

報 文

金属有機化合物分解法による酸化物半導体薄膜の成長

Growth of oxide semiconductor thin films by metal-organic decomposition

西本 尚己*

数十年前から議論されているように、機能性薄膜の製造温度の低温化はタクトタイムの短縮、コストの削減に重要な技術である。本報告は薄膜製造の低温化に繋がる技術の検討を、金属有機化合物分解(Metal-Organic Decomposition: MOD)法により行った。TiO₂-Nb₂O₅混合薄膜、およびZnO-MgO混合薄膜をMOD法で成長させ、TiO₂に添加したNb、ZnOに添加したMgが結晶成長に与える影響を解析した。TiサイトのNbによる置換、ZnサイトのMgによる置換はほとんど観測されなかった。一方、TiO₂、ZnOの結晶粒径は、Nb、Mg組成が増えると共に増加した。Nb₂O₅、MgOの形成は進んでいないことに加え、Nb、Mgは面内に均一に分布している。従って、粒界に偏析したNb、Mgが結晶成長の活性剤として作用したと推測される。不純物の粒界偏析を利用した本結晶成長技術は、種々の気相成長技術、様々な金属、半導体薄膜で利用できる可能性がある。

1. はじめに

よく知られているように、薄膜材料の気相成長は様々な製品の重要な製造技術である。島根県においても同様であり、複数の企業が蒸着、あるいはスパッタ法を用いて、装飾、電子材料用途の薄膜の製造、コーティングによる材料強度の改善などに取り組んでいる。このような気相成長技術において、成長温度の低温化は重要な課題の一つである。数十年前から議論されているが、成長温度の低下はタクトタイムの短縮、すなわちプロセスコストの削減を実現できる。本報告は、このような薄膜の低温製造技術の開発に繋がる、金属有機化合物分解(Metal-Organic Decomposition: MOD)法による可能性試験の結果を紹介する^{1,2)}。

MOD法は酸化物薄膜を塗布、乾燥、および焼成で得る技術である³⁾。TiやZnの酸化物は従来から光触媒、バリスタなどの電子部品として利用されてきた^{4,5)}。また、その特異な物性により、半導体材料としての応用も検討されている。Nbを添加したTiO₂は、液晶ディスプレイ、タッチパネルなどに使用される透明導電膜に利用できる⁶⁾。この事実は、TiO₂に高濃度のNbを添加でき、10²⁰ cm⁻³~10²¹ cm⁻³台の高いキャリア濃度を得られることを示している。ZnOは透明導電膜だけでなく⁷⁾、発光デバイス、センサーなどへの応用も研究されている^{8,9)}。このような半導体デバイスにおいて、バンドギャップエンジニアリングは、混晶組成比で用途に合わせたバンドギャップエネルギー(E_g)を得る重要な技

術である。ZnOはMgOと混晶化し、ZnMgOを形成することで、 E_g を3.3 eVから7.8 eVの範囲で調整できる¹⁰⁾。

MOD材料は、金属酸化物を有機溶剤に溶解した材料である。本報告では、TiO₂とNb₂O₅のMOD材料を配合してTiO₂-Nb₂O₅混合薄膜を、ZnOとMgOのMOD材料を配合してZnO-MgO混合薄膜を成長させる。添加したNb、Mgによる薄膜特性の変化から、添加物が結晶成長に与える影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 TiO₂-Nb₂O₅、ZnO-MgO混合薄膜の成長

