

MOD 法による CuAlS₂ の作製

西 敬生*

Preparation of CuAlS₂ by MOD technique

Takao NISHI

ABSTRACT

CuAlS₂ thin films on (111) and (100) Si and fused silica substrates have been prepared by metal organic decomposition (MOD) technique. The measurement of X-ray diffraction (XRD) revealed that the obtained thin films for Si single crystal substrate consists single-phase chalcopyrite type CuAlS₂ polycrystalline. Scanning electron microscope observation showed that the two-dimensional growth of singly oriented crystals with (112) CuAlS₂ could occur on (111) Si substrate. The XRD pattern of the films on the fused silica substrates showed diffraction line from CuO as a major component. These results suggested that the oxide such as CuO and CuAlO₂ in the films was formed by residual oxidant in precursor.

Keywords: copper aluminum sulfide, Metal organic decomposition(MOD) technique, Si substrate, XRD

1. はじめに

カルコパイライト構造(図1)を有する I-III-VI₂ 族化合物半導体は、直接遷移形のエネルギーバンド構造を有し、II-VI 族および III-V 族の化合物半導体を補完する半導体材料として注目されている。これらの半導体は、元素の組み合わせが豊富なため、幅広くバンドギャップの制御ができることや、高い吸収係数を有し、光や放射線による劣化が極めて少ないといった特徴を持つため、光デバイス材料、主に太陽電池材料として実用化されている。

このカルコパイライト形半導体の中で、CuAlS₂は最も広い 3.55 eV の禁制帯幅を持つため無色透明の物質である。そのため、これまでに透明の太陽電池や既存

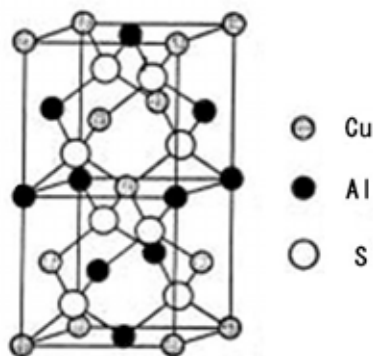


図1 カルコパイライト構造

の太陽電池と組み合わせるタンデム形といった応用や、遷移金属不純物を添加して着色させ、その着色を電氣的に制御するエレクトロクロミックデバイスへの応用が考えられている⁽¹⁾。また Mn を添加することにより室温で強磁性を示す理論的な報告^(2,3)などもあり、幅広い応用が期待される物質である。

カルコパイライト型半導体薄膜を作製する方法としては MOCVD 法⁽⁴⁾や MBE 法⁽⁵⁾などが知られており、他に東京理科大等⁽⁶⁾は太陽電池への利用を目指して有機金属塗布熱分解法(以下 MOD 法)を用いた CuInSe₂ 薄膜作製についての研究を行っている。MOD 法は他の薄膜作製法に比べ真空システムを使わない分、安価で工程が容易であり、大面積に作製できるといった利点がある。本研究室ではこれまでの研究でデラフォサイト構造を有する I-III-VI₂ 族半導体 CuAlO₂ を MOD 法を用いて作製することに成功している⁽⁷⁾。そこで本研究では、この CuAlS₂ の良質な薄膜を、この MOD 法の本焼成工程において硫黄蒸気の雰囲気中で行う硫化法を施すことによって作製することを試み、得られた膜の評価を行うことを目的とした。この中で特に基板に着目し、数種類の基板上に同条件で作製した場合の薄膜を X 線回折測定などで評価および比較検討を行った。

2. 実験方法

2.1 使用原料と基板について CuAlS₂ 薄膜の作製に用いた原料は(株)高純度化学研究所製 MOD コート材、AlCu-03、基板は(1)熔融石英ガラス板、(2) Si(111)

*電子工学科

面単結晶, (3) Si(100)面単結晶で, 全て約 $10 \times 10 \text{ mm}^2$, 厚さは $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ であった. 石英ガラス板を用いた理由は, 安価で熱的な安定性も高く (熱膨張係数が小さい), アモルファスであるため基板から薄膜に与える影響が少ないと考えたからである. また, 基板が無色透明であることから, 光学的な評価を行いやすい. Si 基板を用いた理由は, 高品質でありかつ比較的入手が容易で, 表面処理の方法など取り扱い方法が確立している点があげられる.

