

熱分解反応を利用した CVD 法による薄膜合成

Preparation of thin film using thermal decomposition reaction CVD method

代表研究者 京都大学工学部助手

丸山 敏朗

Assist. Prof., Faculty of Engng., Kyoto Univ.
Toshiro MARUYAMA

SiO₂, ZnO, SnO₂, In₂O₃, MgO, Al₂O₃ and Co₃O₄ thin films were prepared by a low-temperature atmospheric-pressure chemical vapor deposition method. The raw materials were metal acetates, metal 2-ethylhexanoates and metal acetylacetonates, which are nontoxic and easy to handle. The structure and characteristics of the films are comparable to those prepared by physical vapor deposition methods. In particular, high-quality transparent conductive SnO₂:F, In₂O₃:F and In₂O₃:Sn (ITO) films can be obtained from this method.

研究目的

CVD (化学気相成長) 法は化合物半導体薄膜・セラミック薄膜・有機薄膜の合成法として広く用いられている。CVD 法によれば、真空蒸着法・分子線エビタキシー法などの PVD (物理気相成長) 法に劣らぬ高性能膜が経済的に合成できることから今後さらにその応用範囲が広がるものと予測される。現在、CVD 法の原料として広く用いられている有機金属は、非常に高価である上に、発火しやすかったり人体に有害であるなどの問題点を持っている。また、有機金属原料から酸化物薄膜を合成する場合、金属源とは別に酸素源を必要とする。

本研究では、新素材・電子材料の高性能薄膜合成のため、より優れた原料を用いた CVD 法を新たに開発することを目的としている。そのため、低温で気化しやすく分解温度が低く、かつ安全な金属錯塩を用いた CVD 法により各種酸化物薄膜を合成する。これらの原料の CVD における反応の機構解明とともに、合成した薄膜の構造と性能を評価し、それぞれの薄膜合成に最適な合成方法と条件を明らかにする。特に、安価で安全かつ取り扱いの容易な有機酸塩を原料として用いた場合は、その熱分解のみで酸化物薄膜を合成でき、酸素源を必要としない。このことは、反応および量

論比制御の面の有利性とともに、気相中の分解生成物の酸化などの副反応が抑制でき、高純度の酸化物薄膜を生成できる可能性を持っている。これらの点を確認したのち、合成条件の最適化をはかり、高性能薄膜の新しい合成方法として確立する。

研究経過

研究の進展とともに、薄膜合成の対象を拡張した。すなわち、SiO₂, ZnO, SnO₂, In₂O₃, MgO, Al₂O₃, Co₃O₄ 薄膜を対象とし、それぞれの薄膜合成法の開発において、反応機構と生成した膜の構造・特性について以下の項目を研究した。

反応機構・膜生成機構の解明

原料として選定した金属錯塩の反応機構、基板上での膜生成機構を考察した。反応条件・膜生成条件を明らかにした。

構造解析・特性評価

薄膜の構造解析・特性評価を行ない「薄膜合成方法の開発」に反映させた。最終的に得られたものは、従来の有機金属・水素化物・ハロゲン化物などを原料として用いたものと比較し、本 CVD 法の特長を明確にした。

以上の結果、有機酸塩原料は、その熱分解のみで酸化物薄膜を合成でき、酸素源を必要としないこと、したがって、このことによる反応および量

論比制御（酸素量のコントロール）の面の有利性および、気相中の分解生成物の酸化などの副反応が抑制でき、高純度の酸化物薄膜を生成できることを確認した。

さらに、合成条件の最適化として、透明導電性薄膜を対象とし、その高性能化に欠かすことのできないドーピング量の制御方法について検討を行

い、極めて低抵抗で高い透明導電性を持つ In_2O_3 :F 薄膜と In_2O_3 :Sn 薄膜の合成方法を開発した。特に、 SnO_2 :F 薄膜については、一成分原料のみを用いて、成膜と同時にドーピングを行うことを可能にした。

研究成果

SiO_2 薄膜

低温大気圧下の CVD 法により SiO_2 薄膜を合成した。原料は無毒で取り扱いの容易な四酢酸珪素である。反応温度 150°C 以上で非晶質膜が高い成膜速度で得られた。成膜温度と速度は、水素化合物やアルコキシドを原料とする CVD 法の場合と同程度である。四酢酸珪素は空気中での成膜が可能である。図 1 に FTIR の測定結果を反応温度に対して示す。

