

低圧マイクロ波プラズマ CVD におけるマイクロパウダーガスによる ZnO 薄膜作製技術の確立

宮崎大学 教育学部*

湯地 敏史

1. はじめに

ここ最近の日本では、半導体不足が大きな課題となっており、自動車や電化製品などの製造に大きな打撃を招いている。ここ最近の半導体製造においては、低コストが良質な薄膜製造技術が求められている。だが、これまで半導体産業を海外に依存していたために、国内での反動街材料の生産能力が低下していることが大きな課題として挙げられている¹⁾。そこでこれらの問題を対処するために、本研究では、マイクロ波プラズマ Chemical Vapor Deposition (CVD)装置における低圧下でのマイクロパウダーをプラズマ発生用ガスに混合させてプラズマを発生させ、プラズマ中で ZnO を作り出し、基板上へ ZnO 薄膜を作製する技術を提案する。現在、ZnO 薄膜の作成技術は、プラズマスパッタリングによる技術が確立されているが、高真空下でスパッタ材料であるターゲットの製作や材料面での費用でコストが高く、スパッタリングによる対石化での薄膜の品質面において多くの課題が残されている。そこで研究提案では、低圧下でのマイクロ波 CVD 装置を設計して、Ar+O₂ 混合ガス中に Zn マイクロパウダーを入れることでプラズマを発生させ、プラズマ気相中での ZnO を化学変化により作り出し、良質で安価な ZnO 薄膜を作り出す技術確立を主な目的としている。

2. 薄膜作製法の提案

ここでは、本研究で提案するマイクロ波プラズマ Chemical Vapor Deposition (CVD)装置における低圧下でのマイクロパウダーをプラズマ発生用ガスに混合させてプラズマ

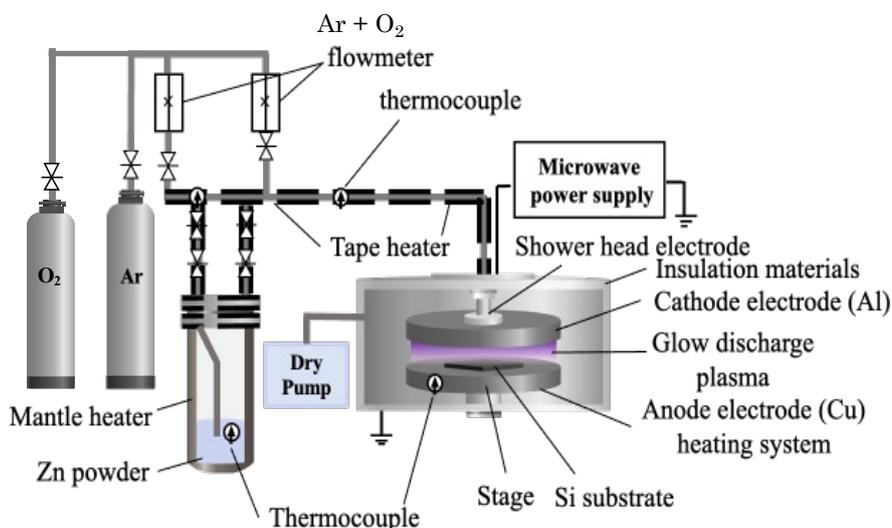


図 1. 装置の構造

を発生させて基板上へ ZnO 薄膜を作製する技術を紹介する。

図 1 は、提案する装置の概略を示す。同図では、プラズマ発生のための電源としてマイクロ波電源を使用し、チャンバー (SUS316) (株式会社アユミ工業) サイズは内径 430 mm × 高さ 180 mm の中で、シャワーヘッドを備えた上部電極 (カソード) とステージ機能を備えた下部電極 (アノード) には、アニーリングのためのヒーターシステムに取り付けられている。ZnO 薄膜の作製は、CVD 装置のチャンバー内で行われ、高純度 99.9999% のジエチル亜鉛 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) 微粉末 (トリケミカル研究所) を使用している。プラズマ発生には、アルゴン (Ar) と Zn 微粉末ガス (20 L/min) の混合ガスを使用した。本研究では、Si(100) ウェハを基板として薄膜形成をおこなっている。

図 2 は、低圧高周波プラズマ処理を用いた CVD 技術により Si(100) 基板上に成膜された ZnO 薄膜の生成状態におけるプラズマ発光写真を示す。円形平行平板電極は、直径 210 mm のサイズで設計され、シャワーヘッドと基板の間のギャップは 20 mm に設定され、温度は下部電極に取り付けられた熱電対によって測定し、 400°C に制御している。チャンバー内は、ドライポンプ (エバラテクノロジーズ社製) を使用して 4.5×10^2 Pa まで減圧している。マイクロ波電源として、2.45 GHz の発振器から 255 W の電力が供給され、ZnO 薄膜の成膜速度は、1 分から 10 分の時間範囲でプラズマ生成を行った。

