

# 有機金属気相成長法による ZnO 薄膜の成長

藤田 恭久

島根大学総合理工学部電子制御システム工学科

## The Growth of ZnO Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition

Yasuhisa FUJITA

*Department of Electronic and Control Systems Engineering, Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*

ZnO films have been grown by photo-assisted metalorganic chemical vapor deposition with the use of dimethylzinc and diethylether as source materials. The reaction and the decomposition of source materials were observed by *in situ* measurements of ultraviolet photo-absorption spectra. Specular surface was obtained at the growth temperature of 400~480°C.

### 1. はじめに

ZnO (酸化亜鉛) は常温で 3.37 eV のバンドギャップを持つ直接遷移型の化合物半導体である。このバンドギャップエネルギーは近紫外域の光のエネルギーに相当する。ZnO の他の半導体でない特徴は励起子 (exciton) の束縛エネルギーが 60 meV と室温の熱エネルギー (26 meV) より大きく、室温で励起子が存在できることである。励起子は電子と正孔が水素原子の電子と陽子のように互いに束縛状態にあるもので、結晶中を一つの粒子として運動できる。また、励起子では合成スピンの偶数となることからボーズ粒子として振る舞う。ボーズ粒子は電子や正孔のようなフェルミ粒子のようなパウリの排他律による状態密度の制限がないため、非常に高密度な励起が可能である。ZnO ではこの励起子の再結合という新しい発光の原理の利用により、従来にない高効率な緑色～紫外線発光デバイスの開発が期待できる<sup>1)</sup>。

緑色から紫色の短波長域の発光デバイス用の材料としては GaN (窒化ガリウム) 系の半導体を用いた LED (発光ダイオード) や LD (半導体レーザー) が開発されている<sup>2)</sup>。これらの発光デバイスにより高輝度なフルカラーディスプレイが実現し、次世代高密度 DVD も試作されるようになった。更に蛍光灯に変わる固体照明装置の開発も進められている。固体照明装置では蛍光灯を上回る効率が実現すれば省エネルギーに多大な貢献ができる。GaN 系半導体は従来の電子と正孔の再結合を発光原理とした半導体材料の中で最も高効率である。しかし、その GaN 系半導体を用いた市販の LED でも出力効率が 10% 程度であり蛍光灯を上回るようなデバイスを作ることは非常に難しい。この問題を解決するには新しい発光原理

を用いた ZnO 系発光デバイスの開発が有望である。

ZnO は蛍光材料や太陽電池の透明導電膜等に用いられてきた<sup>3)</sup>。発光デバイスの研究としては、これまでにサファイア基板上にレーザ MBE (高真空中でのレーザアブレーション) により成長した微結晶 ZnO から室温での光励起による励起子再結合レーザ発振が報告されている<sup>4)</sup>。しかし、発光デバイスの開発に必要な良質な単結晶薄膜と pn 接合はまだ得られていない。

一方、半導体レーザや LED の量産方法として用いられている有機金属気相成長法 (MOCVD) は酸素などの蒸気圧の高い元素を含む材料系の成長に適しており、ZnO の成長に最も有望であると考えられる。しかし、Zn の原料である有機金属は酸素や水との反応性が高く、酸素の原料ガス (H<sub>2</sub>O 等) と気相中で反応し、核形成した後に基板に到達するため薄膜の表面が荒れてしまい、平坦で高品質な単結晶薄膜が得られないという問題がある。この原料ガス同士の気相反応を防ぐには、気相中で互いに反応しない安定な原料ガスを選択すれば良い。しかし、安定な原料ガスは一般に分解温度が高いため、成長温度が高くなるという問題がある。成長温度が高い場合、蒸気圧が大きく異なる元素の化合物半導体である ZnO では酸素の空孔が多数発生する。酸素空孔は電子を供給しドナーの役目をはたすので、p 型伝導の制御が困難になってしまう。

本論文では、MOCVD により平坦な ZnO 薄膜の成長を 400°C 以下の低温で行うことを目的とし、亜鉛原料としてジメチル亜鉛 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn)、酸素原料として反応性の低いジエチルエーテル ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) を選択した。実験の方法としては、まず反応炉内での紫外線吸収スペクトルの測定からこれらの原料ガスの反応性や分解特性を調べた。その結果を基に、ZnO 基板に紫外線を照射して光触媒効果により原料ガスの分解をアシストする方法 (光励 MOCVD)<sup>5~7)</sup>を用い、ZnO の低温での成膜を試みた。

