

スピコート法による酸化亜鉛薄膜作製

小嶋 稔^{a)}・新宮 政人^{b)}・吉野 賢二^{c)}・碓 哲雄^{d)}

Growth of Spin Coating ZnO Films using Diethylzinc Solution

Minoru OSHIMA, Masato SHINMIYA, Kenji YOSHINO and Tetsuo IKARI

Abstract

Non-doped ZnO films on a glass substrate have been successfully grown by conventional spin coating at room temperature ~ 500°C using a diethyl zinc (DEZn) based solution. The samples have an optical transmittance of more than 80%, and a smooth surface determined from optical transmittance and scanning electron microscopy, respectively. The each parameter of spin coating were determined in following, rotational speed is 1500 rpm, drying time is 30 sec, baking temperature is room temperature ~ 500°C and heating time is 5 min.

Keywords: ZnO, Spin coating method, Transparent conducting film, Electrical resistivity

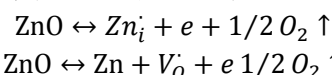
1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は、古くから顔料や化粧品、触媒などでも用いられてきた一方で、青色 LED の GaN と同じ結晶構造を持ち、似たような特性を持つことから、半導体への応用が期待されてきた。特に今まで使用されてきた半導体では、シリコンのように極めて高純度にしたものや、ガリウムヒ素 (GaAs) のように毒性が高いもののよう、半導体を扱ううえで高度の技術と細心の注意を払う必要があった。しかし、この ZnO は顔料や化粧品のようなものに使われているように取扱いに注意を払う必要がなく、また毒性も低いことから誰にでも扱うことが可能な材料の一つとなっている¹⁾。

次に ZnO の特徴について説明する。ZnO は原子番号 30 の亜鉛:Zn を構成元素とする酸化物である。クラーク数順位でいうと亜鉛は 31 位にあたり、比較的多く存在する物質である。また酸素はクラーク数で 1 位であり、ZnO はありふれた材料である。ZnO は、室温で約 3.3 eV のバンドギャップを持つ直接遷移半導体であり、結晶構造は六方晶系のウルツ鉱構造に属している。3.3 eV というバンドギャップは波長でいうと 375 nm 程度となる。人間が見ることができる、可視光の領域は 380 ~ 800 nm 程度であることから、ZnO は人間の目からは透明な物質である。

この透明な半導体である ZnO の可能性は非常に大きく、応用は半導体だけでなく多岐に渡るが、ここでは特にエレクトロニクスの分野にのみ説明する。ZnO のエレクトロニクス分野での応用には、透明導電膜、透明 TFT、紫外発光 LED などが提案されている²⁾。

透明導電膜は薄型ディスプレイや太陽電池、タッチパネルで利用されている。この透明導電膜に必要な条件は、透明であること、低抵抗であること、また簡易に作製できることの 3 つが重要となっている。しかし、現在透明導電膜として用いられているものは ITO (Sn-doped In₂O₃) がほとんどである。ITO は比較的簡単に低抵抗な薄膜が作製できるということ、またエッチングも適切な速度で行うことができるといった特徴があり、薄型ディスプレイやタッチパネルのほとんどに用いられている。しかし、ITO の原料であるインジウムはレアメタルであるために高価であることから、代替材料が求められている。一方で ZnO は抵抗値では ITO に及ばないものの、ITO に代わる安価な材料として期待されている。また、最近では Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 系の太陽電池でもバッファ層に ZnO を用いているために³⁻⁵⁾、そのまま透明導電膜として利用したいという要望が高い。このように ZnO の透明導電膜は ITO にかわる透明導電膜だけでなく ITO が利用できない材料にも適用が期待できる。ZnO の透明導電膜の特性であるが、ZnO は酸素空孔や格子間亜鉛といった欠陥により n 型の半導体となり、導電性を持つ。キャリア電子は ZnO の非化学量論性により、次式のいずれかに従ってもたらされる⁶⁾。