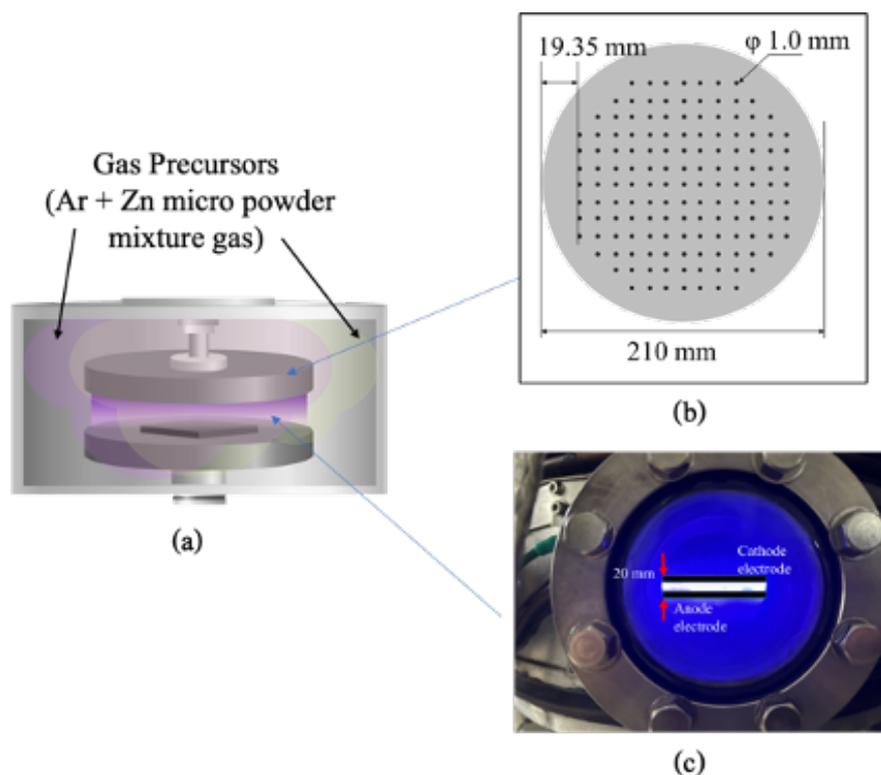
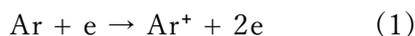


図 2. プラズマの発光状態

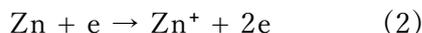
3. 生成された ZnO 薄膜

図3は、薄膜の特性を評価するために、ZnO 薄膜の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM: S-5500、日立製作所) により撮影した SEM 画像を示す。同図より、粒状構造が形成されている様子が上面図として示しており、結晶性の特徴は非常に高密度で均一であることがわかる。本研究で提案する技術は、シャワーヘッドから放出されるプラズマガスに依存する原子が基板上に薄膜を形成しやすいことから、Ar + Zn(C₂H₅)₂微粉末混合ガスの原子の運動エネルギーをプラズマによって活性化させ、高い拡散係数をもたらすことで、均一な薄膜形成を向上させることができるものと考えられる。

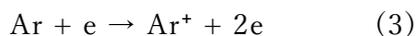
図4は、実験結果から検討した基板表面での ZnO 薄膜形成の機構の模式図を示す。加熱された基板表面上でプラズマ気相中のガス分子が化学反応を起こし、マイクロパウダーの金属薄膜が堆積される。この技術により、Si 基板の基本的な性質を変えずに、薄膜の界面が形成される。一方で、表面酸化により Si 基板のナノ結晶構造が受動化される可能性があり、この場合は、本手法によって得られる ZnO 薄膜の電気絶縁性および構造特性は、半導体材料に適した形成物となるものと考えられる。Zn および Ar のガス種のイオン化では、成膜プロセス中に発生するプラズマグロー放電現象によって活性化される。薄膜形成の初期段階では、不活性ガスであるアルゴンは、通常の条件下では化学反応を起こさず、薄膜成膜プロセス中もそのままの状態を維持する。



