# ミスト CVD 法における ZnS 薄膜の成長機構

## Growth Mechanism of Zinc Sulfide Films by Mist Chemical Vapor Deposition

和歌山大学システム工　山崎 佑一郎, ○ 宇野 和行, 田中 一郎
Systems Engineering, Wakayama Univ., Y. Yamasaki, K. Uno and Ichiro Tanaka
E-mail: kuno@sys.wakayama-u.ac.jp, s143057@center.wakayama-u.ac.jp

**【はじめに】**硫化亜鉛 (ZnS) は禁制帯幅が約 3.7eV と大きく、酸化亜鉛 (ZnO) と同様、透明な半導体である。p/n 型の導電性制御について既報であり、その格子定数は Si や GaP と近いこともあり、酸化亜鉛 (ZnO) との異種接合構造によるデバイス作製に期待がもてる材料である。

ミスト CVD 法は、溶液原料を超音波でドライミスト化して結晶成長する手法である [1] が、我々はこれまで、VI 族源にチオ尿素を用いることで、ZnS の成膜が可能であることを示してきた。[2-3] ミスト CVD 法による ZnS 成長では、原料に酢酸亜鉛や硫酸亜鉛を用いた時には成膜できず、塩化亜鉛を用いた時に成膜が可能であることが分かっている。今回我々は、原料溶液中の塩素イオンの濃度と ZnS の成膜量を調べることで、ミスト CVD 法における ZnS 成長の化学的な反応機構について実験的考察を行ったので報告する。一方、ミスト CVD 法の物理的な成長機構を検討するために、II 族源と VI 族源を個別供給してミスト CVD 成長した実験結果についても報告する。

**【実験方法】**Cl イオン濃度依存性の検討には、溶媒に水:MeOH=1:4 混合物を用い、原料には 0.003 M の塩化亜鉛、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛、およびチオ尿素を用いた。これらの水溶液に、塩酸を加え、Cl イオン濃度依存性と成膜量を評価した。II/VI 族源の個別供給の検討には、0.02 M の塩化亜鉛と 0.02 M のチオ尿素を個別にミスト化し、配管の途中でミストを合流させる構成で成膜量を評価した。これらの検討では、基板に無アルカリガラスを用い、成長温度を 500-600°C、成長時間を 20 分間とした。

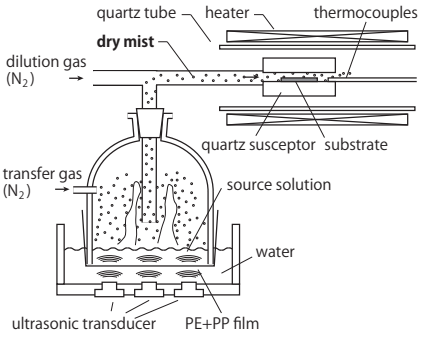


図 1: 成長装置の構成

**【結果と考察】**Cl イオン濃度と成膜厚さの関係を図 2 に示した。酢酸亜鉛を原料に用いても、Cl イオンを添加することで ZnS が成長することが認められ、$[Zn^{2+}]$ と $[Cl^{-1}]$ 比が塩化亜鉛のときと同じ 1:2 になると、ほぼ同じ成膜量が得られた。他方、硫酸亜鉛を用いた時は塩酸を同程度加えても成膜が実現できなかった。以上から、水溶液中の亜鉛イオンがクロロ錯体になっていることが ZnS のミスト CVD 成長には必要であることが分かる。硫酸亜鉛水溶液のときに成膜しなかったのは、塩素添加によってもクロロ錯体を形成できず、硫酸亜鉛錯体では ZnS が形成されないことを示している。

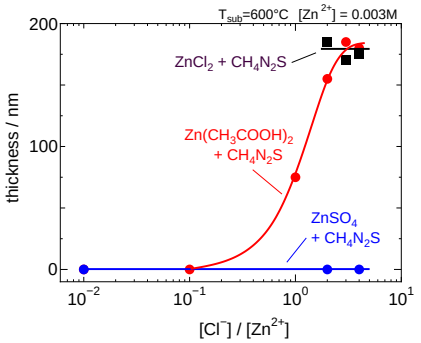


図 2: 塩素イオン添加と成膜量依存性

Zn イオンと S イオンを個別供給した成長を行ったところ、混合供給したときとほぼ同じ成膜量が得られた。ドライミストが衝突によって合体していなければ、個別供給した場合には成膜しないか、極端に成膜量が減少するはずである。この結果は、ミストが気化してから成長に寄与するモデル (図 3 右) が有力であることを示唆する結果である。

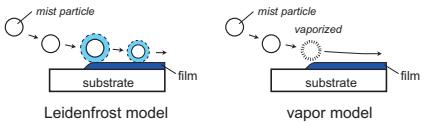


図 3: ミスト CVD 法の物理的成長機構モデル

**【謝辞】**本研究の一部は、和歌山大学独創的研究支援プロジェクトから支援を受けた。

**【参考文献】**[1] T.Kawaharamura, et al., Jpn.J.Appl.Phys. **47** (2008) 4669
[2] 宇野ら, 2014 年春季応物, 18p-PG5-2. [3] 山崎ら, 2014 年秋季応物, 17p-A12-6.

© 2015年 応用物理学会