A面サファイア基板を用いた単結晶 ZnO 薄膜の 分子線エピタキシャル成長†

小 池 一 歩* 小 室 友 範** 延 鳳 平** 尾 形 健 一***
佐 々 誠 彦** 井 上 正 崇** 矢 野 満 明*

Molecular Beam Epitaxial Growth of Single-Crystalline ZnO Films on *a*-Plane Sapphire Substrates

by

Kazuto KOIKE*, Tomonori KOMURO**, Feng-Ping YAN**, Ken-ichi OGATA***,
Shigehiko SASA**, Masataka INOUE** and Mitsuaki YANO*

This paper describes radical-source molecular beam epitaxial growth of ZnO films on *a*-plane sapphire substrates. Reflection high-energy electron diffraction observation and x-ray diffraction measurement show that single-crystalline ZnO (0001) films without any rotational domains are obtained on the sapphire substrates. Photoluminescence spectra measured at 300K exhibit an intense emission peak from free excitons. Hall measurement shows that phonon scattering becomes dominant with increasing temperature and a relatively high electron mobility of $\sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ with a low residual electron density of $\sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ at 300K is achieved.

Key words: ZnO film, Sapphire substrate, Single crystal, Radical source molecular beam epitaxy

1 緒 言

近紫外線領域にバンドギャップエネルギーを有する ZnO (酸化亜鉛) は、六方晶系の結晶構造を持つ直接遷移形半導体である。また、ZnO は融点が高く、かつ、大気中で安定な酸化物であることから、耐環境性に優れた材料でもある。Fig. 1 に、地殻中における各種元素の存在度を示す。¹⁾ ZnO を構成する亜鉛と酸素の存在度は、化合物半導体の代表である GaAs や InSb の構成元素と比較して、はるかに高いことが読みとれる。亜鉛は資源としても偏在しておらず、このことは半導体材料の低価

格・安定供給の観点から重要な要素である。さらに、生態系への親和性が高いことから、ZnO はエコロジカルかつ生体適合性に優れた環境調和半導体デバイスの材料としても有望である。

歴史的に見れば、ZnO はゴム製品、フェライト、塗料、陶磁器、顔料、消炎剤などの伝統的なものから、バリスター、表面弾性波フィルター、ガスセンサー、蛍光体などの電子デバイスまで幅広く応用されている。近年の結晶成長技術の進歩によって単結晶の ZnO 薄膜が得られるようになると、不純物ドーピングや CdO や MgO との混晶化によるバンドギャップエンジニアリング、^{1)~4)}さらには Mn や Co 等の遷移金属との混合による希薄磁性半導体のような新機能材料の創成などが期待され、^{5), 6)}今後も応用分野が多岐に拡がることが予想される。

バンドギャップエンジニアリングの観点からは、ZnMgO の Mg 組成を変えることで、近紫外線から遠紫外線まで幅広くカバーするバンドギャップエネルギーが得られる可能性がある。特に、この材料は励起子の結合エネルギーが大きいことから、紫外線領域における低しきい値ポラリトンレーザーや、励起子分子を用いたレーザーなどへの応用に注目されている。⁷⁾さらに、ガス吸着に対する表面感度が高いことに注目した環境センサーやバイオセンサー、耐電圧が高いことに注目したハイパワートランジスター⁸⁾への適用も検討されている。

Fig. 1. Abundance of several materials in the earth.¹⁾

† 原稿受理 平成 15 年 2 月 14 日 Received Feb. 14, 2003

* 正 会 員 大阪工業大学新材料研究センター 〒535-8585 大阪市旭区大宮, New Materials Res. Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

** 大阪工業大学新材料研究センター 〒535-8585 大阪市旭区大宮, New Materials Res. Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

*** 大阪工業大学 バイオベンチャーセンター 〒535-8585 大阪市旭区大宮, Bio Venture Center, Osaka Inst. of Tech., Asahi-ku, Osaka, 535-8585

従来から、半導体を用いた化学センサーのトランスデューサー部には、外部刺激によって電極間に生じる電位差を感知する電界効果型のトランジスタが利用されることが多い。その多くがSiを母体材料としており、外部刺激受容体である生体分子や有機分子等の機能性膜は、ゲート絶縁膜のシリコン酸化物・窒化膜に固定化されている。⁹⁾しかしながらこの構造は、ゲート絶縁膜上への固定化方法が限定される(Au等の金属薄膜を介して固定)ため、外部刺激受容体膜として使用出来る機能性膜の選択幅が狭いと云う問題があった。

