく分子を覆う電子雲の広がり相対的に狭い程、より内殻側の電子が伝導に寄与することになる。Fig. 1-1 について横軸の格子定数が小さくなる程縦軸のバンドギャップエネルギーが大きくなる傾向を示すのはこのような背景による。LED, LDをはじめとする発光デバイス^[4,5]、より高効率な光電変換特性を有する太陽電池、より低損失で高周波特性を実現できるトランジスタを研究開発し製品化する上でバンドギャップエネルギーを制御する技術は不可欠である。その方法の一つとして混晶化による連続的なバンドギャップの制御方法が挙げられる。この方法を用いたII-VI族半導体における開発例としてZnMgTeによる赤外線センサー^[6]、CdMnTe, ZnCrTeによる磁性薄膜^[7]、光検出デバイス^[8]、Bridgman成長法によるZnTe-LED^[9]等の開発テーマが取り組まれている。もう一つの方法はヘテロ接合形成による整流・電子伝導特性の制御である。この方法を用いたII-VI族半導体における開発事例としてHovelらによってなされたZnSe/Geトランジスタのケースを俯瞰する。1967年以降Hovelらは*p*形Ge/*n*形Ge基板上に*n*形ZnSeの単結晶薄膜を形成することでZnSe/Geヘテロ接合トランジスタを製作し、その特性を確認した^[10-13]。ヘテロ接合デバイスの特徴は物質間の界面で電子及び正孔に対する電位障壁の高さが異なることである。ホモ接合によるGeトランジスタにおいてはベースの不純物ドーピング量に比較してエミッタのドーピング量は多くとも50倍程度にしかならないことから同トランジスタの電流利得は $h_{FE} = 10 \sim 30$ 程度であった。

これに比較して ZnSe/Ge ヘテロ接合トランジスタでは ZnSe の抵抗率が増加するとエミッタ中の電子ドリフト速度が増加することで電流も増加し、バンドの湾曲がより大きくなることでキャリア注入障壁が実効的に小さくなる。この結果として ZnSe/Ge ヘテロ接合トランジスタでは $h_{FE}=20\sim 35$ という高い電流利得が得られている。改めて Fig. 1-1 を振り返ると ZnSe と Ge の格子定数は各々 5.67 \AA と 5.66 \AA であり非常に近い値であることから、エピタキシャル成長に際して格子ミスマッチは比較的小さく製造上の障壁も低いという利点があることがわかる。このような観点から開発初期には GaAs/Ge, GaP/Si, SiGe/Ge, AlGaAs/GaAs 等のヘテロ接合構造が研究された^[14]。

以上で述べたように、広い範囲に亘ってバンドギャップエネルギーを有する化合物半導体群を材料とし、エピタキシャル成長技術をベースとした混晶化やヘテロ接合形成を行うことでより自由度の高いデバイスを設計・製造できる可能性がある。しかしより広汎な視点からこの目標を実現する為には格子定数のミスマッチによる欠陥や転位の介在と、それに伴うエピタキシャル膜の特性劣化を如何に抑制し克服するかという課題を避けて通ることはできない。本論文はその端緒となる手がかりを得る為、主に実験的な観点から ZnTe に注目し、GaAs 及び ZnO とのヘテロ接合について明らかにしたものである。

1.2 ZnTe の機能性材料としての有用性

II-VI族半導体結晶では、II族原子の最外殻の ns^2 電子と、VI族原子の ns^2p^4 電子が再配置することで $(2x)sp^3$ 混成軌道を構成する。隣り合う2種の原子は2個の電子を共有し、結果として各原子は4面体配位をとる。どの原子も最外殻軌道には8個の電子があることになり、原子は非常に安定化し相互の結合力は強くなる。このような化合物結晶においてVI族原子側 (ZnTe の場合 Te 側) は電気陰性度が高く負イオンの性質を持つ。これに対しII族原子側 (ZnTe の場合は Zn 側) は電気陰性度が低く正イオンの性質を持つことになる。この分子中における電気陰性度の度合いが、ZnTe をはじめとするII-VI族半導体結晶の構造と特性を規定する重要な要因となるのである^[15]。

Table 1-1 に ZnTe の主な物理パラメータを示す。他のII-VI族半導体及びIII-V族半導体中における多くの結晶と同様に閃亜鉛型の結晶構造を持ち、バンドギャップエネルギーが 2.26eV の直接遷移型である。一般的にII-VI族半導体は上述の事情から導電形の任意な選択と導電率の制御が容易ではなく、高いキャリア濃度を有する n 形の結晶を得ることが課題の一つとなっている。従来より知られている ZnTe 状態図からは、固相・液相共 Te 側に過剰な組成となっており、Zn 空孔が発生し易いことが知られている^[16]。Zn 空孔は電氣的にアクセプターとして機能するため、積極的にドーパントを導入しない場合でも容易に p 形の導電形を示す。又、ZnTe は融点が 1295°C と比較的高く、解離圧(Dissociation pressure)も 0.4MPa と常圧より高いため、石英を用いた融液成長は困難である。一方、Zn 及び Te は共に蒸気圧が高いことから比較的低温でも気相状態での輸送が容易であり、従来より気相成長法による結晶成長が研究されてきた^[17]。尤も、積層欠陥エネルギー(SFE)が小さいことから積層欠陥が導入され易く、特に結晶

成長時においては積層欠陥を起点として双晶が二次成長する問題や臨界分解せん断応力(CRSS)も小さいことから結晶成長時に熱応力が偏在すると転位が発生し、多結晶化を誘発する懸念がある。

Table 1-1. Physical parameters about the semiconductor materials in this thesis^[3, 18, 19].

		Unit	GaAs	ZnO	ZnTe
Group			III-V	II-VI	II-VI
Crystal structure			Zincblende	Wurtzite	Zincblende
Lattice constant	<i>a</i> -axis	Å	5.65	3.24	6.10
	<i>c</i> -axis	Å	-	5.20	-
Bandgap energy (300K)		eV	1.43	3.20	2.26
Electron affinity		eV	4.07	4.57	3.5~3.73
Electron mobility		cm ² /Vs	8500	200	-
Hole mobility		cm ² /Vs	400	8	50~100
Band structure			Direct transition	Direct transition	Direct transition
Melting point		°C	1240	1975	1295
Weight density		cm ⁻³	5.31	5.67	5.64
Thermal cond.		W/mK	54	40	18~20
Pockels coefficient		pm/V	-	-	4.50
Dissociation pressure		MPa	0.1	-	0.4
CRSS		MPa	0.4	-	-
SFE		erg/cm ²	48	-	17

このように ZnTe はバルク基板やエピタキシャル膜の製造及びプロセス加工時に種々の課題を抱えている材料ではあるが、その産業用途に関する将来性は有望であり、特に発光デバイス、テラヘルツデバイスとしての応用が期待されている。ZnTe のバンドギャップエネルギー(2.26eV)は発光波長に換算すると約 550nm であり、可視光帯での純緑色領域に相当する。ヒトの視感度は純緑色に対して最も高く、高効率の LED を実用化すべく 1990 年代後半から研究が進められている^[20-23]。Tanaka らは 2003 年、垂直 Bridgman 法によって製作した *p* 形

ZnTe 基板を材料として Al を熱拡散させることにより、波長 550nm の純緑色 EL 発光現象を室温下で確認した^[9]。Zn 空孔を Al が補償することでドナーとして機能し、*n* 形 ZnTe 領域としてホモ接合化に成功したものと考えられる。尚、現時点では未だ緑色レーザーダイオードは実現していない。

テラヘルツ波 [THz (Terahertz) electromagnetic wave] は遠赤外線からミリ波帯に亘る周波数帯域(0.1~10THz)における電磁波の総称である。従来、テラヘルツ波工学は電波天文学や分析化学等の限定された分野で用いられてきた技術であった。しかし近年、光、ナノ技術の発展によってセンシング機能が付加されたことにより様々な分野への波及が認められている。主要な 3 つの分野として (1)テラヘルツ波工学、(2)テラヘルツフォトンクス、(3)テラヘルツエレクトロニクスが挙げられる。(1)においては THz-TDS とそのイメージング応用、(2)からはフォトミキシングを利用した電磁波変換による 120GHz 帯の無線通信技術開発や THz-QCL、そして(3)では単一磁束量子回路(SFQ)開発等を具体的なテーマとして研究開発が進んでいる^[24-27]。ZnTe は非線形光学結晶としてテラヘルツ波の発見及び検出に貢献することが期待されている。差周波発生(DFG)は非線形光学結晶に周波数の近い 2 つのレーザー光を入射すると周波数差に相当する成分の電磁波が発生する現象であり、テラヘルツ帯の電磁波も発生が可能である。電気光学効果(EO effect)は電界に対して光の屈折率が変化する現象で、この効果を応用しプローブとなるレーザー光を非線形光学結晶に照射する際の偏光状態がテラヘルツ波電界の有無によって変化することを利用して同波の検出を行うことが可能である。上述したように DFG や EO effect を用いてテラヘルツ波の発生と検出を行う上で、非線形振動の励起感受率を表す非線形光学係数 d_{ij} の大きな材料が望まれる。ZnTe は $d_{14}=90\text{pm/V}$ であり、ポッケルス係数 r_{ij} も $r_{41}=4.3\text{pm/V}$ を示すことからテラヘルツ波の発生及び検出に適した非線形光学結晶である^[27]。

1.3 ZnTe のエピタキシャル成膜技術

エピタキシャル成膜技術は化合物半導体材料を得る為に必須のテクノロジーである。その手法には液相成長法(LPE)^[28]、気相輸送成長法^[29]、分子線エピタキシャル法(MBE)^[30]、ホットウォールエピタキシャル法(HWE)^[31]、パルスレーザーアブレーション法^[32]、有機金属気相成長法(MOVPE)^[33]等が提案され研究されてきた。MOVPE は 1969 年に Manasevit の実績^[34]を最初として今日に到るまで発展的に開発が継続しており、以下の特徴を有する。

- 1、MOVPE の原料はメチル化合物やエチル化合物等の有機金属化合物と水素化合物であり、その蒸気圧の高さから基板までの輸送が容易であることと、加熱によってすばやく分解され金属化合物を遊離することからエピタキシャル成長プロセスの制御が容易である。
- 2、MOVPE は LPE や気相輸送成長法に比較して、より低温でエピタキシャル成長が可能である。これは格子欠陥の発生が抑制され、不純物の混入も少ないという利点がある。
- 3、熱平衡状態を維持する必要があるのはエピタキシャル成長反応が進行する基板周辺であり、他の成長法に比較して装置の温度制御システムを簡素化できる。
- 4、原料を気体の状態で輸送管内に導入できるので通常のガス流量制御機構によって成長室へ送り込む原料の濃度や比率及び流量を容易に制御でき、原

料輸送ラインを切り替えるだけで多層膜成長や各膜内へのドーピングも同時に行うことが可能である。

- 5、エピタキシャル膜を構成する半導体元素成分やドーピング元素成分以外は主に炭素と水素であることから、これらは成長反応前の熱分解によって蒸散・排気され、基板のエッチングやオートドーピング等の避けるべき副次効果が発生する懸念は無い。
- 6、原料輸送の効率を向上させ、成長室内での遊離金属ガスの流れを最適化することで、工業化を前提とした基板の大口径化にも対応が可能である。

上記6項目の理由から、主に MOVPE を用いた ZnTe エピタキシャル成長技術に注目して以降の論考を進めたい。

本研究に用いた MOVPE システムは佐賀大学にて基本設計を行い、各種の制御パラメータを広い範囲で操作できるよう考慮されたものである。2006年より稼働を開始し、ZnTe ホモエピタキシャル成長及び種々の基板を用いたヘテロエピタキシャル成長を行ってきた実績を有する^[35-37]。これらの実績を踏まえ、より探索的な観点からヘテロエピタキシャル成長技術の可能性を見極めるべく本研究に取り組んだ。具体的には GaAs(111)及び ZnO(0001)と各種面方位をもつ基板に対する ZnTe ヘテロエピタキシャル膜の成長条件と結晶性の関係を明らかにした。

1.4 ZnTe 基板を用いた常温直接接合技術によるヘテロ接合作製

同種又は異種の基板同士を接着剤等の媒介物で援用することなく接着させる技術の研究開発と実用化はシリコン単結晶基板を皮切りとして始まった。その原理的な構想は古く、半世紀を遡る 1964 年に日本国特許公報として登録されている^[38]。基本的なプロセスはシリコン単結晶基板の接合面側を各々鏡面研磨し、清浄な環境下で互いに接触させた後に熱処理を施すという簡便なものである。この簡便さにもかかわらず、良好な界面特性が確認された^[39]。又、面方位の異なる基板を接合させると接合面内には極薄いアモルファス層が形成されるものの、電気的な障害にはならない旨も報告されている^[40]。この技術はシリコン基板の大口径化とコスト低減の技術的、経済的な潮流に乗って次第に注目され、エピタキシャル成長の代替技術や誘電体分離基板及び圧力センサーや三次元集積回路構造への展開をターゲットとして開発が加速されている。接合界面での歪応力低減に加え大口径化と異種基板の選択自由度向上に対応するべく改良が加えられた結果、より広汎な材料を対象とする常温直接接合技術として進化しつつある。同技術の概要は以下の通りである。基板の被接合面は清浄であり、且つ原子レベルでの平滑性が求められる。この基板に対し超高真空中で不活性イオンビームを照射することにより酸化、窒化物や炭素等の表面吸着分子をスパッタリング効果でほぼ完全に除去し被接合面を化学的に活性化した後、アライメント整合、接触、静圧加圧することで常温環境下において原子間結合を形成し機械的、電気的な接合を実現可能とするものである。異種基板間の接合例として化合物半導体とシリコン間の接合^[41]を始めとして種々の材料基板への適用が試みられている。本研究において、ZnTe エピタキシャル成長と比較することで特にヘテロ界面での電子状態を探索、検討することを目的として ZnTe(111)

単結晶基板と ZnO(0001)単結晶基板とを常温直接接合技術にて接合し、界面の結晶性と電気特性の評価を試みた。II-VI族半導体基板同士を本技術にて接合したのは初の試みである。

1.5 本研究の目的と論文の構成

前節までで述べたように、ZnTe は LED, LD や光導波路等の光デバイス、テラヘルツ波発生及び検出デバイスとしての応用が期待される。又、ZnTe はその混晶材料も含めて太陽電池の高効率化に寄与することが見込まれる有望な半導体機能材料である。本研究では GaAs 基板と ZnO 基板を下地とした場合の ZnTe ヘテロエピタキシャル成長及び ZnTe 基板と ZnO 基板を用いた常温直接接合法 (RTDB) についてその基本的なプロセス技術の探索を行い、結晶品質の向上に貢献することを目的とする。

特に ZnO 基板は前節の Table 1-1 に示すようにバンドギャップエネルギーが 3.2eV のワイドギャップ半導体であると共に II - VI 族半導体の持つ自己補償性から安定的な n 形導電性を得ることが容易である。従って、安定的な p 形導電性との界面に形成されるヘテロ pn 接合の電気的特性の評価を通して ZnTe と ZnO 各々の電子状態を考慮することが可能であることに加え、ZnO 基板が有する良好な光透過性を利用して同ヘテロ接合の光電効果特性の評価から新規デバイスの開拓が可能となる。

ZnTe/ZnO ヘテロ界面に関する先行研究は PLD や MBE を用いた例^[42]が確認されているが、本研究はその前提に工業化を見越した手法として MOVPE 及び RTDB に注目するという観点から独自の視点を有している。

以下に次章以降の構成を述べる。第2章では GaAs(111)基板を下地とした ZnTe エピタキシャル成長について MOVPE 成長条件と結晶性の関係性を評価する。又、シンクロトロン放射光を用いた X 線光電子分光法^[43,44]によって ZnTe/GaAs 界面のエネルギー状態を解明する。

第3章では ZnO(c 面)基板を下地とし、MOVPE による ZnTe エピタキシャル成

長に初めて取り組んだ。成長条件と結晶性の関係性を評価した上で ZnTe/ZnO ヘテロダイオード構造としての電気特性について解析する。

第4章では、第3章で得られた成果を基にしてテラヘルツデバイスへの応用展開を念頭に、ZnO(*m*面, *a*面)基板を下地とした場合に得られる ZnTe エピタキシャル膜の結晶性と非線形光学結晶としての面方位の有意性について考察する。

第5章では RTDB 法を用いた ZnTe(111)基板と ZnO(*c*面)基板とのヘテロ接合作製に初めて取り組み、その界面構造を原子レベルで観察する。又、ヘテロダイオード構造としての電気特性がポストアニール条件とどのような関係にあるかを評価解析する。

最後に第6章では本研究で得られた成果を総括する。

尚、本研究では以下の論旨展開における原則として SI 単位系を用いることとするが、格子定数 Å, 機器制御温度 °C 及び圧力 Torr, bar 等、慣習的に使用が定着しているものや参考文献との比較上の便宜を考慮してその表記を残した場合もあることを付記する。又、文中に記載した専門用語に係る英語表記の略語については付録 B にその正式名称と和訳を掲載した。

参考文献

- [1] H.J. Round: *Electrical World* **19**, 309 (1907).
- [2] 「半導体材料の欠陥評価技術, GaAs 基板評価・Si MOS 界面評価」, 株式会社サイエンスフォーラム (1985).
- [3] Landolt-Börnstein data base Springer Material, (1883～)
(<http://www.springer.com/librarians/e-content/springermaterials>).
- [4] J.T. Hall, and A.O. Koskinen (Editors): “Light-Emitting Diodes and Optoelectronics”, Nova Science Publishers, Inc. New York (2012).
- [5] 八百隆文, 藤井克司, 神門賢二 (共訳): 「発光ダイオード, (Light-Emitting Diodes, Second edition, by E.F. Schubert)」, 株式会社朝倉書店 (2010).
- [6] P.A. Clifton, J.T. Mullins, P.D. Brown, N. Lovergine, and A.W. Brinkman: *J. Cryst. Growth* **99**, 468 (1990).
- [7] N. Ozaki, I. Okabayashi, T. Kumekawa, N. Nishizawa, S. Marcet, S. Kuroda, and K. Takita: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 19, 192116 (2005).
- [8] D.J. Olego, J.P. Faurie, S. Sivananthan, and P.M. Raccah: *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1172 (1985).
- [9] T. Tanaka, Y. Kume, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa, and A. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L362 (2003).
- [10] H.J. Hovel, A.G. Milnes: *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-16**, 766 (1969).
- [11] H.J. Hovel: Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon University, Pennsylvania (1968).
- [12] H.J. Hovel, and A.G. Milnes: *J. Electrochem. Soc.* **116**, 843 (1969).
- [13] H.J. Hovel: *Appl. Phys. Lett.* **17**, 141 (1970).
- [14] 酒井善雄, 高橋清, 森泉豊栄 (共訳): 「半導体ヘテロ接合, (A.G. ミルネ, and

- D.L. フォイト原著)」、森北出版株式会社 (1974).
- [15] 高橋清：「ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス」，森北出版株式会社 (2006).
- [16] D. Bensahel, M. Dupuy, and J.C. Pfister: *J. Cryst. Growth* **47**, 7272 (1979).
- [17] 西尾光弘：「ZnTe の気相エピタキシャル成長に関する研究」，名古屋大学博士論文，乙第 3020 号 (1986).
- [18] 「II - VI族化合物半導体結晶データブック」，社団法人 日本電子工業振興協会 (1983).
- [19] 越路恵一：「化合物半導体の最新技術 大全集」，株式会社 技術情報協会 (2007).
- [20] S.I. Gheyas, T. Ogata, M. Nishio, and H. Ogata: *Appl. Surf. Sci.* **100/101**, 634 (1996).
- [21] Y. Chen, D. Bagnall, and T. Yao: *Mater. Sci. Eng. B* **75**, 2-3, 190 (2000).
- [22] A. Ueta, and D. Hommel: *Phys. Status Solidi A* **192(1)**, 177 (2002).
- [23] K. Kishino, I. Nomura, Y. Ochiai, and S.-B. Che: *Phys. Status Solidi B* **229 (1/2)**, 991 (2002).
- [24] M. Tonouchi, N. Wada, S. Shikii, M. Hangyo, M. Tani, and K. Saka: *Physica C: Superconductivity* **293**, 1, 82 (1997).
- [25] X. Bi, J.R. East, U. Ravaioli, and G.I. Haddad: *Solid-State Electron.* **50**, 5, 889 (2006).
- [26] M. Dragoman, and D. Dragoman: *Prog. Quantum Electronics* **32**, 1 (2008).
- [27] 斗内政吉：「テラヘルツ技術」第1章/第6章，株式会社オーム社 (2006).
- [28] 中嶋一雄(責任編集)：「シリーズ：結晶成長のダイナミクス3，エピタキシャル成長のメカニズム」，共立出版株式会社 (2002).

- [29] H. Ogawa, and M. Nishio: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 2251 (1981).
- [30] M.S. Jang, S.H. Oh, K.H. Lee, L.H. Bahang, J.C. Choi, K.H. Jeong, H.L. Park, D.C. Choo, D.U. Lee, and T.W. Kim: J. Phys. Chem. Solids **64**, 357 (2003).
- [31] S. Nam, Y.-M. Yu, J. Rhee, B. O, K.-S. Lee, Y.-D. Choi, J.W. Lee, and S. Sakakibara: J. Cryst. Growth **212**, 416 (2000).
- [32] C.M. Roulear, and D.H. Lowndes: Appl. Surf. Sci. **127/129**, 418 (1998).
- [33] B. Stringfellow: “*Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*”, Second Edition, Academic Press (1999).
- [34] H.M. Manasevit: Appl. Phys. Lett. **116**, 1726 (1969).
- [35] Y. Kume, Q. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, and W. Shen: J. Cryst. Growth **298**, 445 (2007).
- [36] Q. Guo, Y. Kume, J. Gu, D. Zhang, T. Tanaka, and M. Nishio: Jpn. J. Appl. Phys, **46**, 7221 (2007).
- [37] Y. Kume, Q. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, and W. Shen: J. Cryst. Growth **298**, 441 (2007).
- [38] 中村哲郎 : 日本国特許公報, 昭 39-17869 (1964).
- [39] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa: Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 2987 (1986).
- [40] K. Furukawa, M. Shimbo, K. Fukuda, and K. Tanzawa: Extended Abstracts 18th (1986 Int.) Conf. Solid State Devices and Materials, Tokyo, 533 (1986).
- [41] T.R. Chung, L. Yang, N. Hosoda, H. Takagi, and T. Suga: Appl. Surf. Sci. **117/118**, 808 (1997).
- [42] W. Wang, A. Lin, and J.D. Phillips: J. Electron. Mater. **37**, 8, 1044 (2008).
- [43] 日本表面科学会編集 : 「表面分析技術選集, X線光電子分光法」, 丸善株式

会社 (1998).

- [44] 日本分光学会 (編集) : 「分光測定入門シリーズ 7, X 線・放射線の分光」,
株式会社講談社 (2009).

第2章 GaAs 基板への MOVPE による ZnTe エピタキシャル成長

2.1 緒言

III-V 族半導体材料である GaAs は導電型の選択自由度が高く、導電率を広汎に制御する為の研究も蓄積されてきた^[1]. このような背景から結晶基板上に各種デバイスとその集積回路を形成するプロセス技術は化合物半導体中で最も先行し、Ge,Si に続いて工業化を果たすことが可能となった. この GaAs をプラットフォームとしてヘテロ接合により ZnTe をはじめとする特徴的な半導体機能材料を一体化させることができれば、多機能化による処理情報能力の高度化だけでなく直接遷移型半導体の利点である光電変換機能のオンチップ化により高速大容量通信の省エネルギー化を図ることも可能となる.

MOVPE を用いて ZnTe 基板の上に ZnTe ホモエピタキシャル成長を行う試みは Ogawa らによって行われてきた^[2]. その後、光照射アシストによる成長速度制御や各種ドーパントの導入プロセスが研究され、着実に成果が蓄積されつつある^[3,4]. 又、ヘテロ接合への試みとして GaAs(100)基板や α -Al₂O₃(0001)基板を下地とした場合の成長条件も探索されてきた^[5,6].

本章では上述の成果を踏まえ、基板製造技術が成熟し、その結晶品質も安定している GaAs(111)基板を下地とした ZnTe ヘテロエピタキシャル成長プロセスを研究対象とする. 研究にあたり使用した MOVPE システムの概要について 2.2 節で詳述し、その動作システムと制御パラメータとの関係を明らかにした上で 2.3 節以降の具体的な実験内容について述べる.

2.2 MOVPE システムの概要

本研究に用いた MOVPE システムは多機能性と多用途性を重視してドーピングプロセスや混晶半導体の試作にも適用できるように複数の原料，ガスラインを備えており加圧から減圧までの幅広い圧力環境下でのエピタキシャル成長が可能である．且つ低温成長を想定した光照射下成長にも対応すべく励起光源の導入ポートも併設されている^[5]．

本システムの構成は有機金属化合物原料の輸送管と気化後の流量制御機能を備えた原料ガスラインシステム系 (Source gas-line system) ，下地基板試料を挿入する為の試料室とロードロックを介して真空絶縁された成長室とから成る成長処理システム系 (Growth chamber system) ，そして反応後の残留ガスとキャリアガスを迅速に排気し除害する機能を有する排気ガスラインシステム系 (Ventilation gas-line system) とから成る．同システム全体の概略図を Fig. 2-1 に示す．原料ガスラインシステム系は半導体構成原料用として 2 系統，不純物ドーパント原料用又は混晶半導体原料用として 1 系統 (2 系統まで拡張可能) から成っている．有機金属化合物原料は常温下ではその多くが液体状態であることから適度な保温管理を施して気化し易い状態で温水槽 (thermostat bath) へ導入され，水素キャリアガスでバブリングすることで原料特有の蒸気圧によって気化した後はガスライン中でその流量を精密に制御しつつ成長室へ輸送される．結晶品質の高いエピタキシャル膜を得る為には水素ガスの純度を極めて高く保つ必要がある．現状のシステムでは 1 次バルブベースで 7N (99.99999%) を基準に管理されている．成長処理システム系において下地基板試料は耐熱基盤プレートに装着された状態で試料室に導入され，試料室と成長室との真空度差圧が解消されたことを確認した後にロードロックを解放して成長室に輸送される．

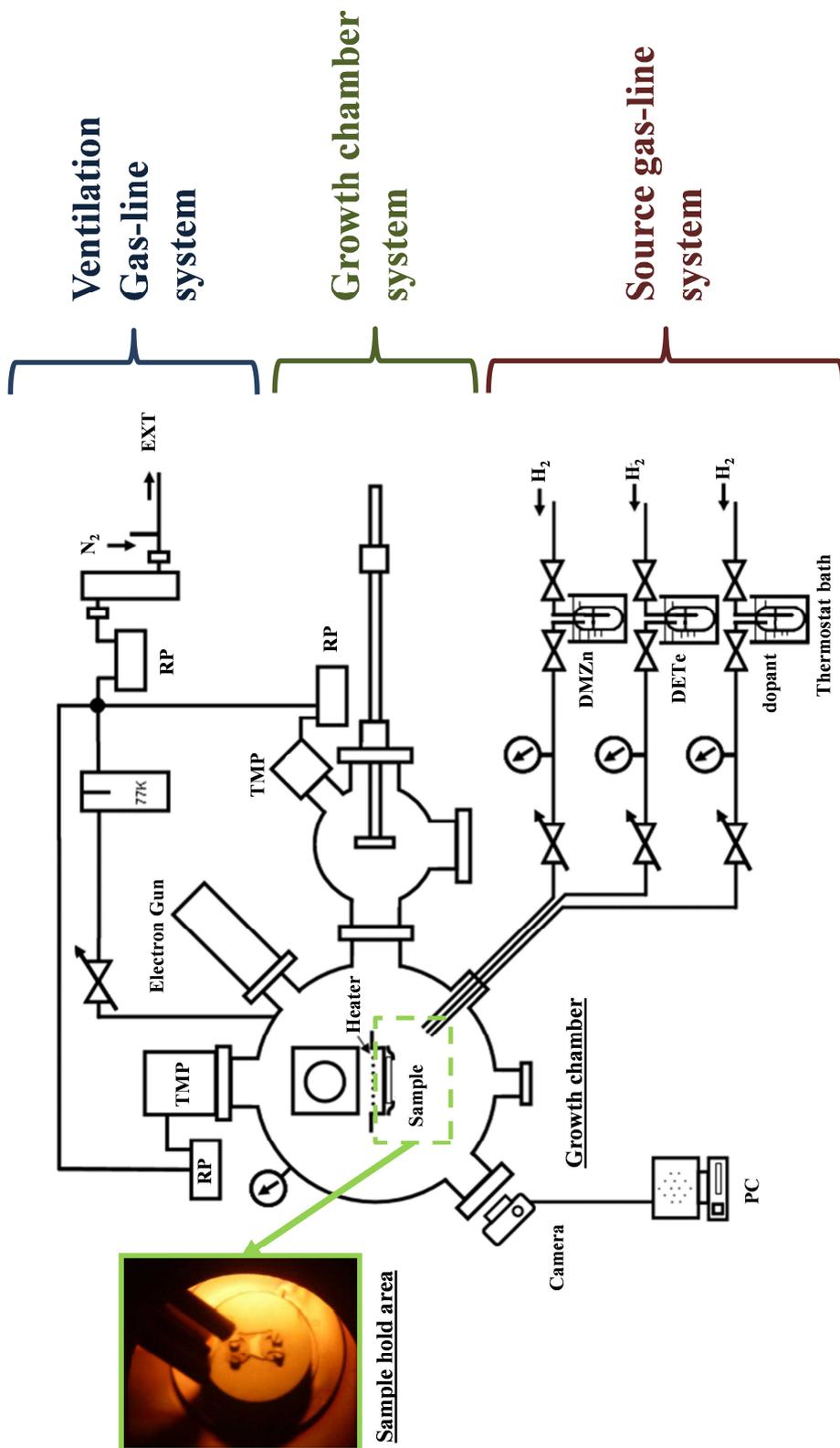


Fig. 2-1-1. MOVPE system.

