

# ミスト CVD 法による低 Mg 組成 RS-MgZnO 薄膜成長における成長温度依存性

## Growth temperature dependency in mist CVD growth of low Mg composition rocksalt-structured MgZnO films

田中 恭輔<sup>1)</sup>

指導教員 尾沼 猛儀<sup>1,2)</sup>,

研究協力者 小川 広太郎<sup>2)</sup>, 山口 智広<sup>2)</sup>, 本田 徹<sup>2)</sup>

1) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科 固体物性研究室

2) 工学院大学大学院 工学研究科 電気・電子工学専攻

ミスト CVD 法により低 Mg 組成 RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜の成長を行った。Mg 組成が下がるにつれ成長温度を低減する必要があることを示唆し、 $x=0.21$  まで単結晶 RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜の成長を実現した。この結果は、RS-MgZnO ベースの発光素子製作に向けた重要な成果となる。

キーワード： ワイドギャップ半導体、酸化マグネシウム亜鉛、ミスト CVD

### 1. 背景

波長 280 nm 以下の UVC 紫外線は、深紫外線(DUV)と真空紫外線(VUV)に分類され、ウイリスの不活化や水処理、微細加工技術などの様々な分野で利用されている。しかし、これらの光源は主に放電ランプであり、発光波長の制限や環境負荷が大きいなどの問題がある。そのため本研究室では、DUV、VUV 域の半導体発光材料として岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛(RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O)に注目している。半導体を用いた光源の製作にはドーピングによる導電性の制御が必須である。MgO は一般に絶縁体としてよく知られるが、RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O においては、MgO モル分率  $x$  が 0.7 以下の組成において、n 型ドーピングを実現できる可能性が理論計算により示唆されている<sup>[1]</sup>。しかし、 $0.37 \leq x \leq 0.6$  の組成では、岩塩構造とウルツ鉱構造との混相組成域となり、それ以下の組成では ZnO の熱安定相であるウルツ鉱構造が支配的な組成域となる<sup>[2]</sup>。このことから、 $x \leq 0.6$  の RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 単結晶薄膜の成長は困難となっている。本研究では、ミスト化学気相堆積(CVD)法により、 $x \leq 0.6$  の RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 単結晶

薄膜成長を実現し、成長温度による変化を検討することを目的とした。

### 2. 実験方法

ミスト CVD 法により MgO(100)基板上へ Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O を成長させた。前駆体溶液の溶媒には酢酸を 5 倍希釈したものをを用い、溶質には酢酸マグネシウム四水和物(Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)と酢酸亜鉛二水和物(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)を用いた。溶液中の金属イオン濃度は 0.01 mol/L とし、Mg と Zn のモル比([Mg]<sup>1</sup>=[Mg]/([Mg]+[Zn]))が 0.5、0.4、0.3、0.2 となるように調整した。成長温度は 725°C と 675°C、成長時間は 30 分とした。

### 3. 結果と考察

図 1 に XRD  $\theta$ -2 $\theta$  測定の結果を示す。[Mg]<sup>1</sup>=0.5~0.2 の試料において MgO 基板の 200 回折ピークの低角度側に RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の回折ピークを観測し、それ以外のピークは観られなかった。また、RSM 測定から決定<sup>[3]</sup>した MgO モル分率  $x$  は、それぞれ 0.56、0.46、0.22、0.21 であった。このことからウルツ鉱構造へ

の相転移が懸念される組成域において、ミスト CVD による単結晶 RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜の成長の実現を確認した。図 2 には、[Mg]<sup>L</sup>=0.5 の X 線回折における逆格子空間マッピング (RSM)測定の結果を示す。プロットは、薄膜の回折ピークの重心を示している。図 2 からわかるように、成長温度を下げることで緩和率が低減した。これは、MgO と ZnO の熱膨張係数差<sup>[3]</sup>により発生する熱応力の影響が、成長温度の低下により小さくなったためと考えられる。図 3 には成長温度 725°C と 675°C の [Mg]<sup>L</sup>=0.5 および比較として成長温度 725°C の [Mg]<sup>L</sup>=0.95 の表面走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。[Mg]<sup>L</sup>=0.5 においては、成長温度 725°C で見られたピットや析出物が成長温度を下げることで大幅に低減することが分かった。x=0.9 以上では 725°C において平坦な表面が得られることが分かっているため<sup>[4]</sup>、低 Mg 組成の RS-MgZnO 成長では成長温度を低減する必要があることが分かった。

