

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18560025
 研究課題名（和文） マイクロ波表面波水素プラズマ照射による酸化亜鉛薄膜の低抵抗化
 研究課題名（英文） Reduction of resistance of ZnO film by the microwave surface wave hydrogen plasma
 研究代表者
 柏木 邦宏（KASHIWAGI KUNIHIRO）
 東洋大学・工学部・教授
 研究者番号：30058094

研究成果の概要：

通常 ZnO は化学量論比上の結合では、透明で高い電氣的絶縁性を持っている。イオンプレーティング法で形成された ZnO 膜にマイクロ波表面波（1000W）で励起した H₂ プラズマを 30（sec）程度照射する事で、膜の可視領域における光学的透過率を下げることなく、また他の種々な金属元素をドーピングすることなく電氣的な抵抗率を $\sim 10^{-3}$ （ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）まで下げる事ができた。よって ZnO の透明導電膜としての新しい応用が可能である。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,100,000	0	2,100,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：低抵抗 ZnO 薄膜、透明導電膜、マイクロ波表面波、H₂ プラズマ、P 型 ZnO

1. 研究開始当初の背景

現在、パーソナルコンピュータやテレビ、携帯電話等に代表される薄型ディスプレイは液晶ディスプレイやプラズマディスプレイがすっかり定着した。また銀行の ATM や駅の券売機、携帯ゲームなどタッチパネルが多く普及している。また、クリーンなエネルギーとして太陽電池の発展もめざましい。これらの製品には必ず透明導電膜が使用されている。ある程度の導電性を持つ代表的な電気導電性酸化物薄膜としては In₂O₃、SnO₂、ZnO、

CdO、等があげられている。これらの中で最も一般的に使われているのが In の酸化物である In₂O₃ である。In₂O₃ の導電機構は In₂O₃ が化学量論比からずれ In₂O_{3-x} となり酸素欠損状態になるからであるという報告がある。^{1)～4)}

現在最も用いられている透明導電膜には、In（インジウム）と Sn（スズ）の化合物である ITO（Indium-Tin-Oxide）が使用されており可視光（380～780nm）で透過率 90%以上、抵抗率 $2 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$ 以下のものが実用化さ

れている。しかし原料とされる In が地球上から枯渇しかけていると言う問題が浮上してきている。そこで ITO の代替材料として安価で埋蔵量も豊富な亜鉛の酸化物である ZnO が注目されている^{1~4)}。通常 ZnO は化学量論比上の結合では透明で高い電氣的絶縁性を持っている。そこで、導電性材料として使用するには、この問題を解決するのに ZnO に Al や Ga などの金属元素をドーピングする方法があり AZO や GZO と称され高い透過率を維持したまま抵抗率を下げる研究が幅広く行われている。^{5、6)}しかし AZO や GZO などのドーピングを行う方法では元素の化学量論比の制御が非常に困難で、実用面で問題がある。

2. 研究の目的

本研究ではイオンプレーティング法で成膜を行った ZnO 膜に他の金属元素を全くドーピングする事無く、マイクロ波表面波で励起した H₂ プラズマを照射することで酸素還元作用を引き起こし、化学量論的に ZnO_{1-x} の状態にすることで、透過率を下げることなく抵抗率を下げることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では「薄膜の作製」と「作製した薄膜の低抵抗化」の2つのプロセスに大別できる。薄膜の作製では多くの成膜パラメータを変化させることなく同一の条件下でイオンプレーティング法を用い ZnO を成膜した。薄膜の低抵抗では作製した高抵抗 ZnO 膜にマイクロ波表面波 (2.45GHz) で H₂ を励起し各パラメータで H₂ プラズマ照射を行った。またマイクロ波表面波と比較するために高周波 (13.56MHz) での H₂ プラズマ照射実験も行った。マイクロ波表面波、高周波それぞれの実験で得た H₂ プラズマ照射後の ZnO 膜の抵抗率、透過率、キャリア移動度、キャリア密度、結晶構造などを測定した。

