

高周波マグネトロンスパッタリングによる ZnO 薄膜の作製における基板温度の効果

清水 秀己* 栗生 裕輝**

*技術教育講座

**岡崎市立岩津中学校

Effects of Substrate Temperature on Formation of Zinc Oxide Films by RF Magnetron Sputtering

Hideki SHIMIZU* and Yuki AO**

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

**Okazaki City Iwazu Junior High School, Aichi University of Education, Okazaki 444-2145, Japan

1. はじめに

近年の環境・エネルギー・エコロジーの推進から、ZnOは透明導電薄膜ならびにワイドギャップ半導体として青色から紫外域の光電子デバイス材料(透明電極, 窓用太陽電池, 大面積発光素子など)として重要な材料であり, 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, 多くのデータを蓄積してきた. 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⁵⁾. 過去, アモルファルシリコン太陽電池を目指して水素化アモルファルシリコンを高周波スパッタリングで作製していた結果より, マグネトロン化することによりダングリングボンドの少ない光導電率が高いアモルファスシリコンを得ることができた⁶⁾. これを手掛かりに, 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をFig. 1に示すような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Fig. 2に示すように配置し, 高周

波マグネトロンスパッタリング装置にした. Fig. 3にターゲット中心からの距離に対するターゲット面に平行な横方向磁場の強さの変化をFig. 3に示す. 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25-30W, スパッタリングガス圧力4mTorr, スパッタリング時間1時間を一定条件とし, 基板温度を100°C, 200°C, 300°Cと変化させ, Si(111)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.

詳しい実験手順及び実験方法は以下の通りである.

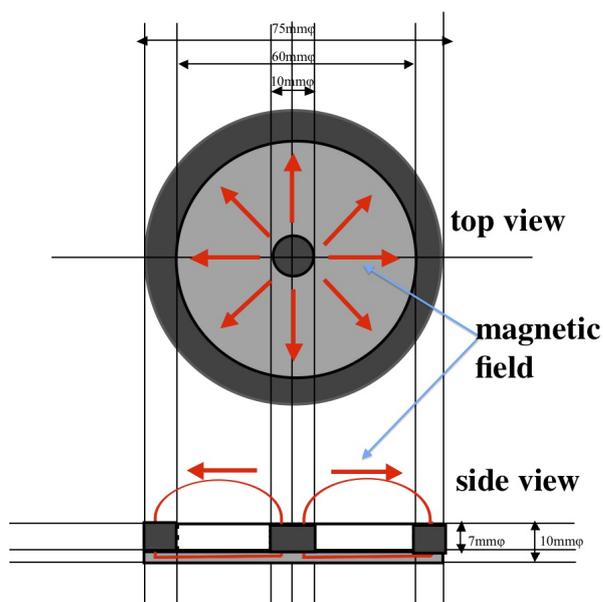
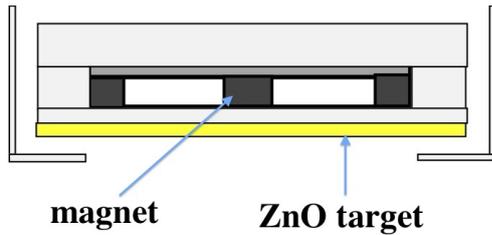


Fig. 1 A magnetic circuit for the magnetron sputtering system.



Substrate

Fig. 2 An illustration of the magnetron sputtering system.

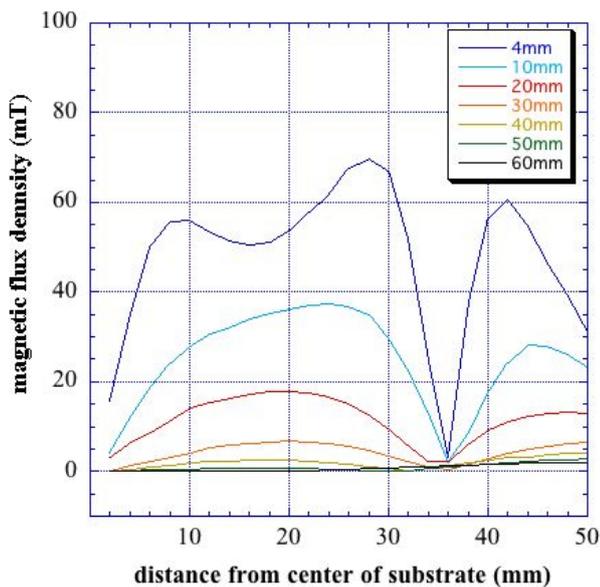


Fig. 3 Changes of a magnetic flux density as function of distances from the center of the target.

