IBS 法による ZnO 薄膜の作製*

鈴木 義彦**・四谷 任**・小川 倉一**
 岩田 章***・東海 正國***・嵩 良徳***

(昭和62年 1月16日 受理)

ZnO Thin Films Prepared by Ion Beam Sputtering Deposition

Yoshihiko SUZUKI**, Tsutom YOTSUYA**, Soichi OGAWA**,
 Akira IWATA***, Masakuni TOKAI*** and Yoshinori DAKE***

** (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Nishiku, Osaka)

*** (Kawasaki Heavy Industry Co. Akashishi, Hyogo)

(Received January 16, 1987)

1. はじめに

ZnO は禁止帯幅約 3.4 eV を有した半導体であり、ガスセンサや透明導電膜としての応用が考えられている。また絶縁性 ZnO では自発分極を持っているので、圧電性焦電性を備えており、SAW 素子や赤外線センサとしても利用されている。このように ZnO 膜は種々の特性を持たせ、多方面での応用の可能性が開かれているので、従来から数多くの研究がなされている¹⁾。従来 ZnO 膜の作製は主に高周波 (RF) スパッタ法で行なわれており、イオンビームスパッタ (IBS) 法によって行われた例は少ない。

IBS 法はスパッタ法の中でも高真空中でスパッタするので、スパッタ粒子間の相互作用が少ない、またスパッタイオンのエネルギーが比較的高い等の特徴を有しており、構造に敏感な ZnO 膜では RF スパッタ法とは異なった特性の膜を作製できる可能性も期待できる。

そこで本報告では IBS 法により ZnO 膜を作製し、その作製条件と膜の特性、特に X 線回折による膜の結晶性の関係について記す。

2. 実 験

Fig. 1 に本実験で用いた IBS 装置の概略図と電気系

Fig. 1 Schematic diagram of ion beam sputtering system and its electric circuit block diagram.

統図を示す。イオン銃はデュオプラズマトロン型でイオンビームは第 2 コイルの磁場により収束される。ターゲット

* 昭和61年11月14日 第27回真空に関する連合講演会で講演 (14Bp-11)

** 大阪府立工業技術研究所 (大阪市西区)

*** 川崎重工業株式会社技術研究所 (兵庫県明石市)

ットには負の直流ターゲット電圧が印加され、Ar イオンビームを引出し、ターゲットをスパッタする。したがって、基板とターゲット間にはターゲット電圧分の電圧差が存在する。ターゲットは ZnO 焼結体で基板には (7059) ガラスと Si(110) 面の 2 種類を使用した。典型的な作製条件は、Ar ガス圧； 3×10^{-4} Torr，イオン加速電圧（ターゲット電圧）600 V，ビーム電流 80～120 mA，基板温度；室温（成膜時に 100°C 程度に上昇する）である。

3. 結果と検討

Fig. 2 に薄い膜における膜厚による X 線回折パターンの変化の様子を示す。

膜厚 200 Å ですでに (002) 面が主ピークであり 500 Å ではほとんど 34° のピークのみで、十分 (002) 面は基板に平行して配向している。基板が Si でもほとんど同じ傾向を示す。このように同一作製条件下では (002) 面のピーク位置もそれ程移動せず、かなり薄い膜厚の段階で (002) 面は基板に平行に配向していることがわかる。

Fig. 3 に加速電圧を変化させた場合の回折パターンの変化を示す。

Si 基板では加速電圧によっては大きな形の変化は見

られないが、加速電圧 1000 V でピーク位置が 33.8° と低角度に移動している。なお、33° に現われるピークは Si にも ZnO にも起因していない。Si 基板上に TiO₂ 膜を作製した場合にも現われるので Si の酸化膜に起因していると考えられる。

ガラス基板では 600 V 程度までは余り変化しないが、800 V、1000 V では 33.5° と低角度にシフトすると共に、回折パターンが非対称となる。Fig. 4 にガラス基板についての回折ピーク位置及び主ピークにおける X 線回折ロックングカーブの半値幅の加速電圧による変化を示す。

回折ピークは 100～600 V では 34.1° でほとんど一定だが、800 V～1000 V では 33.5° に移動する。ロックングカーブの半値幅は高電圧の方が小さく、33.5° のピークの方がより配向性が高いと考えられる。

Fig. 5 にガラス基板における基板温度を変化させた場合の X 線回折パターンを示す。

120°C では 34.3°C と 33.4°C にピークが見られる。基板温度上昇と共に、回折ピークは 1 つとなり 34° 近くに肩が見られたりするが、400°C では 34.2° に対称的な回折ピークが見られる。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ZnO thin films with different thickness.

