酢酸亜鉛を原料とする ZnO の LPCVD における圧力効果[†]

鄭 相鐵*・今石宣之

九州大学 機能物質科学研究所[†]

朴 興喆

全南大学 工科大学 工業化学科[‡]

水平管型ホットウォール CVD 反応器を用い、種々の操作圧力下で、酢酸亜鉛を原料とした ZnO 薄膜を合成し、膜性状に及ぼす操作変数の影響を検討した。マイクロトレンチ上の成膜形状と管軸方向の成膜速度分布を、マイクロおよびマクロな数値シミュレーションにもとづいて検討した。実験結果から CVD 機構が圧力によって変化することが示唆された。実験結果を説明するためのモデルが提案された。モデルから、高圧力下では、APCVD に関する前報で示したと同様に、酢酸亜鉛から直接表面反応を経て ZnO 膜が形成されることが示された。低圧下では気相反応で活性種が生成され、それが管壁へ拡散し、速い表面反応を経て成膜される。中間圧では、気相中の活性種が窒素などによって失活されるとモデル化できることを示した。10 ~ 300 Torr の中間圧力域では、これら 2 つの反応経路が共存するが、活性な中間体は窒素分子との衝突で失活される。活性中間体から原料に戻る逆気相反応速度が窒素濃度の 3 乗に比例すると仮定することで、実験結果を、完全ではないが、ほぼ説明できた。

緒 言

酢酸亜鉛($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)を原料とする熱 CVD 法によって ZnO 薄膜を作製できることが丸山ら⁴⁾、朴ら⁵⁾によって報告されている。著者らは前報³⁾において、酢酸亜鉛を原料として水平管型ホットウォール CVD 装置を用いた ZnO 薄膜形成実験を行い、膜形状の観察や構造の解析を行った。また、得られた管内の成膜速度分布と数値シミュレーションによって CVD 反応解析を行い低温域(673 K 以下)での表面反応速度定数を決定した。なお酸化亜鉛(ZnO)の場合、C 軸配向性薄膜が光導波路や表面弾性波素子として有用である。しかし常圧 CVD の場合、高温で育成した ZnO 膜は C 軸配向性が強く、熱処理をしても安定しているが低温で成長した膜は熱処理によって C 軸配向性が消える事が観察された。熱処理に対しても安定な C 軸配向膜を形成するためには高温下で CVD 操作を行う必要が有る。しかし高温域では粉

が発生し、成膜速度が低下する問題が生じ、高温下の CVD 機構の検討は困難であった。そこで今回は、粉の発生を低減できると予測される、減圧 CVD 操作により成膜を行い、広範囲の CVD 機構の検討を行うことを試みた。本研究では酢酸亜鉛を原料として、水平管型ホットウォール CVD 装置を用いた ZnO 薄膜形成実験を大気圧以下の広範な操作圧下で実施し、膜形状の観察や、構造の解析を行った。

実験結果から、操作圧力によって CVD 反応機構が変化することが示唆された。マイクロトレンチ法、および反応管全体の成膜速度分布に対する数値シミュレーションを用いてモデル解析を行った結果、ZnO 膜の生成経路として、気相反応によって生じる活性中間体から表面反応を経る場合と、原料から直接表面反応を経る場合、の 2 系統を提示した。低圧では活性中間体を経る経路が主経路であるが、操作圧の増加とともに、気相中での逆反応によって活性中間体は失活し、原料から直接成膜する経路が支配的となる、と解釈することで実験結果がほぼ説明できる。気相内での逆反応を含む CVD 反応機構はあまり報告されていないが、本 CVD 系の成膜速度の圧力依存性を説明するための第 1 近似としてここに報告する。

