

酸化亜鉛薄膜の電気的特性と光学的特性

下野 功, 菅原 智明, 田谷 嘉浩,
辻野 二郎*, 本間 工士*, 阿部 芳彦**

Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films

Isao Shimono, Tomoaki Sugawara, Yoshihiro Taya,
Jiro Tsujino*, Norio Homma* and Yoshihiko Abe**

要 旨

RFスパッタリング法を用いてAlドーピングZnO膜の作製を行い、その電気的特性と光学的特性について研究を行った。電気的特性の評価から、ターゲットの外側に置かれた試料は内側に置かれた試料と比較して高導電性を示し、ホール移動度とキャリア濃度は共に高い値を示した。結晶性の評価から、ターゲットの外側に置かれた試料で強いc軸配向が見られた。スパッタ時の基板温度上昇及び膜中のAr量の分析結果から、ターゲットの外側に置かれた試料はスパッタ粒子や反跳Arイオンの衝突による膜のダメージが少ないことが示唆された。

1. 緒 言

酸化亜鉛 (ZnO) はII-VI族化合物半導体の一種で、大きなバンドギャップ ($E_g \approx 3.26\text{eV}^{1)}$) を持つことから可視光に対して透明な酸化物であり、また種々の元素を添加することによって多様な電気的特性²⁾を示す。例えば、ZnOにIII B族元素等をドーピングすることにより可視光に対する透明性を保ちつつ、導電性を付与することが可能となる。このような特徴を持つことからZnO膜は透明導電膜への応用が期待されており、Minamiら³⁾によってすでに多くの有益な研究結果が報告されている。さらに、導電性を有すZnOは赤外線に対する反射特性を併せ持つことから、熱線反射ガラスやLow-Eガラスと言った機能性ガラス用コーティング膜への応用³⁾も期待されている。

ZnO膜を透明導電膜や機能性ガラス用コーティング膜として応用するためには、その電気的特性

と光学的特性を制御することが必要となる。特に重要となるのは高導電性ZnOの作製であり、我々は前報⁴⁾にて固相反応法を用いてAl, Ga, InをドーピングしたZnOの作製を試み、その電気的特性と結晶性との関係について報告した。固相反応法では熱エネルギーを利用してZnOへの高濃度ドーピングを試みたが、ZnOに対するドーパントの固溶量が小さいためにドーパントの一部は不純物相を形成し、高導電性ZnOを作製することはできなかった。高導電性ZnOを作製するためにはドーパントが過飽和に固溶した非平衡状態を作り出すことが重要であり、その一方法としてスパッタリング法⁵⁾は有望な作製方法と考えられる。

本研究では高周波 (RF) マグネトロンスパッタリング法を用いて、ZnO膜の作製を試みた。ZnO膜の物性に強い影響を及ぼすと考えられる作製条件をパラメータに選び、作製した試料の物

* 北海道電力(株)総合研究所

** 北海道立工業試験場

性と結晶性との関係の詳細に研究することによって、高導電性 ZnO 膜を作製するための有益な知見を得ることを目的とした。

2. 実 験

2.1 試料の作製

本研究では RF マグネトロンスパッタ装置（日本真空技術(株)製 SH-350C）を用いて、Al ドープ ZnO (AZO) 膜を作製した。AZO 膜の物性に強く影響を及ぼすパラメータとしてスパッタ時の基板位置を選んだ。仕込み組成として 2wt% Al₂O₃ を含有した直径 100mm の ZnO 焼結体（三井金属鉱業(株)製）をターゲットに用い、スパッタガスに Ar（純度 99.999%）を用いてチャンバー内の圧力が 1 mTorr となるように調節した。RF 電力は 50W とし、プリスパッタを約 30min 行った後、10×20×0.6mm の非晶質石英基板上に 100min 成膜した。基板位置は図 1 に示すようにターゲットから 70mm 離れたステージ上に 7 枚の石英基板を置き、成膜を行った。なお、成膜中の基板温度はプラズマの影響による温度上昇のみとし、ヒーター等による加熱は行わなかった。

