

活性化反応蒸着法による ZnO 系透明導電膜 の作製と物性

藤原貴*, 藤井達生**, 難波徳郎***, 高田潤**, 三浦嘉也***

Preparation and Properties of ZnO Transparent Conductive Thin Films by Activated Reactive Evaporation Method

Takashi FUJIWARA*, Tatsuo FUJII**, Tokuro NANBA***, Jun TAKADA*,
and Yoshinari MIURA***

(Received November 18, 1996)

Zinc oxide films were prepared on silica glass substrates by the use of an r.f. activated reactive evaporation (ARE) method, and were examined by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM). The electrical conductivity of the films and the doping effect of Al ions were also investigated.

XRD measurements indicate that the films were c-axis oriented and that an r.f. plasma of Zn and O was necessary for the ZnO film deposition. Substrate temperature, oxygen gas pressure, evaporation rate, r.f. power and Al doping amount affect the c-axis orientation, the growth rate, the microstructure of the films and electrical conductivity. Optimum conditions with a fine texture of the surface and having good crystallinity as well as good conductivity ($\approx 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) were as follows: the substrate temperature; 200°C, the total evaporation rate; 1.0 Å/s, the oxygen pressure; 2.0×10^{-4} Torr, the r.f. power; 250W and the Al evaporation rate ratio; 2~6%. The films with $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ were prepared at 50°C for the substrate temperature.

key-words: ZnO film, Al doped ZnO, transparent conductive film, r.f. activated reactive evaporation method

* (現) 松下電器産業株式会社、571 門真市大学門真 1006

** 岡山大学工学部精密応用化学科、700 岡山市津島中 3-1-1

*** 岡山大学環境理工学部環境物質工学科、700 岡山市津島中 2-1-1

* Present address: Matsushita Electric Industrial Co. Ltd., 1006 Kadoma, Osaka 571

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University,

3-1-1 Tsushima-naka Okayama-shi 700

*** Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology,

2-1-1 Tsushima-naka Okayama-shi 700

1. 緒言

可視域で透明でありかつ優れた導電性を持つ透明導電膜は、液晶ディスプレイ・太陽電池などの透明電極材料としての需要が飛躍的に高まっている。これらの透明電極の用途開発に際しては、原料コスト・成膜性等の生産性に対する要求は工業的には重要な因子である。

現在、実用材料としてはITO (Sn doped In_2O_3) 薄膜が表示デバイス用電極等の用途で最も多く使用されている。ITO 薄膜は電気抵抗が低く、可視域の光透過率も優れている。しかしながら原料コストが高いため、それに代わる安価な材料が求められている。このため、近年ではATO (Sb doped SnO_2)、AZO (Al doped ZnO)¹⁾ といった新たな透明電極材料の研究開発が盛んになってきた。

中でもZnO結晶は、六方晶系ウルツァイト構造 (Fig.1) をとり、定比組成のZnOは約3.3eVのバンドギャップを持つ絶縁体で、可視域から近赤外領域にかけて透明な物質であるが、定比組成からずれることにより電気伝導性を生じ半導体となる。またその薄膜はITO薄膜に匹敵する可視光透過性・電気伝導性を持つとして注目されている^{2,3)}。さらにZnOに原子価の異なる不純物として Al^{3+} イオンを添加した薄膜 (AZO) では、比抵抗は $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ となり¹⁾、優れた電気伝導性を持つことが報告されている。

現在、ZnO系薄膜の作製方法としてはR.F.マグネトロンスパッタリング法によるものが主流になっている。しかしながらスパッタリング法では、作製基板上でのZnの再蒸発やスパッタ粒子による生成膜へのダメージなどにより、膜の品質低下・膜質のムラが起こること、および成長速度や元素比制御・膜面の平滑性に対する課題が残されており、広範囲での実用化には至っていない。一方、反応蒸着法では、ガス圧・蒸着速度・基板温度を精度よく制御することが可能で、各々の制御因子は互いに独立であるため薄膜の組成や結晶性の制御が容易であるなどの利点があり、他の薄膜作製法に比べて優れている。