TiO₂-Nb₂O₅混合薄膜のMOD材料はSYM-TI05、SYM-NB05(シンメトリックス)、ZnO-MgO混合薄膜のMOD材料はZn-05、Mg-03(高純度化学研究所)を用いた。ここで、MOD溶液の混合比、 $[\text{SYM-NB05}]/([\text{SYM-TI05}] + [\text{SYM-NB05}])=0, 0.24, 0.60$ 、 $[\text{Mg-03}]/([\text{Zn-05}] + [\text{Mg-03}])=0, 0.020, 0.062, 0.16$ とした。MOD材料の混合時、材料同士の化学的な反応、沈殿は生じなかった。MOD材料はディップコーティングで石英基板に塗布した。ディップコーティングの条件である、MOD材料への基板の浸漬速度、浸漬時間、引き上げ速度は、それぞれ0.5 mm s⁻¹、600 s、2 mm s⁻¹である。真空雰囲気では180℃で10分間乾燥した後、焼成は熱履歴の安定した大型の炉、モトヤマ製NHA-2025Dで行った(焼成温度:550℃、昇温速度:5℃ min⁻¹、焼成雰囲気:窒素、焼成時間:60 min)。

* 戦略機動スタッフ(現:企画調整スタッフ)

2.2 評価

2.2.1 組成分析

TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の Nb 組成 x_{nb} (Ti : Nb = 1 - x_{nb} : x_{nb}), ZnO-MgO 混合薄膜の Mg 組成 x_{mg} (Zn : Mg = 1 - x_{mg} : x_{mg}) は蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence : XRF ; XRF-1800, 島津製作所) で測定した. TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜中の Nb の面内分布は, エネルギー分散型 X 線分析装置を備えた走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray analysis : SEM-EDX ; S-4800, 日立) で分析した.

2.2.2 構造解析

表面形態は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM ; JSPM-5200, 日本電子) で観察し, 透過・吸収スペクトルは紫外可視近赤外分光光度計 (V-670, 日本分光) で測定した. AFM, および分光光度計による試験は, 膜厚の制御が困難な MOD 法で成長した薄膜の評価に適している. TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜, ZnO-MgO 混合薄膜の膜厚は, それぞれ触針式段差計, 透過スペクトルの解析で決定した. 結晶性の評価は, CuK α_1 (1.5406 Å) を用いる X 線回折測定 (X-ray diffraction : XRD ; RINT-2000, リガク) で行った.

3. 結果および考察

3.1 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜

TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の膜厚は 40 nm, x_{nb} は MOD 材料の混合比 0, 0.24, 0.60 に対して, 0, 0.16, 0.34 であった. 添加した Nb は面内に均一に分布している (図 1). 図 2 に TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の表面形態の x_{nb} 依存性を示す. 図 2 a) において, 薄膜の表面に筋状の跡が観察された. この跡は, デイップコーティングで石英基板上を流れた MOD 材料の乾燥後の跡である. すなわち, 薄膜はアモルファス状であり, 焼成でほとんど結晶化していないと考えられる. x_{nb} の増加に伴う表面形態の変化は, 結晶粒が形成されて

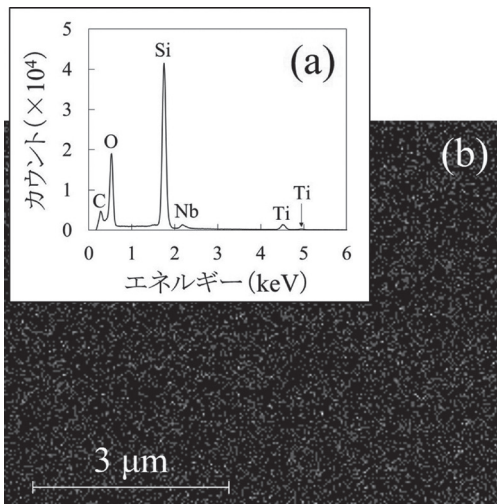
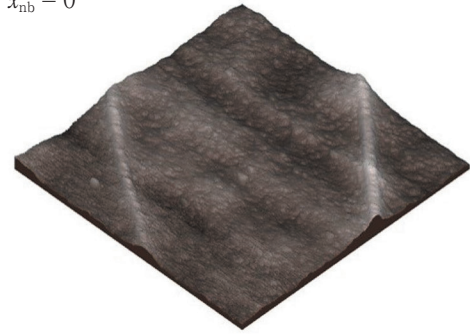
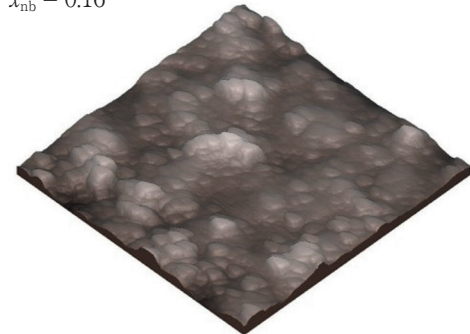


