

高周波マグネトロンスパッタリングによる ZnO 薄膜の微細構造と電氣的・光学的特性の膜厚依存性

清水 秀己* 大塚 一毅**

*技術教育講座

**大学院学生

Thickness Dependence of Microstructures and Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

Hideki SHIMIZU* and Kazuki OHTSUKA**

*Department of Technology Education, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

**Graduate Student, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

1. はじめに

近年、ZnOは光電子デバイス材料として、また薄膜トランジスタや透明導電性薄膜の応用にも期待され、多くの研究者により各種の方法によるZnO薄膜の作製に関する研究が行われてきた¹⁻⁴⁾。我々の研究室では比較的簡単、安全、かつ低温で大面積薄膜作製の可能な高周波スパッタリング装置を用いて、良質なZnO薄膜を作製するための基礎的データの取得を目指している。その結果、通常の高周波スパッタリングによる製膜は、逆スパッタリングの影響による基板ダメージの成長薄膜に与える影響は重大であることが示唆された⁵⁾。

その対応として高周波スパッタリング装置をマグネトロン化し、基板界面層のダメージフリーなZnO薄膜を目指し、結晶構造と電氣的・光学的特性の基板温度依存性⁶⁾ならびにスパッタリングガス圧力依存性⁷⁾についてそれぞれ検討した結果、通常の高周波スパッタリング装置をマグネトロン化したことにより、高エネルギー粒子による基板表面ならびに成長表面のダメージを効果的に抑制でき、ZnO薄膜の欠陥が低減し、基板温度の変化に敏感な電氣的・光学的特性をもつZnO薄膜が成長したことが示唆された。

しかしながら、透明導電性薄膜としてのZnO薄膜を扱っていて常に気になる事柄がある。それは、電氣的・光学的諸特性の膜厚依存性である⁸⁾。特に抵抗率の膜厚依存性に関しては、デバイス設計にとって重要な要因であることは周知の事実である。特にソーラーセルの透明電極の設計には、その光透過率と抵抗率は重要

である。そこでZnOの膜厚を変化させて作成した場合のZnO薄膜の結晶構造・電氣的・光学的特性への影響を検討した結果を報告する。

2. 実験方法

通常の高周波スパッタリング装置のターゲット側電極に、ターゲット面に平行な横方向磁場成分が主体となるサマコバ磁石磁気回路をZnOターゲット裏面に配置し、高周波マグネトロンスパッタリング装置とした⁶⁾。純度99.99%の多結晶ZnO-Al₂O₃ (2wt%)、直径100mmφ、厚さ3mmディスクのスパッタリングターゲットに磁石付ターゲット電極を取り付け、純アルゴン (Ar) でスパッタリングした。高周波投入電力20-25W、基板温度を300°C、スパッタリングガス圧力0.1mTorr一定条件とし、スパッタリング時間を10分、20分、30分、60分、90分、120分、150分、180分とそれぞれ変化させて、Si (111) 基板、Si (100) 基板とGlass基板上にZnO薄膜を作製した。基板は基板台の中心から1cmの距離に設置した。尚、スパッタリング圧力はピラニーゲージ (BOC EDWARDS社製 Active Pirani Gauge APG-L-15MM) によりモニターし、ゲートバルブのコンダクタンス調整により制御した。

詳しい実験手順及び実験方法は以下の通りである。Si (111) 基板、Si (100) 基板とガラス基板を、超音波洗浄機を使用しアセトンで10分間洗浄、純水で10分間洗浄をおこなった。その後、Si基板だけは2%フッ化水素溶液で2分間超音波洗浄し、Si表面の自然酸化膜をエッチングした。洗浄終了次第、チャンバーの基板

ステージの中心から1cmの位置に設置、所定のプロセスでZnO薄膜を作製した。なお、スパッタリングの実験手順及び実験方法は過去の報告に詳細を示した⁷⁾。

膜厚の導出は触針式膜厚測定 (BRUK社製Dektak XT) と偏光解析 (日本分光株式会社製MEL-30S) によって行い、結晶構造はX線回折装置 (XRD: RIGAKU X-RAY DIFFRACTMETER ATX-G) を使用し、XRDスペクトルにより解析した。また、膜の抵抗率については van der Pauw 法で測定し、膜の透過率ならびに吸収係数を求めるために、分光光度計 (日立製作所社製分光光度計 U-3000 型) を使用し透過測定を行った。

