

大気圧開放下で発生させた低温プラズマによる ZnO 薄膜の作製*

須崎嘉文** 江島正毅*** 中川 清*** 鹿間共一†
梶谷孝啓†† 田中 治†† 吾妻俊良†† 鯉沼秀臣†††

Preparation of ZnO Thin Films by Using an Open Air Atmospheric Pressure Cold Plasma Generator

Yoshifumi SUZAKI, Seiki EJIMA, Kiyoshi NAKAGAWA, Tomokazu SHIKAMA,
Osamu TANAKA, Takahiro KAJITANI, Shunryo AZUMA and Hideomi KOINUMA

Homogeneous nonequilibrium low temperature plasma was generated under atmospheric pressure by an RF (13.56 MHz) excitation of He and O₂ gases. Using this cold plasma, ZnO thin films were deposited on glass substrate exposed to air at room temperature by feeding Bis-Dipivaloylmethanato Zinc into the plasma with He carrier gas. Dependence of RF power and gap of electrodes on thickness and optical transmittance of the ZnO films were investigated. In addition, crystallinity and microstructure of the films was studied by XRD measurement and FE-SEM observation.

Key words: ZnO thin film, atmospheric cold plasma, helium gas, oxygen gas

1. 結 言

酸化亜鉛 (ZnO) の応用範囲は、ゴム加硫促進補助剤および増量剤、顔料などの古典的なものから、バリスタ、弾性表面波フィルタなどのファインセラミックスの範疇に入るものまで多種多様であり、近年では ZnO の光励起によるレーザー発振が確認され発光デバイスとしても注目されている¹⁾。その中でも 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われるようになった²⁾。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³⁾、スパッタ法⁴⁾⁵⁾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 °C 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 および O₂ 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、緻密で透明な ZnO 多結晶薄膜を作製することを目的とした。

2. 実験方法

図 1 に本研究で試作した、ZnO 薄膜作製装置の概略図を示す。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 (テフロン製) の部分とプラズマ放電のための電極 (Al 製) からできていて、電極の下部にはガス吹き出し用のスリット穴 (20 mm×1 mm) をあけている。トーチ側電極に対向して平板電極 (Al 製) を X-Z ステージを用いて配置し、平板電極上にガラス基板 (#7059) を置いた。図 2 に平板電極動作の模式図を示す。ガラス基板をのせた平板電極をスリット穴に垂直な方向に移動することで、平面状の ZnO 薄膜を作製した。ZnO 薄膜の原料としてトリケミカル研究所製 Bis-Dipivaloylmethanato Zinc (DPM₂Zn, Zn[C₁₁H₁₉O₂]₂)

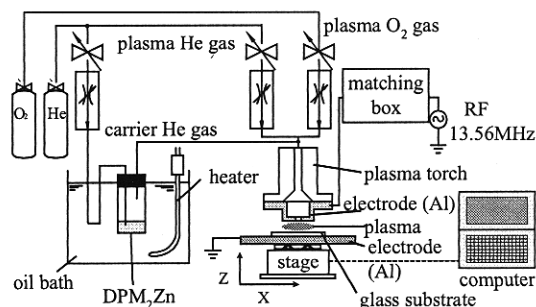


Fig.1 Deposition system of ZnO Thin films

* 原稿受付 平成 15 年 10 月 30 日。
** 正 会 員 香川大学工学部 (香川県高松市林町 2217-20)
*** 香川大学工学部
† 高松工業高等専門学校 (香川県勸使町 355)
†† 大倉工業株式会社 (香川県丸亀市中津町 1515)
††† 東京工業大学応用セラミックス研究所 (神奈川県横浜市緑区長津田町 4259)

