

## スプレー熱分解法による酸化亜鉛薄膜の低温大気作製

井手 亜貴子<sup>1)</sup>・小嶋 稔<sup>2)</sup>・吉野 賢二<sup>3)</sup>

## Non-vacuum Process of ZnO Films by Spray Method

Akiko IDE, Minoru OSHIMA, and Kenji YOSHINO

## Abstract

Growth of ZnO films using diethylzinc (DEZ) was carried out by spray pyrolysis method at room temperature (RT) ~300°C. ZnO films were successfully grown at RT and indicated polycrystalline and hexagonal wurtzite structure. Additionally, a sample grown above 100 °C was obtained ZnO film with high density from FT-IR and optical transmittance.

**Keywords:** ZnO, TCO, diethyl zinc(DEZ)

## 1. はじめに

## 1.1 酸化亜鉛

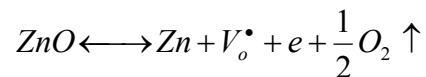
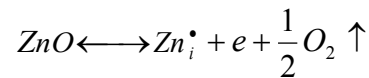
透明導電膜は、透明性と導電性を併せ持つ膜である。透明導電膜は情報化社会が進んでいる昨今、ディスプレイの進化にともない研究がさかんになった。また、クリーンエネルギーの一つとして注目されている太陽電池にも欠かせないものである。太陽電池は p 型と n 型の半導体薄膜を積層したものであり、表側の電極に透明導電膜が使われている。ほかにも、プラスチックにコートしてタッチパネル、窓ガラスに透明導電膜をコートして通電加熱すると、曇り止めや凍結防止になるので、乗り物の操縦席に使われるなど、幅広い用途がある<sup>1)</sup>。

透明電極は太陽電池の光入射側に設置し、光の当たらない側には金属電極をコーティングし、これらの電極を介して負荷としてつなぐと電流を取り出せる。取り出す導線の系統に抵抗があるのは好ましくないので、できるだけ低抵抗な透明電極が必要である。また、導電膜の表面凹凸が大きいほど、入射光はこの界面で散乱され、太陽電池内部を斜めに進み pn 接合付近で吸収され易くなる<sup>2)</sup>。

代表的な透明導電膜材料として Indium-Tin Oxide(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO などがある。ITO 膜は、10<sup>-4</sup> Ω・cm 台の比抵抗が容易に得られることから、液晶ディスプレイをはじめとする FPD 用透明電極では、ITO が全面的に使用されている。しかし、ITO の主材料である In は希少金属であり、価格が高いという難点がある。また、原料の In や Sn に加

えて ITO 粉末の毒性が懸念されている。加えて近年、FPD や太陽電池などの透明電極用途での ITO 需要の恒常的な増大と相まって、接合材、CIGS (CuInGaSe<sub>2</sub>) などの太陽電池や InP 系半導体デバイスなどにおいても In 需要の増大が指摘されており、ITO 透明導電膜における省 In や脱 In 透明導電膜材料が注目されている<sup>3)</sup>。SnO<sub>2</sub> 膜は、比較的安価な材料であるが、低比抵抗膜が得にくい。また、エッチング加工と低温成長に難があり、用途が大幅に限定される。これに対して、ZnO は安価で豊富、毒性に問題のない材料である。このことから、ZnO は ITO にかわる透明導電膜の材料として注目されている<sup>2,3)</sup>。

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。キャリア電子は ZnO の非化学量論性により、次式のいずれかにしたがって得られる。



ここに Zn<sub>i</sub><sup>•</sup> は 1 個の電子を解離した格子間亜鉛イオン、V<sub>o</sub><sup>•</sup> は 1 個の電子を解離した酸素空孔、e は電子である。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、そのほかに Si, Ge, Ti, Zr, Hf の 4 価金属の報告例がある。表面にテクスチャ構造をもつ膜が安易に形成でき、それは成膜技術および成膜条件により制御できることより、太陽電池、特に CIS 系の透明電極として注目されており、そのほかフラットパネル・ディスプレイ等の安価な透明電極や窓用コーティング材としても期待されている材料である<sup>1,2,4)</sup>。

