

大気圧プラズマ CVD を用いた ZnO 薄膜の成長機構

Growth mechanism of ZnO films fabricated by atmospheric pressure plasma enhanced CVD

阪府大¹, 積水インテグレートドリサーチ²○野瀬 幸則¹, 中村 立¹, 吉村 武¹, 芦田 淳¹, 上原 剛², 藤村 紀文¹Osaka Prefecture Univ.¹, Sekisui Integrated Research Inc.²○Y. Nose¹, T. Nakamura¹, T. Yoshimura¹, A. Ashida¹, T. Uehara², N. Fujimura¹

E-mail: fujim@pe.osakafu-u.ac.jp

【はじめに】

常圧近傍での薄膜形成プロセスの確立が求められており、活発に研究が行われている。¹⁾ 我々は、成長温度の低温化が期待される大気圧非平衡プラズマを用いた CVD プロセスに注目している。これまで、大気圧非平衡窒素/酸素プラズマを用いた CVD 装置を開発し、成長温度 200 °C 以下でガラス基板上に c 軸配向した ZnO 多結晶薄膜の成長に成功したことを報告した。²⁾ 今回はその試料の電気特性並びに成長形態を評価し、その成長機構について考察した。

【実験方法と結果】

Zn 原料には Bis (2,4-octanedionato) zinc [Zn(OD)₂]を用いた。製膜チャンバー内の平行平板電極間に $V_{pp} = 5.7 \sim 6.5$ kV、180 kHz の交流電圧を印加して窒素、酸素、Zn(OD)₂ からなる混合ガスを非平衡プラズマ化し、電極内に設置した基板上に圧力 50 kPa、成長温度 200 ~ 400 °C で ZnO 薄膜を成長させた。混合ガス中の酸素流量比[O₂ / (O₂ + N₂) flow rate ratio]を 0 ~ 90%、ガス流速を 0.7 ~ 12 m/s の範囲で変化させた。プラズマの発光を発光分光分析により評価すると共に、薄膜の比抵抗測定、断面 SEM 観察を行った。X 線回折、X 線光電子分光を用いた結晶構造や組成・化学結合状態の評価、紫外-可視分光透過率測定も行った。

Fig. 1(a) にガス流速 0.7 m/s の条件で発生させたプラズマ中に支配的に観測された 3 種類の発光線、N₂ second positive system (N₂ 2ps)、NO- γ system (NO- γ)、原子状酸素ラジカル(O*)の発光強度の酸素流量比依存性を示す。低酸素流量比側では N₂ 2ps、NO- γ の発光が強く、高酸素流量比側では O* の発光が強い。Fig. 1(b) に作製した ZnO 薄膜の比抵抗の酸素流量比依存性を示す。NO- γ 、O* 等の Zn 原料の酸化に寄与すると考えられる活性種の発光が強い条件下で薄膜の比抵抗が大幅に低下している。

このような大きな抵抗変化の原因を調べる為に、薄膜の断面観察を行った。Fig. 2 に酸素流量比 0.2% の条件で作製した試料の断面 SEM 画像を示す。ZnO 薄膜は直径 20 nm 程度の微結晶から構成されており、それらが密に詰まっている。また、ガス流量やガスの流れ方向の位置の変化に伴う表面・断面形態の変化及び試料間での含有炭素量の変化を精査した結果、ガス流量 0.7 m/s で成長させた場合、気層中で微結晶が形成し、基板表面に堆積しており、流量の増加に伴って基板上での薄膜成長が支配的になると推測できる。

【参考文献】

- 1) J. G. Lu *et al.*: J. Cryst. Growth **299** (2007) 1-10.
- 2) Y. Nose *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 01AC03.

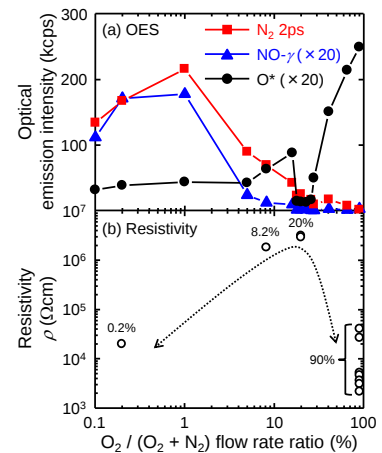


Fig. 1. Effect of O₂ / (O₂ + N₂) flow rate ratio on the optical emission intensity of N₂ 2ps, NO- γ and O* (a) and the resistivity of the ZnO films (b).

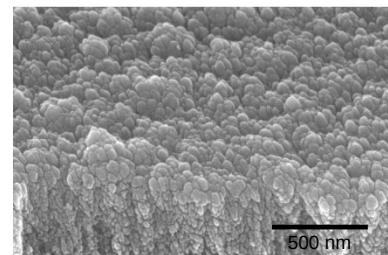


Fig. 2. Cross-sectional SEM image of ZnO film grown at O₂ / (O₂ + N₂) flow rate ratio of 0.2%.