

北海道大学工学部 °野村慶一 牧野英司 池田正幸

1. はじめに

光CVD法は、紫外線の持つ高い光エネルギーを利用して、原料ガス分子の内部自由度を直接励起し光分解を行わせ、並進運動の増加なしに低温で成膜する方法である。

本研究では、光CVD法によって機能性セラミックス薄膜である酸化すず薄膜を合成することを目的とする。また、光照射の効果、基板温度などが膜の成長速度や膜質に及ぼす影響を評価した。

2. 実験装置および方法

本研究で使用した光CVD装置の概略を図1に示す。光源には、200nm付近にピークを持つ重水素ランプ（浜松ホトニクス製 L1626、30W）を使用した。基板は、n型Si（10×10mm）を使用した。10分間アセトン中で超音波洗浄をしたのち、合成石英ガラス窓を通して光が直接当たるよう試料台上に配置した。

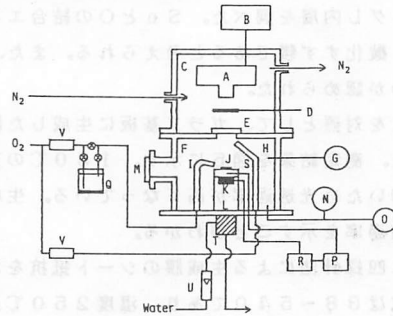
反応室を、 1×10^{-2} torr台まで排気後、パージガスO₂を流しながら基板を加熱した。所定の温度に到達後、キャリアガスO₂により原料SnCl₄を導入し、反応を開始した。

生成膜の評価は、SEM観察、ESCA分析により行った。また、膜厚は、試料の半分をマスクして断面をつけ、表面あらさ測定器で測定した。

3. 実験結果及び考察

図2に生成膜のSEM写真を示す。光CVDの方が、熱CVDで生成した膜より小さい粒子で形成されていることがわかる。これは、光照射によって熱CVDよりも原料ガスの活性化された割合が高くなり、膜形成のための核の生成密度が高くなるため、粒径が小さくなると考えられる。

図3は、光を照射したとき（光CVD）と、照射しなかったとき（熱CVD）の基板温度と膜の成長速度を示したアレニウスプロットである。光CVDでは、200°C付近を境にして見かけ上の活性化エネルギー



- A. Deuterium lamp(D₂ lamp)
- B. D₂ lamp power supply
- C. lamp power supply
- D. shutter
- E. synthetic quartz glass
- F. chamber
- G. diaphragm gauge
- H. purge gas inner tube
- I. source gas inner tube
- J. substrate
- K. heater
- L. sample stage
- M. window
- N. Geissler tube
- O. rotary pump
- P. temperature controller
- Q. tin tetrachloride
- R. SCR unit
- S. thermo couple
- T. water cooler
- U. flow meter
- V. mass flow controller

図1 実験装置図

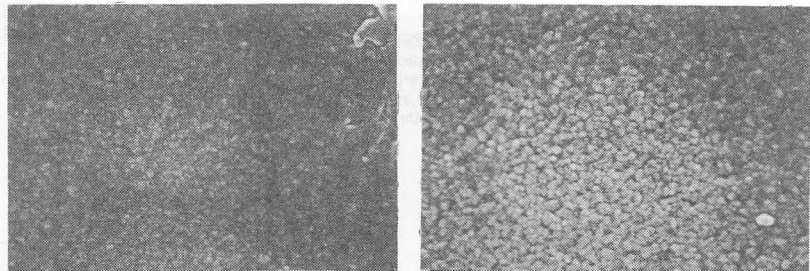


photo-CVD		thermal-CVD	
film thickness	630nm	film thickness	140nm
time	3hr	time	1hr
purge gas	200ml/min	purge gas	200ml/min
carrier gas	10ml/min	carrier gas	10ml/min
substrate temp.	350°C	substrate temp.	350°C
source temp.	10°C	source temp.	10°C
pressure	6.7×10^3 Pa	pressure	6.7×10^3 Pa

図2 生成膜の表面SEM写真

が、1.6 Kcal/molから、11.4 Kcal/molに変化していることから、この付近で反応のメカニズムが変化していると推定される。また、熱CVDでは、見かけ上の活性化エネルギーは、10.0 Kcal/molであり、250℃以下では成膜しない。以上の結果から、200℃以下では光の効果によってのみ成膜していると考えられる。250℃以上では、どちらの場合も、大部分は熱の効果によって成膜し、光を照射すると光の効果がプラスされて成長速度が増加すると考えられる。

