

高輝度光ビームによる薄膜形成技術に関する研究

レーザー誘起光化学反応を用いた選択薄膜成長技術の開発

有機金属原料および 族元素水素化物原料の光化学反応過程に関する研究

雇用研究員 (財)ふくい産業支援センター 山本嵩勇(福井大学 兼業研究員)

共同研究員 福井大学 橋本明弘

共同研究員 福井高専 高山勝己

[研究の概要]

NH₃のレーザー誘起光分解反応を利用した窒化物の低温薄膜成長技術の開発を目的として研究を進め、下記の成果を得た。

- ・ ArF エキシマレーザー誘起低温薄膜成長技術および装置を開発した。
- ・ 低温成長 InNO_x膜が優れた光触媒活性(脱臭効果)を有することを見出した。

[成果展開可能なシーズ] 1. ArF エキシマレーザー誘起低温薄膜成長技術, 2. ArF エキシマレーザー誘起低温薄膜成長装置, 3. InNO_x光触媒材料

1. はじめに

近年、GaN、InN、TiNなどの金属窒化物の研究が盛んになってきたが、アンモニア(NH₃)を原料として熱的な過程で窒化物を形成する際、NH₃が熱的に安定で分解効率が低いという問題¹⁾が存在する。本研究は、そのような問題の解決策として、NH₃が波長200 nm以下の紫外光に対して100-1000/cm・atmという大きな吸収係数を有する²⁾ことに着目して、NH₃の光分解を利用した窒化物、特に、成長温度が比較的低い窒化インジウム(InN)の有機金属気相薄膜成長(MOCVD)技術を開発することを目的として実施された。特に、ArFエキシマレーザー(波長193 nm)を用い、NH₃及びトリメチルインジウム(TMI: In(CH₃)₃)の光分解過程を検討し、InN膜の高品質化および低温成長、選択成長の可能性を追求した。その結果、NH₃の効率的な光分解によって、NH₃の使用量が従来の熱分解MOCVD法の1/50~1/100に低減できること、室温という極めて低温から均一性に優れた薄膜が形成できること、さらに、レーザー光をパターン化して照射することにより選択成長が可能であることを実証し、これまでは困難とされていたInNのレーザー援用MOCVD成長法を世界で初めて実現した。

さらに、本成長技術の特徴である低温成長に着目して、InN膜の形成条件と成長膜の組成、構造、光学的特性との相関について検討した結果、低温成長膜には酸素が混入し易く、結果としてInNO_xが形成されることを明らかにし、さらに、そのようなInNO_xが紫外線照射下でH₂Sの分解脱臭などの光触媒活性を有することを発見した。InNO_x膜の光触媒活性はIn₂O₃膜はもちろん、TiO₂膜よりも優れており、将来、環境浄化材としての発展が大いに期待される。

2. フェーズの研究目的および内容

(1) 紫外域レーザー・質量分析器付き光化学反応過程解析装置の作製: 従来、紫外光によるNH₃の光分解過程³⁾については明らかになっていたが、有機化合物原料が共存した場合の反応過程については明確になっておらず、また、そのような検討が行える装置も存在しなかった。そこで本研究では、紫外域レーザーと質量分析器を備えた光化学反応過程解析

装置を試作し、紫外域レーザーによるアンモニアおよび 族元素有機化合物の光化学分解種の分析・同定を行うとともに、合成物質の組成・純度の評価を行った。この検討は、エキシマレーザー誘起低温選択薄膜成長実験装置の実現のための基礎資料を得るためのものである。

- (2) 窒化物半導体薄膜の選択成長：従来、半導体薄膜の選択成長については多くの検討例があるが実用化されたものはない。本研究では、InN系薄膜を取り上げ、成長反応機構の解明とともに横方向分解能 $1\mu\text{m}$ の選択成長の可能性を検討した。

3. フェーズ の研究成果

(1) 紫外域レーザー・質量分析器付き光化学反応過程解析装置の作製

(i) 光化学反応過程解析装置の設計と作製

属有機金属原料および 族水素化物原料の光化学反応過程解析装置を製作した。図 1 にその写真を示す。本装置は、ステンレス製反応室、有機金属原料 2 系統と 族水素化物原料 1 系統のガス供給系、ターボ分子ポンプと油回転ポンプから成る真空排気系および排ガス処理系から構成されている。反応室内は自動圧力調整機により $1 \sim 760$ Torr の圧力に設定される。また、反応室内に配置される基板の温度は室温 ~ 1000 に設定できる。さら



図 1 . 光化学反応過程解析装置



図 2 . 使用したエキシマレーザー

に、反応室内での光分解生成物を同定するために、四重極質量分析計を具備している。光分解用励起光源には LAMBDA PHYSIK 社製 ArF エキシマレーザー COMPex102 (図 2) を用い、波長 193 nm 、出力約 50 mJ 、パルス幅 25 ns 、繰り返し周波数 20 Hz 、ビーム径 $25 \times 7\text{ mm}^2$ のレーザー光を合成石英窓を通して反応室内に導入する構造となっている。図 3 は原料ガスの導入方向と ArF エキシマレーザーの照射方式を示したもので、レーザー垂直照射方式 (図 3 (a)) とレーザー水平照射方式 (図 3 (b)) の両方が採用できる構造となっている。

図 4 は、図 1 の装置において NH_3 とトリメチルインジウム (TMI) を装置内に供給した場合に、レーザー垂直照射、水平照射によって得られた成長膜の組成の反応室内ガス圧依存性を示したものである。レーザー垂直照射方式の場合、ガス圧 15 Torr 以上では基板上での InN 膜成長は起こらない。これは NH_3 の吸収のためにレーザー光が基板近傍まで届かないためである。 15 Torr 以下のガス圧で InN 成長が起こるようになるが、 10 Torr 以下になると金属 In が析出し始め、 3 Torr 以下では In のみとなる。これは成長した InN がレーザー光によって光損傷を受け In と N に分解するためである。このことは、成長した InN 膜へのレーザー

