

反応性 RF スパッタリングによる ZnO 薄膜の 作製における酸素濃度の効果

清水秀己* 岩田 航**

*技術教育講座

**愛知県立安城養護学校

Effects of Oxygen Concentration on Formation of Zinc Oxide Films by Reactive RF Sputtering

Hideki SHIMIZU* and Wataru IWATA**

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

**Anjyo School for The Mentally Retarded, Anjyo, 444-1154, Japan

1. はじめに

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、近年多くの研究者により多くの方法で ZnO 薄膜の作製に関する研究が行われてきた¹⁻⁴⁾。

我々は比較的簡単、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。

これまでの研究では⁵⁾、ASP (スパッタリングターゲット: ZnO 焼結体, スパッタリングガス: Ar) と AOSP (スパッタリングターゲット: Zn 金属, スパッタリングガス: Ar-O₂) の 2 種類の方法で、スパッタリングにとって特に重要なスパッタリングガス圧力の作製薄膜の諸特性に与える影響を実験し、検討してきた。そして、ASP では比較的良質な ZnO を作製することに成功し、また AOSP でも ASP に近い程度の ZnO を作製することに成功した。しかし ASP は、ターゲット ZnO が焼結体であるため、高価で、なおかつ純度に問題があるということ、そしてドーピングに適さないなどの問題点がある。それに対し AOSP は、ターゲット Zn が金属なので、安価でかつ高純度化が可能であること、さらにドーピングが容易であることなどの利点がある。

そこで今回の研究では、AOSP の研究価値が非常に高いと考え、スパッタリング法の重要な作製パラメータであるスパッタリングガス (Ar-O₂) に着目し、特に反応性ガスのアルゴン酸素混合ガス (Ar-O₂) の割合を変化し、またスパッタリングガス圧力を装置の可能な範囲で変化し、ZnO 薄膜を作製し、その結晶構造ならびに電気的・光学的特性を求め、検討を加えたので報告する。

2. 実験方法

通常のスパッタリングの場合 (ASP) は、ZnO 焼結体 (直径 100mm, 厚さ 3 mm) ディスクをスパッタリングターゲットとして用い、純アルゴン (Ar) でスパッタリングした。一方、反応性スパッタリングの場合 (AOSP) は、Zn (直径 100mm, 厚さ 3 mm) ディスクをスパッタリングターゲットとして用い、アルゴン-酸素混合ガス (Ar-O₂) でスパッタリング及び反応を行った。

今回、高周波投入電力を 100W 一定とし、Ar-O₂ ガスの酸素濃度を 0.1% ~ 50% まで変化させ、また、スパッタリングガス圧力を 4 mTorr から 100mTorr まで変化させて ZnO 薄膜を作製した。基板温度は 300 °C、スパッタリング時間は 30 分一定とした。なお酸素濃度 0.1% の試料については Mixture Tank の Pressure Gage, Rotary Pump の性能上、0.5% の試料との有意差について疑問視されるところがあるので、実験データは参考程度とする。

詳しい実験手順および実験方法は以下の通りである。

- ・ Si (100) 基板 (18mm × 18mm) とガラス基板 (21mm × 36mm) を超音波洗浄器によりアセトンで 10 分間洗浄を行った後、直ちにチェンバー内の基板ステージに設置する。
- ・ Si 基板はガラス基板の上部に設置し、シャッターにて基板を覆う。その後、ディフュージョンポンプで 5×10^{-6} Torr まで真空にし、また同時に基板温度を所定の温度にまで昇温しておく。
- ・ 次に、ガスを 100sccm 程度導入し、メインバルブで所定のスパッタリング圧力に調整する。
- ・ その後、高周波電力を投入し、マッチングボックスにより所定の電力に調整し、シャッターを開きスパッ

タリングを開始し、所定の試料を作製した。

試料の分析には、電子線反射回折法 (RED), 偏光解析法 (エリブソメトリ法), X線回折法 (XRD) を使用した。試料の結晶構造の評価は, RED, XRD により行い, 膜厚及び光学定数の導出は偏光解析法 (エリブソメトリ法) によって行った。また, サンプルを設置するときに使ったスライドガラスをキセノンランプで照射し, 洗浄直後のスライドガラスと実験直後のスライドガラスでの光吸収特性を調べた。さらに, 実験後のスライドガラスにオーミック電極として Zn をスパッタリングし, Van der Pauw 法⁶⁾ によってホール効果測定装置 HL5500PCM (Bio-Rad Laboratories) を用いて抵抗率・移動度・キャリア濃度を調べた。

