大気圧低温プラズマを用いて作製した ZnO 薄膜への ヘリウムと酸素のプラズマによる表面処理*

馬 暁 媛** 藤 堂 卓 也*** 須 崎 嘉 文†

Helium and Oxygen Plasma Treatment on ZnO Thin Films Fabricated Using Atmospheric Cold Plasma

Xiaoyuan MA, Takuya TODO and Yoshifumi SUZAKI

Under atmospheric pressure, homogeneous non-equilibrium barrier discharge was generated stably using high voltage pulsed power (1 kV, 20 kHz) excitation of helium and oxygen gases. Source material Zn-MOPD (2-methoxy-6-methyl-3, 5-heptanedionate Zinc) was fed into this glow discharge cold plasma. Transparent uniform ZnO films about 172 nm of thickness were fabricated on glass slides at the substrate temperature of 400 °C. In this paper, we investigate the effects of He and O₂ plasma treatment or He plasma treatment on ZnO thin films. The average transmittance of as-deposited film and the films after plasma treatment was about 90% with wavelengths ranging from 400 to 800 nm. X-ray diffraction measurement revealed that ZnO films had a c-axis oriented poly-crystalline structure. Their crystallinity improved by plasma treatment. By increasing the time of He and O₂ plasma treatment, electrical resistivity increased from 0.50 Ωm to 7.9 Ωm at 60 min. However, by increasing the time of He plasma treatment, electrical resistivity decreased into 0.053 Ωm at 60 min. FE-SEM observations show a change in the grain size of the columnar microstructure of the film. These results suggest that He plasma treatment or He and O₂ plasma treatment change the microstructure of the film and then electrical resistivity changes.

Key words: zinc oxide thin film, plasma treatment, atmospheric pressure, cold plasma generator, poly-crystalline structure

1. 緒 言

一般に、太陽電池や液晶ディスプレイなどの透明電極としては、スズドープ酸化インジウム (ITO) の薄膜が用いられる。しかしながら、希少金属を含むこと、および、毒性をもつことから代替材料が求められている。その一つの候補として、酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜があげられる。先の利用を念頭にすると、ZnO 薄膜にはローコスト、かつ、大面積に成膜できる作製方法の開発が望まれている。一方、ZnO はセラミックスであり、弾性表面波 (SAW: Surface Acoustic Wave) デバイスなどを目的とした圧電材料¹⁾として利用する場合は、その結晶性、および、薄膜表面の C 軸への配向性が重要となる。さらに近年では、レーザー発振に ZnO を利用した発光デバイスとしても注目されている²⁾。

薄膜の作製法の一般的な方法としては、真空装置を用いて低圧中でグロー放電プラズマを発生させるものが多い^{3,4)}。一方、このグロー放電プラズマを大気圧中で発生するために、電極に誘電体バリアを設置する方法がある。これは、一般にアーク放電により発生させる大気圧熱プラズマとは対照的に、大気圧低温プラズマとも呼ばれる。表面改質に用いる^{5,6)}とともに、薄膜の作製にも利用され^{3,4,7)}、真空装置を用いないことから比較的 low cost の成膜方法として期待されている。このことはまた、大面積への成膜を容易に行えることもメリットである。さらにこの大気圧低温プラズマは約 100 °C 以下なので、プラスチックなどのフレキシブル基板への成膜を目標とすることもできる

と期待されている。しかしながら、低い基板温度では結晶性の良い薄膜を得ることは難しい。

我々は、He ガス、および、O₂ ガスを用いた大気圧低温プラズマを安定発生させる装置を試作し ZnO 薄膜の成膜に応用している。この際、プラズマ中の酸素が薄膜の微視組織や物性に大きく影響する。また本装置では、大気圧開放下でプラズマを発生させるため、電極周囲の大気からの酸素の影響も敏感であり、薄膜の微視組織や物性に影響をあたえる。そこで本研究では、ZnO 薄膜を作製した後に大気圧低温プラズマによる表面処理を行い、酸素の影響により薄膜の微視組織や物性を調整する方法を考えた。大気圧低温プラズマのガス温度は約 100°C 以下なので、温度を上昇させない処理として特徴がある。本研究では、成膜した ZnO 薄膜について、大気圧低温プラズマによる表面処理を行った。He ガスのみで発生させたプラズマ、または、He ガスと O₂ ガスを混合したプラズマを用いた。プラズマ処理の前後において、薄膜試料の透過率、および、電気伝導率、結晶構造、微視組織がどのように変化するかについて調べた。結晶性などの評価を容易にするため今回は基板温度 400°C で結晶性をもつ薄膜を作製することにした。

