

反応性スパッタリング法により作製した ZnO 薄膜の O₂ ガス流量特性

齋藤優太¹⁾

指導教員 鷹野一朗¹⁾

1) 工学院大学 工学部電気システム工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード：ZnO, 透明導電膜, 反応性スパッタリング

1. 緒言

透明導電膜は映像ディスプレイやタッチパネル、太陽電池、ヒーター等の透明電極として幅広く用いられている。中でも透明導電膜の材料として知られているのは、酸化インジウムスズ (ITO: Indium Tin Oxide) である。ITO の特徴は薄膜にするとほぼ無色透明であることや電気導電性にあるが、使用されているインジウムが希少金属であり、安定供給に限界があることから、価格等への反動が著しいことが欠点である。そのため、現在 ITO に替わる、代替物質の研究が精力的に進められている。代替品としては、ガリウムやカーボンナノチューブ、導電性高分子などが挙げられており、本研究の対象である酸化亜鉛も代替物質の有力候補として研究されているものの一つである。

Zn 自体はメッキとしてよく利用される金属元素であり、比較的産出量や埋蔵量が多いため安価な材料である。その酸化物である ZnO も紫外線を吸収する特性を生かした、日焼け止めなどの化粧品やゴムに対する加硫促進剤など幅広く利用されている。

近年では、ZnO を結晶にすると無色透明になるため、ZnO を使用した薄膜に透明導電膜としての応用が期待されている。薄膜にした ZnO は、化合物半導体の II-VI 族半導体で n 型半導体になる。また、薄膜は圧電性があり、バンドギャップはおよそ 3.37eV で、300℃ほどの温度で熱すると黄色く変色し、冷やすと元に戻る性質がある。結晶構造は、六方最密充填構造の空隙に酸素の原子が入り込んだ形の六方晶ウルツ型構造を取ることで知られている。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

試料基板として、エタノールにより 5 分間超音波洗浄を行った 15×9mm の無アルカリガラス(Eagle XG)を用いた。成膜にはマルチプロセスコーティング装置を用い、スパッタガスを Ar、ターゲットを Zn (99.99%) とし、反応性スパッタリング法により成膜を行った。一般にスパッタプロセス圧力は、およそ 1.3Pa 程度で使用されるが、マルチプロセスコーティング装置では 7×10^{-2} Pa の低圧力まで放電を維持できる誘導結合 RF プラズマ支援マグネトロンスパッタ源を使用した。図 1 にマルチプロセスコーティング装置の成膜室概略図を示す。試料基板は準備室に導入した後、中間室に搬送後基板クリーニングのため逆スパッタを行い成膜室に移動した。成膜室には、RF (Radio Frequency) と DC (Direct Current) スパッタカソードを備えており、O₂ 導入と共に Ar⁺イオンにより Zn ターゲットをスパッタすることで、反応性スパッタリング法により酸化物成膜を行う。

成膜条件を表 1 に示す。試料名 ZnO に付記した

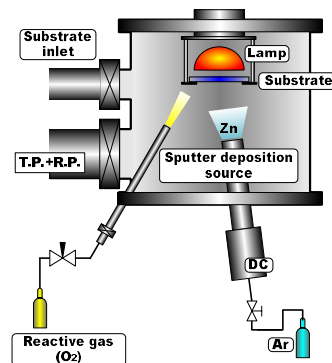


図 1 マルチプロセスコーティング装置概略図

数字は、実験のパラメータとした酸素流量を示している。その他の条件は統一し、膜厚が 200nm となるようにスパッタ時間を調整した。

表 1 成膜条件

試料名	ZnO-2	ZnO-4	ZnO-6	ZnO-8	ZnO-10
基板	Glass (Eagle XG)				
到達圧力[Pa]	$< 8.0 \times 10^{-6}$				
O ₂ 流量[sccm]	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Ar 流量[sccm]	20				
成膜温度[°C]	250				
膜厚[nm]	200				
入力電力[W]	20				