照射実験によっても確認した。このように、垂直照射方式ではガス圧 10 Torr 付近が最適であることがわかった。すなわち、この方式での InN 成長ではレーザー導入窓から基板までの距離に対応して最適ガス圧が存在することである。成長物質が InN よりも光損傷の小さいものであれば、最適ガス圧は低圧側へ広がるものと考えられる。一方、水平照射方式では、原料ガスは基板面にほぼ垂直に導入され、ArF エキシマレーザーは基板上約 2 mm の位置

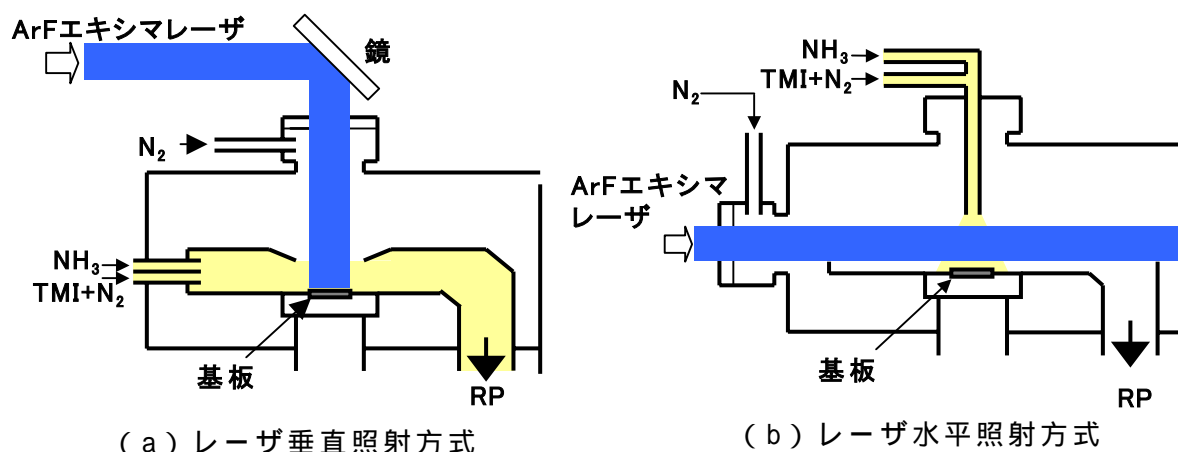


図 3 . 原料ガスの導入方向と ArF エキシマレーザーの照射方式

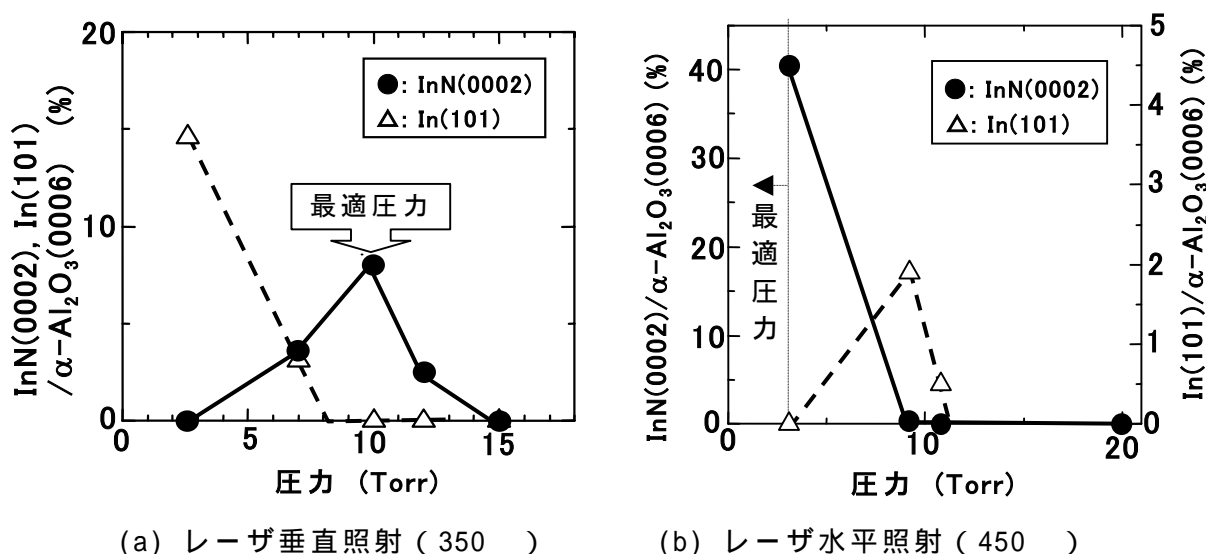


図 4 . 垂直照射、水平照射の場合の成長膜組成 (X 線回折結果) の反応室内ガス圧依存性

を基板面に平行に導入される。このように、レーザー光は基板面には照射されないが膜成長は十分に起こる。このことは気相で形成された活性窒素は 2mm の距離を拡散するに十分な長さの寿命をもっていることを示している。今回作製した装置ではレーザー導入窓から基板までの距離が垂直照射の場合よりも若干長いことからガス圧 10 Torr 付近からレーザー光が基板近傍に届き始め InN の成長が可能となる。図 4 (b) の結果は TMI が熱分解する基板温度 450 の結果であるので In が検出されているが、ガス圧を約 3 Torr まで下げれば InN のみが成長できる。レーザー光強度はレーザー光の通過距離に対して指数関数的に減衰するもので

あるから、レーザ導入窓から基板までの距離は基板上での光強度を大きく左右し、距離が小さいほど成長条件の選択幅が大きくなる。今回作製した装置でのレーザ導入窓から基板までの距離は約 5cm であり、NH₃ 分解量の増大の観点からも、もっと小さ方が好ましいものと考えられる。