2. 実験方法

図 1 に本研究で成膜に使用した大気圧低温プラズマ成膜装置の概略を示す。プラズマ発生部には上下 2 つの平板電極がある。上部平板電極は Al 製 (50 mm×30 mm) であり、中央にガス吹き出し用のスリット穴 (20 mm×1 mm) をあけている。下部平板電極は Cu 製 (100 mm×100 mm) であり、X-Z ステージを用いて移動、および、電極間のギャップの調整ができる。このままでは、大気圧中でアーク放電が生じてしまうため、下部平板電極上に基板としてガラス (60 mm×60 mm, 厚さ 1.0 mm) を置くこと

* 原稿受付 平成 29 年 9 月 8 日

掲載決定 平成 29 年 10 月 17 日

** 学生会員 香川大学大学院 (香川県高松市林町 2217-20)

*** 香川大学大学院

† 正 会 員 香川大学工学部 (香川県高松市林町 2217-20)

Fig. 1 Atmospheric cold plasma deposition system of ZnO thin films

で、このガラスが誘電体バリアの役割をしてグロー放電が発生できるようになる。これを誘電体バリア放電とよぶ。また、ガス温度の高い大気圧熱プラズマに対して、大気圧低温プラズマに分類される。ガラス基板をのせた下部平板電極をスリット穴に垂直な方向に往復移動 (10 mm) することで、平面状の ZnO 薄膜を作製した。

大気圧低温プラズマは、He ガスと O₂ ガスとを混合し、スリットを通して上部平板電極と下部平板電極の間に送り込み、高電圧パルス電源 (ハイデン研究所製、HVP-20K) を用いて励起することで発生させた。パルス電源を用いることでグロー放電からアーク放電に移行する前に放電を終わらせる効果もあり、プラズマを安定して発生できる。ZnO 薄膜の原材料として Zn-MOPD (2-methoxy-6-methyl-3, 5-heptanedionate Zinc) を用いた。原材料は加熱、および、バブリングによって気化し He ガスをキャリアとして大気圧低温プラズマ中に導入した。Zn-MOPD は室温で液体であり、また、空気中において安定であることから取り扱いが比較的容易である。表 1 に Zn-MOPD の緒元を示す。

表 2 に ZnO 薄膜の成膜条件をまとめて示す。原材料の Zn-MOPD は、マントルヒーターを使用して 100 °C に加熱、気化した。基板温度は 400 °C とした。図 2 に、以上の成膜条件によって得られた薄膜の概略を示す。ガラス基板上の 22 mm × 11 mm の面積範囲に、透明な薄膜 (厚さ 172 nm) を作製できた。この面積は上部平板電極の面積 (50 mm × 30 mm) よりも小さいこと、また、上部平板電極にあけたスリット穴が 20 mm × 1 mm であり、ステージの往復移動距離が 10 mm であったことから、プラズマの発生している面積全体ではなく、ガスを導入する上部平板電極のスリット穴 1 mm の直下のみ成膜されたことがわかる。そのためスリット直下における成膜速度 G は、次式で表すことができる。

$$G = \frac{t}{T} \times \frac{D}{d} \quad (1)$$

ここで、 t は膜厚、 T は成膜時間、 D は電極の往復移動距離、 d はスリットの幅である。本条件での成膜速度は 29 nm/min と求められた。膜厚の測定には表面粗さ測定装置 (東京精密製、SURFCOM480A) を用いた。

薄膜試料作製後、He と O₂ との混合ガスプラズマ、および、He ガスプラズマによって ZnO 薄膜の表面処理を行った。表 3

Table 1 Properties of Zn-MOPD

Zn precursor	Zn-MOPD 2-methoxy-6-methyl-3, 5-heptanedionate Zinc
Molecular weight	407.8
Melting point	6 °C
Vapor press	0.2 torr@140 °C
Appearance	Pale yellow viscous liquid
Stability	Stable in air

Table 2 Deposition condition

Substrate	Glass
Substrate temperature	400 °C
He gas total flow rate	1600 ccm
He plasma gas flow rate	1250 ccm
He carrier gas flow rate	350 ccm
O ₂ gas flow rate	10 ccm
Pressure	Atmospheric pressure
Discharge voltage	2 kV
Power	24.4 W
Source material	Zn-MOPD
Source material temperature	100 °C
Sweep speed	1 mm/s
Anode and cathode gap	2 mm
Deposition time	60 min

Fig. 2 Schematic diagram of typical sample

Table 3 Plasma treatment condition

He gas flow rate	1600 ccm
O ₂ gas flow rate	0, 10 ccm
Pressure	Atmospheric pressure
Discharge voltage	2 kV
Power	24.4 W
Anode and cathode gap	2 mm
Plasma treatment time	15, 30, 45, 60 min

