

ミストCVD法による高品質Zn系薄膜成長への挑戦

材料革新サスティナブルテクノロジー研究室 1170113 西 美咲

1. 背景

近年、高機能なデバイスを作製する際に、実用化されている薄膜作製装置の多くは真空プロセスを必要とし、莫大なエネルギーを消費していることが問題となっている^[1]。そこで、環境への負担低減を目的に、非真空プロセスにおける薄膜作製技術が注目されている。この課題に挑戦すべく、長年ミスト化学気相成長(ミストCVD)法が研究開発されてきた^[1]。省エネで大面積に成膜が可能で、品質も原子層レベルで優れた薄膜成長が可能なることから、未来を担う新しい成膜技術として完成しつつある。本研究室ではこのミストCVDを主な研究対象とし、開発を推し進めている。ミストCVDでは水などを溶媒とした溶液を用いるため、酸化物薄膜作製を得意としている。ところで、この酸化物薄膜はイオン結合性と共有結合性を併せ持っている。昨今、広く使われるパワーデバイス(SiC)や青色LED(GaN)などの炭化物や窒化物に比べ、電気的耐性の強い酸化物が、他材料よりも優れた特性を發揮できるのではないかと注目されている。一方で、不純物に敏感であり結晶制御が困難であるという欠点があるため、信頼性の高さを追及するには、極めて高度な結晶制御や不純物濃度制御が必要である。そこで、ミストCVDと酸化物材料の優れた特性を組み合わせることで、将来性のある酸化物デバイス作製が期待できるが、そのためにはミストCVD法の結晶成長における反応メカニズムを本質的に理解しなければならない。







2. 目的

本論文では、様々な酸化物材料の中から酸化亜鉛(ZnO)を対象とし、ミストCVD法の結晶成長における反応メカニズム解明のための研究を進めた。ZnOは3.37eVの広いバンドギャップを持つ半導体で、原料を容易に入手することができる。さらに環境・人体に低負荷であり、LEDや透明導電膜への応用として多くの研究が行われている^[2]。また、ZnO薄膜作製のアプローチとして、硫化亜鉛(ZnS)薄膜の熱処理を行い、硫黄(S)を酸素(O)に置換させる手法が報告されている^[3]。そこで、同等の成長手法がミストCVDによって成膜されたZnSでも可能かどうかを検証した。ZnSもまた3.7eVのワイドギャップ半導体であり可視光を吸収しない透明導電膜である^[3,4]。高品質ZnO薄膜の作製を目的に、SとOの置換反応によってZnOを結晶成長させる方法を検討した。同時にZnOとZnSを使ったp-n接合、量子井戸構造による多層化を視野に入れたZnSのエピタキシャル成長についても並行して研究を進めた。

3. ミストCVDについて

ミストCVDの起源は1970年代フランスで“CMD法(Chemical mist deposition)”として発明された。およそ15年前、京都大学藤田教授のグループによって非真空プロセスで、大面積に渡り均一、高品質、省エネのすべてを満たす薄膜作製技術としてミストCVDが研究開発され、これを可能にする3つの革新的な技術開発により、現在では既存の薄膜成長手法と比べても劣らない、新たな薄膜作製システムとして注目を集めている。開発段階でミストCVDは様々な改良を経て表1のような変貌を遂げてきた。本研究で使用したのは第2世代(ファインチャンネル式:FineChannelSystem:FC)ミストCVDと定義づけられたもので、原料となるミストが反応炉内の狭差二平板間内でライデンフロスト現象を介しながら気相反応を起こし薄膜成長をする構造である。

Table.1 Transition of Mist CVD

Thin film fabrication method	Vapor Phase Epitaxial	Liquid Phase Epitaxial	Mist CVD			
			the under atmospheric pressure			
the operating environment	in vacuume	the under atmospheric pressure	1 st gen.	2 nd gen.	3 rd gen.	4 th gen...
						
saving of energy (safely & low cost)	×	○	○	○	○	○
uniformizing high quality (large area & sterically)	△	○	△	○	○	◎
high quality (crystalline & purity)	○	×	△	○	○	○
control compose	○	△	×	×	○	○

4. これまで行ってきた研究内容

本研究目的を達成する為に、以下に示す項目を重点的に進めた。本稿では(3),(4)の成果について報告する。その他の研究内容は卒業論文にて詳しく述べる。

- (1) 薄膜評価技術の取得
- (2) 濃度依存と温度依存によるZnO薄膜成長
- (3) 溶媒依存と温度依存によるZnO薄膜成長
- (4) 溶媒依存と温度依存によるZnS薄膜成長
- (5) ZnS薄膜の熱処理によるZnO薄膜化

