電子サイクロトロン共鳴プラズマスパッタ法による SnO₂ ドープ ZnO 透明導電薄膜の合成*

矢口理英子*¹・佐久間静香*¹・上條 榮治*¹

(受理1997年11月26日, 掲載決定1998年2月7日)

Preparation of Transparent and Conductive SnO₂ Doped ZnO
Thin Films by Electron Cyclotron Resonance Sputtering Method

Rieko YAGUCHI*¹, Shizuka SAKUMA*¹ and Eiji KAMIJO*¹

*¹(Faculty of Science and Technology, Ryukoku University, Seta, otsu, 520-21, Japan)

(Received November 26, 1997, Accepted February 7, 1998)

Transparent and conductive films of SnO₂ doped ZnO are prepared by electron cyclotron resonance (ECR) sputtering using ZnO-(1 to 30) mol% SnO₂ sintered cylindrical targets in an Ar atmosphere at various substrate temperatures on glass substrate (Corning 7059). The thin films prepared by sputtering with a ZnO target containing 3 mol% SnO₂ show low resistivity and crystal structures of hexagonal ZnO. The electrical resistivity of as sputtered SnO₂ doped ZnO films when substrate temperature is 473 K and gas pressure is 2.7×10^{-1} Pa is $6.43 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ and decreases down to $1.51 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ by a vacuum annealing at 873 K. This film shows optical transmission higher than 80% at an wavelength of 600 nm.

1. はじめに

透明導電薄膜は現在、薄膜型太陽電池、凍結防止用、TFTフラットディスプレイの透明電極などとして広く用いられている¹⁾。透明導電膜には金属薄膜と酸化物半導体膜^{2,3)}があるが、金属薄膜は可視光領域における吸収が大きく膜強度が弱い等の欠点⁴⁾があるため今日では、酸化物半導体膜が用いられ、ITO (In₂O₃-SnO₂) が一般的である^{5,6)}。しかしその需要が拡大するにつれて、ITO膜は、主材料が希少金属のInであるため高価で、将来材料供給面において安定性の問題や高温での成膜などの問題が生じてきている。

本研究では、比較的低温合成が可能な ECR プラズマスパッタ法⁷⁾により、ZnO ベースにキャリアを増加させる目的で SnO₂ をドープさせた SnO₂ ドープ ZnO 薄膜

の合成を SnO₂ ドープ ZnO 焼結円筒形ターゲットを用いて試み、合成した薄膜の諸特性について検討した。

2. 実験方法

今回実験に用いた ECR プラズマスパッタ装置の概略図を Fig. 1 に示す。プラズマ室の出口近傍に円筒形 SnO₂ ドープ ZnO 焼結ターゲットを設置し、バイアス電圧 (RF: 13.56 MHz) を印加してスパッタを行った。基板は電氣的に浮遊状態にした。詳細な実験条件を Table 1 に示した。

ターゲットは ZnO (純度99.99%), SnO₂ (99.9%) の市販粉末を CIP (2000 kgf/cm²) で円筒状に成型し、電気炉を用いて1073 K, 48時間で焼結したものを使用した。合成した膜は、823 K, 5時間のアニール処理を行った。

成膜した膜の結晶構造は粉末 X 線回折装置、膜の組成は X 線光電子分光装置、表面観察は原子間力顕微鏡、透過率は分光光度計でガラス基板による反射損失を引い

* 平成9年11月6日 真空協会第38回真空連合講演会に於いて発表

*¹ 龍谷大学理工学部 (〒520-21 大津市瀬田大江町横谷 1-5)

Fig. 1 Schematic diagram of ECR plasma sputtering apparatus.

Fig. 3 Relationship between resistivity and substrate potential of the films used Ar sputtering gas.

Table 1 Sputtering conditions

Item	Condition
Target material	ZnO-1~30 mol%SnO ₂
Substrate material	Corning 7059 Glass
Sputtering gas	pure Ar, Ar+(3~10%)O ₂
Gas pressure	4.0×10^{-2} Pa ~ 2.7×10^{-1} Pa
Microwave power	400 W
Target voltage	RF 50 W
Sub. temperature	RT~873 K

Fig. 2 Composition dependences of electrical resistivity of ZnO-SnO₂ films.