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 農学工学総合研究科大学院生

3) 電気電子工学科准教授

## 1.2 成膜プロセス

薄膜成膜方法としては、マグネトロンスパッタリング法<sup>5)</sup>、レーザー分子線エピタキシー(MBE)<sup>6)</sup>、イオンビームスパッタリング法<sup>7)</sup>、イオンプレーティング法<sup>8, 9)</sup>、有機金属化学成長(MOCVD)法<sup>10-13)</sup>、ゾル・ゲル法<sup>14, 15)</sup>、ミストCVD法<sup>16)</sup>、スプレー熱分解法<sup>17, 18)</sup>等の各技術が用いられている。その中でも、近年では工業的プロセスとしてはスパッタ法が主流となっている。しかし、プロセスコストのさらなる削減が目標とされており、そのために真空装置を使用するスパッタ成膜から真空装置を必要としない成膜方法の確立が急務となっている。そこで、真空装置を必要とせず大気中において成膜可能なスプレー熱分解法に注目した。しかし、スプレー熱分解法の問題点として成膜温度が挙げられ、ほとんどの報告が成膜温度300°C以上である<sup>19-23)</sup>。そこで、樹脂基板にも成膜可能である温度である200°C以下の低温での成膜を目標としスプレー熱分解法を用いて酸化亜鉛膜の成膜を行った。

## 1.3 スプレー塗布用原料

低温での成膜を行うために、スプレー塗布用原料を検討し、ジエチル亜鉛を用いたスプレー塗布用原料を使用した。ジエチル亜鉛は分解温度が低く<sup>24)</sup>、さらに水と反応することにより分解温度は低くなる。ジエチル亜鉛は一般的にはMO-CVDの原料として使用される。ジエチル亜鉛自体は有機金属であり自然発火物であるため非常にハンドリングが難しい。ゆえに、MO-CVDは低真空化で成膜しておりハンドリングが難しいとされている<sup>13)</sup>。そこで、今回はこのジエチル亜鉛を溶媒で希釈することにより、大気中でも安全に使用できるよう改良を加え安全性の確認をしたうえでスプレー熱分解法により成膜実験を行った。

## 2. 実験方法

スプレー熱分解法は、化学的薄膜形成法の一つであり、加熱基板上で液相から固相が析出し、薄膜として堆積するプロセスである。原料となる溶液を加熱された基板に向けて噴霧すると、溶媒の蒸発と洋室の熱分解及び化学反応がおこり、薄膜形成される。この方法は前述のとおり真空装置を用いないため非常に簡便な装置であり、大気中での大面積へのコーティングが可能という特徴がある<sup>18, 25)</sup>。

今回用いたスプレー装置のパラメータとしては、基板温度(成膜温度)、基板距離、吐出液速度、キャリアガス流量などがある。

X線回折は、ディフラクトメータ(PANalytical X'Pert PRO Diffractometer)を用いて測定を行った。X線管電流は40 mA、加速電圧は45 KV、測定範囲は20~90°、測定間隔は0.05°、測定速度は3.5°/minに設定した。次にモノクロメータで $K_{\beta}$ 線を除去に単色化されたX線を受光スリ

ットで集光し、計数管にて測定する。得られたピークデータをパーソナルコンピュータによって平滑化、バックグラウンド除去、 $K_{\alpha 2}$ の解析処理を行い、JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) との比較検討を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 X線回折法

X線回折により、ジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用し、成膜したZnO薄膜の結晶構造を求めた。Fig. 1に核成膜温度RT~200°CのサンプルのZnO薄膜のX線回折スペクトルを示す。すべてのサンプルにおいてJCPDS(361451)<sup>26)</sup>カードの、(1010)、(0002)、(1011)、(1012)、(1120)のピークを確認した。このことより、ジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用したすべてのサンプルは六方晶系のウルツ鉱構造の多結晶のZnOと同定した。成膜温度を増加させることでc軸に配向していく傾向がみられる。一般的に高温で作製したZnO薄膜はc軸に配向することが報告されている<sup>18, 27, 28)</sup>。

これらのことより、ジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用し、スプレー熱分解法によって成膜する場合、X線回折の結果より六方晶系のウルツ鉱構造の多結晶のZnOは室温においても得られることが示唆された。

