

ミスト CVD を利用した酸化亜鉛系透明導電膜の作製

システム工学群

材料革新サステイナブルテクノロジー研究室 1200021 石川 祐奈

1. 背景

透明導電薄膜はディスプレイやタッチパネルに用いられ現代社会において身の回りに広く活用されている。現在、世の中に普及している主な透明導電薄膜は In(インジウム)を主体とする ITO と呼ばれる材料である。ITO は低抵抗な薄膜を形成できるという利点を持つが、インジウムがレアメタルのため価格が高く、また毒性も高いというデメリットを持つ。対して Zn(亜鉛)は資源豊富のため安価で、毒性の心配も少なく、ZnO は 3.37 eV のワイドギャップ半導体材料として透明導電薄膜への応用が可能である⁽¹⁾。しかし、ZnO は酸素空孔や格子間亜鉛などの欠陥が生じやすく、不純物に敏感であるため高品質化が難しいとされている⁽²⁾。また、透明導電膜として求められる抵抗値は $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であり、ミスト CVD 法で得られるノンドープの ZnO 薄膜の抵抗値が数 Ω 程度であることからおよそ 4~5 桁の低抵抗化が必要である。

ところで、我々の研究室ではミスト CVD 法によって様々な機能薄膜の研究が行われている。その中でも半導体特性への期待が高い金属酸化物薄膜の開発には力が注がれており、高品質な結晶性を有した薄膜の作製も確認されている。しかし、ミスト CVD 開発のきっかけになった ZnO は 15 年にもわたる研究が行われているにも関わらず、これまでデバイスへの応用が期待できるような高品質な結晶を得ることができていない。ミスト CVD 法において高品質な薄膜の作製が確認されている一方、なぜ ZnO は高品質なものが出来なにかを成膜メカニズムの違いなどから追及しなければいけない。そこで本研究において透明導電薄膜開発を行いながら、その成膜メカニズムの解明への足掛かりにしたいと考えている。

2. 本稿の目的

先行研究において、Zn 源に対して最適量的の水を供給することにより成膜速度と c 軸配向性の高い高結晶 ZnO の成長が可能であること、また、ZnO への Ga ドーピングにより自由電子を増加させ導電性を向上させることが可能であることが確認されている⁽²⁾。そのため、本研究では第 3 世代ミスト CVD 装置を使用して、これら過去の知見を参考に高品質化と低抵抗化両方を同時に達成することを目指した。

3. ミスト CVD 法

ミスト化学気相成長(ミスト CVD)法は、超音波によって原料溶液をミスト化し、ガスで反応炉内に搬送した後、液滴に含まれる原料を熱分解反応させ基板に対し薄膜を成膜する手法である。本手法は非真空プロセスであるため他手法に比べ省エネルギーである。以下では今回の実験における装置構成について簡単に示す。

3.1 ファインチャンネル方式

ファインチャンネル(Fine channel:FC)方式は、成膜基板上の反応空間を狭く設計した構造を持つ反応炉を利用して基板上

に成膜する成膜手法である。噴霧された原料ミストガスが整流された後、急激に狭くなった反応空間に導入される。狭い空間に導入されたミストは効率良く加熱される。この急激な加熱によりミスト液滴はライデンフロスト状になることが期待され、大面積にわたり均一、原子レベルに高品質な機能膜の形成が可能である。図 1 にファインチャンネルの構造を示す⁽¹⁾。

