

ZnO 系化合物半導体と c 面サファイアの界面相互拡散の制御

Control of interdiffusion between ZnO-related oxide semiconductors and c-Al₂O₃ substrates

課題番号 2007A1819 利用ビームライン BL13XU

東北大学金属材料研究所 博士課程後期 3 年の過程 3 年

0015678 嶺岸耕

ZnO は直接遷移型のワイドギャップ半導体で、バンドギャップは室温で 3.37eV、光の波長に換算すると 368nm と紫外域にあることから可視領域で透明である。この性質を利用して紫外域での発光素子としての応用に関する研究 [1-3]、透明トランジスターへの応用に関する研究 [4] が盛んに行われている。最近では ZnO で作製した p-n 接合からの電流注入による発光が報告されている [5]。ZnO はウルツ鉱構造を持ち、c 軸方向に極性を持つ。結晶成長時に極性は不純物取り込み特性に大きな影響を与える。また、結合のイオン性が大きいことから c 軸方向に大きな自発分極をもち、かつ圧電性を有する。自発分極および圧電分極は強力な内部電場を生じることから、その制御は電子デバイスへの応用上非常に重要である。我々はこれまで c 面サファイア基板上における酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶薄膜の極性制御の研究を行ってきた [6]。また、SPring-8 の BL13XU に設置されているゴニオメーター ATX-GSOR を用いた斜入射 X 線回折 (以後 GIXD) による構造評価、

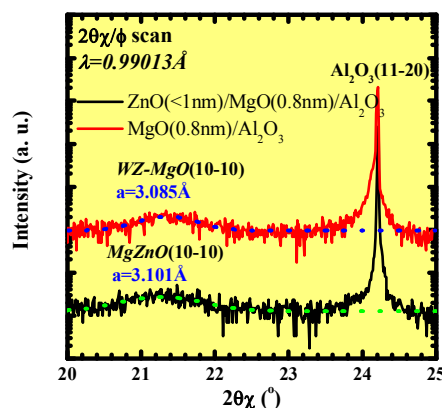


Fig.1 c-Al₂O₃ (11-20)面周りの 2θ/φ スキャン

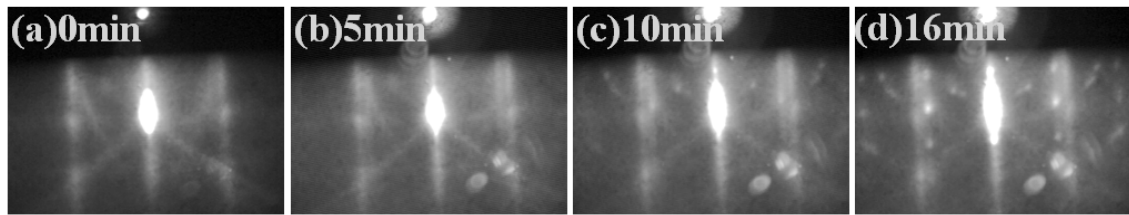


Fig.2 ZnO 成膜中の RHEED 像(成膜温度 800°C)

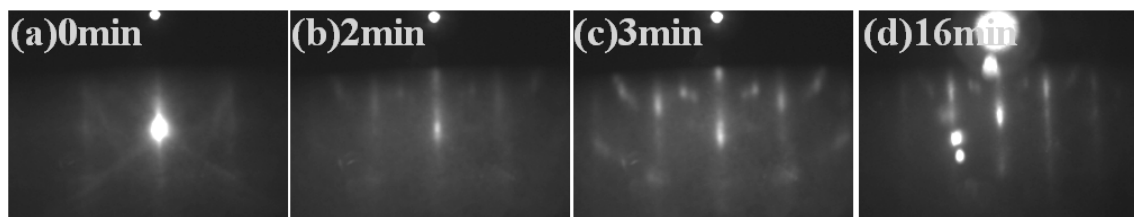


Fig.3 ZnO 成膜中の RHEED 像(成膜温度 700°C)

反射高速電子線回折(RHEED)を用いた MgO 層の面内格子定数その場測定、および透過型電子顕微鏡(TEM)による構造評価から、MgO 層の結晶構造をウルツ鉱構造、あるいは岩塩(Rocksalt)構造に制御することにより、その上に製膜する ZnO 薄膜の成長面が-c 面あるいは+c 面となることが確認された。また、ウルツ鉱構造の MgO 上に O 極性の ZnO 薄膜が製膜される場合には、MgO と ZnO が混ざり合って ZnMgO が形成され、結晶性向上に関与していることを明らかにした (Fig.1)。一方で、MgO/c-Al₂O₃ 界面の熱的安定性に関しても成膜温度が 700°C 以上になると相互拡散が起り、MgAl₂O₄ と考えられる界面層が形成されることを明らかにしている[7]。なお、界面構造解析に用いられた GIXD は SPring-8 BL13 において実施され、(課題番号：2005B0434、2006A1582)SPring-8 の誇る非常に高輝度光源と優れた測定系、試料作製中のその場観察を組み合わせることによって初めて得られた結果である。