3. 実験結果および考察

3-1 スパッタリング時間と膜厚

スパッタリングガス圧力0.1mTorr、基盤温度300°C、高周波投入電力25W、膜厚測定用ガラス基板設置位置 (中心から1cm) 等を一定とし、スパッタリング時間 (分) を変化した時の堆積膜厚 (nm) の変化を Fig. 1 に示す。スパッタリング時間とともに直線的に堆積膜厚が増加し、スパッタリング時間と堆積膜厚の関係が直線関係にある。図中の回帰直線より、誤差も少なく実験条件が正確に制御されていることを示し、堆積速度は1分当たり2.7nmである。以後の結果および検討の中でスパッタリング時間を変数に用いたり、堆積膜厚を変数に用いたりして諸特性を示したりするが同意と考えて問題ない。

3-2 抵抗率

高周波マグネトロンスパッタリングによりガラス基板上に成長させたZnO薄膜の膜厚 (スパッタリング時間) の変化に対するZnO薄膜の電気的特性の変化として、電気抵抗率を van der Pauw 法で測定した結果を Fig. 2 に示す。スパッタリングガス時間が10分から180分に増加することにより、即ち膜厚の増加とともに電気抵抗率は $10^1 \Omega \text{cm}$ オーダーから $10^{-3} \Omega \text{cm}$ にオーダーに漸次低下する。図中に示された破線は理想的なZnO薄膜の膜厚に対する抵抗率の変化を示す。理想的なZnO薄膜の抵抗率は膜厚に依存せず一定の値を示すべきである。しかしながら、ZnO薄膜の下にはガラス基板が存在し、ガラス基板とZnO薄膜との界面層が存在する。また、ZnO薄膜の上には表面層が存在する。薄膜における電気的特性に対するこれらの界面特性の影響は無視することができない。理想曲線の膜厚に対して急峻に低下している部分は、表面・界面層の影響によるものである。図中に示された理想曲線では20~30nm程度の界面・表面層の抵抗率への影響があると考えている。実験結果はZnO膜厚が500nmの範囲において、膜厚の増加に対して抵抗率は漸次低下しており、理想曲線のような表面・界面層と均一層の単純な2層

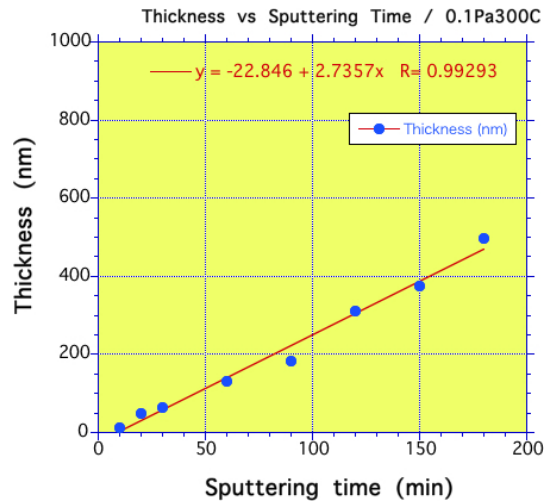


Fig. 1 Changes of film thickness of the films deposited on glass substrate as a function of sputtering time.

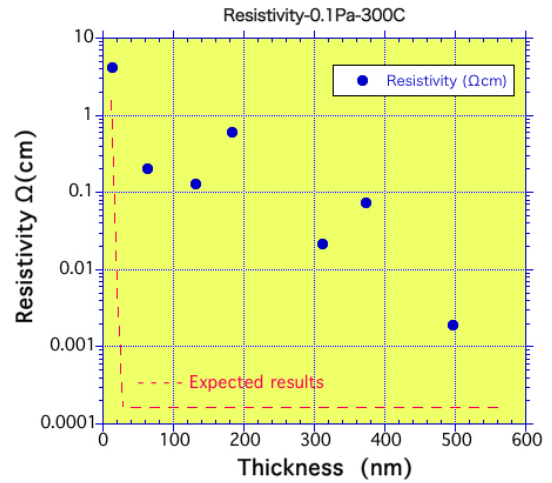


Fig. 2 Changes of resistivity of the films deposited on glass substrate as a function of sputtering time.

