

RF マグネトロンスパッタ法を用いた Zn_2SnO_4 透明導電性酸化物薄膜の作製

Deposition of Zn_2SnO_4 Transparent Conducting Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

佐藤 和郎* 笥 芳治* 村上 修一*
Kazuo Satoh Yoshiharu Kakehi Shuichi Murakami

岡本 昭夫* 森脇 耕介*
Akio Okamoto Kosuke Moriwaki

(2005年7月7日 受理)

Zinc stannate (Zn_2SnO_4) transparent conducting oxide thin films were prepared on silica glass substrates using RF magnetron sputtering. The thin films were grown at substrate temperature of 500°C with a sputtering pressure of 0.6 Pa. Growth was conducted using pure Ar and Ar/O₂ mixture as the sputtering gas. The effects of [O₂/(Ar+O₂)] flow ratio on the properties of Zn_2SnO_4 thin films were investigated. Measurements using XRD showed no peak in the thin films grown in [O₂/(Ar+O₂)] = 0. However, O₂ flow gave rise to the appearance of (222) peak. The thin films showed high transmittance in the visible region regardless of [O₂/(Ar+O₂)] flow ratio. The thin films grown in Ar/O₂ mixture were stoichiometric Zn_2SnO_4 and exhibited high resistivity. On the other hand, the thin films deposited in pure Ar were Sn-rich Zn_2SnO_4 and resistivity of $4.1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ was obtained.

キーワード：透明導電膜、スパッタリング、薄膜、ITO、酸化亜鉛、酸化スズ

1. はじめに

薄型テレビの普及や環境意識の高まりから、フラットパネルディスプレイや太陽電池の需要が急速な勢いで伸びている。そのため、これらの製品を生産する上で欠くことのできない透明導電膜材料の生産も年々増加している。

現在透明導電膜材料としては、主に In_2O_3 に Sn をドーピングした ITO (Indium Tin Oxide) が用いられている。ITO は可視光領域で高い透過率を示す。また、同時に $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下の抵抗率を示すものも報告されるなど導電性も高い¹⁾。一般に可視光領域の透過率の高さ(透明性)と抵抗率の低さ(導電性)は相容れな

い関係にある。つまり、透過率の高い物質は、抵抗率も高く、逆に抵抗率の低い物質は、透過率も低いことが通常である。しかしながら、ITO は高い透明性と高い導電性を兼ね備えた数少ない物質である。

ITO はこのような優れた透明導電膜材料であるが、希少な In 元素を含むという大きな問題点を抱えている。In は Zn を精錬する際にとれる副産物であり、年間の生産量は数百トン程度である。そのため、近年の ITO 生産の増加もあいまって、将来的に不足することが懸念されている。また、それに伴い価格も急騰しているのが現状である。これらのことから、新しい透明導電膜材料の開発が強く望まれている。

ZnO - SnO_2 系材料は、組成比の異なるいくつかの物質が知られている。その中のひとつに Zn_2SnO_4 (ZTO) がある。この ZTO の特徴として、Zn, Sn という安価

* 情報電子部 電子・光材料系

で環境に負荷をかけない元素で構成されているということがあげられる。また、別の特徴として、スピネル型の結晶構造を持つということがあげられる。スピネル型の結晶構造を持つ酸化物は、高い導電性を示す可能性があることが理論的に指摘されている²⁾。実際に ZTO 薄膜が導電性を示すことも報告されている^{3,4)}。しかしながら、報告されている導電率の値は、透明導電膜としての応用にはまだ不十分で、その物性もよくわかっていないのが現状である。本研究では、RF マグネトロンスパッタ法を用いて ZTO 薄膜を作製し、透明導電膜としての応用を目指して物性の研究を行った。その結果について報告する。