通常、これら機能性膜をゲート絶縁膜上のAu薄膜に固定化する場合、SやSeといったカルコゲン原子がアンカー原子として利用される。ZnOを母体材料としたバイオセンサーは最表面の酸素原子を同じVI族のカルコゲン原子で置換することが容易で、多種の機能性膜を直接固定化出来る可能性がある。直接固定化によってセンサーとしての検出感度が高くなることも予想され、高感度で幅広い用途のセンサーが実現できると期待される。

このように、単結晶ZnOを用いたデバイスへの応用分野は多岐に広がっているが、ZnOと格子整合する基板が少ないことから、高品質なZnO薄膜を得ることが課題となっている。通常、ZnO単結晶薄膜はAl₂O₃単結晶(サファイア)を基板として成長される。Table IにサファイアとZnOの物性定数を示す。両者の結晶構造と熱膨張係数が近いこと、従来からサファイアc面を基板としてc軸配向のZnO成長が試みられてきた。しかし、a軸の長さが両者の間で約32%異なるために面方向での格子整合性が悪く、面内で回転ドメインが生成され易いと云う問題があった。¹⁰⁾最近、Fons等は、ZnOとA面サファイア基板(Al₂O₃の(11 $\bar{2}$ 0)面)の間でZnO[11 $\bar{2}$ 0]//Al₂O₃[01 $\bar{1}$ 2]において原子位置のずれが非常に小さくなることを利用すれば、単結晶ZnO膜がエピタキシャル成長できることを報告した。¹¹⁾

我々はこの報告に着目し、ラジカル支援分子線エピタキシー(MBE)装置を用いて、A面サファイア基板上に成長したZnO薄膜の品質を、結晶学的、光学的、電気的特性の観点から評価した。本論文では、その要旨を述べ、高品質な単結晶膜が得られたことを報告する。

2 実験方法

エピクレスト社製のMBE装置を用いてA面サファイア基板上にZnOを成膜した。Fig. 2の(a)と(b)に試料構造およびMBEによるZnO成長の模式図を示す。ZnOの成長はKnudsen型噴出セルに充填した純度7N(99.99999%)の亜鉛と、rfラジカルガンを通した純度6Nの酸素を原料とした。サファイア基板は有機溶媒で脱脂した後、160℃に加熱したリン酸と硫酸の混合溶液(H₃PO₄:H₂SO₄=1:3)でエッチングしてMBE装置に装着した。この基板を成長直前に真空中で10分間ほど800℃に加熱した後、酸素ラジカル照射下で15分間600℃に保ってサーマルクリーニングを行った。ZnO薄膜の成長は、先ず250℃で厚さ10nmの低温成長層(LT-ZnO)を形成し、この低温成長層に800℃で5分間の熱処理をその場で加えた後、400℃~700℃の高温で厚さ0.6 μ mのZnO薄膜(HT-ZnO)を積層した。このようにZnOを低温と高温で二段階成長させることは、c軸に強く配向したZnO薄膜を得る有効な手段として報告されている。¹²⁾ZnO成長中は酸素流量を0.3~0.4ccm、高周波電源の出力を350Wに設定し、Zn過剰条件で成長を行った。成長中の膜表面は反射高速電子線回折(RHEED)でその場観察した。作製した試料について、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた表面粗さ解析、Cu-K α 特性X線を用いた θ - 2θ スキャンと正極点測定、さらにHe-Cdレーザー(波長325nm、出力10mW)を励起光源としたフォトルミネッセンス(PL)測定や、ハロゲンランプと重水素ランプ(362nm以下の測定に使用)を励起光源とした透過率測定を行った。

3 実験結果と考察

Fig. 3は、ZnO成長中において観測されたRHEEDパターンである(HT-ZnO成長時の基板温度は500℃)。LT-ZnOの成長を開始した直後にZnOからのパルクスポットが現れ、成長開始のごく初期に格子不整が緩和する様子が観測された。この低温成長層からのスポットパターンは、熱処理とその後の高温成長によって半値幅の狭いストリーク状のパターンに回復した。このようなストリークパターンは最初から高温で成長した場合には得られず、二段階成長が結晶性および表面平坦性の改善に有効であ

Table I. Properties of ZnO and Al₂O₃.