(ii) NH₃、TMI の光分解効果と InN 系薄膜の成長機構

NH₃、TMI を用いた従来の MOCVD 法では 400 以下の基板温度では InN は成長しないことが知られている。図 5 は、NH₃、TMI とともに熱分解が起こらない基板温度 350 での InN 成長におけるエキシマレーザ照射効果を X 線回折法で調べた結果である。レーザ照射によってサファイア基板の上に InN が形成されていることがわかる。次に、エキシマレーザ照射によって NH₃、TMI の双方が光分解しているのかどうかを調べるために、TMI のみの供給及び NH₃、TMI の同時供給の違いを調べた。その結果、図 6 に示す基板表面観察および X 線回折の結果から明らかなように、NH₃ 供給なしには InN の形成が見られないことから、NH₃ が光分解あるいは光励起されたのち TMI と反応することにより InN が形成されたと考えられる結果となった。このことは高純度の InN 形成にとっては極めて重要な結果である。すなわち、TMI の分解による炭素 (C) などの汚染の懸念が小さいことを意味する。

図 7 は、NH₃、TMI とともに分解可能である基板温度 600 でのエキシマレーザ照射効果を示したものである。エキシマレーザなしでは大量の金属 In が形成され、InN はほとんど成長していないことが X 線回折結果からわかる。エキシマレーザ照射によって、In ドロップの発生

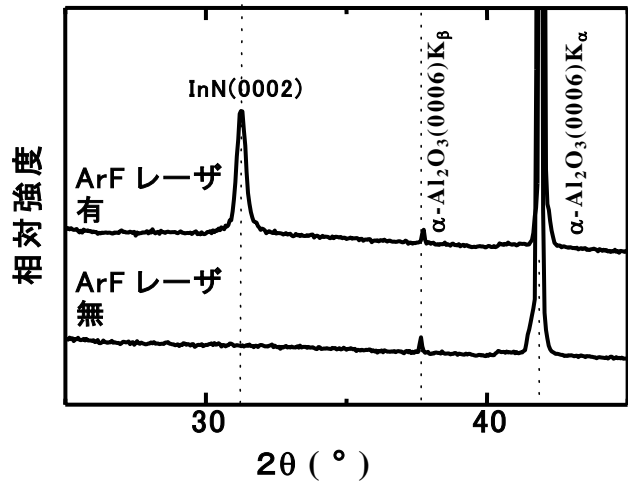
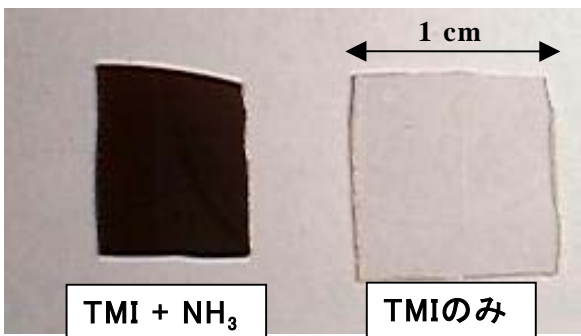
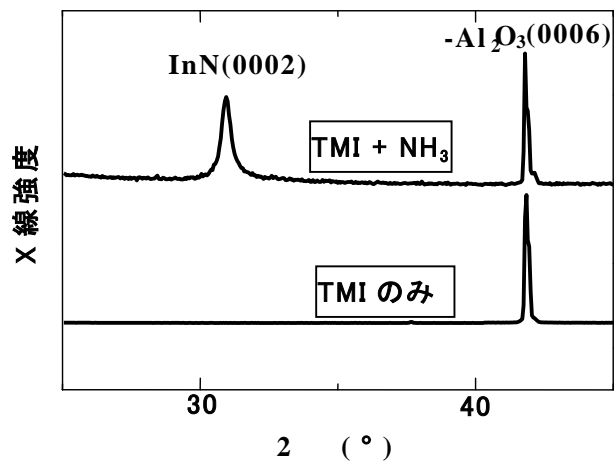


図 5 .ArF エキシマレーザ照射効果 (NH₃、TMI 同時供給、レーザ垂直照射、基板温度 350)

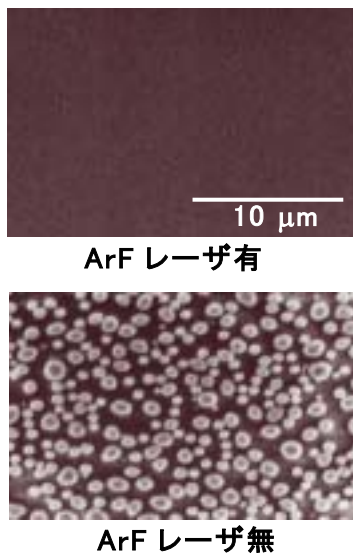


(a) 表面写真

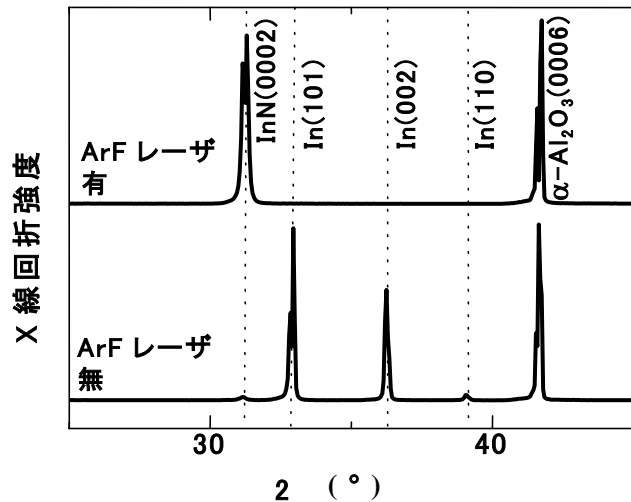


(b) X 線回折測定結果

図 6 . TMI のみ及び NH₃、TMI の同時供給の違い (基板温度 350 、レーザ水平照射、ガス圧 1 Torr)



