

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600125

研究課題名(和文) 酢酸亜鉛ミストと酸素負イオンプラズマを用いたZnO薄膜の室温下での生成

研究課題名(英文) Production of ZnO using a mist of zinc acetate and negative oxygen ions

研究代表者

比村 治彦 (Himura, Haruhiko)

京都工芸繊維大学・電気電子工学系・准教授

研究者番号：30311632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸素源に酸素負イオンを含む酸素プラズマを、亜鉛源に酢酸亜鉛とジエチル亜鉛を用いる新しいプラズマプロセスを試行し、その方法で酸化亜鉛(ZnO)薄膜を生成することを試みている。超音波振動により霧状にされた酢酸亜鉛は、オリフィスで差動排気されている反応容器内へと入る。電子顕微鏡で撮影された基板表面には、不均一に凝集したZnOクラスター様が堆積していた。同様の堆積物は、酢酸亜鉛ミストの輸送ライン上でも観測された。飽和蒸気圧の低いジエチル亜鉛を亜鉛源に用いたZnO薄膜生成実験では、ZnO薄膜形成に対する酸素ラジカルからの寄与の可能性がぬぐいきれない。全く新しい検証実験が必要とされている。

研究成果の概要(英文)：A feasibility of a zinc oxide (ZnO) plasma process at lower temperature using oxygen anion radical (O^-) is studied experimentally. A pulsed 13.56 MHz inductively coupled plasma discharge have been applied to generate O^- . The O^- density measured by a probe-assisted laser photo-detachment method is about 10^{10} per cubic centimeters. To investigate the effect of O^- on forming ZnO thin films, we have changed the bias voltage (V_b) of the substrate stage. However, resistivity seem to still depend on the process temperature, rather than V_b . These results may be attributed to the large amount of oxygen radical (O^*). In fact, the density of O^* can be estimated to be three orders of magnitude greater than the O^- density. Another new experiment in which the effect of O^* is completely eliminated is thus required.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：プラズマプロセス 酸化亜鉛薄膜 酢酸亜鉛 ジエチル亜鉛 酸素負イオン 酸素アニオンラジカル

1. 研究開始当初の背景

現在、自然と共生できるグリーンエネルギーの開発が急務となっている。エネルギーペイバックタイムに優れた薄膜太陽電池や充電可能な二次電池の研究開発においては、ソーラーグレードシリコンの不足から省シリコン、さらには脱シリコンへの変更を視野にも入れた薄膜化可能な CIGS 型太陽電池や色素増感太陽電池が実用段階へと入っているが、これらにはタッチパネル等でおなじみの透明導電膜が不可欠であり、主として ITO が使われている。しかし、ITO の主原料であるインジウム (In) はレアメタルであり、枯渇・価格高騰・安定供給への不安、さらには毒性の問題がある。そのため代替材料の開発が国内外で急がれており、現時点では酸化亜鉛 (ZnO) 系透明導電膜が有力候補である。

ところが、多結晶薄膜 ZnO の場合、膜内の真性欠陥が多く、しかもその欠陥が n 型として機能することから、Zn を外的なドーピングによってより大きな正電荷を有する Al、Ga、In に置換して周辺の O を安定化させ、適度に n 型真性欠陥を混合させて、膜の面抵抗を下げている。この際に Ga や In のレアメタルがドナーに使われており、真の意味での純グリーンイノベーションにはまだ遠い。別の問題点として、面密度の緻密化等のために、膜成長の過程で基板が加熱される。最も低い温度でもミスト CVD 法での 200°C であり、これでは熱に弱い可塑性素材の上に製膜できない。また、微細加工が 10 nm スケールまで進んでいる現在、従来のプラズマプロセスは使えなくなる可能性が広く指摘されている。

