

FC 式ミスト CVD 法による高品質酸化亜鉛の作製および反応メカニズムの解明

Study on reaction mechanism for fabricating high quality zinc oxide thin film by FC type of Mist CVD

知能機械システム工学コース

川原村研究室 215023 西 美咲

1 背景・目的

我々の生活環境の中には電子デバイスがあふれている。電子デバイスの始まりは、1904年に発明された2極真空管であり、機能薄膜を用いるようになってから自動化・微細化・集積化をたどり進化してきた。現在は高性能な電子デバイスや高繊細ディスプレイの開発などが求められている。

ところでこれらの機能薄膜作製技術として、現在極高温・真空プロセスが主流であり、環境負荷が高く、その低減が求められている。そこで非真空プロセスでミスト流を利用した機能薄膜作製手法「ミスト CVD」が開発された(1-2)。複雑な装置を用いずとも大面積均一に、そして原子レベルで高品質な薄膜ができると注目を集めており、様々な機能薄膜の報告がある。中でも金属酸化物に関する報告が多い。

本研究では、酸化物半導体の中でも酸化亜鉛(ZnO; Zinc Oxide)を対象に研究を行った。ZnOは3.37 eVのワイドバンドギャップ半導体として半導体活性層や透明導電膜への応用が期待でき、1997年頃から盛んに研究されてきた。しかし、導電性制御が難しくZnよりも酸素(O)の蒸気圧が高いことから、化学量論比からずれ、Zn²⁺過剰になりp型の作製が困難であると言われている(3-4)。また、イオン結合性が70~80%と強く、結晶成長の過程で酸素空孔や格子間亜鉛などの欠陥が生じやすく不純物敏感である。

デバイス応用に向け、薄膜の性能や信頼性の高さを追求するためには、極めて高度な結晶性制御や膜内混入不純物の管理が必須である。そこで本研究では大気開放型のミストCVDによって、既存の成膜手法と比較し同等若しくはそれ以上の品質を確保したZnO薄膜の作製に挑戦した。

2 第3世代ミストCVD

ミストCVDはスプレー法やAACVDと呼ばれる手法の一種である。原料溶液を霧化したのち、キャリアガスによって反応炉内へ搬送し、熱分解反応によって成膜を行うものである。本研究で使用したのはミスト流の特性に着目し、本学で開発した第3世代ミストCVDである(3)。2つの噴霧器で異種溶液を別々に噴霧し、ミスト同士を混合させることによって時間的にも、空間的にも反応成分同士の隔たりを生み出すことが可能になった。これは従来手法にはない原料の取り扱いに関する自由度の高さであり、気相下における平衡反応系でも疑似的に組成制御や反応支援が可能になった。

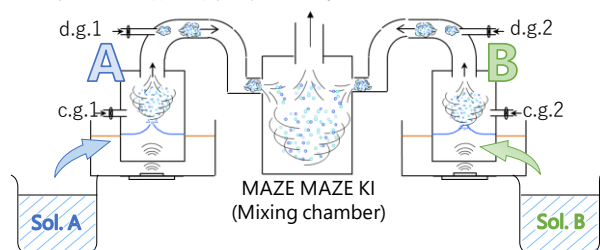


Fig. 1 Structure of mist mixing chamber and multiple solution chamber in 3rd generation mist CVD

3 これまで行ってきた研究

本研究目的を達成するために、以下に示す3項目について研究を進めた。

I. ミストCVDの反応メカニズムの解明

結晶性制御や膜内混入不純物の管理のために、ミストCVDの本質的な反応メカニズムを解明する必要がある。そこで、原料濃度変化と温度変化に対する反応過程を調査し、一般的なCVDプロセスにおける成膜反応との比較を行った。本稿では反応炉内における原料供給濃度と反応速度の関係について述べる。

II. ZnO薄膜の原料溶液における水の効果

学士の時に行った先行研究では原料溶媒選定によるZnO薄膜の高結晶化を目的に、作製条件最適化を行ったところ、水を含む溶媒を用いた作製条件において、低温で高結晶なZnO薄膜を得ることができた。そこで、反応炉内に供給される水の含有量を制御し、成膜条件のさらなる最適化を行った。