図 1 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜 ($x_{nb} = 0.34$) の SEM-EDX 測定結果: (a) EDX スペクトル, (b) Nb の面内分布.

(a) $x_{nb} = 0$



(b) $x_{nb} = 0.16$



(c) $x_{nb} = 0.34$

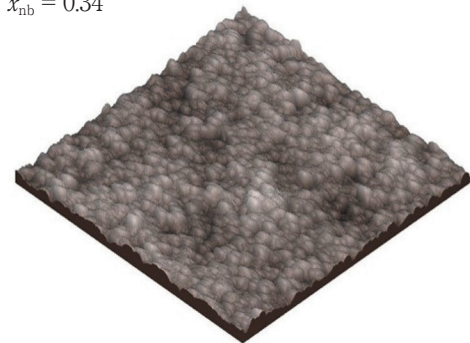


図 2 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の表面形態 (1.5 μm × 1.5 μm): (a) $x_{nb} = 0$, (b) $x_{nb} = 0.16$, (c) $x_{nb} = 0.34$.

いることによる. すなわち, 結晶化が進んでいることを示唆している.

E_g は, 吸収係数から Tauc プロットを用いて導出できる¹¹⁾. 以下の式で示すように, E_g は線形領域の外挿と x 軸の交点から求まる.

$$(ahv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (1)$$

ここで, a は吸収係数, hv は光子エネルギー, A は比例定数である. n は半導体のバンド構造によって決まる (直接許容遷移: $n = 1/2$, 間接許容遷移: $n = 2$). TiO₂ は光学遷移の異なる, 熱力学的に安定な構造が複数ある¹²⁾. 以前の報告において, 500 °C で焼成した TiO₂ 薄膜 ($x_{nb} = 0$) は, 間接遷移型のアナターゼ構造であることを示した¹⁾. そこで, $n = 2$ とした. 図 3 に示すように, TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の E_g は x_{nb} によって変化しないので, アナターゼ構造を維持していることがわかる. アナターゼ型 TiO₂ の

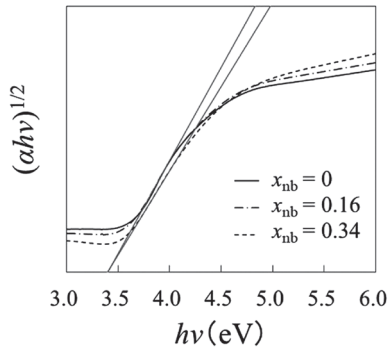


図3 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の Tauc プロット.

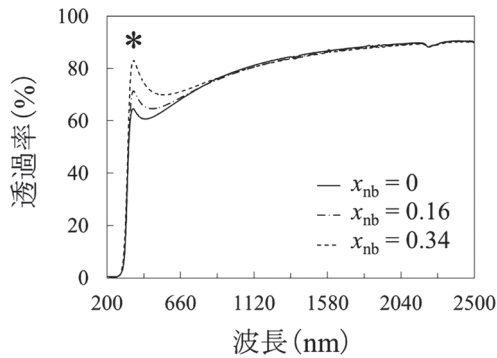


図4 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の透過スペクトル.