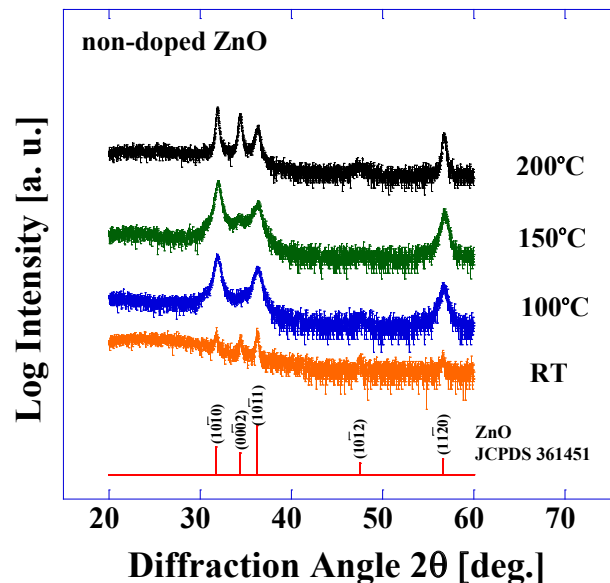


Fig. 1 各成膜温度におけるXRDスペクトル。

### 3.2 SEM、AFM

Fig. 2にジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用した各成膜温度ごとのサンプル写真を示す。成膜温度RTのサンプルにおいては白濁した膜になっている。これは成膜温度RTと低温のために分解しきれないまま残留したジエチル亜鉛などの未分解物であると考えられる。一方、成膜温度

100℃以上のサンプルにおいてはきれいな干渉した膜が得られている。X線回折の結果においては、成膜温度RTからすべてのサンプルにおいて六方晶系のウルツ鉱構造の多結晶のZnOが確認されたが、後にFT-IR測定の結果を示すが、サンプル写真からも未分解物のない膜が作製できる成膜温度は100℃以上であることを確認した。

Fig. 3に各成膜温度ごとのSEM表面画像を示す。SEM表面画像から成膜温度RTのサンプルにおいては粒子のようなものが堆積している。これは、成膜温度RTのサンプル写真において白濁した膜が確認されたことから、ジエチル亜鉛などの未分解物が残っていると考えられる。さらに、成膜温度を増加させるとより密度の高い緻密な膜になる傾向を示している。

Fig. 4に各成膜温度におけるサンプルのAFM像を、Fig. 5に各成膜温度におけるRMS値を示す。成膜温度RTのサンプルは未分解物の残留が示唆されるように、丸みを帯びた凹凸のある表面形状となっている。一方、成膜温度100℃、150℃のサンプルにおいては平坦な膜になっている。これは、塗布原料に含まれるジエチル亜鉛や有機物などが熱により除去されてきれいな膜が成膜されていると考えられる。成膜温度200℃のサンプルにおいては凹凸が増加している。これはX線回折の結果と同様に、成膜温度を増加させるとともにc軸に配向することにより、凹凸が増加したと考えられる。また、RMS値からも同様のことがわかる。成膜温度150℃まではRMS値は減少傾向を示し、成膜温度200℃において増加傾向がみられる。

これらのことより、ジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用し、スプレー熱分解法で成膜を行うと、成膜温度100℃においても緻密な膜が得られ、成膜温度を200℃にするとc軸に配向する膜が得られた。