	ZnO	Al ₂ O ₃
crystal structure	wurtzite	Rhombohedral
band-gap energy (eV)	3.37	8.4
lattice constant (nm)	c $\cdots$ 0.521 a $\cdots$ 0.325	c $\cdots$ 1.299 a $\cdots$ 0.476
melting point (°C)	2248	2030
thermal expansion coefficient (K ⁻¹)	c $\cdots$ 4.9 $\times$ 10 ⁻⁶ a $\cdots$ 8.2 $\times$ 10 ⁻⁶	c $\cdots$ 8.0 $\times$ 10 ⁻⁶ a $\cdots$ 7.1 $\times$ 10 ⁻⁶

Fig. 2. Schematics of a sample structure (a), and an MBE system (b), used in this study.

Fig. 3. RHEED patterns from the surfaces during ZnO growth. (a) to (c) correspond to the surfaces after the LT-ZnO growth, after the annealing, and after the HT-ZnO growth, respectively.

ることを示している。また、このストリークパターンが電子線の入射方位回転に対して六回対称であったことから、成長膜は回転ドメインを含まない単結晶膜になっていると示唆された。

ここに述べた RHEED パターン変化は、HT-ZnO 成長時の基板温度が 400°C ~ 700°C のいずれにおいても観察出来たが、表面モロロジーに違いが見られた。Fig. 4 は、基板温度を変えて HT-ZnO を成長した場合の、膜表面の AFM 像と平均 2 乗粗さ (RMS 粗さ) を示している。基板温度 500°C で、RMS 粗さは 0.47nm と最も小さくなった。HT-ZnO を 400°C の低温で成長した場合に生じた粗い表面は、表面原子のマイグレーションが不十分であったためと考えられる。一方、高温成長した場合は表面にピットが多数現れた。この原因として、表面から不均一な再蒸発が発生した可能性が考えられる。そこで、以降の実験では、HT-ZnO の成長温度を全て 500°C に設定した。

作製した試料の結晶構造を解析するため X 線回折の $\theta/2\theta$ スキャンを行い、さらに面内単結晶性について調べる目的で $\{10\bar{1}1\}$ を極点とした正極点図を測定した。Fig. 5

Fig. 4. AFM images showing the morphologies of ZnO films with a thickness of about 0.6 μm . The growth temperatures are 400, 500, 600, and 700°C, respectively.

(a) XRD spectrum

(b) Pole-figure

Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) pattern by $\theta/2\theta$ configuration (a), and a pole-figure in the $\{10\bar{1}1\}$ configuration (b).

の (a) と (b) にそれぞれの測定結果を示す。(a) のスペクトルには、サファイア基板からの回折を除くと、ZnO 薄膜の (0002) および (0004) の回折のみが現れている。このことは、ZnO 膜が c 軸を基板面と垂直に保ちながら成長していることを意味している。また、(b) の極点図には ZnO の結晶構造に対応した六回対称のスポットだけが現れていることから、ZnO 薄膜は成長面内に回転ドメインを含んでいないことが判る (図中の 2 回対称の極点 $(10\bar{1}4)$ は、基板である Al_2O_3 ($11\bar{2}0$) からの回折である)。この正極点図から、基板と ZnO 膜のエピタキシャル関係が $[11\bar{2}0] \text{ ZnO } (0001) // [0001] \text{ Al}_2\text{O}_3 (11\bar{2}0)$ であることも確認できる。以上の結果は、ZnO 薄膜が回転ドメインの無い c 軸配向の単結晶膜であることを明示しており、前述の電子線回折における入射方位依存性を調べた結果と一致している。

次に、5K で PL 測定を行った結果を述べる。Fig. 6 に示すように、3.358eV と 3.362eV に中性ドナー束縛励起子からの鋭い発光ピークが観察された。¹³⁾ これらのピーク半値幅が約 2meV と狭いこと、3.372eV の位置に自由励起子からの発光が明瞭に現れていること、酸素欠損や格子間位置の Zn による深い準位からの発光がほとんど現れていないことから、この ZnO が結晶性に優れ、不純物混入の少ない高品質膜であると判断できる。

Fig. 6. PL spectra measured at 5K. Inset is a magnified spectrum.

