

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05991

研究課題名(和文) 大気圧成膜法による希少・有害元素不要の低コスト酸化物LEDの作製

研究課題名(英文) Fabrication of low-cost oxide LED without minor metals and toxic elements by atmospheric pressure film formation method

研究代表者

中村 有水 (Nakamura, Yusui)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授

研究者番号：00381004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：窒化物を用いた青色発光ダイオードに替わる低価格な新材料LEDの開発に向け、我々は大気圧で成膜可能なミスト化学気相成長法により形成した酸化物薄膜をベースに、長期的に安定したp型層および有害物質を含まない青色発光層を開発し、大気圧成膜法による世界初のLEDの作製を目的として研究を行った。その結果、LEDの作製までは至らなかったが、p型酸化亜鉛の形成に必要なV族元素(窒素)の添加法の確立、LEDの産業化に必要な高均一な薄膜形成法の確立(論文化済、特許登録済)、バッファ層による酸化亜鉛層の高品質化(論文化済)、青色発光が可能な硫化亜鉛の単結晶化(論文化済、特許出願済)を成し遂げることが出来た。

研究成果の概要(英文)：Instead of nitride LED, we have investigated low-cost LED with oxide semiconductors for first demonstration of LED by atmospheric pressure film formation method. For this purpose, we used mist chemical vapor deposition which is operated at atmospheric pressure. As a result, though ZnO-based LED was not yet fabricated, we have established the following procedures toward ZnO-based LED; (1) to (4). (1) Doping method of nitrogen as a p-type dopant. (2) Formation of uniform ZnO thin films by high-speed rotation-type mist-CVD for industrialization of ZnO-based LED. (3) Formation of high-quality ZnO thin films with buffer layers. (4) Epitaxial growth of ZnS thin films emitting blue light.

研究分野：半導体工学

キーワード：酸化物半導体 ミスト化学気相成長法 発光ダイオード

1. 研究開始当初の背景

現在、窒化物(InGaN/GaN)を用いた青色発光ダイオード(LED)は、省エネで長寿命の光源として照明やディスプレイ等に多用されており、その重要性が2014年のノーベル物理学賞でも認められている。しかるに、窒化物LEDはInやGa等の希少元素を含むと共に、真空設備や高価で危険なガスが必要な有機金属気相成長法(MOCVD)を用いることから高価となっている。この窒化物に匹敵するポテンシャルを有し豊富で安価な材料が、酸化亜鉛(ZnO)である。さらに、ZnO等の酸化物は大気圧成膜が可能なミスト化学気相成長法(ミストCVD)を用いて形成することができるため、材料・製造法ともに低コストとなり、窒化物に次ぐLED材料として期待されている。しかるに、ZnOではp型層の形成が困難なため、近年多くの研究者が撤退している。

我々はこれまで、ミストCVD(図1)を用いてZnOを始めとする様々な酸化物薄膜の研究を行ってきた。ミストCVDでは、水溶液中に原料を溶かして超音波によりミストを発生させ、これを大気圧下で温度600℃~700℃の成長炉に送ることによりZnO等の酸化物の成膜が可能である。しかるに、従来方式のミストCVD装置(図1)では、基板面に対して平行に室温のミストが流入するため、基板表面の温度は、流入側では低く流出側では高くなる。これによって、化学反応が流出側に向かって促進され膜厚も増加し、膜厚の面