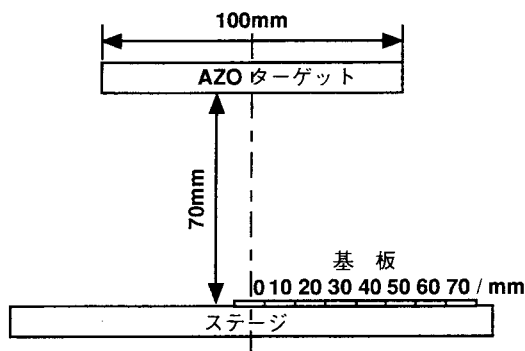


図 1 ターゲットと基盤位置の関係

2.2 試料の分析及び評価

AZO 膜の厚さは、基板の一部をガラスで覆いながら成膜することによって膜厚相当の段差を形成し、この段差を表面形状測定器（日本真空技術(株)製 Dectak-3030ST）を用いて測定した。成膜速度は膜厚を成膜時間で除して求めた。

AZO 膜の定量分析は、あらかじめ分析を行った別の AZO 膜を標準試料とし、蛍光 X 線分析装置（XRF, (株)島津製作所製 XRF-1700）を用いて

行った。Rh ターゲットの X 線管球を用い、40kV、70mA の条件で ZnK α と AlK α のピーク強度とバックグラウンド強度を測定し、ZnO と Al₂O₃ に換算してその和が 100% となるように組成比を求めた。標準試料となる AZO 膜は電子プローブマイクロアナライザ（EPMA, 日本電子(株)製 JXA-8800）を用いて、Zn と Al の定量分析を行った。その際、試料に照射した電子線が AZO 膜を通過して基板まで到達しないように加速電圧（7 kV）を定めた。

電気的特性はホール測定装置（バイオラット製 HL5500PC）を用いて評価した。室温で Van der Pauw 法による導電率測定とホール測定（磁界強度 0.5T）を行った。測定した導電率とホール係数を用いて、計算によりキャリア濃度とホール移動度を求めた。

光学的特性は紫外・可視分光分析装置（PERKIN ELMER 製 Lambda19）を用いて評価した。標準試料に石英基板を用いて、これを 100% の透過率とし、ダブルビーム法により試料と標準試料とを同時に測定した。

結晶の配向性は X 線回折（XRD, 日本電子(株)製 JDX-8020）測定と電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM, 日本電子(株)製 JSM-6320F）観察により評価した。XRD 測定には CuK α 線（40kV、30 mA）を用い、 2θ を 10° から 80° まで 0.04° × 3 sec の条件でステップスキャンさせながら測定した。FE-SEM 観察は加速電圧 10kV、作動距離 6 mm の条件で、試料断面の二次電子像（SED）観察を行った。

成膜時の基板温度を測定する目的で、石英基板の表側にセラミックス系接着剤で固定した熱電対（CA）を図 1 に示す位置に置き、上述した条件で成膜しながら基板温度の測定を行った。

試料中の Ar は、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA, (株)日立製作所 X-650）を用いて分析した。加速電圧を 20kV とし、ArK α のピークとバックグラウンドを各 100sec 測定し、ピーク値からバックグラウンド値を差し引いた値を AZO 膜の厚さで割った。ここで、Ar の分析に XRF 法を用いなかった理由は、EPMA と XRF における Ar 分析の感度差による。

3. 結果及び考察

3.1 成膜速度と組成

基板位置による成膜速度と、Alの分析結果 (Al₂O₃換算) を図2に示す。なお、本研究では-10mmから-70mmの基板位置における測定と分析は行っていないが、左右対称と仮定して図中に白抜きの記号と破線で示した。後述する図3, 図5(b), 図9においても同様である。