(a) 表面 SEM 写真



(b) X線回折測定結果

図7. 基板温度 600 °C でのエキシマレーザー照射効果

は完全に抑制され、表面モフォロジーの優れた InN 膜が形成できていることがわかる。特に強調すべきは、図7の結果は NH₃ 供給量 100 SCCM で実現されていることであり、通常の熱分解 MOCVD 成長で In ドロップの抑制のために使用される NH₃ 供給量 5~10 SLM の 1/50~1/100 の NH₃ 供給量で十分である点である。

図8は InN の成長速度の TMI 供給量依存性である。この結果から、少なくとも TMI 供給量 20 SCCM までは InN 成長が TMI 供給律速になっており、このことは TMI 量に比べて活性窒素量が過剰にあることを示している。また、通常の InN の MOCVD 成長での成長速度が 0.2 μm/h 程度⁴⁾であることから、本方法ではその2倍以上の成長速度が実現されていることがわかる。

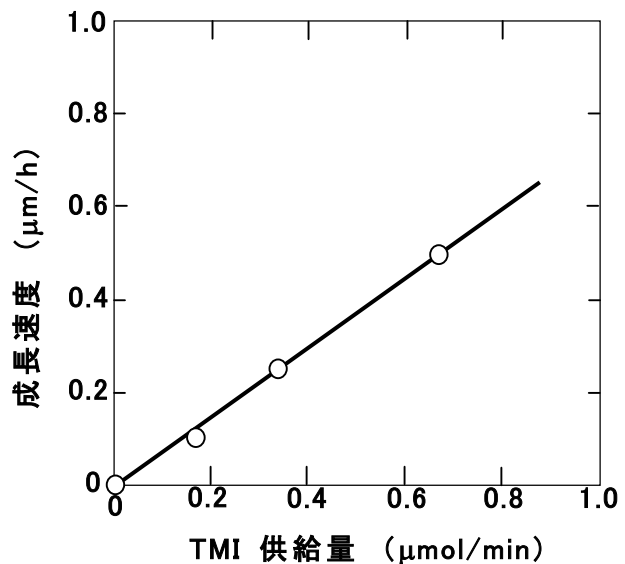


図8 .InN の成長速度の TMI 流量依存性(レーザー水平照射、600 °C)

(2) 窒化物半導体薄膜の選択成長

パターン化したレーザー光を基板に照射することによる InN の選択成長の可能性を、図3(a)の垂直照射方式を用いて検討した。図9は、基板上約 5 cm にあるレーザー導入窓上に射光マスクを配置してレーザー光をパターン状に照射した場合の InN 膜の成長パターンである。極めて初歩的な実験ではあるが、一応、選択成長を確認することができた。成長膜の

パターンは遮光マスクの形状からはかなり崩れたものとなっている。その最大の原因は、InNの合成が気相でも起こっていることであり、反応ガスの流れや拡散が光パターンと異なる成長パターン形成の原因である。従って、気相での光分解反応が存在する限り、当初目標の分解能 $1\mu\text{m}$ の実現は困難であるとの結論に達した。

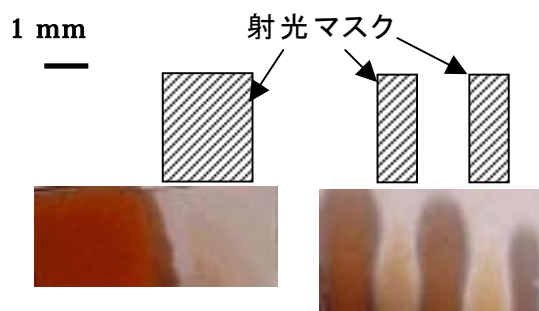


図9 遮光マスクを用いたInN膜の選択成長（垂直照射、 350°C ）

4. フェーズの研究目的および内容

(1) エキシマレーザ誘起低温選択薄膜成長実験装置

の製作：フェーズで製作した光化学反応過程解析

装置を整備・改造し、世界初のエキシマレーザ誘起低温選択薄膜成長装置を実現する。

(2) レーザ応用機能性材料の創生：フェーズでの検討によって、 NH_3 の光分解を利用すれば室温～ 700 という広範囲の温度でInN系薄膜が形成できることが明らかとなった。

そこで、従来法では作製不可能であった低温（ < 450 ）成長InN系薄膜について、バイオセンサー、環境浄化材料などへの新しい応用可能性を検討する。

5. フェーズの研究成果

(1) エキシマレーザ誘起低温選択薄膜成長実験装置の製作：光化学反応過程解析装置をエキシマレーザ誘起低温選択薄膜成長実験装置として使用できるように整備・改造した。主な改造点は、従来は $10 \times 10 \text{ m}^2$ サイズの基板しか使用できなかったが、サセプターの改良により、 30 mm サイズの基板が使用できるようにしたこと、反応室の基板装填口にグローブボックスを設置し反応室への水、酸素の持込を抑制できるようにしたことである。

(2) レーザ応用機能性材料の創生 — 低温成長InN系薄膜の作製と新規機能の評価 —

(i) 低温成長InN系薄膜の作製と評価

アンモニアが光分解され、分解性生物がTMIと反応することでInN形成が開始されることはすでに述べた。その結果、基板温度に関係なく膜形成ができることになった。図10は基板温度室温～ 600 で作製したInN系薄膜の写真である。同じ物質が作製温度によってこんなにも異なった色を呈することは考えられない。従来報告によれば、InNは赤黒色物質⁵⁾