## 2. 実験原理及び実験方法

### 2.1 光励起 MOCVD 法

この研究に用いた MOCVD 装置<sup>8)</sup>のリアクタはステンレス製の横型で、内部に石英製のフローチャネルを持つ 2 重管構造になっている。また、フローチャネル内にはキャリアガスとして水素または窒素及び原料ガスを流し、抵抗加熱のサセプタ上の基板に薄膜の成長を行う。フローチャネルの外側にカウンターフローとしてキャリアガスと同じガスを流せる構造になっている。原料ガスは 1 本のキャリアラインでリアクタに供給される。成長圧力はロータリーポンプの排気により減圧状態とすることができる。光励起用の光源としては 500 W の超高压水銀ランプを用い、リアクタ上方の石英窓から基板に照射を行う。

以下に、今回の実験条件を示す。原料ガスとしてはジメチル亜鉛 (供給速度  $6 \times 10^{-5}$  mol/min.) とジエチルエーテル (供給速度  $1.2 \times 10^{-4} \sim 8.4 \times 10^{-4}$  mol/min.) を用いた。キャリアガスは水素または窒素で流量は 0.5 l/min. とし、成長圧力は 50 Torr、基板温度は常温 ~ 500°C とした。基板には面方位 (0001) の ZnO 基板及び石英基板を用いた。薄膜の表面はノマルスキー顕微鏡により観察した。

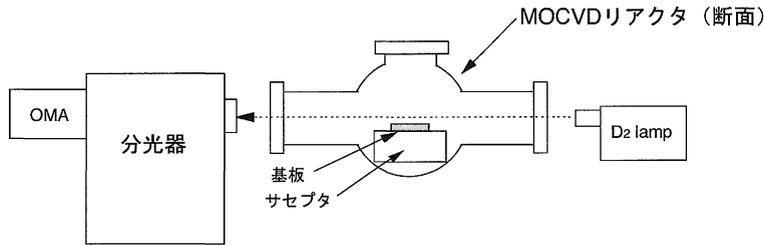


図1 光励起 MOCVD のリアクタ断面と紫外線吸収スペクトル測定装置

## 2.2 原料ガスの分解反応の計測

原料ガスの気相中での相互反応や熱分解反応は、原料ガスの分解による濃度変化を紫外線光吸収スペクトルから計測した<sup>8,9)</sup>。本実験に用いた装置の構成を図1に示す。紫外光吸収スペクトルは、リアクタの側面の窓から D<sub>2</sub> ランプ光を入射させ透過した光を分光器を通して光マルチチャンネルアナライザー (OMA) により計数した。D<sub>2</sub> ランプの光路は基板加熱用のサセプタの直上を通るように設定した。吸収スペクトルを測定する場合、まず原料ガスを流さない状態で D<sub>2</sub> ランプの透過光強度 ( $I_0(\lambda)$ ) を測定し、次に原料ガスを導入した時の透過光強度 ( $I(\lambda)$ ) を測定する。この結果から得られる吸光度  $Abs. = \log(I_0(\lambda)/I(\lambda))$  は原料ガスの濃度と比例する量であり、ガスが分解すれば吸収が減少する。サセプタの温度を変えてこの吸光度の変化を測定することにより、原料ガスの分解特性の測定を行った。

## 3. 結果と考察

図2に MOCVD のリアクタ内で測定したジメチル亜鉛とジエチルエーテルを独立に流した場合と同時に流した場合の紫外光吸収スペクトルを示す。測定条件は、リアクタ圧力 50 Torr, キャリア水素流量: 0.5 l/min., 基板温度: 20°Cである。これらの原料ガスは紫外域で電子状態の励起に起因する強い吸収を持っていることがわかる。また、2つのガスを同時に供給した場合のスペクトルは別々に供給した場合のスペクトルの和にほぼ等しいことがわかる。この結果は2つの原料ガスが薄膜成長を行う基板に到達する前に気相中で反応しないことを示している。上記の結果は、ジメチル亜鉛とジエチルエーテルを原料ガスに用いれば、気相中での相互反応がないため平坦な ZnO 薄膜の成長に適していることを示す。

