

# 高周波マグネトロンスパッタリングによる ZnO 薄膜作製におけるスパッタリングガス圧力の効果

清水 秀己\* 久野 慶太\*\*

\*技術教育講座

\*\*大学院学生

## Effects of Sputtering Gas Pressure on Formation of Zinc Oxide Films by RF Magnetron Sputtering

Hideki SHIMIZU\* and Keita KUNO\*\*

\*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<sup>1-4)</sup>。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のダメージが成長薄膜に与える影響が重大であることが示唆された<sup>5)</sup>。

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、結晶構造と電気的・光学的特性の基板温度依存性について検討した結果、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気的・光学的特性をもつZnO薄膜が成長したことが示唆された<sup>6)</sup>。

更なるZnO薄膜の膜質向上を目指してスパッタリング外部制御条件として重要と考えられるスパッタリングガス圧力を変化させた場合のZnO薄膜の結晶構造・電気的・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<sup>6)</sup>。純度99.99%の多結晶ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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25-30W、基板温度を300°C、スパッタリング時間を一定条件とし、スパッタリングガス圧力2mTorr、4mTorr、10mTorr、30mTorrと変化させ、Si (111) 基板、とガラス基板上にZnO薄膜を作製した。尚、スパッタリングガス圧力30mTorrに関しては、ZnO薄膜の堆積がほとんど観察されなかった。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 (WAKAIDA SCI. INS. ,PG-2B) 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 (native oxide film) 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。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に示す<sup>7)</sup>。

試料の分析には、透過電子顕微鏡 (TEM: JEM2100)、X線回折装置 (XRD: RIGAKU X-RAY DIFFRACTMETER ATX-G) を使用した。試料の結晶構造の評価は、透過電子顕微鏡 (TEM) 像、制限視野電子線回折 (SAED) 像、XRDスペクトルにより行った。

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、分光光度計を使用し透過測定を行った。

### 3. 実験結果および検討

#### 3-1 透過電子顕微鏡 (TEM) 像

高周波マグネトロンスパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 300°C でスパッタリングガス圧力を 10mTorr, 4mTorr, 2mTorr と変化させて ZnO 薄膜を成長させた試料の断面透過電子顕微鏡 (XTEM) 像を Fig. 1 (a), (b), (c) にそれぞれ示す。

スパッタリングガス圧力 10mTorr に関して、200k 倍の XTEM 像から ZnO の膜厚は凡そ 140nm で、構造は Si (111) 基板表面に凡そ垂直な方向に直径が 40-50nm 程度ある柱状構造になっているが、Si 基板に垂直に奇麗に配向せず、表面層のラフネスも相当激しい凸凹が観察される。一見クラックが入っているようにも見受けられる。制限視野回折 (SAED: Selected Area Electron Diffraction) 像は ZnO 薄膜部分の制限視野回折 (SATED: ZnO) 像と ZnO/Si 界面部分の制限視野回折 (SATED: ZnO/Si) 像を示している。SATED: ZnO 像は ZnO [002] 方向への配向性を示しつつもリングパターンを示している。(SATED: ZnO/Si) 像は同様な ZnO の回折パターンに単結晶 Si 基板のスポットパターンが明確に重畳し、Si 界面はダメージを受けていないことを示唆している。

スパッタリングガス圧力 4mTorr に関して、200k 倍の XTEM 像から ZnO の膜厚は凡そ 120nm で、構造は Si (111) 基板表面に垂直な方向に直径が 40-50nm 程度ある柱状構造で、Si 基板に垂直に配向し、表面層のラフネスは 10mTorr で作製された試料と比べてスムーズである。SATED: ZnO 像は ZnO [002] 方向への配向性を示しスポットパターンを示している。(SATED: ZnO/Si) 像は同様な ZnO の回折パターンに単結晶 Si 基板のスポットパターンが明確に重畳し、Si 界面はダメージを受けていないことを示唆している。

スパッタリングガス圧力 2mTorr に関して、200k 倍の XTEM 像から ZnO の膜厚は凡そ 220nm で、構造は Si (111) 基板表面に垂直な方向に直径が 50-60nm 程度ある柱状構造で、Si 基板に垂直に配向し、表面層のラフネスは 4mTorr で作製された試料と比べて平坦である。SATED: ZnO 像は ZnO [002] 方向への配向性を示しスポットパターンを示している。(SATED: ZnO/Si) 像は同様な ZnO の回折パターンに単結晶 Si 基板のスポットパターンが明確に重畳し、Si 界面はダメージを受けていないことを示唆している。

