

## 高密度プラズマ発生装置の開発と次世代薄膜形成への応用に関する研究

その他（別言語等）のタイトル	Development of high density plasma apparatus and its application to next generation thin film formation technology
著者	福田 永, 平尾 孝, 佐藤 孝紀, 植杉 克弘
雑誌名	室蘭工業大学地域共同研究開発センター研究報告
巻	20
ページ	6-10
発行年	2009-12
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00009097">http://hdl.handle.net/10258/00009097</a>

# 高密度プラズマ発生装置の開発と次世代薄膜形成への 応用に関する研究

福田 永<sup>\*1</sup>・平尾 孝<sup>\*2</sup>・佐藤 孝紀<sup>\*3</sup>・植杉 克弘<sup>\*3</sup>

## Development of High Density Plasma Apparatus and Its Application to Next Generation Thin Film Formation Technology

Hisashi Fukuda<sup>\*1</sup>, Takashi Hirao<sup>\*2</sup>, Kohki Satoh<sup>\*1</sup>, Katsuhiko Uesugi<sup>\*1</sup>

### 1 はじめに

近年、フラットパネルディスプレイは急速な進歩を遂げ、液晶ディスプレイとプラズマディスプレイにおいては大画面化が進み 60 インチ以上の商品が市場に出ている。薄型の大画面ディスプレイは、省スペースで設置に自由度があり、価格の低下も伴って広く一般家庭に浸透しつつある。今後、地上波デジタル放送への移行に伴い、買い換えによる薄型ディスプレイの更なる普及が考えられる。また、携帯の大画面化が進んでいる上、携帯ゲーム端末や、ここ電話等に使用される液晶ディスプレイは高精細化、1～2年で急速な普及を見せている小型mp3プレーヤー端末などにも液晶ディスプレイが搭載され普及している。最近では、画面サイズの小型の物を搭載する場合や、文字のみの表示などのように用途を絞り有機 EL 素子を使用した商品も出始めている。このように、次世代ディスプレイは多種多様に用いら

れ今後も更なる需要が考えられる<sup>(1)</sup>。

現在、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等の表示素子用透明電極として、スズをドープした酸化インジウム (Indium Tin Oxide, ITO) が主流となっている。ITO の特徴としては、比抵抗  $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下、可視光領域 (380～780nm) で透過率 90%以上、またウエットエッチングにより電極として使用する際の加工性がよいことから広く用いられている。しかし、ITO に含まれているインジウムは地殻埋蔵量の少ない希少金属であり、またその需要が高いことから、非常に高価になっている。また、製造工程も複雑であり、薄型テレビの価格を引き上げる要因のひとつになっている。よって、安価に実現可能な透明導電膜の新規材料の開発とその成膜技術の確立が強く望まれている。現在、ITO に代わり地殻埋蔵量が比較的多く、価格も安い亜鉛を用いた酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜が透明導電膜として注目を集めている<sup>(1)(2)</sup>。

本研究では表面波励起マイクロ波プラズマによるラジカル化学気相成長 (CVD) 法により、低温かつ表面ダメージのない ZnO 成膜技術の開発を目的とした。

\*1 しくみ情報系領域

\*2 客員教授 高知工科大学ナノデバイス研究所長

\*3 もの創造系領域

## 2 実験方法

図1に今回開発したラジカル CVD 装置の外観を示す。図2に示すように、マイクロ波導入部分は、2.45GHzのマイクロ波を12インチ径(300mmφ)試料全体に均一に照射できるよう導波管をテーパ構造にしている<sup>(3)</sup>。また、本装置には高誘電体の AlN 窓材が用いられており、反応チャンバーと導波部を分離させている。さらに装置は、マイクロ波励起により TM01 モードの表面波プラズマが発生するように設計している。高誘電体窓材を使用する理由は、誘電体窓材表面上の限られた空間においてのみ高密度プラズマが発生できるようにするためである<sup>(4)-(6)</sup>。