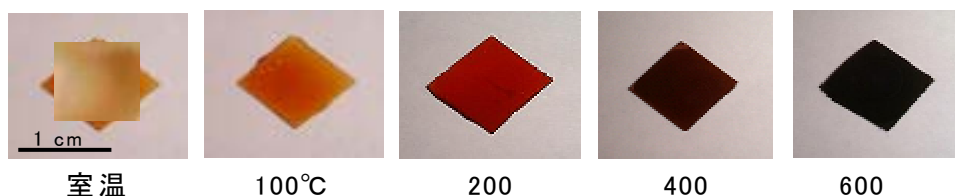


図10 成膜温度が異なるInN系薄膜

であるとされ、その禁止帯幅は約 2 eV であるとされてきた。そこで今回作製した膜に関して光吸収を中心とした光学特性を評価した。図11は吸収係数の測定結果であり、図12は図11より求めた光吸収端エネルギーの基板温度依存性である。これらの結果から、吸収端す

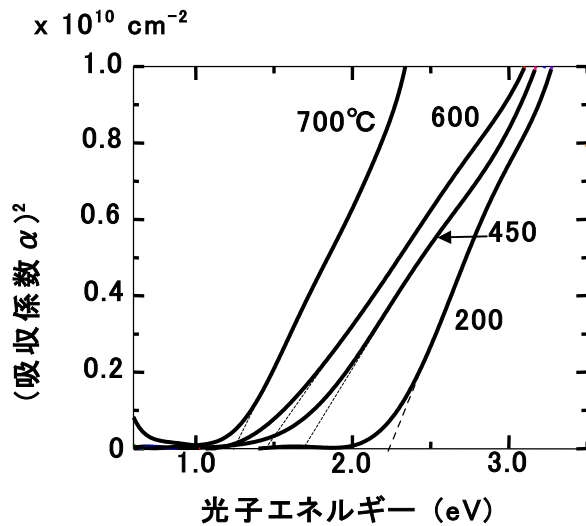


図 11 . 成膜温度が異なる InN 系薄膜の光吸収係数

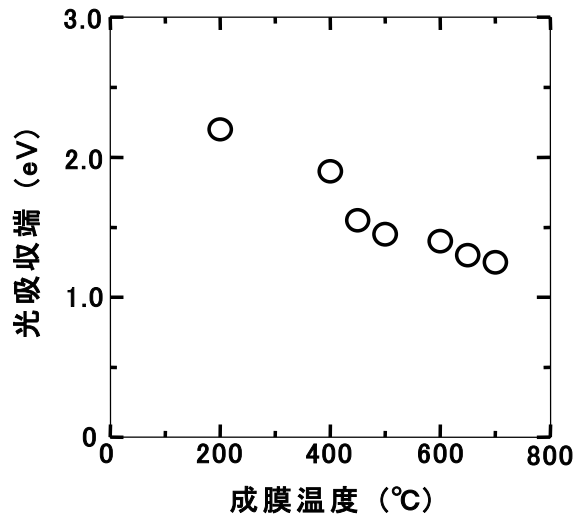


図 12 . 成膜温度が異なる InN 系薄膜の光吸収端

なわち光学的禁止帯幅は基板温度の上昇とともに小さくなるのがわかる。基板温度の違いによって吸収端が大きく異なる原因を明らかにするために、まず、成長膜表面のXPS分析を行った。図13にその結果を示す。この結果から基板温度の低下とともに表面の酸素濃度が増加し、窒素濃度が減少していることがわかる。したがって、吸収端エネルギーの増加に酸素濃度の増加、窒素濃度の減少が関係していることがわかる。

図14は異なった基板温度でサファイア基板上に作製したInN系薄膜についてX線回折から求めたc軸格子定数である。作製した薄膜は基板温度500 以上では単結晶状態、300~450 では多結晶状態であったが、X線回折パターンからは多結晶膜でも単一相膜であることがわかった。なお、250 以下の基板温度では作製膜は非晶質であった。図14の結果から明らかなように、基板温度の低下とともにc軸格子定数が増加する。基板温度550 以上では、最近比較的高品質とされている熱分解MOCVD法(以下、MOCVD法と略す)によるInN膜の格子定数⁶⁾とよく一致する値が得られることから、この温度域で形成される薄膜はInNと考えることができる。一方、基板温度の低下とともに増大する格子定数は、In₂O₃(111)の面間隔が5.85 であることを考慮すると、InNとIn₂O₃の混晶、すなわち、InNO_xの形成と酸素組成xの増加を示すものと考えられる。図13の結果もこの考えを支持するものである。図15は、図14の結果とベガード則を用いて膜中の酸素組成xを求めたものである。この結果から、400 成長の場合約20%、300 成長で約50%の酸素を含むInNO_x膜が形成できていることがわかる。