(1) ZnO 膜への H₂ プラズマ照射実験

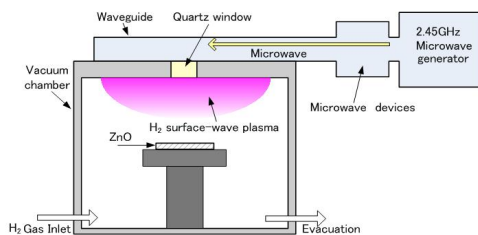


図1 マイクロ波表面波 H₂ プラズマ照射実験装置

図1はマイクロ波表面波による H₂ プラズマ照射実験の概略図である。下表の条件で H₂ プラズマ照射実験を行った。Microwave generator よりマイクロ波を導入しチャンパー上部にある石英ガラスで表面波を起こし石英ガラス付近の電子を加速させ導入ガス

である H₂ を励起させ照射実験を行った。⁷⁾

マイクロ波表面波 H₂ プラズマ照射条件

H ₂ ガス導入圧力	10	[pa]
マイクロ波出力	1000	[W]
H ₂ プラズマ照射時間	15 ~ 300	[sec]

(2) 高周波プラズマ照射実験装

図2は高周波による H₂ プラズマ照射実験の装置概略図である。下表の条件で H₂ プラズマ照射実験を行った。プラズマの形状をマイクロ波表面波での H₂ プラズマ照射実験に近い状況をえるため、円形状の平行平板電極を用いた。

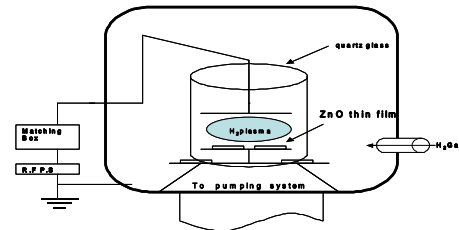


図2 高周波 H₂ プラズマ照射実験装置

高周波 H₂ プラズマ照射条件

H ₂ ガス導入圧力	0.1, 0.2	[pa]
高周波出力	300	[W]
H ₂ プラズマ照射時間	3 ~ 10	[min]

(3) 薄膜物性の評価法

H₂ プラズマ照射を行った ZnO 膜の評価は以下の方法で行った。

- ・ 4 端子 4 探針法を用いての抵抗率測定
- ・ 分光光度計を用いての光学的透過率測定
- ・ X 線回折装置 (XRD) を用いての結晶構造解析
- ・ 光電子分光装置 (XPS) を用いての深さ方向に対する Zn、O、Si 定性、定量分析
- ・ 二次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いての ZnO 膜中の H₂ の存在分析
- ・ ホール効果によるキャリア移動度、キャリア密度の測定
- ・ H₂ プラズマ照射後の ZnO 膜の大気中での経時変化に対する各種特性の測定

4. 研究成果

(1) 抵抗率の H₂ プラズマ照射時間依存性

図3 (a) はマイクロ波表面波での H₂ プラズマ照射後の抵抗率の照射時間依存性である。約 180 秒の H₂ プラズマ照射を行うことにより 4×10^6 [Ω · cm] から 3.2×10^{-3} [Ω · cm] まで抵抗率を下げることに成功した。比較の抗率を下げることに成功した。比較のための高周波

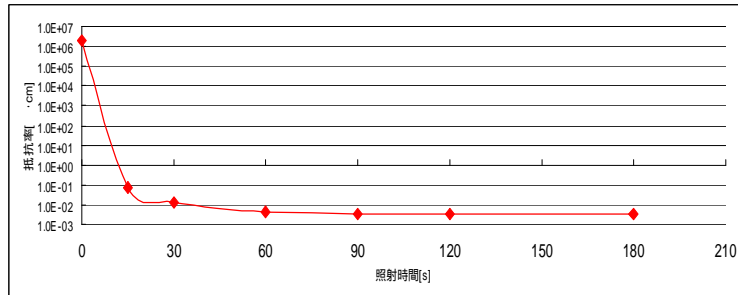


図3 (a) マイクロ波表面波による H₂ プラズマ照射後の特性

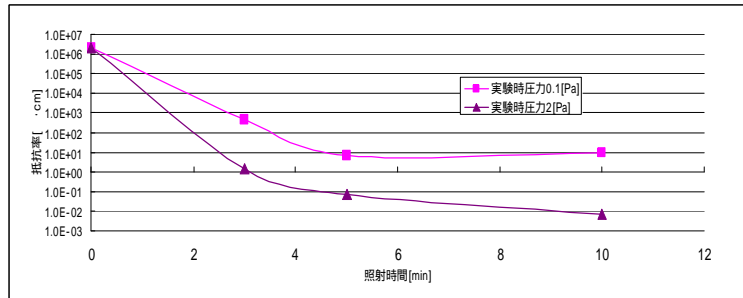


図3 (b) 高周波による H₂ プラズマ照射後の特性

での実験ではマイクロ波表面波に比べ照射時間はかかるものの約 10 分の照射で $6.6 \times 10^{-3} [\text{cm}]$ までとマイクロ波表面波に近い値を得ることが出来た。(図3 (b))