酸素負イオン、化学用語では酸素アニオンラジカルと呼ばれる O^- は、反応性に富んでいる活性酸素の中でも、際立って強い酸化力をもつようである。この強い酸化力は、1970 年代から化学分野で報告されてきており、1977 年には、 O^- によって酸化マグネシウム表面上でのメタンの部分酸化が $-133\text{ }^\circ\text{C}$ という氷点下で生じることも示されている。さらに 2002 年には、固体で最も酸化されにくい金属である白金に O^- を照射することで、白金が酸化されたという知見も報告されている [3]。これに対して、エレクトロニクス分野の特にエッチング技術においては、負に帯電している O^- は嫌われものの荷電粒子種の一つであるが、堆積技術に関しては 2006 年に O^- を用いた酸化シリコン (SiO_2) の低温形成の報告がされている。この実験では、 O^- をシリコン (Si) 基板に照射しながら SiO_2 を形成する場合、従来 Si 基板の加熱が 600°C 必要であったのが 110 °C まで低温化するとされている。プラズマプロセスの分野でも 1999 年に 1 件報告されており、そこでは、 O^- と酸素の正イオン (O^+) をそれぞれ Si 基板に照射することで、Si 基板の酸化深さを比較しており、 O^- が O^+ に比して 2 倍以上の酸化深さをもたらすとされている。

上記した Si の酸化実験において、 O^- はプロセス温度の低温化にも重要な役割を果たしている。直感的に想像できるように、この O^- 固有の性質が酸化物薄膜や酸化物半導体の生成

プロセスでも発現するならば、プロセス温度を著しく下げた新しいドライプロセスの実現可能性がある。このようなプロセスは、可塑性素材に対する近接性が極めて高い。これに加えて、 O^- が電荷を帯びているという性質は、電磁場でその負イオン密度と空間分布が制御された気相中で亜鉛原子 (Zn) あるいはそのイオンとの結合を進行させるプロセス開発の可能性を秘めている。これは超微細加工への近接性が高いだけでなく、そもそもプロセスから基板温度が除外されたこれまでにない新奇プロセスの開発へと道を開く可能性を展望することもできる。

対象とする材料について、本研究は、酸化物薄膜や酸化物半導体プロセスへの応用を念頭に置く。これは II-VI 族がイオン結合性の性質を帯びていることに起因している。つまり、II-VI 族を気相中で生成する場合、その気相中では正電荷と負電荷のダイナミクスを取り扱うことになると考えられる。この点に対して我々が専門としているプラズマ科学の知見を適用できる可能性が高い。このような理由により、本研究では ZnO を取り上げる。

2. 研究の目的

本研究のゴールは、 O^- によるプロセス反応温度低下の有無を実験的に明らかにすることである。そのために、本研究では、第一に、 O^- プラズマ源を設計・製作する。第二に、製作した O^- プラズマ源で作られた O^- プラズマを、ミスト CVD で用いられる酢酸亜鉛ミストから出される酢酸亜鉛蒸気と混合する CVD 実験を行う。第三に、別の組み合わせとして、ジエチル亜鉛蒸気を亜鉛源として用いる CVD 実験を行う。そして、これらの実験結果より、 O^- によるプロセス反応温度低下に対する展望を得る。

3. 研究の方法

O^- を生成するための素過程は、大きく (1) 解離性電子付着 (2) イオン対生成 (3) 電荷交換、に分類することができる。その中でも、酸素ガス圧が $< 15\text{ Pa}$ 程度と比較的低いプラズマ中では、酸素分子 (O_2) の解離性電子付着過程が支配的となる。このためには、 O_2 のポテンシャルを一旦準安定励起状態まで上げられるだけの電子温度 (T_e) をもつプラズマを作らなければならない。これに必要なとされる T_e は約 4 eV である。その後、 T_e を 2 eV にまで下げれば、 O_2 は準安定励起状態から原子へと解離するが、このとき O^- と O のように電子を一つ付着する。

解離性電子付着過程を原理としている負イオン源には幾つかある。代表的なものは、核融合プラズマ等の加熱に用いられる水素負イオン源であり、そこでは磁気フィルターを利用することで、 T_e が高いプラズマ領域と、 T_e が低いプラズマ領域を作り出している。そして、後者の領域で、水素負イオンを作り出している。我々もこの方法に基づいた小型 O^- 源の設計・製作を進める。