プラズマは窓に対し垂軸方向で指数関数的に減衰する(図3)。一方、中性原子は寿命が長いので長距離拡散する。それゆえ中性原子のみ基板に照射できる。さらに、プラズマ発光モードに回転を与え、投入電力に対しプラズマ密度が比例して増加するようにマイクロ波導入部に改良を施した。本装置の特徴は、無磁場であるため、高密度で電子温度が低いプラズマが発生する。2.45GHzのマイクロ波を使用しているので従来装置との整合性が良い。構造が単純で加工コストも低い。高誘電体窓材等の新材料を積極的に導入している。反応ガスを切り替えることにより、表面清浄化、エッチング、絶縁膜、高(強)誘電体膜および透明導電膜形成など幅広い半導体プロセスに応用できる。今回、ZnO 膜形成について検討を行った。

Si(100)ウェハールおよびスライドガラス基板上に ZnO 膜を堆積した。Si 基板は脱脂、自然酸化膜除去および RCA 洗浄を行い、スライドガラスは脱脂洗浄を行った後、装置内に導入した。チャンバー内圧力 133Pa、マイクロ波投入電力 3kW、O<sub>2</sub> 流量 3slm の条件で酸素ラジカルを発生し、基板表面に3分間照射することにより基板表面の清浄化を行った後、有機金属材料のジエチル亜鉛(DEZn)を表面に供給し、酸素原子との反応により ZnO 膜を堆積した。

## 3 実験結果

試料の結晶性および配向性について X 線回折(X-Ray Diffraction, XRD)によって評価した。測定には線源として CuK $\alpha$  を用い、管電圧は 40kV、管電流は 200mA とした。XRD パターンの測定にはディフラクトメータ法を用い、2 $\theta$  の1ステップあたりのスキャン幅は 0.02 度とした。回折線の解析については、JCPDS (No.36-1451) を基にして指数付けを行った。薄膜についてディフラクトメータ法で X 線回折を行うと、測定されるピークは主に配向面からの回折となる。ZnO 薄膜についてはウルツ鋳構造(002)回折線が強く現れることが報告されている。図4に ZnO 薄膜の XRD 測定結果を示す。堆積温度 50~150°C の低温域で成長した試料は回折ピークは総じて弱い傾向を示した。一方、200°C になると ZnO(002)を主とした強い回折ピークが観察された。また、堆積温度が高くなるにつれ c 軸配向性が強くなることがわかった。これらの結果より、ウルツ鋳構造の ZnO 結晶膜が堆積できることが確認できた。

次に、ZnO 薄膜の光透過率と吸収スペクトル測定を行った。測定には、紫外・可視分光分析装置を用いた。レファレンスにはガラス基板を使用した。測定した透過率から吸収係数を算出し、得られた吸収スペクトルからエネルギーバンドギャップを求めた。可視光光源はハロゲンランプである。光検出器にはフォトマルを用いた。

図5に ZnO 膜の透過スペクトルを示す。堆積温度が 150°C~200°C の試料は、可視領域(380~780nm)で透過率が 90%以上を示した。これは透明導電膜としての透明性の要件を十分満たしている。

Al や Ga をドーピングしてさらに導電性を持たせれば透明導電膜として十分使用できると考えられる。一方、堆積温度 50°C の試料は透明な部分の膜厚が薄く、また乳白色部分が存在していたため透過率が低い値を示した。

波長  $\lambda$  を光子エネルギー  $h\nu$  に変換し、透過率  $T$  から吸収係数  $\alpha$  を計算して  $h\nu - \alpha^2$  でプロットしたものを図6に示す。図7は、図6の直線部分を延長し、横