またラングミュアプローブでのプラズマ密度測定ではマイクロ波表面波 H₂ プラズマが $10^{11} [\text{cm}^{-3}]$ となり高周波 H₂ プラズマが $10^8 [\text{cm}^{-3}]$ となる結果を得ている。

これよりマイクロ波表面波での H₂ プラズマ照射の方が高周波 H₂ プラズマ照射に比べ照射時間が短く抵抗率を下げられる。これは高周波 H₂ プラズマに比べ、マイクロ波表面波 H₂ プラズマの方がプラズマ密度が高く、より反応性が高められたためだと考えられる。

さらに、抵抗率が下がった要因として H₂ プラズマによる膜内の酸素の還元現象や、構造変化があるものと推測することが出来る。

(2) H₂ プラズマ照射後の光学的透過率

マイクロ波表面波での H₂ プラズマ照射後では 30 秒、60 秒での H₂ プラズマ照射では透過率に変化は無かったが 90 秒、180 秒と照射時間を長くしていくにつれ透過率の低下が見られた。しかしマイクロ波表面波に比べ高周波では照射時間による透過率の大きな変化は見られなかった。(図4)

これは前項の照射時間依存性で述べたとおりプラズマ密度の差により高周波に比べマイクロ波表面波の方が短い時間で H₂ プラズマによる酸素還元反応が高まることと思われる。従って酸素還元が過剰に行われ化学

量論的に亜鉛リッチの状態になってしまったために透過率の低下が表れたと考えられる。

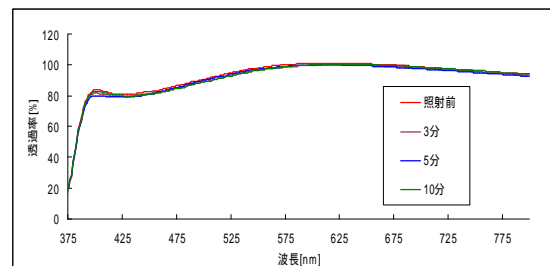


図4 高周波による H₂ プラズマ照射後の特性

(3) XPS による深さ方向に対する定性、定量分析

マイクロ波表面波プラズマ照射後の XPS 測定は 1 分照射、3 分照射と照射時間の異なったサンプルを用いた。また、高周波プラズマ照射後のサンプルは一番抵抗率の下がった実験条件下でのものを使用した。

いずれの場合もプラズマ照射前後を比べると、共に酸素と亜鉛の割合が逆転し、亜鉛リッチになっているのが確認できた。

さらにマイクロ波表面波プラズマ照射を用いたサンプルは 1 分照射に比べ 3 分照射の方が酸素と亜鉛の割合の差が大きくなっているのが見られた。これは照射時間の違いによる還元作用の促進であると考えられる。

(4) キャリア移動度とキャリア密度の H₂ プラズマ照射時間依存性

高周波を使用した H₂ プラズマ照射実験において抵抗率の最も下がった実験条件 (2[pa]、10[min]) のサンプルを使用し、ホール効果測定を行った。その結果キャリア密度、キャリア移動度共に上昇しているのが確認できた。(図5)

これは ZnO から酸素が還元され ZnO_{1-x} の状態になり酸素と結合していた Zn の電子が自由電子のような振る舞いをしたためにキャリアが増えたと考えられる。

キャリア密度、キャリア移動度共に温度による大きな変化は見られなかった。これにより格子振動による散乱ではないと考えられる。

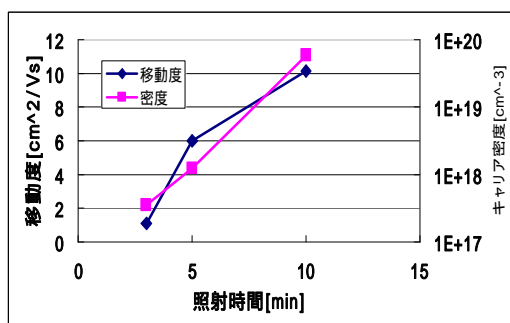


図5 キャリア密度，移動度照射時間依存性グラフ

(5) 大気中における抵抗率の経時変化

マイクロ波表面波、高周波それぞれのプラズマプロセスで照射後、膜を大気中に放置し任意の時間で抵抗率を測定した。(図7(a))

