

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：萌芽
研究期間：2007 年度 ～ 2008 年度
課題番号：19656013
研究課題名（和文） 液体状ベータジケトン系有機金属による酸化亜鉛薄膜ホモエピタキシャル成長の研究
研究課題名（英文） Research of homoepitaxial growth of zinc oxide film using liquid beta-diketons of metal organic material
研究代表者
羽賀 浩一 (HAGA KOICHI)
仙台電波工業高等専門学校・電子工学科・教授
研究者番号：30270200

研究成果の概要：

酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜のホモエピタキシャル成長は有機金属気相成長 (MO-CVD) 法を適用し、その Zn 原料としてベータジケトン材料である $Zn(C_9H_{15}O_3)_2$ を使用した。また、堆積基板に使用した ZnO 表面の平坦性及び清浄化を得るために、高温熱処理及び Ar イオンエッチングを行った。

エピ成長した ZnO 薄膜は極めて平坦性と結晶性が優れていたが、 $Zn(C_9H_{15}O_3)_2$ 原料が経時変化しやすく、薄膜物性値の再現性を得ることが非常に難しい結果となった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	0	2,300,000
2008 年度	900,000	0	900,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	0	3,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：酸化亜鉛、薄膜、ベータジケトン系原料、エピタキシャル成長、酸化亜鉛基板

1. 研究開始当初の背景

現在、青色や近紫外発光素子は窒化ガリウム (GaN) が使用されている。しかし、原料である Ga はレアメタルであり枯渇の危機にさらされている。Ga は価格が高騰し、金 (Au) の価格以上となっていることから枯渇が現実味を帯びていることが推定される。GaN に替わる次世代の材料として、同等の禁制帯幅を有する ZnO が提案されており、東北大学を中心とした研究チームが積極的に研究を進めている。しかし、 $ScAlMgO_3$ という極めて入手しにくい基板及び MBE やレーザーアブレ

ーション等の高価な超高真空装置を駆使して良質な ZnO 薄膜が得られているものの、安価な基板材料や量産に適した製法を見いだしていない。量産性の高い有機金属気相成長 (MO-CVD) 法は、我々と同様に京都大学を中心としたグループが積極的に研究を進めているが、原料として酸素と反応性の高いジエチル亜鉛が用いられており、エピタキシャル成長を阻害する三次元成長が出現し、良質な単結晶 ZnO 薄膜が得られていない。

2. 研究の目的

本研究は次世代の青色、近紫外発光素子として非常に注目されている高品質な酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜を量産性の高い有機金属気相成長 (MO-CVD) 法を用いて ZnO 基板上にホモエピタキシャル成長させ、p 型、n 型の価電子制御を実現することを目的とする。本研究で使用する MO-CVD 法では、亜鉛原料として、我々が従来から研究を続けてきたアセチルアセトン亜鉛固体有機金属ではなく、同様な化学構造を有する新規な液体状のベータジケトン系の亜鉛錯体 (Zn-MOPD) を使用する。この原料はアセチルアセトン亜鉛と同様に環境に優しく安全な材料であり、エピタキシャル成長に必須となる安定な原料供給が実現できる特長を有し、国内の大手メーカーが製品化を進めている非常に有望な原料である。

3. 研究の方法

(1) 亜鉛原料の選定

ZnO 薄膜の堆積には、Zn の MO 原料として酸素原料との反応が緩やかなアセチルアセトン亜鉛を用いていた。この原料は固体であることから供給量の制御性が悪く、MO-CVD 法の利点である原料の連続供給を試みようとする原料の表面が変質することが多い。そのため、原料が残っていても薄膜を堆積する毎に原料容器から原料を取り出し、新しい原料と入れ替えて ZnO 薄膜の堆積を行っていた。この問題を解決するには液体原料を検討する必要がある。最近、ベータジケトン系の亜鉛錯体が日本国内の企業で開発されたことから、この材料をアセチルアセトン原料の代替材料として使用した。この材料は、100°C の雰囲気下の減圧下においてアセチルアセトン亜鉛と同程度の分圧を有する液体原料であり、毒性もなく、大気中で安定と非常に使いやすい。この原料を用いて ZnO 薄膜を堆積することにより、再現性の良いホモエピタキシャル成長が期待できる。