a) 農学工学総合研究科大学院生

b) 電気電子工学専攻大学院生

c) 電気電子工学科准教授

d) 電気電子工学科教授

ここで Zn_i^+ は 1 個の電子を解離した格子間亜鉛イオン、 V_O^- は 1 個の電子を解離した酸素空孔、 e^- は電子である。さらにドーパントとして主に 3 価金属 (B, Ga, In, Al) の原子が使われているが、その他に Si, Ge, Ti, Zr, Hf の 4 価金属の検討例がある⁷⁾。実際に、イオンプレーティング法を用いて、Ga をドーパした ZnO では、キャリア密度: $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度: $27.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、比抵抗: $2.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ という報告がある⁸⁾。また実用的ではないが、PLD 法では、比抵抗: $8.12 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ の ZnO が作製されており⁹⁾、ZnO の高い可能性を示す一つの結果であるといえる。

ZnO には透明導電膜以外にも様々な用途があり、電子デバイスとして紫外光検出器や避雷針、電子機器のサージ電圧除去のためのバリスターとして広く応用されている。既出したように人体に無害という特徴からも、化粧品や顔料、光触媒、印刷インク、自動車のタイヤの添加剤など日用品や医療品、歯科材料などの医療分野などにも利用されるほど身近な材料である²⁾。

2. 実験方法

ZnO の成膜法には多種多様な方法が開発されており、ガス状の原料を反応させるプロセスと、液状である原料を反応させるプロセス等に大きく分けることができる。ガス状の原料を用いるプロセスは、さらに真空蒸着やスパッタ法¹⁰⁻¹²⁾、イオンプレーティング法、Molecular Beam Epitaxy (MBE)¹³⁻¹⁵⁾、Plasma Laser Deposition (PLD)¹⁶⁻¹⁸⁾、Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)¹⁹⁻²¹⁾ や Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 法²²⁾ など、科学的に反応を起こす、Chemical Vapor Deposition (CVD)^{23, 24)} の 2 種類に大きく分けることができる。

液状である原料を反応させる成長プロセスとしてゾル-ゲル²⁵⁻²⁷⁾ 等があげられる。このプロセスは、粘度の高い液体を遠心力で基板に広げたり(スピコート)、溶液槽から基板を引き上げたり(ディップコート)することで成膜する方法であり、原料の利用効率や膜の均質性などの点に、多くの問題点があるが、原料として使用される溶液が溶媒中に均一に拡散するものであれば、前駆体溶液として採用できるため原料選択の際に幅広く使用できる。また、ゾル-ゲル法は代表的な非真空プロセスの 1 つである。真空プロセスに比べ装置コストが格段に低く、成膜プロセスも簡便である。スピコート法においては、回転数、熱処理温度、溶媒粘度、使用原料等を操作することで膜厚の可変が可能である。更にその優れた均一性から光学特性に優れた薄膜を作製可能である。近年のスピコート法の報告では、使用原料に亜鉛アセチルアセトネート、使用溶媒に 2-ブタノールを用いて 120°C で結晶化させた報告²⁸⁾ や亜鉛ヘキサン酸エチルとエタノールから 200°C で結晶化させた報告²⁹⁾ などがある。

ゾルゲル法は、溶液から出発し溶液-ゾル-ゲルの変化に基づいてゲル、ガラス、セラミックス、有機-無機複合材料(有機-無機ハイブリッド、有機分子ドーパゲルガラス)、ナノコンポジットなどの材料を合成する方法である。粉末性形態の焼結によるセラミックスの作製、粉末混合物の溶融によるガラスの製造などの高温加熱を必要とする方法に比べて著しく低い温度で材料が合成できる低温合成法