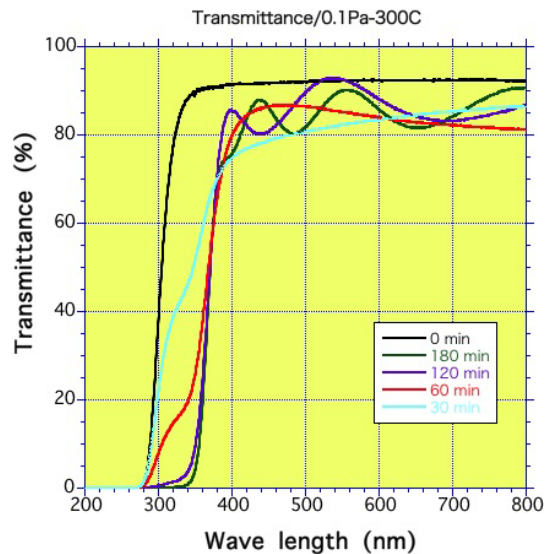


Fig. 3 Transmittance spectra of the films deposited on glass substrate at different sputtering time.

モデルでは説明できない。表面・界面層はもちろんのことそれ以外の中間層も膜厚とともに構造的な変化があると考えることが妥当である。その考察は他の特性と併せてまとめにおいて論述する。

3-3 透過特性

高周波マグネトロンスパッタリングによりガラス基板上に成長させたZnO薄膜のスパッタリング時間の変化に対する透過特性をFig. 3に示す。可視光領域(400~700nm)では、どのスパッタリング時間(膜厚)の場合も透過率80%を超えていて、透明電極に成り得る値を示している。可視光領域では、光の干渉による差を除くと、試料間による有意差は無いと考えられる。なお、スパッタリング時間0分はガラス基板の透過率特性である。次に、この透過特性より吸収係数 α (cm^{-1})と光エネルギー $h\nu$ (eV)の関係(直接遷移: $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$)より光学的バンドギャップ(E_g)を求めた結果をFig. 4に示す。図中の矢印はバルク試料に対するバンドギャップ($E_g = 3.37\text{eV}$)を示す。光学的バンドギャップ(E_g)はスパッタリング時間(膜厚)に対してほとんど変化なく、 $E_g = 3.58\text{eV}$ とバルク試料より高い値を示す。以前の報告においても示した低いスパッタリング圧力で作成したAZO薄膜は高い光学的バンドギャップ(E_g)を示す傾向であった⁷⁾。膜中にAl-Oが多く含まれることを示唆している。一方、エネルギーギャップ中のバンド端近傍の状態密度と密接に関わり、膜の移動度に影響を与える直線の傾きを表すB値の変化は、スパッタリング時間(膜厚)の増加とともに徐々に高くなっている。すなわち、膜厚の増加とともに移動度の増加を示唆していると考えられることができる。

3-4 X線回折 (XRD)

高周波マグネトロンスパッタリングによりガラス基板上に基板温度300°Cでスパッタリング時間を変化させてZnO薄膜を成長した試料の典型的なXRDスペクトルをFig. 5に示す。なお、スパッタリング時間60分(膜厚132nm)のXRDスペクトルである。通常[002]軸に配向した(C軸配向)ZnO薄膜は、回折角 34.4° 、 72.5° 付近にZnO(002)、ZnO(004)からのピークが観測され、その他は観察されない。しかしながら、今回のZnO薄膜は回折角 $33^\circ \sim 36^\circ$ に広がったピークを示す。そこで、この回折角範囲において、考えられるZnOの回折ピークとしてZnO(002)とZnO(101)ピークが重なっていると仮定し、この2つのピークによりガウスフィッティングを行った。ガウスフィッティング結果から、スパッタリング時間(膜厚)の変化に対するZnO(002)回折ピークの回折角、並びにピークの半値幅(FWHM)の変化をFig. 6に示す。スパッタリング時間(膜厚)の変化に対するピークの半値幅(FWHM)の

