

# 走査プラズマ法を用いた高分子フィルム上へのZnO薄膜の低温形成

馬場 健次<sup>1)</sup>・篠原 正典<sup>2)</sup>・藤山 寛<sup>2)</sup>・山本 恭一<sup>3)</sup>・宇山 春夫<sup>3)</sup>

## Low Temperature Sputter-Deposition of ZnO on Polymers by the Scanning Plasma Method

by

Kenji Baba<sup>1)</sup>, Masanori Shinohara<sup>2)</sup>, Hiroshi Fujiyama<sup>2)</sup>, Kyoichi Yamamoto<sup>3)</sup>, and Haruo Uyama<sup>3)</sup>

ZnO thin films were prepared on polyethylene terephthalate (PET) substrates using the scanning plasma method. We investigate the dependence of the scanning frequency and magnetic flux density on the substrate temperatures. We found the substrate was kept at low temperatures by modulating magnetic field and magnetic field frequency.

### 1. はじめに

太陽電池や液晶ディスプレイを安価に製作するためには、ガラス基板にかわり低価格な高分子フィルム上に大面積にわたりデバイスを形成する必要がある。高分子フィルムはガラスよりもフレキシブルであり軽量である反面、100°C程度しかの耐熱性しか持っていないため、低温での薄膜形成が望まれる。これまで、スパッタ法などプラズマを用いた方法により低温で薄膜形成が可能であることが知られている。

プラズマを用いた薄膜形成の大面積化に関しては、電界(E)および磁界(B)を変調することで、藤山らがプラズマ中の荷電粒子のE×Bドリフトを利用して走査プラズマ法[1-3]の開発を進めてきており、大面積にわたり、均一な薄膜形成が可能であることを提示してきた。今後とも、この方法を使った薄膜形成の有効性を調べることが必要である。

高分子フィルム上に電子デバイスを形成するためには、透明導電膜が配線材料として、高分子フィルム上にまず堆積させる必要がある。透明導電膜の材料としてはSnをドープしたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)薄膜が最も幅広く用いられている。しかし還元性雰囲気や水素プラズマ

に対する耐久性が乏しいといった欠点がある。このことは、スパッタやプラズマ化学気相法といったプラズマを用いて、ITO薄膜上に薄膜を積層していく際に、大きな問題となる。近年ではITO薄膜と比較して還元性雰囲気中やプラズマに対する耐久性が優れており、原材料のZnが豊富で安価であることから、ZnO系透明導電膜の研究が進んでいる。

そこで、我々は大面積化可能な走査プラズマ法を用いて、高分子フィルム上に低温でZnOを形成することを目指している。プラズマを用いて薄膜を堆積させる場合には特に、成膜時間によりガス温度、プラズマからの輻射熱や入射されるイオンのエネルギーなど様々な影響により、基板表面の温度が変わると予想され、膜厚方向に均質な薄膜形成ができないと考えられる。それゆえ、成膜中での基板温度の温度の挙動を詳細に知らなければ、均質な薄膜は形成できない。そのためには、成膜中のプロセス中のターゲットおよび基板温度挙動について走査プラズマ法を用いて調べた。

平成15年4月18日受理

1) 大学院生産科学研究科 (Graduate School of Science and Technology)

2) 電気電子工学科 (Department of Electrical and Electronics Engineering)

3) 凸版印刷株式会社総合研究所 (Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd)

