

H₂-O₂ 触媒反応生成高エネルギーH₂O を用いた ZnO 薄膜の成長における N₂O 添加効果

Effect of a N₂O addition to the growth of ZnO films on a-plane sapphire substrate using high-energy H₂O generated by a catalytic reaction

長岡技科大工 富田 雅隆, 山口 直也, 永富 瑛智, 玉山 泰宏, [○]安井 寛治
Nagaoka Univ. Technol., M. Tomita, N. Yamaguchi, E. Nagatomi, Y. Tamayama, [○]K. Yasui*
*E-mail: kyasui@vos.nagaokaut.ac.jp

1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)は直接遷移型半導体で3.37 eVのワイドバンドギャップ、室温において約 60 meVの大きな励起子束縛エネルギーを有しており¹⁾、また、Al や Ga 等のドーピングにより 10⁻⁴ Ωcm オーダーの低抵抗膜が作製可能²⁾という特徴がある。高品質な半導体レベルの ZnO 結晶膜について分子線エピタキシー(MBE)法やパルスレーザー堆積(PLD)法による成長と評価について多数報告され³⁻⁷⁾、光・電子デバイスへの道が開かれつつある。我々は白金ナノ粒子表面での水素と酸素の燃焼反応により生成した高エネルギー水分子と有機金属ガス分子を気相中で反応させ、基板に高エネルギー ZnO プリカーサーを供給する方法を考案し、サファイア基板上に ZnO 膜のエピタキシャル成長を試みてきた^{8,9)}。また ZnO 成長中に N₂O ガスを添加したところ p 型は示さなかったものの電気伝導特性 (Hall 移動度、残留キャリア密度)が改善されたことを報告した。今回、N₂O ガスを添加して成長させた ZnO 膜の結晶性や光学特性について詳しく調べたので報告する。

2. 実験方法

装置構造は以前報告したものと同様である^{8,9)}。真空チャンバー内の Pt 触媒を担持させたジルコニア粒子を充填した触媒反応容器に水素(99.9999%)および酸素(99.9995%)を供給し、触媒表面で反応させ 1000 °C 以上の高温水分子を生成する。これをガス噴出ノズルからチャンバー内に噴出させ、スキマーコーンにより基板方向への運動エネルギーの高い水分子を選別した後、気層中で DMZn (2.7x10⁻³ Pa)と反応させ、高エネルギー ZnO プリカーサーを生成し基板へ供給した。成長時の基板温度は 500 °C で a 面サファイア基板上にバッファ層を挿入せず直接成長させた。N₂O ガスの導入圧力を 3.2x10⁻³ - 9.7x10⁻² Pa の範囲で変化させ成長し、得られた膜の特性を調べた。堆積時間は 60 min. 得られた試料の膜厚は 6.0~8.0 μm であり、得られた膜は全て n 型を示した。

3. 実験結果

Fig.1 に N₂O 添加無しと N₂O を添加して成長させた ZnO 膜の X 線回折パターンを示す。どのサンプルも 34.45° 付近に ZnO(0002)面に関するシャープな回折ピークが見られる。(0002)回折ピークの半値幅は N₂O 無添加試料で 150 arcsec、一方 N₂O (3.2x10⁻³ Pa)添加試料は 137 arcsec と小さくなった。各試料の表面構造を AFM により観察したところ N₂O 無添加試料に対し、N₂O を添加した試料では明らかに結晶のファセットの寸法が大きかった。6 角錐形状のファセットの寸法は N₂O 無添加試料では 1~2μm であるのに対し N₂O 添加

試料では 10 μm 以上の大口径のファセットが観察された。このことから N₂O 添加により結晶成長が促されていることが伺われた。Fig. 2 に Fig. 1 の試料の(0002)回折の ω-ロッキングカーブを示す。半値幅は N₂O 無添加試料で 185 arcsec であるのに対し、N₂O 3.2x10⁻³ Pa 添加試料では 147 arcsec と小さく、結晶性ととも c 軸配向性が向上していることが分かった。

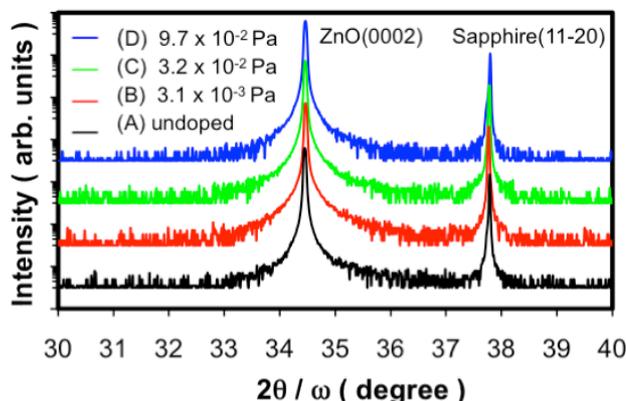


Fig. 1 XRD patterns of ZnO films grown w/o N₂O

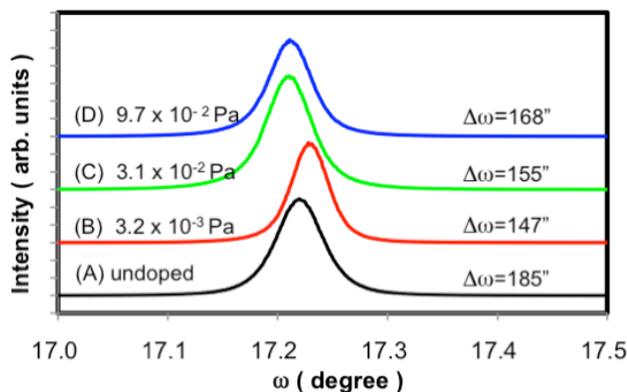


Fig. 2 ω-rocking curves of ZnO films grown w/o N₂O

謝辞

本研究の一部は東京エレクトロン株式会社および(独)日本学術振興会科学研究費基盤研究(No. 24360014)の助成を受けて行われた。

参考文献

1. B.K. Mayer et al.: *phy. stat. sol.(b)* **241** (2004) 231-260.
2. T. Minami.: *Sci. Technol.* **20** (2005) S35-S44.
3. H. Tampo et al.: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4412.
4. K. Miyamoto et al.: *J. Cryst. Growth* **265** (2004) 34.
5. E. M. Kaidashev et al.: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3901.
6. A. Ohtomo et al.: *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S1.
7. J. Dai et al.: *Appl. Phys. A* **89** (2007) 645.
8. 田原他: *信学技報* **110**, No. 154 (2010) 11.
9. 山口他: 第 60 回応用物理学会春季講演会 28p-G19-4 (2013).