Si (111) 基板とガラス基板を、超音波洗浄器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⁷⁾。

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

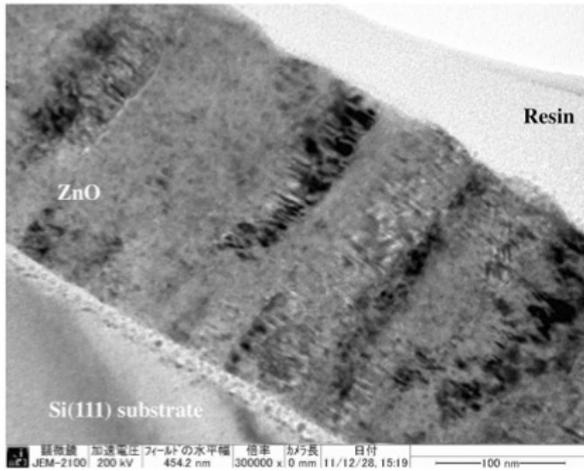
3-1 透過電子顕微鏡 (TEM) 像

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 で ZnO 薄膜を成長させた試料の断面を透過電子顕微鏡で観察した断面透過電子顕微鏡 (XTEM) 像を Fig. 4 に示す。300k 倍の XTEM 像から ZnO の膜厚は凡そ 250nm で、構造は Si (111) 基板表面に垂直な方向に直径が 50nm 以上ある柱状構造になっていることがよくわかる。制限視野回折 (SAED: Selected Area Electron Diffraction) 像から ZnO [002] 方向に強く配向していることがわかる。1500k 倍の高分解能断面透過電子顕微鏡 (HRXTEM) 像から Si と ZnO との界面に幅 10nm ~ 20nm 程度のアモルファス層が観察される。スパッタリングの初期段階に Si 基板表面が高エネルギー粒子によりダメージを受け、形成されたアモルファス Si 層と考えることができる。これから、通常の高周波スパッタリングによる薄膜成長においては、薄膜成長表面が常に高エネルギー粒子に曝され、大きなダメージを受け多くの欠陥が薄膜内に存在することが示唆される。

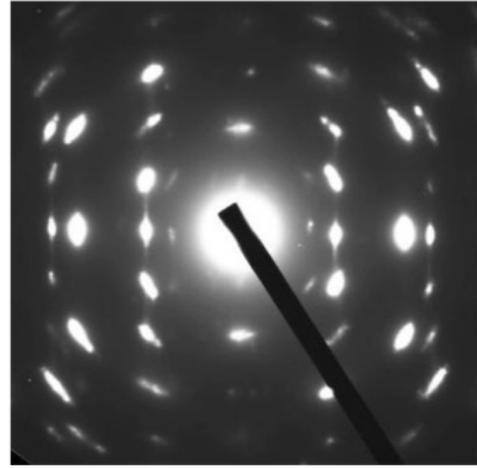
高周波マグネトロンスパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 100°C で ZnO 薄膜を成長させた試料の XTEM 像を Fig. 5 に示す。300k 倍の XTEM 像から ZnO の膜厚は凡そ 150nm で、構造は Si (111) 基板表面に凡そ垂直な方向に直径が 40-50nm 程度ある柱状構造になっているが、Fig. 4 の XTEM 像ほど明確ではない。SAED 像から ZnO [002] 方向への配向性を示しつつ、回折スポットが拡散している。1500k 倍の HRXTEM 像から Si と ZnO との界面には、明確なアモルファス層はみられない。ZnO 領域では、ZnO (002) 面に対応する格子像が部分的に観察されるが、その方向は一定せず、多結晶であることを示している。

高周波マグネトロンスパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 200°C で ZnO 薄膜を成長させた試料の XTEM 像を Fig. 6 に示す。300k 倍の XTEM 像から ZnO の膜厚は凡そ 110nm 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。SAED 像から ZnO [002] 方向への配向性を示しつつ、回折スポットが拡散しているが、基板温度 100°C で成長した ZnO 薄膜より強く配向性を示している。1500k 倍の HRXTEM 像から Si と ZnO との界面に幅 2-3nm 程度のアモルファス層が観察される。ZnO 領域では、ZnO (002) 面に対応する格子像が部分的に観察され、その方向は Si (111) 基板に平行に揃うようになっていると思われる。

