

UDC : 539.232 : 546.47-21

## 9. レーザー加熱方式コンビナトリアル熱CVD法による酸化亜鉛薄膜の作成

### ZnO Film Deposition with the Laser Heating Combinatorial CVD Process

東 誠二\*  
Seiji Higashi

Combinatorial CVD process with CO<sub>2</sub> laser heating was developed. This process can form a combinatorial library which consists of 50 films deposited under the different conditions in one experiment. By using this process, zinc oxide films were deposited from zinc acetylacetonate preacursor and search of deposited conditions was carried out. Synthesis conditions of zinc oxide with specific resistance of  $4 \times 10^{-4}$  cm was found. Further, it was revealed that texture shapes of films were strongly depended on the deposition temperature, and could be controlled by changing the deposition temperature at their nucleated stage.

#### 1. 緒 言

透明導電膜材料として、従来、酸化錫やインジウムをドーブした酸化錫 (ITO) などが用いられているが、近年、原料の価格が安いことや、水素プラズマに対する安定性が良いことから、酸化亜鉛が太陽電池用の新規透明導電膜材料として注目されている<sup>1)~8)</sup>。酸化亜鉛系薄膜の成膜方法としては、スパッタリ

ン法<sup>(1)~2)</sup>、スプレー法<sup>(3)~4)</sup>、CVD法<sup>(5)~(7)</sup>など様々な手法が研究されており、比抵抗も $1 \times 10^{-4}$  cm台とITO並みの低抵抗が実現されている<sup>8)</sup>。このうち、CVD法は緻密な膜を形成できる点や大面積成膜を低コストで行えるなどの利点があり、実用化が期待されている。しかし、CVD法では一般に、ガス条件、成膜温度など操作パラメータが多く、成膜された膜の物性、成膜速度などが成膜条件により大きく変化

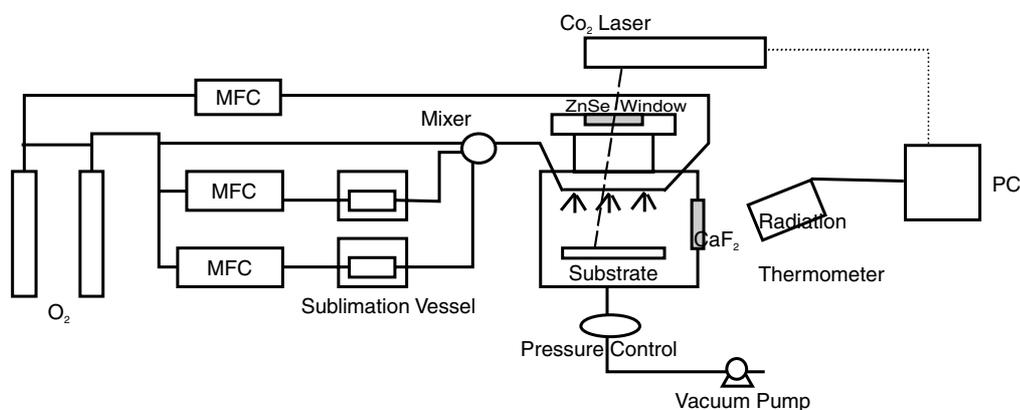


Fig. 1 Schematic drawing of Laser CVD System.

\*中央研究所

するため、最適な成膜パラメータを探索するのに膨大な労力が必要となる。このような探索課題に対し、これまで主に医薬品などの有機物の合成に用いられてきたコンビナトリアル合成の考え方を、無機材料分野にも適用し、材料組成や合成条件探索を高効率に行おうという試みがなされている<sup>(9)-(12)</sup>。ここでは、CO<sub>2</sub>レーザー加熱方式によるコンビナトリアルCVD装置を開発し、これを用いて低抵抗酸化亜鉛を成膜する条件の検討を行ったので、その結果について報告する。

