

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310059

研究課題名(和文) 酸化亜鉛系光半導体結晶成長と固体ナノ光源への展開

研究課題名(英文) Remote-plasma-enhance MOCVD growth of ZnO-based systems for high-performance nano-structured optical devices

研究代表者

天明 二郎 (TEMMYO JIRO)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：90334961

研究成果の概要(和文)：環境デバイスへの展開をねらって、酸化亜鉛系光半導体の成長技術とデバイス技術を中心に低消費電力固体ナノ光源の研究を行った。活性層に ZnO 系混晶を用いた多重量子井戸構造を持つ LED の作製に成功し、電流注入により緑色のエレクトロルミネッセンスを実現し、酸化物半導体の可視域での光デバイス展開のフィージビリティを初めて示した。また、透明電極としてグラフェン膜の可能性を実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied ZnO-based alloy system using remote-plasma-enhanced CVD method for low-power consumption green devices. Green electroluminescence (EL) emission was successfully demonstrated by current injection into ZnO-based light emitting diodes with multi-quantum well structures. Alcohol CVD grown graphene layers were achieved to shows a feasibility of transparent conductive film electrodes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成・制御

1. 研究開始当初の背景

21世紀のインターネット社会での、環境、資源上の観点から、新しい低消費電力デバイスを実現する材料技術の開発が求められていた。酸化物半導体とグラフェンのポテンシャルに注目し、当時の課題を克服するため我々が新たに開発した RPE-MOCVD 技術をさらに発展させ、光デバイス材料、要素技術として本格展開することを計画した。

2. 研究の目的

酸化物光半導体並びにカーボンをベースに

自己組織化ナノ構造の創製を試み、可視から紫外域の高効率な発光・受光素子並びに透明導電膜の等の新しいナノカーボン応用、酸化物-グラフェン融合技術へ展開する。環境負荷の小さい材料系の研究開発でナノフォトニクス研究分野を創製し、工学並びに化学分野で貢献する。

3. 研究の方法

(1) ZnO 系混晶薄膜成長

RPE-MOCVD 成長技術を用いて検討を行い、a 面並びに R 面サファイア基板と発光ダイオー

ド評価には p-4H-SiC 基板を使用した。

(2) グラフェン薄膜成長

SiC 薄膜熱分解並びにアルコール系材料を用いた熱 CVD 成長で検討を行った。

(3) 評価技術

膜厚には膜厚計、表面観察に光学顕微鏡、FE-SEM、AFM、TEM を、構造解析に XRD を用いた。組成分析に AAS、XPS、FT-IR、また光学特性には、分光透過率、フォトルミネッセンス(PL)、時間分解 PL、エレクトロルミネッセンス(EL) 評価を行なった。電気的評価はファンデアポール法によるキャリア測定、I-V 評価を行った。

4. 研究成果

(1) 酸化物光半導体を用いた高効率発光・受光デバイスの研究

酸化亜鉛 ZnO は室温でバンドギャップ： 3.3eV を示し、発光材料のポテンシャルを示す励起子結合エネルギーが 60meV と非常に大きい特長があり、素子応用として非常に有望である。しかし、バンドギャップエンジニアリング、p 伝導制御並びにデバイスコロリティに問題があるなどの克服すべき課題があった。我々は非平衡度の高いリモートプラズマ励起・有機金属化学気相堆積法 RPE-MOCVD を開発し検討を進めた。その結果、ウルツ鉱型 Zn(Cd, Mg)O 系薄膜で Mg 組成 25% から Cd 組成 60% まで組成制御 ($E_g=3.7\text{--}1.9\text{eV}$) を可能とし、混晶組成のゆらぎの理論的解析を行った。さらに ZnO 系量子井戸構造の検討を進め、発光波長のブルーシフトを観測、実際、LED 構造で緑 EL 発光を得、ZnO 系材料の光材料としてのフィジビリティを示した。(6th ZnO Workshop Changchun, China, Aug. 5-7 2010, p81, to be published in IEEE Photonics Technology Letters) また、受光素子については schottky 型 MgZnO フォトダイオードを作製し紫外光応答特性の評価に成功した。

現在は Cu, In 等を含む新しい混晶系の検討を進め、導電型並びにバンドギャップ制御を追求している。

(2) 導電性グラフェン構造制御の研究

カーボンにはグラファイト、ダイヤモンド等の形態で知られカーボンコンポジット等、様々な応用がされている。ナノカーボン特に 2 次元ナノチューブ(CNT)の電子光エレメントの可能性が指摘されているが制御の困難さがあり我々はグラフェン(カーボン原子 1 層)に着目し研究を行って来ている。SiC 薄膜を用いた真空熱分解法、アルコール CVD 法(触媒あり/なし)並びに HOPG のピーリング法を用いて均一・大面積グラフェンの制御の可能性を検討している。ラマン分光法、AFM、並びに TEM 解析を行い単層/多層グラフェンが形成出来ることを明らかにした。グラフェン層