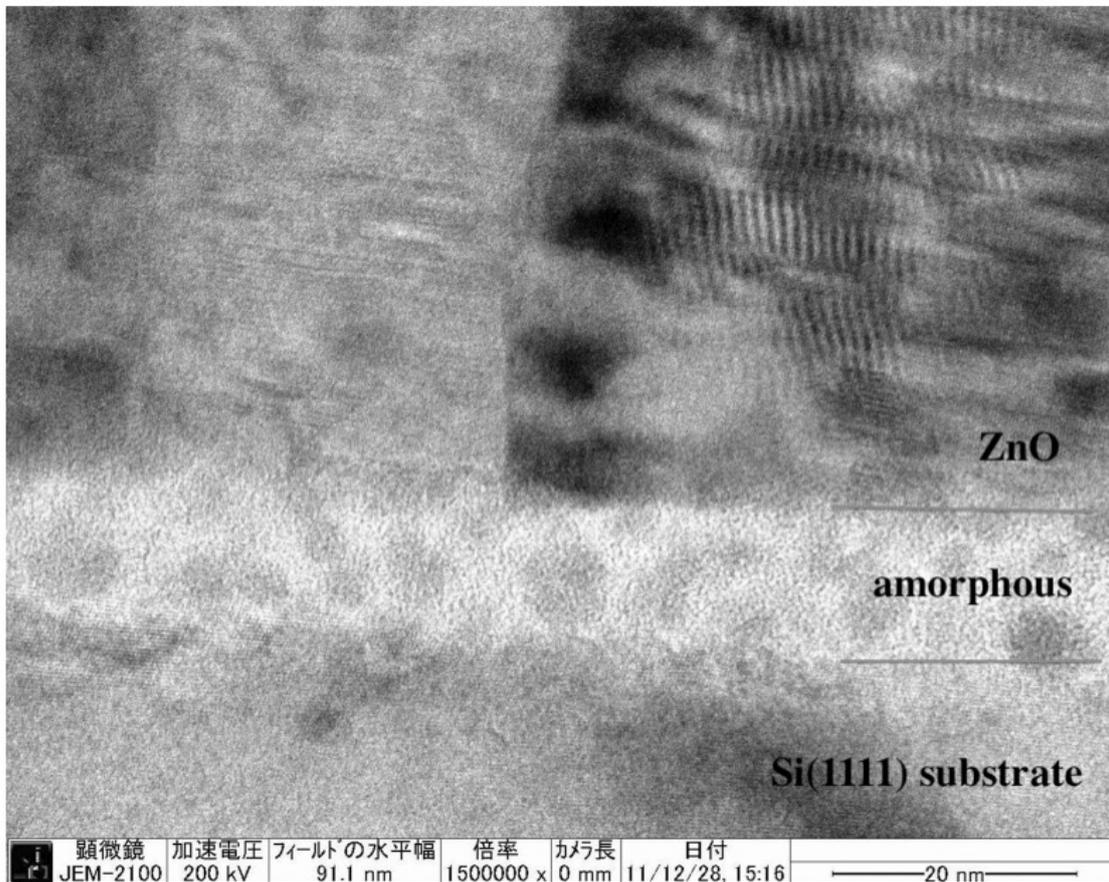
高周波マグネトロンスパッタリングにより Si (111) 基板上に基板温度 300°C で ZnO 薄膜を成長させた試料の XTEM 像を Fig. 7 に示す。300k 倍の XTEM 像から ZnO の膜厚は凡そ 100nm で、構造は Si (111) 基板表



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 (a) XTEM image ($\times 300k$), (b) SAED pattern on the SiC film, and (c) HRXTEM image ($\times 1500k$) of ZnO films grown on Si(111) at the substrate temperature of 300°C by normal RF sputtering system.

