

高周波マグネトロンスパッタリングにより室温で堆積したAZO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 AZO Thin Films Deposited at Room Temperature 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¹⁻⁵⁾。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において、逆スパッタリングによる基板損傷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⁶⁾。

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ニ化し、基板界面層の損傷のない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⁷⁾ならびにスパッタリングガス圧力依存性⁸⁾についてそれぞれ検討した。その結果、通常の高周波スパッタリング装置をマグネトロニ化したことにより、高エネルギー粒子による基板表面ならびに成長表面の損傷を効果的に抑制できた。その結果、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薄膜の成長が明らかにされた。

しかしながら、AlをドーピングしたZnO薄膜（以下AZO薄膜と称する）を透明導電性薄膜として焦点を絞って厳密に調べた場合、電氣的・光学的諸特性の膜厚依存性が重要になる⁹⁾。特に光透過率と抵抗率の膜厚依存性は、ソーラーセルの透明電極等のデバイス設計にとって重要な要因である。

通常、高周波スパッタリングによる薄膜作製において、その作製条件（高周波投入電力、スパッタリング

時ガス圧力、スパッタリングガス種、基板温度等）は作製薄膜の諸特性に大きく影響する。特に、高周波投入電力とスパッタリング時ガス圧力は、堆積速度に大きく影響する。それらの作製条件を変化して、作製薄膜の電氣的・光学的特性を評価するためには、作製膜厚を統一してその特性を調べる必要がある。また、薄膜の諸特性は界面・表面の影響を著しく受けるため、薄膜の特性に対して厳密な評価を行うためには、膜厚依存性を調べておく必要がある。

基板温度300°Cに設定し、高周波マグネトロンスパッタリングにより堆積したAZO薄膜の結晶構造・電氣的・光学的特性の膜厚依存性を検討した結果を前回報告した¹⁰⁾。スパッタリングによるZnO薄膜作製において、その結晶性が良好であると考えられる基板温度300°Cで作製したAZO薄膜は、抵抗率が50nmで数 Ωcm から500nmで $10^2\Omega\text{cm}$ オーダーで漸次変化した。期待した膜厚に対する導電率の変化でなく、かつ比較的厚い膜厚でも抵抗率は高い値であった。この抵抗率が比較的高い値であった要因は、基板温度が高いことにより、Alのドーピングが有効に働いていないと推測した。

そこで、基板温度を室温に設定し、高周波マグネトロンスパッタリングにより堆積したAZO薄膜の結晶構造・電氣的・光学的特性の膜厚依存性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AZO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⁷⁾。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、基板温度を室温 (RT: Room Temperature)、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15分、30分、60分、120分、180分、360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AZO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AZO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⁸⁾。

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、基板温度を室温、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2.34nmである。比較のために基板温度300°Cにおけるスパッタリング時間 (分) を変化した時の堆積膜厚 (nm) の変化を図中に示した。堆積速度は1分当たり2.67nmで、室温で堆積した堆積速度の値より若干大きい、基板温度の変化による堆積速度の差は概ねないと見なすことができる。

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室温で堆積させたAZO薄膜の膜厚の変化に対するAZO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。電気抵抗率は膜厚200nmまで膜厚の増加とともに10⁴Ωcmオーダーから10⁻⁴Ωcmオーダーまで急峻に低下し、そ

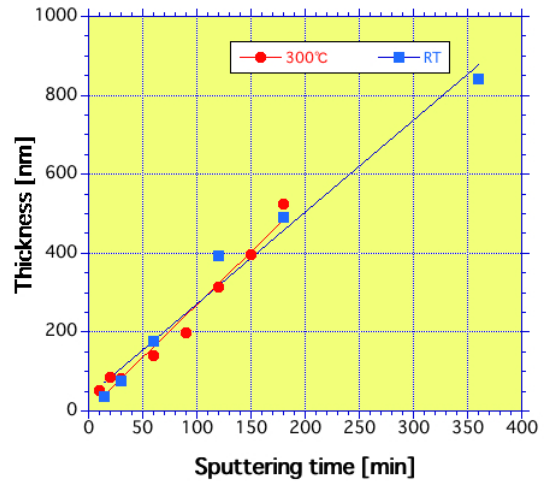


Fig. 1 Changes of film thickness of the films deposited on glass substrate as a function of sputtering time. Blue square marker and Red round marker show the film deposited at room temperature and 300°C respectively.