そこで本研究においては、13.56MHzの高周波で蒸発原子をプラズマ化させることができる反応蒸着装置を用いて透明性と電気伝導性に優れたAlドープZnO薄膜を作製することを試みた。また工業的に求められる重要な成膜条件として挙げられる高蒸着速度化に対して検討するとともに、有機高分子基板上への成膜に対して要求される基板温度の低温度化についても検討を加えた。一方、薄膜構造の制御に必要となる理論的なアプローチとして、ホール測定・伝導度測定などの電気物性の測定結果と、蛍光X線測定などの分光測定による電子構造解析から、薄膜の電気伝導機構・成長機構および Al^{3+} イオンの添加効果の

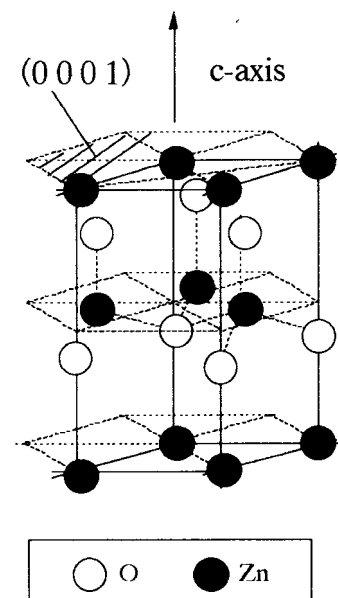


Fig.1 Structure of ZnO crystal.

解明を試みた。

2. 実験

薄膜の作製には、Fig.2に概略図を示した活性化反応蒸着装置(日本電子(株)製JST-EB 1000)を用いた。反応槽内には電子ビーム加熱装置2基, 抵抗加熱装置3基, 水晶振動式膜厚計3基(基板膜厚測定用1基, 蒸発源用2基)およびR.F.コイルが装備されている。なお、この蒸着装置の蒸発源-基板間の距離は770mmである。蒸発させるZn金属は抵抗加熱法により、一方のAl金属は電子ビーム加熱法により蒸発させた。基板は主に透明石英ガラスを用いた。

次に実験手順を述べる。基板および蒸発源金属を蒸着装置内に設置後、真空槽内を 2×10^{-5} Torr以下に排気した。排気後、まずそれぞれの金属を予備溶融するとともに、反応性ガスとして高純度酸素を導入した。さらに蒸発金属および酸素の反応性を高める目的で高周波(13.56MHz, 出力250W)を印加し、真空槽内にプラズマを発生させた。この状態で酸素分圧・蒸発速度をそれぞれTable1に示す設定値に調整した。Alの蒸発速度は電子ビーム付近の膜厚計によって、またZnの蒸発速度は基板付近の膜厚計によってそれぞれ制御し、同時に基板上に蒸着させた。Alドーパ量の目安として用いた「Al蒸発速度比」は次式によって定義した。

$$\text{Al蒸発速度比} [\%] = \text{Al蒸発速度} / (\text{Zn蒸発速度} + \text{Al蒸発速度})$$

また得られた膜の特性評価としてX線回折, 膜厚, 直流4端子電気伝導度, ホール係数, ICP分析, SEM観察, UV-VIS-IR透過率, 蛍光X線等の測定を行った。