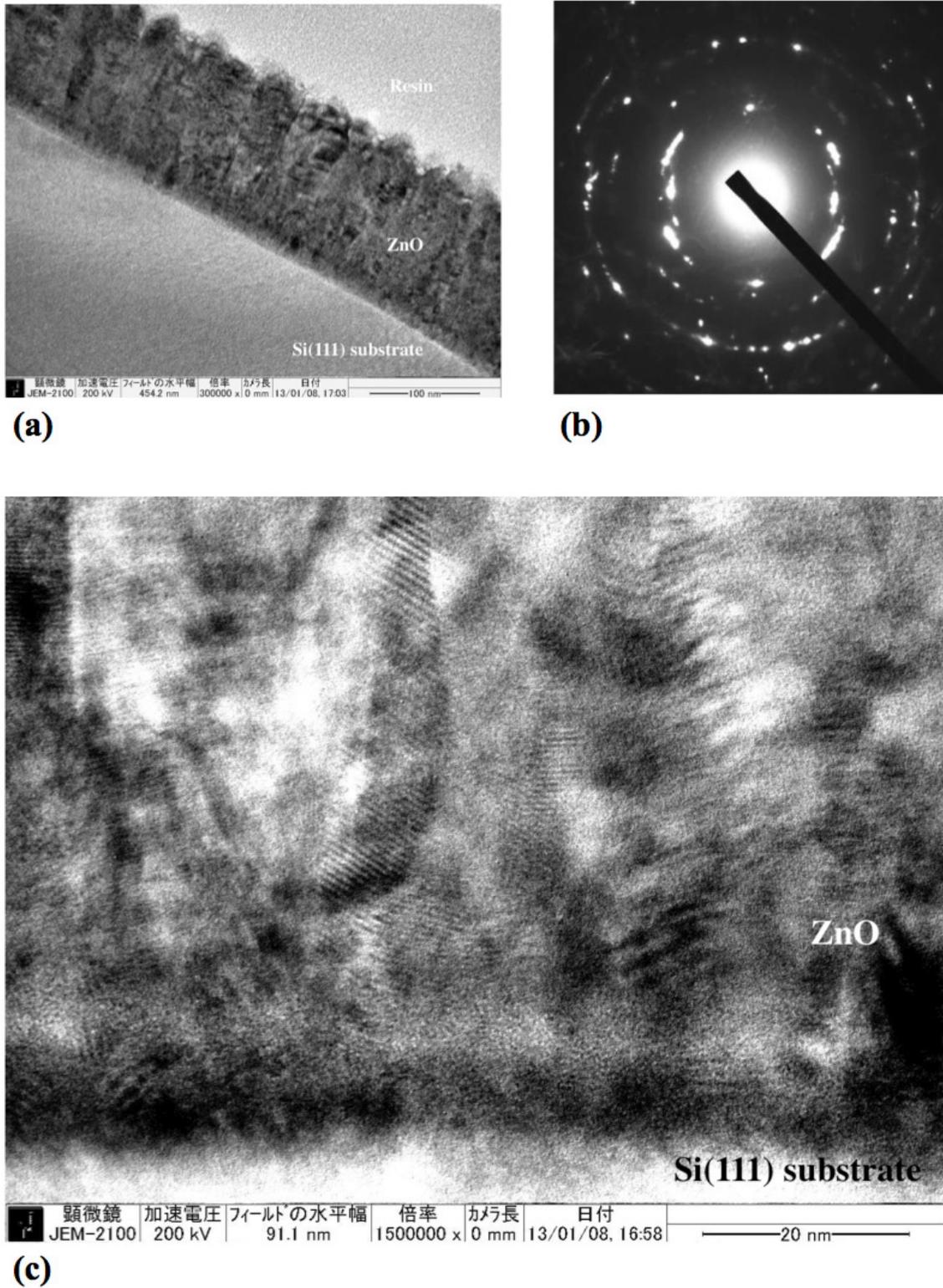


Fig. 5 (a) XTEM image ($\times 300k$), (b) SAED pattern on the SiC film, and (c) HRXTEM image ($\times 1500k$) of ZnO films grown on Si(111) at the substrate temperature of 100°C by an RF magnetron sputtering system.

