

ミスト CVD 法による硫化亜鉛薄膜の形成と評価

Evaluation of Zinc Sulfide Films Formed
by Mist Chemical Vapor Deposition熊本大院自然科学¹, 熊本先端機構², 熊本産技³, 熊本有機薄膜⁴○沖田 晃史¹, 皆見 憲亮¹, 寺屋さとみ¹, 永岡昭二^{3,4}, 谷田部 然治², 中村 有水^{1,4}Kumamoto Univ.GSST¹, Kumamoto Univ.POIE², Kumamoto IRI³, Phoenix⁴○K.Okita¹, K.Minami¹, S.Teraya¹, S.Nagaoka^{3,4}, Z.Yatabe², Y.Nakamura^{1,4}

1.はじめに

硫化亜鉛(ZnS)は資源が豊富で安価な半導体である。また禁制帯幅がウルツ鉱構造(WZ)では約 3.8eV、閃亜鉛鉱構造(ZB)では約 3.54eV と大きく、励起子束縛エネルギーが約 37meV と大きいことなどから、室温で可視から紫外域で動作する発光デバイスの材料として期待されている。

我々の研究室では、ミスト CVD 法によって作製した酸化亜鉛(ZnO)に硫黄を添加し、禁制帯幅を制御することで青色発光を得るための研究を行ってきた[1,2]。その際、ある条件で ZnO と ZnS の相分離が確認され、このことからミスト CVD 法によって ZnS が作製できることが分かった。

そこで本研究の最終目標は、ミスト CVD 法によって形成した ZnS[3]を用いて青色 LED を作製し、材料・作製コストの低価格化を実現することである。そのためには、単結晶 ZnS の作製が必須であるため、本研究ではミスト CVD 法を用いて ZnS の結晶性を向上させることを目的としている。

2.実験方法

ZnS 薄膜はミスト CVD 法を用いて作製した。原料溶液には亜鉛(Zn)源として 0.1mol/L の塩化亜鉛水溶液、硫黄(S)源としてチオ尿素の粉末を純水に溶かしたものを用意し、それらを混ぜた混合溶液を用いた。このチオ尿素水溶液の濃度を変化させることで、溶液中における Zn と S のモル比(溶液モル比)を 40~70%で変化させ、溶液モル比依存性を調査した。また最適な溶液モル比において、成膜温度を 450~650°Cで変化させ、成膜温度依存性を調査した。すべての実験において、基板には m 面サファイアを用い、成膜時間は 30min、キャリアガスは窒素、流量は 8L/min とした。

3.実験結果と考察

図 1 に溶液モル比 40~70%の試料の XRD 測定結果を示す。溶液モル比 40%の試料では ZnO のピークが確認されたことから、ZnS と ZnO に相分離していることがわかる。一方溶液モル比 50~70%の試料では ZnS のみのピークが確認された。よって溶液モル比を 50~70%の中間の 60%に固定し、成膜温度依存性を調査した。

図 2 に成膜温度 450~650°Cで形成した試料の XRD 測定結果を示す。成膜温度 450,500°C

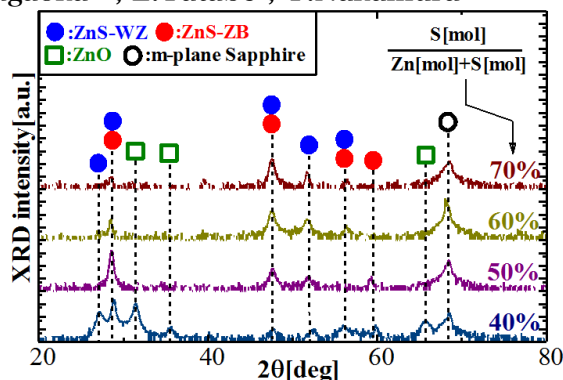


図 1 XRD 測定結果(溶液モル比依存性)

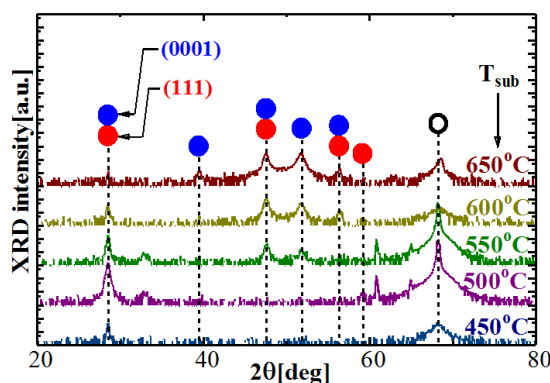


図 2 XRD 測定結果(成膜温度依存性)

の試料においては ZnS-ZB(111)面の単一ピークが確認でき、基板に垂直な方向に対しては単一方位に配向していることが確認できた。しかし成膜温度 450°Cの試料膜厚は平均 100nm 以下と非常に薄いため、成膜温度 500°Cが最適条件と見なされる。なお、成膜温度 550~650°Cの試料においては ZnS の様々なピークが確認され、多結晶となっている。

4.結論

ミスト CVD 法を用いて ZnS の結晶性を向上させるために、溶液モル比と成膜温度を変化させ ZnS の最適条件を調査した。その結果、溶液モル比 60%、成膜温度 500°Cの試料において、基板に垂直な方向に対して ZnS-ZB(111)面が単一方位に配向していることが確認できた。

5.参考文献

- [1] H. Tanoue, et al, Applied Physics Express 8, 125502 (2015)
- [2] 里, 応物秋季学術講演会, 2015 年, 14a-1B-6
- [3] Y. Yamasaki, et al, Journal of the Society of Material Science, Japan, 64, 9, 707-710 (2015)