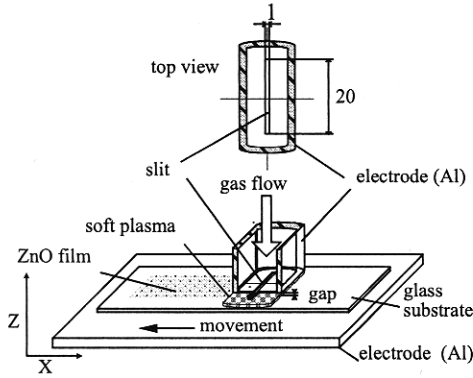


Fig.2 Movement of the electrode plate

Table 1 ZnO deposition condition

substrate	#7059 (corning glass)
substrate temperature	room temperature
source material	bis-dipivaloylmethanato Zinc
source material temperature	110 °C
He gas total flow rate	2200 sccm
He carrier gas flow rate	200 sccm
O ₂ gas flow rate	0, 5, 15 sccm
RF power	50~90 W
sweep speed	0.1 mm/min
anode and cathode gap	1.0 mm

を用いた。この原料は白色粉末で、これを気化器に入れ、オイルバスで 110 °C に加熱した。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、この時プラズマ発生用の He ガスもプラズマトーチに導入した。電極間に RF 電力 (13.56 MHz) を印加し、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 薄膜を堆積させた。また、プラズマ中に O₂ ガスを混合しない場合と O₂ ガスを 5 sccm および 15 sccm 混合した場合について成膜を行い O₂ ガス混合の効果についても検討を行った。表 1 に成膜条件をまとめて示す。

3. 結果と考察

3.1 グロー放電プラズマの発生範囲

まず初めに本研究で試作した成膜装置を用いて大気圧プラズマの発生する電力範囲を調べた。大気圧中で発生する放電は通常アーク放電である。本研究で試作した成膜装置では、(1) Al 製のトーチ側電極の表面に絶縁体である Al₂O₃ が薄く形成されている、(2) 13.56 MHz の RF 電源を用いる、(3) 放電ガスとして電離電圧の高い He ガスを用いる、などの特徴を持っており、プラズマ発生条件を選べば大気圧中でもグロー放電を発生することができる。図 3 に、He ガスのみを用いた場合の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。横軸は平板電極上に設置したガラス基板表面とトーチ側電極の間のギャップである。ギャップが約 3.0 mm 以下の場合には、約 5 W から 90 W の範囲で安定したグロー放電が得られた。90 W を超える電力では、放電はストリーマ放電に移行した。また、ギャップ 3.0 mm 以上ではグロー放電の発生する電力範囲が狭くなった。図 4 に、He ガ

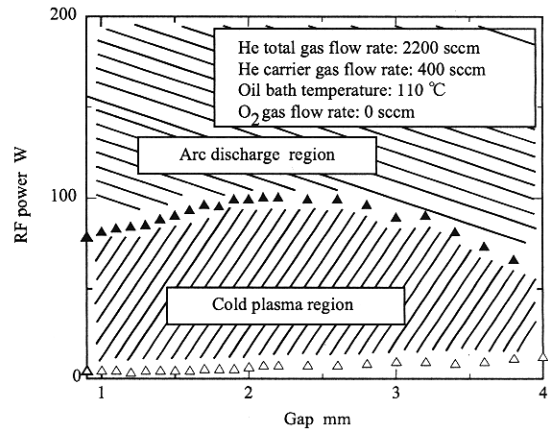


Fig.3 Glow discharge region (He gas)

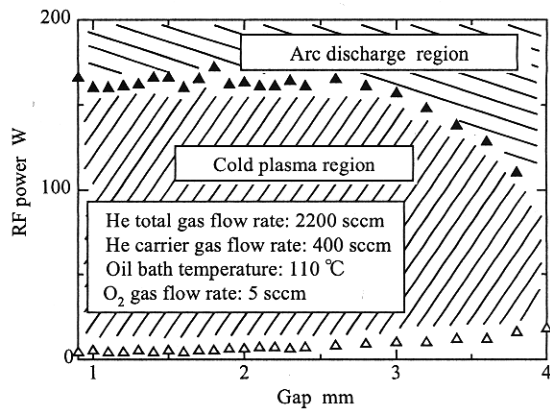


Fig.4 Glow discharge region (He and O₂ gases)