Fig. 2-1 中の写真は成長室内に装着された耐熱基盤プレートとガスライン最下流にあたるノズルとの位置関係を示したものである。ガスノズルは試料基板の法線方向に対して 60° の傾斜を持つ斜め上方から供給される。これは光励起アシストを想定した入射エリアを確保する為の設計であり、この傾斜によってエピタキシャル成長自体に制限が加えられるものではない。尚、成長室内には反射高速電子線回折機能 (RHEED) が装備されており、エピタキシャル成長時における界面の成長状態をその場観察することが可能である。最後に排気システム系について説明する。有機金属材料は一般に毒性と引火性があり不快感を伴う臭気も有していることから、熱分解して金属を遊離した有機金属材料とその残留物及び水素キャリアガス等は安全に除害処理を施した上で排気する必要がある。本排気システム系ではライン内に各種吸着フィルターを装備して残留成分を固定すると共にトラップを併設することで外気からの汚染物質の侵入やライン内での逆流による成長室の汚染を防止している。又、窒素パージラインを有効に活用することでトラップした残留成分を除害筒へ誘導すると同時に水素キャリアガスの濃度が局所的であれ爆発限界には達しないよう希釈する安全策を講じている。

原料ガスライン系における供給量 W の制御方法について説明する。 W は 2.1 式によって決定される^[5]。

$$W = \frac{P_{Mo} F_{H_2}}{R T_0 (P_t - P_{Mo})} \quad (2.1)$$

W の単位は $\mu\text{mol}/\text{min}$ であり、以下 F_{H_2} はキャリアガスである H_2 の流量 sccm , P_{Mo} は原料有機金属の蒸気圧 Torr, P_t は原料輸送ガスライン最下流のガスノズルにおける圧力 Torr である。又 T_0 は同輸送ガスライン内の温度 K であり通常は原

料が固化しない程度 ($T_0 = \text{約 } 80^\circ\text{C}$) まで保温できるように設定することが可能である。 R は気体定数である。尚, P_{M_0} はボンベ貯蔵時における液体状態での温度 T_{M_0} と原料固有の蒸気圧物性パラメータ A 及び B を用いて 2.2 式により決定される^[5].

$$P_{M_0} = 10^{(A - \frac{B}{T_{M_0}})} \quad (2.2)$$

本研究では ZnTe エピタキシャル膜の有機金属原料としてジメチル亜鉛 (DMZn) とジエチルテルル (DETe) を採用する。 Table 2-1 にこれらの原料における各種物性パラメータを記載する。

Table 2-1. Physical parameters about DMZn and DETe.

Physical parameters	Metalorganic source	
	DMZn	DETe
Molecular formula	Zn-(CH ₃) ₂	Te-(C ₂ H ₅) ₂
Melting temp. (°C)	-42	-28
Boiling temperature (°C)	46	409 ~ 411
Thermal disorption temperature (°C)	150	410
Vapor pressure sub parameters	A	7.81
	B	1560
		7.99
		2093

次に成長室におけるヒーターの設定温度とサンプルの基板温度の関係と補正について述べる。 サンプル保持部分とその周辺はサンプルの着脱操作性, 成長室内の圧力変化に耐える機械的強度, 有機金属ガス雰囲気に対する化学的な耐性を備えた上でヒーターとの間の熱抵抗を可能な限り低減させる必要がある。 サンプルの基板温度は MOVPE 成膜反応を律速する重要なパラメータであるこ

とがその理由であるが、装置固有の設計目的により一定の熱抵抗は存在する。そこで熱伝導性を考慮した材料を選択することにより、ヒーターの設定温度とサンプルの基板温度との関係は単純な比例関係で補正することが可能である。本システムについては常圧下では 2.3 式によって補正できることが判明している^[5]。

$$T_S = 0.67 \times T_p - 43.54 \quad (2.3)$$

同式において、サンプルの基板温度 T_S とヒーターの設定温度 T_p の単位は共に $^{\circ}\text{C}$ である。より一般的に成長室の圧力 V_t を可変とした場合は、2.4 式によって補正できることが減圧環境下 ($V_t < 760\text{Torr}$) で判明している^[5]。

$$T_S = T_p - 0.069 \times V_t - 209.12 \quad (2.4)$$

2.3 実験方法

本章で下地基板として用いた半絶縁性 GaAs(111)B 基板の前処理手順について述べる。同基板を室温下でアセトン及びメタノールに浸漬させ、3~5 分程度超音波洗浄することで脱脂する。次に硫酸、過酸化水素水、純水を 10 : 1 : 2 の容積比で調整したエッチング液を用いて基板表面を酸化することで破碎層を適度に除去し、続いて純水洗浄と吹付乾燥処理後速やかに MOVPE 装置内へ導入する。試料室に導入後、高真空状態 (1.0×10^{-6} Torr 以下) に到達した時点でバルブを解放してサンプルを成長室に移動させ、更に高真空状態 (6.0×10^{-7} Torr 以下) とした上で予備加熱処理を行う。これは高真空状態を保持したままパラメータ (580°C , 30min) の熱処理を行うもので、基板表面の極薄い酸化膜を完全に除去する為である。

予備加熱処理後に行ったエピタキシャル成長での設定条件について主として注目したパラメータはサンプルの基板温度 T_s であり、 $400 \sim 460^\circ\text{C}$ の範囲で 10°C 毎に振り分けた。成長時の圧力はキャリアガス H_2 によって維持されている。尚、本研究での一連の実験では不純物ラインは使用せず、ZnTe エピタキシャル膜はノンドープで成膜する。

$T_s = 440^\circ\text{C}$ における成長時間 (Growth time) と ZnTe エピタキシャル膜の膜厚 (Layer thickness) の関係を Fig. 2-2 に示す。原料ガスが成長室に導入され始めてから基板上で実際に成膜が始まるまで 15 分程度のインキュベーション時間が認められる。これは原料ガスが成長室内に充満した後も尚、基板表面で初期の核成長反応が進行し続けており、安定的に金属蒸気がエピタキシャル反応に供給されるまでに要する時間に相当する。成長が開始され始めると膜厚は一定の速度で成長し、少なくとも $6\mu\text{m}$ 程度の厚さに到るまで膜厚は成長時間に比例

する関係にあることがわかる。

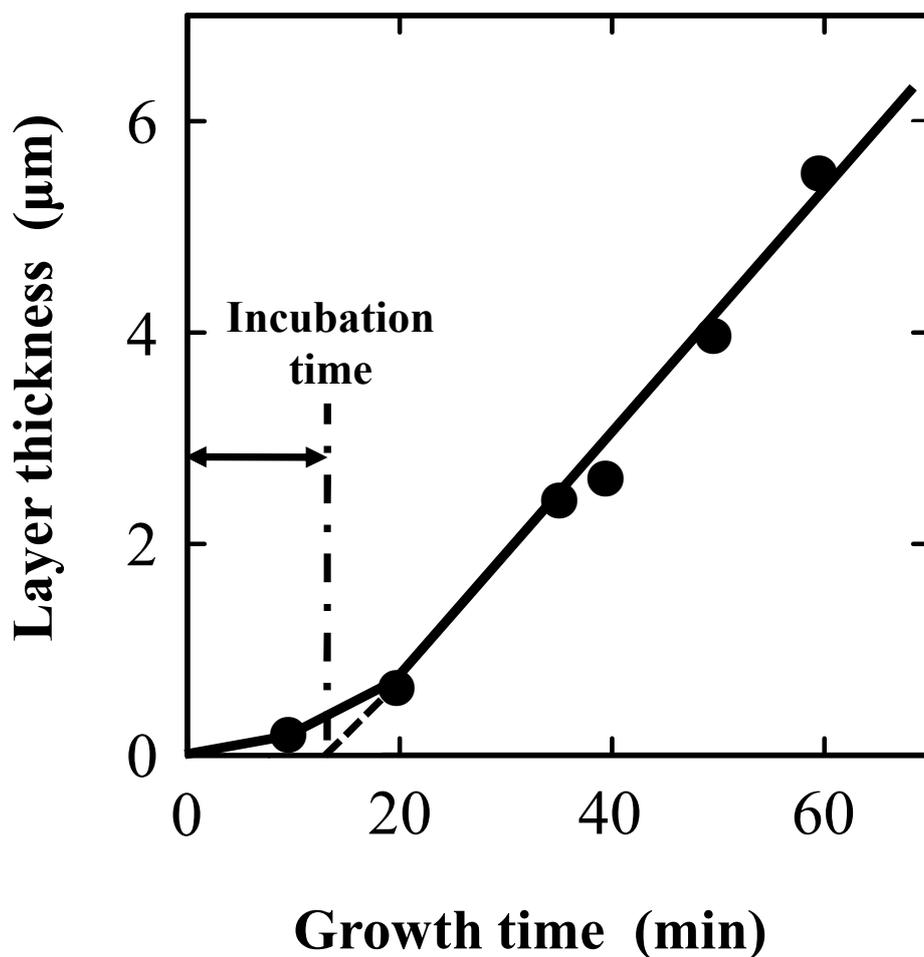


Fig. 2-2. The dependence of ZnTe layer thickness on growth time at substrate temperature = 440°C.

Fig. 2-3はZnTeエピタキシャル膜の成長速度 R_G をサンプルの基板温度 T_S に対するアレニウスプロット (Arrhenius plot) として表したものである。 $T_S \leq 420^\circ\text{C}$

の領域では T_s の増加に伴って R_G が向上する傾向が認められる。これは表面反応律速領域と呼ばれ、2-5 式で表される^[5]。

$$R_G = F_f e^{\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)} \quad (2.5)$$

この式で E_a は活性化エネルギー (Activation energy, kcal/mol) , R は気体定数, F_f は頻度因子 (Frequency factor) であり, T_s に依存しない係数である。フィッティング解析により $E_a = 31.04 \text{ kcal/mol}$ であることが判明した。この値はホモ (ZnTe/ZnTe)^[7] 及びヘテロ {(ZnTe/Si)^[8], (ZnTe/GaAs(100))^[9]} エピタキシャル成長で得られた値と同程度である。従って、表面反応律速領域ではエピタキシャル成膜反応に寄与できる金属イオンの量が T_s によって律速されている状態であることが分かる。一方、 T_s が 420°C より高い領域 ($T_s > 420^\circ\text{C}$) では $R_G = 5 \mu\text{m/h}$ で一定となり T_s に依存しない傾向を示す。これは原料供給律速領域と呼ばれ、基板表面近傍を金属イオンが拡散して反応し、エピタキシャル膜が形成される過程で個々の金属イオンは反応に十分なエネルギーを有していることから、その供給量 W が成長速度 R_G を律速しているものと考えられる。

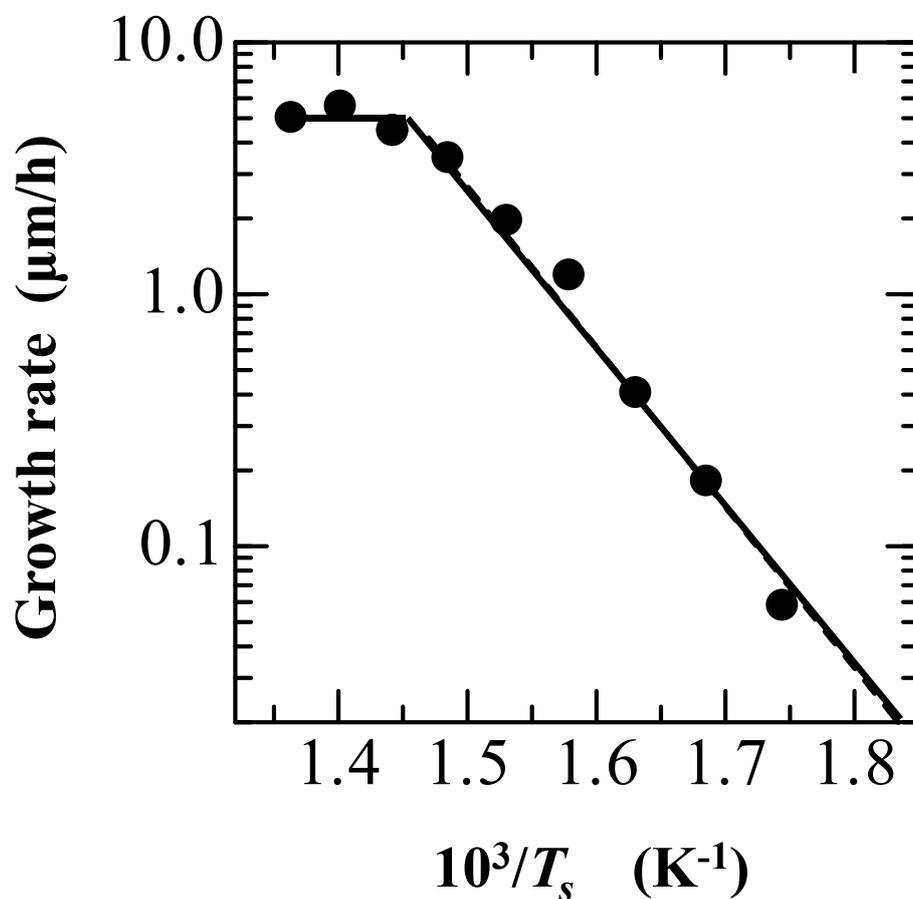


Fig.2-3. The dependence of growth rate of ZnTe layers on substrate temperature.

以上検証した以外にも多くのパラメータについて MOVPE の成長を律速する条件や安定なエピタキシャル成長過程を再現する為に留意すべき事項が明らかにされてきた^[3-5]. 本研究ではこれらの成果を前提として Table 2-2 に示したパラメータセットを基本的な成膜条件と定める.

Table 2-2. ZnTe epitaxial growth condition on GaAs(111) substrate.

Substrate material	GaAs(111)
Metal organic source	DMZn DETe
Carrier gas	H ₂
Total gas supply (F_{H_2})	150sccm
Metal organic gas supply (W)	DMZn : 15 μ mol/min DETe : 15 μ mol/min
Growth pressure (P_t)	760Torr (atmospheric pressure)
Substrate temperature (T_s)	400, 410, 420, 430, 440, 450, 460 $^{\circ}$ C

このようにして試作された ZnTe エピタキシャル膜は結晶性、光学特性及び電気特性等様々な視点から評価する必要がある。以下、測定評価項目毎にその内容を述べる。

X 線回折法(XRD)は結晶中に入射した X 線が結晶格子と干渉してブラッグ反射を起こす効果を利用してエピタキシャル膜の配向性を評価することが可能な分析法である。X 線ロックンクカーブ(XRC)は $\Delta\omega$ の角度スキャンに対するブラッグ反射強度スペクトルを評価するもので、XRD により配向性が判明したエピタキシャル膜中の対象とする面方位に対してその結晶性の程度を分析することが可能である。本研究では PANalytical 社製、X'Pert MPD を使用した。

電子顕微鏡 (SEM) は最も広範に用いられる微細構造の観察分析方法であり、EDX 等の蛍光元素定量分析ツールを併設している。本研究では Philips 社製、XL 30 を使用した。

原子間力顕微鏡(AFM)はカンチレバーと呼ばれる微小な探針と試料表面間に働く原子間力 (斥力又は引力) を検出し、その力のバランスが一定になるよう

に走査することで試料表面の微細な凸凹形状を知ることが可能である。本研究においては硬質な材料を対象とすることから斥力領域で動作するコンタクトモードを採用し、 $10\sim 30\mu\text{m}^2$ のエリアを走査してそのモフォロジー像を得ると共に表面粗度 *RMS* を算出することで定量化を試みた。本研究では Bruker 社製、MultiMode 8 を使用した。

フォトルミネッセンス(PL)は非接触で試料のバンドギャップエネルギーをはじめ不純物や欠陥によって発生する中間準位のエネルギー状態について高感度に評価することが可能な光学的手法である。一定のエネルギーを持つ光が試料中に入射すると電子が励起されると同時に空孔が発生し、両者は静電引力によって束縛状態となる。これを励起子(Exciton)と称する。特に励起子としての波動関数が格子定数を超える広がりを持つモット・ワニエ励起子(Mott Wannier exciton)が再結合によって光子(ルミネッセンス光)を放出する現象はバンド構造をはじめ不純物、欠陥、歪み等の影響を強く受けることによりそのエネルギーが敏感に変動する。この関係を利用して入射光のエネルギーを順次スキャンしながら試料中より放出されるルミネッセンス光を観測することで結晶中の電子状態を評価できる。本研究では堀場製作所製、HR800 UV を使用した。

可視光領域の光(400~800nm)が結晶中に入射すると、結晶を構成する分子の固有振動によって波長が変調された状態で散乱されるモードが発生する。これはラマン散乱(Raman scattering)と言われ、1928年 C.V.Raman 博士によって発見された効果である。この波長変調は結晶分子の振動モードによって固有であることから、レーザー等のコヒーレントな単色光をプローブとして結晶中に入射し、ラマン散乱光を分光解析することで組成分析や結晶構造についての情報を得ることができる。本研究には分光領域のプローブ領域を数 μm 径レベルまで極小化できる顕微ラマン装置として堀場製作所製、HR800 UV を使用した。

2.4 ZnTe エピタキシャル膜の結晶性に関する基板温度依存性評価

GaAs(111)基板をサンプルとして MOVPE による ZnTe ヘテロエピタキシャル成長を行い、その結晶性について各種の評価解析を行った。主な成長条件と振分けパラメータの内容は前節の Table 2-2 に示した通りである。Fig. 2-4 は XRD スペクトルをまとめたものである。

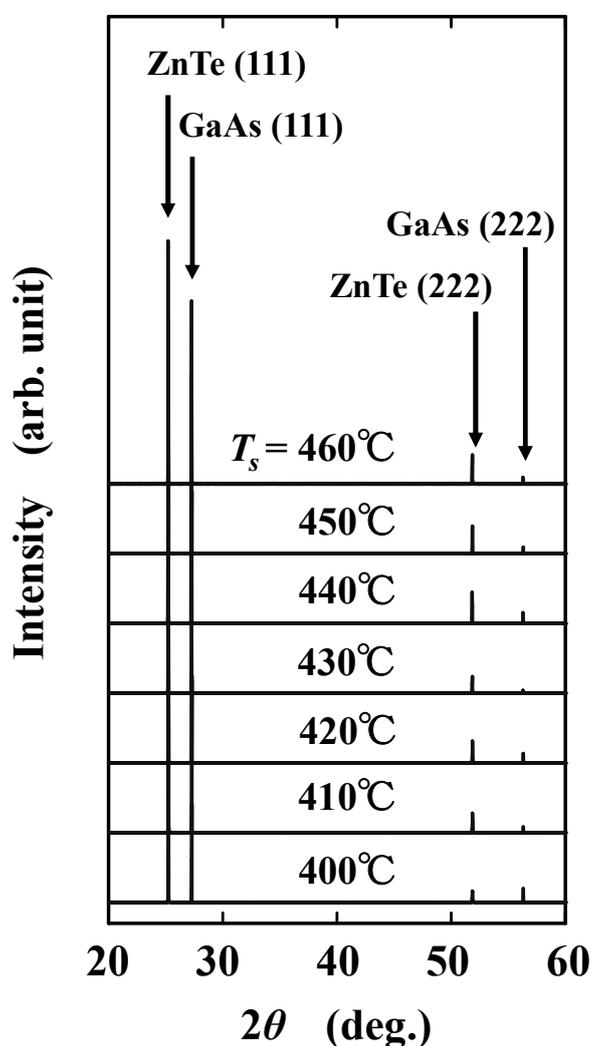


Fig. 2-4. XRD patterns of the ZnTe layers on (111) GaAs substrates grown at different substrate temperature.

今回試作された一連のサンプル ($T_S = 400 \sim 460^\circ\text{C}$, $\Delta T_S = 10^\circ\text{C}$ ステップ) 全てについて $2\theta = 25.3, 51.9^\circ$ でピークが認められた。これは各々 ZnTe の面方位(111), (222)に相当するものとしてブラッグの反射式から予想された値と一致する。又, GaAs の面方位(111), (222)に相当するピークも同時に認められる。これは今回用いた X線回折装置の特性 X線源が Cu-K α 1 線 (8.048keV, 0.15405nm) を採用していることから, ZnTe エピタキシャル膜厚 (約 3 μm) を透過して下地基板である GaAs(111)基板の結晶性を反映したものである。以上の結果から(111)を基本的な面方位とした ZnTe 結晶膜の配向性が確認された。

次に ZnTe(222)ピークを対象としてその結晶性について XRC による評価を行った。結果を Fig. 2-5 に示す。

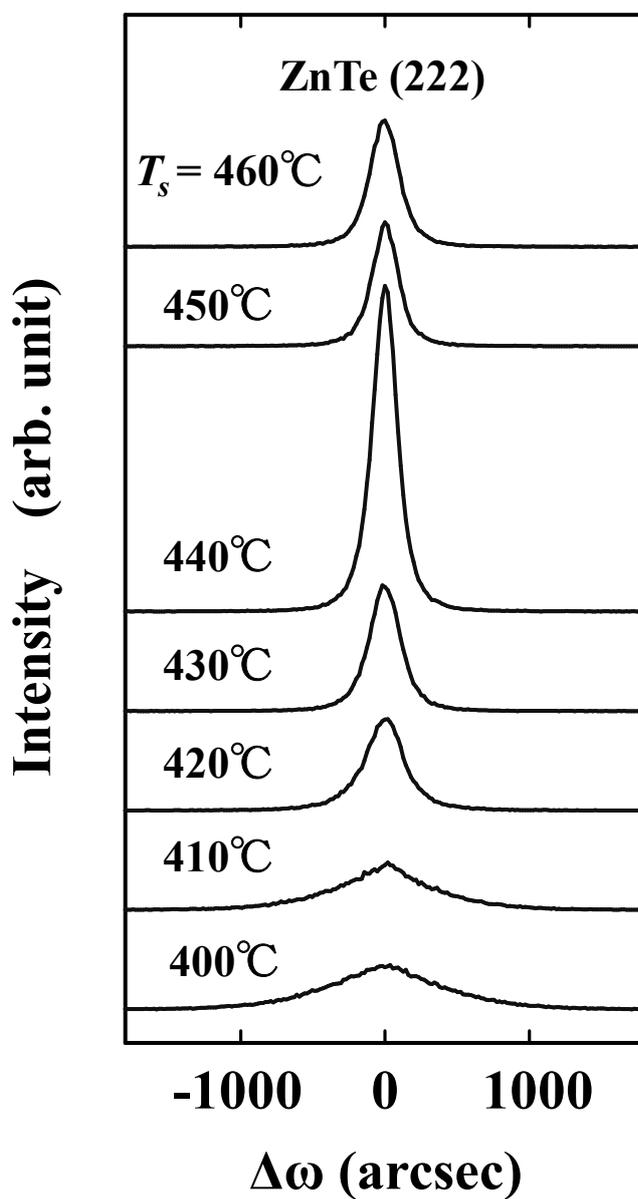


Fig. 2-5. XRCs for (222) reflection from ZnTe layers grown at different substrate temperatures.

T_s が 400°C から上昇するに従ってシグナル強度は増加し、440°C で最大となった後減少する傾向が認められる。更に各ピークの半値幅 FWHM について T_s に対する依存性を解析した結果として Fig. 2-6 を示す。XRC での結果と同様、 $T_s = 440^\circ\text{C}$ の時に FWHM は最小値 (約 201 arcsec) となることが判明した。

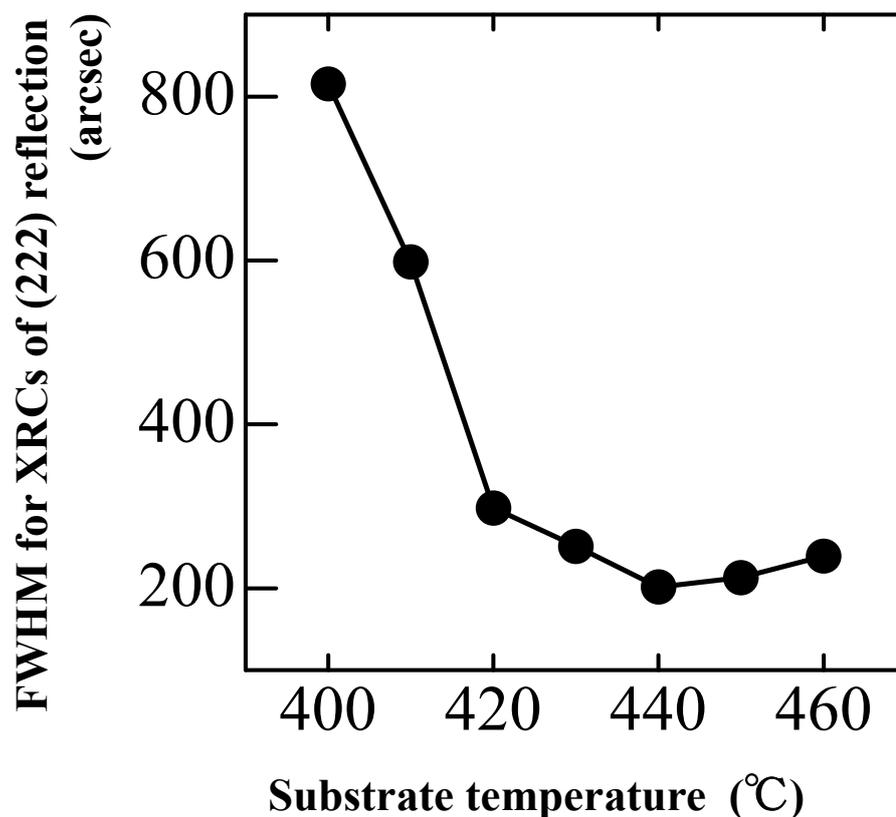


Fig.2-6. The dependence of FWHM of XRCs for (222) reflection from ZnTe layers on substrate temperature.

次にラマン分光による評価について検討する。先行研究として Camacho らは MBE によって作製した ZnTe/GaAs 構造について Ar レーザーによるラマン分光測定を行い、LO 及び TO ピークの存在を見出した旨が報告されている^[10]。本研

究における評価は He-Cd レーザー(325nm)を採用し常温環境下で行った. 結果を Fig. 2-7 に示す. 全サンプルにおいて約 206cm^{-1} , 約 410cm^{-1} の領域でピークが認められた. 前者は縦型光学(LO)フォノンピークであり, 後者は縦型光学(2LO)フォノンピークである. 又、微弱なシグナルが約 176cm^{-1} に存在することが判明した. これは横型光学(TO)フォノンピークに相当する.

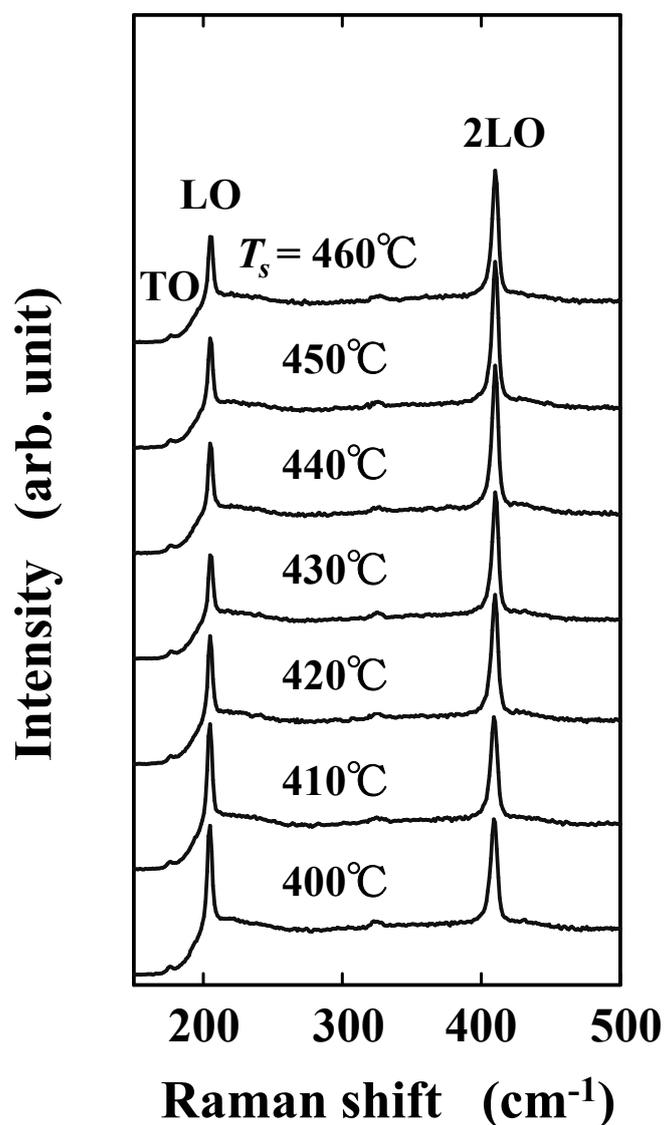


Fig. 2-7. Raman spectra of ZnTe layers grown at different substrate temperatures.

