

ZnO 薄膜の低温成長



平成 18 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

秋葉敦也

目次

第1章 序論	1
第2章 概説	3
2-1 透明導電膜	5
2-2 酸化亜鉛 (ZnO)	5
2-2-1 ZnO の結晶構造	5
2-2-2 ZnO の光学特性	6
2-2-3 ZnO の電気特性	6
2-2-4 その他の諸特性	7
2-3 フレキシブル透明導電膜	8
2-3-1 フレキシブルデバイスの具体例	8
2-3-2 フレキシブル透明導電膜作成の課題	10
2-4 スパッタリング法	11
2-4-1 スパッタリング	11
2-4-2 D. C. スパッタリング法	11
2-4-3 イオンビームスパッタリング (IBS) 法	12
2-5 酸素プラズマ供給法	12
第3章 イオンビームスパッタ薄膜作成方法	14
3-1 薄膜作成装置の配置	14
3-2 スパッタイオンガン	15
3-3 酸素プラズマ管	16
3-4 基板ホルダー	17
3-5 基板	18
3-5 ターゲット (金属と酸化物焼結体)	18
第4章 薄膜評価方法	19
4-1 X 線回折測定と結晶性	19
4-1-1 θ - 2θ 測定 (θ - 2θ スキャン) と半値幅	20
4-1-2 ロッキング測定 (ω スキャン) と半値幅	21
4-2 AFM 測定と表面モフォロジー	22
4-3 光学測定	23
4-4 電気測定	24
4-4-1 4 端子法による抵抗率測定	24
4-4-2 ホール測定	25

第 5 章	ZnO 薄膜の作成と評価	28
5-1	ターゲットの違いによる ZnO 薄膜成長度の比較	28
5-1-1	X 線回折パターン (θ - 2θ) の比較	28
5-1-2	まとめ	32
5-2	ZnO 薄膜成長の酸素分圧依存性	35
5-2-1	X 線回折パターン (θ - 2θ)	35
5-2-2	結晶性の評価	40
5-2-3	ロッキングカーブ	44
5-2-4	モザイク性の評価	49
5-2-5	表面モフォロジーと表面粗さ	55
5-2-6	まとめ	63
5-3	ZnO 薄膜成長の基板温度依存性	66
5-3-1	X 線回折パターン (θ - 2θ)	66
5-3-2	結晶性の評価	71
5-3-3	ロッキングカーブ	75
5-3-4	モザイク性の評価	80
5-3-5	表面モフォロジーと表面粗さ	86
5-3-6	まとめ	90
5-4	D. C. スパッタ法による PET 上の ZnO 薄膜作成と物性	91
5-4-1	X 線回折パターン (θ - 2θ)	91
5-4-2	光学測定結果	91
5-4-3	電気測定結果	94
5-4-4	まとめ	94
第 6 章	まとめ	96
参考文献		1, 13, 27, 95, 97
謝辞		98

第1章 序論

酸化亜鉛 (ZnO) は毒性の心配が無く比較的豊富且つ安価で、資源環境の問題がないため、亜鉛華（亜鉛白）と呼ばれ工業的に広範な用途に大量に使用されている材料である。図 1-1 に ZnO の様々な用途を模式した図を示す。エレクトロニクス分野では古くから電子写真用感光体、ガスセンサー、蛍光体、バリスター、圧電 SAW フィルタ及び透明導電膜等が研究開発され、多くは現在でも広く実用されている。これらの用途で利用される ZnO の形態は、粉末、焼結体セラミックスもしくは薄膜であり、全て多結晶である。一方、高品質結晶（単結晶）ZnO を用いる半導体レーザーや発光ダイオード等の発光デバイスや音響光学デバイス等の実現を目指した研究も古くから報告されている。このように ZnO は古くから半導体材料として注目すべき新規な研究開発が展開されている。最近、国内でも水熱合成法で作成する ZnO 単結晶基板の供給態勢が整いつつあり、基礎及び応用研究の両面で進展が期待されている。

ZnO の研究開発の一環として、最近 Al もしくは Ga 添加 ZnO (AZO もしくは GZO) 等の ZnO 系透明導電膜をフラットパネル・ディスプレイ等の透明電極として採用することに注目が集まっている。現状では殆どの用途において、金属酸化物半導体であるスズ添加 In_2O_3 (ITO) が採用されている。しかし、ITO の主原料の In は希少金属で資源的問題があり高価なため、安定供給の懸念がある。近年の In 需要の増大とあいまって訪れた In 素材の高騰を契機に、ITO の代替材料が真剣に検討されている。多くの新規な金属酸化物透明導電膜材料が開発されているが、In を使用しない実用可能な材料は SnO_2 系と ZnO 系のみである。 SnO_2 系はエッチング加工と低温成膜に難があり用途が限定されている。従って、多くの透明導電膜の用途において ITO に代替可能な材料は ZnO 以外には存在しない。¹⁾

また、ZnO 系透明導電膜はフィルム基板上に低温作成することによって透明性、軽量化、対衝撃性向上、柔軟性等のメリットをもつフレキシブル透明導電膜として実現できるという魅力もある。特に、今後拡大するであろう電子ペーパーなどのフレキシブル・ディスプレイ分野への適用が期待されている。²⁾しかし、フレキシブル透明導電膜を実現させるためには低温で高品質な薄膜を形成するという課題を解決しなければならない。

本研究ではフレキシブル・ディスプレイ実現に向けて ZnO 系フレキシブル透明導電膜を作成するという事を最終目的とした研究を行った。その第一歩としてイオンビームスパッタ法によって ZnO 薄膜を様々な基板上に作成し、その作成温度を低温化させることを試みた。

参考文献

- 1) 南 内嗣: 古くて新しい材料・酸化亜鉛・応用電子物性分科会誌 第11巻 第1号 p1 2005
- 2) 高知工科大学酸化亜鉛プロジェクト HP : <http://www.kochi-tech.ac.jp/zno/index.html>

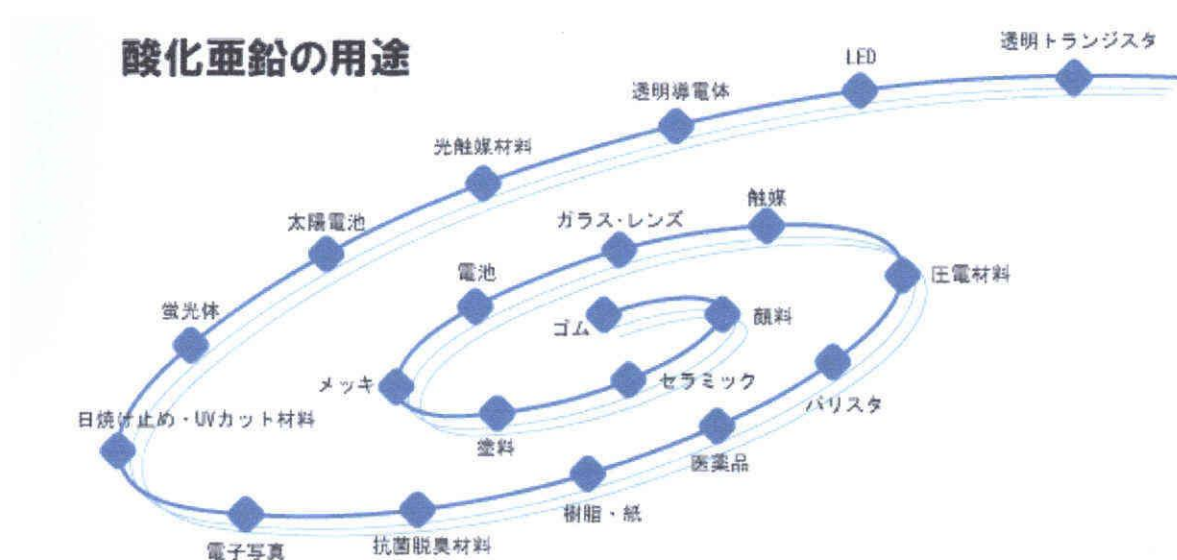


図1-1 酸化亜鉛（ZnO）の用途²⁾

第2章 概説

2-1 透明導電膜¹⁾

透明導電膜とは、①透明である、つまり可視光の透過率が高い（可視光の波長領域 380～760nm で透過率が約 80%以上）、②電気伝導度が高い（比抵抗が約 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）、の二つの性質を併せ持つ薄膜のことである。これらの性質を両方同時に持つことにより、透明な電極として液晶表示素子をはじめ様々な平面形表示素子、太陽電池を含む様々な光エレクトロニクスデバイス、そして窓ガラスを含む建築や自動車用材料に応用が可能となる。

歴史的には Au、Ag、Pt、Cu、Rh、Pd、Al、Cr 等の金属が、3～15nm 程度の薄い膜厚に成膜することにより、ある程度の可視光透過性を持たせた透明電極として使用されていた。これらの金属膜は耐久性の向上のために透明の誘電体薄膜で挟み込むように積層して使用されたりしていたが、金属薄膜は吸収が大きく、しかも硬度が低く安定性が悪い等の本質的な問題点があった。そこで、酸化物、窒化物、ホウ化物で透明かつ電気伝導性の高い薄膜の形成方法と物性が研究されてきた。これらの電気伝導性薄膜として代表的な物質を表 2-1-1 に示す。

ある程度十分な導電性を持つ代表的な電気伝導性酸化物薄膜としては In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 Zn_2SnO_4 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系等が報告されている。これらの酸化物半導体は、3eV 以上のバンドギャップを持つため、電子バンド間遷移による光吸収は 350～400nm 以上のエネルギーである紫外領域で生じ、可視光領域では生じない。可視光の光エネルギーでは、価電子帯の電子がバンドギャップを超えて伝導帯まで励起するのに不十分だからである。そのため可視光領域で透明となる。

また、化学量論組成から少し還元気味にずれることにより酸素空孔などの真性欠陥がドナー準位を形成するため、伝導電子密度（キャリア濃度）が $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度まで達する。キャリア密度が 10^{18} cm^{-3} よりも増えるとフェルミ準位が伝導帯に達し、縮退と呼ばれる状態になる。伝導帯に伝導電子が存在していることから、金属に近い状態だといえる。

電気伝導度 $\sigma [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$ はキャリア濃度 $n [\text{cm}^{-3}]$ と移動度 $\mu [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ を用いて $\sigma = en\mu$ （ e は電気素量で $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ）と表すことができるので、これらの物質はある程度の導電性を有することがわかる。このように酸化物系の透明導電膜体は伝導電子の十分な濃度と移動度を併り、比抵抗 $\rho [\Omega \cdot \text{cm}]$ （電気伝導度 σ の逆数）が $10^{-1} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ に近い n 形の縮退半導体である。

さらに In_2O_3 には Sn (ITO)、 SnO_2 には Sb、F、 ZnO には In、Ga (GZO)、Al (AZO) 等をドーパントとして添加することによって伝導電子密度を $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に増加させ、比抵抗を $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで低下させることも可能である。これらの不純物がドーピングされ

た電気伝導性酸化物薄膜の中でも Sn ドープ In_2O_3 (ITO) 薄膜は、他の材料と比較して高透明性と高電気伝導性の双方で最も優れており、また、酸溶液によるウェットエッチングによって透明電極微細パターンの形成が容易である等の理由により、様々な光デバイス用の透明電極として現在最も幅広く用いられている。

現在、世界の透明導電膜の需要は推定 500 万 m^2 程度であり、その 90% 以上が ITO 薄膜である。しかしながら ITO は還元雰囲気中 (H^+ 存在下) での使用に対する耐性がやや劣るといふ欠点がある。また、In は地殻埋蔵量の少ない希少金属であるために資源枯渇の問題を抱えており、現状でもかなり高価である。1996 年の一般需要家向け価格では 1kg あたり Zn が 163 円であるのに対して In は 40,000 円であった。この状況はフラットパネルディスプレイや太陽電池などの需要増に伴い悪化の一途をたどると考えられる。そこで、環境を汚染することなく安価に実現できる ITO 以外の透明導電膜新規材料の開発が望まれている。

表2-1-1 代表的な透明導電体材料¹⁾

種類	薄膜材料
金属薄膜	Au, Ag, Pt, Cu, Rh, Pd, Al, Cr
酸化物半導体薄膜	In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , CdO , TiO_2 , CdIn_2O_4 Cd_2SnO_2 , Zn_2SnO_4 , In_2O_3 - ZnO 系
スピネル形化合物	MgInO_4 , CaGaO_4
導電性窒化物薄膜	TiN , ZrN , HfN
導電性ホウ化物薄膜	LaB_6
その他	導電性高分子

2-2 酸化亜鉛 (ZnO)

ZnO は現在一般的に用いられている ITO 透明導電膜の代替材料として注目されている材料の一つである。工業的に幅広く使用されており、n 型半導体や蛍光体、圧電材料等としての材料としても用いられている。また、資源的・環境的にも優れているため、現在新たな透明導電膜材料として最も期待されている。

2-2-1 ZnO の結晶構造¹⁾

ZnO は閃亜鉛鉱として産出し、ウルツ鉱型（六方晶系）構造を持ち、 $P6_3mc$ の結晶群に属する。ZnO の結晶構造を図 2-2-1 に示す。この構造は、六方最密充填構造における単位格子の原子の位置に Zn 原子と O 原子とを重ねて置き、つぎにこの O を垂直方向に単位格子の稜の $3/8$ だけ動かしたものとしてとらえることができる。

この構造では、一方の原子 4 個が作る四面体の中心に他方の原子 1 個が位置するような構造になっている（図 2-2-2）。結合はイオン結晶と共有結合の中間の様式である。四面体の頂点に位置する原子と中心に位置する原子との距離は 1.992 \AA であり、これは 4 配位 Zn^{2+} のイオン半径 0.74 \AA と 4 配位 O^{2-} のイオン半径 1.24 \AA の和にほぼ等しいので、両イオンは接しているといえる。四面体の稜の長さは 3.208 \AA と両イオンの半径に比べてかなり大きいので、四面体頂点間に位置するイオン間の相互作用は無視できる。すなわち最近接 Zn-O 間の相互作用が基本的なバンド構造を作っている。4 配位 O は孤立電子対を持たないため、 $\text{Zn}4s\text{-O}2p$ 間の σ 結合が荷電子帯を形成し、その反結合が伝導帯を作る。

ZnO 結晶の格子定数は $a = 3.253 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.205 \text{ \AA}$ で、 c 軸方向に極性がある。

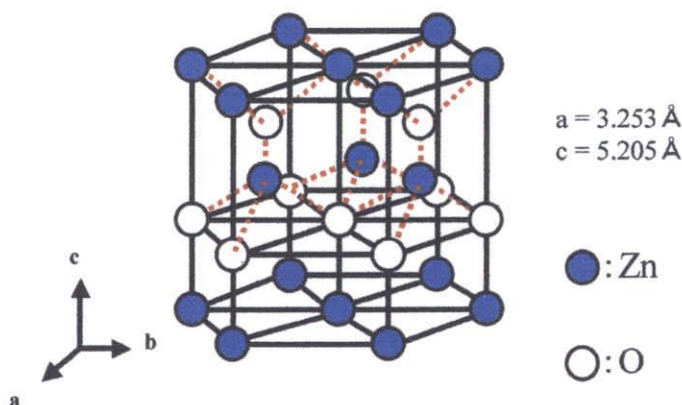


図2-2-1 ZnOの結晶構造

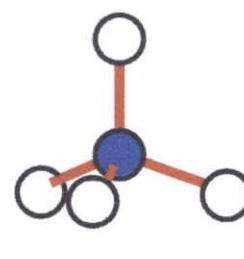


図2-2-2 ZnO四面体配位構造

2-2-2 ZnO の光学特性¹⁾

透明導電膜における“透明”とは、“可視光に対して無色透明”という意味である。可視光領域は光の波長で約 380～760nm、エネルギーでは約 1.6～3.3eV であり、この領域に光吸収および散乱の原因がなければ透明であるといえる。

物質はその電子構造によりエネルギーギャップのあるもの（絶縁体や半導体）とないもの（金属）に大別される。エネルギーギャップのあるものはそのギャップより小さいエネルギーの光照射によって電子のバンド間遷移が起こらず、光を吸収しない。したがってエネルギーギャップが約 3.3eV よりも大きければ無色透明であるといえる。

ZnO はエネルギーバンドギャップが 3.4eV であるため、電子のバンド間遷移による光吸収は可視光領域よりも高いエネルギーで生じ、可視光領域での透過率は十分高いといえる。

2-2-3 ZnO の電気特性¹⁾

ZnO は直接遷移のバンドギャップを持つ n 型半導体である。そのため、半導体と同様にしドーパントを調整することによって導電性を制御できる。

例えば、ドーパントを含まない ZnO 薄膜を RF マグネトロンスパッタ法により作成した際、 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の低比抵抗が得られたことが報告されている²⁾³⁾。ZnO 格子内の酸素欠陥や格子間ドナー Zn がドナー準位を形成すると考えられている。また、Al をドーパントとして ZnO 薄膜を作成した際には $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の低比抵抗が得られたことが報告されている⁴⁾。

ドーパントとしては In が有効であることが知られていたが⁵⁾、様々なドーパントが薄膜材料によって検討されており⁶⁾、Al ドーパントの有効な最高密度は、約 $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と推定されている⁴⁾。Al は Zn の位置に置換固溶し、伝導帯の直下にドナー準位を形成する⁷⁾。Ga も n 型ドーパントとして有望である。

2-2-4 その他の諸特性

その他 ZnO に関する基本特性を表 2-2-1 に示す。

表2-2-1 ZnOの基本的特性^{8) 9)}

化学式	ZnO
結晶構造	六方晶ウルツ鉱型
化学式量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	81.39
融点 ($^{\circ}\text{C}$)	1975
真密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5.5~5.7
硬度 (モース)	4~5
屈折率	1.9~2.0
溶解度 ($\text{g}/100\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O}$)	$3 \sim 5 \times 10^{-4}$ (25°C)
熱容量 ($\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$)	40.3 (0°C)
熱伝導度 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	25.2 (93°C)
蒸気圧 (Pa)	1600 (1500°C) 1.0×10^5 (1950°C)
線熱膨張率	2.92×10^{-6} ($// \text{c}$) 4.75×10^{-6} ($\perp \text{c}$)

2-3 フレキシブル透明導電膜

現在、フラットパネルディスプレイ等に使用されている透明導電膜はガラス基板上に形成されたものが主流であるが、今後発展が期待されている電子ペーパーやフレキシブル太陽電池、およびフレキシブルデバイスへの応用を拡大するうえではフレキシブルなプラスチック基板上への透明導電膜形成が必要になる。

フレキシブルデバイスの利点として次のような点が挙げられる¹⁰⁾。

- ① 自由に曲げたり、丸めたりできるので、収納性や携帯性を著しく高めることができる。衣服に縫いつけて使用するウェアラブルデバイス等への応用も考えられる。
- ② プラスチック基板を用いるために大幅に軽量化・薄型化ができる。従来のガラスや Si の基板では、大面積となると著しく重くなり、取扱いも難しくなる。
- ③ ロール状に巻いた基板を用い、連続的な加工工程で生産できる（ロール・ツー・ロール方式）。この生産方式により大幅な製造コスト低減も可能となる。

2-3-1 フレキシブルデバイスの具体例

フレキシブルデバイスの具体例を以下にいくつか述べる。

① 電子ペーパー（フレキシブルディスプレイ）¹⁰⁾

パソコンや携帯情報端末がこれだけ普及しているのに、未だに新聞や雑誌、書籍といった紙メディアは重要な地位を保っている。これはディスプレイより「紙」が手軽で、扱いやすく、読みやすいためであり、またディスプレイの性能が上のような紙の特性に追いついていないためとも言える。

以上のような状況から、紙のように薄く、軽く、読みやすく、それでいて電子ディスプレイのように何度でも書き換え自在という電子ディスプレイと紙の長所を兼ね備えた新しい表示媒体が切望されている。そのような媒体として提案され、開発が進められているものが「電子ペーパー」である。

電子ペーパーが満たすべき要件としては以下のようなことが挙げられる。

I：好きな時に、好きな場所で読める。

ハンドリング性（薄い・軽い・フレキシブル）

画像の保持（無電力で長時間表示を保持できる）

II：情報を電子的に書き換えられる。

文字や画像の書き換えが自由にできる。


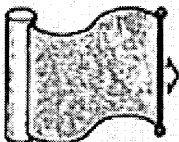

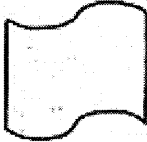
III：読みやすい。

表示面からの目への刺激が少なく、人間の目にやさしい。

次に、電子ペーパーの形態として、

- i : 現状の LCD のように、自身で書き換え機能を持つもの
 - ii : ヒートモード記録により書き込み・消去が行われるサーマルリライタブルのように、書き換え機能は別置となるもの
 - iii : 自身で書き換え機能を持たない表示部に書き換えユニットを一体化させたもの
- の 3 種に大別できる。それらの中間型も含む具体的な実現形態 4 種と、それらの長所・短所等について整理した結果を表 2-3-1 に示す。これらの様々な形態は、各々用途によって使い分けられるべきものと考えられる。

表2-3-1 電子ペーパーの実現形態¹¹⁾

	プレート型	巻き物型	ブック型	ペーパー型
分類				
書換装置	内蔵	付属	内蔵、付属/別置き	別置き
長所	リアルタイム書換可能	媒体は1枚でよい 小型化可能	一覧性良好	媒体は紙ライク化可能
短所	コンパクト化には限界	一度に複数画面は 見られない	ペーパー型よりは かさばる	一覧したい情報 多ければ複数枚必要

② フレキシブル太陽電池¹⁰⁾

太陽電池を軽量化・フレキシブル化するメリットは大きく、プラスチックフィルム基板を用いたフレキシブル太陽電池の検討が盛んに行われている。フレキシブル化という点から特に注目されているのは、アモルファスシリコンを用いるタイプ、および色素増感型太陽電池である。

アモルファスシリコンは可視光に対する吸収係数が高く、ごく薄い膜厚で太陽光を有効に吸収できるため、フレキシブルに利用することも可能である。フィルム基板を用いる大きなメリットの一つはロール・ツー・ロール方式による大量生産が可能となることである。

アモルファスシリコン太陽電池と並ぶもう一つの重要なタイプは色素増感型太陽電池である。色素増感型太陽電池の大きな特長は、かなり良好な変換効率が得られると共に、塗布法で、また比較的低いプロセス温度で製造できることである。そのため、フィルム基板を用いて、印刷法やロール・ツー・ロールプロセスにより、低コストにフレキシブル太陽電池を製造できると期待されている。

フィルム基板を使用した軽くてフレキシブル、安価な太陽電池が実現すれば、携帯機器の充電用等、いつでもどこでも使用できる、いわゆる「ユビキタス電源」としての用途が大きく広がる。さらに、使用する色素を選ぶことで様々な色を持つ素子が容易に作製でき、ファッション性を持たせることで、これまでの太陽電池ではできない新しい市場が開拓できる可能性も考えられる。色素増感太陽電池の光電交換効果は現状では 3~5%程度で、ポリシリコン太陽電池の値(10%程度)に比べればかなり劣り、また寿命の点でもシリコン系電池のような長寿命は期待できないが、ユビキタスデバイス用等のソフトエネルギー用途には性能は十分許容範囲内と思われる。

③ その他のフレキシブルデバイス¹⁰⁾

上に述べた例の他にもフレキシブル基板上に多数センサと有機トランジスタ駆動回路を形成したフレキシブルセンサを用い、介護用ロボット等の人工皮膚(触覚器)としての応用することや携帯電話やパソコンの電池としての使用されるフレキシブル電池、Suica等のICカードへ利用されるフレキシブルICカード(タグ)等が開発されている¹⁾。

2-3-2 フレキシブル透明導電膜作成の課題¹⁰⁾

前述したようにフレキシブルデバイスには多くのメリットが存在する。しかし、フレキシブルデバイスに必要なフレキシブル透明導電膜を作成する際、プラスチック基板を使用することによる大きな問題点も存在する。それはプラスチック基板の耐熱性である。これはフレキシブル透明導電膜を作成するにあたって極めて重要な課題である。通常、透明導電膜や半導体の形成には、従来の材料や方法を用いる限り 300℃程度以上の高温行程が避けられない。しかしながらプラスチック基板は一般的に耐熱温度が 200℃程度以下であり、この高温に耐えられない。この問題の解決のために、高耐熱性基板の開発、および高温を必要としない材料や加工技術の研究が進められている。

以上のような問題点より、特に低温で透明導電膜を成長させることがこれからのフレキシブルデバイス実現に向けた重要な研究であると考え、本研究では現在非常に注目されている透明導電膜材料・ZnOを低温で成長させることを目的とした。

2-4 スパッタリング法

2-4-1 スパッタリング

固体の表面に高エネルギーの粒子(多くは電場で加速された正イオン)を衝突させると、その固体の表面の原子・分子が、それらの高エネルギー粒子と運動量を交換して表面から外へはじき出される。この現象をスパッタリング(sputtering)現象と呼んでいる。このスパッタ粒子を利用して薄膜を形成する技法をスパッタリング法と呼ぶ。スパッタリング法を真空蒸着法と比べると、

- (1) 真空装置の中へ高電圧や希ガスを導入する必要があるため装置が複雑になる。
- (2) 薄膜の形成される速度を非常に大きくすることはできない。
- (3) 陰極から放出された二次電子が薄膜や基板に衝突するため、薄膜の温度制御がしにくい。

などの欠点があり、そのために物理関係の研究室では真空蒸着法より普及が遅れた。しかし、真空蒸着では不可能な、あるいは困難な低蒸気圧の元素や化合物に適用できる点が大きな利点となり、半導体工業、機械工業などで急速に一般化しつつある。¹²⁾

2-4-2 D. C.スパッタリング法¹²⁾

スパッタリングを用いた薄膜作成技術の中で、最も簡単な方法は、二極直流(D. C.)スパッタリング法である(図2-4-1)。この方法では真空槽全体を放電管として、その中に放電用のガス(主にAr)を入れて二極直流用のグロー放電を起こさせる。

D. C.スパッタリング法は、簡単であるが放電がかなり不安定で、局所的に放電が起こったり放電電流が変動したりするから、常に監視して、Arガスの圧力や放電電流を一定に保つことが必要である。

スパッタリング法に共通の問題点は、陽極と基板の温度の上昇である。これは、ターゲットからの熱放射および二次電子放射が主な原因といわれる。熱放射はターゲットの冷却によってかなり防げるが、二次電子放射による温度上昇はある程度避けられない。

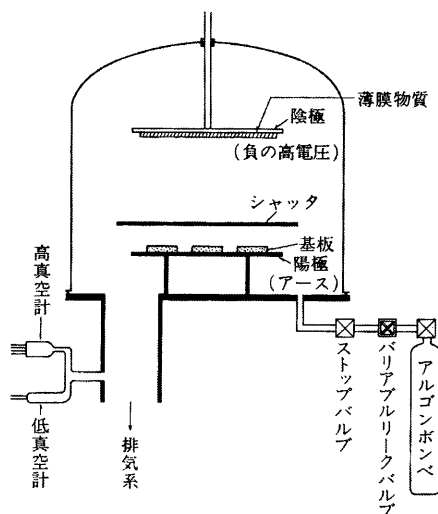


図2-4-1 D. C.スパッタリング法

2-4-3 イオンビームスパッタリング(IBM)法

イオンビームスパッタ(IBM)法はスパッタリングを行うイオンをイオン源で発生し、そこからイオンを引き出し、加速、収束させてビーム状にしてターゲットに衝突させる。ターゲットからはスパッタ粒子が飛び出し、基板表面に堆積する。

従来のスパッタ法と比較すると次のような特徴があり、あらゆる無機材料や様々な結晶構造の成膜が可能と言われている。

1. プラズマ室と成膜室が分離しているため高真空での成膜が可能である。
2. 成長の制御が、主にイオンガンのビーム出力やビーム電流で行われるので高い再現性が得られる。
3. 成膜室がプラズマと無関係なので、基板温度への影響がなく、温度制御が正確。
4. 成膜材料の気化は熱エネルギーを利用しないので高融点材料や熱的に不安定な無機化合物も成膜できる。
5. イオンビームの加速エネルギーと強度が連続的に可変なため、成膜速度も制御が容易である。また低成長速度で高い配向性と単結晶性の向上が期待できる。
6. イオンのターゲットへの入射角やスパッタ粒子の基板面への入射角が任意に調節できる。
7. イオンビームをターゲット面内に絞り込めるので薄膜に不純物混入がない。
8. 基板には種々の酸化種を独立に供給でき、その制御が可能である。

2-5 酸素プラズマ供給法

低温、高真空下での高品質酸化物薄膜の成長には一般にオゾンや原子状酸素などの強力な酸化種が必要である。高真空中での Cu の酸化実験から、500～800℃の温度範囲では $O_3 > O > NO_2 > N_2O > NO > O_2$ の順で酸化力が強いという報告もある。実際、オゾンの強力な酸化効果はすでに確認されている。しかし、オゾンや原子状酸素などは不安定であるので、高濃度化や貯蔵などの面で取り扱いが非常に難しい。一般的に使用現場においてはオゾナイザーや低圧水銀ランプなどの発生装置を用い、オゾンや原子状酸素を発生させる。それでもそれらを純粋な形で得ることは非常に困難である¹³⁾。本研究では、取り扱いが簡単で制御が容易である円筒型酸素プラズマ管を用いて活性酸素を供給した。励起した酸素は $O_2 \rightarrow O_3 + O \rightarrow O^+(O^-)$ などの分解活性化が考えられ、成膜中における酸化促進や励起エネルギーによる成膜の低温化、あるいは高真空下での成膜や膜質の向上などが期待される。

参考文献

- 1) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会 編：透明導電膜の技術（1999）
- 2) T. Minami, H. Nanto and S. Tanaka : J. Appl. Phys. Lett., 41, 958-960（1982）
- 3) R. E. I. Schropp and A. Madan : J. Appl. Phys., 66, 2027-2031（1989）
- 4) 南 内嗣：日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会第 5 回研究会資料, 11-19（1997）
- 5) G. Bogner and E. Mollowo : J. Phys. Chem. Solids, 6, 136（1958）
- 6) 南 内嗣：応用物理, 61, 1255-1258（1992）
- 7) 柳田博明：電子材料セラミックス, 83-90, 技報堂（1975）
- 8) 高知工科大学酸化亜鉛プロジェクト HP : <http://www.kochi-tech.ac.jp/zno/index.html>
- 9) ハクスイテック株式会社 HP : <http://www.hakusui.co.jp/index.html>
- 10) 東レリサーチセンター：フレキシブル基板への印刷技術（2005）
- 11) 面谷 信：O plus E, 25, 3, 275（2003）
- 12) 金原 繁：薄膜の基本技術：東京大学出版会（1990）
- 13) 野中秀彦, 細川俊介, 酒井滋樹, 一村信吾：純オゾン源による MBE 法 応用物理 61-5, 512 (1992)

第3章 イオンビームスパッタ薄膜作成法

3-1 薄膜作成装置

本研究における薄膜作成には、イオンビームスパッタ法(IBS)を用いた。その装置の構成図を図 3-1-1 に示す。この装置は真空チェンバーと真空排気系から構成される。真空排気系はオイル拡散ポンプ(D.P)とその補助用のロータリーポンプ(R.P)から成る。ロータリーポンプのみでは 10^{-2} Torr まで真空引きすることができるが、オイル拡散ポンプを加えることでさらに 10^{-5} Torr までの高真空が達せられる。

真空チェンバーの内部配置を図 3-1-2 に示す。真空チェンバー内はスパッタイオンガン(SIG)、酸素プラズマ管(PS)、ターゲット(T)、基板ホルダー(H)、基板(S)、ランプヒーター(LH)で構成される。スパッタイオンガンや酸素プラズマ管はロッドとサブロッドによって自由に動かすことができ、各部の配置は自由に変えられる。今回はスパッタイオンガンとターゲットの間の距離を 30mm、入射角 $\theta_i=30^\circ$ とし、ターゲットと基板の間の距離を 30mm、スパッタ粒子の入射角 $\theta_s=20^\circ$ とした。また酸素プラズマ管と基板の間の距離を 11mm、入射角 $\theta_p=55^\circ$ とした。薄膜の堆積は 10^{-2} Å/s のオーダーの極低成長速度で行った。

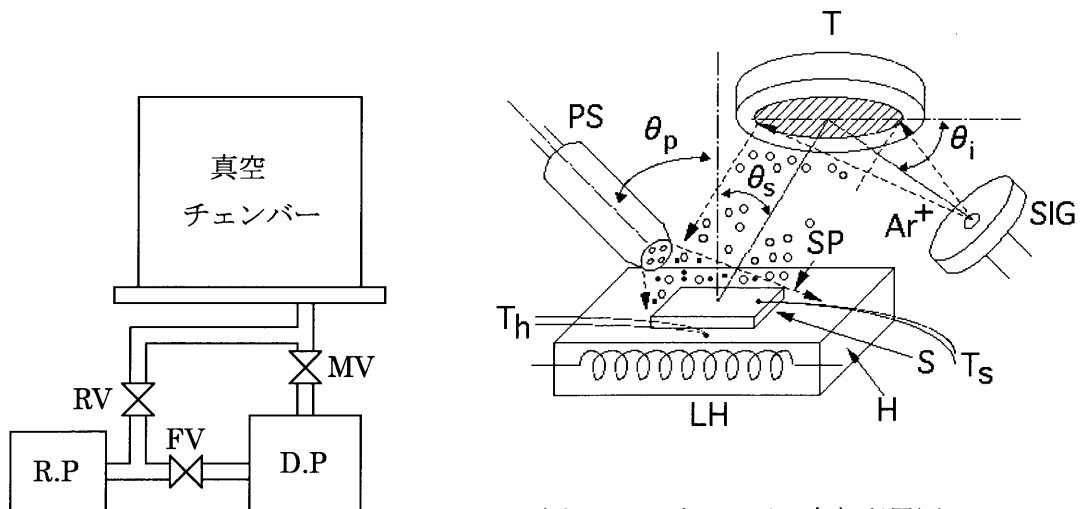


図 3-1-2 チェンバー内部配置図

図 3-1-1 薄膜作成装置の構成図

3-2 スパッタイオンガン

スパッタイオンガンの構造を図 3-2-1 に示す。スパッタイオンガンにはホロカソード型イオンガンを用いた。カソードはアース電位になっており中央に 1mmφ の小さな穴が空いている。アノードには高電圧が印加される。カソードとアノードはセラミック絶縁スペーサーで絶縁されており、その内部の放電室には Ar ガスが導入される。導入された Ar ガスは放電室内で両電極間の高電圧によって放電され、一部はイオン化 (Ar^+, e^-) される。イオン化される割合は導入される Ar ガスの密度とアノードにかけられる電圧によって決定される。プラズマ室内で発生した Ar^+ イオンはアース電位によってカソードに引き寄せられ、中央の穴から外へ飛び出す。電子はアノードへ引き寄せられる。飛び出す Ar^+ イオンのエネルギーはアノードにかけられる電圧によって決定し、イオン電流はイオン化率によって決定される。

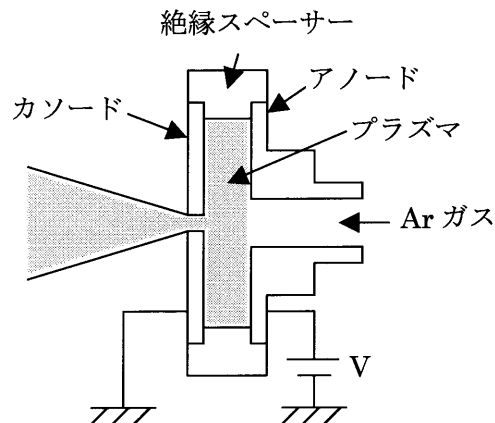


図 3-2-1 スパッタイオンガン

3-3 酸素プラズマ管

酸素プラズマ管の構造を図 3-3-1 に示す。プラズマ管はステンレスの外パイプと内パイプをセラミック絶縁スペーサーで固定したものである。その放電原理は外側と内側のギャップ(1.5mm)に酸素ガスを導入し、それを 60Hz の交流高電圧で放電してプラズマを発生させるというものである。酸素プラズマは直径 1mm ϕ の 4 つのノズルから基板表面に放出した。また、酸素分子を供給する場合は酸素ガスを放電せずにそのまま基板表面に放出した。