スに O₂ ガスを少量 (5 sccm) 混合したときの放電範囲の測定結果を示す。O₂ ガスの混合によって、グロー放電の得られる RF 電力範囲が広くなり、160 W でもグロー放電プラズマが得られるようになった。O₂ ガスの混合によって、ストリーマ放電への移行が抑えられ、高い RF 電力においても安定したグロー放電プラズマが得られることがわかった。また、いずれの場合も、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 以下であった。このプラズマを今回 ZnO 薄膜の作製に利用する。

3.2 薄膜の概観と膜厚

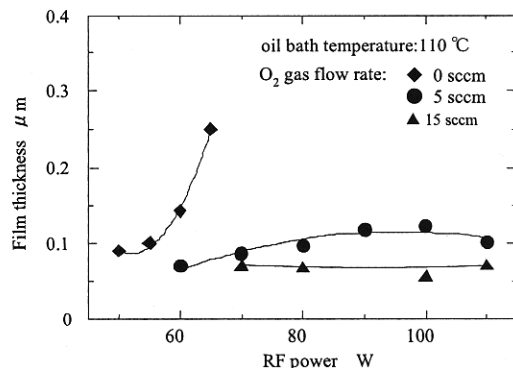


Fig.5 Film thickness curves for different O₂ gas flow rate

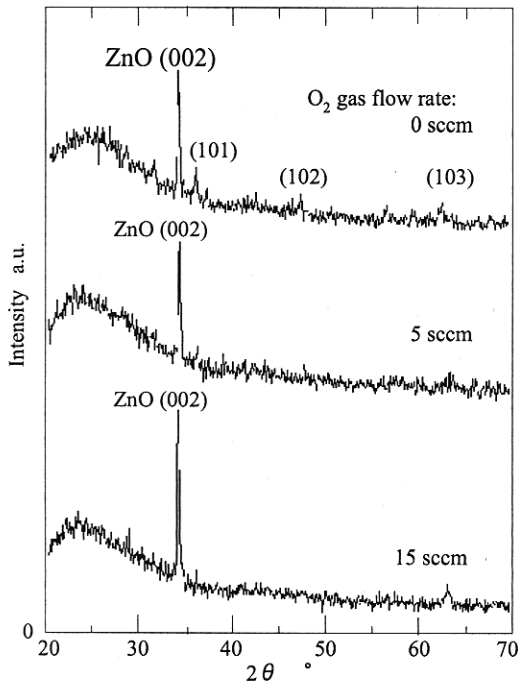
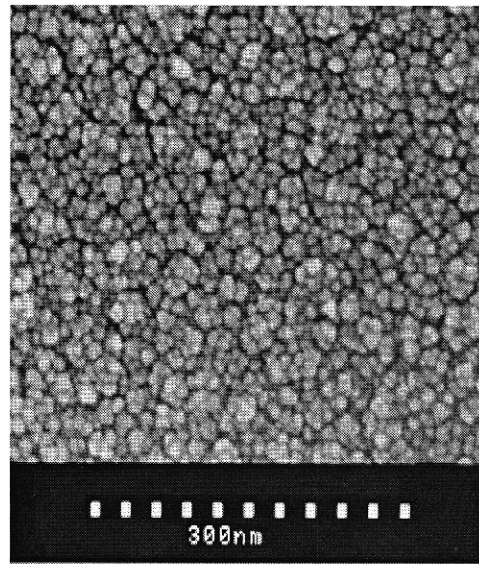


Fig.6 Typical XRD profiles of ZnO films for different O₂ gas flow rate: 0, 5, 15 sccm