(2) 酸化亜鉛基板の選定とその処理

一般的に酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の成長に使用する安価な基板はサファイアであり、GaN 成長用の基板としても大量に用いられている。我々も MO-CVD 法による ZnO 薄膜の成長に c、r、a 面の方位面を有する基板を使用してきた。しかし、ドメイン回転の少ない良質な一軸配向性 ZnO 薄膜が得られるものの、ZnO とサファイア基板との間に存在する最大 18% にも及ぶ格子不整合により、異常

成長の ZnO 薄膜表面に出現してしまう。このような異常成長は格子不整合が原因であることが明らかになっており、我々も各種の中間層を用いて格子不整合を緩和しようとしたが、異常成長のない平坦な ZnO 表面を再現性良く得ることが困難であった。

近年、ZnO 薄膜と同一材料である ZnO 基板を利用する試みが多く、研究機関で初められている。当然のことであるが基板と ZnO 薄膜の間には格子不整合が全くない。しかし、多くの研究者が注意深く研究を進めているにもかかわらず、満足できる報告が非常に少ない。我々も早い時期にこの研究をスタートし、以下の 3 つの問題に直面した。

- ・ ZnO 基板が弱酸に溶解し、RCA 洗浄のような強酸による表面の清浄化が出来ない。
- ・ 基板が柔らかいため大きな研磨傷が残り、それが異常成長の核となる。
- ・ ZnO 基板を作成するときに利用されるリチウム (Li) 原子が基板から不純物として ZnO 薄膜に拡散し、バンド内に深い準位を形成する。

本研究では、堆積基板が有する 3 つの研究課題を以下の手段により解決する。

① ZnO 基板の表面清浄化

ZnO 基板の表面清浄化を強酸に依らず Ar⁺イオンエッチングにより行う。エッチング後の ZnO 基板表面は不純物として存在する ZnCO₃ や炭素が完全に除去され、RHEED 像は清浄な表面を示すストリーク像が出現しており、清浄表面は大気中で半日程度持続する。

② ZnO 基板の平坦化

異常成長の原因となる ZnO 表面の研磨傷の除去は非常に重要な研究課題である。強酸による洗浄が困難な ZnO 基板表面の研磨傷の除去は、酸素中の高温アニールにより表面から ZnO を昇華させる方法が報告されている。しかし、原料である亜鉛と酸素は同量昇華せず、表面は酸素原子が不足する状況となる。我々は組成比のずれを防ぐために酸化物セラミックスで ZnO 基板を挟みながら電気炉で高温アニールし、AFM 像のような原子レベルで平坦化した表面を得た。しかし、実験を重ねるに従い、酸化物セラミックスから昇華した残留不純物の炉内汚染が深刻となってきた。この問題

の解決策として、赤外線ランプによる高速熱処理 (RTA) 加熱法を試みた。

③基板の入手と評価

ZnO 基板は安定供給が保証されている Goodwill(ロシア)製のものを入手し、各種特性の比較用として日本でトップクラスの結晶性と純度を有するイーグルピッチャーの試験サンプルを利用する。Goodwill製の基板は表面荒さ、不純物、構造欠陥等不明な点が多いものの、今後の安定供給を考えるとこの製品を利用せざるを得ない。現状では、基板自体にも研究課題が多く、サファイア基板のように同一の結晶性を有するものを入手できないという困難さがある。本研究では、高品質な比較用基板と市場で安定供給が可能な商用 ZnO 基板を評価しながら Goodwill 製の基板を使いこなしていく予定である。