にプラズマ表面処理の条件をまとめて示す。成膜時と同様に大気圧において低温プラズマを発生させた。基板加熱は行わなかったことから、約 100 °C 以下の低温での処理であったといえる。処理時間は、15 min, 30 min, 45 min, 60 min で行った。

薄膜の光学的特性の評価として、UV-Vis スペクトロメーター (島津製作所製、UV-1800) を用いて 300 nm ~ 800 nm の領域の透過率を測定した。電気抵抗率の測定は 4 端子法によって行った。薄膜の結晶構造の評価は、X 線回折測定 (島津製作所製、XRD6100) によって行った。Cu-K α 線 (35 kV, 30 mA) を用い、 θ -2 θ 法により測定した。微視組織の評価のため、高分解能走査型電子顕微鏡 (日立製作所製、S-900s) による観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 大気圧グロー放電プラズマの発生

図 3 に、 O_2 ガス流量、および、印加電圧を変化させた場合の大気圧グロー放電プラズマの発生範囲について示す。図中の●印は大気圧グロー放電プラズマの発生する最低電圧、▲印はその最高電圧を示し、この電圧よりも高い電圧においては、プラズマ中にストリーマーが多数発生し、不安定なプラズマとなった。例えば、 O_2 ガス流量；10 ccm の場合には、印加電圧；0.4 kV 以上において大気圧グロー放電プラズマが安定して発生するが、印加電圧；4.7 kV 以上においてはストリーマーが発生してしまう。Shin ら⁸⁾は、He と O_2 の混合ガスを用いて、本研究と同様の条件によりグロー放電プラズマを発生させ、その発光スペクトルの測定を行った。その結果、O ラジカル (77.08 nm)、He ラジカル (707.17 nm) の発光ピークを得ている。また、 O_2 ガス流量；10 ccm の時に、いずれの発光ピーク強度も強くなることを報告している。本研究では、大気圧グロー放電プラズマが安定して発生する印加電圧；2.0 kV を用い、また、発光ピーク強度が比較的強くなる、 O_2 ガス流量；10 ccm で成膜、および、プラズマ処理を行った。図 4 に上部平板電極、および、下部平板電極、典型的なグロー放電プラズマの概観を示す。プラズマは上部平板電極の下、下部平板電極との間の領域にのみ発生した。図中、移動ステージは奥行方向に往復移動させた。

Fig. 3 Glow discharge region of the atmospheric cold plasma

Fig. 4 Photograph of typical glow discharge

3.2 X線回折測定結果

図 5 に、典型的な X 線回折測定結果を示す。図 5 (a)はプラズマ処理前の試料、(b)は He ガスプラズマ処理 (45 min) 後の試料、(c)は He と O_2 との混合ガスプラズマ処理 (45 min) 後の試料の X 線回折プロファイルである。どのプロファイルにおいても ZnO 閃亜鉛構造の(002)面のピークが観測された。このことから、作製された薄膜は、薄膜面が(002)面に配向した ZnO 薄膜であることがわかった。配向性から、圧電材料として利用できることが期待できる。図 5 (b)および(c)のプロファイルにおける(002)面のピークが、処理前と比較して強く鋭くなったことがわかる。図 6 に、X 線回折プロファイルにおける(002)面のピークの半値幅を示す。He ガスプラズマ処理によって、半値幅は減少した。このことから、ZnO 薄膜の結晶性が向上した、あるいは、結晶粒径が大きくなったことが推測できる。一方、He と O_2 との混合ガスプラズマ処理によっても半値幅は減少した。どちらのプラズマによっても結晶性の向上、あるいは、結晶粒径の増大の効果が得られるが、He ガスプラズマの方がその効果が大きいことが分かった。

Fig. 5 Typical X-ray diffraction profiles of ZnO thin films

Fig. 6 Full width of half maximum of the ZnO (002) peak after He plasma treatment, and after He and O_2 plasma treatment.

