パルスレーザ堆積法による CuScO_2 デラフォサイト型
酸化物薄膜の作製*寛 芳治*¹・佐藤 和郎*¹

(受理2002年12月24日, 掲載決定2003年4月5日)

 CuScO_2 Delafossite-type Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Laser DepositionYoshiharu KAKEHI*¹ and Kazuo SATOH*¹*¹Technology Research Institute of Osaka Prefecture Ayumino 2-7-1, Izumi, 594-1157 Osaka

(Received December 24, 2002, Accepted April 5, 2003)

A CuScO_2 thin film was successfully fabricated on an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11 $\bar{2}$ 0) substrate using a pulsed laser deposition method. The effects of substrate temperature and oxygen pressure on the film quality were investigated. By adjusting these conditions, a highly c-axis oriented CuScO_2 thin film was obtained. RHEED observations showed the film had twin boundaries. The optical transmission of the film was about 80% in the visible region, and the energy gap for direct allowed transition was estimated to be 3.7 eV.

1. はじめに

錫をドーピングした酸化インジウム (ITO), 酸化亜鉛 (ZnO), 酸化錫 (SnO_2) などに代表される透明導電性酸化物は n 型半導体であり, 高電気伝導度および可視光領域での高透過率の特性を活用して, 液晶ディスプレイ, プラズマディスプレイおよび太陽電池などの透明電極材料として広汎に使用されている。しかし, 半導体デバイスの基礎となる pn 接合を作製するために必要な p 型電気伝導性を示す透明酸化物が報告されていなかったため, 透明な半導体としての応用はほとんど注目されていなかった。ところが最近, p 型電気伝導性を示す透明酸化物として Cu^+ をベースとした一連のデラフォサイト型酸化物^{1,2)}が発見され, pn 接合による整流特性³⁾や紫外発光⁴⁾などへの応用が報告されつつある。

デラフォサイト型酸化物の一種である CuScO_2 (CSO) は, ドーピングによるキャリア数の制御が可能で, さらに紫外発光材料として注目されている ZnO と

格子定数 (a 軸長) がほぼ等しいため, 良好なヘテロエピタキシャル成長の可能性が期待できる。しかし, CSO は結晶構造の異なる二種類 (菱面体晶と六方晶) が容易に混在するといった粉末合成方法に関する報告⁵⁾があるものの, その薄膜作製に関してはほとんど報告されていない。

今回, 高結晶性を有する CSO 薄膜の作製を目的とし, レーザアブレーション (PLD) 法によるサファイヤ a 面基板上へ薄膜作製を試み, 得られた薄膜の膜質に与える基板温度や酸素圧依存性を検討した。その結果, 可視光領域で約80%の透過率を持ち, 面内に双晶を有するが c 軸に高配向した菱面体晶系 CSO 薄膜を作製できることを見出したので報告する。

2. 実験方法

成膜には, KrF (波長248 nm) を光源とするレーザアブレーション成膜装置⁶⁻⁹⁾を使用した。基板には高温で熱処理されたサファイヤ a 面基板を, ターゲットには CuO と Sc_2O_3 粉末を混合してペレットにし, 酸素フロー中で焼結したものを用いた。成膜時のレーザの入射エネルギーを200 mJ, 繰り返し周波数を5 Hz と一定に

* 平成14年10月17日 第43回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 大阪府立産業技術総合研究所 (〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

し、基板温度 (T_s) および酸素圧 (PO_2) を変化させて成膜を行った。ターゲット-基板間距離は40 mm 一定とした。

得られた薄膜について、X 線回折 (XRD) による異相の有無や配向性を、ロックンガープ測定による結晶性を、そして反射型高速電子線回折 (RHEED) による面内配向性を、分光光度計による透過率および反射率を、触針式膜厚計により成膜速度を評価した。

