

# 光半導体研究室の研究紹介

小川博司 教授, 西尾光弘 教授, 郭其新 教授, 田中徹 助教, 光石芳明 技術専門職員,  
(H19年度の学生 : 博士後期課程 1名, 博士前期課程 14名, 学部生 9名, 研究員 3名)

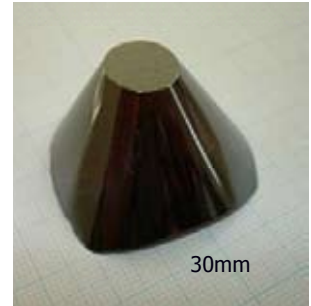
## 1. Material / Crystal growth

### ZnTe系化合物半導体のバルク結晶成長

ZnTeは室温で2.26eVの直接遷移型のバンドギャップを有し、波長に換算すると550nmであり純緑色に対応することから、高効率・高輝度の純緑色発光ダイオードの実現が期待されています。すでに本研究室では、本材料を用いた発光ダイオードの試作を行い、電流注入による室温発光を実現しています。

本研究では、その発光ダイオードを作製するための基板となるバ

ルク結晶成長に関する研究を行っています。結晶成長方法は垂直ブリッジマン法を採用しており、ZnTe、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ などの結晶を成長しています。平成16年度からは経済産業省の支援を得て、応用光研工業(株)、(株)中島製作所の協力を得ながら純量産型の結晶製造装置を開発し、2インチサイズのバルク結晶成長に取り組んでいます。



ZnMgTe結晶(上)と基板(下)

K. Saito, K. Kinoshita, T. Tanaka, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, "Phosphorus-Doped ZnMgTe Bulk Crystals Grown by Vertical Bridgman Method", *physica status solidi (c)* Vol.3 (2006) pp.812-816.  
K. Saito, G. So, T. Tanaka, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, "Optical and Electrical Properties of Phosphorus-Doped ZnMgTe Bulk Crystals Grown by Bridgman Method", *physica status solidi (c)* Vol.3 (2006) pp.2673-2676.

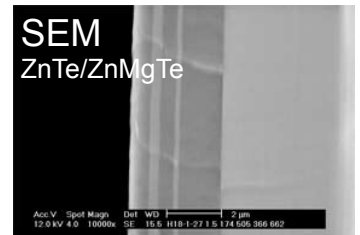
### ZnTe系化合物半導体の有機金属気相エピタキシャル成長

高効率なZnTe系発光ダイオードを開発するためには、エピタキシャル成長技術を用いて、ダブルヘテロ構造、量子井戸構造、超格子などの多層構造を形成することが不可欠です。

本研究では量産性に富んだ有機金属気相エピタキシャル成長法を用いて、ZnTe系化合物半導体のエピタキシャル成長を進めています。現在までに、超高品質な

ZnTeホモエピタキシャル膜の実現、Pドーピングによる電気伝導度制御技術の確立、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ エピタキシャル成長技術の確立などの成果を得ています。

また(株)中島製作所と協力しながら専用の有機金属気相エピタキシャル成長装置の開発にも取り組んでいます。



成長装置と薄膜断面

T. Tanaka, K. Hayashida, S. Wang, Q. Guo, M. Nishio, and H. Ogawa, "Growth and optical properties of high-quality ZnTe homoepitaxial layer by metalorganic vapor phase epitaxy", *J. Cryst. Growth*, Vol.248 (2003) pp.43-49.  
K. Saito, T. Yamashita, D. Kouno, T. Tanaka, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, "Growth Characteristics of ZnMgTe Layer on ZnTe Substrate by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy", *J. Cryst. Growth* Vol.298 (2007) pp.449-452.

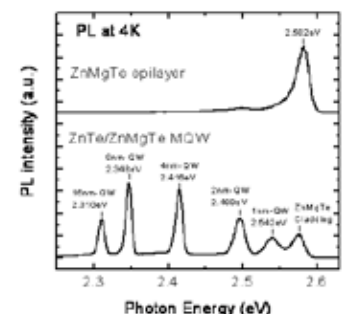
### ZnTe系化合物半導体の分子線エピタキシャル成長

高効率なZnTe系発光ダイオードを開発するためには、エピタキシャル成長技術を用いて、ダブルヘテロ構造、量子井戸構造、超格子などの多層構造を形成することが不可欠です。

本研究では、超格子、量子井戸構造などナノメートルオーダの超

薄膜の成長に有利な分子線エピタキシャル成長法によりZnTe系薄膜の成長を進めています。

現在までにZnTe、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ エピタキシャル成長条件を確立し、量子構造の試作を行っています。



ZnTe/ZnMgTe MQWのPL

T. Tanaka, K. Saito, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, "Epitaxial growth of ZnMgTe with a wide composition range on ZnTe substrate by molecular beam epitaxy", *17th International Vacuum Congress, July 2-6, 2007, Stockholm, EMPP2-97*.