・(1)について

作製した薄膜を光学特性・電気的特性及び結晶性について評価を行うため、7つある測定装置を取り扱う技術を習得した。

・(2)~(4)について

高品質なZnO, ZnS成膜条件を最適化するために、溶液の濃度、溶媒をそれぞれ変化させ、温度依存性について調査した。

・(5)について

(4)にて作製したZnS薄膜を熱処理によって脱硫・酸化させ、ZnO薄膜の成長を試みた。熱処理することによってどのような組成変化が起こるのかを実験し、考察を行った。

5. ZnOの成膜温度依存性と溶液条件

ZnO成膜の最適化にあたり、溶媒を変化させたときの膜内の組成変化を調べた。実験条件を表2に示す。Case1~4で変化させたときの組成を比較・検討した。

5.1. 実験結果・考察

表2の実験条件で特に注目すべき挙動が見られた、Case1とCase2に関して考察する。成膜した薄膜の成長速度と屈折率の関連性として、Case1(酸化剤としてEDAを入れた溶媒)を図2(a)に、Case2(水を少々加えた溶媒条件)を図2(b)に示す。

Case1では300°Cから400°Cで成膜速度が温度と比例して上昇している一方で、Case2の薄膜成長においては200°Cから300°Cで温度依存性は見られない。また、両者を比較するとCase1では成膜速度が速く、おおよそ一定の値を保つことが見て取れる。次に、結晶性の評価のために行ったX線回折(X-ray Diffraction: XRD)測定の結果を図3に示す。Case1では高温になるほどZnO(002)面に結晶成長していることが確認できる一方で、Case2では200°Cから250°Cの低温域で成長していることがわかる。また、高温になると(103)面、(102)面の成長が見られ、多結晶に成長している。それぞれの条件化で、最も高品質な結晶を成長できたCase1の400°CとCase2の250°Cを比較すると、Case2がよりC軸配向にしているが、どちらの場合も他方面からのピークが見えており、多結晶質である。

これらの結果から、Case1とCase2の反応に現れる律速段階が大きく異なることが考えられる。一般に結晶成長を支配するのに3つの律速段階があるといわれている。Case1では反応律速であり、成膜速度に温度依存性がある。基板表面まで到達した原料の反応速度が遅く、結晶成長している途中で新たな原料が供給される。よって成長する為に必要な時間が十分に確保できず、成長速度にムラができる。一方で、Case2では供給律速であり、温度依存性がない。基板表面での反応速度が速く、原料の供給速度が遅い。そのため反応した原子が安定な結合箇所には到達するまでに十分な時間があり、高結晶な膜を形成できると考えられる。よってミストCVDでは適切な溶媒を選定することで、結晶成長の律速段階を制御できる可能性があることが分かった。

Table.2 ZnO solvent condition

Case1	: MeOH+EDA(1%)
Case2	: MeOH+H ₂ O(7%)+NH ₃ (3%)
Case3	: H ₂ O+NH ₃ (3%)
Case4	: MeOH+NH ₃ MeOH Solution(3%)

¹MeOH : methanol CH₃OH

²EDA : ethylenediamine (CH₂)₂(NH₂)₂

³NH₃ MeOH Solution : 2 mol/L Ammonia Methanol Solution

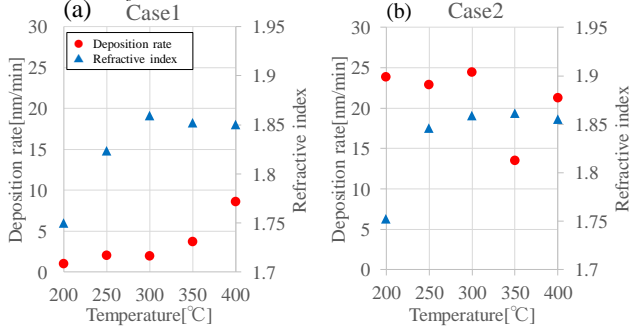


Fig.2 (a) Deposition rate and Refractive index of Case1
(b) Deposition rate and Refractive index of Case2

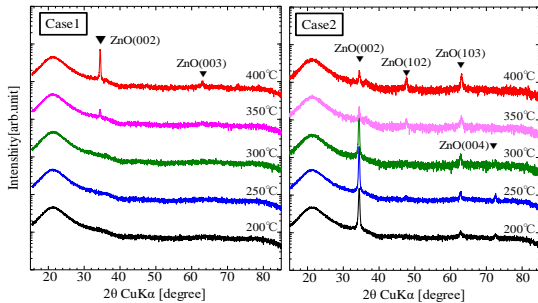


Fig.3 XRD result of ZnO thin film

6. ZnS薄膜作製からの熱処理によるZnO形成

ZnSを成膜するにあたり、溶液条件の最適化を行った。表4に実験条件を示す。S源にはTioureaを、Zn源にはZn(acac)₂とZnCl₂を使用し、溶媒はCase1~3で変化させた。濃度はすべて0.02mol/Lとし、成膜時間は10分とした。

