

平成22年 5月21日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360137
 研究課題名(和文) ヘリコン波励起プラズマスパッタ法による酸化亜鉛エピタキシーと
 微小共振器形成
 研究課題名(英文) Epitaxial growth and fabrication of microcavities by the
 helicon-wave-excited-plasma sputtering method

研究代表者

秩父 重英 (CHICHIBU SHIGEFUSA)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：80266907

研究成果の概要(和文)：

微小共振器ポラリトンレーザは新たな原理によるコヒーレント光源として興味深い。本研究では、独自のヘリコン波励起プラズマスパッタ法により、酸化亜鉛をベースとする微小共振器構築に必須な酸化マグネシウム亜鉛系半導体のエピタキシャル成長を行った。また、誘電体及び導電性分布ブラッグ反射鏡の設計と作製を行い、新規導電性酸化膜(アナターゼ相ニオブ添加酸化チタン)のエピタキシャル成長にも成功した。安価なスパッタ技術で先端エピタキシー技術と遜色の無い上記材料群のエピタキシャル成長が可能な事を示した成果を発展させることにより、ヘテロ構造、量子構造デバイス形成への道を拓くことができた。

研究成果の概要(英文)：

A cavity polariton laser is attracting attention as a new generation coherent light source composed of a semiconductor microcavity. In the present research, epitaxial growth of single crystalline ZnO and MgZnO films exhibiting atomically flat surfaces and abrupt heterointerfaces was carried out using a uniquely designed 'helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy (HWPSE)' method, in order to assess if ZnO microcavities can be prepared by the method. The epilayer properties resemble those of the films grown using conventional *advanced* epitaxial growth methods such as molecular beam epitaxy and metalorganic vapor phase epitaxy. In addition, anatase phase Nb-doped TiO₂ films, a new transparent conducting oxide having the refractive index close to GaN, were epitaxially grown. The findings that those new functional semiconductor epilayers can be grown by the inexpensive HWPSE method may cut open the way to fabricate semiconductor heterostructure quantum devices at a low price.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	12,800,000	3,840,000	16,640,000

研究分野： 半導体光・電子量子工学

科研費の分科・細目： 電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード： 電気・電子材料、微小共振器、励起子、励起子ポラリトン、酸化亜鉛、エピタキシー、ヘリコン波励起プラズマ

1. 研究開始当初の背景

時間的・空間的コヒーレンシーの高い超小型固体光源として半導体レーザー(LD)があるが、動作波長は赤外線・赤色・400nm程度の紫色のみで純青色・緑色・紫外線LDは無い。また、LDの閾電流密度は省電力化の要求を満たしているとは言えない。上記の低消費電力小型コヒーレント光源ができれば、高精細表示やLDディスプレイが実現でき、バイオエレクトロニクス・物質励起光源・セキュリティ光源への応用ができる。

上記要求を満たす小型コヒーレント光源として、LDとは原理が異なる、微小共振器(MC)の光(電磁波)モードと半導体中の励起子の強結合によりコヒーレント光を得る「微小共振器結合励起子ポラリトンレーザー」が提案されている。ポラリトンレーザーは、励起子ポラリトンがコヒーレントな連成波であって、そのボーズ縮退が動作原理であるため超低閾値コヒーレント光源として興味深い。しかしながら、室温で励起子が安定に存在できる半導体は少なく、低温実験に限られていた。

我々は、GaNやZnOの励起子ポラリトンの測定をいち早く行い、これらの材料が励起子ポラリトンの閉じ込めに適している事を示してきた。特に、ZnOの励起子束縛エネルギーは59meVと大きく、室温で電子正孔間のクーロン力が遮蔽されてしまう臨界励起子密度を高くとれる。分布ブラッグ反射鏡(DBR)を用いたZnO系MCポラリトンレーザー構造について計算したポラリトンのRabi分裂量は191meVと、数ある半導体微小共振器でも最大となり、室温動作に足りることを示した。DBRは、電気が流れ、エピタキシャル成長できるMgZnO系半導体多層膜が望ましいが、光励起実験については誘電体多層膜DBR(例えば計算に用いた $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$)でも遂行可能である。