図4にESCAの結果を示す。この試料は、表面をArでスパッタリングし内層を調べた。SnとOの結合エネルギーから生成膜は、酸化すず膜であると考えられる。また、Clが、混入しているのが認められた。

ガラスを対照として、ガラス基板に生成した膜の光透過率を測定した。測定結果を図5に示す。150℃の方が350℃よりも膜厚が薄いため光透過率が高くなっている。生成膜は可視域において高い透過率を示すことがわかる。

図6に四探針法による生成膜のシート抵抗を示す。Si基板のシート抵抗は38~54Ωであり、温度250℃以下では膜が薄いため基板の影響がでていていると考えられる。300℃以上では、膜が厚くなるため、膜自身のシート抵抗が測定され、温度上昇と共にシート抵抗は減少し、また、光CVDの方が熱CVDより高い値を示している。酸化すず膜の電気伝導は、酸素空孔によるもの、不純物として混入したClがドナーとして働くなどが考えられる。

光CVDで生成された膜は、熱CVDよりも粒径が小さいため、粒界での電子の散乱が多くシート抵抗が高くなると考えられる。また、基板温度300℃以上では、温度の上昇とともにシート抵抗が減少している。その理由の一つとして温度の上昇によるアニール効果のため欠陥密度が減少し、電子の散乱が減少することが考えられる。

4. まとめ

1. 光照射により、低温領域(200℃以下)において酸化すず膜の合成が可能である。
2. 光CVD法では、熱CVD法に比べて粒径が小さく、シート抵抗は高い。

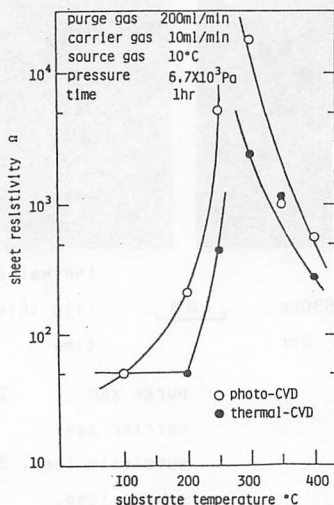


図6 生成膜のシート抵抗

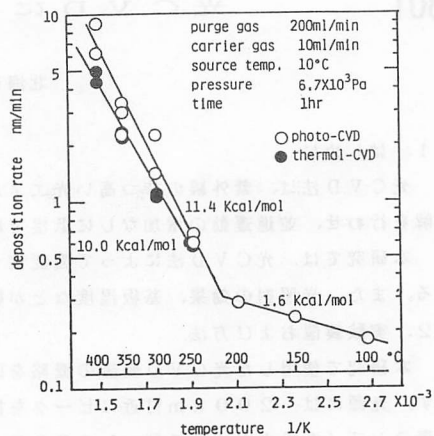


図3 基板温度と膜の成長速度

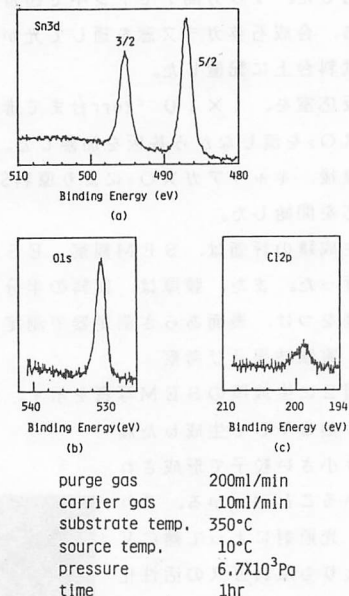


図4 ESCAスペクトル

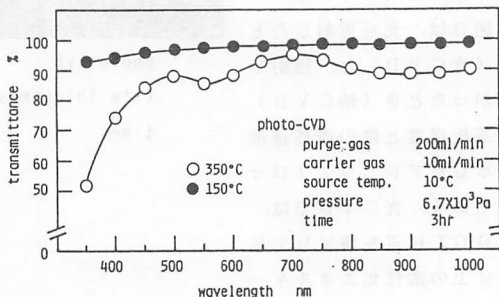


図5 生成膜の光透過率