フッ素ドーパ酸化亜鉛透明導電膜の低温合成

鯉沼秀臣・永田俊郎*・佐々木 基**・川崎雅司・高井 治***

水崎純一郎****・笛木和雄*****

東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町 4259

* 川崎鉱業(株), 260 千葉市新浜町 1

** 東京大学工学部工業化学科, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

*** 関東学院大学工学部機械工学科, 236 横浜市金沢区六浦町 4834

**** 横浜国立大学環境科学研究センター, 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

***** 東京理科大学理工学部工業化学科, 278 野田市山崎 2641

Low Temperature Synthesis of Highly Conductive Transparent Films of F-doped Zinc Oxide

Hideomi KOINUMA, Shunroh NAGATA*, Motoshi SASAKI**, Masashi KAWASAKI

Osamu TAKAI***, Jun-ichiro MIZUSAKI**** and Kazuo FUEKI*****

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology,
4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227

* Research Laboratory, Kawatetsu Mining Co. Ltd., 1, Niihama-cho, Chiba-shi, Chiba 260

** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

*** Faculty of Engineering, Kanto-Gakuin University, 4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi 236

**** Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University,
156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240

***** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo,
2641, Yamazaki, Noda-shi 278

Highly conductive transparent films of F-doped ZnO were prepared by an ion plating method in which metals were evaporated in vacuo in the presence of inductively coupled r.f. oxygen plasma. The reaction gases were pure oxygen and mixtures of oxygen and fluorine containing gases such as nitrogen trifluoride and silicon tetrafluoride. Crystalline films (2000 Å) were prepared at a substrate temperature of 100°C, and they had transmittances of about 90% and conductivities around 1000 S/cm.

[Received May 26, 1989; Accepted August 22, 1989]

Key-words : Fluorine doping, Zinc oxide, Transparent conductive oxide, Ion plating method, Thin film

1. 緒 言

透明導電膜は、透明であるという光学的機能と導電性という電子機能の両者を兼ね備えていることに特徴があり、光の透過率と導電率に応じてさまざまな応用分野がある。たとえば、アモルファスシリコン太陽電池用電極には、膜形成のプロセス条件に耐える必要性からも、SnO₂などの酸化物が材料として最も広く使われている。しかし、エネルギー変換効率向上のためより低抵抗化が求められるとともに、高分子フィルム等の安価な材料を基板として使用するために成膜温度の低温化等の改良が求められている。

酸化物導電材料の導電メカニズムについては、導電率の酸素分圧依存性等の間接的なデータから、そのメカニズムが推定されてきた¹⁾。著者らは、最近、試料及び測定条件を工夫することにより、SnO₂における酸素欠損量の定量が可能であることを示し、その雰囲気依存性か

ら酸素欠損による導電メカニズムを明らかにしている²⁾。

透明導電膜の作製方法としては、これまでにCVD、PVDともにさまざまな方法が用いられている^{3)~5)}。著者らは、今回、低温成膜に適しており、付着力の強い膜を作製することが可能といわれているイオンプレーティング法を用いて、ZnO膜の作製をおこなった。同様の方法では、Lauらにより、AlドーパZnO膜についての報告がある⁶⁾。著者らは、SnO₂系透明導電膜等で有効性が報告されている^{7), 8)}、Fドーパによる導電率の向上も試みた。NF₃はシリコンの光酸化を促進することが知られており⁹⁾、プラズマ中で分解生成したF原子がドーパントになるばかりでなく、蒸発するZnの酸化を促進する効果も期待した。フッ素源として固体のフッ素化合物を混入したターゲットを用いるスパッタリングなどに比べ、ガスとして導入することはプロセスの操作性

Fig. 1. Schematic representation of r.f. ion plating apparatus.

A : heater, B : substrate, C : shutter, D : r.f. coil, E : evaporation boat, F : matching box, G : diffusion pump, H : rotary pump, I : vacuum gauge, J : P. I. D. unit, K : r.f. oscillator

Fig. 2. Reaction pressure vs. conductivity for ZnO films : (thickness, 2000 Å).

