高周波超音波変換器用 ZnO 薄膜の作成*

櫛田 恵子**・竹内 裕之**

(昭和59年8月1日 受理)

Preparation of ZnO Films for High Frequency Ultrasonic Transducers

Keiko KUSHIDA and Hiroshi TAKEUCHI

(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji, Tokyo)

(Received August 1, 1984)

The effect of the crystalline properties of gold film on those of ZnO film was investigated in detail for a ZnO/gold/fused quartz structure. The investigations were done using X-ray diffraction, a rocking curve method, and RHEED. It was found that the crystalline properties of rf-sputtered ZnO films were strongly dependent on those of gold films. Highly c-axis-oriented ZnO films can be fabricated on the gold films whose σ for (111) rocking curves is less than 3° . The standard deviation σ for ZnO(002) rocking curve is decreased as the ZnO film thickness is increased and is less than 1° for $10\mu\text{m}$ ZnO films.

1. 結 言

ZnO は六方晶ウルツァイト構造をした結晶で (Fig. 1), 薄膜として利用できる圧電体の中では比較的大きな圧電性を示すため, 高周波変換器として広く用いられている¹⁻³⁾. 厚み縦振動を利用する超音波変換器を構成するためには, 電圧を印加するための電極上に, 圧電軸である c 軸が基板に垂直に配向した ZnO 膜を形成する必要がある. スパッタリングにより ZnO 膜を形成する場合, その c 軸配向性は基板の種類により異なることが知られている⁴⁾. また導電性, 安定性に優れているため電極として最も良く用いられる Au 膜を下地とした場合, その Au 膜の結晶学的特性が ZnO 膜の c 軸配向性及び超音波変換器の感度に影響を与えることが報告されている⁵⁻⁷⁾. しかしながら, Au 膜と ZnO 膜の結晶学的特性の関係は, これまで系統的に調べられていない.

そこで本研究においては, ZnO/Au/熔融石英構造において Au 膜の結晶学的特性が ZnO 膜の結晶学的特性に与える影響を詳細に調べた.

さらに, 薄膜圧電体を必要とする周波数領域 (>200

MHz) に対応して, $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲で ZnO 膜の結晶学的特性の膜厚依存性を調べた.

Fig. 1 Crystal structure of ZnO.

* 昭和59年4月1日第31回応用物理学会学術講演会において講演

** 日立中央研究所 (国分寺市東恋ヶ窪 1-280)

Fig. 2 Sample structure.

Fig. 3 ZnO rf-sputtering system.

2. 試料の作成方法

結晶学的特性を調べるために作成した試料は Fig. 2 に示すような構造のものである。熔融石英基板 ($20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$) 上に電極として 220°C で Cr 及び Au を蒸着した。Cr 膜は、Au 膜の基板に対する付着強度を高めるために形成されている。この Au 蒸着膜の結晶学的特性は、Au の膜厚、Cr の膜厚、及び Au の蒸着速度に依存することがわかった。Cr 膜厚を一定とすると膜厚の厚い Au 膜ほど結晶性、(111) 配向性が良好であり、Au の膜厚を一定とすると Cr の膜厚が薄いほどその上の Au 膜の結晶性が良好となった。

Cr の膜厚を $2 \sim 15 \text{ nm}$ 、Au の膜厚を $20 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲で変化させて結晶学的特性の各々異なる Au 電極膜を形成し、さらに高周波マグネトロンスパッタリングにより ZnO 膜を形成した。使用した装置は日電アネルバ製 SPF-210H で、その概略を Fig. 3 に示した。ターゲットと対向して基板ホルダ ($80 \text{ mm}\phi$) が取付けられており、ターゲットー基板間の距離は 55 mm で一定としている。スパッタ条件を Table 1 に示した。この条件は、高周波パワー 75 W で Au 膜上に ZnO 膜を形成する場合の最適条件である。

Table 1 Sputtering conditions for ZnO film

Rf Input Power	75W
Target	Sintered ZnO ($100 \text{ mm}\phi$)
Sputtering Gas	Ar (50%)—O ₂ (50%)
Deposition Pressure	3Pa
Substrate Temperature	220°C

Fig. 4 Distribution of the deposition rate.

堆積した ZnO 膜の膜厚は、Au 膜露出部分との段差を触針法により測定した。基板ホルダ内での膜付着率の分布を Fig. 4 に示す。膜付着率は中心から離れるほど小さくなっているが、中心から 10 mm の変化は 5% 以下である。次に、スパッタ時間と堆積した ZnO 膜の膜厚との関係を Fig. 5 に示す。スパッタ時間 20 時間まではスパッタ速度は一定で約 $0.8 \mu\text{m/h}$ となっている。そこでこの関係をもとに、ZnO 膜の膜厚制御は、スパッタ時間を規定することにより行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 ZnO 膜と Au 膜の結晶学的特性の関係

Au 膜及び ZnO 膜の結晶学的特性を、Cu-K α 線を線源とした X 線回折法により評価した。Fig. 6 は典型的な X 線回折チャートである。 $30^\circ < 2\theta < 75^\circ$ では、Au(111)、ZnO(002)、(004) 回折線のみが現われており、Au は (111) 配向、ZnO 膜は c 軸配向していることがわかる。各回折線強度を測定するとともに、Au(111)、ZnO(002) 回折線についてはロッキングカーブを測定した。Fig. 7 に ZnO(002) 回折線のロッキングカーブの例を示す。曲線は Gaussian となっており、これから、標準偏差 σ を求めた。Au(111) 回折線についても同様に σ を測定した。

ZnO 膜の (004) 回折線強度、及び (002) 回折線ロッキ

Fig. 5 Film thickness vs. sputtering time.