#### 4. まとめ

ミスト CVD 法を用いて、MgO(100)基板上に MgO モル分率 0.6 以下の Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の成長を行った。この組成域ではウルツ鉱構造への相転移が懸念されるが、XRD θ-2θ 測定の結果から単結晶 RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜が成長されていることが分かった。また、成長温度を下げることで、緩和率及び表面の析出物の低減がみられ、低 Mg 組成の RS-MgZnO 成長では成長温度を低減する必要があることが分かった。これらの結果は、RS-MgZnO ベースの発光素子製作に向けた重要な成果となる。

#### 謝辞

本研究の一部はキャノン財団、科研費 (22K04952) 及び工学院大学総合研究所プロジェクト研究の援助を受けた。

#### 参考文献

- [1] 太田他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-B203-5 (2022).
- [2] I. Takeuchi *et al.*, J. Appl. Phys. **94**, 7336 (2003).
- [3] K. Ogawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 02SP30 (2024).
- [4] 小川他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A22-8 (2024).

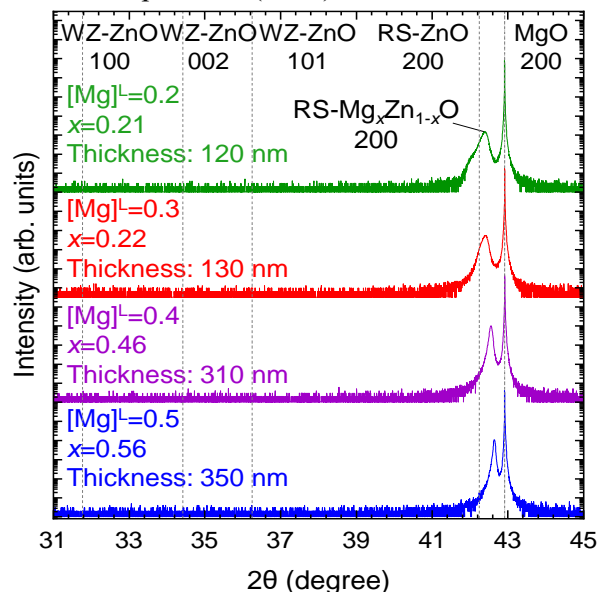


図 1.  $x=0.56\sim 0.21$  における XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果

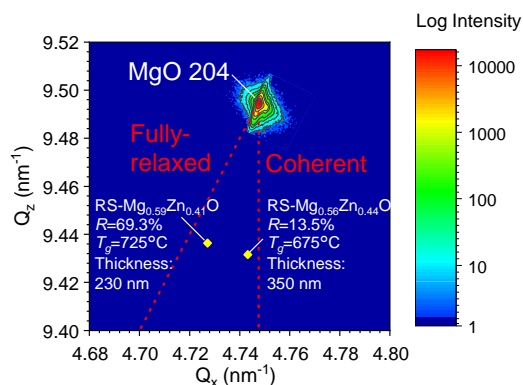


図 2. [Mg]<sup>L</sup>=0.5 における RSM 測定結果

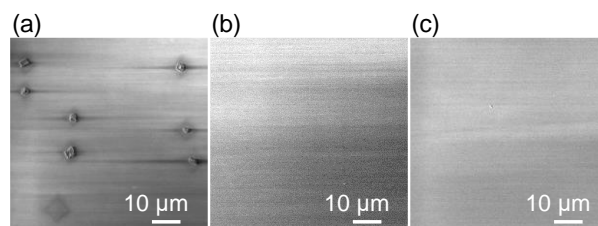


図 3. RS-Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の表面 SEM 像  
(a) 成長温度 725°C ( $x=0.59$ )、(b) 成長温度 675°C ( $x=0.56$ )、(c) 成長温度 725°C ( $x=0.96$ )