(111)配向 MgAl₂O₄ は c 軸配向 ZnO との格子不整が約 8%と c-Al₂O₃ の場合の 18%と比較して半分以下であり、c 面サファイア基板の表面改質による ZnO エピタキシャル薄膜の結晶性向上が期待できる。MgAl₂O₄ は Mg スピネルと呼ばれるが、一方で Zn スピネルと呼ばれる ZnAl₂O₄ はも存在することが知られている。結晶構造は MgAl₂O₄ と同じくスピネル構造であり、格子定数も 0.809nm と MgAl₂O₄ と非常に近いことから、(111)配向 ZnAl₂O₄ もまた ZnO 成膜用のテンプレートとして有望であると考えられる。本課題では ZnO/c-Al₂O₃ 界面構造について調べた。

ZnO 成膜時の RHEED 像を Fig.2, Fig.3 に示す。成膜条件は Zn フラックスが 0.1 Å/s,酸素プラズマ発生条件が RF パワー:300W, 酸素流量:1sccm とし、成膜

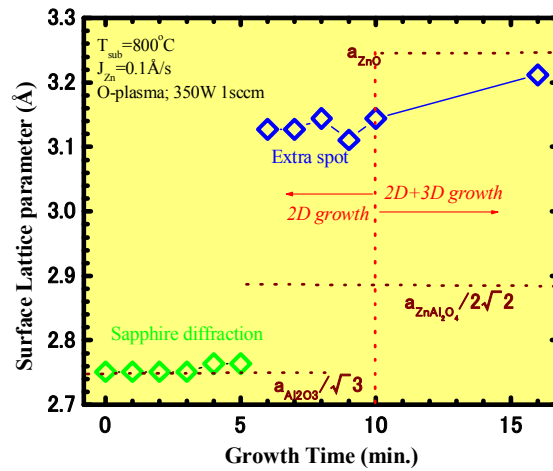


Fig.4 面内格子定数の変化

温度をそれぞれ 700°C、800°Cとしている。成膜温度が 800°C の場合にはまずストリーク状の像が現れ(Fig.2(b))、それがスポット状に変化(Fig.2(c))している。一方で成膜温度が 700°C の場合、ストリーク状の像は現れずに初めからスポット状の像が現れる(Fig.3(b))。なお、ストリーク状の RHEED 像は 2 次元的な、スポット状の RHEED 像は 3 次元的な表面であることを意味する。成膜温度 800°C で成膜した時の RHEED 像から得られた面内格子定数の変化を Fig.4 に示すが、2 次元成長している ZnO の面内格子定数は 0.313nm 程度であり、3 次元成長の開始とともに格子定数の緩和が始まり、ZnO の面内格子定数へと収束していくことがわかる。

