

# In ドープ MgZnO 薄膜のミスト CVD 成長

## Growth of In doped MgZnO Films by Mist CVD Method

松田 真樹<sup>1)</sup>

指導教員 尾沼 猛儀<sup>1)</sup>, 本田 徹<sup>1)</sup>,

研究協力者 小川 広太郎<sup>2)</sup>, 太田 優一<sup>3)</sup>, 山口 智広<sup>1)</sup>,

金子 健太郎<sup>4)</sup>, 藤田 静雄<sup>5)</sup>

1) 工学院大学 工学研究科 電気・電子工学専攻 固体物性研究室, フォトニクス研究室

2) (株) オーク製作所 3) 都産技研 4) 立命館大学 5) 京都大学

キーワード : MgZnO, ミスト CVD, ドーピング, 結晶

### 1. 背景

MgO を起点とする岩塩構造の MgZnO (RS-MgZnO)はバンドギャップ( $E_g$ )が大きく、深紫外、真空紫外域の半導体発光材料として注目されている[1]. これまでに、ミスト CVD 法による成膜とその発光特性を主に報告してきた[1-3]. また、RS-MgZnO/MgO 積層構造の製作とその発光特性から量子効果による発光効率向上の可能性も示してきた[4,5]. 今後、RS-MgZnO 系材料を発光素子へと展開するためには n 型伝導性制御は必須の課題となる. これまでに、ウルツ鉱構造の MgZnO では Al, Ga 等の III 族元素をドーパントに用いることにより、n 型伝導性が示されてきた[6,7]. そこで、本研究ではミスト CVD 法により In ドープ RS-MgZnO の成膜を行った.

### 2. 実験方法

Mg と Zn の前駆体には  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , In の前駆体には  $\text{In}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$  を用いた. 物質量比 [Mg] : [Zn]を調整し、In のドープ量を 0.2~3.0 mol%で変化させた溶質を、超純水と酢酸の体積比を 4:1 で調整した溶媒に溶解し前駆体溶液として用いた. 成長温度 700°C, キャリアガス( $\text{O}_2$ )流量 4.0 L/min,

希釈ガス( $\text{O}_2$ )流量 0.5 L/min とし、MgO (100)基板上に、120 分間成長を行った. 分光エリプソメトリー測定から膜厚を求めた. X 線回折(XRD), ラザフォード後方散乱分析(RBS), を用いて結晶評価を行った. また、四端針法を用いて抵抗率測定を行った.

### 3. 結果と考察

図 1 に In ドープ MgO(MgO:In)の X 線回折逆格子空間マッピング測定(XRD RSM)結果を示す. 成膜した試料は、MgO 基板に対してほぼコヒーレントに成長した. 尚、ダブルピークは基板の割れによる影響である. XRD RSM 結果による格子定数と弾性スティフネス定数[8]を用いて固相中の In 組成を求めた結果、原料 In 濃度 0.9 mol%, 1.8 mol%共に 0.40 mol%であった. さらに、RBS 分析により直接的に In 組成を評価した結果、原料 In 濃度 0.9 mol%, 1.8 mol%に対して、固相中ではそれぞれ 0.36 mol%, 0.40 mol%となり XRD RSM 測定結果とおおよそ一致した(表 1). これらの結果より、原料 In 濃度を増加させても MgO 中の In 組成は 0.4 mol%程度に留まることが分かった.

次に  $\text{Mg}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O:In}$  の XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果を図 2 に示す. 全ての試料で薄膜干渉のフリンジを観測した. これは、薄膜と基板界面の良好な平坦性を示

す。また、原料 In 濃度 0.5 mol%以上では回折ピーク位置に変化はなかった。これは、原料 In 濃度 0.5 mol%以上では In が膜中で飽和状態にあることを示唆する。

次に、抵抗率測定結果を以下に示す。  
 $Mg_{0.8}Zn_{0.2}O:In$ において、原料 In 濃度が 1.0 mol%, 2.0 mol% ではそれぞれ  $21.7 \Omega\cdot\text{cm}$ ,  $8.6 \Omega\cdot\text{cm}$  となり、MgO 基板  $6.4 M\Omega\cdot\text{cm}$  より遥かに小さい値を示した。