上記機能性酸化薄膜積層構造を産業に結びつけるには、安価に、一つの技術・装置で高品質大面積薄膜を連続製膜することが重要である。大面積製膜法の代表としてスパッタ法があるが、従来のDC、RFスパッタ法では基板-ターゲット間にプラズマを発生するため膜損傷が大きく、光学特性・電気特性の優れた単結晶薄膜の形成は困難であった。この問題点を解決すべく、我々はヘリコン波励起プラズマスパッタ(HWPS)法を1994年に提案した。この手法は、比較的高真空中

で基板から隔離して高密度低エネルギー有境界ヘリコン波励起プラズマ(HWP)を発生し、リモートソースとしてターゲットをスパッタする手法である。プラズマ電子エネルギーを受け渡したArはターゲット裏面に印加したバイアスにより加速され、ターゲットをスパッタする。スパッタ粒子はプラズマが存在しない基板方面に射出され、ソフトな製膜が行える。このため、熱処理無しで低抵抗かつ平坦なAl添加ZnO(ZnO:Al)透明導電膜の製膜が可能であること、ZnOのエピタキシャル成長が可能であることを実証してきた。

2. 研究の目的

(1)ZnO薄膜およびMgZnO/ZnOヘテロ構造のHWPSE成長：

材料の本質に迫り高品位化を行うべく、ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシー(HWPSE)法を用いて上記薄膜・構造を形成し、形態・構造評価の他、時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)法による発光ダイナミクス解析と陽電子消滅法を用いた点欠陥解析を通じ、物性の理解を深める。

(2)R-HWPS法による誘電体DBR形成：

SiO_2 、 ZrO_2 等の誘電体酸化薄膜を、反応性HWPS(R-HWPS)法で堆積し、DBRを形成する。

(3)HWPS法による酸化薄膜の成長：

導電性DBRの形成を目的とし、Al添加ZnOやGa添加ZnOなどのn型透明導電性酸化薄膜(TCO)やNiO等のp型TCO、さらに新たなTCO薄膜として注目されはじめたNb添加 TiO_2 薄膜を、ガラス基板にHWPS製膜し、屈折率や導電率を把握する。また、 TiO_2 :NbとZnO:Alとの $\lambda/4n$ 厚積層構造により「電気の流れる」導電性非単結晶DBRの形成を試みる。

3. 研究の方法

(1)H19年度研究分担者(H20,21年度連携研究者)の役割について

上殿明良(筑波大:陽電子消滅法による点欠陥検出)、宗田孝之(早稲田大:ZnO・MgZnOエピタキシャル薄膜のポンプ・プローブ評価)、杉山睦(東京理科大:ZnO:Al、ZnO:Gaの製膜)。(残るZnO、MgZnOのHWPSE成長、誘電体薄膜・DBRのR-HWPS製膜、 TiO_2 :NbのHWPS製膜・GaN基板へのHWPSEエピ成長、薄膜の

構造評価や電気・光学的等特性評価は代表者が行った。

(2)理論面からのアプローチ

波長膜厚の ZnO(バルク)発光層と 7, 8 ペアの SiO₂/ZrO₂ DBR で形成され MC 構造におけるキャビティポラリトンの分散関係について計算を行った。また、TiO₂:Nb の分光エリプソメトリ測定から屈折率分散を明らかにした。

(3)ZnO、MgZnO の HWPSE 成長

高真空型 HWPSE 装置を用い、膜厚約 300nm ~1500nm の ZnO、MgZnO 単結晶薄膜のエピタキシャル成長と、ヘテロ構造形成を行った。基板には a 面サファイヤおよび、主に水熱合成バルク ZnO 基板を用いた。(a 面サファイヤの場合、高温アニール自己バッファ層 (HITAB と呼ぶ) 技術も試した)。製膜には高純度アルゴン(Ar)と酸素(O₂)を用い、成長時の気相流量比 $[f(O_2)=Ar/(Ar+O_2)]$ と成長温度(T_g)をパラメータとして変化させ、成長フロントでのストイキオメトリ制御を行った。成長時の RF 出力は 700W、ターゲットバイアス V_g は -300V、背圧と成長圧力は各々 10^{-5} Pa 以下と 7×10^{-2} Pa とした。成長後には、点欠陥密度を低減するため、 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.6 \times 10^{-4}$ Pa の低酸素圧下で $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ の徐冷を行った。

