ZnO_x 薄膜の SAW デバイス, 透明導電膜への応用

大阪府立大学工学部 藤村 紀文, 伊藤太一郎

大阪府立大学大学院 西原 時弘

大阪府立大学学生 後藤 清毅

Norifumi Fujimura, Seiki Goto, Tokihiro Nishihara, Taichiro Ito: The Application of ZnO_x Thin Films for the Transparent Conducting Films and the SAW devices.

Zinc oxide thin films were well known to grow parallel to the C-axis, a (002) oriented film, on various substrates. To utilize for the SAW (Surface Acoustic Wave) devices, a (110) textured and high resistivity films are necessary. By considering the binding style, the (110) oriented film devices could be obtained. In this paper, the resistivity controlling of ZnO films having the controlled texture to apply for the SAW filter and the transparent conducting film is discussed.

(Received December 6, 1989)

1 緒言

酸化亜鉛薄膜は、圧電性を有するn型半導体(バンドギャップ約3.3 eV)であり、様々な基板の上にC軸配向する物質として良く知られているが、筆者らはその結合様式(電子状態)を考慮し、プラズマ中のZn⁺/ZnO⁺の比を制御することによってガラス基板上にこれまでにR面のサファイア上でしか得ることの出来なかった(110)配向膜を形成することが可能であることを報告した⁽¹⁾⁽²⁾。この条件で作製したZnO薄膜はその圧電係数の一番高いC軸方向が基板と平行であるために、例えばSAWフィルターとして用いた場合C軸配向の場合よりもより大きな電気機械結合係数が得られるが、その電気抵抗がC軸配向のものに比べて2桁も低くなり、その圧電特性への影響が考えられる。しかしながら、この低抵抗膜は透明導電膜としては有利であると考えられる。今回は、配向性を制御されたZnO薄膜の電気抵抗について、さらに第三元素の添加による高抵抗化、低抵抗化について検討した結果を報告する。

2 実験方法

ZnO薄膜はrfマグネトロンスパッタリング法を用いて作製した。スパッタリング条件は、ターゲット径: 77 mm、基板ターゲット間距離: 55~85 mm、基板温度: 20~700℃、rfパワー: 50~100 W、スパッタガス: Ar+O₂、ガス圧力: 6~30 m Torrである。基板は、Corning 7059とサファイアC面、R面を用いた。作製された薄膜の結晶学的な評価はX線回折(XRD)及び透過電子顕微鏡(JEM2000FX)を用いた高速反射電子線回折(RHEED)を用いて、組成、結合状態はXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて行なった。電気抵抗の測定は、SAWデバイス用の高抵抗膜については超高抵抗計を用い、透明導電膜用の低抵抗膜については通常の四探針法を用いた。

3. 実験結果

ZnOは、イオン半径的には6配位であるが、ZnOは起分極力が強いためにイオン結合的性質が弱くなり、実際にはsp³混成軌道による結合を持つ方向性の強いウルツァイト構造をとる。

その基本構成単位は、正四面体で各頂点にO、その中心にZnが配置されており、C軸配向膜では各々の正四面体の一つの頂点は、すべてC軸方向に向き、またその対面はウルツァイト構造の底面を形成している。このことはZnO薄膜がC軸配向しやすい事の直接の原因になっていると思われる。つまり、ZnとOが正四面体構造すなわち sp^3 混成軌道を形成しやすい条件下では(002)配向が形成されると考えられる。Aitaらは、スパッタ時のガス分圧を変化させることによってプラズマ中の Zn^+ と ZnO^+ の濃度比が変化し、 Zn^+/ZnO^+ が最も小さな値をとるときに最も良好なC軸配向膜が得られると報告している⁽³⁾。反対に Zn^+/ZnO^+ が最大になるところで他の配向が出来るのではないかという発想によってガラス基板上で(110)配向膜を作製することに成功した。一方SAWフィルターへの応用を考えた場合、より速い音速を得ることが出来るレイリー波を利用したZnO/ α -Al₂O₃構造が有利である⁽⁴⁾。Fig. 1はガラス基板上で一番良好な(002)配向する時と、(110)配向する時のガス分圧によってサファイアC面とR面上に作製された薄膜からのX線回折スペクトルとRHEED像である。

Fig.1 The crystallinity of the ZnO films with controlled texture on the C plate(a) and the R plate (b) sapphire.

