ZnO スパッタ膜の諸特性に及ぼす IIIa 元素添加の効果*

稲生 親紀**・内藤 貴**・伊ヶ崎 泰宏**

(受理1998年11月30日, 掲載決定1999年2月6日)

Effects of IIIa Elements on Properties of Sputtered ZnO Films*

Chikanori INO**, Takashi NAITO** and Yasuhiro IGASAKI**

**(Research Institute of Electronics, shizuoka University, Hamamatsu 432-8011)

(Received November 30, 1998, Accepted February 6, 1999)

The effects of doped IIIa elements on the electrical, optical and structural properties of ZnO films prepared by rf magnetron sputtering using sintered ZnO targets doped with IIIa oxide, have been studied.

We found that the carrier concentration increased as dopant concentration in the target increased regardless of kinds of IIIa elements and that Hall mobility of carrier decreased depending on doped elements in the order of Al, Ga and In, when dopant concentration of these elements were approximately equal.

1. はじめに

酸化亜鉛 (ZnO) は安価で豊富な材料から構成され、高い導電率と透明度を持つために、太陽電池や固体表示装置などの透明電極として期待され、研究開発が進められている。ZnO は Zn 過剰型の n 型半導体で、作製条件によってはかなりの低抵抗を実現できる¹⁾。しかしながら、透明電極として使用する場合には更に抵抗率を下げ、安定性も増さねばならない。この目的を達成するために、Zn との置換によってドナーを形成する IIIa 族元素のドーピングが一般に行われている。最も頻繁に使用されている元素は Al²⁾であるが、B³⁾, Ga⁴⁾, および In⁵⁾のドーピングも試みられている。しかしながら、ZnO のドーパントとしてこれらの元素を直接比較した研究は見あたらない。本論文では、何れが最も有効であるかを検討するために、作製条件を統一して作製した試料の特性を調べた結果について述べた。

2. 実験方法

成膜には陰極をマグネトロン型に改造した⁶⁾日電アネ

ルパ製の FP-45 型 rf スパッタ装置を使用した。ターゲットには、ドーパントとして 1, 2 または 3 wt% の Al₂O₃, 2 wt% の Ga₂O₃ または 2 wt% の In₂O₃ を含む 5 種類の ZnO 焼結体とノンドーパの ZnO 焼結体 (何れも、直径 125 mm, 純度 99.99%) を用いた。基板には分光透過率の測定用としてコーニング 7059 ガラスを、エリプソメトリーによる屈折率の測定用として裏面を磨りガラスにしたテンバックス社製のテンバックスガラス (コーニング 7740 ガラス相当) を、組成分析用として Si チップを使用した。基板-ターゲット間は 70 mm である。

槽内の圧力が 10^{-4} Pa 以下に達した後、ターゲット表面の清浄化と器壁からの脱ガスを目的として、基板温度 400°C, rf 電力 100 W, Ar 流量 1 ccm, Ar 圧 0.13 Pa で 10~20 分間プリスパッタを行った。一旦槽内を 5×10^{-5} Pa 以下まで排気し、基板温度 200°C で 60 分間堆積した。なお、スパッタ条件はプリスパッタと同じである。

膜厚は Sloan 社製の Dektak II A を使用し、1 試料につき 4 点測定した。電気特性は van der Pauw 法によって評価した。分光透過率および反射率の測定には島津製の自記分光光度計 UV-3100PC を、屈折率の測定には溝尻光学工業所製 DHA-OLXS を使用した。膜の構造は理学製 RAD-II A 型 X 線回折装置を使用して評価した。

* 平成10年11月12日 第39回真空に関する連合講演会において講演

** 静大電子研 (〒432-8011 浜松市城北 3-5-1)

Fig. 1 The resistivity ρ , carrier concentration N and Hall mobility μ of the films deposited on Corning 7059 glass (a) and on Tempax glass (b) as a function of the concentration of IIIa elements in the target.

3. 結果と考察

Fig. 1 はターゲット中の IIIa 元素濃度に対して抵抗率 ρ 、キャリア濃度 N 及び Hall 移動度 μ をプロットした図である。(a) はコーニング7059ガラス上の膜の特性を、(b) はテンパックスガラス上の膜の特性を示している。スパッタ条件や IIIa 元素の種類によってターゲット中の濃度と膜中の濃度は一般には異なるが定性的には両者に相関があると考えられるので、横軸は膜中のドナー濃度を反映している。また、サンプルの膜厚はドーパントの種類による差はあったものの 690 nm ~ 1167 nm の間で、膜厚の違いによる諸特性への影響はないものとして測定している。

図より、 N は IIIa 元素濃度が増加すると増加していることが分かる。Al, Ga および In の第一イオン化エネルギーが殆ど等しいこと⁷⁾、ドナーの活性化エネルギーはこれらの値と母体の特性値によることから ZnO 中のこれらドナーの活性化エネルギーは殆ど等しく、したがって、 N が IIIa 元素の種類にはあまり影響されずその濃度にも依存したものと考えられる。ただ、ノンドープの場合の N が他に比して非常に少ないのは、Zn の活性化エネルギーが大きいこと⁷⁾、ドナーとしての過剰 Zn が他の試料のドナーに比して少ないためか、あるいは、粒界に吸着した酸素によってトラップされた⁸⁾キャリア数の影響が大きいこと等が考えられるが、これらのデータからではその何れかを決定することは出来ない。

移動度 μ は N とは異なりドーパされた IIIa 元素の種

Fig. 2 Optical transmittance T (solid mark) and optical band gap E_0 (open mark) as a function of dopant concentration in the target.