である。真空蒸着、スパッタリング、化学気相蒸着などの気相法と違って液相法(湿式法)であり、また、どちらかといえば、化学反応に基礎を置く材料合成法である²²⁾。

ゾルゲル法でつくられる材料形態のうちで今日まで工業製品として盛んに市販され、また今後も工業化の見込みの大きいものがコーティング膜である。コーティング膜に期待される機能も光機能、電子機能、化学機能、生体機能、力学機能など多岐にわたっている。コーティング膜をつくるには、例えば、金属アルコキシド、アルコール、水、酸からなり、加水分解・重合反応によってゲルとなる溶液を調整する。均質な溶液を比較的低い年度の状態で基板に施し、基板上でゲル化させてゲル膜とする。ゾルゲルコーティングに使用されるコーティング手法には、(1)ディップコーティング、(2)スピコートコーティング、(3)ラミナーフローコーティング、(4)プリティング、(5)スプレー法、などがある³⁰⁾。

本研究ではスピコート法を採用した。スピコート法は、回転する基板の上に液を供給し、遠心力によって液を基盤全体に広げてゲル膜とする方法で、液量は少なくてもよい。基板の形は問わないが、可能であれば円形が都合がよい。角型のときは膜厚のコントロールに工夫が必要であり、角の部分の膜厚が他の部分と異なる可能性がある³⁰⁾。使用する原料にジエチル亜鉛 (DEZn) を用いることで、低温で ZnO の成長を試みた。一般的に DEZn は、原料自体の反応性が非常に高く、水分を吸収することで低温において分解し反応する³¹⁾。また、スプレー熱分解法において低温で ZnO 膜の作製が報告されている³²⁾。作製した膜は、無アルカリガラス基板を RT で、ジェキトシエタンで希釈された DEZn をスポイトで、1500 回/分で回転させガラス基板上に落とした。その後自然乾燥し、大気中で 5 分間、 500°C で熱処理を行った。

3. 実験結果および考察

この章では RTA(Rapid Thermal Annealing)を使用した $\text{Ar}+\text{H}_2$ 雰囲気による熱処理時間の変化の実験結果について述べる。X 線回折より、各熱処理時間後の ZnO 薄膜の結晶構造、配向性、格子定数、粒界サイズを求めた。各熱処理時間の X 線回折スペクトルを図 1 に示す。

スピコート法により作製された ZnO 薄膜は酸化亜鉛の JCPDS カードと比較すると、(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)の各面のピークと一致した。このことより回折ピーク位置と JCPDS のピーク位置から六方晶系ウルツ鉱型構造の多結晶の ZnO と特定された。熱処理時間を増加させるとわずかに結晶性が向上する傾向がみられる。一般的に酸化亜鉛薄膜に熱処理を加えることにより、半値幅が狭くなり、結晶性が良くなると報告されている²⁹⁾。

そこで、X線回折測定より得られたスペクトルより、Sherrerの式から算出したZnO薄膜の粒界サイズを以下の式で求めた。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

ここで、X線回折スペクトルの半値幅 B (rad)、入射角の波長 λ (ここでは銅の波長: 1.5406 \AA)、回折角 θ (rad) である。一般的に膜に熱処理を加えることで、粒界サイズが増大することが知られている³³⁾。今回成膜したZnO薄膜は、熱処理の時間を長くすると、わずかに粒界サイズが増大しているが、ほとんど変化がないことが確認された。