2LO フォノンピークに関してその FWHM を解析した結果を Fig. 2-8 に示す。 T_s が 400°C から上昇するに従って FWHM は減少し、 $T_s = 440^\circ\text{C}$ の時に最小値 (4.28cm^{-1}) となることが判明した。

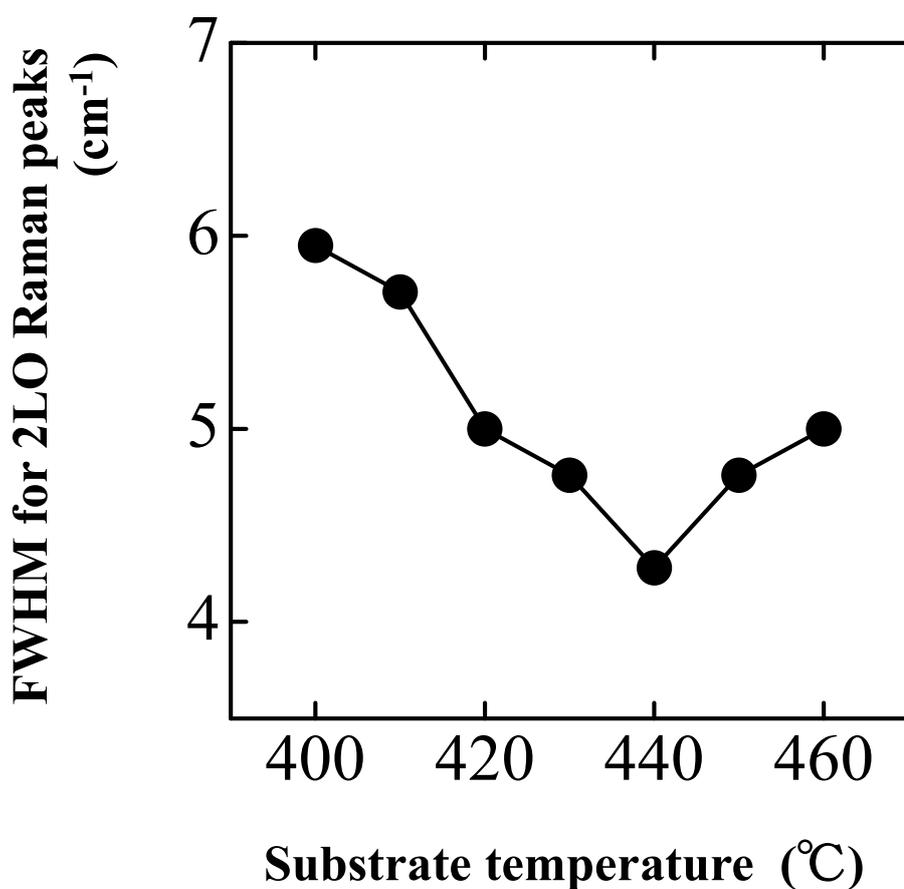


Fig. 2-8. The dependence of FWHM for 2LO Raman peaks of ZnTe layers on different substrate temperatures.

尚, 2LO フォノンピークを詳細に観察すると T_s の上昇に従って僅かではあるがラマンシフト量に変化する傾向が認められた。Fig. 2-9 にその結果を示す。 T_s が

430°C以上の領域ではラマンシフト量が 410.1cm^{-1} まで増加した後、460°Cまでは一定値を維持していることがわかる。同 Fig. 2-9 中に併記された点線は ZnTe バルク結晶で測定された平均値($N=5$)である。 $T_s = 420^\circ\text{C}$ を境界として高温側では ZnTe エピタキシャル膜のラマンシフト量は ZnTe バルク結晶の値に近づく傾向を示すのがわかる。

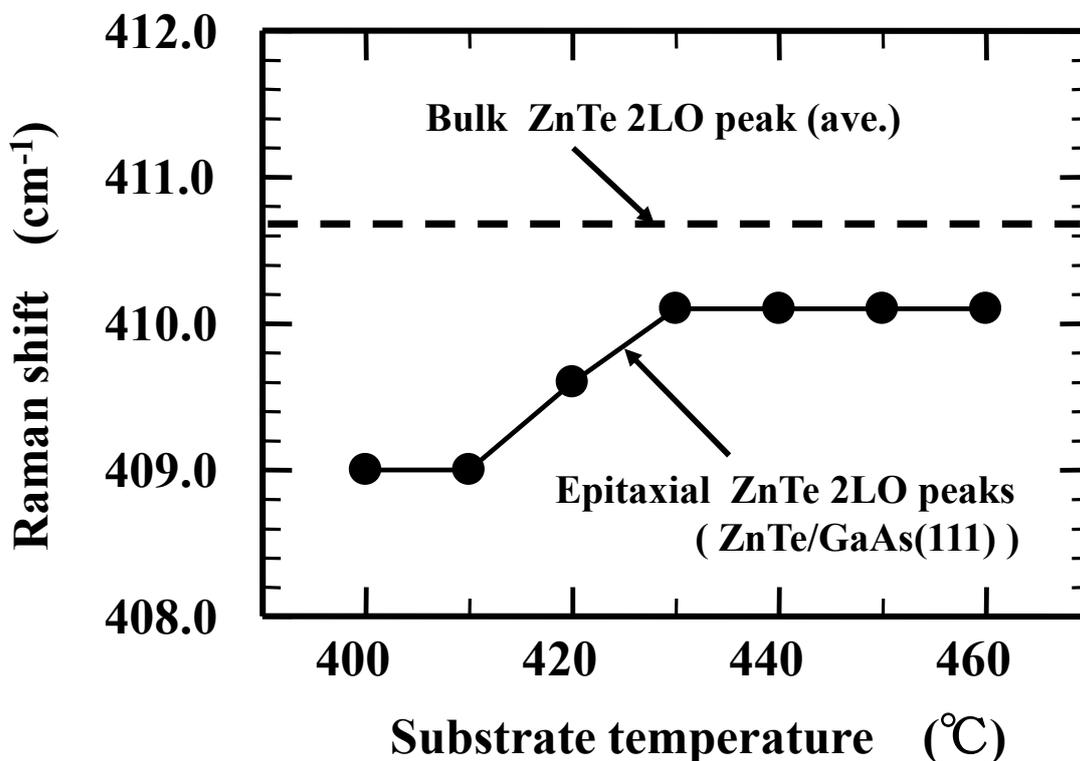


Fig. 2-9. The dependence of 2LO phonon peak of Raman shift on substrate temperature.

Fig. 2-10 に PL スペクトルの結果を示す。測定は室温下で行い、その波長帯域は 500~800nm である。全サンプルにおいて約 550nm 付近に発光ピークが認められた。これはエネルギー値に換算して約 2.26eV である。室温下において PL 測定時の入射光によって発生した励起子は瞬時に消滅しており、アクセプタ準

位は十分にイオン化されていることから、同ピークは ZnTe エピタキシャル膜のバンド端発光を反映したものであると考えられる。

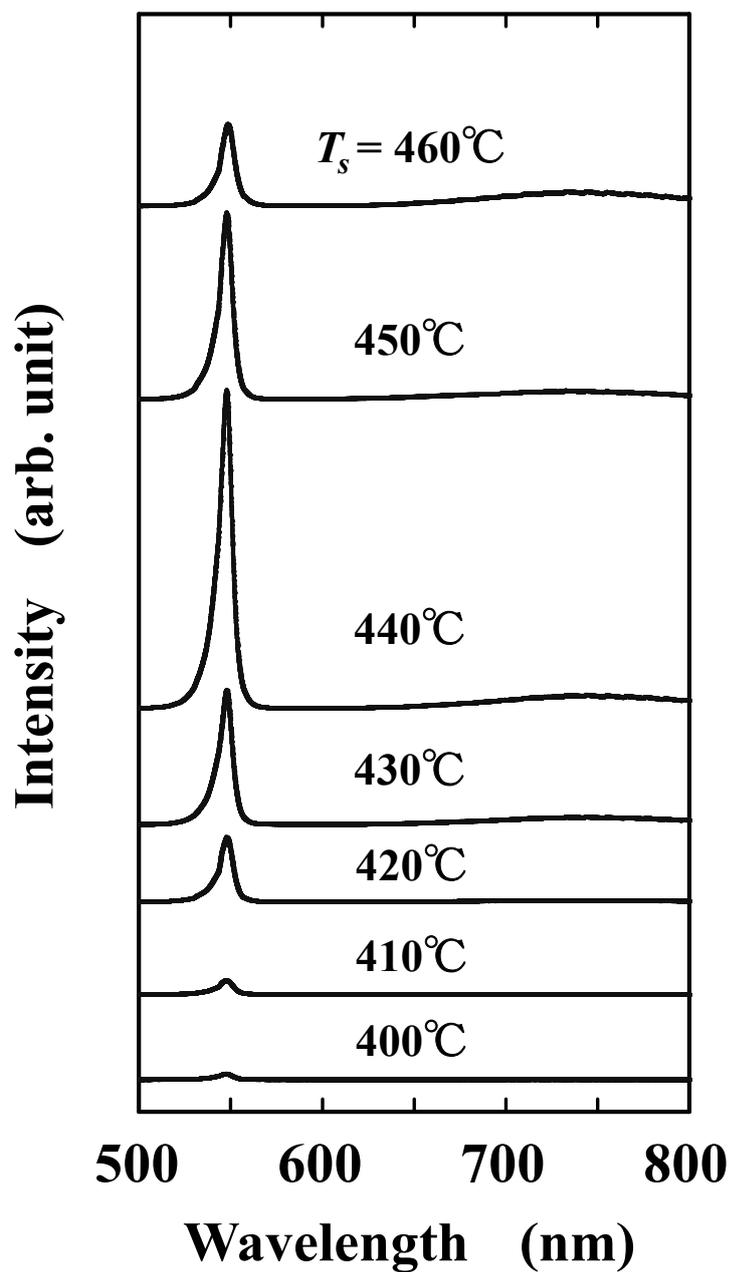


Fig. 2-10. PL spectra of ZnTe layers grown at different substrate temperatures.

XRC やラマン分光の結果と同様, PL スペクトルも T_S の上昇に伴ってその強度は増加し, 440°Cで極大となる. Fig. 2-11 にてその FWHM の変化を解析したところ, $T_S=440^\circ\text{C}$ で極小値(8.4nm)を示すことが分かった. 以上, XRD, XRC, ラマン分光及び PL による結晶性の解析を行った結果から, 全ての評価方法において $T_S=440^\circ\text{C}$ で ZnTe エピタキシャル膜の結晶性が最も良好であるとの結果を得た.

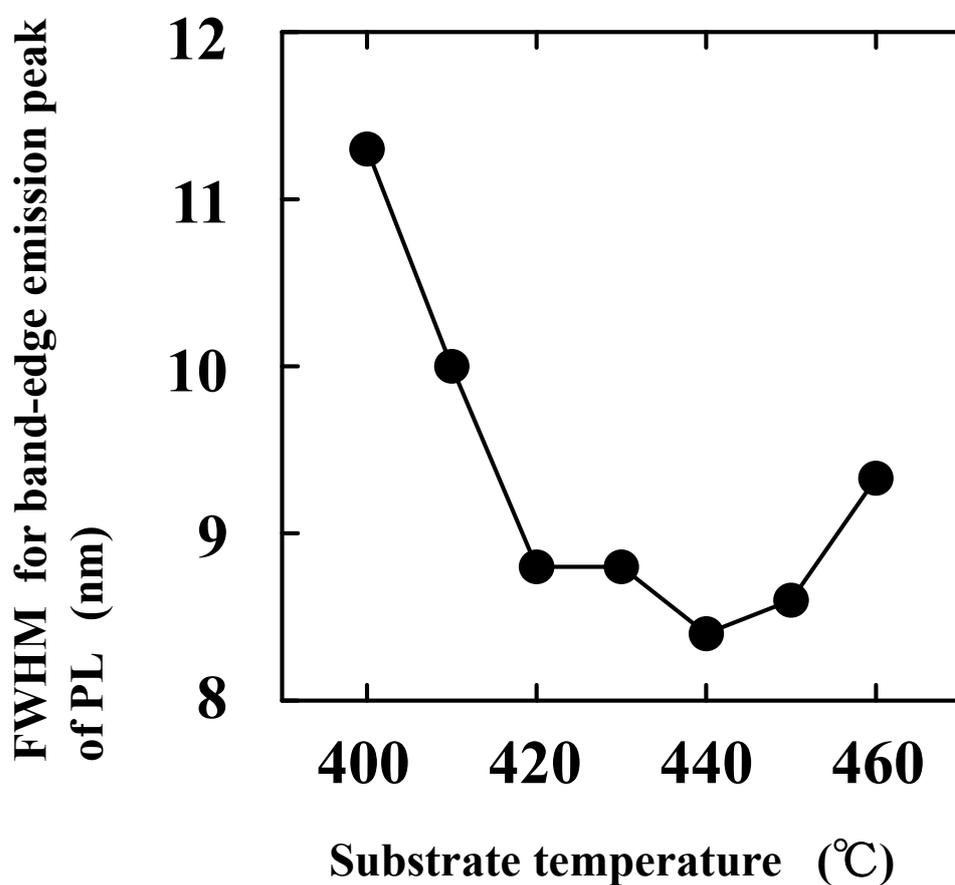


Fig. 2-11. The dependence of FWHM for band-edge emission peak of PL on substrate temperature.

AFM で測定された ZnTe 表面における RMS の T_s 依存性を Fig. 2-12 に示す。スキャンエリアの大きさは $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ である。

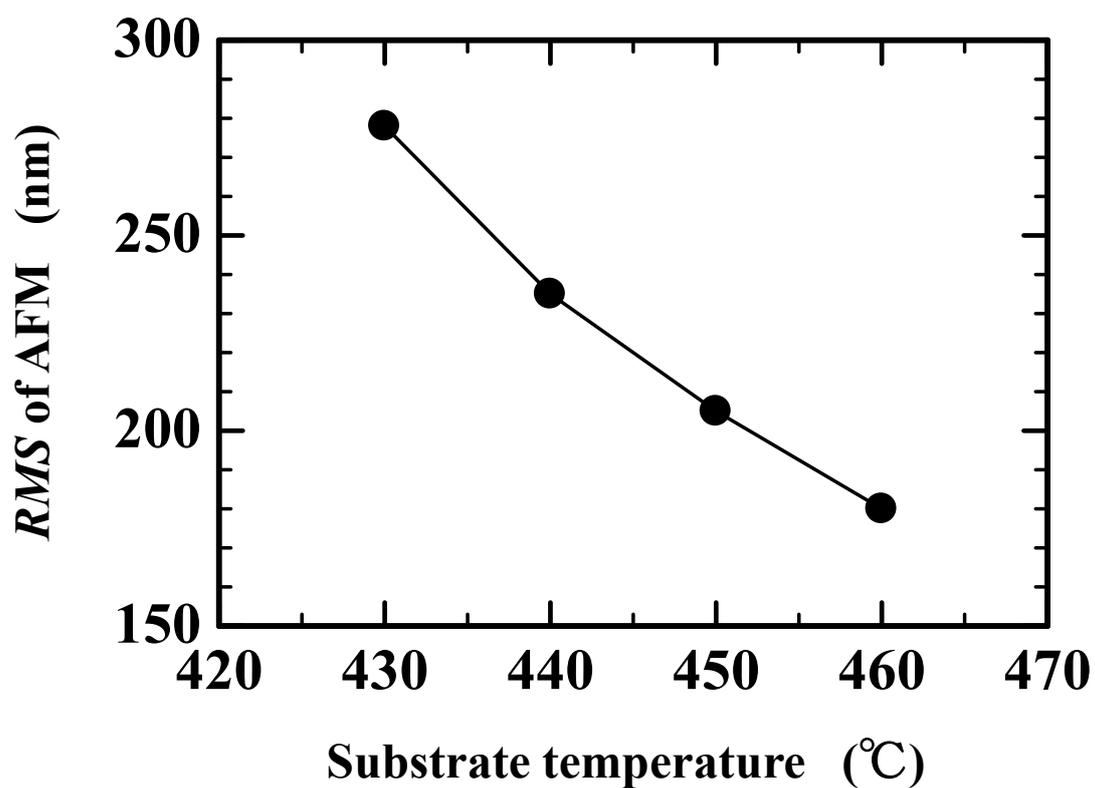


Fig. 2-12. The relationship between RMS and substrate temperature.

T_s の上昇に伴って RMS は徐々に低下する傾向を示しており、 440°C で RMS は 235nm であった。

2.5 シンクロトロン光を用いたバンドオフセット評価

ヘテロ接合界面におけるバンドオフセット構造を知ることは非常に重要である。ヘテロ接合デバイスのキャリア（電子，ホール）にとってエネルギー障壁の高さはデバイス動作を決定する上で本質的なパラメータであることによる。先行研究として GaAs(211)B 基板上に ZnTe エピタキシャル膜を成長させたヘテロ構造について従来の X 線光電子分光法(XPS)による解析が試みられた^[11]。しかしながら GaAs/AlAs や CdTe/HgTe ヘテロ構造について基板の面方位がバンドオフセット構造に与える影響の程度が理論及び実験の両面から議論されてきた先行研究^[12]の経緯に比較して課題が残されているのが現状である。そこで本研究において GaAs(111)基板の上に ZnTe エピタキシャル膜を成長させることで基板面方位がバンドオフセット構造に与える影響を明らかにすると共に、X 線源としてシンクロトロン放射光を用いることで測定データの信頼性向上を図った。本実験に用いたサンプルは GaAs(111)基板の上に MOVPE で ZnTe エピタキシャル膜を 100nm の厚さで形成したものである。基板温度は $T_S=440^\circ\text{C}$ であり、他の成膜条件は Table 2-2 に準拠する。シンクロトロン放射光による光電子分光法は九州シンクロトロン光研究センターの BL13 ラインを用いた^[13]。

ZnTe(111)/GaAs(111)ヘテロ接合において、Zn 3*d* と Ga 3*d* の電子軌道エネルギーを各々基準としてフェルミエネルギー準位 E_F との相対的なエネルギー関係を明らかにすることによってオフセット構造を知ることが可能である。価電子帯のオフセットエネルギー幅を ΔE_V (VBO) とすると

$$\Delta E_V = \Delta E_{CL} + (E_{VBM}^{\text{ZnTe}} - E_{\text{Zn}3d}^{\text{ZnTe}}) - (E_{VBM}^{\text{GaAs}} - E_{\text{Ga}3d}^{\text{GaAs}}) \quad (2.6)$$

で表すことができる。

ここで ΔE_{CL} は Zn 3d と Ga 3d 電子軌道の束縛エネルギーの差に相当し、

$(E_{VBM}^{ZnTe} - E_{Zn3d}^{ZnTe})$ と $(E_{VBM}^{GaAs} - E_{Ga3d}^{GaAs})$ は Zn 3d 軌道と Ga 3d 軌道から見た価電子帯の最高エネルギー準位に相当する。以下、測定結果について述べる。

Fig. 2-13 は GaAs(111)基板における価電子帯からの光電子スペクトルを表したものであり、その立ち上がりから最高エネルギー準位(VBM)は 0.16eV であることがわかる。

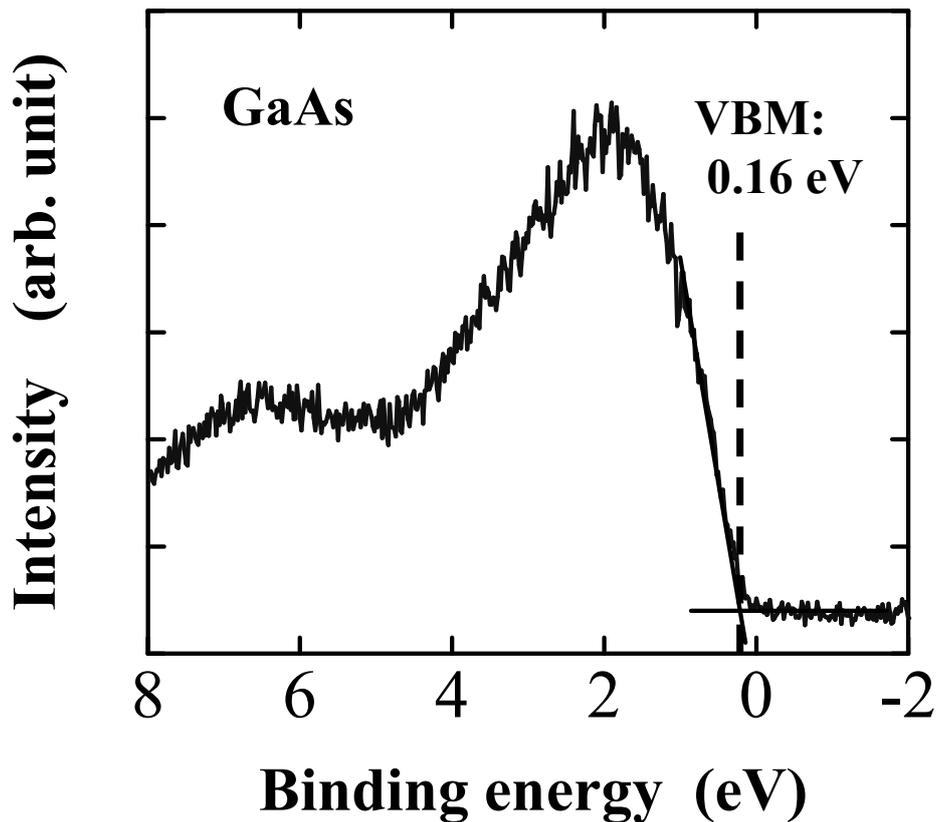


Fig. 2-13. Valence band photoemission spectrum of GaAs substrate.

Fig. 2-14 は GaAs(111)基板における Ga 3*d* 電子軌道エネルギーレベルを評価したものであり、19.00eV であることが判明した。

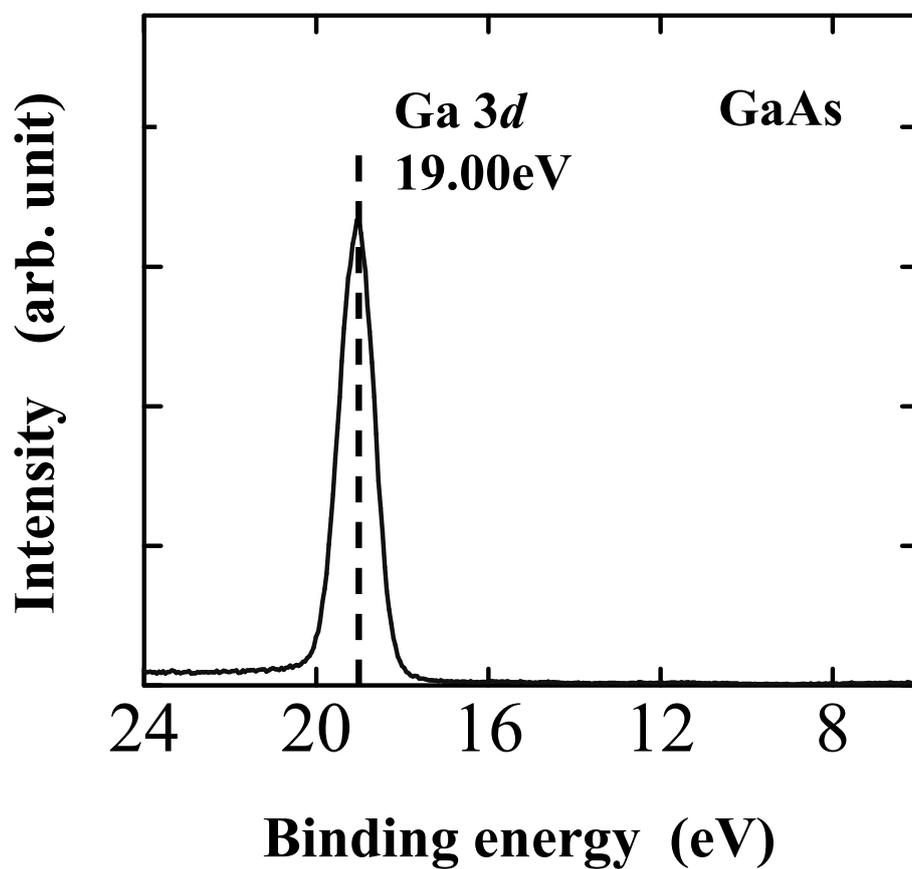


Fig. 2-14. Ga 3*d* photoemission spectrum of GaAs substrate.

次に ZnTe エピタキシャル膜を厚さ 100nm で成膜したサンプルについて測定した。Fig. 2-15 からは ZnTe 膜における価電子帯の最高エネルギー(VBM)として 0.53eV が、同様に Fig. 2-16 からは ZnTe 膜における Zn 3d 電子軌道エネルギーレベルとして 10.15eV が各々判明した。

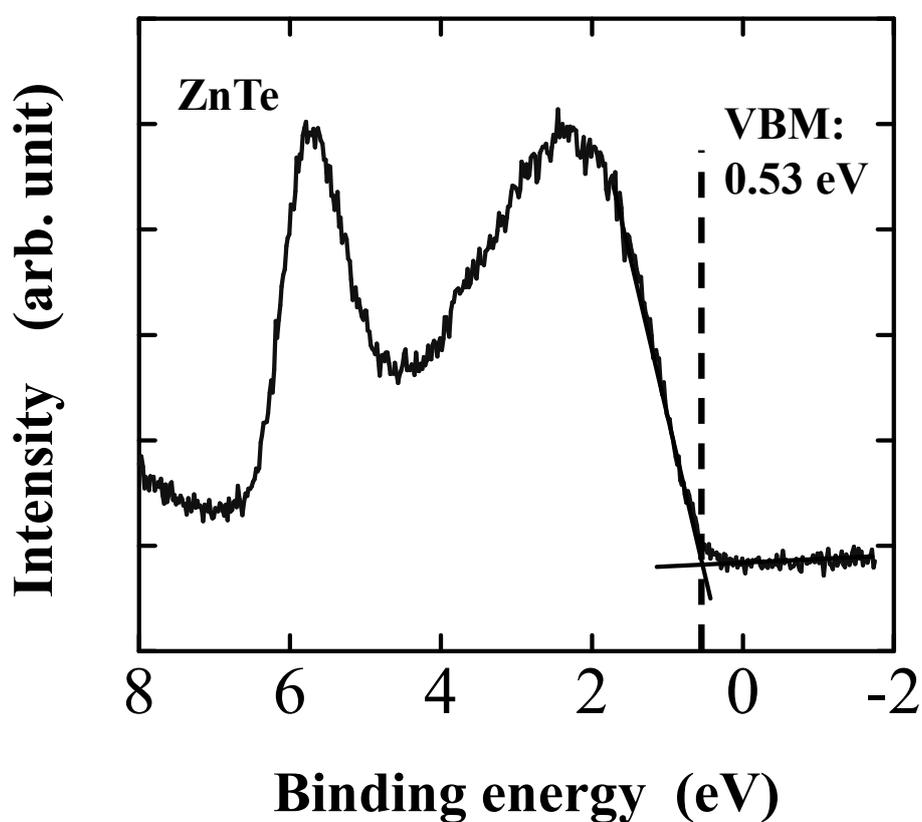


Fig. 2-15. Valence band photoemission spectrum of 100nm thick ZnTe film.

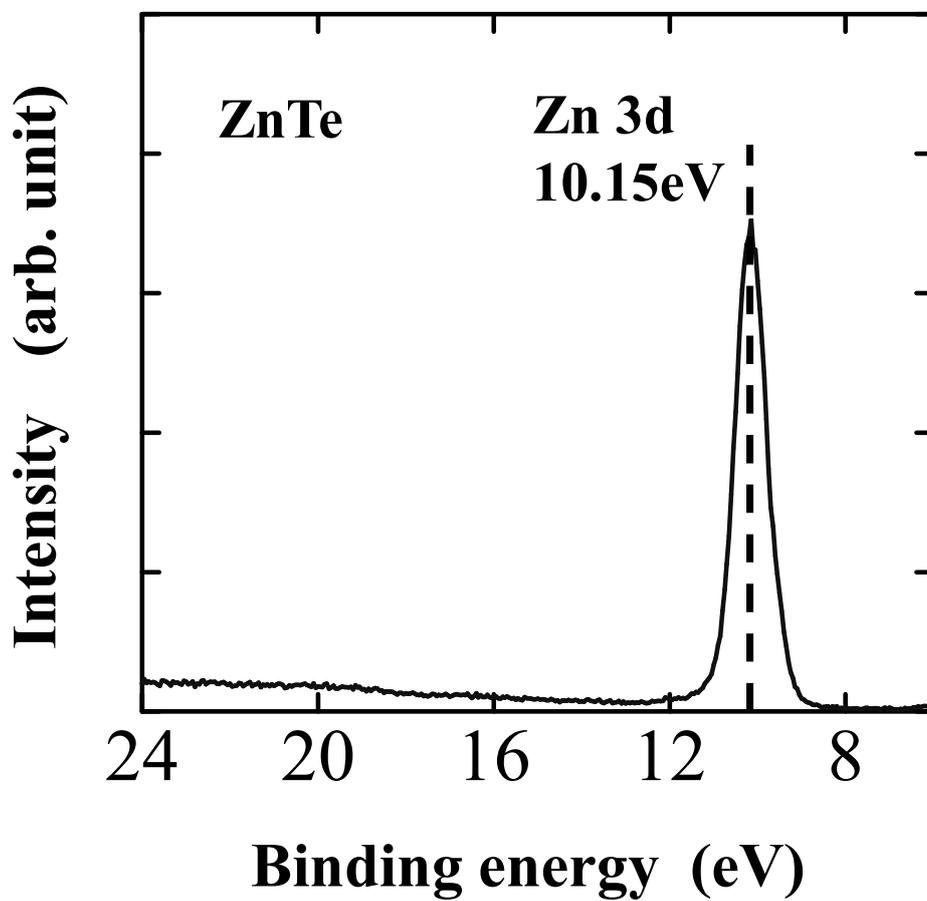


Fig. 2-16. Zn 3d photoemission spectrum of 100nm thick ZnTe film.

Fig. 2-17 は Zn 3*d* と Ga 3*d* 電子軌道エネルギーレベルについてサンプル最表面の状態を変えて測定したものである. (a)は ZnTe エピタキシャル膜内, (b)は界面に近い ZnTe エピタキシャル膜内, (c)は界面相当箇所であり, 各々Ne⁺イオンスパッタリングを用いてエピタキシャル膜をエッチングしながら評価した.

