

# 分子線エピタキシー法による $c$ 面サファイア基板上への $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜成長\*

遠藤 治之\*\*、高橋 強\*\*

紫外線センサ開発のための要素技術開発として、 $c$ 面サファイア基板上への  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜成膜を行った。成膜方法として分子線エピタキシー法を使用し、Mg と Zn の組成比を変えることで  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜のバンドギャップを制御した。成膜された  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜は基板との格子定数ミスマッチが大きいため結晶性は良くないが、低温バッファ層を導入することでバンドギャップ 4.2 eV の  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜を成膜することができた。

キーワード：  $Mg_xZn_{1-x}O$ 、分子線エピタキシー法、紫外線センサ

## Deposition of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films on $c$ -face of sapphire substrates by molecular beam epitaxy method

Haruyuki Endo and Kyo Takahashi

For the development of an ultraviolet sensor,  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin-films deposited by a molecular beam epitaxy method on  $c$ -face sapphire substrates have been investigated. The bandgap of  $Mg_xZn_{1-x}O$  films has been controlled by altering the composition ratio of Mg and Zn. The deposited  $Mg_xZn_{1-x}O$  films have been observed to contain low crystallinities because of the lattice mismatch between the film and substrate. However, the  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films of 4.2 eV in bandgap have been obtained by introducing the buffer layer deposited at a low substrate temperature.

**Keywords:** magnesium zinc oxide ( $Mg_xZn_{1-x}O$ ), MBE (Molecular Beam Epitaxy), ultraviolet sensor

### 1 はじめに

紫外線（波長 1 nm～380 nm）は可視光（波長 380 nm～780 nm）より波長が短く X 線（波長 1 pm～1 nm）より波長の長い電磁波である<sup>1)</sup>。工業用途では水の殺菌、光硬化樹脂の硬化および半導体製造工程の露光等に使われている。また、物質が燃焼した際に生じる炎からもわずかではあるが波長の短い紫外線が放射されており、その紫外線を検出することで炎検知が可能となる事が知られている。

本研究ではこれまで火災警報器等に使用される光電管式炎センサの半導体化を目指し、ZnO 基板上へスパッタ法や分子線エピタキシー（MBE）法で成膜した  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜を受光部とするショットキーフォトダイオードを開発してきた<sup>2-4)</sup>。受光部に使用される  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜は安全で資源的にも豊富な材料であり、Mg と Zn の組成比を変えることで吸収する紫外線の波長域を制御可能であるという特長を持っている。また、ZnO 基板上に成膜された  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜は Mg 組成比 ( $x=0.59$ ) までは ZnO 基板と同様の六方晶系ウルツ鉱型構造を保つ事が確認されている<sup>5)</sup>ことから、ZnO 基板を使用することで結晶性の良い  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の成膜が可能である。しかし ZnO 基板は高

価であることから、安価で入手性の良い基板材料が必要となってきた。そこで本報告では、紫外線の吸収が少なく、 $Mg_xZn_{1-x}O$  との格子定数マッチングが比較的良い  $c$ 面サファイアを成膜用基板として選定し、 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の成膜方法として分子線エピタキシー法を使用して基礎的な成膜実験を行ったので報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 $c$ 面サファイア基板

サファイア ( $\alpha-Al_2O_3$ ) は菱面体晶系の酸化物絶縁体で、六方晶系近似をした場合、格子定数は  $a=0.4763$  nm、 $c=1.3003$  nm である<sup>6)</sup>。透明で機械的強度が高いことから腕時計のガラスとして使用され、近年では白色発光ダイオードの基板として大量に使用されていることから、比較的安価に入手が可能な材料である。

本研究では直径 3 インチの  $c$ 面サファイアウェハ（結晶方位 (0001)、両面研磨、厚さ 0.3 mm）をダイシングソーで 10 mm×10 mm サイズにダイシングし、有機溶剤で超音波洗浄後、 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜成膜用基板として使用した。図 1 に分光光度計（V-550; 日本分光株式会社）で測定したサファイア基板の透過・反射スペクトルを示す。

\* 平成 28 年度 技術シーズ創生研究事業 育成ステージ

\*\* 電子情報技術部

透過率は紫外から可視領域にわたり広い範囲で 80%以上の透過率を示し、光吸収の少ないことが分かる。図2には、原子間力顕微鏡 (SPA-500;セイコーシステム株式会社) で測定した *c* 面サファイア基板の表面粗さ測定結果を示す。スキャンエリアは  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  である。基板表面の二乗平均粗さは  $0.3\ \text{nm}$  と小さいが原子ステップは観察されないことから、洗浄方法の改善やサファイア基板へのオフ角の付与などが必要と考えられる。