PL スペクトルの温度依存性を調べた結果, Fig. 7 に示すように温度上昇に伴ってドナー束縛励起子からの発光が弱くなり, 代わりに自由励起子に基づくピーク (図中の矢印の位置) が支配的となった. このように温度上昇に伴って自由励起子からの発光が支配的となる原因として, ZnO の励起子結合エネルギーが 60meV と大きく, 励起子が熱分解し難いことが考えられる.¹⁴⁾ この試料では 300K まで昇温しても励起子発光強度の方が欠陥発光強度よりも 80 倍程度大きかった. もし ZnO 膜の結晶性が悪ければ, 温度上昇に伴って励起子が不純物や欠陥で散乱されるため, 欠陥からの発光が支配的となることが知られている.¹⁵⁾ そこで, この ZnO 膜は欠陥密度の低い高品質膜であると判断できる. なお, 温度上昇に伴って, 自由励起子発光よりも低いエネルギー位置に新しいピークが現れている. このピークは強励起光で支配的となるエキシトン同士の衝突に基づく発光とも考えられるが,^{16), 17)} 今のところ断定できない.

さらに我々は, この試料に対して透過測定を行った. Fig. 8 に室温における透過スペクトルを PL スペクトル (室温) と比較して示す. 透過スペクトルの低エネルギー

Fig. 7. Temperature dependence of PL spectra. Arrows show the positions of free exciton emission.

Fig. 8. Optical properties measured at 300K. (a) and (b) are the PL and transmittance from a ZnO sample, respectively.

部に現れた振動は干渉によるものである. 可視光領域に吸収帯が無いことから, 透明度の高い膜であることが判る. PL に自由励起子の発光が現れるエネルギーにほぼ一致した位置で, 透過率が急激に減少している. 直接遷移形半導体において, 励起子の影響を考慮しなければ, 基礎吸収端 E_g 付近における吸収係数 α のエネルギー依存性は下式で与えられる.

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (1)$$

ここで, $h\nu$ は光のエネルギーである. 式 (1) から見積もった E_g は 3.24eV となり, 室温における ZnO のバンドギャップエネルギー (3.30eV) よりも若干小さい.¹⁸⁾ これは自由励起子による吸収のためで, PL が自由励起子発光で支配されていることと一致している.

次に, 当該試料の電気的特性を調べた. 具体的には, リン酸溶液 ($\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 500$) を用いたウェットエッチングとフォトリソグラフィ技術を組み合わせて, 試料をタンデム型のホールバー (長さ: 1.6mm, 幅: 0.2mm) に加工してホール測定を行った. 電極には In 金属を用い, 200℃で1分間の熱処理を施してオーミック電極を作製した. Fig. 9 にキャリア密度の測定温度依存性を示す. 全ての温度範囲で伝導は n 形であった. キャリア密度は温度上昇に伴って指数関数的に増大し, その活性化エネルギーは約 55meV であった. この値から, キャリアの発生源は酸素欠損や格子間位置の亜鉛によって ZnO 中に形成された浅いドナー準位であると考えられる.^{19), 20)}

電子移動度の測定温度依存性を調べた結果を Fig. 10 にプロットで示す. 約 150K を境にして移動度の温度依存性が反転したことから, 低温ではイオン化不純物散乱が, 高温では有極性フォノン散乱が, それぞれ支配的になっていると考えられる. 室温の電子移動度 ($104\text{cm}^2/\text{Vs}$) は, その電子密度 ($4.0 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$) における理論値に近い.^{21), 22)} このことから, 格子不整合のある基板上的のエピ

Fig. 9. Temperature dependence of electron density.

タキシャル成長であるにもかかわらず、転位等の欠陥密度の低い高品質 ZnO 膜が得られていることが明らかになった。

室温のみならず、幅広い温度範囲での測定結果を解析するために、各種散乱因子を考慮して電子移動度の理論的な計算を行った。イオン化不純物散乱で制限された低温部の移動度 μ_i は以下に示す Conwell-Weisskopf の式で与えられる。^{23), 24)}

$$\mu_i = \frac{8\sqrt{2}\varepsilon^2(k_B T)^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}}e^3 m_e^{*\frac{1}{2}} N_I \ln \left\{ 1 + \left(\frac{7k_B T \varepsilon}{2e^2 N_I^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \right\}} \quad (2)$$

ここで、 ε は誘電率 ($\varepsilon = 8.2\varepsilon_0$)、 k_B はボルツマン定数、 e は電荷素量、 m_e^* は電子の有効質量 ($m_e^* = 0.38m_0$)、 T は絶対温度、 N_I はイオン化不純物密度である。一方、有極性光学フォノン散乱で制限された高温部の移動度 μ_p は下式で与えられる。²³⁾

$$\mu_p = \frac{1}{2\alpha\omega} \frac{e}{m_e^*} \frac{8}{3\pi^{1/2}} \frac{0.6[\exp(\theta/T) - 1]}{(\theta/T)^{1/2}} \quad (3)$$