III. 導電性制御を目指した不純物添加 ZnO薄膜の作製およびデバイス作製

IIの最適条件をもとに、デバイス応用にむけ、n型ドーパントにガリウム(Ga)とアルミニウム(Al)、p型アクセプタにリチウム(Li)を採用しZnO薄膜の導電性制御を行った。本稿ではn型ドーパントに関してGa源を用いた時のみ述べる。さらに、最終目標であるデバイス応用のため、作製した導電性制御薄膜を積層しp-nホモ接合ダイオードの作製に挑戦した。

4 ミストCVDの反応メカニズムの解明

4.1 実験条件

表1に成膜条件を示す。Zn源にはZn(acac)₂・H₂Oを使用し、溶媒にはメタノール：水：エチレンジアミン(Ethylene diamine; EDA)(90:7:3)の混合溶媒を使用した。反応炉内に供給する原料量に対するZnOの生成量を調査するにあたり、反応炉内の原料濃度を変化させる必要がある。そのため一つの噴霧器にZn原料を溶解し、もう片方の噴霧器に溶媒のみを入れ、それぞれのキャリアガス流量を変更することにより、反応炉に届く原料濃度(以下見積濃度と示す)の制御を行った。本実験ではガス流量を10段階に分けて反応炉内濃度を制御した。実験の精度を高めるため、Zn源溶液の原料仕込み量を0.008M, 0.020M, 0.050M, 0.075M, 0.100Mと変化させて実験を行った。

Table. 1 ZnO growth condition

	Chamber A	Chamber B
Solute	Zn(acac) ₂ ・H ₂ O ^①	—
Solvent	Methanol+U.D.I+EDA ^② (90:7:3)	—
Concentrate	0.008~0.100 mol/L	—
Growth Temperature	300, 400 °C	
Growth Time	5 min	
Carrier Gas	N ₂	
Substrate	Quartz (30×30 mm, t=0.5 mm)	
Growth system	Fine-channel type mist CVD system	
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V・0.6 A, ^③	

4.2 結果・考察

図2に時間あたりに反応炉に供給した原料見積濃度と ZnO 生成量の関係を示す。凡例に示している濃度は、原料溶液の仕込み濃度である。原料見積濃度が増加するごとに ZnO 生成量も比例的に増加していることが分かる。これは一般的な CVD の成膜反応と同様、供給律速と反応律速の過程を辿っている。しかし、原料仕込み濃度毎に律速段階が異なっており、一般的な CVD 反応では起こり得ない反応過程を示した。そこで、反応炉内に搬送されたミスト原料が①すべて気化している場合、②ライデンフロスト状態液滴である場合の2つの仮定を立て、それぞれの反応炉内における原料の拡散速度を調査した。①の場合において考えられる拡散係数を算出してみたところ、300℃と400℃どちらの場合においても $D_{ab} \approx 6.5 \times 10^{-6}$ (m²/s)となり、成膜温度における依存性が見られなかった。原料の拡散は分子の運動の激しさ、つまり温度により影響されるはずである。よって温度に影響されない何か別の要因により律速されていると推察できる。そこで②の場合について考えてみる。反応炉内に供給されたミスト液滴は瞬時に蒸発せず、液相状態を保持したまま飛行し、液滴直下で基板へ拡散し薄膜が形成しているとする。ここで物質輸送は濃度差によって起こることに着目し、ミスト液滴および間の気相雰囲気の濃度分布モデルを立てて考察する(図3)。AとB、およびCとDはそれぞれ液滴中の原料濃度が低い場合と高い場合を示している。AとCでは気相との間に図示したような濃度分布が起こるため、物質輸送が生じて反応が進み、見積濃度を上昇させることで成膜速度も上昇すると考えられる。一方、BとDでは液滴中の濃度と気相中の濃度が等しく、物質輸送が生じないため、見積濃度に依存せず律速すると考えられる。ミスト特有の気相と液相の性質を考慮して構築したこのモデルを用いると、ミスト CVD における反応過程をうまく説明することができる(6)。

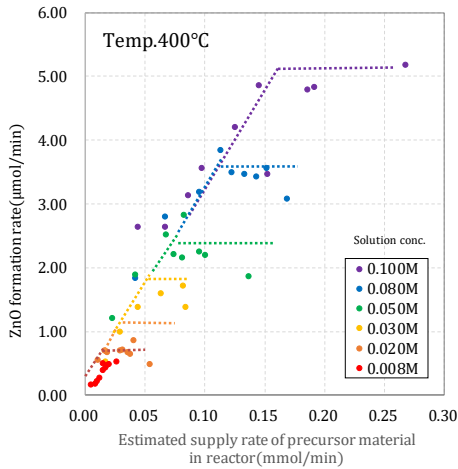


Fig. 2 Relationship between Estimated supply rate of precursor material and ZnO formation rate