## 2. コンビ実験装置

開発した装置の概略をFig. 1に示す。真空チャンバ上部にレーザー透過用のZnSe製窓を設け、チャンバ正面には、放射温度計による温度計測用のCaF<sub>2</sub>製窓を設置した。チャンバ上部には、CO<sub>2</sub>レーザーマーカー（堀内電機製作所製LSS-S025VA016）が設置されており、コンピュータ制御によりレーザー照射位置、照射時間、パワーなど自在に調整することができる。原料ガスは、装置の側面に設置されている昇華装置より昇華し、搬送ガスによりチャンバー内に導入される。

レーザーの照射条件に合わせて、ガス導入条件を変更していくことにより、1つの基板上に成膜条件の異なる多数のコンビナトリアルライブラリーを自動合成できる。

CVD原料としては、亜鉛のアセチルアセトネート金属錯塩を、また、ドーパントとして、アルミニウム、ガリウムのアセチルアセトネート金属錯塩（以下それぞれZn(acac)<sub>2</sub>、Al(acac)<sub>3</sub>、Ga(acac)<sub>3</sub>と記す）を使用した。アセチルアセトネート金属錯塩の不活性ガス中、ならびに酸素ガス中での分解挙動については、示差熱重量分析によるいくつかの報告例がある<sup>(13)-(16)</sup>。例えばZn(acac)<sub>2</sub>の場合、不活性ガス中では、110℃までに結晶水の分離、209℃で分解が開始し240℃以上でZnOが形成し始める<sup>(13)</sup>。また、酸素雰囲気下では、200℃前後で急激な発熱が報告されており、この温度域で分解反応が起こっていると考えられる<sup>(16)</sup>。他のアセチルアセトネート金属錯塩でもほぼ同様の現象が観測されていること<sup>(16)</sup>から、基板全体を昇華温度以上、分解温度以下に予備加熱することにより、成膜反応をレーザー照射位置でのみ起こすことができると考えられる。Zn(acac)<sub>2</sub>、Al(acac)<sub>3</sub>、Ga(acac)<sub>3</sub>に関して予察的にそれぞれ90℃、100℃、150℃、圧力4000Paの条件で昇華させ、原料を加熱した石英基板に酸素ガスと共に吹き付け蛍光X線でZn、Al、Ga成分の観測を行ったが、測定限界以下であった。このことから、温度150℃以下では実質上成膜しないと考えてよいと思われる。したがって、ベース基板の温度を150℃以下に保持することにより、レーザー照射位置のみに成膜させることが可能であると考えられる。

なお、本装置により作成するサンプルの大きさは、

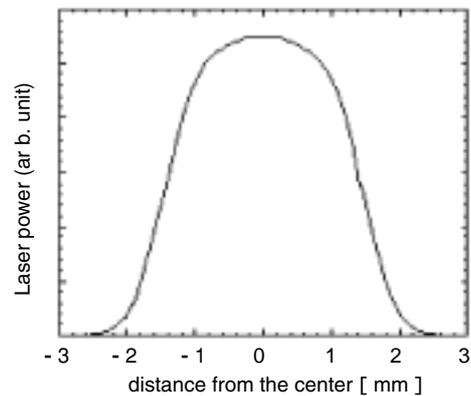


Fig. 2 Calculated laser power distribution.

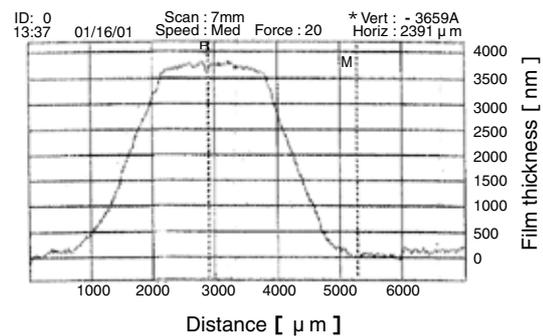


Fig. 3 Film thickness distribution of a deposited zinc oxide film.

