RF マグネトロンスパッタ法により作製した ZnO 薄膜に及ぼすイオン照射の影響*

瀧口 陽介*¹・豊田 宏*²

Effect of Ion Irradiation on ZnO Thin Film Prepared using RF Magnetron Sputtering

Yosuke TAKIGUCHI*¹ and Hiroshi TOYOTA*²

*¹Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology,
2-2-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 731-5193, Japan

*²Department of Electronics and Computer Engineering, Hiroshima Institute of Technology,
2-2-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 731-5193, Japan

(Received November 17, 2014, Accepted June 17, 2015)

We fabricated Zinc oxide (ZnO) films on a glass substrate by using RF magnetron sputtering. The effect of ion irradiation controlled by target RF power P_T and Ar pressure P_{Ar} on the ZnO film properties was investigated. Argon ion line intensity I_{ArII} near the target increased with P_T . The I_{ArII} was almost constant with the increase in P_{Ar} . The effect of ion irradiation was enhanced by increasing P_T , while the effect decreased with the increase in P_{Ar} . Carrier density n and hall mobility μ of the fabricated ZnO films were strongly dependent on the film structure affected by ion irradiation. For $P_T=70$ W and $P_{Ar}=0.7$ Pa, the lowest film resistivity ρ of $2.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ was measured. The average visible transmittance T_{AV} was estimated assuming the thickness of fabricated ZnO films was consistently 150 nm. T_{AV} increased with the effect of ion irradiation. We found that the effect of ion irradiation was useful for controlling the properties of ZnO films.

1. はじめに

ZnO は、フラットパネルディスプレイやタッチパネルなどに用いられる透明電極材料として注目されている。

ZnO 薄膜の成膜方法として、主に RF マグネトロンスパッタ法が用いられており、高品質な ZnO 薄膜を得るための研究が報告されている¹⁾。

スパッタ法において、スパッタ原子の表面拡散は基板加熱および基板へのイオン照射によって促進され、膜の高密度化や膜表面の平坦化に影響を及ぼすことが知られている²⁾。ZnO 薄膜を形成するために、基板加熱を用いた成膜を行った場合、導電性が低下することが報告されている³⁾。従って、基板へのイオン照射による表面拡散の促進作用を有効に利用すれば、非加熱で膜構造を制御して良質な ZnO 薄膜が形成できると考えられる。

RF マグネトロンスパッタ法は基板に対して自動的にイオン照射を行う特性があり⁴⁾、成膜条件であるターゲット RF 電力およびスパッタガス圧力の調整はイオン照射効果の制御に有効であると考えられる。これまで Duygulu などにより、上記の成膜条件の制御が ZnO 薄膜に及ぼす影響について報告されてきたが⁵⁾、イオン照射効果についての議論は十分ではなかった。

そこで、イオン照射効果について新たな知見を得るために、成膜中のプラズマの発光分光を行うことで、成膜過程における槽内のイオン密度を間接的に測定した。

本研究では、RF マグネトロンスパッタ法を用いて、ター

ゲット RF 電力およびスパッタガス圧力を変化させるプラズマ制御により、ガラス基板上に ZnO 薄膜を作製した。ターゲット近傍のイオンの発光強度および作製した ZnO 薄膜の物性評価から、ZnO 薄膜の特性に及ぼすイオン照射効果について検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。排気系はターボ分子ポンプおよびロータリーポンプで構成されている。最終到達圧力は 6.7×10^{-5} Pa とした。ターゲットには ZnO (直径 101.6 mm, 厚さ 3 mm, 純度 99.99%) を用いた。また、スパッタガスとして Ar (純度 99.9999%) を用いており、成膜時のガス流量を 5 sccm 一定とした。ターゲット-基板間は 40 mm とした。成膜条件として、ターゲット RF 電力 P_T およびスパッタガス圧力 P_{Ar} を、それぞれ 30, 50, 70, 80, 100 W および 0.1, 0.3, 0.4, 0.7, 1.1 Pa と変化させて ZnO 薄膜を

Fig. 1 Schematic of the present RF magnetron sputtering system.