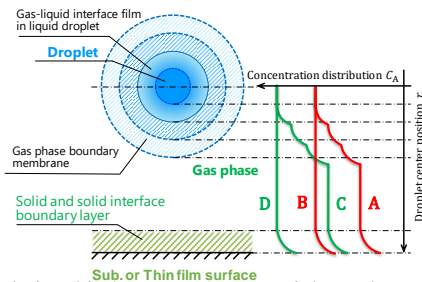


Fig. 3 Relationship between raw material supply amount and ZnO production amount

5 ZnO 薄膜の原料溶液における水の効果

5.1 はじめに

学士の時に行った高品質な ZnO 薄膜作製のために行った成膜条件最適化では、溶媒の選定により、膜の結晶性と反応の律速過程に関係性があることが判明した。また、溶媒に水を含む条件においてより低温で ZnO の c 軸配向優れた結晶性の高い薄膜が成長することが分かった(7)。この結果を踏まえ、本研究では水の支援量、つまり反応炉内に供給された水の濃度が薄膜に与える影響について調査し、結晶性の高い ZnO 薄膜形成条件を探った。

5.2 実験条件

表5に ZnO の作製条件と水の割合を示す。主原料である Zn 源には Zn(acac)₂·H₂O を使用した。溶液濃度は 0.008, 0.020, 0.050 mol/L とする。メタノール : EDA(97:3)の混合溶媒に溶解した溶液を原料溶液とした。支援溶剤にはメタノールと水(97:3)の混合溶媒を使用し、キャリアガスの流量比を調整することで反応炉内に供給する水を 0~100% で変化させた。

Tab. 5 ZnO growth condition and Water ration

	Chamber A	Chamber B
Solute	Zn(acac) ₂ · H ₂ O ^①	—
Solvent (Mixingration)	Methanol : EDA ^④ (97:3)	Methanol : U.D.I. ^⑤
Solution concentration	0.008, 0.020, 0.050 mol/L	—
Carrier gas	N ₂ , 2.5 L/min	N ₂ , 0.0 ~ 4.0 L/min
Dilution gas	N ₂ , 2.5 L/min	N ₂ , 4.0 ~ 0.0 L/min
Growth temperature	400 °C,	
Substrate	Quartz ^⑥ (30×30 mm, t=0.5 mm)	
Ultrasonic transducer ^③	2.4 MHz, 24V · 2.0 A(Frequency, Power)	
Methanol	99	98 95 90 80 50 20 0
H ₂ O	1	2 5 10 20 50 80 100

5.3 結果・考察

図4は反応炉に供給された亜鉛と水の原子量比に対する、(a)成膜速度、(b)0.020 mol/Lの時の XRD 測定結果である。まず、成膜速度に注目する。Zn 源に対する H₂O の割合が 0 から増加するほど成膜速度は増加し、最大値をとり、最大値を過ぎた後は、減少傾向が見られる。原料仕込み濃度が 0.008 mol/L の際は[H₂O/Zn]に依存せず、成膜速度は一定となった。

XRD 測定結果に注目すると、ZnO の結晶成長には3段階あると考えられる。[H₂O]/[Zn]が0~35の間は ZnO(002)面と(004)面の c 軸配向性のピークが確認できる。70~195の間になると(103)面のピークが表れ、325以上では(002)面の優位的なピーク強度が下がり、(101)面、(102)面が成長し、多結晶性になった。これらの結果から水と Zn の供給量に最適値があることが分かる。よって原料仕込み濃度 0.020mol/L の際、水の割合が 35~70 付近の時に成膜速度が速く、c 軸配向性の高い高結晶 ZnO が作製できるといえる。

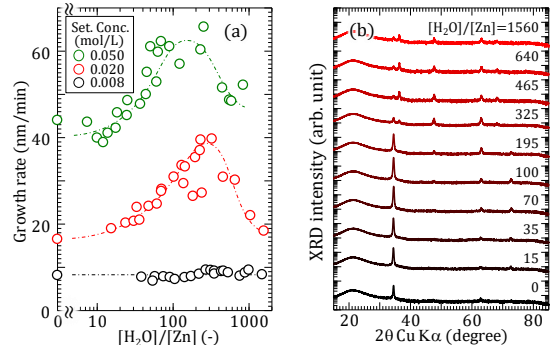


Fig. 4 Atomic ratio of Zinc and H₂O supplied to the reactor. (a) Growth rate, (b)X-ray diffractions.