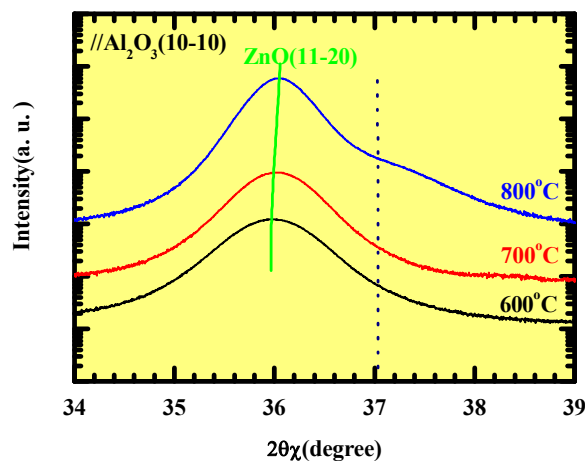


Fig.5 ZnO(11-20)の 2θ/φ スキャン

続いて、GIXD による構造評価を行った。 $\text{Al}_2\text{O}_3(10\text{-}10)$ と平行に $2\theta/\varphi$ スキャン($0\text{-}2\theta$ スキャン)を行い、 $\text{ZnO}(11\text{-}20)$ 面からの回折の成膜温度依存性を評価した。測定結果を Fig.5 に示すが、製膜温度を 600°C 、 700°C 、 800°C と変化させるにつれ、ピーク位置が高角側にシフトしていることから面内格子定数が小さくなっていることがわかる。この変化は Al_2O_3 基板と ZnO 薄膜間の熱膨張係数の差に起因し、製膜後に試料を室温冷却する過程で発生した熱歪みによるものと考えられる。また、成膜温度が 600°C 、 700°C の場合では $\text{ZnO}(11\text{-}20)$ 面からの回折は単一ピークとなっているが、成膜温度が 800°C のものでは $\text{ZnO}(11\text{-}20)$ からの回折ピークの高角側にショルダーで新たな回折ピークが現れている。この新たな回折ピークは、異なる配向をした ZnO からの回折ピークでは無いことを確認しており、 $\text{ZnO}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 界面での熱拡散によって形成された化合物からの回折であると考えられる。

$\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 間で形成される化合物はスピネル構造をとる ZnAl_2O_4 以外には報告されていない。回折角度の合う面は存在しないこと、および消滅則から ZnAl_2O_4 からの回折角では無いことがわかった。一方で、 ZnO に Al を添加した時の格子定数の変化が報告されている[8]。 Al を 6%程度添加することにより c 軸長が 2%程度縮むという報告があり、 Al 添加によって a 軸長も変化すると考えられる。擬フォークト関数を用いたピークフィッティングにより、 $\text{ZnO}(11\text{-}20)$ およびショルダーピークの面間隔はそれぞれ 0.161nm 、 0.158nm となり、ショルダーピークは 2%程度格子定数が小さいと考えられる。なお、ショルダーピークがウルツ鉱構造の $(11\text{-}20)$ 面からの回折であると仮定すると、 a 軸長は 0.316nm であり RHEED を用いた成膜過程観察で得られた 2 次元成長モードを取っていた ZnO の a 軸長 0.313nm とよく一致している。したがって、RHEED 観察において 2 次元成長モードを取っていた ZnO が GIXD において $\text{ZnO}(11\text{-}20)$ のショルダーに現れたピークであると結論できる。

ここまですとまとめると、 $\text{ZnO}/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 界面構造について議論した。成膜温度を 600°C 、 700°C 、 800°C とした一連の試料の界面構造を明らかにすることを目的として、RHEED を用いた成膜過程その場観察および GIXD をもちいた構造解析を行った。RHEED を用いた成膜過程その場観察から、成膜温度が 800°C の場合にははじめに 2 次元成長して徐々に 3 次元成長へと移行していくという SK モードで成膜されるのに対し、成膜温度 700°C の場合にははじめから 3 次元成長する VW モードで成膜される事が明らかになった。GIXD による構造解析から、成膜温度が 800°C の場合では $\text{ZnO}(11\text{-}20)$ 面の回折ピークのショルダーに、 Al が基板から拡散し、数%オーダーの Al が添加されたと考えられる ZnO からの回折が現れた。この GIXD から得られた Al 添加 ZnO の a 軸長と RHEED から得られた 2 次元成長 ZnO の a 軸長はほぼ一致したことから、 Al 添加 ZnO が RHEED を用い

た成膜過程その場観察で見られた 2 次元成長 ZnO であると結論した。

以上、ZnAl₂O₄ は今回の成膜条件では形成を確認できなかった。一方で、Al が数%オーダーで添加された ZnO 界面層の形成を確認することができた。この成果は、Spring-8 の誇る高輝度 X 線によってはじめて得られたものと考えられる。今後は今回得られた知見を高品質薄膜作製に応用していきたい。

参考文献

- [1] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, Appl. Phys. Lett. **70**, 2230 (1997).
- [2] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. **72**, 3270 (1998).
- [3] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen and T. Goto, Appl. Phys. Lett. **73**, 1038 (1998).
- [4] A. Ohtomo, M. Kawasaki, IEICE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS **E83C**, 1614 (2000).
- [5] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, Nature Materials **4**, 42 (2004).
- [6] T. Minegishi, J. H. Yoo, H. Suzuki, Z. Vashaei, K. Inaba, K. S. Shim, T. Yao, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, 1286 (2005).
- [7] T. Minegishi, T. Hanada, H. Suzuki, Z. Vashaei, D. C. Oh, K. Sumitani, O. Sakata, M. W. Cho, T. Yao, Phys. Status Solidi. c **4**, 1715 (2007).
- [8] K. Kim, K. Park, D. Ma, J. Appl. Phys. **81**, 7764 (1997)