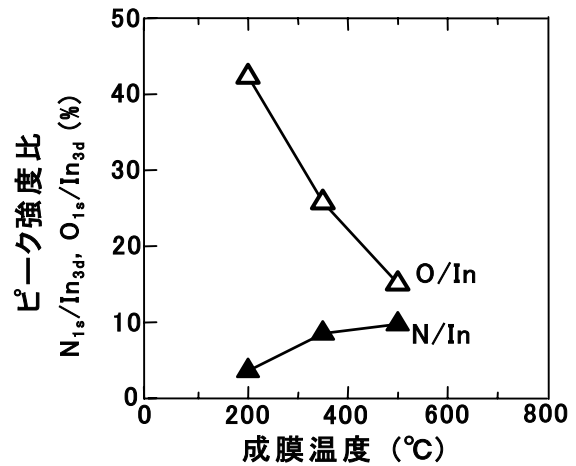


図 13 . 成膜温度が異なる InN 系薄膜の XPS 分析結果

以上の結果から、InNの形成を目的とした膜形成であったが、基板温度が低い場合には膜

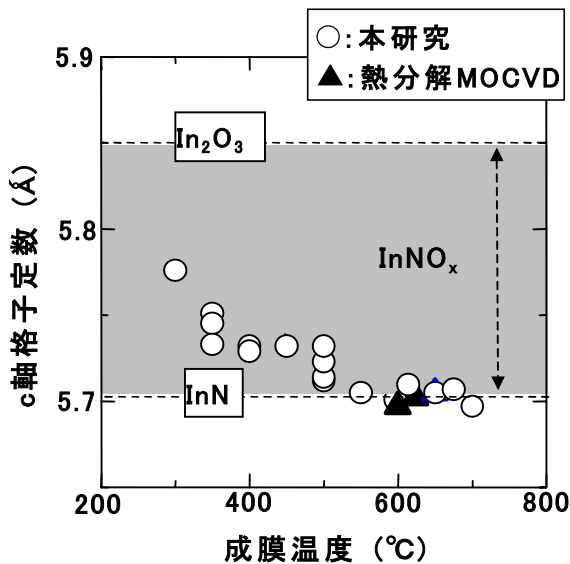


図 14 . 成膜温度が異なる InN 系薄膜の c 軸格子定数

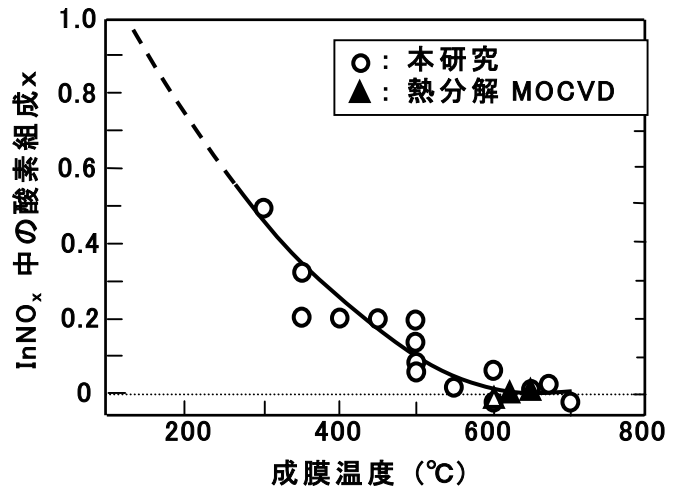


図 15 . 格子定数から求めた InNO_x 中の酸素組成 x

中に酸素が混入し、結果として、InNO_xが形成されることがわかった。酸素源としては、反応チャンバーへの基板装填時に基板、サセプタおよびインナー管に付着して持ち込まれる酸素、水分H₂Oであると考えられる。今後、InNO_x膜組成が制度よく制御できる、再現性の高い成膜技術を確立するためには、外部からの酸素の供給が必要であろう。

今回得られたこれらの結果は、従来InNの禁止帯幅が約 2 eVと大きく見誤られた原因のひとつがInNO_xの形成であったことを明らかにしたものであり、最近のInNの禁止帯幅論争の決着に決定的な証拠を提供するものとなった。

(ii) 低温成長InNO_x膜の光触媒活性(脱臭効果)の評価

酸化チタンTiO₂にの陰に隠れてほとんど注目されてはいないが、酸化インジウムIn₂O₃が光触媒活性を有することが知られている⁷⁾。特に、図16に示すように、In₂O₃の価電子帯上端エネルギーが+3 V vs NHEと高い(TiO₂の場合、+2.6 V vs NHE)ことから、TiO₂よりも強い正孔酸化力が期待されている⁸⁾。そこで、In₂O₃とInNとの合金であるInNO_x膜の新し

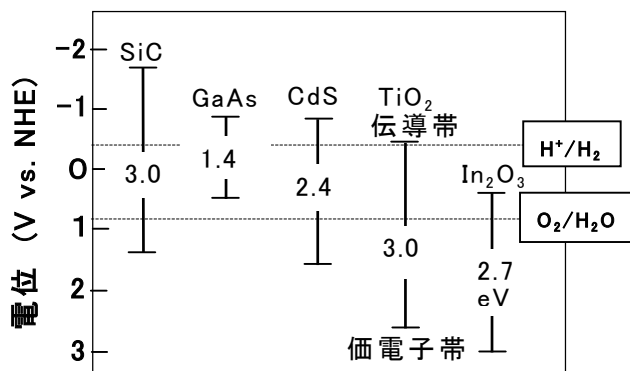


図 16 . 各種半導体の伝導帯、価電子帯エネルギー⁸⁾

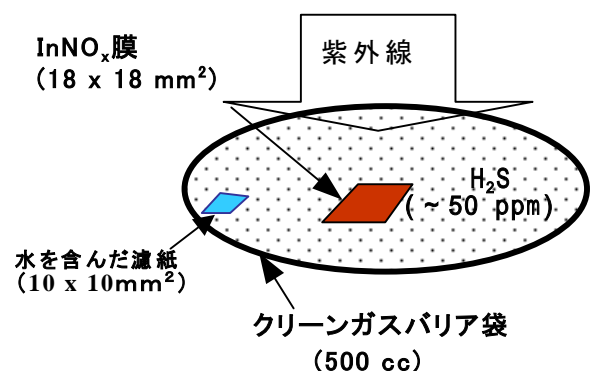


図 17 . H₂S 分解実験用セット

い機能を探るに当たって、光触媒効果を取り上げた。In₂O₃とInNとの合金化は、光吸収端エネルギーの減少による可視光応答触媒の可能性を有している。ここでは、光触媒効果のひとつとして硫化水素H₂Sの分解効果について調べた。図17は、H₂Sの分解実験に用いたセットを模式的に示したものである。容積500ccの無添加ポリエチレン+ナイロン樹脂製容器（商品名：クリーンガスバリア袋）内に、カバーガラス上に形成したInNO_x膜を、水を含んだろ紙とともに装填し、約50ppmのH₂Sを含む空気を袋内に充填した。この袋にブラックライトからの紫外線0.6mW/cm²を0～5時間照射した。H₂S濃度の測定にはガステック製硫化水素検知管No.4LL（検出限界0.5 ppm）を用いた。

