

大気圧低温HeプラズマによるZnO薄膜の作製における原料加熱の効果[†]

鹿間 共一* 須崎 嘉文** 江島 正毅**
井手 泰明*** 吾妻 俊良**** 田中 治****
梶谷 孝啓**** 鯉沼 秀臣*****

Effect of Material Heating on Fabrication of ZnO Thin Films Using Cold He Plasma at Atmospheric Pressure

by

Tomokazu SHIKAMA*, Yoshifumi SUZAKI**, Seiki EJIMA**, Yasuaki IDE***, Syunryou AZUMA****,
Osamu TANAKA****, Takahiro KAJITANI**** and Hideomi KOINUMA*****

Under atmospheric pressure, homogenous non-equilibrium cold plasma was generated by rf (27.12MHz) excitation of He (1700ml/min) and O₂ (0-15ml/min) gases. Bis-dipivaloylmethanato zinc (Zn(O₂C₁₁H₁₉)₂) was vaporized and carried with the He gas flow into the plasma zone to be deposited as a thin film on a glass substrate at room temperature. To assist the decomposition and oxidation of Zn(O₂C₁₁H₁₉)₂ for creation of the ZnO film, a heat treatment tube was placed between the vaporizer and the plasma torch and oxygen gas was added to the system either before or after the heat treatment. XRD, AFM, and AES analyses verified fabrication of a polycrystalline ZnO film.

Key words: Zinc oxide film, Atmospheric pressure, Cold plasma generator, Bis-Dipivaloylmethanato Zinc, Helium gas, Oxygen gas, XRD, AFM

1 緒 言

近年、ZnOは透明導電性薄膜材料^{1),2)}をはじめとして圧電材料³⁾、紫外光の発光材料⁴⁾などとしてエレクトロニクス分野において注目されている。なかでも、液晶ディスプレイや太陽電池はローコストであることやフレキシブルかつ軽量であることが求められており、これらの透明導電性薄膜材料としてZnOをみた場合ローコストかつ低温成膜できる成膜法が望まれている。一方、SAWデバイス等の圧電材料としてみた場合、結晶の配向性を含めた結晶性が問題となる。

大気圧低温プラズマによる薄膜作成は大気圧中で安定に発生させたグロー放電プラズマにより原料を分解し、基板上に成膜させることで行われる。この技術による成膜法は真空装置を用いないで成膜ができ、さらにプラズマガス温度が極端に低いことから低温で成膜ができる。これまでに我々は、大気圧開放化でグロー放電低温プラズマを安定発生できる装置を試作し、ZnO薄膜の成膜への利用を試み、この方法によりZnO薄膜を成膜できることを示した⁵⁾。

本論文では、ZnO薄膜の成膜条件を最適化するため、

プラズマ導入前の薄膜原料に加熱処理を試みた。そして、原料に酸素を添加した後に加熱処理をして成膜した場合と酸素を添加する前に加熱処理をして成膜した場合の2つの場合について成膜を試みた。これらの結果より、結晶性に対する効果について検討した。

2 実験方法

Fig. 1に成膜装置の構成図を示す。本装置は原料の気化器部とプラズマ Torch部およびこの二つの間にある加熱処理部から構成されている。加熱処理部においては薄膜原料を含むキャリアガスの加熱処理を行い、プラズマ中での原料分解の補助としての前処理を行う。気化器部は、110℃に温度設定した恒温槽中に原料を入れた容器を設置し、この容器中にHeキャリアガスを流すことで、加熱気化した原料をキャリアガス中に導入する。その後プラズマ発生用のHeガスとキャリアガスを混合し、加熱処理部に送る。ZnO薄膜の原料としては、トリケミカル研究所製 Bis-Dipivaloylmethanato Zinc [DPM₂Zn, Zn(C₁₁H₁₉O₂)₂]を用いた。

プラズマ Torch部は絶縁体(テフロン)の部分と底面にガスを噴き出すためのスリット(20mm×1mm)を有す

[†] 原稿受理 平成16年7月21日 Received July 21, 2004

* 正会員 高松工業高等専門学校電気情報工学科 〒761-8058 高松市勅使町, Dept. of Electrical and Computer Eng., Takamatsu National College of Tech., Chokushi-cho, Takamatsu, 761-8058