Fig. 3 The change of X-ray diffraction patterns by ion acceleration voltage.

Fig. 4 The dependence of diffraction peak position and the half value width of rocking curve ($\Delta\theta_{50}$) on ion acceleration voltage. (glass substrate)

Fig. 5 The change of X-ray diffraction patterns by substrate temperature.

Fig. 3, Fig. 5 の回折パターンを検討すると種々の作製条件によって得られる回折パターンは3種類のタイプに分類できることがわかる。

- (I) 34.2°~34.4°に対称性の良いピークが見える。
 - (II) 33.6°~33.9°に非対称的なピークが現われ、時には34.2°近くに肩が見える。
 - (III) 33.5°と34.3°に2つのピークが見られる。
- (I)は、基板温度が高く、また低加速電圧で得られる。

ZnO 結晶体の(002)面は34.4°に回折ピークを持つのでタイプ(I)の膜では(002)面は基板表面と平行に配向していると考えられる。

(II)は、基板温度が中低温で比較的加速電圧の高い膜で得られる。このパターンと同様のパターンは、4極スパッタ法によって作製された ZnO 膜においても見られる²⁾。

彼の結果によると、高周波スパッタ法 (4×10^{-3} Torr, 200 W) で作製した ZnO 膜では、34.3°に回折ピークが見られ、このような非対称的なピークは見られないが、4極スパッタ法 (3×10^{-3} Torr, 3 kV プレート電圧) では33.5°に非対称的なピークが見られる。彼は後者の非対称ピークの原因として、不均一内部応力によるものと推測している。

(III)は、低い基板温度で、加速電圧が高い場合に生じるが、その再現性はよくない。34.3°のピークはウルツァイト構造 ZnO の(002)面に対応しているが、33.5°のピークは ZnO ウルツァイト構造のどの面にも対応していない。したがってタイプ(III)では、ほとんど同じ格子間隔を持った単一の結晶粒だけでなく、異なった結晶粒が混在していると考えられる。異なった結晶粒としては次の2つの可能性が考えられる。

- (i) 33.5°に回折ピークを持つ全く異なった結晶構造の ZnO 結晶が存在する。この新しい構造については、1968年に D. Rykl らによって合成された ZnO ウィスカーについての報告がある³⁾。オートクレーブ中で NH_4Cl を3%添加し、600気圧、450°Cで合成した ZnO 結晶はウルツァイト構造 ZnO とは異なった X 線回折パターンを示した。その構造の詳細は不明だが、面間隔 2.66 Å (33.66°) にピークが存在し、これは本実験の異常ピークの位置である33.5°に近い。このような結晶相が存在するなら、タイプ(III)のように2つのピークが存在する場合には、異なった結晶相が共存する可能性は受け入れ

易い。しかし本実験においては 33.5° 、 34.3° 以外にはピークは観測できなかったので、異なった結晶相を現時点では確認できない。

(ii) ウルツァイト構造であるが、(002)面の面間隔が $2.67 \text{ \AA}$ に伸びた結晶が共存している。本実験においてはタイプ(Ⅲ)のピークがウルツァイト構造の(002)面によるものと考えたと 33.5° のピークが(002)面である可能性は大きい。この場合、同じ結晶構造で面間隔の異なる2種類の結晶が存在することになり、面間隔が大きく広がり歪が増大していると考えられる 33.5° のピークが 34.2° のピークより大きく、従って、前者は後者のピークより多く存在することを意味する。このことは極めて特異な振舞いであり、 33.5° のピークについては更に検討する必要がある。

いずれにしても、タイプ(Ⅲ)、(Ⅳ)のような特異なパターンは、IBS法に特有なもので、高加速電圧によってスパッタしたために生じたものと考えられる。

4. 結 論

IBS法によりZnO膜を作製し、その作製条件と膜のX線回折パターンとの相関関係について調べた。その結果、高温基板では、ウルツァイト構造の(002)面に配向した結晶を得たが、低温成長膜では $33.6^\circ \sim 33.9^\circ$ に非対称な回折ピークを示したり、 33.5° と 34.3° の2つの回折ピークを示すに至った。このような低温成長膜の異常な結晶性は、高加速電圧でターゲットをスパッタするIBS法に特有な現象と考えられる。これらの構造についての2種類の可能性について検討を加えたが現状ではそのいずれかを定めることは難しい。

〔文 献〕

- 1) 奥山雅則；エレクトロニクスセラミクス'85 7月号 47-53
- 2) M. Miura: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 264-271.
- 3) D. Rykl and J. Bauer: Krist. Tech. **3** (1968) 375-384.