この時のスパッタリング条件は、(002) 配向の場合、スパッタリングガス：Ar+O₂ (4 : 1)、ガス圧： 3×10^{-2} Torr、パワー：50 W、基板温度：700℃、(110) 配向の場合、スパッタリングガス：Ar+O₂ (1 : 3)、ガス圧： 1×10^{-2} Torr、基板温度：500℃でありその他の条件は同一である。(a)、(b)ともに良好なエピタキシャル成長していることがわかる。しかしながら、これらの試料の比抵抗を測定したところ、(002) 配向のものが 1.97×10^4 (Ω cm) であるのに対し、(110) 配向のものは 5.95×10^2 と2桁近く抵抗が低くなっている。これは、(110) 配向がプラズマ中のZnイオン量の多い領域で作られるためにZn濃度が高くなり(XPSによる組成分析で約4%)、これがドナーとして働くためであろう。このことは(110) 配向膜をSAWフィルターとして用いる場合、表面波の励振方向と一番圧電係数の高い方向が揃うために高電気機械結合係数が期待できるのであるが、肝心の圧電係数の減少が予想される。そこで、応用上有利である(110) 配向膜について一価のLiを添加することによって比抵抗の増加を計り、その時の結晶性も同時に評価した。Fig. 2にターゲット中へのLi₂Oの混入量を変化させた際の比抵抗(□)、X線(110)ピークの半値幅(○)とそのシフト量(△)を示す。Li₂Oの混入量が、0.5%の時に最大比抵抗が得られ、また半値幅、ピークシフト共に減少し最も望ましいと考えられる。0.5%以上の時の変化の原因については現在検討中である。Fig. 3にLiのドーピングを行っていないサンプルと行なったサンプルのRHEED像を示す。Liの添加によって結晶性及び表面状態の劣化は全く見られない。

Fig.2 Change in the resistivity, FWHM and the peak shifts with increasing the Li₂O into the target.

Fig.3 RHEED patterns of non-doped(a) and 0.5% Li₂O doped(b) ZnO Films.

(110)配向膜は(002)配向膜に比べて低抵抗であるのでこの透明導電膜への応用について検討してみた。透明導電膜は、太陽電池、各種表示素子等の電極として広く応用されているが、そのほとんどは $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)である。しかしながらITOはInを含むために高価でありより安価な透明導電膜として $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ が注目されている。 $\text{ZnO}:\text{Al}$ に於いては、比抵抗 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ とITOに匹敵するものも得られている⁽⁵⁾。

Alのドーピングは、ターゲットに Al_2O_3 を混入することによって行なった。三価のAlがドナーとして働くためにはZnOの結晶格子点に取り込まれなければならないので、そのためのアニールが必要となる。詳細な検討の結果、ターゲット中に2wt%の Al_2O_3 を混入し、500℃でアニールを施すことによって最小の比抵抗のものが得られることがわかった。Fig. 4に、ガラス基板を用い、上述の(002)配向する条件(Δ)と(110)配向する条件($\circ$)で作製されたサンプルのシート抵抗のポストアニール温度依存性を調べた結果を示す。

Fig.4 Change in sheet resistance with increasing the post-annealing temperature.

ポストアニール温度500℃でシート抵抗は最小となり(110)配向膜は(002)配向膜の4分の1以下の抵抗になることがわかった。比抵抗に直すと $1.2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であり、さらに詳細な検討によって、より低抵抗のものが得られると考えられる。

透明導電膜として、もうひとつ重要なのは可視光における透過率である。Alをドーピングしない場合、可視光領域で90%程度の透過率で基礎吸収端364nmの薄膜が得られるが、Alのドーピングによって若干の透過率の減少が観察される(Fig. 5)。それでもポストアニールによって若干ながら透過率は回復し80%程度になるため実用上は問題ないと思われる。またアニール後、基礎吸収端は、短波長側にシフトしている。これは、自由キャリアの増加に伴う光学的バンドギャップの増大によるBurstein-Moss Shift⁽⁶⁾⁽⁷⁾の為であると考えられる。

4 結言

配向性を制御された2種類のZnO薄膜において特にSAWデバイスと透明導電膜への応用を考えたうえでの電気抵抗の制御について検討した。SAWフィルターとして応用上有利な(110)配向膜は、比抵抗が低いものの、Liのドーピングによって高抵抗化を計ることが出来る。また、ドーピングによって結晶性の劣化は生じない。透明導電膜として用いる場合は(110)配向膜が得られる条件が有利でありAlのドーピングによって、ITOに匹敵するものが得られた。

Fig.5 Optical transmittance spectra for as-deposited and annealed ZnO:Al films.

6 参考文献

- (1) T.Nishihara, N.Fujimura and T.Ito: Proc. of 1st Symposium, Advanced Materials Science & Eng. Society, Tokyo, Japan, (1989)
- (2) N.Fujimura, N.Nishihara and T.Ito: Extended Abstract, 40-th International Society of Electrochemistry Meeting, Kyoto Japan, (1989), I-P189
- (3) C.R.Aita, A.J.Purdes, R.J.Lad and P.D.Funkenbusch: J.Appl.Phys., 51, (1980), 5533
- (4) T.Mituyu, O.Ono and K.Wasa: J.Appl.Phys., 51, (1980), 2464
- (5) T.Minami, H.Nanto and S.Takata: Jpn.J.Appl.Phys., 23, (1984), L280
- (6) T.S.Moss: Proc.Phys.Soc.London Sect., B67, (1954), 775
- (7) E.Burstein: Phys.Rev., 93, (1954), 632