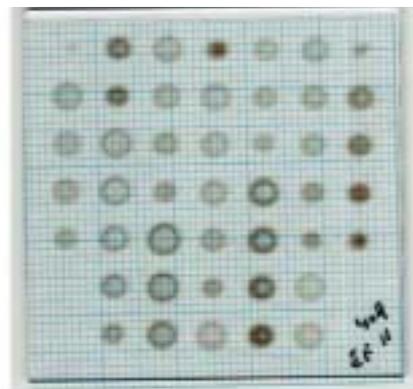


Fig. 4 A Photograph of zinc oxide films on a glass substrate deposited with the combinatorial CVD.

成膜後の測定の容易さを考慮して約1.5mmになるようにレーザー照射パターンを調整した。レーザーのエネルギー分布をガウス分布と仮定して照射パターンにおける照射エネルギー分布を計算した結果をFig. 2に、作成した酸化亜鉛薄膜を触針式膜厚測定器（DEKTAK）を用いて膜厚測定を行った結果をFig. 3に示す。作成した薄膜の膜厚分布は照射エネルギー分布の計算値にほぼ一致し、1.5mm部分に均一な膜厚を持つ膜が作成されていることが確認できる。

成膜したサンプルの例をFig. 4に示す。

### 3. 低抵抗ZnO膜作製条件の検討

#### 3.1 実験

チャンバ内および昇華装置の内部圧力を6700Pa (50torr)、4000Pa (30torr) の条件で、酸化亜鉛ならびにAlをドーブした酸化亜鉛を成膜し、成膜条件と成膜速度の関係を調べると共に、低抵抗を実現できる成膜条件の探索を行った。また、Alと同じIII族元素でほぼ同じドーブ効果を持つと考えられる<sup>(8)</sup>Gaについてもドーブ膜を作成し、ドーブ効果を比較した。Gaドーブ膜作成時には、圧力2700Pa (20torr) の条件で高温成膜を行い高温部での温度の影響を比較した。

Zn、Al、Ga原料としてZr(acac)<sub>3</sub>、Al(acac)<sub>3</sub>、Ga(acac)<sub>3</sub>を、昇華装置内で所定の温度に加熱した後、酸素を搬送ガスとしてチャンバ内に導入した。搬送酸素ガスの流量は13~50sccmの間で変化させ、成膜に及ぼす影響を検討した。このとき、チャンバ内に導入するガス量の合計が250sccmとなるよう希釈酸素を別ラインより導入した。実験条件をTable 1に示す。

基板には石英ガラスを用い、温度は放射温度計を用いて測定し、所定の温度になるようにレーザーパワーを調整し、各スポット10分間照射した。成膜したサンプルの膜厚はDEKTA Kにより、比抵抗はvan der Pauw 法により測定電流1mAの条件で測定した。成膜温度に対して成膜速度、比抵抗をプロットした結果をFig. 5~Fig. 10に示す。

#### 3.2 結果と考察

ドーブなしの酸化亜鉛の成膜結果ならびにAlをドーブした時の成膜結果をFig. 5~Fig. 8に示す。Fig. 5より、成膜時の圧力が6700Paの場合、おおよそ560 以下の温度域で成膜速度は温度上昇と共に上