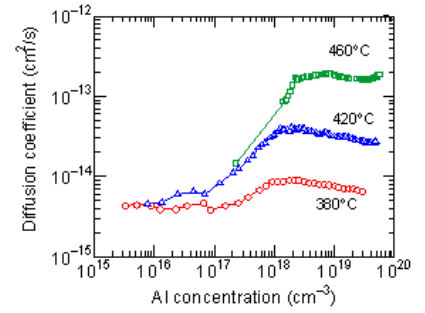
## ZnTeにおけるAl熱拡散特性の評価とAl濃度制御

ZnTeはワイドギャップ半導体特有の単極性を示し、p型は容易に得られますが、n型にドーピングすることは容易ではありません。近年、p-ZnTeへのAl熱拡散によりpn接合が形成されることが報告され、これを用いた緑色発光ダイオードが実現されています。

本研究では、ZnTeにおけるAl熱拡散特性の評価を行うとともに、拡散層内のAl濃度の制御技術の確

立を図っています。

現在までに、ZnTe中でAlの拡散係数が濃度依存性を示すことを明らかにし、Alの拡散モデルを提案しています。また、拡散制御層を用いて熱拡散を行うことで拡散層内のAl濃度を制御できることを見出しています。



ZnTeにおけるAl拡散係数のAl濃度依存性

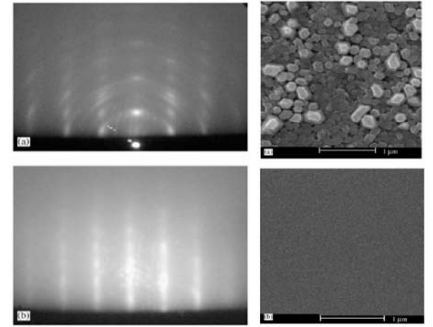
T. Tanaka, K. Hayashida, K. Saito, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, "Effect of surface treatment on properties of ZnTe LED fabricated by Al thermal diffusion", *physica status solidi (b)* Vol.243 (2006) pp.959-962.  
T. Tanaka, N. Murata, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, and H. Ogawa, "Study of Al thermal diffusion in ZnTe by secondary ion mass spectroscopy", *physica status solidi (b)* Vol.244 (2007) pp.1685-1690.

## III族窒化物半導体の薄膜成長と特性評価

III族窒化物半導体は、短波長発光デバイス、耐環境型電子デバイス、高効率太陽電池用材料として期待されています。本研究では、有機金属気相成長法や分子線エピタキシャル成長法と比べて、シンプルな装置で、かつ低温で成

長可能な反応性スパッタリング法を用いた薄膜成長を進めています。

現在までに、GaN、InN、AlN、Al<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N薄膜のエピタキシャル成長に成功し、それらの成長特性や膜特性を明らかにしています。



GaNのRHEEDパターンと表面SEM像

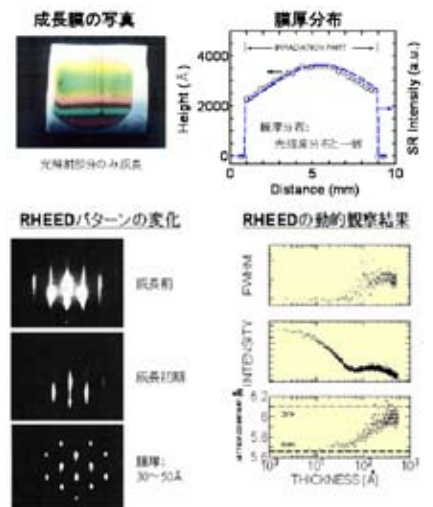
Q. X. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, X. D. Pu and W. Z. Shen, "Observation of visible luminescence from indium nitride at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* Vol.86 (2005) pp.231913-231915.  
Q. X. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, and H. Ogawa, "Growth properties of AlN films on sapphire substrates by reactive sputtering", *Vacuum*, Vol.80 (2006) pp.716-718.