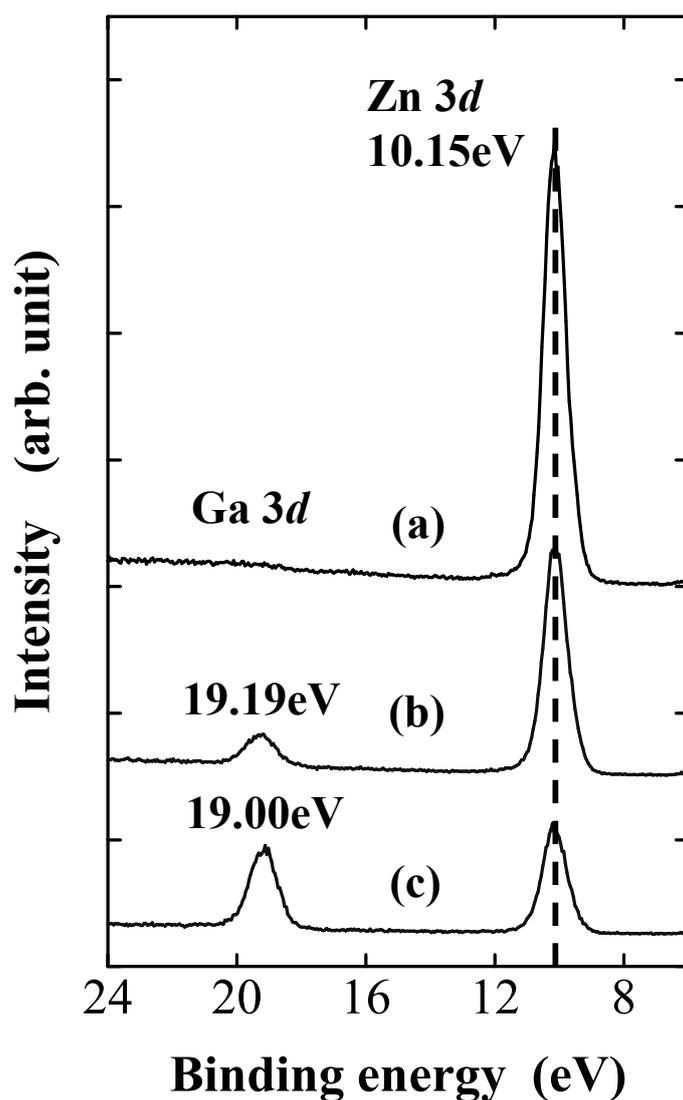


Fig. 2-17. Zn 3*d* and Ga 3*d* photoemission spectra observed from (a) ZnTe layer, (b) near ZnTe/GaAs interface, and (c) ZnTe/GaAs interface obtained by changing ion sputtering time.

Ga 3d 電子軌道エネルギーレベルのピーク値はバルク状態に比べてヘテロ接合界面にある時, 0.19eV 高エネルギー側にシフトすることがわかった. しかし Zn 3d 電子軌道についてはそのようなシフトは認められなかった. この結果を 2.6 式に代入すると, $\Delta E_V = 0.18\text{eV}$ を得ることができる.

一方, 伝導帯のオフセットエネルギー幅 ΔE_C は

$$\Delta E_C = (E_g^{\text{ZnTe}} - E_g^{\text{GaAs}}) - (\Delta E_V) \quad (2.7)$$

で表すことができる. $E_g^{\text{ZnTe}} = 2.26\text{eV}$, $E_g^{\text{GaAs}} = 1.42\text{eV}$ であることから 2.7 式により $\Delta E_C = 0.66\text{eV}$ と求めることができる.

以上の結果をエネルギーバンド図で表すと Fig. 2-18 となる。ZnTe(111)/GaAs(111)ヘテロ接合界面は Type-I のエネルギーバンド構造を持つことが判明した。

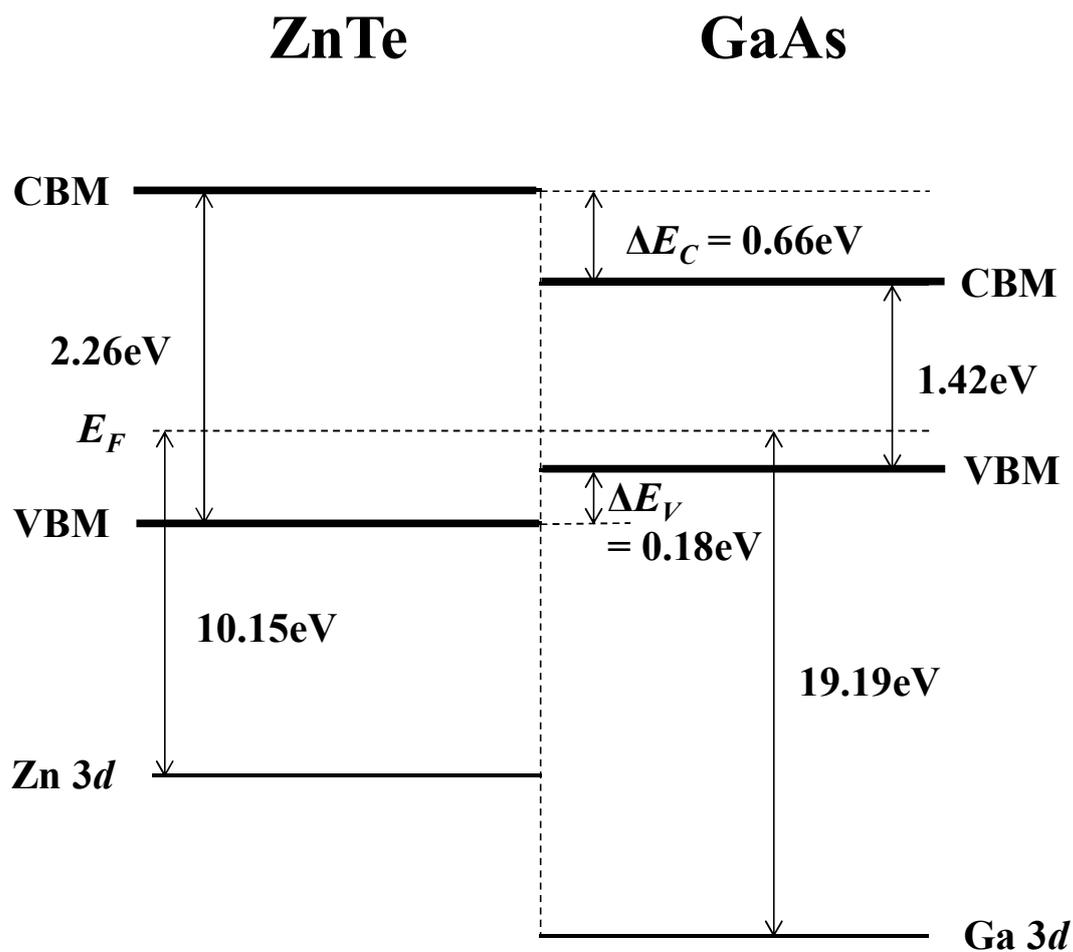


Fig. 2-18. Schematic band alignment diagram of ZnTe/GaAs heterojunction. CBM refers to conduction band minimum.

2.6 結言

本章において GaAs(111)B 基板上に MOVPE を用いて ZnTe エピタキシャル成長を行い、その成膜条件と成膜状態について議論したところ以下の結論が得られた。

- (1) DMZn と DETe を原料として用いた MOVPE 成膜システムにおいて、その成膜モードは基板温度 $T_s = 420^\circ\text{C}$ を境として低温側では表面反応律速領域に、高温側では原料供給律速領域に分かれる。
- (2) GaAs(111)B 基板上に基板温度 T_s をパラメータとして ZnTe エピタキシャル膜を成膜したところ、多くの評価方法 (XRD, XRC, Raman, PL) が一致して $T_s = 440^\circ\text{C}$ において良好な結晶性が得られることを示唆した。
- (3) シンクロトロン光による光電子分光法を用いてバンドオフセットを評価した。 $\Delta E_V = 0.18\text{eV}$, $\Delta E_C = 0.66\text{eV}$ の結果を得ることができ、ZnTe(111)/GaAs(111)ヘテロ接合のエネルギーバンド構造は Type-I であることが判明した。

参考文献

- [1] S.M. Sze: “Physics of Semiconductor Devices”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1981).
- [2] H. Ogawa and M. Nishio: J. Appl. Phys. **64**, 6750 (1988).
- [3] 池尻誠: 「有機金属気相成長法による ZnTe の低温エピタキシャル成長とその評価に関する論文」, 佐賀大学博士論文, 乙第7号 (1997).
- [4] 林田和樹: 「有機金属気相成長法による ZnTe のホモエピタキシャル成長と不純物ドーピングに関する研究」, 佐賀大学博士論文, 甲第208号 (2003).
- [5] 久米佑介: 「有機金属気相成長法による ZnTe のヘテロエピタキシャル成長に関する研究」, 佐賀大学博士論文, 甲第352号 (2008).
- [6] J.T. Hall, and A.O. Koskinen (Editors): “Light-Emitting Diodes and Optoelectronics”, Chapter 6, Nova Science Publishers, Inc. New York (2012).
- [7] H. Ogawa, M. Nishio, M. Ikejiri and H. Tuboi: Appl. Phys. Lett. **58**, 2384 (1991).
- [8] W. Wang and I. Bhat: Mater. Chem. Phys. **51**, 80 (1997).
- [9] Y. Kume, Q. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, and W. Shen: J. Cryst. Growth **298**, 445 (2007).
- [10] J. Camacho, A. Cantarero, I. Hernández-Calderón, and González: J. Appl. Phys. **92**, 6014 (2002).
- [11] X. Wang, S. Tari, R. Sporken, and S. Siranathan: Appl. Surf. Sci. **257**, 3346 (2011).
- [12] A. Munoz, J.S.- Dehesa, and F. Flores: Phys. Rev. **B 35**, 6468 (1987).
- [13] K. Takahashi, Y. Kondo, J. Azuma, and M. Kamada: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144**, 1093 (2005).

第3章 ZnO(*c*面)基板への MOVPE による ZnTe エピタキシャル成長

3.1 緒言

前章で GaAs 基板上に MOVPE を用いて ZnTe エピタキシャル成長を行い、良好な結晶性が得られる成膜条件を探索すると共にノンドープであっても *p* 形の導電性が発現することを示した。本章では ZnTe と同じ II-VI 族化合物半導体である ZnO 基板の *c* 面上に MOVPE を用いて ZnTe エピタキシャル成長を行い、良好な結晶性を得ると共に ZnO とのヘテロ接合実現を目標とする。

エピタキシャル成長の基礎理論によればヘテロエピタキシャル成長を試みる上でその成否は格子不整合 (Lattice mismatch) の程度に強く律速されることが定説となっている。現在、世に広く受容されているヘテロ化合物半導体構造として AlGaAs/GaAs 構造が知られているが、この構造における格子不整合率は最大でも 0.13% と極僅かである。ZnO 基板を下地とした MOVPE によるホモエピタキシャル成長は Pierce らによって報告されている^[1]。又、PLD による GaN ヘテロエピタキシャル膜の作製は Kobayashi らによって報告されている^[2]。GaN は ZnO と同じ六方晶ウルツ鉱型の結晶構造を持ち、互いの格子不整合率は *a* 軸を基準として 1.9%、*c* 軸を基準として 0.4% と小さい。更に MOVPE による InGaN ヘテロエピタキシャル膜の作製は Kawai らによって報告されている^[3]。以上、ZnO 基板を下地とするヘテロエピタキシャル成膜研究の流れを俯瞰すると格子不整合率の最小化というガイドラインに沿ったものであることがわかる。これに対して ZnTe/ZnO ヘテロ構造をエピタキシャル成長によって実現するという目標はまず各々の結晶構造が閃亜鉛型、六方晶ウルツ鉱型と異なるという課題を抱えている。又、その格子不整合率は ZnO 基板(*c*面)上に ZnTe(111)エピタキ

シャル膜が成長すると仮定した場合、 $(\sqrt{2} a_{\text{ZnTe}} - 3a_{\text{ZnO}})/3a_{\text{ZnO}}$ により約 11.5% となる。これはサファイア基板上に GaN エピタキシャル膜を成長させる際の格子不整合率として知られる約 16%^[4]よりは小さいもののエピタキシャル膜の結晶品質確保という課題と向き合う必要がある。

このような懸念を抱えながらも Wang らは GaAs(001)基板上に MBE で *p* 形 ZnTe エピタキシャル膜を成膜し、引き続き PLD を用いて二層目のエピタキシャル膜として *n* 形 ZnO を成膜することでヘテロダイオード構造を作製し、整流特性の発現と光生成電流の発生について確認した旨を 2008 年に報告している^[5]。更に同氏は GaAs(001)基板上に MBE を用いて ZnO/ZnTe/GaAs(001)構造と ZnO/ZnSe/ZnTe/GaAs(001)構造を作製し、各々整流特性が認められることと、太陽電池としての性能は後者の方が優位であることを報告している^[6]。これらの報告は格子不整合率が高い場合においてもヘテロエピタキシャル膜の結晶性に関して一定の品質を確保できる可能性の存在を示唆している。又、Bowen らは SOI 基板に *p* チャネル ZnTe TFT と *n* チャネル ZnO TFT を作製してロジックインバータ回路動作を実証した^[7]。以上をはじめとする研究動向は我々にとって MOVPE による ZnTe/ZnO ヘテロ構造の実現性を暗示するものであり、本章の目的に向けて試作を開始する動機となった。

ZnO はそれ自体としても魅力ある特性を備えた機能材料である^[8]。紫外領域を発光帯域に持つ LED^[9]としては既に実用化が間近であり、パワーエレクトロニクス分野においても雷サージによるインパルス衝撃を吸収するバリスタ素子としてより高電圧対応化を目指した研究^[10,11]が進められている。

次節より ZnO 基板(*c* 面)上に MOVPE を用いて ZnTe エピタキシャル膜の成長を行い、成膜パラメータの設定と結晶性の評価及びヘテロダイオード構造の電気特性について議論する。

3.2 実験方法

実験に用いた ZnO 基板の主な仕様を Table 3-1 に示す.

Table 3-1. ZnO(*c*-plane) crystal substrate specification.

Material	ZnO(<i>c</i>-plane)	
Fabrication method	Hydrothermal method	
Die size	10.0mm×10.0mm×0.5mm	
Surface direction	(0001)	
Offset angle	0.5° to <i>m</i>-axis	
Surface treatment	Polished	
Surface roughness (<i>RMS</i>)	about 0.2nm	
Purity	>99.998%	
Resistivity	>1kΩcm	3~10 Ω cm
Annealing process	none	done
Li density	$<1.0 \times 10^{15}$ atoms/cm³	$\sim 1.0 \times 10^{17}$ atoms/cm³

製造方法は水熱合成法(Hydrothermal method) を用いたものである。水熱合成法とは、密閉した容器内に充填した水溶液中に種結晶を設置し、容器内を高圧・高温状態にすることで種結晶上に溶質を析出させる方法である。結晶成長速度が特に速いというわけではないが、良質な結晶成長性を確保できる点に加え、容器を大型化して多くの種結晶を設置することで大量製造が可能であるという利点を有する。この結晶成長方法の歴史は古く、日本では1950年頃から研究が開始されたとされている。現在、人工水晶の工業生産はほとんどこの方法によって行われている。本研究に用いた ZnO 基板は TOKYO DENPA Co., Ltd. の製造

によるものである。基板の導電形は n 形であり、導電率の制御はリチウム(Li)を拡散させた後に高温アニールを加えることによって活性化する格子欠陥(V_{O} , Zn_i)によるドナー準位の密度制御によって行うことが可能である^[12,13]。今回の実験に際して高比抵抗($>1\text{k}\Omega\text{cm}$)と低比抵抗($3\sim 10\Omega\text{cm}$)の2仕様を準備した。いずれも基板表面の平坦性は良好であり、AFMによる評価から $\text{RMS}=0.2\text{nm}$ 程度であることを確認している。今回の実験に用いた ZnO 基板サンプルの大きさは $1.0\times 1.0\text{cm}^2$ であるが、工業生産レベルでは 2inch 径まで対応可能であり、更に大口径化を見越した研究も進捗している^[14]。

エピタキシャル成長に先立って行われる ZnO 基板の前処理手順は以下の通りである。常温下でアセトン及びエタノールに各々5分間浸漬させた状態で順次超音波洗浄を行い、純水で洗浄した後に N_2 ブローにより乾燥させ、時間を置くことなく MOVPE システム内に導入する。基本的な MOVPE 成長条件を Table 3-2 に示す。

Table 3-2. ZnTe epitaxial growth condition on ZnO(c -plane) substrate.

Substrate material	ZnO(c -plane)
Metal organic source	DMZn DETe
Carrier gas	H_2
Total gas supply (F_{H_2})	150sccm
Metal organic gas supply (W)	DMZn : $15\mu\text{mol}/\text{min}$ DETe : $15\mu\text{mol}/\text{min}$
Growth pressure (P_t)	760Torr (atmospheric pressure)
Growth temperature (T_s)	380, 400, 420, 440, 460, 480, 500°C

第2章では ZnTe 成長前に予備加熱処理として高真空状態($<6 \times 10^{-7}$ Torr)で 580°C , 30min の熱処理を行うことで表面酸化膜を完全に除去していたが, 本章の実験では割愛している. これ以外では表中のパラメータに関する定義と設定は第2章に準拠している.

3.3 ZnTe エピタキシャル膜に関する結晶性の基板温度依存性評価

MOVPE の成膜温度 T_s を主パラメータとして $T_s=380\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲において 20°C ステップで成膜実験を行った。2.2 節で得られた成長レートを基に $T_s=380, 400^\circ\text{C}$ 条件での ZnTe 膜厚は約 $1\mu\text{m}$ になるよう、又 $T_s=420\sim 500^\circ\text{C}$ 条件での同膜厚は約 $3\mu\text{m}$ になるように成膜時間を調整した。

Fig.3-1 に $\theta-2\theta$ スキャンによる XRD パターンの測定結果を示す。X 線源には Cu-K α 1 線を用いた。

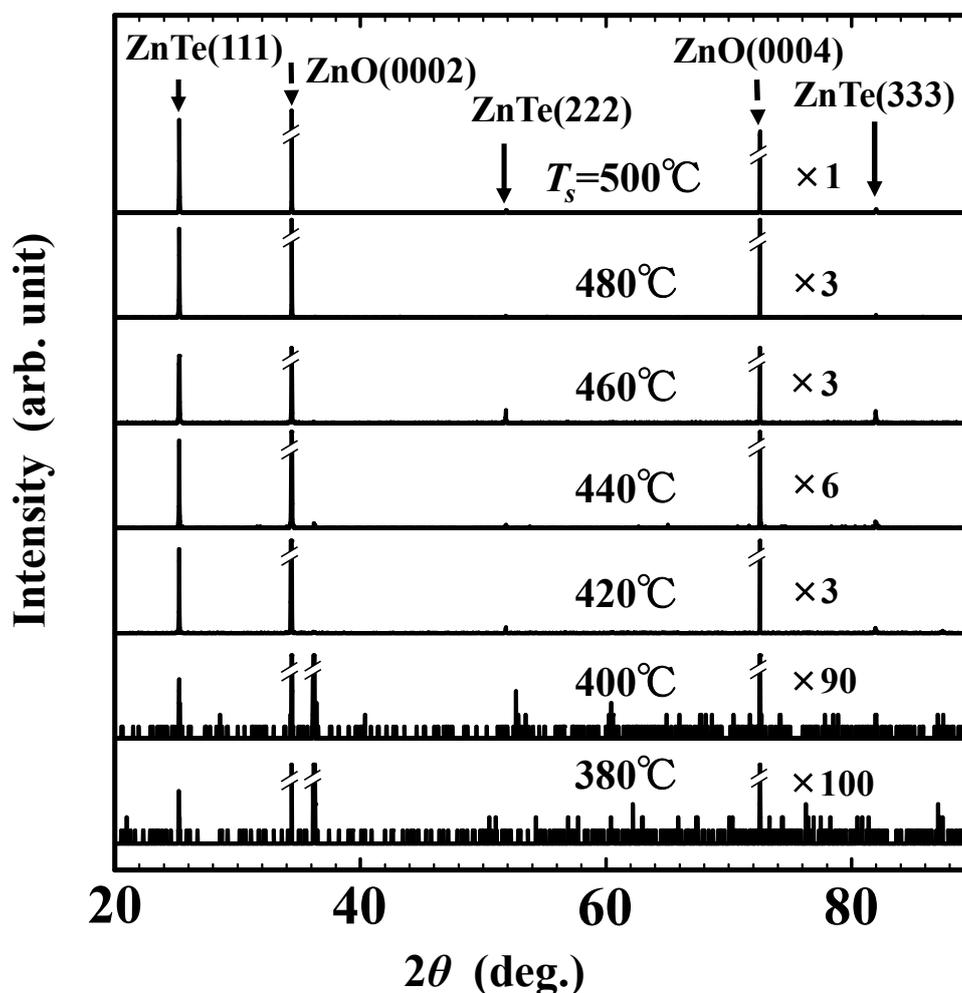


Fig. 3-1. XRD patterns of the ZnTe layers grown at different substrate temperatures.

3つのピーク($2\theta=25.2, 51.9, 82.0^\circ$)が認められる。これらは各々ZnTe(111), (222), (333)の配向面に対応しており、相対的に(111)の強度が高いことがわかる。尚、基板側の情報として $2\theta=34.5, 72.6^\circ$ のピークには各々ZnO(0002), (0004)の配向面が対応している。

Fig.3-2に室温環境下で測定したラマン分光解析の結果を示す。光源にはHe-Cdレーザー(325nm)を用いた。

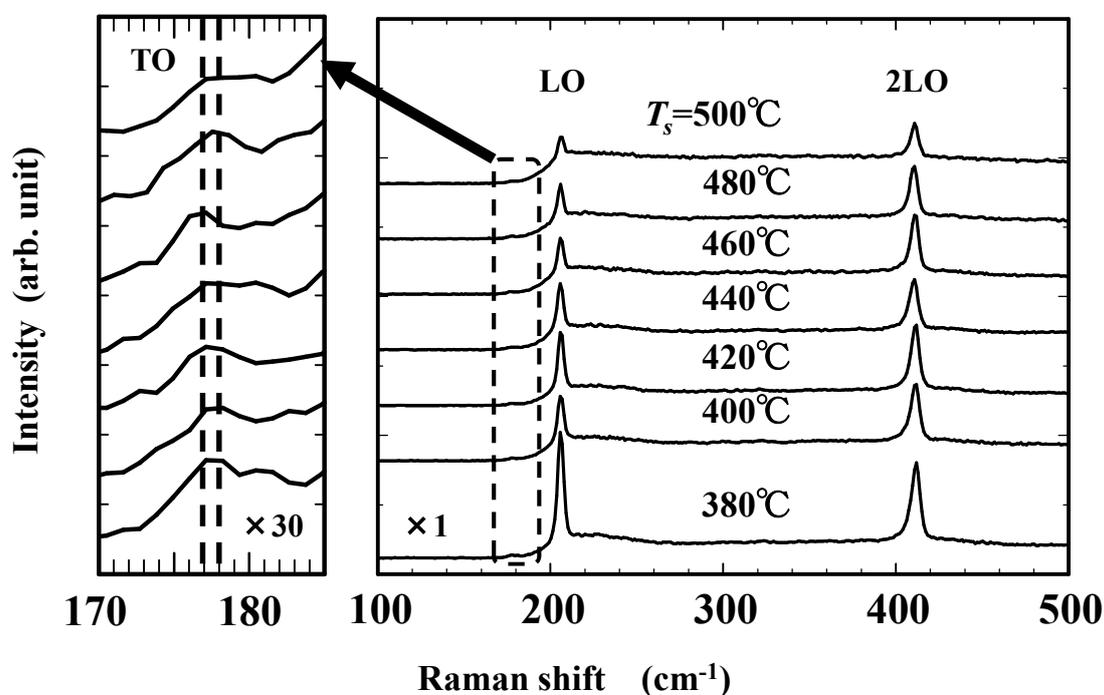


Fig. 3-2. Room-temperature Raman spectra of the ZnTe layers grown at different substrate temperatures.

全サンプルについてラマンシフト量 $205, 410\text{cm}^{-1}$ の位置に明瞭なピークが認められた。これらは縦型光学フォノン LO と 2LO に対応している。同図左側の拡大図からラマンシフト量 $177\sim 178\text{cm}^{-1}$ の範囲で微弱なピークが存在することが判明した。これらは横型光学(TO)フォノンピークに相当する。

Fig.3-3 に室温環境下で測定した PL スペクトルの結果を示す.

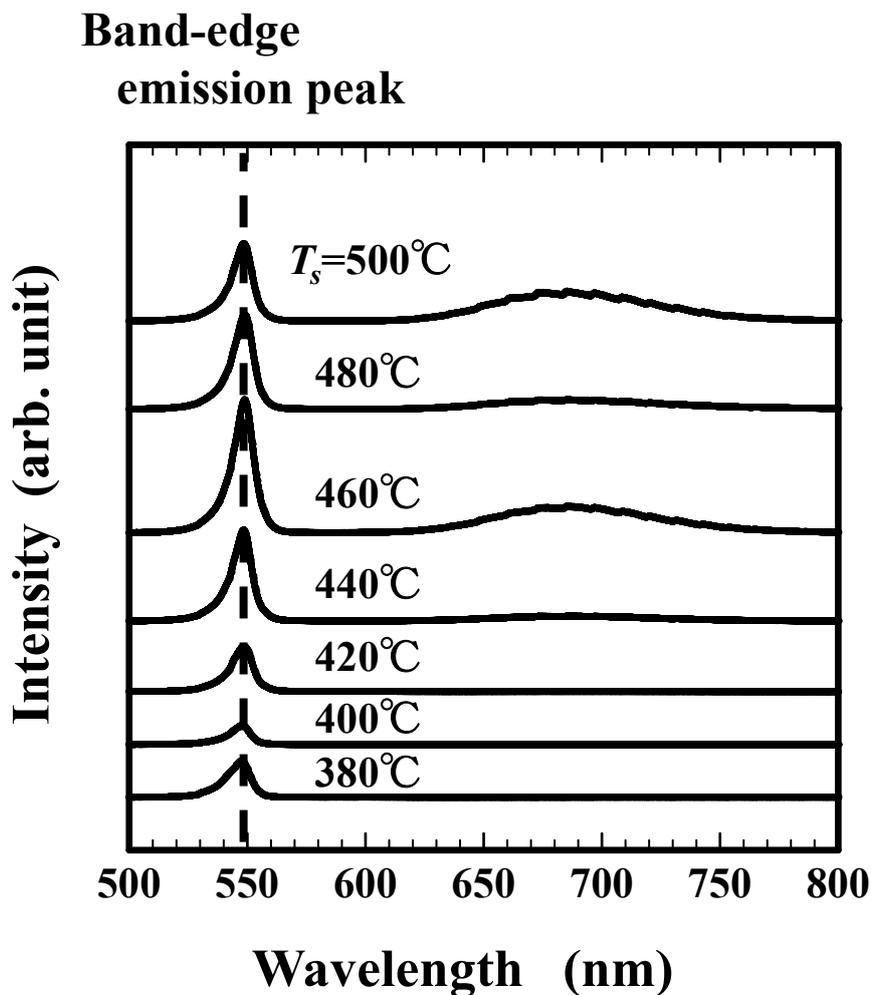


Fig. 3-3. Room-temperature PL spectra of the ZnTe layers grown at different substrate temperatures.

全てのサンプルについて 549nm 近傍にピークが認められることから, ZnTe の結晶層が形成されているのがわかる. 尚, 690nm 近傍を中心としてブロードなピークも $T_s=460, 500^\circ\text{C}$ のサンプルで認められた. これらのスペクトルは深い準位を形成する欠陥群によるものと考えられる.

549nm 近傍のピークについて、 $T_s=460^\circ\text{C}$ で規格化された強度と T_s との関係を示したのが Fig. 3-4 である。ピーク強度は $T_s=460^\circ\text{C}$ において極大値を示すことがわかる。

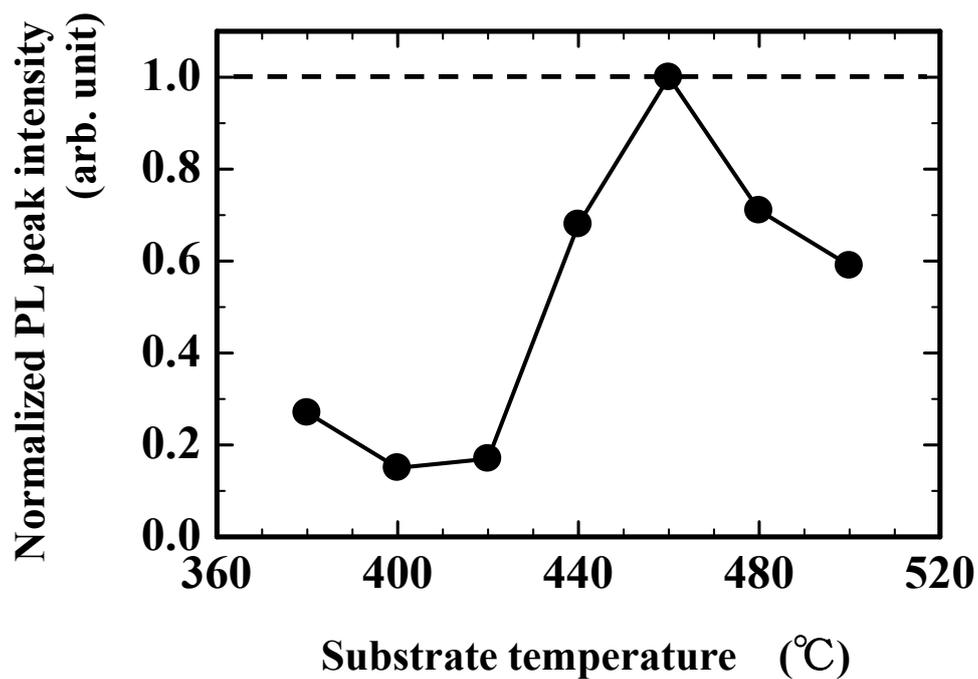


Fig. 3-4. The relationship between PL spectral peak intensity of the ZnTe layers and different substrate temperatures.