E_g の理論値 3.2 eV に対して¹³⁾, MOD 法で成長した TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の E_g は 3.4 eV である. このシフトは, MOD 法で成長した薄膜の低い膜密度に起因する¹⁴⁾. また, 高濃度の Nb が TiO₂ 中でキャリアとして活性化した場合, 吸収端が E_g より高エネルギー側に移動する, Burstein-Moss シフトを生じる¹⁵⁾. しかし, 吸収端のシフトは観察されなかった.

図4は, TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜の透過スペクトルの x_{nb} 依存性である. 薄膜と基板の干渉によるピーク (*) が 360 nm 付近に現れており, x_{nb} の増加と共に鋭くなっている. XRD パターンは薄い膜厚に起因して得られなかったが, この干渉ピークの変化は x_{nb} の増加と共に, 結晶化が進んでいることを示唆している. 一方, Nb のキャリアとしての活性化は, 透過スペクトルにおいても観測されなかった. 以下の Drude の式で知られるように¹⁶⁾, 自由キャリアによる反射が近赤外領域に現れる⁷⁾.

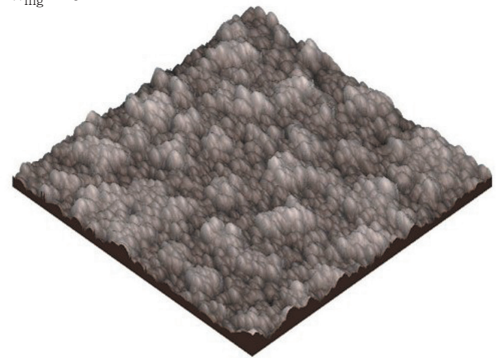
$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_f}{m^* \epsilon}} \quad (2)$$

ここで, e は電子電荷の絶対値, N_f は自由キャリア濃度, m^* はキャリアの有効質量, ϵ は誘電率である. しかし, 近赤外領域の透過率は変化していない.

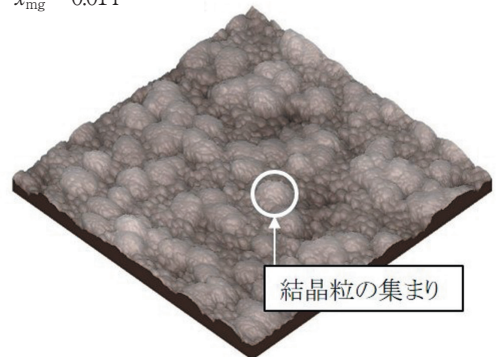
3.2 ZnO-MgO 混合薄膜

ZnO-MgO 混合薄膜の膜厚は 280 nm, x_{mg} は MOD 材料の混合比 0, 0.020, 0.062, および 0.16 に対して, 0, 0.014,

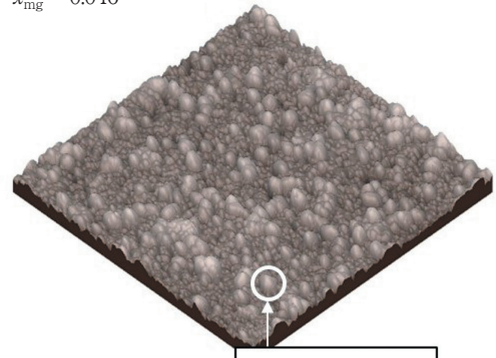
(a) $x_{mg} = 0$



(b) $x_{mg} = 0.014$



(c) $x_{mg} = 0.046$



(d) $x_{mg} = 0.098$

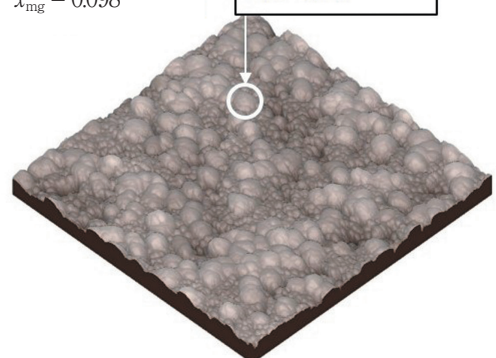


図5 ZnO-MgO 混合薄膜の表面形態 (1.5 μm × 1.5 μm): (a) $x_{mg} = 0$, (b) $x_{mg} = 0.014$, (c) $x_{mg} = 0.046$, (d) $x_{mg} = 0.098$.