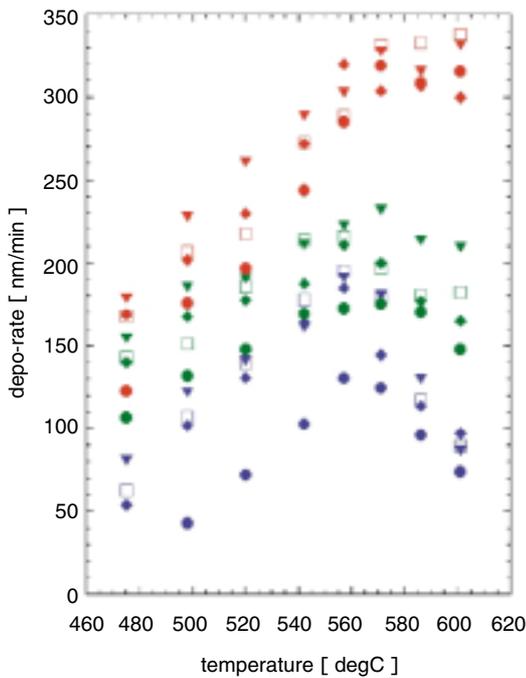
昇したが、560 以上では温度上昇と共に成膜速度が減少傾向にあることが確認できた。このような成膜速度の温度依存性は、有機原料を用いたCVD法では他にも報告例がある<sup>(17),(18)</sup>。ハロゲン系原料などの無機系原料では、成膜速度は温度上昇と共に上昇した後、ほぼ一定になるのが一般的であり、これは、初期の成膜速度が上昇する条件では、成膜反応律速であり、反応速度が一定になる条件では原料の拡散供給律速であると考えられる。これに対し有機系原料の場合、Fig. 11に示すように成膜活性種の脱着過程と分解、酸化などの成膜反応が、競争反応として起こっており、基板温度の上昇と共に成膜反応速度より脱着速度が速くなるため、このような現象が起こると考えられる。

原料搬送ガスの流量に対しては、流量の増加に伴い成膜速度も増加し、成膜速度のピーク位置が高温側にシフトすることが確認できた。また、Alをドーブした場合、成膜速度の変化は若干増加する傾向が見られた。比抵抗に関しては、搬送ガス量25sccm (Zr(acac)<sub>3</sub>分圧4Pa、O<sub>2</sub>/Zr(acac)<sub>3</sub>=1670) が最適で、これよりZr(acac)<sub>3</sub>搬送流量が少ないと、膜厚が薄く結晶成長が不十分なため十分な導電性が得られず、また、Zr(acac)<sub>3</sub>量が25sccmより多い場合、膜中にCの残留物と思われる黒色不純物が観測され、この不純物の影響により比抵抗が増加したものと考えられる。作成したAlドーブZnO膜の内、最も比抵抗が低いものは、 $1.1 \times 10^{-3}$  cmで、このとき膜厚は200nmであった。

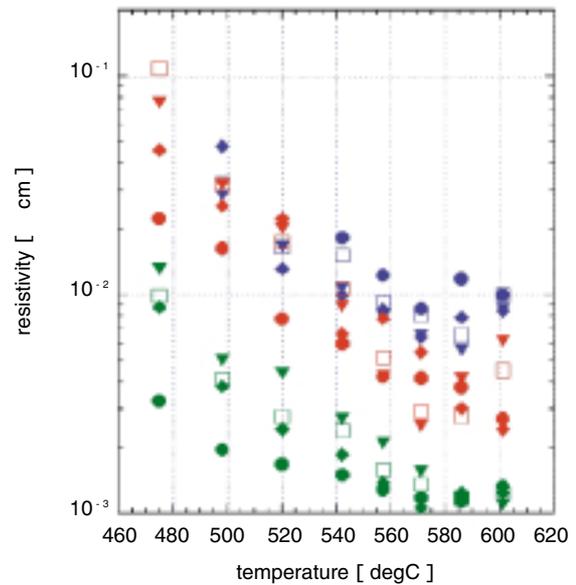
成膜圧力を4000Paにした場合、Fig. 7より搬送ガス量にかかわらず570 付近から成膜温度の上昇と共に成膜速度が減少する領域が現れていることがわかる。また、成膜圧力が4000Paの場合でも、6700Paの成膜時と同様、原料搬送ガスを増加させると、高温部分での成膜速度の減少が抑制されることが確認できた。比抵抗は、原料搬送流量にかかわらず、成膜温度の上昇と共に減少しており、570 以上の領

Table 1 Experimental Conditions.