数とシート抵抗並びに透過率の関係を明らかにし透明導電膜としての可能性を明らかにした。(phys. status solidi C8 (2011) 577, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2007) 04DH12) 現在は、さらに、ドメインサイズの小さい高品質なグラフェン層の可能性を追求している。

最後に、本研究は、天明研究室に在籍した学部 4 年生並びに大学院生の協力の下に遂行されたことを記し、3 年間にわたる科学研究費(B)のサポートとご協力いただいた関係の皆様様に深謝します。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件/3 年間, 査読有り)

1. Y. Miyasaka, A. Matsuyama, A. Nakamura, J. Temmyo, Graphene segregation on Ni/SiO₂/Si substrate by alcohol CVD method, physica status solidi C8 (2011) 577.

2. T. Tsuboi, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo, Indium-doped MgZnO films for ZnO-based heterojunction diodes, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 04DG13

3. B. Hu, M. Adachi, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo, Growth of ZnCuO films by remote-plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition with Cu(dibm)₂, phys. status solidi C7 (2010) 1571

4. A. Nakamura, T. Hayashi, A. Hierro, G. Tabares, J. M. Ulloa, E. Munoz, J. Temmyo, Schottky barrier contacts formed on polar and nonpolar MgZnO films grown by RPE-MOCVD, phys. status solidi B 247(2010) 1472

5. K. Yamamoto, T. Tsuboi, T. Ohashi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo, Structural and optical properties of Zn(Mg, Cd)O alloy films grown by RPE-MOCVD, J. Crystal Growth 312 (2010) 1703.

6. K. Yamamoto, M. Adachi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo, Synthesis and characterization of ZnCdO/ZnO multiple quantum wells by remote-plasma-enhanced MOCVD, J. Crystal Growth 312 (2010) 1496.

7. G. Tabares, A. Hierro, J. M. Ulloa, A. Guzman, E. Munoz, T. Hayashi, A. Nakamura, J. Temmyo, High responsibility and internal gain mechanism in Au-ZnMgO Schottky photodiodes, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 101112.

8. N. Yoshii, A. Nakamura, S. Hosaka, J. Temmyo, Investigation of morphology and crystallinity of ZnO crystal formed by side-flow-type MOCVD, J. Electrochemical Soc. 156 (2009) K117.

9. Y. Ogawa, A. Nakamura, A. Tanaka, J. Temmyo, Multilayered graphene from SiC films via pyrolysis in vacuum, Jpn. J. Appl. Phys. 48

(2009) 04C140.

10. A. Hierro, G. Tabare, J. M. Ulloa, E. Munoz, A. Nakamura, T. Hayashi, J. Temmyo, Carrier compensation by deep levels in $Zn_{1-x}Mg_xO$ /sapphire, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 232101.

11. 天明二郎、酸化亜鉛系半導体の結晶成長と発光素子、工業材料、56 (2008.10) 54.(招待)

12. K. Yamamoto, T. Ohasi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo, Photoluminescence lifetime and potential fluctuation in wurtzite $Zn_{1-x}Cd_xO$ alloy films, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 171913.

13. A. Nakamura, T. Aoshima, T. Hayashi, G. Gangil, J. Temmyo, Growth of nitrogen-doped $Mg_xZn_{1-x}O$ for use in visible rejection photodetectors, J. Korean Phys. Soc. 53 (2008) 2909.

14. K. Yamamoto, T. Ohasi, A. Nakamura, J. Temmyo, Electroluminescence from n-Zn(Mg,Cd)O/p-4H-SiC:Al heterojunctions, J. Korean Phys. Soc. 53 (2008) 2929.

15. S. Gangil, A. Nakamura, K. Yamamoto, T. Ohashi, J. Temmyo, Fabrication and EL emission of ZnO-based heterojunction light-emitting devices, J. Korean Phys. Soc. 53 (2008) 212.

16. A. Nakamura, K. Okamatsu, T. Tawara, H. Gotoh, Y. Matsui, J. Temmyo, Dot-height dependence of photoluminescence from ZnO quantum dots, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 3007.

17. T. Ohahi, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo, Red emission from ZnO-based double hetero junction diode, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 2961.