尚, 今回用いたスパッタリング装置, 試料の分析装置並びに分析方法は, 前回の報告に詳細に示されている⁵⁾。

3. 実験結果および検討

3-1 膜厚

Si 上の ZnO 薄膜をエリブソメータにより測定し, その結果を ZnO 薄膜と表面層 (表面粗さ: ZnO とボイドの混合層) の 2 層構造を仮定し, シミュレーションを行った。ZnO の屈折率 n は 2.0 と 2.1 で, 消衰係数 k は 0 で, ほぼ理論曲線と測定結果はフィティングした。

基板温度 300, 堆積時間 30 分におけるスパッタリングガス圧力をパラメータとして, 酸素濃度に対する堆積膜厚の変化を Fig.1 に示す。スパッタリングガス圧力別に膜厚を比較すると, スパッタリングガス圧力 100mTorr では膜厚が薄く, 圧力を下げていくと膜厚は増加し, 圧力 10mTorr 程度で膜厚は極大となる。さらに圧力を下げると膜厚は減少する。

膜厚変化を酸素濃度別に比較すると, 4mTorr, 10mTorr に関しては, 強いて言うならば, 酸素濃度の増加に対して若干増加傾向にあるが, 試料間に有意差は無く酸素濃度には強く依存していないと考えられる。一方, 100mTorr では酸素濃度の増加につれて膜厚も増加する。

これらのことより, スパッタリングガス圧力 4 mTorr, 10mTorr における製膜過程と 100mTorr では異なることが示唆される⁷⁾。

3-2 反射電子回折

AOSP における基板温度 300, 堆積時間 30 分におけるスパッタリングガス圧力と酸素濃度に対する Si 基板上に堆積した ZnO 薄膜の反射電子線回折像 (RED) を Fig.2 に示す。

スパッタリングガス圧力別に酸素濃度に対する RED 比較を行う。まずスパッタリングガス圧力 4 mTorr では, 酸素濃度 0.5% ~ 3% は配向リングを示

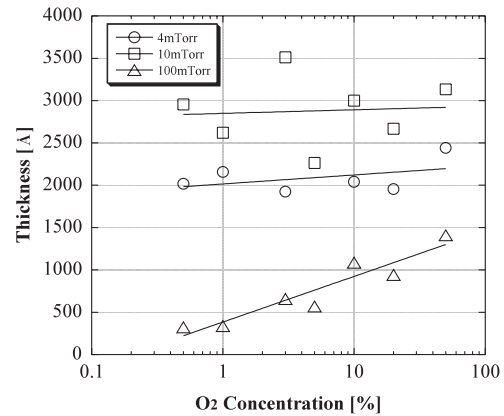


Fig. 1. Film thickness evaluated by ellipsometry as a function of the oxygen concentration. Films were deposited at the substrate temperature of 300 and for the deposition time of 30 min.

Table 1. Oxygen partial pressure corresponding to the deposition condition.

Deposition Condition	Partial Pressure [mTorr]
0.5%-4mTorr	0.02
1%-4mTorr	0.04
0.5%-10mTorr	0.05
3%-4mTorr	0.12
1%-10mTorr	0.1
5%-4mTorr	0.2
3%-10mTorr	0.3
10%-4mTorr	0.4
5%-10mTorr	0.5
20%-4mTorr	0.8
10%-10mTorr	1
20%-10mTorr	2
50%-4mTorr	
50%-10mTorr	5

し, ほぼ同じ程度の結晶性を示している。5%, 10% では多結晶リングを示し, 20%, 50% ではそれぞれ単結晶スポットとストリークを示している。このことから 4 mTorr では, 5% ~ 10% を境界に酸素濃度の減少・増加それぞれに伴って配向性が強くなっていくと推測できる。