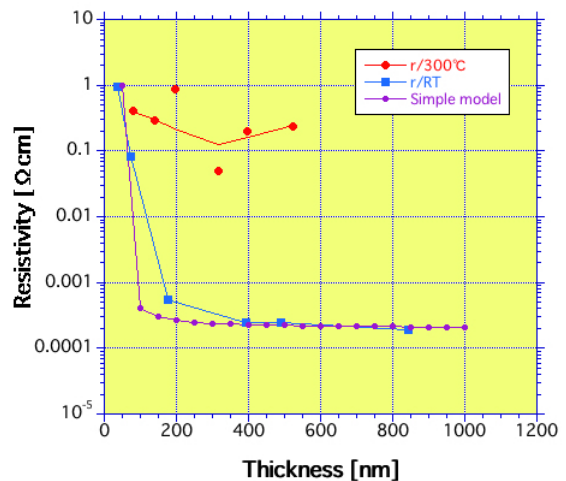


Fig. 2 Changes of resistivity of the films deposited on glass substrate as a function of the film thickness. Blue square marker and Red round marker show the film deposited at room temperature and 300°C respectively. Purple round markers show the films assumed by the simple model.

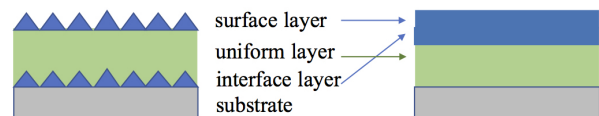


Fig. 3 Simple model of thin films constructed in two layers.

れ以上の膜厚で $2\sim 3 \times 10^{17} \Omega\text{cm}$ のほぼ一定の値になる。比較のために基板温度 300°C で堆積したAZO薄膜の膜厚に対する抵抗率の変化を図中に示す。抵抗率が 50nm で数 Ωcm から 500nm で $10^2 \Omega\text{cm}$ オーダーで漸次変化している。

図中に示された紫色の線はFig. 3に示すようなSimple modelにより計算した値をプロットしたものである。基板上に成長した薄膜は、基板と薄膜の間の界面層、次に均一層、その上に表面層の3層があると仮定することができる。さらに、単純にするために、界面層と表面層を一体として、均一層と界面層（界面・表面層）の2層構造とした。図中に示されたSimple modelは、界面層の厚さを 50nm 、抵抗率を $1\Omega\text{cm}$ 、均一層の抵抗率を $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ と仮定し、薄膜全体の膜厚を変数としてプロットしたものである。この単純な2層モデルにより、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室温で堆積させたAZO薄膜の膜厚の変化に対するAZO薄膜の抵抗率の変化を概ね示すことができた。これらから、膜厚が $100\sim 200\text{nm}$ 以下のAZO薄膜は、表面・界面の影響を受けているため、薄膜固有の抵抗率とするのは危険である。一方、それ以上の膜厚を持つAZO薄膜は、表面・界面の影響が無視でき、薄膜固有の抵抗率として見なすことができる。

3-3 キャリア密度と移動度

高周波マグネトロンスパッタリングによるガラス基板上に室温で堆積させたAZO薄膜の膜厚の変化に対するAZO薄膜のキャリア濃度の変化をFig. 4に示す。

キャリア濃度は膜厚 200nm 以上で、 $3\sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ のほぼ一定の値を示している。透明導電性薄膜としての透明性を維持するキャリア濃度の限界が $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であるとする、このキャリア濃度は比較的高濃度であると考えられる。比較のために基板温度 300°C で堆積したAZO薄膜の膜厚に対するキャリア濃度の変化を図中に示す。キャリア濃度は $2 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ で、室温で堆積したAZO薄膜よりと $2\sim 3$ 桁程度低い値である。基板温度 300°C で堆積されたAZO薄膜は有効にドーピングされていないことが示唆される。それに対して、室温で堆積されたAZO薄膜は有効にかつ均一にドーピングされていることを示す。