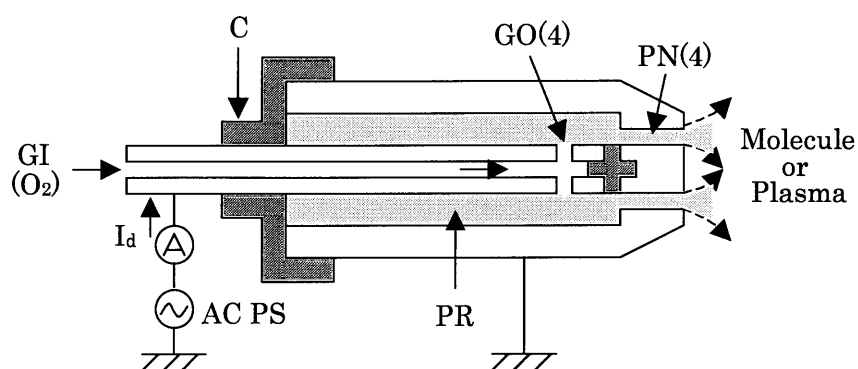
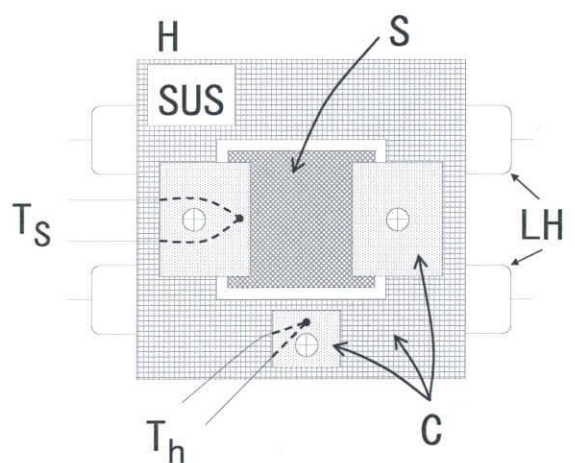


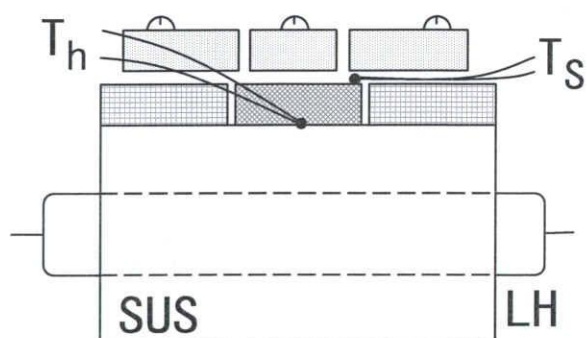
図 3-3-1 酸素プラズマ管

3-4 基板ホルダー

基板ホルダーの構造を図 3-4-1 に示す。基板は断熱性のセラミックスで表面全体を覆ったステンレス(SUS)ブロック上に直接置く。このホルダーはその中に埋め込んだ2つのランプヒーター(LH)によって加熱する。基板温度(T_s)を測定する熱電対は、セラミック片(C)で基板表面に圧着しているのだから測定精度が高い。しかも、基板(S)から少し離れた位置に、いつも固定されている熱電対でホルダー温度(T_h)も同時に測定する。



(a) 上面図



(b) 側面図

図3-4-1 基板ホルダー

3-5 基板

基板には(001)面配向サファイア(Al_2O_3)、(100)面配向 LaAlO_3 (LAO)、(100)面配向 MgO とガラスを用いた。サファイア基板、LAO 基板、 MgO 基板の諸特性を表 3-5-1 に示す。また、ガラス基板は光学ガラス BK-7 (可視光域の透過率 92%以上) を用いた。ガラス基板は透明導電膜作成において、その透過性および扱いやすさから広く用いられている基板であるので採用した。また、サファイアは ZnO とマッチングすることから ZnO 薄膜作成の際によく用いられているため使用した。LAO および MgO は ZnO との何かしらのマッチングを期待して使用することにした。

今回用いたサファイア基板、LAO 基板、 MgO 基板はタテホ化学より、ガラス基板は倉元製作所より入手した。

表 3-5-1 各種基板の諸特性

	LAO基板		MgO基板	サファイア基板
結晶系	菱面体(擬立方晶系)		立方晶	三方晶系
結晶構造	ペロブスカイト		NaCl	コランダム構造
格子定数	$a=5.365$ $c=13.11$ (三方晶)	$a=7.581$ (擬立方晶)	$a=4.212$	$a=4.758$ $c=12.991$
融点	2100°C		2780°C	2030°C
密度	6.51 g/cm ³		3.585 g/cm ³	3.98 g/cm ³
熱膨張係数	$12.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$		$8-12.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$7.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
誘電率	15~22		9.5	11.5(c軸に平行) 9.3(c軸に垂直)
誘電損失	11×10^{-6} (at 6.4GHz, 77K)		3.3×10^{-7}	5.0×10^{-5} (at 10GHz, c軸に平行) 2.0×10^{-5} (at 10GHz, c軸に垂直)
相転移	>435°Cで立方晶に可逆転移		無し	
双晶	有り(100)			
劈開性	無し		有り	無し

3-6 ターゲット (金属と酸化物焼結体)

本研究に使用したターゲットは Zn 金属ターゲット (Al ドープ) と Zn 酸化物焼結体ターゲットの 2 種類である。 Zn 金属ターゲットの組成比は $\text{Zn} : \text{Al} = 99.2 : 0.8$ [mol%] である。 Zn 酸化物焼結体ターゲットは純精度 99.9% の ZnO_x で構成されている。

第4章 薄膜の評価法

4-1 X線回折測定と結晶性

X線回折では結晶の構造と状態がわかる。X線の回折現象は原子の並び方とは密接な関係があり、X線回折図形は試料の結晶構造によって決まる。結晶試料を構成する原子が規則正しく並んでいると、それぞれの原子によって散乱されるX線の位相が同じであるから干渉が起こりX線が強め合うために回折線ができる。結晶を構成する原子によって散乱されたX線が干渉して強め合い回折が起こる条件は、X線の波長を λ とすると、隣り合う散乱X線が互いに平行でX線の経路が正確に、 $\lambda, 2\lambda, 3\lambda \dots$ だけ異なることである。

平行に並んでいる原子の面間隔を $d\text{\AA}$ とする。X線が平行な原子配列面に対して入射角 θ で入射しX線が原子と衝突し反射角 θ で散乱されたとする。X線の行路差が式(4-1-1)式を満足するときに隣接する原子網面からの散乱X線の位相が強めあうための条件をブラッグの条件と言う。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4-1-1)$$

図4-1-1は、立方結晶にX線が入射したときにX線回折が起こるためのブラッグの回折条件を図説したものである。 d は格子の面間隔、 n は反射の次数であるが、通常は $n=1$ として取り扱う。この条件に従うX線回折測定の方法は、 θ - 2θ 測定 (θ - 2θ スキャン) である。他に薄膜のモザイク性を評価する手段としてロッキングカーブ測定 (ω スキャン) がある。本論文では、この2種類のX線回折測定によって薄膜の結晶性を評価した。

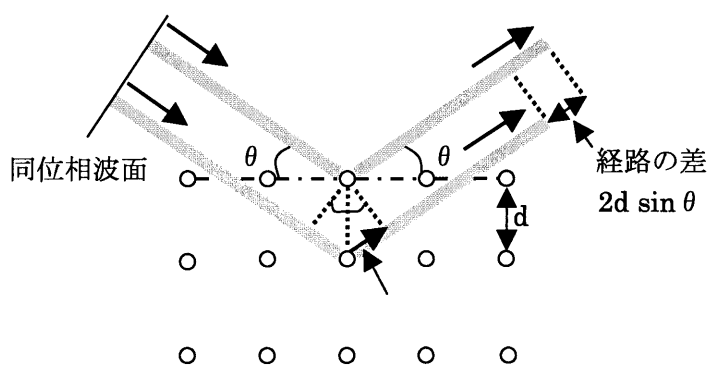


図4-1-1 立方結晶のブラッグの回折条件

4-1-1 θ - 2θ 測定 (θ - 2θ スキャン) と半値幅

図 4-1-2 に θ - 2θ スキャンの測定系を示す。固体試料に X 線を照射し、入射角 θ の走査に連動して検出器が常に反射方向に来るように移動させ、試料表面に平行な格子面でのブラッグ条件に従う回折 X 線のみを検出する。その面の面間隔 d と回折ピークの現れた角度 θ の間には式(4-1-1)の関係が成り立つ。実際の装置では、X 線源を固定し、試料の角度 θ と検出器の角度 2θ を連動して走査することによって測定がおこなわれる。

θ - 2θ スキャンでは、試料が薄膜である場合、基板表面に平行な面からの回折のみが検出される。本論文ではその回折ピークの半値幅から、結晶粒内の平行面間隔の分布の程度を評価する。図 4-1-3 にそのモデル図を示す。ピークの半値幅が小さいほど粒内の面間隔が均一に分布し、半値幅が大きいほど粒内の面間隔の分布が不均一であると考ええる。以下本論文では、このように θ - 2θ スキャンによって得られたピークの半値幅を結晶性と呼ぶ。半値幅が小さいほど結晶性が良いといえる。

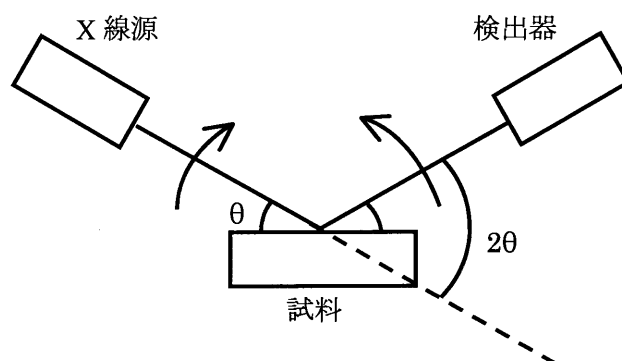


図 4-1-2 θ - 2θ スキャン測定系

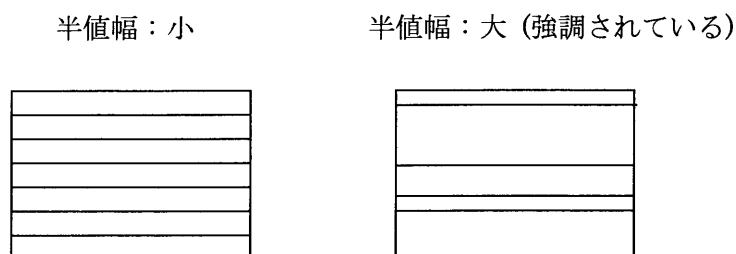


図 4-1-3 結晶性のモデル図

4-1-2 ロッキング測定 (ω スキャン) と半値幅

図 4-1-4 に ω スキャンの測定系を示す。 ω スキャンでは、ブラッグの回折条件を満たすところで検出器の角度 2θ を固定し、試料角度 $\omega(\theta)$ のみを走査する。したがって、ある特定の角度($\omega=\theta$)を除いてブラッグ条件から外れている。

ω スキャンでは、基板表面に平行でない面からの回折も検出される。本論文ではその回折ピークの半値幅から、粒間の面方位がどの程度均一であるかということを評価した。図 4-1-5 にそのモデル図を示す。ピークの半値幅が小さいほど粒間の面方位が均一であり、半値幅が大きいのほど粒間の面方位が不均一であると考えられる。 ω スキャンによって得られた結果は、一般にモザイク性と呼ばれているので本論文でもモザイク性と呼ぶ。半値幅が小さいほどモザイク性が良いといえる。

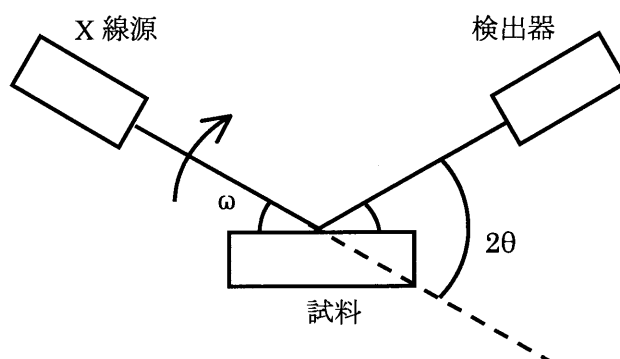


図 4-1-4 ω スキャン測定系

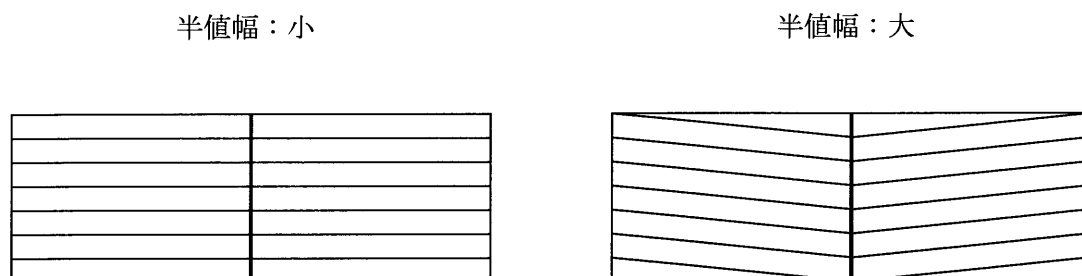


図 4-1-5 モザイク性のモデル図

4-2 AFM 測定と表面モフォロジー

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope：AFM）は、試料表面に非常に小さな針（カンチレバー）を近づけて、試料表面とカンチレバーとの間に働く力（原子間力）を検出することによって、試料表面の形状を観察する装置である。カンチレバーは非常に微小な構造体であり、半導体プロセスを用いて形成される。このカンチレバーを試料表面に近づけると試料との間で働く原子間力によって図 4-2-1 の点線に示されるようにカンチレバーがたわむ。そしてこのわずかな変位を光ビームによって離れた位置で検出して拡大する。実際の装置では、半導体レーザーからのレーザー光をカンチレバー背面で反射させ、その反射光の位置移動をカンチレバーから離れた位置に設置した分割型フォトダイオードで検出する。この検出法は光てこ検出法と呼ばれている。このように AFM ではカンチレバーと試料表面間に働く局所的な力を、カンチレバーのたわみとして検出し、この力を一定に保つように探針－試料間の距離を制御しながら試料表面に沿って走査し、この制御量を試料表面像として画像化している。

また、この AFM 測定によって得られた 2 乗平均(RMS)値によって、表面粗さ R_{sf} を定量的に評価した。図 4-2-2 に表面粗さのモデル図を示す。 R_{sf} 値が小さいほど表面は平滑で、 R_{sf} 値が大きいほど表面は荒れているということがわかる。

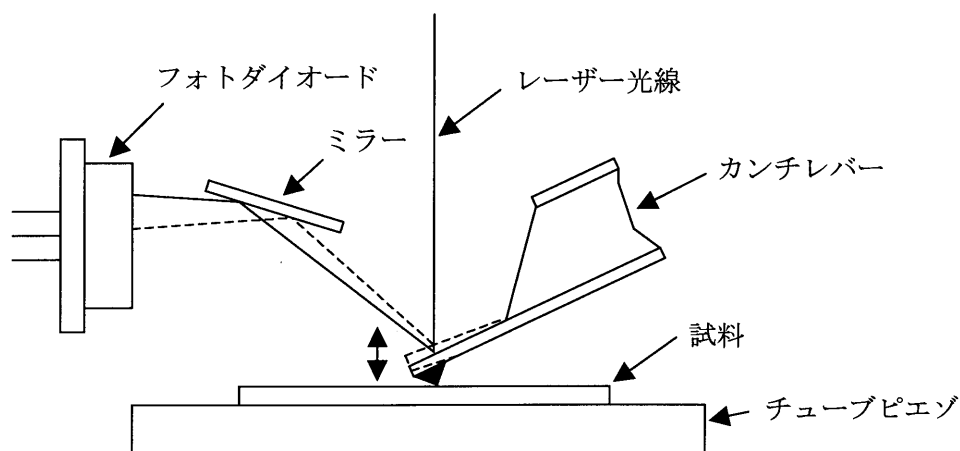


図 4-2-1 AFM 測定の原理

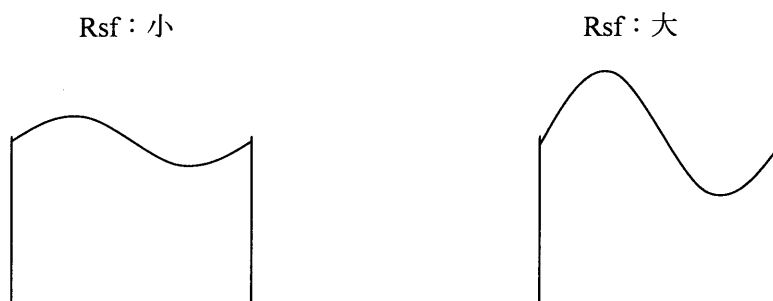


図 4-2-2 表面粗さのモデル図

4-3 光学測定

薄膜の光透過率試験方法は JIS R 1635 で制定されている。この測定方法では、図 4-3-1 に示すように、試験片を測定光に垂直に置き、測定光は入射角 0° で薄膜側から入射して基板側に透過するようにして、透過率を測定している¹⁾。

光透過率測定では、紫外・可視分光光度計を用いて測定波長範囲 300nm～2600nm で分光透過率を測定した。

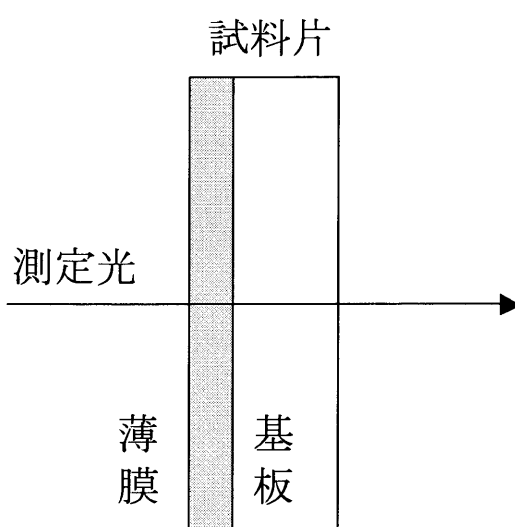


図4-3-1 光透過率測定における試料片の設置方向¹⁾

透過率測定結果より、次式を用いて薄膜の光学バンドギャップを計算した。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4-3-1)$$

ここで、 α は光吸収係数、 $h\nu$ は光子エネルギー、 A は定数、 E_g はバンドギャップを示す。 n は直接遷移型半導体ならば $1/2$ を、間接遷移型半導体ならば 2 を代入することで計算する。 ZnO は直接遷移型なので、(4-3-1)式は次のように書き換えることができる。

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4-3-2)$$

(4-3-2)式より、 x 軸を $h\nu$ 、 y 軸を $(\alpha h\nu)^2$ とするグラフを描くことで、 ZnO 薄膜の E_g を切片として求めることができる。

4-4 電気測定

透明導電膜における電気測定は抵抗率測定とホール効果測定の 2 種類の測定で一般的に評価される。

4-4-1 4 端子法による抵抗率測定¹⁾

薄膜の抵抗率試験方法 (4 端子法) は JIS R 1637 で制定されている。4 端子法の測定原理・回路は図 4-4-1 に示すようなもので、電流 I を探針 A から D に向かって流したとき、探針 B と探針 C との間に生じる電位差を V とすると、抵抗 R はオームの法則より次のように表せる。

$$R = \frac{V}{I} \quad [\Omega] \quad (4-4-1)$$

抵抗 R は試料の厚さを T 、幅を W 、探針 BC 間の長さを L とすると、抵抗は試料の長さに比例し、断面積に反比例するので、次式のように表せる。

$$R = \rho \frac{L}{WT} \quad [\Omega] \quad (4-4-2)$$

ここで、 ρ は比抵抗である。(4-4-1)、(4-4-2)式より、 ρ は次式で表せる。

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{WT}{L} \cdot \frac{V}{I} \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (4-4-3)$$

ρ の逆数 σ は電気伝導度と呼び、単位は $[\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$ である。

以上のようにして比抵抗と伝導度を求めることができる。

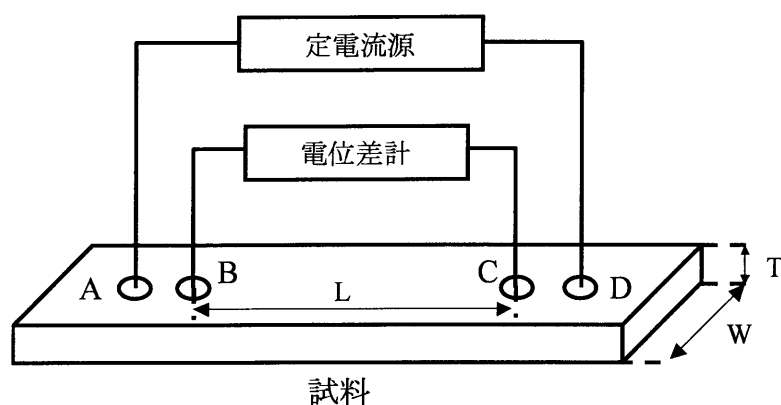


図4-4-1 4端子法の測定原理・回路

4-4-2 ホール測定²⁾

磁束に直交するように置かれた半導体中にキャリアの流れがあるとき、磁束とキャリアの流れとの両方に直角な方向に起電力が発生する効果をホール効果という。

① ホール効果の原理

図 4-4-2 のように、厚さ d の p 型半導体の y 軸方向に電流 I 、 z 軸方向に磁束密度 B を作用させると、ローレンツ力によって正孔は x 軸の正の方向に曲げられ、図 4-4-2 の A 面に正孔が蓄積する。その結果 A 面が B 面に対して正の空間電荷が形成されて、 x 軸方向に電圧 V_H が誘起される。この V_H をホール電圧という。

次にホール電圧 V_H と、電流 I 、磁束密度 B_z との関係を求めてみる。 y 軸方向の正孔の速度を v とすると、ローレンツ力は x 軸の正の方向に

$$evB_z \quad (4-4-4)$$

の力を正孔に及ぼし、正孔は A 面の方に曲げられ A 面に蓄積する。その結果 x 軸の負の方向に空間電荷電界 F_H が形成される。この電界 F_H が正孔に作用して、正孔は x 軸の負の方向に力を受ける。この力と(4-4-4)式のローレンツ力との和がゼロになったところで定常状態に達する。すなわち定常状態では

$$eF_H + evB_z = 0 \quad (4-4-5)$$

と表せる。一方、 y 軸方向の電流 I は

$$I = epvbd \quad (4-4-6)$$

ここで b は図 4-4-2 に示したように試料の幅、 p は正孔濃度である。(4-4-6)式から v を求め、(4-4-5)式に代入し、 $F_H = -V_H/b$ の関係を用いると、

$$V_H = R_H \frac{IB_z}{d} \quad (4-4-7)$$

となる。ここで R_H は

$$R_H = \frac{1}{ep} \quad (\text{p 型}) \quad (4-4-8)$$

となる。この R_H をホール係数 [m^3/C] という。

同様にして n 型半導体を考える。 n 型の場合、キャリアは電子で、ローレンツ力は

$$(-e)(-v)B_z = evB_z \quad (4-4-9)$$

となり p 型と同様に x 軸の正の方向に曲げられ、A 面に電子が蓄積する。その結果 A 面が B 面に対して負の空間電荷が形成されて、ホール電圧の極性は p 型の場合と逆になる。よって n 型半導体のホール係数は電子濃度を n とすると次式のように表せる。

$$R_H = -\frac{1}{en} \quad (\text{n 型}) \quad (4-4-10)$$

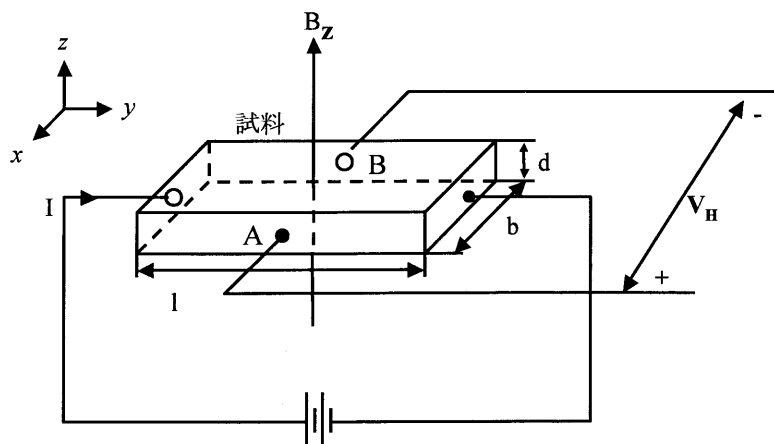


図4-4-2 ホール効果の説明図

②ホール測定によって求めることができる値

半導体におけるホール効果により、ホール電圧を測定することで、半導体のキャリアの種類（p 型・n 型）、キャリア濃度、移動度を求めることができる。

(1) キャリアの種類

ホール電圧 V_H の極性によりキャリアが電子（n 型）であるか、正孔（p 型）であるかを判別できる。

(2) キャリア濃度

すでに値が既知数である I 、 B_z 、 d を(4-4-7)式に代入し、ホール電圧 V_H を測定することによりキャリア濃度（p または n）を算出することができる。

(3) キャリア移動度

p 型半導体の電気伝導度は

$$\sigma = ep\mu \quad (\text{p 型}) \quad (4-4-11)$$

n 型半導体の電気伝導度は

$$\sigma = en\mu \quad (\text{n 型}) \quad (4-4-12)$$

である。電気伝導度は前節において述べた 4 探針法によって測定することができる。また、ホール係数 R_H も p 型であれば(4-4-8)式、n 型であれば(4-4-10)式から V_H を測定することによって求められる。そうするとキャリア移動度 μ は次のように表せる。

$$\mu = \sigma R_H \quad (4-4-13)$$

この(4-4-13)式より、キャリア移動度 μ を算出できる。

参考文献

- 1) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会 編：透明導電膜の技術（1999）
- 2) 高橋 清：半導体工学：森北出版（1975）

第5章 ZnO 薄膜の作成と評価

5-1 ターゲットの違いによる ZnO 薄膜成長度の比較

ZnO 薄膜作成を新たに立ち上げるにあたり、Zn 金属ターゲットと Zn 酸化物焼結体ターゲットの2種類のターゲットを使用して薄膜を成長させることを試みた。これにより、2種類のターゲットによる薄膜成長度の違いを考慮し、どちらのターゲットを用いてこれ以降の薄膜作成を行うかを判別した。基板はサファイア、LAO、MgO、ガラスの4種類それぞれの上に薄膜を成長させた。

5-1-1 X線回折パターン (2θ) の比較

図 5-1-1 (a) に Zn 金属ターゲットを使用し各種基板上に成長させた ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。薄膜作成条件は $T_s = 400^\circ\text{C}$ 、酸化種 PL、 $P_o = 2.0\text{mTorr}$ 、堆積時間 12 時間である。図 5-1-1 (b) に Zn 酸化物焼結体ターゲットを使用し各種基板上に成長させた ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。薄膜作成条件は $T_s = 400^\circ\text{C}$ 、PL、 $P_o = 2.0\text{mTorr}$ 、堆積時間 6 時間である。

図 5-1-1 において LAO 基板の場合の $2\theta = 23^\circ$ 、 48° 、 75° 付近の大きなピークは LAO 基板の (001)、(002)、(003) ピークである。同様に、サファイア基板の場合の $2\theta = 41^\circ$ 付近の大きなピークはサファイア基板 (006) ピーク、MgO 基板の場合の $2\theta = 43^\circ$ 付近の大きなピークは MgO 基板 (002) ピークである。ガラス基板においてはガラスがアモルファスであるため、基板ピークは現れない。

図 5-1-1 より Zn 金属ターゲットと Zn 酸化物焼結体ターゲットで作成した ZnO 薄膜の結晶成長度を基板ごとに比較する。

LAO 基板上 ZnO 薄膜では、金属ターゲットと酸化物焼結体ターゲット双方において $2\theta = 56^\circ$ 付近にピークが現れた。これは ZnO (110) ピークである。結晶成長度は堆積時間が半分であるにも関わらず酸化物焼結体ターゲットで作成したものの方が非常に大きな ZnO (110) ピークが現れた。

サファイア基板上 ZnO 薄膜では、両ターゲットそれぞれの場合において $2\theta = 34^\circ$ 付近にピークが現れた。これは ZnO (002) ピークである。結晶成長度は堆積時間が半分であるにも関わらず酸化物焼結体ターゲットで作成したものの方が非常に大きな ZnO (002) ピークが現れた。また、酸化物焼結体ターゲット作成膜の場合は ZnO (002) ピークの他に $2\theta = 72^\circ$ 付近に小さいピークが現れた。これは ZnO (004) ピークである。

ガラス基板上 ZnO 薄膜では、両ターゲットそれぞれの場合において $2\theta = 34^\circ$ 付近にピークが現れた。これは ZnO (002) ピークである。ただし、金属ターゲットで作成した場合は

非常に小さいピークであった。結晶成長度は LAO、サファイアの場合と同様に酸化物焼結体ターゲットで作成したものの方が大きい。

MgO 基板上 ZnO 薄膜では、金属ターゲットの場合では ZnO 薄膜ピークが現れなかったが、酸化物焼結体の場合は $2\theta = 34^\circ$ 付近に ZnO (002) ピークが現れた。

次に、各種基板の違いによる ZnO 薄膜成長の違いについて述べる。

前述したように LAO 基板では ZnO (110) ピークが現れ、その他の基板では ZnO (002) ピークが現れたことから、LAO 基板上では ZnO は (110) 軸配向成長し、その他の基板では c 軸配向成長するものと考えられる。ZnO の (110) 軸配向成長膜と c 軸配向成長膜の模式図を図 5-1-2 に示す。尚、この理由については 5-1-2 で考察する。

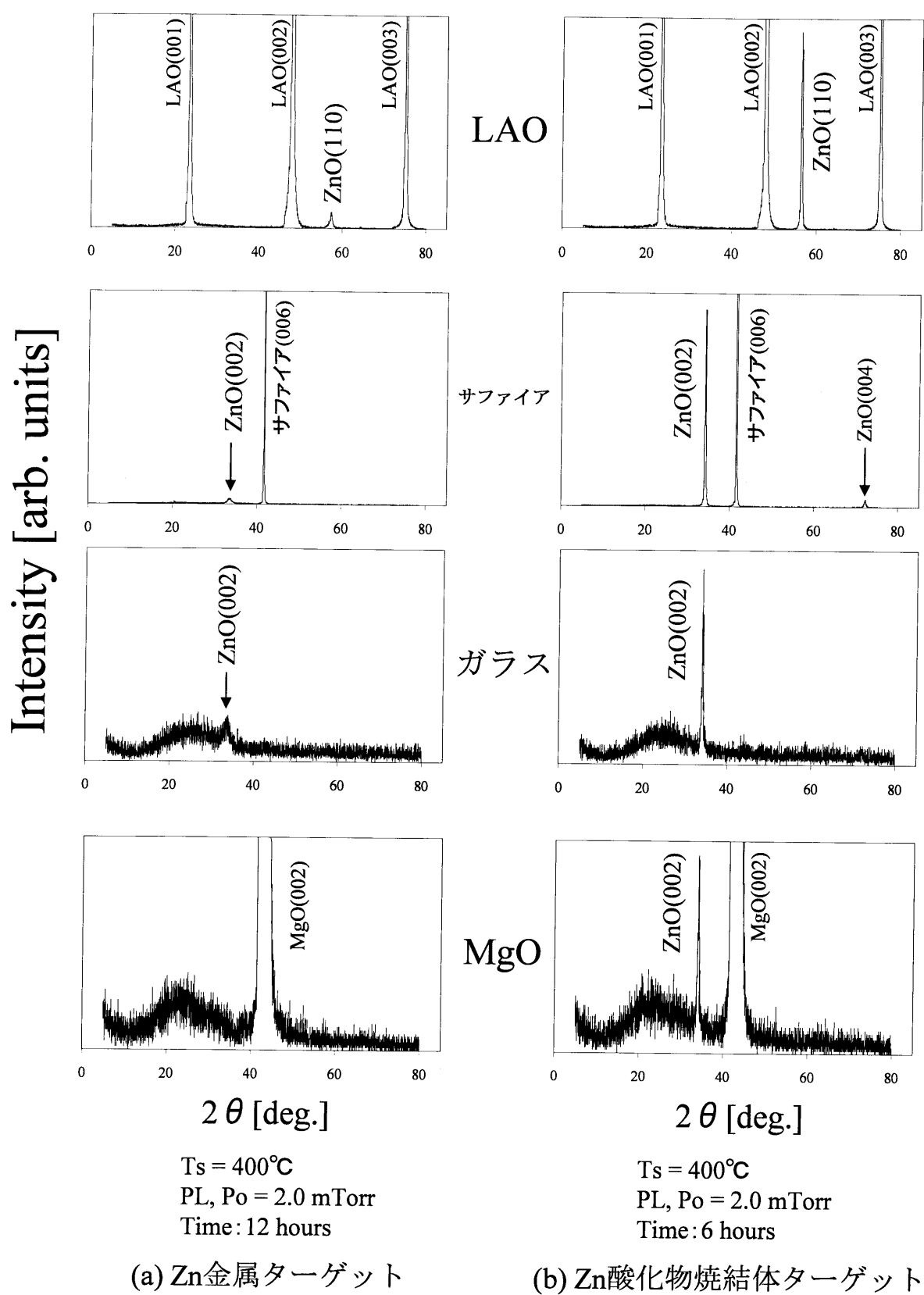
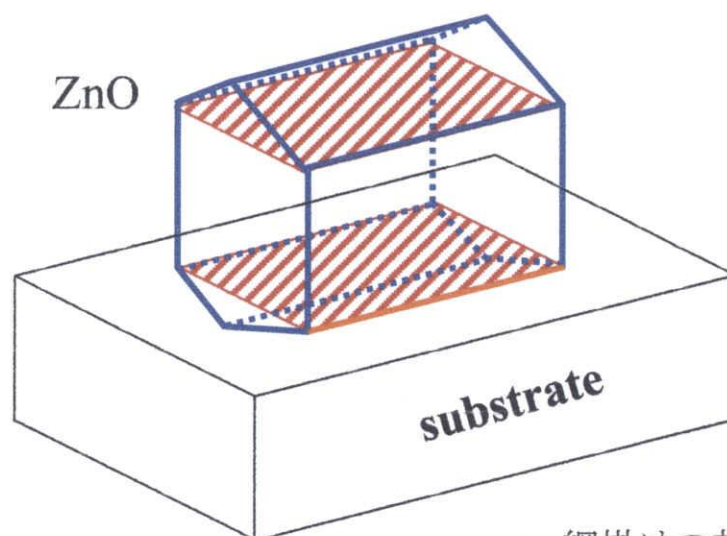
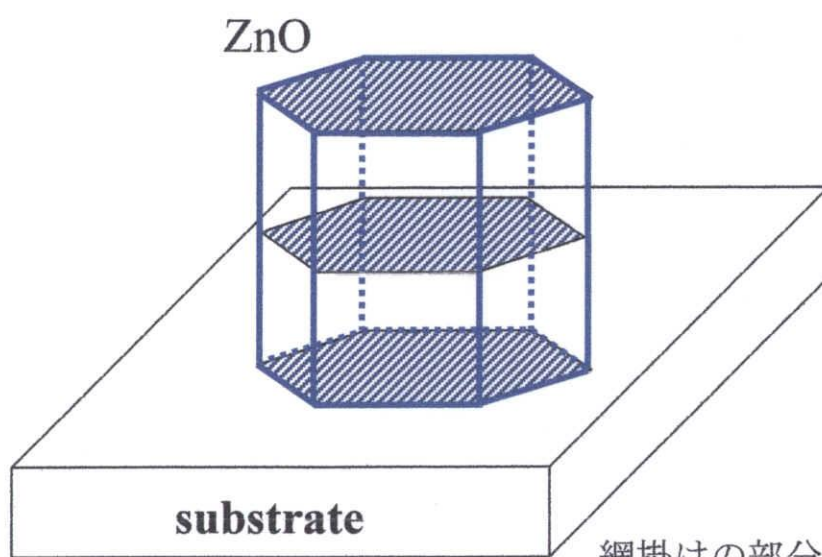