にもすぐれている。

2. 実験方法

2.1 実験装置

使用したイオンプレーティング装置は、真空蒸着装置として市販されているチャンパー (ULVAC-VPC 250) をプラズマが併用できるように改造したものである。装

置の概略図を図1に示す。

高周波電源は 13.56 MHz で、電極は L カップルである。基板は、チャンパー内上部にアルミニウム板で固定し、セラミックスヒーターで 100°C に加熱した。原料は、Zn 金属 (フルウチ化学, 99.9%) を使用し、蒸発用のつばは、Zn が昇華性の金属であるために Ta または Mo 製の昇華性金属用ボート (日本バックスメタル, B-4) を使用した。

使用したガスは、酸素ならびに酸素と NF_3 または SiF_4 の混合ガスで、流量は 10 sccm, ガスの吹き出し口は、基板近傍となっている。

2.2 反応制御

本実験では Zn 蒸発速度を反応圧によって制御する方法を利用した。すなわち、Zn 金属原子の蒸発量が増加するほど、酸化により系内の酸素原子の減少する速度が大きくなり、反応時の圧力が低くなる。定常的に金属が蒸発している状態では、反応圧が一定に保たれる。なお、このとき金属原子の蒸気圧は酸素の圧力に比べて十分に小さいので無視してもよい。実際の反応圧の制御は、PID 制御の温度コントローラ (大倉理研, EC 5000 B) を使用し、ペニング真空計からの反応圧入力を制御入力信号とし原料蒸発用ボートの印加電力を制御するという方法で、Zn の昇華速度を一定に保った。成膜の開始と終了は、基板近傍のシャッターの開閉で行った。

2.3 物性測定

作製した膜の導電率は直流四端子法で、ホール効果は van der Pauw 法で 10 kG の磁場を印加して測定した。透過率は分光光度計 (日立製作所, 340 形) を使い、550 nm の波長の光の透過率を無蒸着の基板との比較法

Table 1. Transmittance (550 nm) of ZnO films prepared by NF_3/O_2 mixed gas series : (thickness, 2000 Å).

Reaction Conditions		Transmittance
Gas Mixing Ratio	Pressure	
NF_3/O_2 (%)	(10^{-4} Torr)	(%)
0	7.7	88
	8.0	87
	8.3	92
	8.3	92
0.5	8.0	98
	8.0	98
	8.0	98
1.0	7.4	91
	7.7	87
	8.0	93
2.0	8.0	91
	8.0	91
	8.0	91
5.0	7.4	92
	7.7	92
	8.0	90
	8.3	92

Fig. 3. Reaction gas mixing ratio (NF_3/O_2) dependences of conductivity, carrier density and Hall mobility for ZnO films : (thickness, 2000 Å).

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of ZnO film : (thickness, 2000 Å).

で求めた。膜厚は触針法 (Taylor Hobson TALYSTEP) で測定した。更に、X線回折法 (理学電機, RAD-II C, $\text{CuK}\alpha$) により膜の結晶性を測定し、XPS (日本電子, JPS-80) により膜中の F の分析をおこなった。

3. 結果及び考察

実験条件は、ガス流量 10 sccm, 反応初期圧 1×10^{-3} Torr, 基板温度 100°C , 高周波出力 100 W でおこなった。反応圧は $(7.4 \sim 8.3) \times 10^{-4}$ Torr の範囲でおこない、堆積時間は 20 分、堆積速度は $1.5 \sim 2.0 \text{ Å/s}$ であった。基板としては、コーニング #7059 ガラスを使用した。

3.1 NF_3 系ガスによる ZnO 膜の作製

3.1.1 透過率と導電率

表 1 に示すように、作製した膜の透過率は反応圧が $(7.4 \sim 8.3) \times 10^{-4}$ Torr の範囲内では、ガス組成に関係

なくいずれも 87% 以上の高い値となり、膜の酸化が十分に進んでいることを示している。

作製した膜の導電率の測定結果を図 2 に示す。反応圧にかかわらず NF_3 混合ガスを用いて作製した膜の方が酸素ガスのみで作製した膜よりも導電率が增加している。特に、 NF_3 1% の混合ガスを用いた場合に反応圧 8.0×10^{-4} Torr において 1050 S/cm (膜厚 2000 Å) という高い導電率を示す膜が得られた。

3.1.2 ホール効果

作製した膜の電気的特性を調べるために、ホール効果を測定した。図 3 に反応圧 8.0×10^{-4} Torr のときの導電率、キャリア濃度、ホール移動度のガス組成依存性を示す。

図 3 から、膜のキャリア密度は、反応ガス中への NF_3 混合割合が 1% までは増加するが、それ以上では変化がなく、逆にホール移動度は、 NF_3 混合割合が 2% までは変化しないが、それ以上では、低下している。F の添加が、低濃度ではキャリアの増加につながるが、過剰になると移動度の低下を招くと思われる。以上の結果として、キャリア濃度とホール移動度の積として与えられる膜の導電率は、 NF_3 1% のときに最大値をもつことがわかる。

また、ガス組成を NF_3 1% の条件で固定し反応圧を変化させた場合、膜のホール移動度は変化しないが、キャリア濃度が 8.0×10^{-4} Torr のときに最大となっており、このため膜の導電率も 8.0×10^{-4} Torr のときに最大となることがわかった。

3.1.3 X線回折測定結果

Fig. 5. Reaction gas mixing ratio vs. conductivity for ZnO films : (thickness, 2000 Å).

