ゾル・ゲルディップ法を用いた酸化亜鉛系半導体の作製 安田 隆^{*}

Synthesis of Zinc Oxide and Related Materials by Sol-Gel Dip Coating

Takashi YASUDA^{*}

Department of Information Technology and Electronics Faculty of Science and Engineering Ishinomaki Senshu University, Miyagi 986-8580, Japan

Abstract

A computer controlled sol-gel dip coating has been developed to fabricate (Mg, Zn, Cd)O thin films, using Zn-acetate, Mg-acetate and Cd-acetate as metal sources. High quality $Mg_xZn_{1-x}O$ (x=0~0.27) and $Zn_{1-x}Cd_xO$ (x=0~0.3) can be successfully synthesized using this simple method, which enables us to modulate ZnO bandgap between 2.5 eV and 3.8 eV.

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は、豊富な資源である亜鉛 (Zn) の酸化物として、白粉の原料に使われるなど、人 体や環境に優しい材料として知られている。近 年、生産物や製造工程が環境へ及ぼす影響を如何 に低減するかということが重要な課題となる中 で、ZnO は、この条件を満たす新しいデバイス材 料として注目されている。ZnO は、バンドギャッ プが紫外領域(室温で 3.3 eV)であるにもかかわ らず、伝導性 (n型)に優れた、いわゆる透明半導 体であり、紫外発光デバイス、表面弾性波デバイ ス、透明電極、スピントロニクスデバイスなど、 様々な分野への応用が期待される機能性材料であ る⁽¹⁻⁶⁾。

一般に、高純度 ZnO 結晶の合成には、大掛かり な真空装置を要するレーザーアブレーションや分 子線エピタキシャル法が用いてられてきた。これ らの合成技術は、新規材料開発の強力な道具では あるが、大面積薄膜を安価に作製することには適 していない。実用デバイスへの応用を考えると、 より経済的な合成技術の開発が重要となる。本研 究は、大気中で原料を塗布して薄膜を合成するゾ ル・ゲル法を用いて、ZnO 系半導体薄膜の経済な 合成技術の確立をめざす。

ゾル・ゲル法は、ガラスの合成から出発して、

現在では、酸化物はもちろん、無機-有機ハイブ リッド構造など、多彩な材料合成技術として広く 研究されている⁽⁷⁾。原料溶液を塗布して焼成す るだけの極めてシンプルな手法なので、大面積化 や大量生産にも容易に対応可能である。一般に、 原料塗布には、ディップコート法(基板を原料溶 液に浸して、ゆっくり引き上げて塗布)とスピン コート法(高速回転する基板に原料を垂らして塗 布)が用いられるが、本研究は、将来の大面積化 や自動化を念頭において、ディップコート法を中 心に研究を進める。

ZnO系半導体の実用化には、多くの課題がある が、本研究は、その一つであるヘテロ接合デバイ ス構造実現に不可欠なバンドギャップ変調に取り 組む。デバイスを作製するためには、異なるバン ドギャップ材料を組み合わせる、いわゆるバンド ギャップエンジニアリングが重要である。ZnO のバンドギャップを変調して、様々なバンド ギャップ材料を開発することは、デバイスを設計 する上で不可欠である。本研究は、ゾル・ゲル法 という簡便な技術を用いて、ZnO 結晶中の Zn を、 同じ II 族の Mg および Cd で置換して、そのバン ドギャップの変調をめざす。

*石卷専修大学理工学部情報電子工学科

2. 実験方法

2.1 試料の作製

ゾル・ゲル法による試料の作製手順を図1にま とめる。ZnO のゾル・ゲル原料には、酢酸亜鉛二 水和物をメトキシエタノールとアミノエタノール の混合液に溶解したものを用いた。Mgおよび Cd 添加原料は、酢酸マグネシウム四水和物およ び酢酸カドミウム二水和物を、それぞれ Mg 組成 0.00~0.40、Cd 組成 0.00~0.90 の範囲で混合して 作製した。基板には、サファイア(001)面および 石英ガラスを用い、これを原料溶液に浸した後、 0.1~1.0 mm/sの速度で引き上げて塗布を行った 「ディップ法」。その後、電気炉(大気中、500~ 600℃、5分間)で焼成することにより、薄膜1層 が堆積される。この塗布プロセスを繰り返すこと により、所望の膜厚の薄膜が積層される。本研究 で用いたゾル・ゲルディップ装置は、原料塗布用 の垂直駆動装置を、水平移動する架台に設置した 構造となっており、それぞれのモーターをコン ピュータ制御することにより、塗布・焼成のプロ セスを、すべて自動化することが可能である(図 2)。この装置は、原料溶液を追加するだけで、容 易に多層膜構造の作製に対応できるので、ヘテロ 接合デバイスの作製にも適している。また、必要 に応じて、評価装置を組み込むことも可能である。 本研究では、試験的に、紫外・可視透過スペクト ル測定装置を設置して、成膜中の吸収係数のその 場観察を試みた。