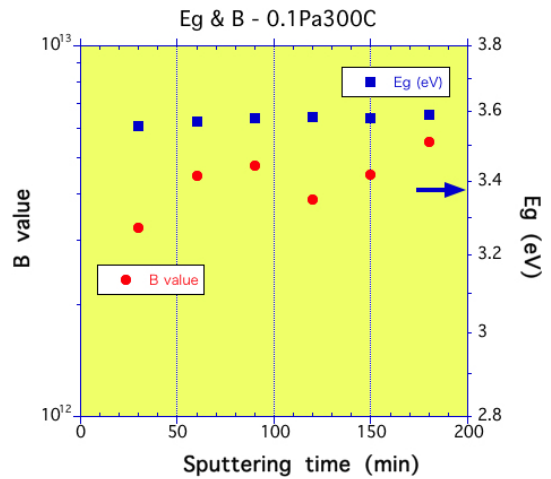


Fig. 4 Changes of optical band gap (E_g) and B value of the films deposited on glass substrate as a function of sputtering time.

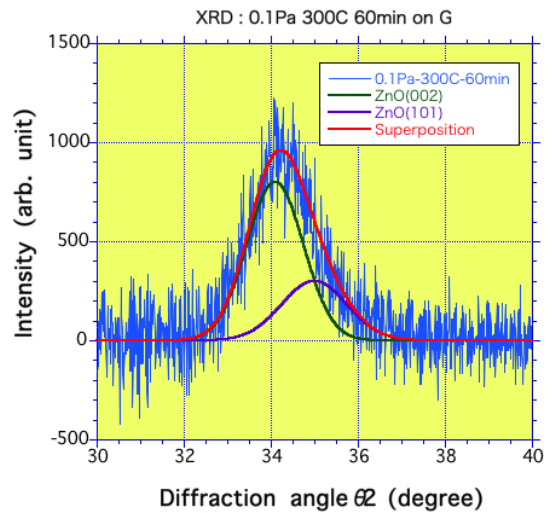


Fig. 5 Typical X-ray diffraction (XRD) spectra of the film deposited on glass substrate at 30 min of sputtering time.

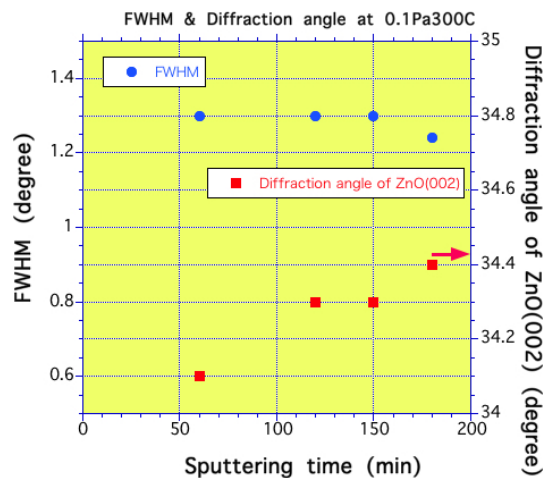


Fig. 6 Changes of the Full Width at Half Maximum (FWHM) and the diffraction angle at the peak originated from ZnO(002) crystal face as a function of sputtering time.