はじめに、成膜速度は0mmで最も大きく、50mmを除き中心から離れるに従い減少する傾向を示す。一般にRFマグネトロンスパッタリング法では、ターゲットと基板との距離が短い場合にはターゲットのエロージョン部分で最も大きい成膜速度を示し、長い場合にはターゲット中心部の成膜速度が大きく、周辺に行くに従い減少する傾向を示す⁵⁾。本実験の結果は後者の傾向を示した。ただし、50mmの試料はこの傾向から外れた。この原因は明らかではないが、実験結果には再現性が見られた。

次にAlの分析結果であるが、0mmと10mmの試料ではターゲットのAl₂O₃濃度よりもわずかに低く、30mm以上の試料ではそれよりも高い値を示した。中心から40mmまでは中心から離れるに従いAl₂O₃濃度は増加し、50mmで一旦減少して、60mm, 70mmと再び増加の傾向を示している。基板位置に対する成膜速度とAl₂O₃濃度は概ね逆の傾向を示し、成膜速度が遅い基板位置ほど高いAl₂O₃濃度を示すことが知られた。

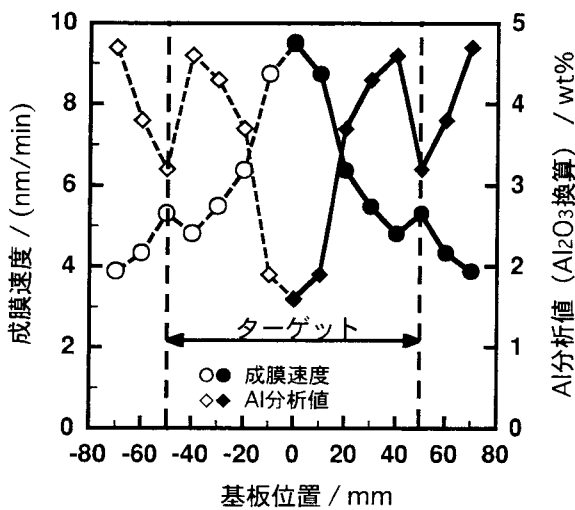


図2 成膜速度とAl分析値の基板位置依存性

3.2 電気的特性

基板位置による導電率とホール係数を図3(a)に示す。便宜上、基板位置を3つの領域に分け、ターゲットの中心近傍に相当する0~20mmを領域I, ターゲットのエロージョン部分に相当する30~40mmを領域II, ターゲット外側に相当する50~70mmを領域IIIとする。導電率は、領域Iで10¹ S/cmオーダーを示し、領域IIでは10³~10² S/cmオーダーへと低下し、領域IIIでは10²~10³ S/cmオーダーと急激に高い値を示す。一方、ホール係数は0mmで約0.4cm²/C, 領域IIIで約0.02cm²/Cとなる。なお、10mm及び領域IIの試料は導電率が小さいことから、本研究で用いた装置ではホール係数を再現性良く測定することは出来なかった。

次に、以下の(1)式及び(2)式⁶⁾を用いて、キャリア濃度(n)と移動度(μ)を求めた。なお、キャリア濃度(n)と移動度(μ)はホール係数(Rh)の値が測定できた試料に対してのみ求めた。

$$\mu = Rh\sigma \dots\dots\dots (1)$$

$$n = \sigma / (e\mu) \dots\dots\dots (2)$$

基板位置による移動度とキャリア濃度を図3(b)に示す。移動度はターゲットの0mmの試料で約0.15cm²/Vs, 領域IIIの試料で約15cm²/Vsを示した。一方、キャリア濃度は0mmの試料で約1.5×