2. 成膜装置

図1は本研究で用いた(株)理研社製の多層膜スパッタ装置の模式図である。チャンバー内は、残留ガスによる影響を避けるために、ターボ分子ポンプにより 1×10^{-4} Pa 以下の真空まで到達できるようになっている。ターゲットには電源から 13.56MHz の RF 電力が最大 1kW まで投入できるようになっている。RF 電源とターゲットの間にはインピーダンス整合を取るために自動マッチングボックスが取り付けられている。また、プラズマを効率よくターゲット近傍に閉じ込めるために、ターゲット下部には永久磁石が図1のように配置されている。このように今回用いた成膜装置は RF 電源を使用し、電場と磁場を直交させたマグネトロンプラズマにより、プラズマを効率的に閉じ込めて成膜を行う RF マグネトロンスパッタ方式と呼ばれる方法が採用されている。成膜時には、スパッタガスとして Ar、また反応性ガスとして O₂ および N₂ が導入できるようになっている。導入するガスはマスフローコントローラにより流量を制御することが可能であり、最大 50sccm^{*1)}まで流すことができる。ターゲットは、チャンバー内に3個取り付けることが可能である。RF 電源はひとつのため、同時に2種類のターゲットをスパッタすることはできないが、RF 電源を切り替えて、各ターゲットに電源を供給することは可能である。このため、真空を破ることなく最大3種類の薄膜を積層することが可能である。

3. 実験方法

ZTO の成膜は、前述の多層膜スパッタ装置を用いて行った。ターゲットとしては直径 100mm、厚さ 3mm の ZTO の焼結体、スパッタガスとして Ar または Ar

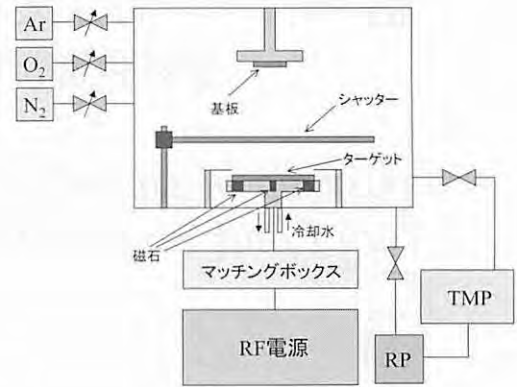


図1 RF マグネトロンスパッタリング装置模式図
Schematic diagram of RF magnetron sputtering system

表1 スパッタリング条件
Sputtering conditions

スパッタリングガス	Ar または Ar と O ₂ の混合
流量比 [O ₂ /(Ar+O ₂)]	0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60
基板	石英ガラス
スパッタリングガス圧	0.6Pa
RF パワー	150W
基板温度	500°C

と O₂ の混合ガスを用いた。成膜においては、スパッタリングガス圧、RF パワー、基板温度を一定とし、スパッタガスである Ar と O₂ の流量比を変化させ、ZTO 薄膜の物性へ与える影響を調べた。以下、Ar と O₂ の流量比は、[O₂/(Ar+O₂)]で表す。ここで、O₂ は酸素ガスの流量、Ar はアルゴンガスの流量を示す。[O₂/(Ar+O₂)]=0 は、Ar でのみスパッタしたことを示す。なお、詳細な成膜条件を表1に示す。

評価方法としては、X-ray Diffraction (XRD) 測定により、薄膜の結晶性および配向性を調べた。また、分光透過率測定より、可視光および近赤外領域の薄膜の透明性を、Induced coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) 測定により薄膜の組成比を調べた。4端子法による電気抵抗測定、および van der Pauw 法によるホール測定により、電気特性の評価を行った。

*1) sccm : 流量の単位で standard cc/min, 1atm(大気圧 1.013hPa), 0°Cで1分間あたりに何ccという形式で、流量を表示

4. 実験結果

(1) XRD 測定

図2はArとO₂の流量比を変化させて成膜したZTO薄膜のXRD測定の結果である。2θ=20°付近に観測されるブロードなピークは、石英ガラス基板によるものである。2θ=35°付近のピークがZTO薄膜による信号である。[O₂/(Ar+O₂)]=0すなわちArガスのみでスパッタしたZTO薄膜は、明確なピークが観測されずアモルファスであることがわかった。しかしながら、O₂の流量比を増加させると、ZTO(222)面からのピークが観測されるようになった。