3. 結果および考察

3.1 基板温度 (T_s) 依存性

Fig. 1 に、代表的な基板温度で成膜したとき、CSO 薄膜の XRD パターンの結果を示す。なお、酸素圧は 1.3×10^{-1} Pa である。CSO は、結晶構造として六方晶構造を持つ 2H タイプ (CSO [2H]) と菱面体晶構造を持つ 3R タイプ (CSO [3R]) の 2 種類が存在することが知られている^{5,10)}。基板温度700℃および800℃において、菱面体晶構造を持つ CSO [3R] の (0006), (0009), (00012) からのピークが観察され、サファイヤ a 面基板上に CSO 薄膜が c 軸配向していることが確認できた。しかし、基板温度900℃において、 Sc_2O_3 (111) および (222), そして Cu_2O (110) および (220) からのピークが現れた。これは、基板温度が高いため膜中で分解反応 ($2CuScO_2 \rightarrow Cu_2O + Sc_2O_3$) が進行したためと考えられる。また、RHEED 観察において、基板温度が700℃では多結晶を示すリングパターンが、800℃では強度は弱いものの面内配向性を示すストリークパターンが観察された。一方、900℃においては分解反応による異相の析出によりリングパターンとなった。

次に、これらの膜について可視光領域での透過率測定を行った。その結果を Fig. 2 に示す。基板温度700℃および800℃において、ほぼ同じスペクトルが得られ、サファイヤ a 面基板の吸収を考慮すると、その透過率は約 80% であった。また、これらの膜の吸収係数から、直接遷移型と仮定して計算したバンドギャップ値は約 3.7 eV であった。この値は、多結晶膜で報告されている値²⁾ よりも大きかった。この原因の一つとして、キャリア数に依存した BM (Burstein-Moss) 効果によるブルーシフトが考えられる。しかし、近赤外領域の反射率測定を行った結果、n 型透明導電膜などでよく観察されるプラズマ振動に起因した反射率の顕著な増加は見られなかった。この原因については現在検討中である。一方、基板温度900℃で作製した試料は、他の 2 つの試料に比べ全く異なるスペクトルを示した。Fig. 1 で示したように、この試料は CSO からの分解生成物である Cu_2O と Sc_2O_3 を含んでいる。 Cu_2O のバンドギャップは、約 2.0 eV¹²⁾ と

Fig. 1 XRD patterns of CSO thin films deposited on α - Al_2O_3 (11 $\bar{2}$ 0) substrates at various substrate temperatures. Oxygen pressure is 1.3×10^{-1} Pa.

Fig. 2 Optical transmission spectra of CSO thin films prepared at various substrate temperatures. Oxygen pressure is 1.3×10^{-1} Pa.

報告されている。また、サファイヤ c 面基板上に Sc_2O_3 (111) 薄膜を作製し、その透過率スペクトルを測定したところ、波長300 nm において吸収が見られなかったことから、バンドギャップは約 4 eV 以上であると予想される。従って、波長600 nm 近傍から透過率の減少は Cu_2O による吸収が、約320 nm における吸収はわずかに残存する CSO による吸収が、波長300 nm で透過率が 20% を示す理由は、膜中に存在する Sc_2O_3 が原因であると考えられる。

次に、結晶性を評価するために CSO [3R] (0006) 面のロックンガープ測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。半値幅 (FWHM) は基板温度の上昇とともに小さくなる傾向を示した。一方、今回用いた基板温度範

Fig. 3 The FWHM of CSO thin films as a function of substrate temperature. Oxygen pressure is 1.3×10^{-1} Pa.