ZnO 薄膜

酸素供与体を用いない低温大気圧下の CVD 法により ZnO 薄膜を合成した。原料は安価で取り扱いの容易な酢酸亜鉛である。反応温度 180°C 以上で、C 軸配向性の多結晶膜が得られた。成膜温度・速度や膜特性は、高価な有機亜鉛を原料とする有機金属 CVD 法と同等である。酢酸亜鉛を用いると空気中での成膜が可能である。図 2 に X 線回折パターンの一例を示す。

Co_3O_4 薄膜

低温大気圧下の CVD 法により Co_3O_4 薄膜を合成した。垂直反射率の測定から得られた太陽光吸収率 α は 0.73 で、熱放射率 ε は 0.089 であった。原料は無毒で取り扱いの容易な酢酸コバルトである。反応温度 300°C 以上で多結晶薄膜が得られた。図 3 に反射スペクトルの測定結果を反応温度

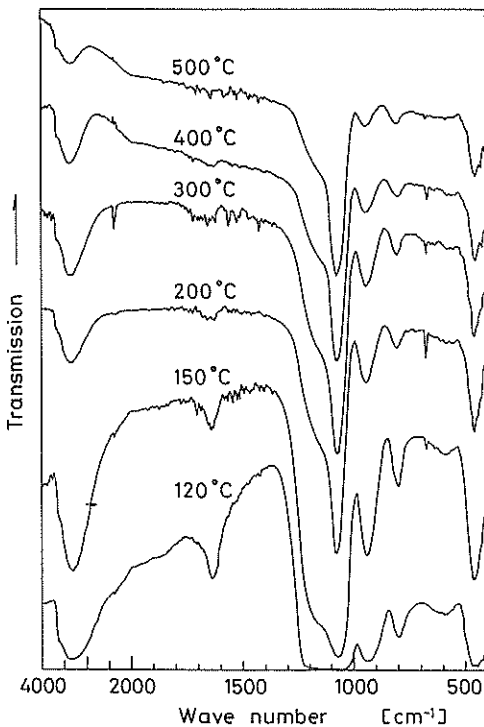


図 1. SiO_2 薄膜の IR 透過スペクトル (図中のパラメータは反応温度)。

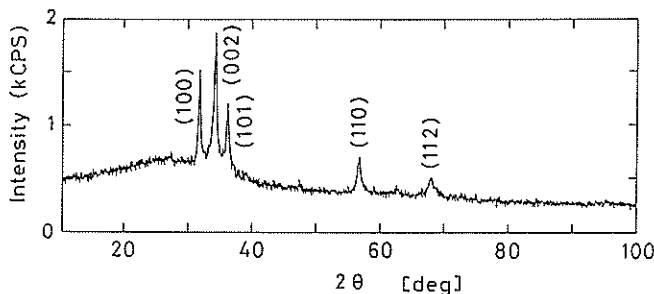


図 2. ガラス基板の上に 230°C で成膜した ZnO 薄膜の X 線回折パターン。

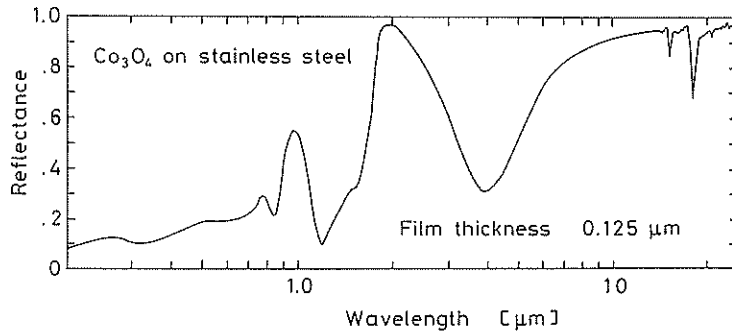


図3. ステンレス基板上に 300°C で成膜した Co_3O_4 薄膜の反射スペクトル.

