

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651155

研究課題名(和文)赤外線センサアレイ応用のためのZnSeの低温高速堆積技術の研究

研究課題名(英文)Study on low-temperature and high-rate deposition technology of ZnSe for the application to infrared sensor arrays

研究代表者

田中 秀治(Tanaka, Shuji)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00312611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：赤外線窓材であるZnSeを低温高速成膜するために、2000 程度のホットワイヤ(HW)で生成した原子状水素で有機アルキル金属を分解する成膜法：HW-MOCVDを研究した。HWはプラズマと比較して大量の原子状水素を生成できるが、タングステンのHWが原料ガスや基板からの脱離ガスに晒されると、反応によって傷んだり、酸化して蒸発したりする。また、HWからの輻射によって基板が過熱される。このような問題を解決する「リモート型HW装置」を新たに開発した。開発した装置の基本特性を取得し、意図した通りに動作することを確認した。ZnSeのソースとしてジエチルZnとジメチルSeを選択し、ZnSeの成膜を確認した。

研究成果の概要(英文)：For low-temperature and high-rate deposition of ZnSe, which is used for infrared windows, hot wire metal organic chemical vapor deposition (HW-MOCVD) was studied. HW-MOCVD uses atomic hydrogen from a hot wire heated at about 2000 deg.C to decompose alkyl metal organic compounds. The HW can generate a larger amount of atomic hydrogen than plasma, but the HW is damaged by reaction or evaporates as oxide when it is exposed to the source gas or degases. In addition, a substrate is considerably heated by radiation from the HW. In this study, we have developed a new "remote-type HW system" to solve the above problems. The developed HW system was fundamentally characterized, and its operation was confirmed as designed. The deposition of ZnSe was demonstrated using diethyl Zn and dimethyl Se as sources.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ホットワイヤ 原子状水素 化学的気相堆積 セレン化亜鉛

1. 研究開始当初の背景

遠赤外線イメージングによる人体認識は、空調や照明の細やかな制御による省エネルギー、特に暗闇における安心・安全システムへの応用が強く期待されている。これを妨げている最大の理由は、赤外線アレイセンサ（赤外線イメージャ）の価格が高いことである。高精細な赤外線カメラは数百万円のオーダーであり、64 ピクセル×64 ピクセルの簡易的なものでも数十万円する。したがって、これを画期的に低価格化する斬新なアイデアが求められている。赤外線アレイセンサのコストの非常に大きな部分を占めるのが、断熱のための素子の真空封止とレンズである。従来、真空封止は個々の素子をセラミックやメタル缶でパッケージングすることで実現され、レンズはシリコンやゲルマニウムの研磨やエッチングで加工されていたが、この方法の延長では、低コスト化には限界がある。

本研究では、遠赤外線領域まで極めて透過率を有し、耐湿性にも優れる ZnSe を、低温で高速に堆積する技術を開発する。300 程度で成膜できれば、樹脂や金属を含む多くの材料上に成膜可能になり、モールディング法で赤外線オプティクスを安価に作製可能になり、また、赤外線アレイセンサの薄膜ウエハレベルパッケージングも可能になる。

半導体である ZnSe の薄膜成長に関する研究は、青色発光ダイオードへの応用を目指して盛んに行われたが、化学量論組成を安定制御することが難しいことなどから、GaN が実用化してからは下火になっている。本研究では、用途が異なるため、青色発光ダイオード向けで未解決の問題で苦しむことはないが、一方、成膜の低温化や高速化が必要であり、新しい成膜技術を確立する。

2. 研究の目的

遠赤外線領域まで高い透過率を示す ZnSe を、低温かつ高速で堆積する技術を開発する。堆積方法として、有機アルキル金属を原料に用いて、ホットワイヤ (HW) で生成した大量の原子状水素でアルキル基を飽和アルキル分子引き抜く成膜法：HW-MOCVD (Hot Wire-Metal Organic Chemical Vapor Deposition) を提案し、そのための装置を一から自作で開発する。開発した装置の基本特性を取得し、それが設計通りに動作することを確認した後、ZnSe の堆積を試みる。最終的に、HW-MOCVD によって ZnSe の堆積が可能であることを実証することが目的である。

3. 研究の方法

HW を用いれば、プラズマを用いるより高密度の原子状水素を生成できることが知られている。HW にはタングステン線を用いることが一般的で、これを 2000 程度に加熱する。しかし、HW が原料ガスや基板からの脱ガスに触れると、化学反応によって HW が痛んだり、酸化されて蒸発したりする。また、HW からの