5 導電性制御を目指した不純物添加 ZnO 薄膜の作製

表 6.1 に実験条件を示す。Zn 源には $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$ を用い、メタノールと NH_3 の混合溶媒に溶解した溶液を原料とした。学士時代に行った先行研究により NH_3 を用いることで EDA よりも膜内不純物の混入が少ないことが明らかとなっている。n 型添加の Ga 源として $Ga(acac)_3$, p 型添加剤の Li 源として $Li(acac)$ を用い、それぞれメタノール：水(98：2)の混合溶媒に溶解した。主原料および添加剤を個別の噴霧器から送り、そのキャリアガス流量比を変えることで反応路内へ到達する原料供給量を調整し、ドーピング濃度と支援剤の H_2O の制御を試みた。ドーピング濃度はキャリアガス流量比と原料仕込み量から推定した値である。

Tab.6 p-type ZnO and n-type ZnO growth condition

	Zinc Source	Dopant Source	Acceptor Source
Solute	$Zn(acac)_2 \cdot H_2O$ ^{a)}	$Ga(acac)_3$ ^{d)}	$Li(acac)_3$ ^{d)}
Solvent (Mixing ration)	Methanol : NH_3 (Methanol) (97 : 3)	Methanol : U.P.W. b) (98 : 2)	Methanol : U.P.W. b) (98 : 2)
Solution concentration	0.020 mol/L	1 mmol/L	1~3 mmol/L
Carrier gas	N_2 , 2.5 L/min	N_2 , 0.0~5.0 L/min	N_2 , 0.0~5.0 L/min
Dilution gas	N_2 , 2.5 L/min	N_2 , 5.0~0.0 L/min	N_2 , 5.0~0.0 L/min
Doping concentration		0~8 mol%	0~24 mol%
Growth time		10 min	
Growth temperature		400 °C	
Substrate		Quartz ^{e)} (30×30 mm, t=0.5 mm)	
Ultrasonic transducer ^{a)}		2.4 MHz, 24V · 2.0 A(Frequency, Power)	

5.4 結果・考察

図 6 に作製した(a)Ga ドープ ZnO, (b)Li ドープ ZnO の XRD 測定の結果を示す。すべての試料において $ZnO(002)$ のピークと $ZnO(103)$ のピークが確認でき、c 軸配向優位の結晶性を得ることができた。続いて表 6 にホール測定による(a)Ga ドープ ZnO, (b) Li ドープ ZnO の電気特性を示す。これらを確認すると、ノンドープ ZnO の抵抗値が $\sim 10^1 \Omega \text{ cm}$ に対し、Ga 4 mol% ドープでは $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ を示しており、3~4 桁程度の低抵抗化に成功した。Li ドープ ZnO では Li-4 mol% , Li-20 mol% の条件で p 型導電性の作製に成功した。p 型導電性制御が困難にもかかわらず、この結果を得た要因として、Li のほかに溶液中に含まれる NH_3 から供給される N も同時にドーピングされることによって自己補償効果を抑えられたことが考えられる(8)。しかし、今回の実験結果から、この考察はあくまでも推定の域を出ず、またホール測定の結果も接触抵抗の大きい ZnO において精度が高くないため信頼性に欠ける。そこで、得られた n-ZnO, p-ZnO を積層し p-n ホモ接合ダイオードを作製し評価することによって導電性や電気特性を明らかにしようとした。作製した ZnO p-n ホモ接合ダイオードの基板表面の様子と構造を図 6.3 に示す。詳しい作製条件や特性評価については修士論文中に記載するものとする。

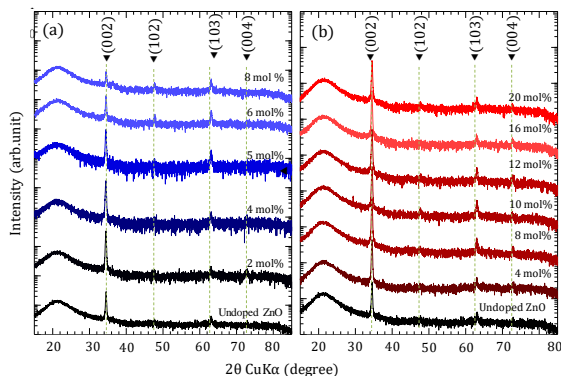


Fig. 5(a) X-ray diffractions of Ga-doped ZnO, (b) X-ray diffractions of Li doped ZnO