別の方法は、酸素プラズマ生成のための電源

を周期的に ON/OFF するスイッチング方式である。電源が OFF のときは、プラズマはいわゆる‘アフターグロー状態’なので、 T_e が下がる。つまり、電源からの入力エネルギーを ON/OFF することで、 T_e が時間的に上下変動する。この変動幅を 2 ~ 4 eV とすることで、酸素プラズマ中に O \cdot が作り出されることになる。

4. 研究成果

本研究はプロセスへの応用を念頭に置いているので、プラズマ生成効率を犠牲にしても、プラズマ源内での不純物混入を最小限にとどめなければならない。そのため、真空容器の外側にアンテナを設置する外部 RF 方式を採用し、周波数には 13.56 MHz を用いている。この RF 電源を周期的に ON/OFF することでも O \cdot の存在が確認された。この詳細については、研究代表者の投稿論文に詳しく述べているので、そちらを参照されたい。このようにして作られた O \cdot を含む酸素プラズマを用いて、ZnO 膜の堆積実験を試行した。

まず初めに、亜鉛源に酢酸亜鉛水溶液を用いた場合について説明する。図1は、酢酸亜鉛を霧(ミスト)状態にして、キャリアガスとして用いる窒素(N $_2$)ガスと混合して、酢酸亜鉛ミストを反応容器内に輸送するために開発した装置の鳥瞰図を表している。2重容器の内側容器はポリエチレ

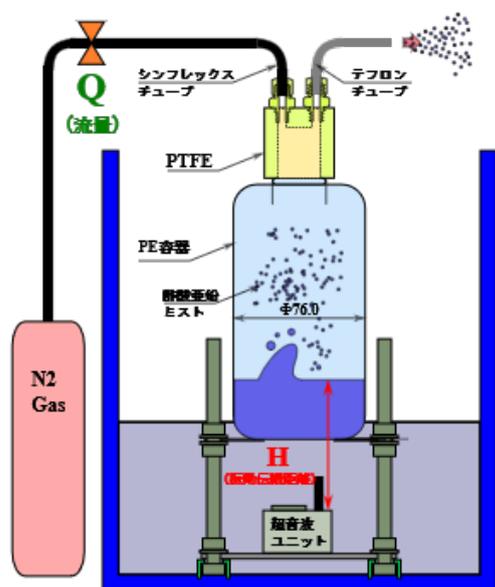


図1 酢酸亜鉛ミスト発生装置の鳥瞰図.

ン製であり、内径が 76 mm、高さが 115 mm の円筒である。その底を 3 リットルバケツに張られた水の中に沈められた圧電素子(星光技研製、超音波霧化ユニット M-011)の超音波振動の音圧で揺らせる。圧電素子の振動周波数は 1.7 MHz であり、24 VAC の駆動電圧で動作させる。容器にポリエチレンを選定している理由は、ポリエチレンの固有音響インピーダンスが水のそれと近いからであり、超音波振動の音圧の減衰を最小限に抑えることができるからである。これにより、酢酸亜鉛容器を効率的に霧化することができる。振動素子表面から水位までの距離は、実験中、45

~ 60 mm を保つように調整している。この距離が適正であり、この水位以外では水柱が立たず、噴霧量が著しく減少する。

酢酸亜鉛ミストは、テフロンチューブを通して反応容器内に入る。このテフロンチューブの長さは 5 m と長い。この理由は、反応容器をベーキングする際に、熱に弱いポリエチレン容器への熱伝導を最小限にとどめるためである。テフロンチューブと反応容器の接続口にはバルブが付けられており、任意のタイミングで酢酸亜鉛ミストを反応容器内に入れることができる。また、テフロン蓋は完全に密閉しないように設計されている。これは、反応容器内へと酢酸亜鉛ミストを入れる際に、ポリエチレン容器が真空ポンプにより潰されるのを防ぐためである。

酢酸亜鉛ミストと O \cdot を含む酸素プラズマを反応させる反応容器は、差動排気されている。この差動排気は、反応容器の軸上に取り付けられたオリフィスにより実現されている。図2は、反応容器の全体構成図を表している。酢酸亜鉛ミストは装置の上から導入されて、2つのオリフィス(Orifice A と Orifice B)を通過した後、下部にある反応容

