スプリットターゲットを用いるパルスレーザー堆積法により作製した ZnO 系透明導電膜*

鈴木 晶雄^{*1}・石田 大顕^{*1}・振木 昌成^{*1}
青木 孝憲^{*1}・松下 辰彦^{*1}・奥田 昌宏^{*2}

(受理1998年11月27日, 掲載決定1999年2月6日)

Transparent Conducting ZnO-Based Thin Films Prepared
by Pulsed Laser Deposition Using Split Targets

Akio SUZUKI^{*1}, Hiroaki ISHIDA^{*1}, Masanari FURIKI^{*1},
Takanori AOKI^{*1}, Tatsuhiko MATSUSHITA^{*1} and Masahiro OKUDA^{*2}

^{*1}(Department of Electrical Engineering and Electronics, College of Engineering,
Osaka Sangyo University, 3-1-1 Nakagaito, Daito, Osaka 574-8530, Japan)

^{*2}(Department of Physics and Electronics, College of Engineering,
Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 593-8531, Japan)

(Received November 27, 1998, Accepted February 6, 1999)

This paper describes transparent conducting ZnO-based thin films prepared using split targets by a pulsed laser deposition technique with an ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm). The split targets were prepared by combining ZnO with In_2O_3 or Ga_2O_3 . The film with a thickness of 167 nm grown at oxygen flow rate of 3 sccm at a substrate temperature of 350°C, with a tracing ratio of $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3 = 1:4$, showed the lowest resistivity of $4.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and an averaged transmittance of 87% in the visible wavelength region. The film (150 nm) grown under the same preparation conditions using the target combined ZnO with Ga_2O_3 , with a tracing ratio of $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 5.3:1$, showed the lowest resistivity of $3.35 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and an averaged transmittance of 90% in the visible wavelength region. The optical energy gaps were estimated by plotting the relationship of the direct transition type, $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ using the optical transmission spectra. The crystal orientation and compositions of the films were evaluated by XRD and EDX respectively. It was found from these results that the film preparation using split targets is useful to control the compositions of the $\text{ZnO}:\text{In}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ films.

1. はじめに

近年, 薄膜太陽電池及び TFT 液晶フラットパネルディスプレイの透明電極として多く用いられている ITO 薄膜は, 主成分のインジウムが稀少金属のため高価とな

り, 新たな材料が求められている. 著者らは以前より ITO に代わる透明導電膜材料として製造コストで ITO の100分の1以下とされる安価で豊富な Zn を主成分とする ZnO 系薄膜に着目し, 波長193 nm の ArF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法 (以下 PLD 法) で成膜し種々優れた特性について報告した¹⁻⁴⁾. しかしながら PLD 法は強い入射パルスレーザー光に耐える強固な焼結体ターゲットが必要とされるため, 材料の組み合わせ及び組成比が容易に制御できない弱点を有す

* 平成10年11月12日 第39回真空に関する連合講演会で講演 (12P-70)

^{*1} 大阪産業大学工学部電気電子工学科 (〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1)

^{*2} 大阪府立大学工学部電子物理工学科 (〒593-8531 大阪府堺市学園町 1-1)

Table 1 Typical ablation conditions

Laser	Excimer Laser (ArF 193 nm)	
Target-to-substrate distance	40 mm	
Laser power	100 mJ	
Repetition rate	10 Hz	
Substrate temperature	R.T.~350°C	
Working pressure	$10^{-5} \sim 10^{-3}$ Pa	
Target	ZnO	In ₂ O ₃
		Ga ₂ O ₃

る。そこで著者らは極めて安定で強固な酸化物を形成する単一金属元素酸化物ターゲット（例えば ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ 等）を 2 種類組み合わせ、材料の組み合わせと組成比が自由に選べるスプリットターゲット法を考案している。最近、この方法を用いて多くの種類の透明導電膜を作製し、良好な電氣的及び光学的特性と平滑な表面形態が得られたことについて報告している⁵⁾。

今回は同様のスプリットターゲット法を用いた PLD 法で一方を ZnO とし、他方を金属酸化物としたターゲットで種々透明導電膜を作製し、特に In₂O₃ と Ga₂O₃ を金属酸化物に用いたとき透明導電膜として良好な特性が得られたので詳しく報告する。