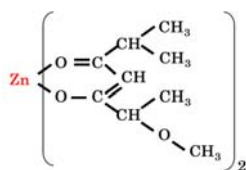
4. 研究成果

(1) 亜鉛原料の選定

図1は ZnO 薄膜の堆積に使用したベータージケトン原料である $Zn(C_9H_{15}O_3)_2$ である。図1の(a)は原料の外観図、(b)はその構造式である。この原料はアセチルアセトン亜鉛 ($Zn(C_5H_7O_2)_2$) と同様な温度で昇華し、その量も同程度となる。従って、室温で昇華が起こるエチル化合物のように極めて精密な圧力、温度制御の必要性がないことから、非常に使いやすい材料という触れ込みであった。



(a) 外観



(b) 構造式

図1 $Zn(C_9H_{15}O_3)_2$ 原料の外観と構造式

図2はこの原料を利用した MO-CVD 装置の概略図であり、表1は ZnO 薄膜の作成条件となる。原料は Ar ガスをキャリアとしてバブリングにより反応室へと導入した。また、基板材料としては透過率の確認に Pyrex ガラスを使用し、ZnO 基板は非常に高価なことから当初のエピタキシャル成長の確認には、R 面配向のサファイア単結晶基板を用いた。

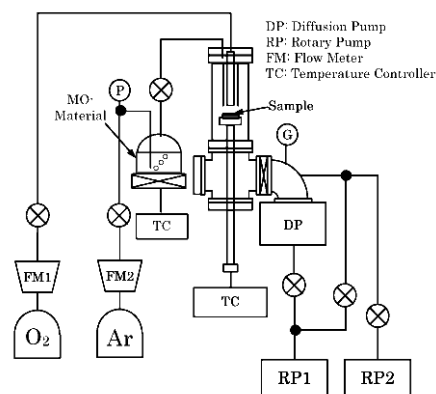


図2 MO-CVD 装置の概略図

表1 実験条件

Substrate temperature	450-525°C
$Zn(C_9H_{15}O_3)_2$ tank temperature	70-90°C
Ar flow rate for $Zn(C_9H_{15}O_3)_2$	12 sccm
O_2 flow rate	250-1000 sccm
Pressure	400 Pa
Substrate	Pyrex glass Sapphire(011̄2)

図3は上記作成条件で得られたサファイア基板上的 ZnO 薄膜の X 線回折 (XRD) スペクトルである。3種類のスペクトルは基板温度 (T_s) を変化させて作製した試料の測定結果である。どの基板温度でも a 軸に配向した ZnO 薄膜が得られており、従来の結果と良い対応を示した。また、基板温度 475°C において最も回折強度が大きいことも確認した。

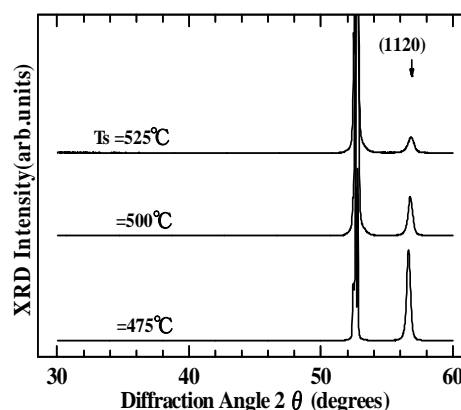
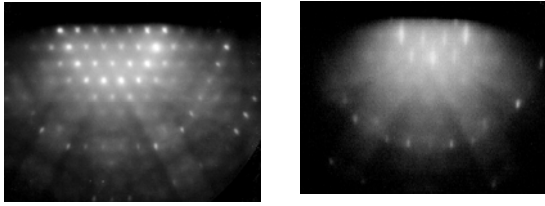


図3 異なる基板温度で得られた ZnO 薄膜の XRD スペクトル。

図4は基板温度 (T_s) が 475°C における電子線回折 (RHEED) 像である。(a)がアセチルアセトン亜鉛の結果、(b)が液体原料により作製した試料の結果である。RHEED 像から明らかのように (b)の結果は表面平坦性の高いストリーク形状となっていることが確認された。



(a) $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 原料 (b) $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ 原料
図4 RHEED 像

本研究の最大の目的は、表面平坦性の優れた ZnO 薄膜を作製することである。表面平坦性は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定した。図5はその結果である。試料は図4のものと同様のものを使用した。