## シンクロトロン光励起プロセスを用いた半導体薄膜の非加熱エピタキシャル成長

現在の半導体プロセスは熱やプラズマを用いたプロセスが主流となっていますが、昨今の集積回路技術の微細化に伴って、プロセス全体の低温化、低損傷化が重要になってきています。熱やプラズマの代わりに光のエネルギーを利用する光励起プロセスは、低温・低損傷のプロセス技術として期待でき、中でも、赤外・可視から真空紫外・X線にわたる広い波長領域を有するシンクロトロン光を用いた光励起プロセスは新たな半導体プロセス技術の開発が期待できます。

本研究では、シンクロトロン光を用いた新しい半導体プロセスの開発を目的として、シンクロトロン光照射下での有機金属気相成長法によって、II-VI族化合物半導体の結晶成長を進めています。

現在までに、本方法を用いることで非加熱下においてもエピタキシャル成長が実現でき、励起子発光を有する高品質なエピタキシャル膜が得られることを明らかにしています。また、同様に非加熱下において原料を交互供給することで原子層成長が実現できることを明らかにしています。



ZnTe/GaAs(001)非加熱エピタキシャル成長膜の実験結果

M. NISHIO, T. ENOKI, Y. MITSUISHI, Q. GUO and H. OGAWA, "Homoepitaxial growth of ZnTe by synchrotron radiation using metalorganic sources", *Thin Solid Films*, Vol.343/344 (1999) pp.504-507.  
T. Tanaka, K. Hayashida, S. Wang, Q. Guo, M. Nishio, and H. Ogawa, "Photoluminescence properties of ZnTe homoepitaxial layers grown by synchrotron-radiation-excited growth using nitrogen carrier gas", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, Vol.199 (2003) pp.356-360.

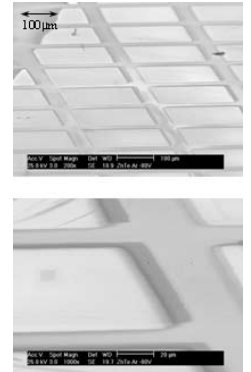
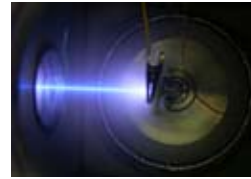
## シンクロトン光照射による化合物半導体の選択的エッチング

シンクロトン光を用いた光励起反応によるエッチングは従来のプラズマプロセスに比べて低損傷、低温化が期待できます。

本研究では、不活性ガス雰囲気中でシンクロトン光を化合物半導体基板に照射することで、その表面のエッチングを試みていま

T. Tanaka, Y. Kume, S. Tokunaga, K. Hayashida, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, "Synchrotron Radiation-Excited Etching of ZnTe", AIP series of conference proceedings, Vol.705 (2004) pp.1154-1157.  
T. Tanaka, Y. Kume, K. Hayashida, K. Saito, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa, "Synchrotron radiation-excited etching of ZnTe using Ar gas", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, Vol.238 (2005) pp.115-118.

す。現在までに、Ar雰囲気中にてマスク越しに光照射されたZnTe基板でエッチングが確認できています。



ZnTeのエッチング結果(上)と照射中の様子(左)

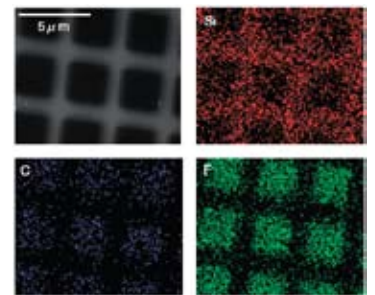
## シンクロトン光を用いたテフロン (PTFE) 微細加工とその応用

テフロン (PTFE) は耐熱性、化学的安定性、低摩擦性、高絶縁性など他のプラスチック材にはない優れた特性を持つ材料です。従来、テフロンの微細加工は困難とされてきましたが、高いエネルギーを有するシンクロトン光を照射することでアブレーションによるエッチング加工が可能であることが分かりました。また、エッチング

されるターゲットに対向して基板を配置することで、テフロン膜の堆積が可能です。

本研究では、シンクロトン光を用いたテフロンの微細加工を行うと共に、テフロン薄膜の作製を行い、その特性を評価しています。また、本技術を応用した半導体のマイクロ構造の形成を進めています。

Q. GUO, T. KUGINO, Y. KUME, Y. MITSUISHI, T. TANAKA, M. NISHIO, and H. OGAWA, "Growth Properties of Polytetrafluoroethylene Films by Synchrotron Radiation Ablation", Jpn. J. Appl. Phys. (in press).