* 平成26年11月18日 第55回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 広島工業大学大学院工学系研究科電気電子工学専攻 (〒731-5193 広島県広島市佐伯区三宅 2-1-1)

*² 広島工業大学工学部電子情報工学科 (〒731-5193 広島県広島市佐伯区三宅 2-1-1)

作製した。 P_T 変化の場合は、 $P_{Ar}=0.1$ Pa 一定とし、 P_{Ar} 変化の場合は、 $P_T=70$ W 一定とした。 基板として $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 0.7\text{ mm}^t$ の無アルカリガラス（コーニング社製）を用いた、成膜前にアセトンおよびエチルアルコールでそれぞれ超音波洗浄を10分間行った後、純水でリンスを行った。成膜時間は10分間一定とした。また、作製した ZnO 薄膜に対するイオン照射効果の知見を得るため、ターゲット表面から 4 mm の位置におけるプラズマ中のイオンの発光強度を分光器により測定した。

ZnO 薄膜の物性評価として、膜厚は反射干渉計、結晶構造は X 線回折法（XRD, $\text{CuK}\alpha$ ）、表面性状は原子間力顕微鏡（AFM）、キャリア密度は van der pauw 法、比抵抗は四探針法、可視光透過率は分光器をそれぞれ用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 プラズマの発光分光

Fig. 2 に、各成膜条件におけるターゲット近傍の Ar イオン発光強度 I_{ArII} を示す。 I_{ArII} はプラズマ発光スペクトルの波長 427.7 nm における一価の Ar イオンの発光強度である⁶⁾。一般に、原子のエネルギー遷移に伴う発光強度 I は次式で表される⁷⁾。

$$I=NAh\nu \quad (1)$$

ここで N は原子密度、 A は遷移確率、 h はプランク定数、 ν は振動数である。定常状態のプラズマで原子が励起される場合、 A は一定となるため I は N に比例することになり、その発光種の相対的な密度が決定できる⁸⁾。 Fig. 2(a) から、 P_T の増加に伴い I_{ArII} が増加することが確認された。これは、 P_T の増加により槽内のプラズマ化が促進され、 Ar イオン密度が増加したためであると考えられる。一方、 Fig. 2(b) に示すように P_{Ar} の増加に伴った I_{ArII} の顕著な変化は確認できなかった。このことから、 P_{Ar} を変化させても P_T が一定であればプラズマの密度すなわち Ar イオンの密度はほぼ一定に保たれることが示唆される。

Fig. 2 Emission intensity I_{ArII} as a function of target RF power P_T and Ar pressure P_{Ar} .

RF マグネトロンスパッタ法は、基板表面にシース電圧を形成し、基板に対して自動的にイオン照射が行われる⁹⁾。シース電圧は、 P_T の増加により増加し、 P_{Ar} の増加に対して減少することが知られている¹⁰⁾。これらの事実から、 P_T を増加させると槽内のイオン密度とシース電圧が増加して、基板に入射するイオンの量およびエネルギーがともに増加し、イオン照射効果が強まることが期待される。また、 P_{Ar} を増加させた場合は、槽内のイオン密度は一定でシース電圧が低下するのでイオン照射効果が弱まることが予測される。

3.2 ZnO 薄膜の膜厚

Fig. 3 に、作製した ZnO 薄膜の膜厚 T の P_T 変化に関連した I_{ArII} および P_{Ar} 依存性を示す。 Fig. 3(a) から、 P_T の変化に伴う I_{ArII} の増加で T が増加することが確認された。 $P_T=30, 50, 70, 80$ および 100 W における T はそれぞれ $63.0, 107.5, 175.6, 188.0, 248.1\text{ nm}$ であった。この膜厚変化は、 I_{ArII} の増加によりスパッタ率が増加したためであると考えられる。一方、 Fig. 3(b) から、 P_{Ar} の増加により T は減少する傾向を示した。 $P_{Ar}=0.1, 0.3, 0.4, 0.7$ および 1.1 Pa における T はそれぞれ $175.6, 194.4, 143.2, 93.1, 97.0\text{ nm}$ であった。 P_{Ar} の増加に伴いスパッタ原子の平均自由行程が短くなり、基板に入射するスパッタ原子が減少したため、 T が減少したと考えられる。