図5-1-1 ターゲットの違うZnO薄膜のX線回折パターン



網掛けの部分はZnO (110) 面

(a) (110) 軸配向の模式図



網掛けの部分はZnO (002) 面

(b) c軸配向成長の模式図

図5-1-2 ZnOの配向成長模式図

5-1-2 まとめ

5-1-1 で述べた結果より、Zn 酸化物焼結体ターゲットの方が Zn 金属ターゲットを使用し、て薄膜作成するよりも大きな薄膜ピークが得られる、つまり結晶成長度が大きいといえる。この理由としてはイオンビームがターゲットに照射された際、金属に比べ酸化物焼結体の方が同じイオンビームエネルギーでもスパッタ粒子が多く飛び散る、つまりスパッタ効率が良いことが考えられる。よって、同じエネルギーでスパッタを行った際、スパッタ効率の良さから酸化物焼結体の方がより薄膜成長が促進されるものと考えられる。

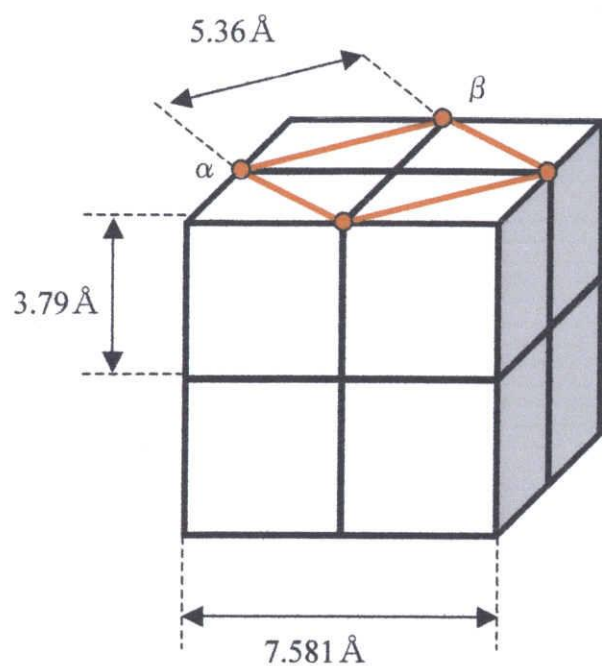
次に基板種による薄膜成長の配向の違いについて考察する。その理由として格子マッチングと ZnO の表面エネルギーが考えられる。

LAO 基板上で ZnO 薄膜が (110) 軸配向成長する理由としては、格子マッチングが考えられる。LAO と ZnO の格子マッチング図を図 5-1-3 に示す。LAO の結晶構造は a 軸 = 7.581 Å の擬立方晶と考えられ (室温では擬立方晶であるが、薄膜を堆積している温度 ($>435^{\circ}\text{C}$) では立方晶で、格子定数は 3.79 Å である。)、図 5-1-3 (a) に示すように LAO 結晶の α β 軸が 5.36 Å という値をとる。また、図 5-1-3 (b) に示すように ZnO の c 軸は 5.205 Å である。よって、LAO の α β 軸と ZnO の c 軸の値が非常に近いことから、LAO の α β 軸と ZnO の c 軸で格子マッチングが起こり、図 5-1-3 (c) のように ZnO 薄膜が LAO 基板上で (110) 軸配向成長するものと考えられる。

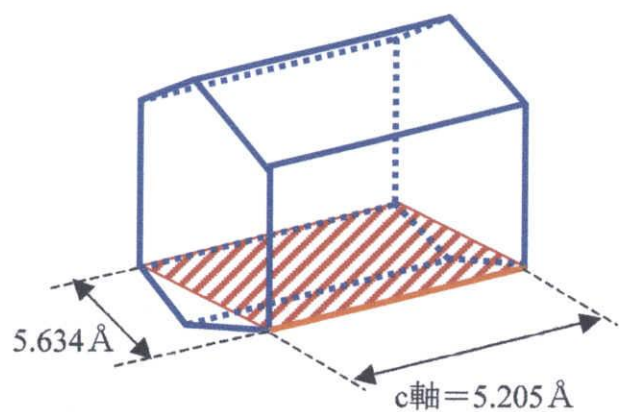
サファイア基板上で ZnO 薄膜が c 軸配向成長する理由としても、別の格子マッチングが考えられる。サファイアと ZnO の格子図を図 5-1-4 に示す。サファイアと ZnO の格子マッチングは ZnO (110) // サファイア (100) の公倍数格子マッチングであることが川崎雅司らによって報告されている¹⁾。ZnO/サファイアの面内方向が ZnO (110) // サファイア (100) に揃ったとき、図 5-1-4 (a) に示すサファイアの a 軸と図 5-1-4 (b) に示す ZnO の β 軸が $13a_{\text{sapphire}} = 11\beta_{\text{ZnO}}$ で倍数格子マッチングし、擬エピタキシャル成長する。よってサファイア基板上では ZnO は c 軸配向成長すると考えられる。

ガラスおよび MgO 基板上で ZnO 薄膜が c 軸配向成長する理由としては、ZnO の表面エネルギーが考えられる。ガラスはアモルファスであるため、格子マッチングは考えられず、MgO も格子定数 (4.21 Å) が離れているため、格子マッチングしているとは考えにくい。よってこの 2 種の基板上では ZnO の表面エネルギーの低い面が成長すると考えられる。Radhouane Bel Hadj Tahar²⁾によって ZnO は (002) 面が一番表面エネルギーが小さく、薄膜は表面エネルギーが小さい面が結晶成長しやすいことが報告されていることから、格子マッチングがないガラスと MgO 上では ZnO (002) 面が成長し、 c 軸配向成長すると考えられる。

この実験結果を踏まえ、これ以降の薄膜作成にはスパッタ効率のよさを考えて Zn 酸化物焼結体ターゲットを用いることにした。

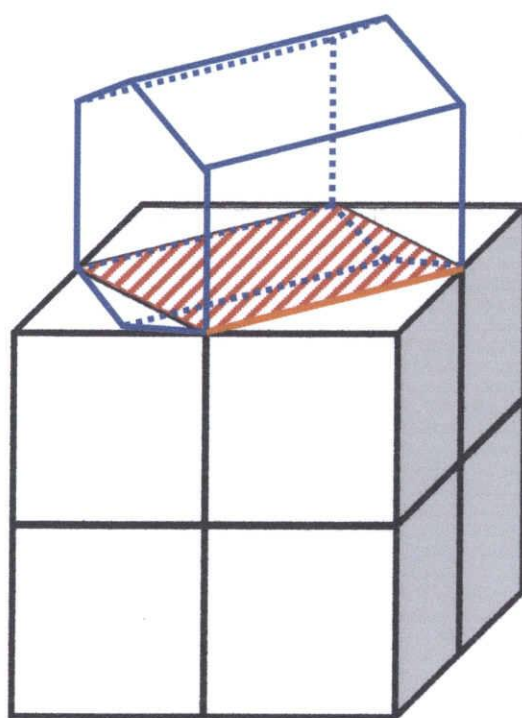


(a) LAOの結晶構造



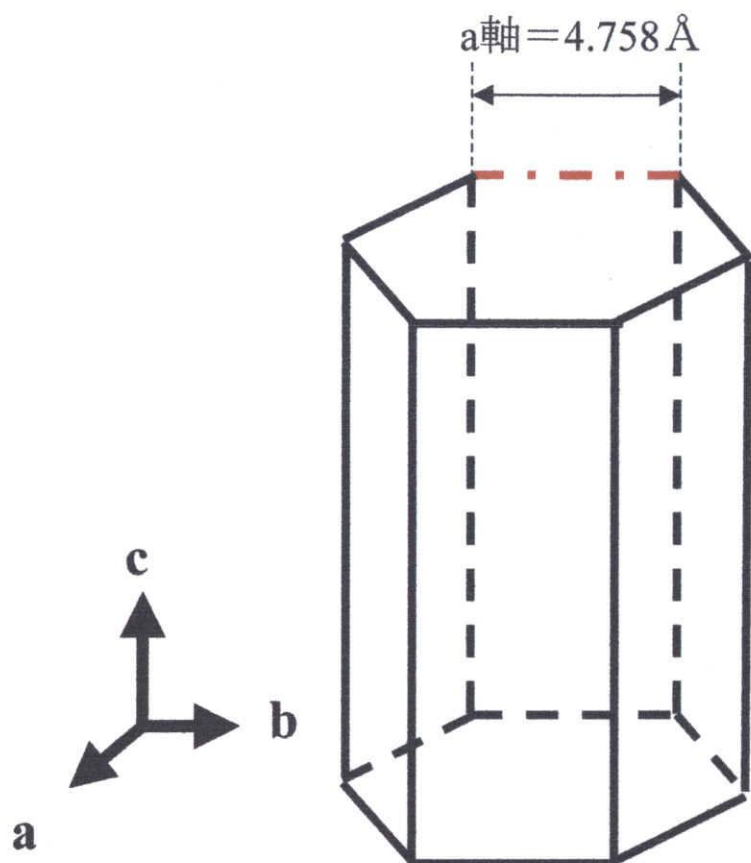
*網掛けの部分はZnO (110) 面

(b) ZnOの結晶構造

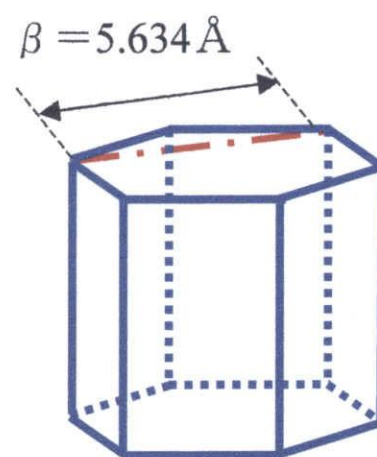


(c) LAOとZnOの格子マッチング

図5-1-3 LAO基板とZnOの格子マッチング



(a) サファイアの結晶構造



(b) ZnOの結晶構造

$$13a_{\text{sapphire}} = 11\beta_{\text{ZnO}}$$

図5-1-4 サファイア基板とZnOの格子マッチング

5-2 ZnO 薄膜成長の酸素分圧依存性

本研究の主題は ZnO 薄膜の低温成長であるが、ZnO 薄膜成長の温度依存性を行う前に、酸素分圧および酸化種をある程度絞るために ZnO 薄膜成長の酸素分圧依存性の実験を試みた。基板温度 T_s を 400°C で固定し、酸素分圧 P_o を変えて、ML 供給および PL 供給で ZnO 薄膜を作成した。

5-2-1 X 線回折パターン (θ - 2θ)

図 5-2-1 に LAO 基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。全体を通しシャープな ZnO (110) ピークを持つ X 線回折パターンが得られた。しかし、PL/ 0.1mTorr と ML/ $P_o = 1.0\text{mTorr}$ の時は他と比べピーク強度が小さかった。また、ML/ $P_o = 1.0\text{mTorr}$ の時は ZnO (110) ピークの他に ZnO (002) ピークも現れたが、結晶性の評価やモザイク性の評価では ZnO (110) ピークを評価の対象とした。

図 5-2-2 にサファイア基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。すべての条件において、シャープな ZnO (002) ピークを持つ X 線回折パターンが得られた。サファイア基板上では ZnO (002) ピークに加え、小さいながらも ZnO (004) ピークがすべてに現れていることから綺麗に c 軸配向成長していることがわかる。

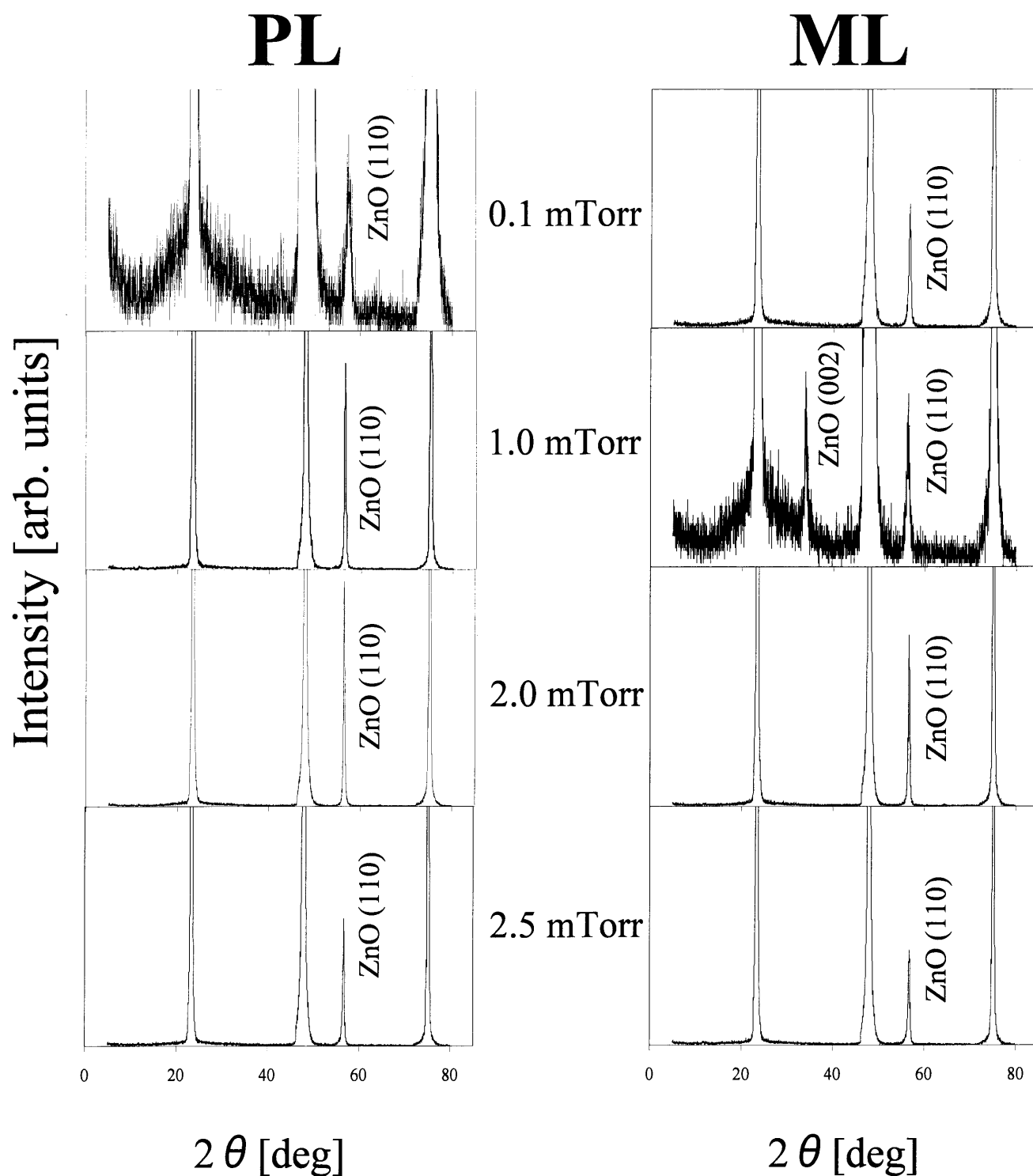
図 5-2-3 にガラス基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。サファイア基板や LAO 基板の場合と比較するとピーク強度は小さいが、ガラス基板上でもシャープな ZnO (002) ピークを持つ X 線回折パターンがすべての条件で得られた。

図 5-2-4 に MgO 基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。MgO もガラス基板の場合と同様にピーク強度は小さいが、シャープな ZnO (002) ピークを持つ X 線回折パターンが得られた。しかし、PL/ $P_o = 2.5\text{mTorr}$ の場合は ZnO (002) ピーク強度がかなり小さいものが得られた。よって、この場合は数値データの信頼性が小さいものとする。

本研究において $400^{\circ}\text{C}/\text{PL}/2.0\text{mTorr}$ という条件のもと、複数回薄膜作成を行った。そのうち 1 回は新品ターゲットを使用した初回薄膜作成時のものである。この初回薄膜作成の測定結果とそれ以降の薄膜作成の測定結果では一部の傾向（ピーク強度）に違いが見られた。よって、この初回薄膜作成時の結果を“特殊サンプル”と定義して示すことにする。それに伴い、これ以降の結晶性やモザイク性の評価では“特殊サンプル”を別プロットとして示す。また、残りの測定結果の平均値を $400^{\circ}\text{C}/\text{PL}/2.0\text{mTorr}$ という条件のプロットとして示すことにする。何故初回とそれ以降では結果の傾向の違いが現れたかについては 5-2-6 で考察する。

X 線回折パターンでは初回作成時とそれ以降の結果で振舞いに大きな違いは現れていなかったなので、結果のひとつを例として示している。

ZnO / LAO

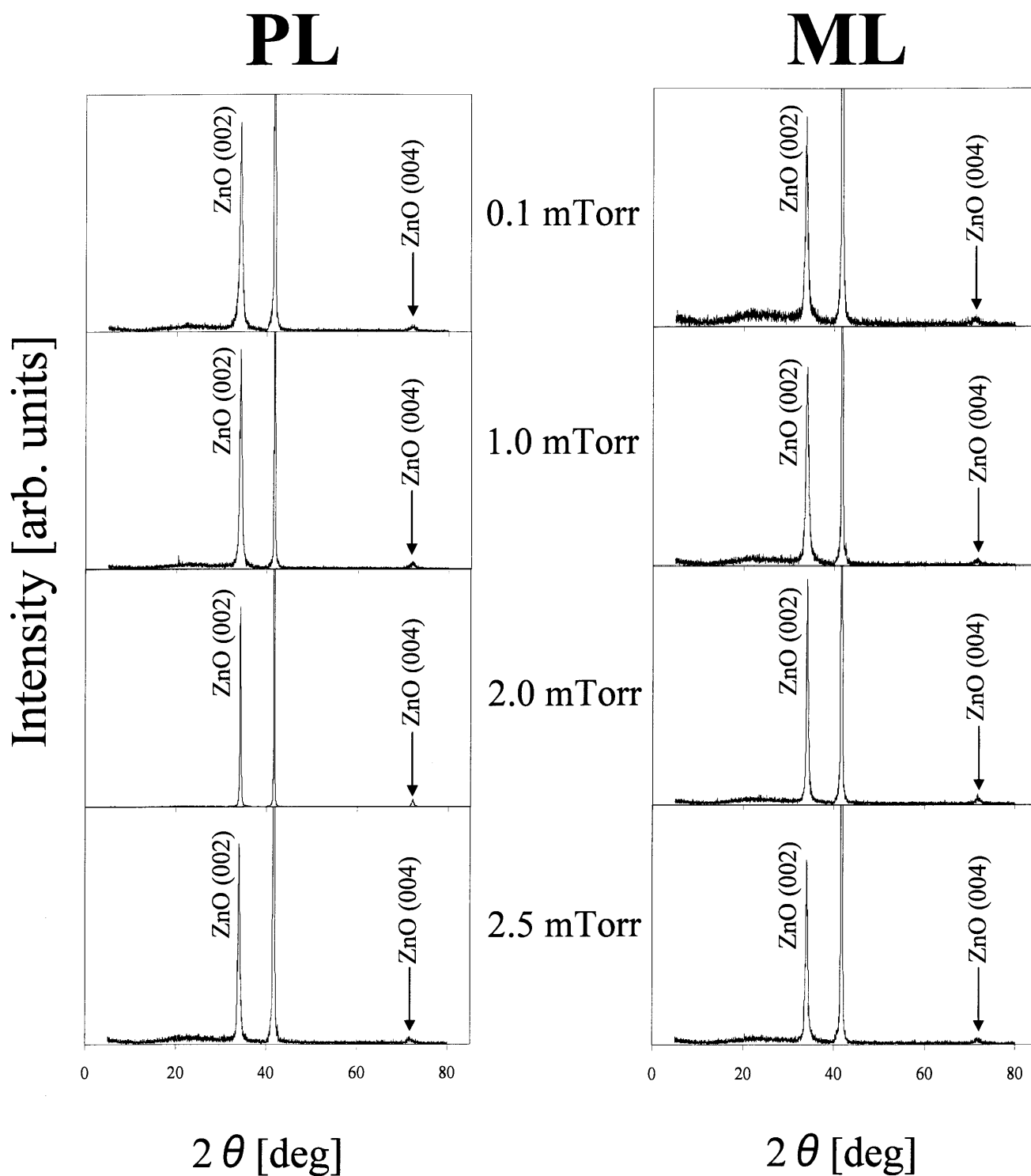


$T_s = 400^\circ\text{C}$

図5-2-1 X線回折パターン (LAO)

三重大学大学院 工学研究科

ZnO / サファイア

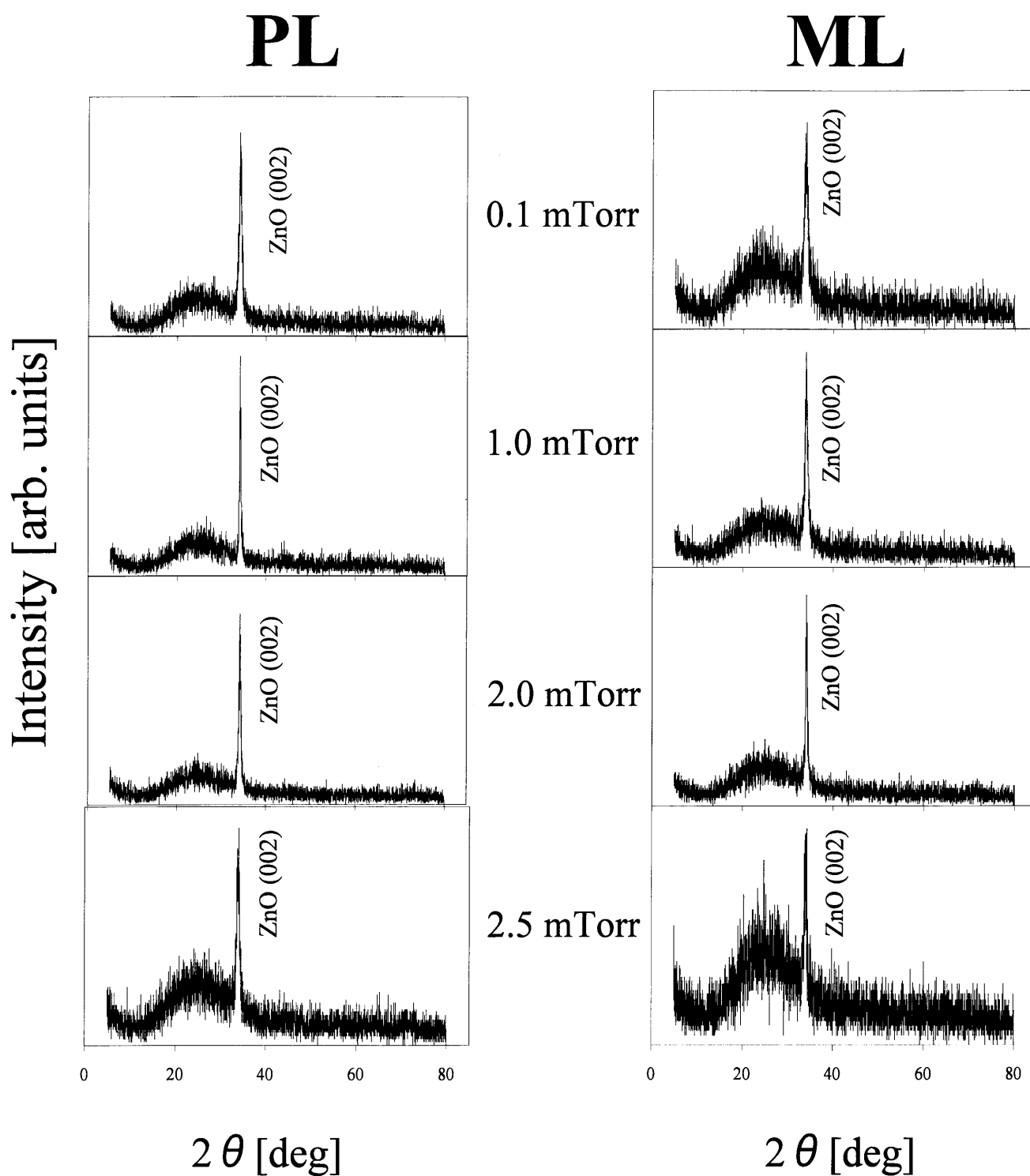


$T_s = 400^\circ\text{C}$

図5-2-2 X線回折パターン (サファイア)

三重大学大学院 工学研究科

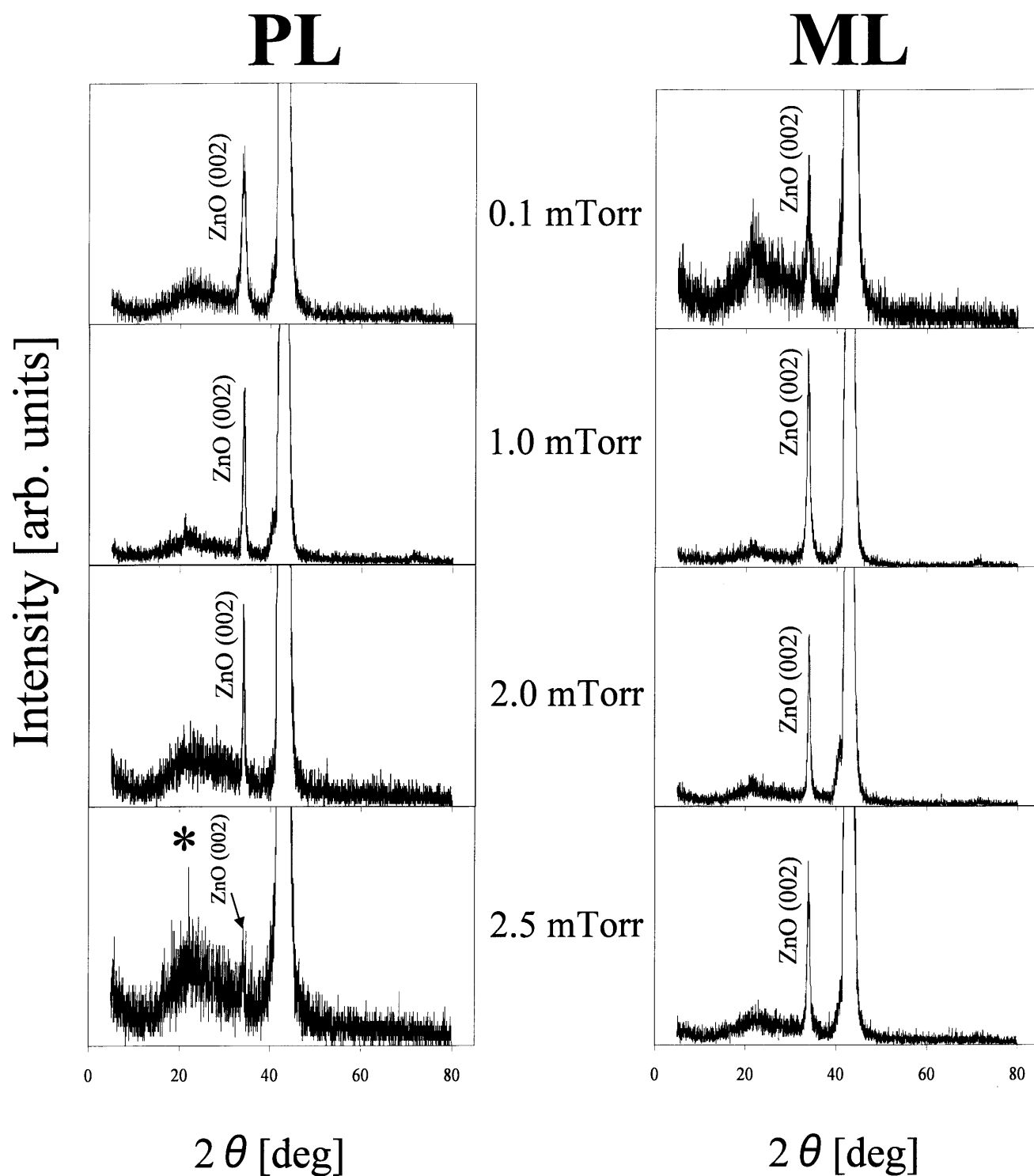
ZnO / ガラス



T_s = 400°C

図5-2-3 X線回折パターン (ガラス)
三重大学大学院 工学研究科

ZnO / MgO



$T_s = 400^\circ\text{C}$

*はピークが小さく、信頼性が小さい

図5-2-4 X線回折パターン (MgO)

三重大学大学院 工学研究科

5-2-2 結晶性の評価

図 5-2-5 (a) に θ - 2θ スキャンによって得られた LAO 基板上に成長した ZnO 薄膜の ZnO (110) ピークの半値幅 $\Delta\theta$ を酸素分圧 P_o に対してプロットしたものを示す。ただし、+ の記号がついているものは ZnO (002) ピークも現れたものであるが、ここでは ZnO (110) ピークのみをプロットしてある。また、図 5-2-5 (b) に基板ピーク強度を 1 として ZnO (110) ピーク強度を規格化したものを酸素分圧 P_o に対してプロットしたものを示す。図 5-2-5 (a) より、LAO 基板上 ZnO 薄膜では PL/2.0mTorr という条件の特殊 (初回ターゲットスパッタ) サンプルで最も良い結晶性 $\Delta\theta = 0.08^\circ$ が得られた。また、ML と PL を比べた場合、 $P_o = 0.1\text{mTorr}$ では ML の方が結晶性は良いが、それよりも高い分圧では PL の方がほぼ良い結晶性を示している。図 5-2-5 (b) より、一番大きなピークが得られたのは PL/2.0mTorr という条件の特殊サンプルである。ML と PL を比べた場合、ピーク強度は全体的に PL の方が大きくなるように見える。

図 5-2-6 (a) に θ - 2θ スキャンによって得られたサファイア基板上に成長した ZnO 薄膜の ZnO (002) ピークの半値幅 $\Delta\theta$ を酸素分圧 P_o に対してプロットしたものを示す。また、図 5-2-6 (b) に基板ピーク強度を 1 として ZnO (002) ピーク強度を規格化したものを酸素分圧 P_o に対してプロットしたものを示す。図 5-2-6 (a) より、サファイア基板上 ZnO 薄膜では PL/0.1mTorr の時に、最も良い結晶性 $\Delta\theta = 0.08^\circ$ が得られた。また、ML と PL を比べた場合、全体的に PL の方が良い結晶性を示した。図 5-2-6 (b) より、一番大きなピークが得られたのは PL/2.0mTorr という条件の特殊サンプルである。ML と PL を比べた場合、PL のピーク強度が大きくなった。

図 5-2-7 (a) に θ - 2θ スキャンによって得られたガラス基板上に成長した ZnO 薄膜の ZnO (002) ピークの半値幅 $\Delta\theta$ を酸素分圧 P_o に対してプロットしたものを示す。また、ガラス基板には基板ピークが存在しないため、図 5-2-7 (b) に ZnO (002) ピーク強度を酸素分圧 P_o に対してプロットしたものを示す。図 5-2-7 (a) より、ガラス基板上 ZnO 薄膜では PL/2.0mTorr という条件の特殊サンプルで最も良い結晶性 $\Delta\theta = 0.10^\circ$ が得られた。また、ML と PL を比べた場合、低分圧では PL の方が良くなり、高分圧では若干 ML の方が良くなるといったちょうど PL と ML の効果が逆転するような傾向が見られる。図 5-2-7 (b) より、一番大きなピークが得られたのは PL/1.0mTorr という条件の特殊サンプルである。ML と PL を比べた場合、2.0mTorr 以外では PL の方がピーク強度が大きくなった。また、ピーク強度が大きくなると結晶性がよくなる傾向が見られた。

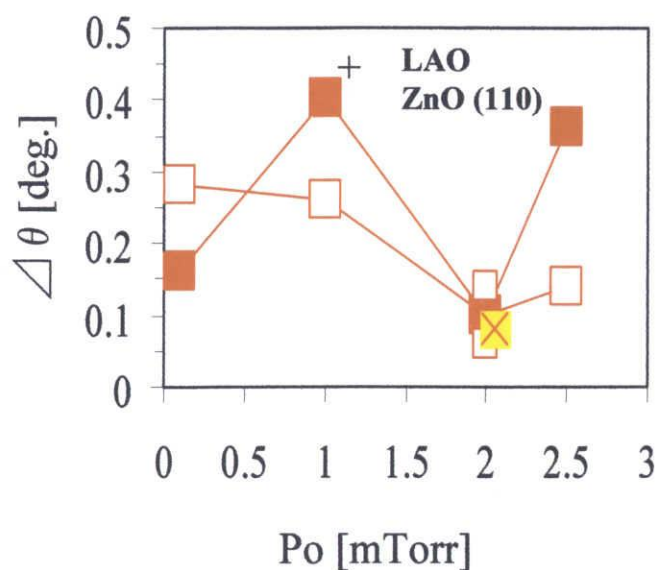
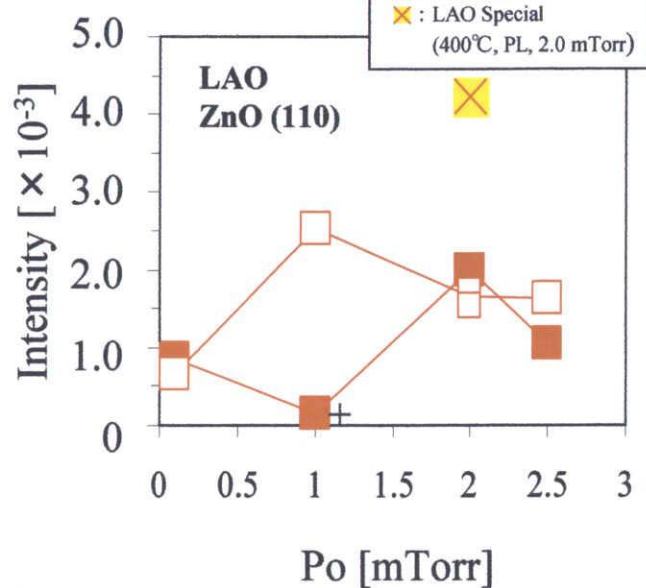
図 5-2-8 (a) に θ - 2θ スキャンによって得られた MgO 基板上に成長した ZnO 薄膜の ZnO (002) ピークの半値幅 $\Delta\theta$ を酸素分圧 P_o に対してプロットしたものを示す。ここで、* の記号がついているものはピークが小さかったために数値データの信頼性が小さいものである。また、図 5-2-8 (b) に基板ピーク強度を 1 として ZnO (002) ピーク強度を規格化した

ものを酸素分圧 P_o に対してプロットしたものを示す。図 5-2-8 (a) より、MgO 基板上 ZnO 薄膜では、低分圧になると結晶性が悪くなるように見える。ML と PL の違いによる結晶性の違いはあまり現れなかった。図 5-2-7 (b) より、ML と PL を比べた場合、高分圧では ML の方がピーク強度が大きくなった。しかし、低分圧では大きな違いは見られなかった。

次に基板の違いによる結晶性の比較を考える。LAO とサファイアの結晶性は同じような振舞いを見せた。また、MgO は一番よい結晶性の値が 0.2° を上回り、他の 3 種の基板と比べ全体的に結晶性が悪くなった。しかし、一番悪い結晶性を示したのはガラスであり、ガラスが一番条件によって結晶性が変化したといえる。これはガラスがアモルファスであるため、結晶成長が薄膜作成時の条件（励起エネルギー・熱エネルギー・運動エネルギー）に大きく依存するためであると考えられる。

次にピーク強度を比較する。ガラスと MgO に比べ、LAO とサファイアは非常に大きな薄膜ピークが得られた。また、特殊サンプルにおいても同様の結果が得られた。この理由としては、5-1-2 で述べた格子マッチングが考えられる。LAO とサファイアは格子マッチングしているために少ないエネルギーでもエピタキシャル結晶成長しやすいが、ガラスと MgO は格子マッチングが無いために LAO やサファイアと比べると結晶成長するのに大きなエネルギーを必要とする。そのため、同じエネルギーで薄膜作成をした場合、LAO とサファイアの方がガラスと MgO よりもよく結晶成長し、大きな薄膜ピークが得られたと考えられる。