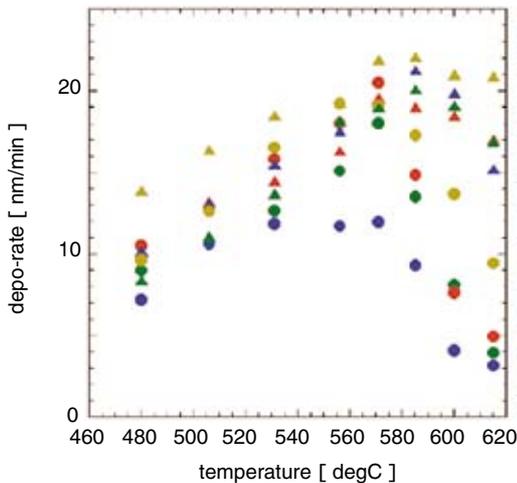
	non-dope ZnO	Al-dope ZnO	Ga-dope ZnO
Sublimation temperature			
Zr(acac) <sub>3</sub>	90	90	90
Al(acac) <sub>3</sub>		90 (6700Pa)	
Ga(acac) <sub>3</sub>		100 (4000Pa)	100
inner pressure	4000Pa 6700Pa	4000Pa 6700Pa	2700Pa 4000Pa 6700Pa
Flow rate of carrier O <sub>2</sub> gas			
Zr(acac) <sub>3</sub>	13-50sccm	13-50sccm	25sccm
Al(acac) <sub>3</sub> or Ga(acac) <sub>3</sub>		10-30sccm	10-20sccm
total flow rate of O <sub>2</sub>	250sccm	250sccm	250sccm
deposited time	10min	10min	10min
deposited temperature	475-615	475-615	540-665



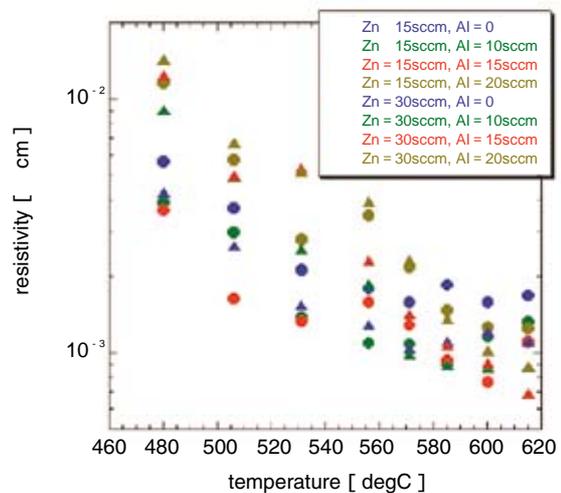
**Fig. 5 Deposition rate of ZnO Films under 6700Pa, carrier O<sub>2</sub> flow rate is the following.  
Zn(acac)<sub>2</sub> (red : 50sccm, green : 25sccm, blue: 13sccm)  
Al(acac)<sub>3</sub> ( : 0sccm, : 10sccm, : 20sccm, : 30sccm)**



**Fig. 6 Resistivity of ZnO deposited films under 6700Pa, keys are same with Fig. 5.**



**Fig. 7 Deposited rate of ZnO films under 4000Pa keys are same as Fig. 8.**



**Fig. 8 Resistivity of ZnO films deposited under 4000Pa.**

域でアルミニウムをドーブしたサンプルでは、 $10^{-4}$  cm台の低比抵抗が実現できた。比抵抗に関するAlドーブの影響も4000Pa条件では顕著に現れている。ドーブしない場合は、低温部でも $10^{-3}$  cm台の比抵抗膜を形成するが、 $1 \times 10^{-3}$  cm台を極値として比抵抗の上昇が観測された。これに対してAlドーブの場合、低温部分ではドーブしない場合と比較して比抵抗が高くなる傾向があるが、温度上昇と共に比抵抗

の減少が大きくなり、基板温度が高温となっても比抵抗は上昇せず $10^{-4}$  cm台の比抵抗が実現できた。これはAl(acac)<sub>3</sub>の分解温度がZn(acac)<sub>2</sub>と比較して高いため、低温ではAl(acac)<sub>3</sub>が有効にドーブされず、Al(acac)<sub>3</sub>に起因する炭素系不純物が増加するためだと考えられる。

