

大気圧低温プラズマを用いた ZnO 薄膜の作製†

須崎 嘉文* 江島 正毅* 鹿間 共一**
田中 治*** 梶谷 孝啓*** 鯉沼 秀臣****

Deposition of ZnO Film by Using an Atmospheric Pressure Cold Plasma Generator

by

Yoshifumi SUZAKI*, Seiki EJIMA*, Tomokazu SHIKAMA**, Osamu TANAKA***,
Takahiro KAJITANI**** and Hideomi KOINUMA****

Under atmospheric pressure, homogenous nonequilibrium low temperature plasma was generated by an rf (13.56 MHz) excitation of He gas. By using this cold plasma, ZnO films were deposited on glass substrates exposed to air at a room temperature. Bis-Dipivaloylmethanato Zinc ((C₁₁H₁₉O₂)₂) was supplied into the plasma with carrier He gas. Thickness and electrical resistivity of the films were then measured. Dependence of rf power and anode-cathode gap on thickness and the electrical resistivity was investigated. In addition, microstructure of the films was studied by FE-SEM observation.

Key words: Transparent electrical conductive ZnO film, Atmospheric pressure, Cold plasma generator, Bis-dipivaloylmethanato Zinc, He gas

1 緒 言

近年 ZnO 透明導電性薄膜は、アモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池および CuInSe₂ 太陽電池などにおけるローコスト透明電極として使用されるようになった。¹⁾ この ZnO 薄膜の作製方法として、低圧力下の成膜方法では、蒸着法^{2), 3)} スパッタ法^{4)~6)} プラズマ CVD 法⁷⁾ あるいはパルスレーザー堆積法⁸⁾ などが報告されている。これらの方法は低圧力下でのプロセスであることから、高価な真空装置が必要なためコストが高く、生産性にも劣る。一方、大気圧下で実施可能な成膜方法としては MOCVD 法⁹⁾ スプレーパイロリシ法¹⁰⁾ あるいはディップコーティング法¹¹⁾ が報告されている。これらの方法は真空設備を必要としないことから、比較的ローコストであり生産性にも優れている。しかしながら、熱分解を経るこれらのプロセスでは基板が高温にさらされるため、無機基板には適用できるもののプラスチック等の耐熱性に劣る基板には適用できなかった。このため、ZnO 薄膜を大気圧下でしかも低温で成膜できる技術の開発が望まれていた。

プラズマ CVD 法やスパッタ法に使われるグロー放電プラズマは、一般に数 torr 以下の低圧下で発生する。ところが最近、電極の構造・材料を工夫することによって大気圧においても (異常) グロー放電を発生し、プラズマを作り出す研究が我々を含むいくつかのグループから報告され、ラバー材の表面処理などに利用されている。¹²⁾

また、この大気圧プラズマを利用することで安価で簡単な薄膜作製プロセスも開発されている。¹³⁾ 特に、表面酸化したアルミニウム電極を用いた大気圧プラズマは、ガス温度を 100℃ 以下の低温にできることから、プラスチックなどの熱に弱い基材上への成膜にも利用でき応用範囲が広い。¹⁴⁾

そこで本研究では、He ガスを用いた大気圧低温プラズマを安定して発生する装置を開発し、ZnO 薄膜の作製に利用することを目的とした。

2 実験方法

Fig. 1 に本研究で試作したプラズマトーチを示す。プラズマトーチはガス導入のための空洞を有する絶縁体 (テフロン) の部分と放電のためのカソード電極 (Al 製、直径 50mm) からできている。トーチの下にはアノード電極用の平板 (Al 製) を配置し、その上にガラス基板 (#7059) を置いている。Fig. 2 にカソード電極の模式図を示す。両電極のギャップに He ガスを均一に供給するため、カソード電極には直径 0.5mm の穴を 33 個あけてある。ZnO 薄膜の原料としては、トミケミカル研究所製 Bis-Dipivaloylmethanatozinc [DPM₂Zn, Zn(C₁₁H₁₉O₂)₂] を用いた。この原料を気化器に入れ、熱水で 90℃ に加熱する。この気化した原料を He キャリアガスとともにプラズマトーチに導入し、また、プラズマ発生用の He ガスも導入する。電極間に高周波 (13.56MHz) を印加し、