同時に、Zn ラジカルがプラズマグロー放電領域に分布すると、Zn 原子から直接陽イオンが生成され、以下の反応が生じる。



このように、プラズマ CVD プロセスにおける Ar と Zn 微粉末の混合ガス反応は、新しい ZnO 薄膜の開発において重要なステップとなり得る。本手法は、半導体デバイスの製造において、より簡便で低コストな成膜技術として有望である。マイクロ波プラズマ CVD 法では、加熱された基板表面上でプラズマ気相中の分子が化学反応を起こし、薄膜が堆積される。この技術を用いることで、Si 基板の基本的な性質を維持しつつ、その表面を劣化から保護する化学的に機能的な界面を形成できる。ただし、表面酸化によって Si 基板のナノ結晶構造が受動化される可能性がある。その場合、本手法によって得られる ZnO 薄膜の電気絶縁性および構造特性が、半導体材料として適したものとなることが求められる。そのため、Zn および Ar の反応種のイオン化は、成膜プロセス中に発生するプラズマグロー放電によって活性化される。薄膜形成の初期段階では、Ar の解離が起こり、十分なエネルギーが供給されることで Ar 原子がイオン化され、以下の反応が進行する。



同時に、Zn 種がプラズマグロー放電領域に分布すると、Zn 原子から直接陽イオンが生成され、次の反応が生じる。

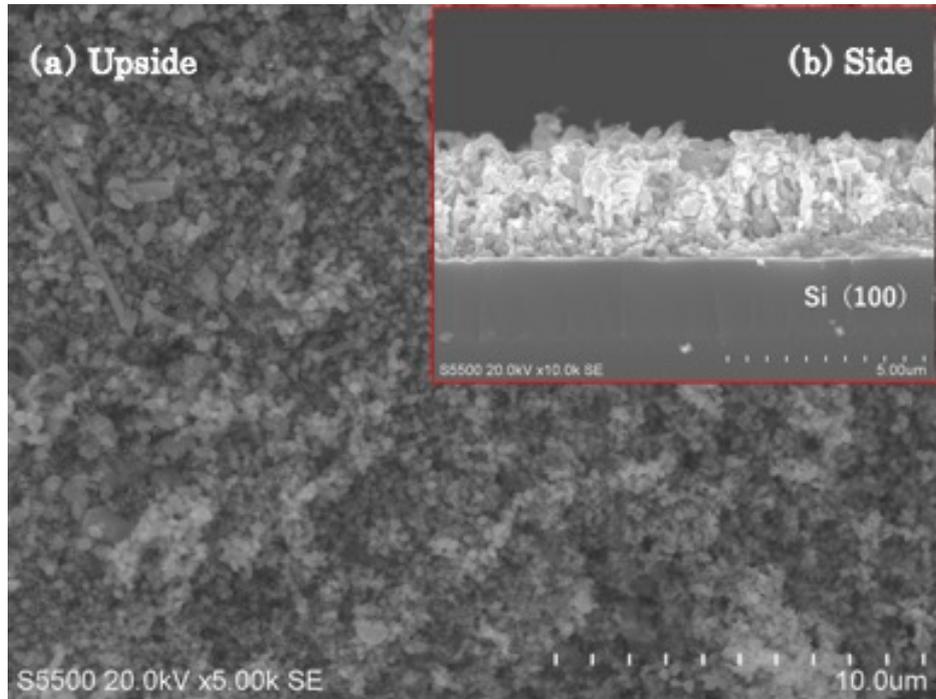
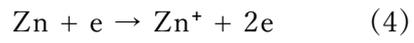