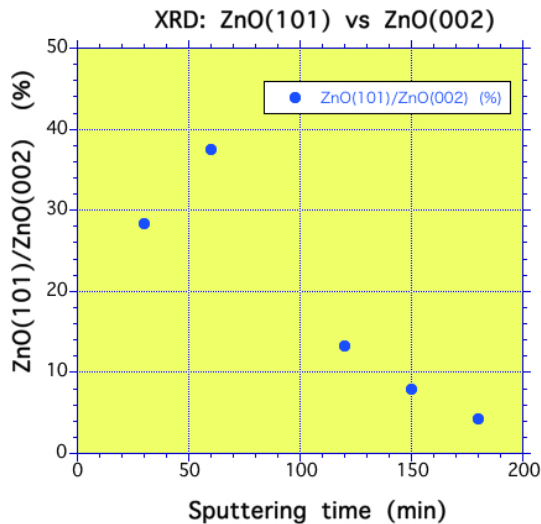


Fig. 7 Changes of intensity ratio of ZnO (101) to ZnO (002) crystal face as a function of sputtering time.

変化は膜厚497nmで少し低下 (FWHM=1.24°) を示したが、ほとんど変化なくFWHMは1.3°程度である。膜厚の変化に対して結晶粒の大きさはあまり変化していないことを示している。一方、スパッタリング時間 (膜厚) の変化に対するZnO (002) 回折ピークの回折角の変化は、膜厚の増加とともに増加し、図中に矢印で示してあるZnO粉末試料のZnO (002) 回折ピーク角 (34.43°) に近づく。これは、低膜厚の薄膜は大きな延伸歪みを受けており、膜厚の増加と共にその延伸歪が緩和され、ストレスフリーになっていくと考えることができる⁹⁻¹⁰⁾。ガウスフィッティングにより回折角33°~36°付近の測定した回折スペクトルをZnO (002)とZnO (101) ピークに分離した。スパッタリング時間 (膜厚) の変化におけるZnO (101) ピークのZnO (002) ピークに対する強度割合 (%) の変化をFig. 7に示す。スパッタリング時間 (膜厚) の増加とともに強度割合が減少し、スパッタリング180分 (膜厚497nm) では4%程度となり、厚いZnO膜はC軸配向性が高くなると考えられる。

4. まとめ

高周波マグネトロンスパッタリングによりZnO透明導電性薄膜の作成を行い、そのZnO薄膜の電気的・光学的特性ならびに結晶構造・微細構造等の基礎的なデータの収集を行ってきた⁶⁻⁷⁾。その中で、ソーラーセルの透明電極等のデバイスへの応用を考えた場合、ZnO薄膜の電気的特性である抵抗率の厚さ依存性が重要な要因になってくる。また、種々の作成条件で作成したZnO薄膜の諸特性の評価を比較検討する場合、それらに膜厚依存性がある場合、正しい評価ができない。そこで、今回、高周波投入電力25W、基板温度

を300°C、スパッタリングガス圧力0.1mTorr一定条件とし、スパッタリング時間を変化してガラス基板上にZnO薄膜を作成し、そのZnO薄膜の抵抗率の膜厚依存性に焦点を絞り、光学的特性ならびに結晶構造・微細構造が抵抗率に与える影響について検討した結果、以下の知見を得た。

スパッタリング時間と膜厚の関係より

- ・ スパッタリング時間とZnO薄膜の膜厚の関係は直線関係を示す。
- ・ 測定値が回帰直線に高精度にのり、諸々の実験条件が正確に制御されていることを示す。
- ・ 堆積速度は2.7nm/minである。

抵抗率より

- ・ 膜厚の増加とともに電気抵抗率は $10^1\Omega\text{cm}$ オーダーから $10^3\Omega\text{cm}$ にオーダーに漸次低下する。
- ・ 表面・基板界面層/均一層の単純な2層モデルのような2段変化をしない。
- ・ 表面・基板界面層を除く中間層も膜厚とともに構造的な変化があると考えることが妥当である。

透過特性より

- ・ どの膜厚においても可視光領域では80%以上の高透過率を示す。
- ・ 波長300nm以上の太陽光エネルギーを有効に利用するためには膜厚を60nm程度にすれば30%~80%の透過率は期待できる。
- ・ 膜厚に対する光学的バンドギャップ E_g は変化しない。
- ・ 光学的バンドギャップは $E_g=3.58\text{eV}$ となり、ZnOバルク試料のバンドギャップ ($E_g=3.37\text{eV}$) より高い値を示す。
- ・ 高い光学的バンドギャップの値は、ZnO薄膜中にAl-Oが多く含まれることを示唆している。
- ・ 膜厚の増加とともに直線の傾きB値が徐々に高くなる。
- ・ 膜厚の増加とともに移動度の増加を示唆している。