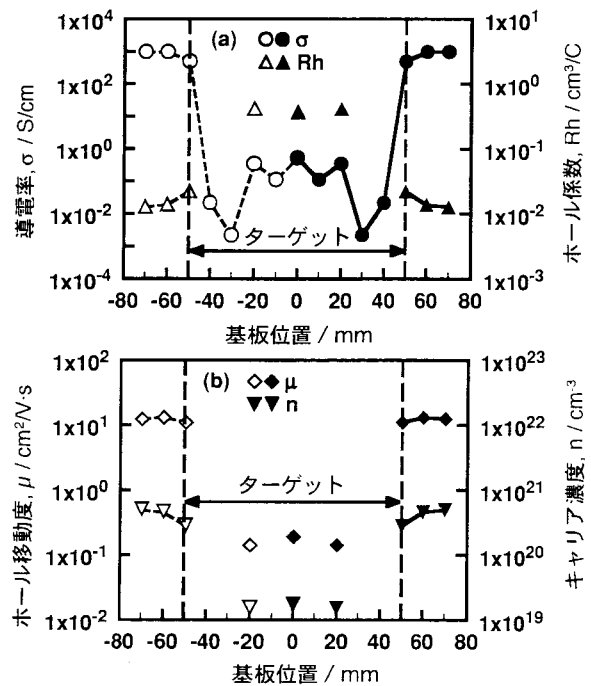


図3 AZO薄膜の電気的特性に及ぼす基板位置依存性

10^{19}cm^{-3} , 領域Ⅲの試料で約 $5 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ を示した。0mmと領域Ⅲとを比較すると、領域Ⅲの試料は移動度が約100倍、キャリア濃度が約30倍も大きな値を示すことが分かった。

前報⁴⁾において、固相反応法を用いて作製したAZO焼結体中、最も高い導電性は355 S/cmを示し、この試料の移動度は $60\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア濃度は $3.7 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であった。今回スパッタリング法を用いて作製したAZO膜中、最も高い導電性は1000 S/cmを示し、この試料の移動度は $12\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア濃度は $5.0 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ であった。これより、スパッタリング法は高導電性ZnO膜を作製するための有望な作製方法であることが確認された。

3.3 光学的特性

紫外・可視光の波長領域(200~1000nm)の透過率を図4に示す。全ての試料は400nm近傍の波長で透過率の急激な立ち上がりが見られ、800nmまで80%以上の透過率を示し、可視光の波長領域において良好な透明性を示すことが分かった。

次に、紫外光の波長領域における透過率の測定結果から試料の光学的バンドギャップ(E_g)を求めた。ZnOは直接遷移型半導体であり、吸収係数(α)と光のエネルギー($h\omega$)との間には以下のような比例関係⁶⁾が成り立つ。

$$\alpha^2 \propto h\omega - E_g \dots\dots\dots (3)$$

ところで、光の透過率(T)と反射率(R)と α との間には以下の関係⁷⁾が成り立つ。

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha t) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 t は試料の厚さである。 α を決定する一

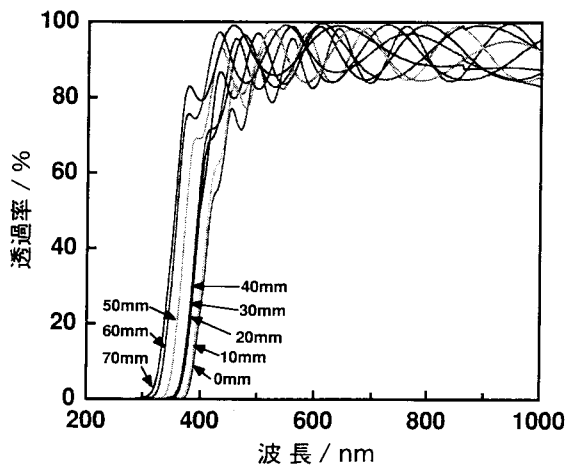


図4 AZO薄膜の光透過率測定結果

般的な方法は、厚さの異なる試料の透過率を各々測定し、反射の影響を消去した式を用いて求める。本研究では(5)式において $R \approx 0$ と仮定して、 E_g の近似値を求めた。吸収端近傍の α^2 と $h\omega$ との関係を図5(a)に、図5(a)より求めた E_g を図5(b)に示す。図5(b)にはZnOの E_g ($\approx 3.26\text{eV}$)を破線で示した。領域ⅠとⅡの E_g はZnOの E_g とほぼ同じ値であるが、領域Ⅲの E_g はZnOの E_g よりも大きな値を示している。この現象はBurstein-Moss効果によるフェルミ準位のシフト^{8), 9)}として説明することができ、この結果からも領域Ⅲの試料は高キャリア濃度であることが裏付けられた。