ZnO / LAO

(a) $\Delta\theta$ vs Po

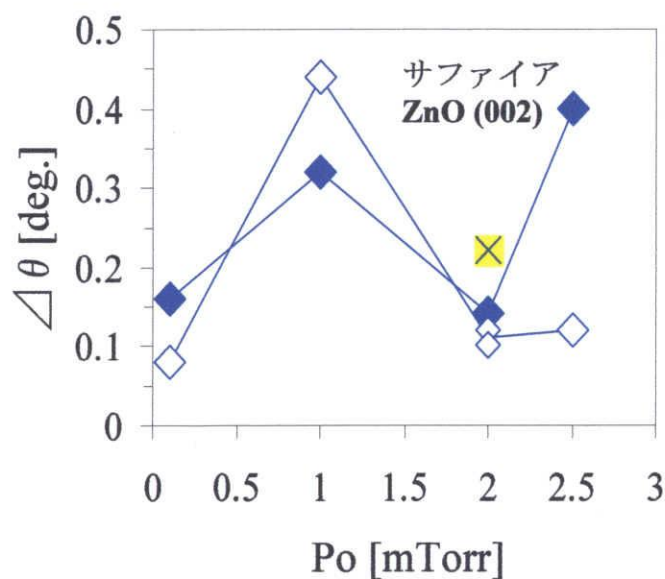
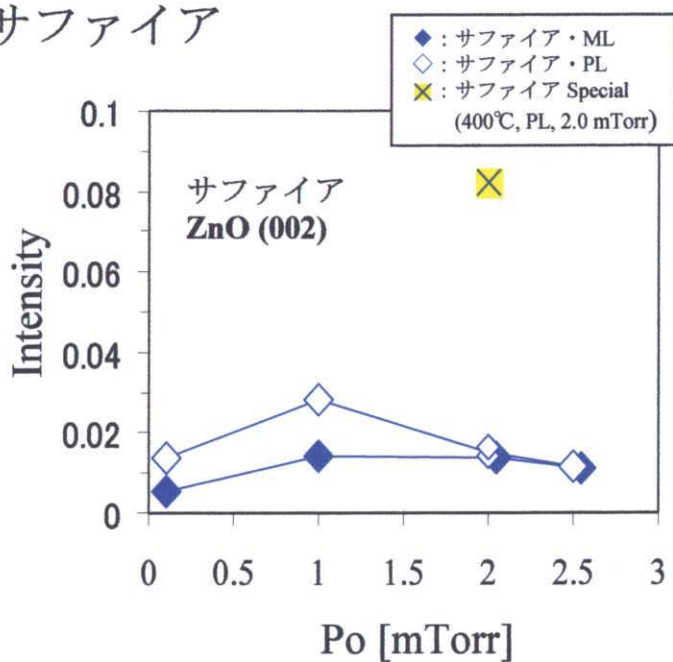
(b) ZnO(110) ピーク強度 vs Po

“+”はZnO(002)ピークも現れたもの

× は特殊サンプル

図5-2-5 結晶性の評価 (LAO)

ZnO / サファイア

(a) $\Delta\theta$ vs Po

(b) ZnO(002) ピーク強度 vs Po

× は特殊サンプル

図5-2-6 結晶性の評価 (サファイア)

ZnO / ガラス

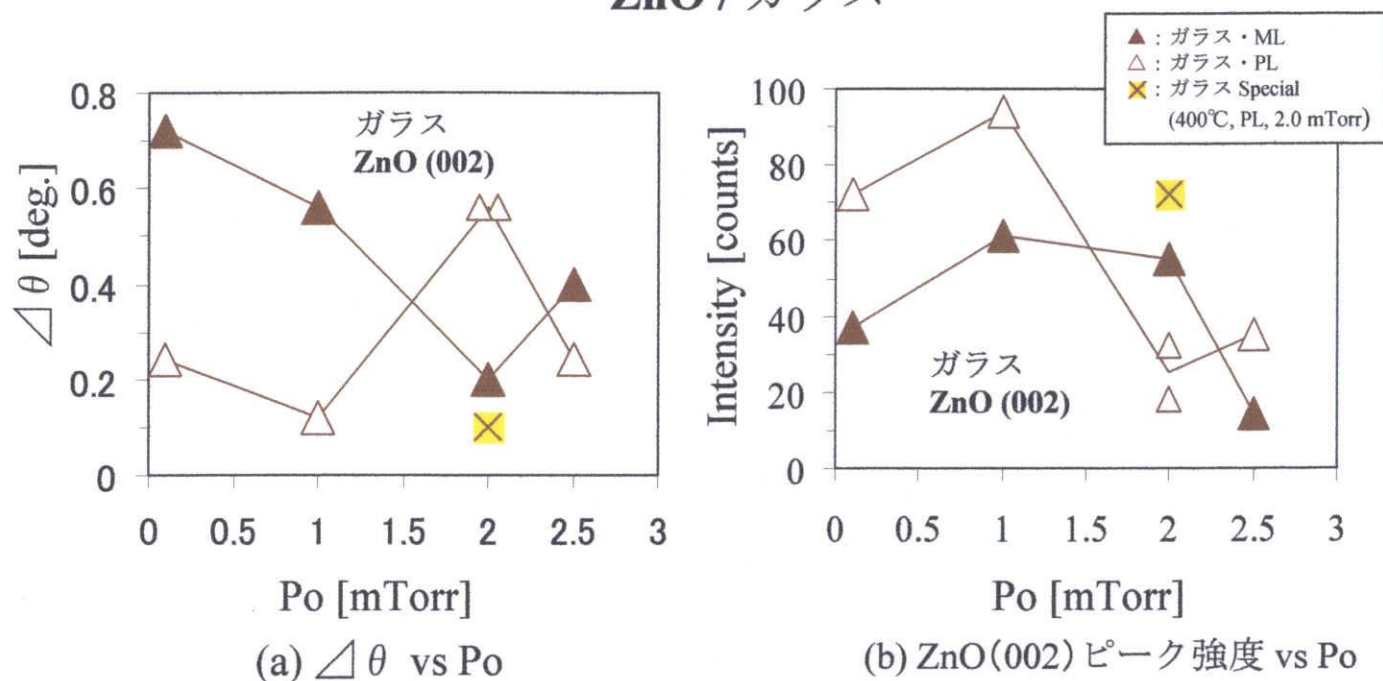
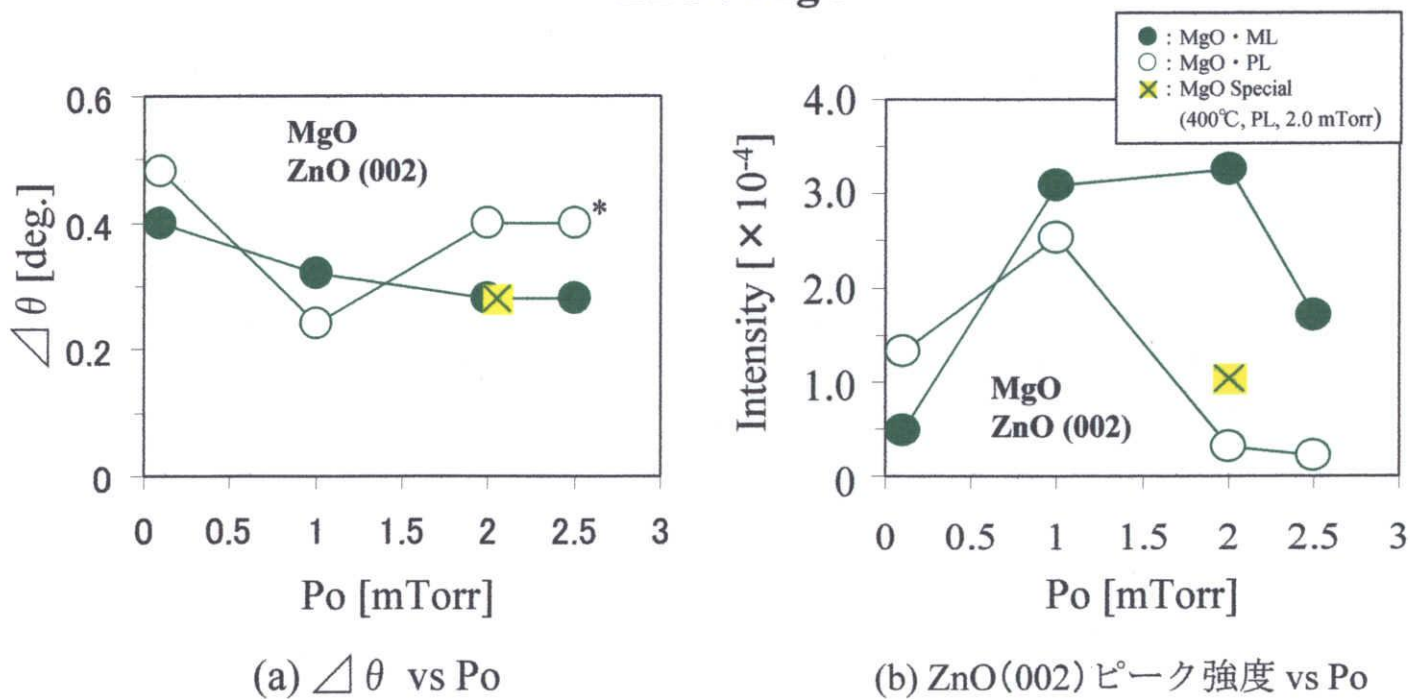
 \times は特殊サンプル

図5-2-7 結晶性の評価 (ガラス)

ZnO / MgO

 \times は特殊サンプル

“*”は信頼性の小さいもの

図5-2-8 結晶性の評価 (MgO)

5-2-3 ロッキングカーブ

θ - 2θ 測定によって各基板ごとに得られた薄膜ピーク {ZnO (002) ピーク、ZnO (110) ピーク} および各種基板ピーク {LAO (002)、サファイア (006)、MgO (002)} に合わせて ω スキャン測定を行った。図 5-2-9 に LAO 基板上的 ZnO (110) ピークと基板ピークのロッキングカーブを、図 5-2-10 にサファイア基板上的 ZnO (002) ピークと基板ピークのロッキングカーブを、ガラス基板には基板ピークが存在しないため、図 5-2-11 にガラス基板上的 ZnO (002) ピークのロッキングカーブを、図 5-2-12 に MgO 基板上的 ZnO (002) ピークと基板ピークのロッキングカーブをそれぞれ示す。

LAO 上の ZnO (110) ピークおよびサファイア上の ZnO (002) ピークは ML と PL およびすべての分圧において綺麗なロッキングカーブが得られた。ガラスと MgO 上の ZnO (002) ピークは ML と PL およびすべての分圧においてブロードなロッキングカーブが得られた。この違いの原因は θ - 2θ 測定によって得られたピーク強度の大きさによるものと考えられる。

基板のロッキングカーブは LAO、サファイア、MgO それぞれ綺麗なロッキングカーブが得られた。

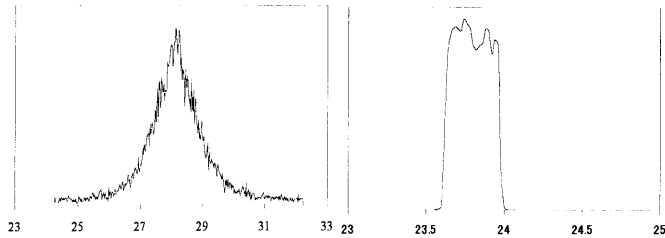
PL

ML

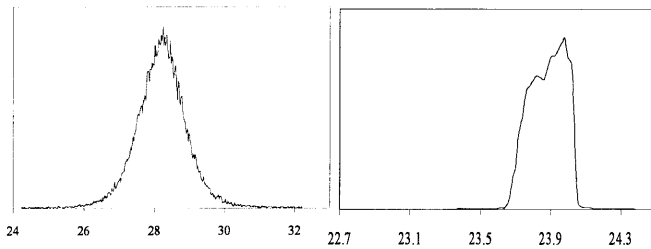
ZnO(110) ピーク

基板{LAO (002)} ピーク

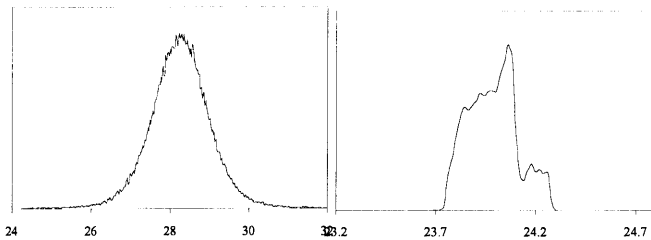
0.1 mTorr



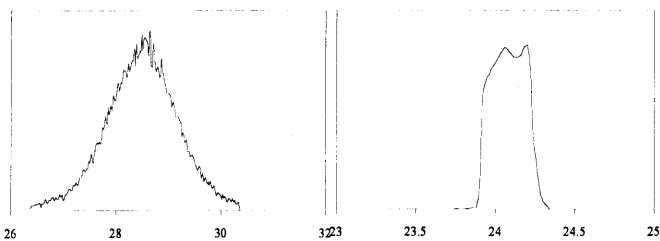
1.0 mTorr



2.0 mTorr



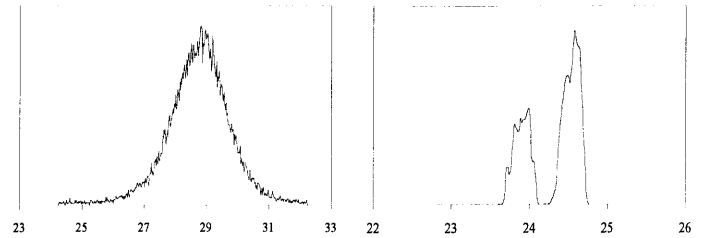
2.5 mTorr

 ω [deg] ω [deg]

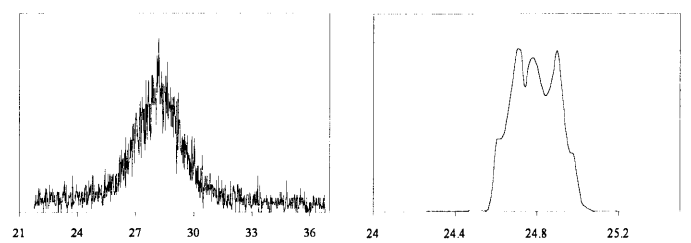
ZnO(110) ピーク

基板{LAO (002)} ピーク

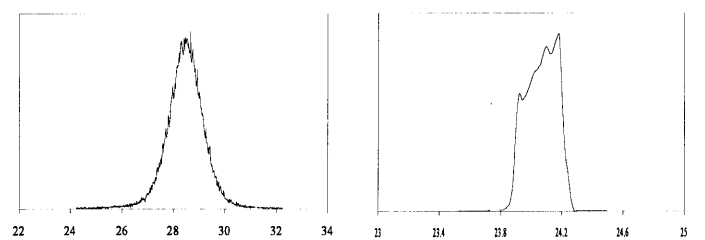
0.1 mTorr



1.0 mTorr



2.0 mTorr



2.5 mTorr

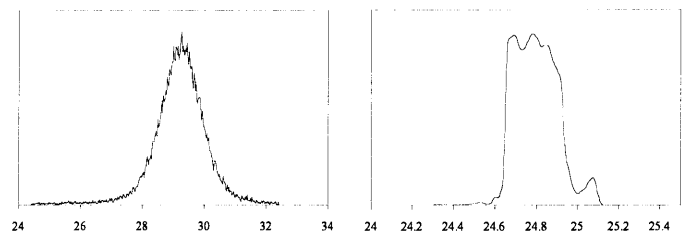
 ω [deg] ω [deg]

図5-2-9 ロッキングカーブ (LAO)

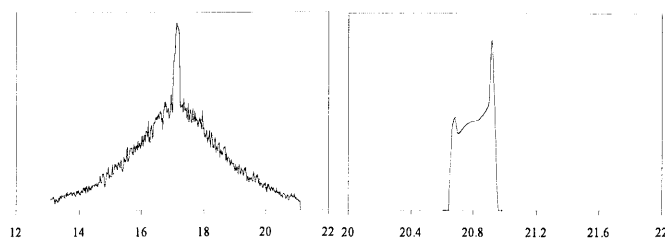
PL

ML

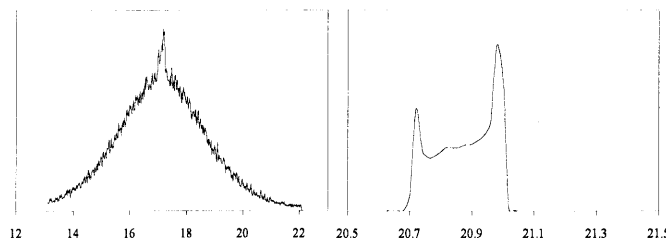
ZnO(002) ピーク

基板{サファイア(006)}ピーク

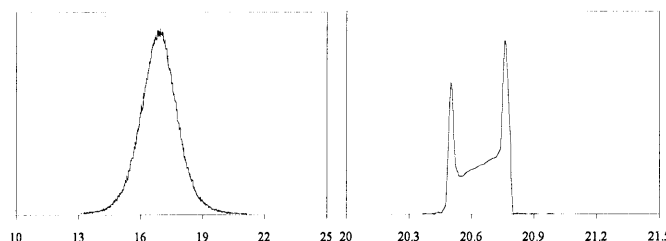
0.1 mTorr



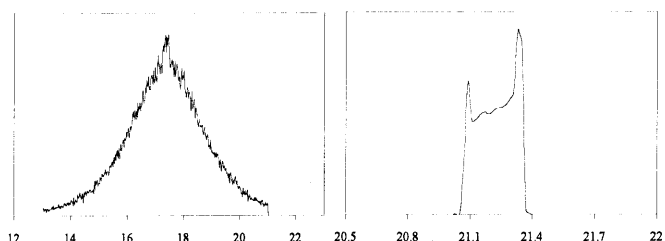
1.0 mTorr



2.0 mTorr



2.5 mTorr

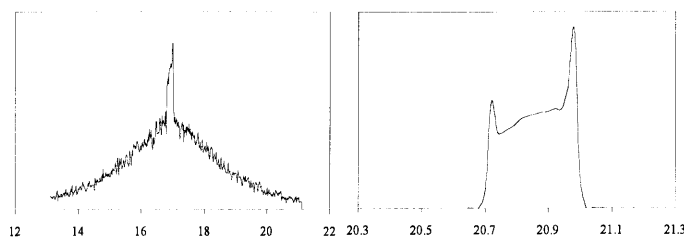

 ω [deg]

 ω [deg]

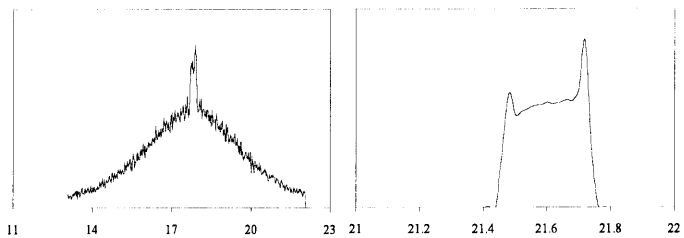
ZnO(002) ピーク

基板{サファイア(006)}ピーク

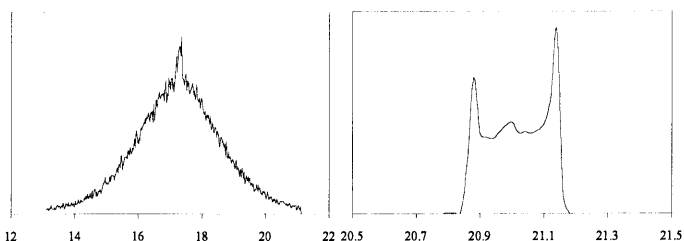
0.1 mTorr



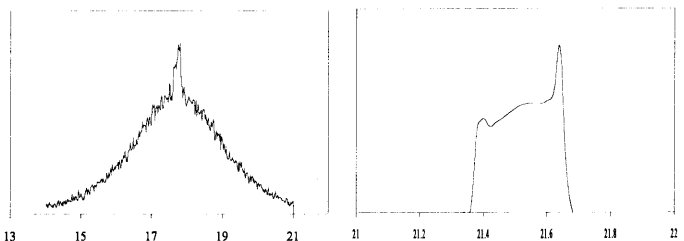
1.0 mTorr



2.0 mTorr



2.5 mTorr

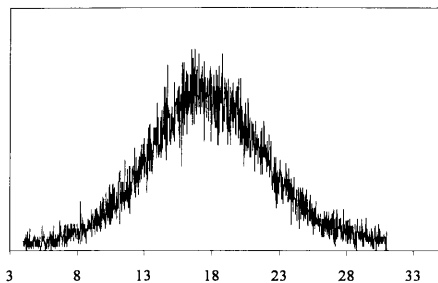
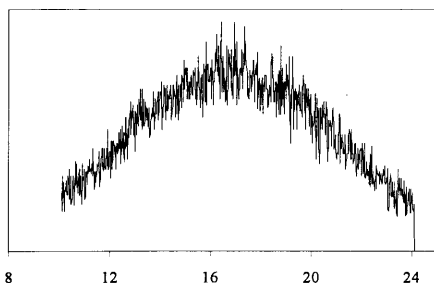
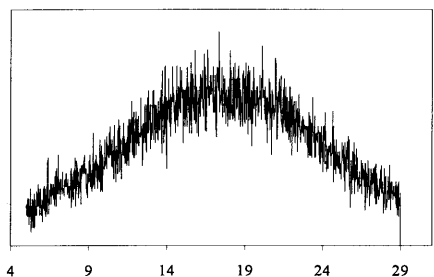
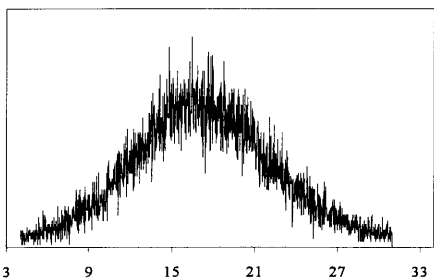

 ω [deg]

 ω [deg]

図5-2-10 ロッキングカーブ (サファイア)

PL

ZnO(002) ピーク

0.1 mTorr**1.0 mTorr****2.0 mTorr****2.5 mTorr** ω [deg]**ML**

ZnO(002) ピーク

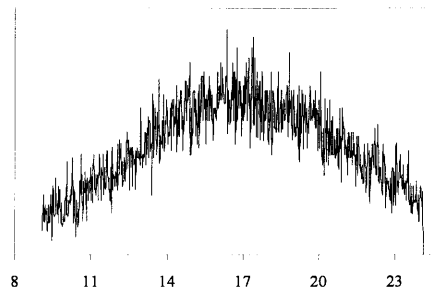
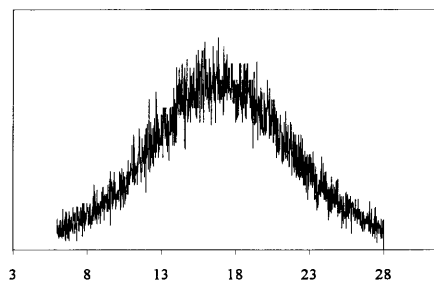
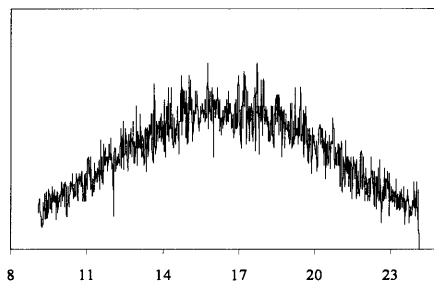
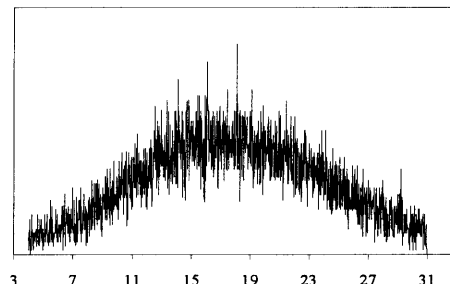
0.1 mTorr**1.0 mTorr****2.0 mTorr****2.5 mTorr** ω [deg]

図5-2-11 ロッキングカーブ (ガラス)

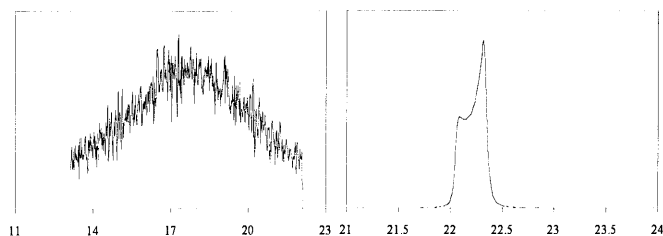
PL

ML

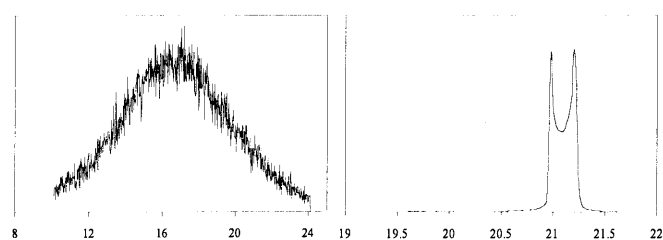
ZnO(002) ピーク

基板{MgO(002)} ピーク

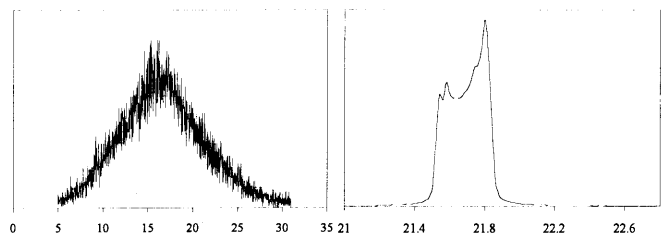
0.1 mTorr



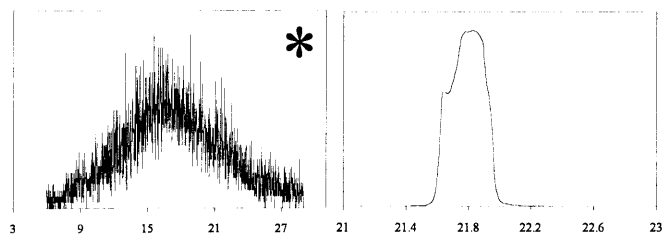
1.0 mTorr



2.0 mTorr



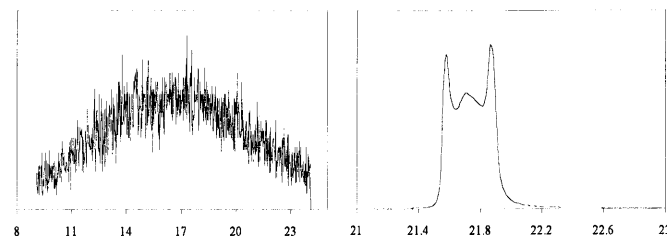
2.5 mTorr

 ω [deg] ω [deg]

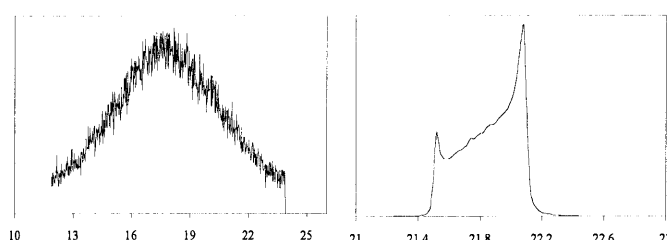
ZnO(002) ピーク

基板{MgO(002)} ピーク

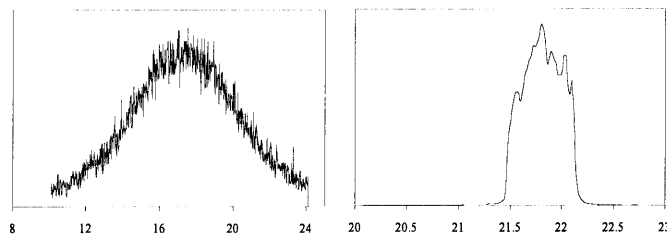
0.1 mTorr



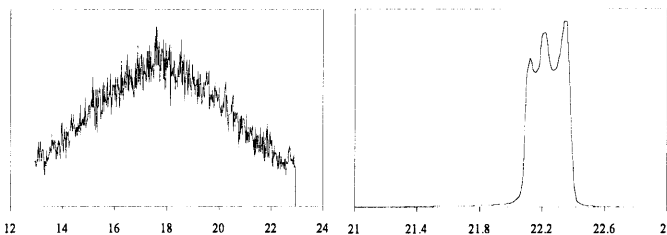
1.0 mTorr



2.0 mTorr



2.5 mTorr

 ω [deg] ω [deg]

“*” はピークが小さく、信頼性が小さい

図5-2-12 ロッキングカーブ (MgO)

5-2-4 モザイク性の評価

図 5-2-13 (a) に ω スキャンによって得られた LAO 基板上の ZnO (110) ピーク半値幅 $\Delta\omega$ を P_0 に対してプロットしたものを示す。ただし、+の記号がついているものは ZnO (002) ピークも現れたものであるが、ここでは ZnO (110) ピークのみをプロットしてある。図 5-2-13

(a) より、PL の場合は P_0 によってモザイク性はほぼ変化しない傾向が見られる。また、ML では低分圧では PL よりもモザイク性が悪くなるが、高分圧は PL とほぼ等しい値となった。次に、図 5-2-13 (b) に ω スキャンによって得られた LAO 基板ピークの $\Delta\omega$ を P_0 に対してプロットしたものを示す。基板ピークは P_0 に依存するわけではなく、薄膜作成に使用した基板ひとつひとつのモザイク性が違っていることを示している。よって、基板のモザイク性が薄膜に影響を与えている可能性が考えられるので、図 5-2-13 (c) に ZnO (110) ピークの $\Delta\omega$ から基板ピークの $\Delta\omega$ を引いたものを P_0 に対してプロットしたものを示し、それを基板からの影響を排除したモザイク性として考える。これ以降のサファイア基板、MgO 基板でも同様にして考える。図 5-2-13 (c) より、基板のモザイク性をひいても、図 5-2-13 (a) とその振舞いはほとんど変化しなかった。LAO 上 ZnO 薄膜の結晶性とモザイク性を比較した場合、全体的に見て ML よりも PL の方が結晶性、モザイク性共に良くなっている。

図 5-2-14 (a) に ω スキャンによって得られたサファイア基板上の ZnO (002) ピーク半値幅 $\Delta\omega$ を P_0 に対してプロットしたものを示す。図 5-2-14 (a) より、特殊サンプルを除き、PL よりも ML の方がモザイク性がよくなるという結果が得られた。また、PL と ML 双方において 0.1mTorr の時に一番モザイク性が良くなった。次に、図 5-2-14 (b) に ω スキャンによって得られたサファイア基板ピークの $\Delta\omega$ を P_0 に対してプロットしたものを、図 5-2-14 (c) に ZnO (002) ピークの $\Delta\omega$ から基板ピークの $\Delta\omega$ を引いたものを P_0 に対してプロットしたものを示す。図 5-2-14 (c) より、基板のモザイク性をひいても、図 5-2-14 (a) とその振舞いはほとんど変化しなかった。サファイア上 ZnO 薄膜の結晶性とモザイク性を比較した場合、結晶性は全体的に見て ML よりも PL の方が良いが、モザイク性は ML の方が良くなっており、その振舞いが逆転しているように見える。

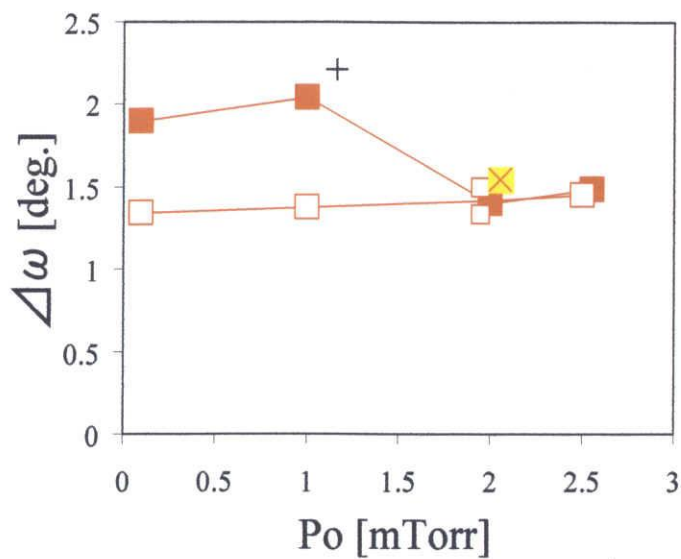
図 5-2-15 に ω スキャンによって得られたガラス基板上の ZnO (002) ピーク半値幅 $\Delta\omega$ を P_0 に対してプロットしたものを示す。図 5-2-15 より、モザイク性は PL と ML による違いはほとんど見られず、近い値を示している。また、あまり大きく変化しないが PL でも ML でも高分圧から低分圧になるにつれてモザイク性が良くなっている。ガラス上 ZnO 薄膜の結晶性とモザイク性を比較した場合、その関連性はあまり無いように見える。

図 5-2-16 (a) に ω スキャンによって得られた MgO 基板上の ZnO (002) ピーク半値幅 $\Delta\omega$ を P_0 に対してプロットしたものを示す。ここで、*の記号がついているものはピークが小さかったために数値データの信頼性が小さいものである。図 5-2-16 (a) より、特殊サンプルを除き、PL では低分圧になるにつれてモザイク性が良くなるが、ML では逆に低分圧

になるにつれて悪くなっている。次に、図 5-2-16 (b) に ω スキャンによって得られた MgO 基板ピークの $\Delta\omega$ を Po に対してプロットしたものを、図 5-2-16 (c) に ZnO (002) ピークの $\Delta\omega$ から基板ピークの $\Delta\omega$ を引いたものを Po に対してプロットしたものを示す。図 5-2-16 (c) より、基板のモザイク性をひいても、図 5-2-16 (a) とその振舞いはほとんど変化しなかった。MgO 上 ZnO 薄膜の結晶性とモザイク性を比較した場合、ML では結晶性もモザイク性も低分圧になるにつれて悪くなる傾向を示している。

次にモザイク性の基板種による違いを考える。LAO 基板とサファイア基板上 ZnO 薄膜のモザイク性に比べ、ガラスと MgO 基板上 ZnO 薄膜のモザイク性は非常に悪くなっている。これは前述した格子マッチングが原因であると考えられる。LAO とサファイア基板では ZnO と格子マッチングしているため、ZnO 結晶粒間の面方位が均一になりやすいと考えられる。

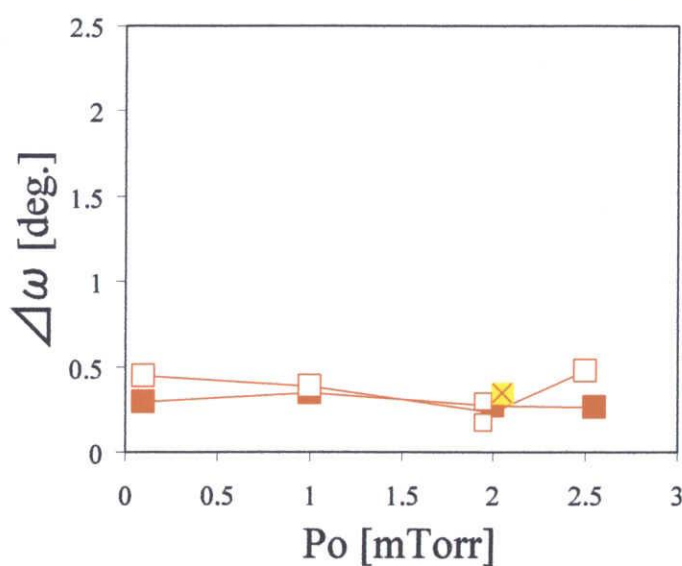
また、一番良いモザイク性が得られた薄膜は PL、0.1mTorr 時のサファイア基板上のもので、 $\Delta\omega = 0.795^\circ$ であった。



■ : LAO · ML · ZnO (110)
 □ : LAO · PL · ZnO (110)
 × : LAO Special · ZnO (110)
 (400°C, PL, 2.0 mTorr)

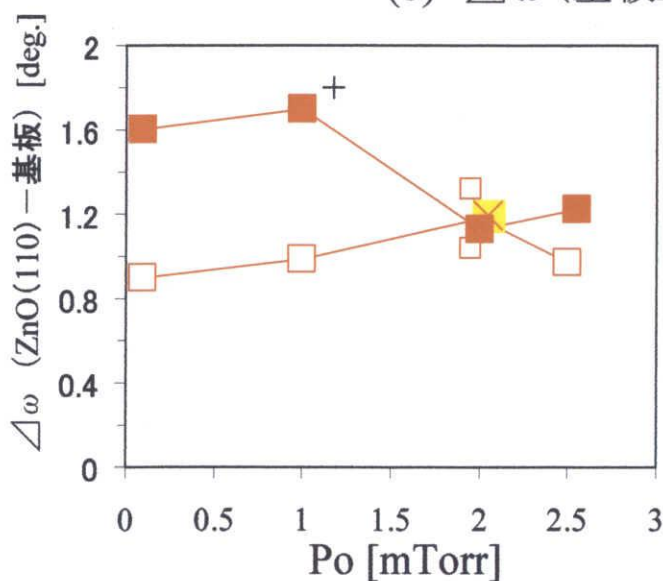
“+”はZnO(002)ピークも現れたもの

(a) $\Delta\omega$ vs P_o



■ : LAO (002) · ML
 □ : LAO (002) · PL
 × : LAO (002) Special
 (400°C, PL, 2.0 mTorr)