高周波マグネトロンスパッタリングによるガラス基板上に室温で堆積させたAZO薄膜の膜厚の変化に対するAZO薄膜の移動度の変化をFig. 5に示す。移動度は膜厚 200nm 以上で、 $20\sim 60 \text{cm}^2/\text{Vs}$ と緩く変化している。比較のために基板温度 300°C で堆積したAZO薄膜の膜厚に対する移動度の変化を図中に示す。膜厚 200nm 付近で移動度 $30 \text{cm}^2/\text{Vs}$ の値を示し、室温で堆積したAZO薄膜の移動度と同程度と見ることができる。

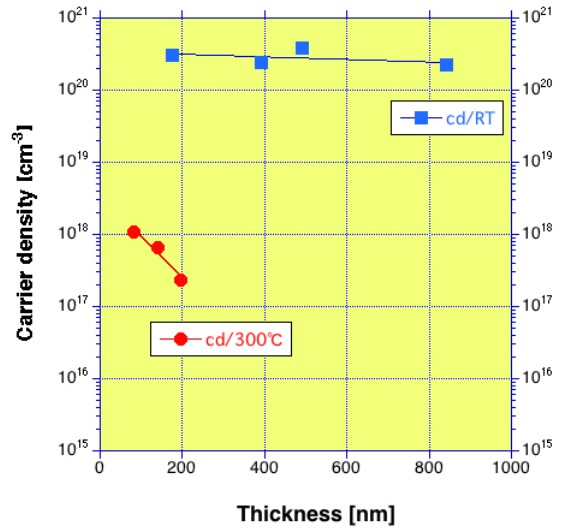


Fig. 4 Changes of carrier density of the films deposited on glass substrate as a function of the film thickness. Blue square marker and Red round marker show the film deposited at room temperature and 300°C respectively.

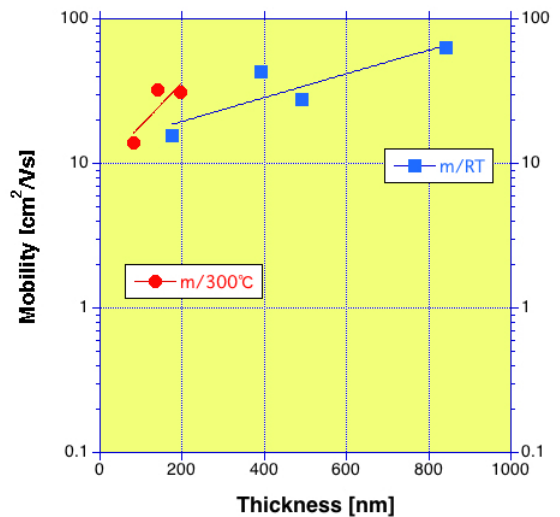


Fig. 5 Changes of mobility of the films deposited on glass substrate as a function of the film thickness. Blue square marker and Red round marker show the film deposited at room temperature and 300°C respectively.

3-4 透過特性より求めた光学的バンドギャップ

高周波マグネトロンスパッタリングにより室温でガラス基板上に成長させたAZO薄膜の膜厚の変化に対する透過特性を測定した。可視光領域 ($400\sim 700\text{nm}$) では、どの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。

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

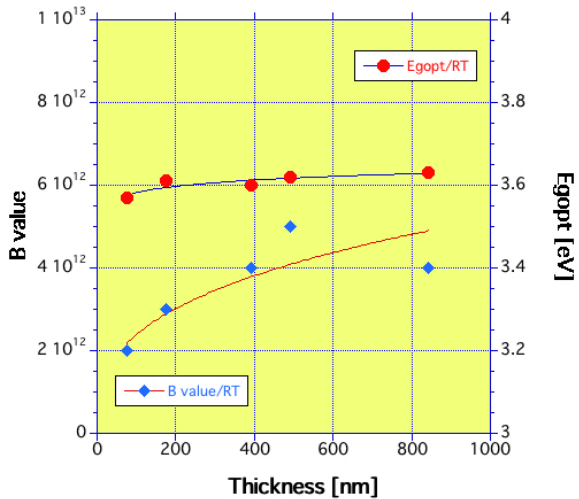


Fig. 6 Changes of optical band gap (E_g) and B value of the films deposited on glass substrate as a function of the film thickness. Red round marker and Blue square marker show optical band gap (E_g) and B value of the films deposited at room temperature respectively.