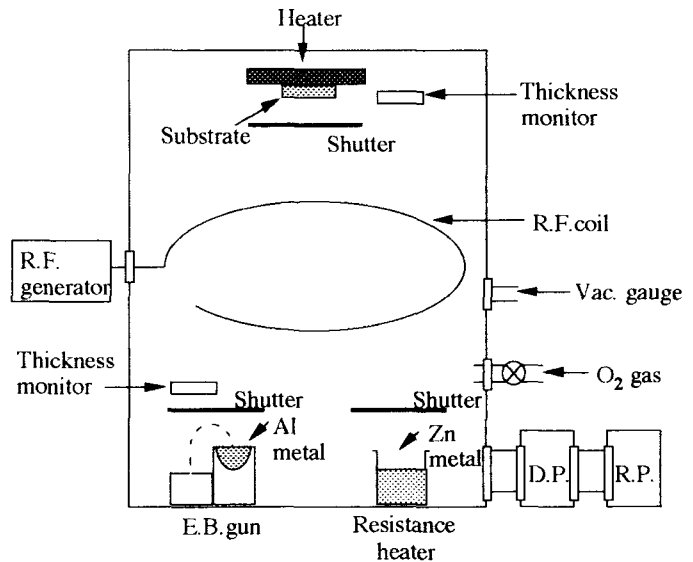


Fig.2 Schematic diagram of activated reactive evaporation(ARE)apparatus.

Table 1 Evaporation conditions for Al doped ZnO film.

substrate	quartz glass, sapphire C-plane
substrate temperature	200°C, 50°C
evaporating source	Zn metal(99.99%): resistance heater Al metal(99.99%): E.B. gun
total evaporation rate ratio	1.0 Å/s
Al evaporation rate ratio	0%~30%
oxygen pressure	2.0×10^{-4} Torr
r.f. power	250W
film thickness	2000 Å 4000 Å < for FE-SEM >

3. 結果および考察

3.1 Alドーパ量の影響

Fig.3 に作製した ZnO 薄膜の典型的な X 線回折パターンを示す。図より ZnO の (002) の回折線のみが観察されており、作製した ZnO 薄膜は c 軸が基板に垂直に成長した c 軸配向膜であることを示している。ZnO に Al^{3+} イオンをドーパさせた AZO 薄膜についても同様な c 軸配向膜が得られた。このことは ZnO の c 面が最密面であることから、最密充填面から結晶成長が進むという結晶成長方向に関する Bravais の法則に従っているといえる。また Al 蒸発速度比が大きく、Al 蒸発速度比 30% 近い場合でも膜中にはほかの結晶相、例えば Al_2O_3 などの存在は X 線回折からは観察されなかった。このように反応蒸着法により作製した AZO 薄膜は容易に c 軸配向するとの結果が得られた。

Fig.4 に近赤外～紫外 (波長 185～2600nm) 領域での分光透過率測定結果を示す。図中 (a) は Al 蒸発速度比 5% の場合であり、(b) は Al をドーパしていない (Al 蒸発速度比 0%) 試料についてのものである。Al のドーパにより、近赤外領域において極端な透過率の減少が見られた。これは Al ドープによるキャリア濃度の増加に対応しており、伝導電子のプラズモン吸収によるも

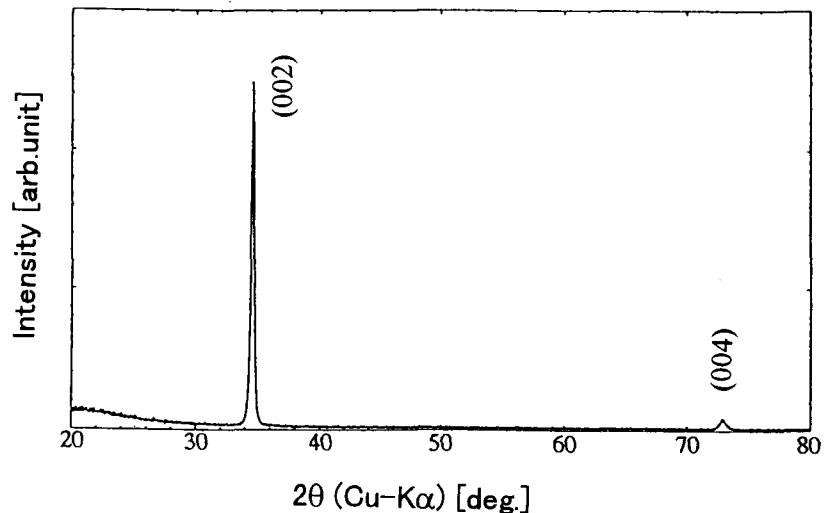


Fig.3 XRD pattern of the ZnO film prepared by ARE.