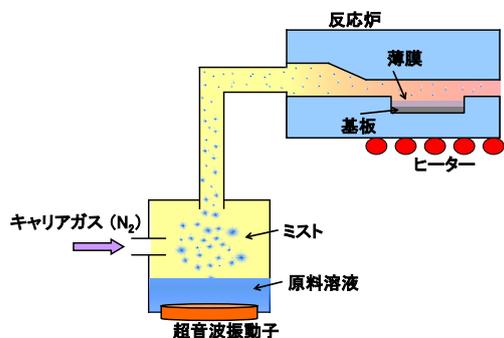


図1 従来型ミストCVD装置の構造図

内分布が生じるため、均一な薄膜を形成するのは困難である。そこで、我々は独自に高速回転式のミストCVD装置を開発した(図2)。実験の結果、基板の回転数が1000回転/分(rpm)の時、膜厚(図3)だけでなくX線回折や発光強度で評価した膜質も極めて均一になる条件を見出すことに成功した。この膜厚均一化は、高速回転する円盤上に気体が均一に供給されるという流体力学の原理に基づいているが、ミストCVDでは我々が世界で初めて適用した。さらにX線回折や電子線回折の結果から、2インチ基板全面で高均一な単結晶であることが示された。これは、ミストCVDでは初めての結果である。そこで、本研究ではこの成果をベースにしてLEDの作製を行う。また、ここで形成されたZnO薄膜は非極性面のm面であり、量子井戸中に

電界が生じないため、高い量子効率での発光が期待される。

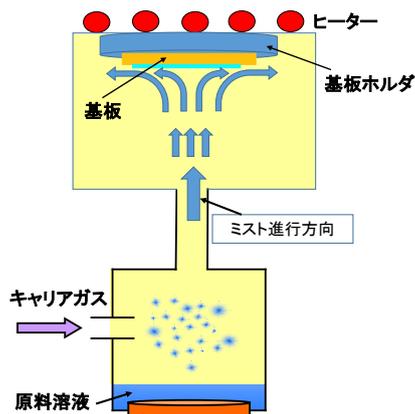


図2 高速回転式のミストCVD装置

2. 研究の目的

窒化物を用いた青色発光ダイオードは、世界に普及し学術的にも高く評価されているが、さらなる低価格化が必要とされている。この低価格化に向け、我々は大気圧で成膜可能なミスト化学気相成長法により形成した酸化物薄膜が有望と考えているが、技術的にも学術的にも多くの未知の要素を含んでいる。我々は、独自に開発した高速回転式ミスト化学気相成長装置を用い、膜厚・膜質ともに均一な酸化亜鉛の単結晶薄膜を形成することに成功している(本研究期間中に特許登録済)。この成果をベースに、本研究では、大気圧成膜法による世界初のLEDの作製を試みる。そこで、本研究の目的は、材料・製造法ともに低コストである酸化物とミストCVDの組み合わせにより、LED作製を行うことである。具体的には、主にp型層と発光層の2点に関して研究を行う。世界的にもp型層形成は困難であるという報告が多く、その理由の一つとしてアクセプタ添加と同時にドナーが形成されるという自己補償効果が挙げられる。しかるに、単結晶でp型化を示すという報告も複数あり、まだ十分に研究の余地が残っている。また、発光層に関しては窒化物LEDと同様、実用的な青色発光を狙っている。現在、ZnOでの青色発光材料としては、カドミウム(Cd)を混入させ禁制帯幅を小さくさせたCdZnOにおいて青色発光が報告されているが、Cdは有害物質であるため実用化には不適切である。そこで、我々は希少・有害元素でない元素を混入させ発光特性を調べているが、青色発光の兆候が見られており、これらに関してメカニズム解明を含めて研究を進めLEDを作製する。

3. 研究の方法

大気圧成膜によるLED作製を目指し、既に2インチ基板上において酸化亜鉛薄膜の高均一単結晶化を達成しているが、本研究期間内においては、以下の通り、主にp型層と発光層に関して研究を行い、最終的に発光層

