

反応性スパッタ法により成膜したアルミニウム添加酸化亜鉛薄膜の特性

菅原智明

Characteristics of Aluminum-doped Zinc Oxide Thin Films Deposited by Reactive Sputtering

Tomoaki Sugawara

要 旨

スパッタ法は、大面積に簡便に成膜できる特徴から、工業分野でもよく利用されている成膜方法である。本研究では、金属ターゲットと酸素ガスを用いてアルミニウム添加酸化亜鉛薄膜を作製し、薄膜の構造と電氣的・光学的特性を評価した。その結果、薄膜の構造や電氣的特性は、ターゲットの中心軸からの距離に強く依存することがわかった。電氣的特性については、距離 30 mm 以上の位置で成膜することで、試料の抵抗率は急激に減少した。一方、光学的特性は、基板位置に関係なく全ての試料について、波長 380～780 nm の可視光透過率が 80 %以上となり、良好な透明性を示した。

薄膜応用分野においてスパッタ法は、金属、酸化物、窒化物といった薄膜の形成が可能で、大面積に簡便に成膜できるという特徴から、工業分野でもよく利用されている。反応性スパッタ法により酸化物を薄膜形成する場合、金属ターゲットを用い、成膜中に成膜室内に酸素ガスを流し、基板上で酸化させながら、酸化膜を形成する¹⁾。金属ターゲットは酸化物ターゲットより安価で、劣化して割れることもないため、工業分野への応用には有利と考えられる。

酸化亜鉛 (ZnO) は、直接遷移型の半導体で、バンドギャップが約 3.3 eV と大きいことから、透明電極²⁾や蛍光体³⁾への応用が期待されている。本研究では汎用的なマグネトロンスパッタ装置を用い、反応性スパッタ法でアルミニウム添加酸化亜鉛薄膜を作製し、薄膜の構造や電氣的・光学的特性について評価した。

成膜実験には、高周波マグネトロンスパッタ装

置 ((株) 菅製作所製 SSP1000) を使用した。図 1 に、スパッタ成膜の概略を示す。ターゲットからステージまでの距離は 55 mm とした。成膜用ターゲットには、アルミニウムを 1 wt% 添加した亜鉛 (純度 99.99%、直径 2 インチ、厚さ 3 mm) を使用した。また、アルゴン (Ar) ガスに酸素ガスを 10 vol% 混合したガスをスパッタガスに用いた。成膜は、最初に成膜室内を 7×10^{-4} Pa まで真空引きした後、スパッタガスを導入し、圧力を 1.2 Pa とし、高周波電力 50 W を投入しプラズマを発生させた。続いて、プリスパッタを 5 min 行った後、ガラス基板 (76×26 mm、厚さ 1.0 mm) に、スパッタ成膜を 40 min 行った。

表 1 に、反応性スパッタ成膜条件、試料の膜厚及び組成を示す。試料の膜厚は、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。その結果、基板位置がターゲット中心軸から離れるほど、膜厚は減少する傾向が見ら

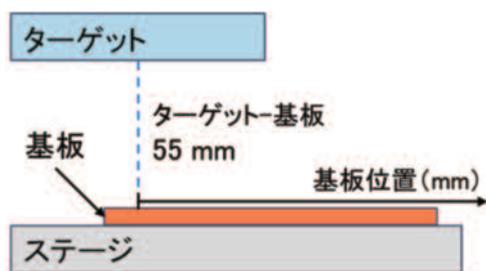


図1 スパッタ成膜条件の概略

表1 反応性スパッタ成膜条件、膜厚及び組成

ターゲット組成	Zn:Al=99:1(重量比)							
高周波電力(W)	50							
成膜時間(min)	40							
スパッタガス圧力(Pa)	Arガス:酸素ガス=90:10(体積比)							
基板位置:ターゲット中心軸からの距離(mm)	0	10	20	30	40	50	60	
膜厚(nm)	1198	1127	952	769	568	417	297	
成膜速度(nm/min)	29.9	28.2	23.8	19.2	14.2	10.4	7.4	
組成(at%)	Zn	47.8	47.9	48.1	48.5	48.7	48.4	48.6
	Al	1.7	1.7	1.6	1.6	1.4	1.6	1.4
	O	50.5	50.4	50.3	49.9	49.9	50.0	50.0

れた。基板位置 0 mm の成膜速度は 29.9 nm/min、60 mm では 7.4 nm/min と測定された。

次に、試料がアルミニウム (Al) 添加酸化亜鉛 (ZnO:Al) であることを確認するため、走査電子顕微鏡を用い、エネルギー分散 X 線分光 (EDS) 分析を行い、膜組成を分析した。なお、分析時の電子線加速電圧は 5 kV とし、基板に由来する元素は検出されないようにした。EDS スペクトルから、亜鉛とアルミニウム、酸素の原子濃度を求めた結果、基板位置に依存せず、Zn と Al を加えた濃度と、酸素濃度との比はほぼ 1:1 になることから、全ての試料は化学量論的組成と考えられる。