次にスパッタリングガス圧力 10mTorr では, 酸素濃度 0.5%, 1% でほぼ同じ程度の配向リングを示し,

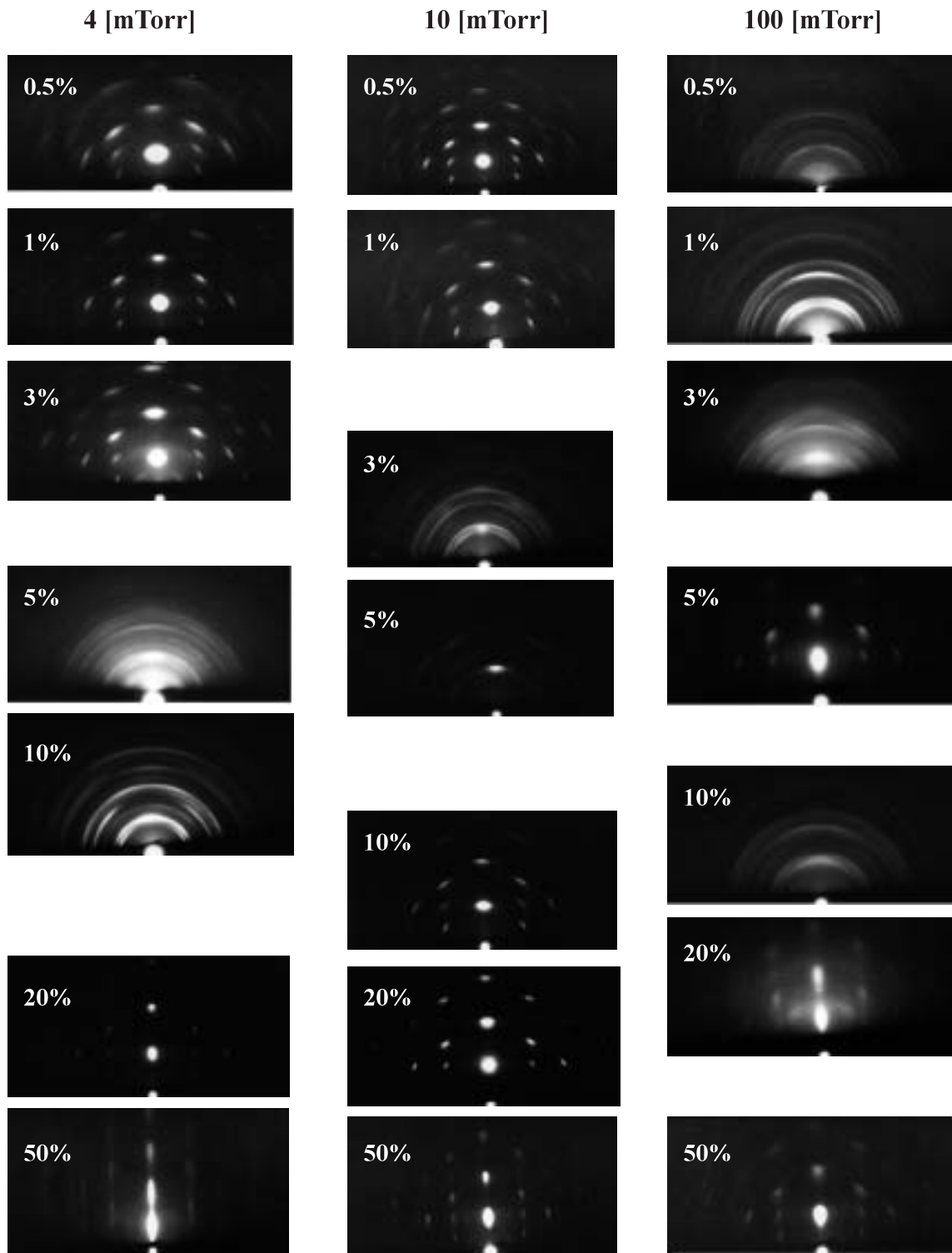


Fig. 2 . Reflection electron diffraction patterns (RED) of the films deposited by AOSP as a function of the sputtering pressure and the oxygen concentration.