** 正会員 香川大学工学部材料創造工学科 〒761-0396 高松市林町, Dept. of Advanced Materials Sci., Faculty of Eng., Kagawa Univ., Hayashi-cho, Takamatsu, 761-0396

*** 高松工業高等専門学校専攻科 〒761-8058 高松市勅使町, Advanced course, Takamatsu National College of Tech., Chokushi-cho, Takamatsu, 761-8058

**** 大倉工業㈱研究所 〒763-8508 丸亀市中津町, Res. Lab., Okura Industrial Co., LTD., Nakatsu-cho, Marugame, 763-8508

***** 東京工業大学応用セラミックス研究所 〒226-8503 横浜市緑区長津田町, Material & Structures lab., Tokyo Inst. of Tech., Midori-ku, Yokohama, 226-8503

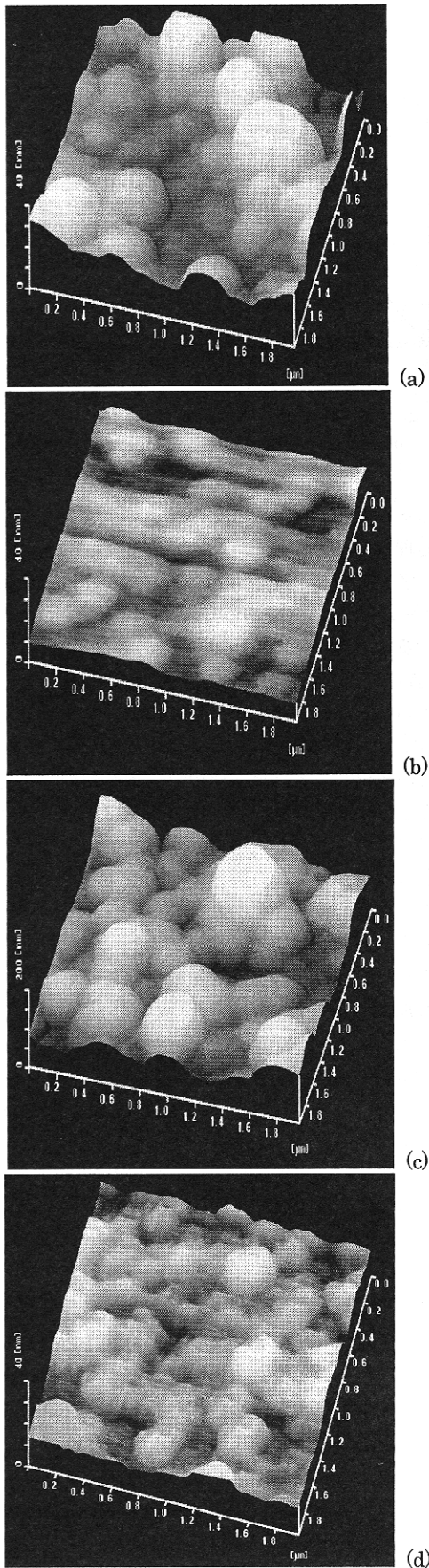


Fig. 6. Typical AFM observations of the films, (a) Case A, rf power : 100W, (b) Case A, rf power 180W, (c) Case B, rf power : 100W and (d) Case B rf power : 180W.

処理を行うことにより原料の分解を促進し、低電力においても良好な特性の薄膜が成膜できると思われる。

(002) 面に対応した X 線回折ピークのピーク位置より格子面間隔求めた。この格子面間隔の rf 電力による変化を Fig. 8 に示す。図中の破線はバルク結晶の (002) 面の格子面間隔を示している。Case A の場合、rf 電力が 80W から 160W においてはバルク結晶の格子面間隔との差の割合 (ひずみ) は 0.05% 程度で非常に小さい。また、rf 電力が 200W になるとひずみの値は 0.2% 程度まで大きくなる。これは先ほど示した AFM による表面観察の結果から電力が大きくなると膜表面が平坦となっているため成膜過程において膜に圧縮応力が加わり c 軸方向に伸びることによると考えられる。一方 Case B の場合は、120W から 160W の範囲ではバルク結晶の格子面間隔に近い値を示しているが低電力の 80W の場合、ひずみの値で 0.2% と大きくなっている。これは Case B の場合 Fig. 7 に示したように低電力で結晶サイズが小さくなっているためその影響により格子面間隔が広がったと考えられる。R. Cebulla らは、低圧力下でのマグネトロンスパッタリングにより成膜した ZnO 薄膜が (002) 面に配向していること、および、結晶サイズが小さくなるにつれて (002)