0.046, および 0.098 であった. ZnO-MgO の表面形態を図 5 に示す. $x_{\text{mg}} = 0.014$ (図 5 b) で結晶粒が集まりはじめ, $x_{\text{mg}} = 0.046$ (図 5 c), $x_{\text{mg}} = 0.098$ (図 5 d) で結晶粒径が増加していることがわかる.

E_g は式 1 の Tauc プロットを用いて導出した (図 6). ここで, ZnO は直接遷移型の半導体なので⁸⁾, $n = 1/2$ とした. $x_{\text{mg}} = 0, 0.014, 0.046, 0.098$ に対して, $E_g = 3.28, 3.29, 3.30, 3.34$ eV である. E_g は x_{mg} の増加と共に, 高エネルギー側にシフトした. 一方, ZnO の E_g の理論値は 3.37 eV だが¹⁷⁾, MOD 法で成長した ZnO 薄膜 ($x_{\text{mg}} = 0$) の E_g は 3.28 eV であった. このシフトは, $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 同様, MOD 法で成長した薄膜の低い膜密度に起因すると考えられる¹⁴⁾.

ZnO-MgO 混合薄膜が ZnMgO 混晶を形成している場合, E_g は混晶の組成比 x に次式のように依存する.

$$E_g(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}) = (1-x)E_g(\text{ZnO}) + xE_g(\text{MgO}) + B_{\text{ZnMgO}}x(1-x) \quad (3)$$

ここで, ZnO, および MgO の E_g は, それぞれ $E_g(\text{ZnO})$, $E_g(\text{MgO})$ と記述している. 線形関係との不一致を示す項の係数, B_{ZnMgO} は ZnMgO のボーイングパラメータであ

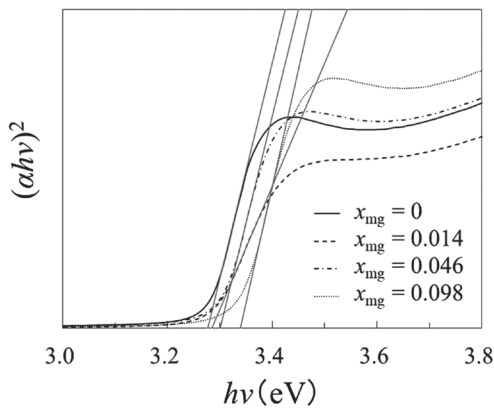


図 6 ZnO-MgO 混合薄膜の Tauc プロット.

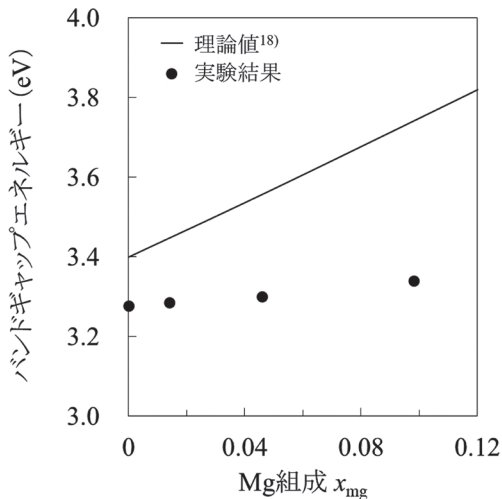


図 7 バンドギャップエネルギーの Mg 組成 x_{mg} 依存性 (—: 理論値¹⁸⁾, ●: 実験結果).