次に各ピークの FWHM について同様に解析した結果を Fig.3-5 に示す. この結果より FWHM は $T_s=440^\circ\text{C}$ において極小値を示すことが判明した.

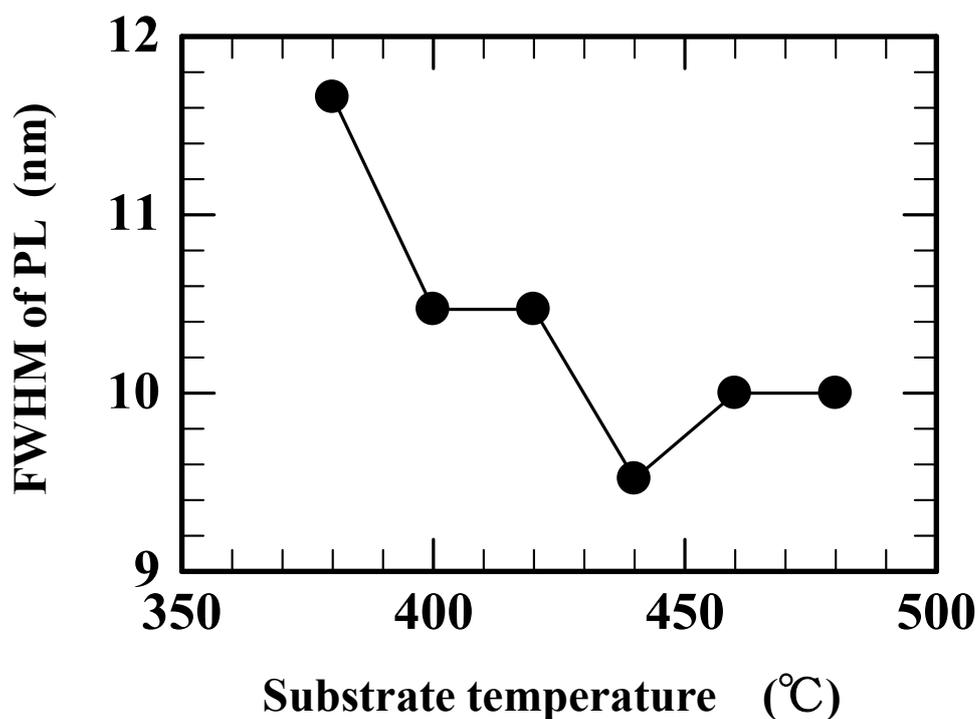


Fig. 3-5. The relationship between FWHM of the PL spectra and different substrate temperatures.

以上の実験結果から ZnTe エピタキシャル膜は(111)の配向面を有する結晶構造であることを示しており, バンド端エネルギーは 2.26eV で ZnTe としての特性を有することが明らかとなった. 又, エピタキシャル膜成長温度の上昇と共にその結晶性は向上し, $T_s=440\sim 460^\circ\text{C}$ の領域で相対的に良好な特性を示すことがわかった.

Fig. 3-6 に AFM を用いて ZnTe エピタキシャル膜表面のモフォロジーを観察した結果を示す. $T_s=400, 460, 500^\circ\text{C}$ のサンプルについて各々 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の領域を観察した画像が (a), (b), (c) である.

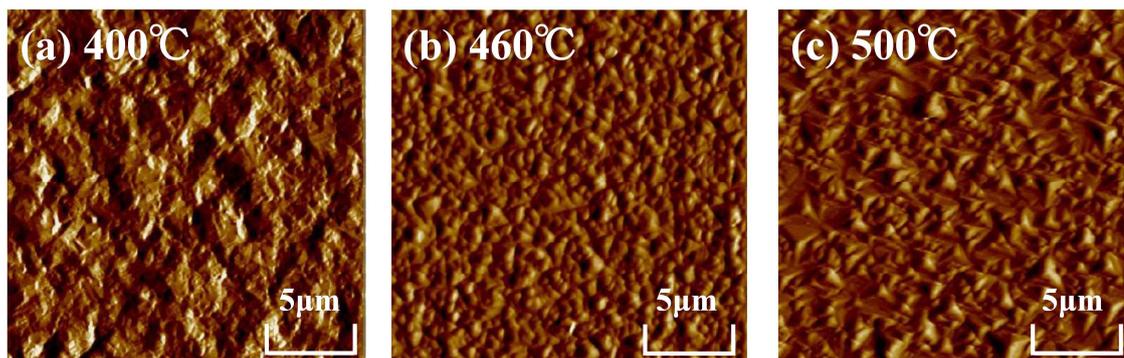


Fig. 3-6. AFM images of the ZnTe surface morphologies obtained at different substrate temperatures: (a) 400°C, (b) 460°C, and (c) 500 °C.

(a)では凸凹のパターンに規則性は認められず, (b)では凸凹のパターン自体が最小化されているのがわかる. (c)では凸パターンはより明確に三角形の形状を示していることから, 単結晶ドメインの核として成長することでその寸法が比較的大きくなる傾向を示すものと考えられる.

Fig.3-7 に AFM 評価から得られた RMS と T_s との関係を示す.

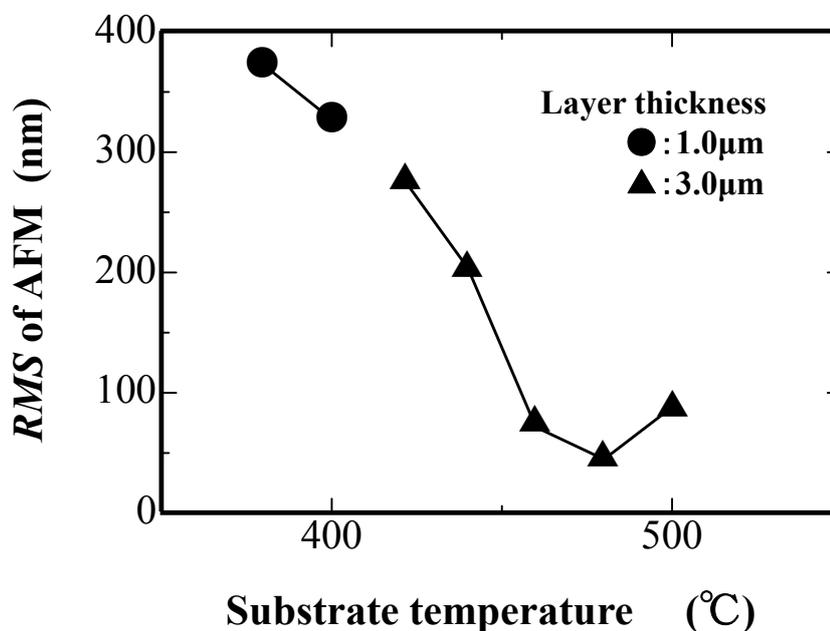


Fig. 3-7. The relationship between RMS and different substrate temperatures.

T_s の上昇に伴って RMS は急激に低下して $T_s=460^\circ\text{C}$ では非常に小さくなり、 480°C で $RMS=40\text{nm}$ と極小値を示した. この結果は $T_s=460^\circ\text{C}$ 付近で良好なエピタキシャル膜が得られるとした PL スペクトルの結果と良く符号するのがわかる。

本節の最後の議題としてエピタキシャル膜と下地 ZnO 基板(c 面)との界面に発生する応力について考察する. Fig. 3-8 は Fig. 3-2 で示したラマンスペクトルの中から ZnTe エピタキシャル膜の厚さが $3\mu\text{m}$ のサンプルについて 2LO ピークのラマンシフト量と T_s との関係のリプロットしたものである.

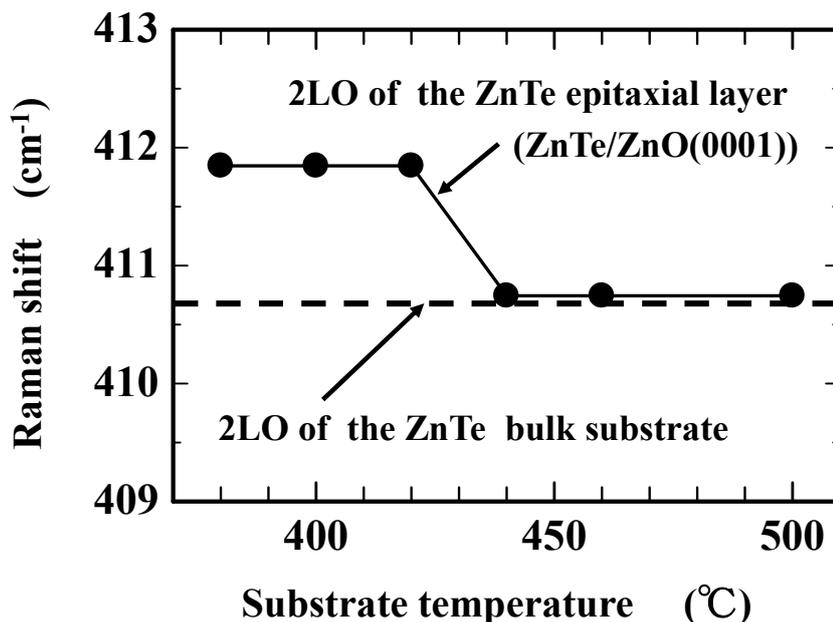


Fig. 3-8. The relationship between the 2LO phonon peaks and different substrate temperatures.

$T_s=420^\circ\text{C}$ では2LOピークは比較的高いラマンシフト量(411.8cm^{-1})を示すが、 $T_s=440\sim 500^\circ\text{C}$ では 410.7cm^{-1} へ低下する傾向を示すことがわかる。比較の為、ZnTeバルク基板について同一のラマン測定系を用いて評価した結果($N=5$)の平均値を破線で示す。ZnTeバルク基板の応力は無視できるほど僅少であることから、相対的にZnTeエピタキシャル膜がZnO基板に及ぼす応力は $T_s=420^\circ\text{C}$ で圧縮応力として働き、 $T_s=440\sim 500^\circ\text{C}$ でバルク基板と同程度まで緩和されることが判明した。

本節を総括する。ZnOとZnTeは結晶構造や格子定数が異なっており、ヘテロ構造の形成には困難が予想されていた。しかしMOVPEによる試作を通してZnO基板の c 面上にZnTe(111)エピタキシャル膜を形成することが可能であり、 $T_s=440\sim 460^\circ\text{C}$ 近傍で結晶性の向上する領域が存在することを示した。

3.4 ダイオード構造の電気特性に関する解析

高比抵抗仕様($\rho > 1\text{k}\Omega\text{cm}$)の ZnO 基板に $T_s = 460^\circ\text{C}$ で ZnTe エピタキシャル膜を成膜した後, ZnTe 側と ZnO 側表面で各々金スパッタ膜を成膜して $p\text{-ZnTe}/n\text{-ZnO}$ 構造のヘテロダイオードを作製し Type A とする. 同様に低比抵抗仕様($\rho = 3 \sim 10\Omega\text{cm}$)の ZnO 基板に $T_s = 440^\circ\text{C}$ で ZnTe エピタキシャル膜を成膜した後, 両面に金スパッタ膜を成膜して $p\text{-ZnTe}/n^+\text{-ZnO}$ 構造のヘテロダイオードを作製し Type B とする. アノードとカソード間の電流電圧特性は Hewlett Packard 社製, 4156A の半導体パラメータアナライザを用いて, 接合部の容量特性は Hewlett Packard 社製, 4192A の LCR メータを用いて各々その電気特性を評価した. これらはいずれも半導体工学分野で一般的に使用されている測定機器である.

Fig. 3-9 は Type A のヘテロダイオードについてその電気的特性を測定した結果である.

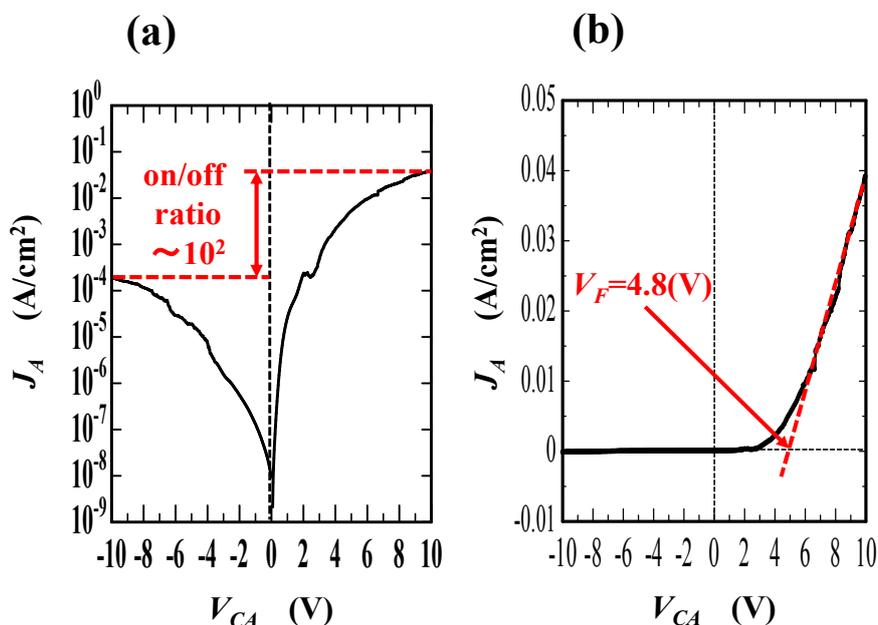


Fig. 3-9. J - V characteristics of the ZnTe/ZnO diode (Type A: $p\text{-ZnTe}/n\text{-ZnO}$). (a) logarithmic scale graphic, and (b) linear scale graphic.

(a)は縦軸にアノード電流密度 J_A を取り Logarithmic 表示したものである. オン/オフの比は約 10^2 程度であった. (b)は縦軸の J_A を Linear 表示したものである. 最大勾配ポイントより漸近線を引いて立ち上がり電圧 V_F を解析したところ $V_F = 4.8\text{V}$ であった.

Fig.3-10 は Type B のヘテロダイオードについて測定したものであり, (a), (b) は各々 Fig.3-9 と同様の定義による.

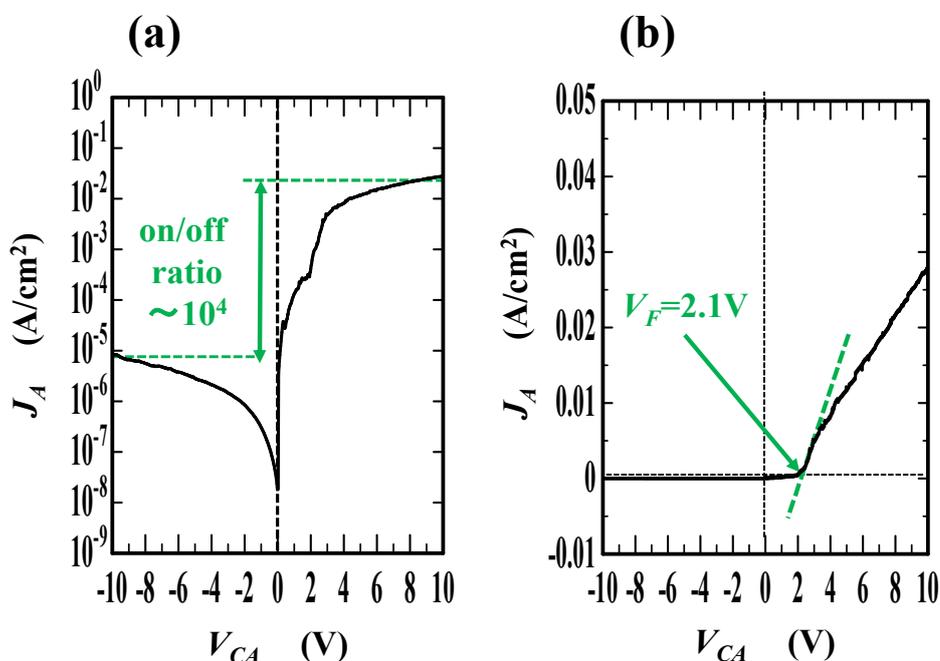


Fig. 3-10. J - V characteristic of the ZnTe/ZnO diode (Type B: p -ZnTe/ n^+ -ZnO).

(a) logarithmic scale graphic, and (b) linear scale graphic.

(a)よりオン/オフ比は約 10^4 程度であり, (b)より $V_F=2.1\text{V}$ であった. 以上の解析からヘテロダイオード Type A と Type B は共に明確な整流特性を有しており, オン/オフ比が高い点からは Type B が優位であることが判明した. これは Type B においてオフ側の特性におけるリーク電流が比較的低い点が影響している.

ZnTe/ZnO ヘテロダイオードに一定のエネルギーを有する光子を入射してダイオード内で発生するキャリアが外部回路に電流として取り出される光生成電流について評価した。これは太陽電池等の光電変換機能を有するデバイスの開発にとって重要な指標となるものである。Fig.3-10 で J - V 特性を評価した Type B をサンプルとして ZnTe 側から光子を入射し評価した。Fig. 3-11 に光子エネルギーに対する光生成電流の測定結果を示す。

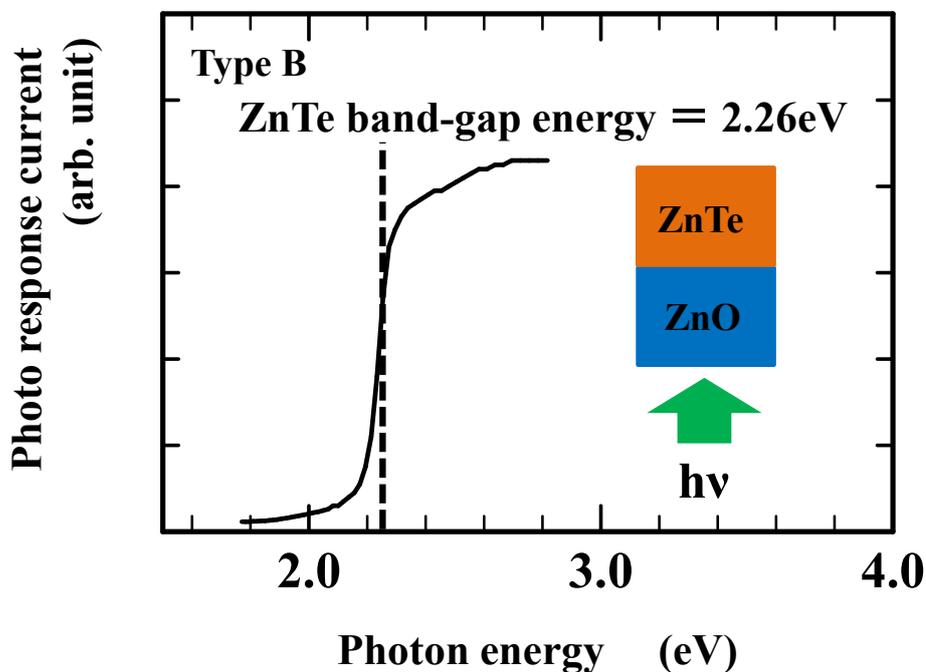


Fig. 3-11. Spectral response of the ZnTe/ZnO heterojunction diode.

光子エネルギー2.26eV 近傍より光生成電流は急激な立ち上がりを示しており、これは ZnTe のバンドギャップエネルギーに対応している。Wang らによって ZnO/ZnTe/GaAs ヘテロ構造について評価された結果^[5]と比較したところ、約 3.0eV 以下の光子エネルギー領域において両者は類似の傾向を示している。

3.5 結言

本章において ZnO 基板(0001)面上に MOVPE を用いて ZnTe エピタキシャル成長を行い、その成膜条件と成膜状態及び ZnTe/ZnO ヘテロダイオード構造による電気特性について議論したところ以下の結論が得られた。

- (1) DMZn と DETe を原料として用いた MOVPE 成膜システムにおいて、その成膜時の基板温度をパラメータとして試作を行った。種々の評価方法(XRD, Raman, PL, SEM, AFM)による解析の結果 $T_s=440\sim 460^\circ\text{C}$ において良好な結晶性が得られることが判明した。
- (2) ZnTe/ZnO ヘテロダイオード構造について電流電圧特性を評価した。ZnO 基板の比抵抗仕様($\rho=3\Omega\text{cm}$, $> 1\text{ k}\Omega\text{cm}$)の振分けに対してオン/オフ比 $10^2\sim 10^4$ 程度、 $V_F=2.1\sim 4.8\text{V}$ の範囲で変動する傾向を示し、いずれも明確な整流特性を保持することが判明した。
- (3) フォノンエネルギーをパラメータとして光生成電流の発生について測定した。ZnTe 側からフォノンを入射し、そのエネルギーを増加させたところ ZnTe のバンドギャップエネルギー(2.26eV)領域で急激に光生成電流が立ち上がった。この結果より ZnTe/ZnO 界面は電氣的にもヘテロ接合特性を有していることが判明した。

参考文献

- [1] J.M. Pierce, B.T. Adekore, R.F. Davis and F.A. Stevie: *J. Cryst. Growth* **283**, 147 (2005).
- [2] A. Kobayashi, J. Ohta and H. Fujioka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7, 5724 (2006).
- [3] Y. Kawai, S. Ohsuka, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, and I. Akasaki: *Phys. Status Solidi C* **5**, 3023 (2008).
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, V.N. Bessolov, B.K. Medvedev, V.K. Nevolin, and K.A. Tcarik: *Rev. Adv. Mater. Sci.* **17**, 1 (2008).
- [5] W. Wang, A. Lin, and J.D. Phillips: *J. Electron. Mater.* **37**, 8, 1044 (2008).
- [6] W. Wang, J.D. Phillips, S.J. Kim, and X. Pan: *J. Electron. Mater.* **40**, 8, 1674 (2011).
- [7] W.E. Bowen, W. Wang, and J.D. Philips: *IEEE Trans. Electron Devices* **30**, 12, 1314 (2009).
- [8] H. Morkoç, and Ü. Özgür: “Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2009).
- [9] 中原健, 川崎雅司: 応用物理, 第80巻, 第4号 314 (2001).
- [10] 加東智明: 「希土類元素を添加した酸化亜鉛バリスタに関する研究」, 同志社大学博士論文, 乙第297号 (2012).
- [11] H. Andoh, K. Komatsu, and H. Yamamoto: *東芝レビュー* **61**, 10, 66 (2006).
- [12] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda: *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 4, S49 (2005).
- [13] E.-C. Lee, and K.J. Chang: *Phys. Rev. B*, **70**, 115210 (2004).
- [14] E. Ohshima: *J. Cryst. Growth* **260**, 166 (2004).

第4章 ZnO(*m*面, *a*面)基板への MOVPE による ZnTe エピタキシャル成長

4.1 緒言

ZnTe は非線形光学結晶としての特徴を有しており、テラヘルツ波(THz)の発生及び検出へ向けての研究開発が近年加速されている。テラヘルツ波は遠赤外線からミリ波帯に亘る周波数帯(0.1~10THz)における電磁波の総称であり粒子性と波動性の境界域とも認識されている。第1章2節で概要を述べたようにテラヘルツ波が秘めているセンシング機能は様々な分野への波及が期待されており、その要素技術である非線形光学結晶のバルク製造・成膜技術開発は年々その重要性が高まっている^[1]。具体的に実用化が視野に入りつつある応用例として、テラヘルツ・エリプソメトリーを用いてワイドバンドギャップ半導体を対象とした非接触型電気特性評価手法の開発が注目されている。従来、半導体基板やエピタキシャル膜のキャリア密度やキャリア移動度の評価はホール測定等の接触型測定によって行われてきた。しかし、ワイドバンドギャップ半導体ではオーミック性電極を簡便に作製することはしばしば困難を伴うことから、非接触型評価手法の開発が待たれていたのである。Nagashima らはフェムト秒レーザー励起テラヘルツ時間領域分光システムにエリプソメトリー光学系を組み合わせたテラヘルツ・エリプソメトリー法を開発した。Pを高濃度にドーブしたSiについて0.2THzまでの領域で比抵抗を測定し、この測定値がDrudeモデルと一致することを確認した^[2]。この成果を踏まえて、Nをドーブした4H-SiCエピタキシャル膜のキャリア密度($N_f = 3.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)とキャリア移動度($320 \text{cm}^2/\text{Vs}$)を測定することに成功した^[3]。このように材料プロセス研究の成果が材料評価研究の進歩に貢献することで互いにフィードバックを及ぼし合う関係から、今後急速な発

展が期待される。

Table 4-1 に主な化合物半導体について非線形光学特性を比較した一覧を示す。非線形光学係数(d_{ij})は非線形振動の励起感受率を表すパラメータであり、その値が大きい程望ましい。又、電気光学係数(ポッケルス係数, r_{ij})は屈折率変化の感受率を表すパラメータであり、その値が大きい程顕著な EO 効果の発現が期待できる。更にテラヘルツ波の応用を考える上でレーザー光・テラヘルツ波に対する透過性がより広い波長帯に及んでいることが望ましいのは言うまでもない。

ZnTe は以上のパラメータについて優位な特性を有しており、且つコヒーレント長の波長依存性から 800nm 近傍のフェムト秒レーザーに対して位相整合が合致し EO 効果が最も顕著に現れるというユニーク性も兼ね備えていることがわかる^[4]。

Table 4-1. Electro-optical parameters of nonlinear optical crystal^[1,4]

Crystal	CdTe	GaP	ZnTe	ZnGeP ₂	GaSe	CdSe
Nonlinear optical coefficient d_{ij} (pm/V)	d_{14} =168	d_{14} =147~220	d_{14} =90	d_{36} =68.9	d_{22} =54	d_{33} =36
Pockels coefficient r_{ij} (pm/V)	r_{41} =6.8	r_{41} =0.97	r_{41} =4.3	r_{41} =2.3	1.7	r_{13} =1.8
Wavelength at maximum coherence length (μm)	0.97	1.0	0.8	-	-	-
Transparence band (μm)	1~25	0.6~10	0.55~20	0.74~12	0.62~20	0.75~25

ZnTe テラヘルツ検出器としての先行研究は Wu らによって報告された例がある。<111>方位に対して 30 μm 厚まで薄膜化した ZnTe を用いてミリ波領域から中赤外線領域までの範囲でテラヘルツ波の検知に成功している^[5,6]。又、Han らは ZnTe の厚みを 30~2000 μm の範囲で振分けて各々検出器としての性能を比較

したところ、薄膜化に伴って 10~20THz 帯の感度が向上するという結果を得ている^[7]。更に Leitenstorfer らは<110>方位に対して 6~20 μm 厚まで極薄膜化した結晶を用いて自由空間におけるコヒーレント長を超広帯域に亘って測定した。その結果、テラヘルツパルス の時間波形と周波数スペクトルの帯域幅との関係は ZnTe 結晶の厚さによって影響を受けることが判明した。より広い周波数帯域幅を得る為には 10 μm より薄い ZnTe 結晶膜の実現が必要とされたのである^[8]。以上の先行研究において薄い ZnTe 結晶膜を得る為には複雑な手間をかけてバルク基板を研磨することから、実用化に際して高コストが障害となることは容易に想定される。しかも現在 ZnTe バルク基板は 2inch 径から更なる大口径化へ向けた開発が進捗しており^[9]、研磨による薄膜化には技術的な課題も顕在化する可能性がある。上記の背景からテラヘルツ波発生器及び検出器として高品質な薄膜 ZnTe 結晶を得る為には、透明性の高い基板上にエピタキシャル成長させることで大面積化を図る手法が実用化に向けた必須の技術となる。

このような動向を鑑みて Guo らはサファイア基板(*c* 面)上に MOVPE によって (111)面に配向した ZnTe エピタキシャル膜を 10 μm の厚さで成膜したサンプルを用いてテラヘルツ波発振を検証したところ、40THz に到る広帯域に亘って発振することを見出した。又、エピタキシャル成長後に適切なポストアニールを加味することで更に発振スペクトル強度を 10~40THz に亘って向上させることが可能であることを示した^[10]。このブレイクスルーによりエピタキシャル技術は化合物半導体 EO 結晶の薄膜化と大面積化を両立させることが可能な要素技術として認知された。しかし同技術には下地基板の結晶構造と成長面の方位によってエピタキシャル膜の結晶配向面方位と結晶品質が制約されるという課題が残されている。Nakasu らは ZnTe(111)面よりも(211)面又は(110)面の方がより高い EO 効果を得る為に優位であるとの前提に基づき、サファイア基板の *m* 面を

下地として MBE を用いて ZnTe エピタキシャル膜を成膜した^[11]. XRD と Pole figure 解析により配向面は(211)と(110)の2種類が存在し結晶性は十分に高いという結果が得られている^[12].

そこで、本研究では透過性に優れた材料である ZnO 基板の m 面と a 面を各々下地として MOVPE を用いた ZnTe エピタキシャル成膜を行うことにより、高い EO 効果の発現を期待できる面方位(211), (110)の実現が可能であるか否かを検証し、その結晶構造について先行的に評価することを目的とする。

4.2 実験方法

Fig. 4-1 に ZnO 基板における c 面, m 面と a 面の関係を示す. 六方晶ウルツ鉱型結晶構造において c 面は(0001)面方位を指し, その格子面単位形状は a 軸に相当する一辺が 3.24 \AA の正六角形である. m 面は c 面と垂直な位置関係にある $(0\bar{1}10)$ 面方位を指し, その格子面単位形状は c 軸方向にあたる縦辺が 5.20 \AA , 横辺が 3.24 \AA の長方形である. a 面は c 面と m 面双方に対して垂直な位置関係にある $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 面方位を指し, その格子面単位形状は m 面と相似した長方形である. c 軸方向にあたる縦辺は m 面と同じ 5.20 \AA であり, 横辺は m 面より $\sqrt{3}$ 倍長い 5.61 \AA である.