堆積したテフロン薄膜の表面SEM/EDX像

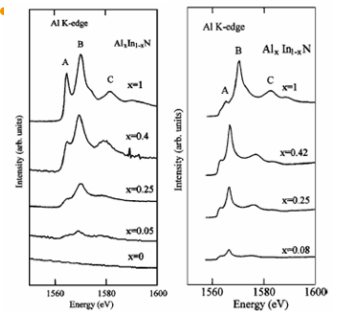
## X線吸収微細構造測定による半導体物性評価

高エネルギーのX線を原子が吸収すると、吸収端とよばれる光電子放出をともなった吸収係数の急激な増大現象が観測されます。この吸収端より高エネルギー側には局所的な原子配置を反映したX線吸収微細構造 (XAFS) という微細

構造が現れます。この微細構造を解析することで、物質の局所構造解析を行うことができます。

本研究では、XAFSを用いてAl<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Nの構造解析を行い、シミュレーション結果と比較検討を行っています。

Q. Guo, J. Ding, T. Tanaka, M. Nishio, and H. Ogawa, "X-ray absorption near-edge fine structure study of AlInN semiconductors", Appl. Phys. Lett. Vol.86 (2005) pp.111911-111913.



AlInNのXAFSスペクトル

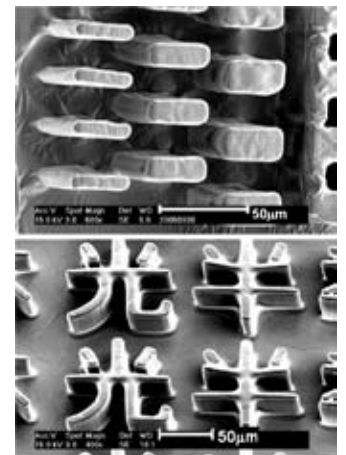
## 厚膜レジストを用いた三次元構造体の形成

近年、MEMS (微小電気機械システム: microelectromechanical systems) は、医療機器、自動車部品、電子部品などをはじめ様々な分野で応用が進められています。MEMSは基本的に三次元構造を有していますが、アスペクト比10程度以下の三次元構造を簡便かつ低コストに作製する手法として厚膜フォトリソグラフィを用いたフォトリソグラフィが挙げられます。この方法では、従来の半導体プロセスで使用している紫外線によるフォトリ

ソグラフィとほぼ同じ工程を使用し、レジストを専用の厚膜レジストに変えることで行われます。

本研究では、従来広く使用されている厚膜フォトリソグリスであるSU-8に比べて、シリコンウエハ上での密着性及び耐クラック性が改善し、また剥離性が向上した新しいフォトリソグリスであるKMPR-1000を使用して、三次元構造体の作製を行っています。

T. Tanaka, Y. Murata, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, "Fabrication of 3-dimensional structure using UV thick photoresist", Activity report 2003-2004 at synchrotron light application center of Saga University.



作製した三次元構造体

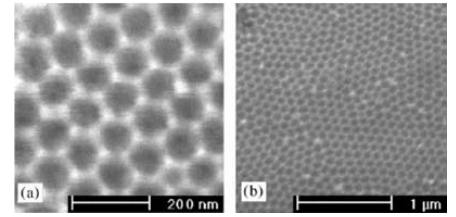


## 陽極酸化ポーラスアルミナを用いた半導体ナノ構造の創成

アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化すると、表面に多孔性の酸化皮膜が生成します。この酸化皮膜（陽極酸化ポーラスアルミナ）は広範囲にわたって自己組織的に微細で規則的なナノポーラス（微細孔）構造を形成します。細孔配列の規則性と孔径は、陽極

酸化に用いる酸の種類や印加電圧に依存しています。

本研究では、この陽極酸化ポーラスアルミナを半導体ナノ構造形成のテンプレートとして使用して、InN、ZnTeなど種々の化合物半導体のナノ構造を形成し、特性評価を進めています。