3.3 ZnO 薄膜の結晶構造

Fig. 4 に、各 P_T および P_{Ar} で作製した ZnO 薄膜の XRD パターンを示す。 Fig. 4(a) に示すように、 P_T を変化させて作製した ZnO 薄膜に対し、(002)面および(101)面のピークが現れた。また、 P_T の増加により(002)面のピークは減少し、(101)面は徐々に増加した。これは、イオン照射効果が増加することで、表面拡散が促進されたため、膜構造が多結晶構造となったと考えられる。 $P_T=100\text{ W}$ では、(002)面および(101)面のピークがともに低く、アモルファス構造に近づいた。一方、 Fig. 4(b) において、 P_{Ar} を変化させて作製した ZnO 薄膜に対し、 $P_{Ar}=0.1\text{ Pa}$ では(002)面および(101)

Fig. 3 Dependence of the film thickness T . (a) on emission intensity I_{ArII} related to target RF power P_T (b) on Ar pressure P_{Ar} .

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the fabricated ZnO films: (a) $P_T = 30, 50, 70, 80$, and 100 W, (b) $P_{Ar} = 0.1, 0.3, 0.4, 0.7$, and 1.1 Pa.

面のピークが現れたが、 P_{Ar} の増加により(101)面のピークは減少し、(002)面のピークが強まることが分かった。これは、イオン照射効果が減少することにより、ZnOの安定なサイトであるc軸方向の配向が促進したことを示唆している。以上の結果から、作製したZnO薄膜の結晶性は、 P_T の増加に伴うイオン照射効果の増加に対して低下し、 P_{Ar} の増加に伴うイオン照射効果の減少によって向上することが分かった。

3.4 ZnO 薄膜の表面性状

Fig. 5に、各 P_T および P_{Ar} で作製したZnO薄膜のAFM画像（走査幅 $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ ）ならびにAFM画像の解析によって算出した平均表面粒径 D_G および自乗平均粗さ R_{RMS} を示す。Fig. 5(a)から、 P_T の増加に伴い D_G および R_{RMS} が増加する傾向を示したが、 R_{RMS} は最大で約 2.2 nm 程度であった。これは、イオン照射効果の増加により、表面拡散が促進され、膜表面が平坦で膜内の隙間や孔などの欠陥が少ない膜構造になることを示唆している。一方、Fig. 5(b)において、 P_{Ar} の増加に対して D_G の大きな変化は確認できなかったが、 R_{RMS} は増加した。これは、イオン照射効果が減少して、作製したZnO薄膜が欠陥を多く含んだ膜構造になったと考えられる。また、 $P_{Ar} = 1.1\text{ Pa}$ で作製したZnO薄膜の R_{RMS} は、全てのサンプルの中で最も高く、特に欠陥が多い膜構造になっていることが示唆される。これらの結果から、作製したZnO薄膜の構造は、 P_T の増加に伴うイオン照射効果の増加により膜表面が平坦で欠陥が少ない膜構造になり、 P_{Ar} の増加に伴うイオン照射効果の減少により粗い膜表面になることが分かった。

3.5 ZnO 薄膜の電気的特性

Fig. 6に、作製したZnO薄膜のキャリア密度 n およびホール移動度 μ の P_T 変化に関連した I_{ArII} および P_{Ar} 依存性を示す。Fig. 6(a)から、 P_T の変化に伴う I_{ArII} の増加により n および μ は増加する傾向が確認できた。ZnO薄膜におい

Fig. 5 AFM images of the fabricated ZnO films with a scan size of $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ of values are D_G and R_{RMS} : (a) $P_T = 30, 50, 70, 80$, and 100 W, (b) $P_{Ar} = 0.1, 0.3, 0.4, 0.7$, and 1.1 Pa.

Fig. 6 Dependence of the carrier density n and hall mobility μ . (a) on emission intensity I_{ArII} related to target RF power P_T (b) on Ar pressure P_{Ar} .