学的バンドギャップ (E_g) と傾き B 値を求めた結果を Fig. 6 に示す。光学的バンドギャップ (E_g) は膜厚に対してほとんど変化なく、 $E_g=3.6\text{eV}$ とバルク試料 ($E_g=3.37\text{eV}$) 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⁸⁾。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、膜厚 200nm 以下では膜厚の増加とともに徐々に高くなり、200nm 以上ではほぼ一定になっている。すなわち、200nm 以下の膜厚の AZO 薄膜は界面層・表面層の影響を受け移動度の低下を示唆している。

3-5 X線回折 (XRD)

高周波マグネトロンスパッタリングにより室温でガラス基板上に成長させた AZO 薄膜の膜厚の変化に対する XRD スペクトルを測定した。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 AZO 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、膜厚の変化に対する ZnO (002) 回折ピークの半値幅 (FWHM)、並びにピークの回折角の変化を Fig. 7 と Fig. 8 にそれぞれ示す。

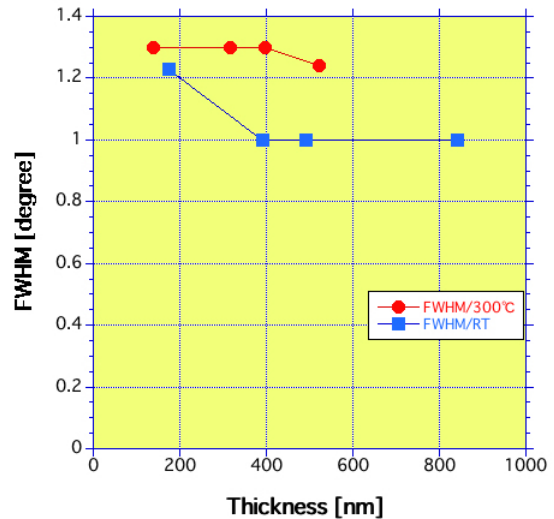


Fig. 7 Changes of the Full Width at Half Maximum (FWHM) at the peak originated from ZnO (002) crystal face as a function of the film thickness. Blue square marker and Red round marker show the film deposited at room temperature and 300°C respectively.

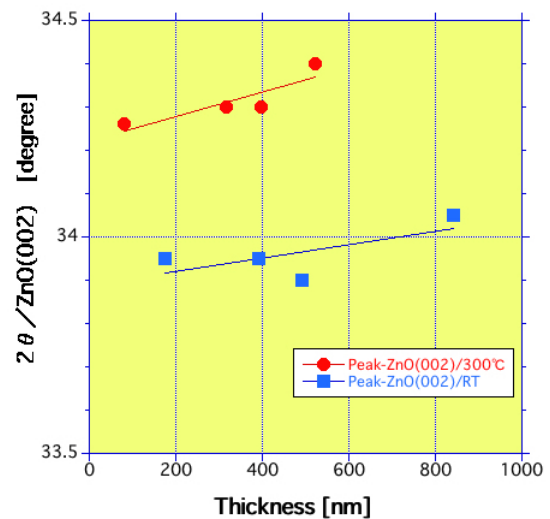


Fig. 8 Changes of the diffraction angle at the peak originated from ZnO (002) crystal face as a function of the film thickness. Blue square marker and Red round marker show the film deposited at room temperature and 300°C respectively.

膜厚の変化に対するピークの半値幅 (FWHM) の変化は膜厚 200nm 以下で少し大きい値 ($\text{FWHM}=1.21^\circ$) を示したが、膜厚 200nm 以上ではほとんど変化なく FWHM は 1.0° 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ないことを示している。比較のために基板温度 300°C で堆積した AZO 薄膜の膜厚に対する半値幅 (FWHM) の変化を図中に示す。

また、膜厚の変化に対する ZnO (002) 回折ピークの回折角は、膜厚の増加とともに 33.95° から 34.05° に緩く変化する。ZnO 粉末試料の ZnO (002) 回折ピーク角 (34.43°) と比較すると低い角度にシフトしていること

より、大きな延伸歪みを受けていると考えることができる¹¹⁻¹²⁾。しかしながら、膜厚の増加とともにZnO粉末試料のZnO (002) 回折ピーク角 (34.43°) に近づき、ストレスが緩和されると考えられる。比較のために基板温度300°Cで堆積したAZO薄膜の膜厚に対する半値幅 (FWHM) の変化を図中に示す。基板温度300°Cで堆積したAZO薄膜の回折角は膜厚の増加とともに34.26~34.40に少し変化する。すなわち、膜厚の増加とともにZnO粉末試料のZnO (002) 回折ピーク角 (34.43°) に近づき、ストレスが緩和されると考えられる。