Repeat: 5 ~20 times





2.2 試料の評価

作製した試料の結晶性は、X線回折装置 (Bruker AXE D8 Discover)により評価した。バ ンドギャップは、紫外・可視吸収スペクトルから、 直接遷移型バンド構造を仮定して、吸収係数の2 乗を光子エネルギーに対してプロットして決定し た。試料の膜厚は、走査電子顕微鏡で断面を観察 して求めた。フォトルミネッセンススペクトル は、He-Cd レーザ(325 nm)を励起光源として、 室温および液体窒素温度で測定した。

3. 実験結果

ジル・ゲルディップ法による ZnO 薄膜の堆 積速度

ディップコーティング法で作製した薄膜は、一 般に、溶液中の酸化物成分の濃度(1)、溶液の粘 度(2)、基板の引き上げ速度(3)の増大に伴って、 厚くなると言われており⁽⁷⁾、原料濃度、粘度およ び引き上げ速度は、堆積速度を制御する重要なパ ラメータである。はじめに、濃度の異なる2種類 のZn 原料(0.22 mol/l, 0.44 mol/l)を用いて、膜 厚の引き上げ速度依存性を調べた結果を示す(図 3)。濃度および引き上げ速度を増すことで、堆積 速度は上昇する傾向を示し、文献(7)と定性的に 一致する。(原料溶液の粘度は、実測できていな いが、原料濃度の上昇で、粘度が低下することは 考えにくいので、原料濃度の増加による堆積速度 の上昇には、粘度増大の影響も含まれる可能性は



ある。)

薄膜堆積中に、組み込んだ紫外・可視透過測定 装置を用いて、その場で1層ごとに測定した吸収 スペクトルを図4に示す。縦軸に、吸収量 a d (a:吸収係数、d:膜厚)を取ると、積層数の増 大に伴って、スペクトル強度は、ほぼ線形に増大 している。積層数によって吸収係数αは変化しな いと仮定すると、吸収量 a d の変化は膜厚変化と 見なすことができる。種々の試料の膜厚と吸収量 の関係をプロットすると、図5に示すようにほぼ 直線となる。したがって、積層中に吸収スペクト ルを測定することにより、膜厚をモニターするこ とができる。組み込む評価技術を選択すれば、異 なる情報を得ることも可能である。必要な物性情 報をフィードバックしながら堆積できるシステム は、合成技術の制御性の向上に極めて有効であり、 今後の発展が期待される。

3.2 MgZnO 混晶薄膜の作製

光デバイスや電子デバイスの設計に、電子閉じ 込め構造が果たす役割は大きい。バンドギャップ 変調技術の確立は、ヘテロ接合の自由度を高め、 実用デバイスの設計を容易にする。ZnO に Mg を添加した Mg_xZn_{1-x}O (ZnO と MgO の混晶)で、



Thickness(nm) 図 5 総吸収量(a d)と膜厚の関係。

そのバンドギャップが増大することは、レーザー アブレーション法や分子線エピタキシャル法を用 いて実証されている。本研究は、大掛かりな高真 空装置を必要としないゾル・ゲル法を用いて、 ZnO バンドギャップの変調を試みる。ウルツ鉱 構造が安定な ZnO に、岩塩構造が安定な MgO を 混合するので、Mg_xZn_{1-x}O の結晶構造には不確 定な要因があり、異相の析出など、注意を要する

点は多い。本研究は、ウルツ鉱構造の ZnO に、少 しずつ Mg を加えて、ウルツ鉱構造を保った状態 で、なるべく多くの Mg を添加できる条件を明ら かにする。ゾル・ゲル原料には、溶液中の Mg 組 成(モル比: Mg/(Mg + Zn)) を 0.00~0.40 の範 囲で変化させたものを使用した。

Mg 組成 0.20 の原料を用いて、サファイア (001) 基板上に堆積した試料の X 線回折スペク トル $(2\theta - \omega)$ を図6に示す。サファイア(001)面上に堆積した ZnO は、強い回折線 002 と比較 的弱い回折線 100.101 を示すことから、c 軸配向 した多結晶膜と考えられる。Mg 添加により、回 折線002のピークは、高角度側にシフト、すなわ ち c 軸方向の面間隔は縮小する。一方、100,101 回折線は、強度が弱く S/N が悪いために、はっき りと確認できないが、シフトは小さいように見え る。異なる回折線によるシフト量の違いは、Mg 添加による格子伸縮の異方性に起因する。(Mg 添加により、c 軸長は縮み、a 軸長は伸びることが 実験的に調べられている⁽⁸⁾。)既に報告されてい る Mg 組成と c 軸方向の面間隔の関係⁽⁹⁾を用い て、この試料の Mg 組成を見積もると 0.18 となっ た。仕込み原料の Mg 組成が 0.20 であったこと を考えると、Zn と Mg は、ほぼ同じ比率で膜中に