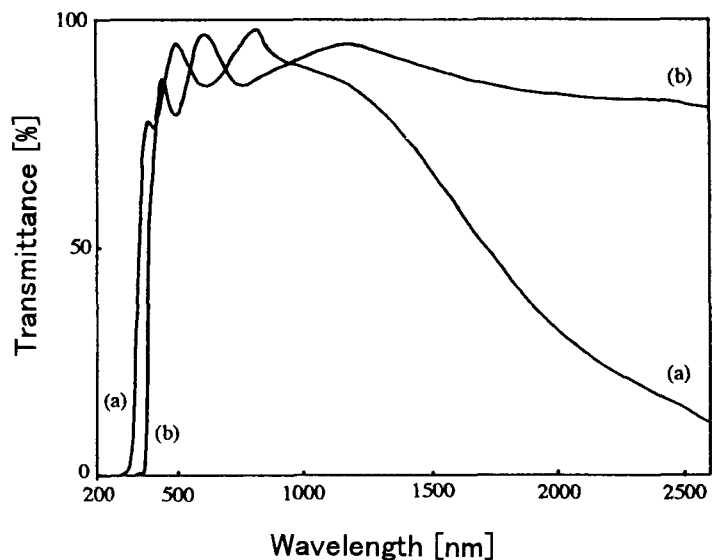


Fig.4 Optical transmittance curves of the ZnO and the Al doped ZnO films.
(a) Al evaporation rate ratio = 5%
(b) Al evaporation rate ratio = 0%

のと考えられる。可視域（波長400～750nm）において、膜表面が平滑なために起こる干渉により透過率が振動する様子が観察されているが、いずれの試料も透過率は85%以上の良好な値を示し、優れた透明性を有することがわかった。また紫外域ではAlドーピングによるキャリア濃度の増加によりフェルミ準位が伝導帯内で高エネルギー側に移動し光学バンドギャップが増大するBurstein-Mossシフト⁴⁾も観測されている。

Fig.5にAl蒸発速度比とZnO(002)の回折線のロックングカーブの半値幅FWHMの関係および比抵抗との関係を示す。ロックングカーブの半値幅は粒径や配向性、格子歪など結晶学的な構造に関する情報を与える。Alをドーピングしていない試料(Al蒸発速度比0%)ではロックングカーブの半値幅はかなり大きい(15.5度)。AlドーピングによってAl蒸発速度比2～6%の範囲で半値幅は急激に低下し、さらにAl蒸発速度比を増加させると再び急激に増加した。一方、比抵抗はAlドーピングにより急激に減少し、Al蒸発速度比2～6%の範囲で 10^{-4} Ω cmオーダーの低抵抗となった。さらにAl蒸発速度比を増加させると比抵抗は再び増加した。この比抵抗の変化はロックングカーブの半値幅の変化とよく対応していることから、本蒸着法で作製したAZO膜では結晶の配向性・格子歪といった結晶の形態が電気伝導性に大きく影響を与えていると考えられる。

Fig.6にAl蒸発速度比とキャリ

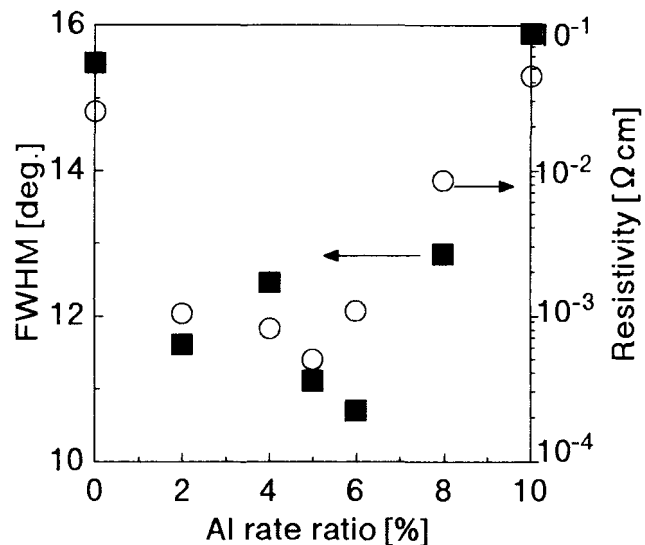


Fig.5 Dependence of the FWHM(full width at half maximum) for XRD locking curve and the electrical resistivity of the film on Al evaporation rate ratio.