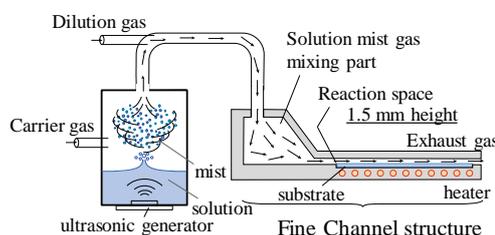


Figure 1. Fine channel structure

3.2 第 3 世代ミスト CVD 装置

今回、実験には複数の噴霧器、まぜまぜ器、FC 反応炉を用いた第 3 世代ミスト CVD 装置を利用した。複数の噴霧器を用いるのには大きく 2 つのメリットがある。一つ目は、2 つ以上の原料の成分比を連続して変化させられることである。本実験では主原料に対してドーピング剤や支援剤を導入する。この場合複数の噴霧器に対するそれぞれの搬送ガス流量を変化させることにより、主原料に対するドーピング剤や支援剤の供給量比を連続的に変えることができる。二つ目は、原料同士が反応炉以外で反応することを避けられることである。前駆体同士を一つの容器で溶解させると、溶液中で化学反応が進行してしまい沈殿や発熱などが起こり、原料の安定な供給が阻害されてしまう場合がある。噴霧器を分けることによってこのような前駆体同士の反応を避けることができる。さらに、まぜまぜ器を使用することによってミスト同士が混合する空間を作り出し、混合されたミストを一様な流れにして反応器に供給されるようにした。図 2 に第 3 世代ミスト CVD 装置に用いた噴霧器とまぜまぜ器を示す。

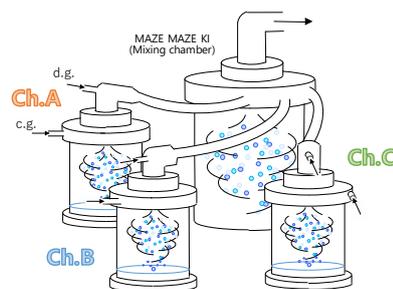


Figure 2. Structure of mist mixing chamber and multiple solution chamber in 3rd generation mist CVD

4. 研究内容

本研究では以下の項目について実験を行った。本稿では(3)の成果について記載する。その他の研究内容は卒業論文にて詳しく述べる。

- (1) 薄膜評価技術の習得
- (2) Ga(acac)₃を用いたGZO薄膜作製とGaドーピング量依存に伴う特性変化
- (3) GaCl₃を用いたGZO薄膜作製とGaドーピング量依存に伴う特性変化
- (4) EDA支援によるGZO薄膜作製とEDA支援濃度に伴う特性変化
- (5) バンドダイアグラムの作成

5. 実験条件

実験条件を表1に示す。主原料としてZn(acac)₂·H₂O、ドーピング剤としてGaCl₃メタノール溶液、支援剤として水とメタノールの混合溶液を用い、Gaドーピング量を変化させる実験を行った。表2に示すように、ドーピング剤を供給するCh.Bの搬送ガスを0.0~3.5 L/minまで0.5 L/minずつ変化させることでGaの推定ドーピング量を0~14%まで2%ごとに変化させた。

Table 1. GZO growth condition

Chamber	A	B	C
	Main Source	Doping Source	Support Source
Source	Zn(acac) ₂ · H ₂ O	GaCl ₃	
Solvent	MeOH	(Methanol solution) H ₂ O+MeOH(10:90)	
Solution Conc.[mol/L]	0.050	0.005	
Career gas(N ₂)[L/min]	2.5	0.0~3.5	1.0
Diluted gas(N ₂)[L/min]	0.5	3.5~0.0	1.0
Doping Conc.		Table 2	
Deposition temp.		400°C	
Deposition time		5min	
Substrate		Quartz(30 × 30 mm, t=0.5 mm)	

Table 2. Estimation Doping ratio

Estimation Doping ratio	0%	2%	4%	6%	8%	10%	12%	14%
Zn c.g.					2.5			
Ga c.g.	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5

6. 結果・考察

結晶性評価のためにGIXD測定の結果を図3(a)に示す。また、ピーク部分を見やすくするために30°~40°の範囲を拡大して図3(b)に示す。Gaドーピング濃度0~2%までは34.4°付近にZnO(002)面由来のピークが確認できたが、Gaドーピング濃度4~6%でピークの大幅な減少が見られた。その後ドーピング濃度が増加すると8%からわずかにピーク強度が増加しており、(002)面の回復成長が確認できた。(100)面は2%まで確認できなかったが、その後4%からドーピング濃度を増加するに従ってピーク強度の増加が確認された。しかし、12~14%ではピークの増加は確認されなかった。(101)面においては、ノンドーピングの時からピークが確認され、2%まで同様の強度であったが4%以上になると急激に増加し、(100)面と同様12%までは増加傾向が見られ14%において減少が見られた。これらのことから、ノンドーピング、あるいはGaドーピング濃度2%程度とごくわずかなドーピング量ときはZnOのc軸配向性を持っているが、Gaドーピング濃度4%以上となるとa軸配向性が強い結晶が成長したと考えられる。