(b)) マイクロ波表面波プラズマ照射では、大気中に放置して3ヶ月、9ヶ月経っても抵抗率の大きな変化は見られなかった。しかし高周波プラズマ照射では約2週間で2桁の抵抗率の上昇が見られるが、その後は変化が無く安定していることが確認できた。大気中の O₂ と表面の Zn が再結合し抵抗率が上昇してしまったのではないかと推測する。

(6) XRD によるプラズマ照射前後の結晶構造解析

H₂ プラズマ照射前の ZnO 膜は基板に対し (002) 面のC軸配向をし、マイクロ波表面波、高周波共に照射前と照射後に大きな変化はみられなかった。従って H₂ プラズマ照射による結晶構造には変化が無いものと推測することが出来る。

(7) SIMS による H₂ に対する定性

マイクロ波表面波プラズマ照射後のサンプルを使用した。H₂ プラズマ照射前後に H₂ の割合がわずかながら減少した。これは、ZnO の成膜行程でチャンパー内部に存在していた水分が解離して入り込んだ H₂ 原子が、照射

の行程ではじき出されたのではないかと考えられる。

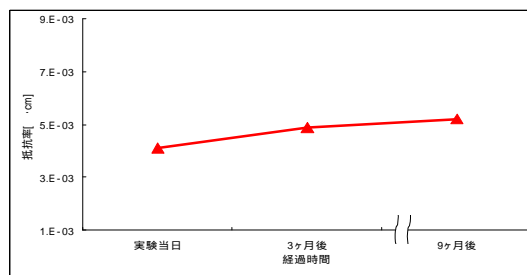


図7 (a) マイクロ波表面波による H₂ プラズマ照射

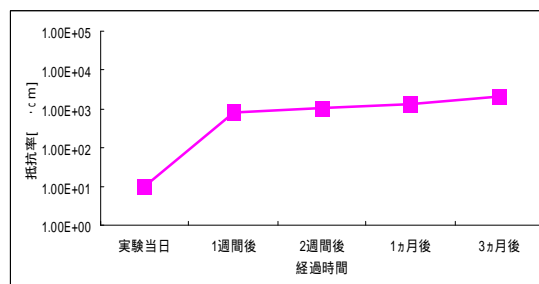


図7 (b) 高周波による H₂ プラズマ照射

(8) 抵抗率減少透明導電膜への考察

研究全般を通して、ZnO を H₂ プラズマ照射により光学的特性を変えず、抵抗率のみを下げる事ができた。この要因として以下のことが考えられる。^{8)~10)}

結晶構造の変化や SIMS などの結果を考慮すると、抵抗率の減少の原因は、H₂ プラズマによる酸素の還元 (ZnO → ZnO_{1-x}) だけではなく、他にも H₂ の影響はいくつか考えられる。一つには H₂ プラズマが酸素を還元しながら ZnO 膜にドーピングされる (ZnO → ZnO_{1-x}+H) ことがあげられる。その他に ZnO → ZnO_{1-x}+H の状態、さらに影響があるものとして ZnO → ZnO_{1-x}+H+H となる構造的変化の場合も推測できる。これらの可能性の中では ZnO → ZnO+H と ZnO → ZnO_{1-x}+H の状態が最も考えやすい、また XPS の結果から O₂ と Zn の割合が照射前後で逆転しているため ZnO → ZnO_{1-x}+H の状態である可能性も高いと考えられる。

(9) 結論

以上の結果より、可視光領域において、透明で電氣的絶縁性 (高抵抗) を有する ZnO 膜を金属元素のドーピングを行わず、H₂ プラズマを照射することにより、抵抗率を高抵抗から 10⁻³ [Ω·cm] まで低抵抗化でき、数ヶ月以上の使用にも耐えられることが判明した。

また、マイクロ波表面波、高周波各々のプラズマ照射条件を変えることでほぼ同じ抵抗率まで減少させることが出来た。

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12件)