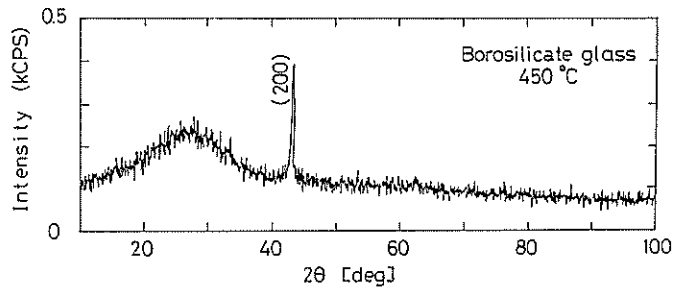


図4. ガラス基板上に 450°C で成膜した MgO 薄膜の X 線回折パターン.

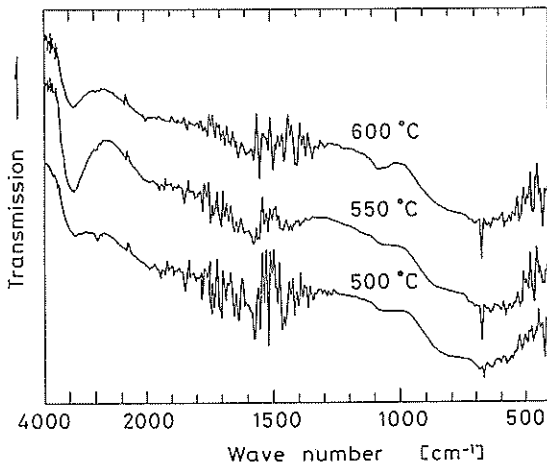


図5. Al_2O_3 薄膜の IR 透過スペクトル (図中のパラメータは反応温度).

に対して示す。

MgO 薄膜

低温大気圧下の CVD 法により MgO 薄膜を合成した。原料は無毒で取り扱いの容易な 2 エチル

ヘキサン酸マグネシウムである。空気中での成膜も可能である。反応温度 450°C 以上で、非晶質基板上に強い [100] 配向の多結晶薄膜が得られた。図4に X 線回折パターンの一例を示す。

Al_2O_3 薄膜

オクテチル酸アルミニウムを原料とし大気圧下の CVD 法により非晶質 Al_2O_3 薄膜を合成した。反応温度 (480°C 以上) や成膜速度は、アルミニウムの β ジケトンやアルコキッドなどの高価な原料を用いる従来の CVD 法と同等であることを明らかにした。図5に FTIR の測定結果を反応温度に対して示す。

Al_2O_3 薄膜

アルミニウムアセチルアセトナートを原料とする低温大気圧下の CVD 法により、非晶質 Al_2O_3 薄膜を合成した。酸素 (空気) の存在下では 250°C までの基板温度の低温下が可能であることを示した。図6に FTIR の結果を反応温度に対して示す。

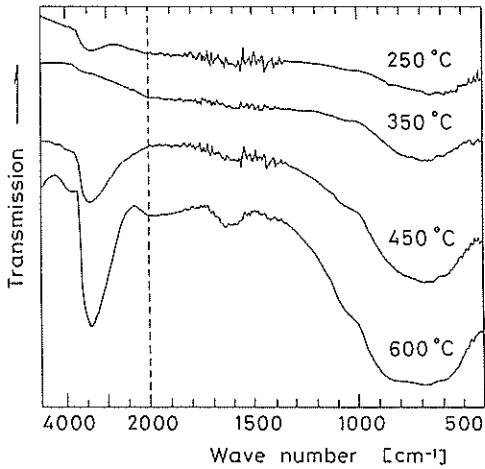


図6. Al_2O_3 薄膜の IR 透過スペクトル (図中のパラメータは反応温度).

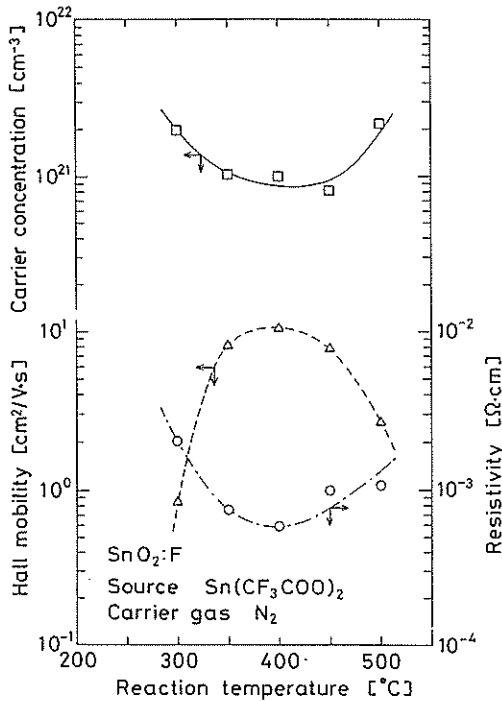


図7. $\text{SnO}_2:\text{F}$ 薄膜の抵抗率と Hall 係数の反応温度依存性.