2.2 評価方法

結晶構造は、薄膜 X 線回折法 (XRD: Rigaku Co.Ltd. Smart Lab.) を用いて、入射角 0.3°として測定した。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) を用いて吸光度を測定した。ホール効果測定装置 (Model HMS-3000, Ecopia.Co.Ltd) を用いてキャリア密度、移動度、抵抗率をそれぞれ測定した。表面形態は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM-9500, 株式会社島津製作所) を用いて測定した。

3. 結果及び考察

図 2 に XRD 測定による、O₂ ガス流量を変えた各試料の結晶構造を示す。O₂ ガス流量が少ない 2sccm で作製した試料 ZnO-2 には、複数のピークが現れているが、4sccm で一旦ピークが消失するものの、6sccm 以上の試料 ZnO-6、ZnO-8、ZnO-10 では、ZnO(103)がピークとなる ZnO 薄膜になっていることがわかる。いずれの薄膜にも、金属 Zn は現れていなかった。

図 3 には光学特性として、各試料の吸光度を示す。結晶性が確認されなかった ZnO-4 を除く試料で吸光端は 380nm~420nm 付近に存在していることがわかる。ZnO のバンドギャップは 3.2eV なのでおよそ 380nm が吸光端となる。また、ZnO は透明性が高いことが特徴であり、多結晶構造をもつ

ZnO-2 の試料が最も吸光度が低く、透明性が高いことがわかる。

4. まとめ

反応性スパッタリング法により、ZnO 薄膜を作製したところ、O₂ ガス流量の多い領域で結晶構造は ZnO(103)となった。光学特性についても 380nm 付近に吸光端が現れているが、4sccm で作製した ZnO-4 の試料のみ結晶性を持たずアモルファスになっており、その前後で結晶構造が大きく変化していることも明らかになった。

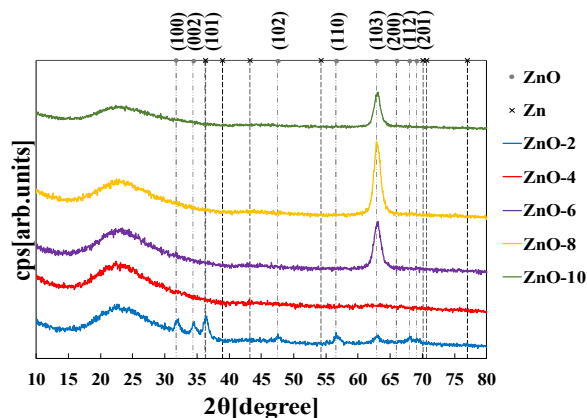


図 2 XRD 測定による ZnO 薄膜の結晶構造

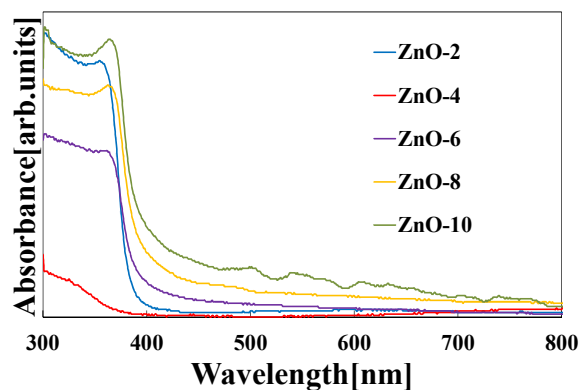


図 3 O₂ ガス流量変化に対する ZnO 薄膜の吸光度

参考文献

- 1) 石橋賢一, 窪田吉信; 「酸化チタン・酸化亜鉛を知る」日経ものづくりの本 (2007).
- 2) 桜井但, 斎藤兼広; FRAGRANCE JOURNAL, 5, 79-83(1999).
- 3) 土屋友一, 鷹野一朗; 日本材料科学会平成 27 年度学術講演大会 (2015).