† 1994 年 7 月 27 日受理; 化学工学会 26 回秋季大会 (京都, 1993 年 9 月 30 日) にて一部発表

†† 〒816 春日市春日公園 6-1

††† 〒500 韓国光州直轄市龍鳳洞 300

* 九州大学 総合理工学研究科

1. 実験装置および実験法

本実験に使用した水平管型ホットウォールCVD装置の構造および基本的操作法は秋山ら²⁾と同様である。ここには反応管壁温度分布形状のみをFig. 1に示す。以下の解析では反応管壁温度分布は操作圧力によって変化しないと考え、常にFig. 1の分布を使用した。装置全体を所定の成膜条件に設定し(反応温度573～873 K, 気化器温度443～463 K, N₂流量500～1000 sccm, 圧力5～760 Torr), 約2～5時間成膜を行った。本実験では粉の発生を防止するため, 原料供給速度を20～50 [mg/hr]と比較的低速供給とし, 酸素は供給せず窒素ガス雰囲気下での成膜実験を行った。マイクロレンチ上のステップカバレッジの実験, 管軸方向の成膜速度分布の測定法などについては, 前報と全く同様である。なお, 膜が形成される部分の石英管は内径13.6 mmおよび5.3 mmのものを使用した。実験の健全性はZnの物質収支によって検討した。すなわち各実験において蒸発量, 成膜量, 液体N₂トラップ捕収量, フィルター捕収量からZn量を算出し, 次式で定義した収率 ξ

$$\xi = \frac{[(\text{膜} + \text{液体N}_2\text{トラップ捕収物} + \text{フィルター捕収物}) \text{中のZn量}]/\text{蒸発Zn量} \times 100}{\text{Zn量}}$$

により物質収支を検討した。SEM, XRD等の機器を用い, 膜厚や表面・断面形状の観察, 結晶構造の同定を行った。

2. 実験結果

酢酸亜鉛を原料とし, N₂雰囲気下で反応温度673 Kで得られた成膜速度分布の操作圧力依存性をFig. 2中のヒストグラムで示す。図の縦軸は重量基準の成膜速度, 横軸は反応管入口からの距離を表わす。ヒストグラムの幅は石英短管1個分に相当する。図中の曲線は後に述べる計算結果である。高圧力下では成膜速度のピークは上流側に位置する。圧力が低下(760～200 Torr)すると, ピークの出現位置はあまり変化しないが, ピーク値は減少する。しかし, 200 Torr以下では, 圧力低下に連れて成膜速度が全体的に増大し, ZnO膜の総生成速度は増加する。しかし, ZnO膜の総生成速度は25～100 Torrで極大を示した後に再び減少する。圧力が低下するとピーク位置が下流側にシフトする傾向がみられる。200 Torr以下の低圧域での成膜速度分布形状は温度低下, 圧力低下によってピーク位置が下流側へと移動しており, DPM 錯体からのZrO₂膜のLPMOCVDの場合²⁾と同様, 気相反応が関与していることを示唆している。

Fig. 3に, 操作圧力が5 Torrの場合の成膜速度分布形状の温度依存性を示した。なお, 5 Torr, 高温での

Fig. 1 Temperature profiles in the LPCVD reactor

実験結果は, 上流部で大きなピークを示した後, 急激な減少を示している。常圧CVDの場合の類似の現象の原因は, 気相中で粉が発生し, 原料が枯渇するためであった。しかし, 5 Torr, 高温での成膜速度分布には, 反応管下流部の電気炉外の低温域に小さなピークが存在する。XRD測定結果から, この膜はZnOであることがわかった。また, 更に下流に析出した膜の成分は酢酸亜鉛である。したがって, 反応管下流部に至るまで原料は十分存在していたこととなり, 高温部分での析出速度の減少の原因は原料の枯渇ではなく, 高温面への析出速度が減少するためと考えられる。

反応温度673 Kで, 各圧力で成膜したZnO膜のX線回折パターンをFig. 4-a)に, 操作圧5 Torrで操作温度を変えた場合のZnO膜のX線回折パターンをFig. 4-b)に示す。圧力が低くなるとC軸(002)配向性が弱くなる傾向がみられる。しかし, 低圧でも高温(873 K)で析出された膜はC軸配向性が強くなる。なお低圧力で析出した膜は黒く着色している。この着色膜を純酸素雰囲気下773 Kで, 3時間アニールした。アニール前後の膜の重量変化をFig. 5に示した。アニールによって全ての膜は重量減少を示したが, 特に200 Torr以下で成膜した膜の重量減少量が著しい。上記のX線回折パターンやアニールによる重量減少の特性は操作温度, 圧力にそれぞれ強く依存するが, 均熱域内で作製される限り, 軸方向の位置依存性は見られなかった。