類および濃度に依存していることが分かる。膜中濃度が同程度と考えられる試料においては μ が In, Ga, Al の順で大きくなりイオン半径⁹⁾に依存していると考えられる。又、Al ドープの場合は Al 濃度の増加と共に μ は減少しているがこれは散乱中心の増加によるものである。この様に、ドーパした試料に於いては電離したドナーの散乱断面積と散乱体の数によって μ が異なる。一方、ノンドープの試料で μ が異常に小さいのはドナー濃度

が小さいために粒界に吸着した酸素によってキャリアがトラップされ⁸⁾その結果粒界ポテンシャルが大きくなるためと考えられる。抵抗率 ρ は N と μ の積に反比例するために、以上の結果を反映してターゲット中のⅢa元素濃度の増加と共に減少したものと考えられる。

Fig. 2は分光透過率 T （ソリッドマーク）と吸収端のエネルギー E_0 （オープンマーク）をターゲット中のドーパント濃度に対してプロットした図である。なお、 T は波長500 nm～800 nmの間での平均値を用いており、また、 E_0 は $(\alpha h\nu)^2$ をエネルギー $h\nu$ に対してプロットし、その直線部分を横軸に外挿したときの交点から求めた値である。ここで α は吸収係数、 h はプランク定数である。なお、マークの示す意味はFig. 1と同じである。

図より、高濃度のAlを含む膜で透過率 T がやや減少しているが、その値は約90%に達していることから透明電極として使用するには十分と考えられる。一方、 E_0 はターゲット中のⅢa元素濃度の増加と共に増加していることが分かる。これは、Fig. 3に示されるように、キャリア数の増加によるものでBernstein-Mossシフトと言われている¹⁰⁾。なお、エリプソメトリーによる屈折率 n を測定した結果、 n の値は1.9から2.0の間に分散し、一見キャリア濃度の増加によって大きくなる傾向が見られたが、データ数が少なく真偽の程は判らない。

Fig. 1ではⅢa元素をドーパした試料における μ の違いを散乱中心の数と散乱断面積の違いとで説明したが、ここで述べた多結晶膜の場合には粒界散乱の寄与も無視できない。従って結晶性も無視できないパラメータの一

Fig. 3 Variatoin of optical band gap E_0 with carrier concentration N .

つである。

Fig. 4はXRD測定の結果をターゲット中のⅢa元素濃度に対してプロットした図である。下から回折角 2θ 、回折ピークの半値幅 (FWHM)、ロックンカーブの標準偏差 (σ) である。図中の破線はCuK α 線によるZnO(0002)面からの回折角 2θ (34.45)を示している。

図より、Gaドーパの膜以外の回折角 2θ は低角側にずれ、面内に圧縮応力が存在しているように見えるが、基準となる回折線が使用できなかったために、装置に基づく測定誤差等の補正がなされていない。したがって、

Fig. 4 The structural properties such as X-ray diffraction angle (2θ), full width at half maximum (FWHM), and standard deviation of rocking curve (σ) of the films as a function of the concentration of IIIa elements in the target.

この結果だけから応力の有無を議論することは不適当と考えられる。一方、FWHMはドーパントの濃度が増加すると共に小さくなっている。FWHMは膜を構成する微結晶粒の大きさに関係し、小さいほど結晶粒が大きいことを意味している。したがって、この結果はターゲット中のドーパント濃度が大きいほど粒成長が進んだことを意味し、粒界表面積の減少を意味している。このことは粒界によるキャリアの散乱を少なくし、移動度 μ の増加を引き起こすはずであるが、これら試料のドーパントの種類と濃度が異なっているためにFig. 1に示された μ の変化との対応は悪い。

4. ま と め

出来る限り同一の条件下で成膜したZnO:Al, ZnO:GaおよびZnO:Inの多結晶膜を使用して、ZnO透明導電膜の諸特性に及ぼすⅢa元素の影響について下記のような結果を得た。

① 膜の可視域での平均透過率に対してはドーパントの種類による相違は見られなかった。

② ドーパント濃度がほぼ同程度の場合、キャリアの移動度はAl-Ga-Inの順で小さくなった。

従ってⅢa元素のドーピング量を同じにした場合、ドーパントとしては、Alが最も効果的であると考えられる。

〔文 献〕

- 1) Y. Igasaki: SPIE., 2364 (1994) 510.
- 2) Y. Igasaki and H. Saito: J. Appl. Phys., 69 (1991) 2190.
- 3) W. W. Wenas, A. Yamada and K. Takahashi: J. Appl. Phys., 70 (1991) 7119.
- 4) Y. Li, G. S. Tompa, S. Liang, C. Gorla, Y. Lu and J. Doyle: J. Vac. Sci. Technol., 15 (1997) 1069.
- 5) S. Major, A. Bancrjee and K. L. Chopra: Thin Solid Films, 108 (1983) 333.
- 6) 伊崎泰宏, 井上尚美: 真空, 32 (1989) 301.
- 7) 飯田修一, 大野和郎, 神前 熙, 熊谷寛夫, 沢田正三: 新版物理定数表, (朝倉書店, 東京, 1992) 8章, p. 208.
- 8) P. Ponasewicz, R. Littbarski and M. Grunze: *Current Topics in Materials Science*, edited by E. Kaldis, (North Holland, Amsterdam, 1981), Vol. 7, Chap. 3, p. 397.
- 9) 飯田修一, 大野和郎, 神前 熙, 熊谷寛夫, 沢田正三: 新版物理定数表, (朝倉書店, 東京, 1992) 8章, p. 210.
- 10) E. Burstein: Phys. Rev., 93 (1954) 632.