XRDスペクトルより

- ・ 膜厚の変化に対してZnO (002) ピークの半値幅 (FWHM) の変化はない。
- ・ ZnO (002) ピークの半値幅 (FWHM) は1.3°程度である。
- ・ 膜厚の変化に対して結晶粒の大きさは変化していないことを示している。
- ・ 膜厚の増加に対してZnO (002) ピークの回折角が高角にシフトし、ストレス緩和している。
- ・ 膜厚の増加とともにC軸配向性の傾向が強くなる。

これらのことより、ZnO薄膜の膜厚増加に対する抵抗率の漸次低下について言及する。抵抗率を決定づけ

ているのは移動度とキャリア密度である。透過率測定から導いた光学的バンドギャップ E_g は、膜中の Al-O に大きく依存し、膜中のキャリア濃度にも影響を与える。しかしながら、今回の E_g は膜厚の変化に依らず、ほぼ一定の値を示した。言い換えれば、膜中のキャリア濃度も膜厚の変化に依らず一定の値であると考えることができる。多結晶 ZnO-Al₂O₃ (2wt%) をターゲットとしてスパッタリング圧力、投入電力、基板温度等を一定に保って、スパッタリング時間を変化しているだけであるため、上記の考えは妥当である。

一方、膜厚の増加とともに直線の傾き B 値が徐々に高くなることより、膜厚の増加とともにエネルギーギャップ中のバンド端近傍の状態密度が減少し、結果的にキャリア移動度が増加すると考えることができる。このことは、ZnO 薄膜の XRD スペクトル解析から、膜厚の増加とともにストレス緩和していること、ならびに C 軸配向性が強くなっていることから示唆される。よって、ZnO 薄膜の膜厚増加に対する抵抗率の漸次低下は、微細構造変化による移動度の増加によると考えることができる。

最後に、GaAs 等のワイドギャップ半導体材料を用いたソーラーセルは 300~400nm の紫外線領域においても光感度があり、太陽光エネルギーを有効に利用するためには ZnO 薄膜をより薄くしなければならない。しかしながら、今回の結果では、膜厚を 60nm 程度にすれば 30%~80% の透過率は期待できるが、抵抗率は 0.2Ωcm 程度であり、抵抗率が高過ぎ実用的でない。抵抗率の結果において、グラフ中に示された理想曲線の表面・界面層/均一層の 2 層モデルのような 2 段階変化における交点をより低膜厚側にシフトさせる必要がある。

謝辞

X 線回折は大同大学の X 線回折装置 (理学電機社製 ATX-G) を使用させていただきましたことに感謝します。さらに X 線回折データに関して多くのご指導を頂きました同大学教授・神保睦子 氏に深く感謝します。

参考文献

- 1) A. Okamoto et al.: Appl. Phys. Lett. 72 2466 (1998)
- 2) K. Sakurai et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 39 L1146 (2000)
- 3) K. Matsubara et al.: Thin Solid Films 422 (2002) 176-179
- 4) Dengyuan Song et al.: Thin Solid Films 422 (2002) 180-185
- 5) 清水秀己, 矢田真士: 愛知教育大学研究報告, 芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編, 2013, 62, p. 59-65
- 6) 清水秀己, 粟生裕輝: 愛知教育大学研究報告, 芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編, 2014, 63, p. 33-41
- 7) 清水秀己, 久野慶太: 愛知教育大学研究報告, 芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編, 2015, 64, p. 45-50

- 8) Choo-Ho Lee, Do-Woo Kim : Thin Solid Films 546 (2013) 38-41
- 9) Z.B. Fang et al.: Applied Surface Science 241 (2005) 303-308
- 10) Wei Zheng et al.: Applied Surface Science 253 (2006) 2765-2769

(平成 2016 年 9 月 23 日受理)