HWPSE 法はターゲットの組成転写精度が高いため、Mg_xZn_{1-x}O 混晶の MgO モル分率 x の制御はターゲットのモル分率を制御でし、 $x=0.06$ と 0.15 の二種類を行った。ZnO 基板上への ZnO 成長において、Zn 極性成長が表面形態も光学的特性も優れている事がわかってきたため、すべて II 族極性成長で行った[極性は、同軸衝撃イオン散乱スペクトロスコープ(CAICISS)法にて確認を行った]。

薄膜の発光特性は静的フォトルミネッセンス(PL)および時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)法により行い、点欠陥は単色陽電子消滅法にて検出した。電気的特性評価はホール測定で行い、構造評価には X 線回(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。

(4)TCO・誘電体薄膜堆積と DBR 形成

ZnO:Al、ZnO:Ga、NiO の製膜は、HWPS 装置にて、室温~400°C以下でガラス基板上に行った。ターゲットバイアスは(3)と同じである。SiO₂および ZrO₂ 誘電体薄膜の堆積は金属 Zr と Si のターゲットを用い、酸素分圧下で R-HWPS 法にて行った。堆積温度は室温である。一方、TiO₂:Nb 薄膜は、アナターゼ相を得るために阻害要因となるアルカリの基板からの拡散をなくすため、無アルカリガラス上に製膜した。また、GaN への HWPSE 成長も同条件で行い、アナターゼ相の規則配列確保のため、

一原子層程度の Ga₂O₃ 層を熱酸化ないしは HWPS 堆積して用いた。

4. 研究成果

(1)MgZnO/MgZnO ないしは SiO₂/ZrO₂ 構造 DBR で四分の一波長 ($\lambda/4n$) 膜厚の ZnO を挟んだ MC 構造におけるキャビティポラリトンの理論計算

上記構造におけるキャビティポラリトンの、detuning (DBR の反射率中心と励起子の共鳴波長をわざとずらす事) 依存性計算を行い、ポラリトンの安定化のためには「ポラリトンポケット」と呼ばれる、 $k=0$ のエネルギーの底と相互作用の無い k が大きいところのエネルギー差が大きくとれ、かつ相互作用強度も弱まらない量があることが分かった。また、バルク膜厚のキャビティでは、有限の k において A, B 励起子のまんなかのエネルギーを持つ励起子ブランチの反射が明らかになることが分かった。これらの成果は、MC 構造設計の指針として用いる事ができる。

(2)ZnO、MgZnO の HWPSE 成長

①ZnO と格子不整合が残る a 面 Al₂O₃ 基板への ZnO 成長において、やや低温で堆積した後に高温アニールを施し、質量輸送現象を用いて平坦な ZnO 表面を得、その後高温でエピ成長を行う HITAB 層を挿入することにより、エピ層の転位密度が半減して良好な PL スペクトルを呈する事がわかった(図1参照)。しかしながら、エピ層表面にはコアレスセンスしきれなかったグレイン境界に対応して深さ数 nm のクレバスが存在した。この理由として、転位密度がまだ 10^9cm^{-2} 台と高くグレイン境界数が多い事、Al₂O₃ 基板上では 0 極性成長となってしまうため六角形のモフォロジーを呈しやすいた事が挙げられる。

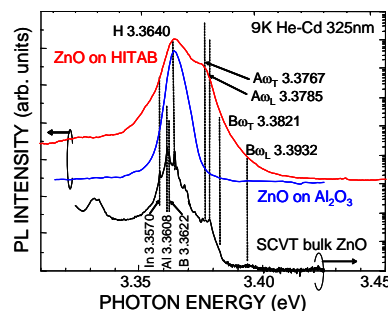


図1 HITAB/a 面 Al₂O₃ 上 ZnO エピ層の低温 PL スペクトル(黒線は参照用バルク ZnO のスペクトル)

②水熱合成 ZnO 基板への ZnO ホモエピタキシャル成長を行ったところ、それまでのヘテロエピタキシャル成長とはまったく異なる非常に良質な単結晶薄膜の成長が可能となった。H20 年度は、成長極性の違いによる膜質の差異と、Zn 極性成長時のストイキオメ

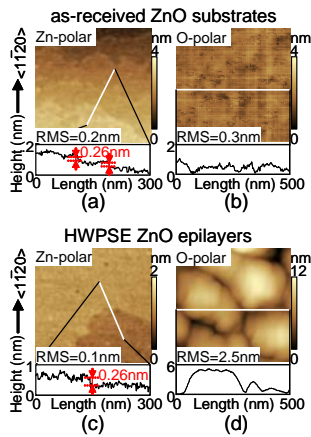


図2 水熱合成 ZnO 基板の (a) Zn 極性 (b) O 極性面の表面 AFM 像および各極性面に HWPSE でホモエピ成長した ZnO エピ層の AFM 像. Zn 極性の場合に ZnO の単分子層ステップが観測される.