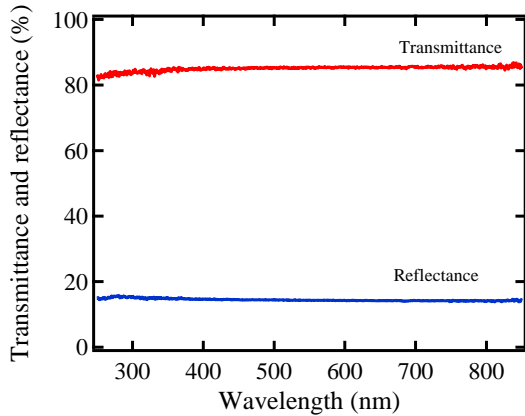


図1 *c* 面サファイア基板の透過・反射スペクトル

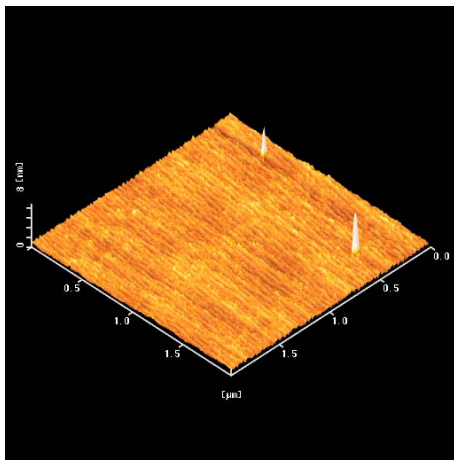


図2 *c* 面サファイア基板の原子間力顕微鏡像

### 2-2 分子線エピタキシー法による $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜の成膜

図3に成膜に使用した MBE 装置 (UMB-200;株式会社ユニバーサルシステムズ) の外観を示す。MBE 法は真空蒸着法の一つであり、超高真空 (真空度  $10^{-8}$  Pa 台) のチャンバー内においてクヌーセンセル (K セル) から成膜原料を蒸発させ、蒸発した分子が他のガス分子等に衝突せず分子線となって基板に到達することで薄膜が形成される手法である。原子を一層ずつ成膜するため高精度な膜厚制御が可能で不純物の混入が少ないという特長をもち、材料開発等に広く使用されている成膜方法である。

本研究では、原料としてマグネシウム (Mg、純度 99.99%;株式会社高純度化学) と亜鉛 (Zn、純度 99.9999%;株式会社高純度化学) を使用した。酸化するためのガスとして高純度酸素ガス (G1 グレード、純度 99.99995%;大陽日酸株式会社) を使用し、ラジカルガンで酸素ラジカルを生成して基板へ照射することで Zn と Mg を酸化させ  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜を成膜した。 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜の成膜は MBE 装置において、*c* 面サファイア基板を基板ホルダに搭載後、真空中  $850^\circ\text{C}$  で 1 時間サーマルクリーニングを行う。次に基板温度を  $400^\circ\text{C}$  まで降温させ、原料蒸発用の Mg-K セル温度を  $357^\circ\text{C}$ 、Zn-K セル温度を  $300^\circ\text{C}$  とし、低温バッファー層として  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜を 60 分間成膜した。その後基板温度を  $750^\circ\text{C}$  まで昇温後、本成膜として  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜を 3 時間成膜した。

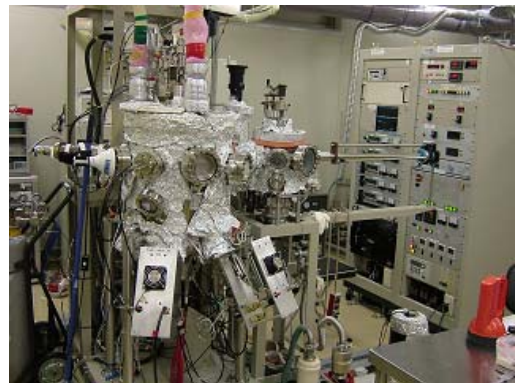


図3 MBE 装置の外観

## 3 実験結果および考察

### 3-1 透過・反射スペクトル

図4に分光光度計で測定した  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜の透過・反射スペクトルを示す。透過スペクトルにおいて波長  $300\ \text{nm}$  付近で透過率が 0% になっており、この波長より短い波長の紫外線は吸収することが分かる。

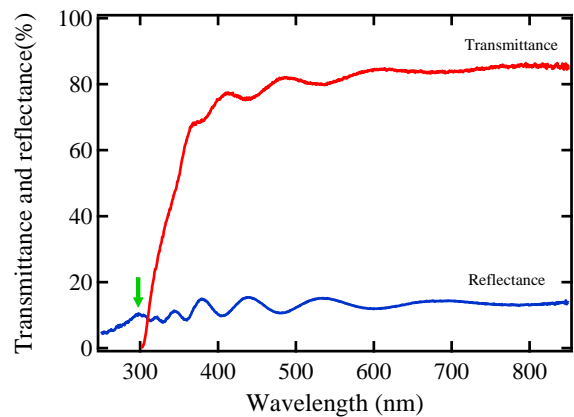


図4  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜の透過・反射スペクトル

また反射スペクトルにおいて、波長  $298\ \text{nm}$  ( $4.16\ \text{eV}$ )