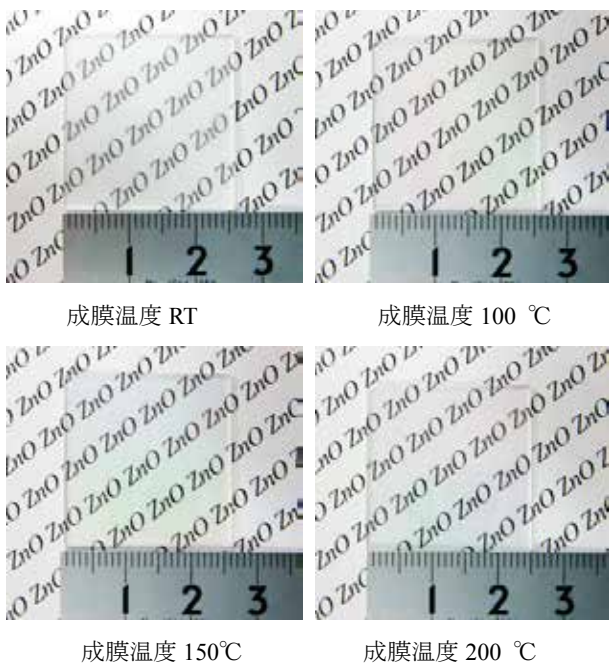
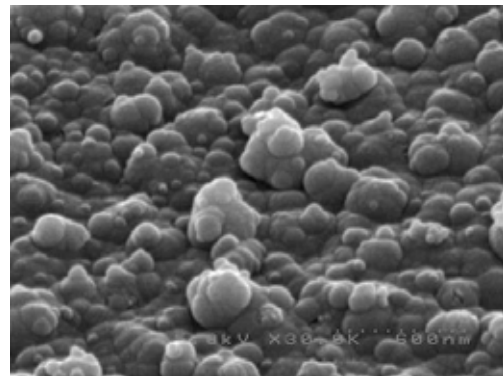
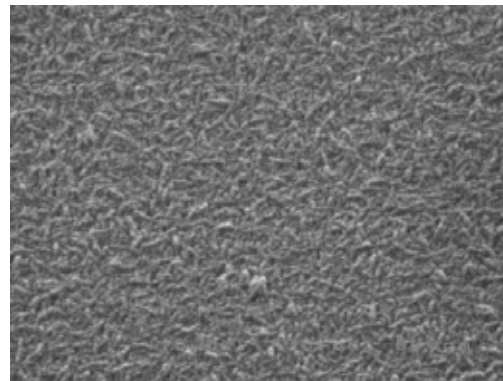


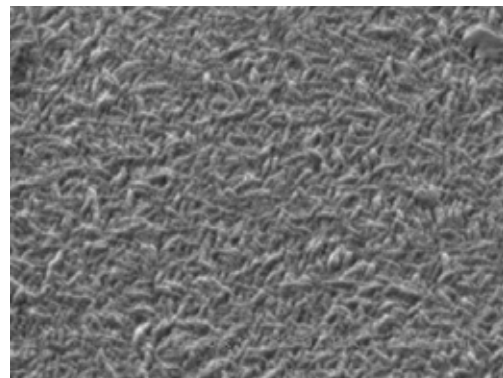
Fig. 2 各成膜温度におけるサンプル写真.



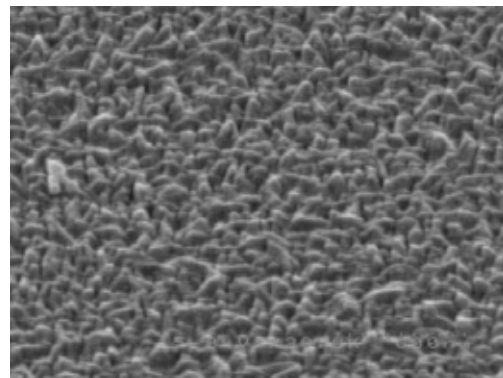
成膜温度 RT



成膜温度 100℃



成膜温度 150℃



成膜温度 200℃

Fig. 3 各成膜温度におけるSEM表面画像.

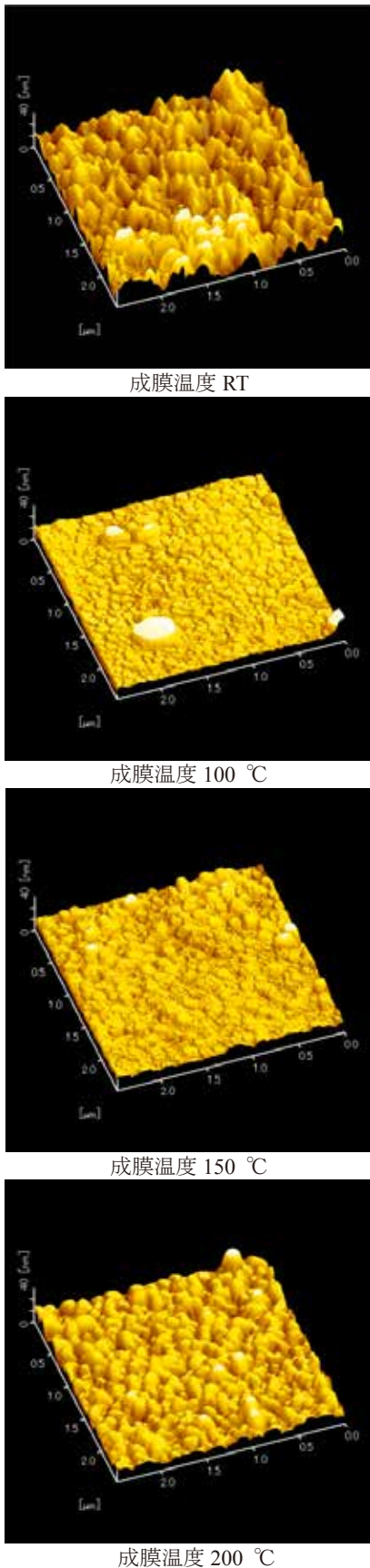


Fig. 4 各成膜温度におけるAFM画像.