図18は成膜温度200 のInNO_xのH₂S分解効果を他の材料と比較したものである。InNO_xの場合、紫外線4時間照射後にはH₂S濃度はほぼゼロまで低下した。紫外線なしではH₂S濃度はほとんど低下しないことから、この濃度低下は光触媒効果によるものと言える。図18には、

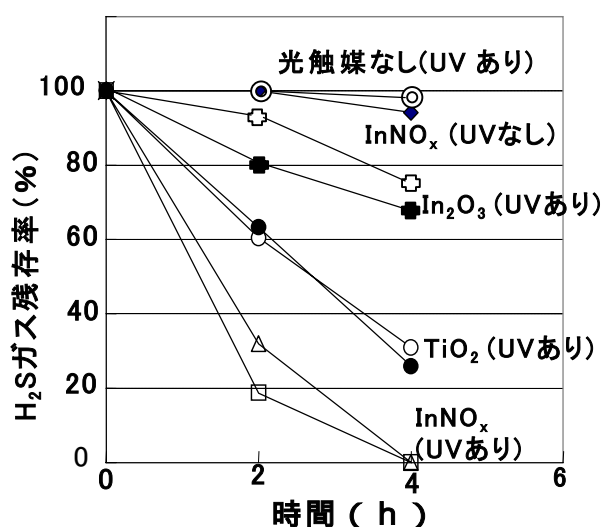


図18 .成膜温度200 のInNO_x膜のH₂S分解効果：他材料と比較

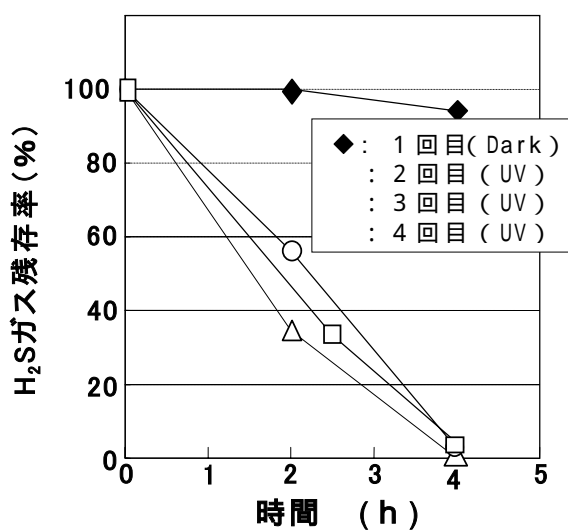


図19 .成膜温度200 のInNO_x膜のH₂S分解効果：繰り返し再現性

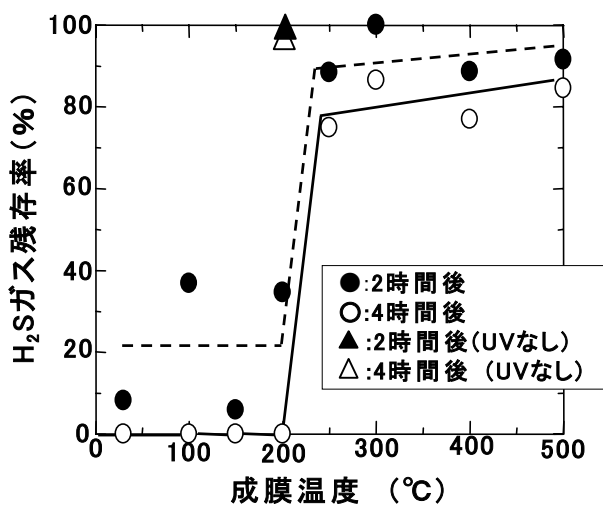


図20 . InNO_x膜のH₂S分解効果：成膜温度の効果

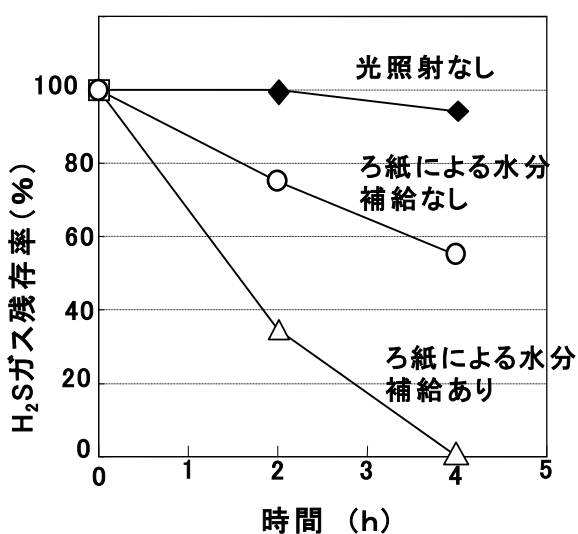


図21 .成膜温度200 のInNO_x膜のH₂S分解効果：水分補給効果

InNO_xを空气中で酸化させることにより作製したIn₂O₃膜およびゾル・ゲル法で作製したTiO₂膜についての実験結果も示した。この結果から明らかなように、今回の検討ではInNO_xの分解効果はIn₂O₃膜はもちろん、TiO₂膜よりも大きいという結果が得られた。図19は成膜温度200 のInNO_x膜のH₂S分解効果の繰り返し再現性を示したもので、同一のサンプルで16時間後でも分解能力はほとんど低下していないことがわかる。図20は、2時間後および4時間後のH₂S残存率の成膜温度依存性を示したものである。この結果からわかるように、成膜温度約250 を境に分解能力が大きく異なり、優れた分解効果は成膜温度200 以下の試料で得られている。成膜温度250 以上の試料でも分解効果は認められるが、その効果はかなり小さい。成膜温度200 以下の試料で