2.2 製膜条件 MOD 法による製膜条件について説明する. CuAlS_2 薄膜は MOD 法で Cu-Al プリカーサを作製し, 本焼成工程で硫化することで作製した. 実験における作製条件を表 1 にまとめる.

表 1 MOD 法による CuAlS_2 の製膜条件

使用基板	石英ガラス基板(三理化器械(株)) Si(111), (100)基板 (信越化学(株))
MOD 溶液	AlCu-03 (株)高純度化学研究所 スピコート法
塗布条件	初段 1500 rpm 20 秒 次段 3000 rpm 50 秒
仮焼成条件	500°C 窒素雰囲気中 5 分間
本焼成条件	900°C 硫黄雰囲気中 1 時間

2.3 評価方法 作製した試料は(株)リガク製 X 線回折(XRD)装置 Multiflex にて回折ピークを測定し, 試料の結晶構造の同定を行った. 試料の表面観察像を得るために, 日本エフイー・アイ(株)製電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた.

3. 結果および考察

3.1 石英基板上的薄膜の XRD パターン 図 2 は石英ガラス基板上に作製した薄膜の X 線回折測定結果である. CuAlS_2 の合成を示す回折線は観測されず, SiO_2 と CuO の合成を示す回折線が観測され, 硫化物と思われる物質の存在を示すものは観測されなかった. 大気中や酸素雰囲気での焼成であれば, CuO は 500°C 以上で合成される. 本焼成工程の 900°C への温度上昇の途中で合成されたと思われるが, 温度上昇過程では窒素雰囲気中であるため, 酸化種はプリカーサ膜中の残留物と考えられる.

また SiO_2 のピークの観測はガラスである基板の表面が結晶化されたことを示す. 石英の軟化点(1700°C)を考えると 900°C の焼成で融けることはないが, MOD 溶液と反応したり, 溶液成分が不純物として基板に混入したりすることで結晶化が行われたと思われる. Al は SiO_2 と 900°C 程度の温度でよく反応することが知られており, アモルファス状態から結晶化を促す役割を果たしたのではないかと考えられる. ここで重要なことは, 本焼成工程において試料を硫黄蒸気で満たした

にもかかわらず, 硫化物が得られず, 基板と薄膜との反応の方が優先的に起こったことである. CuO が先に合成され, Al が基板と反応することでこのような結果を生んだと思われるが, 薄膜の反応は蒸気-薄膜界面の反応ではなく, 基板-薄膜界面や薄膜内部が優先されることがわかり, 製膜条件における基板の重要性が確認された.

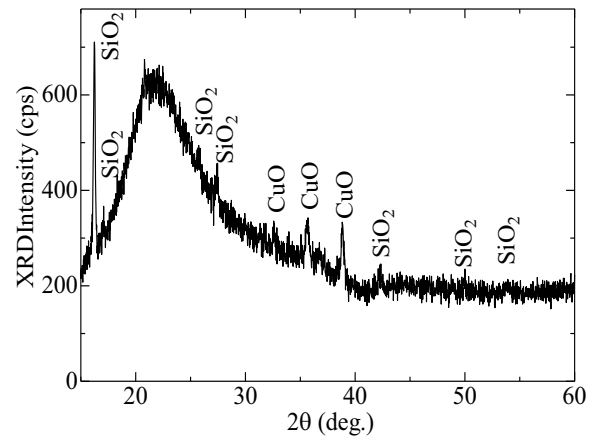


図 2 合成石英基板上的薄膜の XRD パターン

3.2 Si 基板上に作製した薄膜の XRD パターン

3.2.1 Si(111)基板を使用した場合 図 3 は塗布回数を 5 回として Si(111)基板上に作製した場合の XRD パターンである. $2\theta = 29.3^\circ$ に CuAlS_2 特有の非常に強い回折ピークが観測された. また基板表面には白っぽい粉状のものが見られたため, 無色透明な CuAlS_2 薄膜が多結晶薄膜として作製されたことがわかった.