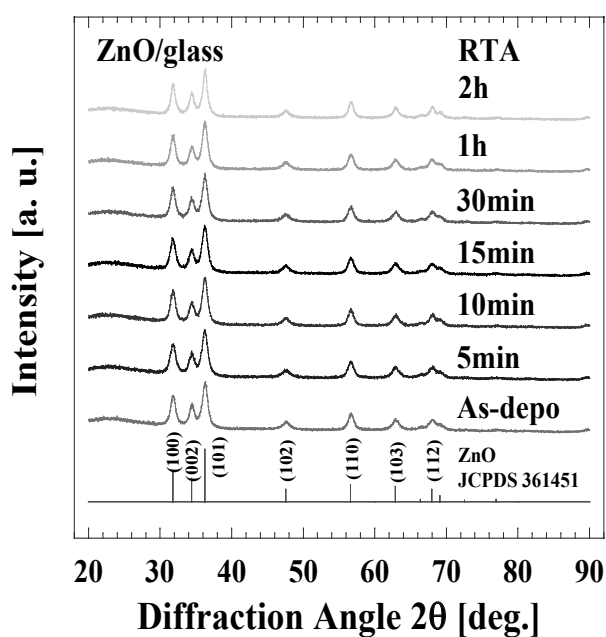


図1 ZnOの各熱処理時間におけるXRDスペクトル

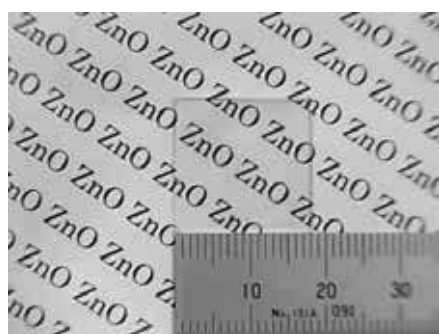
次に、得られたスピンコート膜の配向性について述べる。XRDより得られたピークの各強度はJCPDSの各強度と比較してほとんど変化がなく無配向性の膜であることが明らかである。

次にX線回折スペクトルより、格子定数を算出した。ZnOは六方晶系に属するので、面間隔 d 、面指数 (hkl) 、 a 、 c 軸の格子定数は次式を満たす。

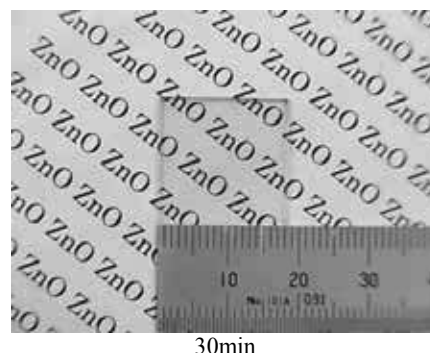
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

熱処理時間を増加させても、 a 、 c 軸の格子定数には大きな変化が見られなかった。このことより、 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 雰囲気によるannealingでは粒径の増加にはわずかに効果があったが格子定数についてはほとんど効果がなかった。

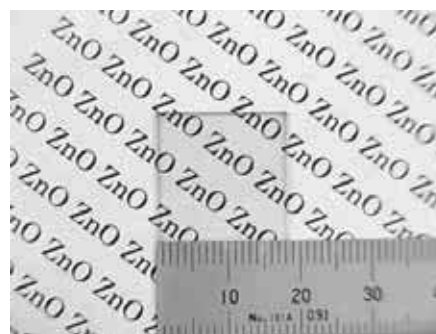
図2に各熱処理時間におけるZnO薄膜のサンプル写真を示す。熱処理後のすべてのサンプルにおいて干渉膜をはっきりと確認することができ、非常に良好な透過性があることを示している。また、熱処理時間の増加にともないわずかなではあるが膜が着色している。



RT



30min



120min

図2 ZnO膜の各熱処理時間におけるサンプル写真

図3に積分球型の検出器を用いたZnO薄膜の各熱処理時間における透過スペクトルを示す。ZnOのバンドギャップは室温で3.3 eVで、吸収端が376 nmに位置する³⁴⁾ことから、今回使用したZnO基板のバンドギャップとほぼ一致している。また、熱処理後も吸収端はほぼ同じ位置であった。平均透過率は可視光領域、赤外領域ともに各時間において80%以上の透過率となった。以上の結果から、視認性に優れており透過率も高いZnO薄膜が得られた。