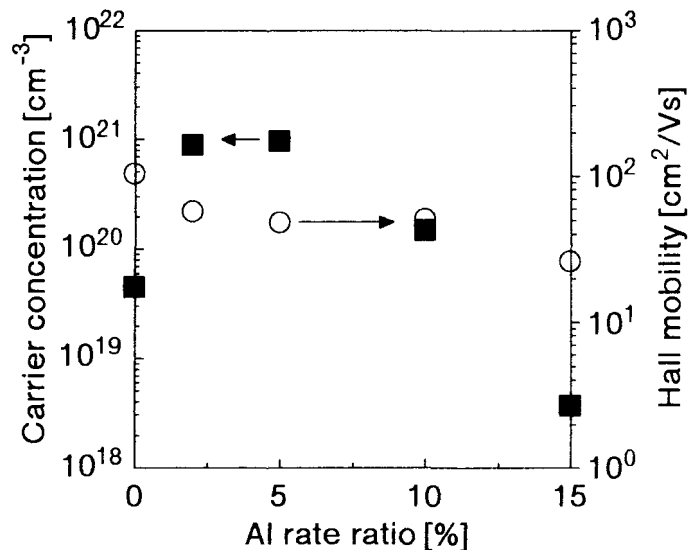


Fig.6 Dependence of the carrier concentration and the hall mobility on Al evaporation rate ratio.

ア濃度・ホール移動度の関係を示す。本実験で作製した試料はすべてn型半導性を示した。キャリア濃度は、少量の Al^{3+} イオンのドーピングにより急激に増加した。これは Al^{3+} イオンが ZnO 結晶の Zn^{2+} イオンサイトへ置換されることにより、キャリア濃度が増加したためと考えられる。ここで、 Al^{3+} イオンの Zn^{2+} イオンサイトへの置換により、原子価制御則に従って一つの Al^{3+} イオンの置換により一つのキャリアが供給されると仮定すると、 Al 蒸発速度比2%におけるキャリア濃度の値 $9.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の伝導電子を供給するには、膜中の Al 存在比 $\text{Al}/(\text{Zn}+\text{Al})$ は2.1atm.%となり、この値だけのサイト置換 Al^{3+} イオンが必要となると計算される。しかしながら、この場合の膜中の Al 存在比は、ICP分析の結果から5.9atm.%となった。それ故、薄膜中に存在する残りの3.8atm.%の Al^{3+} イオンはキャリア供給源としては不活性な状態で存在していると考えられる。同様の仮定はキャリア濃度の増加が見られた Al 蒸発速度比6%の場合においても成立しており、膜中に存在する全ての Al^{3+} イオンが必ずしもキャリア供給源として活性な状態でサイト置換しているのではないと考えられる。またこの Al 蒸発速度領域ではドーピング量の増加に対してキャリア濃度はあまり増加していない。これは粒界への偏析が起ったり、電子が局在してキャリア電子供給源としては不活性な Al イオンの割合が増加しているとも考えられる。

Al 蒸発速度比が6%を超えた過剰な Al ドーピングではキャリア濃度は減少した。過剰の Al ドーピングにより近距離に Al^{3+} イオン同士が置換または侵入した場合、局所的な Al_2O_3 型のクラスター化につながり、 Al_2O_3 は絶縁体であることからキャリア電子供給源として活性ではなくなったためであると考えられる。一方、ホール移動度は Al 蒸発速度比の増加と共に徐々に減少した。ホール移動度は、不純物としての Al^{3+} イオン・格子間 Zn^{2+} イオンによる散乱や酸素欠陥など欠陥による散乱、粒界散乱、格子歪による散乱などの影響を受ける。 Al をドーピングした試料でホール移動度が減少したのは Al^{3+} イオンによる不純物散乱の影響を大きく受けたためと考えられる。