リー制御の効果について研究を行った。

図 2 に、ZnO 基板および HWPSE ホモエピタキシャル成長層の表面 AFM 像を示す。Zn 極性の場合に ZnO の単分子層ステップが観測されることが分かる。かような ZnO エピ層の X 線ロックアップカーブと基板のそれを図 3 にまとめる。X 線装置の分解能は 18 秒であり、測定データはいずれもそれ以下であったため、基板もホモエピタキシャル層も、貫通転位密度は刃状・螺旋成分いずれも $6.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 以下である事が明らかとなった。すなわち、低転位密度基板を用いれば、HWPSE 法でも分子線エピタキシー (MBE) や有機金属気相エピタキシー (MOVPE) 法と同等の構造特性が得られるのである。

ZnO ホモエピ層の表面状態は T_g と $f(O_2)$ に強く依存しており、図 4 に示すように 950°C 以上の高温、かつストイキオメトリ条件下で単分子層ステップが明瞭な原子レベルで平

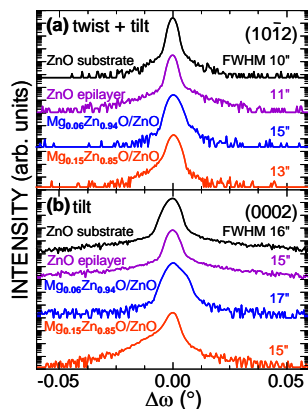


図3 Zn 極性 ZnO 基板、ZnO ホモエピ層、その上に成長した $Mg_{0.06}Zn_{0.94}O$ および $Mg_{0.15}Zn_{0.85}O$ エピ層の (a) (10-12)、(b) (0002) 反射 X 線ロックアップカーブ. X 線装置分解能は 18 秒であり、すべて分解能以下.

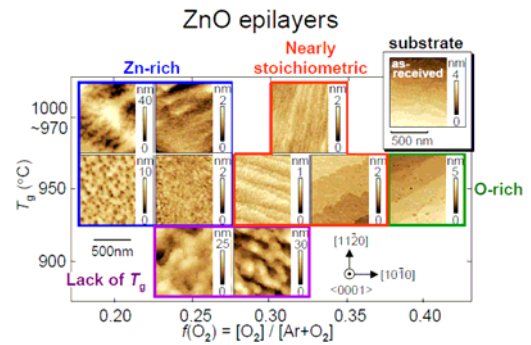


図4 Zn 極性 ZnO エピ層の表面 AFM 像の T_g 、 $f(O_2)$ 依存性マッピング. 950°C 以上の高温かつストイキオメトリ条件下で単分子層ステップが非常に綺麗に見える.

坦なエピ層となった。この結果も、酸素で終端されている Zn 極性面が、酸素量が十分となる条件下で高温ほどマイグレーションが促進されて原子層ステップが得られるという、MBE や MOVPE 法で議論されてきた論理で説明ができる。

Zn 極性 ZnO エピ層の光学的特性に与える T_g と $f(O_2)$ の影響を図 5 にまとめる。深い準位に依る発光強度や、バンド端発光の半値幅、室温発光寿命いずれも、高温、かつストイキ

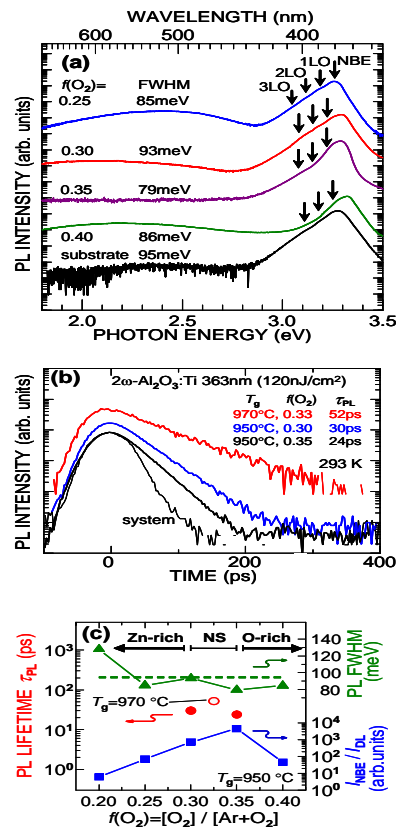


図5 Zn 極性 ZnO エピ層の (a) 室温 PL スペクトル、(b) 室温 TRPL 信号と発光寿命、(c) バンド端発光ピークの寿命、半値幅、深い準位に依る発光との強度比の成長条件依存性

