

# He 大気圧プラズマによる ZnO 薄膜の作製における酸素流量の効果\*

須崎嘉文\*\* 小比賀厚夫\*\*\* 鹿間共一† 江島正毅††

Effect of Oxygen Flow Rate on Fabrication of ZnO Thin Films Using Cold He Plasma at Atmospheric Pressure

Yoshifumi SUZAKI, Atsuo OBIKA, Tomokazu SHIKAMA and Seiki EJIMA

Homogeneous nonequilibrium low temperature plasma was generated under atmospheric pressure by high voltage pulsed power (1 kV, 20 kHz) excitation of He gas or mixture of He and O<sub>2</sub> gases. Using this cold plasma, ZnO thin films were fabricated on glass substrate exposed to air by feeding Zn-MOPD into the plasma with He carrier gas. Dependence of O<sub>2</sub> gas flow rate on optical transmittance of the ZnO films and resistivity 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. 緒 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<sup>1)</sup>。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 CuInSe<sub>2</sub> 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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>、スパッタ法<sup>4)~6)</sup>、プラズマ CVD 法<sup>7)</sup>あるいはパルスレーザー堆積法<sup>8)</sup>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<sup>9)</sup>、スプレーパイロリシ法<sup>10)</sup>あるいはディップコーティング法<sup>11)</sup>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 550~600 °C の高温にさらされるため、無機基板には適用できるが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<sup>12)</sup>。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<sup>13)</sup>。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 以下の低温にもできることから、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。ところが、大気圧プラズマを用いた成膜では緻密な薄膜が得られず、ポーラスな組織になる問題がある<sup>14)</sup>。

そこで本研究では、He および O<sub>2</sub> 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 薄膜の作製への利用を試みた。本論文では、緻密な連続薄膜の作製を目的とし、酸素流量の効果について報告する。

## 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。厚さ 0.7 mm のガラス基板をのせた平板電極をスリットに垂直な方向に往復移動することで、平面状の ZnO 薄膜を作製した。ZnO 薄膜の原料として宇部興産製 Zn-MOPD を用いた。物性を表 1 にまとめて示す。この原料は室温において液体であり、100 °C に加熱し、キャリア He キャリアガスでバブリングすることによって気化し、プラズマトーチに導入した。この時プラズマ発生用

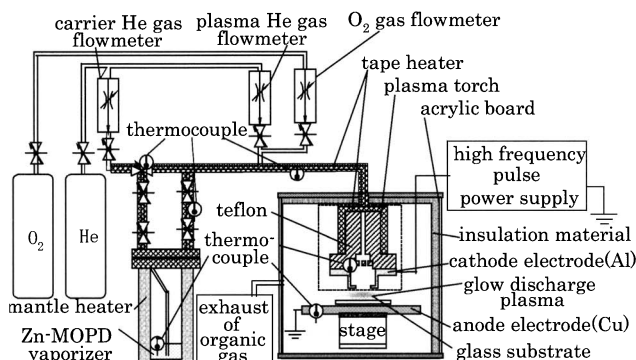
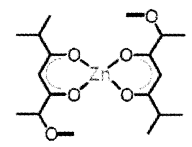
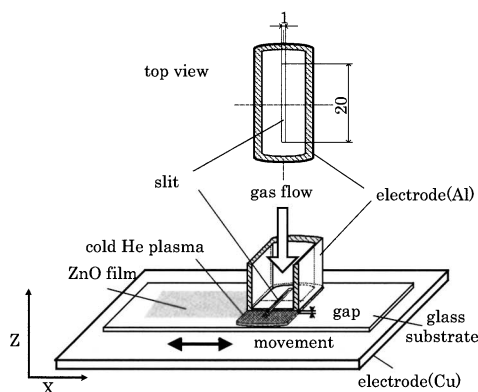


Fig.1 Deposition system of ZnO Thin films

\* 原稿受付 平成 20 年 2 月 15 日  
 \*\* 正 会 員 香川大学工学部 (香川県高松市林町 2217-20)  
 \*\*\* 香川大学大学院工学研究科 (香川県高松市林町 2217-20)  
 † 高松工業高等専門学校 (香川県高松市勅使町 355)  
 †† 香川大学工学部 (香川県高松市林町 2217-20)

**Table 1** Physical properties of Zn-MOPD

Zn precursor	Zn-MOPD
Structure	
Molecular formula	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> Zn
Molecular weight	407.8
Melting point	6 °C
Vapor press.	0.2 Torr @ 140 °C
Appearance	Pale yellow viscous liquid
Stability	Stable in air & moisture



