

# 反応性スパッタリング法で作製された Cu ドープ ZnO 薄膜の特性評価

## Characterization of Cu-doped ZnO thin films prepared by reactive sputtering

松本幸祐

指導教員 鷹野一朗

工学院大学 工学部 電気電子工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード: 透明導電膜, ZnO, Cu ドープ, 反応性スパッタリング

### 1. 緒言

透明で高い導電率を持つ酸化物は、現在では幅広い分野で使用されており、各種ディスプレイや太陽電池などの透明電極材料として不可欠な物質となっている。一般に透明導電膜に使用される材料は、高い光透過性と導電性を併せ持つ酸化インジウムスズが使用されている。しかし、含まれるインジウムはレアメタルであり、供給が不安定であるため代替品の研究が盛んに行われている。本研究では、酸化インジウムスズと同等の光透過率を持つ酸化亜鉛をベースとして、高い導電率を持つ銅をドープすることで、透明導電膜としての特性評価を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 成膜方法

試料基板として用いる無アルカリガラス (EAGLE XG) は、エタノールで 10 分間超音波洗浄した。基板はステンレス鋼製のホルダーに取り付け、マルチプロセスコーティング装置の試料導入室内のストッカーに設置し真空排気した。その後、中間室で基板表面を洗浄するために 50 W で 10 分間 Ar 逆スパッタリングを行い、成膜室に基板を移動して、酸化亜鉛 (ZnO) と銅 (Cu) を同時にスパッタ成膜した。また、比較対象として、ZnO 単体および ZnO と CuO を同時スパッタした薄膜を作製した。成膜条件は表 1 に示す通りで、ZnO と

Cu の組成は、それぞれのスパッタリング電力を変化させ、成膜速度を制御することで調整した。Cu のドープ量は成膜速度から計算した。ここで薄膜の記号は、ZnO-(Cu)、ZnO-(CuO)とし、それぞれのスパッタリング電力を数値で記述した。

表 1 成膜条件

成膜条件	ZnO-(Cu)			ZnO	ZnO-(CuO)
到達圧力 [Pa]	<math>8.0 \times 10^{-6}</math>				
スパッタ電力 [W]	20-(10)	30-(10)	40-(10)	40-(0)	20-(100)
Cu ドープ量 [%]	26	18	12	0	8
成膜時間 [s]	1471	980	633		1471
Zn 成膜速度 [nm/s]	0.068	0.102	0.158		0.068
Cu or CuO 成膜速度 [nm/s]	0.018			-	0.006
Ar 流量 [sccm]	20				
O <sub>2</sub> 流量 [sccm]	10				
成膜温度 [°C]	室温				

#### 2.2 評価方法

光学特性は紫外可視分光光度計 (UV-2550, 株式会社島津製作所) を用いて、波長 200~800 nm の範囲で透過率を測定した。特に可視光領域での透明性について考察する。

抵抗率は、ピン間距離 1.0 mm の四探針測定器 (株式会社 NPS) を使用して電流と電圧から算出した。一つの試料につき 5 つのランダムな箇所を測定し、それらの平均値を用いた。

結晶構造は薄膜 X 線回折装置法 (XRD: Rigaku Co.Ltd. SmartLab) を用いて X 線入射角  $0.4^\circ$  で測定し、薄膜の結晶構造を調べた。

### 3. 実験結果

光学特性は図 1 に示す。横軸は波長、縦軸は透過率である。Cu のドーピング量が増えると透過率は低くなる。ZnO 単体の薄膜に比べて透過率が低くなるため、Cu ドープが透明性を妨げる方向に働いていることが分かる。また、紫外光領域では、ZnO が紫外光を吸収するため、どの薄膜も透過率が急激に低下しているが、紫外光領域でも Cu ドープの増加に従い透過率は低下した。透明導電膜は、透過率が 80% 以上であることが基準となっているため、Cu ドープは透明性に関してかなり負の方向にシフトする。一方、CuO を添加した薄膜 (Cu:8%) は、他の薄膜とは異なる挙動を示しており、ZnO 薄膜単体より透過率が高くなる領域 (500~600 nm) が存在することから、今後薄膜構造の詳細な検討が必要である。