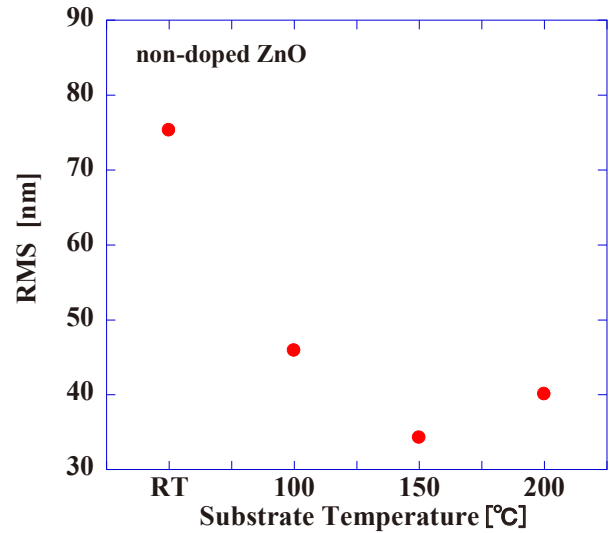


Fig. 5 各成膜温度におけるRMS値.

### 3.3 透過測定

Fig. 6に各成膜温度ごとの透過スペクトルを示す。可視光透過の短波長側の閾値は物質固有のエネルギーギャップによって定められ、長波長側の閾値はキャリア濃度に関連するプラズマ周波数によって決まる。本実験においては不純物を添加しておらず、キャリア濃度が少ないため、プラズマ吸収はみられない。すべてのサンプルにおいてZnOの吸収端である330 nm付近で吸収がみられる。ZnOのバンドギャップは3.3 eVであることから、ZnOが成長していると考えられる。

次に可視光領域400~800 nm波長での平均透過率をFig. 7に示す。成膜温度RTのサンプルでは82.9%、成膜温度100°C以上のサンプルでは85%以上の高い透過率を有しており、透過性に優れたZnO膜が作製された。

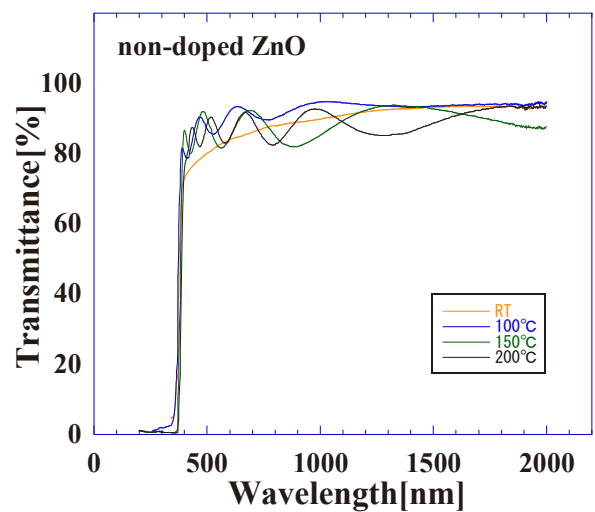


Fig. 6 各成膜温度における透過スペクトル.

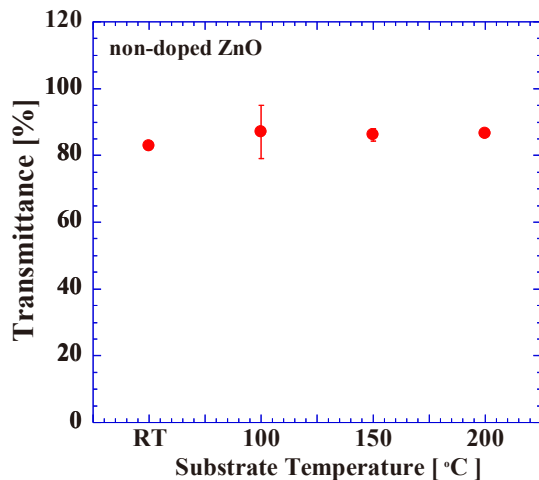


Fig. 7 各成膜温度における可視光領域の平均透過率.