輻射によって基板が高温に加熱されることも問題である。HW 装置を ZnSe の CVD に適用するためには、これらの問題を解決できる新しい装置を開発しなくてはならない。

図 1 に本研究で開発した装置の概要構成を示す。タングステン HW で生成した原子状水素を成膜室に導き、直前で Zn と Se の原料ガスと混合する。原子状水素は寿命が長いので、このように別室で発生させて成膜室に導くことができ、それによって原料ガスが HW に触れることを防げる。また、このような「リモート型 HW 装置」を採用することによって、基板から見た HW の立体角を小さくでき、HW からの輻射の影響を従来の装置と比べて格段に小さくできる。このようなコンセプトの装置を自作し、まず、発生水素密度、HW への原料ガスの逆拡散の有無、基板温度などの基本特性を取得し、設計通りに装置が働くように調整する。

ZnSe 堆積の原料としては、ジエチル Zn (DEZn) とジメチル Se (DMSe) の利用を検討する。これらは常温で固体であるが、真空中で加熱し、気化させ、HW-MOCVD 装置に供給される。基板は、100 ~ 400 に加熱する。本研究の目的は、ZnSe の HW-MOCVD の原理実証であるので、装置はできる限り小形のものとし、20 mm 角の基板に成膜できれば十分とする。

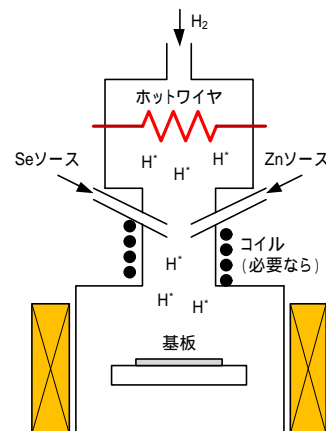


図 1 HW-MOCVD 装置の概要構成

4. 研究成果

(1) 開発した HW 装置

図 2 に開発した HW 装置の構造を示す。チャンバ上部から導入された水素は、高温に加熱された金属触媒であるタングステン HW (線径 0.5 mm, 長さ 220 mm, 巻径 6 mm) の表面において分解される。その結果、原子状水素が生成され、水素ガスの流れに乗って基板表面まで輸送される。チャンバは、主に市販汎用部品を組み合わせた総ガラス製であり、ロータリポンプによって排気されている。HW と基板との距離は約 20 cm と長く、基板から見た HW の立体角が小さいこと、およびワイヤ周囲に液冷用二重管が設けられていることから、輻射と輸送ガスによる基板への熱的影響が抑制される。

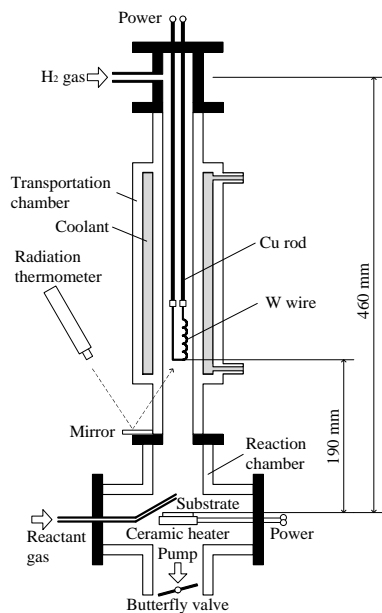


図2 開発したリモート型 HW 装置の構造

(2) HW 装置の基本特性

原子状水素に暴露したタンゲステンリン酸塩ガラスの透過率と原子状水素密度との関係から、基板表面まで輸送される原子状水素の密度を測定した。タンゲステン HW の温度を 1800 °C、水素流量は 5~100 sccm とし、チャンバ内圧力はマスフローコントローラとバタフライ弁によって 1~20 Pa に制御した。この圧力領域では、ガス流れは粘性流である。図3にチャンバ内の流速で整理した原子状水素密度を示す。これから、190 mm、290 mm の輸送距離でも原子状水素密度が基板まで輸送されていることが確認できる。また、その密度は最大で 10^{13} cm^{-3} 程度になることがわかった。

HW からの輻射による基板温度への影響を確認するため、HW を高温にした際の基板温度を測定した。ただし、HW 温度は 1800 °C、輸送距離を 190 mm または 290 mm、水素ガス流量を 30 sccm とし、室温 22 °C において測定を行った。結果として、飽和状態の基板温度は、輸送距離 190 mm で 30 °C、同 290 mm で 22 °C であった。このように、輻射の影響を最小限に抑制することに成功し、低温処理への可能性が示された。