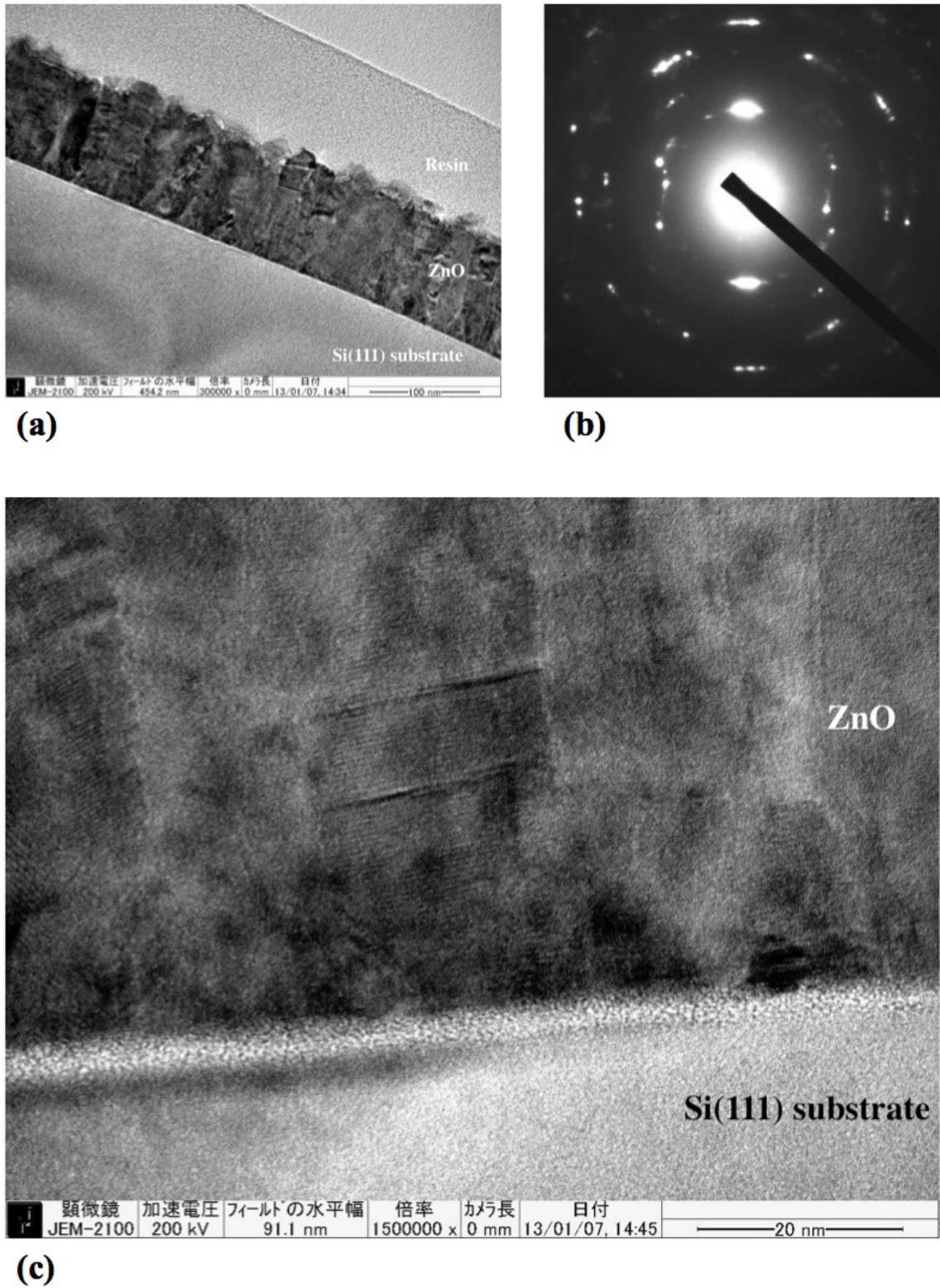


Fig. 6 (a) XTEM image ($\times 300k$), (b) SAED pattern on the SiC film, and (c) HRXTEM image ($\times 1500k$) of ZnO films grown on Si(111) at the substrate temperature of 200°C by an RF magnetron sputtering system.