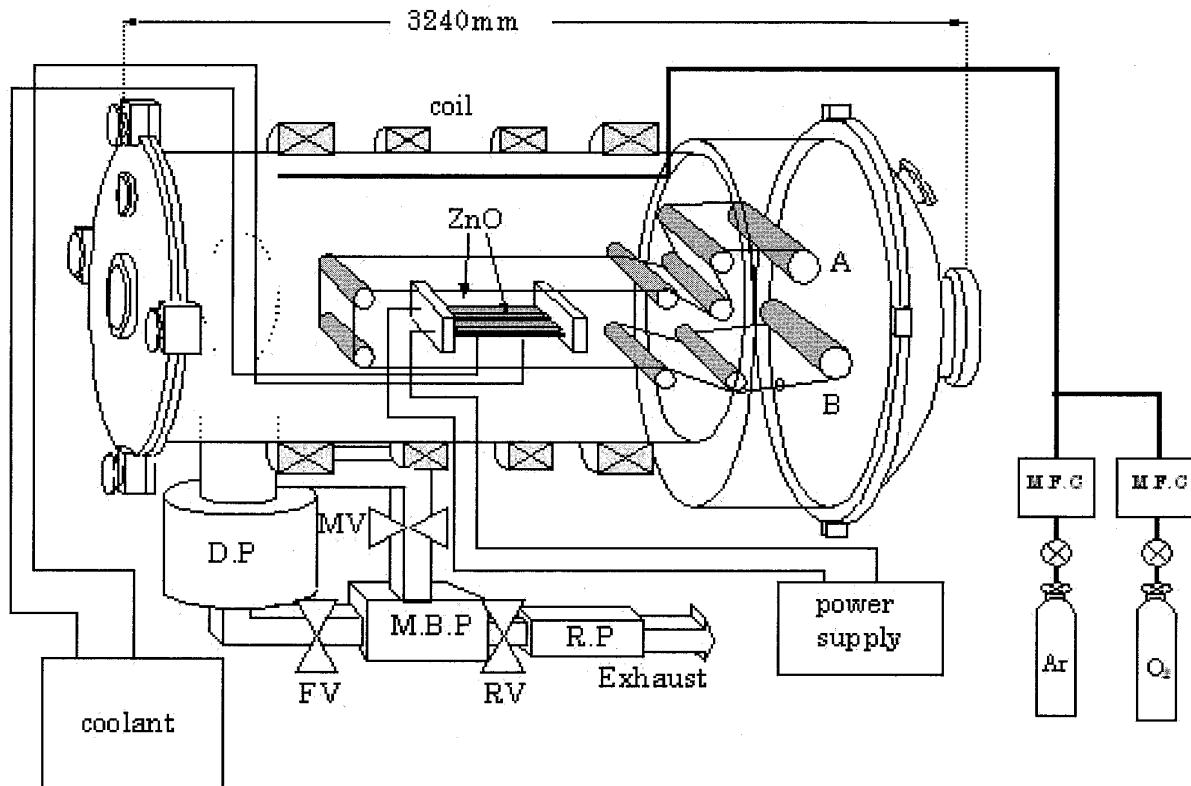


Fig.1 実験装置概略図

## 2. 実験方法

図1に本研究の実験装置の概略図を示す。真空排気系として、成膜中にはロータリーポンプ( Rotary Pump: MARUYAMA, 2012AC )とメカニカルブースターポンプ( Mechanical Booster Pump : 真空機器 HD-450-IB )を組み合わせた排気系を用い、成膜前に真空槽を高真空中に排気するために、油拡散ポンプ( Diffusion Pomp : 神港精機 SMB-2008 )と前述のロータリーポンプを組み合わせて用いた。ガスの供給はマスフローコントローラ( Mass Flow Controller, M. F. C, SEC 310 )を用いて流量調整されてチャンバー内に導入している。ターゲットとしては長さ 150mm, 幅 40mm, 厚さ 10mm の ZnO を、大面積で薄膜が形成できるように、二枚配置

	(1)	(2)	(3)
投入電力		50W	
圧力		50mTorr	
成膜時間		303	
磁界	0G	24G	48G
走査周波数	無走査	1Hz	1Hz

Table 1 成膜条件

している。ZnO 薄膜を形成させる基板としては高分子フィルムのポリエチレンテレフタレート( PET )を用いている。ターゲット-基板間距離は 4cm である。成膜中のターゲット温度および基板温度はそれぞれ熱電対、放射温度計でモニターした。

## 3. 実験結果

### 3. 1 磁束密度依存性

表1に示すように走査プラズマ法を用いて、磁束密度を変化させ、成膜中のターゲット及び基板の温度挙動、成膜速度について調べた。ターゲットをスペッタリングするために与えた投入電力は 60Hz で 50W 一定である。走査周波数とは、磁界を変調するために電磁石に加えた電圧の周波数である。その結果をそれぞれ図2、図3に示す。