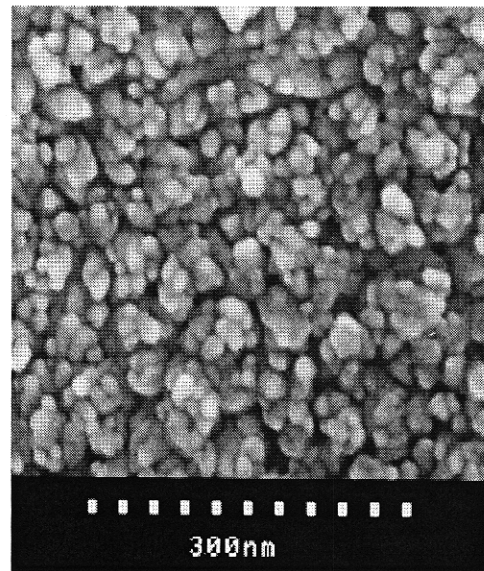
試作した成膜装置で ZnO 薄膜を作製した。50 min の成膜によって、透明な薄膜が 20 mm×6 mm の範囲に作製できた。この寸法は、スリット穴の長さ 20 mm および基板の移動距離 5 mm にスリット穴の幅 1 mm を加えた長さに等しい。このことからトーチ側電極のガス噴き出し用スリット穴の直下のみに薄膜が作製されることがわかった。触針式表面形状測定装置で測定した結果、幅約 5 mm の範囲の膜厚が均一であることがわかった。図 5 に RF 電力による膜厚の変化を示す。O₂ ガス流量をパラメータとして示している。He ガスのみのプラズマで作製した薄膜試料では、50 および 55 W において約 0.1 μm の膜厚が得られたが、60 W 以上の電力においては極端に膜厚が厚くなった。この極端に膜厚が厚くなった薄膜については、SEM 観察によって、表面に凹凸の大きいポーラスな組織になっていることが確認できた。放電の様子を観察したところでは、RF 電力を 55 W を超えて大きくしても 55 W の時と同様の安定したグロー放電プラズマが得られたと判断したが、薄膜の作製からみるとプラズマの状態が同一と見えても、動的な成膜挙動に差が生ずるものと思われる。He ガスのみで薄膜を作成する場合には、RF 電力を 55 W 程度に抑える必要があることがわかった。一方、He ガスに O₂ ガスを 5 sccm 混合した場合、RF 電力 80 W 以上で約 0.1 μm の薄膜が得られた。一方 15 sccm 混合した場合、70 W 以上で約 0.07 μm の薄膜が得られた。O₂ ガスの混合によって高い RF 電力の印加が可能になったが、RF 電力を大きくしても、He ガスのみで作製した薄膜のように膜厚が極端に大きくなることはなかった。このことから、O₂ ガスの混合によって得られたグロー放電プラズマは、大きい RF 電力 110 W まで比較的緻密な膜ができており、薄膜作製に利用できることがわかった。

3.3 X線回折測定結果

薄膜の結晶構造を調べるために、He ガスのみ、RF 電力 55 W で作製した薄膜試料、および、He ガスに O₂ ガス流量 5 または 15 sccm 混合し、RF 電力 80 W で作製した薄膜試料について X



(a) O₂ gas flow rate: 0 sccm, RF power 55 W



(b) O₂ gas flow rate: 15 sccm, RF power: 80 W

Fig.7 Typical FE-SEM observation

線回折測定を行った。図 6 に典型的な X 線プロファイルを示す。He ガスのみで作製した薄膜試料においては、ZnO の結晶ピークがいくつか観測された。このことから、ZnO 多結晶薄膜が得られたことが確認できた。一方、O₂ ガスを混合して作製した薄膜試料においては、ZnO の(002)面のピークのみが鋭く大きいピークとして観測され、膜面が(002)面に強く配向していることがわかった。また、O₂ ガス流量が 15 sccm では(002)面のピークがさらに大きく、半値幅が小さいことから、配向性が強く、結晶粒が大きいことが予想できる。これらの結果より、He ガスのみで作製した薄膜に対して、O₂ ガスを混合して作製することによって、ZnO の結晶性および配向性が向上するものと考えられる。