Fig. 7 Transmittance spectra of the ZnO thin films

3.3 透過率スペクトル測定結果

図 7 に、典型的な透過率スペクトルを示す。波長範囲は可視光を含む 300 nm～800 nm とした。図 7 中、(a)はプラズマ処理前の試料、(b)は He ガスプラズマ処理 (45 min) 後の試料、(c)は He と O₂ との混合ガスプラズマ処理 (45 min) 後の試料のスペクトルである。可視光領域 (400 nm～800 nm) の平均透過率はどの試料についても 90%を越えていた。図 7 において、全てのスペクトルにおいて 370 nm 付近に吸収端がみられる。また、He ガスプラズマ処理の後、この吸収端は短波長側へシフトしている、このことから、He ガスプラズマ処理によって光学バンドギャップが大きくなったことがわかる。図 8 に透過率スペクトルの吸収端から計算した光学バンドギャップを示す。青●は He ガスプラズマ処理の結果、赤●は He と O₂ との混合ガスプラズマ処理の結果である。プラズマ処理前の試料における光学バンドギャップの値は 3.32 eV であった。この値は、C. Lee ら⁹⁾、および、Y.Nose¹⁰⁾が報告した ZnO の値、3.30 eV に近い。He ガスプラズマ処理によって、光学バンドギャップの値は 3.35 eV 近くまで増加した。しかしながら、He と O₂ との混合ガスプラズマ処理においては、光学バンドギャップの値の変化はわずかであった。O₂ ガスを含まないプラズマ処理が光学バンドギャップを増加させるのに有効であるとも考えられるが、今後他の測定方法によってもバンドギャップについて詳しく検討する必要がある。

3.4 電気抵抗率測定結果

図 9 に、電気抵抗率の測定結果を示す。プラズマ処理前の試料においては、電気抵抗率は 0.50 Ωm であったのに対して、He ガスプラズマ処理 (60 min) を行うことで、電気抵抗率は約一桁減少した。この減少は、図 6 に示した、X 線回折ピークにおける半値幅の減少から結晶粒径が増大したことが推測されたことと一致した。反対に、He と O₂ との混合ガスプラズマ処理を行うことで、電気抵抗率は一桁以上増加した。図 6 に示した X 線回折ピークの半値幅はわずかに減少した。He と O₂ との混合ガスプラズマ処理においても若干、ZnO 薄膜の結晶性が向上した、あるいは、結晶粒径が大きくなったことが推測できる。ZnO 結晶においては、結晶内の酸素原子の欠損によってキャリア電子が生じる。O₂ を含む混合ガスプラズマ処理によって、ZnO 薄膜中の酸素欠陥が減少したため、電気抵抗率は増加したと推測できる。いずれにしても、透明電極薄膜として利用するには電気抵抗率が高すぎるので、抵抗率を減少させる方法については、He ガスプラズマ処理を用いた処理についても今後さらに検討が必要である。

Fig. 8 Optical band gaps of the ZnO thin films after He plasma treatment, and after He and O₂ plasma treatment Fig. 9 Electrical resistivity of the ZnO thin films after He plasma treatment, and after He and O₂ plasma treatment

3.5 ZnO 薄膜の微視構造

図 10 に、典型的な高分解能走査型電子顕微鏡観察を示す。図 10 中、(a)はプラズマ処理前の試料、(b)は He ガスプラズマ処理 (45 min) 後の試料、(c)は He と O₂ との混合ガスプラズマ処理 (45 min) 後の試料の観察結果である。それぞれの上の図は薄膜表面の観察、下の図は断面の観察である。図 10 (a)においては、断面観察に直径約 30 nm の柱状組織がみられることから、得られた ZnO 薄膜は、表面が(002)面に配向した多結晶構造であることがわかった。また、薄膜表面の近くにおいて、この柱状組織が細くなった。He ガスプラズマ処理を行った図 10 (b)においては、薄膜表面の近くの柱状組織の幅が大きくなり約 40 nm となった。この結果は、図 6 に示した X 線回折における(002)面の回折ピークの半値幅が減少したことと一致する。また、表面において隣どうしがつながった。この微視組織の変化が電気抵抗率を減少させる一因になったと考えられる。一方、He と O₂ との混合ガスプラズマ処理を行った図 10 (c)においても、柱状組織の幅が若干増加したことがわかる。この結晶粒径の増大は、図 6 に示した X 線回折における(002)面の回折ピークの半値幅がわずかに減少したことと一致する。

以上の結果より、大気圧グロー放電プラズマ処理によって、ZnO 薄膜の柱状組織における結晶粒径が増大し、結晶性が良くなることが分かった。ただし、その効果は、プラズマガス中に O₂ ガスがある場合とない場合で異なることがわかった。電気抵

Fig. 10 Typical FE-SEM observations of (a) as-deposited ZnO film, (b) ZnO film after He plasma treatment for 45 min, (c) ZnO film after He and O₂ plasma treatment for 45 min. Upper and below figures are surface and cross-section of the films, respectively

抗率を減少させるには、O₂ ガスが無いプラズマを用いた方がよいことがわかった。

4. 結 言

大気圧低温プラズマを用いて作製した ZnO 薄膜について、He ガスプラズマ処理、および、He と O₂ との混合ガスプラズマ処理を行った結果、以下の結果を得た。