活性が強い理由については、成膜温度200 以下では薄膜が非晶質であることから、膜構造が関係している可能性が大きい。図21は、H₂S 分解効果に対する水分補給の効果を示したものである。この結果から明らかなように、袋内に水分を添加しない場合には分解率がかなり落ちる。すなわち、実験室内の空気中の水分のみでは十分な分解効果が得られず、ことから、光触媒反応にはH₂Oが関与していることがわかった。TiO₂など他の光触媒でも同様のことがわかっており⁹⁾、光触媒表面に吸着したH₂Oから形成されたOHラジカルが気相中で強力な参加作用による分解反応を起こしているものと考えられている。

図12に示したように、成膜温度200 の試料の光吸収端は約2 eVである。したがって、波長600nm以下の光に対して応答があるべきである。そこで、図22に示すように、LEDを用いて波長470nm、強度2.5mW/cm²の青色光を照射したが、光触媒効果はほとんど認められなかった。さらに、擬似太陽光源を用いてAM1.5、43mW/cm²の光を照射したところ、一応、分解効果は認められたが、その効果は強度0.6mW/cm²の約半分であった。この場合は、擬似太陽光スペクトルの紫外線部分が寄与している可能性がある。InNO_x膜が十分な可視光応答を示さない原因については、今後の応用展開において極めて重要なポイントであるので、さらに検討する必要がある。

6. フェーズ 以降の計画

(1) 紫外域Yb:YAGレーザー誘起低温選択薄膜成長実験装置の実用化

・光触媒InNO_x成膜用装置：今回新しく見出した光触媒InNO_xについては、各種企業から消臭や滅菌などの分野での応用提案を受けている。それらの要求に応えるためには大面積化、低コスト化が可能な装置の開発が必要である。光源としては、紫外域Yb:YAGレーザーは実用化されておらず、また、エキシマレーザーも装置の低コスト化

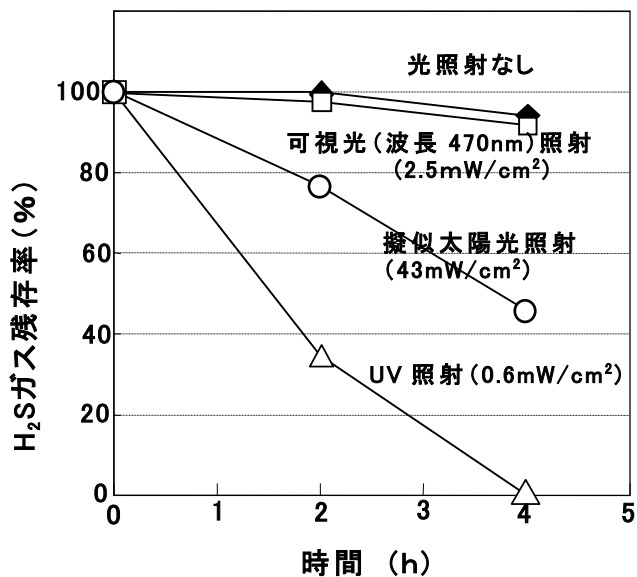


図22 .成膜温度200 のInNO_x膜のH₂S分解効果：可視光照射効果

の観点から問題がある。低コストで大面積化が可能なエキシマランプの利用を計画している。

・その他の金属窒化物成膜用装置：InGaNなどの半導体薄膜、AlNなどのセラミック薄膜、TiN, CrNなどの耐磨耗コーティングなど、窒化物薄膜には広い用途があるので、目的薄膜を明確にし、それに特化した成膜装置の構成・構造の最適化と低価格化の検討を行う。

(2) 低温薄膜成長技術の応用展開

・光触媒 InNO_x の応用展開： InNO_x には強い光触媒酸化力が期待されることから、 TiO_2 では分解効率が低いメチルメルカプタンの高効率分解が InNO_x に期待される。高効率分解が確認できれば、老人ホーム用空気清浄機への応用を図りたいという企業があるので、至急、この検討を行う。また、他の各種ガスの分解データについても産業界の要望が大きいことがわかったので、データの集積を図る。さらに、滅菌分野での応用を検討したいという企業もあるので、至急、殺菌効果の検討を行う予定である。

7. 特記事項

(1) 特許出願

・名称及び出願番号：「窒化インジウム薄膜及び窒化インジウム合金薄膜の製造方法とその装置」特願2002-205288

出願年月日：平成14年7月15日

発明者：山本嵩勇、橋本明弘

主たる請求項目：光源波長・強度、原料ガスおよびその導入法、選択成長の方法など10項目

・名称及び出願番号：「窒化酸化インジウム光触媒」特願 2005-50239

出願年月日：平成 17 年 2 月 25 日

発明者：山本嵩勇、南保幸男、高山勝己、橋本明弘

主たる請求項目：窒化酸化インジウムの組成、作製法および原料、成膜温度など11項目。

8. 参考文献

- 1) M. Mesrine, N. Gandjean, and J. Massies, Appl. Phys. Lett., **72**, 350 (1998).
- 2) M. Hanabusa, Material Science Reports, **2**, 51 (1987).
- 3) T. Sugii, T. Ito, and H. Ishikawa, Appl. Phys. A, **46**, 249 (1988).
- 4) M. Adachi et al., IPAP conference series **1**, 339 (2000)
- 5) H. J. Hovel and J. J. Cuomo, Appl. Phys. Lett., **20**, 71 (1972).
- 6) V. Y. Davydov et al., phys. stat. sol., **234**, 787 (2002).
- 7) S. K. Poznyak et al., Surface Science, **396**, 454 (2000).
- 8) 藤井、川合、河合, 応用物理, **53**, 916 (1984).
- 9) H. Einaga et al., Appl. Catal. B : Environ., **38**, 215 (2002).