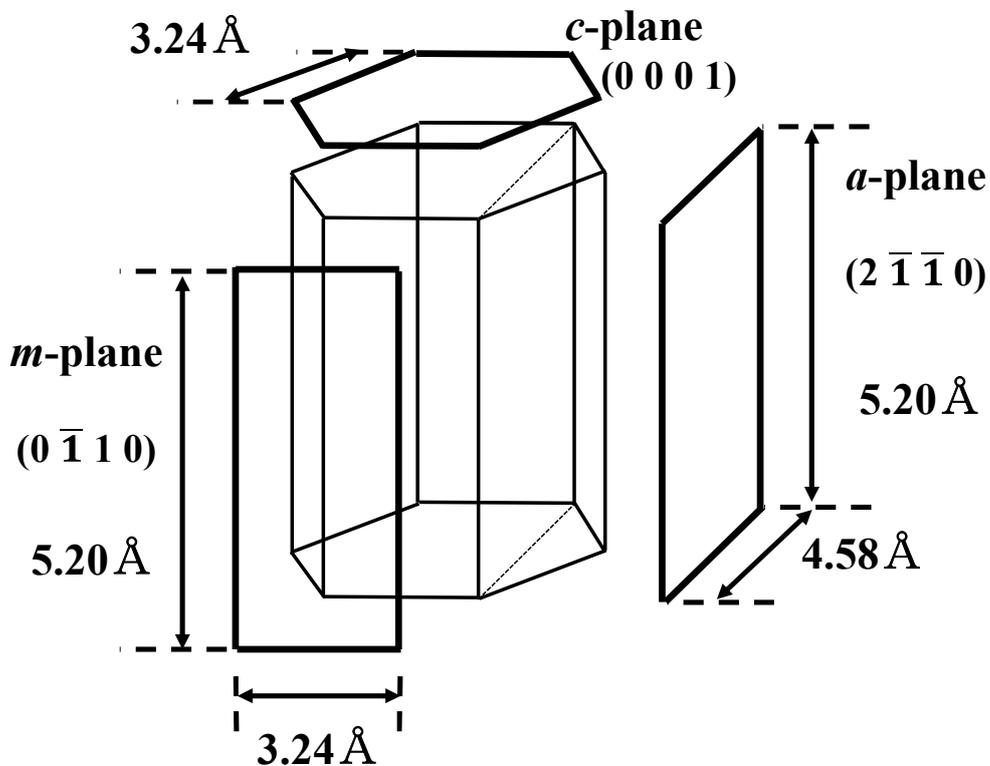


Fig. 4-1. Crystal structures of ZnO (m -plane, a -plane and c -plane).

実験に用いた ZnO 基板の主な仕様を Table 4-2 に示す.

Table 4-2. ZnO(*m*-plane, *a*-plane) crystal substrate specification.

Material	ZnO(<i>m</i> -plane)	ZnO(<i>a</i> -plane)
Fabrication method	Hydrothermal method	
Die size	10.0mm×10.0mm×0.5mm	10.0mm×5.0mm×0.5mm
Surface direction	(0 $\bar{1}$ 10)	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)
Offset angle	0.0±0.5° to <i>c</i> -axis, <i>a</i> -axis	0.0±0.5° to <i>c</i> -axis, <i>m</i> -axis
Surface treatment	Polished	
Surface roughness (<i>RMS</i>)	about 0.2nm	
Purity	>99.998%	
Resistivity	0.1~30Ωcm	0.1~30Ωcm
Annealing process	done	done
Li density	~1.0×10 ¹⁷ atoms/cm ³	~1.0×10 ¹⁷ atoms/cm ³

m 面サンプルの比抵抗規格は 0.1~30Ωcm であり, 実測結果からは 0.27Ωcm が確認されている. 又 AFM による *RMS* は規格代表値 0.20nm 程度に対して実測結果からは 0.12nm の値が確認されている. *a* 面サンプルの比抵抗規格も 0.1~30Ωcm であり, 同一インゴット中の実測結果から *m* 面の結果と同程度の値が確認されている. 又 AFM による *RMS* は規格代表値 0.20nm 程度に対して実測結果からは 0.21nm の値が確認されている. *a* 面サンプルは基板製造上の事情から外寸が 10×5mm² となったが成膜上の問題は無い. MOVPE による成膜パラメータについてはその一覧を Table 4-3 に示す.

Table 4-3. ZnTe epitaxial growth condition on ZnO(*m*-plane, *a*-plane) substrate.

Substrate material	ZnO(<i>m</i> -plane, <i>a</i> -plane)
Metal organic source	DMZn DETe
Carrier gas	H ₂
Total gas supply (F_{H_2})	150sccm
Metal organic gas supply (W)	DMZn : 15 μ mol/min DETe : 15 μ mol/min
Growth pressure (P_t)	760Torr (atmospheric pressure)
Growth temperature (T_s)	440°C

基板の成膜前処理手順は第3章の手順と同様に行った。尚、MOVPE 成長にあたり T_s は本研究第3章において最も良好な結果を得た 440°C とした。

4.3 基板面方位(m 面)に対する ZnTe エピタキシャル膜の結晶性評価

$10 \times 10 \text{ mm}^2$ の ZnO 基板(m 面)上に MOVPE を用いて $T_s = 440^\circ\text{C}$ で ZnTe エピタキシャル膜を成膜し、その結晶性を評価した。 m 面上での成長レートは c 面上と比較して変化は無く、ZnTe 膜厚も同様に $3 \mu\text{m}$ とした。Fig. 4-2 に XRD の結果を示す。

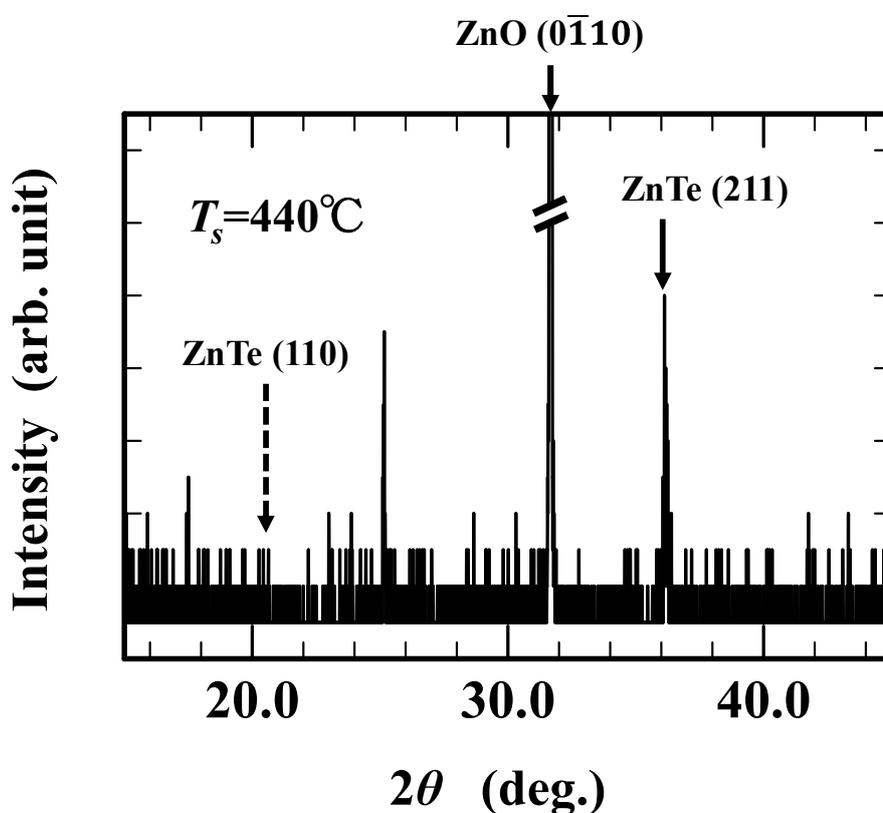


Fig. 4-2. XRD patterns of the ZnTe epitaxial layer with ZnO(m -plane) substrate.

下地 ZnO 基板から予測されるべきシグナルとして(01̄10)ピークが $2\theta = 32.0^\circ$ に認められた。ZnTe エピタキシャル膜の配向性についてはブラッグの条件式から目標とする(211)ピークは $2\theta = 36.0^\circ$ 近傍に発現が予測されており、当該角にて明瞭なスペクトルが示された。しかし(110)ピークは認められなかった。

次に Fig. 4-3 で PL スペクトル評価の結果を示す．測定は室温で行われた．

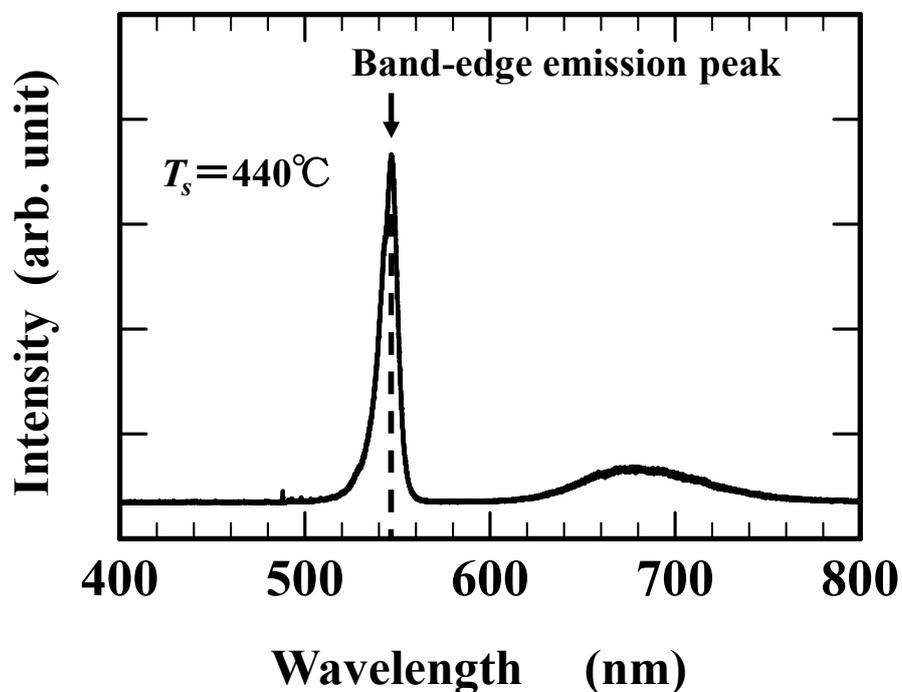


Fig. 4-3. PL spectrum of the ZnTe epitaxial layer with ZnO (*m*-plane) at room temperature.

549nm 近傍でバンド端ピークによる発光スペクトルが明瞭に示されたことから ZnTe 膜が成膜されていることが判明した．尚，680nm 近傍を中心としてブロードなピークも観察された．このスペクトルは深い準位を形成する欠陥群によるものと考えられる．

Fig. 4-4 に室温での Raman スペクトル測定結果を示す.

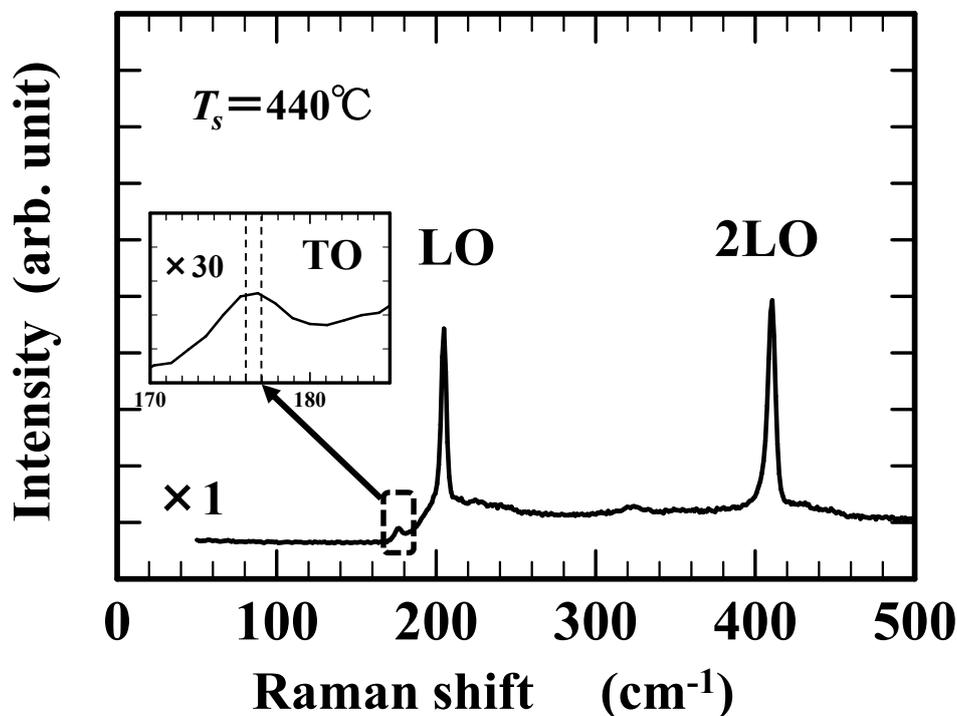


Fig. 4-4. Room-temperature Raman spectra of the ZnTe layer with $T_s=440^\circ\text{C}$.

約 205cm^{-1} と約 410cm^{-1} 近傍に各々 LO と 2LO のピークが明瞭に発現している。又、 170 から 185cm^{-1} の範囲を拡大すると $176\sim 177\text{cm}^{-1}$ 近傍をピークに持つ微弱なスペクトルが観察された。これはその Raman シフト量から TO ピークであることが判明した。以上 3 つのスペクトルが存在することから結晶性を有する ZnTe 膜が形成されたことが明らかとなった。尚、2LO ピークについて Raman シフト量は 410.7cm^{-1} であり、ZnTe バルク基板の測定平均値 ($N=5$) とほぼ同程度であることから界面応力は比較的緩和された状態にあることがわかる。

本節を総括する. ZnO 基板(m 面)上に MOVPE を用いて $T_s=440^\circ\text{C}$ で約 $3\mu\text{m}$ 厚の ZnTe エピタキシャル膜を成膜した. XRD の結果から(211)面の存在が判明した. PL スペクトルからは ZnTe のバンド端発光が示され, Raman 測定からは LO, 2LO, TO スペクトルの存在が判明したことから良好な結晶性を有していることと考えられる. 尚, Raman 測定の 2LO ピークについて ZnTe バルク基板と比較考察した結果から, 下地 ZnO 基板との間に問題となる界面応力の懸念は無い.

4.4 基板面方位(a 面)に対する ZnTe エピタキシャル膜の結晶性評価

$10 \times 5 \text{ mm}^2$ の ZnO 基板(a 面)上に MOVPE を用いて $T_s = 440^\circ\text{C}$ で ZnTe エピタキシャル膜を成膜し、その結晶性を評価した。 a 面上での成長レートは c 面上と比較して変化は無く、ZnTe 膜厚も同様に $3 \mu\text{m}$ とした。Fig. 4-5 に XRD の結果を示す。

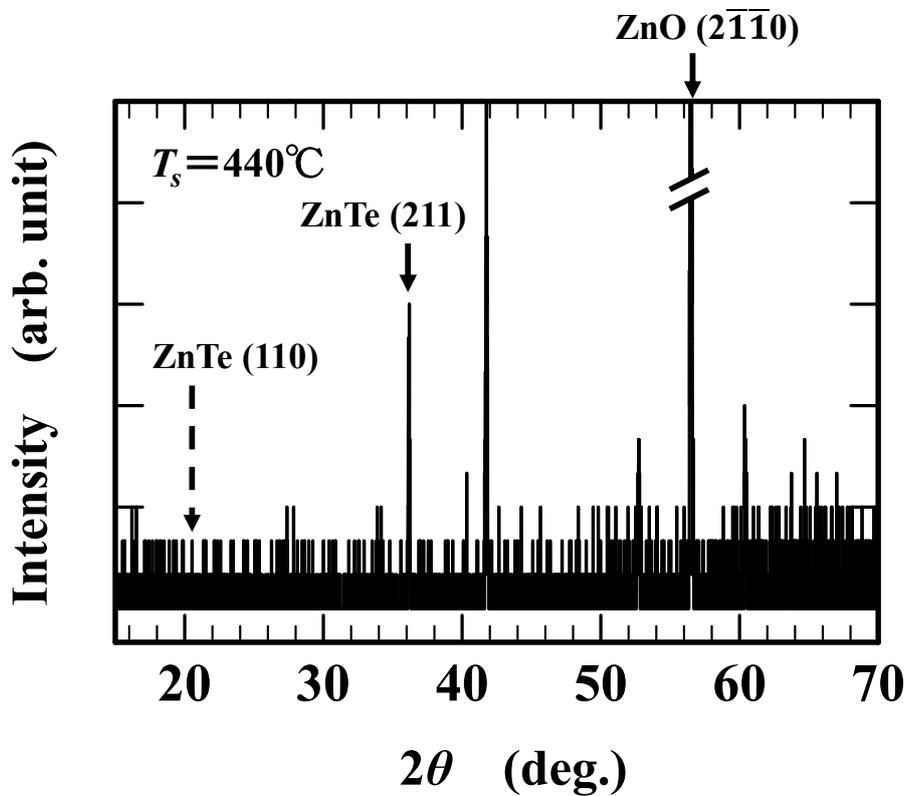


Fig. 4-5. XRD patterns of the ZnTe epitaxial layers with ZnO (a -plane).

下地 ZnO 基板から予測されるべきシグナルとして($2\bar{1}\bar{1}0$)ピークが $2\theta = 57.0^\circ$ に認められた。ZnTe エピタキシャル膜の配向性についてはブラッグの条件式から目標とする(211)ピークは $2\theta = 36.0^\circ$ 近傍に発現が予測されており、当該角にて明瞭なスペクトルが示された。しかし(110)ピークは認められなかった。

次に Fig. 4-6 で PL スペクトル評価の結果を示す。測定は室温で行われた。

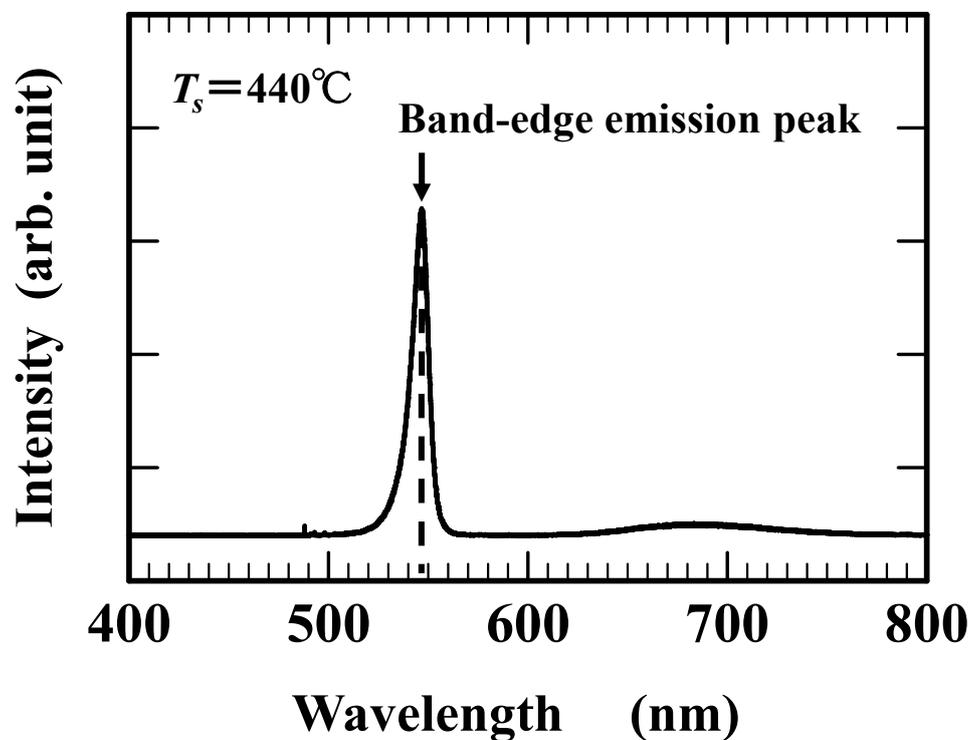


Fig. 4-6. PL spectrum of the ZnTe epitaxial layer with ZnO(*a*-plane) at room temperature.

549nm 近傍でバンド端ピークによる発光スペクトルが明瞭に示されたことから ZnTe 膜が成膜されていることが判明した。尚, 680~690nm 近傍を中心としてブロードなピークも観察された。このスペクトルは深い準位を形成する欠陥群によるものと考えられる。

Fig. 4-7 に室温での Raman スペクトル測定結果を示す.

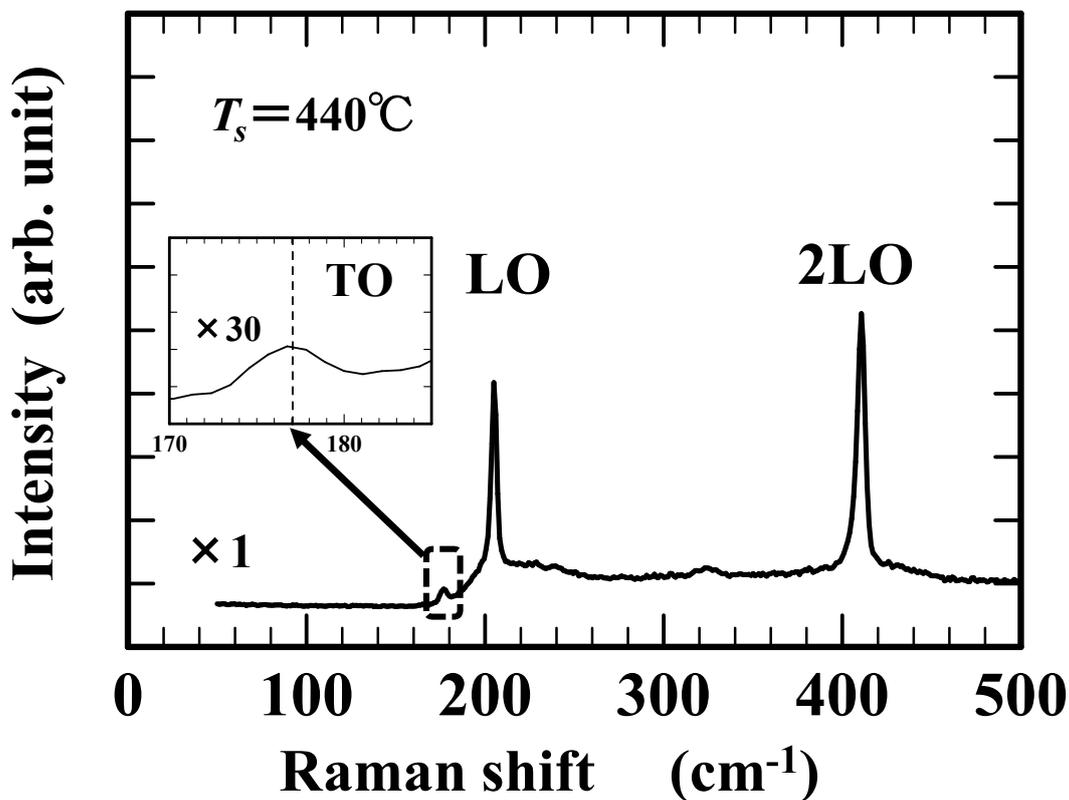


Fig. 4-7. Room-temperature Raman spectra of the ZnTe layer with $T_s=440^\circ\text{C}$.

約 205cm^{-1} と約 410cm^{-1} 近傍に各々 LO と 2LO のピークが明瞭に発現している。又、 170 から 185cm^{-1} の範囲を拡大すると 177cm^{-1} 近傍をピークに持つ微弱なスペクトルが観察された。これはその Raman シフト量から TO ピークであることが判明した。以上 3 つのスペクトルが存在することから結晶性を有する ZnTe 膜が形成されたことが明らかとなった。尚、2LO ピークについて Raman シフト量は 410.7cm^{-1} であり、ZnTe バルク基板の測定平均値($N=5$)とほぼ同程度であることから界面応力は比較的緩和された状態にあることがわかる。

本節を総括する．ZnO 基板(*a* 面)上に MOVPE を用いて $T_s=440^\circ\text{C}$ で約 $3\mu\text{m}$ 厚の ZnTe エピタキシャル膜を成膜した．XRD の結果から(211)面の存在が判明した．PL スペクトルからは ZnTe のバンド端発光が示され，Raman 測定からは LO, 2LO, TO スペクトルの存在が判明したことから良好な結晶性を有していることと考えられる．尚，Raman 測定の 2LO ピークについて ZnTe バルク基板と比較考察した結果から，下地 ZnO 基板との間に問題となる界面応力の懸念は無い．

4.5 結言

テラヘルツ波の発生及び検出に係る要素技術の観点から化合物半導体 EO 結晶としての ZnTe に注目した。従来のアプローチであるバルク基板の高品質化と研磨による薄膜化技術に加えてヘテロエピタキシャル技術を用いた更なる極薄膜化によりテラヘルツ波の発振強度及び検出感度の向上を図ることが可能となる。本章では ZnO 基板の m 面と a 面を下地として MOVPE による ZnTe エピタキシャル膜を成膜し、EO 結晶として望ましい配向面(211), (110) が得られるか否かを先行して検証したところ、以下の知見が判明した。

- (1) ZnO 基板の m 面, a 面を下地として MOVPE により ZnTe エピタキシャル膜を成膜した。成膜時の基板温度は 440°C で先行した。成膜レート, 膜のモフォロジー, 基本的な結晶性は c 面上に成膜した場合と同程度であり, 十分な結晶性を有している。
- (2) m 面上に成膜された ZnTe エピタキシャル膜の配向面として(211)面の存在が明らかとなった。Raman 測定の 2LO ピークについてエピタキシャル膜と ZnTe バルク基板とを比較した結果, エピタキシャル膜と下地 ZnO 基板との間に問題となる界面応力の懸念は無いことが判明した。
- (3) a 面上に成膜された ZnTe エピタキシャル膜の配向面として(211)面の存在が明らかとなった。Raman 測定の 2LO ピークについてエピタキシャル膜と ZnTe バルク基板とを比較した結果, エピタキシャル膜と下地 ZnO 基板との間に問題となる界面応力の懸念は無いことが判明した。

参考文献

- [1] 斗内政吉：「テラヘルツ技術」，第3章/第6章，株式会社オーム社 (2006).
- [2] Y. Nagashima, and M. Hangyo: Appl. Phys. Lett. **79**, 24, 3917 (2001).
- [3] 長島健，岩本敏志，佐藤幸徳，藤井高志：SiC 及び関連半導体研究 第22回
講演会 **B-16**, 148 (2013).
- [4] M. Nagai, K. Tanaka, H. Ohtake, T. Bessho, T. Sugiura, T. Hirosumi, and M. Yoshida:
Appl. Phys. Lett. **85**, 3974 (2004).
- [5] Q. Wu, and X.-C. Zhang: Appl. Phys. Lett. **68**, 1604 (1996).
- [6] Q. Wu, and X.-C. Zhang: Appl. Phys. Lett. **71**, 1285 (1997).
- [7] P. Han, and X.-C. Zhang: Appl. Phys. Lett. **73**, 3049 (1998).
- [8] A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M.C. Nuss, and H.Knox: Appl. Phys. Lett. **74**,
1516 (1999).
- [9] T. Asahi: The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials
(II-VI 2013), 75, We-B1 (2013).
- [10] Q. Guo, Y. Kume, Y. Fukuhara, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, M. Hiratsuka, M. Tani,
and M.Hangyo: Solid State Commun. **141**, 181 (2007).
- [11] T. Nakasu, M. Kobayashi, H. Togo, and T. Asahi: Phys. Status. Solidi C, **10**, 11, 1381
(2013).
- [12] T. Nakasu, M. Kobayashi, T. Asahi, and H. Togo: Jpn. J. Appl.Phys. **53**, 015502 (2014).