3.4 高分解能 SEM による組織観察

薄膜の組織を調べるために、高分解能 SEM による観察を行った。図 7 に(a) He ガスのみで RF 電力が 55 W で作製した薄膜と (b) O₂ ガスを 15 sccm 混合して RF 電力が 80 W で作製した薄膜の典型的な観察結果を示す。He ガスのみで作製した薄膜については、10 nm 程度の結晶粒とみられる粒々が薄膜一面に観察された。

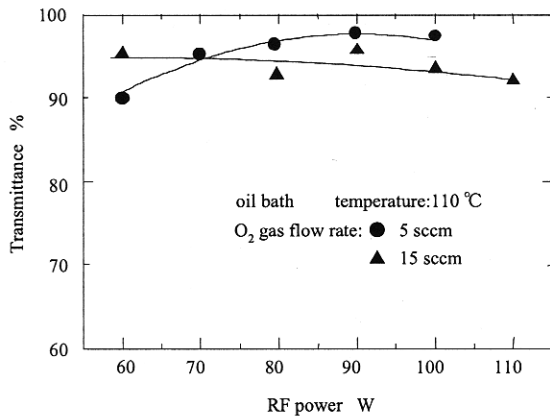


Fig. 8 Optical transmittance of the ZnO films

一方、O₂ガスを15 sccm混合して作製した薄膜については、20～30 nm程度の結晶粒がみられる。O₂ガスを混合し80 Wで作製することによって、結晶粒が大きくなるのがわかる。これは、X線回折で鋭く大きい結晶ピークが得られたこととも一致しており、O₂ガスの混合によって結晶性の良いZnO薄膜を得ることができると考えられる。

3.5 光学的性質

図8に、O₂ガス流量を5, 15 sccmとして作製したZnO薄膜の可視光透過率のRF電力依存性を示す。いずれのO₂ガス流量においても、可視光透過率90%以上のZnO薄膜が得られた。図9に、ZnO薄膜のバンドギャップのRF電力依存性を示す。これは、可視・紫外域の透過率および反射率の波長依存性測定結果より吸収端波長を求めたものである。この光学バンドギャップの大きさは、B. G. Bylander⁴⁾が報告したZnOのルミネッセンスモデルのバンドギャップ3.26 eVと同程度である。これらの結果より、大気圧開放下で発生させた低温プラズマを利用することによって、3.26 eV以上の光学バンドギャップを持つ、透明なZnO薄膜が作製可能であることがわかった。

4. 結 言

本研究で設計・試作したトーチによって、大気圧開放下でHeガスあるいはHeとO₂の混合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。こ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) Heガスのみで放電させた場合、ギャップが3 mm以下の時RF電力が約5～90 Wの範囲でグロー放電プラズマが得られた。O₂ガスを5 sccm混合して放電させた場合、グロー放電の得られる範囲が広がり、約160 Wにおいても得られるようになった。
- (2) DPM₂Znを原料として用いることで、大気圧開放下・室温において、厚さ0.1 μm程度のZnO薄膜を作製できた。透過率は90%以上、バンドギャップは3.26 eV以上であった。
- (3) O₂ガスを混合せずに薄膜を作製した場合、60 W以上のRF電力においてはポーラスな組織となり緻密な薄膜組織が得られなかった。このとき、みかけ上の膜厚が極端に増加した。
- (4) O₂ガスを混合せずに作製した薄膜でも(002)面に配向し