て、結晶粒界に酸素が吸着することで n および μ が減少することが知られている¹¹⁾。また、膜表面の粗さの増加および結晶性の低下により、結晶表面の酸素の吸着数が増加することが報告されている¹²⁾。 P_T の増加によるイオン照射効果

により膜表面が平坦になり酸素吸着が減少したことが示唆される．一方， $P_T=100$ W では， n および μ は減少した．これは， $P_T=100$ W では，結晶性が著しく低下しアモルファス構造に近づいたため n および μ が減少したことが示唆される．Fig. 6(b)において， P_{Ar} に関連したイオン照射効果の減少に伴い n および μ は変化した． $P_{Ar}=0.4, 0.7$ Pa で n および μ は比較的高い値が確認できた．これは，イオン照射効果が低くなることで膜の結晶性が向上し，なおかつ $P_{Ar}=1.1$ Pa に比べ R_{RMS} が低く，酸素吸着が減少したためであると考えられる． $P_{Ar}=1.1$ Pa では，導電性が著しく低かったため n および μ の値を測定することができなかった．3.4 節の膜質の考察から， $P_{Ar}=1.1$ Pa では， R_{RMS} の増加により酸素吸着が増加したため n および μ が著しく減少したことが示唆される．Fig. 7 に，作製した ZnO 薄膜の比抵抗 ρ の P_T 変化に関連した I_{ArII} および P_{Ar} 依存性を示す．Fig. 7(a) から， P_T の増加に伴う I_{ArII} の増加により ρ が減少する傾向が確認された．これは，イオン照射効果により膜表面が平坦になり酸素吸着が減少したことから n および μ が増加したと考えられる．一方，Fig. 7(b) から， P_{Ar} の増加により ρ は変化した．これは，イオン照射効果の減少により結晶性が向上し， n および μ が増加したものと考えられる． $P_T=70$ W, $P_{Ar}=0.7$ Pa で作製した ZnO 薄膜の ρ が最も低く， $\rho=2.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であった．

3.6 ZnO 薄膜の可視光透過率

作製した ZnO 薄膜の透過率 T_{VIS} を Fig. 8 に示す． T_{VIS} は短波長領域で低下する傾向も見られたが，広い範囲で 80 % を越える値が得られた．作製した薄膜の表面粗さによる光散乱率 $loss$ は次式で表される¹³⁾．

$$loss = 1 - \exp[-(4\pi R_{RMS} \cos \theta / \lambda)^2] \quad (2)$$

ここで， R_{RMS} は自乗平均粗さ， θ は光の入射角， λ は光の波長である．透過率測定では入射光は薄膜に対して垂直であるため $\theta=0$ である．今回作製した全てのサンプルにおい

て， $loss$ は 2% 未満であったことから，透過率の議論では表面粗さはほとんど無視できると考えられる．ZnO 薄膜の光吸収係数 α は， T_{VIS} を用いて次式により算出される¹⁴⁾．可視光領域の範囲は 380~750 nm と定め，全可視光領域の平均 α を求めた．

$$\alpha = -\frac{1}{T} \cdot \ln(T_{VIS}/100) \quad (3)$$

ここで， T は膜厚， T_{VIS} は透過率である． α は， P_T の増加に対して減少した． $P_T=30, 50, 70, 80$ および 100 W の α は，それぞれ約 $13.9 \times 10^3, 7.3 \times 10^3, 10.3 \times 10^3, 8.6 \times 10^3$ および $5.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ だった．一方， P_{Ar} に伴い α は増加した， $P_{Ar}=0.1, 0.3, 0.4, 0.7$ および 1.1 Pa の α は，それぞれ約 $10.3 \times 10^3, 11.0 \times 10^3, 12.4 \times 10^3, 22.4 \times 10^3$ および 19.3×10^3

Fig. 8 The transmittance T_{vis} of fabricated ZnO films: (a) $P_T=30, 50, 70, 80$, and 100 W, (b) $P_{Ar}=0.1, 0.3, 0.4, 0.7$, and 1.1 Pa.

Fig. 7 Dependence of the resistivity ρ . (a) on emission intensity I_{ArII} related to target RF power P_T (b) on Ar pressure P_{Ar} .