[学会発表] (計 47 : 国際 C15 : 査読有+国内 M27 : 無+研究会 LM1 : 無+招待 14 : 無)

2010 年度

国際会議

C1. T. Nogi, Y. Miyasaka, A. Matsuyama, A. Nakamura, A. Tanaka, J. Temmyo, Fewlayer graphene from thin uc-3C-SiC films on sapphire (0001) substrates, 37th Int. Symp. Compound Semiconductors, Takamatsu, 31 May-4 June, 2010, MoP70. (poster)

C2. H. Kaneko, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo, Growth and characterization of $MgZnO:Cu$ films by RPE-MOCVD, , 37th Int. Symp. Compound Semiconductors, Takamatsu, 31 May-4 June, 2010, MoP43. (poster)

C3. Y. Miyasaka, A. Matsuyama, T. Nogi, A. Nakamura, J. Temmyo, Graphene segregation on Ni/SiO₂/Si substrate by alcohol chemical vapor deposition, , 37th Int. Symp. Compound Semiconductors, Takamatsu, 31 May-4 June,

2010, TuE1-2 (oral).

C4. K. Yamamoto, A. Hierro, E. Munoz, A. Nakamura, J. Temmyo, ZnCdO multiple-quantum-well green LEDs, 6th Intn. Workshop on ZnO and related materials, Changchun, China, Aug. 5-7 2010, p81 (oral).

C5. Y. Miyaka, A. Nakamura, J. Temmyo, Graphene Layers on Sapphire Substrates Grown by Alcohol CVD method, 2010 SSDM, Tokyo, Sept. 22-24, P-8-10(poster).

招待講演

I1. 天明二郎、酸化亜鉛系並びにナノカーボン作製と光素子展開、第 28 回無機材料に関する最近の研究成果発表会—材料研究の最前線から—、東京、2011 年 1 月 24 日、p16. 研究会発表

LM1. 小川泰弘、野木努、中村篤志、天明二郎、HMDS を用いた uC-3C-SiC 薄膜の HW-CVD 成長、第 7 回 Cat-CVD 研究会、浜松、2010 年 6 月 18-19 日、p32.

国内学会

M1. S. Mohanta 中村篤志 天明二郎 $MgZnO:N, Cu$ 薄膜の RPE-MOCVD 成長と電気的特性評価、2011 年春季応用物理学会講演会、神奈川工科大、厚木、2011 年 3 月 24-27 日、25a-BS-24

M2. 中村篤志 天明二郎、アルコール CVD 成長グラフェン層の表面抵抗率の膜厚依存性、2011 年春季応用物理学会講演会、神奈川工科大、厚木、2011 年 3 月 24-27 日、27a-BM-4

M3. 中村篤志、山守俊哉、天明二郎 Pt/ZnO ショットキーコンタクトと過酸化水素処理効果、2010 年秋季応用物理学会講演会、長崎、2010 年 9 月 14-17 日、15a-ZJ-5.

M4. 山本兼司、坪井貴子、大橋俊哉、俵毅彦、後藤秀樹、中村篤志 天明二郎 $Zn(Mg,Cd)O$ 混晶の構造並びに光学特性評価、2010 年秋季応用物理学会講演会、長崎、2010 年 9 月 14-17 日、15p-ZJ-1

M5. 野木努、宮坂悠太、中村篤志、天明二郎 SiC 極薄膜を用いた熱分解グラフェン層形成の検討、2010 年秋季応用物理学会講演会、長崎、2010 年 9 月 14-17 日、16a-ZM-15

M6. 宮坂悠太、中村篤志、天明二郎 アルコール CVD 法によるサファイア基板上へのグラフェン成長、2010 年秋季応用物理学会講演会、長崎、2010 年 9 月 14-17 日、17a-ZM-7

2009 年度

国際会議発表

C6. T. Tsuboi, K. Yamamoto, A. Nakamura, J. Temmyo, Indium-doped $Mg_xZn_{1-x}O$ films for ZnO-based heterojunction diodes, 2009 SSDM, Sendai, 6-9 Oct, 2009, 7P7.

C7. K. Yamamoto, M. Adachi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo, Blue-green PL

emission from ZnCdO-based multiple quantum wells grown by RPE-MOCVD, 14th Int. Conf. II-VI Compound, St. Petersburg, Aug. 23-28, 2009, Tu6p-36.

C8. A. Hierro, G. Tabares, J. M. Ulla, E. Munoz, A. Nakamura, T. Hayashi, J. Temmyo, Impact of acceptor states in Mg_xZn_{1-x}O Schottky photodiodes, 14th Int. Conf. II-VI Compound, St. Petersburg, Aug. 23-28, 2009, Tu6p-48.