作成した膜の内、最も比抵抗が低い膜は $7 \times 10^{-4}$  cmであり、このときの膜厚は150nmであった。

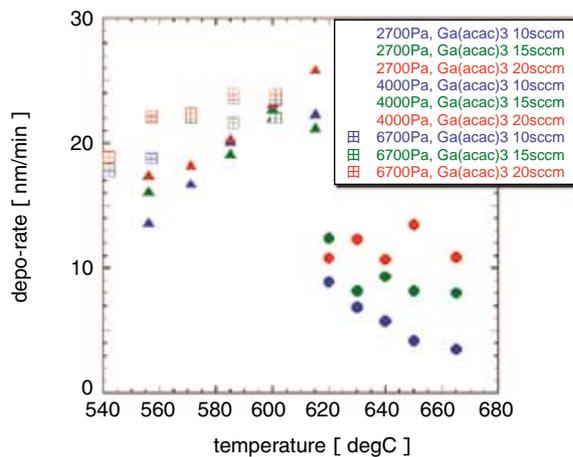


Fig. 9 Deposited rate of Ga dope ZnO films.

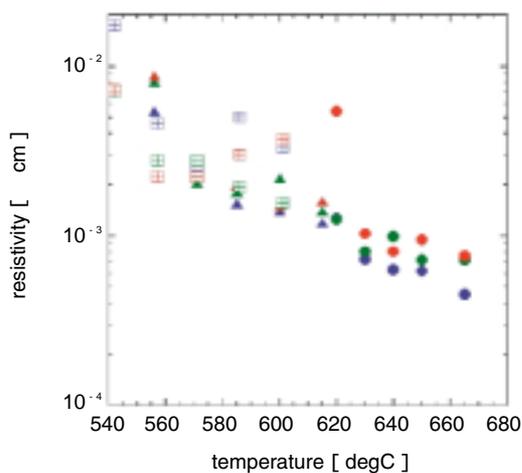


Fig. 10 Resistivity of Ga dope ZnO films, keys are same as Fig. 9.

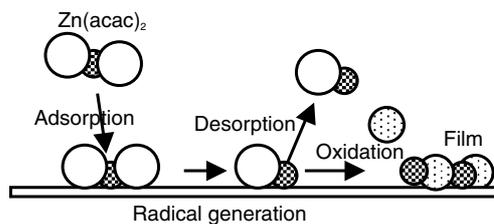


Fig. 11 Reaction scheme of Zn(acac)<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>.

Gaをドーピングした場合の成膜速度、比抵抗の測定結果をFig. 9、10に示す。Gaの場合、4000Pa、6700Paの成膜データはAlドーピングと顕著な差はなく、操作圧力を2700Paとして成膜温度を620℃以上まで上げると、成膜速度は著しく減少する結果となった。比抵抗はほぼ成膜温度の増加と共に減少し、660℃で成膜した条件で、膜厚40nmで比抵抗値は $4.5 \times 10^{-4}$  cmを持つ低抵抗膜を成膜できた。

#### 4. 表面形状の検討

透明導電膜の場合、膜表面の表面形状が膜の機能に重要な影響を及ぼす。例えば、太陽電池用途では、光閉じこめ効果を付与するため膜表面にピラミット形状のテクスチャを形成している。これに対して、タッチパネルや光導波路などの用途ではできるだけ平滑な膜が望まれており、表面形状の制御方法の開発が重要な要素技術となる。まず、ガス濃度を変化させ成膜速度を変えて550nmに膜厚を合わせた試料を作成して、AFMによる表面形状の比較を行った。観測結果をFig. 12に示す。Fig. 12より、成膜温度、膜厚が同じ場合、成膜速度が異なってもほぼ同じ表面粗さとなることがわかる。