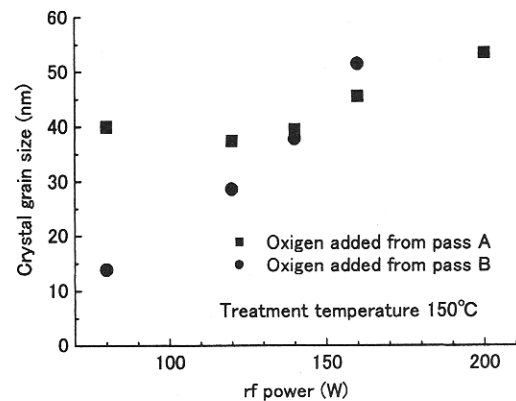


Fig. 7. Rf power dependence of crystal grain size calculated by using Debye-Scherrer equation from FWHM of (002) peak in the XRD profiles.

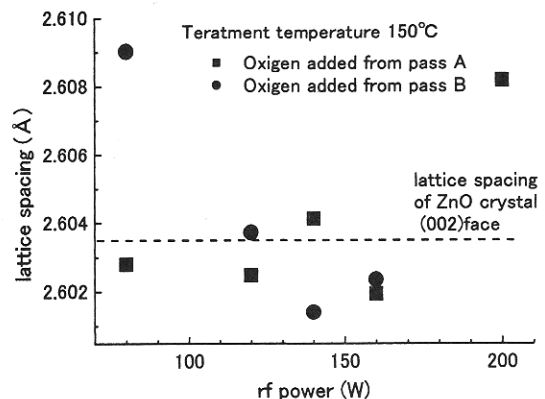


Fig. 8. Rf power dependence of lattice spacing calculated from the position of (002) peak in the XRD profiles.

面の格子面間隔が大きくなることを報告している。¹⁾これは、本研究における傾向と一致している。また、格子面間隔は Al をドーピングしていない ZnO 薄膜において、ひずみの値で 1.2% ~ 0.2% と報告しており、本研究で得られたひずみの値はそれよりも小さな値をとっている。

(002) 面に対応した X 線回折ピークのピーク位置に 2θ 軸を固定し、 θ 軸のみをスキャンして (002) 面のロックンクカーブを測定した。そのロックンクカーブの半価幅 (FWHM) を測定した。その結果を Fig. 9 に示す。ロックンクカーブの半価幅は rf 電力の増加とともに小さくなっており、Case A の方が Case B に比べて半価幅が小さくなっている。これより、電力を上げてゆくと結晶の配向性が向上していることがわかる。半価幅の大きさは 18° から 8° であった。Y. Manabe らは、低圧力下での ECR プラズマスパッタリングで成膜した ZnO 薄膜について、ロックンクカーブの測定を行っていて、 σ の値が 2.3° (半価幅に直すと 5.8°) と報告している。⁸⁾ また、同様な成膜法で M. Kadota らは 0.8° (半価幅に直すと 2.2°) と報告している。⁹⁾ これらの値に比較して本研究における半価幅の値はかなり大きいことから、配向方向の揺らぎが大きいことがわかる。大気圧低温プラズマにおいては、原料分子が高密度に存在する He 原子によって散乱されるため、基板への入射方向がランダムになる。これによって結晶成長中の配向方位の揺らぎが大きくなったものと考えられる。

4 結 言

大気圧開放化で安定発生したグロー放電低温プラズマを用いて ZnO 薄膜を成膜する装置を設計試作し、原料の気化器部とプラズマトーチ部の間に加熱処理部を設け、原料と酸素ガス混合の箇所の影響について調べた結果以下のことがわかった。

