

ミスト CVD 法による酸化亜鉛系透明導電薄膜の作製に関する研究

Study on fabrication of zinc oxide transparent conductive thin film by mist CVD

知能機械工学コース

材料革新サスティナブルテクノロジー研究室 1245005 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 ZnO の主原料である Zn(亜鉛)は資源豊富のため安価で、毒性の心配も少なく、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⁾。

現在まで、低抵抗な ZnO 薄膜の研究は世界的に長期に渡って行われてきたが、ITO の抵抗率 $9 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ に代わるような抵抗率は得られていない。その中でも Ga(ガリウム)を添加した GZO 薄膜の抵抗率は、真空プロセスによる薄膜の作製手法によりおよそ $2 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ が得られている⁽³⁾。

ZnO の低抵抗化が困難であるのは、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ことから高品質化が難しいためとされている⁽²⁾。高品質な ZnO 薄膜の作製を可能とすることで、ITO に代わる安価な低抵抗透明導電薄膜の作製が求められている。

2. 目的

ITO に代わる安価な透明導電薄膜の追究が長年行われている中で、n 型ドーパントとして有効である Ga を添加した ZnO の研究成果が多く報告されている。今回、環境・人体に低負荷かつ安価なミスト化学気相成長(ミスト CVD)法を使用し、他の薄膜作製手法で報告されている GZO 薄膜より高品質・低抵抗な薄膜作製を目指した。結晶性向上のために支援剤を加えた薄膜作製を行い、添加剤や支援剤による結晶性への影響を評価しながら、低抵抗化への理想的な結晶性への追究を行った。また、従来使用していた(acac)系の原料溶剤を Cl 系に変更することにより不純物の少ない GZO 薄膜の作製にも挑戦した。

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⁾。

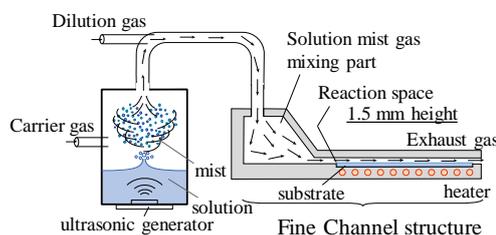


Figure 1. Schematic of mist CVD system with fine channel reactor

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添加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、主原料に対する添加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、数種類の原料や支援剤を均一に分散させたミストを一様な流れにして反応器に供給させることが可能である。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。

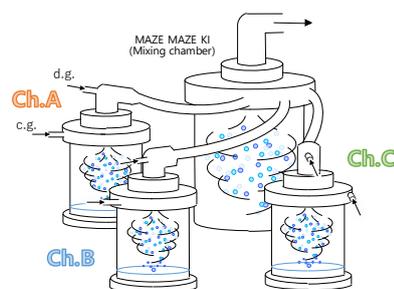


Figure 2. Structure of mist mixing chamber and multiple solution chambers in 3rd generation mist CVD

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(1)-②と(2)の成果について記載する。その他の研究内容は修士論文にて詳しく述べる。

- (1) (acac)系 GZO 薄膜の作製
 - ① Ga ドープ濃度最適化
 - ② 支援剤 (HCl, H₂O) 濃度最適化
- (2) Cl 系 GZO 薄膜の作製
- (3) GZO 薄膜積層実験

5. 実験結果・考察

5.1 (acac)系 GZO 薄膜

支援剤として HCl および H₂O を加え、それぞれの濃度変化による特性評価を行った。濃度最適化を行った中で、比較的低い抵抗率が得られた条件について表 1 に示し、図 3 にはそれぞれの膜厚とホール測定の結果を示し、図 4 には SEM 画像と GIXD 測定の結果を示す。表 1 に示した GZO 薄膜の Ga ドーピング濃度はすべて 1% であり、SEM は薄膜表面の形状を表している。

抵抗率については、Case C の [HCl/Zn]=0.50, [H₂O/Zn]=20 において最も低い $1.61 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ が得られ、HCl を加えた Case B~D では HCl を加えていない Case A と比べて 2 桁程度低くなっていることが分かる。同様に、電子密度やホール移動度についても、HCl を加えた条件において向上していることが確認できた。結晶性については、SEM と GIXD の結果から Case A は c 軸配向性であるのに対し、Case B~D では a 軸配向性が支配的な結晶成長となっていることが分かる。また、B~D では A と比べて結晶子サイズが大きくなっているが、H₂O 濃度が増加するにつれて結晶子のサイズが小さくなっていき、特に H₂O 濃度が [H₂O/Zn]=50 付近になると大幅に結晶子サイズが減少することが確認された。Case A が c 軸配向が支配的な結晶成長であるにも関わらず抵抗率が B~D と比べて高くなったのは、結晶子サイズが小さいことや、一つひとつの結晶面の形が歪になっていることが原因ではないかと考えられる。