次にZn(acac)<sub>2</sub>の搬送流量を50sccmに固定し、成膜温度を350～550℃まで変えて表面凹凸を観測した。AFMの観測結果を、Fig. 13に示す。この場合、面平均粗さRaは成膜温度と共に小さくなる傾向がある。これは、成膜温度が低いと核発生速度が著しく小さくなりその結果、巨大粒が形成されたものと考えられる。更に、低温、高温の2条件で1層膜を着けた後、高温条件で2層目を成膜した結果を表に示す。これより、1層目で低温成膜したものは、高温成膜したものに比べ、膜厚が薄いにもかかわらず表面平均粗さRaが大きくなっており、成膜形状に対しては、初期核の発生モードが最終形状まで支配的であると考えられる。このことより、多層膜構成のZnO

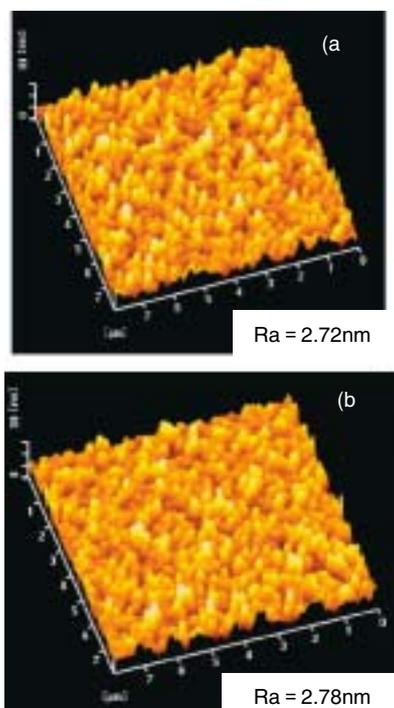
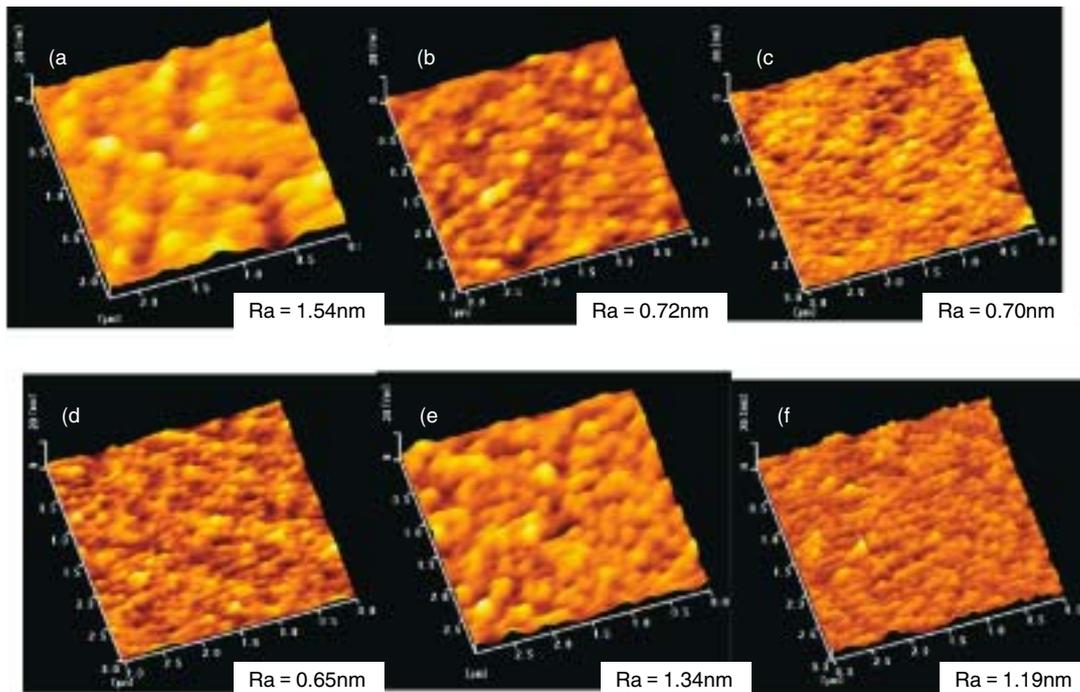


Fig. 12 AFM images of ZnO films deposited at 600℃, film thickness fit to 550nm. (a) deposition rate 9.2nm/min, (b) deposition rate 27.6nm/min.