Fig. 6 X-ray diffraction pattern for ZnO/Au film using CuKα

ングカーブの標準偏差 σ の, Au(111) ロッキングカーブの σ に対する依存性を Fig. 8 に示した⁸⁾. ZnO 膜の膜厚は $3\mu\text{m}$ 一定としている. Au(111) ロッキングカーブの σ が大きくなるほどその上に形成された ZnO 膜の (004) 回折線強度が減少し, ZnO(002) ロッキングカーブの標準偏差 σ が増加している. 特に, Au(111) の σ が 3° を越えたときにその依存性が強くなっている.

Fig. 7 Rocking curve for ZnO(002) diffraction peak.

Fig. 8 Crystalline properties of ZnO film vs. σ of Au (111)⁸⁾.

以上の結果が示すように, ZnO 膜の結晶性, 配向性は, 下地電極である Au 膜の結晶性, 配向性に大きく依存している. Au は f. c. c. 構造をした結晶であり, (111) 面では Au 原子が正三角形を連ねた配列をしている. 一方, ZnO(002) 面上の Zn あるいは O 原子の原子配列も正三角形を連ねた配列をしており, 原子間距離に 10% 強の違いはあるものの Au 原子の配列と相似である.

配向成長と格子ミスマッチとの関係については, マイカ基板上での各種アルカリ・ハライド膜について報告されている⁹⁾. その報告によると, 20% 程度の格子ミスマッチが配向成長の許容範囲となっている. 本研究では下地である Au 膜が多結晶膜であり, また膜の作成方法も全く異なるが, ZnO 膜が Au 膜の結晶学的特性の影響を受けて成長することは十分考えられる.

3.2 膜厚依存性

Au(111) ロッキングカーブの σ に対する ZnO 膜の結晶学的特性の依存性をみると, σ が 3° 以内ではその変化は小さい (Fig. 8). そこで, σ が 3° 以内の Au 膜上に膜厚の異なる ZnO 膜を形成して, その結晶学的特性

Fig. 9 Film thickness dependence for σ of ZnO(002) rocking curve.

の膜厚依存性を調べた。Fig. 9はZnO(002)ロックンカーブの標準偏差 σ の膜厚依存性を示している。 σ は膜厚の増加に伴い $3\mu\text{m}$ までは急激に減少し、 $3\mu\text{m}$ 以上では一定値に近づく。

次に、膜厚の異なる各試料の表面近傍($<10\text{nm}$)の結晶性、配向性を反射電子線回折(RHEED)により調べた。その結果をFig. 10に示す。膜厚 $1\mu\text{m}$ の場合、RHEEDパターンはリングに近く配向性が悪い。これは膜厚が薄いときに σ が大きいというX線による解析結果と一致している。一方、膜厚 $3\mu\text{m}$ 以上になると、c軸配向を示すはっきりしたスポット状のパターンが見られる。膜厚が厚くなるにつれ斑点状のデバイリングが見えることから結晶粒は大きくなる傾向がある。しかし、膜厚が厚く成長した部分でも結晶性、配向性にはほとんど変化のないことがわかる。すなわち、膜厚 $3\mu\text{m}$ 以上になるとZnO膜の成長は定常状態となり結晶粒がその粒径を大きくして成長してゆくと考えられる。その結果としては σ は一定値に近づくものと思われる。

4. 結 言

ZnO/Au/熔融石英構造について、Au膜の結晶学的特性がZnO膜の結晶学的特性に与える影響を調べた。さらに、ZnO膜の結晶学的特性の膜厚依存性についても検討し、以下のような結論を得た。

(1) ZnO膜の結晶学的特性((004)回折線強度及び(002)ロックンカーブの標準偏差 σ_{ZnO})は、Au膜の(111)ロックンカーブの標準偏差 σ_{Au} に大きく依存し、 σ_{Au} が 3° 以内のAu膜上には σ_{ZnO} が 1.5° 以内(膜厚 $3\mu\text{m}$)の配向性に優れたZnO膜が形成可能である。

(2) ZnOの膜厚が薄いときには σ_{ZnO} はやや大きい、 $3\mu\text{m}$ 以上では小さくなり $10\mu\text{m}$ のとき 1° 以下となる。

(3) 膜厚 $3\mu\text{m}$ 以上では、ZnO膜の成長が安定に進む。

1 μm

4 μm

7 μm

10 μm

Fig. 10 RHEED pattern for ZnO film.

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ロックンカーブの測定ならびに有益な討論をしていただいた石場努氏、RHEEDによる評価をしていただいた佐藤温子氏に深く感謝の意を表します。

〔文 献〕

- 1) D. K. Gill, E. K. Kirchner and B. T. Khuri-Yakub: 1980 IEEE Ultrasonics Symposium proceedings, (IEEE, New York) (1980) 805.
- 2) Fred S. Hickernell: 1980 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, (IEEE, New York) (1980) 785.
- 3) N. Chubachi, M. Minakata and Y. Kikuchi: Proc. 6th Internl. Vacuum Congr. 1974, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, p. 737 (1974).
- 4) B. T. Khuri-Yakub, G. S. Kino and P. Galle: J. Appl. Phys. 46, (1975) 3266.
- 5) R. Wagers, G. Kino, P. Galle and D. Winslow: 1972 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, (IEEE, New York) (1972) 194.
- 6) Iran N. Court and R. N. Charke: 1977 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, (IEEE, New York) (1977) 305.
- 7) 久間, 小出, 森泉, 安田: 電気学会論文誌96-A, (1976) 597.
- 8) K. Kushida and H. Takeuchi: J. Appl. Phys. 56, No. 2 (1984) 1133.
- 9) L. G. Schulz: Acta Cryst. 4, (1951) 483.