これらのことより、マグネトロン化により基板界面におけるアモルファス層の形成は抑制されているが、スパッタリングガス圧力が増加すると配向性が悪くな

り表面が荒く、ZnO 薄膜も薄くなっていくことが確認された。結晶粒の大きさはスパッタリングガス圧力に依存せずほぼ同程度であることも確認された。

#### 3-2 X線回折 (XRD)

高周波マグネトロンスパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 300°C でスパッタリングガス圧力を 2mTorr, 4mTorr, 10mTorr と変化させて ZnO 薄膜を成長させた試料の XRD スペクトルを Fig. 2 に示す。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る。その他は観察されず、この XRD スペクトルからは全て [002] 軸に配向した (C 軸配向) ZnO 薄膜であると言える。高周波マグネトロンスパッタリングにより Si (111) 基板上にスパッタリングガス圧力を 2mTorr, 4mTorr, 10mTorr で作製した全ての XRD スペクトルはピーク強度の違いはあっても同様なスペクトルを示した。ZnO (002) 回折ピーク付近を拡大した図を Fig. 3 に示す。スパッタリングガス圧力の違いによって ZnO (002) 回折ピーク角のシフトが明らかに見て取れる。また、ピーク強度だけでは結晶性の評価はできないため、ZnO (002) ピークの半値幅 (FWHM) を求めた結果とピークシフトを示した結果をまとめて Fig. 4 に示す。通常の高周波スパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 300°C、スパッタリングガス圧力 4mTorr で ZnO 薄膜を成長させた試料の FWHM が 0.57° であるのに対して、高周波マグネトロンスパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 300°C でスパッタリングガス圧力を 2mTorr, 4mTorr, 10mTorr で ZnO 薄膜を成長させた試料の FWHM は 0.31° ~ 0.35° で、通常の高周波スパッタリングより FWHM は 0.2° 以上も小さくなり、結晶性の大きな向上を示している。また、スパッタリングガス圧力による FWHM の大幅な有意差は見られない。一方、ZnO (002) 回折ピーク角シフトに関しては、高周波マグネトロンスパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 300°C でスパッタリングガス圧力を 2mTorr, 4mTorr, 10mTorr で ZnO 薄膜を成長させた試料の ZnO (002) ピーク角は、スパッタリングガス圧力とともに高い値にシフトしていく。スパッタリングガス圧力 10mTorr で成長した膜は、図中の矢印で示すストレスフリーである ZnO 粉末試料 (34.43°) を超した値になる。通常このストレスフリーである回折角より低角側では伸張歪みを受け、逆に高角側では圧縮歪みを受けている。なお、通常の高周波スパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 300°C、スパッタリングガス圧力 4mTorr で ZnO 薄膜を成長させた試料の ZnO (002) ピーク角は 34.47° で大きな圧縮歪みを受けている。