図3は紫外線吸収スペクトルの測定結果から求めたジメチル亜鉛の分解率を示している。この図より、ジメチル亜鉛は水素雰囲気中で200°C程度から分解することが分かる。また、ジエチルエーテルは500°Cまで昇温しても分解しないことが分かった。この結果はジメチル亜鉛は200~400°C程度の低温成長に適するが、ジエチルエーテルは分解しづらいため低温成長には適さないと言える。これらの原料ガスを用いて低温成長を行うには基板を光励起して ZnO の光触媒効果によりジエチルエーテルを分解することが効果的と考えられる。

次にこれらの原料ガスを用いて光励起 MOCVD により ZnO 薄膜の成長を行った。水素を

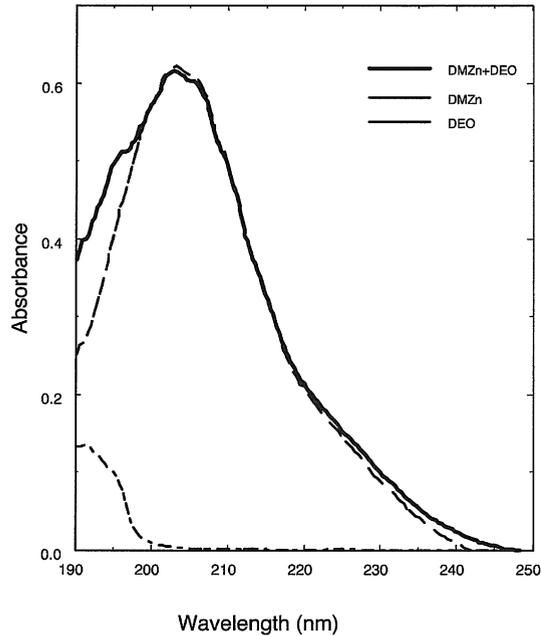


図2 MOCVD リアクタ内での紫外線吸収スペクトル

測定温度：20°C，リアクタ内圧力：50 Torr，キャリアガス（水素）流量：0.5 l/min.，DMZn（ジメチル亜鉛）流量： $6.0 \times 10^{-5}$  mol/min.，DEO（ジエチルエーテル）流量： $1.2 \times 10^{-4}$  mol/min.

キャリアガスを用い，ジメチル亜鉛とジエチルエーテルの比（Ⅵ/Ⅱ比）が2（ジエチルエーテルの流量： $2 \times 10^{-4}$  mol/min.）で成長を行った場合はまったく成長が見られなかった．Ⅵ/Ⅱ比14（ジエチルエーテルの流量： $8.4 \times 10^{-4}$  mol/min.）に上げた場合は基板温度350°Cでは成長は見られなかったが，400°C以上ではZnO基板上に薄膜成長が見られた．基板温度400°Cの場合では成長速度は遅いが表面状態の良い鏡面の成長が見られた．480°Cでは成長速度が速かったが黒色のかかった薄膜となった．しかし，いずれの条件でも石英基板上にはほとんど成長は見られなかった．これは光触媒効果が石英基板上で起こらないためと考えられる．図4に400°Cで成長したサンプルの表面の写真を示した．480°Cも含めてこれらのサンプルは良好な表面を示している．これは原料ガス同士の反応による気相中での核形成が生じていないためと考えられる．ストイキオメトリの評価は行っていないが480°Cのサンプルで黒色のかかった薄膜となったのは酸素の不足のため酸素欠損の多い膜となったためと推測できる．またジメチル亜鉛が熱分解が始まっている成長温度300°C程度でZnO膜の成長が起こらないことから成長はジエチルエーテルの分解で律速されていることが予想できる．これはジエチルエーテルがZnOの光触媒効果により低温で分解していないことを示す．