3%, 5%で多結晶リングを示している。10%, 20%, 50%ではそれぞれ配向リング, スポット, 縦に伸びたスポット状となり, 配向性が強くなっている。このことから10mTorrでは, 3%~5%を境界に酸素濃度の減少・増加それぞれに伴って配向性が強くなっていると推測できる。

次にスパッタリングガス圧力100mTorrでは, 酸素濃度0.5%, 1%, 3%, 10%では多結晶リングを示し, 5%, 20%, 50%で配向性を示している。ただ100mTorrの試料はリングも配向リングもブロードであり, 圧力4 mTorr, 10mTorrの試料と比べると結晶性があまり良くないと考えられる。

スパッタリングガス圧力4 mTorrと10mTorrは同じような傾向を示しているが, 境界領域がシフトしている。そこで, 圧力4 mTorrと10mTorrの試料を酸素分圧順に並べるとTable 1のようになる。酸素分圧が高い0.8mTorrから5 mTorrの試料の結晶性は配向リング, スポット, ストリークを示し, 配向性が強く, 酸素分圧0.2mTorr~0.5mTorrの試料は多結晶リングを示し, 配向性が弱くなっている。また酸素分圧が低い0.02mTorr~0.12mTorrの試料は配向リングを示し, 配向性が少し強くなっている。酸素分圧別に比較すると, 圧力4 mTorrと10mTorrでシフトしていた境界領域が重なっていることが分かる。また酸素分圧0.2mTorr~0.5mTorrを境界領域とし, 配向性が強くなっていると考えられる。特に酸素分圧が高い0.8mTorrから5 mTorrではより配向性が強くなっていると考えられる。このことからスパッタリングガス圧力4 mTorrと10mTorrは酸素分圧の影響を強く受けていると考えられる。

3 - 3 X線回折

REDパターンにおいて, どのスパッタリング圧力に対しても比較的結晶性が良好であった酸素濃度20%におけるAr-O₂スパッタリングガスにより, 基板温度300℃でSi(100)基板上に作製されたZnO薄膜(4 mTorr膜厚: 1956 Å, 10mTorr膜厚: 2668 Å, 100mTorr膜厚: 940 Å)のX線回折パターン(XRD)をFig.3に示す。モードは2θで, 30°から95°の範囲で測定した。図は全ての回折信号を見るために縦軸を対数表示にしてある。回折角69.1°で鋭く最高の強度を示しているのは, Si(400)面からの回折ピークでSi基板からの回折ピークである。また他の鋭い回折ピークは全てSi基板からの回折ピークである。一方, Si基板からの回折ピークよりブロードなピークが回折角31.5°, 34.6°, 72.6°で観測される回折ピークはZnO(100), ZnO(002), ZnO(004)からの回折ピークに対応する。ほとんどの試料において回折ピークZnO(002), ZnO(004)面が強く現れており, c軸配向性が強いZnO薄膜であることが示唆される。

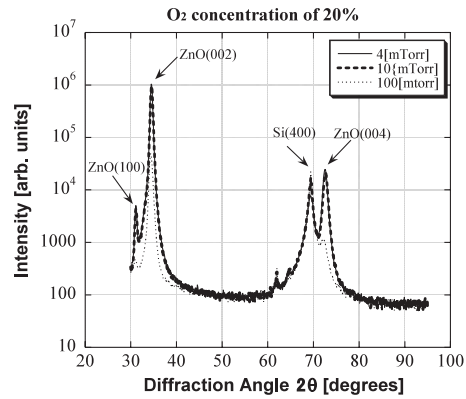


Fig. 3 . X-ray diffraction (XRD) pattern of the film deposited by AOSP at the sputtering gas pressure of 4mTorr, 10mTorr and 100mTorr with the oxygen concentration of 20% . Intensity is presented by log scale

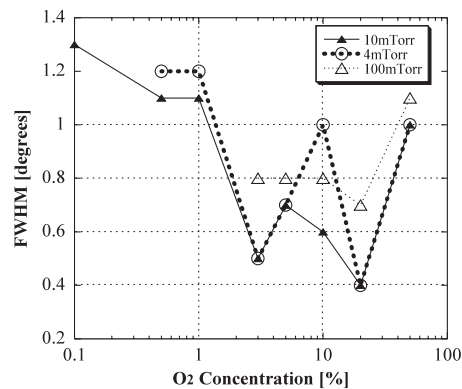


Fig. 4 . Changes of the Full Width at Half Maximum (FWHM) at the peak originated from ZnO (002) crystal face as a function of the oxygen concentration under the gas pressure of 4mTorr, 10mTorr and 100mTorr.