(2) 分光透過率測定

図3は[O₂/(Ar+O₂)]=0.15の条件で成膜したZTO薄膜の分光透過率測定の結果である。可視光領域から近赤外領域まで高い透過率を示すことがわかる。ArとO₂ガスの流量比に関わらず他の流量比で成膜した試料もほぼ同様の結果を示した。しかしながら、透明導電膜として応用を目指す場合、更なる吸収端の短波長側へのシフトが望まれる。

(3) 組成比測定

図4は、ICP-AES測定による組成分析の結果である。Zn/Snが2.0のときには、化学量論比に等しいZTO薄膜が形成されていることになる。図4からわかるようにArとO₂の混合ガスでスパッタした試料は、流量比に関わらず化学量論比に等しいZTO薄膜ができていることがわかる。しかし、[O₂/(Ar+O₂)]=0すなわちArガスのみの条件でスパッタした試料は、Zn/Snが1.5となりSn過剰(Zn不足)となっていることがわかる。

(4) 電気特性測定

図5は、ArとO₂の流量比を変えたときの電気抵抗率測定の結果である。ArとO₂の混合ガスでスパッタしたZTO薄膜はいずれも10⁴Ωcm台の高い抵抗率を示した。一方、[O₂/(Ar+O₂)]=0の条件で成膜した試料のみ、10²Ωcm台の比較的低い抵抗率を示した。[O₂/(Ar+O₂)]=0の条件で成膜した試料についてホール測定を行った結果、抵抗率は4.1×10⁻²Ωcm、移動度は1.8×10cm²/Vs、キャリア濃度は8.5×10¹⁸cm⁻³であった。

5. 考察

Arのみでスパッタした試料のみ、図5に示すように比較的低い抵抗率を示した。この原因として、図4に示したように、過剰のSn(Znの欠損)または、その複合体がドナーとなり、キャリアの起源となっている

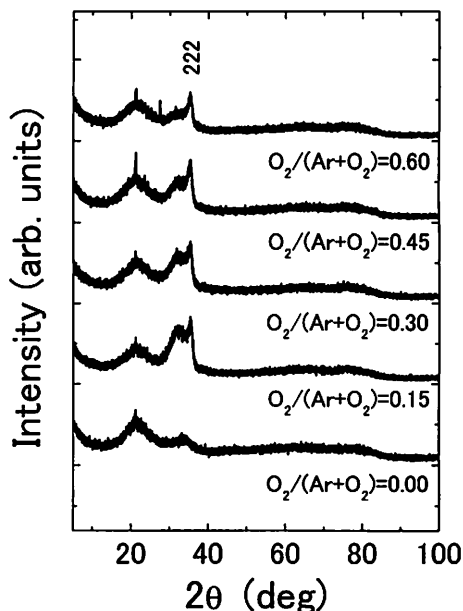


図2 様々な流量比で成膜したZTO薄膜のXRDパターン

XRD patterns for ZTO thin films deposited at various [O₂/(Ar+O₂)] flow ratios

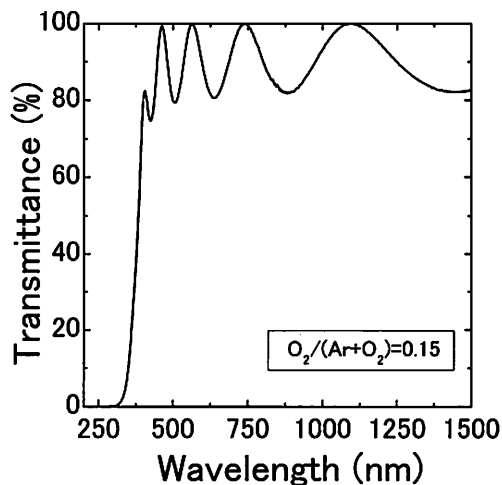


図3 [O₂/(Ar+O₂)]=0.15の条件でスパッタしたZTO薄膜の透過率

Transmission spectrum for ZTO thin film grown in [O₂/(Ar+O₂)]=0.15

ことが考えられる。また、他の要因としては、Arガスのみという還元雰囲気成膜を行ったために、酸素欠損が生じ、この酸素欠損がキャリアとなっていることも考えられる。しかしながら、現時点でキャリアの起源は不明である。透明導電膜として応用するためには、少なくとも抵抗率は10⁻⁴Ωcmオーダーであることが求