(1) 加熱処理部の前より酸素ガスを混合した場合

(Case A), 処理部の温度 150°C 以上の温度で約 $0.5\mu\text{m}$ の ZnO 薄膜が得られた。rf 電力 $100\text{W} \sim 200\text{W}$ の範囲において膜厚の変化はほとんどなかった。(002) 面に配向した多結晶薄膜が得られた。

(2) 加熱処理部の後より酸素ガスを混合した場合 (Case B), (002) 面に配向した多結晶薄膜が得られた。rf 電力が小さいほど密度の低い膜となり、見かけの膜厚が厚くなった。

(3) X 線回折測定により結晶性を詳しく調べた結果、結晶粒径は電力とともに大きくなり、rf 電力が 150W 以下の範囲で Case B より Case A が大きくなった。また、結晶粒径の変化量は Case B より Case A が小さくなった。

(4) 格子面間隔は結晶のバルク結晶の長さに近い値になったが、Case A では rf 電力が 200W の高電力側で、Case B では 80W の低電力側でバルク結晶の格子面間隔より 0.2% 程度広くなった。

(5) ロックンクカーブの半価幅は rf 電力が大きくなると小さくなるが、測定した薄膜では 8° から 18° の範囲であり大きな値であった。

以上の結果より、次の結論が得られた。大気圧低温プラズマを用いた ZnO 薄膜の成膜においてはプラズマで原料を分解する前に原料を加熱処理することは緻密で結晶性の良い薄膜を作るうえで有効である。特に酸素添加をして加熱処理を行うことにより原料の分解を促進し、rf 電力が低電力の時でも緻密で結晶性の良い薄膜が成膜できる。

参 考 文 献

- 1) R. Cebulla, R. Wendt and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1087 (1998).
- 2) Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang and L. S. Wen, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3432 (2001).
- 3) M. Kadota and M. Minakata, *Jap. J. Appl. Phys.*, **37**, 2923 (1998).
- 4) T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, E. A. Zhukov and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1231 (2002).
- 5) 須崎嘉文, 江島正毅, 鹿間共一, 田中 治, 梶谷孝啓, 鯉沼秀臣, *材料*, **51**, 1160 (2002).
- 6) B. S. Li, Y. C. Liu, Z. S. Chu, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang and X. W. Fan, *J. Appl. Phys.*, **91**, 501 (2002).
- 7) V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2963 (1994).
- 8) Y. Manabe and T. Mitsuyui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 334 (1990).
- 9) M. Kadota, T. Kasanami and M. Minakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 2341 (1993).

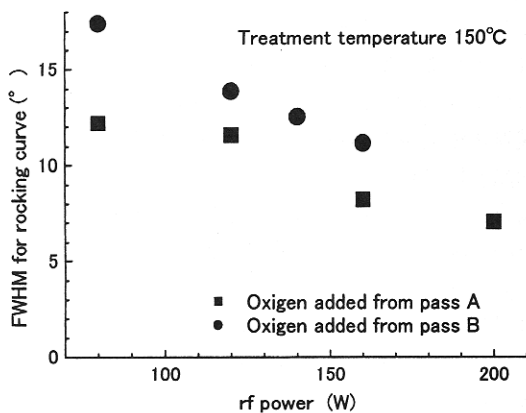


Fig. 9. Rf power dependence of FWHM for rocking curve of (002) peak.

面の格子面間隔が大きくなることを報告している。¹⁾これは、本研究における傾向と一致している。また、格子面間隔は Al をドーピングしていない ZnO 薄膜において、ひずみの値で 1.2% ~ 0.2% と報告しており、本研究で得られたひずみの値はそれよりも小さな値をとっている。

(002) 面に対応した X 線回折ピークのピーク位置に 2θ 軸を固定し、 θ 軸のみをスキャンして (002) 面のロックンクカーブを測定した。そのロックンクカーブの半価幅 (FWHM) を測定した。その結果を Fig. 9 に示す。ロックンクカーブの半価幅は rf 電力の増加とともに小さくなっており、Case A の方が Case B に比べて半価幅が小さくなっている。これより、電力を上げてゆくと結晶の配向性が向上していることがわかる。半価幅の大きさは 18° から 8° であった。Y. Manabe らは、低圧力下での ECR プラズマスパッタリングで成膜した ZnO 薄膜について、ロックンクカーブの測定を行って、 σ の値が 2.3° (半価幅に直すと 5.8°) と報告している。⁸⁾ また、同様な成膜法で M. Kadota らは 0.8° (半価幅に直すと 2.2°) と報告している。⁹⁾ これらの値に比較して本研究における半価幅の値はかなり大きいことから、配向方向の揺らぎが大きいことがわかる。大気圧低温プラズマにおいては、原料分子が高密度に存在する He 原子によって散乱されるため、基板への入射方向がランダムになる。これによって結晶成長中の配向方位の揺らぎが大きくなったものと考えられる。