原料ガスと触媒体との直接反応による触媒体の劣化を抑制するためには、上流からの水素ガスの流量を大きくして、原料ガスの逆拡散を抑制する必要がある。そこで、逆拡散の抑制が可能な条件を明らかにするため、原料ガスとして H_2O を導入し、タンゲステン HW との直接反応によるタンゲステンの酸化および蒸発を観察した。上流からの水素流量、およびタンゲステン HW との直接反応が発生する最小の H_2O 流量の関係を図4に示す。水素ガス流量 40 sccm 以上において、 H_2O の逆拡散が抑制されている。また、水素ガス流量の増加にともない、導入しても HW に影響のない H_2O 流量は指数関数的に増大しているこ

とから、原料ガスの逆拡散抑制には上流からの水素ガス流量を大きくすることが有効であるとわかった。

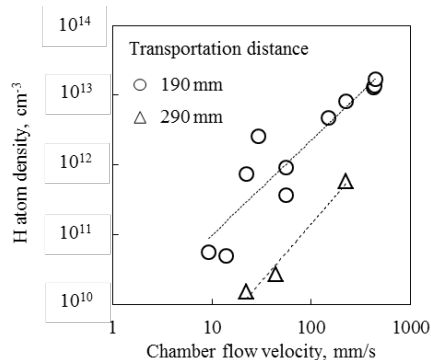


図3 原子状水素の発生密度

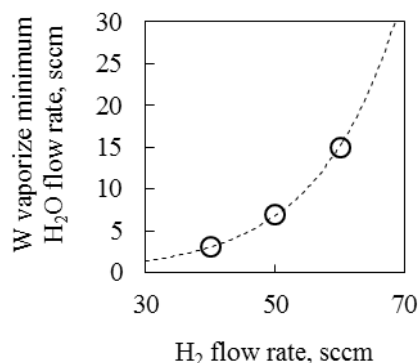


図4 水素流量ごとの最大許容 H_2O 流量 (それ以上で HW が酸化・蒸発)

(3) HW 装置の応用例

開発したリモート型 HW 装置の応用の一例として、架橋した化学増幅型フォトレジスト SU-8 の原子状水素による除去を試みた。SU-8 は、高アスペクト比かつ厚い構造にフォトパターニングできるため、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) によく用いられるが、架橋後は剥離が難しい永久膜として知られている。試料として、シリコン基板上に SU-8 3035 をスピコートし、直径 10 mm、高さ 30 μm の構造を作製した後、ホットプレートで 120 °C、60 分間ポストバークを行ったものを用いた。

図5からわかるように、試料温度が 200 °C 以上で、原子状水素と熱による SU-8 の分解が進んだ。一方、試料を加熱するが、タンゲステンワイヤは加熱せず、原子状水素を発生させないと、SU-8 の熱分解が途中まで進んで炭化が起こり、それ以上、SU-8 の除去は進まなかった。このことから、原子状水素によって SU-8 の炭化を防ぎ、SU-8 を除去できることがわかった。

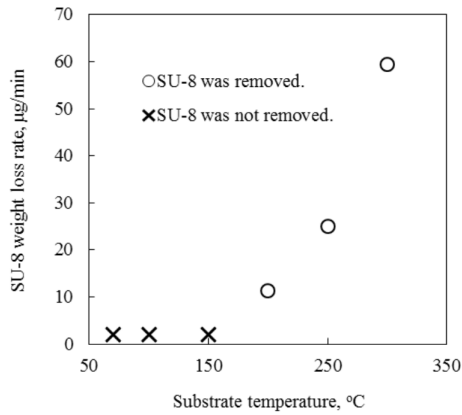


図5 SU-8の原子状水素による剥離実験

(4) ZnSeの堆積

上述のHW装置にZnSe堆積のための原料供給系を追加し、HW-MOCVD装置を構築した。原料として、DEZnとDMSeを用いたが、これらは常温で固体なので、真空容器中で加熱して気化させ、反応チャンバに導入した。水素、DEZn、DMSeの流量をそれぞれ75 sccm、4 sccm、4 sccmとし、チャンバ圧力を5 Torrに制御した。また、HWの温度を2100に設定した。この条件で成膜が確認された。図6に堆積物のXPSデータを示す。これから堆積物がZnSeであり、また、ピーク面積比からZn:Se比が1:1であることが示された。