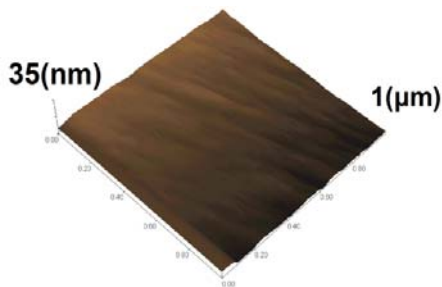
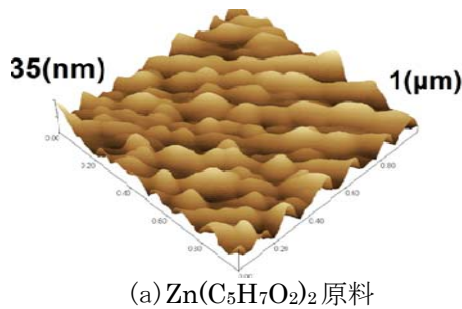


図5 AFM 像

以上のように、新規な液体原料を用いることにより、結晶性、平坦性共に非常に優れた ZnO エピタキシャル薄膜が得られた。この液体原料はアセチルアセトン亜鉛と同様に大気中で非常に安定であり、これが実験の再現性を阻む結果となってしまった。

この液体原料は装置内部の冷えた部分に付着し、油のように流れ出して真空度の低下、原料の再蒸発という弊害を生む。対策として、装置の構成を大幅に改造し、装置内部に温度の低い領域を置かないことで ZnO 薄膜の堆積にこぎ着けた。しかし、堆積速度が増加せず、安定なはずの原料がバブリングシリンダー内で徐々に経時変化し、蒸発率が24時間単位で減少するという長期的な不安定性が明らかと

なった。サファイア基板を用いた堆積を続け、実験条件を最適化したものの、 ZnO 薄膜の再現性が得られないことから、高価な ZnO 基板を用いるホモエピ成長に進むことが出来なかった。

この問題が発覚した後、本来の目的であるホモエピタキシャル ZnO 薄膜を実現すべく、原料の再検討を進めた。粉体原料の問題点である表面の変質による昇華速度の減少を改善するために、他の研究で進めていた図6に示すファイバー状アセチルアセトン亜鉛に着目し、この原料に切り替えて研究を継続した。



図6 ファイバー状アセチルアセトン亜鉛

従来の粉体試料に比較して、ファイバー状アセチルアセトン亜鉛は以下の利点を有する。

- ・昇華面積の増加
- ・昇華量の経時変化の抑制
- ・吸着水の除去
- ・高純度化

本研究では、ファイバー状アセチルアセトン亜鉛の作成条件を最適化し、従来の粉末材料特有の水和物を除去し、無水原料を準備した。

(2)酸化亜鉛基板の選定とその処理

① ZnO 基板の表面清浄化

ZnO 基板の表面清浄化にはRHEED装置に取り付けたArイオンエッチング装置により行った。

未処理の ZnO 基板は表面が炭酸亜鉛により覆われており、図7のようにRHEED像の回折パターンは全く確認できない。また、表面には研磨によりつけられた多くの傷が存在する。

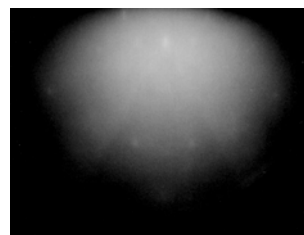


図7 未処理 ZnO 基板のRHEED像

図8は研磨傷が点在する ZnO 基板の AFM 像である。表面には交差するように多くの研磨傷が見られる。エピタキシャル ZnO 薄膜を成長するに当たり、Ar エッチングによる表面の炭酸亜鉛薄膜の除去及び RTA 加熱による表面平坦化を試みた。