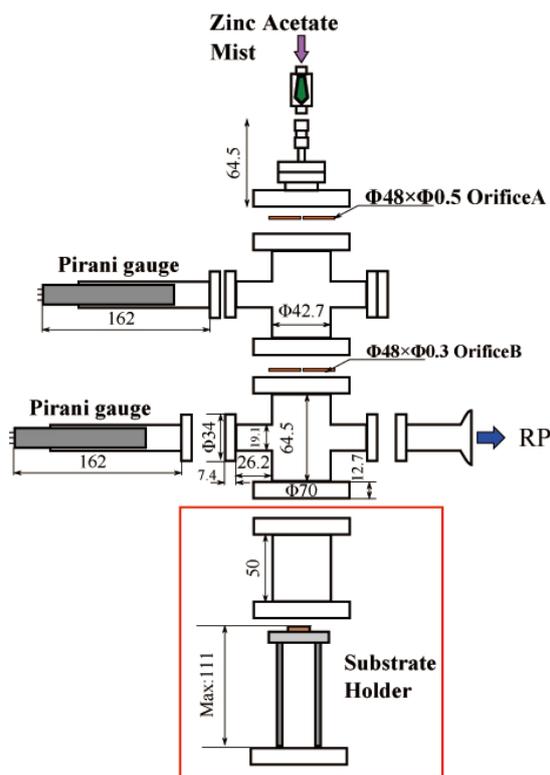


図2 酢酸亜鉛ミストの反応容器内への輸送ラインの鳥瞰図。輸送ラインはオリフィスにより差動排気されている。

器に入る。基板ホルダーは外部電流により加熱されるようになっている。本研究では、350 °C まで昇温することを確認している。

このような装置構成により、実際に酢酸亜鉛ミストを反応容器内に入れて、基板表面の堆積物を SEM により撮影した写真の一例が図3に示されている。ZnO の粒子が基板上に不均一なサイズでクラスター状に凝集して結晶化している様子がわかる。このような不均一性は、XRD 測定で多

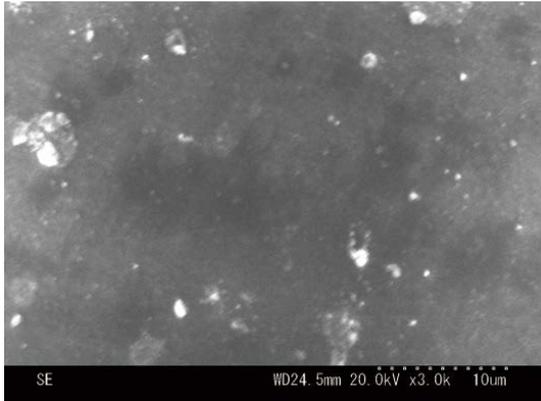
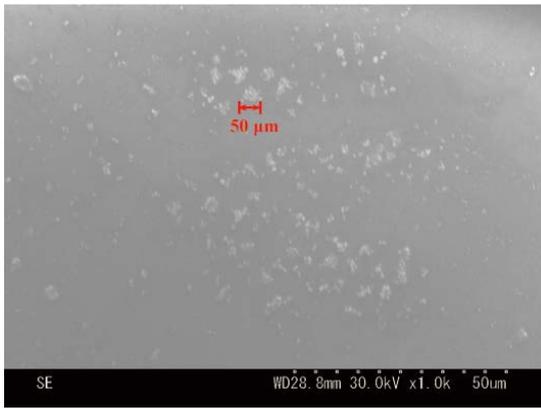


図3 基板表面の SEM 写真の例. ZnO 粒子が不均一サイズで凝集していることが分かる.

