

ノート

ZnO 導電性透明薄膜の ECR スパッタによる作製技術の開発

植松 卓彦*

Technological Development of Transparent Conductive ZnO Film Fabrication by ECR Sputtering

Takahiko Uematsu*

キーワード：酸化亜鉛，導電性透明薄膜，ECR スパッタリング

Keywords : ZnO , Transparent conductive film , ECR sputtering .

1. はじめに

ITO に代表される導電性透明薄膜は希少金属を使用するため高価である。亜鉛を用い、安価で抵抗率の低い透明薄膜の作成技術は広い分野で応用が期待されている。今回 ECR (Electron Cyclotron Resonance) イオン銃を用い、純亜鉛ターゲットをスパッタリングすると共にミキシング用イオン銃で酸素を供給して酸化を促し、物性をコントロールした薄膜の形成を目指した。また、熱に弱い樹脂基板に成膜を試みた。

2. 実験方法と結果

2.1 装置 今回使用した ECR 成膜装置(エリオニクス社製 EIS-230)は複数の ECR イオン銃を持ち、うち 2 本はターゲット材料を指向するスパッタリング用、他の 1 本は試料ステージを指向するアシスト・ミキシング用である。ECR スパッタリングの特徴として、イオンビームを加速してターゲット板に照射するために絶縁材料等イオンエッチングが通常では困難な材料でもスパッタリングターゲットとして利用できることや、成膜基板が高温のイオンに直接曝されないため成膜温度の上昇が非常に小さいなどの特徴がある。また、酸素などの活性の高いイオンも利用できる。

2.2 成膜条件 スパッタリング条件は各試料共通として、2本のスパッタリング用イオン銃では 加速電圧 2KV、イオン化マイクロ波出力 100W、Ar ガス流量 0.90ccm にてビームを照射した (ビーム電流量 $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。ターゲット材料には Zn (99.99%) を用いた。成膜基材にはスライドガラスを用いた。

2.3.1 結果 スパッタリングと同時にミキシング用イオン銃で酸素イオンビームを加速電圧 10~100V まで変化させ試料表面に照射し酸化薄膜の形成を目指したが、十分な電気導電性を得られなかった。このため、当初予定していた方法を変更してミキシングイオン銃は使用せず酸素

ガスをチャンバー内に導入し酸化させる方法とした。表 1 に酸素流量、体積抵抗率、成膜速度、目視状態を示す。

表 1. 酸素流量と体積抵抗率等の変化

酸素流量 (ccm)	体積抵抗率 ($10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$)	成膜速度 (nm/h)	目視状態
0.1	0.8	640	金属光沢
1.0	1.2	520	濃い半透明
2.0	1.1	200	濃い半透明
3.0	26	120	透明
4.0	9.8	160	透明
4.8	18	120	透明

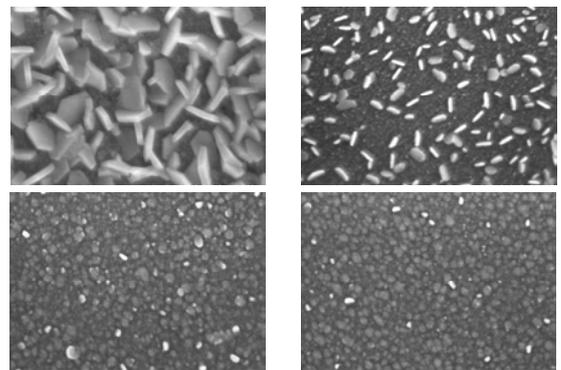


図 1. ECR 成膜による ZnO 薄膜の SEM 画像 100nm

左上 酸素流量 0.1 ccm 右上 酸素流量 1.0 ccm
左下 酸素流量 3.0 ccm 右下 酸素流量 4.8 ccm

酸素量を増やしていくと目視で膜が透明に変化していく。図 1 のように薄膜表面を SEM 観察したところ酸素が少ない場合にはウロコ状の結晶が見られるが、酸素流量の増加と共に減少し、3.0ccm を超えると微細な粒状となった。成膜速度も同様に 3.0ccm を境界に変化が小さくなる。体積抵抗率を見ると酸素流量が 4ccm の時点が透明膜での最小の値となった。

X 線回折装置による分析の結果、結晶化した亜鉛や酸化

*事業化支援部 城南支所

亜鉛では鋭いピークが見られるが酸素を加えたものは急激にピークが小さくなる。SEMにてウロコの結晶が見られなくなるとほとんどピークは現れなくなることから、非結晶の膜であることがわかる。