† 原稿受理 平成 13 年 10 月 24 日 Received Oct. 24, 2001

* 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電気工学科 〒761-8058 高松市勅使町, Dept. of Electrical, Electronics and Computer Sci. Eng., Takamatsu National College of Tech., Chokushi-cho, Takamatsu, 761-8058

*** 大倉工業株式会社 〒763-8508 丸亀市中津町, Res. Lab., Okura Industrial Co., LTD., Nakatsu-cho, Marugame, 763-8508

**** 東京工業大学フロンティア創造共同研究センター 〒226-8503 横浜市緑区長津田町, Frontier Collaborative Res. Center, Tokyo Inst. of Tech., Midori-ku, Yokohama, 226-8503

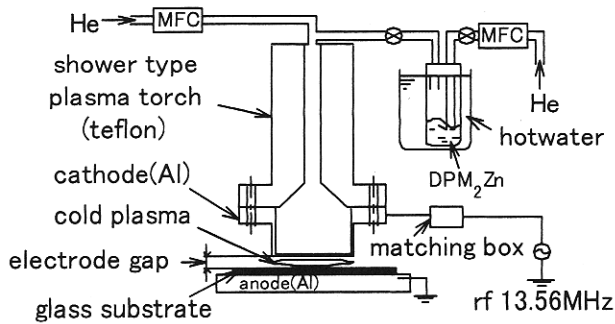


Fig. 1. Schematic diagram of cold plasma torch used for ZnO film deposition.

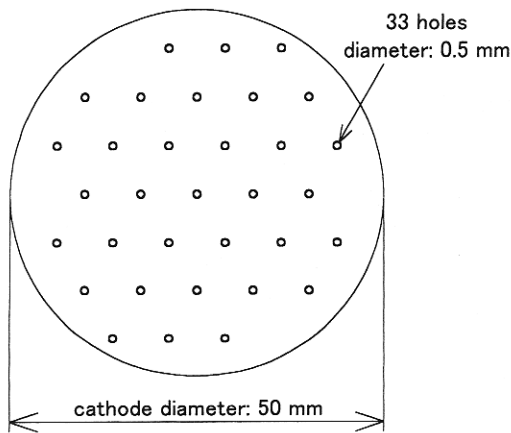


Fig. 2. Schematic diagram of the cathode.

グロー放電プラズマを発生させることによって原料ガスを分解し、基板上に ZnO 薄膜を堆積させる。Table I に成膜条件をまとめて示す。

薄膜の膜厚の測定には、(株)東京精密製、サーフコム 570A を用い、3次元表面形状測定には、KLA-Tencor 製、AS-500 を用いた。薄膜の電気抵抗は、テスタにより測定した。

3 結果および考察

3・1 グロー放電プラズマの発生する範囲

まず初めに本研究で試作したプラズマトーチを用いて大気圧プラズマの発生実験を行った。大気圧中で発生する放電は通常アーク放電である。本研究で試作したトーチは、Al 製のカソード電極の表面に絶縁体である Al₂O₃ が薄く形成されているため、条件を選べばグロー放電を発生することができる。Fig. 3 に、グロー放電が発生する rf 電力の上限と下限を示す。▲と△はそれぞれグロー放電の上限と下限を示している。横軸はアノード上に設

Table I. ZnO deposition condition.

Substrate	#7059 (corning glass)
Substrate temperature	Room temperature
Source material	Bisdipivaloylmethanatozinc (DPM ₂ Zn)
Source material temperature	90 °C
He plasma gas flow rate	1800 sccm
He carrier gas flow rate	200 sccm
rf power	30 ~ 50 W
Deposition time	10 ~ 40 min
Anode and cathode gap	0.5 ~ 1.4 mm

置したガラス基板表面とカソードの間のギャップである。ギャップの値が約 3.5mm 以下の場合には、5W から 60 ~ 100W ぐらいで安定したグロー放電が得られた。また、ギャップ 3.5mm 以上ではグロー放電は得られなかった。このグロー放電によるプラズマは安定した非平衡低温プラズマであり、基板表面における温度は 100°C 以下である。このプラズマを今回 ZnO 薄膜の作製に利用した。