これらのことより、マグネトロン化により回折ピークの FWHM が狭くなり、結晶成長中の高エネルギー粒子によるダメージが減少し結晶性が向上しているこ

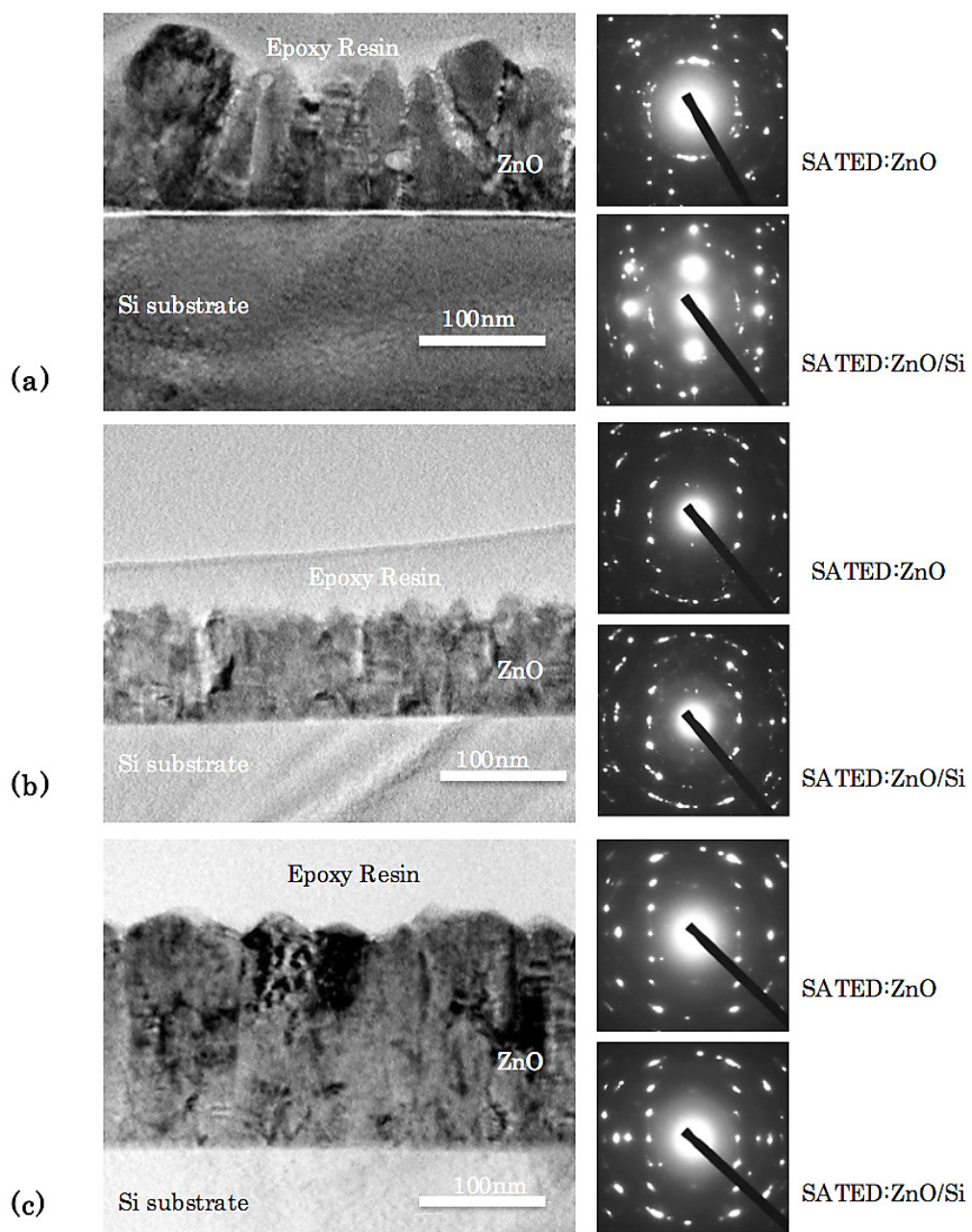


Fig. 1 XTEM image (x200k) and SAED pattern of ZnO films grown on Si(111) at different sputtering gas pressure (a) 10mTorr, (b) 4mTorr, (c) 2mTorr by an RF magnetron sputtering system.

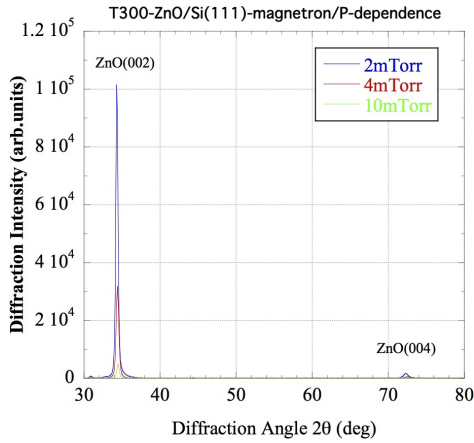


Fig. 2 XRD spectra of ZnO films grown on Si(111) at different sputtering gas pressure by an RF magnetron sputtering system.

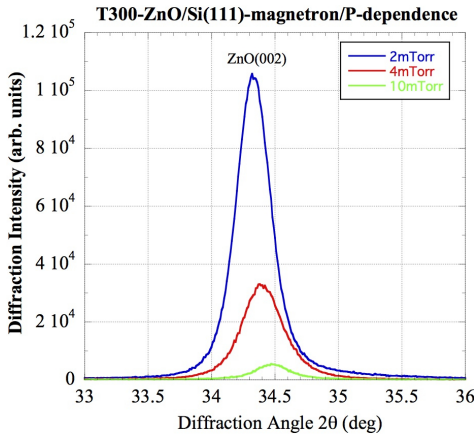


Fig. 3 Enlargement in Fig. 2 that the XRD spectra of ZnO films grown on Si(111) at different sputtering gas pressure by an RF magnetron sputtering system.