以上のように, 低圧下のZnOのCVD操作は, 常圧CVDに比べて成膜速度が増加するものの, 炭素残存量

Fig. 2 Effect of operating pressure on the growth rate distribution of ZnO film along the flow direction: (Reaction temperature: 673 K, Total gas flow rate: 1.0 SLM), histograms; experimental results, lines; results of each model

が多く、C軸配向性も弱いいため、実用性は乏しいと思われる。本CVD系では、安定でC軸配向性の良好なZnO膜を得るためには、300 Torr以上の圧力での高温成長が必要である。

3. 解析

3-1 膜として捕集される量(膜収率)の圧力依存性

成膜温度 673 K 及 623 K での Zn 換算の膜収率 ζ_i (反応管壁に析出した全ての ZnO 膜中の Zn 量/成膜期間中に蒸発した Zn 量)の操作圧力依存性を Fig. 6 に示す。図中の曲線は、原料の酢酸亜鉛から直接 ZnO を生じる表面反応が律速段階とみなし(モデル 1 とする)、気体の

全モル流量 N および原料の供給速度を一定に保った操作での膜収率 ζ_i の圧力依存性である。これらの計算に用いた Eq. (1)は、壁温一定とみなした近似計算式である。反応速度定数 k_{sa} としては、前報において常圧CVD で求めた Eq. (3)を用いた。

$$\zeta_i = \frac{2\pi r}{C_0 \bar{u} \pi r^2} \int_0^L J_A dx = 1 - \exp\left(-\frac{2k_{sa}L}{r\bar{u}}\right) \quad (1)$$

ただし、 $\bar{u}$ は平均流速で、操作圧力、温度によって変化する。

$$\bar{u} = \frac{NRP_0T}{2\pi r^2PT_0} \quad (2)$$

$$k_{sa} = 561 \cdot \exp(-63000/(R \cdot T)) \quad (3)$$

Fig. 3 Effect of temperature on the growth rate distribution of ZnO film: (pressure: 5 Torr, Total flow rate: 1 SLM) histograms; experimental results, lines; calculated results

実験結果は、760 ~ 300 Torr では圧力低下とともに膜収率が減少し、Eq. (1)による計算値と良く一致する。しかし操作圧が300 Torr 以下での実測値は、圧力低下に伴って ξ_r が増加する傾向を示した。前述のように、低圧での成膜には気相反応によって生じる活性種が関与していると推測されるが、その活性種からZnOが生成する表面反応の速度定数の値はEq. (1)とは異なるはずである。そこでまず、最も低圧である5 Torrにおける実験結果をもとに、低圧下のCVD機構の解析を試みた。

3.2 5 Torr でのCVD機構解析

前述の実験結果の傾向から、低圧下でのZnOのCVDが、 ZrO_2 のLPMOCVDと同様に、原料ガスA ($Zn(CH_3COO)_2$) が気相中で熱化学反応によって活性化反

a) grown at 673 K

b) grown at 5 Torr

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the ZnO film grown at $x=12.0$ cm under various conditions

Fig. 5 Effect of the operating pressure on the weight change by annealing in pure oxygen gas at 773 K for three hours

Fig. 6 Effect of the operating pressure on the film-yield. Dots: Experimental results. Line: Predicted by Eq. (1)

底中間体 B に変化し、中間体 B が基板上へ移動し、表面反応を経て固体を形成するとモデル化する (モデル 2)。すなわち、

既報の解析手法¹⁾を用いて、マイクロトレッチ上の膜厚形状のシミュレーションから表面反応速度定数 k_{sB} を求めた。Fig. 7 に、873 K、773 K および 673 K における膜の SEM 写真および対応するシミュレーション結果を示す。前報³⁾に示した常圧 CVD 時の状態に比して、ステップカバレージが悪化しており、反応性付着確率が大きいことが示唆される。