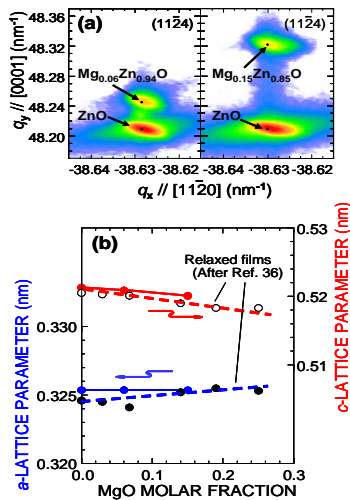


図6 Zn極性MgZnOエピ層の(a)逆格子空間マッピング像、(b)格子定数のMgOモル分率依存性

オメトリ条件下でベストな値となっている。室温の発光寿命は、非発光再結合中心密度により制限されるため、構造欠陥や点欠陥密度が低いほど長くなる。従って、図5(b)において最長寿命となる条件でも52ピコ秒と短い理由は、ターゲット由来の不純物に起因する点欠陥密度の更なる低減が必要であることを物語っている。

重要な発見として、上記のZnOホモエピ層の低温PL測定を行ったところ、励起子の第一励起状態に依る発光や、A, B励起子ポラリトンの上枝、下枝からの発光が、HWPSE成長膜からは初めて観測された事が挙げられる。すなわち、HWPSE法を用いて、キャビティポラリトンを呈する(Mg, Zn)O系MCの形成が可能であることを示した。

③上記の優れたZn極性ZnOエピ層上にMgZnO混晶エピ成長を行ったところ、図3に示したように転位密度は殆ど増えなかった。X線逆格子空間マッピング測定によれば、図6に示すようにMgZnO層は下地のZnOに完全にコヒーレント成長しており、面内で圧縮、面外方向に伸長歪を受けている事がわかっ

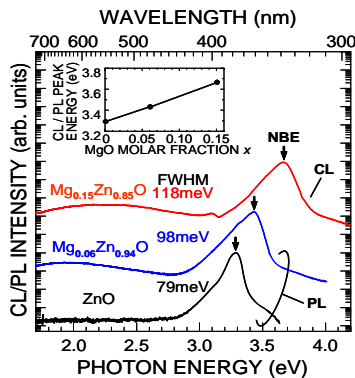


図7 Zn極性MgZnOエピ層の室温PLスペクトル。挿入図は発光ピークエネルギーのMgOモル分率依存性。xの増加による E_g の増加が観測される。

た。発光特性も図7に示すように良好であった。

④ZnO:Al, ZnO:Ga薄膜は、堆積条件の最適化によって、 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで低抵抗化することができた。

⑤SiO₂, ZrO₂のR-HWPS堆積により、中心波長366nmで反射率99.5%以上、ストップバンド幅(反射率95%以上)82nmのDBR形成に成功した。また、各酸化物薄膜のRMS値は0.5および2.0nm以下であった。

⑥ガラス上へのTiO₂:Nb薄膜のHWPS堆積の際、酸素分圧を低く、堆積温度を500°C程度の中高温に制御することにより電気の流れるアナターゼ相TiO₂を形成することができた。現状での抵抗率の最小値は $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。アナターゼ相TiO₂薄膜の分光エリプソメトリ評価から屈折率分散を定量化したところ、GaNに近い高い屈折率を持つ事がわかった。この結果の応用を考え、GaN基板へのTiO₂:Nb薄膜のエピタキシャル成長を試みた。その結果、清浄GaN基板には6回対称のルチル相TiO₂が、界面制御のために一原子層程度のGa₂O₃層を熱酸化ないしはHWPS堆積で形成した後成長した場合には12回対称のアナターゼ相TiO₂がエピタキシャル成長することが分かった。すなわち、GaNにβ-Ga₂O₃をb軸配向させ、その後TiO₂をエピウ成長することにより、GaNと屈折率の近いTCOを堆積できる可能性があることがわかった。

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7件)

① H. Amaiike, K. Hazu, Y. Sawai, and S. F. Chichibu, "Helicon-Wave-Excited-Plasma Sputtering as an Expandable Epitaxy Method for Planar Semiconductor Thin Films", 査読有, Applied Physics Express Vol. 2, No. 10, p. 105503 1-3 (2009).