第 5 章 常温直接接合法による ZnTe/ZnO 基板ヘテロ接合の作製と評価

5.1 序言

本章ではエピタキシャル成長技術とは別の系統である常温直接接合技術を用いてヘテロ界面を形成し、その特性を評価することで結晶学的及び電子工学的な視点から理解を図る。常温直接接合技術は近年実用化に向けた活動が目立っており、平滑面加工、超高真空保持、大面積イオンビームによる基板表面活性化、大面積均等圧接等多くの要素技術の粋を結集した複合プロセスである。本節では常温直接接合技術を含む基板接合技術全般の開発経緯に沿って概説し、デバイス高機能化との関係を明らかにする。

半導体工学分野での基板接合技術において、接着層を介在させない直接接合の概念は陽極接合法(Anodic Bonding)を皮切りに実用化が図られた。これは Al, Fe 等の金属導体基板や Si, Ge 等の半導体基板をガラス等の絶縁性基板と接合する技術である。両者を接触させた状態で加熱し、絶縁基板中のイオンがマイグレーションする温度に達した状態で導体又は半導体基板側を陽極として直流電圧を印加することにより接合させる。これは 1968 年以降 Wallis らによって提案・報告されている^[1,2]。この手法は半導体圧力変換器(圧力センサー)への適用を始めとして現代のシリコンマイクロマシニング技術に到るまで長期間にわたり中核的なプロセス要素技術として活用されている。

Si 基板について酸化膜を介して直接接合させる技術(WDB)は陽極接合法に先駆けて提案された^[3]。この技術は誘電体分離基板(SOI)の製造方法として 1980 年代に実用化され、集積回路を構成する各デバイスの分離耐圧を向上させると共に分離領域の縮小によって集積度を向上させることも可能にした。この技術は

パワーデバイスの分野においても応用され、SOI 活性層の比抵抗と厚さ及び埋込み絶縁膜の厚さ等のパラメータを最適化することで空乏層中における電界強度を緩和できるリサーフ効果(RESURF)を発現し 200~500V 級の中耐圧パワーデバイスが設計、作製できること、同一基板上に制御 IC を組み込むことでワンチップインバータ動作が可能であることが検証され実用化されている^[4]。更に接合後の埋込み絶縁膜を局所的に厚膜化させることで 1050V 耐電圧を有する高耐圧横型ダイオードの特性を実証し^[5]、埋込み酸化膜に相当する領域をシリコンラダーポリマー(PVSQ)による塗布プロセスに代替した場合でも同様の効果を得られることが報告されている^[6]。接合による SOI 基板の作製方法は接合面の組み合わせによって Si-SiO₂ 接合や SiO₂-SiO₂ 接合等の違いがあるものの、原子スケールでの結晶格子の整合性は前提としていない。その接合原理は平坦性向上による接合時の密着性確保と接合後の高温熱処理(>1000°C)によって形成される酸素共有結合に依っている。接合強度は一般的に SiO₂-SiO₂ 接合に比較して Si-SiO₂ 接合の方が高い傾向を示すものの、両者共 100kgf/cm² 以上の安定した強度を実現することができる。接合界面の存在が SOI 基板の埋込酸化膜の絶縁耐圧に実用上の支障を与える報告はなされておらず、少なくとも 5MV/cm 程度の電界強度によって絶縁性が劣化する傾向は確認されていない。以上、接合面に絶縁領域を導入することにより支持基板と活性領域を電氣的に分離した状態で一体化できる技術の流れを俯瞰した。

その一方で Si 単結晶基板を互いに WDB 法によって接合し、接合面を介して通電動作と空乏層中の電界保持を実現する試みもなされ始めた。Shimbo らは *p* 形 Si 基板(0.4Ωcm, (100))と *n* 形 Si 基板(100Ωcm, (100))を WDB 法によって接合し、1000°C のポストアニール処理を行ったダイオードを試作した。IR 観察から未接合領域(ボイド)は発生しておらず、TEM 観察から接合境界領域の厚さは 3nm 程

度であることが判明した。尚, 同領域における抵抗率は $10^{-6}\Omega\text{cm}^2$ 以下であった。IV 特性を評価したところ明瞭な整流特性が認められたことから WDB 法によって作製された p 形/ n 形界面は半導体接合界面として機能することが判明したのである^[7]。この成果を踏まえて Furukawa らは面方位の異なる Si 基板を接合した場合((100)/(111))でも半導体接合界面として機能することを検証すると共に p^+ コレクタ層内に接合面を設けた絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(IGBT)を試作して 1800V の耐電圧と順方向通電特性を確認した^[8]。

このコンセプトをヘテロ接合へ拡張し, Si 基板上に化合物半導体デバイスを接合させることで一体化した実装構造の実現と高集積化及び低コスト化の両立を図ったプロセス構築の実用化に成功したのがエピフィルム接合技術(EFB)である。本技術を用いた実用化例として LED アレイ(GaAs, AlGaAs)とドライバー IC(Si)の一体化による LED プリントヘッドの開発製造が挙げられる^[9]。時期を同じくして異種半導体基板を接合させることにより新規デバイス開発の基盤技術を構築する研究が胎動し始めることとなった。後藤らはパワーデバイス用途の GaN 活性層作製に適用し^[10], Arokiaraj らは InP を SOI 基板に接合させることを試みた。Si はダイヤモンド構造を持ちその格子定数は 5.431\AA である一方, InP は閃亜鉛構造を持ちその格子定数は 5.870\AA である。互いに結晶構造と格子定数とが大きく異なっているが, 接合面に酸素プラズマを照射した上で NH_4OH に浸漬した後, 低真空状態で接合を行いこれに成功した。接合後は 80N の加圧状態で 220°C に加熱することで接合強度を安定化させた。このプロセスによって形成された接合境界領域の厚さは TEM 観察により 35nm であることが実証されている^[11]。Razek らは p 形 GaAs 基板($9.5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, (100))と n 形 GaAs 基板($1.1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, (100))を接合しホモ接合界面の形成を試みた。前処理として接合面の平坦化と活性化を目的とした低エネルギー(300eV)水素イオン照射を行った。

又、この前処理と接合工程及びポストアニール工程を一貫して超高真空環境下 ($<5 \times 10^{-10}$ mbar) で処理しており、接合界面の平坦性や汚染物質フリー化に向けて大きく前進した。この実験からは接合境界領域の厚さが約 1nm 程度と極めて薄く、又明瞭な整流特性を示すことも実証されている^[12]。Xie らは *n* 形 GaAs 基板 ($1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, (100)) と *n* 形 InP 基板 ($1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, (100)) とを直接接合によって一体化した後、ポストアニール温度と I-V 特性の関係について調査した。350°C ではほぼ線形な抵抗特性が確認された。これは接合界面の伝導帯におけるトンネル効果によって電子が伝導することで説明される。又 450°C では極性によって非対称な高抵抗領域の出現が確認された。これは接合界面で新たな混晶層 (InGaAsP 又は InGaAs) が形成されたことにより説明される。この結果から直接接合技術にポストアニール工程を積極的に組み合わせることで接合面に新たな機能性薄膜領域を形成できる可能性が示唆された^[13]。更に近年の成果として Gautier らは MOVPE による ZnO エピタキシャル層を仲介させることにより直接接合法を用いて GaN/Glass 構造を作製することに成功し^[14]、Liu らは金属層に直接接合法を適用させることで下地基板をサファイアからシリコンに代替し GaN ベースの LED を縦構造化させることに成功した^[15]。

以上、基板接合技術の研究開発経緯に沿ってその要点を概説した。本章の目的である *n* 形 ZnO 基板と *p* 形 ZnTe 基板の直接接合による機能性界面の作製に向けて接合面の平坦化と活性化を高度に推進することでその実現が可能となることを前提とし、以降の節から具体的な検証方法とその結果について議論を進める。

5.2 常温直接接合システムと実験方法について

本研究に用いた接合システムは三菱重工業株式会社製、BOND MEISTER である。本システムの特徴は各要素技術が一つのチャンバー内で対応できるオールインワン型であり、半導体基板をはじめ各種セラミックや金属等の様々な材料について接合試作が可能なことである^[1]。システム内でのプロセスフローを Fig. 5-1 に示す。予めメタノールやアセトンに浸漬して有機不純物を除去した基板をステージにセットした後にシステム内に導入して高真空状態($6\sim 9\times 10^{-6}\text{Pa}$)とする。接合表面の自然酸化窒化膜を除去し化学的な再活性化を施す為に不活性イオンによる照射を行う。今回の試作には Ar を用いた。本システムのバックデータにより加速エネルギーは数百 eV, 照射時間は 1~5min 程度が適切である。照射後も高真空状態を保持したままでウエハアライメントを行い被験基板同士を互いに密着させる。密着と同時に加圧し、一定時間保持した後に大気中へロードアウトさせる。加圧力は最大 800kgf まで制御が可能である。

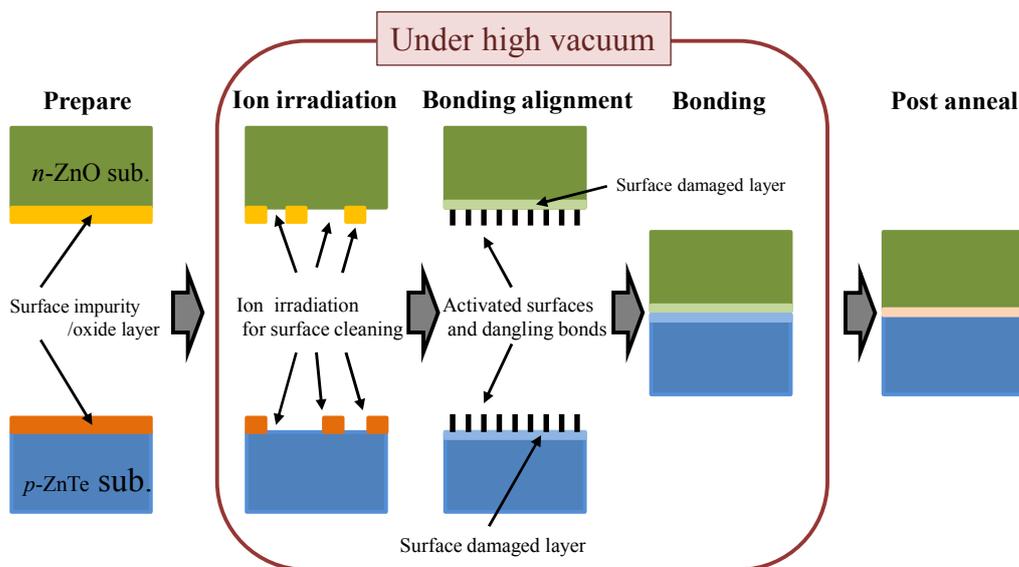


Fig. 5-1. RTDB process flow.

試作に用いた ZnO 基板と ZnTe 基板の仕様を Table 5-1 に示す。接合の対向面は ZnO(0001)と ZnTe(111)であり、面内のオリエンテーションは ZnO(11 $\bar{2}$ 0)と ZnTe(1 $\bar{1}$ 0)を一致させるよう $\pm 2^\circ$ 以内の精度でアライメントした。

Table 5-1. ZnO and ZnTe crystal substrate specification.

Material	ZnO	ZnTe
Fabrication method	Hydrothermal method	Liquid encapsulated pulling method
Die size	10.0mm×10.0mm×0.5mm	10.0mm×10.0mm×0.5mm 10.0mm×11.0mm×0.5mm
Surface direction	(0001)	(111)
Offset angle	0.5° to m -axis	$(111) \pm 0.25^\circ$
Surface treatment	Polished	Polished
Surface roughness (RMS)	about 0.2nm	about 4nm
Purity	>99.998%	>99.999%
Conductivity	n -type	p -type
Resistivity	3~10 Ω cm	about 0.1 Ω cm

イオン照射前における各基板の表面モフォロジーについて AFM で評価した結果を Fig. 5-2 に示す。

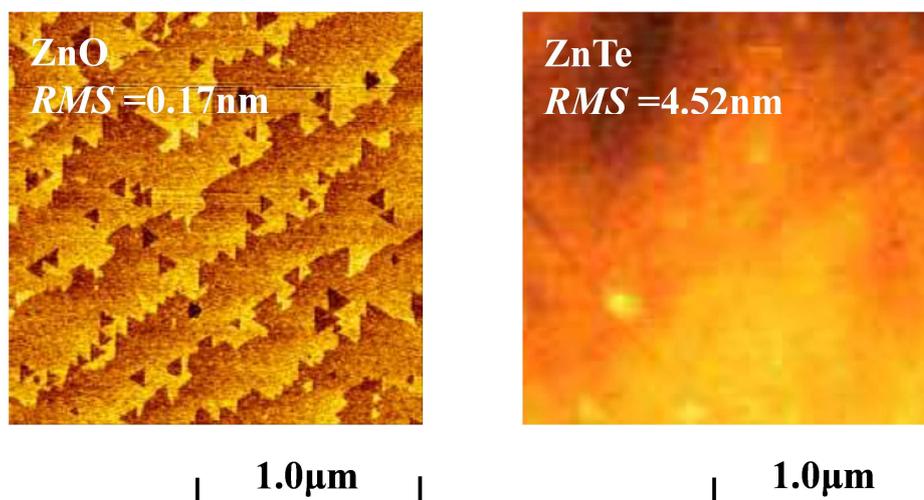


Fig.5-2. AFM images of ZnO and ZnTe substrates before Ar⁺ ion irradiation.

Ar⁺イオン照射前では ZnO 基板表面の RMS は 0.17nm であり, 原子ステップ形状が明瞭に確認でき平滑度が高い. 一方 ZnTe の RMS は 4.52nm であり, 原子ステップ形状は確認できなかつた.

Ar⁺イオン照射は接合面の活性化を図る為に不可欠なステップである. シリコンをサンプルとした先行研究^[16,17]により十分な照射時間を確保することで接合強度の向上が可能であることが実証されている. しかし過度な照射は接合面の粗度を悪化させることから接合物質に応じた最適条件を模索する必要がある.

5.3 接合界面の組成解析と結晶性評価

本節では最初に、接合試作の前処理として行う Ar^+ イオン照射について、接合面の表面モフォロジーが Ar^+ イオン照射時間に対してどのように変化するかを検証した。結果を Fig. 5-3 に示す。

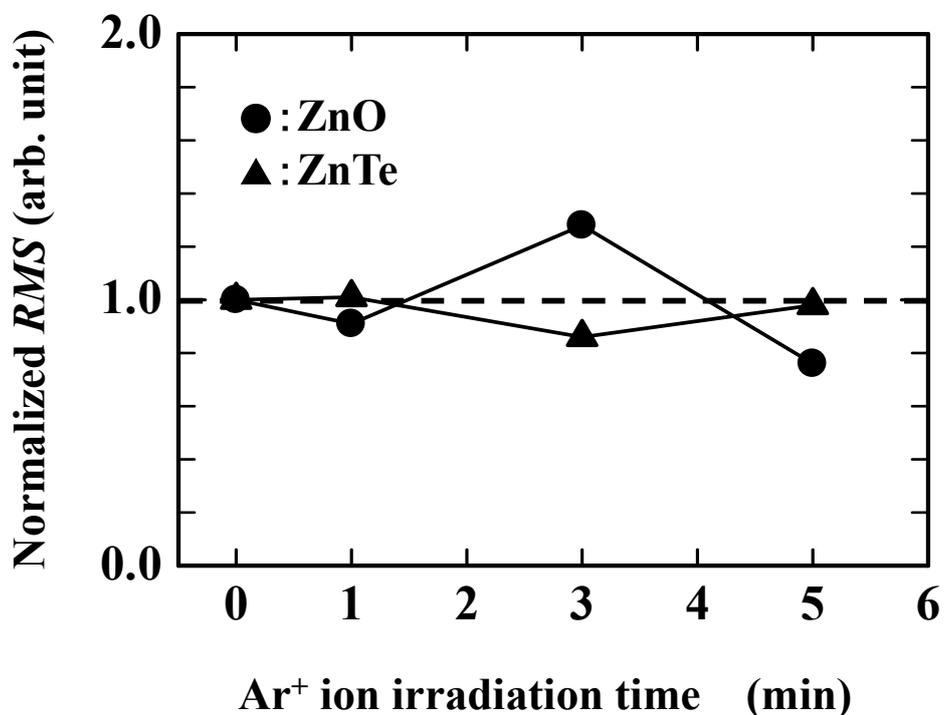


Fig. 5-3. The relationship between Ar^+ ion irradiation time and normalized *RMS*.

Ar^+ イオンの加速エネルギーは 100eV 、照射時間は $1, 3, 5\text{min}$ の3条件を設定した。照射中の真空度は $9.6 \times 10^{-6}\text{Pa}$ である。表面モフォロジーの指標として AFM による *RMS* 測定を採用した。スキャンエリアは $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ である。照射前(0min)の *RMS* 値で規格化したスケールを縦軸として示す。ZnO の *RMS* は 3min において

一見変動が大きくなるように見受けられるが、絶対値が非常に小さいことから接合上支障となる懸念は無く AFM 像も Fig. 5-2 同様良好であった。ZnTe の RMS は照射時間に対して緩やかに減少する傾向を示すことが判明した。以上の結果により Ar⁺イオンの照射時間は1~5min の範囲内で ZnO, ZnTe 接合について支障となる懸念は無いことが明らかとなった。

Fig. 5-3 の結果を踏まえ、接合試作におけるパラメータの振分け一覧を Table 5-2 に示す内容とした。

Table 5-2. RTDB experimental parameters.

Sample ID	A	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	C
Ion source	Ar ⁺	Ar ⁺					Ar ⁺
Accerelation voltage	100eV	100eV					100eV
Irradiation time	1.0min	3.0min					5.0min
Vacuum state	9.6×10 ⁻⁶ Pa	9.6×10 ⁻⁶ Pa					9.8×10 ⁻⁶ Pa
Bonding pressure	—	300kgf					—
Press time	—	1.0min					—
Post annealing temperature	—	—	300°C	400°C	500°C	600°C	—
Post annealing time	—	—	1.0h	1.0h	1.0h	1.0h	—

接合後のサンプルについて ZnO 基板側から IR 像を撮影したところ、何れの振分け条件でも微小ボイドの発生や照射導入欠陥の顕在化等は認められなかった。断面に沿って元素組成分析を目的として EDX 解析を行った。用いた装置はNoran社製、System SIX である。ビーム径は最小で約 1nm と非常に微小なスポット形状に制御することが可能である。Fig.5-4 はイオントリミングによって露出させた断面形状に沿って EDX によるラインスキャンを行ったものである。尚、サンプル ID は B-2 である。測定対象元素は Zn, Te, Oxygen に限定した。Te と Oxygen

が同一領域に存在するサンプルにおいて定量性を考慮したEDX分析を行う為には解析上留意すべき点がある。Te-Mz線(0.464keV)とOxygen-K α 線(0.525keV)のエネルギーピーク値が近接していることからクロスカウン트의懸念が生じることによる。具体的な解析上の取扱いは付録Aに記載した。以上を踏まえて最適化を行いZn,Te,Oxygenで規格化した濃度プロファイルの結果がFig.5-4である。

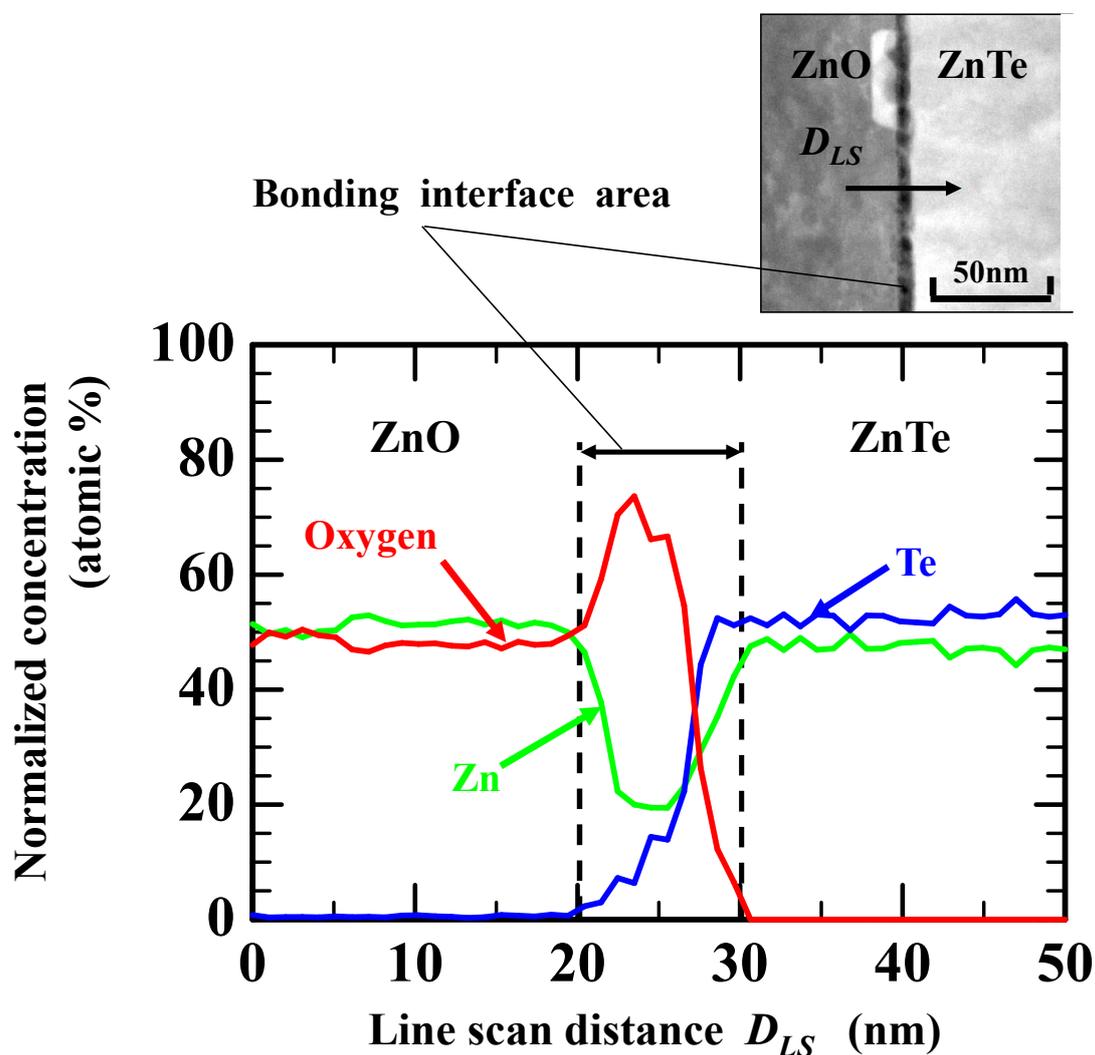


Fig. 5-4. EDX line scan analysis of the ZnO/ZnTe cross sectional plane.

スキャン距離 D_{LS} の全長は 50nm であり、スキャンピッチは 1.0nm に設定した。スキャン幅の中央で接合界面を横切るようビームと基板の位置関係をアライメントした。ZnO 基板領域中 ($D_{LS}=0\sim 20\text{nm}$) では Zn と Oxygen が各々約 50% 程度で拮抗している。接合界面領域 ($D_{LS}=20\sim 30\text{nm}$) では Zn, Te, Oxygen の組成比が大きく変化しており、ZnTe 基板領域中 ($D_{LS}=30\sim 50\text{nm}$) では Zn と Te が各々約 50% で拮抗しているのがわかる。接合界面領域において Oxygen の組成比が一旦増加して 70atomic% でピークを形成した後に減少する傾向を示しているのは特徴的である。

常温直接接合後の界面構造観察には透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。装置は日立製作所製、HF-2200 である。TEM は観察対象サンプルの厚さを回折電子線が透過できる程度 ($\sim 0.1\mu\text{m}$ 厚) まで薄膜化することで原子レベルでの観察像とナノスケールの局所電子線回折像の評価を可能とする高精度な分析手法である。Fig. 5-5 は Fig. 5-4 で観察したサンプル(ID : B-2, Table 5-2 より)の別の箇所を対象として接合境界領域を含む 5 ポイントについて EDX スポット解析を行った際、当該断面 TEM 写真との対応を示したものである。

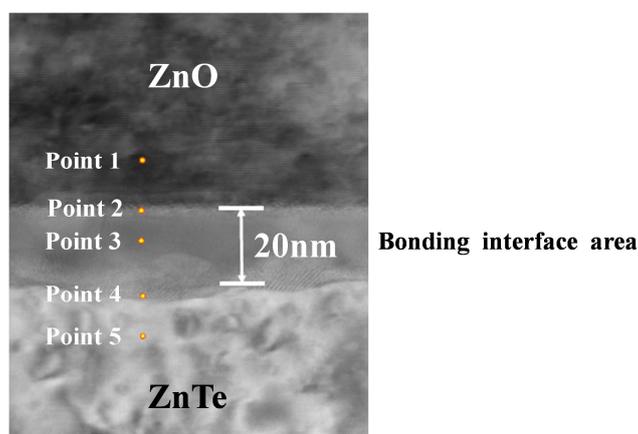


Fig. 5-5. Cross sectional TEM image with the EDX spot positions.

EDX スポット解析の結果を Table 5-3 に示す. 評価対象元素は Zn, Te, Oxygen, Mg, Fe, Al とした. Zn, Te, Oxygen については Fig. 5-4 のプロファイルを踏襲した結果であった. Mg は ZnO 基板について別途二次イオン室朗分析法 (SIMS) より $1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 程度の最も高濃度な不純物としてその存在が検知されていたが, EDX 解析では有効感度以下であった. Al と Fe は接合境界領域で有意な組成比としてその存在が確認された. これは Ar^+ イオン照射系における周辺部材に由来しており, 照射系のスパッタアウトによってサンプル内に混入したものである. これらの不純物は一般的に深い準位を形成することでキャリアライフタイムを短くする効果を有する可能性があるが, 本研究においてデバイス特性を大きく変えるものではない. 又, 同元素を素材とする周辺部材には適切なコーティング成膜を施すことによりスパッタアウトによるサンプル内への混入を遮断することが可能である.

Table 5-3. Spot EDX evaluation results.

	Zn	Te	Oxygen	Fe	Al	Mg	Remark
Point 1	58.8	0.4	40.1	0.5	0.2	<0.1	ZnO substrate
Point 2	35.6	7.1	50.6	4.6	2.1	<0.1	Bonding interface area
Point 3	4.1	93.4	< 0.1	1.0	1.5	<0.1	
Point 4	41.3	32.9	16.9	5.6	3.3	<0.1	
Point 5	48.5	49.3	< 0.1	1.6	0.6	<0.1	ZnTe substrate

Unit : atomic %

次に高倍率 TEM 像により接合部とその周辺領域における原子配列パターンを観察した. サンプル ID は B-2 である (Table 5-2 より). 結果を Fig. 5-6 に示す.

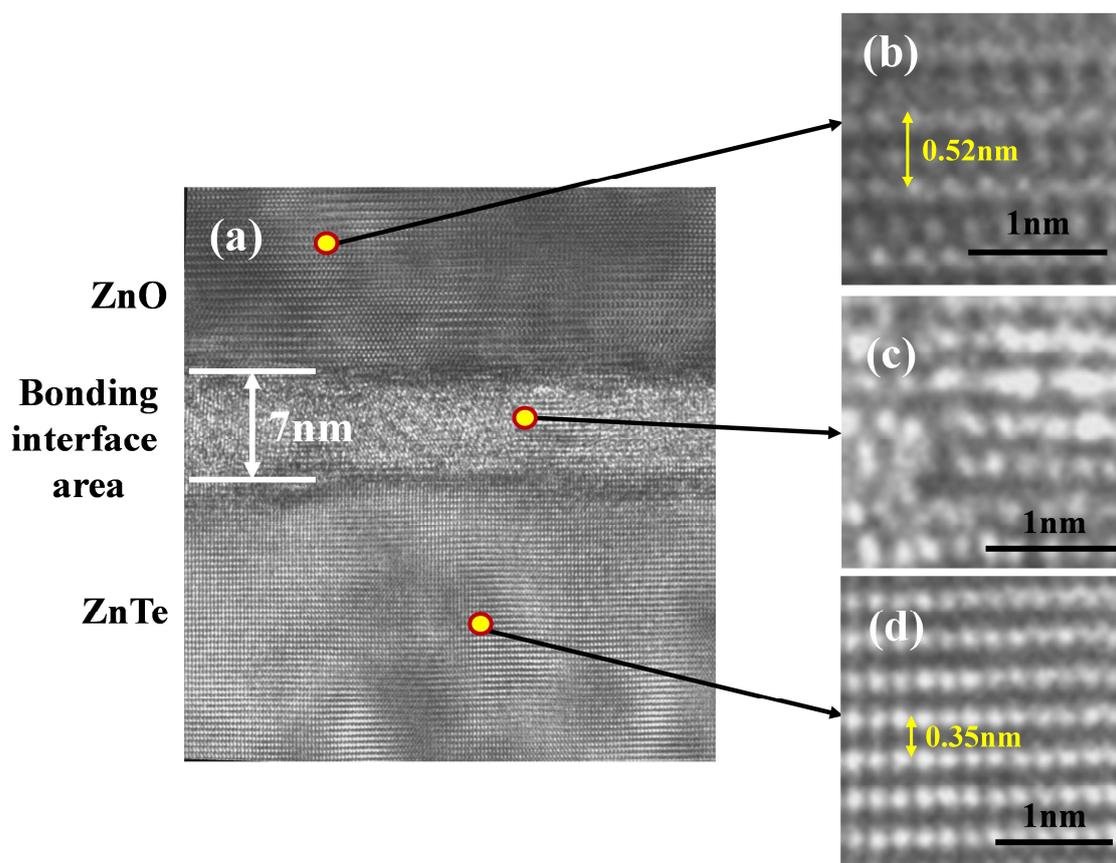


Fig. 5-6. TEM images around bonding interface area. (a) cross sectional images with high resolution, (b) ZnO substrate area, (c) bonding interface area, and (d) ZnTe substrate area.

同図(a)は観察領域の全体を示し、(b)は ZnO 領域の拡大図を示す。縦方向の原子配列パターンにおけるピッチは 0.52nm であり、これは(0001)面の間隔と一致することから ZnO 領域の結晶性が保持されているのがわかる。同図(d)は ZnTe 領域の拡大図である。縦方向の原子配列パターンにおけるピッチは 0.35nm であり、これは(111)面の間隔と一致することから ZnTe 領域の結晶性が保持されているのがわかる。最後に同図(c)の接合境界領域については結晶性が崩れてはいるものの完全なアモルファス状態というわけでもなく、ZnO と ZnTe の微結晶がモザイク形状を成していることが判明した。

5.4 ダイオード構造の電気特性に関する解析

p 形 ZnTe/ n 形 ZnO の常温直接接合により 7~20nm の接合界面領域を介して原子スケールで一体化していることが前節の評価によって判明した．本節ではこのヘテロダイオード構造に注目してその電気特性について議論する．Fig. 5-7 にダイオードの順方向 J - V 特性を示す．

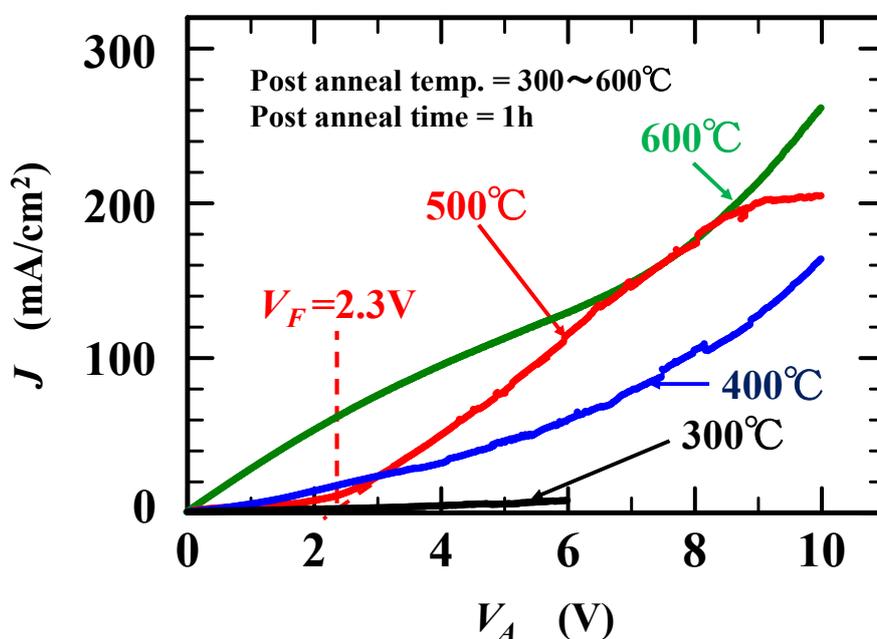


Fig. 5-7. ZnO/ZnTe diode characteristics.