電気的特性評価のためにエリプソメトリーとホール測定の結果をまとめ、膜厚、抵抗値、電子密度、ホール移動度を調査した(図4)。膜厚に注目するとGaドーピング濃度10%まで一

定であったが、その後膜厚の減少が見られた。これはGaドーピング量が大きすぎて結晶性が悪化し成膜速度が減少したためではないかと考える。次に抵抗値について注目すると、Gaを少量でもドーピングすれば大きく低抵抗化し、最低値をとったのはGaドーピング濃度6%でノンドーピングでは1.14 Ωcmであったのに対し9.97×10⁻⁴ Ωcmをとり、およそ3桁の低抵抗化が確認された。しかし、Gaドーピング量による変化は大きく見られなかった。電子密度に注目すると、ノンドーピングに対しGaドーピング量に関わらず2桁ほどの増加が確認できた。ホール移動度について注目すると、Gaドーピング濃度8%において最高値3.13 cm²/Vsをとった。

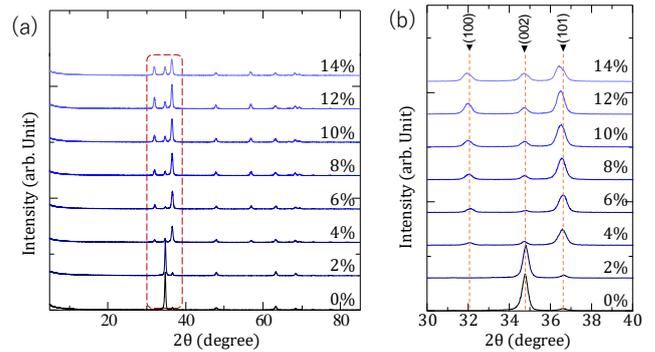


Figure 3. GIXD result of Ga doped ZnO thin films.

(a)all angles, (b)30°~40° degree

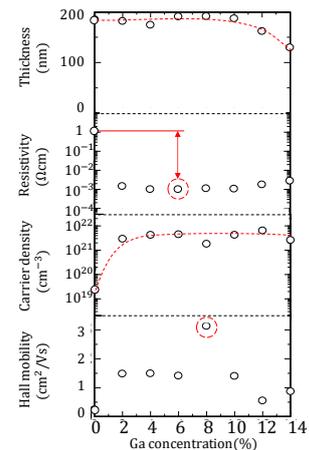


Figure 4. Hall result of Ga doped ZnO thin films.

7. 結言

本研究では非真空プロセス「ミストCVD法」を用いて低抵抗ZnO薄膜の作製に挑戦した。ドーピング剤としてGaCl₃メタノール溶液を使用することで、Gaドーピング濃度6%のときこれまで作製したZnO薄膜の中で、最低値の9.97×10⁻⁴ Ωcmを得られ、透明導電膜として必要とされる最低限の性能(×10⁻⁴ Ωcm)に達することができた。しかし、(2), (3)の実験条件ではGaドーピング濃度変化によるさらなる低抵抗化は期待できない結果が得られたため、過去にZnOの結晶性などを向上させる傾向の見られた(4)などのEDA支援実験を行った。これらの結果などを合わせ結晶性の向上と導電性への影響を明確にしZnO高品質化への指針とすることで、低抵抗化を達成させたい。

文献

- (1) T. Kawaharamura: Ph.D. Thesis, Kyoto University, Kyoto (2008)
- (2) 西美咲, 高知工科大学修士論文(2019)