薄膜の構造解析には X 線回折装置 ((株)リガク製 MiniFlex600) を用いた。図 2 に、基板位置が 0 mm、10 mm、30 mm、50 mm の試料の X 線回折測定結果を示す。その結果、試料は全てウルツ鉱構造で (002) 配向の ZnO 薄膜であることがわかった。一方、(002) 回折線の半値幅は基板位置によって 1.70 度から 0.32 度まで変化し、基板位置を 30 mm 以上としたとき、回折線の半値幅は急激に減少した。この理由として、ターゲット中心軸から離れるほど基板に入射する高エネルギースパッタ粒子が少なくなり、膜へのダメージが抑制されたため、膜の結晶性が向上したことが考えられる。

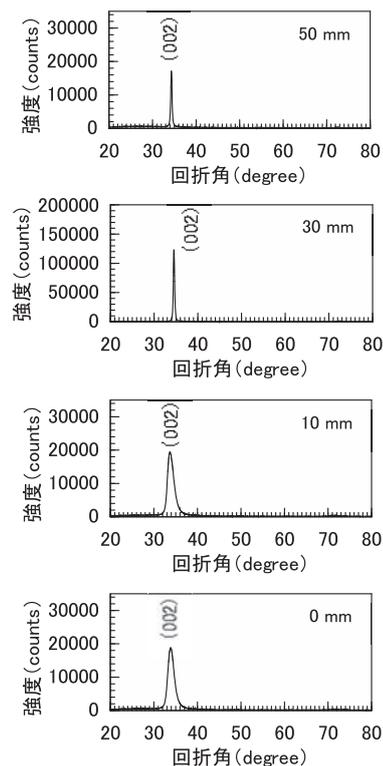


図2 X線回折測定結果

試料の電気的特性の評価として、電気抵抗率を 2 端子法で測定した。図 3 に、抵抗率測定結果を示す。その結果、基板位置が 0 mm と 10 mm では絶縁性薄膜であり、30 mm 以上のときに導電性薄膜となることがわかった。これは、結晶性の向上によって、導電性の抑制につながる格子欠陥が減少するとともに、Al がドーパントとして有効に機能し、自由電子が増え抵抗率が低くなったものと考えられる。基板位置が 50 mm のとき抵抗率は最小となり、 $9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と測定された。反応性スパッタ成膜条件を最適化することで、抵抗率のさらなる低減が期待できる。

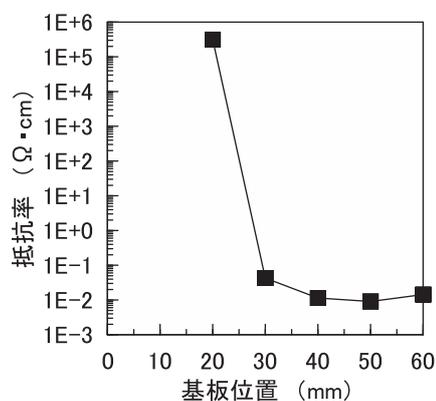


図3 抵抗率測定結果

参考文献

- 1)金原 繁：スパタリング現象（東京大学出版会）、（1991）、pp.120-132
- 2)日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会：透明電極膜の技術（オーム社）、（1999）、pp.135-141
- 3)南内 嗣：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

光学的特性については、紫外可視近赤外分光光度計（（株）島津製作所製 UV-3600iPlus）を用いて光透過率を測定した。薄膜の光透過率を評価するため、ガラス基板をリファレンスとし、ダブルビーム法で測定を行った。図 4 に、試料の光透過率測定結果を示す。基板位置に関係なく全ての試料において、波長 380～780 nm の可視光透過率は 80 %以上となり、優れた透明性を示した。

本報告では、反応性スパッタ法を用いてアルミニウム添加酸化亜鉛薄膜を作製し、薄膜の構造や電氣的・光学的特性を評価した。薄膜の構造や電氣的特性については、基板位置に強く依存し、基板位置を 30 mm 以上として成膜することで、導電性薄膜が得られることがわかった。一方、光学的特性は、全ての試料の可視光透過率が 80 %以上となり、良好な透明性を示した。今後は、反応性スパッタ成膜条件を最適化し、薄膜特性のさらなる向上に取り組む予定である。

本研究の薄膜作製、分析評価においてご協力いただいた、函館工業高等専門学校 物質環境工学科 大橋拓実 氏に感謝申し上げます。

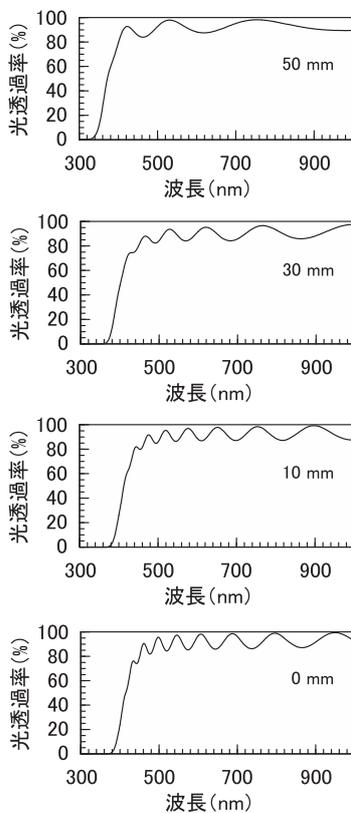


図 4 光透過率測定結果