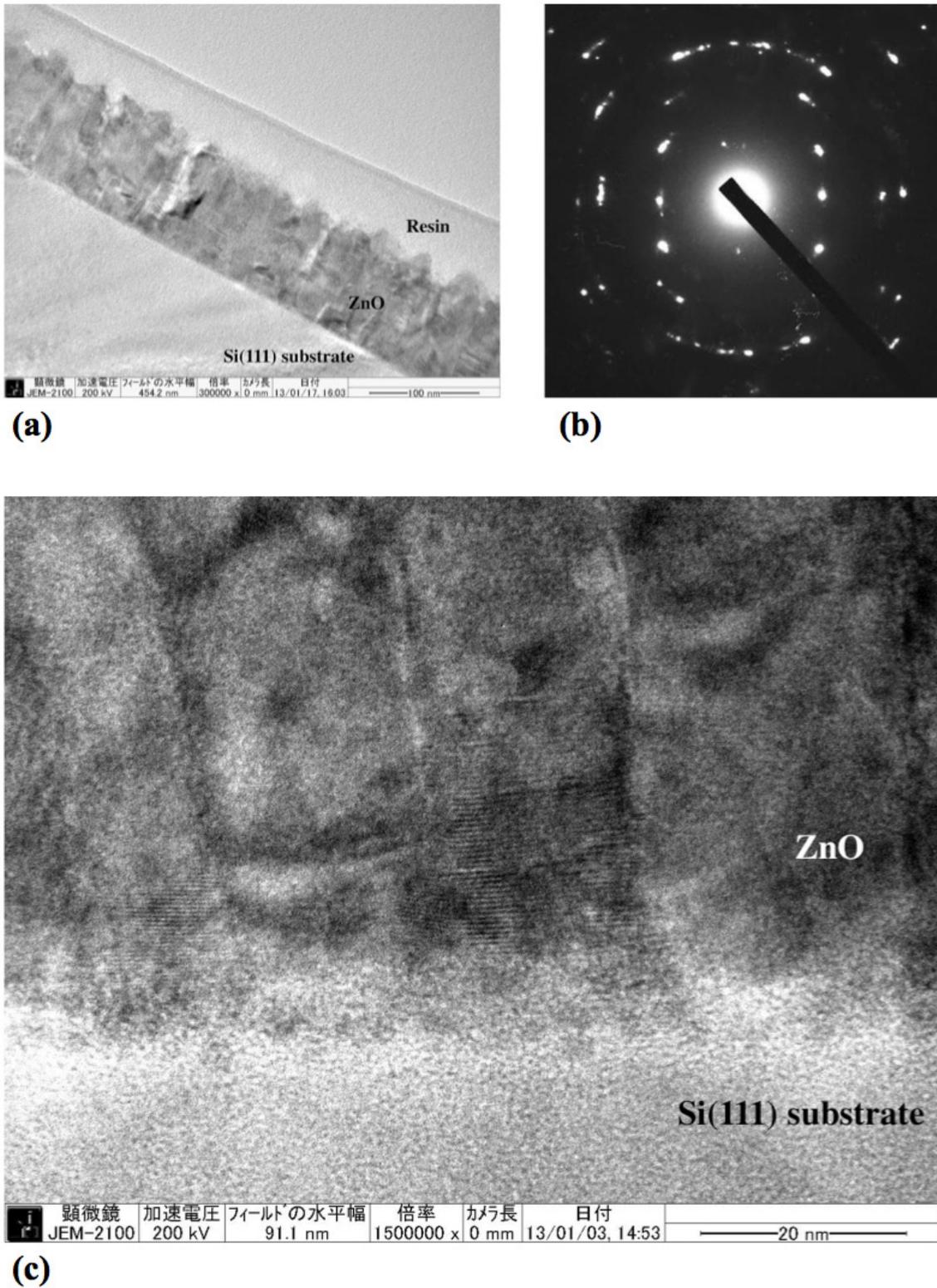


Fig. 7 (a) XTEM image ($\times 300k$), (b) SAED pattern on the SiC film, and (c) HRXTEM image ($\times 1500k$) of ZnO films grown on Si(111) at the substrate temperature of 300°C by an RF magnetron sputtering system.