図1 ラジカルCVD装置の外観図

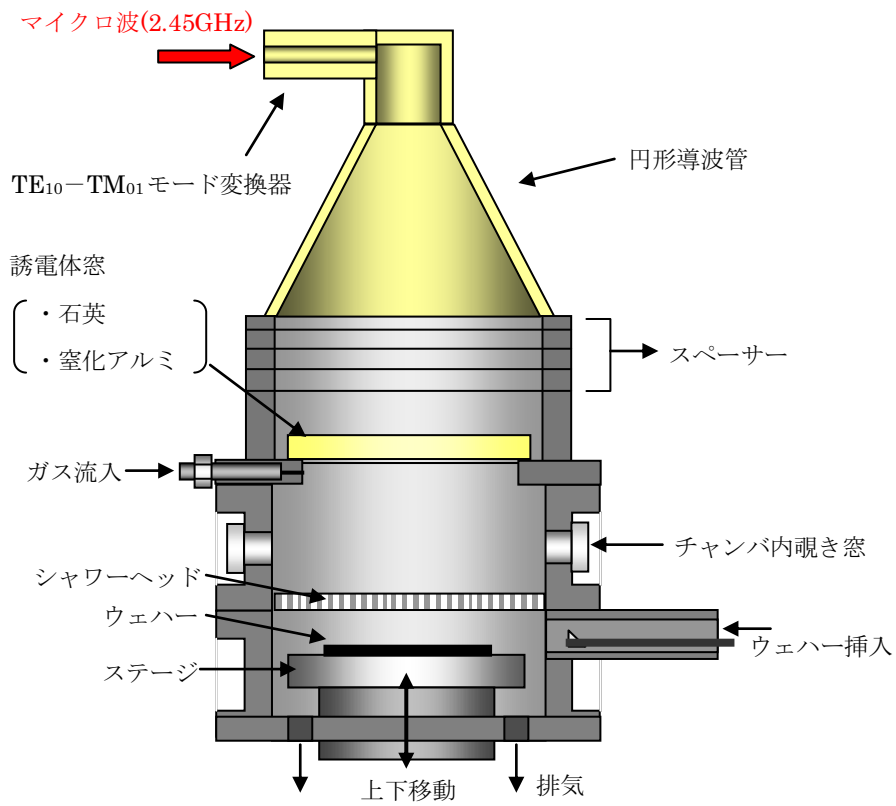


図2 反応炉内の概略図

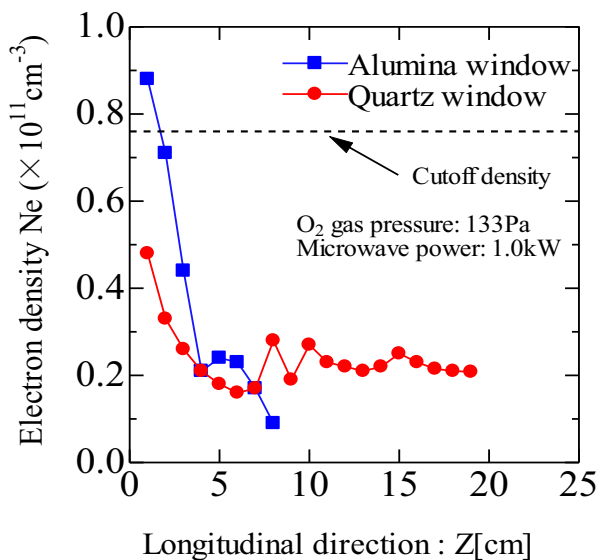


図3 電子密度の減衰過程

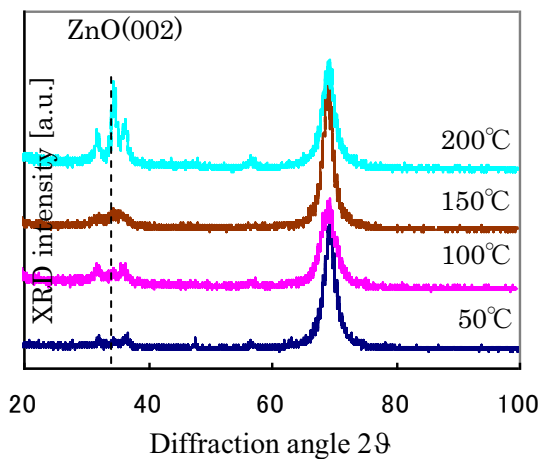


図4 ZnO 薄膜の XRD スペクトル

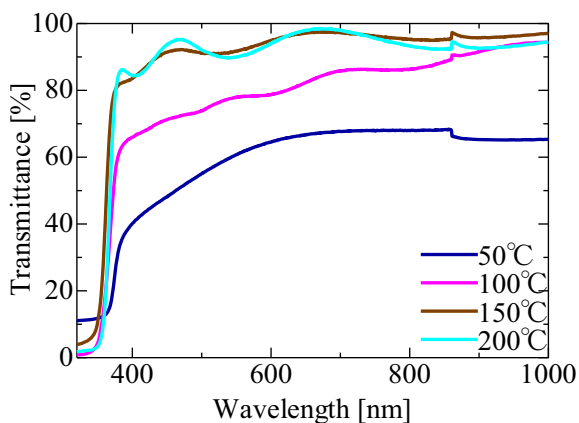


図5 ZnO 薄膜の透過スペクトル

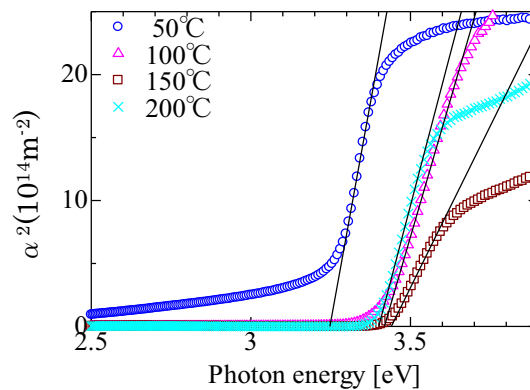


図6 吸収係数のエネルギー依存性

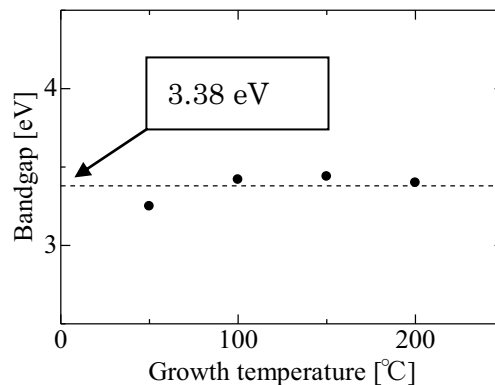


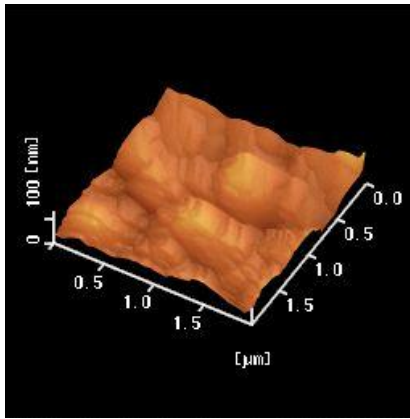