$\text{SnO}_2:\text{F}$ 薄膜

低温大気圧下の CVD 法により空气中で透明導電性の $\text{SnO}_2:\text{F}$ 薄膜を合成した。原料はトリフルオロ酢酸第一スズである。この CVD 法は F 原子

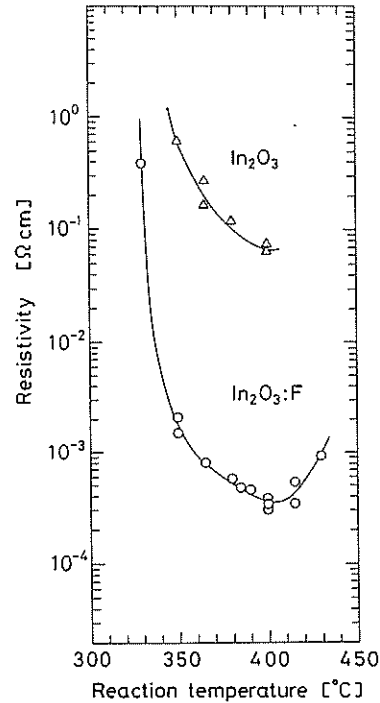


図8. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ 薄膜と In_2O_3 薄膜の抵抗率の反応温度依存性.

を効果的に結晶構造に組み入れることができ、キャリア濃度を最大にし、極めて低抵抗の $\text{SnO}_2:\text{F}$ 膜を得ることができる。反応温度 250°C 以上で、多結晶膜が高い成膜速度で得られた。400°C で成膜された膜厚 1,260 nm の膜の抵抗率は $5.92 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ で、表面抵抗は $4.69 \Omega/\square$ である。図7に抵抗率を Hall 係数とともに反応温度に対して示す。

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ 薄膜

酸素供与体を用いない大気圧下の CVD 法により、透明導電性の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ 薄膜を合成した。原料は 2 エチルヘキサン酸インジウムとフッ化インジウムである。反応温度 330~430°C で多結晶膜が得られた。400°C で成膜された膜厚 57.8 nm の膜の抵抗率は $2.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ で透過率は可視域の大部分 (470~700 nm) で 85% 以上である。成膜速度と膜の構造・特性に与えるフッ素ドーピングの影響を検討した。図8に $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ 薄膜の抵抗率を In_2O_3 薄膜のそれとともに反応温度に対

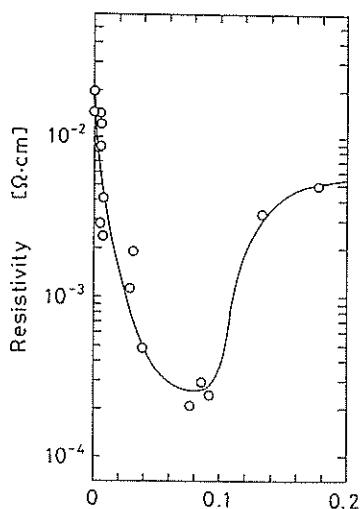


図9. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜の抵抗率の原子比 Sn/In 依存性.

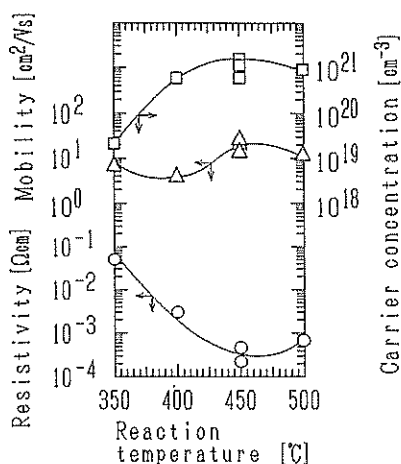


図10. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜の抵抗率と Hall 係数の反応温度依存性.