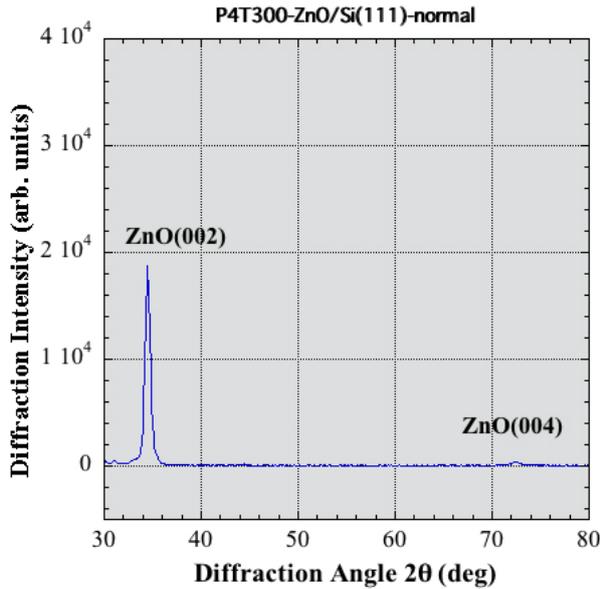


Fig. 8 XRD spectra of ZnO films grown on Si(111) at the substrate temperature of 300°C by normal RF sputtering system.

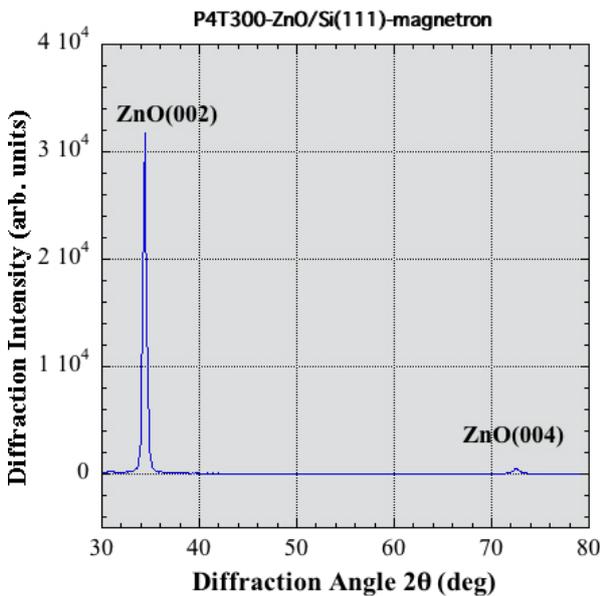


Fig. 9 XRD spectra of ZnO films grown on Si(111) at the substrate temperature of 300°C by an RF magnetron sputtering system.

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。SAED像からZnO [002] 方向への配向性を示しつつ、回折スポットは、基板温度200°Cで成長したZnO薄膜よりシャープである。1500k倍のHRXTEM像からSiとZnOとの界面には、明確なアモルファス層はみられない。ZnO領域では、ZnO (002)面に対応する格子像が部分的に観察され、その方向はSi (111)基板に平行に揃っており、結晶性の向上が示唆される。

これらのことより、マグネトン化により基板界面

Table 1 Changes of FWHM values for X-ray diffraction peak originated from ZnO (002) plane of ZnO films grown on Si(111) as a function of substrate temperatures by an RF magnetron sputtering system and normal RF sputtering system.

temperature [°C]	Magnetron SP		Normal SP
	on si(111) [°]	on Glass [°]	on Si(111) [°]
100	0.41±0.01	0.41±0.01	-
200	0.39	0.4	-
300	0.35	0.31±0.01	0.57

におけるアモルファス層の形成は抑制され、さらに基板温度の上昇とともに結晶性が向上していることが示唆される。

3-2 X線回折 (XRD)

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でZnO薄膜を成長させた試料のXRDスペクトルをFig. 8に、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ZnO薄膜を成長させた試料のXRDスペクトルをFig. 9にそれぞれ示す。回折角34.4°, 72.5°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) 基板上に基板温度100°C, 200°CでZnO薄膜を成長させた試料のXRDスペクトルも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。ピーク強度としては、高周波マグネトロンスパッタリングで成長したZnO薄膜が通常の高周波スパッタリングで成長したZnO薄膜より強くでる結果である。しかしながら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) を求めた結果をTable 1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ZnO薄膜を成長させた試料のFWHMは0.35°で、通常の高周波スパッタリングより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。高周波マグネトロンスパッタリングによりSi (111) 基板上に成長したZnO薄膜の基板温度に対するFWHMの変化をみると、基板温度の上昇とともにFWHMが小さくなり、基板温度の上昇とともに結晶性が向上していることを示している。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したZnO薄膜のFWHMの温度依存性も同様な傾向を示す。