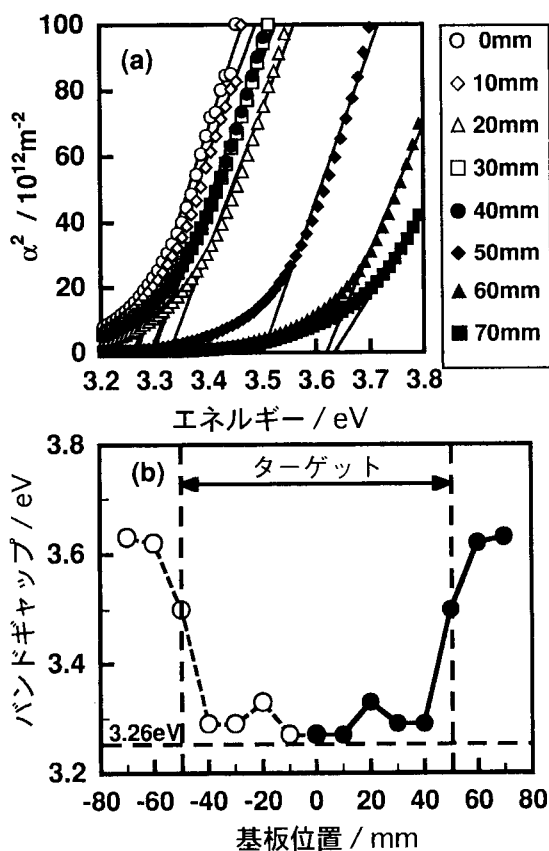


図5 (a) AZO薄膜の吸収端近傍における吸収係数 (b) 光学的バンドギャップの基板位置依存性

3.4 結晶性

全試料のXRDパターンを図6に示す。領域ⅡとⅢの試料に見られる 34° 近傍の強い回折ピークはウルツ鉱型ZnO(JCPDS 36-1451)の(002)に帰属し、これらの試料はc軸が基板に対して垂直方向に強く配向していることが分かる。図6に

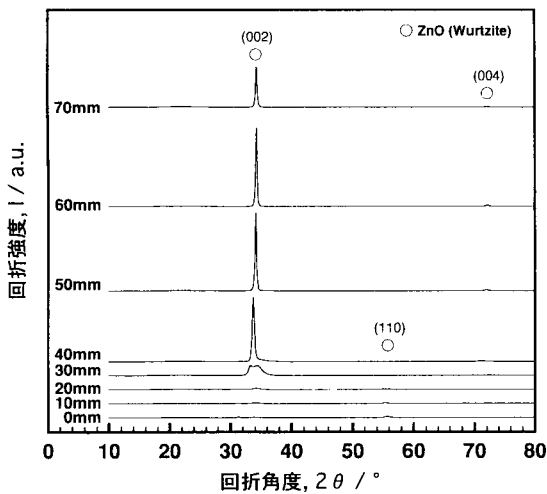


図6 AZO薄膜のX線回折測定結果

において、 24° から 38° の部分拡大したものを図7 (a)、 52° から 60° を図7 (b)、 68° から 76° を図7 (c)に示す。ここで、図7 (a)～(c)の縦軸のX線強度は対数スケールで表し、さらにウルツ鉱型ZnO (JCPDS 36-1451)の(100), (002), (110), (004)を破線で示した。領域Iの試料には弱くてブロードな(002), (100), (110)の回折ピークが観察され、配向性は見られない。領域IIとIIIの試料には(002)と(004)の強い回折ピークが観察される。ここで、40mmの試料の(002)と(004)は低角度側へのシフトが見られることから、c軸方向に伸びた結晶歪が存在するものと考えられる。また、30mmの試料は(002)が2本のブロードなピークとなっており、40mmの試料と比較してさらに大きな結晶歪が存在するものと考えられる。