と、さらにスパッタリングガス圧力による結晶粒径に有意差がなく、スパッタリングガス圧力の増加とともにZnO (002) ピーク角が高角にシフトし、伸張歪みから圧縮歪みに移行することより、7mTorr付近でストレスフリーなZnO薄膜が成長することが示唆される<sup>8-9)</sup>。

### 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ガス圧力の変化に対する光の波長300nm～900nmにおける透過特性をFig. 5に示す。可視光領域(400～700nm)では、どの基板温度の場合も透過率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。次に、この透過特性より吸収係数 $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>)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. 6に示す。図中の矢印はバルク試

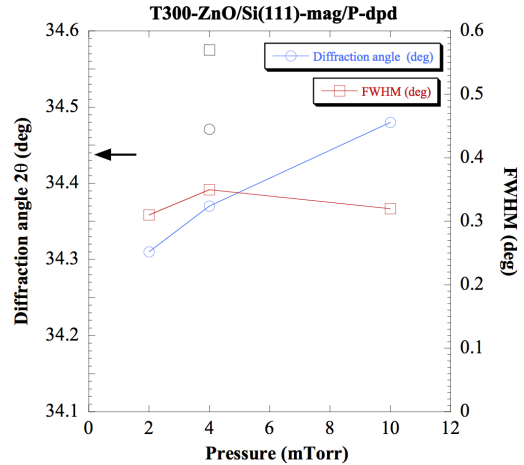


Fig. 4 Changes of FWHM values and diffraction peak angles for X-ray diffraction peak originated from ZnO (002) plane of ZnO films grown on Si(111) as a function of different sputtering gas pressure by an RF magnetron sputtering system. Arrow and black circle in figure indicate diffraction angle of stress-free ZnO sample and ZnO film grown on Si(111) by an usual RF sputtering system. Black square in figure indicates FWHM value of ZnO film grown on Si(111) by an usual RF sputtering system.

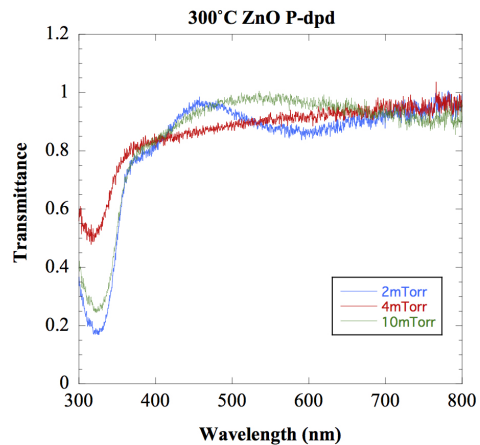


Fig. 5 Optical transmittance spectra of ZnO films grown on Si(111) at different sputtering gas pressure by an RF magnetron sputtering system.

料に対するバンドギャップ ( $E_g=3.37\text{eV}$ ) を示す。スパッタリング圧力4mTorrに関してはバルク試料の $E_g$ に近い値をとる。スパッタリングガス圧力4mTorrでの値を除けば、バルク試料の $E_g$ より高い値を示す。ZnOの表面層ならびに結晶粒界にAl-Oが多く含まれると仮定すると、スパッタリングガス圧力10mTorrで成長したZnO薄膜の $E_g$ が高い値を示すのは理解できることであるが、スパッタリングガス圧力2mTorrで成長したZnO薄膜の $E_g$ が高い値を示すことは理解に苦しむところである。

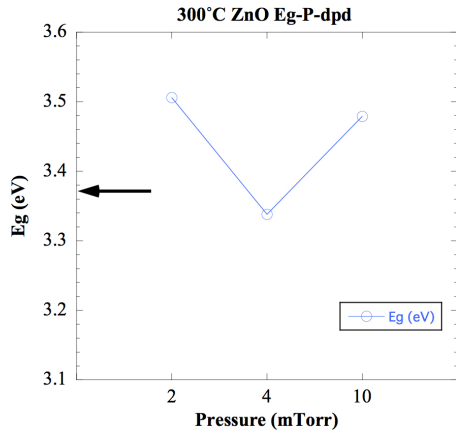


Fig. 6 Changes of an optical band gap of ZnO films grown on Si(111) at different sputtering gas pressure by an RF magnetron sputtering system. Arrow and in figure indicate a band gap energy of ZnO bulk sample.

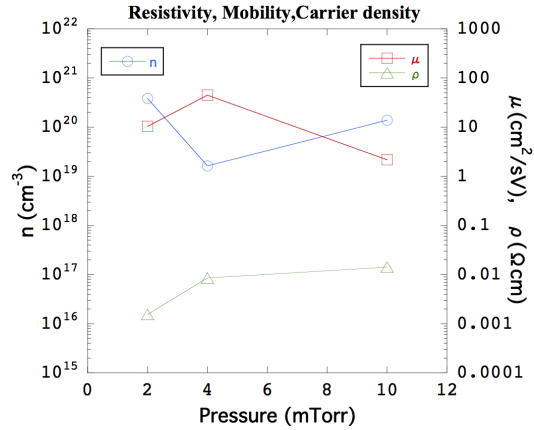


Fig. 7 Changes of electrical properties (resistivity, carrier density, and hole mobility) of ZnO films grown on Si(111) as a function of sputtering gas pressure by an RF magnetron sputtering system.