を p 型層と n 型層で挟んだ 3 層構造から成る LED を作製する。

(1) p 型層の不安定性に関する原因は未解明であるが、その理由の一つとして、アクセプタ添加と同時にドナーが形成されるという自己補償効果が挙げられる。p 型 ZnO における正孔密度は、信頼できる単結晶における報告では $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (現東大・川崎教授らのグループ)であるが、その後、長期的安定性に関する明確な報告はまだ無いと思われる。そこで、正孔密度の目標値は、上記と同等の $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以上とする。なお、申請時における我々の結果では、V 族元素であるリンのイオン注入量を増加させることで電子密度が低下し p 型に近づき、高い注入量において不安定ではあるがホール測定で p 型の兆候が見られていた。そこで、p 型層形成のため添加するアクセプタとしては、V 族元素のリン、窒素や I 族元素の Na, K, Cu, Ag を試みる。なお、ZnO 結晶中において、リン等の V 族原子は当初、酸素(VI族)サイトに入ることが期待されたが、理論と実験により V 族原子はドナーとして亜鉛(II族)サイトに入ると共に亜鉛原子の空孔が形成され、それら電荷の総合として正孔を放出し p 型化するメカニズムも報告されている。なお、I 族元素の場合は単純に亜鉛(II族)サイトに入ると格子間原子になる場合が考えられる。

(2) 発光層に関しては、有害物質であるカドミウム(Cd)を混ぜた CdZnO の青色発光が報告されているが、我々は無害である別の元素を混入させることで青色発光の実現を目指す。なお、申請時点で硫黄元素を混入させて発光特性を調べていたが、青色を含む発光が見られている。そこで、この青色発光が禁制帯幅の減少に伴う効果なのか解明する必要があり、さらに成長条件を変化させて発光特性、光透過特性、元素分析、X 線回折等、様々な測定を行うことで、青色発光の最適条件や発光メカニズムを明らかにして行く。また、酸素空孔による緑色発光等を抑制できれば青色発光のみが得られる可能性がある。または、逆に赤色発光の要素を加えることができれば、青・緑・赤の三原色が揃い、蛍光材無しの白色 LED を作製できる可能性も秘めている。

(3) これらの結果を結合して LED を作製し、電流注入による発光特性を測定する。2 インチのサファイア基板上に形成した酸化亜鉛の単結晶薄膜上において、上述の青色発光層を p 型層と n 型層で挟んだ 3 層構造を形成し、電極を p 型層と n 型層上に形成し、電流注入により発光特性を測定する。

4. 研究成果

本研究の結果、残念ながら p 型層の形成が出来ず、LED の作製までは至らなかったが、

以下の成果を得ることが出来た。

(1) p 型酸化亜鉛の形成には、V 族元素のリンや I 族元素を試したが、良好な結果は得られなかったため、単結晶で p 型化の報告例が複数有る V 族元素の窒素に注力した。本研究では、ミスト CVD で成膜後の酸化亜鉛薄膜に対して、アンモニアガス雰囲気中での熱処理により、ガス圧や温度を変えて実験する事により、再現性良く窒素を添加できる条件を見出した。具体的には、約 2 気圧のアンモニアガス中で、数百度の温度で熱処理を行うと、蛍光 X 線測定や光電子分光法により、窒素のエネルギー位置に明瞭なピークが再現性良く現れる事が分かり、窒素添加の条件を確立する事が出来た(図 3)。しかるに、ホール測定では P 型を確認する事が出来なかった。これは、窒素添加前の酸化亜鉛の残留電子密度が 10^{18}cm^{-3} 程度あるため、仮に 10^{16}cm^{-3} 程度の正孔が形成できても相殺され、観測できなかった可能性が高く、今後、酸化亜鉛薄膜の高品質化により、残留電子密度を 10^{16}cm^{-3} 以下に低減すれば、p 型化を観測できる可能性が有る。