1. R.TATENO, K.KASHIWAGI, "Optical Thin Film Coating Having High Damage Resistance in Near Stoichiometric MgO Doped LiTAO₃.", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 20 (6), 2008, 6784-6786
2. S.NISHIYAMA, M.TAJIMA, Y.YOSHIDA (5), et al.(2), "Ultraviolet irradiation Effect on and Depth Profiles in X-ray Photoelectron Spectra of Poly (vinylpyridine) Thin Film", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 47(1), (2008) 432-437.
3. S.THOMAS, S.H.AI HARTHI, Y.YOSHIDA(6), et al.(3), "Microstructure and random magnetic anisotropy in Fe-Ni based nanocrystalline thin films", Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有, 41(15), (2008) 155009-155009/8.
4. E.Veena GOPALAN, K.A.MALINI, Y.YOSHIDA(5), et al.(2), "Evidence for polaron conduction in nanostructured manganese ferrite", Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有, 41(18), (2008) 185005/1-185005/9.
5. T.N.NARAYANAN, D.S.KUMAR, Y.YOSHIDA, M.R.ANANTHARAMAN, "Strain induced anomalous re shift in mesoscopic iron oxide prepared by a novel technique", Bulletin of Materials Science, 査読有, 31(5), (2008) 759-766.
6. A. SHOJI, N.TSUKADA, D. S. KUMAR, K.KASHIWAGI, Y. YOSHIDA, "Plasma Polymerization of Manganese Chloride Tetrphenylporphyrin and Evaluation of the Thin Film", Journal Photopolymer Science and Technology, 査読有 20 (2), (2007) 241-244.
7. A.SHOJI, K.NAKAMURA, KMURATA, K.KASHIWAGI(8), Y.YOSHIDA (9) et al.(6), "Characterization and Properties of the Plasma Polymer Films prepared from Carbon Dioxide and 1,3-Butadiene", Journal Photopolymer Science and Technology, 査読有 20 (6), (2007) 817-822.
8. S.UMAHASHI, K.KASHIWAGI, H.MORITA, A.KUROKOUCHI, K.WADA, "Theroelectric properties of Cu₂O thin films", Proc. of the 9th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes(ISSP 2007),

査読有(2007)p.467.

9. T.NAKAYAMA, Y.SATA, K.KASHIWAGI, et al.(2), "The surface modification effect by irradiation of a surface wave excited hydrogen plasma onto zinc oxide films", Proc. Of the XXIIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, 査読有, (2006) 569-571.
10. T.NAKAYAMA, Y.SATA, K.KASHIWAGI, et al.(2), "Change of Zinc Oxide Thin Film Resistivity by Irradiation of Hydrogen Plasma Produced by Microwave Surface Wave", Proc. Of the 6th International Symposium on Microwave Effect/Application, 査読有, (2006) 213-216.
11. A. SHOJI, T. FUKUSHIMA, D. S. KUMAR, K. KASHIWAGI, Y. YOSHIDA "Surface modification of plasma polymerized silicon resin films produced at different gas atmospheres", Journal of Photopolymer Science and Technology, 査読有 19(2), (2006)241-244.
12. T. NAKAYAMA, T.TAKIZAWA, Y. SAKAMOTO, K.KASHIWAGI, "The surface modification effect by irradiation of a surface wave excited hydrogen plasma onto zinc oxide thin films", Proc. Of the XXII International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, 査読有, 569-571 (2006)

[学会発表](計17件)

1. Y.KONDO, Y.SATA, K. KASHIWAGI, Y. YOSHIDA, "Effect of Plasma Exposure on the ZnO Film", The IUMRS International Conference in ASIA 2008, (Nagoya Congress Center, Nagoya), (2008, Dec.9).
2. R.TATENO and K.KASHIWAGI "Optical Thin Film with High Damage Resistance for Nd:YAG Laser Device", 13th Microoptics Conference (Sponsored by The Japan Society of Applied Physics), (Takamatsu), (Oct 28-31, 2007).
3. Y.SATA, K.KASHIWAGI, Y.YOSHIDA, T.TAKIZAWA, Y.SAKAMOTO, "Effect of the microwave surface wave H₂ plasma surface treatment on ZnO film", 5th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, (Kawagoe), (Oct. 4-5, 2007).
4. S. UMAHASHI, K.KASHIWAGI, Y.