Table. 6(a) Electric property of Ga doped ZnO

Ga concentration	0 mol%	2 mol%	4 mol%	5 mol%	6 mol%	8 mol%
c.g.2 / d.g.2(L/min)	—	1.0 / 4.0	2.0 / 3.0	2.5 / 2.5	3.0 / 2.0	4.0 / 1.0
抵抗値($\Omega \text{ cm}$)	6.35	1.30×10^{-3}	1.59×10^{-3}	1.68×10^{-3}	3.03×10^{-3}	3.00×10^{-3}
移動度(cm^2/Vs)	0.0135	0.16	0.50	5.21	2.44	1.55
キャリア密度(cm^{-3})	7.27×10^{19}	9.64×10^{21}	7.52×10^{21}	1.53×10^{21}	1.34×10^{21}	1.34×10^{21}
導電性	n	n	n	n	n	n

Table. 6(b) Electric property of Li doped ZnO

Li concentration	4 mol%	8 mol%	10 mol%	12 mol%	16 mol%	20 mol%
c.g.2 / d.g.2(L/min)	1.0 / 4.0	2.0 / 3.0	2.5 / 2.5	3.0 / 2.0	4.0 / 1.0	5.0 / 0.0
抵抗値($\Omega \text{ cm}$)	30.90	15.09	22.94	8.35	7.86	22.94
移動度(cm^2/Vs)	0.00229	0.205	0.355	0.752	1.26	1.73
キャリア密度(cm^{-3})	8.84×10^{18}	2.02×10^{18}	9.99×10^{17}	6.30×10^{17}	8.75×10^{16}	8.02×10^{17}
導電性	p	n	n	n	n	p

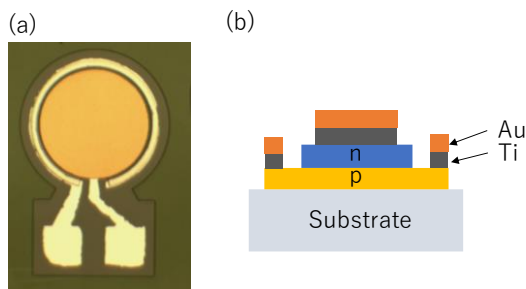


Fig. 6(a) Photograph of ZnO p-n homo diode near substrate, (b) Structure of ZnO p-n homo diode

6 緒言

本研究では持続可能な非真空機能薄膜作製手法「ミスト CVD」を用いて、その他手法と同等、若しくはそれ以上の高品質な酸化亜鉛薄膜の作製を目指し研究を行った。高品質化のため、まずミスト CVD の本質的な反応メカニズムの解明を行ったところ、一般的な気相反応とは異なる、気液混相流を利用した成膜反応が起こっていることが判明した。また、学士時代に行った先行研究から、原料溶液に含まれる水は ZnO の高結晶化に大きく寄与しているのではないかと考察し、その効果について調べたところ、高結晶な ZnO 薄膜を得るための最適な比率があることが分かった。加えて、デバイス応用に向けた導電性制御 ZnO 薄膜の作製に挑戦したところ、Ga ドープ ZnO では最大 3 桁の低抵抗化に成功し、Li ドープ ZnO では作製が困難といわれている p 型導電性を示す薄膜の作製に成功した。最後にこれらの n-ZnO/p-ZnO を積層させた pn ホモ接合ダイオードを試作した。

文献

- (1) T. Kawaharamura: Ph. zD. Thesis, Kyoto University, Kyoto (2008).
- (2) T. Kawaharamura, JJAP.53 05FF08(2014)
- (3) 松井 裕章, 田畑 仁. 表面化学 vol.27, No.12, pp 708-714(2006).
- (4) J. C.Fan, K.M.Streakanth, Z.Xie, S.L.Chang, and K.V.Roa Sci.58, 874(2013)
- (5) T. Kawaharamura, et. at. all., The 65th JSAP Spring Meeting, 18p-E201-5(2018)
- (6) M. Nishi, et. at. all., The 65th JSAP Spring Meeting, 18p-E201-2(2018),
- (7) M. Nishi, et. at. all., The 64th JSAP Spring Meeting, 14p-C502-14(2018),
- (8) K. Omichi., et.at.all., 6th International Workshop on ZnO and Related Materials (2010)