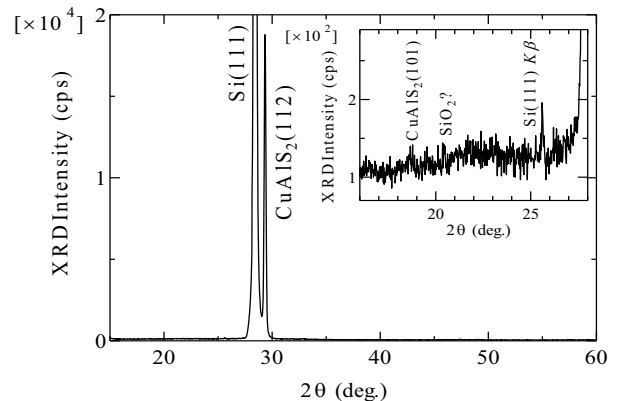


図 3 Si(111)基板上的薄膜の XRD パターン

この XRD パターンからは石英基板上で見られた CuO といった酸化物によるピークが観測されなかったため, 使用基板を Si に替えることでプリカーサ中に残留した酸素成分は Si 中に拡散することで減少し, 効果的に Cu や Al を硫化することができたと考えられる. 表 2 は International Center for Diffraction Data(ICDD)の Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)で編集, 刊行された ICDD データカードに記載されている CuAlS_2 の多結晶粉末の XRD データである. 作製された薄膜が無配向ならば表 2 より(112)回折線

と(101)回折線の強度比は10：1になる．しかし、 $2\theta = 16 \sim 28^\circ$ の範囲を拡大した図3中の挿入図を見ると130：1と圧倒的に(112)の回折強度が強いため、薄膜が(112)面に配向して結晶成長している可能性が高い．

CuAlS₂にはカルコパイライト構造の他にCuとAlが不規則に並んだ閃亜鉛鉱構造の相も存在する．この閃亜鉛鉱型のCuAlS₂も(111)面からの回折線は29°付近に表れる．カルコパイライト型のCuAlS₂であれば見られる表2の中の(abc)のcが奇数の面からの回折線は閃亜鉛鉱型ではみられない．図5を見ると18.7°や38°付近、46°付近などにcが奇数の面からのピークが観測されているため、カルコパイライト型のCuAlS₂が得られたことがわかった．

表2 ICDD データカードのCuAlS₂の粉末XRDデータの一部

2θ (deg.)	X線相対強度	回折面方位 (a b c)
18.735	108	(101)
29.288	999	(112)
30.730	59	(103)
33.718	14	(200)
34.398	6	(004)
37.995	1	(202)
38.849	59	(211)
46.262	17	(213)
46.787	14	(105)
48.428	175	(220)
48.935	336	(204)
52.369	14	(301)
54.588	1	(310)
57.606	182	(312)
58.504	88	(303),(116)
58.903	8	(215)

3.2.2 Si(100)基板を使用した場合 図4はSi(100)基板を使用し、塗布回数を5回にして作製した薄膜のXRDパターンである．Si(111)基板を使用した場合と同様に、 $2\theta = 18.7^\circ$ と 29.3° にそれぞれCuAlS₂の(101)面と(112)面からの回折線が観測された．またSi(111)面基板上ではわずかにしか観測されなかった 48.2° と 48.7° などCuAlS₂の回折線を明確に確認することができた．このように複数の回折ピークを明確に確認でき、どの回折ピークも、表2の強度比からの大きなずれがないため、Si(100)基板上ではCuAlS₂は無配向の状態に結晶成長が行われていると思われる．なぜSi(111)基板では配向し、Si(100)では無配向膜になるのか明らかにするため、電子顕微鏡で薄膜表面を観察することにした．

3.3 Si基板上の薄膜のFE-SEMによる表面観察

結晶成長の基板依存性について調べるため、塗布

回数を1回にした薄膜の表面をFE-SEMにて観察した．Si(111)基板上の薄膜のSEM写真を図5、Si(100)基板のものを図6に示す．

図5や図6のどちらにも結晶の形成を示す幾何学的な形状が見られた．拡大していくとこれらの結晶の縁は正三角形を並べたノコギリの刃のような形状を有していたため、CuAlS₂の(112)面が表出していることが確認できた．CuAlS₂は(112)面に平行な方向への結晶成長スピードが速いため(112)面が表出する．