シミュレーションにおいては、活性な成膜種 B の分子量は酢酸亜鉛の分子量と等しいと仮定し、反応性付着確率 (η_B) を決定した。なお表面反応速度定数 (k_{sB}) と η_B とは、成膜種の分子速度 (v_B) を介して Eq. (5) で相関されるものとした。

$$k_{sB} = v_B \eta_B / 4 \quad (5)$$

ただし $v_B = \sqrt{8RT/\pi M}$ である。

Fig. 8 に、低圧 (5 Torr) での表面反応速度定数 (k_{sB}) と、前報で示した APCVD 時の表面反応速度定数 (k_{sA}) の温度依存性を示す。5 Torr における k_{sB} の Arrhenius プロットは、約 800 K、約 690 K を境に 3 本の直線で近似され、

高温域 ($T > 800\text{K}$) では

$$k_{sB} = 7.6 \times 10^{-6} \exp(134000/(R \cdot T)) \quad (6)$$

中間温度域 ($800 > T > 690\text{K}$) では

$$k_{sB} = 5.9 \times 10^{10} \exp(-138000/(R \cdot T)) \quad (7)$$

低温域 ($690 > T$) では

$$k_{sB} = 2.6 \times 10^4 \exp(-54600/(R \cdot T)) \quad (8)$$

と表現される。

Experiment

Calculation

a) 873K, $Kn=15.0$, b) 773K, $Kn=14.4$, c) 673K, $Kn=13.8$, $\eta=0.10$, $\eta=0.35$, $\eta=0.02$

Fig. 7 Observed and simulated step coverage on micro trench. (pressure: 5 Torr)

Fig. 8 Temperature dependency of the surface reaction rate constant and the mean molecular velocity of the intermediate B

5 Torr での表面反応速度定数 k_{sB} は、APCVD における表面反応速度定数 k_{sA} より数オーダー大きな値を示す。 k_{sA} 、 k_{sB} の値は温度上昇と共に増加するが、ともに、690 K 付近から急増する傾向を示す。 k_{sA} に関しては高温域の詳細を知ることはできなかったが、 k_{sB} は 773 K 以上の高温域で減少傾向を示すことが明らかになった。

Eqs. (6), (7), (8) で表わされる表面反応速度定数

Fig. 9 Effect of the operating pressure on the film yield. Experimental results are compared with the results of the macro simulation

と、5 Torr での管軸方向の成膜速度分布の実験結果を、既報²⁾のマクロシミュレーション手法によってフィッティングした。実験結果を最も良く表現する気相反応速度定数 k_{gA} は次式で表わされる。

$$k_{gA} = 8.1 \times 10^6 \exp(-81000/(R \cdot T)) \quad (9)$$

Eqs. (6)~(9) および N_2 の物性値、酢酸亜鉛の拡散係数を用いて算出した成膜速度分布を Fig. 3 中の実線で示す。実線は 723 K より低温での実験結果を良く再現しており、5 Torr での CVD 機構は Eq. (4) に示した反応モデル(モデル 2)で表すことができる。図中の、 $\bar{C}_A$ 、 $\bar{C}_B$ はモデルによる A、B 両成分の混合平均濃度である。

なお、マイクロトレンチ法で決定した表面反応速度定数 k_{sB} が高温域で減少する原因の一つとして、高温では中間体の表面吸着が困難になることが考えられる。しかし、 k_{sB} の減少を考慮したマクロシミュレーションによっても Fig. 3 中の 873 K、823 K の実験結果を説明できていないことから、高温成膜速度の減少の原因は、原料の枯渇や k_{sB} の負の活性化エネルギー以外にも存在するものと推測される。

3.3 中間圧力域での CVD 機構のモデル化

以上のことより、常圧 CVD はモデル 1 で、5 Torr

Fig. 10 Proposed CVD reaction mechanism for the ZnO film growth

ではモデル 2 で説明出来ることがわかった。全圧力範囲でモデル 2 が成立するならば、膜収率は Fig. 9 中の粗い破線で示す圧力依存性を呈する。しかし、このモデルでは中・高圧域の膜収率の実験結果を説明できない。中間圧力域での挙動を説明するため、気相反応により生成した活性な中間体 B が窒素ガスとの衝突によって原料 A に戻る逆反応を含む Fig. 10 に示したモデルについて検討する。このモデルは、常圧では逆反応が優勢となり活性中間体は気相内にほとんど存在せず、酢酸亜鉛から表面反応を経て直接成膜する Eq. (1) の機構となり、低圧では逆反応が進行せず活性中間体濃度が増し、Eq. (4) の機構となることが期待される。この反応で逆気相反応の反応速度は窒素ガス濃度 C_{N_2} (全圧に比例する) の n 乗に比例すると想定し、マクロシミュレーションの基礎方程式(反応拡散方程式)中の反応項に対して次式を使用する。