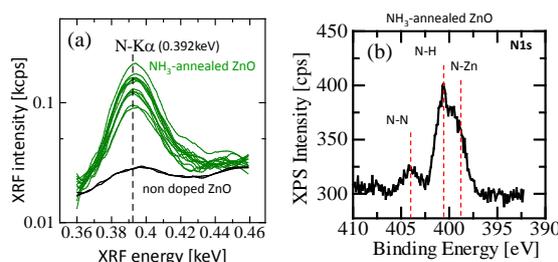


図 3 窒素添加の測定 : (a) XRF、(b) XPS

(2) LED の産業化には、高均一な薄膜形成法の確立が必要であるが、我々が開発した「高速回転式ミスト CVD 装置」を用いる事により、2 インチのサファイア基板上に膜厚分布 $\pm 2\%$ 以下の均一性を有する酸化亜鉛薄膜を形成する事に成功した。また、X 線回折測定や発光測定の結果から、膜厚だけでなく結晶品質も均一である事が判明した。なお、この技術は特許出願していたが、本研究期間内の 2017 年 5 月に特許の登録も完了した。また、この結果の論文も完了している。

(3) 酸化亜鉛薄膜の結晶品質を向上させるためには、窒化物半導体でも使用されているバッファ層を基板と薄膜の間に挿入する必要があるが、ミスト CVD では窒化ガリウムのようなアモルファス状の良好なバッファ層の形成が困難である。そこで、今回、我々は意図的に 100nm 程度以下の多結晶酸化亜鉛を形成し、これをバッファ層とした。その上層に酸化亜鉛薄膜の形成を試みた結果、X 線ロッキングカーブでの半値幅が顕著に減少する効果が見られ、高品質化する事が判明した。また、この結果の論文も完了している。

(4) 酸化亜鉛 (バンドギャップ : 3.37eV) で青色発光を得るためには、バンドギャップを 2.6eV 程度まで下げる必要があり、その一般的な方法としては、Cd 原子を酸化亜鉛に混入させる事である。しかるに、日本および欧州では、有害物質である Cd は、使用が禁止または制限されている。そこで、他の方法として、酸化亜鉛結晶の酸素サイトに硫黄原子を混入させる事を試みた。なお、酸化亜鉛に硫黄を添加するとバンドギャップボーイングという効果でバンドギャップが低下する事が報告されている。その結果、光透過測定からバンドギャップの低下を確認したが、その低下したバンド端からの発光は得られなかった。しかるに、その実験の過程で付随的に形成された硫化亜鉛の発光を測定したところ、青色が含まれている事が判明し、これは硫化亜鉛の結晶欠陥からの発光と考えられる。そこで、硫化亜鉛の単結晶化を目指して実験を行った結果、サファイア基板上に酸化亜鉛バッファ層を成膜した後、その上に硫化亜鉛層を形成した。これにより、結晶を高品質化することができ、X 線回折測定からエピタキシーしている事が判明した。よって、今後、青色発光が可能な硫化亜鉛も LED 材料の一つとして研究を行う。また、本結果に関しては、特許出願済であり、論文文化も完了している。

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 4 件)

- ① Hironobu Tanoue, Takuya Taniguchi, Shohei Wada, Shinya Yamamoto, Shohei Nakamura, Yoshihiro Naka, Hiroyuki Yoshikawa, Mizue Munekata, Shoji Nagaoka, and Yusui Nakamura, “Uniform ZnO epitaxial films formed at atmospheric pressure by high-speed rotation-type mist chemical vapor deposition” *Applied Physics Express* Vol. 8, pp. 125502-1-3 (2015). (査読有)
- ② Hironobu Tanoue, Masato Takenouchi, Tatsuya Yamashita, Shohei Wada, Zenji Yatabe, Shoji Nagaoka, Yoshihiro Naka, Yusui Nakamura, “Improvement of *m*-plane ZnO films formed on buffer layers on sapphire substrates by mist chemical vapor deposition”, *Physica Status Solidi (a) - Applications and Materials Science* Vol. 214(3), pp. 1600603-1-5 (2017). (査読有)
- ③ Koshi Okita, Katsuhiko Inaba, Zenji Yatabe, and Yusui Nakamura, “Structural characteristics of a non-polar ZnS layer on a ZnO buffer layer formed on a sapphire substrate by mist chemical vapor deposition”, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 57, pp. 065503 (2018). (査読有)
- ④ Zenji Yatabe, Takaaki Tsuda, Junya Matsushita, Takehide Sato, Tatsuya Otake, Koji