### 3.4 FT-IR 測定

Fig. 8に各成膜温度ごとのFT-IRスペクトルを示す。3000  $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークが $\text{CH}_3$ の信号、1000~1500  $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークが $\text{CH}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CC}$ の信号、500  $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークが $\text{ZnO}$ の信号と言われている<sup>29,30</sup>。1000~3000  $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはジエチル亜鉛の未分解物や塗布原料の一部の有機物の未分解物であると考えられる。FT-IRスペクトルから、成膜温度を増加させると、未分解物が減少し、それに伴い $\text{ZnO}$ のピークが増加する傾向を示している。成膜温度RTのサンプルにおいては $\text{ZnO}$ 信号も確認することができるが、ジエチル亜鉛の未分解物や塗布原料の一部の有機物の未分解物が多く残留していることも確認できる。SEM画像などで確認された粒子が堆積したような形状になっていたのは、これらの未分解物が要因になっていると示唆される。成膜温度100  $^{\circ}\text{C}$ 以上のサンプルにおいてはほとんど未分解物が残っていないことが確認された。このことより、ジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用し成膜することにより成膜温度100  $^{\circ}\text{C}$ の低温においても $\text{ZnO}$ 膜が得られた。

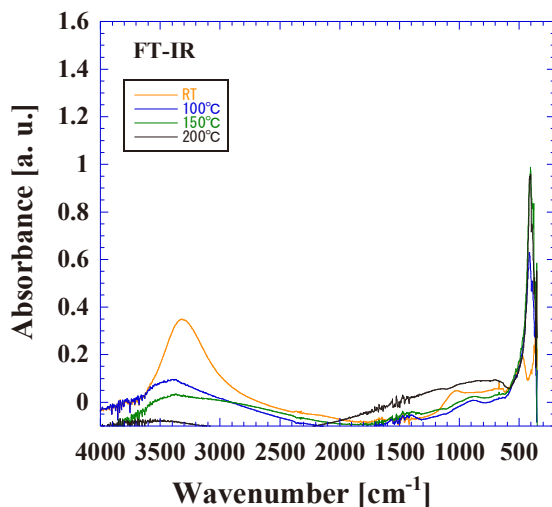


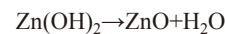
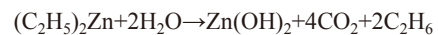
Fig. 8 各成膜温度におけるFT-IRスペクトル.

### 3.5 考察

ジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用し、スプレー熱分解法により成膜温度をRTから200  $^{\circ}\text{C}$ まで変化させ成膜を行った。その結果、XRDの結果からはすべてのサンプルにおいて六方晶系のウルツ鉱構造の多結晶 $\text{ZnO}$ の成長を確認した。しかし、サンプル写真、SEM画像、透過率測定、FT-IR測定により成膜温度RTのサンプルにおいては未分解物が残っている膜であることが確認された。そのため、Fig. 2に示したように白濁した膜になっていると考えられる。成膜温度100  $^{\circ}\text{C}$ 以上のサンプルにおいてはFT-IR測定の結果より、未分解物がほとんど残っていない $\text{ZnO}$ 膜が成膜されている。

このように、ジエチル亜鉛を用いた塗布原料がスプレー熱分解法において、より低温で $\text{ZnO}$ 膜を作製できる要因は、ジエチル亜鉛の分解温度の低さと分解過程にある。なぜなら、ジエチル亜鉛は水と反応することにより低温で分解することが知られているからである<sup>11,12</sup>。

本実験は大気中において成膜を行っているため、ジエチル亜鉛の分解物に酸素と水蒸気が挙げられる。しかし、酸素との分解反応には熱エネルギーが必要であるため、今回の分解反応は水蒸気との加水分解であると推測される。今回の大気中においてのスプレー熱分解法の際のジエチル亜鉛の反応過程の中でも最も優先的に起こっていると推測している水蒸気との反応式を下記に記す。