面方位のピークが確認される事とも符合する。
 この実験では、酢酸亜鉛ミストだけが反応容器に入れられた。その際、酢酸亜鉛ミストの輸送ラインはいわゆる中真空の圧力で、基板温度は 270 °C まで昇温されていた。つまり、酢酸亜鉛ミストは、そのような通常の加熱プロセス条件下において、自発的に ZnO へと変化することを示している。これを制御するためには、酢酸亜鉛ミストが反応容器内に入る手前で、O-プラズマと反応させるなどの措置が必要になるだろう。



図4 ドリフト管のナイフエッジ付近に白色の ZnO 粉末が付着している上、内壁に虹色の縞模様が付いている。

別の問題点は、酢酸亜鉛ミストの高い飽和蒸気圧にある。図4は、酢酸亜鉛ミストの輸送ライン内部の様子を示している写真である。このように、酢酸亜鉛ミストは、その輸送ライン上で多く損失されてしまう。これを補うためには、酢酸亜鉛ミストの供給量を増やせばよい。しかしながら、その供給量を増やすと、装置全体の真空度が悪くなり、真空度を良くすることが不可欠な O-プラズマの生成と供給に対してデメリットになる。これらの結果より、Zn 源に酢酸亜鉛ミストを用いる方法は、真空度が良い事を必要とするプラズマドライプロセスに対しては、不相当と判断した。

そこで、本研究の範囲を超えて、飽和蒸気圧の低い Zn 源としてジエチル亜鉛溶液を用いる実験を実施した。

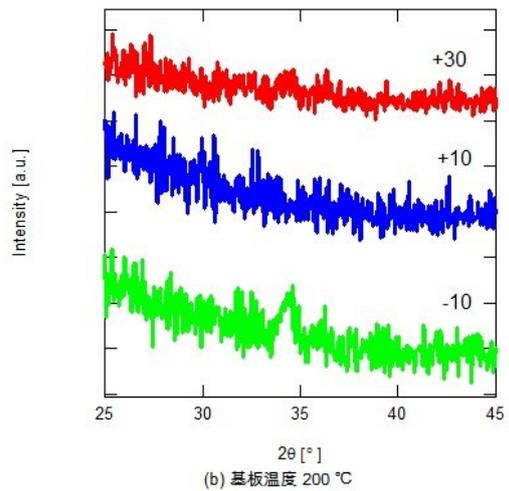
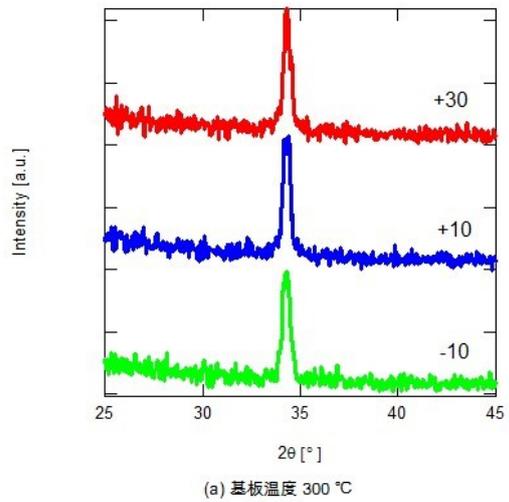


図4 ジエチル亜鉛を Zn 源として作られた ZnO 膜の X 線回折パターン. グラフ中の数字は、基板ステージに印加したバイアス電圧を表している。このプラズマ源の空間電位は約 10 eV であった。

図4は、X 線回折パターンの測定結果を示している。図4(a)にみられるように、ガラス基板を置くステージの温度が 300 °C の時には、ステージバイアス電圧にかかわらず、すべてのガラス基板から

34.3° 付近にピークをもつスペクトルが観測される。この値は、ZnO が c 軸方向に結晶成長していることを示す典型値であり、たしかに ZnO が生成されていると考えてよい。一方、図4(b)は、このステージ温度を 200 °C に下げたときのスペクトルを示している。データより分かるように、ステージバイアス電圧が +30、+10 V の時には 34.3° 付近に明瞭なピークが見られない。ステージバイアスが -10 V と負電圧の時のみピークが見られている。

実験では、これらガラス基板上に堆積した ZnO 膜の抵抗率など各種膜データも測定している。ステージ温度とステージバイアス電圧をパラメータとして得られた抵抗率のデータを見ると、ステージバイアス電圧極性の正負にかかわらず、抵抗率には有意な変化が現れてはいない。抵抗率の値は、むしろステージ温度に依存している。

上記の結果は、MOCVD による薄膜形成で知られている結果と似ている。そこでは酸素ラジカル(O*)の介在による基板表面での化学堆積として理解されているので、図4の実験での O*の密度を計算する。O*の生成および消滅過程の反応速度係数等のデータ値が必要であれば、研究代表者に問い合わせさせたい。