Sue, Shoji Nagaoka, Yusui Nakamura, “Single crystalline SnO₂ thin films grown on *m*-plane sapphire substrate by mist chemical vapor deposition”, *Physica Status Solidi (c) - Current Topics in Solid State Physics* Vol. 14(1-2), pp. 1600148-1-4 (2017). (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 中村有水, “ミスト CVD 法を用いた酸化亜鉛薄膜の形成”, 応用物理学会 北陸・信越支部講演会 2017 年 11 月 15 日, 招待講演
- ② Koshi Okita, Taiki Goto, Yudai Tanaka, Masato Takenouchi, Zenji Yatabe, and Yusui Nakamura, “Epitaxial Growth of Non-polar ZnS on Sapphire Substrate by Mist Chemical Vapor Deposition”, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM-2017), September 21, Sendai, Japan.
- ③ Hironobu Tanoue, Tatsuya Yamashita, Shohei Wada, Zenji Yatabe, Shoji Nagaoka, and Yusui Nakamura, “Improvement of *m*-plane ZnO Films Formed on Buffer Layers on Sapphire Substrates by Mist Chemical Vapor Deposition”, The 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS-2016), June 27, Toyama, Japan.
- ④ 竹之内真人, 和田祥平, 田之上博信, 本郷直哉, 永岡昭二, 谷田部然治, 中村有水, “アンモニアガス雰囲気中熱処理による ZnO 薄膜への窒素添加”, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会, 7a-C17-4, (2017) 9 月 7 日, 福岡.
- ⑤ 田中 雄大, 田之上 博信, 竹之内 真人, 永岡 昭二, 谷田部 然治, 中村 有水, “ミストCVD法によるバッファ層上ZnO結晶薄膜の面内異方性”, 第78回応用物理学会 秋季学術講演会, 7a-C17-3, (2017) 9月7日, 福岡.

[図書] (計 0 件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称 : 「積層構造体および発光ダイオード」(硫化亜鉛の単結晶薄膜)
発明者 : 中村有水, 谷田部然治
権利者 : 熊本大学
種類 : 特許
番号 : 特願 2017-037493
出願年月日 : 2017 年 2 月 28 日出願
国内外の別 : 国内

名称 : 「薄膜製造装置、及び薄膜製造方法」(プラズマ支援ミスト CVD 装置)
発明者 : 奈良圭, 中積誠, 西康孝, 中村有水, 浪平隆男, 高村紀充
権利者 : 熊本大学
種類 : 特許
番号 : PCT/JP2016/054607

出願年月日：国際出願日 2016 年 2 月 17 日出願

国内外の別：国外

○取得状況（計 1 件）

名称：酸化亜鉛結晶層の製造方法及びミスト化学気相成長装置」（高速回転式ミスト CVD 装置）

発明者：中村有水

権利者：熊本大学

種類：特許

番号：特許証 6137668

取得年月日：登録日 2017 年 5 月 12 日

国内外の別：国内

〔その他〕

熊本大学・中村研ホームページ

<http://www.nano.cs.kumamoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村有水 (NAKAMURA Yusui)

熊本大学・大学院自然科学研究科(工)・教授

研究者番号：00381004

(2) 研究分担者

境 健太郎 (SAKAI Kentaro)

宮崎大学・産学地域連携センター・准教授

研究者番号：20336291

(3) 研究分担者

山口 敦史 (YAMAGUCHI Atsushi)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：60449428

(4) 研究分担者

浪平 隆男 (NAMIHIRA Takao)

熊本大学・パルスパワー科学研究所・准教授

研究者番号：40315289

(5) 連携研究者

永岡 昭二 (NAGAOKA Shoji)

熊本県産業技術センター・材料地域資源室・

研究主幹

研究者番号：10227994

(6) 連携研究者

土屋 昌弘 (TSUCHIYA Masahiro)

独立行政法人情報通信研究機構・上席研究員

研究者番号：50183869