**Fig.2** Movement of the electrode plate

**Table 2** ZnO deposition condition

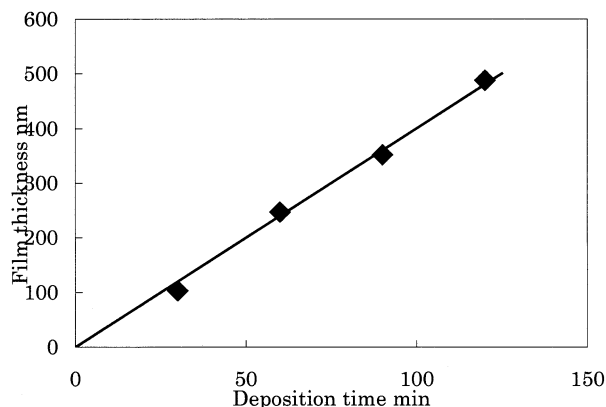
Substrate	Glass
Substrate temperature	150 °C
Source material	Zn-MOPD (C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> Zn)
Source material temperature	100 °C
He gas total flow rate	1500 ccm
He carrier gas flow rate	200 ccm
O <sub>2</sub> gas flow rate	0~100 ccm
Voltage	1 kV
Sweep distance	10 mm
Sweep speed	1 mm/s
Anode and cathode gap	0.5 mm
Deposition time	30~120 min

の He ガスもプラズマトーチに導入した。電極間にパルス電圧 (1 kV, 20 kHz) 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、基板に ZnO 薄膜を堆積させた。また、プラズマ中に O<sub>2</sub> ガスを添加しない場合と O<sub>2</sub> ガスを 5 ~ 100 ccm 添加した場合について成膜を行い O<sub>2</sub> ガス流量の効果について検討を行った。なお、プラズマトーチ周辺には被いを設け、安全のため未反応の有機原料ガスを回収した。表 2 に成膜条件をまとめて示す。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 薄膜試料の堆積範囲と膜厚

試作した成膜装置を用いて成膜実験を行った、プラズマ



**Fig.3** Relation of film thickness and deposition time

中に O<sub>2</sub> ガスを添加しない場合、外観において黄色の薄膜が得られた。元の原材料が黄色の液体であることから、原材料が十分に分解されずにガラス基板上に堆積したものと推測した。一方、O<sub>2</sub> ガスを 5 ~ 100 ccm 添加した場合、いずれの条件においても約 13 mm×26 mm の範囲に透明薄膜を作製することができた。電極にあけたスリット穴は 1 mm×20 mm であり、スリット穴の長手方向に垂直な X 方向に 10 mm の範囲で往復運動したため、スリット穴の部分が動く範囲は 11 mm×20 mm である。成膜された範囲はそれよりも、X 方向に 1 mm、Y 方向に 3 mm 広がった。トーチ電極はこれよりもかなり広い範囲にあり、大気圧プラズマの発生範囲も同様であるから、スリットから出た原料ガスはプラズマ中で分解されながら四方に流れ、広範囲のガラス上に堆積するものと推測できる。しかしながら、薄膜はプラズマの発生する範囲全体ではなく、スリット穴の直下およびその周辺にのみ堆積することがわかった。今回の成膜条件では、スリット穴の幅 1 mm に対して、トーチ電極とガラス基板表面とのギャップは 0.5 mm と比較的せまく、厚さ 0.7 mm の絶縁体ガラスを挟んで対向した下部の平板電極との間に電圧を印加してプラズマを発生した場合、スリットの直下のプラズマは、電界強度の分布や平均自由行程から考えて、その他の部分と比較して均一では無いと予想できる。このプラズマの違いが薄膜の堆積範囲に影響しているとも推測できるが、今回の実験結果からは詳しいことはわからない。今後、プラズマの状態と薄膜の堆積との関係について詳しく調べる必要がある。

図 3 に、酸素流量 10 ccm の場合の成膜時間と膜厚の関係を示す。膜厚は成膜時間に比例して増加することがわかった。これは、10 mm の範囲を往復させて作製した場合の膜厚であるから、固定したスリット穴 (1 mm) 直下に堆積する薄膜を考え 10 倍すると、成膜速度は約 40 nm/min となる。また、他の条件での成膜においても成膜速度に違いはなかった。著者ら<sup>14)</sup>は、原料の異なる同様の成膜法に関して、O<sub>2</sub> ガス流量およびプラズマへの投入電力により成膜速度が異なることを報告している。しかしながら、今回の成膜条件の範囲では、成膜速度に影響を与えるような組織変化は無かったものと考えられる。O<sub>2</sub> ガス流量を変えると O<sub>2</sub> ガス分解の度合いが変化し、成膜反応のプロセスにも影響し、

