

ミスト CVD 法を用いた In-Sn-Zn-O 膜の作製とバンドギャップ の基板温度依存性

日大生産工(院) ○塩見 勇樹
日大生産工 清水 耕作

1. 背景

In-Sn-Zn-O(以下:ITZO)は、ディスプレイやタッチパネルに使われる TFT(Thin Film Transistor)の新材料として研究が進められている^{[1][2]}。また、本研究では、ミストCVDを用いてITZOの作製を目的とする。

ミストCVDとは、薄膜作製において科学気相成長法の一つであり、「霧状」にした溶液を反応させ薄膜を形成させる方法である。また、非真空プロセスであり装置には特殊な部品や真空機構を必要としないため簡単な構成が可能である。つまり、スパッタリングやプラズマCVDなどに比べ安全かつ低コストで環境負荷の少ないといった利点がある^[3]。

2. 目的

ミストCVDにおいて、成膜後の膜はミストの流れ方や、成膜温度によって組成や原子同士の結合が変化をする。特に、In-Sn-Zn-O(以下:ITZO)に関しては、それぞれの元素が結合をもった状態であり、かつアモルファス構造をとることが重要である^[3]。以下にITZOの構造を示す。

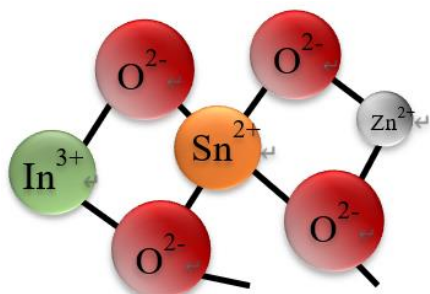


Fig.1 a- In-Sn-Zn-O の構造

このような構造を取るには、ミストが基板に直接当たってしまうと、基板表面で温度や反応にムラが生じてしまい、ITZOが形成されずIn₂O₃やITOなど他のものが形成されてしまう。そこで、ミストを間欠的に基板表面に供給し成膜することで、基板表面での温度や反応の

ムラを抑える試みをした。また、そのときの間欠比および成膜温度を変化させ、バンドギャップが~3.2eV前後のITZOが形成される条件を検討する。

3. 実験方法および測定方法

3.1 実験装置

実験装置をFig.2に示す。

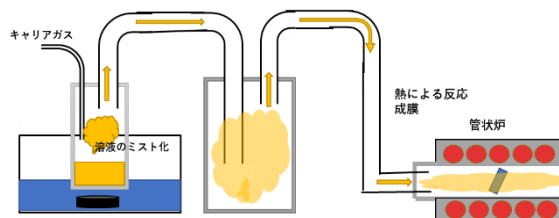


Fig.2 ミスト CVD 装置の概要

この実験装置では、超音波振動子(2.4MHz)によって溶液をミスト化し、N₂やArなどの不活性ガスによって管状炉内に運ぶことで成膜を行うものである。また、溶液には酢酸インジウム(In(CH₃COO)₃)、酢酸スズ(Sn(CH₃COO)₂)、酢酸亜鉛(Zn(CH₃COO)₂)をmol濃度が1:1:1になるように混合したものをエタノールに溶解した。

3.2 間欠比によるバンドギャップの変化

管状炉内にミストを流し続けた場合、管状炉内では温度やミストの流れ方にムラが生じる。そこで、ミストを一定量流し込み流し込みミストがすべて反応しきるまで待った後、またミストを一定量流すということを複数回返すことで成膜を行う。

3.3 成膜温度によるバンドギャップの変化

ミストを流すときの間欠比を 1:10 に固定し、成膜時の基板温度を変化させる。

Preparation of In-Sn-Zn-O using Mist-CVD
and change in bandgap due to substrate temperature.