陽極酸化アルミナテンプレートのSEM写真

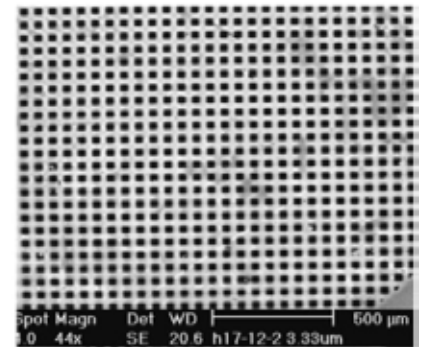
Q. GUO, X. MEI, H. RUDA, T. TANAKA, M. NISHIO, and H. OGAWA, "Fabrication of Indium Nitride Nanodots Using Anodic Alumina Templates", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.42 (2003) pp.L508-L510.  
Q.X. Guo, Y. Hachiya, T. Tanaka, M. Nishio, and H. Ogawa, "Cathodoluminescence study of anodic nanochannel alumina", *J. Lumin.* Vol.119/120 (2006) pp.253-257.

## 化合物半導体の反応性イオンエッチングによる微細加工

化合物半導体のドライエッチング技術の確立は、それらを用いた光デバイスの開発のために必要な技術です。Siの場合、フッ素系ガスで比較的容易にドライエッチングがなされ、III-V系化合物半導体では毒性、腐食性の高い塩素系、臭素系ガスを使用したドライエッチングがなされています。しかしながら、II-VI系化合物半導

体のドライエッチングは研究が十分になされていませんでした。

本研究では、比較的安全なガスであるメタンと水素の混合ガスを用いた反応性ドライエッチングによりZnTe、ZnOのエッチングを行うと共に、そのエッチング特性と表面に与えるダメージ特性について研究を進めています。



ZnOエッチング後のSEM像

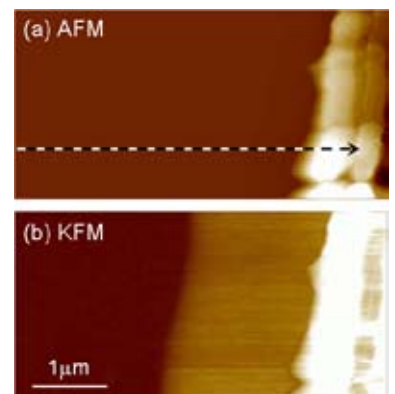
Q. GUO, Y. KUME, T. TANAKA, M. NISHIO and H. OGAWA, "Recovery from Dry Etching Damage in ZnTe by Thermal Annealing", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.44 (2005) pp.L863-L865.  
Q. GUO, N. UESUGI, T. TANAKA, M. NISHIO and H. OGAWA, "Reactive Ion Etching of Zinc Oxide Using Methane and Hydrogen Gases", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.45 (2006) pp.8597-8599.

## 走査型プローブ顕微鏡による半導体微細加工と物性評価

原子間力顕微鏡（AFM）から発展した走査型プローブ顕微鏡（SPM）は、表面形状の観察だけでなく、抵抗率、表面電位、伝導型、キャリア濃度分布など表面物性の測定やナノオーダーでの加工まで、その用途を広げています。

本研究では、走査型プローブ顕微鏡を用いて半導体薄膜の表面平坦性の評価、pn接合断面の表面電位、伝導型、キャリア濃度分布の

評価などの物性評価を行っています。また、陽極酸化を利用したSi表面の微細加工も試みています。



ZnTe LEDのAFM像(上)と陽極酸化によるSi加工例(左)

T. Tanaka, Q. Guo, M. Nishio, and H. Ogawa, "Characterization of Al-doped ZnTe layer fabricated by Al thermal diffusion", *J. Physics: Conference Series* Vol.61 (2007) pp.1162-1166.

## 純緑色発光ダイオードの開発

発光ダイオードはすでに光の三原色である赤、緑、青が実現されていますが、そのパワー効率を比べると緑色領域が極端に低いのが現状です。緑色発光ダイオードは、携帯機器や各種表示器、電光掲示板をはじめ様々な分野で利用されており、その高効率、高輝度化が待望されています。また、発光ダイオード開発の延長線上にある半導体レーザも、赤、青は実現されていますが、緑は実現されていません。

T. Tanaka, Y. Kume, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa, and A. Yoshida, "Fabrication of ZnTe light-emitting diodes using Bridgman-grown substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.42 (2003) pp.L362-L364.  
T. Tanaka, K. Hayashida, K. Saito, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, "Effect of surface treatment on properties of ZnTe LED fabricated by AI thermal diffusion", *phys. stat. sol. (b)* Vol.243 (2006) pp.959-962.