4. まとめ

高周波マグネトロンスパッタリングによりAZO透明導電性薄膜の作製を行い、そのAZO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。その中で、ソーラーセル等の透明電極としてのデバイスへの応用を考えた場合、AZO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。そこで、今回、高周波投入電力25W、基板温度を室温、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AZO薄膜を堆積し、そのAZO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AZO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2.34nm/minである。

抵抗率より

- ・電気抵抗率は膜厚200nmまで膜厚の増加とともに $10^4\Omega\text{cm}$ オーダーから $10^4\Omega\text{cm}$ オーダーまで急峻に低下し、それ以上の膜厚で $2\sim 3\times 10^4\Omega\text{cm}$ のほぼ一定の値になる。
- ・表面・基板界面層/均一層の単純な2層モデルで説明できる膜厚-抵抗率特性を示す。

キャリア密度と移動度より

- ・キャリア濃度は、膜厚200nm以上で $3\sim 5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ のほぼ一定の値を示している。
- ・移動度は、膜厚200nm以上で $20\sim 60\text{cm}^2/\text{Vs}$ と緩く変化している。

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。
- ・膜厚に対する光学的バンドギャップ E_g は変化ない。
- ・光学的バンドギャップは $E_g=3.60\text{eV}$ 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、AZO薄膜中にAl-Oが多く含まれることを示唆している。
- ・B値は膜厚200nm以下では膜厚の増加とともに徐々に高くなり、200nm以上ではほぼ一定になっている。
- ・200nm以下の膜厚のAZO薄膜は界面層・表面層の影響を受け移動度の低下を示唆している。

XRDスペクトルより

- ・膜厚の変化に対するZnO (002) ピークの半値幅 (FWHM) の変化は膜厚200nm以下で少し大きい値 (FWHM=1.21°) を示す。
- ・膜厚200nm以上ではZnO (002) ピークのFWHMはほとんど変化なく1.0°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。
- ・膜厚の変化に対するZnO (002) 回折ピークの回折角は、膜厚の増加とともに33.95°から34.05°に緩く変化する。
- ・ZnO粉末試料のZnO (002) 回折ピーク角 (34.43°) と比較より、大きな延伸歪みを受けている。
- ・膜厚の増加とともにZnO粉末試料のZnO (002) 回折ピーク角 (34.43°) に近づき、ストレスが緩和される。

これらのことより、AZO薄膜の膜厚増加に対する抵抗率の変化について言及する。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、 E_g は膜厚の変化に依らず、ほぼ一定の値を示した。このことは、膜中のキャリア濃度が膜厚の変化に依らず一定の値であることを反映している。

一方、直線の傾きB値が膜厚200nm以下では膜厚の増加とともに徐々に高くなり、200nm以上ではほぼ一定になっている。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思われることができる。このことは、200nm以下の膜厚のAZO薄膜は界面層・表面層の影響を受け移動度の低下を示唆している。これらのことより、AZO薄膜の抵抗率の変化は低移動度の界面・表面層と高移動度の均一層の2層モデルで表すことができる。

最後に、高周波マグネトロンスパッタリングにより室温で堆積したAZO薄膜は、300°Cで堆積したAZO薄膜より、低い抵抗率を示し、透明導電性薄膜材料として有望であることが示された。これは、基板温度が高いとAlのドーピングが有効に働かないのに対して、室温では有効に働くことによると考えられる。

AZO膜に関して、基板温度の違いによる結晶構造・微細構造や光学的特性に大きな差は見られないことは、移動度にも大きな差がみられないことを反映している。

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) H. Agura et al.: Thin Solid Films 455 (2003) 263–267
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 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
- 9) Choo-Ho Lee, Do-Woo Kim: Thin Solid Films 546 (2013) 38–41
- 10) 清水秀己、大塚一毅：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、2017、66、p. 69–73
- 11) Z.B. Fang et al.: Applied Surface Science 241 (2005) 303–308
- 12) Wei Zheng et al.: Applied Surface Science 253 (2006) 2765–2769

(平成2017年9月25日受理)