図2、図3より、ターゲット温度は磁界を強くするに従って温度が高くなっている、基板温度は磁界を強

条件	膜厚 [nm]	成膜速度 [nm / min]
(1)	55	0.61
(2)	65	0.72
(3)	70	0.78

Table 2 磁界強度をかえたときの成膜速度

条件	膜厚 [nm]	成膜速度 [nm / min]
(1)	80	0.8
(2)	80	0.8
(3)	80	0.8

Table.3 走査周波数をかえたときの成膜速度

くするに従って低くなっている。これは磁界を強くするとターゲット近傍におけるプラズマ密度が高くなり、逆に基板付近のプラズマ密度は低くなることが原因である。

次に表1に挙げた成膜条件のときの成膜速度を表2に示す。ここより、成膜速度は条件(3)の磁界48Gのとき最大速度である0.78nm/minが得られ、磁界0Gのときが最小の0.61nm/minであった。磁界を強くすることで、ターゲット付近のプラズマの閉じ込め効果が向上し、ターゲット付近のプラズマ密度が上昇した結果、スパッタ効率が上昇した。その結果成膜速度が上昇したものと考えられる。また、基板温度も磁界を強くすることで基板温度の上昇を抑えられることも、プラズマが基板付近に拡散しないからであると考えられる。

以上のことより、本実験条件においては、磁界を強くすることで、成膜速度を増大させ、さらに基板温度の上昇を抑えられることが分かった。

### 3. 2 走査周波数依存性

走査プラズマ法においてプラズマを走査するために電源の周波数(走査周波数)を1Hz, 3Hz, 5Hzと変化させた。この時、投入電力は50W、真空槽の圧力は50mTorr、磁界は48G一定とした。ターゲットおよび基板温度の成膜時間が長くなることによる温度の急激な上昇を避けるために、成膜は50分を2回行うことで成膜時間を100分とした。ターゲット及び基板の温度挙動、成膜速度、について調査した結果をそれぞれ図4、図5および表3に示した。

ここから、成膜中のターゲット温度は走査周波数にかかわらずほぼ同じであることが分かる。しかし、走査周波数5Hzのときと比較して、走査周波数1Hzにおける成膜中の基板温度は約15°C低く保たれている。

表5より、成膜速度はいずれの条件においても0.8nm/minであった。走査周波数に関しては1Hz, 3Hz, 5Hzの範囲で変化させてあるが、この範囲においては成膜速度に与える影響はないと考えられる。同じ成膜速度であることより、ターゲットのスパッタリング効率および基板に到達するイオン同程度であると考えられ、

基板温度の上昇に違いが出ないと考えられる。しかし、図5より明らかに周波数が小さいほど、基板温度の上昇が抑えられている。この1つの可能性として次のことが挙げられる。周波数が5Hzと大きくなると、電磁石に電圧を加えた時、電磁石を構成する回路の時定数が大きいために電流が電圧に追従せず、電流が最大値に達しない状態が続く。これにより、周波数が小さい1Hzの場合と比べて、5Hzの場合は実効的に磁界が小さくなりプラズマの閉じ込めが効かなくなる。その結果、基板付近までプラズマが拡散するようになり、基板温度が上昇するということである。この考え方では、周波数が高いと、プラズマが拡散により広がり、ターゲット付近ではプラズマ密度が低くなり成膜速度も低くなるはずであるが、実際はそうなっていない。今後、ターゲット付近でのプラズマ生成の均一性等を観察して、この仮説を裏付けることが必要である。