これらのことより、ジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用し成膜した場合、より低温で $\text{ZnO}$ 膜を成膜できたと考えられる。

### 4. 結論

ジエチル亜鉛を用いた塗布原料を使用し、スプレー熱分解法によって酸化亜鉛膜の成膜を行った。成膜温度をRTから200  $^{\circ}\text{C}$ まで変化させた結果、XRDの結果からはすべてのサンプルにおいて六方晶系のウルツ鉱構造の多結晶 $\text{ZnO}$ の成長を確認した。しかし、サンプル写真、SEM画像、透過率測定、FT-IR測定により、成膜温度RTのサンプルにおいては未分解物が残っている膜であることが確認された。そのために、サンプル写真に示したように白濁した膜になっていると考えられる。成膜温度100  $^{\circ}\text{C}$ 以上のサンプルにおいてはFT-IR測定の結果より未分解物がほとんど残っていない $\text{ZnO}$ 膜が成膜されている。このように低温で $\text{ZnO}$ 膜を作製できる要因として、ジエチル亜鉛の分解温度の低さと分解過程が挙げられる。ジエチル亜鉛の未分解物と水蒸気が反応し、加水分解が起こったため、低温にて $\text{ZnO}$ 膜を成膜できたと考える。

## 謝辞

本研究におきまして原料を提供して頂きました、東ソー・ファインケム株式会社に心から感謝致します。

## 参考文献

- 1) 監修/澤田豊, 透明導電膜, (シーエムシー出版, 2006).
- 2) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会, 透明導電膜の技術, (オーム社, 2006).
- 3) 社会法人日本金属学会, 結晶成長, (丸善, 1975).
- 4) U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
- 5) J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S. k. Dhungel, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, J. Yi, *Thin Solid Films*, **480** (2005) 213.
- 6) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 2602.
- 7) T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi, T. Ohgaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 3682.
- 8) T. Yamamoto, T. sakemi, K. Awai, S. Shirakata, *Thin Solid Films* **452** (2007) 439.
- 9) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, T. Yamamoto, *Superlattices and Micro Structures* **39** (2006) 218
- 10) J. F. Chang, W. C. Lin, M. H. Hon, *Appl. Surf. Sci.*, **183** (2001) 18.
- 11) C. K. Lau, S. K. Tiku, K. M. Lakin, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 1843.
- 12) S. K. Ghandhi and R. J. Field: *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 449.
- 13) 化学工学会, CVD ハンドブック, (朝倉書店, 1991)
- 14) D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin Solid Films*, **312**, (1998), 37.
- 15) R. Ghosh, G. K. Paul, D. Basak, *Mater. Res. Bull.*, **40**, (2005), 1905.
- 16) J. G. Lu, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Oshima, S. Fujita. *J. Cryst. Growth.* **299** (2007) 1.
- 17) G. Goncalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, *Thin Solid Films* **515** (2007) 8562
- 18) K. Yoshino, S. Oyama, M. Oshima, T. Ikari and M. Yoneta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 8170.
- 19) H. Nishinaka, T. Kawaharamura, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 6811
- 20) S. Gledhill, A. Grimm, N. Allsop, T. Koehler, C. Camus, M. L. Steiner, C. H. Fischer, *Thin Solid Films* **517** (2009) 2309
- 21) T. P. Rao, M. C. Santhoshkumar, *Appl. Surf. Scie.* **255** (2009) 7212
- 22) I. Kortidis, K. Moschovis, F. A. Mahmoud, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* **518** (2009) 1208
- 23) J. Garnier, A. Bouteville, J. Hamilton, M. E. Pemble, I. M. Povey, *Thin Solid Films* **518** (2009) 1129
- 24) A. C. Jones, P. O'Brien, *CBD of Compound Semiconductors*, (WILEY-VCH)
- 25) 権田俊一, 薄膜作製応用ハンドブック, (エヌ・ティエー・エス, 2003)
- 26) JCPDS カード, 361451
- 27) J. H. Lee, B. W. Yeo, *Mater. Sci. Eng. B*, **106** (2004) 242.
- 28) P. Nunes, A. Malika, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martin, *Vacuum.* **52** (1999) 3682
- 29) 庄野利之, 脇田久伸, 入門機器分析化学, (三共出版, 1988)
- 30) 澤田豊, 透明導電膜 II, (シーエムシー出版, 2002)