② S. Masaki, H. Nakanishi, M. Sugiyama, and S. F. Chichibu, "Ga-doped ZnO transparent conducting films prepared by helicon-wave-excited plasma sputtering", 査読有, Physica Status Solidi (c) Vol. 6, p. 1109-1111 (2009).

③ S. Takahata, K. Saiki, T. Imao, H. Nakanishi, M. Sugiyama, and S. F. Chichibu, "Fabrication of a *n*-type ZnO / *p*-type Cu-Al-O heterojunction diode by sputtering deposition methods", 査読有, Physica Status Solidi (c) Vol. 6, p. 1105-1108 (2009).

④ T. Koyama, N. Shibata, A. N. Fouda, and S. F. Chichibu, "Effects of the high-temperature-annealed self-buffer layer on the improved properties of ZnO epilayers grown by helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy on *a*-plane sapphire", 査読有, Journal of Applied Physics Vol. 102, p.073505 1-4 (2007).

[学会発表] (計 23 件)

①羽豆耕治, アリーフォウダ, 中山徳行, 田中明和, 秩父重英, "TiO₂:Nb薄膜のGaNへのヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシー", 2010 年第 57 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川県平塚市, 平成 22 年 3 月 18 日

②秩父重英, 澤井泰, 天池宏明, 羽豆耕治, "ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシーによる Zn 極性 ZnO 基板上への MgZnO/ZnO ヘテロ構造形成", 2010 年第 57 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川県平塚市, 平成 22 年 3 月 17 日

③澤井泰, 天池宏明, 羽豆耕治, 秩父重英, "ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシーによる Zn 極性 ZnO 基板上へのホモエピ成長", 2009 年秋季第 70 回応用物理学術講演会, 富山県富山市, 2009 年 9 月 11 日

④ Y. Sawai, H. Amaike, K. Hazu, and S. F. Chichibu, "Observation of exciton-polariton emissions from ZnO epilayers grown by helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy", The 36th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2009), Santa Barbara, CA, USA, 2009. 9. 1.

⑤ H. Amaike, Y. Sawai, K. Hazu, T. Onuma, T. Koyama, and S. F. Chichibu, "Helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy of ZnO on GaN templates and bulk ZnO substrates", The 5th International Workshop on ZnO and Related Materials, Michigan, USA, 2008. 9. 22.

⑥ 天池宏明, 澤井泰, 羽豆耕治, 尾沼猛儀, 小山享宏, 秩父重英, "GaNテンプレート及びバルク ZnO 基板上への ZnO の HWPSE 成長", 2008 年秋季応用物理学学会, 愛知県, 2008 年 9 月 4 日

[図書] (計 1 件)

①秩父重英, 他, 第 42 回応用物理学会スクール(2008 年春季)「ZnO 系半導体の結晶成長、デバイスの基礎」テキスト、ZnO 系半導体の発光寿命と結晶欠陥の関係、2008、総ページ 118 ページ (71-81 ページ)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 積層体およびその製造方法、それを用

いた機能素子

発明者: 秩父重英, 羽豆耕治, 中山徳行, 田中明和

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: 特願 2010-045920

出願年月日: 2010 年 3 月 2 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

受賞: 第 27 回 応用物理学会講演奨励賞、2009 年秋季応用物理学会、ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシーによる Zn 極性 ZnO 基板上へのホモエピ成長、澤井泰, 天池宏明, 羽豆耕治, 秩父重英

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/chichibu/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秩父 重英 (CHICHIBU SHIGEFUSA)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 80266907

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

上殿 明良 (UEDONO AKIRA)

筑波大学・数理物質科学研究科・教授

研究者番号: 20213374

宗田 孝之 (SOTA TAKAYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 90171371

杉山 睦 (SUGIYAMA MUTSUMI)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号: 40385521