(b) $\Delta\omega$ (基板LAO (002)) vs P_o



“+”はZnO(002)ピークも現れたもの

(c) $\Delta\omega$ (ZnO(110) - 基板LAO (002)) vs P_o

図5-2-13 モザイク性の評価 (LAO)

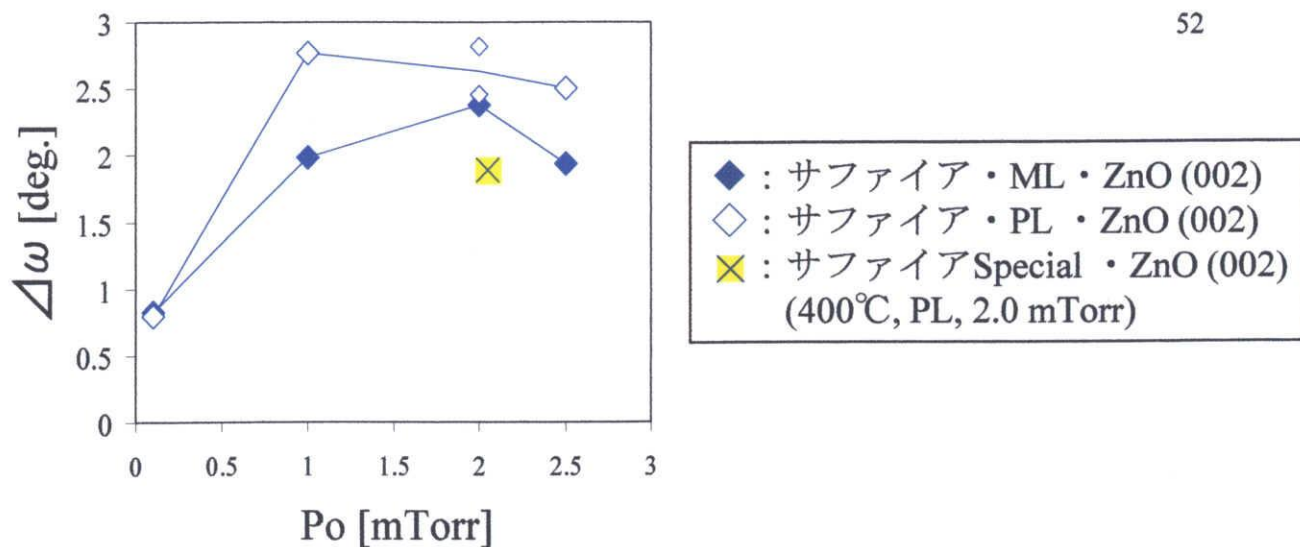
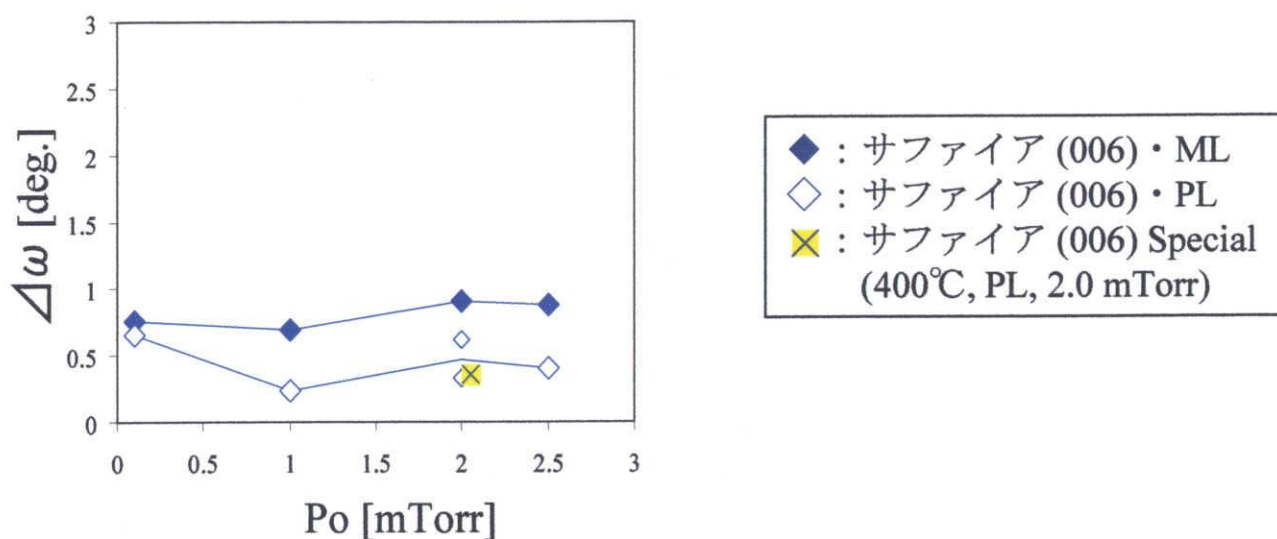
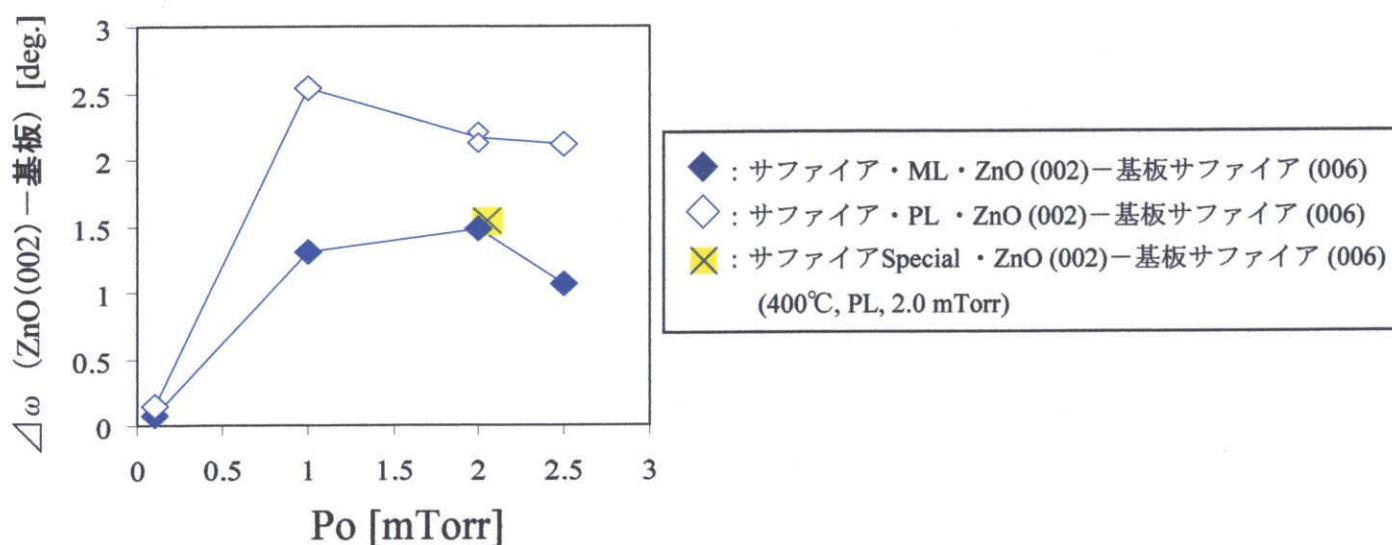
(a) $\Delta\omega$ vs Po(b) $\Delta\omega$ (基板サファイア (006)) vs Po(c) $\Delta\omega$ (ZnO (002) - 基板サファイア (006)) vs Po

図5-2-14 モザイク性の評価 (サファイア)

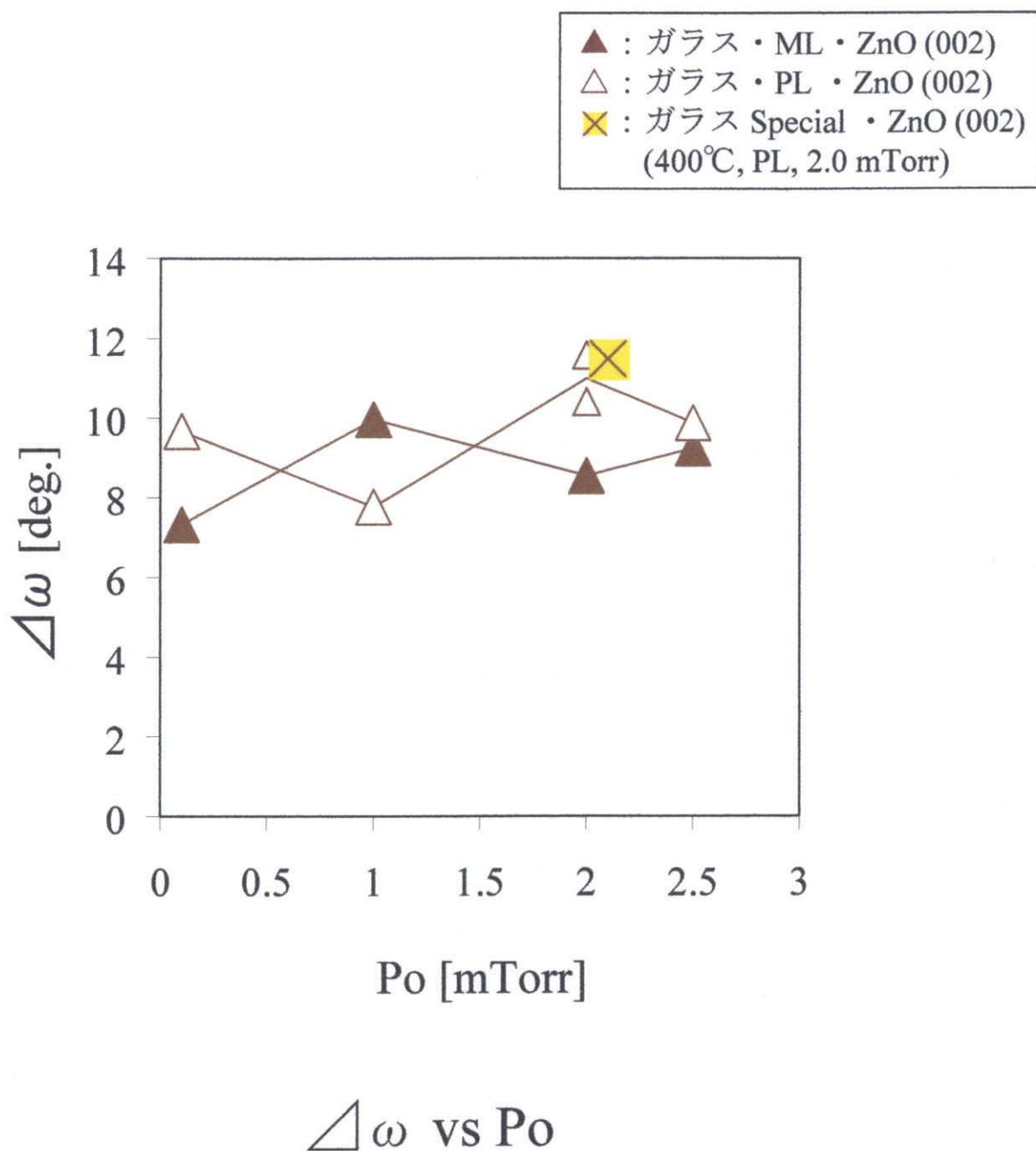
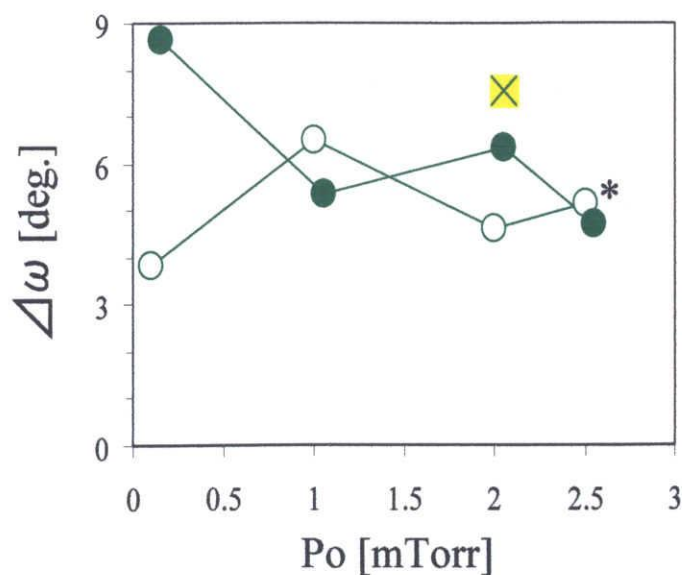
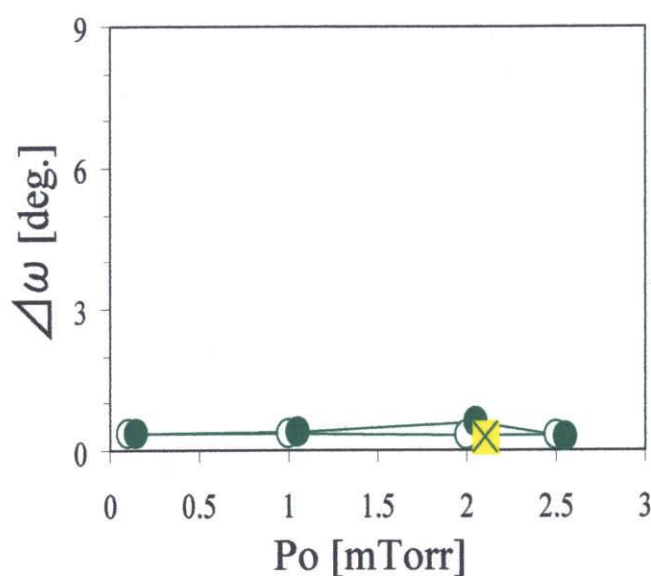
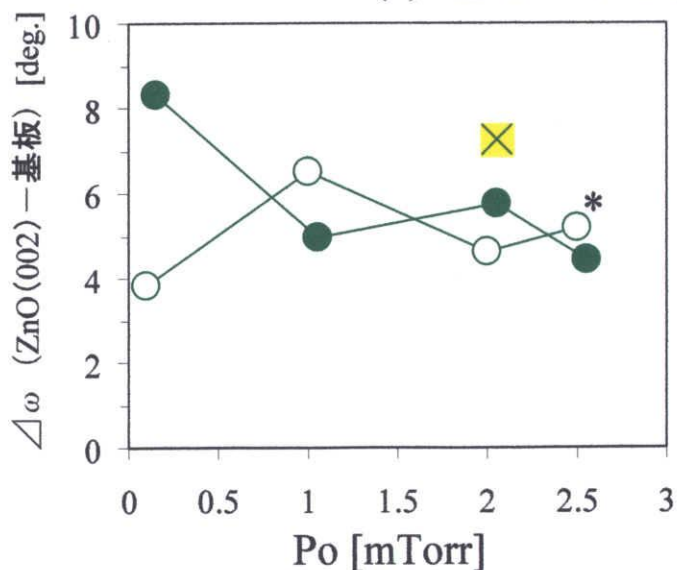


図5-2-15 モザイク性の評価（ガラス）

(a) $\Delta\omega$ vs P_o (b) $\Delta\omega$ (基板MgO (002)) vs P_o (c) $\Delta\omega$ (ZnO(002) - 基板MgO (002)) vs P_o

“*”は信頼性の低いもの

図5-2-16 モザイク性の評価 (MgO)

5-2-5 表面モフォロジーと表面粗さ

図 5-2-17 に LAO 基板上に作成した ZnO 薄膜の $10 \times 10 \mu\text{m}$ の AFM 像を示す。AFM 像に所々見られる線は測定ノイズである。また、 $400^\circ\text{C}/\text{PL}/2.0\text{mTorr}$ という条件の特殊サンプルとそれ以外の場合においてそれほど AFM 像の違いが見られなかったため、図には特殊サンプルを示してある。以下のサファイア、ガラス、MgO 基板の場合も同様に示す。図 5-2-17 より、PL、ML 共に $0.1 \sim 2.0\text{mTorr}$ では多数の粒が確認できた。また、ML/ 2.5mTorr では粒が少なく平滑な AFM 像であるように見える。AFM 像からは PL と ML による違いはほぼ無いように見える。

図 5-2-18 にサファイア基板上に作成した ZnO 薄膜の $10 \times 10 \mu\text{m}$ の AFM 像を示す。LAO と同様に、AFM 像に所々見られる線は測定ノイズである。図 5-2-18 より、PL、ML 共に 0.1 と 2.0mTorr では多数の粒が確認できた。また、AFM 像からは PL と ML による違いはほぼ無いように見える。

図 5-2-19 にガラス基板上に作成した ZnO 薄膜の $10 \times 10 \mu\text{m}$ の AFM 像を示す。他の基板の場合と同様に、AFM 像に所々見られる線は測定ノイズである。図 5-2-19 より、PL、ML 共に 0.1 、 2.0 、 2.5mTorr では多数の粒が確認できた。ML/ 1.0mTorr では非常にフラットな AFM 像であるように見える。また、AFM 像からは PL と ML による違いはほぼ無いように見える。

図 5-2-20 に MgO 基板上に作成した ZnO 薄膜の $10 \times 10 \mu\text{m}$ の AFM 像を示す。他の基板の場合と同様に、AFM 像に所々見られる線は測定ノイズである。図 5-2-20 より、PL では $0.1 \sim 2.5\text{mTorr}$ で、ML では $0.1 \sim 2.5\text{mTorr}$ で多数の粒が確認できた。また、AFM 像からは PL と ML による違いはそれほど無いように見える。

次に、表面粗さの値 (R_{sf}) について示す。図 5-2-21 に LAO 上 ZnO の R_{sf} を P_o に対してプロットしたものを示す。図 5-2-21 より、 1.0mTorr と 2.0mTorr において、PL と ML は非常に近い値を示した。また、 2.0mTorr で一番 R_{sf} が大きくなるという振舞いも似ている。また、図 5-2-5 の結晶性と比較してみると、結晶性と表面粗さは逆相関であるように見える。

図 5-2-22 にサファイア上 ZnO の R_{sf} を P_o に対してプロットしたものを示す。図 5-2-22 より、PL と ML 共に 0.1mTorr で R_{sf} が一番小さくなり、 2.0mTorr で一番 R_{sf} が大きくなるという振舞いを示した。また、図 5-2-6 の結晶性と R_{sf} を比較してみても、あまり関連性がないように見える。

図 5-2-23 にガラス上 ZnO の R_{sf} を P_o に対してプロットしたものを示す。図 5-2-23 より、全体的に見て PL の方が ML よりも R_{sf} が大きくなるように見える。また、図 5-2-7 の結晶性と R_{sf} を比較してみても、あまり関連性がないように見える。

図 5-2-24 に MgO 上 ZnO の R_{sf} を P_o に対してプロットしたものを示す。図 5-2-24 より、PL と ML の R_{sf} は非常に近い値となり、 P_o に比例して R_{sf} も大きくなる傾向が見られる。

また、図 5-2-7 の結晶性と R_{sf} を比較してみると、PL と ML の値が近いという点で似た振舞いであるといえる。

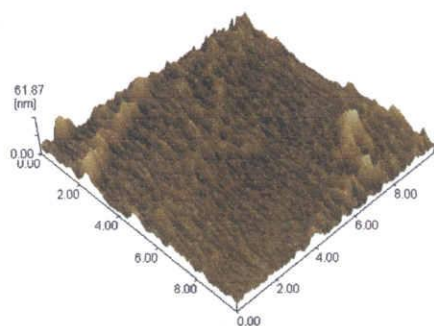
次に、基板の違いによる R_{sf} の比較を考える。全ての基板において PL、ML 共に 2.0mTorr で R_{sf} が大きくなるという振舞いを示した。よって、膜厚が厚くなると表面粗さも大きくなることから考えると、2.0mTorr という分圧では薄膜が厚く成長するのではないかと考えられる。もう 1 つ考えられることは、3 次元的粒成長がし易いのかかもしれない。

ZnO / LAO $10 \times 10 \mu\text{m}$

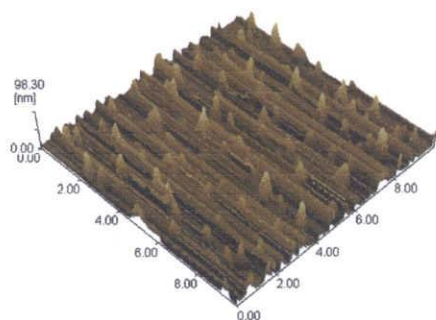
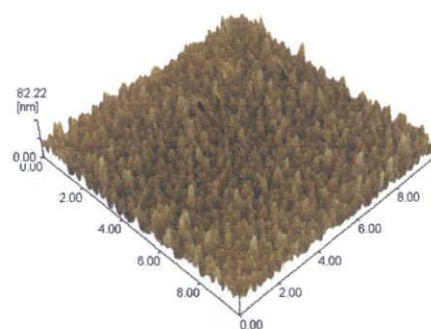
PL

 $T_s = 400^\circ\text{C}$

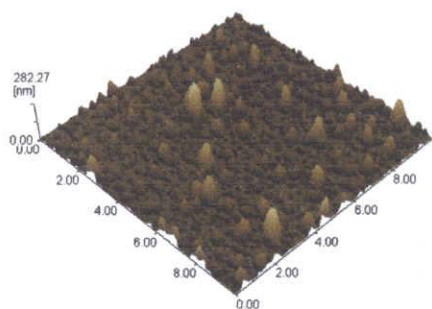
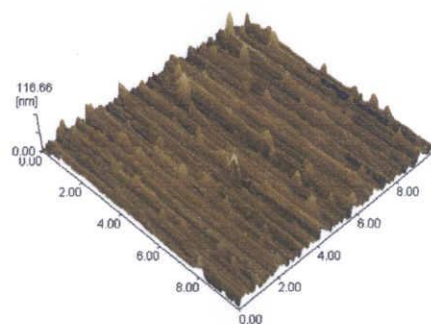
ML



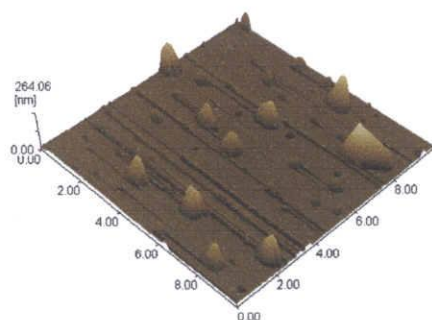
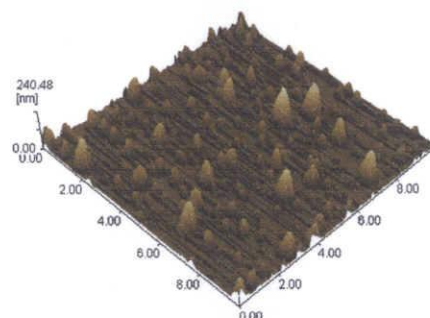
0.1 mTorr



1.0 mTorr



2.0 mTorr



2.5 mTorr

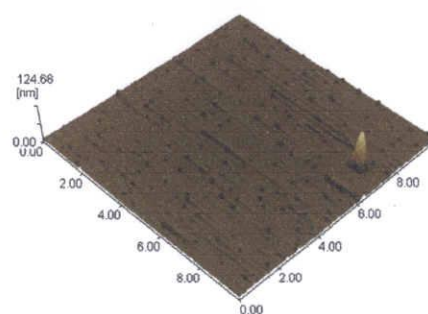


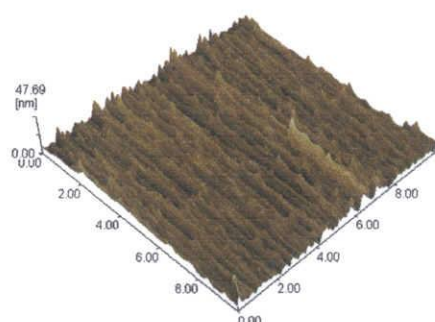
图5-2-17 AFM像 ($\text{LAO } 10 \times 10 \mu\text{m}$)

ZnO / サファイア $10 \times 10 \mu\text{m}$

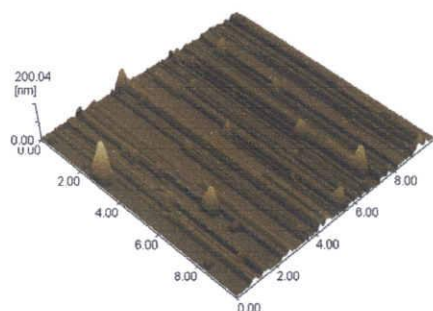
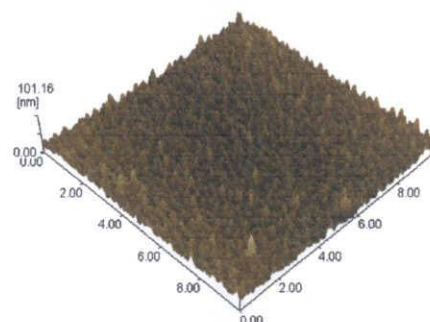
PL

 $T_s = 400^\circ\text{C}$

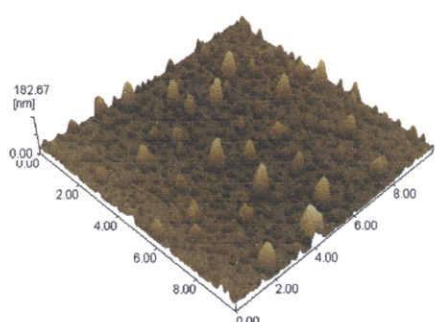
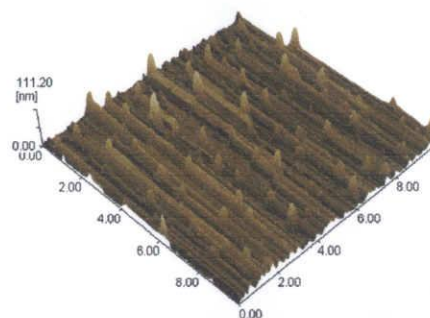
ML



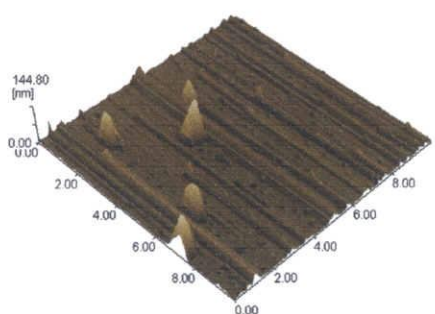
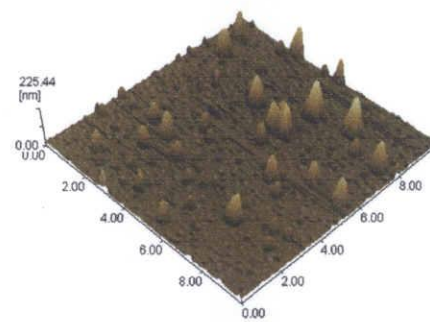
0.1 mTorr



1.0 mTorr



2.0 mTorr



2.5 mTorr

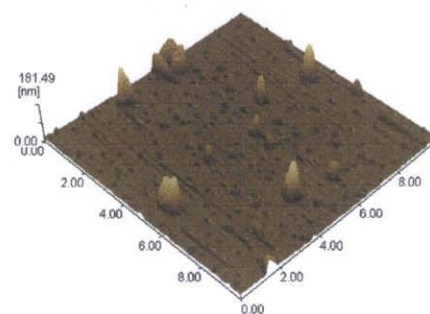


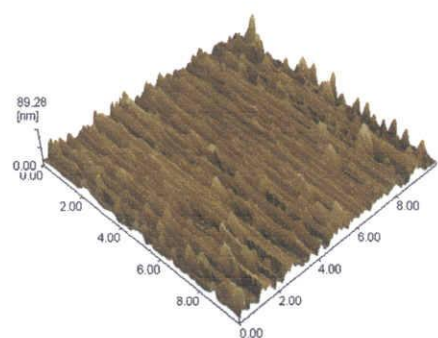
図5-2-18 AFM像 (サファイア $10 \times 10 \mu\text{m}$)

ZnO / ガラス $10 \times 10 \mu\text{m}$

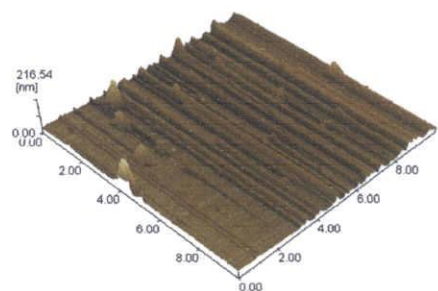
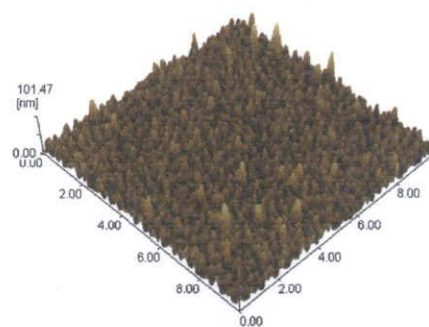
PL

 $T_s = 400^\circ\text{C}$

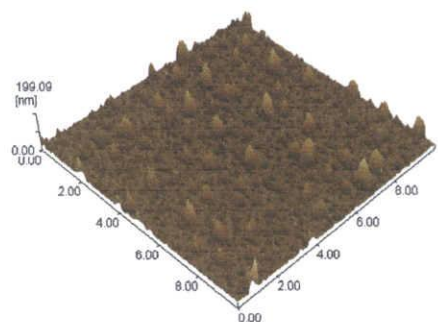
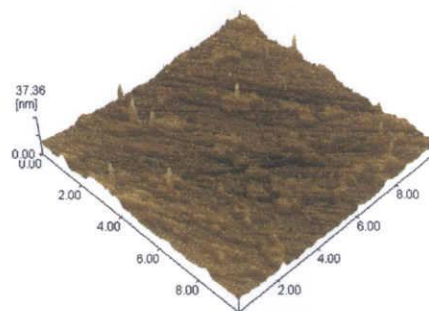
ML



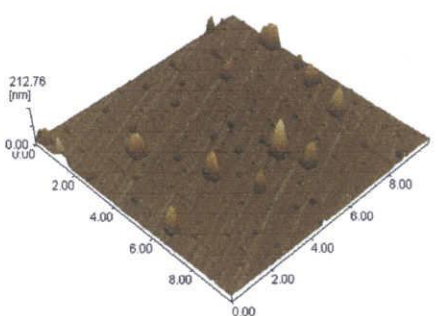
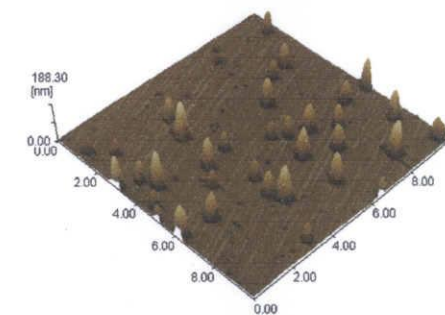
0.1 mTorr



1.0 mTorr



2.0 mTorr



2.5 mTorr

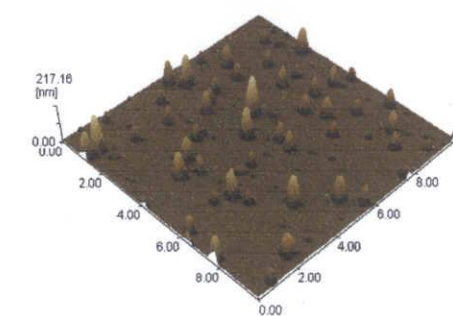


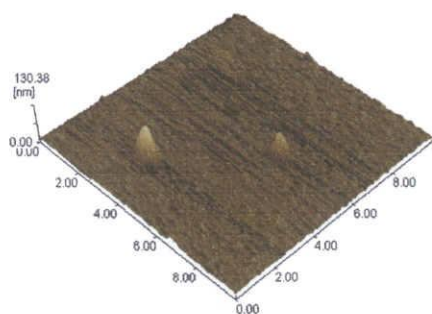
図5-2-19 AFM像 (ガラス $10 \times 10 \mu\text{m}$)

ZnO / MgO $10 \times 10 \mu\text{m}$

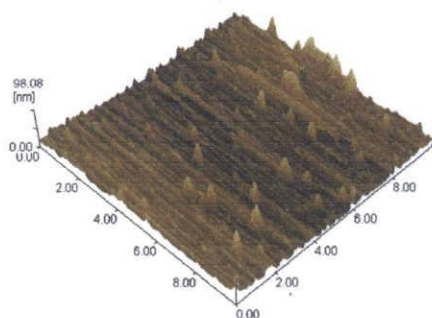
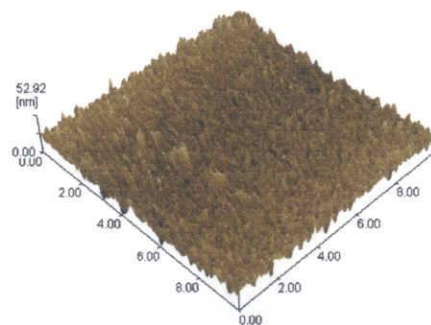
PL

 $T_s = 400^\circ\text{C}$

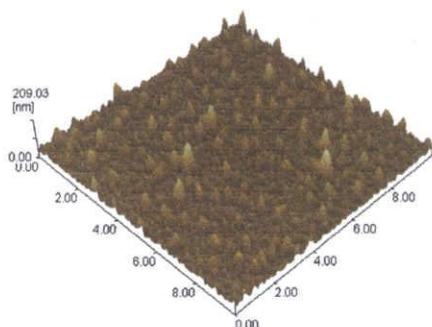
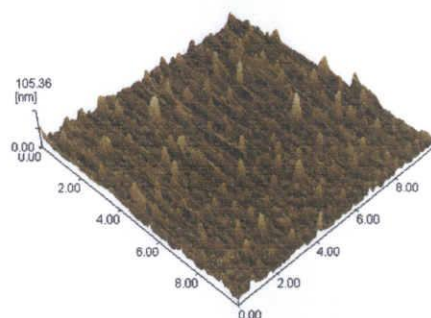
ML



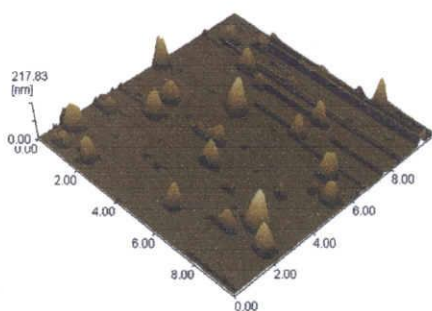
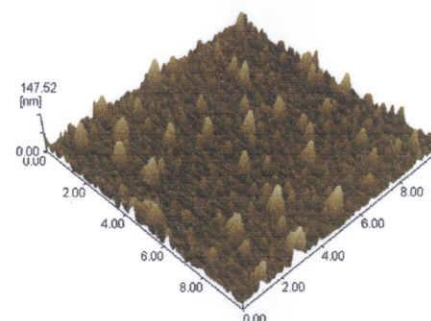
0.1 mTorr



1.0 mTorr



2.0 mTorr



2.5 mTorr

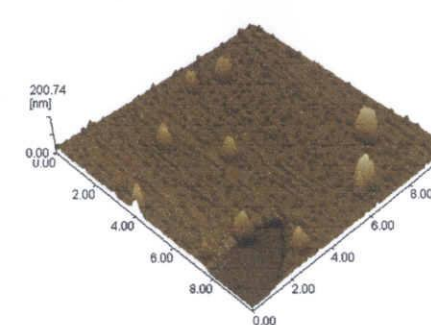


図5-2-20 AFM像 (MgO $10 \times 10 \mu\text{m}$)