試料間の膜厚の差によって回折ピーク強度に差を生じるため, 回折ピークの強度による結晶性の比較は困難である。そのため回折強度が強いZnO(002)面からの回折ピークの半値幅(the Full Width at Half Maximum: FWHM)を用いて, 酸素濃度に対する回折ピークのシャープさを比較した図をFig.4に示す(酸素濃度0.5%, 1%, スパッタリングガス圧力100mTorrの2試料については回折ピークが低すぎるためFWHMの測定が不可である)。スパッタリングガス圧力4 mTorr, 10mTorr, 100mTorr, どの圧力に対しても, 0.5%, 1%の酸素濃度が低いものと, 50%の酸素濃度が高いものではFWHMが広がっている。酸素濃度が低すぎる場合は, O-Vacancy(酸素空孔)richとなり, O-VacancyがLattice Defect(結晶格子欠陥)となるため, 逆に酸素濃度が高すぎる場合においては, Zn-Vacancy richとなり, それがLattice Defectとなるため, FWHMが広がっていると推測される。つまりGrain Size(結晶粒)が小さいと考えられる。

また酸素濃度数%~数十%で, FWHMが若干の上下を示すものの総じて低くなっている。特に20%付近で

最小値を示し、Grain Size が最も大きくなると推測される。

3 - 4 透過特性

スパッタリングガス圧力10mTorrにおける酸素濃度の変化に対する波長300nm ~ 800nmにおける透過特性を Fig.5に示す。ZnO 薄膜は、可視光領域において透明であるという特徴を持っている。Fig.5(a)に示されるように、可視光領域 (400nm ~ 700nm) では、どの酸素濃度条件の場合でも透過率80%を超えていて、透明電極にな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、試料間に有意差は無いと考えられる。

一方、Fig.5(b)に示す短波長側 (~450nm)の拡大図では試料間に差があるように見られる。酸素濃度0.1% ~ 1%の試料の透過の立ち上がりが緩やかであり、それ以上の酸素濃度では比較的急峻である。前述したようにスパッタリングガス圧力10mTorrにおける酸素濃度に対する膜厚は、酸素濃度0.1%を除いて、変化がないことより、立ち上がり領域における透過特性は、酸素濃度に依存していると考えることができる。

次に、光学的バンドギャップを調べるために、光吸収スペクトルにおいて光吸収係数 (cm⁻¹)が立ち上がるエネルギーを調べた。なお、ZnO 薄膜は直接遷移なので以下の関係式が成立する⁸⁾。

$$= B(h - E_g)^2 / h$$

$$(h)^2 = B(h - E_g)$$

よって (h)² = 0 になるとき、E_g = h となる。そこで、透過特性から光吸収係数を導出し (h)² を Y 軸に、光エネルギー h を X 軸にプロットした図を Fig.6に示す。この図をもとに、Fig.7に示すように、立ち上がり部分の近似直線をだして、その直線と X 軸との交点よりバンドギャップ E_g を求めた。なお、近似直線の傾き B 値は、エネルギーバンド端近傍の欠陥を繁栄している。エネルギーバンドギャップ E_g と B 値の酸素濃度に対する変化を Fig.8に示す。どの条件においてもバンドギャップは約3.2 ~ 3.3eV にあり、ZnO のバンドギャップの約3.3eV とほぼ同じ値をとっている。また、立ち上がり直線の傾き B 値は、酸素濃度の増加とともに上昇し、20%近傍で極大を示し、それ以上の酸素濃度では低下する。

これらのことより、酸素濃度の増大によりエネルギーバンドエッジ近傍のドナーサイトを形成すると考えられる O-Vacancy (酸素空孔) が酸素により埋められることにより、B 値が増大すると考えられる。ここではスパッタリングガス圧力10mTorrにおける透過特性の酸素濃度依存性を示したが、スパッタリングガス圧力 4 mTorr に関しても同様の結果を示している。