図 6 ZnO と MgZnO の X 線回折 (2θ-ωスキャン)。MgZnO は、Mg 組成 0.20 の原料を用いて作製した。

取り込まれていることが明らかとなった。

図7に、この試料の吸収スペクトルを示す。図 中の矢印は、a²プロットより求めたバンドギャッ プエネルギーを示す。Mg 添加により、バンド ギャップは、3.266 eV (ZnO)から 3.614 eV へ増 大する。Mg 組成とバンドギャップの関係⁽⁹⁾から 求めた Mg 組成は、X 線回折からもとめた値 0.18 と一致した。今回作製した試料では、X 線回折ス ペクトルより吸収スペクトルの S/N が良いこと から、Mg 組成の決定はバンドギャップ値を用い て行った。

原料溶液の Mg 組成と薄膜中の Mg 組成の関 係を図8にまとめる。直線は、原料中の Mg が組 成どおり膜中に取り込まれた場合を示す。作製し た薄膜の Mg 組成は、直線を若干下回るものの、 原料 Mg 組成が 0.30 程度までは、直線的に増加 し、最大 0.27 添加できることが確認された。この 組成領域において、X 線回折パターンは、ウルツ 鉱構造を保ち、岩塩構造 MgO の析出は観測され ていない。非平衡的な成長技術であるレーザーア ブレーション法を用いた場合でも、ウルツ鉱型 MgZnO の Mg 組成は 0.33 までと報告されている ことを考えると⁽⁸⁾、簡便なゾル・ゲル法でも実用 的な MgZnO 混晶が作製できることが明らかと なった。







図8 MgZnO 薄膜に取り込まれる Mg 量の原料 Mg 組成依存 性。直線は、原料中の Mg がそのままの比率で取り込ま れた場合を示す。●はディップコーティング、◆はスピ ンコーティング(参考)で作製した試料を表す。スピン コーティングで作製した試料は、早く飽和する傾向にあ る(詳細不明)。

この MgZnO (Mg 組成 0.18) をクラッド層、 ZnO を活性層として作製したダブルヘテロ接合 の77Kにおける吸収スペクトルとフォトルミ ネッセンススペクトルを図9に示す。励起光源で ある He-Cd レーザー (325 nm) は、クラッド層と 活性層の両方を同時に励起する。図9の発光スペ クトルには、比較的鋭い2本の発光線が観測され る。2段で立ち上がる吸収スペクトルから予想さ れる ZnO, MgZnO のバンド端エネルギーと比較 すると、この発光線は、ZnO. MgZnOのバンド端 発光と考えられる。MgZnO のフォトルミネッセ ンスが観測されるということは、クラッド層で生 成された電子と正孔が活性層にたどり着く前に再 結合することを意味する。今後、クラッド層およ び活性層の膜厚の最適化により、より効率の良い キャリアの閉じ込め構造の実現が期待される。

3.3 ZnCdO 混晶薄膜の作製

Mg添加により、ZnOバンドギャップが増大す ることを確認したが、可視光デバイスへの応用を 考えると、ZnOバンドギャップを小さくする方向 でのアプローチも重要である。本研究は、Znを



図9 ZnO/Mg_{0.18}Zn_{0.82}O ダブルヘテロ構造の 77K における吸 収スペクトルとフォトルミネッセンススペクトル。挿入 図は、試料構造とバンド構造の概略を示す。

より大きな Cd 原子で置換することにより、バン ドギャップの狭帯化をめざす。MgO に対して CdO (岩塩構造)の ZnO への溶解度が小さいため に、高い Cd 組成の Zn_{1-x}Cd_xO 混晶の合成は、 レーザーアブレーションなどの非平衡成長技術も 用いても容易ではない⁽¹⁰⁾。ほとんどの報告は、 Cd 組成 (x < 0.1)であり、高い Cd 組成を実現で きているのは、リモートプラズマ有機金属化学気 相法という特殊な CVD 技術を用いた静岡大学か らの報告のみである⁽¹¹⁾。本研究で作製した試料 の Cd 組成は、文献(11)のデータに基づいて決 定した。