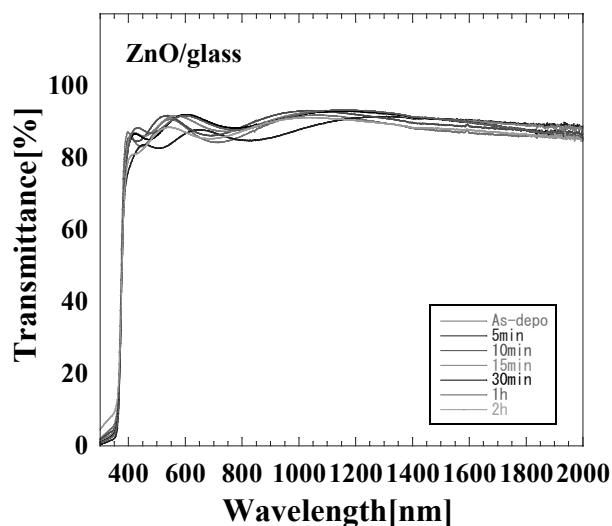


図3 各熱処理時間における積分型の透過スペクトル

図4に各熱処理時間におけるZnO薄膜の表面SEM写真を示す。表面SEM写真は、試料を45°傾けた状態において表面観察している。熱処理を加えることで膜表面に細孔が観察された。また、熱処理時間を長くすると表面の粗さが増加している。通常、DEZnを使用するMOCVD膜では、ピ

ラミッド型のテクスチャと呼ばれる表面が観察されている³⁵⁾。このピラミッド型のテクスチャは光を散乱させる効果があり、CIGS系太陽電池の電極に使用され、光を閉じ込める効果が期待されている。しかし、今回作製したZnO表面の観察では、そのようなテクスチャは確認できなかった。比較的平らな表面であることが観察された。膜厚は、熱処理時間を長くすることで減少傾向を示した。高温でZnO薄膜に熱処理を加えるとZnO粒が凝集し、表面が粗くなり、多孔質構造になるという報告がある³³⁾。500℃の高温で熱処理を加えているため、ZnO粒が凝縮することによって膜厚が減少し、表面が粗くなったと考えられる。

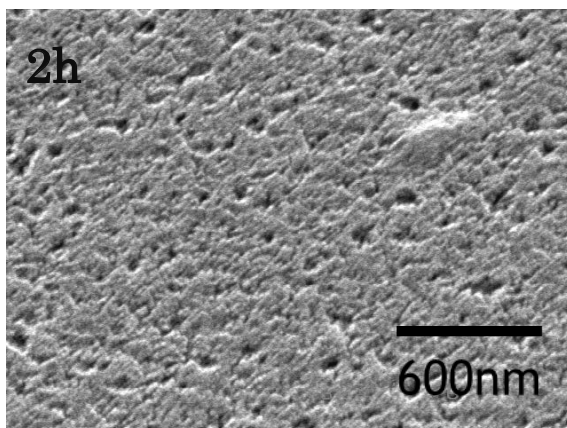
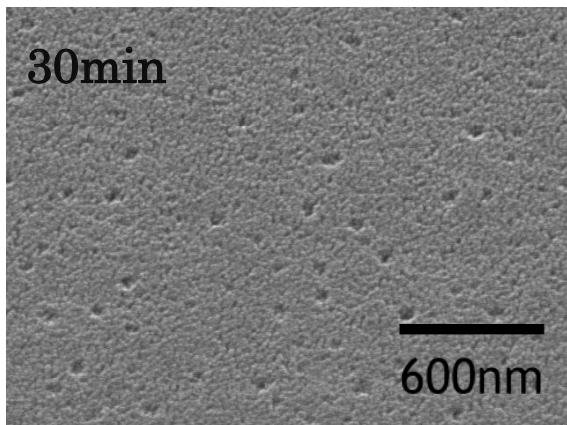
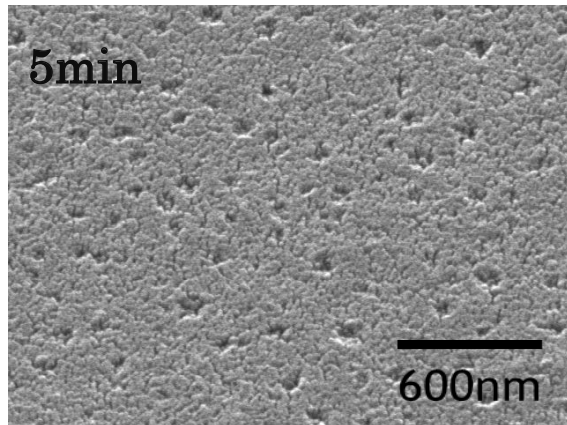
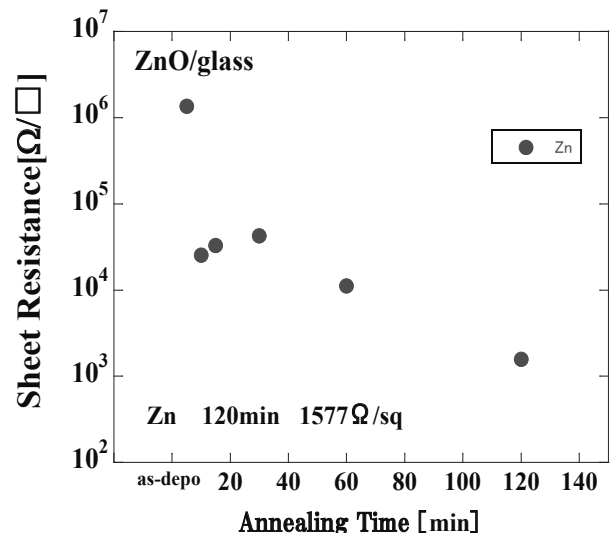