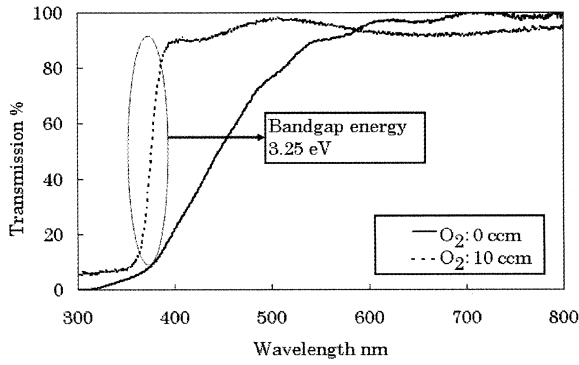


Fig. 4 Transmittance of ZnO films

成膜速度に影響すると推測できる。成膜速度については今後、詳しく調べる必要がある。他の成膜法においては、低圧力下におけるレーザー熱 CVD 法による ZnO 薄膜の作製では 10~20 nm/min<sup>15)</sup>、また、スパッタ法では 40 nm/min<sup>6)</sup>、アーク放電を用いたイオンプレーティング法では 170 nm/min<sup>16)</sup>と報告されている。成膜速度については低圧力下のスパッタ法と同程度の結果となった。

### 3.2 透過率の測定結果

図 4 に O<sub>2</sub> ガスを混合しない場合と O<sub>2</sub> ガス流量を 10 ccm とした場合の薄膜試料の透過率の測定結果を示す。O<sub>2</sub> ガスを混合しない場合は、可視光領域で 85 % に満たない範囲があり、明確な吸収端も認められない。前項で外観から予想したように、この透過率測定結果からも原材料が十分分解されず ZnO 薄膜はできていないと考えられる。一方、O<sub>2</sub> ガス流量を 10 ccm とした場合、可視光領域での透過率が 85 % 以上の高い透過率が得られた。吸収端から計算した光学ギャップは 3.25 eV であった。この値は、B. G. Bylander<sup>14)</sup> 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 と一致した。また、O<sub>2</sub> ガスを混合した他の条件で作製した場合も同じ光学ギャップを得た。これらの結果より、O<sub>2</sub> ガスを混合することによって、高い透過率をもつ ZnO 薄膜を作製できたと推測できる。

### 3.3 X 線回折測定結果

図 5 に O<sub>2</sub> ガス流量 0 ~ 90 ccm で作製した薄膜試料の X 線回折測定結果をまとめて示す。O<sub>2</sub> ガスを混合せずに作製した薄膜試料においては ZnO の結晶ピークは観測できなかった。この結果からも O<sub>2</sub> ガスを混合しない場合、原材料が十分分解されず ZnO 薄膜は得られないと考えられる。一方、O<sub>2</sub> ガスを混合した

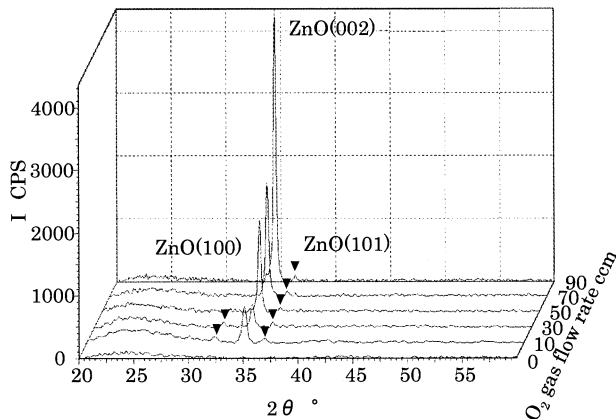


Fig. 5 XRD profiles of ZnO films (O<sub>2</sub> gas flow rate: 0 - 90 ccm)

場合の薄膜試料においては、六方晶系ウルツ鉱型の ZnO 結晶と一致する位置にピークが観測された。また、O<sub>2</sub> ガス流量が大きくなるにしたがって(002)面のピークが大きく鋭くなり、(100)面のピークは消滅した。(002)面は六方晶系の稠密面であり、結晶面の安定性から非晶質であるガラス基板上において安定成長したものと考えられる。以上の結果から O<sub>2</sub> ガスを混合することによって ZnO 多結晶薄膜が得られるようになることがわかった。また、O<sub>2</sub> ガス流量を多くすると ZnO 薄膜の(002)面の配向性が増し、結晶性も向上することが予想できる。