Cd 組成 0.20 の原料を用いて、サファイア (001) 基板上に堆積した試料の X 線回折スペクトル (2 $\theta-\omega$)を図 10 に示す。Cd 添加により、回折線 はすべて低角度側にシフトしており、格子定数は 増大する。ZnCdO 混晶では、Cd 添加による格子 伸縮の異方性は報告されておらず、観測されるす べての回折線 (100, 002, 101) のシフト量は同程 度である。

室温における吸収スペクトルとフォトルミネッ センススペクトルを図 11 示す。Cd 添加により、 バンドギャップは大きく低減する。格子定数とバ ンドギャップから見積もった膜中の Cd 組成は、



図 10 ZnO と ZnCdO の X 線回折 (2θ-ωスキャン)。ZnCdO は、Cd 組成 0.20 の原料を用いて作製した。



図 11 ZnO と ZnCdO の吸収スペクトルとフォトルミネッセ ンススペクトル。ZnCdO は、Cd 組成 0.20 の原料を用 いて作製した。

それぞれ 0.19 と 0.22 となり⁽¹¹⁾、原料組成 0.2 と ほぼ同じ比率で Cd が取り込まれていることが明 らかとなった。

原料の Cd 組成を変えて、作製した薄膜中の Cd 組成(バンドギャップエネルギーから算出) をプロットすると(図12)、原料 Cd 組成 0.30 程



12 ZnCdO 溥膜中に取り込まれる Cd 量の原料 Cd 組成依存性。直線は、原料中の Cd がそのまの比率で取り込まれた場合を示す。●はディップコーティング、◆はスピンコーティング(参考)で作製した試料を表す。スピンコーティングで作製した試料は、Cd の取り込みが極めて悪い(詳細不明)。

度までは、膜中の Cd 組成は直線的に増加してお り、Cd は原料組成どおり取り込まれている。こ の結果は、ゾル・ゲル法という簡便な合成技術が、 Zn_{1-x}Cd_xO 混晶の合成に、極めて有用であること を示している。一方、原料 Cd 組成が 0.4 に近づ くと、膜中の Cd 組成の飽和がはじまり、さらに 原料 Cd 組成を増加すると、Cd 組成に大きなバ ラツキが生じる。透過測定光の照射ビーム径を 絞って、高濃度 Cd 添加試料面内の Cd 分布を測 定すると、場所によって Cd 組成に大きなバラツ キがあることが明らかとなった。原料 Cd 組成 0.6 で作製した試料の X 線回折スペクトルを観察 すると (図 13)、 ウルツ鉱構造の ZnCdO の回折線 に加えて、岩塩構造 CdO 回折線が観測される。 Cd 組成の増大に伴い、岩塩構造 CdO が析出し、 組成のバラツキの原因となっていると考えられ る。

4. まとめ

ゾル・ゲルディップコート装置を開発して、酸 化亜鉛系半導体である(Mg, Zn, Cd) O 薄膜のバ ンドギャップを 2.5 eV から 3.8 eV の範囲で変調



図 13 原料 Cd 組成 0.6 で作製した試料の X 線回折 (2θ-ωス キャン)。岩塩構造 CdO の回折線 (c-CdO (002)) が観 測されており、CdO が析出していることがわかる。

できることを実証した。この結果は、大掛かりな 高真空装置を必要とするレーザーアブレーション や分子線エピタキシャル法で作製した試料に匹敵 し、簡便で量産性に優れたゾル・ゲルディップ法 が、酸化亜鉛系半導体のバンドギャップエンジニ アリングに有用であることが明らかとなった。今 後は、ゾル・ゲル法の特徴を活かして、不純物ドー ピング技術を確立して、電気物性を制御すること により、酸化亜鉛系半導体の実用デバイスをめざ して研究を進める。

5. 謝辞

本研究の一部は平成26年度石巻専修大学研究

助成を受けて行われたもので、ここに謝意を表し ます。

6. 文献

 A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. Chichibu, and M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L643–L645.

R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 733-735.

(3) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019–1022.

(4) K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L555–L558.

(5) H. Nanto, T. Minami, S. Shooji and S. Takata, J. Appl. Phys. 55 (1984) 1029–1034.

(6) C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, *J. Appl. Phys.* 85 (1999)2595–2602.

(7) 作花済夫 (1988)「ゾル-ゲル法の科学」アグネ承風社

(8) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2466–2468.
(9) Yuji Matsumoto, Makoto Murakami, Zhengwu Jin, Akira Ohtomo, Mikk Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L603–L605.

(10) T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, *Appl. phys. Lett.* 78 (2001) 1237–1239.

(11) Satoshi Shigemori, Atushi Nakamura, Junji Isihara, Toru Aoki and Jiro Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.*43 (2004) L1088-L1090.