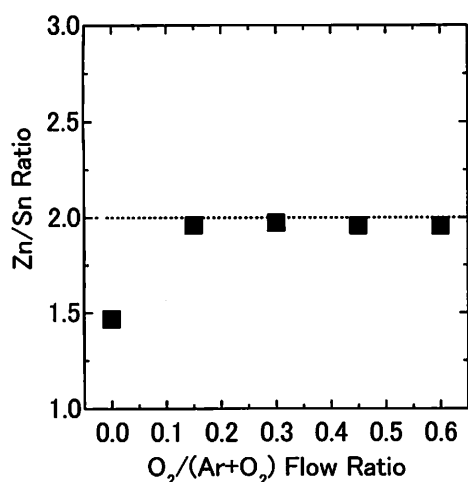


図4 ZTO 薄膜の組成比と $[O_2/(Ar+O_2)]$ 流量比の関係

Composition ratio of ZTO thin films as a function of $[O_2/(Ar+O_2)]$ flow ratio

められる。このため、ZTO を透明導電膜として応用を目指す場合、更なる低抵抗化が必要である。ホール測定の結果から、移動度は比較的高いが、キャリア数が不足していることが、抵抗率が高い原因となっていることがわかる。このため低抵抗化を進めるためには、キャリアの起源を解明し、キャリアを増加させる成膜条件やドーパント材料を探索することが重要となる。

6. まとめ

RF マグネトロンスパッタ法により Ar と O₂ の流量比を変化させて、ZTO 薄膜を作製した。XRD 測定より、O₂ の流量比を増加させると、結晶化が進行することがわかった。分光透過率測定により、Ar と O₂ の流量比に関わらず、高い透過率を示すことがわかった。組成比測定の結果から、Ar と O₂ の混合ガスでスパッ

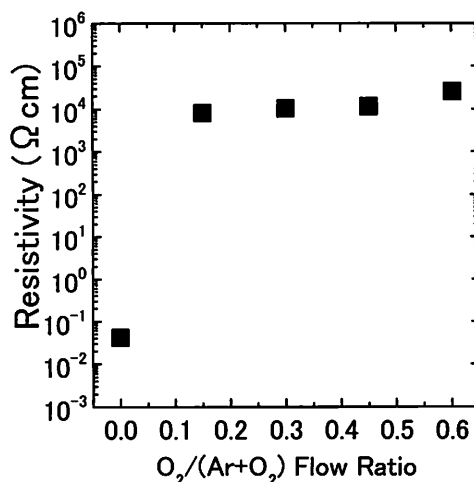


図5 ZTO 薄膜の電気抵抗率と $[O_2/(Ar+O_2)]$ 流量比の関係

Electrical resistivity of ZTO thin films as a function of $[O_2/(Ar+O_2)]$ flow ratio

タした薄膜は、化学量論比に等しい ZTO になっていることがわかった。一方、Ar ガスのみでスパッタした薄膜は、Sn 過剰 (Zn 欠損) となっていた。電気特性は、Ar と O₂ の混合ガスでスパッタした薄膜は、10⁴ Ω cm 台の高い抵抗率を示した。一方、Ar ガスのみで成膜した試料は、10⁻² Ω cm 台の比較的低い抵抗率を示し、透明導電膜としての応用の可能性が見出された。

参考文献

- 1) H. Ohta, H. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) p.2740
- 2) H. Kawazoe, and K. Ueda: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) p.3330
- 3) H. Enoki, T. Nakayama, and J. Echigoya: *Phys. Status Solidi A*, **129** (1992) p.181
- 4) D. L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, and T. J. Coutts: *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) p.310