2. 実験方法

代表的な実験条件を Table 1 に示す。実験に用いたレーザーは波長 193 nm の繰り返し周波数 10 Hz、出力 100 mJ の ArF エキシマレーザーでビームは石英レンズで集光し、フルエンスを約 1 J/cm² として用いターゲットから 40 mm 離れた基板に成膜した。基板はコーニング #7059 ガラスまたは石英基板を用い、基板温度は室温から 350°C とした。チャンバー内の真空度はターボモレキュラーポンプ仕様でベースプレッシャーを 10^{-5} Pa 以下とし、成膜時は酸素ガスを流量 3 sccm で基板に吹き付けるため約 10^{-3} Pa 程度となった。ターゲットは 2 分割し 50 mmφ×5 mm 厚の純度 99.999% の ZnO 及び金属酸化物の、In₂O₃, Ga₂O₃ 焼結体を用いた。ターゲットホルダーの駆動部はこの 2 分割した ZnO と金属酸化物を組み合わせて一枚の円形ターゲットとし、これをパソコンを介したパルスモーターで精密に駆動制御し、レーザービームが照射される部分を任意のトレース巾で調整し組成比を変化させた（これをスプリットターゲット法と呼ぶ）。

Table 2 Zn content measured by EDX

ZnO	Zn	
(%)	(wt%)	(at%)
0	0	0
17	16	25
20	17.4	26.9
34	31.8	45
50	40	53.9
67	59.7	72.2
80	71.8	81.7
100	100	100

薄膜の評価には膜厚は触針式段差膜厚計、電氣的特性はホール効果測定装置、光学的特性は自記分光光度計、結晶構造解析は薄膜 X 線回折装置、表面形態は高分解能電界放出型走査電子顕微鏡を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

Table 2 にスプリットターゲット法における組成比の制御能力を調べるために、本実験で作製した ZnO-In₂O₃ 系薄膜のエネルギー分散型 X 線分析（以下 EDX）を行なった結果を示す。ここで左の欄の ZnO の % はレーザービームが ZnO ターゲットをトレースする占有率を表す。Zn の (wt %) 及び (at %) はそれぞれ EDX 定量測定の重量百分率、原子百分率の結果である。これより、多少の差異はあるがレーザービームトレース比と組成比はほぼ対応した比例関係となり、組成比が連続的に制御されていることが分かった。このときの膜厚は約 150~200 nm で、積層された ZnO-In₂O₃ 系薄膜の層数はトレース往復回数から逆算し 150 層以上となるため 1 層当たりの膜厚は約 1 nm 前後と見積もられる。これは数原子層で構成された膜となるため薄膜全体は積層状態ではなく ZnO と In₂O₃ が相互拡散等で膜が生成され Zn, In, O 原子が混合した状態で薄膜全体が形成されていると考えられる。この作用は基板温度の上昇と共にさらに顕著に働くと考えられる。また、Table 2 の結果は ZnO と In₂O₃ のアブレーション閾値が同程度であることを表している。以上のことよりスプリットターゲット法は酸化物薄膜作製において組成比制御には有効な手段であると言える。

Fig. 1 には ZnO-In₂O₃ 系薄膜の電氣的特性の組成比依存性を示す。成膜条件は最適な特性が得られた基板温

Fig. 1 Zn content dependence of electrical properties of ZnO:In₂O₃ films grown at substrate temperature of 350°C in oxygen gas with a flow rate of 3 sccm.

Fig. 2 Optical transmittance spectra of ZnO:In₂O₃ films with various Zn contents deposited glass substrate.

度350°C, 酸素流量 3 sccm 一定とした。これより, 抵抗率が最も良好な値を示す組成比の最適値はレーザービームトレース比で ZnO が 20%, つまり ZnO : In₂O₃ = 1 : 4 (Zn の含有量 27 at%) 付近であることが分かった。最小抵抗率は $4.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の値が得られ, 図から分かるようにその前後では $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の値と急に大きくなることが分かった。これらの結果は南らがスパッタリング法で作製した Zn₂In₂O₅ 薄膜の結果とよく対応している⁶⁾。

次に Fig. 2 に Fig. 1 の測定に用いた薄膜の透過率のスペクトルを示す。これより抵抗率が最も良好な特性を

Fig. 3 XRD spectra of ZnO:In₂O₃ films with various Zn contents.