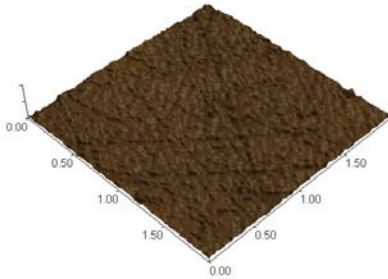


図8 熱処理前の ZnO 基板の AFM 像

②ZnO 基板の平坦化

ZnO エピタキシャル薄膜の成長に用いた基板は c 面が Goodwill Industries、a 面が Cermet, Inc. (U. S. A.) とした。どちらの企業の製品も日本国内で入手可能である。また、すでに製造を取りやめているが、結晶性が非常に優れているとされるイーグルピッチャー製の基板も比較として用いた。

図9は Goodwill Industries 社の c 面基板、図10は Cermet, Inc. (U. S. A.) の a 面基板の RTA による熱処理結果である。これらの結果から明らかなように、1200°C の RTA 加熱により、非常に平坦性の高い ZnO 基板が得られることが分かる。

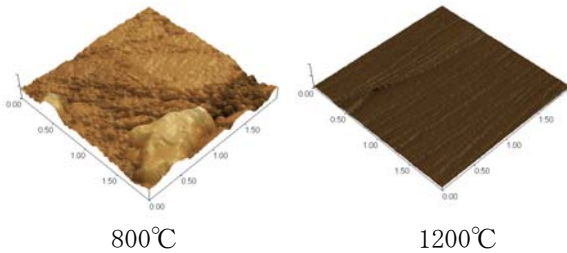


図9 Goodwill Industries 社の c 面基板の RTA 熱処理結果

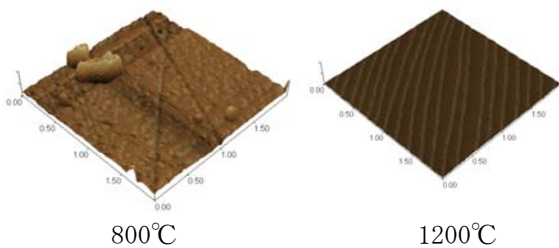


図10 Cermet, Inc. (U. S. A.) の a 面基板の RTA 熱処理結果

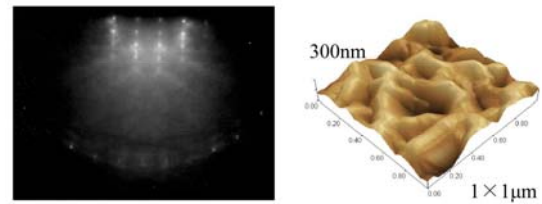
③基板の入手と評価

これらの熱処理後の基板に対して Ar イオン

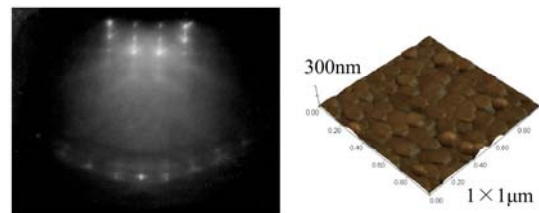
エッチングを行い、直ちに CVD 装置に導入した。また、MO-CVD による ZnO 薄膜の堆積時間は1時間とした。

図11は Goodwill Industries 社の c 面基板を用いてエピタキシャル ZnO 薄膜を堆積した結果である。(a)は Zn⁺面上、(b)は 0⁻面上である。図は RHEED 像と AFM 像を左右に示してある。格子不整合が無いにも関わらず、表面平坦な ZnO 基板にはエピタキシャル ZnO 薄膜が異常成長した。同様に、結晶性が優れているイーグルピッチャー社の基板を用いた結果を図12に示す。どちらの基板でも平坦なエピタキシャル薄膜は得られなかった。