ここで、 α はポーラロン結合定数 ($\alpha = 0.85$)、 θ はデバイ温度 ($\theta = \hbar\omega/2\pi k_B$) である。Fig. 10 に、上記散乱因子以外に、ピエゾ散乱因子と音響フォノン散乱因子も理論計算した結果を点線で示す。これらの散乱因子に Matthiessen の法則を仮定して求めた移動度の理論値 (実線) が実験値とほぼ一致していることから、作製した試料が欠陥に基づく散乱の少ない高品質膜であることが確認できる。

4 結 言

ラジカル支援分子線エピタキシー法にて A 面のサファイア基板上に ZnO 薄膜の成長を行った。ZnO 薄膜を 2 段階成長したところ、平坦性に優れた薄膜を得ることができた。作製した試料に対して X 線回折を測定し、得られた薄膜が回転ドメインの無い ZnO (0001) であることを確かめた。さらに、PL 測定を行い、バンド端近傍の中性ドナー束縛励起子からの発光が低温で支配的であることや、自由励起子からの発光が室温で顕在化することを

Fig. 10. Temperature dependence of electron mobility.

明らかにした。また、ホール測定を行った結果、室温で移動度が $104\text{cm}^2/\text{Vs}$ の n 形伝導膜であり、バルク結晶並みに高い移動度であることを示した。電子移動度の温度依存性は、各種散乱因子を考慮した理論計算と一致した。以上のことから、A 面サファイア基板を用いることにより、低欠陥密度で、かつ、高純度な ZnO 薄膜を得ることができると云える。

本研究の一部は、科学研究費補助金 (若手研究 (B) : 課題番号 15760248) の支援を受けたものである。

参 考 文 献

- 1) 牧田雄之助, 田上尚男, 工業材料, **47**, 49 (1999).
- 2) A. Tsukazaki, H. Saito, K. Tamura, M. Ohtani, H. Koinuma, M. Sumiya, S. Fuke, T. Fukumura and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett., **81**, 235 (2002).
- 3) K. Sakurai, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, S. Fujita and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L1146 (2000).
- 4) T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., **77**, 1632 (2000).
- 5) S. W. Jung, S. J. An, G. C. Yi, C. U. Jung, S. I. Lee and S. Cho, Appl. Phys. Lett., **80**, 4561 (2002).
- 6) Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow and H. Koinuma, J. Appl. Phys., **90**, 4246 (2001).
- 7) M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil, G. Malpuech and M. Kaliteevski, Phys. Rev., **B65**, 161205 (R) (2002).
- 8) J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumnong, W. R. L. Lambrecht and K. F. Brennan, J. Appl. Phys., **86**, 6864 (1999).
- 9) C. H. Lee, H. I. Seo, Y. C. Lee, B. W. Cho, H. Jeong and B. K. Sohn, Sensors and Actuators, **B64**, 37 (2000).
- 10) Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and T. Yao, J. Appl. Phys., **84**, 3912 (1998).
- 11) P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu, Appl. Phys. Lett., **77**, 1801 (2000).

- 12) H. J. Ko, Y. F. Chen, J. M. Ko, T. Hanada, Z. Zhu, T. Fukuda and T. Yao, *J. Crystal Growth*, **207**, 87 (1999).
- 13) D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch and G. Cantwell, *Phys. Rev.*, **B57**, 57-12151 (1998).
- 14) T. Makino, K. Tamura, C. H. Chia, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo and H. Koinuma, *J. Appl. Phys.*, **92**, 7157 (2002).
- 15) H. Y. Lee, H. J. Ko and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 523 (2003).
- 16) D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto and T. Yao, *J. Crystal Growth*, **184/185**, 605 (1998).
- 17) H. D. Sun, T. Makino, N. T. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 4250 (2000).
- 18) B. S. Li, Y. C. Liu, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, X. G. Kong, X. W. Fan and Z. Z. Zhi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A20**, 265 (2002).
- 19) X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2285 (2001).
- 20) 田畑 仁, 川合知二, *固体物理*, **35**, 42 (2000).
- 21) K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara and H. Takasu, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **180**, 287 (2000).
- 22) J. D. Wiley, R. K. Willardson and A. C. Beer, *Semicond. Semimetals*, **10**, 91 (1975).
- 23) 犬石嘉雄, 浜川圭弘, 白藤純嗣, “半導体物性 1”, p.121 (1977) 朝倉書店.
- 24) W. Shockley, 川村 肇 訳, “半導体物理学 (上)”, p.274 (1957) 吉岡書店.