計算によると、O*の密度は $\sim 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ である。この値は、レーザー脱離計測法により得られている O の密度値 $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ よりも 3桁大きい。この結果は、O を含む酸素プラズマに含まれている O*が、図4のスペクトルデータに役割を果たしている可能性を示唆している。つまり、この実験方法では、O*の介在による化学反応の可能性を排除できない。

別の観点として、プラズマの空間電位は常にステージバイアス電圧より高くなるという一般的事実からも理解することができるだろう。つまり、図4(b)の場合、ステージバイアスを+ 30、+10 の正電圧とした時、プラズマの空間電位がこれらよりさらに高電位に変化していたならば、O をガラス基板側へと引き込むことはより困難になるので、O の効果の有無を検証するには不適當な実験手法になる。

以上の結果は、O*の介在を阻止する新しい検証実験が必要であることを示している。現在、ある一つの検証実験方法が、研究代表者の実験室で準備されている。

最後に、本研究で遂行した実験装置の開発および初期実験は、研究代表者の大学院生からの助力があつてこそ成し遂げられた。西岡祐司君、岡本崇君、廣田聖典君、清原彰君、水池成弘君、山本昌良君、堀田啓介君、南川和生君の各氏に御礼申し上げる。また、ジェチル亜鉛の導入に際しては、日本アルキルアルミ株式会社から取り扱い他に対して全面的にサポートして頂いた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① 比村治彦、山本昌良、酸素アニオンラジカルを用いた低温 ZnO プラズマプロセスへの挑戦、電気学会研究会資料、査読無、PST-15-077、ED-15-097、PPT-15-110、2015、pp. 69-71
- ② H. Himura、M. Yamamoto、N. Mizuike、A. Kiyohara、Development of prototype apparatus for creating ZnO at low temperature by DEZn and O⁻ plasmas、Jpn. J. Appl. Phys.、査読有、vol. 54、2015、pp. 01AA05
- ③ H. Himura、A. Sanpei、Y. Nishioka、S. Masamune、Feasibility of growth of ZnO cluster in penning trap、JPS Conf. Proc.、査読有、vol. 1、2014、pp. 015067
- ④ M. Yamamoto、H. Himura、N. Mizuike、A. Kiyohara、A. Sanpei、S. Okada、S. Masamune、Development of new device for producing ZnO based on Coulomb recombination process、8th International Conference on Reactive Plasmas/31st Symposium on Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31)、査読無、2014、pp. 6P-AM-S01-P02
- ⑤ N. Mizuike、H. Himura、S. Okada、A. Sanpei、S. Masamune、Translocation of zinc ion particles dissociated from zinc acetate mist for proposed new processing、12th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP2013)、査読無、2013、pp. 268-271
- ⑥ M. Yamamoto、H. Himura、A. Kiyohara、S. Okada、A. Sanpei、S. Masamune、Development of negative oxygen plasma source applied to produce pure ZnO particles at room temperature、12th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP2013)、査読無、2013、pp. 272-276
- ⑦ A. Kiyohara、H. Himura、A. Sanpei、S. Okada、S. Masamune、Laser detachment measurement of negative oxygen ions produced in small discharge tube by 13.56 MHz RF switching method、12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12)、査読無、2013、pp. 609
- ⑧ T. Okamoto、H. Himura、M. Yamamoto、A. Kiyohara、K. Hirota、N. Mizuike、A. Sanpei、S. Masamune、Development of Negative Oxygen Plasma Source Applied to Novel Method of Producing ZnO Thin Film at Room Temperature、30th Symposium on Plasma Processing (SPP-30)、査読無、2013、pp. 245-246
- ⑨ K. Hirota、H. Himura、N. Mizuike、T. Okamoto、A. Kiyohara、M.