3・2 ZnO 薄膜試料の膜厚と組成

Fig. 4 に ZnO 薄膜試料の外観の模式図を示す。図中の●が薄膜のついた位置を示している。Fig. 2 に示した、カソードのガス吹出し穴（直径 0.5mm）それぞれの直下に直径 1.5mm 程度のスポット状で透明性をもつ ZnO 薄膜ができた。Fig. 4 に示したように中心の薄膜を point a、中心から 7 mm 離れた 6 個の薄膜を point b、14mm 離れた 12 個の薄膜を point c とした。膜厚測定の結果、膜厚は中心からの距離によって異なり、point a が一番薄く、a、b、c の順に厚くなっていった。これは、カソードのガス吹出し穴の配置の関係で、He ガスが電極周辺の大気圧開放下に向かって流れる際、電極周辺部ほど He ガスの流量が大きくなるために、原料ガス流量も大きくなり周辺部ほど薄膜が厚くなったと推測できる。膜厚を均一にするにはガスの流れを考慮したガス吹出し穴の配置が必要である。

Fig. 5 に、point b における膜厚と成膜時間の関係を示

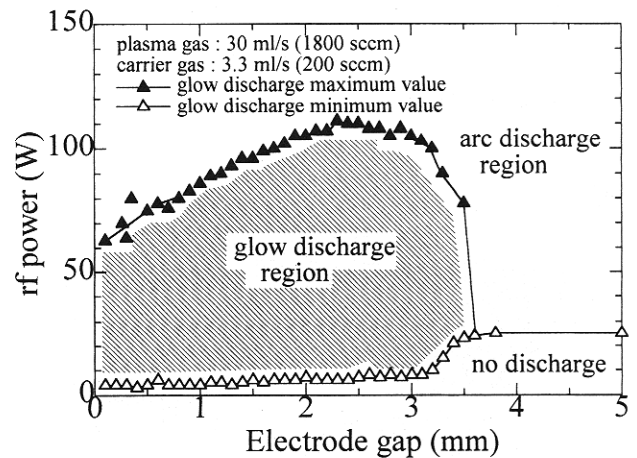


Fig. 3. Glow discharge region.

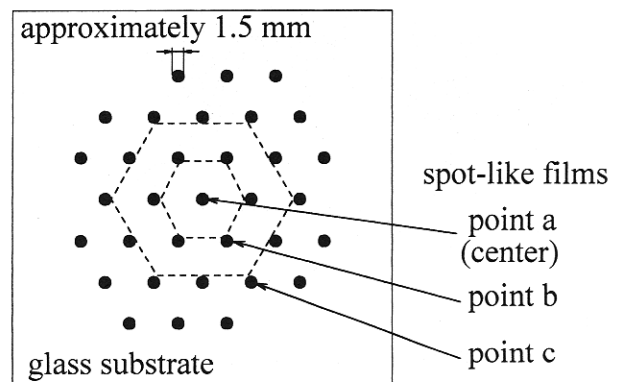


Fig. 4. Schematic diagram of ZnO films on glass substrate.

す。ギャップが小さいほど、成膜時間が長いほど薄膜が厚くなっていることがわかる。膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下の時は直線的に増加するが、膜厚が厚くなると直線を離れて極端に厚くなっていることがわかる。Fig. 6 (a), (b) に、Fig. 5 に示したギャップ 0.5mm で成膜した試料の典型的な 3 次元表面形状測定結果を示す。(a) は成膜時間 10 min, 膜厚 $0.3\mu\text{m}$, 一方, (b) は 40min, $4.4\mu\text{m}$ である。(a) の試料では膜厚の均一な部分が円形に存在し、その周辺部分はなだらかに膜厚が減少していることがわかる。面積は小さいが厚さの均一な薄膜が得られることがわかった。一方, (b) の試料では、薄膜試料の全体が均一な膜厚になっているのではなく、膜厚約 $1.8\mu\text{m}$ の薄膜周辺部に対して、中心の一部がさらに盛り上がり最大膜厚が