電極の形成は第 3 章 5 節と同様にアノード側(ZnTe)とカソード側(ZnO)共に金スパッタによって行った．サンプルの振分け内容は Table 5-2 に準拠する．ダイシングによって 2×2 mm² の大きさに裁断した後，ポストアニールとして 300~600°C の熱処理を加え， J - V 特性の変化を観察した．500°C においてキック特性が最も明瞭に発現した．この時の立ち上がり電圧は $V_F = 2.3$ V である．600°C にな

るとキック特性は解消し、抵抗特性に近づくことが分かった。今回のサンプルは ZnTe と ZnO が共に 500 μm の厚さで接合した状態のままアニールを行ったことから、熱膨張率の違いに起因するストレスは各基板の厚さを反映して大きなものとなる。600 $^{\circ}\text{C}$ 以上ではこのストレスによって界面特性が変化した可能性がある。逆方向 J - V 特性についてはポストアニール温度による変化は認められなかった。500 $^{\circ}\text{C}$ のポストアニールを施したサンプルについて逆デバイス印加時に発生する接合容量 C_j を評価した。結果を Fig. 5-8 に示す。アノード電圧 V_A に対し $1/C_j^2$ に比例する形で変化するのわかる。最小二乗法により拡散電位 V_{dif} を求めたところ 0.3V であった。

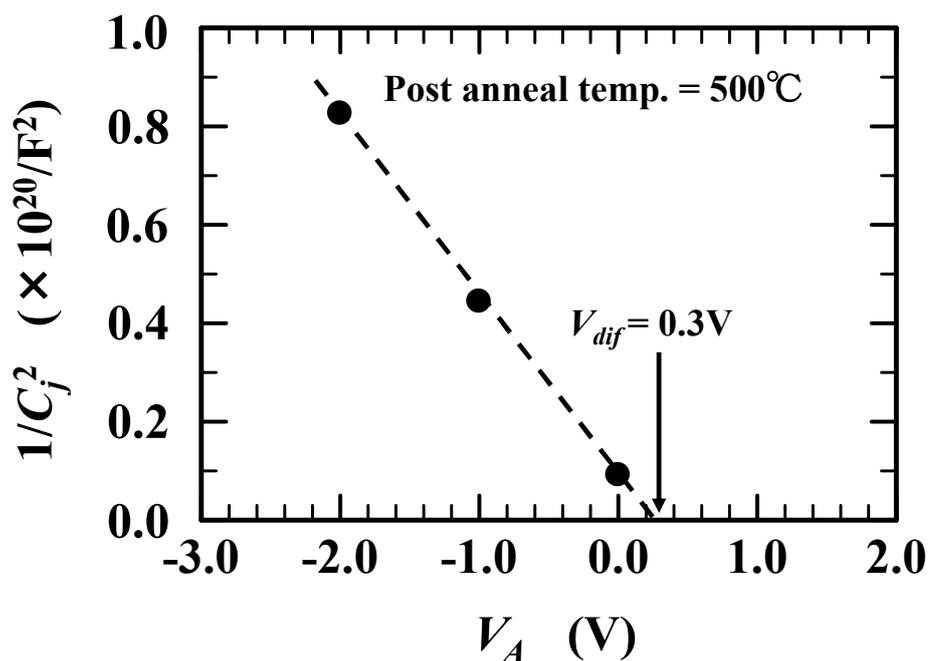


Fig.5-8. ZnO/ZnTe diode C - V characteristics.

次に同一サンプルについて一定のエネルギーを有する光子を照射し、ダイオード内で発生するキャリアが外部回路に電流として取り出される際の光生成電流について評価した。接合面と平行な方向から光子を入射した場合の結果を Fig. 5-9 に示す。

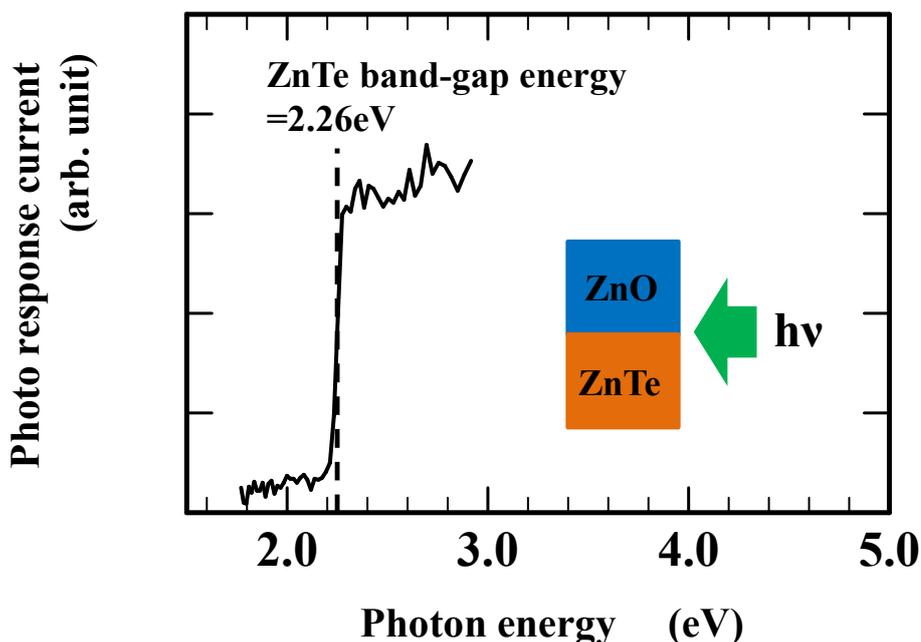


Fig.5-9. Spectral response of the ZnO/ZnTe diode.

ZnTe のバンドギャップエネルギー(2.26eV)近傍から光生成電流は急峻な立ち上がりを示している。この結果は Wang らによって ZnO/ZnTe/GaAs ヘテロ構造について評価された結果^[18]と類似の傾向を示すものであり、直接接合によって形成したヘテロ界面の持つ電気特性が MBE 成長によって形成されたヘテロ界面と同等な機能を持つことを示している。

5.5 結言

本章において ZnO 基板(0001)面と ZnTe 基板(111)面を常温直接接合技術によって接合し、接合条件に対する接合状態の変化・接合界面の結晶性・ヘテロダイオードとしての電気特性について評価したところ以下の結論が得られた。

- (1) 接合パラメータの組合せとして Ar⁺イオン照射(加速エネルギー: 100eV, 照射時間: 3min, 照射中の真空度: 9.6×10^{-6} Pa), 接合圧接(圧接力: 300kgf, 圧接時間: 1min)を施すことにより ZnO 基板と ZnTe 基板は一体的に接合されることが判明した。
- (2) ポストアニール(アニール温度: 300°C, アニール時間: 1h)を加えた後にトリミング加工によって断面を露出させ EDX 解析と TEM 観察を行った。その結果、接合界面領域は 7~20nm の厚さで形成されており、原子スケールで接合状態にあることが判明した。
- (3) ZnO/ZnTe ヘテロダイオードとしての電気特性を評価した。順方向の立ち上がり電圧は $V_F=2.3$ V であり、第 3 章 4 節で評価したヘテロダイオードの Type B と類似した特性であることが判明した。
- (4) ヘテロダイオードの接合面に対してフォトン照射した際に発生する光生成電流のスペクトル解析を試みたところ、ZnTe のバンドギャップエネルギー(2.26eV)近傍より高いエネルギー領域で光生成電流が立ち上がることを見出した。これは常温直接接合技術によって作製された ZnTe/ZnO 接

合界面としては初めて判明したものである.

参考文献

- [1] D.I. Pomerantz: US Patent 3,397,278 (1968).
- [2] G. Wallis, and D.I. Pomerantz: J. Appl. Phys. **40**, 10, 3946 (1969).
- [3] 中村哲郎 : 日本国特許公報 昭 39-17869 (1964).
- [4] 澄田仁志 : 「貼り合わせ SOI 基板を用いた高耐圧横形デバイスの開発とその応用に関する研究」, 大阪大学博士論文, 乙第 7702 号 (1999).
- [5] H. Akiyama, N. Yasuda, J. Moritani, K. Takanashi, and G. Majumdar: IEEE Proc. ISPSD'04, 375 (2004).
- [6] H. Akiyama, N. Yasuda, J. Moritani, K. Takanashi, and G. Majumdar: IEEE Proc. ISPSD'06, 205 (2006).
- [7] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa: J. Appl. Phys. **60**, 2987 (1986).
- [8] K. Furukawa, and A. Nakagawa: Appl. Surf. Sci. **41/42**, 627 (1989).
- [9] 萩原光彦 : OKI テクニカルレビュー, 第 211 号, **74**, 3, 98 (2007).
- [10] 後藤崇之 他編集 : 「GaN パワーデバイスの技術展開, 第 5 章, 第 4 節, 常温ウエーハ接合装置(GaN を 1 事例として)」, 194, S&T 出版 (2012).
- [11] J. Arokiaraj, S. Tripathy, S. Vicknesh, and S.J. Chua: Appl. Surf. Sci. **253**, 1243 (2006).
- [12] N. Razek, A. Schindler, and B. Rauschenbach: Vacuum **81**, 974 (2007).
- [13] S. Xie, S. Chen, W. Guo, and L. Mao: Superlattices and Microstruct. **45**, 47 (2009).
- [14] S. Gautier, T. Moudakir, G. Patriarche, D.J. Rogers, V.E. Sandana, F. Hosseini Téherani, P. Bove, Y. El Gmili, K. Pantzas, Suresh Sundaram, D. Troadec, P.L. Voss, M. Razeghi, and A. Ougazzaden: J. Cryst. Growth **370**, 63 (2013).
- [15] W.-J. Liu, X.-L. Hu, J.-Y. Zhang, G.-E. Weng, X.-Q. Lv, H.-J. Huang, M. Chen, X.-M. Cai, L.-Y. Ying, and B.-P. Zhang: Opt. Mater. **34**, 1327 (2012).

- [16] H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T.R. Chung, and T. Suga: Appl. Phys. Lett. **68**, 2222 (1996).
- [17] 高木秀樹, 前田龍太郎, 須賀唯知 : T. IEE Japan **117-E**, 8, 420 (1997).
- [18] W. Wang, A. Lin, and J.D. Phillips: J. Electron. Mater. **37**, 8, 1044 (2008).

第6章 総括

ZnTe は LED, LD 及び光導波路等の光デバイスやテラヘルツ波発生, 検出デバイスとしての応用が期待され, その混晶材料も含めて太陽電池の高効率化に寄与することが見込まれる有望な半導体機能材料である. 本研究では GaAs 基板と ZnO 基板を下地とした場合について各々 MOVPE を用いた ZnTe ヘテロエピタキシャル成長を行った. 又, ZnTe 基板と ZnO 基板を用いた常温直接接合法についてその基本的なプロセス技術の探索を行い, 結晶品質の向上に貢献することを目的とした研究を行った. 第2章から第5章までの議論を通して以下の知見が得られた.

第2章において GaAs(111)基板上に MOVPE を用いて ZnTe エピタキシャル成長を行い, その成膜条件と成膜状態について議論したところ以下の知見が得られた.

- (1) DMZn と DETe を原料として用いた MOVPE 成膜システムにおいて, その成膜モードは基板温度 $T_s = 420^\circ\text{C}$ を境として低温側では表面反応律速領域に, 高温側では原料供給律速領域に分かれる.
- (2) GaAs(111)B 基板上に基板温度 T_s をパラメータとして ZnTe エピタキシャル膜を成膜したところ, 多くの評価方法 (XRD, XRC, Raman, PL) が一致して $T_s = 440^\circ\text{C}$ において良好な結晶性が得られることを示唆した.
- (3) シンクロトロン光による光電子分光法を用いてバンドオフセットを評価

した. $\Delta E_V = 0.18\text{eV}$, $\Delta E_C = 0.66\text{eV}$ の結果を得ることができ, ZnTe(111)/GaAs(111)ヘテロ接合のエネルギーバンド構造は Type-I であることが判明した.

第3章では ZnO 基板(0001)面上に MOVPE を用いて ZnTe エピタキシャル成長を行い, その成膜条件と成膜状態及び ZnTe/ZnO ヘテロダイオード構造による電気特性について議論したところ以下の知見が得られた.

- (1) DMZn と DETe を原料として用いた MOVPE 成膜システムにおいて, その成膜時の基板温度をパラメータとして試作を行った. 種々の評価方法 (XRD, Raman, PL, SEM, AFM)による解析の結果 $T_s=440\sim 460^\circ\text{C}$ において良好な結晶性が得られることが判明した.
- (2) ZnTe/ZnO ヘテロダイオード構造について電流電圧特性を評価した. ZnO 基板の比抵抗仕様($\rho=3\Omega\text{cm}$, $>1\text{k}\Omega\text{cm}$)の振分けに対してオン/オフ比 $10^2\sim 10^4$ 程度, $V_F=2.1\sim 4.8\text{V}$ の範囲で変動する傾向を示し, いずれも明確な整流特性を保持することが判明した.
- (3) フォノンエネルギーをパラメータとして光生成電流の発生について測定した. ZnTe 側からフォノンを入射し, そのエネルギーを増加させたところ ZnTe のバンドギャップエネルギー(2.26eV)領域で急激に光生成電流が立ち上がった. この結果より ZnTe/ZnO 界面は電氣的にもヘテロ接合特性を有していることが判明した.

第4章ではテラヘルツ波の発生及び検出に係る要素技術として化合物半導体EO結晶としてのZnTeに注目し、広帯域に亘って発振強度・検出感度の向上を図ることが可能となる結晶性薄膜の先行試作と評価をテーマとした。実験においてはZnO基板の*m*面と*a*面を下地としてMOVPEによるZnTeエピタキシャル膜を成膜し、望ましい配向面(211), (110) が得られるか否かを検証したところ、以下の知見を得た。

- (1) ZnO基板の*m*面,*a*面を下地としてMOVPEによりZnTeエピタキシャル膜を成膜した。成膜時の基板温度は440°Cで先行した。成膜レート、膜のモフォロジー、基本的な結晶性は*c*面上に成膜した場合と同程度であり、十分な結晶性を有している。
- (2) *m*面上に成膜されたZnTeエピタキシャル膜の配向面として(211)面の存在が明らかとなった。Raman測定の2LOピークについてエピタキシャル膜とZnTeバルク基板とを比較した結果、エピタキシャル膜と下地ZnO基板との間に問題となる界面応力の懸念は無いことが判明した。
- (3) *a*面上に成膜されたZnTeエピタキシャル膜の配向面として(211)面の存在が明らかとなった。Raman測定の2LOピークについてエピタキシャル膜とZnTeバルク基板とを比較した結果、エピタキシャル膜と下地ZnO基板との間に問題となる界面応力の懸念は無いことが判明した。

第5章においてZnO基板(0001)面とZnTe基板(111)面を常温直接接合技術によって接合し、接合条件に対する接合状態の変化、接合界面の結晶性、ヘテロダ

イオードとしての電気特性について評価したところ以下の知見が得られた。

- (1) 接合パラメータの組合せとして Ar^+ イオン照射(加速エネルギー: 100eV, 照射時間: 3min, 照射中の真空度: $9.6 \times 10^{-6} \text{Pa}$), 接合圧接(圧接力: 300kgf, 圧接時間: 1min)を施すことにより ZnO 基板と ZnTe 基板は一体的に接合されることが判明した。
- (2) ポストアニール(アニール温度: 300°C , アニール時間: 1h)を加えた後にトリミング加工によって断面を露出させ EDX 解析と TEM 観察を行った。その結果, 接合界面領域は 7~20nm の厚さで形成されており, 原子スケールで接合状態にあることが判明した。
- (3) ZnO/ZnTe ヘテロダイオードとしての電気特性を評価した。順方向の立ち上がり電圧は $V_F=2.3\text{V}$ であり, 第3章4節で評価したヘテロダイオードの Type B と類似した特性であることが判明した。
- (4) ヘテロダイオードの接合面に対してフォトン照射した際に発生する光生成電流のスペクトル解析を試みたところ, ZnTe のバンドギャップエネルギー(2.26eV)近傍より高いエネルギー領域で光生成電流が立ち上がることを見出した。これは常温直接接合技術によって作製された ZnTe/ZnO 接合界面としては初めて判明したものである。

謝辞

このように博士論文をまとめることができたのは佐賀大学教授 郭其新博士の多大なる支援及びご指導あってのものであります。最先端且つ重要な研究テーマを与えて頂き、検証実験遂行の為の研究環境を整えて頂いたそのお志に深く感謝いたします。本論文に関する実験を行う際、実験設備の取扱いに関するご指導を頂きました佐賀大学准教授 田中徹博士と同大学シンクロトン光研究センター助教 齋藤勝彦博士に深く感謝いたします。更に本論文の推敲にあたって懇切丁寧なご指導を賜った佐賀大学教授 西尾光弘博士と同大学准教授 高橋和敏博士に心より感謝の意を表します。

本研究は多くの方々のご協力を賜り佐賀大学工学系大学院の実験研究施設、及び佐賀大学シンクロトン光研究センターにて行われました。研究を推進するにあたり MOVPE システムの操作とサンプル作製にご協力頂いた佐賀大学大学院修了生 久米佑介博士（現株式会社ケイエムテック代表取締役）、御厨雄大氏、平野博之氏（現 KYB 株式会社）、出木場透氏（現ソニーセミコンダクター九州株式会社）、木稻貴治氏（現 MDTI 株式会社）に対して深く御礼を申し上げます。又、佐賀大学技官 光石芳明氏（現ご退職）と佐賀大学大学院在学学生 張法碧氏には各種評価装置の操作と測定結果についての議論を頂くと共に、佐賀大学教授 嘉数誠博士には評価分析装置の使用をご快諾頂き感謝申し上げます。更に、御芳名を記すことができなかった郭、西尾、田中研究室の多くの方々の御援助に深く感謝の念を表します。

本研究の一部は三菱重工業株式会社の御協力を仰いで進められたものであり、主幹技師 井出健介氏と主任研究員 内海淳氏には RTDB 技術に関して数々のご指導とご鞭撻を賜りました。改めて感謝の意を表します。

佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの石地耕太郎博士には同センターでの実験にて丁寧なご指導を頂き感謝申し上げます。

佐賀大学大学院工学系研究科への社会人入学にあたり御快諾を頂いた三菱電機株式会社役員技監 Gourab Majumdar 博士, 同社パワーデバイス製作所主管技師長 佐藤克己博士, パワーデバイス開発部部長 高田佳史氏, 同部次長 幡手一成氏には 3 年間に亘る在学期間中においても様々なご配慮を賜りました。感謝申し上げます。

最後に本論文を提出するまでの長い間, 忍耐と理解と援助を頂いた亡き父 誠, 母 宇多子, 妻 加容子, 息子 颯, 娘 香織と, 幼少の頃より科学の世界へ誘い導いて頂いた叔父である長崎大学名誉教授 秋山修三博士に深く感謝いたします。

研究業績 (List of publications)

1. 学術論文
1. Q. Guo, **H. Akiyama**, Y. Mikuriya, K. Saito, T. Tanaka, and M. Nishio: “Growth of ZnTe layers on (111) GaAs substrates by metalorganic vapor phase epitaxy” *Journal of Crystal Growth* **341**, 7-11 (2012).
2. Q. Guo, K. Takahashi, K. Saito, **H. Akiyama**, T. Tanaka, and M. Nishio: “Band alignment of ZnTe/GaAs heterointerface investigated by synchrotron radiation photoemission spectroscopy” *Applied Physics Letters* **102**, 092107 (2013).
3. **H. Akiyama**, H. Hirano, K. Saito, T. Tanaka, and Q. Guo: “Epitaxial Growth of ZnTe Layers on ZnO Bulk Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy” *Japanese Journal of Applied Physics* **52**, 040206 (2013).
4. **H. Akiyama**, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, and Q. Guo: “Fabrication of ZnO/ZnTe heterojunction by using a Room Temperature Direct Bonding technology” *Physica status solidi C* **11**, 7-8, 1218-1220 (2014).

2. 国際会議

1. Q. Guo, **H. Akiyama**, H. Hirano, K. Saito, T. Tanaka and M. Nishio: “Characterization of ZnTe Epilayers on GaAs (111) Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy” *The 16th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XVI)*, May 20-25, 2012 Paradise Hotel Busan, Busan, Korea. Abstract TuP-59.
2. **H. Akiyama**, H. Hirano, T. Konomi, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, and Q. Guo: “Growth of ZnTe layers on (0001) ZnO substrates by metalorganic vapor phase epitaxy” *The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology (IFAMST-8)*, August 1-4, 2012 Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka, Japan. Abstract 3A-OS01-06.
3. **H. Akiyama**, T. Idekoba, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, and Q. Guo: “Characterization of ZnTe layers on (0001) ZnO substrates by metalorganic vapor phase epitaxy” *The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2013)*, May 19-23, 2013 Kobe Convention Center, Kobe, Japan. Abstract MoPC-01-09.
4. **H. Akiyama**, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, and Q. Guo: “Fabrication of ZnO/ZnTe heterojunction by using a Room Temperature Direct Bonding technology” *The 16th International Conference on II-VI Compounds and Related Materials (II-VI 2013)*, September 9-13, 2013 Nagahama Royal Hotel, Nagahama, Japan. Abstract 89 (We-P10).

付録 A EDX による ZnO/ZnTe 界面分析上の留意点

EDX は電子線照射によって被験体の元素から発生する特性 X 線を検出し、そのエネルギーを分光解析することによって元素分析や組成分析を行う実験手法である。基底状態にある原子に電子線を照射すると、ある確率で内殻電子が励起して軌道外に放出されることで空孔が生じる。その空孔に向けて外殻電子が遷移する際に遷移前後のエネルギー差に相当する X 線を放出する。遷移プロセスとそのエネルギー差は元素固有のものであることからこの X 線を「特性 X 線」と称する。EDX は SEM や TEM に付属した装置であることが多く、電子線ビーム径は数 nm 程度まで絞り込むことで高い空間分解能を保持した測定が可能である。

ZnO/ZnTe 界面を含む断面の組成分析を行う際に分析対象となる主要元素は Oxygen, Zn, Te である。Table A-1 にこれら元素の主要な特性 X 線について遷移名とエネルギー値及びその放出強度（相対比）を示す。

Table A-1. EDX characteristic X-ray lines about Oxygen, Zn and Te^[A1].

Atomic number	Element	Parameters	Characteristic X-ray						
			K α	K β	L α	L β	L β 2	L γ	M γ
8	Oxygen	Energy (keV)	0.525						
		Intensity (arb. unit)	100						
30	Zn	Energy (keV)	8.630	9.570	1.012	1.034			
		Intensity (arb. unit)	100	20	100	26			
52	Te	Energy (keV)	27.377		3.769	4.029	4.302	4.570	0.464
		Intensity (arb. unit)	150		100	75	17	8	1

本研究での分析において、Te の定量には Te-L α 線(3.769keV)のカウント数を用いた。Oxygen については O-K α 線(0.525keV)のカウント数を用いたが、Fig.A-1 に示すように Te-Mz 線(0.464 keV)のスペクトルと干渉することによって O-K α 線のカウント数が実数よりも高目にカウントされるという問題が発生する。

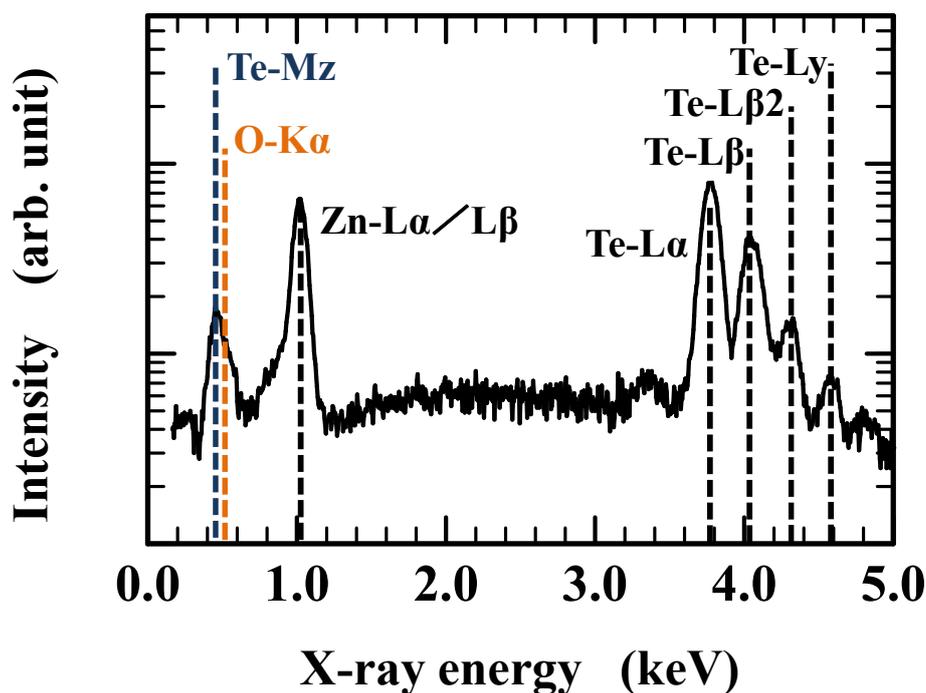


Fig. A-1. EDX spectra about Oxygen, Zn and Te.

この問題を解消する為には Te-L α 線のカウント数を基に相対的な強度比にあたる Te-Mz 線のカウント数をバックグラウンドとして差し引き、残りのスペクトルから O-K α 線のカウント数を定量補正する必要がある。この対応が必要なのは Oxygen と Te が共存する界面領域であり、ZnO バルク領域及び ZnTe バルク領域では互いに干渉する特性 X 線が存在しないことからこのような問題は無い。第 5 章の Table5-3, Fig.5-4 は上記の補正を行った上で得られたものである。

参考文献

[A1] JEOL Data base (<http://www.geol.umd.edu/~piccoli/probe/X-ray>)

付録 B 略語一覧

AD : Analog Digital	アナログ デジタル
AFM : Atomic Force Microscope	原子間力顕微鏡
CCD : Charge Coupled Device	電荷結合素子
CRSS : Critical Resolved Shear Stress	臨界分解せん断応力
CVD : Chemical Vapor Deposition	化学気相堆積
DFG : Difference Frequency Generation	差周波発生
EO effect : Electro Optic effect	電気光学効果
EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy	エネルギー分散型 X 線分光法
EFB : Epitaxial Film Bonding technology	エピフィルム接合技術
FWHM : Full Width at Half Maximum	半値全幅 (半値幅)
GaAs : Gallium Arsenic	砒化ガリウム
HBT : Hetero Bipolar Transistor	ヘテロ接合バイポーラトランジスタ
HEMT : High Electron Mobility Transistor	高電子移動度トランジスタ
HWE : Hot Wall Epitaxy	ホットウォールエピタキシー法
IC : Integrated Circuit	集積回路
IGBT : Insulated Gate Bipolar Transistor	絶縁ゲートバイポーラトランジスタ
IR : Infrared	赤外線
ITO : Indium Tin Oxide	スズ添加酸化インジウム (透明導電膜)
LD : Laser Diode	レーザーダイオード
LED : Light Emitting Diode	発光ダイオード
LIGA : Lithographie, Galvanoformung, Abformung	X 線を用いたフォトリソグラフィ, 電界メッキ形成による微細加工技術
LO : Longitudinal Optical	縦型光学 (フォノンピーク)
LPE : Liquid Phase Epitaxy	液相成長法
MBE : Molecular Beam Epitaxy	分子線エピタキシャル法
MMIC : Monolithic Microwave Integrated Circuit	モノリシックマイクロ波集積回路
MOVPE : Metal Organic Vapor Phase Epitaxy	有機金属気相エピタキシー
OR effect : Optical Rectification effect	光整流効果

PL : Photo-Luminescence	光励起蛍光
PLD : Pulsed Laser Deposition	パルスレーザー堆積
PVSiQ : Poly Vinyl phenyl Silses Quioxane	シリコンラダーポリマー
RESURF : REduced SURFace effect	表面電界緩和効果
RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction	反射高エネルギー電子線回析
RMS : Root Mean Square	二乗平均平方根 (表面粗度)
SAB : Surface Activated Bonding	表面活性化接合
SEM : Scanning Electron Microscope	走査型電子顕微鏡
SFE : Stacking Fault Energy	積層欠陥エネルギー
SFQ : Single Flux Quantum circuit	単一磁束量子回路
SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy	二次イオン質量分析法
SOI : Silicon On Insulator	絶縁体上シリコン
SR : Synchrotron Radiation	放射光
TEM : Transmission Electron Microscope	透過型電子顕微鏡
TIEGA : Teflon Included Etching and Galvanic forming	
X 線を用いたフォトリソグラフィ, 電界メッキによって微細加工されたテフロン	
THz-QCL : Terahertz-Quantum Cascade Laser	テラヘルツ量子カスケードレーザー
THz-TDS : Terahertz-Time Domain Spectroscopy	テラヘルツ時間領域分光法
TO : Transverse Optical	横型光学 (フォノンピーク)
WDB : Wafer Direct Bonding	ウエハ直接接合
WZ : Wurzite	ウルツ鉱
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy	X 線光電子分光
XRC : X-ray Rocking Curve	X 線ロッキングカーブ
XRD : X-ray Diffraction	X 線回析
ZB : Zinc Blende	閃亜鉛鉱
ZnO : Zinc Oxide	酸化亜鉛
ZnTe : Zinc Tellurium	テルル化亜鉛