Fig. 9 Dependence of the estimated average transmittance T_{AV} . (a) on emission intensity I_{ArII} related to target RF power P_T (b) on Ar pressure P_{Ar} .

cm^{-1} だった。全てのサンプルの T は異なるため、各成膜条件の α を用いて $T=150\text{ nm}$ と仮定した平均可視光透過率 T_{AV} を推定した。 T_{AV} の P_{T} 変化に関連した I_{ArII} および P_{Ar} 依存性を **Fig. 9** に示す。Fig. 9(a) から、 P_{T} の増加に伴うイオン照射効果の増加で T_{AV} が増加した。また、 $P_{\text{T}}=100\text{ W}$ では、最も高い $T_{\text{AV}}=91.8\%$ を確認した。これは、膜内の隙間や孔などの欠陥による光の散乱が減少したためであると考えられる。一方、Fig. 9(b) から、 P_{Ar} の増加に伴うイオン照射効果の減少で T_{AV} は減少した。これは、イオン照射効果が減少し欠陥が増加したため光の散乱が増加したことが考えられる。

4. ま と め

RF マグネトロンスパッタ法を用いて、 P_{T} と P_{Ar} を変化させてイオン照射効果を制御してガラス基板上に ZnO 薄膜を作製した。

I_{ArII} は P_{T} に伴い増加して、 P_{Ar} の増加ではほぼ一定だった。ZnO 薄膜の T は、 P_{T} の増加に伴い増加し、 P_{Ar} の増加によって減少することが分かった。これらの結果から、イオン照射効果は P_{T} の増加に伴い増加し、 P_{Ar} の増加に対して減少することが示唆された。

ZnO 薄膜の結晶構造は、イオン照射効果の増加に伴い結晶性が悪く、イオン照射効果の減少によって結晶性が良くなることが分かった。

ZnO 薄膜の表面性状評価から、イオン照射効果の増加により D_{G} が大きく平坦な膜表面になり、イオン照射効果の減少によって R_{RMS} が増加した粗い膜表面になることが分かった。

ZnO 薄膜の電気的特性は、イオン照射効果の影響により、膜の平坦化および結晶性の向上により、 n および μ が増

加することが分かった。また、 $P_{\text{T}}=70\text{ W}$ および $P_{\text{Ar}}=0.7\text{ Pa}$ で最も低い ρ , $2.4 \times 10^{-3}\text{ }\Omega\text{cm}$ が得られた。

$T=150\text{ nm}$ と仮定した ZnO 薄膜の T_{AV} は、イオン照射効果の増加により増加し、イオン照射効果の減少に伴い減少した。

以上の結果から、ZnO 薄膜の特性は、 P_{T} および P_{Ar} で調整されたイオン照射効果により制御可能であることが分かった。

〔文 献〕

- 1) K. Ozaki and M. Gomi: Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 5614.
- 2) H. Kobayashi: *Supattahakumaku* (Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Tokyo, 1993) p. 77 [in Japanese].
- 3) T. Minami, H. Nanto and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984) L280.
- 4) H. Kobayashi: *Supattahakumaku* (Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Tokyo, 1993) p. 171 [in Japanese].
- 5) N. E. Duygulu, A. O. Kodolbas and A. Ekerim: J. Cryst. Growth, **381** (2013) 51.
- 6) NIST Atomic Spectra Database Lines Form, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/argontable2.htm> (Last accessed: 2014-11-15)
- 7) T. Katayama, T. Kitaguchi, T. Sugimoto and N. Koshizuka: Journal of the Magnetics Society of Japan, **12** (1988) 203.
- 8) T. Ogawa and A. Senda: Shinku, **34** (1991) 208.
- 9) H. Kobayashi: *Supattahakumaku* (Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Tokyo, 1993) p. 171.
- 10) H. Kobayashi: *Supattahakumaku* (Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Tokyo, 1993) p. 38.
- 11) C. Ino, T. Naito and Y. Igasaki: Shinku, **42** (1999) 249.
- 12) Y. Igasaki and H. Kanma: Appl. Surf. Sci., **169-170** (2001) 508.
- 13) J. M. Bennett and L. Mattsson: Optical Society of America, Washington, 1989.
- 14) E. Weingartner, H. Saathoff, M. Schnaiter, N. Streit, B. Bitnar and U. Baltensperger: J. Aerosol Sci., **34** (2003) 1445.