示した Zn が 27 at% の薄膜 (膜厚 176 nm) で可視光平均透過率約 87% の値が得られた。また, 長波長側の透過率の低下は Fig. 1 のキャリア密度とよく対応し, これは自由電子のプラズマ共鳴現象における共鳴周波数付近の長波長側の波長限界の反射現象を良く反映した結果と言える。

Fig. 3 には Fig. 1 の測定に用いた薄膜の X 線回折測定結果を示す。これより Zn の組成比が増加するに従って連続的に In₂O₃ のピークが減少し ZnO のピークが支配的にになる経緯がよく分かり, スプリットターゲット法のレーザービームトレース比の変化が薄膜構成材料の結晶構造変化とよく対応していることを示している。また, このことは Table 2 の EDX 測定結果ともよく対応することから, スプリットターゲット法の組成比制御の有用性を立証できる結果となった。

Fig. 4 には金属酸化物として Ga₂O₃ を用いた場合の電気的特性のレーザービームトレース比依存性を示す。尚, 薄膜の EDX 測定を試みたが, Zn と Ga の元素スペクトル分離が不正確な結果となったため, 以下膜組成はレーザービームトレース比 (ZnO : Ga₂O₃ = X : 1) のみで表わす。成膜条件は In₂O₃ 同様基板温度 350°C, 酸素流量 3 sccm とした。これより, X = 5.3 (ZnO : Ga₂O₃ = 5.3 : 1) のとき我々が以前に報告した単一ターゲットを用いた GZO (ZnO : Ga₂O₃ (7 wt%)) 透明導電膜に匹敵する良好な最小抵抗率 $3.35 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の値が得

Fig. 4 ZnO ratio dependence of electrical properties of ZnO:Ga₂O₃ films grown at substrate temperature of 350°C in oxygen gas with a flow rate of 3 sccm.

られた。またこのときの可視光平均透過率は透過率スペクトルの測定から約90%以上の値が150 nmの膜厚で得られた。

次にFig. 4で用いた薄膜の光学的バンドギャップは $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ の関係を用いて求めたが、そのレーザービームのトレース比依存性をFig. 5に示す。これより、ZnOの増加に伴って光学的バンドギャップは狭くなる傾向を示す。すなわち、X=7 (ZnO:Ga₂O₃=7:1)では、ほぼZnOのバンドギャップ3.4 eV付近の値を示し、X=0.5ではGa₂O₃のバンドギャップ4.4 eV付近の値を示し、中間のX=2では3.7 eVの中間的な値を示した。これらの結果よりスプリットターゲット法は組成比(レーザービームトレース比)に対応したバンドギャップを有する透明導電膜を得る手段であることが分かった。

4. まとめ

ArFエキシマレーザーを用いてスプリットターゲットを使用したPLD法でZnO-(金属酸化物)系透明導電膜の作製し以下の結果が得られた。

1) 金属酸化物ターゲットにIn₂O₃を用いた場合、ZnがZnO:In₂O₃=1:4 (Zn含有量27 at%)で最小抵抗率 $4.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の値が得られ、そのときの可視光

Fig. 5 ZnO ratio dependence of optical properties of ZnO:Ga₂O₃ films grown at substrate temperature of 350°C in oxygen gas with a flow rate of 3 sccm.

平均透過率は膜厚176 nmで87%の値が得られた。

2) 金属酸化物ターゲットにGa₂O₃を用いた場合レーザービームトレース比がZnO:Ga₂O₃=5.3:1のときITOに匹敵する最小抵抗率 $3.35 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の値が得られ、そのときの可視光平均透過率は膜厚150 nmで約87%の値が得られた。

3) 本実験で用いたスプリットターゲット法はEDX, X線回折及び光学的バンドギャップの測定から2種のターゲットを用いて組成比を連続的に変化させ種々の薄膜物性を制御可能にする有効な成膜手段であることが分かった。

【文 献】

- 1) A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) L56.
- 2) 鈴木晶雄・松下辰彦・坂本吉亮・和田直己・奥田昌宏: 真空, **39** (1996) 331.
- 3) A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto and M. Okuda: Transactions of the Materials Research Society of Japan, **20** (1996) 526.
- 4) A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, T. Fukuda, H. Fujiwara and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 5457.
- 5) 鈴木晶雄・松下辰彦・福田智也・藤原秀規・奥田昌宏: 電気学会論文誌A, **117** (1997) 405.
- 6) T. Minami, T. Kakumu and S. Tanaka: J. Vac Sci Technol, **A14** (1996) 1704.