### 3.4 電気抵抗率測定結果

図 6 に電気抵抗率の O<sub>2</sub> ガス流量依存性を示す。O<sub>2</sub> ガスを混合せずに作製した試料においては、電気抵抗は測定限度を超え絶縁体の性質を示した。この結果も原材料の分解が不十分で ZnO 薄膜ができていないことを支持する。一方、O<sub>2</sub> ガスを混合した場合は伝導性を示し、電気抵抗率は O<sub>2</sub> ガス流量が 10 ccm のときに最小値 22.7 Ωcm となった。また図中に示したように、電気抵抗率の傾向は O<sub>2</sub> ガス流量の範囲によって 2 つの領域に分かれる。すなわち、O<sub>2</sub> ガス流量 5 ~ 30 ccm の範囲 (Area 1) においては、電気抵抗率の値は 22 ~ 213 Ωcm と比較的低い。一方、O<sub>2</sub> ガス流量 50 ~ 100 ccm の範囲 (Area 2) においては、Area 1 と比較してその電気抵抗率は数 100 倍大きい値をとることがわかる。このような傾向の違いは何によるかを調べるために FE-SEM による組織観察を行った。

### 3.5 FE-SEM 観察

図 7 (a), (b) に、図 6 に示した Area 1 および Area 2 における ZnO 薄膜試料の FE-SEM 観察をそれぞれ示す。図 7 (a) Area 1 の薄膜試料においては、ZnO 薄膜断面に幅 60 nm 程度の柱状組織が確認でき、柱状組織どうしは隙間無く隣り合った緻密で連続な組織になっている。この組織は、X 線回折測定結果から ZnO 多結晶であることがわかっており、緻密な連続薄膜組織によってキャリア電子の伝導路が確保され、電気抵抗率が小さくなったと考えられる。一方、図 7 (b) Area 2 の ZnO 薄膜断面の表面近傍には、それぞれの間に隙間のある幅 40 nm 程度の先のとがった結晶粒組織が確認できる。X 線回折測定結果から、(002)面に配向した比較的結晶性の良い ZnO 多結晶が得られたことがわかってはいたが、緻密な組織ではなく電気抵抗率が大きくなったと考えられる。また基板との界面近傍では、細かい粒状の組織もみられ、このことも電気抵抗率を大きくする要因になったと考えられる。今後、薄膜の組織、および、電気伝導についてさらに詳細を検討する必要がある。