- (1) 上部平板電極に開けたスリット穴の直下に、22 mm×11 mm の面積に、透明で均一な厚さ；172 nm の ZnO 薄膜を得た。薄膜が作製されるのは上部平板電極のスリット穴の直下のみであり、スリット穴直下における成膜速度は 29 nm/min と計算できた。
- (2) X 線回折プロファイルにおいて、閃亜鉛構造の ZnO 結晶の (002) 面のピークのみを得た。c 軸に配向した多結晶薄膜を

得た。プラズマ処理によって (002) 面のピークの半値幅が減少した。結晶粒径の増大、結晶性の向上が得られた。この効果は、He ガスプラズマ処理の方が大きかった。

- (3) 透過率測定の結果、全ての薄膜試料の可視光領域（400 nm-800 nm）の平均透過率は 90% 以上であった。He ガスプラズマ処理によって、光学バンドギャップは増加した。反対に、He と O₂ との混合ガスプラズマ処理によって、光学バンドギャップはわずかに減少した。
- (4) 作製した ZnO 薄膜の電気抵抗率は 0.50 Ωm であった。He ガスプラズマ処理によって電気抵抗率は 0.05 Ωm まで減少した。反対に、He と O₂ との混合ガスプラズマ処理によって、電気抵抗率は増加した。
- (5) 作製した ZnO 薄膜は柱状組織を示したが、薄膜表面の近くが細くなった。He ガスプラズマ処理によって、柱状組織の結晶粒径が大きくなった。この微視組織の変化が、電気抵抗率の減少の一因になったと考えられる。しかしながら、He と O₂ との混合ガスプラズマ処理によっても、柱状組織の結晶粒径が大きくなったが、電気抵抗率は増加した。

以上の結果から、大気圧低温プラズマを用いた表面処理を行うことによって、薄膜を加熱することなく微視組織を変化させることが分かった。また、プラズマ中に O₂ ガスが有るか無いかによって、プラズマ処理の効果が異なることが分かった。プラズマ処理の影響は薄膜表面の近くに現れることから、薄膜の成長とプラズマによる表面処理を組み合わせることによって薄膜の微視組織、および、物性を制御できる可能性があるといえる。

参 考 文 献

- 1) M. Kadota and M. Minakata, "Characteristics of Zinc Oxide Films on Glass Substrates Deposited by RF-Mode Electron Cyclotron Resonance Sputtering System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 2341.
- 2) I. S. Yang and O. K. Kwon, "Transparent pixel circuit with threshold voltage compensation using ZnO thin-film transistors for active-matrix organic light emitting diode displays", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 03B024/1-03B024/5.
- 3) 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.
- 4) H. K. Ha, K. Inomata and H. Koinuma, "Plasma CVD of SiO₂ on air-exposed surfaces by cold plasma torch", *J. Electrochemical Soc.*, **142** (1995) 2726.
- 5) B. J. Lee, Y. Kusano, N. Kato, T. Horouchi and H. Koinuma, "Oxygen plasma treatment of rubber surface by the atmospheric pressure cold plasma torch", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 2888.
- 6) K. Inomata, Y. Oikawa, T. Shiraishi and H. Koinuma, "Open air photoresist ashing by a cold plasma torch: catalytic effect of cathode material", *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 2188.
- 7) Y. Suzuki, A. Kawaguchi, T. Murase, T. Yuji, T. Shikama, D. B. Shin and Y. K. Kim, "Effect of substrate temperature on ZnO thin film fabrication by using an atmospheric pressure cold plasma generator", *Physica Status Solidi*, **C8** (2011) 503.
- 8) D. B. Shin, A. Kawaguchi, T. Murase, T. Yuji, T. Shikama, Y. K. Kim and Y. Suzuki, "Optical emission spectroscopy of atmospheric pressure cold plasma and fabrication of ZnO films", *Frontier of Applied Plasma Technology*, **3** (2010) 126-129.
- 9) C. Lee and M. Choi, "Effects of the deposition condition on the microstructure and properties of ZnO thin films deposited by metal organic chemical vapor deposition with ultrasonic nebulization", *Thin Solid Films*, **605** (2016) 157-162.
- 10) Y. Nose, T. Yoshimura, A. Ashida, T. Uehara and N. Fujimura, "Novel chemical vapor deposition process of ZnO films using nonequilibrium N₂ plasma generated near atmospheric pressure with small amount of O₂ below 1%", *J. Appl. Phys.*, **119** (2016) 175302/1-175302/6.