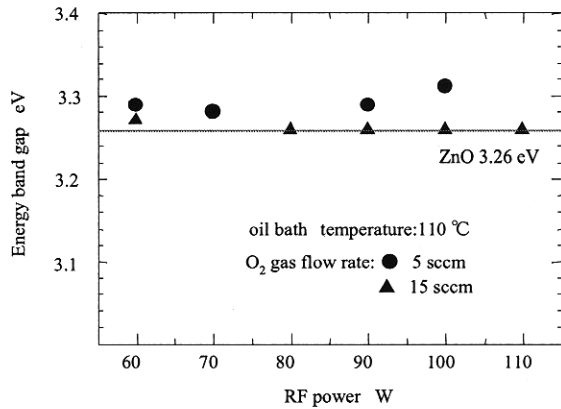


Fig. 9 Energy band gap of the ZnO films

たZnO多結晶薄膜が得られたが、O₂ガスを混合して作製することによって、さらに、結晶性が向上し配向性も増した。

以上の結果より、大気圧開放下の低温においてZnO薄膜の作製が可能になった。今後、さらに結晶性の向上、ドーピングなどによる電気的性質の制御を課題とする。

参 考 文 献

- 1) A. Ennaoui, M. Weber, R. Scheer and H.J. Lewerenz: Chemical Bath ZnO for CuInS₂ solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54**, 277 (1998).
- 2) H. G. Swamy and P. J. Reddy: Preparation of ZnO films by activated reactive evaporation, *Semicomd. Sci. Technol.*, **5**, 980 (1990).
- 3) M. Jin and L. S. Ying: Preparation of ZnO films by reactive evaporation, *Thin Solid Films*, **237**, 16 (1994).
- 4) H. Nanto, T. Minami, S. Shooji and S. Takata: Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications, *J. Appl. Phys.*, **55**, 1029 (1984).
- 5) F. Quaranta, A. Valentini, F. R. Rizzi, and G. Casamassima: Dual-ion-beam sputter deposition of ZnO films, *J. Appl. Phys.*, **74**, 244 (1993).
- 6) T. Minami, H. Sonohara, S. Tanaka and H. Sato: Transparent and Conductive ZnO Thin Films Prepared by Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition Using Zinc Acetylacetonate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L743 (1994).
- 7) X. Li, Y. Yan, T. A. Gassert, C. DeHart, C. L. Perkins, D. Young, and T. J. Coutts: p-Type ZnO Thin Films Formed by CVD Reaction of Diethylzinc and Gas, *Electrochem. Soli-State Lett.*, **6**, C56 (2003).
- 8) K. Haga, F. Katahira, H. Watanabe: Preparation of ZnO films by atmospheric pressure chemical - vapor deposition using zinc acetylacetonate and ozone, *Thin Solid Films*, **343/344**, 145 (1999).
- 9) Y. Lee, H. Kim and Y. Roh: Deposition of ZnO Thin Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 2423 (2001).
- 10) 西野智路, 菅原勝康, 菅原拓男, 竹花末起: ディップコーティング法による酸化亜鉛薄膜の調整, *素材物性学雑誌*, **11**, 5 (1998).
- 11) H. K. Ha, K. Inomata and H. Koinuma: Plasma CVD of SiO₂ on Air-Exposed Surfaces by Cold Plasma Torch, *J. Electrochemical Soc.*, **142**, 2726 (1995).
- 12) B. J. Lee, Y. Kusano, N. Kato, T. Horiuchi and H. Koinuma: Oxygen Plasma treatment of Rubber Surface by the Atmospheric Pressure Cold Plasma Torch, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2888 (1997).
- 13) K. Inomata, Y. Oikawa, T. Ohnishi and H. Koinuma: Open Air Photoresist Ashing by a Cold Plasma Torch: Catalytic Effect of Cathode Material, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2188 (1995).
- 14) B. G. Bylander: Surface Effects on the Low - Energy Cathodoluminescence of Zinc Oxide, *J. Appl. Phys.*, **49**, 1188 (1978).