Shiomi Yuuki and Shimizu Kousaku

4. 実験結果および検討

4.1 間欠比によるバンドギャップの変化

ミストを間欠的に基板表面に供給し成膜を行う。その時の透過率と反射率をFig.3に示す。また、Fig.4に透過率と反射率から算出したバンドギャップを示す。

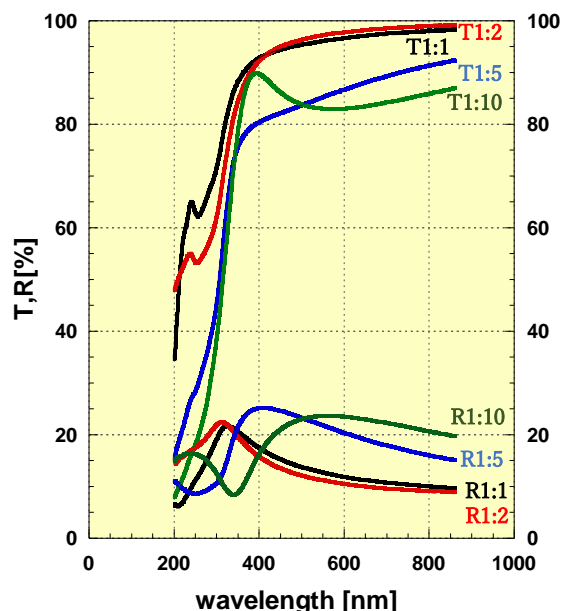


Fig.3 透過率と反射率の間欠比依存性

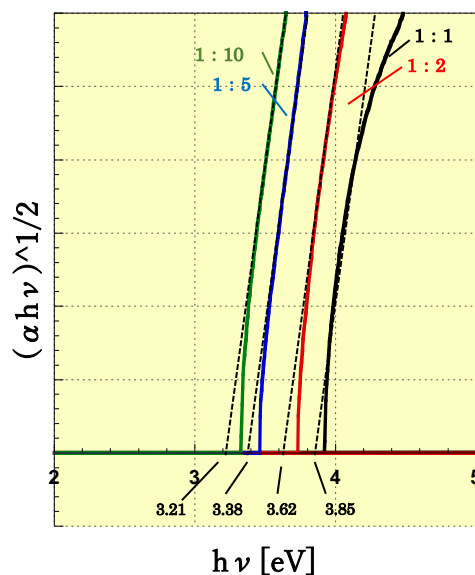


Fig.4 間欠比によるバンドギャップ変化

Fig.4より、duty比が大きくなるにつれてバンドギャップは小さくなることがわかった。特に、1:10ではITZOのバンドギャップである3.2eVに近い値を示しており、ITZOとして成膜ができたと考えられる。また、間欠比が1:1や1:2では、3.2eVを大きく越えるバンドギャップとなった。これは、流したミストが反応する前

に、新たなミストが流れることで、堆積レートの高い酸化インジウムや酸化スズが多く反応しITO膜として成膜されてしまったと考えられる。以下のFig.5にXPSのフルスペクトルを示す。

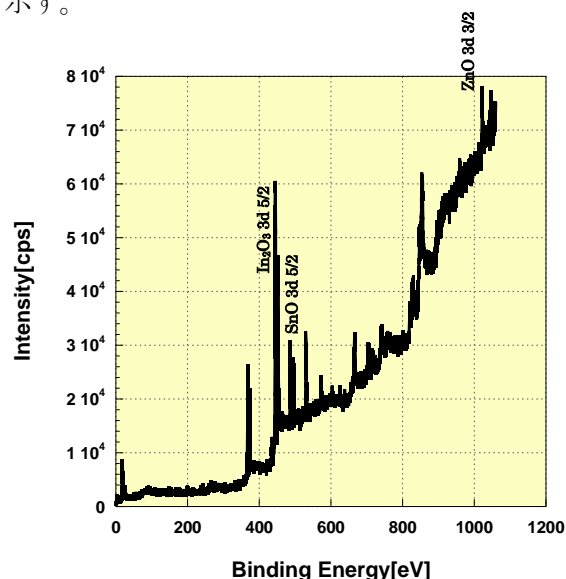


Fig.5 間欠比 1:10 での XPS スペクトル

Fig.5より、間欠比を1:10にすることでIn₂O₃、SnO、ZnOの3元素が含まれる膜が作製できた。

4.2 成膜温度によるバンドギャップの変化

間欠比を1:10に固定し、基板温度を変化させながら成膜を行った。その時の透過率と反射率をFig.6に示す。また、Fig.7に透過率と反射率から算出したバンドギャップを示す。