図4 ZnO膜の各熱処理時間におけるSEM表面写真

図5に四探針法で測定したZnO薄膜のシート抵抗を示す。シート抵抗は、熱処理時間を長くすることで抵抗値が減少

する傾向を示した。膜に熱処理を加えることで粒界サイズが増大し抵抗値が減少するという報告がある³⁴⁾。これは、粒界サイズが増大することで粒界散乱の影響が少なくなり移動度が増加し抵抗値が減少したと考えられる。しかしながら、粒界サイズは、ほとんど変化しておらず、ほとんど変化がない。これは熱処理の雰囲気ガスにAr+H₂を用いることにより酸素の脱離が進行する。表面酸素とH₂の反応では脱水反応 $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}^{2-}$ が起こると考えられる³⁶⁾。これによりドナー性欠陥である酸素空孔が形成されることで、抵抗値が減少したと考えられる。



4. 結論

DEZn 原料を使用して、スピンコート法により、ZnO 薄膜の作製を行った。Ar+H₂ 雰囲気中で、焼成時間を変化させ成膜を行った結果、XRD 測定の結果からすべてのサンプルにおいて六方晶ウルツ鉱構造の多結晶 ZnO の成長を確認した。また、XRD スペクトルから Sherrer の式を用いて算出した粒界サイズは、ほとんど変化がみられなかった。膜厚は、減少傾向を示し、これは未反応状態の DEZn が膜中に存在し、熱処理時間が長くなるにしたがって分解したと思われる。サンプル写真や SEM 写真からも表面は平坦であることが確認される。また、透過率測定から作製されたすべてのサンプルが 80%以上の高い透過率を保持していることが確認できる。シート抵抗は、熱処理時間を長くすると、減少傾向を示した。これは熱処理の雰囲気ガスに Ar+H₂ を用いることにより酸素の脱離が進行し、ドナー性欠陥である酸素空孔が形成されたと考えられる。

本実験は大気中で成膜を行っている。そのため、ジエチル亜鉛の分解には大気中の酸素と水分が分解するための反応に寄与していると考えられる。特に水分は DEZn と激しく反応するため低温での膜形成のためには水分による酸素源の導入が必要であり、水分との本研究において、有力な分解機構は加水分解反応だと考えられるが、分解反応を特定するには至っていない。