Fig. 6. XPS spectrum of ZnO film surface.

A : 1% NF_3 in oxygen, 8×10^{-4} Torr

B : 1% SiF_4 in oxygen, 8×10^{-4} Torr

図4に作製した膜(表1, No.4)のX線回折データを示す。成膜温度が 100°C という低い温度にもかかわらず膜は結晶化しており、更に比較的c軸方向に配向した膜となっている。作製した膜がいずれも比較的高い導電率を示していたのは、このように膜が結晶化していたことにも一因があると考えられる。

3.2 SiF_4 系ガスによるZnO膜の作製

反応圧 8.0×10^{-4} Torrにおいて作製した膜の、導電率のガス組成依存性を図5に示す。 SiF_4 混合の場合でも NF_3 と同様に、少量(0.1%以下)の混合においては作製した膜の導電率に増加がみられるが、混合割合が過剰になると NF_3 の場合以上に極端な低下がみられる。また、ガスの最適混合割合は、 NF_3 の場合に比べて1けた低下している。

なお、成膜速度や膜の透過率は、 NF_3 の場合とほとんど違いがみられなかった。

3.3 XPSによる膜組成の分析

XPSにより、作製した膜の組成分析をおこなった。図6に、 NF_3 及び SiF_4 それぞれの混合ガスを使用して作製した膜表面の、XPS測定データを示す。いずれも、ガスの混合割合は酸素ガス中1%と同じではあるが、膜中へのFの混入量は大きく異なり、膜表面では NF_3 の場合に1.3%であったものが、 SiF_4 で12%、Arスパッタ(1 kV, 60秒, エッチング深さ約1000 Å)後の膜内部の分析ではそれぞれ0.4%と8.5%であった。 SiF_4

混合ガスを使用して作製した膜の方が、膜へのFの取り込みが促進されることがわかる。この測定結果は、前に述べた膜の導電率と反応ガスの組成との関係(図5)において、その最適混合割合が SiF_4 混合ガスを使用した場合に1けた低くできるという結果とも一致する。このことは、 SiF_4 が NF_3 よりもプラズマにより分解されやすく、その結果として作製した膜中へのFの取り込み量も増加するためと思われる。

4. 結 言

著者らは、今回イオンプレーティング法によりZnO膜を作製する際に、F系のガス(NF_3 , SiF_4)と酸素の混合ガスをプラズマ発生に使用した。基板温度 100°C で作製した膜において結晶性が良く、可視光透過率が87%で導電率が1050 S/cmと導電性の高い膜を得ることができ、更に、以下のような知見を得た。

- (1) 膜中へのFのドーピングが、膜のキャリア濃度を増加させ、それが膜の導電率の増加につながる。
- (2) Fの過剰ドーピングは、ホール移動度の低下を招き、それに伴い膜の導電率も低下する。
- (3) O_2 中への混合ガスとして NF_3 と SiF_4 の2種類のガスを比較すると、 SiF_4 の方がプラズマによって分解し易く、膜中へも取り込まれ易い。

謝 辞 イオンプレーティング装置の作製にあたっては、有用なアドバイスをいただいた、東洋大学の柏木助教授に感謝します。

文 献

- 1) S. Samson and C. G. Fonstad, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4618 (1973).
- 2) H. Koinuma, J. Shimoyama, J. Mizusaki, M. Kawasaki and K. Fueki, Ext. Abst. of 18th International Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 763-64 (1986).
- 3) 御子柴均, 表面, **18**, 440 (1980).
- 4) 水橋 衛, 安達邦彦, セラミックス, **19**, 295 (1984).
- 5) 鈴木巧一, 水橋 衛, 機能材料, **9**, 5 (1984).
- 6) W. S. Lau and S. J. Fonash, *J. Electron. Mater.*, **16**, 141 (1987).
- 7) A. Bardway, B. K. Gupta, A. Raza, A. K. Sharma and O. P. Agnihorti, *Solar Cells*, **5**, 39 (1981-1982).
- 8) H. Koinuma, M. Kawasaki, K. Masubuchi and K. Fueki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 569-79 (1987).
- 9) M. Morita, T. Kubo, T. Ishihara and M. Hirose, Ext. Abst. of 16th International Conf. on Solid State Devices and Materials, Kobe, 455-58 (1984).