6.1. 実験結果・考察

表4の条件で成膜した薄膜の結晶構造を調べるためXRD測定を行った。いずれの条件も成膜温度400°CにおいてZnSに起因する強いピークが現れたため、これを図3に示す。ZnSはウルツ鉱(Wurtzite)と閃亜鉛鉱(Sphalerite)の2種類の構造を持っている。最も結晶性が良いのはCase2で、両構造に由来するZnSに起因する鋭いピークが28.5°に出ていた。その他溶媒では多結晶質であることが分かる。Case2ではZn源にZnCl₂を用いたが、このCl⁻の役割としてZnとClがクロロ錯体を形成し、ZnSが生成するモデルが報告されている^[4]。さらにCase3では原料にZn(CH₃COO)₂を用い、溶媒にHClを加えることによって弱酸の遊離が起きて、Case1と同じクロロ錯体を形成しZnSが成長したと考えられる。

6.2. ZnS薄膜後の熱処理によるZnO形成

ミストCVDで製作したZnS薄膜に熱処理を施し、その効果と組成変化を調べるため、表4の条件で熱処理を行った。選んだ雰囲気はN₂, H₂/N₂, Airの3種類で、温度は400°Cと800°Cで行った。Air雰囲気中の400°Cと800°Cの条件下で熱処理したXRDの測定結果を図5に示す。400°Cで熱処理を行ったものはZnSのピークが残り脱硫されなかった一方で、800°CのAir雰囲気ではZnO(002), ZnO(101)において、ZnOに起因するピークが確認できた。またこの中で最もピーク強度が高かったのはZnO(002)であり、ZnSに起因するピークが完全に消えていることから熱処理によって完全に脱硫・酸化が進み、ZnOが成長していることが示される。

次に、試料の表面構造に関するAFMの測定結果を図6に示す。400°Cで熱処理すると、二乗平均平方根(RMS)が6.10nmと減少したのに対し、800°Cでは7.93nmと増大し、AFM像から凝集が起こっていることが分かる。800°Cでは熱処理による脱硫・酸化過程でSからOへの置換が行われ、その際に結晶性が悪化したものと考えられる。

Table.3 ZnS growth condition

Case1	: MeOH
Case2	: MeOH+HCl(1%)
Case3	: MeOH+HCl MeOH Solution ⁴ (0.5%)
Case4	: MeOH+H ₂ O(7%)+NH ₃ (3%)

⁴HCl MeOH solution : 5% Hydrogen Chloride Methanol Solution

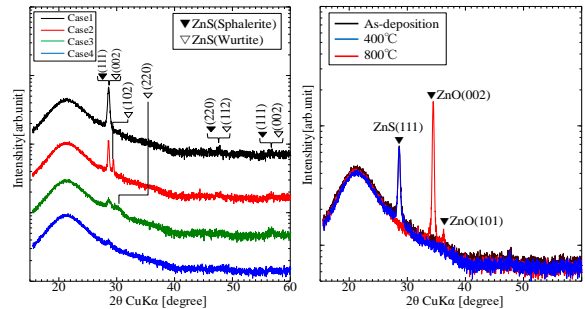


Fig.4 XRD result of ZnS thin film, Fig.5 XRD result after annealing

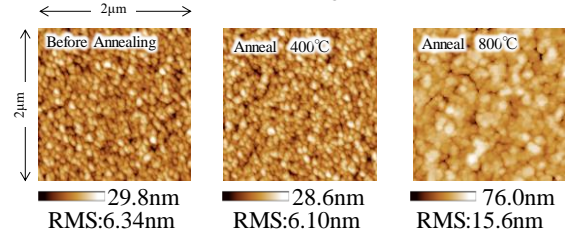


Fig.6 AFM image comparison annealing

7. 結言

本研究では、高品質な酸化物半導体作製を目標に、結晶制御や不純物濃度制御を可能にするための、結晶成長メカニズムの解明を目指した。ZnOを対象に、溶液による反応の変化を調査し、最適条件を選定した。また、ZnO成長のアプローチとして、ZnS薄膜を熱処理することで、脱硫・酸化からZnO薄膜形成を行った。成果として、溶媒を変えることで律速段階の変化を観察でき、より高結晶なZnO薄膜を作製した。そして、ミストCVDによるZnS成長の最適条件化と、脱硫・酸化によるZnO成長を実現した。さらなる課題として、律速段階のより深い探求と、ZnS薄膜の酸化過程の解明、そして最終的には不純物のない真性ZnOの製作を目指す。

8. 参考文献

- [1] T. Kawaharamura: Ph. D. Thesis, Kyoto University, Kyoto (2008).
- [2] 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会編“透明導電膜の技術”
- [3] A.Miyake: Ph. D. Thesis, Shizuoka University, Shizuoka(2003).
- [4] Y.Yamazaki, J-stage vol. 64(2015) No.9 p.707-710