$$r_{GA} = -k_{gA} C_A + k_{gB} C_B C_{N_2}^n \quad (10)$$

$$r_{GB} = +k_{gA} C_A - k_{gB} C_B C_{N_2}^n \quad (11)$$

なお、 $n=1, 2, 3$ に対応して、モデル 3、モデル 4、モデル 5 と呼ぶこととする。

成膜温度 623 K および 673 K における、各圧力での成膜速度分布形状をもとに、気相内逆反応速度定数 k_{gB} および C_{N_2} にかかる指数 n をフィッティングパラメータとして最適化を行なった。実験結果との誤差の自乗和が最小になるパラメータの値を、モデル 1、2 の速度パラメータも含めて、Table 1 に示す。これらの最適化されたパラメータとマクロシミュレーションプログラムを用いた、各モデルによる膜収率の圧力依存性を Fig. 9 に示した。Fig. 9 に示した計算値は、管軸方向の温度分布を考慮に入れた点で、Fig. 6 の簡易計算と異なっている。また、各モデルによる成膜速度分布を Fig. 2 中の曲線で示した。気相内逆反応を考慮に入れた場合、 $n=3$ (モデル 5) で膜収率、成膜速度分布をほぼ定量的に表現できる事が分かった。Table 1 から、この逆反応速度の温度依存性は小さいことが推察される。しかし本

Table 1 Gas-phase and surface reaction rate parameters

Model	k_{GA}		k_{GB}		k_{SA}		k_{SB}	
	k_G^*	E_0	k_G^*	E_0	k_s^*	E_0	k_s^*	E_0
model 1	—	—	—	—	5.6×10^2	6.3×10^4	—	—
model 2	8.1×10^8	8.1×10^4	—	—	—	—	Eqs. (6), (7), (8)	
model 3	8.1×10^8	8.1×10^4	8.4×10^5	1.0×10^2	5.6×10^2	6.3×10^4	Eqs. (6), (7), (8)	
model 4	8.1×10^8	8.1×10^4	3.3×10^8	1.0×10^4	5.6×10^2	6.3×10^4	Eqs. (6), (7), (8)	
model 5	8.1×10^8	8.1×10^4	8.5×10^8	-6.2×10^3	5.6×10^2	6.3×10^4	Eqs. (6), (7), (8)	

$$k_G = k_G^* \cdot \exp(-E_0/RT), k_s = k_s^* \cdot \exp(E_0/RT)$$

報のモデルは極めて単純化されており、Fig. 2 中の 50 Torr および 25 Torr での成膜速度分布が実測値と若干異なる傾向を示すという問題点も残されており、CVD 機構の細部まで記述するには不十分である。将来、酢酸亜鉛を原料とする熱 CVD による ZnO 薄膜を、低圧下で高速成膜する必要が生じた場合には、この興味ある圧力依存性をさらに詳細に解明する必要があるだろう。

これらの結果より、本 CVD 系では、温度と圧力によって少なくとも 2 系統以上の CVD 反応機構が競合して発生していることが確認できた。

結 言

酢酸亜鉛を用いた減圧 CVD による ZnO 薄膜の合成を行い、膜性状に及ぼす操作変数の影響を検討した。また、微細凹凸面上の成膜形状と反応管全域での成膜速度分布の数値シミュレーションから、CVD 反応機構および速度パラメータの推定を行い以下の知見を得た。