4 結 言

大気圧開放化で安定発生したグロー放電低温プラズマを用いて ZnO 薄膜を成膜する装置を設計試作し、原料の気化器部とプラズマトーチ部の間に加熱処理部を設け、原料と酸素ガス混合の箇所の影響について調べた結果以下のことがわかった。

(1) 加熱処理部の前より酸素ガスを混合した場合

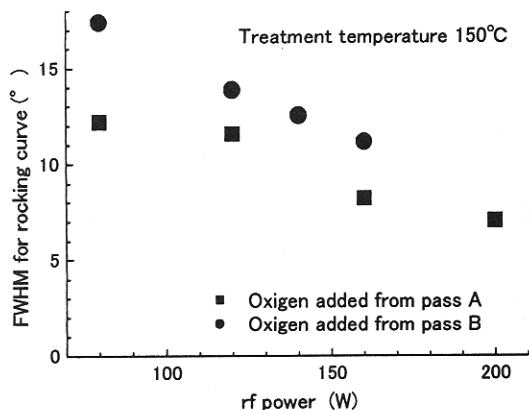


Fig. 9. Rf power dependence of FWHM for rocking curve of (002) peak.

(Case A), 処理部の温度 150°C 以上の温度で約 $0.5\mu\text{m}$ の ZnO 薄膜が得られた。rf 電力 $100\text{W} \sim 200\text{W}$ の範囲において膜厚の変化はほとんどなかった。(002) 面に配向した多結晶薄膜が得られた。

(2) 加熱処理部の後より酸素ガスを混合した場合 (Case B), (002) 面に配向した多結晶薄膜が得られた。rf 電力が小さいほど密度の低い膜となり、見かけの膜厚が厚くなった。

(3) X 線回折測定により結晶性を詳しく調べた結果、結晶粒径は電力とともに大きくなり、rf 電力が 150W 以下の範囲で Case B より Case A が大きくなった。また、結晶粒径の変化量は Case B より Case A が小さくなった。

(4) 格子面間隔は結晶のバルク結晶の長さに近い値になったが、Case A では rf 電力が 200W の高電力側で、Case B では 80W の低電力側でバルク結晶の格子面間隔より 0.2% 程度広くなった。

(5) ロックンクカーブの半価幅は rf 電力が大きくなると小さくなるが、測定した薄膜では 8° から 18° の範囲であり大きな値であった。

以上の結果より、次の結論が得られた。大気圧低温プラズマを用いた ZnO 薄膜の成膜においてはプラズマで原料を分解する前に原料を加熱処理することは緻密で結晶性の良い薄膜を作るうえで有効である。特に酸素添加をして加熱処理を行うことにより原料の分解を促進し、rf 電力が低電力の時でも緻密で結晶性の良い薄膜が成膜できる。

参 考 文 献

- 1) R. Cebulla, R. Wendt and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1087 (1998).
- 2) Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang and L. S. Wen, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3432 (2001).
- 3) M. Kadota and M. Minakata, *Jap. J. Appl. Phys.*, **37**, 2923 (1998).
- 4) T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, E. A. Zhukov and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1231 (2002).
- 5) 須崎嘉文, 江島正毅, 鹿間共一, 田中 治, 梶谷孝啓, 鯉沼秀臣, *材料*, **51**, 1160 (2002).
- 6) B. S. Li, Y. C. Liu, Z. S. Chu, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang and X. W. Fan, *J. Appl. Phys.*, **91**, 501 (2002).
- 7) V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2963 (1994).
- 8) Y. Manabe and T. Mitsuyu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 334 (1990).
- 9) M. Kadota, T. Kasanami and M. Minakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 2341 (1993).