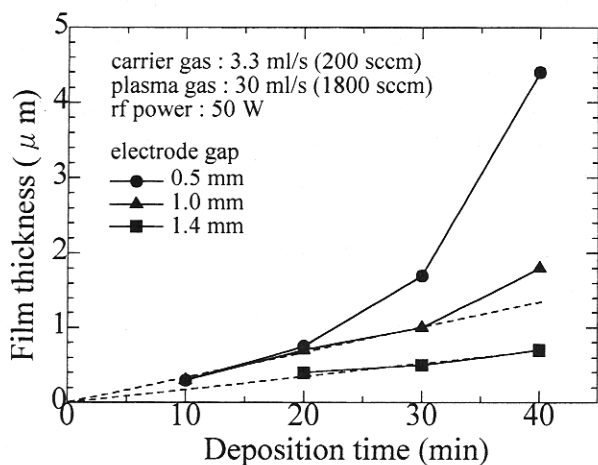


Fig. 5. Film thickness curves for different gaps at point b.

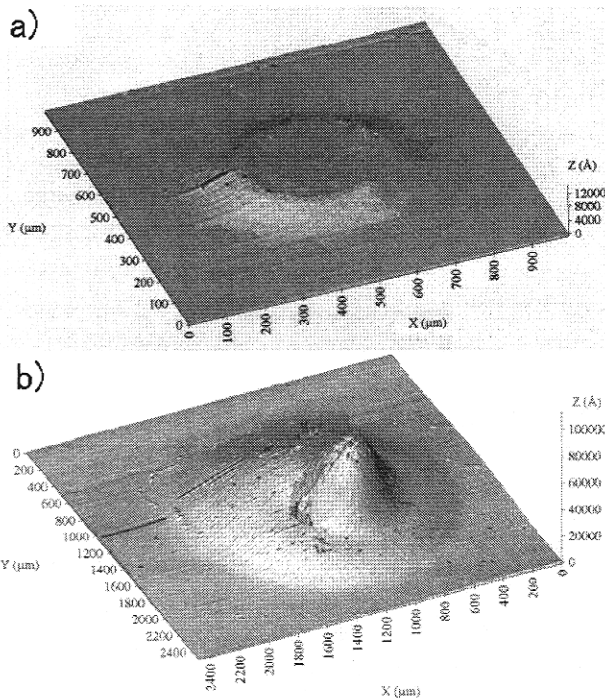


Fig. 6. 3-D thickness profile of ZnO thin film, gap : 0.5mm, rf power : 50W, (a) deposition time : 10 min, thickness : $0.3\mu\text{m}$, (b) deposition time : 40 min, thickness : $4.4\mu\text{m}$.

$4.4\mu\text{m}$ になっていることがわかる。このような盛り上がりは、膜厚が $1\mu\text{m}$ を超える全ての薄膜試料でみられた。このことから、Fig. 5 でみられたように、膜厚が薄いときは厚さの均一な薄膜が成膜時間に比例して形成されるが、膜厚が $1\mu\text{m}$ を超えるとこの盛り上がり形成されるため、成膜時間との直線関係からはずれたのではないかと考えられる。

Fig. 6 に示した試料について、AES による組成分析を行った結果を Table II にまとめて示す。sample a では、C が 3.1mol% 混入しているものの、ZnO 薄膜が得られていることがわかった。しかしながら、Zn と O の比率はストイキオメトリにはなっておらず、酸素がかなり欠損している事がわかった。膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下の試料についてはいずれも同様の組成であった。一方, sample b では C が 10.0mol% と若干多いことがわかる。この傾向は、膜厚 $1\mu\text{m}$ を超える全ての試料について同様に見られた。