### 3-4 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薄膜のスパッタリングガス圧力の変化に対する膜の電気的特性の変化として、電気抵抗率並びにキャリア濃度、ホール移動度を van der Pauw 法で測定した結果を Fig. 7 に示す。スパッタリングガス圧力が 10mTorr から 2mTorr に低下することにより電気抵抗率は  $10^2$  オーダから  $10^3$  に低下する。キャリア濃度は 4mTorr で若干減少するが、移動度は 2 桁台を示し、結晶性の改善が示唆される。マグネトロンスパッタリングの高エネルギー粒子抑制による成長表面ダメージの減少を反映していると示唆される。

スパッタリングガス圧力の変化に対する ZnO 薄膜の移動度が ZnO 膜の内部歪みに依存していると仮定するとスパッタリングガス圧力 10mTorr で成長した ZnO は圧縮歪みを受けており、移動度の大きな低下を説明可能である。また、スパッタリングガス圧力 2mTorr で成長した ZnO は大きな伸張歪みを受けており、移動度の低下は理解できる。一方、スパッタリングガス圧力 4mTorr で成長した ZnO は伸張歪みを受けているが、比較的小さく移動度の低下は少ないと考えることができる。ストレスフリーであると予想されるスパッタリングガス圧力 7mTorr で成長した ZnO はさらなる高移動度が期待できると考えられる。

## 4 まとめ

通常の高周波スパッタリングは、高エネルギー粒子による基板表面ならびに成長表面にダメージを与え、基板と薄膜界面にアモルファス層を形成し、成長薄膜内に多くの欠陥を含むため、高移動度の ZnO 薄膜を得ることが困難であった。そこで、通常の高周波スパ

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 薄膜成長を目指し、結晶構造と電氣的・光学的特性の更なる ZnO 薄膜の膜質向上を目指してスパッタリング外部制御条件として重要と考えられるスパッタリングガス圧力を変化させた場合の 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、以下の知見を得た。

TEM 像観察より、

- ・ どのスパッタリングガス圧力においても、C 軸配向をし、基板表面に垂直に柱状構造を示す。
- ・ どのスパッタリングガス圧力においても、ZnO 薄膜と基板との界面に顕著なアモルファス層は存在しない。
- ・ Si 基板もダメージを受けていない。
- ・ スパッタリングガス圧力が増加すると配向性が悪くなり表面が荒くなる。
- ・ 結晶粒の大きさはスパッタリングガス圧力に依存せずほぼ同程度である。

XRD スペクトルより

- ・ どのスパッタリングガス圧力においても C 軸配向を示す。
- ・ ZnO (002) 回折ピークの半値幅はスパッタリングガス圧力の違いによる有意差がない。
- ・ スパッタリングガス圧力の増加とともに ZnO (002) 回折ピーク角が高角にシフトし、伸張歪みから圧縮歪みに移行する。

透過特性

- ・ どの基板温度においても可視光領域では 80% 以上の高透過率を示す。
- ・ スパッタリング圧力 4mTorr に関してはバルク試料の Eg に近い値をとる。
- ・ スパッタリングガス圧力 4mTorr での値を除け

ば、バルク試料のEgより高い値を示す。

抵抗率

- ・ スパッタリングガス圧力の低下とともに低下する。
- ・ キャリア濃度は4mTorrで若干減少するが、移動度は2桁台を示し、結晶性の改善が示唆される。

これらのことより、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、かつ、スパッタリングガス圧力を適正な条件にすることによりストレスフリーなZnO薄膜が成長することが示唆された。また、低スパッタリングガス圧力での成長はキャリア濃度を増加でき、低抵抗率が期待できるが、as-grown ZnO膜は高伸張歪みが残留しており、熱処理により歪みを開放すると移動度の増加も期待でき、更なる低抵抗率が達成できると考えられる。

最後に、圧力をピラニーゲージでモニターしており低圧力側での許容誤差も大きく更なるデータの集積が必要と思われ、今後の課題としたい。

## 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, 徳重雄紀: 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, 2010, 59, p. 55–61.
- 8) Z.B. Fang et al.: Applied Surface Science 241 (2005) 303–308
- 9) Wei Zheng et al. : Applied Surface Science 253 (2006) 2765–2769

(平成2014年9月22日受理)