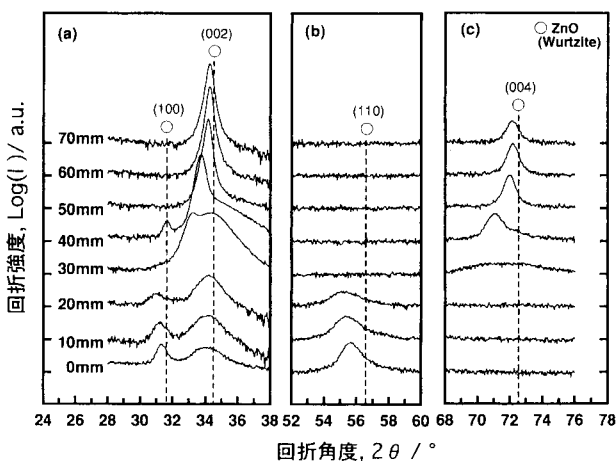


図7 AZO薄膜のX線回折測定結果

次に、代表的な試料断面の二次電子像 (SEI) を図8に示す。図8には領域IIの他に、領域Iを代表して20mmのSEIを、領域IIIを代表して60mmのSEIを示した。20mmの試料断面からは粒径が100nmほどの結晶粒が観察された。0mmと10mmの試料もこれと同様であった。30mmの試料断面からは基板と垂直方向に縦縞模様が観察されるものの、明瞭な結晶粒は観察できなかった。一方、40mmの試料断面からは基板と垂直方向に成長した柱状の結晶粒が観察された。60mmの試料では柱状結晶粒の成長方向が傾いており、70mmの試料も同様であった。XRD測定の結果とSEIの観察結果は、定性的に良い一致を示した。

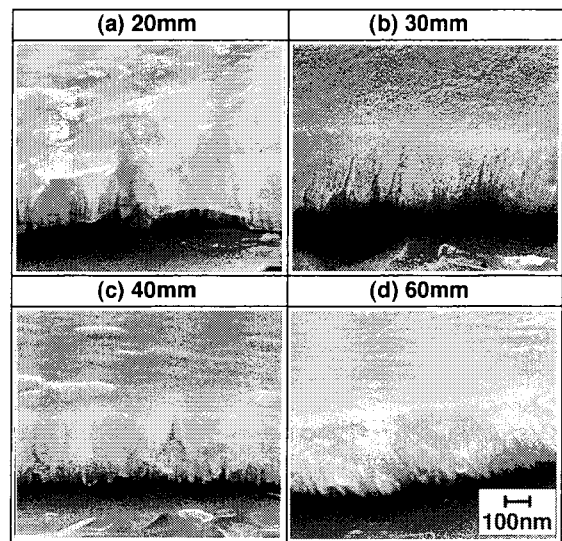


図8 AZO薄膜断面の二次電子像

3.5 電子及び反跳Arイオンの影響

各基板位置における成膜開始から10分後の基板温度の上昇を図9に示す。20mmの試料で約 10°C の基板温度上昇を示し、それより内側ではわずかに低い値を示している。一方、20mmより外側では基板位置が離れるに従って低下し、70mmの位置では約 5°C と20mmの約半分の基板温度上昇にとどまっている。

基板の温度上昇の主要因は基板へのスパッタ粒子、電子、反跳Arイオンの衝突⁵⁾によるものと考えられる。膜中のAr量をEPMA分析した結果を図9に示す。Ar量は領域IIの試料で多く検出され、この位置から離れるに従って急激に減少することが分かる。