Fig.7に3種の Al 蒸発速度比で作製した試料の室温から液体窒素温度付近までの温度領域における電気抵抗の変化を示す。通常、不純物半導体では Al 蒸発速度比0および10%の試料の測定結果

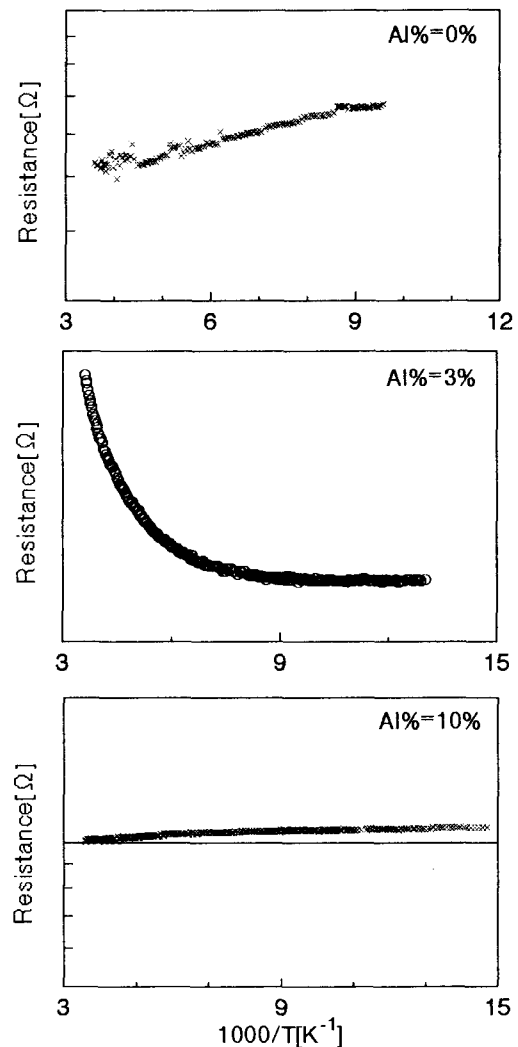


Fig.7 Electrical resistance of the Al doped ZnO films at the temperature range between liquid nitrogen and room temperature.

に見られるように温度上昇により電気抵抗は減少する傾向を示す。一方、Al蒸発速度比3%の試料は、温度上昇により電気抵抗が増加しており、金属的ともいえる挙動を示した。このことからAlドーパ量の低い薄膜中においては、 Al^{3+} イオンに起因するキャリア電子に対する束縛が弱く、キャリア電子は非局在化しているものと考えられる。

次に膜中の Al^{3+} イオンの存在状態を解明するために蛍光X線測定を行った。AlK α 線の化学シフトはAl原子の電子密度すなわちAl-酸素間の距離、 Al^{3+} イオンの酸素配位数に関する情報を与える。化学シフトの差 $\Delta 2\theta$ を次式で定義し、金属Alと薄膜試料中の Al^{3+} イオンのそれぞれの回折角 2θ の差を計算した⁵⁾。

$$\Delta 2\theta = 2\theta \text{ (金属Al)} - 2\theta \text{ (試料中Al)}$$

また参照物質として酸素配位数・原子間距離が明確に知られている種々の結晶を同時に測定した。

Fig.8にAl蒸発速度比とAlK α 化学シフト $\Delta 2\theta$ [deg.]の関係を示す。 $\Delta 2\theta$ の値はAl蒸発速度比で異なった値を示すものの、4配位参照物質と同等の値の範囲内にあることから、 Al^{3+} イオンは4配位 Zn^{2+} イオンサイトへ置換していると考えられる。また $\Delta 2\theta$ はAl蒸発速度比が10%以下では4配位参照物質 $KAlSiO_3$ よりも小さな値になる。 Al^{3+} イオンが Zn^{2+} イオンサイトに置換した場合、イオン半径や電荷の影響により、Al-酸素間距離はZnO結晶における