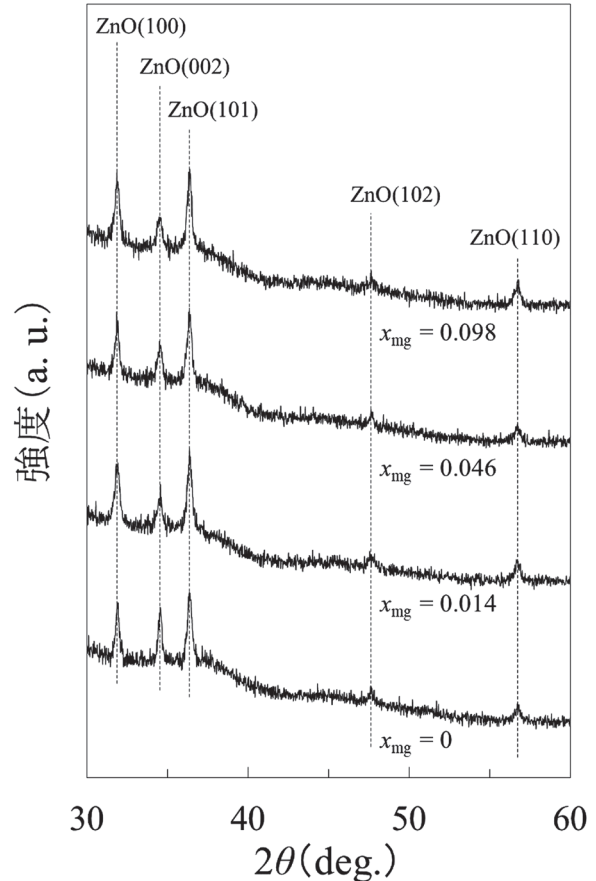


図 8 ZnO-MgO 混合薄膜の XRD パターン.

る. 図 7 は E_g の x_{mg} 依存性の理論値¹⁸⁾ と実験結果の比較である. x_{mg} の変化に対する E_g の変化は, 理論値と比較して著しく小さい. また, 格子定数は混晶組成比 x に従って線形に変化するが (Vegard 則), XRD パターンの ZnO に由来する回折ピークはシフトしなかった (図 8). これらの結果は, ZnO-MgO 混合薄膜中の Mg が, Zn サイトをほとんど置換していないことを示唆している.

3.3 混合薄膜中の添加物の挙動

$\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 混合薄膜, ZnO-MgO 混合薄膜の成長において, x_{nb} , x_{mg} の増加と共に, 結晶粒径が増加した. Nb_2O_5 , MgO に由来する吸収スペクトルの変化 (図 3, 図 6), MgO に由来する回折ピーク (図 8) は現れていないことから, 混合薄膜中の Nb, Mg は粒界に偏析している可能性がある. 粒界に偏析した不純物が, 金属の特性に様々な影響を与えることは古くから知られている¹⁹⁾. 半導体材料において, Kitahara らは連続発振レーザー横方向結晶化法による $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ の成長を行い, Si の横方向成長が Ge の粒界偏析で促進されることを示した²⁰⁾. 結晶の固相成長の駆動力として, 歪エネルギー, 粒界エネルギーが挙げられる. $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 混合薄膜, ZnO-MgO 混合薄膜の結晶粒径の変化は, TiO_2 の粒界に偏析した Nb, ZnO の粒界に偏析した Mg が, 固相成長の駆動力に作用した結果と考えられる.

4. ま と め

TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜, ZnO-MgO 混合薄膜を MOD 法で成長させた。結果として, Nb, Mg は粒界に偏析し, TiO₂, ZnO の結晶成長の促進に寄与した。粒界に偏析した不純物が, 結晶成長の活性剤として作用することを示した本結晶成長技術は, 薄膜の低温製造技術の開発に繋がる可能性がある。