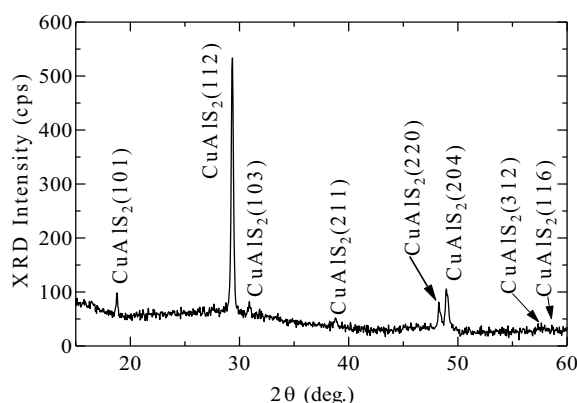


図4 Si(100)面基板使用時のXRDパターン

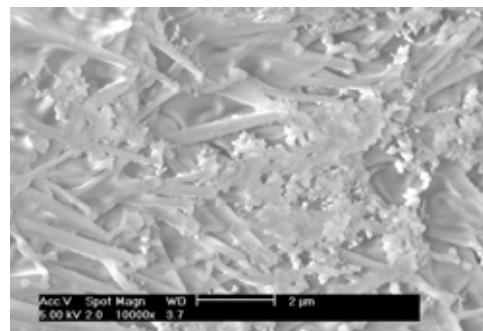


図5 Si(111)基板上の薄膜のSEM像

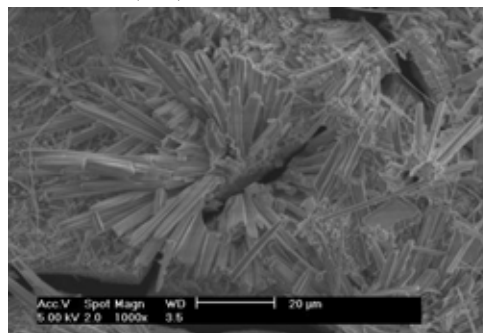


図6 Si(100)基板上の薄膜のSEM像

図5では結晶は平面上に2次元成長しており、全体が単結晶になっているように見える．それに対し図6では針状結晶が多方向に向いており、三次元的に結晶成長しているのがわかる．この比較からSi基板の面方位によって結晶成長モードが明らかに異なることが確認できた．特にSi(111)基板ではCuAlS₂は平面的な結晶成長を行っており、(112)面配向を示した図3のXRDパターンとも矛盾ない．

図1のように、カルコパイライト構造は、Siの結晶

構造であるダイヤモンド構造を二つ重ねた構造に近く、Si(111)面と CuAlS₂(112)面はほぼ同様のパターンで原子が配置される。二つの物質の格子定数も、Si が $a=5.431\text{Å}$ 、CuAlS₂ は $a=5.325\text{Å}$ と、格子不整合度が 2% と近い。したがって Si(111)基板上で CuAlS₂ の(112)面からの回折線が強かった理由として、Si 基板の(111)面と CuAlS₂ の(112)面において原子同士の配列がほぼ同じ間隔を持っていたために CuAlS₂ の(112)面がその上に成長しやすい条件を与えたことが考えられる。これは MOD 法によって作製されたプリカーサがゲル状であることから、本焼成工程で結晶化するとき薄膜が基板の結晶方位の影響を受けやすい状態にあったためではないかと考えられる。また、Si(100)基板では 3 次元に結晶成長が行われ、それぞれの CuAlS₂ 微結晶は(112)面を表出しているが、その向きがばらばらであるため、図 6 のように無配向な XRD パターンが得られたことがわかった。

また図 7 は Si(100)基板上の薄膜の SEM 像の拡大図である。100~200 nm 幅の髭状結晶が基板に接合せずに形成している。これは金属原料が蒸発して硫黄ガスと反応する気相の結晶成長が行われたことを示しており、この成長機構が三次元成長を促したと思われる。金属原料の蒸発は有機基に含まれる水素と化合することにより起きたと考えられ、有機金属を分解する仮焼成工程の時間を長くし、有機基の分解によって生じる H₂O や CO₂ をできるだけ排出することにより、このような結晶成長を抑制できると思われる。