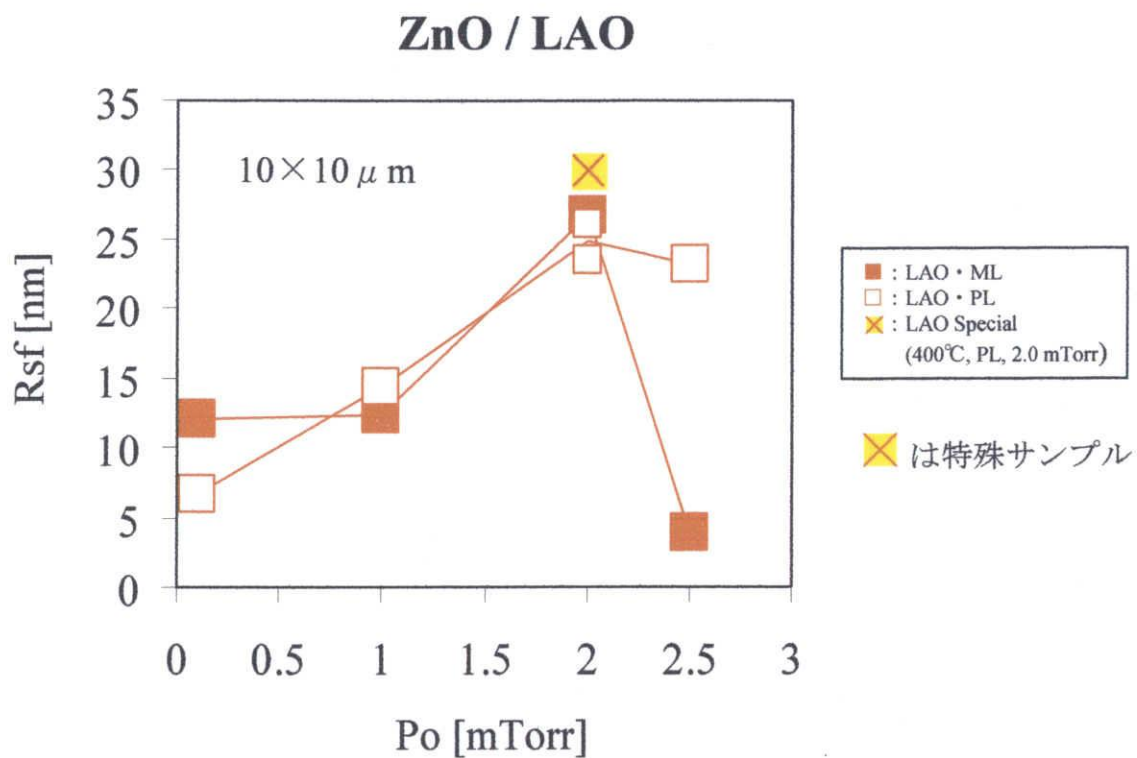


図5-2-21 Rsf vs Po (LAO)

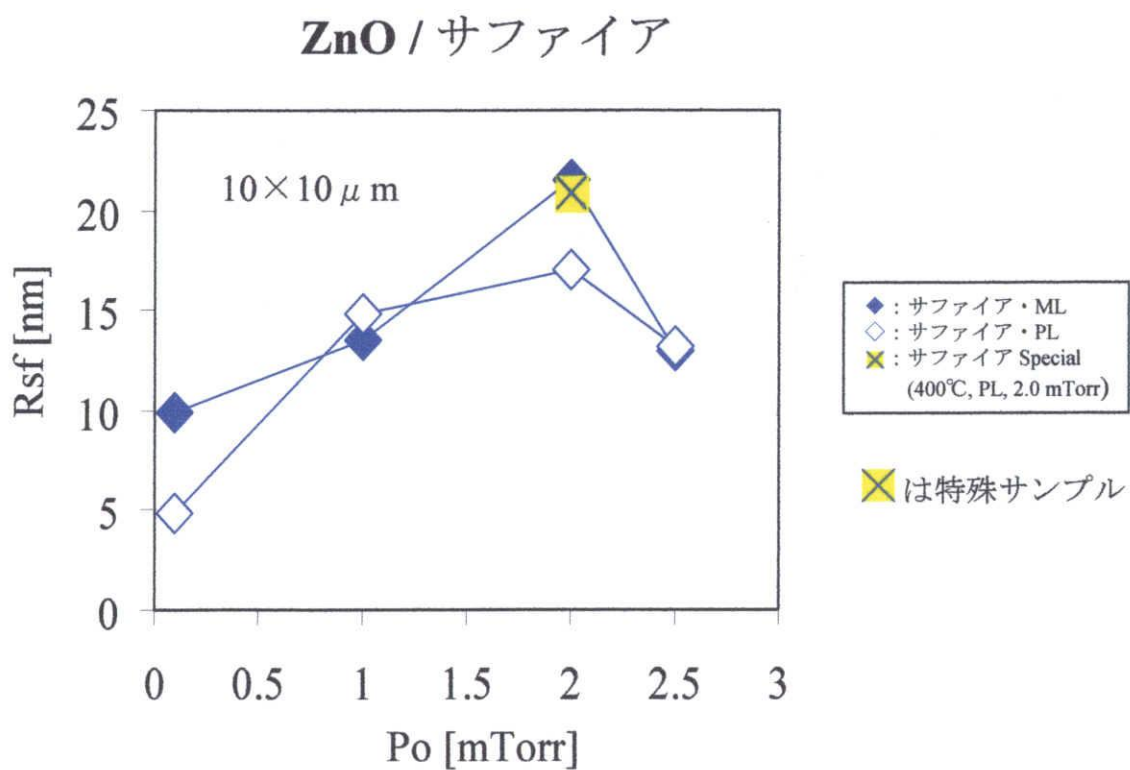


図5-2-22 Rsf vs Po (サファイア)

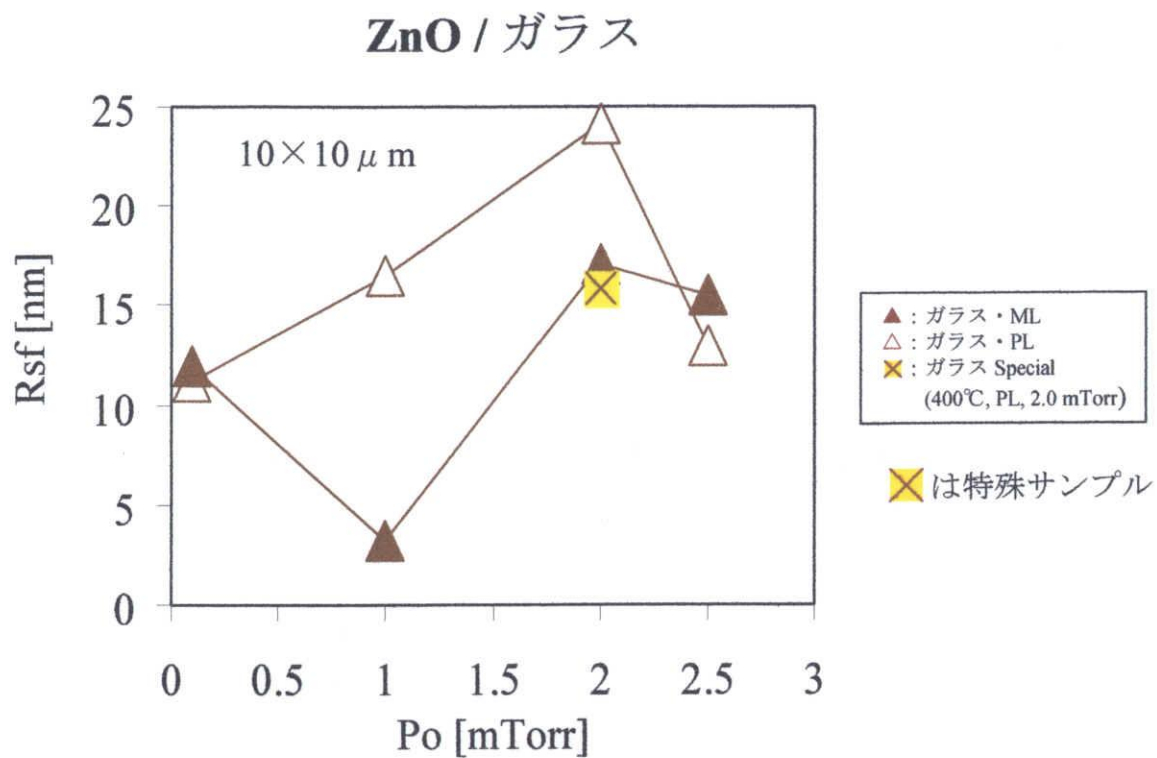


図5-2-23 Rsf vs Po (ガラス)

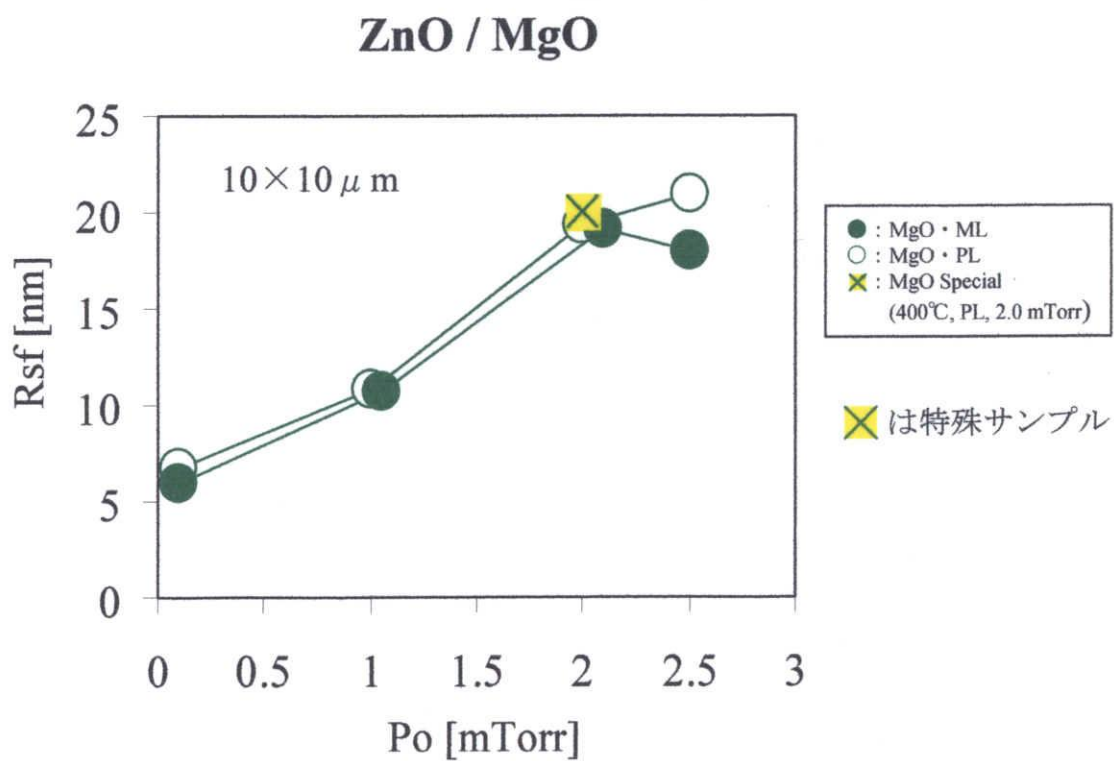


図5-2-24 Rsf vs Po (MgO)

5-2-6 まとめ

5-2の結果をまとめると、LAO上のZnOにおいて、結晶性の面ではPLの方が良い結晶性を示し、PL/2.0mTorrの時に結晶性が良くなった。モザイク性の面では分圧に対してはあまり変化しないが、PLとMLを比べるとPLの方が良いモザイク性が得られた。

サファイア上ZnOにおいて、結晶性の面ではPLの方が良い結晶性を示し、2.0mTorrの時に最も良い結晶性を示している。モザイク性の面では低分圧の方が良くなった。また、PLとMLを比べるとMLの方が良いモザイク性を示しており、LAO上のZnOとは逆の振舞いを示している。

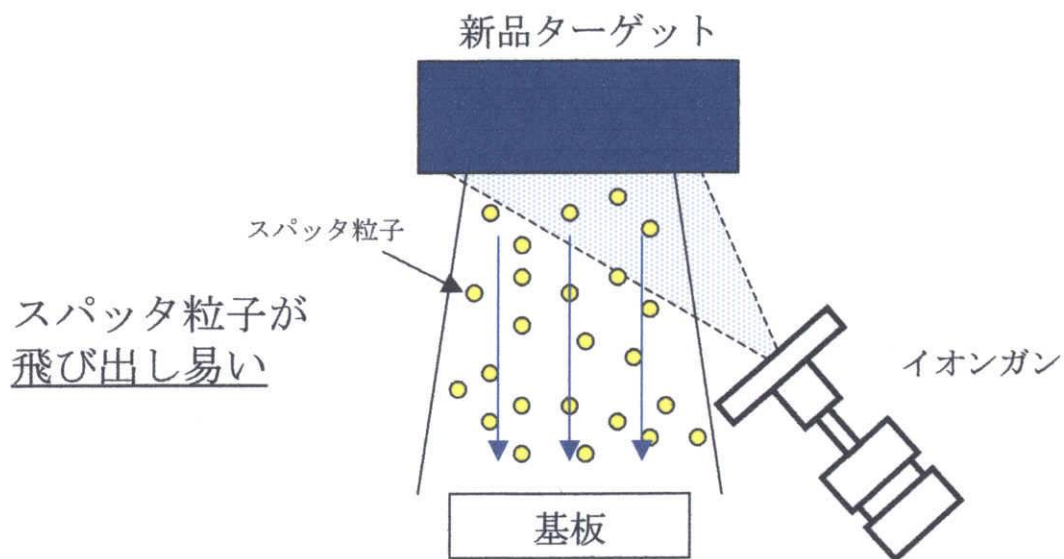
ガラス上のZnOにおいて、結晶性の面では低分圧ではPLの方が良くなり、高分圧では若干MLの方が良くなるといったように分圧によってPLとMLが逆転しているように見える。モザイク性の面ではPLとMLは近い値を示し、PLとMLの差はあまり無いように考えられる。また、若干低分圧の方がモザイク性が良いように見えるが、分圧に対する変化はほぼ横這いの傾向を見せている。

MgO上のZnOにおいて、結晶性の面でPLとMLによる違いはあまり見られない。また、高分圧側で若干結晶性が良くなっているように見える。モザイク性の面においては、PLでは低分圧になるにつれてモザイク性が良くなるが、MLでは逆に低分圧になるにつれて悪くなる傾向を示している。

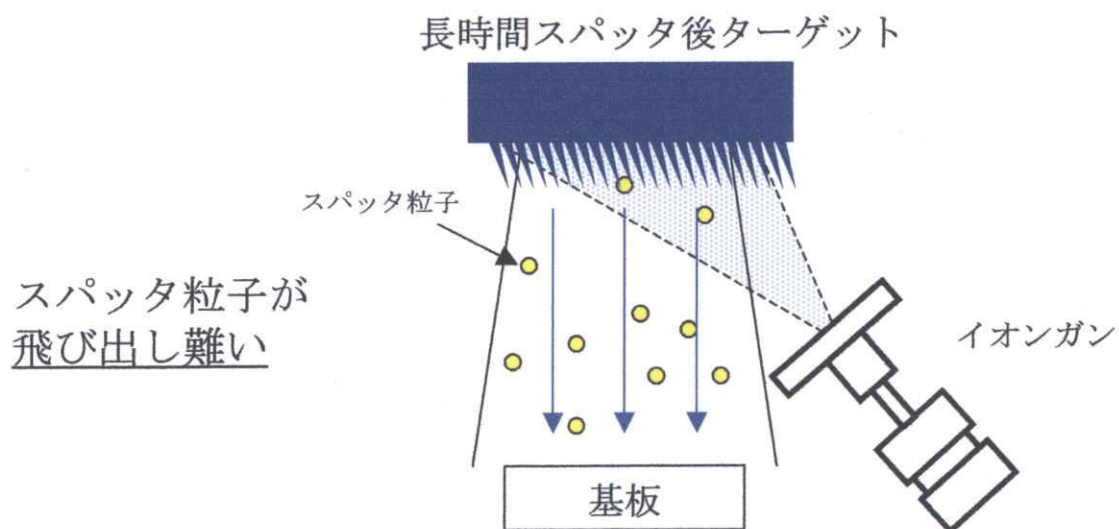
表面粗さは、全ての基板において2.0mTorrの時にRsfが大きくなるという傾向を見せた。

次に、400°C/PL/2.0mTorrの特殊サンプルにおける傾向の違いについて考える。結晶性、モザイク性、表面粗さでは特殊サンプルとその他の場合にそれほど大きな違いは現れなかったが、ピーク強度ではLAOとサファイア上ZnOの場合において非常に大きなピークが得られた。この理由としては、ターゲットの新しさに依存するスパッタ効率が考えられる。図5-2-25に新品ターゲットを使用している場合のスパッタリングの模式図と十分に長時間スパッタした後のターゲットを使用している場合のスパッタリングの模式図を示す。図5-2-25 (a)より、ターゲットが新品の時はその表面が非常にフラットであり、そのためターゲットからスパッタ粒子が飛び出し易い。よってその分たくさんのスパッタ粒子が基板に到達すると考えられる。しかし、長時間スパッタを行うと、図5-2-25 (b)に示すようにターゲット表面が針状になり、それを用いてスパッタを行うとターゲットが新品の時よりスパッタ粒子が飛び出し難くなる。よって新品の時ほどスパッタ粒子が基板に到達せず、スパッタ効率が多少落ちる。よって、新品のターゲットを使用した特殊サンプルではそのスパッタ粒子による成長速度が大きかったために、格子マッチングしているLAOとサファイア上では通常よりも膜厚が厚く堆積し、その結果ピーク強度が大きくなったのではないかと考えられる。

以上の実験と測定で得られた結果を踏まえ、酸化種が PL、酸素分圧が 2.0mTorr の時に全ての基板において良い結晶成長が得られるものと考え、5-3 に示す基板温度依存性では酸化種 PL、酸素分圧 2.0 mTorr に固定して実験を行った。



(a) 新品ターゲット使用時



(b) 長時間スパッタ後ターゲット使用時

図5-2-25 ターゲットの新しさによるスパッタの違い

5-3 ZnO 薄膜成長の基板温度依存性

5-2 節で得られた Po 依存性の結果を考慮して、酸化種 PL、酸素分圧 2.0mTorr と固定して ZnO 薄膜成長の基板温度依存性の実験を行い、薄膜作成温度の低温化を試みた。

5-3-1 X 線回折パターン (θ - 2θ)

図 5-3-1～5-3-4 に各基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線パターンを示す。ここで、5-2 と同様に 400°C/PL/2.0mTorr という特殊サンプルとそれ以外の場合においてその X 線パターンの振舞いに大きな違いは現れていなかったの、特殊サンプルを例として示している。

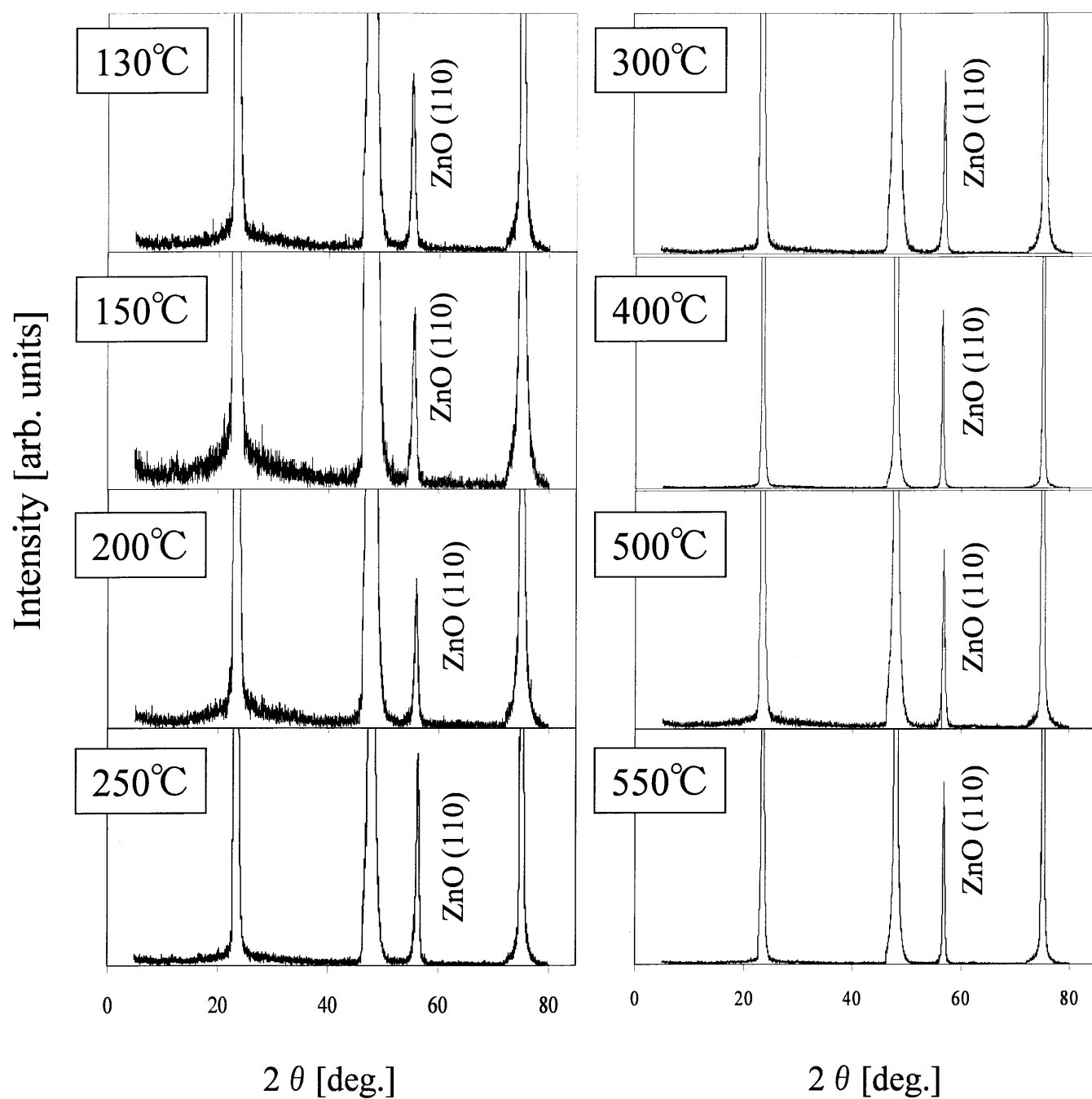
図 5-3-1 に LAO 基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。すべての条件において、シャープな ZnO (110) 単相ピークを持つ X 線回折パターンが得られた。しかし、温度が低温になるにつれてピーク強度は小さくなっていった。

図 5-3-2 にサファイア基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。すべての条件において、シャープな ZnO (002) 単相ピークを持つ X 線回折パターンが得られた。しかし、温度が低温になるにつれてピーク強度は小さくなっていった。また、ZnO (004) ピークがみられることから、サファイア上 ZnO 薄膜は綺麗に c 軸配向成長していることがわかる。ここで、ZnO (004) ピークは ZnO (002) ピークに比べ非常に小さいので、これ以降の評価には ZnO (002) ピークを用いることにした。

図 5-3-3 にガラス基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。高温側では大きな ZnO (002) 単相ピークが現れたが、低温側では非常に小さなピークが現れた。また、*の記号が付いているものはピーク強度が小さく、その数値データの信頼性が小さいものとする。

図 5-3-4 に MgO 基板上に成長した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。150°C、200°C、400°C では大きな ZnO (002) 単相ピークが現れたが、130°C、250°C、300°C では非常に小さなピークが現れた。ガラスと同様に、*の記号が付いているものはピーク強度が小さく、その数値データの信頼性が小さいものとする。ガラスと同様に、また、500°C と 550°C という高温では ZnO ピークは現れなかった。

ZnO / LAO

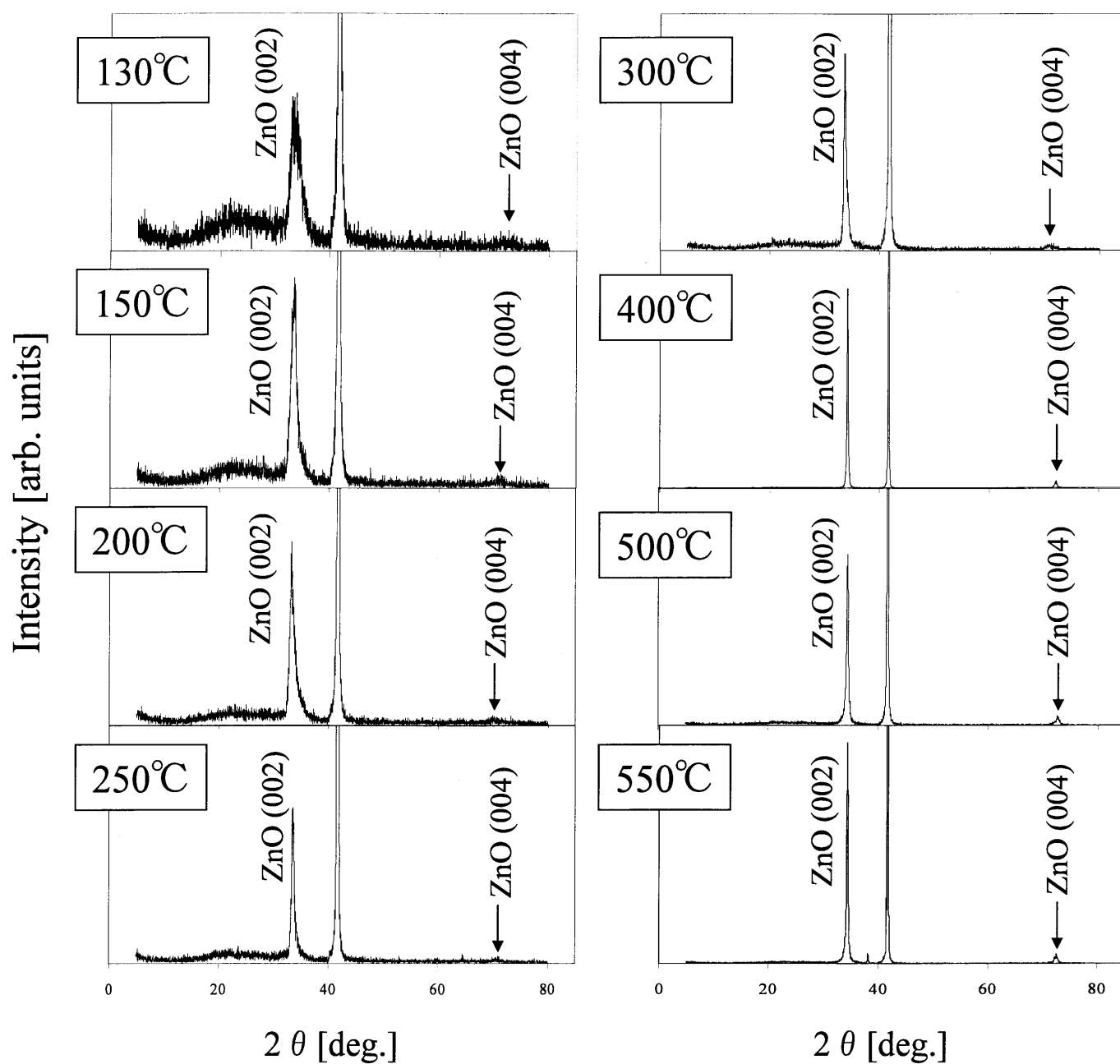


$P_o = 2.0$ mTorr

PL

図5-3-1 X線回折パターン (LAO)

ZnO / サファイア

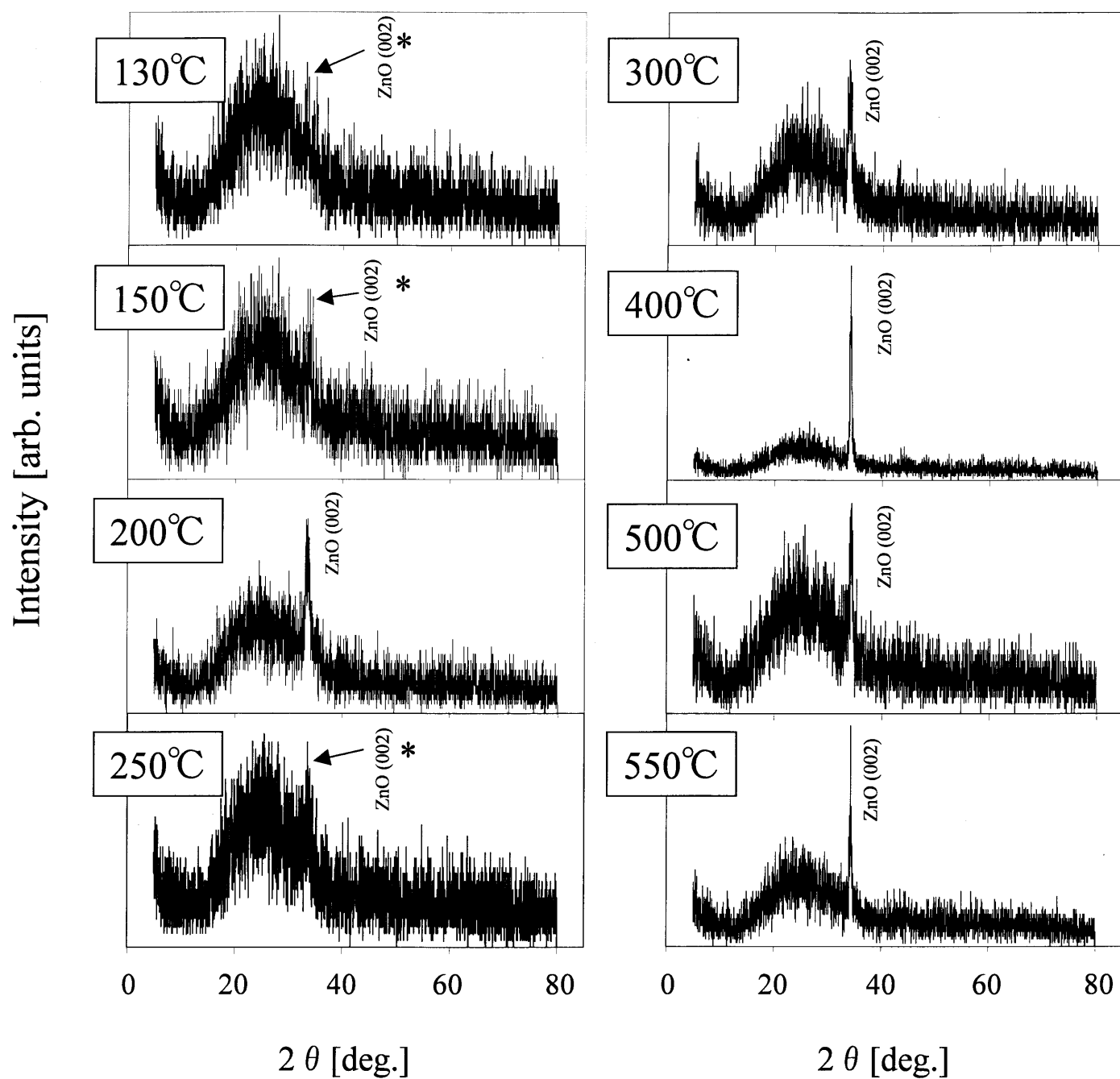


Po=2.0 mTorr

PL

図5-3-2 X線回折パターン (サファイア)

ZnO / ガラス



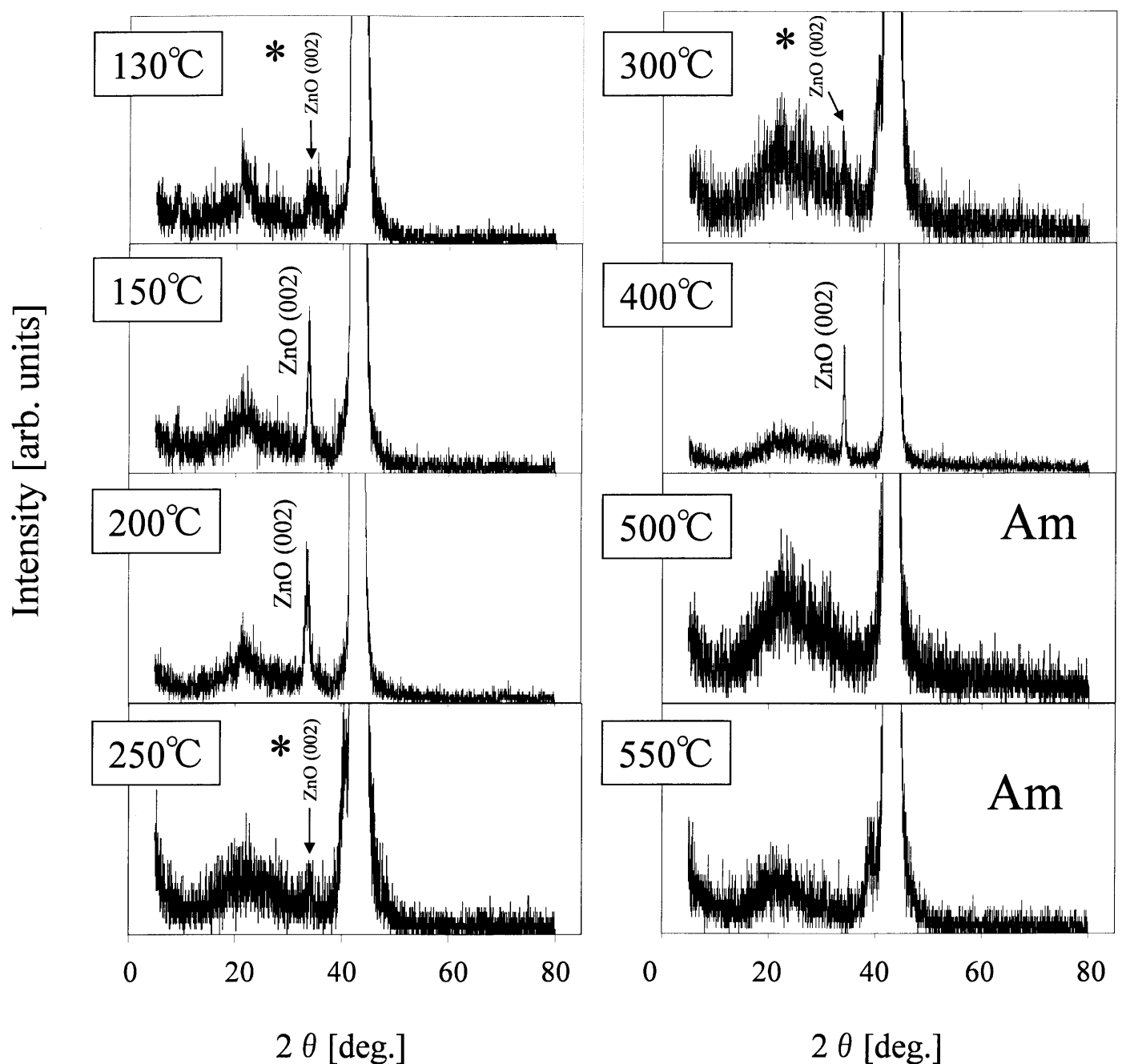
“*”は信頼性の低いもの

$P_o = 2.0$ mTorr

PL

図5-3-3 X線回折パターン (ガラス)

ZnO / MgO



Po=2.0 mTorr
PL

“*”は信頼性の低いもの

“Am”はZnO (002) ピークが現れなかった

図5-3-4 X線回折パターン (MgO)

5-3-2 結晶性の評価

図 5-3-5 (a) に θ - 2θ スキャンによって得られた LAO 基板上に成長した ZnO 薄膜の ZnO (110) ピークの半値幅 $\Delta\theta$ を基板温度 T_s に対してプロットしたものを示す。また、図 5-3-5 (b) に基板 LAO (002) ピーク強度を 1 として ZnO (110) ピーク強度を規格化したものを基板温度 T_s に対してプロットしたものを示す。図 5-3-5 (a) より、基本的に高温になるにつれて (400℃に近づくにつれて) 結晶性は良くなるが、130℃では結晶性が改善され、550℃では悪くなるという傾向が見られた。また、LAO 基板上 ZnO 薄膜では 400℃/PL/2.0mTorr という条件の特殊サンプルで最も良い結晶性 $\Delta\theta = 0.08^\circ$ が得られた。図 5-3-5 (b) より、高温になるにつれてピーク強度が増加する傾向が見られた。