3・3 FE-SEM 観察および X 線回折測定結果

薄膜の組織について調べるため FE-SEM 観察を行った。Fig. 7 (a), (b) にそれぞれ、ギャップ 0.5mm, 成膜時間 20min, 膜厚 $0.7\mu\text{m}$ およびギャップ 0.5mm, 成膜時間 40min, 膜厚 $4.4\mu\text{m}$ の薄膜試料表面の観察結果を示す。Fig. 7 (a) においては、ピンホールなど無く、粒径 20 ~ 30nm の均質で緻密な組織が得られている。一方, Fig. 7 (b) においては、 $1\mu\text{m}$ 程度の大きな粒の集まった、凹凸の多い組織になっている。また、粒と粒の間には隙間や深い溝があり、不連続なポーラスな膜になっていることがわかる。この観察は薄膜の周辺部の結果であるが、中心の盛り上がりの部分においてもほぼ同様のポーラスな組織が観察された。また、厚さが $1\mu\text{m}$ 以上の薄膜において、いずれも同様の組織が観察された。

FE-SEM 観察の結果、薄い薄膜においては緻密な連続膜が作製できたが、厚い薄膜では表面の凹凸が大きくなり、緻密な膜が得られないことがわかった。Fig. 5 において $1\mu\text{m}$ 以上の薄膜について、膜厚が極端に増加したのはこの組織の変化によると考えられる。

3・4 電気抵抗

Fig. 8 に、rf 電力 35 W, 成膜時間 20min における、電気抵抗と膜厚をまとめて示す。横軸はギャップである。電気抵抗については、薄膜の形状の都合により厳密な抵抗率測定ができなかった。そこで、電気抵抗の目安を得るために、スポット状の薄膜の両端にプローブを接触させて測定した。また、接触抵抗の影響を十分抑えるため、測定は数回行い最小値を採用した。測定された電気抵抗値は、電極間のギャップが狭いほど小さくなる傾向がみられ、ギャップが 0.5mm のときにけた違いの最小値 4k Ω となった。一方このときの膜厚は $0.8\mu\text{m}$ で、他のギャップ

Table II. Molecular contents in typical deposited ZnO films measured by AES.

	sample a	sample b
Zn	63.5	58.2
O	33.4	31.8
C	3.1	10.0
Zn : O	1 : 0.53	1 : 0.55

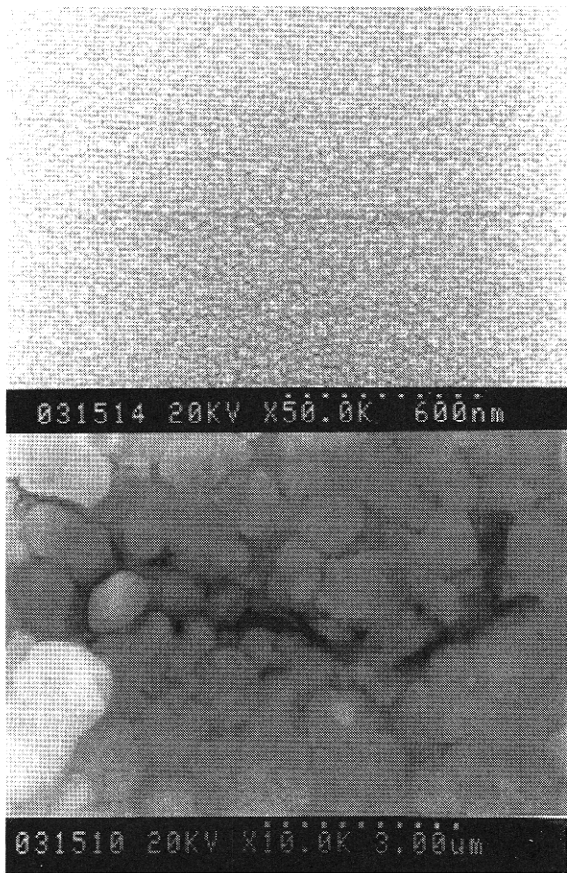


Fig. 7. Typical FE-SEM observation of ZnO films (gap : 0.5mm, rf power : 50W). (a) deposition time : 20min, thickness : 0.7 μ m, (b) deposition time : 40min, thickness : 4.4 μ m.