図7 光学バンドギャップの成膜温度依存性

軸との交点 $\lambda$ を求め、エネルギーバンドギャップ  $E_g$  を計算した結果を示したものである。エネルギーバンドギャップはバルク値  $3.37\text{eV}$  にほぼ同じになった。堆積温度  $50^\circ\text{C}$  の試料表面は乳白色を呈したため、光の散乱による影響によりバンドギャップは  $3.25\text{eV}$  と他より低い値を示した。

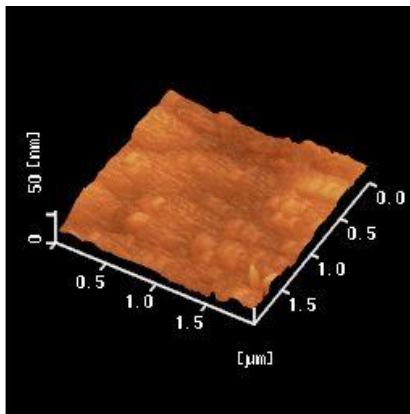
ZnO 膜表面を原子間力顕微鏡(AFM)で観察した結果を図8に示す。成膜温度の上昇と共に表面波が平滑になる傾向が見られた。この理由は、ZnO が温度の上昇とともに表面を移動しやすくなったためと考えられる。その結果、図9に示すように表面が平坦化したと考えられる。