本研究では、直接遷移型半導体でバンドギャップが室温で2.26eV（波長に換算して約550nm）のZnTeに着目し、本材料をベースとした緑色発光ダイオードの開発を進めています。

現在までに、低コストな熱拡散法を用いた手法により室温で動作する緑色発光ダイオードを実現しており、更なる高効率化を図るべく、ダブルヘテロ構造を有する発光ダイオード開発を進めています。



ZnTe LEDの発光写真

## テラヘルツデバイス応用のためのZnTeヘテロエピタキシャル成長

テラヘルツ電磁波（周波数1THzの電磁波。波長 $3\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ）は、光と電波の境界領域にある電磁波で、電波の持つ物質透過性と光波の持つ直進性を併せ持ちます。この周波数領域は、分子の振動・回転運動、固体の格子振動など、様々な現象にともなう振動数に対応することから、あらゆる物質の情報を直接反映する電磁波として、近年その応用が有望視されています。

ZnTeは2次の非線形性を有する電気光学結晶であり、テラヘルツ

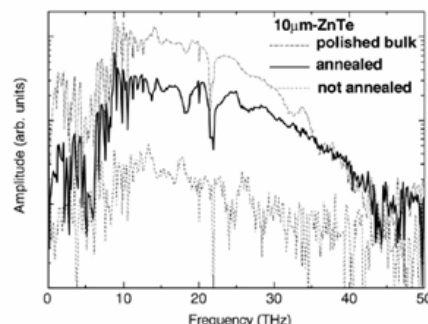
Q. Guo, Y. Kume, Y. Fukuhara, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, M. Hiratsuka, M. Tani, and M. Hangyo, "Observation of ultra-broadband terahertz emission from ZnTe films grown by metalorganic vapor epitaxy", *Solid State Commun.* Vol.141 (2007) pp.188-191.

電磁波の発生、検出用結晶として広く使用されています。広い帯域幅を有するテラヘルツ波を発生するためには、ZnTe結晶を薄くすることが必要で、一般的には、バルク結晶を研磨することで作製されています。しかしながら、コストが高いこと、イメージングに必要な大面積結晶を得ることが困難などの問題があります。

本研究では、テラヘルツ電磁波用のZnTe結晶を得るために、透明な結晶基板上にZnTe薄膜のヘテロエピタキシャル成長を行っていま

す。

現在までに、サファイア基板上に成長したZnTe薄膜からのテラヘルツ電磁波発生を確認しており、さらなる高品質化に向けた研究を進めています。



ZnTe薄膜からの放射スペクトル

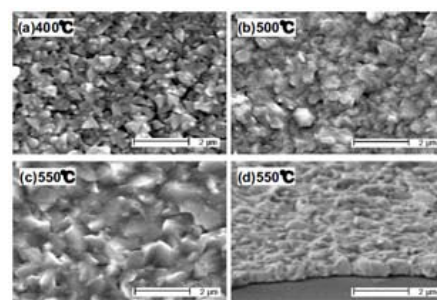
## 多元化合物半導体の薄膜成長と太陽電池応用

多元系化合物半導体は、既存の二元系までの半導体にはない優れた性質や特徴をもつことから、新しい機能をもつ電子デバイスの開発が期待されます。毒性が低く汎用的な元素で構成される“環境調和型半導体” $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) は、単接合の太陽電池作製に最適なバンドギャップ約1.45eVをもつ直接遷移型半導体であり、大きな光吸収係数をもつことから、高効率太

陽電池の開発が期待できます。また、構成元素に稀少金属、毒性の高い元素を含まないことから、資源の確保、環境保護、低コスト化の点で有利な半導体材料と言えます。

本研究では、太陽電池応用を目指してCZTS薄膜を種々の方法で作製し、その特性評価を行っています。また同時に、太陽電池作製に必要な周辺技術の確立を進めてい

ます。



CZTS薄膜のSEM写真

T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida and H. Ogawa, "Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by hybrid sputtering", *J. Phys. & Chem. Solids*, Vol.66 (2005) pp.1978-1981.  
T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, "Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by co-evaporation", *phys. stat. sol. (c)* Vol.3 (2006) pp.2844-2847.