図 5-3-6 (a) に θ - 2θ スキャンによって得られたサファイア基板上に成長した ZnO 薄膜の ZnO (002) ピークの半値幅 $\Delta\theta$ を基板温度 T_s に対してプロットしたものを示す。また、図 5-3-6 (b) に基板サファイア (006) ピーク強度を 1 として ZnO (002) ピーク強度を規格化したものを基板温度 T_s に対してプロットしたものを示す。図 5-3-6 (a) より、サファイア基板上 ZnO 薄膜では 400℃の時に、最も良い結晶性 $\Delta\theta = 0.08^\circ$ が得られた。また、全体的に高温になるにつれて結晶性は良くなるが、LAO 上の ZnO の時ほどその値の変化は少なくなった。図 5-3-6 (b) より、LAO 上の ZnO と同様に、高温になるにつれてピーク強度が増加する傾向が見られた。

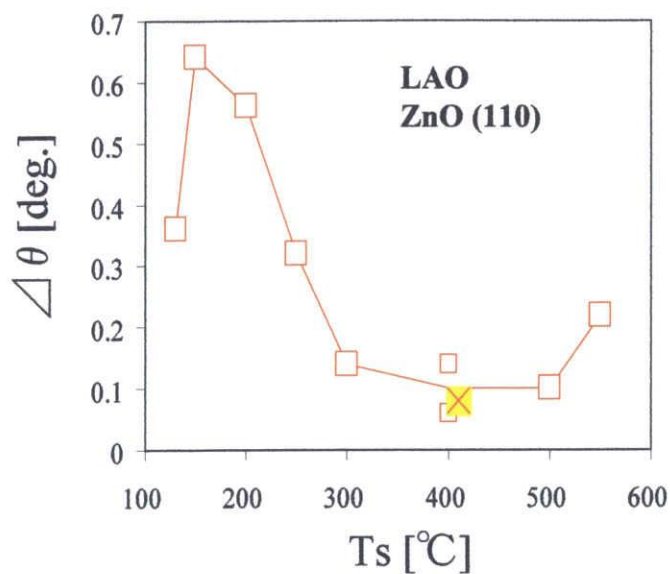
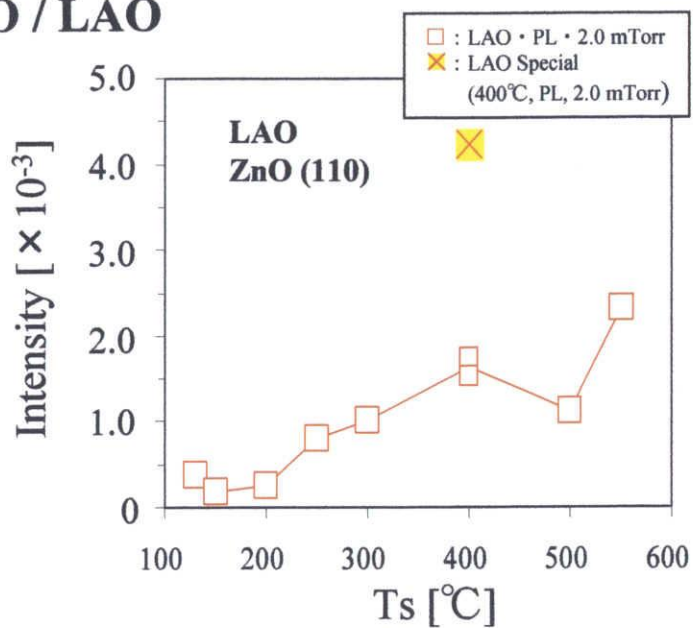
図 5-3-7 (a) に θ - 2θ スキャンによって得られたガラス基板上に成長した ZnO 薄膜の ZnO (002) ピークの半値幅 $\Delta\theta$ を基板温度 T_s に対してプロットしたものを示す。ここで、*の記号が付いているものはピーク強度が小さく、そのデータの信頼性が小さいものとする。また、ガラス基板には基板ピークが存在しないため、図 5-3-7 (b) に ZnO (002) ピーク強度を基板温度 T_s に対してプロットしたものを示す。図 5-3-7 (a) より、ガラス基板上 ZnO 薄膜では 400℃/PL/2.0mTorr という条件の特殊サンプルで最も良い結晶性 $\Delta\theta = 0.10^\circ$ が得られた。また、高温になるにつれて結晶性は良くなる傾向が見られた。しかし、300℃～550℃の結晶性はあまり変化せず、ほぼ横這いの振舞いを見せた。図 5-3-7 (b) より、他の基板と同様に、高温になるにつれてピーク強度が増加する傾向が見られた。

図 5-3-8 (a) に θ - 2θ スキャンによって得られた MgO 基板上に成長した ZnO 薄膜の ZnO (002) ピークの半値幅 $\Delta\theta$ を基板温度 T_s に対してプロットしたものを示す。ここで、*の記号が付いているものはピーク強度が小さく、そのデータの信頼性が小さいものとする。また、図 5-3-8 (b) に基板 MgO (002) ピーク強度を 1 として ZnO (002) ピーク強度を規格化したものを基板温度 T_s に対してプロットしたものを示す。図 5-3-8 (a) より、結晶性は高温になるにつれて良くなる傾向が見られた。図 5-3-7 (b) より、信頼性の小さいものを除いて考えると、他の基板とは逆にピーク強度は高温になるにつれて小さくなるような傾向が見られる。

全ての基板において、基本的には高温になるにつれて結晶性が良くなる傾向が見られた。これは、高温になることにより、ZnO 結晶成長エネルギーに必要なトータルエネルギー（励起エネルギー・熱エネルギー・運動エネルギー）のうち、熱エネルギーが増加し、ZnO がよく結晶成長したために結晶性が良くなったと考えられる。また、それによりピーク強度（膜厚）も温度上昇に伴い増加したものと考えられる。

次に、基板の違いによる結晶性の比較を考える。LAO とサファイア上の ZnO の結晶性に比べ、ガラスと MgO 上の ZnO の結晶性は悪いように見える。これは 5-2 で述べたものと同様に、格子マッチングが原因であると考えられる。また、LAO 上の ZnO とサファイア上の ZnO では 400℃付近で結晶性が良くなるという似た振舞いを示している。

ZnO / LAO

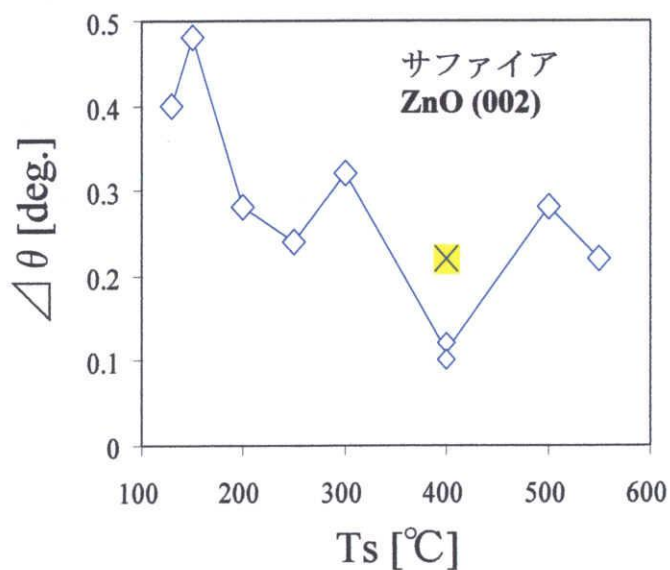
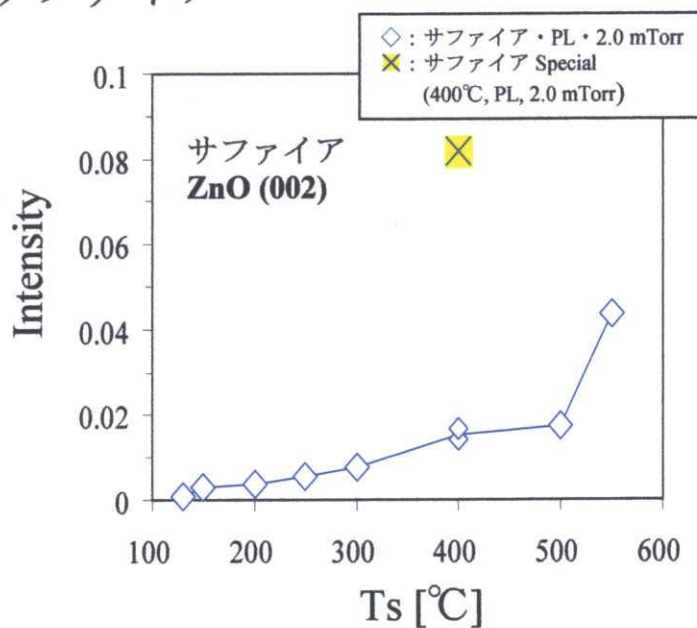
(a) $\Delta\theta$ vs Ts

(b) ZnO(110) ピーク強度 vs Ts

✕ は特殊サンプル

図5-3-5 結晶性の評価 (LAO)

ZnO / サファイア

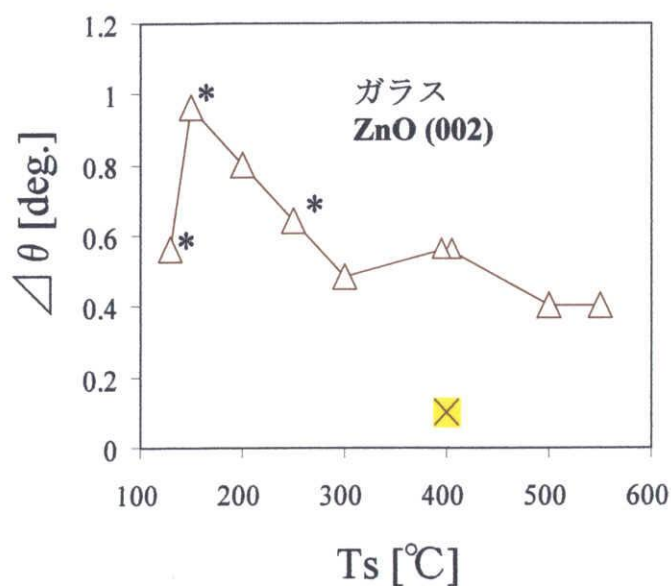
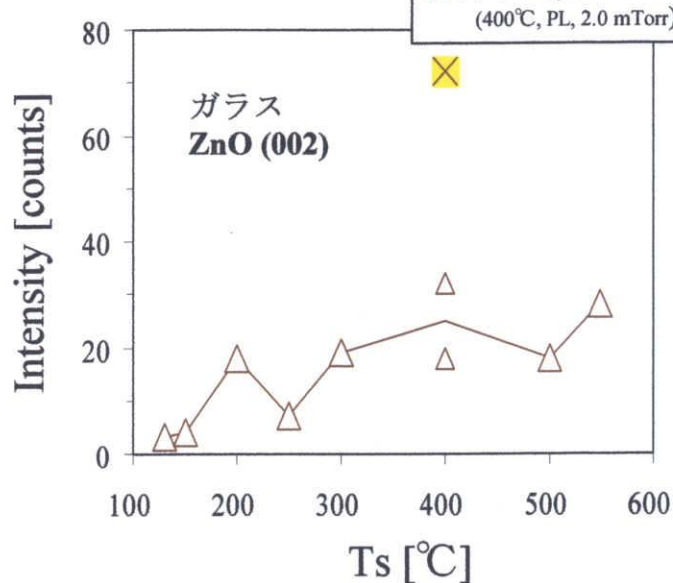
(a) $\Delta\theta$ vs Ts

(b) ZnO(002) ピーク強度 vs Ts

✕ は特殊サンプル

図5-3-6 結晶性の評価 (サファイア)

ZnO / ガラス

(a) $\Delta\theta$ vs Ts

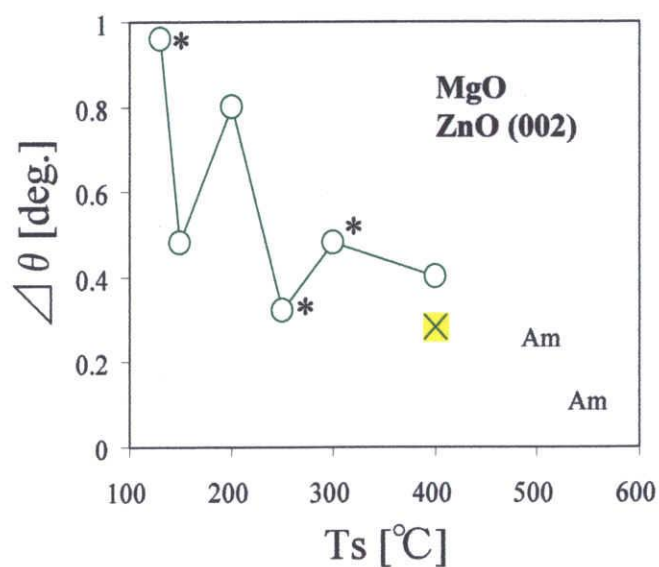
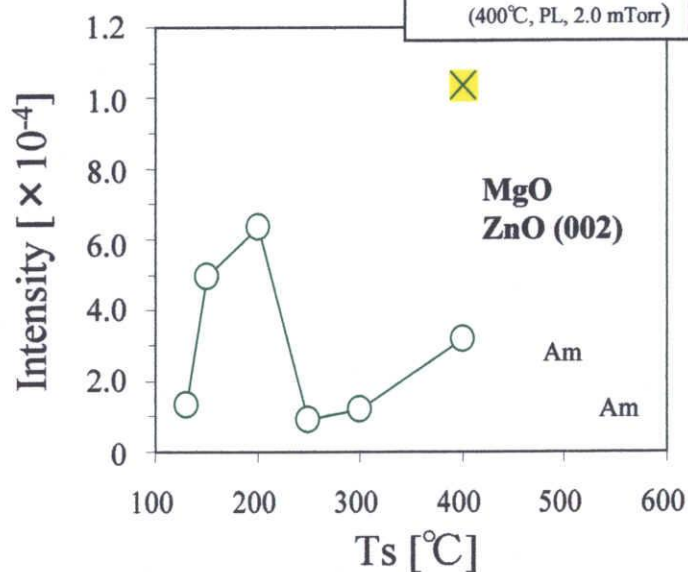
(b) ZnO(002) ピーク強度 vs Ts

✕ は特殊サンプル

“*”は信頼性の小さいもの

図5-3-7 結晶性の評価 (ガラス)

ZnO / MgO

(a) $\Delta\theta$ vs Ts

(b) ZnO(002) ピーク強度 vs Ts

✕ は特殊サンプル

“*”は信頼性の低い小さいもの

“Am”はZnO (002) ピークが現れなかった

図5-3-8 結晶性の評価 (MgO)

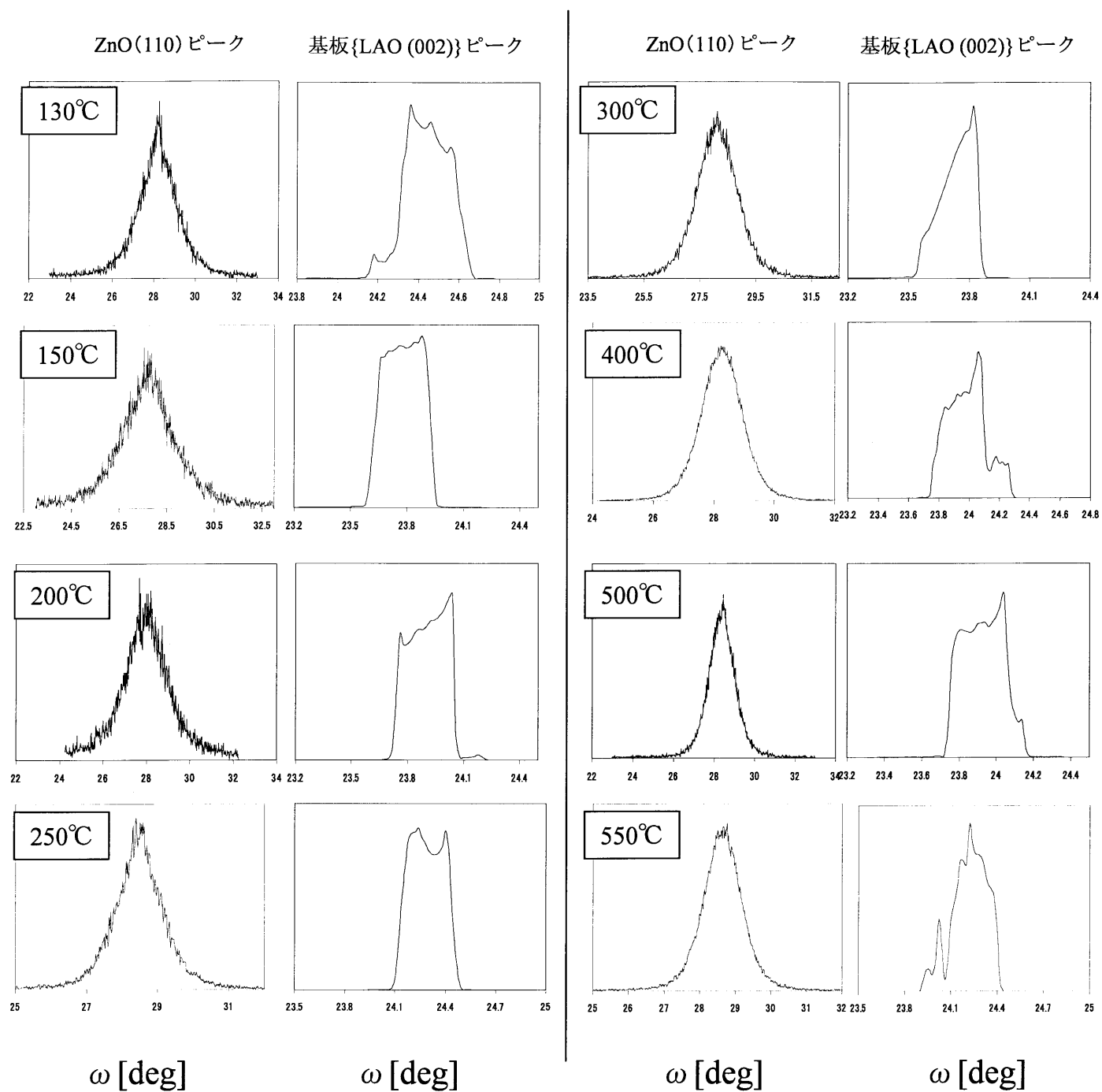
5-3-3 ロッキングカーブ

θ - 2θ 測定によって各基板ごとに得られた薄膜ピーク {ZnO (002) ピーク、ZnO (110) ピーク} および各種基板ピーク {LAO (002)、サファイア (006)、MgO (002)} に合わせて ω スキャン測定を行った。図 5-3-9 に LAO 基板上的 ZnO (110) ピークと基板ピークのロッキングカーブを、図 5-3-10 にサファイア基板上的 ZnO (002) ピークと基板ピークのロッキングカーブを、ガラス基板には基板ピークが存在しないため、図 5-3-11 にガラス基板上的 ZnO (002) ピークのロッキングカーブを、図 5-3-12 に MgO 基板上的 ZnO (002) ピークと基板ピークのロッキングカーブをそれぞれ示す。

LAO 上の ZnO (110) ピークは全ての温度において綺麗なロッキングカーブが得られた。サファイア上の ZnO (002) ピークも全ての温度において綺麗なロッキングカーブが得られたが、低温になるにつれてロッキングカーブはブロードになった。ガラスと MgO 上の ZnO (002) ピークは非常にブロードなロッキングカーブが得られた。また、ピーク強度の小さいものにいたってはロッキングカーブを測定することはできなかった。

基板のロッキングカーブは LAO、サファイア、MgO それぞれ綺麗なロッキングカーブが得られた。

ZnO / LAO

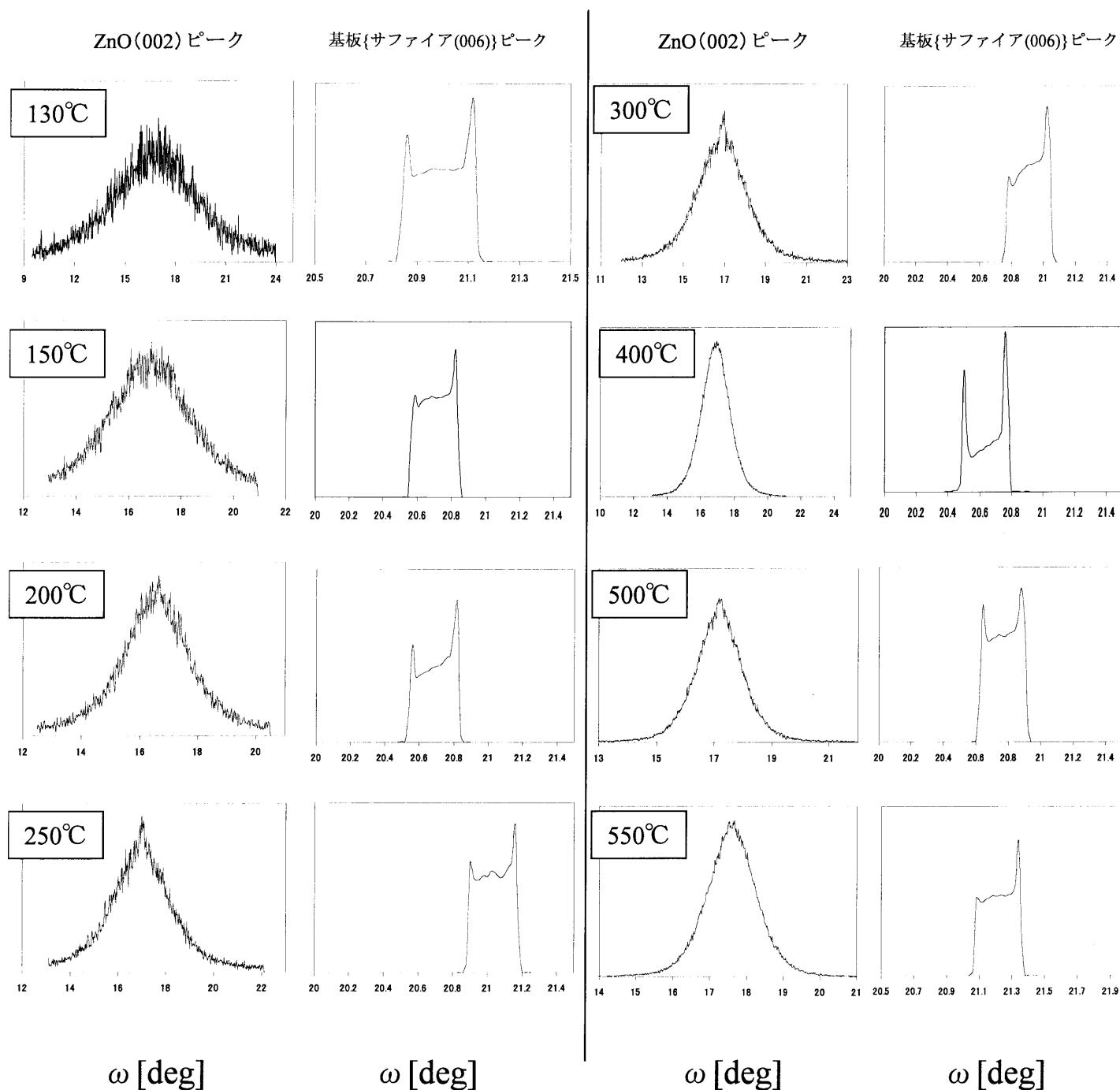


Po=2.0 mTorr

PL

図5-3-9 ロッキングカーブ (LAO)

ZnO / サファイア



Po=2.0 mTorr
PL

図5-3-10 ロッキングカーブ (サファイア)

ZnO / ガラス

ZnO(002) ピーク

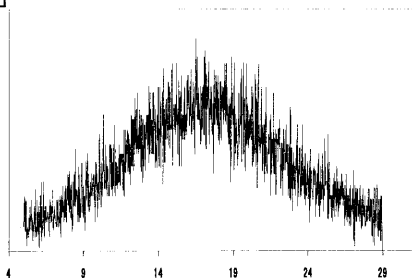
130°C

<ピークが小さいため測定不可>

150°C

<ピークが小さいため測定不可>

200°C



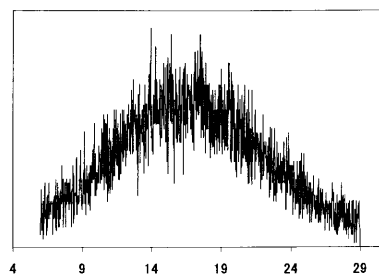
250°C

<ピークが小さいため測定不可>

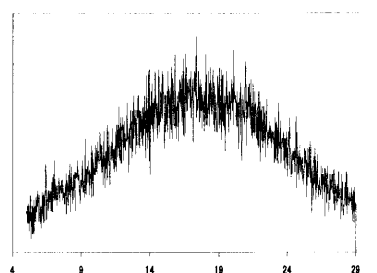
ω [deg]

ZnO(002) ピーク

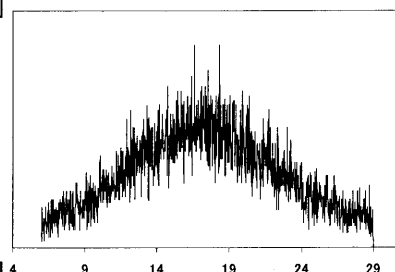
300°C



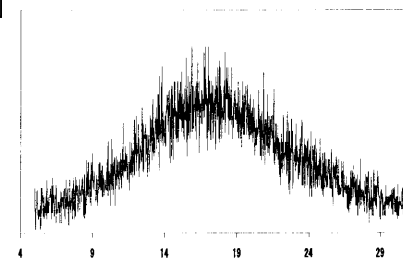
400°C



500°C



550°C

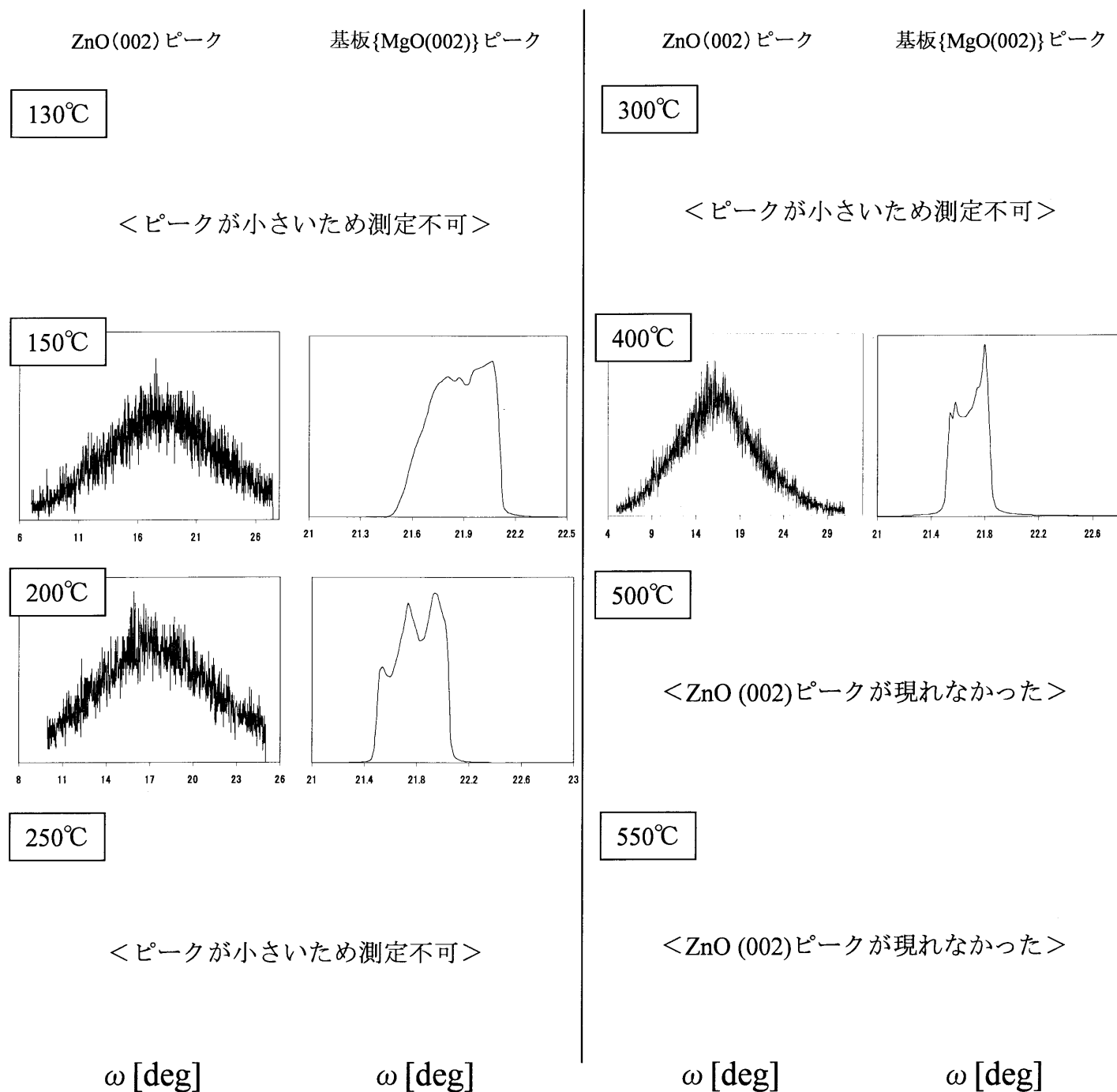


ω [deg]

Po=2.0 mTorr
PL

図5-3-11 ロッキングカーブ (ガラス)

ZnO / MgO



Po=2.0 mTorr
PL

図5-3-12 ロッキングカーブ (MgO)

5-3-4 モザイク性の評価

図 5-3-13 (a) に ω スキャンによって得られた LAO 基板上の ZnO (110) ピーク半値幅 $\Delta\omega$ を T_s に対してプロットしたものを示す。図 5-3-13 (a) より、低温で多少モザイク性は悪くなるが、ほぼ変化しない傾向が見られる。次に、図 5-3-13 (b) に ω スキャンによって得られた LAO 基板ピークの $\Delta\omega$ を T_s に対してプロットしたものを示す。基板ピークは T_s に依存するわけではなく、薄膜作成に使用した基板ひとつひとつのモザイク性が違っていることを示している。よって、基板のモザイク性が薄膜に影響を与えている可能性が考えられるので、図 5-3-13 (c) に ZnO (110) ピークの $\Delta\omega$ から基板ピークの $\Delta\omega$ を引いたものを T_s に対してプロットしたものを示し、それを基板からの影響を排除したモザイク性として考える。これ以降のサファイア基板、MgO 基板でも同様にして考える。図 5-3-13 (c) より、基板のモザイク性をひいても、図 5-3-13 (a) とその振舞いはほとんど変化しなかった。また、550°C の時に一番良いモザイク性 $\Delta\omega = 1.191^\circ$ を示している。次に、結晶性とモザイク性を比較すると、結晶性 (図 5-3-5) は温度に大きく依存するが、モザイク性はほぼ一定の値を示している。これより、LAO 基板上では格子マッチングと結晶成長の配向によって ZnO の (110) 面にゆらぎがなく、ほぼ同じ方向に向いて結晶成長しているのではないかと考えられる。

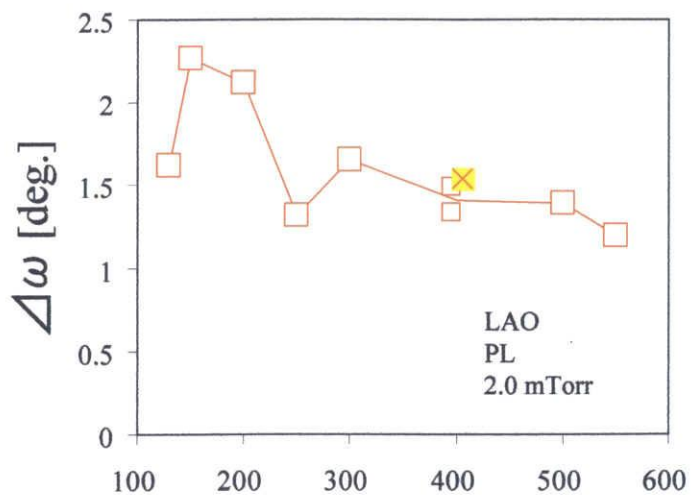
図 5-3-14 (a) に ω スキャンによって得られたサファイア基板上の ZnO (002) ピーク半値幅 $\Delta\omega$ を T_s に対してプロットしたものを示す。図 5-3-14 (a) より、基本的には高温になるにつれてモザイク性が良くなる傾向を示した。しかし、400°C の時に少しモザイク性は悪くなった。次に、図 5-3-14 (b) に ω スキャンによって得られたサファイア基板ピークの $\Delta\omega$ を T_s に対してプロットしたものを、図 5-3-14 (c) に ZnO (002) ピークの $\Delta\omega$ から基板ピークの $\Delta\omega$ を引いたものを T_s に対してプロットしたものを示す。図 5-3-14 (c) より、基板のモザイク性をひいても、図 5-3-14 (a) とその振舞いはほとんど変化しなかった。また、550°C の時に一番良いモザイク性 $\Delta\omega = 1.465^\circ$ を示している。次に、結晶性 (図 5-3-6) とモザイク性を比較すると、高温になるにつれて良くなるという振舞いは似ている。しかし、400°C の時は、結晶性は良くなるが、モザイク性は少し悪くなるという逆相関が見られる。これは、粒内結晶性が良くなることで、そのひずみエネルギーを粒間に吐き出しているため、粒間結晶性 (モザイク性) が悪くなるためではないかと考えられる。

図 5-3-15 に ω スキャンによって得られたガラス基板上の ZnO (002) ピーク半値幅 $\Delta\omega$ を T_s に対してプロットしたものを示す。尚、ロッキングカーブが得られなかった条件については ∇ のプロットで示した。図 5-3-15 より、ガラス上 ZnO では高温になるにつれてモザイク性が悪くなる傾向が見られた。次に、結晶性 (図 5-3-7) とモザイク性を比較すると、結晶性は高温になるにつれて良くなることから、結晶性とモザイク性は逆相関であるように見える。

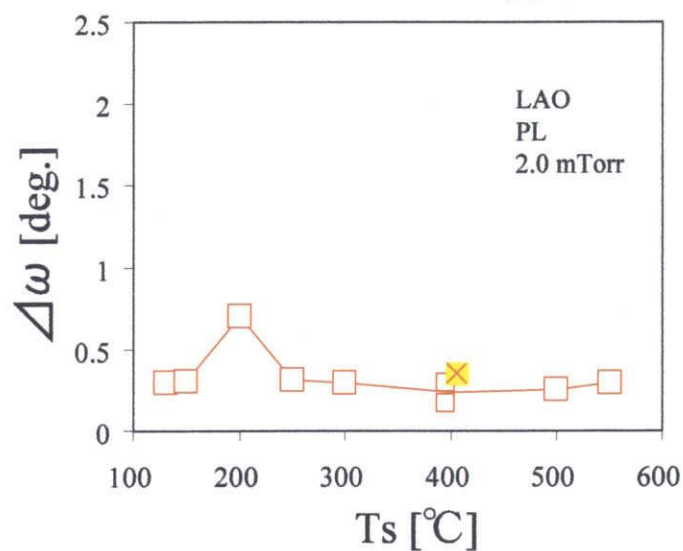
図 5-2-16 (a) に ω スキャンによって得られた MgO 基板上の ZnO (002) ピーク半値幅 $\Delta\omega$ を T_s に対してプロットしたものを示す。尚、ロックングカーブが得られなかった条件については ∇ のプロットで示した。図 5-3-16 (a) より、プロット数が少ないので確かなことは言及できないが、高温になるにつれてモザイク性は良くなるように見える。次に、図 5-3-16 (b) に ω スキャンによって得られた MgO 基板ピークの $\Delta\omega$ を T_s に対してプロットしたものを、図 5-3-16 (c) に ZnO (002) ピークの $\Delta\omega$ から基板ピークの $\Delta\omega$ を引いたものを T_s に対してプロットしたものを示す。図 5-3-16 (c) より、基板のモザイク性をひいても、図 5-3-16 (a) とその振舞いはほとんど変化しなかった。次に、結晶性 (図 5-3-8) とモザイク性を比較すると、高温になるにつれて良くなるという似た振舞いが見られる。