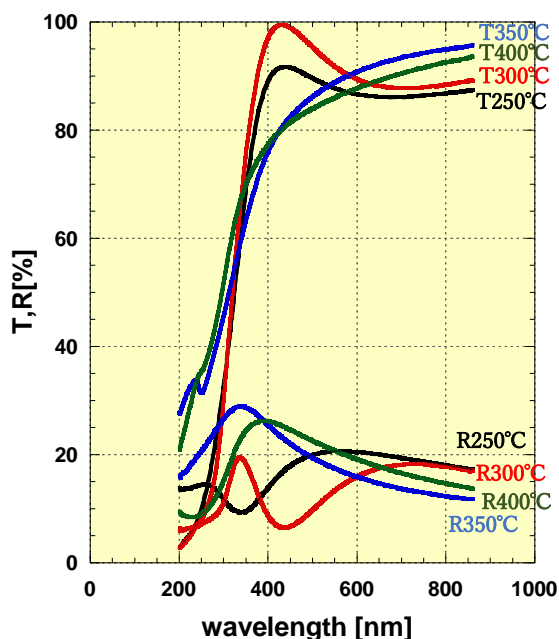


Fig.6 透過率と反射率の基板温度依存性

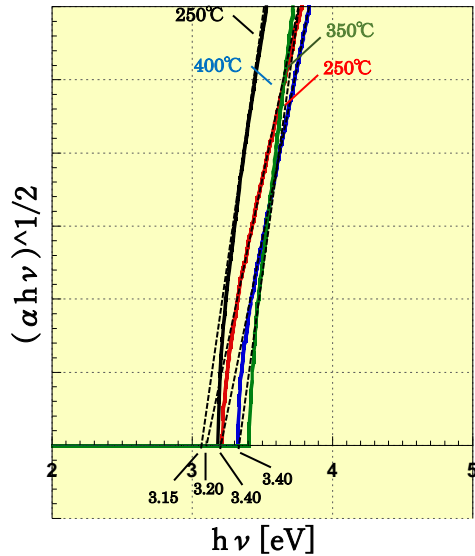


Fig.7 バンドギャップの基板温度依存性

Fig.7より、成膜時の基板温度を上げるとバンドギャップが広がることがわかった。一般的にITZOは酸化亜鉛が抜けやすいことが知られており、基板温度が高いと酸化亜鉛が抜けて、ITO化してしまうと考えられる。この時のXPS測定結果をFig.8に示す。

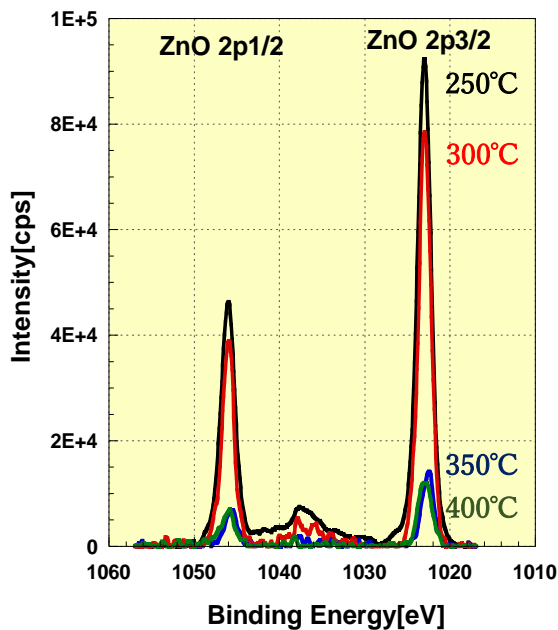


Fig.8 XPS測定におけるZn2p軌道

Fig.8より、基板温度が上がるにつれ酸化亜鉛のピーク強度が低下していることがわかる。特に、350°Cを超えてからは酸化亜鉛がほとんど抜けていることがわかる。

5. まとめ

本研究で以下のことが明らかになった。

- 1) ミストを流す時のdutyは1:1や1:2など比が小さいと、酸化インジウムや酸化スズが多く反応し、ITZO膜にはならない。しかし、比を1:10以上にしてミストを全て反応させることでITZO膜がえることが分かった。
- 2) 成膜時の基板温度は350°C以上では酸化インジウムやITO膜になり、ITZO膜が得られなかった。これは、酸化亜鉛の蒸気圧が高いことが原因であると考えられる。ITZO膜を得るには基板温度を250°C前後にすることが重要である。

参考文献

- [1] Fabrication of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Layered Thin Films by Atmospheric-Pressure Solution Based Mist CVD
- [2] Fabrication by Mist CVD Method and Evaluation of Corundum Structured Oxide Semiconductor Thin Films
- [3] 川原村敏幸: ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究, 京都大学大学院工学研究科博士論文, 甲第13825号, 21/42 (2008)
- [3] Structural Analysis of Amorphous Conductive Films by XAFS, Idemitsu Kosan.CO.Ltd. Advanced Technology Research Laboratory