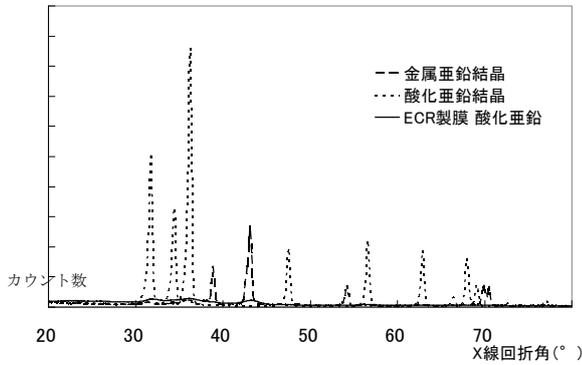


図2. X線回折による分析

X線光電子分光分析にて薄膜の亜鉛・酸素の組成比を求めた結果を図3に示す。ウロコ状結晶が見られる範囲では亜鉛濃度が大きく、十分に酸化が進んでいないが、非結晶状態になる3.0ccm以上ではほぼ1:1の濃度で推移していることがわかる。

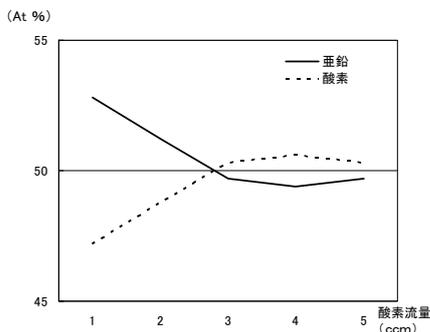


図3. XPSによる薄膜の成分分析

また、透過光量を測定したグラフが図4であるが、可視光域での光の透過率が90%を超えることが確認された。

酸素流量を制御することで亜鉛の酸化度を制御することが可能であると共に非結晶化した導電性透明薄膜を造ることができた。

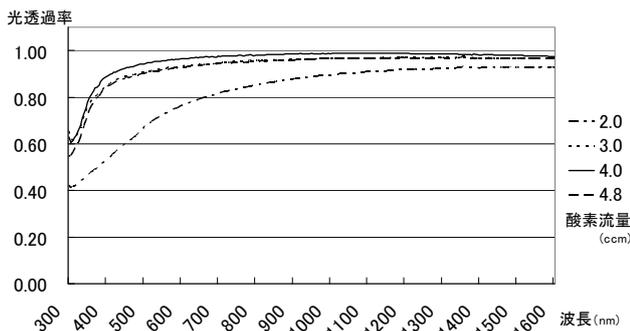


図4. 光の透過率測定

さらに電気伝導性を増すためにはAlやGa等III属の元素をドーブすることが有効である⁽¹⁾。このためZnターゲットの一部にアルミ材を乗せ、酸素流量4.0ccmで成膜を試みた。0.5%程度のAlをドーブした結果、体積抵抗率が $0.26 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ へ向上した。

2.3.2 樹脂基板への応用 ガラス基板に比べ熱に弱い樹脂基板にて、先にAlをドーブした条件と同様の成膜実験を行った。使用した基板はアクリル、PET、硬質塩化ビニルである。ECR成膜では熱ダメージが小さいため熱による基材のダメージはほとんど見られなかった。透過光率、電気伝導率もガラスに成膜したのと同様の結果が得られた。

表2. 基板の違いと体積抵抗率

基板材料	体積抵抗率 ($10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)
ガラス	0.26
ポリ塩化ビニル	0.28
アクリル	0.28
PET	0.34

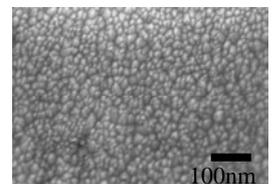


図5. アクリル基板上のZnO薄膜SEM像

3. まとめ

ECR成膜装置にて純亜鉛ターゲット板を用い酸素ガスを導入してスパッタリングを行うことで酸化亜鉛導電性透明薄膜を作成することができた。またAlをドーブすることで電気抵抗を更に減らせ、導電性透明薄膜として現在広く使われているITO膜に匹敵する膜を作ることができた。さらに、熱に弱い樹脂基板への成膜も行えることを確認した。

(平成20年7月4日受付, 平成20年8月1日再受付)

文 献

(1) 八百隆文監修 「ZnO系の最新技術と応用」シーエムシー出版(2007)