- 1) 低圧下で形成された膜は、炭素残存量が多く、C 軸配向性も弱いいため、実用性は乏しいと思われる。本 CVD 系では安定で C 軸配向性の良好な ZnO 膜を得るためには 300 Torr 以上の圧力で高温成長が必要である。
- 2) 酢酸亜鉛を原料とする ZnO 薄膜 CVD は常圧域と低圧域とで反応機構が変化する。
- 3) 300 Torr 以上の圧力では酢酸亜鉛から直接表面反応を経て成膜される。しかし、低圧(5 Torr)では、気相中で生じる活性な中間体が表面反応を経て成膜する。マイクロレンチ法によって得られた表面反応速度定数は、常圧 CVD における酢酸亜鉛の表面反応速度定数より著しく大きな値を持ち、その活性化エネルギーは操作温度によって複雑に変化する。800 K 以上の温度では負の活性化エネルギーを示す。
- 4) 5 Torr~300 Torr の範囲で、反応機構が漸次変化する。活性な中間体が原料に戻る気相内逆反応を含む反応モデルを提案し、逆反応の速度が窒素ガス濃度の 3 乗に比例するとみなすモデルでほぼ説明出来ることが分かった。

〔謝辞〕 本研究の一部は文部省科学研究費重点領域研究「ミクロ伝熱」の助成を受けて行なった。ここに付記して謝意を表します。

Nomenclature

C_i	=concentration of species i	[mol/m ³]
ΔE	=activation energy	[kJ/mol]
J	=growth rate	[kg/(m ² ·s)]
k_G	=gas-phase reaction rate constant	[1/s]
k_G^*	=frequency factor	[-]
k_s	=surface reaction rate constant	[m/s]
L	=axial distance	[m]
M	=molecular weight	[kg/mol]
N	=molar flow rate	[mol/s]
P	=pressure	[Torr]
Q	=total volumetric flow rate	[m ³ /s]
R	=gas constant	[J/K·mol]
r	=radial distance	[m]
r_G	=gas-phase reaction rate	[mol/m ³ ·s]
r_s	=surface reaction rate	[mol/m ² ·s]
T	=temperature	[K]
u	=average axial velocity	[m/s]
v	=mean molecular velocity	[m/s]
x	=axial distance	[m]
ζ	=yield of film and collected materials	[%]
η	=reactive sticking coefficient	[-]

<Subscripts>

A	=species A
B	=species B
f	=film
0	=standard state

Literature cited

- 1) Akiyama, Y. and N. Imaishi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 212-218 (1992)

- 2) Akiyama, Y., K. Nakano, T. Sato and N. Imaishi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 840–848 (1992)
- 3) Jung, S. C., N. Imaishi and H.C. Park: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, (1994)
- 4) Maruyama, T. and J. Shionoya: *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 170–172 (1992)
- 5) Park, H. C., H. Moon and S. C. Jung: *Hwahak Konghak*, **29**, 526–533 (1991)

Effect of Operating Pressure on ZnO LPCVD from Zinc Acetate

Sang-Chul Jung* and Nobuyuki Imaishi

Institute of Advanced Material Study,
Kyushu University, Kasuga 816

Heung-Chul Park

Dept. of Chem. Tech., Chonnam Univ.,
300 Yangbong-Dong, Kwangju, Korea

Key Words: ZnO, LPCVD, Zinc Acetate, Numerical Simulation, Gas-phase Reaction, Surface Reaction,

ZnO thin films were prepared from zinc acetate using a horizontal tube hot-wall CVD reactor under various pressure and the dependency of film characteristics on operating conditions was studied. The profile of the thin film grown on microscale trenches and the macroscopic growth rate distribution along the reactor were studied by micro/macro numerical simulations.

The experimental results indicate that the CVD reaction mechanism changes with operating pressure. A model was proposed to explain the experimental results. The model reveals that, at higher pressures, ZnO film is formed directly from zinc acetate through the slow surface reaction, as was pointed out in our previous paper APCVD. At low pressure, an active species is formed in the gas phase via a gas-phase reaction, diffuses to the reactor wall and deposits ZnO film via a fast surface reaction. At intermediate pressure (10–300 Torr), these two reaction paths coexist but the active intermediate is deactivated through molecular collisions with nitrogen. The experimental results are best, but not perfectly, explained by assuming the rate of the reverse reaction is proportional to $C_{N_2}^3$, where C_{N_2} is concentration of nitrogen.

* Interdisciplinary Graduate School of Eng. Sci., Kyushu University