Table 1. GZO support source conditions

	Case A	Case B	Case C	Case D
[HCl/Zn]	0.00	0.50	0.50	0.50
[H ₂ O/Zn]	20	0	20	50
Resistivity[Ωcm]	1.619×10^{-1}	2.302×10^{-3}	1.614×10^{-3}	2.051×10^{-3}

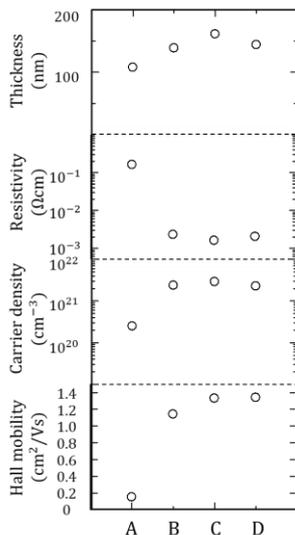


Figure 3. Hall result of GZO (Case A~D)

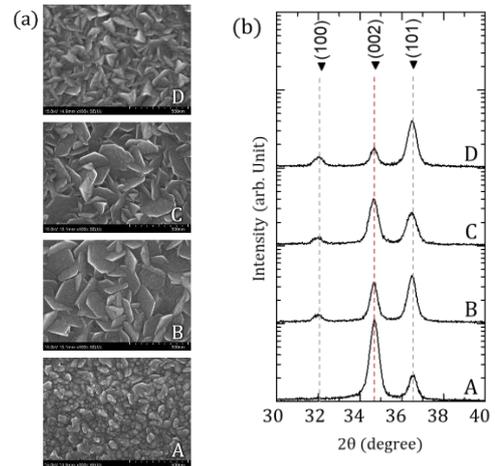


Figure 4. (a)SEM, (b)GIXD (30~40° degree)

5.2 Cl 系 GZO 薄膜

原料溶剤を(acac)系から、不純物が少ない Cl 系に変えて実験を行った。Cl 系で作製すると、透過率については H₂O₂ を [H₂O₂/Zn]=4 程度加えることにより従来と同程度のものが得られたが、導電性に関してはホール測定器で測定不可なほど高い抵抗率となった。図 5 に H₂O₂ 有無と Ga ドーピング濃度の違いによる薄膜表面形状の様子を SEM によって示す。H₂O₂ 支援なしでは結晶間に隙間ができ、基板が見えるような表面となっていることが分かる。対して、H₂O₂ 支援を行うと結晶子が小さくなったが結晶間の隙間が狭まること確認され、Ga を添加すると結晶子のサイズがさらに小さくなること確認された。H₂O₂ 支援を行うことによって、結晶間の隙間を少なくすることはできたが結晶子サイズが小さくなり、また結晶間の隙間が未だに存在しているため、導電性の向上までには至らなかったのではないかと考えられる。

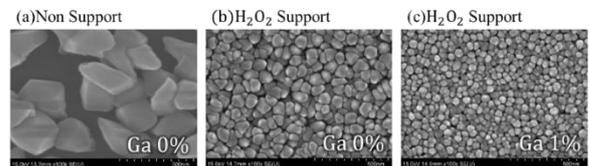


Figure 5. SEM (a)Non support, Ga0%, (b) H₂O₂ Support, Ga0%, (c) H₂O₂ Support, Ga1%

6. 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 GZO 薄膜の作製に挑戦した。(acac)系 GZO 薄膜では、支援剤として HCl と H₂O を加え [HCl/Zn]=0.50, [H₂O/Zn]=20 の濃度において抵抗率 $1.61 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ が得られた。支援剤として HCl を加えることにより a 軸配向が支配的な結晶成長となること確認されたが、結晶子のサイズを大きくして導電性を向上させることが分かった。しかし、H₂O 濃度を増加させると結晶子サイズが小さくなることから少量の H₂O 支援が効果的といえる。また、不純物の混入抑制が期待できる Cl 系 GZO 薄膜を作製したところ、導電性は得られなかったが、H₂O₂ 支援により透過率を向上させ、結晶間の隙間を狭める傾向があることが確認できた。

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)
- (3) T. Minami et al, IOP Conf, Ser, Mater, Sci (2012)