参考文献

- 1) 監修／澤田 豊、透明導電膜、(シーエムシー出版、2005)。
- 2) 監修／澤田 豊、透明導電膜Ⅱ、(シーエムシー出版、2007)。
- 3) C. P.-Bjorkman, J. Lu, J. Kessler, and L. Stolt, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 321.
- 4) Y. Hagiwara, T. Nakada, and A. Kunioka, *Sol. Energy Meter. Sol. Cell*, 67 (2001) 267.
- 5) K. Kushiya, M. Ohshita, I. Hara, Y. Tanaka, B. Sang, Y. Nagoya, M. Tachiyuki and O. Yamase, *Sol. Energy Meter. Sol. Cell*, 75 (2003) 171.
- 6) 一ノ瀬昇、日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会第5回研究会資料、(1998)。
- 7) H. Sato, T. Minami and S. Takata, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 11 (1993) 2975.
- 8) T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007) 973.
- 9) S.-M Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, *Thin Solid Films*, 513 (2006) 90.
- 10) D.-K. Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim, E.-J. Yang, J.-Y. Oh, J.-H. Yang, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 222101.
- 11) Q. A. Xu, J. W. Zhang, X. R. Ju, X. D. Yang, and X. Hou, *J. Cryst Growth*, 289 (2006) 44.
- 12) K. Yasui, N.V. Phuong, Y. Kuroki, M. Takata, and T. Akahane, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 684.
- 13) S. Sasa, M. Ozaki, K. Koike, M. Yano, and M. Inoue, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 053502.
- 14) H. Tampo, K. Matsubara, A. Yamada, H. Shibata, P. Fons, M. Yamagata, H. Kanie, and S. Niki, *J. Cryst. Growth*, 301-302 (2007) 358.
- 15) K. Hirano, M. Fujita, M. Sasajima, T. Kosaka, and Y. Horikoshi, *J. Cryst. Growth*, 301-302 (2007) 370.
- 16) H. Hojo, K. Fujita, K. Tanaka, and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 142503.
- 17) H. Hojo, K. Fujita, K. Tanaka, and K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 082509.
- 18) X.-L. Guo, J.-H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) 177.
- 19) S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, *J. Cryst. Growth*, 225 (2001) 110.
- 20) T. Moriyama and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 7919.
- 21) K. Maejima and S. Fujita, *J. Cryst. Growth*, 293 (2006) 305.
- 22) T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, and Y. Mochizuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) 409.
- 23) J. Hu and R.G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 880.
- 24) Y. Li, G. S. Tompa, S. Liang, C. Gorla, Y. Lu and J. Doyle, *J. Vac. Sci. Tech.*, A15 (1997) 1063.
- 25) S.-Y. Kuo, F.-I. Lai, W.-C. Chen, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, and S.-C. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) 3662.
- 26) B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, and D. A. Keszler, *J. Phys.*, D 36 (2003) 105.
- 27) 9C.S. Rout, A.R. Raju, A. Govindaraj, and C. N.R. Rao, *Solid State Comm.*, 138 (2006) 136.
- 28) N. Hasuike, T. Harada, T. Kiyohara, K. Nishio, K. Kisoda, and H. Harima, *Phys. Stat. Solidi*, C 8 (2011) 506.
- 29) H. Jayatissa, and K. Guo, *J. Mater. Sci., Mater Electron.*, 20 (2009) 577.
- 30) 作花 済夫著、ゾル-ゲル法の科学、(アグネ承風社、1999)。
- 31) C. K. Lau, S. K. Tiku, K. M. Lakin, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1843.
- 32) K. Yoshino, Y. Takemoto, M. Oshima, K. Toyota, K. Inaba, K. Haga, and K. Tokudome, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 040207.
- 33) D. V. Morgan, Y. H. Aliyu, R. W. Bunce, and A. Salehi, *Thin Solid Film*, 312 (1998) 268.
- 34) X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, R. C. Fitzmorris, F. Qian, J. Z. Zhang and Y. Li, *Nano Lett.*, 9 (2009) 2331.
- 35) M. Yoshino, W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) 726.
- 36) 清山哲郎、化学センサー、(講談社、1983)。