#### 4. まとめ

RS-MgZnO を用いた発光素子実現のための課題の 1 つとして、n 型伝導性制御が挙げられる。本研究では、ミスト CVD 法により In ドープ RS-MgZnO の成膜を行った。XRD RSM 測定と RBS 分析による固相中の In 組成評価を行った結果、原料 In 濃度を増加させても MgO 中の In 組成は 0.4 mol%程度に留まることが分かった。また、XRD  $\theta$ -2 $\theta$  測定結果より原料 In 濃度を増加させても回折ピーク位置が変化しなかったことから、原料 In 濃度 0.5 mol% 以上では In が膜中で飽和状態にあることが示唆された。抵抗率測定結果では In ドープによって MgO 基板に比べて遥かに小さい値を示した。

#### 謝辞

本研究の一部は科研費(#20H00246, 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] K. Kaneko *et al.*, J. Soc. Mat. Sci., Japan **70**, 727 (2021).
- [2] T. Onuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 061903 (2018).
- [3] K. Ishii *et al.*, Appl. Phys. Express **12**, 052011 (2019).
- [4] K. Ishii *et al.*, The 37th EMS, Nagahama, Shiga, Japan, Oct. 10 (2018), We2-16.
- [5] K. Kudo *et al.*, IEEE Xplore, DOI: 10.1109/ICIPRM.2019.8819235.
- [6] K. Matsubara *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1374 (2004).
- [7] J. G. Lu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 262107 (2006).
- [8] M.C. Wen *et al.*, J. Cryst. Growth **477**, 169 (2017).

表 1 原料 In 濃度と固相中 In 組成の関係。

原料 In 濃度 (mol%)	0.9	1.8
固相中 In 組成 (mol%)	0.40	0.40
RSM		
固相中 In 組成 (mol%)	0.36	0.40
RBS		

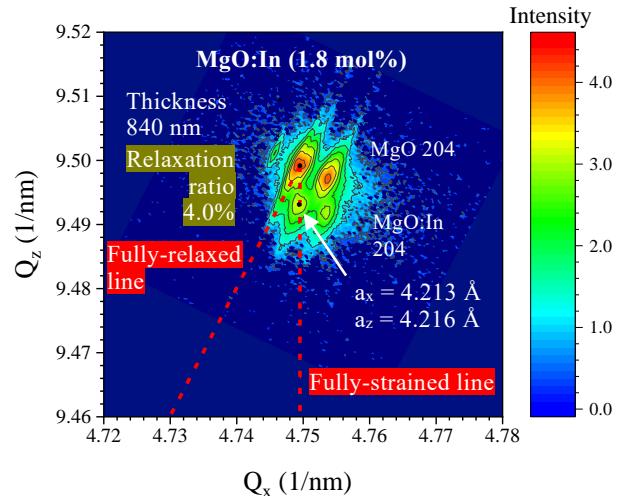


図 1  $MgO:In$  (1.8 mol%) の XRD RSM 204 回折。

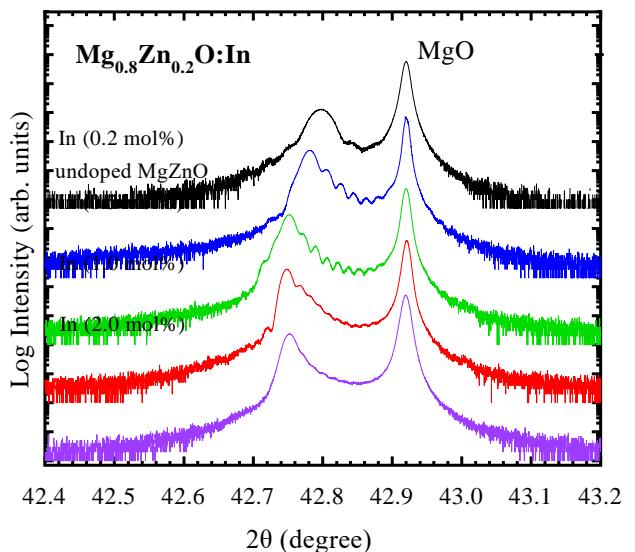


図 2  $Mg_{0.8}Zn_{0.2}O:In$  の XRD  $\theta$ -2 $\theta$  200 回折。