して示す。

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜

酸素供与体を用いない低温大気圧下の CVD 法により透明導電性の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜を合成した。原料は安価で取り扱いの容易な酢酸インジウムとの酢酸第一スズである。反応温度 300°C 、1 時間の成膜で、膜厚 260 nm の多結晶膜が得られた。膜の抵抗率は $6.93 \times 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$ で透過率は可視域の大部分 (波長 $450\sim 700\text{ nm}$) で 90% 以上である。

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜

酸素供与体を用いない大気圧下の CVD 法により、透明導電性の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 薄膜を合成した。原料は安価で取り扱いの容易な 2 エチルヘキサン酸インジウムと塩化スズ (IV) である。反応温度 400°C で多結晶膜が得られた。膜中のスズの量はキャリアガスの流量を変えることにより調節できる。 400°C で成膜された膜厚 430 nm の膜の抵抗率は $2.9 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ で、透過率は波長 550 nm 以上の範囲で 80% 以上である。図 9 に抵抗率を原子比 Sn/In に対して示す。

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) 薄膜

大気圧下の CVD 法により透明導電性の $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 薄膜を合成した。原料は無害で取り扱いやすいアセチルアセトナートインジウムとアセチルアセトナートスズ (II) である。 450°C で成膜した膜厚 215 nm の膜の抵抗率は $1.8 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ で、波長 400 nm 以上の範囲の透過率は 90% 以上である。膜中の Sn/In の原子比は 0.031 である。膜の構造と特性に与える Sn ドーピングの影響をキャリア濃度と Hall 移動度に基づいて考察した。図 10 に抵抗率を Hall 係数とともに反応温度に対して示す。

今後の課題と発展

以上の酸化物薄膜に対する CVD 法の確立の過程を通じて、酸化物薄膜に限らず、非酸化物セラミックス (窒化物、炭化物)、金属、化合物半導体などを対象とする薄膜合成にこの新しい CVD 法の優位性が示唆され、それに適する原料の一般的な設計法に指針が与えられた。今後の研究により、これらの CVD の手法が確立されれば、この新しい CVD 法がさらに発展し、MO (有機金属) CVD 法および現行のハロゲン物や水素化物を用いた CVD 法に取って代ることが予測される。

発表文献

- 1) Maruyama, T. and J. Shionoya: Silicon dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition from silicon tetraacetate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L2253~L2254 (1989).
- 2) Maruyama, T. and K. Tabata: Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from metal acetates, *Jpn. J. Appl.*

- Phys.*, 29, L355~L357 (1990).
- 3) Maruyama, T. and J. Shionoya: Magnesium oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from magnesium 2-ethylhexanoate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L810~L811 (1990).
 - 4) Maruyama, T. and K. Fukui: Fluorin-doped indium oxide thin films prepared by chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L1705~L1707 (1990).
 - 5) Maruyama, T. and K. Tabata: Fluorin-doped tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, 68, 4282~4285 (1990).
 - 6) 丸山敏朗: CVD 法による透明導電性薄膜の合成, ケミカルエンジニアリング, 36, 154~163 (1991).
 - 7) Maruyama, T. and T. Nakai: Aluminum oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from aluminum 2-ethylhexanoate, *Appl. Phys. Lett.*, 58, L2079~L2080 (1991).
 - 8) Maruyama, T. and T. Nakai: Cobalt thin films prepared by chemical vapor deposition from cobaltous acetate, *Appl. Phys. Lett.*, 59(12), 1433~1434 (1991).
 - 9) Maruyama, T. and K. Fukui: Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, 70, 3848~3851 (1991).
 - 10) Maruyama, T. and K. Fukui: Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films.*, 203, 297~302 (1991).
 - 11) 丸山敏朗: CVD 法による Co 薄膜の合成, ケミカルエンジニアリング, 36, 870~872 (1991).
 - 12) Maruyama, T. and J. Shionoya: Zinc oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from zinc acetate, *J. Mater. Sci. Lett.* (1991), in press.
 - 13) Maruyama, T. and T. Nakai: Cobalt oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from cobalt (II) acetate, *Solar Energy Mater.* (1991), in press.
 - 14) Maruyama, T. and S. Arai: Aluminum oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from aluminum acetylacetonate, (1992), in press.