C9. A. Nakamura, H. Hierro, E. Munoz, J. Temmyo, Schottky barrier contacts formed on polar-, nonpolar-Mg_xZn_{1-x}O film grown by remote-plasma-enhanced MOCVD, 14th Int. Conf. II-VI Compound, St. Petersburg, Aug. 23-28, 2009, Tu6p-64.

C10. B. Hu, K. Yamamoto, A. Nakamura, and J. Temmyo, RPE-MOCVD grown ZnCuO films for green light emitting structures, 14th Int. Conf. II-VI Compound, St. Petersburg, Aug. 23-28, 2009, Tu6p-65.

C11. A. Hierro, G. Tabares, J. M. Ulla, E. Munoz, A. Nakamura, T. Hayashi, J. Temmyo, Carrier compensation by deep levels in a-plane Mg_xZn_{1-x}O Schottky photodiodes grown RPE-MOCVD, 2009EMRS Spring Meeting, Strasbourg, June 8-12, 2009, Symp F: 08June11.

C12. G. Tabares, A. Hierro, J. M. Ulla, E. Munoz, A. Nakamura, T. Hayashi, J. Temmyo, Responsivity and transient response of non-polar Au- Mg_xZn_{1-x}O Schottky photodiodes, 2009EMRS Spring Meeting, Strasbourg, June 8-12, 2009, Symp F: 11June1327.
招待講演

I2. 天明二郎, 酸化物光半導体の結晶成長と環境エネルギー素子への展開、13thZnO研究会発表会(岩手県工業センター主催), 盛岡, 2010年2月19日.(招待基調講演)

I3. J. Temmyo, Material and device aspects of RPE-MOCVD ZnO-based system, 33rd Workshop on Compound Semiconductor Devices and Integrated Circuits (33rd WOCSDICE), Malaga, May 17-20 (2009) Mon3-1.

I4. 天明二郎, SiC薄膜成長と水素添加熱分解法による SWNT/グラフェン形成、第49回CVD研究会、京都、2009.8.20-21, 全国大会

M7. 野木努 宮坂悠太 松山明弘 中村篤志 田中昭 天明二郎, μ c-3C-SiC 薄膜の熱分解多層グラフェン形成の熱分解時間依存性, 2010年春季応用物理学会講演会、東海大学、2010年3月17-20日、18p-TE-17.

M8. 宮坂悠太 松山明弘 野木努 中村篤志 天明二郎, アルコール CVD 法による単層/多層グラフェン成長、2010年春季応用物理学会講演会、東海大学、2010年3月17-20日、19a-TE-6.

M9. 山本兼司 中村篤志 天明二郎, Zn(Mg,

Cd)O 混晶の励起子モデルによる光学特性解析、2010年春季応用物理学会講演会、東海大学、2010年3月17-20日、19p-TM-15.

M10. 山本兼司、金子寿、中村篤志、天明二郎、ZnCdO/ZnO多重量子構造の成長温度依存性、2009年秋季応用物理学会講演会、富山大学、2009年9月8-11日、9a-J-11.

M11. 金子寿、胡博、山本兼司、中村篤志、天明二郎、RPE-MOCVD法を用いたZnCuO薄膜の成長温度依存性、2009年秋季応用物理学会講演会、富山大学、2009年9月8-11日、9p-J-7.

M12. 野木努 小川泰弘 中村篤志 田中昭、天明二郎、HW-CVD成長SiC薄膜の熱分解およびその膜厚依存性、2009年秋季応用物理学会講演会、富山大学、2009年9月8-11日、11a-ZR-3.

M13. 中村篤志、A. Hierro, E. Munoz, 天明二郎、非極性面Mg_xZn_{1-x}O:Nキャリア濃度C-V評価、2009年秋季応用物理学会講演会、富山大学、2009年9月8-11日、9a-J-8.
研究会

M14. 中村篤志 袴田靖文 小川泰弘 天明二郎、Cat-MOCVD法によるZnO系半導体結晶成長への展開、第6回Cat-CVD研究会、金沢、平成21年6月19-20日、37.

M15. A. Nakamura, A. Hierro, E. Munoz, J. Temmyo, Carrier compensation in non-polar MgZnO Schottky diodes, 28th Electronic Materials Symposium (EMS-28), Laforet Biwako, July 8- 10, 2009, A-2.