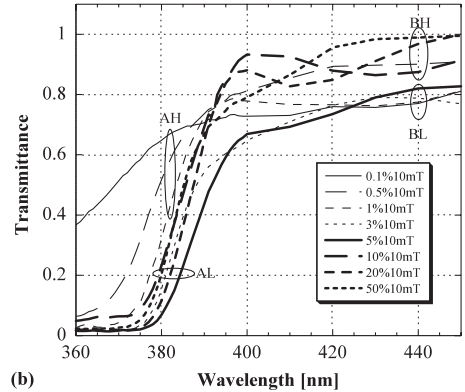
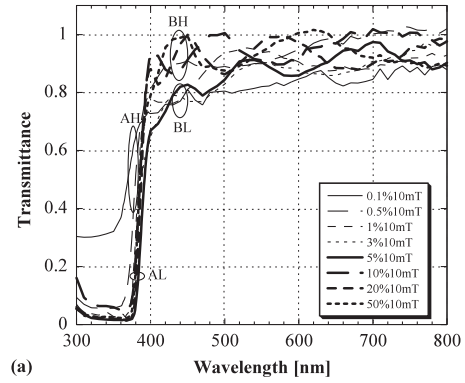


Fig. 5. Transmittance spectrum of the films deposited at different oxygen concentration under the sputtering gas pressure of 10mTorr. (a) shows the wavelength range of 300-800[nm], (b) 360-450[nm].

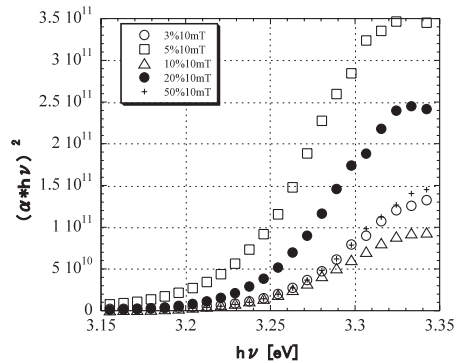


Fig. 6 . Absorption coefficient of the films deposited at different oxygen concentration under the sputtering gas pressure of 10mTorr, as a function of the optical energy.

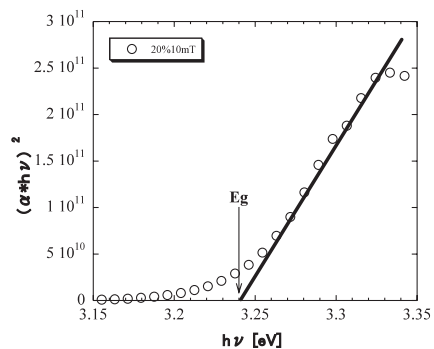


Fig.7 . How to introduce the optical band gap from absorption coefficient as a function of the optical energy.

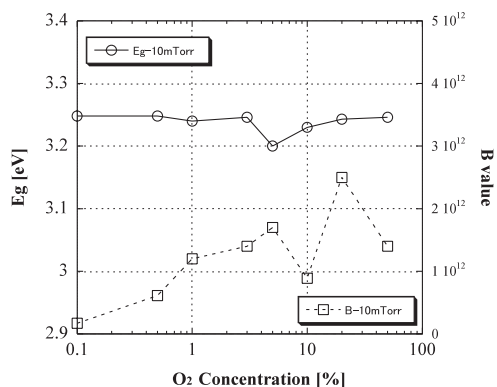


Fig. 8 . Changes of optical band gap and B value as a function of the oxygen concentration under the gas pressure of 10mTorr.

3 - 5 抵抗率

スパッタリングガス圧力別に酸素分圧に対する電気的特性（抵抗率・移動度・キャリア濃度）を比較する。

まず Fig.9に酸素分圧に対する抵抗率の変化を示す。スパッタリングガス圧力 4 mTorr, 10mTorr に関しては、低酸素分圧では抵抗率は0.1 ~ 1 [Ω cm]と低く、0.05mTorr を超えると 2 ~ 3 桁程度急峻に上昇し、0.3mTorr を超えると今回の測定装置では測定不能となる。スパッタリングガス圧力100mTorr に関しては、抵抗率は酸素分圧 1 mTorr を除けば、0.1 ~ 1 [Ω cm] の範囲にあり、酸素分圧の上昇とともに低下している。

次に、Fig.10に酸素分圧に対するホール移動度（hall mobility）の変化を示す。スパッタリングガス圧力 4 mTorr, 10mTorr に関しては、移動度は10 ~ 100 [cm²/Vs]の中にあり、酸素分圧に対する顕著な変化はない。

また、スパッタリングガス圧力100mTorr に関しては、~ 10 [cm²/Vs]程度の値で酸素分圧に対する変化はない。しかし、スパッタリングガス圧力 4 mTorr, 10mTorr より 1 桁程度移動度は低い値を示している。

最後に、Fig.11に酸素分圧に対するキャリア濃度（carrier concentration）の変化を示す。スパッタリングガス圧力 4 mTorr, 10mTorr に関しては、低酸素分圧では抵抗率は10¹⁸ [cm⁻³]と高く、0.05mTorr を超えると 2 ~ 3 桁程度急峻に低下し、10¹⁵ [cm⁻³] 程度となる。100mTorr に関しては、10¹⁸ ~ 10¹⁹ [cm⁻³] と高く変化はない。しかし、スパッタリングガス圧力 4 mTorr, 10mTorr より 1 桁程度、キャリア濃度は高い値を示している。

これからの結果から、2つの要因が抵抗率に影響を与えていると推測される。1つは、結晶性である。RED と XRD から多結晶における Grain Size が小さい試料の抵抗率が比較的低下していることが分かる。結晶粒界を電子が移動しやすくなっていると考えられる。もう1つの要因は、酸素濃度である。酸素濃

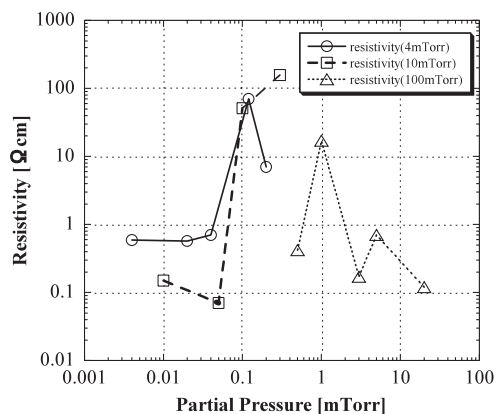


Fig. 9 . Changes of resistivity as a function of the oxygen partial pressure under the gas pressure of 4mTorr, 10mTorr and 100mTorr.

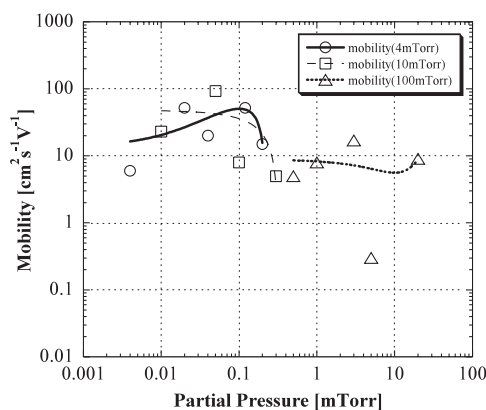


Fig. 10 . Changes of Hall mobility as a function of the oxygen partial pressure under the gas pressure of 4mTorr, 10mTorr and 100mTorr.

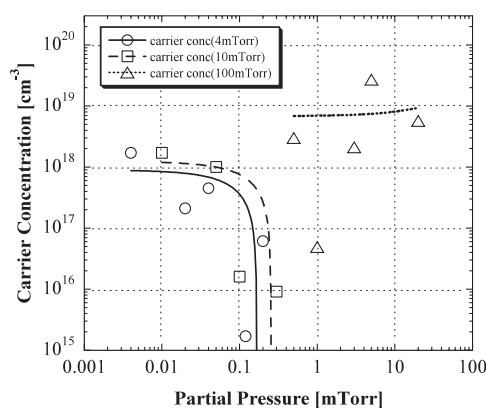


Fig. 11 . Changes of carrier concentration as a function of the oxygen partial pressure under the gas pressure of 4mTorr, 10mTorr and 100mTorr.

度が低い試料は、抵抗率が低くなっている。酸素濃度を高くすると、ドナーサイトを形成すると考えられる O-Vacancy (酸素空孔) が酸素によって埋められ、ドナーサイトが減少するため、キャリア濃度が減少し、抵抗率が高くなると推測される。

酸素濃度に対する電気的特性を比較すると、圧力 4 mTorr と 10 mTorr に関しては、抵抗率は酸素濃度の増加に伴って高くなる傾向がある。キャリア濃度は抵抗率とは逆に酸素濃度の増加に伴って低くなる傾向がある。また、移動度は試料間に有意差は無く、酸素濃度には依存していないと考えられる。圧力 100 mTorr に関しては、抵抗率、キャリア濃度、移動度共に酸素濃度には依存していないと考えられる。

4. ま と め

今回の研究では、反応性高周波スパッタリング法を用いて、反応性ガスのアルゴン酸素混合ガス (Ar-O₂) の割合とスパッタリングガス圧力を変化させ、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た。行った実験は大きく 2 つに分類することができる。一つは結晶構造 (結晶配向性, Grain Size) に関する実験である。もう一つは光学的・電気的特性に関する実験である。

まず結晶構造に関しては、RED と XRD の結果から、(結晶配向性が強い)=(Grain Size が大きい)ということが示唆された。また、結晶構造が酸素濃度に依存していることから、O-Vacancy (酸素空孔) と Zn-Vacancy が Lattice Defect (結晶格子欠陥) となり、結晶構造に影響を与えていると推測される。

次に光学的特性に関しては、可視光領域では 80% 以上の透過を示し、また光学的エネルギーバンドギャップも 3.25 eV 前後であり、ZnO 薄膜の値とほぼ一致している。

電気的特性に関して、抵抗率には 2 つの要因が影響を及ぼしていると推測される。1 つは酸素濃度で、酸素濃度が低く、ドナーサイトを形成する O-Vacancy が多いと抵抗率は低くなると考えられる。もう 1 つは結晶性で、結晶粒の小さい多結晶は結晶粒界を伝導することで抵抗率が低くなると考えられる。また抵抗率が低い試料に関しては、一般的な ZnO 薄膜の抵抗率の値と同程度、又はそれ以上の導電性を示している。

今回の実験では、結晶構造、光学的・電気的特性において一般的に報告されている ZnO 薄膜と同程度、又はそれ以上のデータを取得することができた。それは大きな可能性を示し、今後の実験意欲につながるものと考えられる。特に、スパッタリングガス圧力 4 mTorr、と 10 mTorr により作製される試料に関しては、酸素濃度の変化に対する諸特性 (結晶性、光学的特性、電気的特性) への影響は同様の傾向を示し、酸素濃度

20% ~ 50% の間で半導体材料として、良好な特性を示すと考えられる。このように、半導体グレードに近いノンドープ ZnO が反応性スパッタリングで作製できることが示された。

今後は、Al などの不純物ドーピングを行い、デバイス化が可能な ZnO 薄膜の形成プロセスを確立させたい。

謝 辞

X 線回折は大同工業大学の 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・坂 貢 氏に深く感謝します。また、ホール測定装置を利用させて頂きました中部大学電気工学科教授・井戸敏之氏に感謝します。

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 .: Thn Solid Films 422 (2002) 176-179
- 4) Dengyuan Song et al .: Thin Solid Films 422 (2002) 180-185
- 5) 清水秀己, 岩田 航: 愛知教育大学研究報告, 第 53 輯 , pp 25-33 (2004)
- 6) 庄野克房: 半導体技術 (上), 東京大学出版会, (1980)
- 7) B .N .Chapman 著, 岡本幸夫 訳: プラズマプロセッシングの基礎, 第 1 版, 電気書院, (1995)
- 8) 針生 尚: 光エレクトロニクスデバイス, 倍風館, (1990)

(平成 19 年 9 月 18 日 受理)