#### 4 まとめと今後の方針

表面波プラズマによるラジカル CVD 法を用いて ZnO 薄膜を堆積させることが可能であることを確認した。また、堆積温度を  $50^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  まで



(a)



(b)

図8 ZnO 膜表面のAFM 像 (a)100°C, (b)200°C

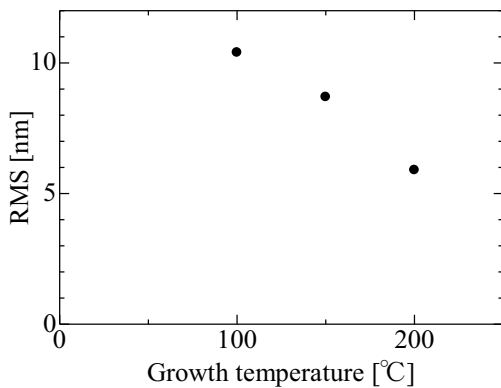


図9 平均自乗粗さ RMS の基板温度依存性

変化させてシリコン基板上への ZnO 膜の堆積を試みたところ、50°Cの試料は総じて白濁していた。これは堆積温度が低かったため、前駆体の表面拡散距離が短く、より安定な場所や状態で結合できずに結晶化しなかったのが原因であると考えられる。100°C~200°Cのときの試料では、白濁せずに ZnO が堆積したことを確認した。エリプソメトリの結果より 100°C~200°Cの試料の堆積速度は 5

~7 nm/s と高速成膜が可能であることが示された。アレニウスプロットから活性化エネルギーを計算すると、0.029 eV と低い値を示した。この結果より、堆積前駆体が原料の堆積温度による熱分解で形成されるのではなく、気相中でラジカルに分解されることで形成されることがわかる。X 線回折より 50°Cから 150°Cのときの試料での回折ピークは弱い、200°Cのときの(002)を主とした強い回折ピークが見られた。また、堆積温度が高くなるにつれ c 軸配向性が強くなることがわかった。これらの結果より、ラジカル CVD 法を用いてウルツ鉱構造の酸化亜鉛結晶が堆積できることを確認した。表面構造については、堆積温度を高くすると表面平均粗さと粒子径がともに減少していることから、堆積温度上昇とともに膜の平坦性が増すと考えられる。スライドガラス基板上に ZnO 薄膜を堆積させた試料で、堆積温度 50°Cの試料では透過率の低下が見られたが、100°Cから 200°Cの試料では 95%を超える透明性が得られることを確認した。透過スペクトルより吸収スペクトルを計算し、直線部分を延長してエネルギーバンドギャップを求めると平均 3.38 eV であり、バルク値 3.37 eV とほぼ同じ値を示した。

今後、ガリウムやアルミニウムなどのドーピングによる導電性の制御技術の開発を進め、透明導電膜や透明トランジスタの実現を目指す。

## 文献

- (1) T. Hirao, M. Furuta, T. Hiramatsu, T. Matsuda, C. Li, H. Furuta, H. Hokari, M. Yoshida, H. Ishii and M. Kakegawa, IEEE Trans. on Electron Devices, Vol. 55, No. 11 (2008), p3136-3142.
- (2) 「透明導電膜の技術」, 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編, オーム社,(1999), p19-21, p79, p169-173.
- (3) 古川 雅一, 福田 永, プラズマ処理装置及びプラズマ処理方法 (特願 2003-35416).
- (4) 菅井 秀郎 編著, プラズマエレクトロニクス, オーム社刊, (2000), p106-132.
- (5) 渡邊 幹夫, 田中 茂雄, 品川 啓介, 古川 雅一, 福田 永, 第 39 回応用物理学会北海道支部学術講演会, (2004), 北海道大学, p40.
- (6) 田中 茂雄, 渡邊 幹夫, 佐藤 孝紀, 古川 雅一, 福田 永, 第 21 回プラズマプロセッシング研究会, (2004), 北海道大学, p262-263.