以上の結果から、基板の品質に関係なく、この堆積法はイオン性の二次元成長には不向きであるという事が明らかとなった。

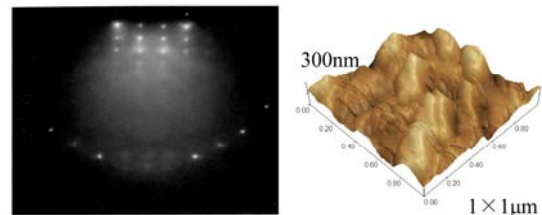


(a) Zn 面上への成長



(b) 0 面上への成長

図11 Goodwill Industries 社の c 面基板上への ZnO エピタキシャル薄膜



(a) Zn 面上への成長

(b) 0 面上への成長

図12 イーグルピッチャー社の c 面基板上への ZnO エピタキシャル薄膜

最後に、Cermet, Inc. (U.S.A.) の a 面基板上へ ZnO エピタキシャル薄膜を堆積した結果を示す。a 面基板は Zn 原子と O 原子が同一面上に混在しているため、c 面のようなイオン性の結合とならないことからエピタキシャル成長が難しいとされている。しかし、過去の実験から、アセチルアセトン亜鉛原料を用いた MO-CVD 法は a 面への成長が有利であることが分かっている。

図 1 3 に c 面への結果と同様な評価結果を示す。表面性を評価する AFM 像は $1 \times 1 \mu\text{m}$ と $10 \times 10 \mu\text{m}$ の 2 つの結果を示す。結晶性を評価する RHEED 像は優れた平坦性を表すストリークパターンが見られ、さらに多くの菊池線も観察されている。 $1 \times 1 \mu\text{m}$ の領域の AFM 像は極めて平坦で、 $10 \times 10 \mu\text{m}$ の領域にはステップも観察できる。

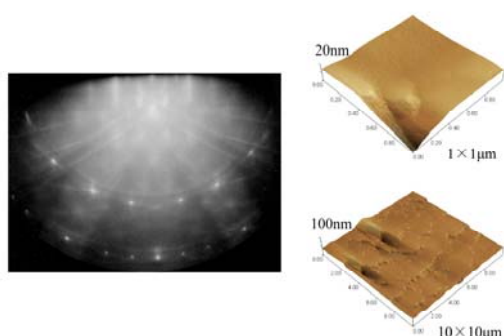


図 1 3 Cermet, Inc. (U.S.A.) の a 面基板上への ZnO エピタキシャル薄膜

これらの結果から、ファイバー状アセチルアセトン原料を用いた MO-CVD 法で得られたホモエピタキシャル ZnO 薄膜は、a 面の ZnO 基板上に極めて平坦で結晶性の優れた薄膜が形成できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件 : 全て査読有)

① K. Haga, T. Chiba, M. Onodera, T. Kadota, C. Hasegawa, Epitaxial growth of ZnO films prepared by MO-CVD using $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$, J. Korean Physical Soc. 53, 55-58 (2008).

② K. Haga, T. Shishido, K. Nakajima, T. Matsunaga, Homo-epitaxial growth on ZnO substrate by MO-CVD using $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Surface Rev. and Letters, 14, 783 (2007).

〔学会発表〕 (計 4 件)

① K. Haga, T. Chiba, M. Onodera, T.

Kadota, C. Hasegawa, Epitaxial growth of ZnO films prepared by MO-CVD using $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$, The 13th International Conference on II-VI Compounds, Tu-P-53, Jeju, Korea September 2007 10-14

② 千葉 哲也、小野寺 尚志、羽賀 浩一、 $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ を用いた MO-CVD による ZnO 薄膜のエピタキシャル成長、第 54 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 28p-ZN-2 (2007) P583.

③ 関 成之、小野寺 尚志、関沢 拓実、佐久間 実緒、羽賀 浩一、関 良之、澤田 豊、宍戸 純悦、昇華・再結晶化プロセスによる無水アセチルアセトン亜鉛ファイバーの作製と評価、第 56 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 31p-ZK-4 (2009) 筑波大学.

④ 小野寺 尚志、佐久間 実緒、関 成之、羽賀 浩一、アセチルアセトン亜鉛ファイバーを用いた MO-CVD 法による ZnO 薄膜のエピタキシャル成長
第 56 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 31p-ZK-5 (2009) 筑波大学.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

① 羽賀 浩一、酸化亜鉛薄膜の製造方法、特開 2008-231457

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽賀 浩一 (HAGA KOICHI)

仙台電波工業高等専門学校・電子工学科・教授

研究者番号 : 30270200

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし