

反応性スパッタ法を用いた酸化亜鉛薄膜の作製

菅原智明

Preparation of ZnO Films by Reactive Sputtering

Tomoaki Sugawara

要 旨

スパッタ法は安価で簡便な成膜方法であり、工業分野でもよく利用されている。透明電極や発光素子などに応用が期待できる酸化亜鉛薄膜について、反応性スパッタによる薄膜作製の可能性を検討した。ターゲットに亜鉛金属、スパッタガスとしてアルゴンガスに酸素ガスを混合したものを用いることにより、透明で(002)配向した酸化亜鉛薄膜が得られることを実証した。

スパッタ法は、プラズマを用いた成膜方法であるため、原材料を加熱することなしに、金属や酸化物の成膜が可能であり、安価で簡便な薄膜作製法として知られている。反応性スパッタは、ターゲットに金属を用い、酸素ガスを供給しながらスパッタし酸化物薄膜を形成する方法である¹⁾。反応性スパッタには、酸素ガス量を精密に制御しなければならないといった難しさはあるが、酸化物ターゲットよりも金属ターゲットは安価で、劣化して割れることがないため扱いやすく、工業分野への応用には有利と考えられる。

酸化亜鉛(ZnO)は、直接遷移型のワイドギャップ半導体であり、透明電極や発光材料への応用が期待されている。本研究では汎用的なスパッタ装置を用い、反応性スパッタでZnO薄膜の作製を試み、成膜した薄膜の構造や光学的特性について分析と評価を行った。

成膜には、高周波スパッタ装置((株)菅製作所製 SSP1000)を使用した。スパッタガスには酸素を10%混合したアルゴンガス(純度99.999%)を、ターゲットには直径2インチ、厚さ3mmの亜鉛(純度99.99%)を用いた。図1に、スパッタ

成膜の概略を示す。ターゲット中心から回転ステージまでの距離は55mmとした。直径120mmの回転ステージに、ガラス基板(76×26mm、厚さ約1.0mm)を取り付けて回転速度5rpmで回転させながら成膜を行った。成膜する前にチャンバー内の圧力を 7×10^{-4} Pa以下まで排気し、その後、スパッタガスを成膜チャンバー内に導入し、圧力を2~4 Paに調節した。成膜は高周波電力を50Wとして反応性スパッタを100min行い、薄膜試料を作製した。

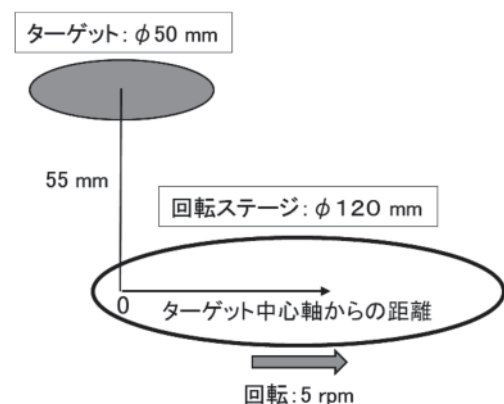


図1 スパッタ成膜の概略図

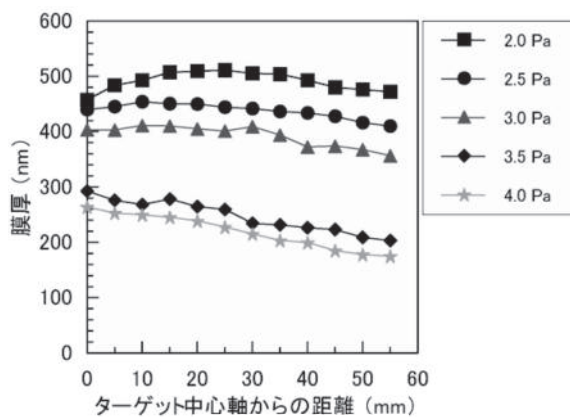


図2 膜厚分布

薄膜の厚さは、触針式表面形状測定器（KLA-Tencor 製 Alpha-Step D-600）を用いて測定した。試料の膜厚測定結果を図2に示す。スパッタガス圧力が低くなるにしたがって膜厚は増加し、成膜速度が高くなる傾向が見られた。成膜速度については、ターゲット中心軸から距離 0 mm で、ガス圧力 2.0 Pa のとき、約 4.6 nm/min と測定された。距離 0~55 mm の範囲において膜厚分布は、スパッタガス圧力が 2.0 Pa のとき±5.5 %以下の平坦性を示した。

走査電子顕微鏡（日本電子（株）製 JSM-IT200）を用い、エネルギー分散 X 線分光（EDS）分析により薄膜組成を評価した。ターゲット中心軸から距離 0 mm で成膜した薄膜の組成分析結果を図3に示す。試料の EDS 分析では、亜鉛と酸素が強く検出された。EDS スペクトル強度から、亜鉛と酸素の原子濃度を求めた結果、スパッタガス圧力が高いほど、亜鉛と酸素の組成は 1:1 に近づき、ZnO の化学量論組成とほぼ一致した。

薄膜の構造解析には X 線回折装置（（株）リガク製 MiniFlex600）を使用した。図4に、距離 0 mm で成膜した試料の X 線回折結果を示す。解析の結果、スパッタガス圧力 2.0~4.0 Pa で作製した試料は全てウルツ鉱構造で (002) 配向した ZnO 薄膜あることがわかった。図5に、(002) 回折ピークの回折角を示す。X 線回折カード（ICDD PDF00-036-1451）の (002) 回折角 34.42 度と比較し、全ての試料の回折ピークは低角度側にシフトした。また、スパッタガス圧力が高くなるにしたがい、X 線回折カードの標準的な回折角に徐々に近づいた。これらの X 線回折結果から、本実験の ZnO 薄膜内部には圧縮応力が存在し、ガス圧力が高くな

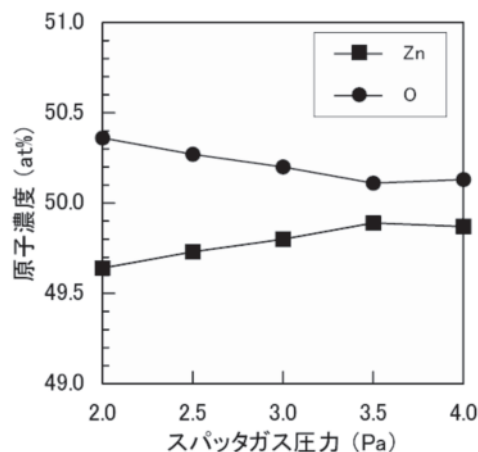


図3 組成分析結果

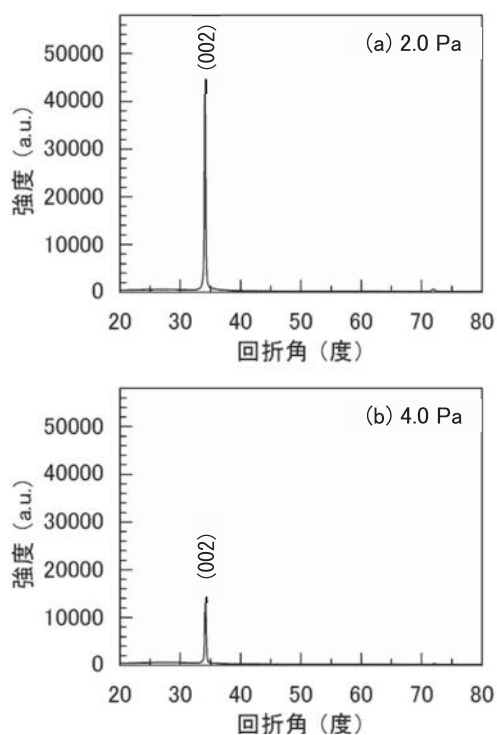


図4 X線回折結果

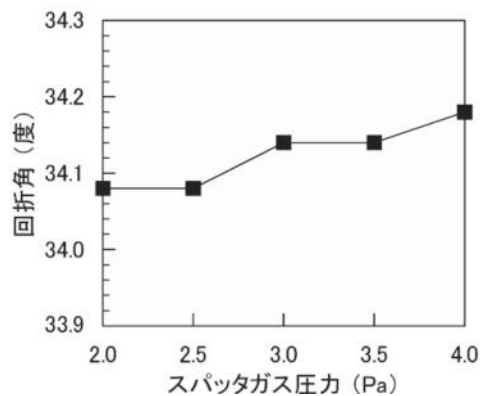


図5 (002) 回折角

るほど、圧縮応力が小さくなることがわかった。圧縮応力の原因としては、基板に高速で衝突するスパッタ粒子のピーニング効果が考えられる。

薄膜の表面観察は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM、TESCAN 社製 TESCAN CLARA LMH) を用いて行った。図 6 に、距離 0 mm で作製した薄膜の表面観察写真を示す。図中 (a) はスパッタガス圧力 2.0 Pa で成膜した試料で、20~80 nm 程度の大きさの結晶粒が見られる。一方、(b) 4.0 Pa の試料は (a) 2.0 Pa に比べ小さな結晶粒が多く、粒子同士の間隔が僅かに広い。この理由としては、ガス圧力が高くなり、基板に侵入するスパッタ粒子のエネルギーが低下し反応性が抑えられ、基板面方向の結晶成長速度が遅くなったことが考えられる。

紫外可視近赤外分光光度計 ((株) 島津製作所製 UV-3600) を用いて、薄膜の光透過率を測定した。図 7 (a)、(b) に、距離 0 mm の試料の光透過率測定結果を示す。図 (a)、(b) の波長 380 nm 付近の基礎吸収端波長は、ZnO のギャップエネルギー (約 3.3 eV)²⁾ とほぼ一致した。また、全ての試料について、波長 400~750 nm の光透過率は 80% 以上となり、可視光波長領域において優れた透明性を示した。

本研究では、反応性スパッタ法を用い、ZnO 薄膜の作製を試みた。実験の結果、亜鉛ターゲットを用いて、アルゴンガスに酸素ガスを混合しスパッタすることで、ZnO 薄膜を成膜できることがわかった。反応性スパッタで作製した ZnO 薄膜は、(002) 回折ピーク強度が強く、高配向膜であることが分かった。光学的特性については、可視透過率は 80% 以上を示した。

今後は、反応性スパッタ法による ZnO 薄膜へのドーピングについて検討を行い、成膜技術の向上および反応性スパッタの応用可能性について取り組む予定である。

参考文献

- 1) 金原：スパタリング現象 (東京大学出版会) (1991)、pp.120-132
- 2) 南：蛍光体と EL デバイスへの応用、マテリアルインテグレーション、Vol.12、No.12 (1999)、pp.59-64

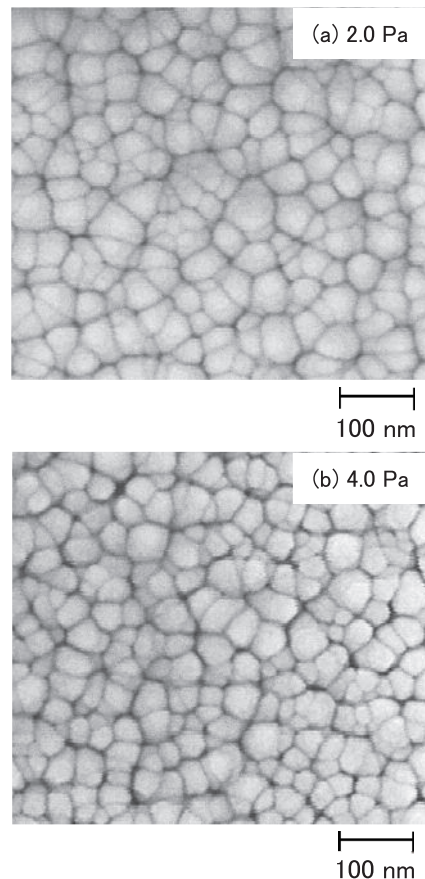


図 6 薄膜表面の FESEM 観察結果

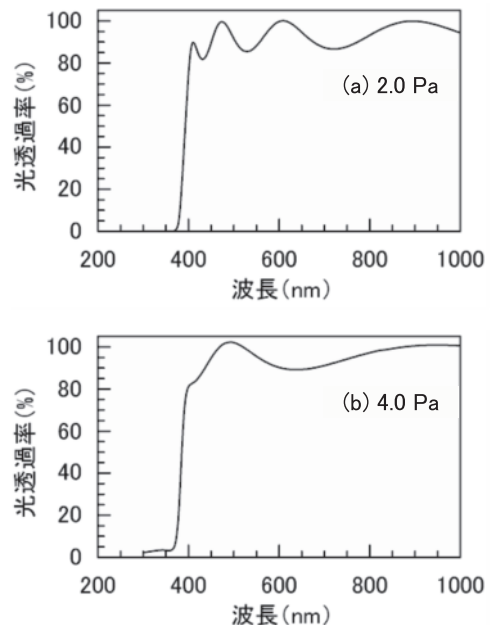


図 7 光透過率測定結果