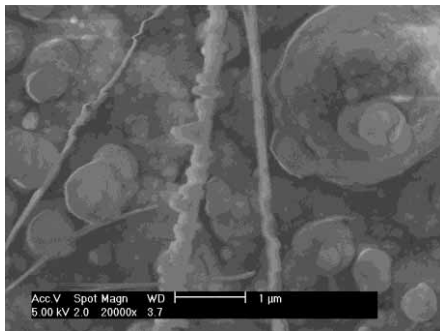


図 7 Si(100)基板上の薄膜の SEM 像 (拡大)

4. 結論

カルコパイライト型半導体 CuAlS₂ を MOD 法によって Si 基板上に作製することができた。石英ガラス基板では CuAlS₂ のピークは得られず、酸化物である SiO₂ と CuO しか確認できなかった。これはプリカーサ中に残留した酸素が Si 基板中には拡散されるが、石英ガラス基板中には拡散できずに、プリカーサ中に留まったためと思われる。また、Si(111)と(100)基板を用いた場合、得られた CuAlS₂ 薄膜の配向性に大きな違いが現れた。Si(111)基板上薄膜の XRD パターンは CuAlS₂ 薄膜が(112)配向していることを示し、SEM 像は CuAlS₂ 結晶が、2 次元成長していることを示した。これに対し

て Si(100)基板上では配向性がほとんどない XRD パターンが得られ、SEM 観察からは、多くの微結晶が(112)面を表出しながら、多方向に結晶成長している様子が確認できた。これは CuAlS₂ が(112)面を表出して結晶成長しやすいことと、CuAlS₂ と Si の結晶構造が非常に似ており、格子不整合度も 2% と小さいことから、Si(111)基板では基板面に沿って 2 次元成長し、Si(100)基板では CuAlS₂(112)面を表出するために 3 次元成長が行われたと考えられる。

この結果より Si(111)基板上で CuAlS₂ の 2 次元成長を確認できたため、できるだけ 3 次元成長を抑えるために、非常に薄いプリカーサを形成することができれば MOD 法で Si 基板上に CuAlS₂ エピタキシャル薄膜を得られると思われ、MOD 溶液の濃度と硫黄ガス供給の精密な制御が今後の課題と思われる。

謝辞

FE-SEM での試料の観察は兵庫県立工業技術センターにおいて行われました。測定に際しご指導くださいました技術企画部の吉岡秀樹氏に感謝いたします。

参考文献

- (1) N. Ishibashi, T. Nishi, N. Hayashi, C. Furuhashi and K. Sato, 「Electrically Induced Optical Absorption in Al-CuAlS₂-Au Diode」 Jpn. J. Appl. Phys. 38, pp. L626-L628 (1999).
- (2) Y. Zhao, P. Mahadevan, and A. Zunger, 「Comparison of predicted ferromagnetic tendencies of Mn substituting the Ga site in III-V and I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors」 APPLIED PHYSICS LETTERS 84, pp. 3753-3755 (2004).
- (3) Y. Zhao and A. Zunger, 「Electronic structure and ferromagnetism of Mn-substituted CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuGaSe, and CuGaTe₂」 Physical Review B 69, 104422, pp. 1-8 (2004).
- (4) S. Chichibu, H. Nakanishi and S. Shirakata, 「Ultraviolet photoluminescence from CuAlS₂ hetero-epitaxial layers grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition」 Applied. Physics Letters 66, pp. 3513-3515 (1995).
- (5) Y. Morita and T. Narusawa, 「Characterization of CuAlS₂ Films Grown by Molecular Beam Epitaxy」, Japanese Journal Applied Physics 31, L1396 (1992).
- (6) K. Mukouyama, H. Noguchi, and S. Ando, 「Preparation of CuInSe₂ thin films by metal organic decomposition method using metal octoate」 第 51 回応用物理学会講演会 講演予稿集, p. 1634 (2004).
- (7) 裕香織, 西敬生, 林昭博, 「MOD 法による遷移金属添加 CuAlO₂ の作製と評価」, 神戸市立工業高等専門学校 研究紀要第 43 号, pp. 79-82, (2005).