に微小なピークがあり、これは成膜した  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の励起子からの反射によるもので<sup>7)</sup>、 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜における励起子束縛エネルギーを 60 meV とすると、成膜された  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜のバンドギャップは約 4.2 eV と見積もられた。

### 3-2 原子間力顕微鏡による表面粗さ評価

図 5 に  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。成膜された膜は粒状に三次元成長し平均二乗粗さは 11.2 nm と大きく粗さが粗いことが判明した。原因として酸素流量に比較し Mg や Zn の供給量が多すぎることや基板温度が低いことが主な原因として考えられ、これらの条件の改善が必要であることが分かった。

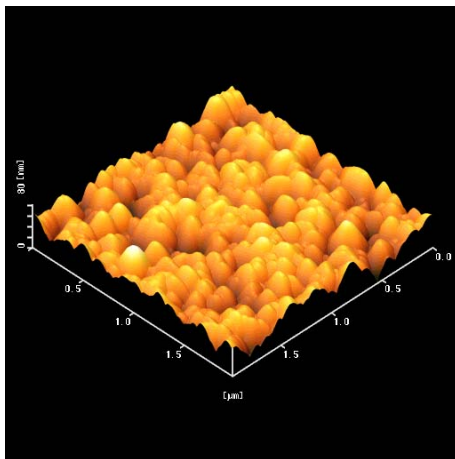


図 5  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の原子間力顕微鏡像

### 3-3 X線回折装置による結晶性評価

成膜した  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の結晶性は X 線回折装置 (D8 Discover;ブルカーAXS) を使用して評価した。図 6 に 2Theta-Omega スキャン測定結果を示す。34.74° に  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の (0002) からの回折ピークが観測され、 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜は  $c$  軸に配向していることが分かった。しかし、この  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜 (0002) のロックンクカーブ測定を行ったところ、その半値幅は 1.6° と大きいことから、成膜された  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜は結晶性が悪いことが分かった。原因として、成膜用基板として使用した  $c$  面サファイア基板の洗浄が不十分であることやオフ角が無いことに加え、 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜とサファイア基板の格子定数や熱膨張係数の不整合が大きいことなどが考えられる。また成膜条件としては、低温バッファー層の膜厚や本成膜

の際の条件が最適化されていないことが考えられる。

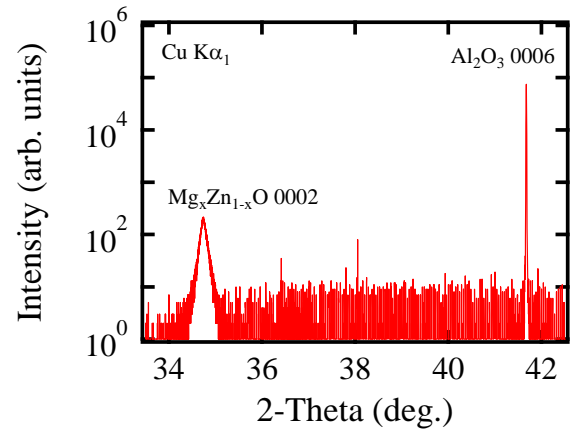


図 6 X線回折装置による 2Theta-Omega スキャン結果

## 4 まとめ

$Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜成膜用基板として  $c$  面サファイア基板を使用し、 $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜の初期的な成膜実験を行った。成膜された  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜のバンドギャップは約 4.2 eV で波長 300 nm 以下の紫外線を吸収可能な膜を成膜することが出来た。しかし結晶性はまだ良くないため、今後は成膜条件の改善と共に、格子定数のマッチングのため  $a$  面サファイア基板等を使用するなどして特性改善を行う予定である。

## 文 献

- 1) 日本工業規格：JIS B 7079-2015 光学及びフォトニクス-スペクトル帯域 (2015).
- 2) 遠藤治之、高橋強、柏葉保兵衛、2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会予稿集、20p-S222-13.
- 3) 遠藤治之、高橋強、柏葉保兵衛、2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会予稿集、17a-502-5.
- 4) H. Endo, M. Sugibuchi, K. Takahashi, S. Goto, K. Hane and Y. Kashiwaba, Phys. Stat. Sol. (C)、5(9), 3119-3121 (2008).
- 5) H. Endo, M. Kikuchi, M. Ashioi, Y. Kashiwaba, K. Hane and Y. Kashiwaba, Appl. Phys. Express、1(5), 051201-051203 (2008).
- 6) 日本セラミックス協会：セラミックス、NO.6、42、(2007) .
- 7) H. Tampo, H. Shibata, K. Maejima, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, and S. Niki, Appl. Phys. Lett. 91, 261907 (2007).