図 3. ZnO 薄膜の SEM 像

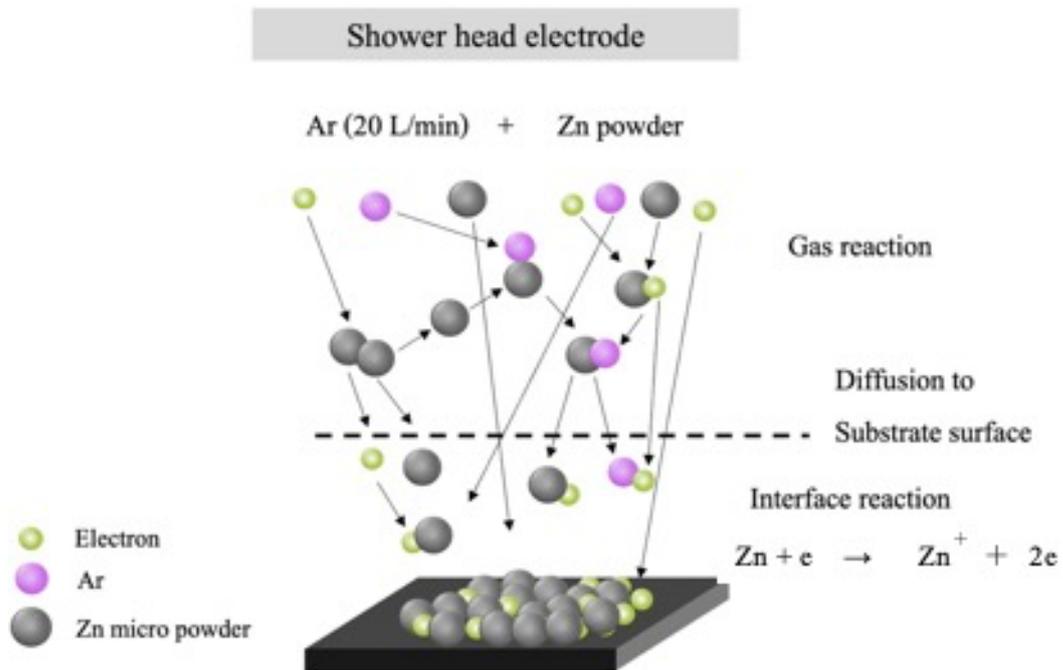
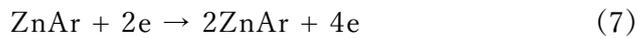
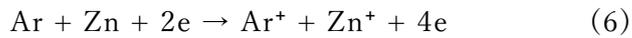
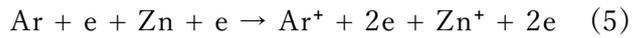


図 4. ZnO 薄膜形成モデル

一方、ZnO の形成は以下のように進行します。



このように、CVD プロセスにおける Ar + Zn 微粉末混合ガスの反応現象は、新しい ZnO 薄膜の開発において重要な要素となる。本手法は、半導体デバイスの製造において、より簡便で低コストな方法として有望であると示唆する。

4. まとめ

本研究では、低圧マイクロ波プラズマ CVD 法により、Zn マイクロパウダーを含んだプラズマガスにより、Si 基板上に ZnO 薄膜を堆積することに成功した。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2024 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) Poonthong W., Mungkung N., Chansri P., Arunrungrusmi S., Yuji T., "Performance Analysis of Ti-Doped In2O3 Thin Films Prepared by Various Doping Concentrations Using RF Magnetron Sputtering for Light-Emitting Device", International Journal of Photoenergy, Vol. 2020, (2020) doi: 10.1155/2020/8823439.

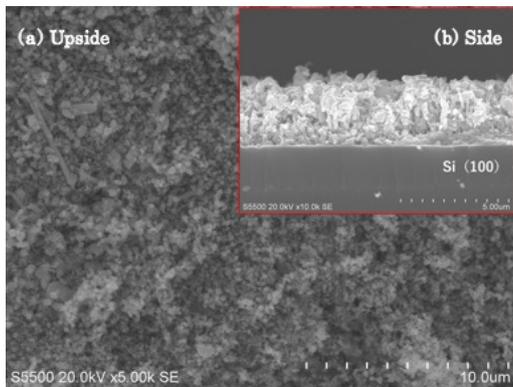
研究テーマ 低圧マイクロ波プラズマ CVD におけるマイクロパウダーガスによる ZnO 薄膜作製技術の確立

所属・研究者名 宮崎大学 教育学部 教授 湯地敏史

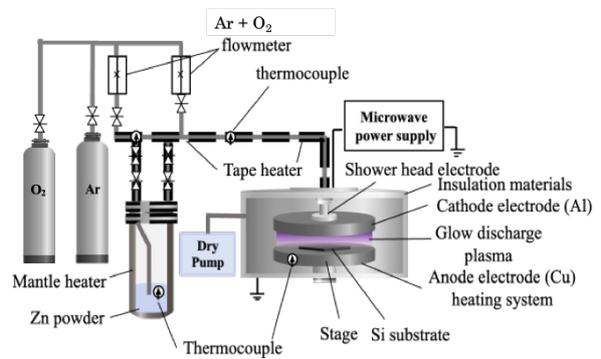
[目的] 半導体用薄膜材料の新たな作製手法

研究概要[内容] 低圧マイクロ波プラズマ CVD 法において、プラズマガスに Zn マイクロパウダーを含んだ Ar ガスを使用することで、ZnO 薄膜を成形することを目的として装置開発を行った。

[成果] 低圧マイクロ波プラズマ CVD 法により、Si 基板上に ZnO 薄膜を堆積することに成功した。



作製した ZnO 薄膜の SEM 像



低圧マイクロ波プラズマ CVD 装置