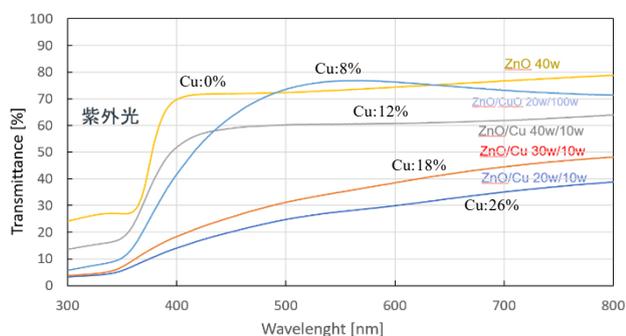


図 1 Cu ドープ ZnO 薄膜の光学特性

四端針法により測定した抵抗率を図 2 に示す。抵抗率に関しては、Cu ドープ 12% で急激に抵抗率は高くなり、ZnO 単体の 10 倍以上に増加する。さらに Cu 量を増やすと、徐々に抵抗率は低くなり、Cu26% で ZnO とほぼ同じ値となる。Cu ドープすることにより n 型半導体であった ZnO 薄膜の半導体特性が変化したためと考えられる。また、特にターゲットを CuO として、Cu ドープした試料 ZnO-(CuO) は、高抵抗となり抵抗率が算出できなかった。

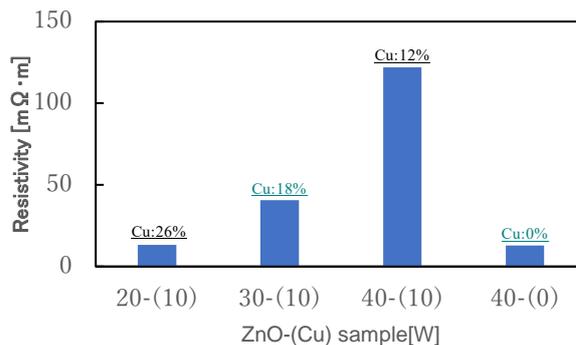


図 2 Cu ドープ ZnO 薄膜の抵抗率

XRD により測定した結晶構造は図 3 に示す。ここでは、ZnO 薄膜単体の試料 40-(0) と Cu ドープ試料 40-(10) について記載する。ZnO 薄膜試料 40-(0) は ZnO(001) のピーク値が高く、Cu ドープすると低角度側にシフトすることから、格子間距離が拡張したことがわかる。また、Cu は検出されなかった。

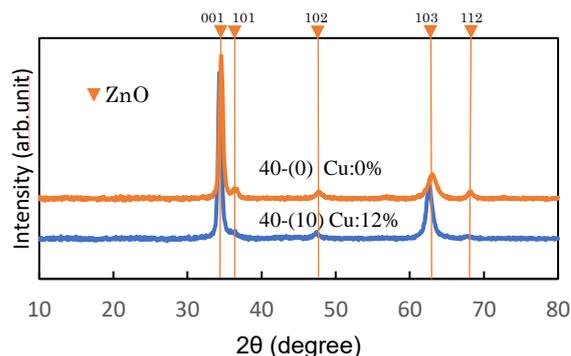


図 3 Cu ドープ ZnO 薄膜の結晶構造

### 4. まとめ

光学特性において、Cu ドープ量が多くなるほど透過率が低くなることが分かる。最も Cu ドープ量が少ない試料 40-(10) の場合でも可視光域での透過率は 60% であったため、加熱処理などによる透明性の確保が求められる。抵抗率において、数% の Cu ドープ量で急激に抵抗値が上昇することが分かった。結晶構造からは Cu ドープによって ZnO の格子間距離が変化することが明らかになった。

### 参考文献

- 1) 日本学術振興会編, 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会「透明導電膜の技術」オーム社 (2008)