M16. K. Yamamoto, M. Adachi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, J. Temmyo, 28th Electronic Materials Symposium (EMS-28), Laforet Biwako, July 8- 10, 2009, I-7.

2008年度
国際会議

C13. K. Yamamoto T. Ohashi T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura J. Temmyo, PL lifetime and potential fluctuation in ZnO-based alloy films, 5th Int. Workshop on ZnO and related Materials, Ypsilanti, Michigan, Sept. 21-24, 2008, 53 (oral).

C14. B. Hu, M. Adachi, T. Aoshima, A. Nakamura, J. Temmyo, Zn_{1-x}Cu_xO films grown by RPE-MOCVD with Cu(dibm)₂, 40th Int. Conf. Solid State Devices and Materials (SSDM2008), Tsukuba, Sept. 23-26, 2008, P-9-2 (poster).

C15. Y. Ogawa, A. Nakamura, A. Tanaka, J. Temmyo, Multilayered graphene from SiC films via pyrolysis in vacuum, , 40th Int. Conf. Solid State Devices and Materials (SSDM2008), Tsukuba, Sept. 23-26, 2008, P-9-2 (late news).
全国大会

M17. 小川泰弘 柴田尚 中村篤志 田中昭 天明二郎、熱分解形成多層グラフェン膜におけるSiC結晶性ならびに熱分解温度依存性、2009年春季応用物理学会講演会、筑波、2009

年 3 月 30 日-4 月 2 日、31P-TA-4.

M18. 中村篤志 坪井貴子 天明二郎 A. Hierro, E. Munoz, $Mg_xZn_{1-x}O$ ショットキーダイオードの作製とキャリア濃度評価、2009 春季応用物理学会講演会、筑波、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日、31P-ZK-18.

M19. 袴田靖文 小川泰弘 中村篤志 天明二郎、Hot Wire-MOCVD 法による ZnO 薄膜の成長、2009 春季応用物理学会講演会、筑波、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日、2a-ZK-3.

M20. 岩間敬太 E. Hamid 山本兼司 中村篤志 天明二郎、横型反応管を用いた RPE-MOCVD 法の ZnO 系薄膜膜厚分布、2009 春季応用物理学会講演会、筑波、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日、2a-ZK-7.

M21. 山本兼司 坪井貴子 中村篤志 天明二郎、極性・非極性 $ZnCdO$ 混晶の RPE-MOCVD 成長、2009 春季応用物理学会講演会、筑波、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日、2p-ZK-8.

M22. 胡博 安達光彦 青寫剛嗣 中村篤志 天明二郎、 $ZnCuO$ 混晶薄膜成長の原料キャリアガス依存性、2008 年秋季応用物理学会講演会、中部大学、2008 年 9 月 2-5 日、4p-CF-10.

M23. E. Hamid, 安達光彦 中村篤志、天明二郎、Optical analysis of self-assembled ZnO nano-wires grown by RPE-MOCVD, 2008 年秋季応用物理学会講演会、中部大学、2008 年 9 月 2-5 日、4p-CF-11.

M24. 小川泰弘 中村篤志 田中昭 天明二郎、HW-CVD 成長 SiC 薄膜の熱分解による多層グラフェン形成の試み、2008 年秋季応用物理学会講演会、中部大学、2008 年 9 月 2-5 日、3p-ZS-2.

M25. 山本兼司 安達光彦 中村篤志 天明二郎、a 面サファイア基板上 $ZnCdO/ZnO$ 多重量子井戸構造の RPE-MOCVD 成長、2008 年秋季応用物理学会講演会、中部大学、2008 年 9 月 2-5 日、3p-N-6.

M26. 坪井貴子 山本兼司 中村篤志 天明二郎、 $Mg_xZn_{1-x}O:In$ 薄膜の結晶表面形状と特性評価、2008 年秋季応用物理学会講演会、中部大学、2008 年 9 月 2-5 日、3p-N-17.

M27. 中村篤志 林隆雄 天明二郎、 ZnO 系薄膜過酸化水素処理ショットキーコンタクト形成の成長面方位依存性、2008 年秋季応用物理学会講演会、中部大学、2008 年 9 月 2-5 日、4a-N-2.

〔図書〕(計 0 件)

該当無し

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

該当無し

○取得状況(計 0 件)

該当無し

ホームページ等

<http://www.rie.shizuoka.ac.jp/~temmyo/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

天明二郎 (TEMMYO JIRO)
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号：90334961

(2)研究分担者

中村篤志 (NAKAMURA ATSUSHI)
静岡大学・電子工学研究所・助教
研究者番号：50402243

(3)連携研究者 該当なし