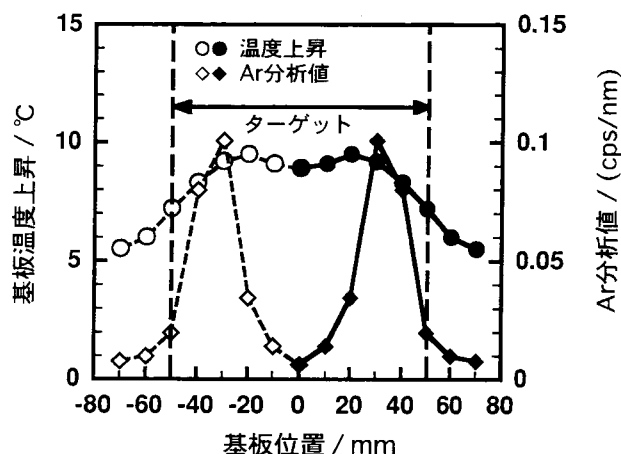


図9 基板温度上昇とAr分析値の基板位置依存性

基板温度の上昇とArの分析結果から、基板位置による結晶性の違いについて以下の様に考察した。領域Ⅲでは電子及び反跳Arイオンの衝突によるダメージが小さく、加えてスパッタ粒子が基板に対して斜めに入射することからスパッタ粒子自身によるダメージも小さくなり、基板上に核形成した結晶が途中乱れることなく特定方位へと成長し続けることができたと考えられる。一方、領域Ⅰの試料はスパッタ粒子や電子が基板に対して垂直に入射することにより膜へのダメージも大きく、さらに領域Ⅱの試料はエロージョン部分の真下に相当することから反跳Arイオンの衝突も加わって膜へのダメージがより大きくなり、基板上に核形成した結晶は途中乱れを生じながら成長したものと考えられる。高導電性ZnO膜を作製するためにはスパッタ粒子や電子や反跳Arイオンの衝突を極力抑え、基板上に堆積した膜へのダメージを抑えることが重要と推察される。

4. 結 論

本研究ではRFスパッタリング法を用いてAZO膜の作製を行い、基板の位置による電氣的及び光学的特性と、結晶性について詳細に研究を行った。本研究により、以下のことを新たに見いだした。

- (1) 基板位置による成膜速度とAl分析値(Al_2O_3 換算)は逆の傾向を示し、遅い成膜速度ほど高いAl分析値を示した。
- (2) 電氣的特性の評価から、領域Ⅲの試料は領域Ⅰ及びⅡの試料と比較して高い導電性を示した。
- (3) 光学的特性の評価から、全ての試料は良好な

透明性を示した。

- (4) 結晶性の評価から、領域Ⅱ及びⅢの試料において強いc軸配向が見られた。この結果はSEIの観察結果からも裏付けられた。但し、領域Ⅱの試料は結晶歪みが存在していることが示唆された。
- (5) スパッタ時の基板温度上昇は領域Ⅰの試料で高く、外側に向かうに従い低下した。また、Ar量は領域Ⅱの試料から多く検出され、離れるに従い急激に低下した。以上より、領域Ⅲの試料はスパッタ粒子や電子や反跳Arイオンの衝突による膜のダメージが少ないことが示唆され、これが原因で高い導電性を示したと考えられる。

謝 辞

本研究の推進にあたりご指導・ご助言を頂きました室蘭工大の福田永先生、野村滋先生、北海道職業能力開発大学の西野元一先生、吉野正樹先生に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) Strehlow, W. H. and Cook, E. L.: J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.2, (1973), P163-199
- 2) 白崎信一:セラミックス, 18巻, 11号 (1983), P918-926
- 3) 南内嗣:応用物理, 61巻, 12号 (1992), P1255-1258
- 4) 下野 功, 菅原智明:北海道立工業技術センター研究報告, 第6号, (2000), P1-7
- 5) 和佐清孝, 早川茂:スパッタ技術 (共立出版), (1988), P80-81
- 6) 庄野克房:半導体技術 (上) (東京大学出版会), (1976)
- 7) 河東田隆:半導体評価技術 (産業図書), (1989), P115-122
- 8) E. Burstein: Phys. Rev., Vol.93, (1954), P632
- 9) T. S. Moss: Proc. Phys. Soc. London, Vol.B67, (1954), P775