これらのことより、マグネト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

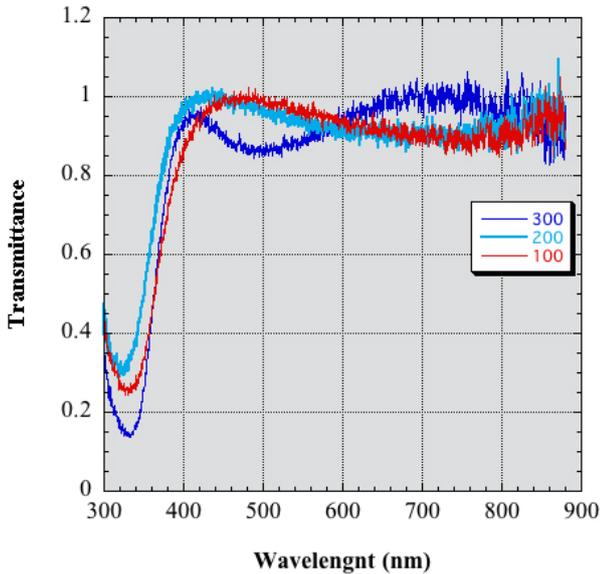


Fig. 10 Optical transmittance spectra of ZnO films grown on Si(111) at different substrate temperatures by an RF magnetron sputtering system.

と、さらに基板温度の上昇とともに結晶性が向上していることが示唆される。

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薄膜の基板温度の変化に対する光の波長300nm～900nmにおける透過特性をFig. 10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 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Table 2に示す。基板温度の上昇とともに E_g が広がることが示された。エネルギーバンド端近傍の欠陥を反映しているB値は、ノンドープZnOが10¹²オーダを有していることを考慮すると1桁程度低く、Alドーピングの影響が現れていると考えられ、基板温度に対する有意差はないように思われる。

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薄膜の基板温度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Table 3に示す。基板温度が100°Cから200°Cに上昇することにより10²オーダから10³に低

Table 2 Changes of an optical band gap and B value of ZnO films grown on Si(111) as a function of substrate temperatures by an RF magnetron sputtering system.

temperature [°]	B value	Eg [eV]
100	3.77.E+11	3.36
200	3.88.E+11	3.41
300	1.75.E+11	3.48

Table 3 Changes of electrical properties (resistivity, carrier density, and hole mobility) of ZnO films grown on Si(111) as a function of substrate temperatures by an RF magnetron sputtering system.

temperature [°]	resistivity [Ωcm]	carrier density [cm ⁻³]	mobility [cm ² /Vs]
100	7.33.E-2	—	—
200	7.75.E-3	6.68.E+19	12.05
300	8.57.E-3	1.63.E+19	44.7

下する。キャリア濃度は300°C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。

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ことになる。その結果、基板温度を高くしても欠陥が多くて移動度の改善は期待できない。一方、高周波マグネトロンスパッタリングによる成長膜内の欠陥は少なく、基板温度の変化に対して移動度の大きな改善になったと考えることができる。

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、以下の知見を得た。

TEM像観察より、

- ・ ZnO薄膜自体はどの基板温度においても、C軸配向をし、基板表面に垂直に柱状構造を示す。
- ・ どの基板温度においても、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。
- ・ 基板温度の上昇とともにZnOの結晶性は改善さ

れている。

XRD スペクトルより

- ・ どの基板温度においても ZnO 薄膜自体は、C 軸配向を示す。
- ・ ZnO (002) からの回折ピークの半値幅から基板温度の違いによる結晶性を比較した結果、基板温度の上昇とともに半値幅は狭くなり、結晶性が向上する。

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。
- ・ 光学的バンドギャップは基板温度の上昇とともに広がる。

抵抗率

- ・ 基板温度の上昇とともに抵抗率は低下する。
- ・ 200°C 以上でキャリア濃度は 10^{19} 台を示す。
- ・ 基板温度の上昇とともに移動度が高くなる。

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、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 薄膜が成長したと考える。

最後に、今回の ZnO 薄膜の膜厚が殆ど 100nm ~ 200nm である。電気抵抗率を考えた場合、この程度の膜厚では基板界面ならびに膜表面の影響をかなり受けていると考える。抵抗率の膜厚依存性についても今後検討する必要がある、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: 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: 知教育大学研究報告, 芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編, 1987, 36, p. 107-113
- 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.

(平成 2013 年 9 月 30 日受理)