て測定し、抵抗率は4端子法、膜厚は干渉法を用いてそれぞれ測定を行った。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of annealed films prepared with 3 mol% target.

3. 結果及び考察

抵抗率に対する SnO₂ の組成依存性を Fig. 2 に示す。どの基板温度においても 3 mol% 近辺までは抵抗値が減少し、SnO₂ の増加に従い、増加していくことがわかった。浮遊状態にある基板電位と膜の抵抗率との関係を Fig. 3 に示す。基板電位はガス圧により制御でき、ガス圧を下げると基板電位が上昇する。この結果から、基板電位が低いほど抵抗率は低く、基板電位が上昇するにつれて抵抗率も上昇することがわかる。

Fig. 5 AFM micrographs of the films deposited with various substrate potential.

Fig. 7 AFM micrographs of the films deposited with various substrate temperature.

Fig. 6 Relationship between resistivity and substrate temperature.

基板電位の変化に対する X 線回折の結果を Fig. 4 に示す。基板電位が -12.6 V の時に抵抗率が最も低くなり、ZnO(002) に配向している⁸⁾。配向性は、基板電位の増加とともに減少していくことがわかる。合成された薄膜の表面を原子間力顕微鏡により観察した結果を Fig. 5 に示す。基板電位が負で低い -12.6 V では平均粒径約 130 nm の細かな表面微細構造が観察され、基板電位の上昇とともに粒子が成長していく様子が観察される。抵抗率が上昇する -45.0 V では表面構造がそれ以外に比べてなめらかになっている様子がわかる。これは、膜への強いイオン衝撃によりスパッタされ結晶構造がみだれ、抵抗率が上昇したものと考えられる。

抵抗率に対する基板温度の影響および原子間力顕微鏡による表面観察の結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。基板温度が 473 K 付近で抵抗値は最小の値を示すことがわかった。基板温度が室温では表面が平均粒径約 75 nm の微細な粒子で構成されており、基板温度が上昇するに

Fig. 8 The transmission spectrum of the ZnO-3 mol%SnO₂ thin film.

つれ粒子の成長が観察される。基板温度が873 Kまで上昇すると、他の基板温度に比べ、粒子の形状がくずれ表面がなめらかになっていることがわかる。最も抵抗値が減少する膜の透過率スペクトルの結果をFig. 8に示す。波長400~600 nmでは平均70%以上を有し、600~800 nmでは80%以上の透過率を示した。

4. ま と め

ECR スパッタ装置を用いて、円筒形SnO₂ ドープ ZnO 焼結ターゲットを用いてスパッタを行い、得られ

た膜の諸特性を評価して以下の結果が得られた。

- (1) 膜の抵抗率はSnO₂含有量に大きく依存し、その含有量が3 mol%SnO₂近傍で最も低い値を示した。
- (2) 基板電位の減少により、抵抗率は減少した。
- (3) ターゲット ZnO-3 mol%SnO₂, 基板温度473 K, ガス圧 2.7×10^{-1} Pa の成膜条件で $1.51 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ の最も低い抵抗値が得られた。
- (4) 波長600 nmでの透過率は80%以上を示した。

〔文 献〕

- 1) 権田 俊一監修：薄膜作製応用ハンドブック（株エヌティエス1995）1032.
- 2) T. Minami, T. Kakumu and S. Takata: J. Vac. Sci. Technol. A14, 3, (1996) 1704.
- 3) H. Enoki, T. satoh and J. Echigoya: shys. stat. sol. (a) 126, 163 (1991).
- 4) 榎 浩利：まてりあ第34巻，第3号（1995）344.
- 5) 石橋 暁：機能材料 vol. 12, No. 6 (1992) 29.
- 6) R. N. Joshi, V. P. Siugh and J. C. McClure: Thin Solid Films., 257 (1995) 32-35.
- 7) C. Takahashi, M. Kiuchi, T. Ono and S. Matuo: J. Vac. Sci. Technol, A6, 4 (1988) 2348.
- 8) M. Ohyama and H. Kozuka, T. Yoko: Thin Solid Films., 306 (1997) 78-85.