囲において、成膜速度はほぼ一定であった。従って、成膜時の基板温度の上昇により、基板上でのマイグレーションが促進され、結晶性が大きく改善されたと考えられる。

3.2 酸素圧 (PO_2) 依存性

基板温度875°Cにおいて、代表的な酸素圧で成膜したときのCSO薄膜のXRDパターンの結果をFig. 4に示す。すべてのCSO薄膜において、CSO [3R]の(0006), (0009), (00012)からのピークが観察された。しかし、酸素圧の増加とともにCSO [2H] ($10\bar{1}2$)からのピークが現れ、優先配向が変化していくことが確認された。また、RHEED観察の結果から、酸素圧 6.5×10^{-1} Paにおいてのみ強度は弱いもののストリークパターンを示し、それ以外の酸素圧においては多結晶を示すリングパターンが観察された。

次に、これらの膜について可視光領域での透過率測定を行った。その結果をFig. 5に示す。酸素圧 1.3×10^{-1} Paおよび 6.5×10^{-1} Paで作製されたCSO薄膜において、ほぼ同じスペクトルが得られた。また、これらの膜の吸収係数から直接遷移型と仮定して計算したバンドギャップ値は約3.7 eVであった。しかし、酸素圧6.5 Paで作製したCSO薄膜は、バンドギャップ値にほとんど変化は見られなかったが、その吸収係数が他の2つに比べ約2倍に増加した。CSO薄膜は、膜中に過剰酸素を取り込むことが可能で、過剰酸素の取り込みと同時に着色することが報告されている¹²⁾。従って、可視光領域での吸収係数の増加は、成膜時の酸素圧の増加による膜中の酸素量の増加が原因であると考えられる。なお、波長315 nm以下における透過率の増加の原因については、現在検討中である。

Fig. 4 XRD patterns of CSO thin films prepared on α - $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ substrates at various oxygen pressures. Substrate temperature is 875°C.

Fig. 5 Optical transmission spectra of CSO thin films deposited at various oxygen pressures. Substrate temperature is 875°C.

Fig. 6 The FWHM of CSO thin films as a function of oxygen pressure. Substrate temperature is 875°C.

次に、CSO [3R] (0006) ピークにおける FWHM の酸素圧依存性の結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より、酸素圧の増加とともに FWHM の減少が見られた。ここで、成膜速度の酸素圧依存性の結果も同様な傾向を示すことから、成膜速度の減少により結晶成長に必要な緩和時間が大きくなり、結晶性が著しく改善されたと考えられる。

3.3 サファイヤ a 面基板上の CSO 薄膜の配向性

サファイヤ a 面基板は面内に [0001] 軸と [1 $\bar{1}$ 00] 軸を持っている。サファイヤ a 面基板上に ZnO 薄膜を成長させた場合、サファイヤ [0001] 軸の長さが ZnO [11 $\bar{2}$ 0] 軸の長さの 4 倍とほぼ等しいため、ZnO (0001) エピタキシャル薄膜が成長する結果が報告されている¹³⁾。CSO は ZnO と結晶構造が類似で、その a 軸長がほぼ等しいことから、サファイヤ a 面基板上で ZnO 薄膜と同様なエピタキシャル成長が期待される。そこで、XRD および RHEED 観察より、サファイヤ a 面と CSO 膜の配向関係について検討した。

基板温度 850°C、酸素圧 6.5×10^{-1} Pa で作製された膜の XRD および RHEED の結果を Fig. 7(a), (b) に示す。Fig. 7(a) より、CSO [3R] の c 軸が基板表面に対して垂直に配向していることがわかった。一方、Fig. 7(b) に示すように、RHEED パターンはストリークとなり、膜表面は凹凸が少ないと考えられる。しかし、30°面内回転させても同様なパターンが得られた。さらにスト

リークパターン間の距離から面内の格子定数を計算した結果、2 種類のパターンが混在していることが確認された。従って、面内の配向性は双晶であると考えられる。

次に、Fig. 4 に示すように、基板温度 875°C、酸素圧 6.5 Pa で作製された膜は、CSO [3R] (0001) から CSO [2H] (10 $\bar{1}$ 2) へと優先配向に変化が見られた。サファイヤ a 面と CSO [2H] (10 $\bar{1}$ 2) 面の逆格子を考えた場合、サファイヤ [1 $\bar{1}$ 00] 軸の長さの 2 倍と CSO [2H] [01 $\bar{1}$ 0] 軸の長さの 3 倍がほぼ等しくなることがわかった。従って、酸素圧の増加による CSO 膜の優先配向の変化は、CSO 薄膜の配向性に寄与するサファイヤ a 面内の軸が [0001] から [1 $\bar{1}$ 00] へと変化することが原因であると考えられる。