**Fig. 13 AFM images of ZnO films deposited at various temperatures for 30min.**  
**Deposition temperatures and thicknesses of the films are**  
**(a) 350 , 84nm, (b) 400 , 347nm, (c) 450 , 376nm, (d) 550 , 452nm**  
**(e) 350 20min+550 10min, 325nm, (f) 550 10min+350 20min, 314nm, respectively.**

膜を形成し、初期核形成の温度により、表面テクスチャ構造を制御可能であると考えられる。

## 5 . 結 論

CO<sub>2</sub>レーザーを用いた熱CVD法により、成膜条件探索が可能なコンビナトリアルCVD成膜システムを構築した。作製したシステムを用いて、亜鉛アセチルアセトネート錯体を原料として酸化亜鉛の成膜を行い、抵抗率 $10^{-4}$  cm台の低抵抗率の透明導電膜を作製することに成功した。同時に、成膜速度の基板温度依存性、原料ガス分圧依存性等CVD成膜パラメータの影響を系統的に収集することができ、高効率成膜条件探索に対する有効性を確認した。また、AFMを用いて膜表面の観測を行った結果、表面のテクスチャの大きさは、成膜温度と強い相関があり、成膜初期における成膜温度をコントロールすることにより、表面形状が制御できることがわかった。

今回構築したシステムは、1基板上に多数の成膜条件の異なるサンプルを自動的に成膜できるため、実験の効率が大幅に向上するばかりではなく、基板交換に伴う装置やガスパラメータの変化がないため、系統的な成膜データを取りやすいなどの利点を備えており、高効率のCVD成膜条件探索への活用が期待される。

## - 参考文献 -

- (1) S.Takada, *J.Appl.Phys.*, **73**, 4739 (1993).
- (2) T.Minami, H.Nanto and S.Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L605 (1985).
- (3) S.Major, A.Banerjee and K.L.Chopra, *Thin Solid Films*, **108**, 333 (1983).
- (4) A.F.Aktaruzzaman, G.L.Sharma and L.K.Malhotra, *Thin Solid Films*, **198**, 67 (1991).
- (5) J.Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys. Lett.*, **71**, 880 (1992).
- (6) J.S.Kim, H.A.Marzouk, P. J. Reucroft and C.E.Hamrin, Jr., *Thin Solid Films*, **217**, 133 (1992).
- (7) S.Oda, H.Tokunaga, N.Kitajima, J.Hanna, T.Shimizu and H.Kokado, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 1607 (1985).
- (8) 南内嗣, 月刊ディスプレイ1999, 9月号, p10
- (9) Xiang, X.-D. et al., *Science*, **268**, 1738 (1995).
- (10) 川崎雅司, 牧野哲征, 瀬川勇三郎, 鯉沼秀臣, 応用物理, 第70巻, 523 (2001).
- (11) Y.Matamoto, M.Murakami, Z.Jin and A.Ohtomo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L603 (1999).
- (12) Q.Wang, G.Yue and J.Li and D.Han, *Solid State Communications*, **113**, 175 (2000).
- (13) Gamal A.M. Hussien, *Thermochimica Acta*, **186**, 187 (1991).
- (14) K.H. Ohrbach, G. Radhoff and A. Kettrup, *Thermochimica Acta*, **67**, 189-195 (1983).
- (15) H. M. Ismail, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **21**, 315 (1991).
- (16) S.Poston, A.Reisman and *J. Electro. Mater.*, **18**, 553 (1989).
- (17) H.Funakubo, K.Nagashima, K.Shinozaki and N.Mizutani, *Thin Solid Films*, **386**, 261 (2000).
- (18) C.J.Taylor, D.C.Gilmer, D.G.Colombo, G.D.Wilk, S.A.Campbell, J.Rpberts and W.L.Gladfelter, *J.Am. Chem. Soc.*, **121**, 5220 (1999).