Yamamoto, A. Sanpei, S. Masamune,
Study of Novel Processing of Zinc Oxide
Thin Films at Room Temperature using
Zinc Acetate Hydrate and Negative
Oxygen Plasmas, 30th Symposium on
Plasma Processing (SPP-30)、査読無、
2013、pp. 243-244

[学会発表] (計 14 件)

- ① 比村治彦、他、負イオンを用いた不純物を含まない小型室温プロセスへの挑戦、プラズマ核融合学会、2015/11/24-27、名古屋大学
- ② 南川和生、堀田啓介、森本貴大、平野達弥、比村治彦、他、低温かつ低不純物プロセス検証装置に取り付ける酸素負イオンビームおよびジエチル亜鉛噴射ノズル機構の設計・製作、プラズマ核融合学会、2015/11/24-27、名古屋大学
- ③ 比村治彦、山本昌良、酸素アニオンラジカルを用いた低温 ZnO プラズマプロセスへの挑戦、電気学会プラズマ研究会、2015/10/22-24、宮崎市 KITEN ビル
- ④ 山本昌良、堀田啓介、南川和生、比村治彦、他、酸素負イオンプラズマと DEZn を用いた ZnO 薄膜生成実験－低温プロセスに対する酸素負イオンの効果－、Plasma Conference 2014、2014/11/18-21、新潟市朱鷺メッセ
- ⑤ 南川和生、堀田啓介、山本昌良、比村治彦、他、酸素負イオンプラズマと DEZn を用いた ZnO 薄膜生成実験 II－プラズマパラメータ依存性－、Plasma Conference 2014、2014/11/18-21、新潟市朱鷺メッセ
- ⑥ 堀田啓介、山本昌良、南川和生、比村治彦、他、酸素負イオンプラズマと DEZn を用いた ZnO 薄膜生成実験 III－基板温度依存性－、Plasma Conference 2014、2014/11/18-21、新潟市朱鷺メッセ
- ⑦ A. Kiyohara, H. Himura et al., Laser detachment measurement of negative oxygen ions produced in small discharge tube by 13.56 MHz RF switching method、12th Asia Pacific Physics Conference、2013/7/14-19、千葉市幕張メッセ
- ⑧ H. Himura et al., Feasibility of growth of ZnO cluster in penning trap、12th Asia Pacific Physics Conference、2013/7/14-19、千葉市幕張メッセ、
- ⑨ M. Yamamoto, H. Himura et al., Development of negative oxygen plasma source applied to produce pure ZnO particles at room temperature、12th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes、2013/7/10-12、京都市京都リサーチパーク
- ⑩ N. Mizuike, H. Himura et al., Translocation of zinc ion particles dissociated from zinc acetate mist for proposed new processing、12th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes、2013/7/10-12、京都市京都リサーチパーク
- ⑪ M. Yamamoto, H. Himura et al., Development of new device for producing ZnO based on Coulomb recombination process、8th International Conference on Reactive Plasmas/31st Symposium on Plasma Processing、2014/2/4-7、福岡市福岡コンベンションセンター
- ⑫ 山本昌良、比村治彦 他、室温下で高純度 ZnO 粒子生成に用いる酸素負イオン源の開発、応用物理学会秋季学術講演会、2013/9/16-20、同志社大学
- ⑬ 清原彰、比村治彦 他、小口径放電管内で 13.56MHzRF スwitching により生成された酸素負イオンのレーザー光脱離法による計測、応用物理学会秋季学術講演会、2013/9/16-20、同志社大学
- ⑭ 水池成弘、比村治彦 他、気相中で ZnO 粒子を生成する新規プロセスに用いる亜鉛源の検討、応用物理学会秋季学術講演会、2013/9/16-20、同志社大学

[その他]

- 研究代表者が主宰する研究室ホームページの URL
<http://nuclear.es.kit.ac.jp/new/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

比村 治彦 (HIMURA HARUHIKO)
京都工芸繊維大学・電気電子工学系・准教授
研究者番号：30311632

(2) 研究分担者

三瓶 明希夫 (SANPEI AKIO)
京都工芸繊維大学・電気電子工学系・講師
研究者番号：90379066

蓮池 紀幸 (HASUIKE NORIYUKI)
京都工芸繊維大学・電気電子工学系・助教
研究者番号：40452370

政宗 貞男 (MASAMUNE SADA0)
京都工芸繊維大学・電気電子工学系・教授
研究者番号：00157182