もっとも、周波数による基板温度の挙動の違いについて、根本的な原因を探ることが、今後の新たなプロセス創製においても重要であると考えられる。

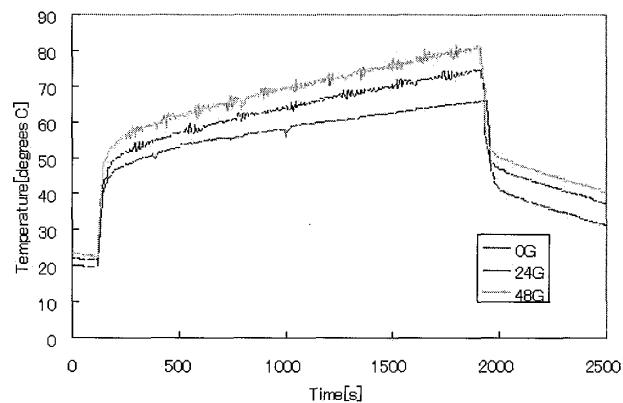


Fig.2 磁界強度をかえたときの成膜中のターゲット温度の変化

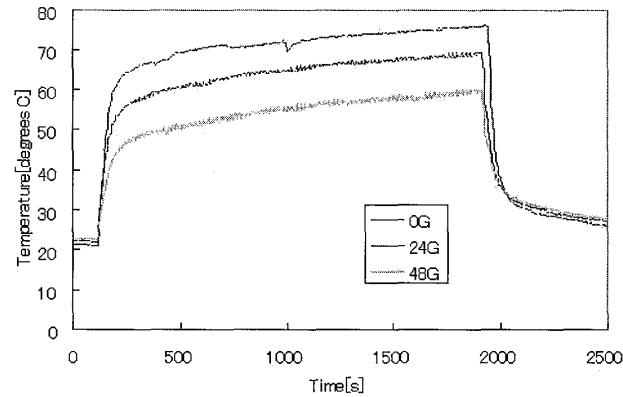


Fig.3 磁界強度をかえたときの成膜中の基板温度

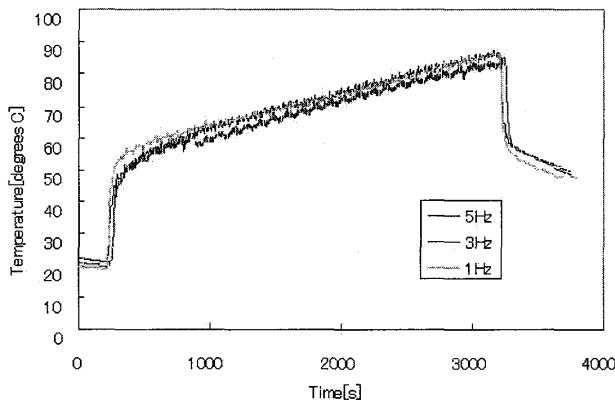


Fig.4 走査周波数をかえたときの成膜中のターゲット温度の変化

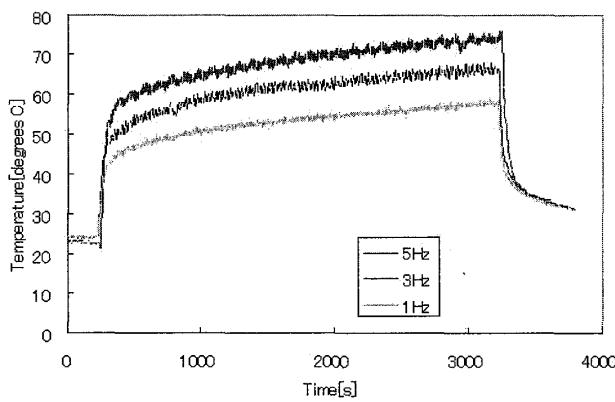


Fig.5 走査周波数をかえたときの成膜中の基板温度の変化

#### 4. まとめ

走査プラズマ法を用いた PET 基板上への ZnO 薄膜形成の際に、走査プラズマ法の磁束密度、走査周波数が及ぼす影響について調べた。その結果、走査プラズマ法における磁束密度を 0G から 48G に上げることや、走査周波数を 5Hz から 1Hz に下げることによって、成膜中の基板温度を低く保つことができるという実験結果を得た。走査プラズマ法は、パラメータを調節することにより、基板温度を制御できる方法であることが示唆されている。

#### 参考文献

- [ 1 ] H. Fujiyama, T. Yamashita, T. Takahashi and H. Matsuo; Applied Physics Letters, Vol. 50, No. 19, pp. 1322-1324 ( 1987 )
- [ 2 ] H. Kawasaki, Y. Matsuda and H. Fujiyama; IEEE Trans. on Plasma Science, Vol. 19, No. 2, pp. 445-451 ( 1991 )
- [ 3 ] H. Fujiyama, H. Kawasaki, Y. Matsuda and N. Ohno; Materials Science & Engineering, Vol. A140, pp. 569-575 ( 1991 )