4. ま と め

PLD 法を用いて、サファイヤ a 面基板上にデラフォサイト型酸化物の一種である CSO 薄膜の作製を試みた。CSO 薄膜作製時の基板温度や酸素圧依存性を調べた結果、以下の知見が得られた。

(1) 基板温度 700°C 以上で、サファイヤ a 面基板上に c 軸に高配向した菱面体晶系 CSO 薄膜を作製することができた。また、基板温度の増加により、CSO 薄膜の結晶性の改善も見られた。しかし、基板温度 900°C において、膜の分解反応 ($2\text{CuScO}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{Sc}_2\text{O}_3$) が生じることがわかった。

Fig. 7 (a) XRD pattern of a highly c-axis oriented CSO thin film. The film was deposited at an oxygen pressure of 6.5×10^{-1} Pa under 850°C of substrate temperature. (b) RHEED pattern of a highly c-axis oriented CSO thin film. The electron beam was incident along the $\langle 0001 \rangle$ azimuth.

(2) 酸素圧の増加とともに、CSO [3R] (0001)配向からCSO [2H] (10 $\bar{1}$ 2)配向へと優先配向が変化した。これは、サファイヤa面内において、CSO 薄膜の配向性に寄与する軸が[0001]から[1 $\bar{1}$ 00]へと変化することが原因であると考えられる。また、配向性の変化とともに可視光領域における膜の吸収係数の増加が見られた。これは、膜中に取り込まれた過剰酸素が原因であると考えられる。

(3) 基板温度850°C、酸素圧 6.5×10^{-1} Paにおいて、サファイヤa面基板上にc軸に高配向したCSO [3R] (0001)薄膜を作製できた。RHEED 観察の結果、表面の平坦性を示すストリークパターンが得られたものの、面内配向性は双晶構造を有していることがわかった。この膜の可視光領域での透過率は約80%であり、吸収係数から直接遷移型と仮定して求められたバンドギャップ値は、約3.7 eVであった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご助言いただいた大阪府立大学伊藤太郎教授、藤村紀文教授、芦田淳博士に深く感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono: *Nature*, 389 (1997) 939.
- 2) N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj and J. Tate: *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1325.
- 3) M. K. Jayaraj, A. Draeseke, J. Tate, N. Duan and A. W. Sleight: *Thin Solid Films*, 397, (2001) 244.
- 4) H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, N. Sarukura, M. Hirano and H. Hosono: *Electron. Lett.*, 36 (2000) 984.
- 5) M. Elazhari, A. Ammar and M. Elaatmani: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997) 503.
- 6) Y. Kakehi, A. Okamoto, Y. Sakurai, Y. Nishikawa, S. Ogawa and T. Yotsuya: *J. Vac. Soc. Jpn.*, 42 (1999) 261.
- 7) Y. Kakehi, A. Okamoto, Y. Sakurai, Y. Nishikawa, T. Yotsuya and S. Ogawa: *Appl. Surf. Sci.*, 169-170 (2001) 560.
- 8) Y. Kakehi, S. Nakao, K. Satoh and T. Kusaka: *J. Cryst. Growth*, 237-239 (2002) 591.
- 9) Y. Kakehi, S. Nakao, K. Satoh and T. Kusaka: *Sensors and Materials*, 14, (2002) 281.
- 10) R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate and A. W. Sleight: *Inter. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 265.
- 11) A. E. Rakhshani: *Solid-State Electronics*, 29 (1986) 7.
- 12) J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager and R. L. Hoffman: *Thin Solid Films*, 411 (2002) 119.
- 13) P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara and H. Takasu: *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1801.