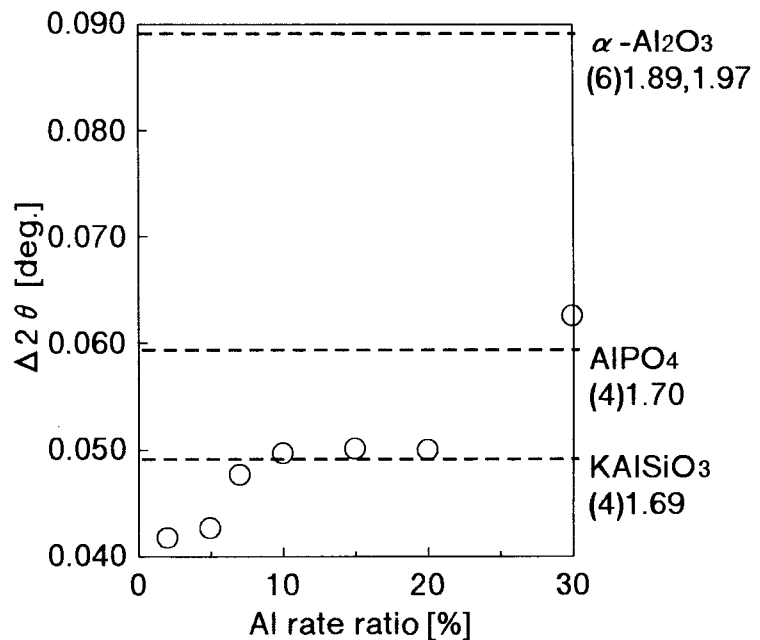


Fig.8 Dependence of the difference of AlK α chemical sifts($\Delta 2\theta$) measured by X-ray fluorescence for the AZO films on Al evaporation rate ratio.

Zn-酸素間距離1.73 Åよりも短くなる。またAl置換による過剰電子がAl-酸素間結合により酸素イオンに局在化されず伝導電子として非局在化している場合、Al原子の電子密度は Al^{3+} イオンに比べ増加し、核電荷の遮蔽効果により $\Delta 2\theta$ は減少する。またAl蒸発速度比10%~20%で化学シフトの値は一定となっているが、この $\Delta 2\theta$ はホール測定の結果との比較からキャリア電子供給源として不活性な Al^{3+} イオンとしてZnO結晶中に存在していることを示していると考えられる。Al蒸発速度比10%以下の領域でAl蒸発速度比の増加と共に徐々に化学シフト値が増加しているのは、薄膜中において Zn^{2+} イオンサイト

置換 Al^{3+} イオン以外にも不活性 Al^{3+} イオンの存在割合が増加していることを示している。また Al 蒸発速度比 30% での $\Delta 2\theta$ は多結晶粒界あるいは非晶質 Al_2O_3 型クラスターの成長とその増加を示すものと考えられる。

3・2 低基板温度化についての試み

Fig.9 に Al 蒸発速度比と ZnO (002) 回折線のロックアップカーブの半値幅 FWHM の関係を示す。基板温度 50°C で作製した試料では、半値幅は基板温度 200°C の場合に比べ大きな値を示すが、これは配向性または結晶性の低下あるいは粒界などの不完全結晶部の増加によると考えられる。また Al 蒸発速度比 7% 以上では ZnO (002) 回折線ピークはブロードな非晶質を表わすピーク (図中 \blacktriangle 印で結晶性の悪い膜) となり、さらに Al 蒸発速度比 15% 以上ではピークは観察されなかった。

電気伝導度測定から、比抵抗は Al 蒸発速度比 5% で最小となり、比較的抵抗といえる $1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の薄膜が作製できた。

Fig.10 に Al 蒸発速度比とホール移動度・キャリア濃度の関係を示す。いずれも基板温度 200°C の場合に類似した傾向を示すが、キャリア濃度・ホール移動度共に低基板温度では減少している。これは基板温度低下に伴う薄膜成長過程での結晶化エネルギーの不足に対応しており、キャリア濃度に関してはドナーとして有効に作用する結晶性に優れた置換 Al^{3+} イオンサイトの減少によるものであろう。またホール移動度の減少に関しては粒界散乱・格子欠陥による散乱の増加によると考えられる。