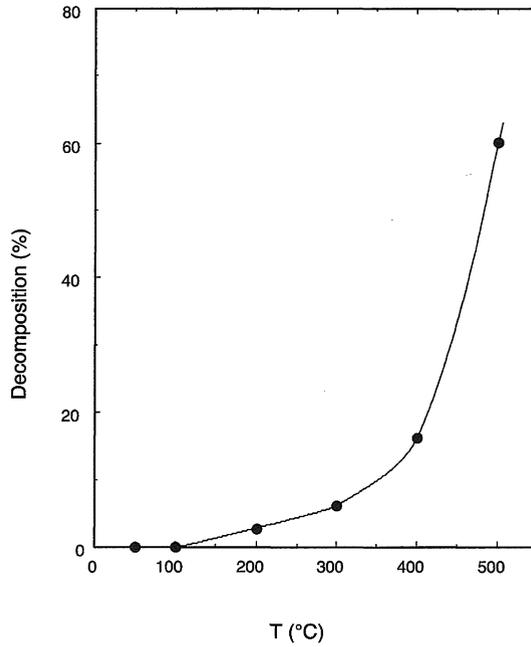


図3 紫外線吸収スペクトルにより測定したジメチル亜鉛の分解率のサセプタ温度依存性

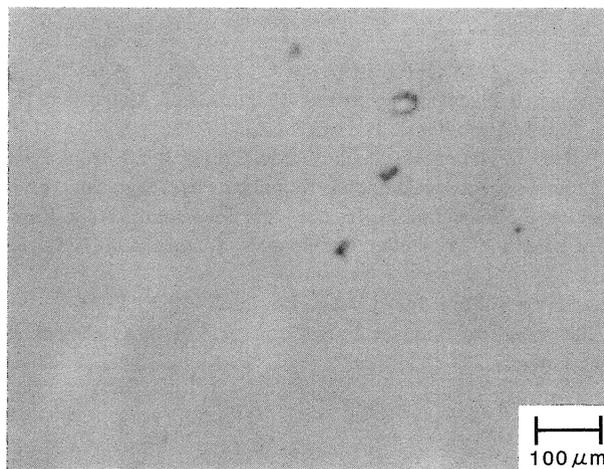


図4 光励起 MOCVD で成長した ZnO の表面の光学顕微鏡写真  
(黒い部分はダスト，線に見えるものはウェハ表面の研磨傷による)

酸素の不足に対しては成長温度を下げる（別の原料ガスを用いる必要がある）、及びキャリアガスに還元雰囲気を形成する水素を用いないことが効果的と考えられる。キャリアガスについては窒素を用いて成長を行った。しかし、成長480°Cまで薄膜の成長はほとんど見られなかった。これはジメチル亜鉛の熱分解が窒素雰囲気中では起こりにくいいためと考えられる。

#### 4. ま と め

MOCVD のリアクタ内で紫外線吸収スペクトル測定により ZnO の原料ガスであるジメチル亜鉛とジエチルエーテルの分解特性を調べ、原料ガス同士の相互反応が無いことを明らかにした。これらの原料ガスと水素キャリアガスを用いた光励起 MOCVD により成長温度 400, 480°C で平坦な ZnO 薄膜の成長に成功した。しかし、十分な成長速度を得るために成長温度を上げると酸素欠損が問題になると考えられる。今後、膜質の評価や原料ガスの吸収スペクトルの解析等による成長メカニズムの解明を行い、よりよい成長条件を見つけることが課題である。

#### 謝辞

本研究の一部は、財団法人マツダ財団、財団法人住友財団、中国電力技術研究財団の助成により行いました。ここに感謝の意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) Y. Kayamura, Phys. Rev., B **38** (1988) 9797.
- 2) S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto and T. Kozaki, Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) L1020.
- 3) S. Y. Myong, S. J. Baik, C. H. Lee, W. Y. Cho and K. S. Lim, Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) L1078.
- 4) Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki and H. Koinuma, Phys. Stat. Sol. (b) **202** (1997) 669.
- 5) Sg. Fujita, A. Tanabe, T. Sakamoto, M. Isemura and Sz. Fujita, J Appl. Phys., **26** (1987) L2000.
- 6) A. Yoshikawa, T. Okamoto, T. Fujimoto, K. Onoue, S. Yamaga, and H. Kasai, Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) L225.
- 7) Y. Fujita, T. Terada and S. Fujii, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) L923.
- 8) Y. Fujita, Mem. Fac. Sci. Eng. Shimane Univ. Series A, Vol. 33 (1999) 89-99.
- 9) Y. Fujita, J. Cryst. Growth, **221** (2000) 382.