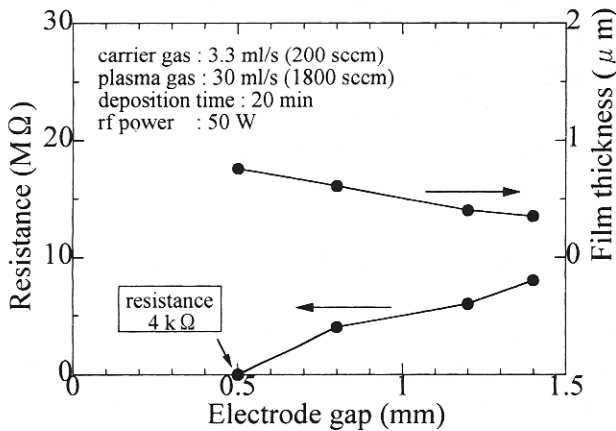


Fig. 8. Resistance and thickness of ZnO films.

ブ条件の膜厚と比較してせいぜい2倍程度である。薄膜がスポット状であるため、この膜厚を利用して抵抗率を計算することはできないが、膜厚の変化からみても、ギャップ0.5mmの条件において抵抗率の小さいZnO薄膜を作製することができたと結論できる。

4 結 言

本研究で試作したトーチによって、大気圧下でHeガスのグロー放電プラズマを安定して発生することができた。また、そのトーチを利用して薄膜の作製を行った結果、以下のことがわかった。

(1) ギャップの値が約3.5mm以下の場合、5Wから60~100Wの範囲でHeガスのグロー放電プラズマを安定して発生することができた。

(2) DPM₂Znを原料として用いることによって、大気圧開放下・室温において、膜厚1 μ m以下のZnO薄膜を作製することができた。しかしながら、Oの欠損が多いことがわかった。

(3) 成膜時間が長く、膜厚が1 μ mを超えると組織はポーラスになり、緻密な薄膜組織が得られなくなることがわかった。

(4) rf電力35W、ギャップ0.5mm、成膜時間20minの条件において、膜厚0.8 μ m、電気抵抗4k Ω 程度の導電性をもつ透明なZnO薄膜を作成することができた。

以上の結果より、大気圧低温プラズマを利用したZnO透明導電性薄膜作製の可能性が明らかになった。しかしながら、スポット状の薄膜しか得られなかったため、今後、カソードの形状を検討する必要がある。今後、カソードにあける穴の形状を幅の狭いスリット状にすることで、線状の薄膜を作製し、さらに、基板に送り運動を与えることで薄膜を面状に均一につける方法を開発する予定である。

FE-SEM観察の遂行においてお世話になった、姫路工業大学工学部の井上尚三助教授にお礼申し上げます。本研究は(財)かがわ産業支援財団の助成を受けて行われたことを記して感謝します。

参 考 文 献

- 1) A. Ennaoui, M. Weber, R. Scheer and H. J. Lewerenz, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54**, 277 (1998).
- 2) H. G. Swamy and P. J. Reddy, *Semicomd. Sci. Technol.*, **5**, 980 (1990).
- 3) J. Ma and S. Li, *Thin Solid Films*, **237**, 16 (1994).
- 4) H. Nanto, T. Minami, S. Shooji and S. Takata, *J. Appl. Phys.*, **55**, 1029 (1984).
- 5) A. Valentini and F. M. Quaranta, *Thin Solid Films*, **173**, 255 (1989).
- 6) T. Minami, H. Sonohara, S. Tanaka and H. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L743 (1994).
- 7) N. D. Kumar, M. N. Kamalasanan and S. Chandra, *Appl. Lett.*, **65**, 1373 (1994).
- 8) 鈴木晶雄, 藤原秀規, 福田智也, 青木孝憲, 松下辰彦, *真空*, **41**, 270 (1998).
- 9) K. Haga, F. Katahira and H. Watanabe, *Thin Solid Films*, **343-344**, 145 (1999).
- 10) Y. Lee, H. Kim and Y. Roh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 2423 (2001).
- 11) 西野智路, 菅原勝康, 菅原拓男, 竹花末起一, *素材物性学雑誌*, **11**, 5 (1998).
- 12) H. K. Ha, K. Inomata and H. Koinuma, *J. Electrochemical Soc.*, **142**, 2726 (1995).
- 13) B. J. Lee, Y. Kusano, N. Kato, T. Horiuchi and H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2888 (1997).
- 14) K. Inomata, Y. Oikawa, T. Ohnishi and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2188 (1995).