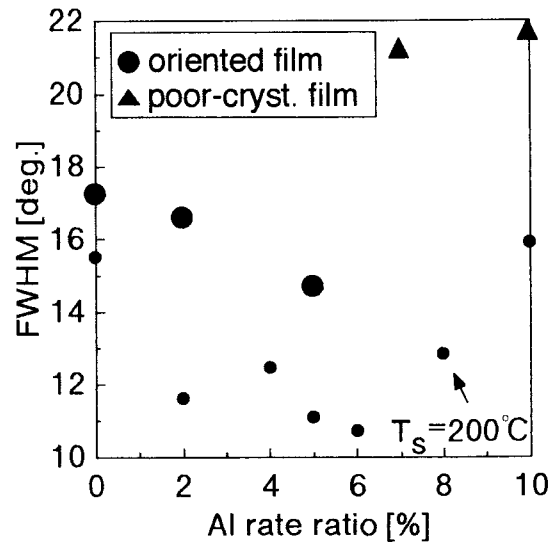


Fig.9 Dependence of the FWHM for XRD locking curve on Al evaporation rate ratio at the substrate temperatures of 200°C (●) and 50°C (● and ▲).

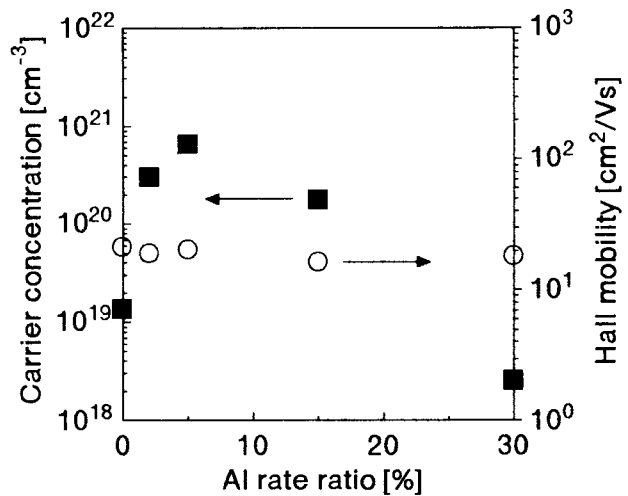


Fig.10 Dependence of the carrier concentration and the hall mobility of the film on Al evaporation rate ratio at the substrate temperature of 50°C .

4. まとめ

活性化反応蒸着法で Al ドープ ZnO 薄膜を作製し以下の結果を得た。

- 1) 基板温度 200°C では、Al 蒸発速度比 2~6% の範囲で比抵抗 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ オーダーの低抵抗透明薄膜が作製できた。
- 2) Al ドープによる電気伝導性向上の要因は、 Al^{3+} イオンの Zn^{2+} イオンサイトへの置換によるキャリア濃度の増加のためであり、さらに過剰の Al ドープでは Al^{3+} イオンの酸化物クラスター化が促進され、キャリア濃度は減少し電気伝導性も低下した。
- 3) 基板温度 50°C では、得られた膜の電気伝導性は 200°C のものより低下するものの、Al 蒸発速度比 5% で比較的低抵抗といえる $1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の透明薄膜が作製できた。

謝辞 本研究は文部省科学研究費補助金（基盤研究（A）（2）課題番号 07555670 平成 7~8 年）の助成を受けて遂行された。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 坂田直紀, 岡山大学大学院工学研究科修士論文 (1993).
- 2) Y. Igasaki and H. Saito, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 2190.
- 3) H. Sato et al., *Thin Solid Films*, 246 (1994) 86.
- 4) E. Burstein, *Phys. Rev.*, 93 (1954) 632.
- 5) 作花濟夫, 窯業協会誌, 85 (1977) 300.