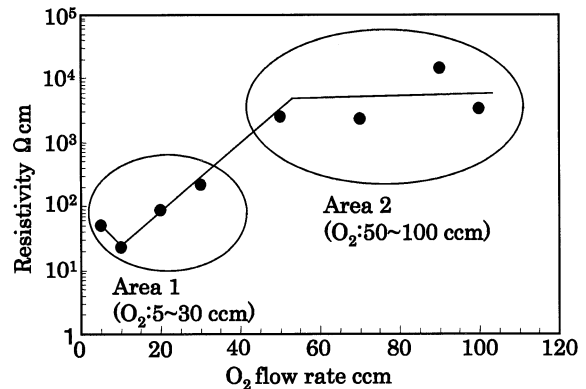


Fig. 6 Resistivity of the ZnO films

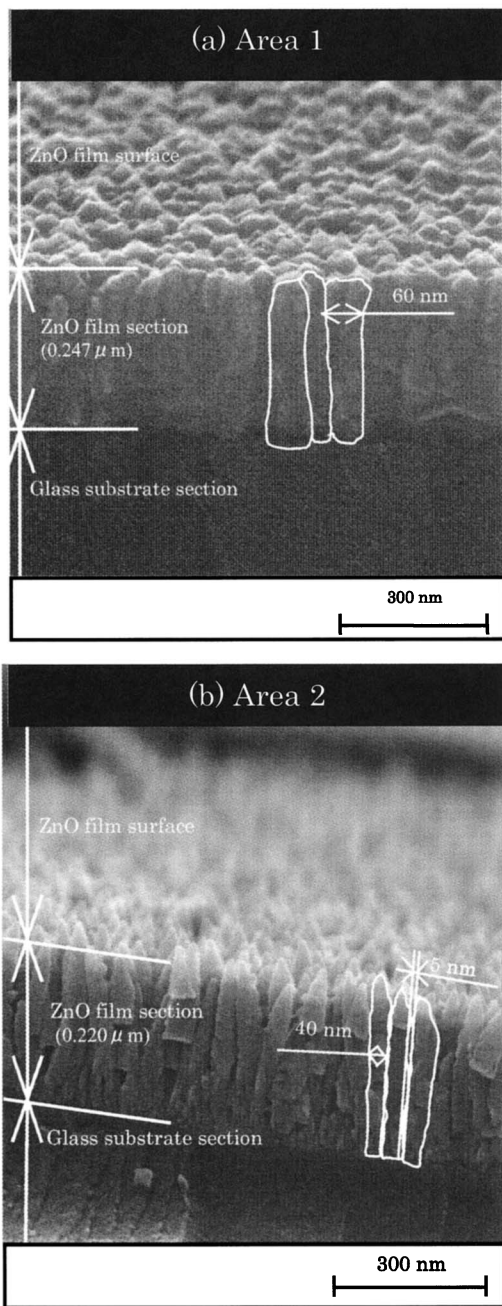


Fig.7 Typical FE-SEM observation at (a) Area 1 and (b) Area 2

#### 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 O<sub>2</sub> の混合ガスのグロー放電プラズマを安定して発生し、原材料として Zn-MOPD を用いて ZnO 薄膜を作製した結果以下のことがわかった。

- (1) He ガスに O<sub>2</sub> ガスを混合した大気圧プラズマを用いることで、透過率 85 % 以上、光学ギャップ 3.25 eV の ZnO 多結晶薄膜を作製することができた。
- (2) O<sub>2</sub> ガス流量が 5 ~ 30 ccm の範囲 (Area 1) において柱状組織をもつ緻密な連続薄膜を得ることができた。X 線回折の結果、膜面に垂直な方向に (002) 面が配向しているこ

とがわかった。電気抵抗率は、O<sub>2</sub> ガス流量 10 ccm において最小値 22.7 Ωcm を得た。

- (3) O<sub>2</sub> ガス流量が 50 ~ 100 ccm の範囲 (Area 2) においても (002) 面に配向した ZnO 多結晶薄膜が得られた。しかしながら、微視組織の観察により、先の尖った柱状の結晶粒の間にすき間のある組織となっていることがわかった。これによって、電気抵抗率が比較的大きくなったと考えられる。

以上の結果より、大気圧開放下での He グロー放電プラズマに O<sub>2</sub> ガスを混合することで、ZnO 薄膜の作製が可能になったことがわかった。また、O<sub>2</sub> ガス流量が薄膜の微視組織に与える効果が大きいことがわかった。今後、最適な O<sub>2</sub> ガス流量における ZnO 薄膜の結晶性の向上、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 CuInS<sub>2</sub> solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54** (1998) 277.
- 2) H. G. Swamy and P. J. Reddy: Preparation of ZnO films by activated reactive evaporation, *Semicond. Sci. Technol.*, **5** (1990) 980.
- 3) M. Jin and L. S. Ying: Preparation of ZnO films by reactive evaporation, *Thin Solid Films*, **237** (1994) 16.
- 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** (1984) 1029.
- 5) F. Quaranta, A. Valentini, F. R. Rizzi, and G. Casamassima: Dual-ion-beam sputter deposition of ZnO films, *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 244.
- 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** (1994) L743.
- 7) X. Li, Y. Yan, T. A. Gassert, C. DeHart, C. L. Perkins, D. Young, and T. J. Coultts: p-Type ZnO Thin Films Formed by CVD Reaction of Diethylzinc and Gas, *Electrochem. Soli-State Lett.*, **6** (2003) C56.
- 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** (1999) 145.
- 9) Y. Lee, H. Kim and Y. Roh: Deposition of ZnO Thin Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 2423.
- 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** (1998) 5.
- 11) H. K. Ha, K. Inomata and H. Koinuma: Plasma CVD of SiO<sub>2</sub> on Air-Exposed Surfaces by Cold Plasma Torch, *J. Electrochemical Soc.*, **142** (1995) 2726.
- 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** (1997) 2888.
- 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** (1995) 2188.
- 14) 須崎嘉文, 江島正毅, 鹿間共一, 田中治, 梶谷孝啓, 鯉沼秀臣: 大気圧低温プラズマを用いた ZnO 薄膜の作製, *日本材料学会誌*, **51** (2002) 1160.
- 15) 東誠二: レーザー加熱式コンビナトリアル熱 CVD 法による酸化亜鉛薄膜の作成, *旭硝子研究報告*, **53** (2003) 53.
- 16) K. Iwata, T. Sakemi, T. Yamamoto, K. Awai, H. Tampo, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara, H. Takasu and S. Niki: Doping properties of ZnO thin film for photovoltaic devices grown by URT-IP method, *Thin Solid Films*, **451/452** (2004) 219.
- 17) B. G. Bylander: Surface Effects on the Low - Energy Cathodoluminescence of Zinc Oxide, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 1188.