謝 辞

考察の一部において貴重なご意見をいただいた, 島根大学名誉教授 北原邦紀先生, 本実験における器具の取り扱いなどに的確な助言をいただいた, 島根大学医学部 藤原純子先生に心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) Nishimoto, N.; Yoshino, K.; Fujihara, J. Growth of TiO₂-Nb₂O₅ mixed thin films by metal-organic decomposition. *International Journal of Modern Physics B*. 2015, vol. 29, p.1550215.
- 2) Nishimoto, N.; Yoshino, K.; Fujihara, J.; Kitahara, K. Evaluation of ZnO-MgO Mixed Thin Films Grown by Metal-Organic Decomposition. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2015, vol. 13, p.185-189.
- 3) 河原正美. MOD (金属有機化合物分解) による薄膜形成技術. *電子材料*. 2008, 5月号別冊. p.159-163.
- 4) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972, vol. 238, p.37-38.
- 5) Gupta, T.K. Application of Zinc Oxide Varistors. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990, vol. 73, p.1817-1840.
- 6) Furubayashi, Y.; Hitosugi, T.; Yamamoto, Y.; Inaba, K.; Kinoda, G.; Hirose, Y.; Shimada, T.; Hasegawa, T. A transparent metal: Nb-doped anatase TiO₂. *Applied Physics Letters*. 2005, vol. 86, p.252101.
- 7) Nishimoto, N.; Yamamae, T.; Kaku, T.; Matsuo, Y.; Senthilkumar, K.; Senthilkumar, O.; Okamoto, J.; Yamada, Y.; Kubo, S.; Fujita, Y. Growth of Ga-doped ZnO by MOVPE using diisopropylzinc and tertiary-butanol. *Journal of Crystal Growth*. 2008, vol. 310, p.5003-5006.
- 8) Tsukazaki, A.; Kubota, M.; Ohtomo, A.; Onuma, T.; Ohtani, K.; Ohno, H.; Chichibu, S.F.; Kawasaki, M. Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2005, vol. 44, p.L643-L645.
- 9) Shishiyanu, S.T.; Shishiyanu, T.S.; Lupan, O.I. Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 2005, vol. 107, p.379-386.
- 10) Tanaka, H.; Fujiata, S.; Fujita, S. Fabrication of wide-band-gap Mg_xZn_{1-x}O quasi-ternary alloys by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2005, vol. 86, p.192911.
- 11) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi B*. 1966, vol. 15, p.627-637.
- 12) Mo, S.-D.; Ching, W.Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*. 1995, vol. 51, p.13023.
- 13) Sankapal, B.R.; Lux-Steiner, M.C.; Ennaoui, A. Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films. *Applied Surface Science*. 2005, vol. 239, p.165-170.
- 14) Liu, W.; Liu, Z.; Yan, F.; Tan, T. Influence of RF power on the structure and optical properties of sputtered hafnium dioxide thin films. *Physica B*. 2010, vol. 405, p.1108-1112.
- 15) Shukla, R.K.; Srivastava, A.; Srivastava, A.; Dubey, K.C. Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Crystal Growth*. 2006, vol. 294, p.427-431.
- 16) Frank, G.; Kauer, E.; Köstlin, H. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors. *Thin Solid Films*. 1981, vol. 77, p.107-118.
- 17) Kong, Y.C.; Yu, D.P.; Zhang, B.; Fang, W.; Feng, S.Q. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Applied Physics Letters*. 2001, vol. 78, p.407.
- 18) Shi, H.-L.; Duan, Y. Band-gap bowing and p-type doping of (Zn, Mg, Be) O wide-gap semiconductor alloys: a first principles study. *The European Physical Journal B*. 2008, vol. 66, p.439-444.
- 19) 新居和嘉, 吉原一紘. Fe (100) 面上へのイオウの偏析と2次元化合物の析出. *日本金属学会誌*. 1980, vol. 44, p.100-106.
- 20) Kitahara, K.; Hirose, K.; Suzuki, J.; Kondo, K.; Hara, A. Growth of Quasi-Single-Crystal Silicon-Germanium Thin Films on Glass Substrates by Continuous Wave Laser Lateral Crystallization. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011, vol. 50, p.115501.