YOSHIDA, "Theroelectric properties of Cu₂O thin films (2)", 5th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, (Kawagoe), (Oct. 4-5, 2007).

5. S.UMAHASHI, K.KASHIWAGI, H.MORITA, A.KUROKOUCHI, K.WADA, "Theroelectric properties of Cu₂O thin films", The 9th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP 2007), (Kanazawa) (June 9, 2007).

6. 滝沢力、坂本雄一、柏木邦宏、佐田洋平、"マイクロ波表面波水素プラズマによる表面改質効果 (The Surface modification effect by irradiation of a surface wave excited hydrogen MW plasma.)"、第1回日本電磁波エネルギーシンポジウム、2C10、(仙台)(2007年9月25~27日)。

7. 佐田洋平、近藤祐輔、柏木邦宏、吉田泰彦、滝沢力、坂本雄一、"ZnO 薄膜の導電性に関する水素プラズマ照射効果"、第68回応用物理学会学術講演会、7a-H-2 / 、p.665(札幌)(2007年9月7日)。

8. 佐田洋平、中山貴道、柏木邦宏、滝沢力、坂本雄一、"ZnO 薄膜の導電性に関する水素プラズマ照射効果"、第115回表面技術協会講演大会要旨集、(2007.3月)279。

9. 佐田洋平、中山貴道、滝沢力、柏木邦宏、坂本雄一、"ZnO 薄膜へのH₂マイクロ波表面波プラズマによる表面改質効果(2)"、春季「第53回応用物理学会関係連合講演会」(2007年3月)。

10. 中山貴道、滝沢力、柏木邦宏、佐田洋平、坂本雄一、"水素プラズマによる透明酸化亜鉛薄膜の抵抗変化"、日本電磁波エネルギー応用学会、国土館大学世田谷キャンパス(東京)平成19年1月22日。

11. Y. SASUGA, F. W. SHI, A. SHOJI, D. S. KUMAR, K. KASHIWAGI, Y. YOSHIDA, "Plasma polymerization of Tween", 20", The 4th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, P 48, p.81 (Okinawa Convention Centre, Ginowan, Okinawa, 7th-8th November 2006).

12. S.UMAHASHI, K.KASHIWAGI, H.MORITA, A.KUROKOUCHI, K.WADA,

13. Y.SATA, T.NAKAYAMA, K.KASHIWAGI, T.TAKIZAWA and Y.SAKAMOTO, "Effect of the microwave surface wave H₂ plasma surface treatment on ZnO film", The 4th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, P 96 (Okinawa Convention Centre, Ginowan, Okinawa, 7th-8th November

2006).

14. H.HASEGAWA, R.SUMI,K.KASHIWAGI, "Frequency Dependency of Au Thin Film for Bio-sensor by R.F. Ion plating", The 4th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, P 98 (Okinawa Convention Centre, Ginowan, Okinawa, 7th-8th November 2006).

15. T. NAKAYAMA, T. Takizawa, Y. SAKAMOTO, K. KASHIWAGI, "Change of Zinc Oxide Thin Film Resistivity by Irradiation of Hydrogen Plasma Produced by Microwave Surface Wave", 第6回マイクロ波効果・応用物理国際シンポジウム, ソフトピアジャパンセンター(大垣市)(2006, 11月)。

16. 佐田洋平、中山貴道、柏木邦宏、滝沢力、坂本雄一、"水素プラズマ ZnO 薄膜表面改質効果"、第67回応用物理学会学術講演会講演予稿集、立命館大学(びわこ、くさつキャンパス)(2006、8/29-9/1)590。

17. H.HASEGAWA, R.SUMI, K.KASHIWAGI and H. IMAGAWA, "Frequency Dependency of Au Thin Film for Bio-sensor by R.F. Ion plating", 8th International Conference on Advanced Surface Engineering, (Appl.25-26, 2006). "Thermoelectric properties of Cu₂O thin films", The 4th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, P 95 (Okinawa Convention Centre, Ginowan, Okinawa), (7th-8th November 2006).

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]
無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

柏木 邦宏 (KASHIWAGI KUNIHIRO)
東洋大学工学部・教授
研究者番号：30058094

(2)研究分担者

吉田 泰彦 (YOSHIDA YASUHIKO)
東洋大学工学部・教授
研究者番号：80134500

(3)連携研究者

無し