次にモザイク性の基板種による違いを考える。LAO 基板とサファイア基板上 ZnO 薄膜のモザイク性に比べ、ガラスと MgO 基板上 ZnO 薄膜のモザイク性は非常に悪くなっている。これは 5-2-4 で述べた理由と同じで、格子マッチングが原因であると考えられる。

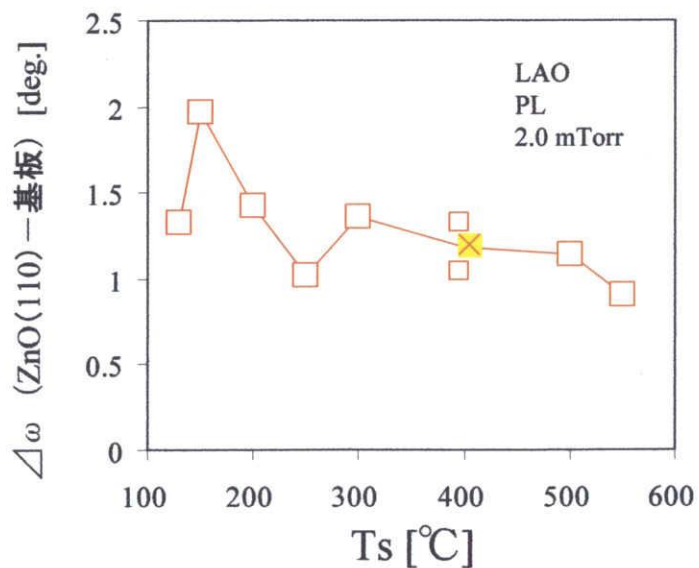
また、一番良いモザイク性が得られた薄膜は 550°C の LAO 基板上のもので、 $\Delta\omega = 1.191^\circ$ であった。



(a) $\Delta\omega$ vs T_s



(b) $\Delta\omega$ (基板LAO(002)) vs T_s



(c) $\Delta\omega$ (ZnO(110)-基板LAO(002)) vs T_s

図5-3-13 モザイク性の評価 (LAO)

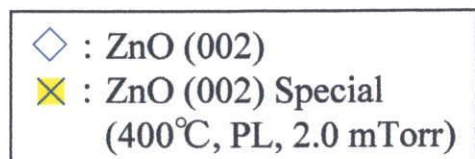
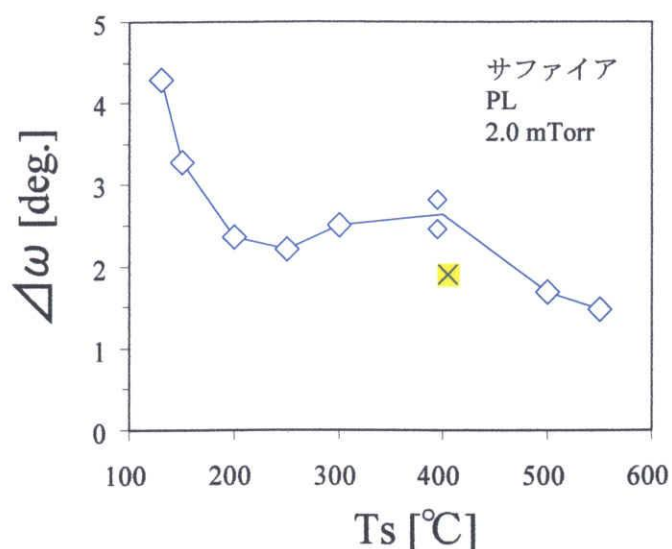
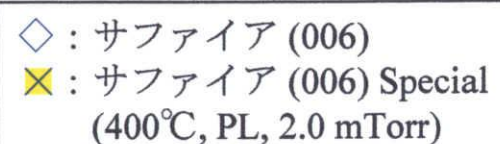
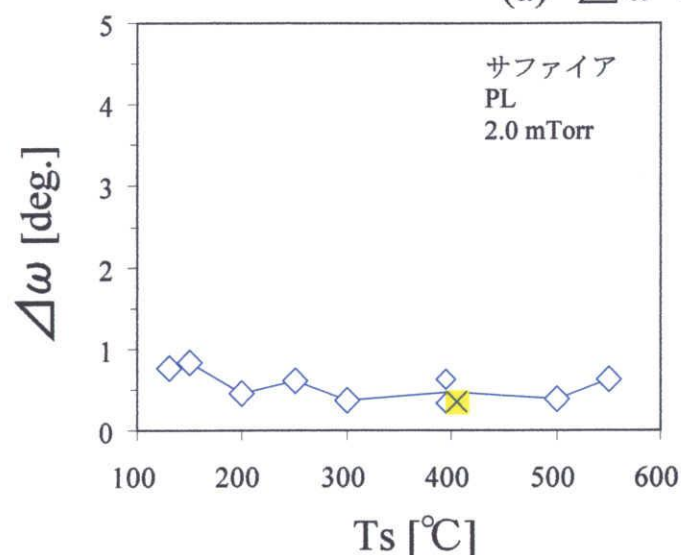
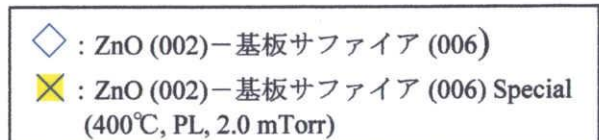
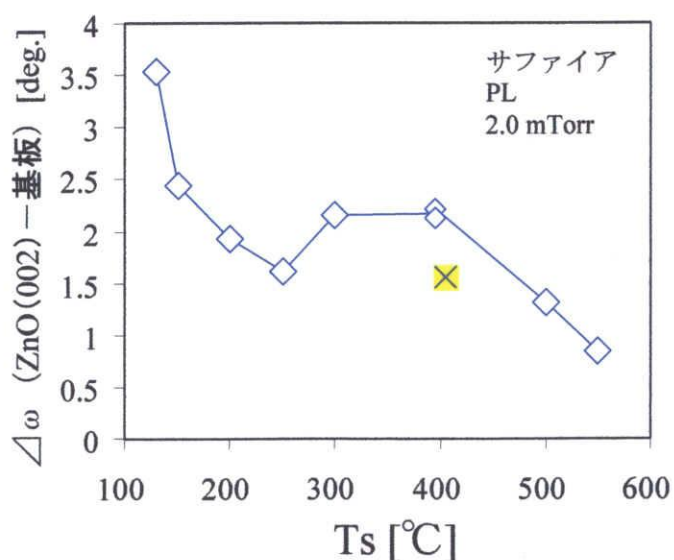
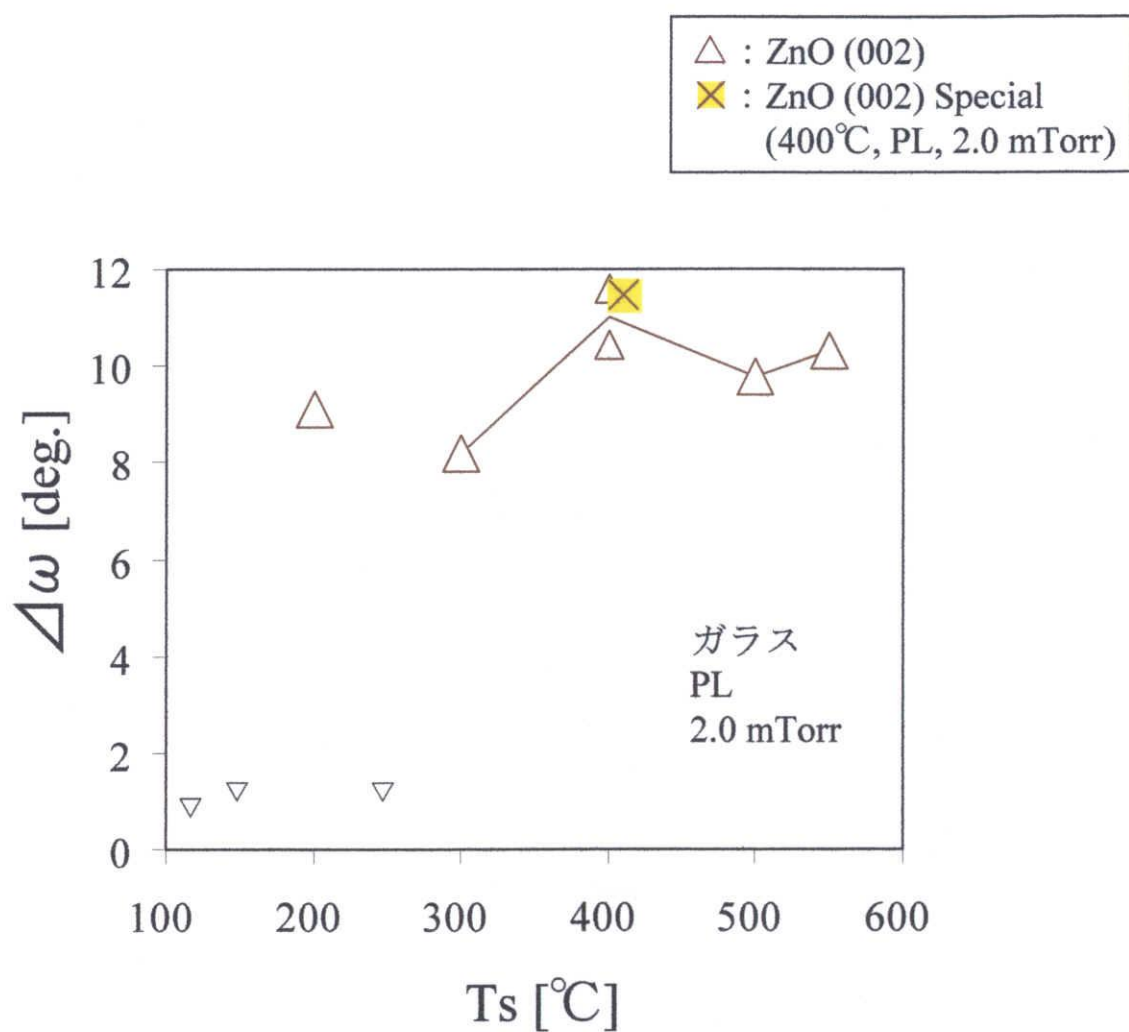
(a) $\Delta\omega$ vs T_s (b) $\Delta\omega$ (基板サファイア(006)) vs T_s (c) $\Delta\omega$ (ZnO(002) - 基板サファイア(006)) vs T_s

図5-3-14 モザイク性の評価 (サファイア)



“▽”はロッキングカーブが得られなかったもの

△ω vs Ts

図5-3-15 モザイク性の評価（ガラス）

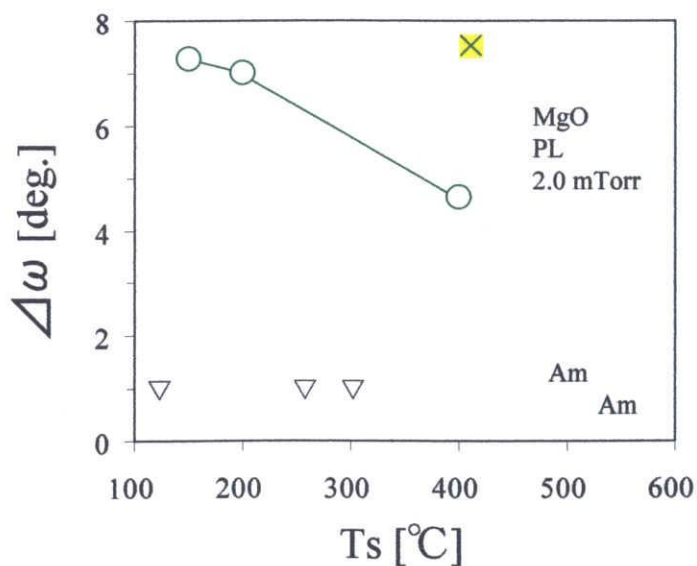
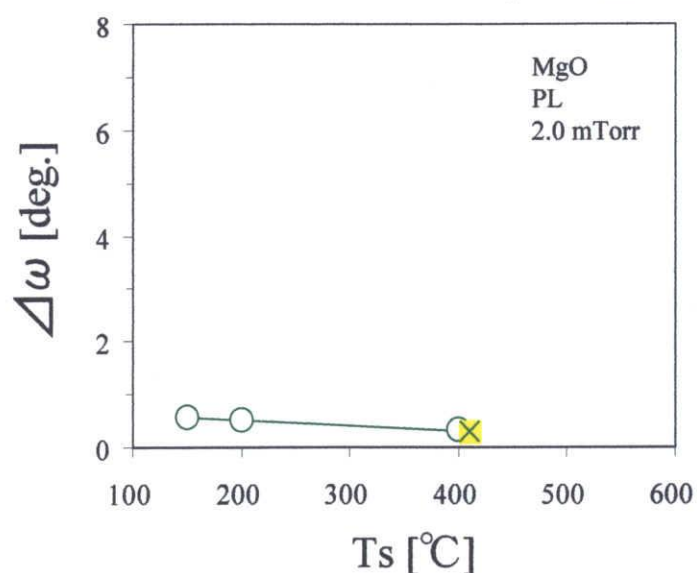
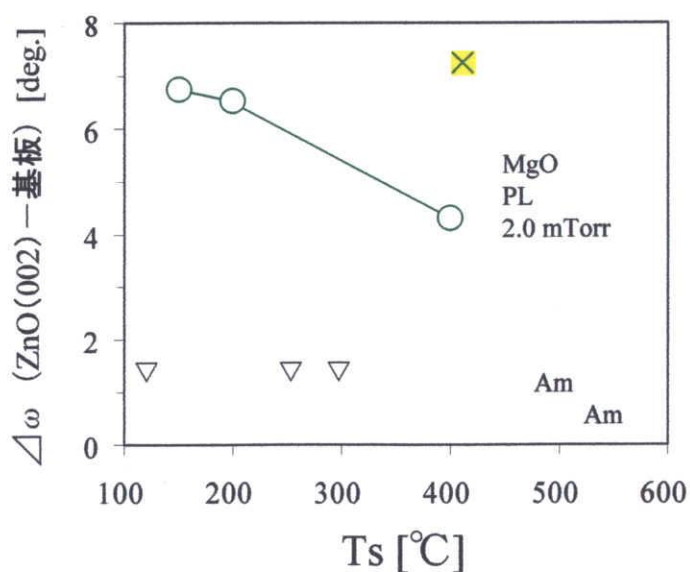
(a) $\Delta\omega$ vs T_s (b) $\Delta\omega$ (基板MgO(002)) vs T_s (c) $\Delta\omega$ (ZnO(002) - 基板MgO(002)) vs T_s

図5-3-16 モザイク性の評価 (MgO)

○ : ZnO (002)
 × : ZnO (002) Special
 (400°C, PL, 2.0 mTorr)

○ : MgO (002)
 × : MgO (002) Special
 (400°C, PL, 2.0 mTorr)

○ : ZnO (002) - 基板MgO (002)
 × : ZnO (002) - 基板MgO (002) Special
 (400°C, PL, 2.0 mTorr)

“Am”はZnO (002) ピークが現れなかった

“▽”はロックングカーブが得られなかったもの

5-3-5 表面モフォロジーと表面粗さ

図 5-3-17 に LAO 基板上に作成した ZnO 薄膜の $10 \times 10 \mu\text{m}$ の AFM 像を示す。また、 400°C /PL/2.0mTorr という条件の特殊サンプルとそれ以外の場合においてそれほど AFM 像の違いが見られなかったので、図には特殊サンプルを例として載せる。以下のサファイア基板の場合も同様に示す。図 5-3-17 より、 250°C 、 300°C 、 400°C では多数の粒が確認できた。画像では見辛いですが、 500°C 、 550°C でも多数の粒が確認できた。また、 $130^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ では粒が少なく平滑な AFM 像であるように見える。これは、図 5-3-5 (b) のピーク強度と共に考えると、あまり結晶成長していないため粒がほとんど見られないのではないかと考えられる。

図 5-3-18 にサファイア基板上に作成した ZnO 薄膜の $10 \times 10 \mu\text{m}$ の AFM 像を示す。AFM 像に所々見られる線は測定ノイズである。図 5-3-18 より、 300°C 、 400°C 、 500°C では多数の粒が確認できた。画像では見辛いですが、 250°C 、 550°C でも多数の粒が確認できた。また、 $130^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ では粒が少なく平滑な AFM 像であるように見える。これは、図 5-3-6 (b) のピーク強度と共に考えると、あまり結晶成長していないため粒がほとんど見られないのではないかと考えられる。

次に、表面粗さの値 (R_{sf}) について示す。図 5-3-19 に LAO 上 ZnO の R_{sf} を T_{s} に対してプロットしたものを示す。図 5-3-19 より、 400°C で一番 R_{sf} が大きくなるという振舞いを示した。また、図 5-3-5 の結晶性と比較してみると、結晶性は 400°C で一番良くなるが、表面粗さは逆に一番悪くなるという結果を示した。

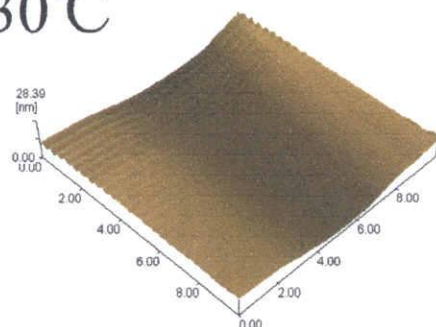
図 5-3-20 にサファイア上 ZnO の R_{sf} を T_{s} に対してプロットしたものを示す。図 5-3-20 より、 400°C で一番 R_{sf} が大きくなるという振舞いを示した。また、図 5-3-6 の結晶性と比較してみると、結晶性と表面粗さは逆相関であるように見える。

400°C で結晶性は良くなるが表面粗さは悪くなる理由としては、 400°C という条件では薄膜がよく結晶成長しているため、結晶粒が大きくなり、そのために表面粗さが大きくなるのではないかと考えられる。

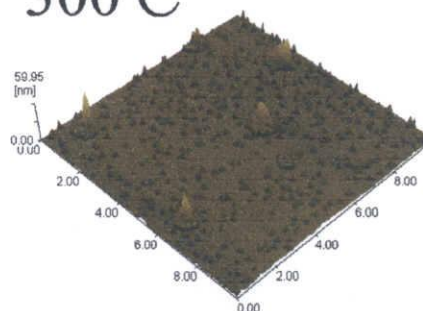
今回、ガラス基板上の ZnO と MgO 基板上の ZnO の AFM 像はまだ測定していないために掲載を見送った。

ZnO / LAO

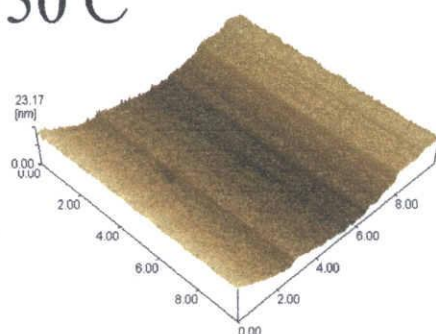
130°C



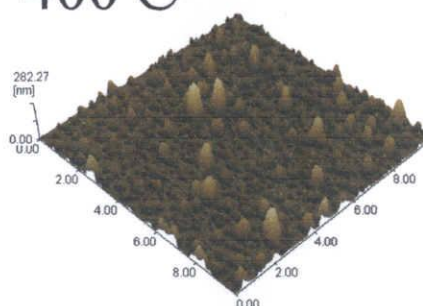
300°C



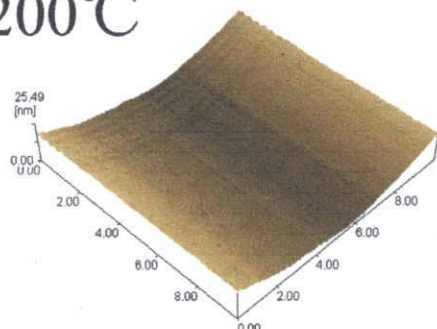
150°C



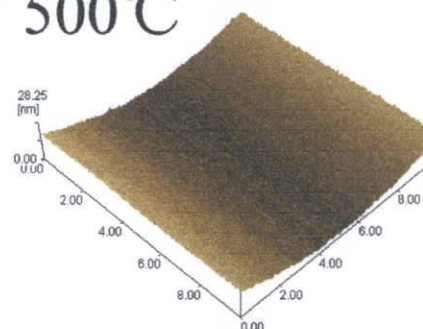
400°C



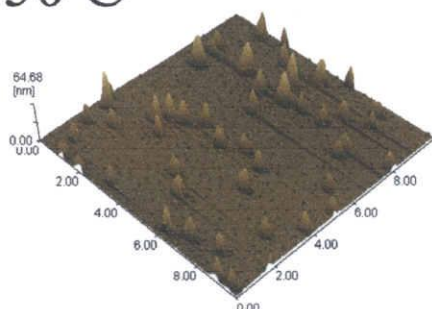
200°C



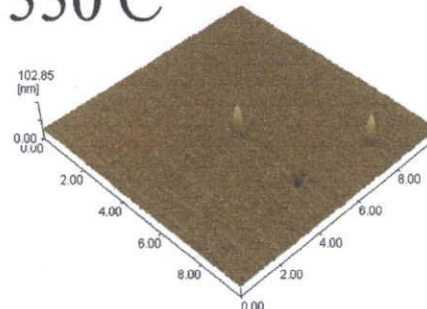
500°C



250°C



550°C

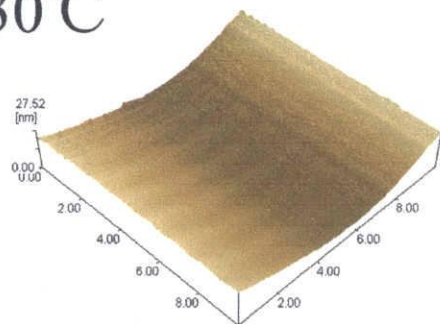


PL
2.0 mTorr

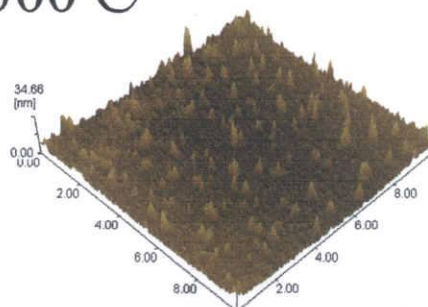
図5-3-17 AFM像 (LAO $10 \times 10 \mu\text{m}$)

ZnO / サファイア

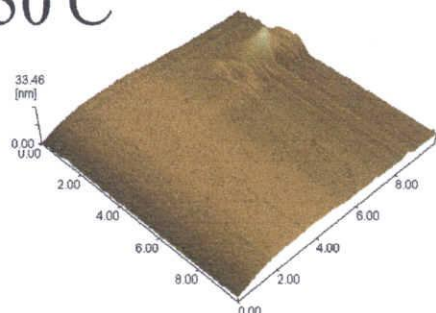
130°C



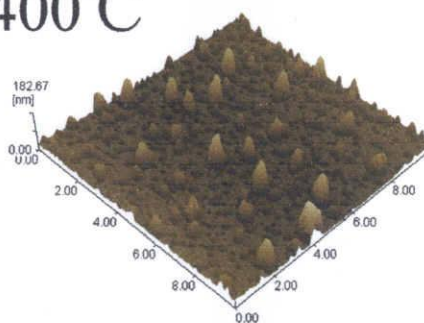
300°C



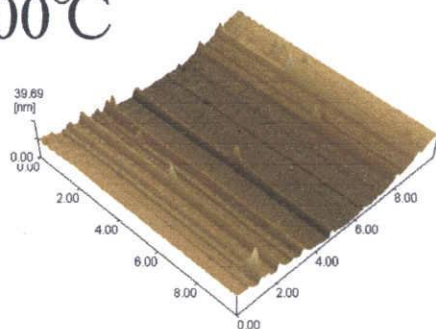
150°C



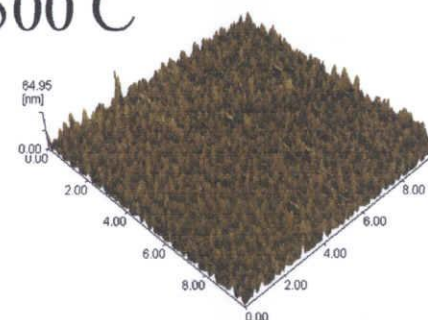
400°C



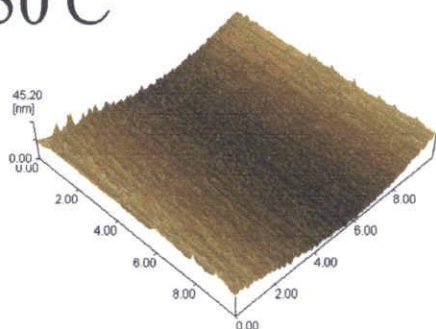
200°C



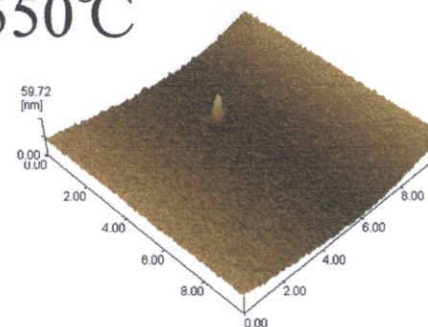
500°C



250°C



550°C



PL
2.0 mTorr

図5-3-18 AFM像 (サファイア 10×10 μm)

三重大学大学院 工学研究科

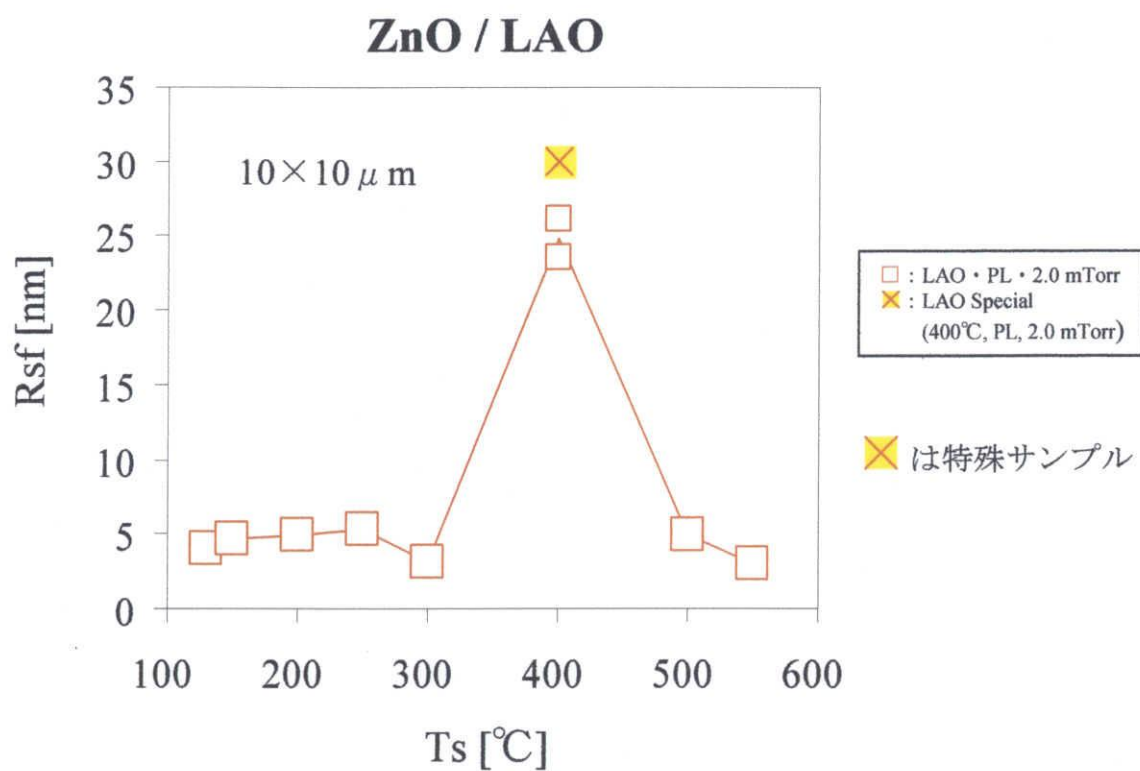


図5-3-19 Rsf vs Ts (LAO)

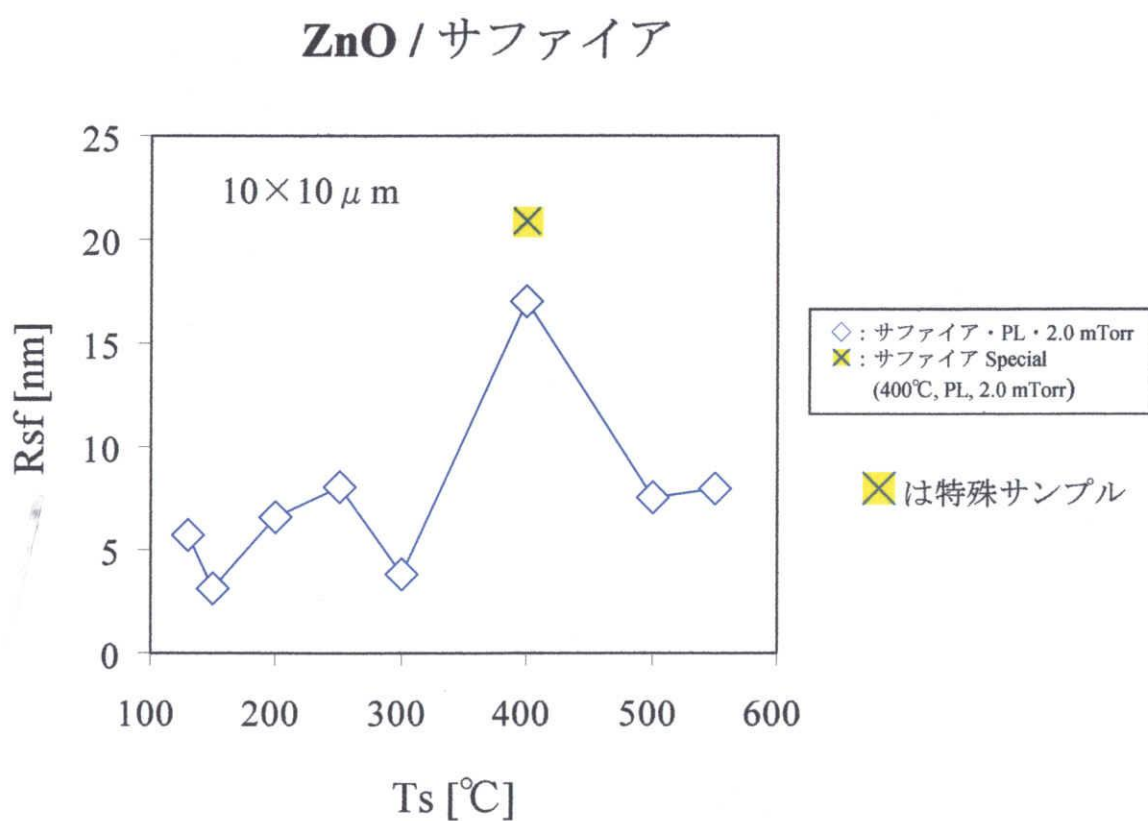


図5-3-20 Rsf vs Ts (サファイア)

5-3-6 まとめ

5-3 をまとめると、結晶性において、LAO 上の ZnO とサファイア上の ZnO では 400℃の時に結晶性が一番良くなった。しかし、全体的に見るとすべての基板において高温で結晶性が良くなるという振舞いを示した。この原因は 5-3-2 で述べた熱エネルギーの増加に伴う結晶成長の良質化であると考えられる。

モザイク性においては、サファイア上の ZnO と MgO 上の ZnO では高温になるにつれて良くなるが、ガラスは低温になるにつれて良くなるという傾向を示した。また、LAO 上の ZnO のモザイク性は基板温度に対してほぼ一定となった。これは 5-3-4 で述べたように LAO 上の ZnO は格子マッチングと配向性により、一方方向に向かって結晶成長するためではないかと考えられる。

表面粗さは LAO 上の ZnO とサファイア上の ZnO のみではあるが、400℃で一番表面粗さが大きくなるという傾向が見られた。これは、400℃という条件で一番薄膜が厚く成長するため、表面が荒れるのではないかと考えられる。

本研究では ZnO 薄膜の低温成長を目指し研究を行ってきた。この 5-3 の結果より、130℃という低温においても ZnO 薄膜の結晶成長が得られるという結果となった。しかし、低温域でサファイアと LAO おいては大きな薄膜ピークが得られたが、ガラスと MgO では非常に小さな薄膜ピークしか得られなかった。特に、フレキシブル透明導電膜を目指す上ではガラス上の ZnO 薄膜での結果が重要な示唆を与えるので、この問題点は今後大いに改善すべきである。この件については第 6 章でまとめて考察する。

5-4 D. C. スパッタ法による PET 上の ZnO 薄膜作成と物性

この 5-4 節では、共同研究を行っているインド・ジャダプール大学の K. K. Chattopadhyay 教授らと共に実験した D. C. スパッタ法による PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム上への ZnO 薄膜作成とその物性について述べる。

5-4-1 X 線回折パターン (θ - 2θ)

図 5-4-1 に D. C. スパッタ法を用いて、87℃という極低温で PET 上に作成した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。尚、この薄膜作成には ZnO パウダー (純精度 99.99%) を 150 kgf cm⁻² で圧縮したものをターゲットとして用いた。

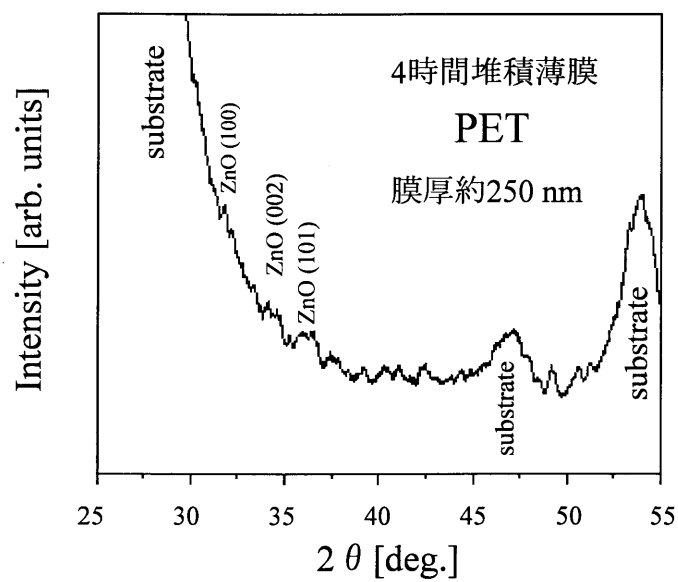
図 5-4-1 (a) に PET 上に 4 時間堆積した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。図より、非常に小さいながらも 31° 付近に ZnO (100) ピーク、34° 付近に ZnO (002) ピーク、36° 付近に ZnO (101) ピークが現れた。また、この時の膜厚は約 250nm であった。

図 5-4-1 (a) に PET 上に 5 時間堆積した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。図より、4 時間堆積薄膜に比べると大きな ZnO (100) ピーク、ZnO (002) ピーク、ZnO (101) ピークが現れた。また、この時の膜厚は約 450nm であった。

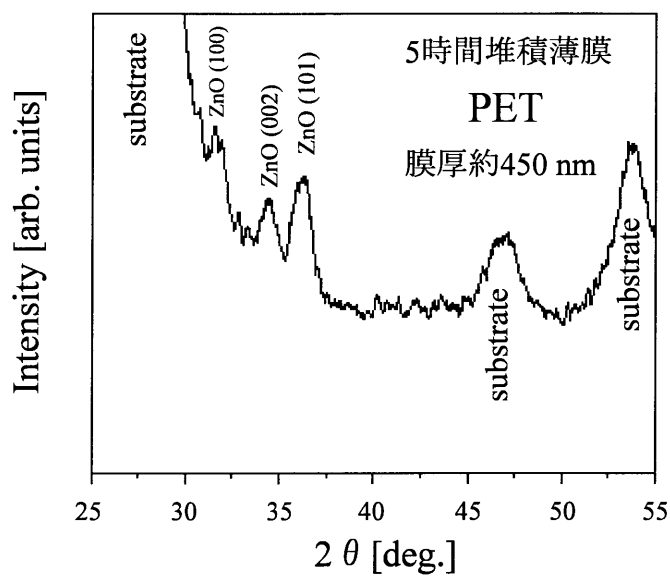
5-4-2 光学測定結果

図 5-4-2 に分光光度計によって測定した PET 上の ZnO 薄膜の透過スペクトルを示す。図の (a) は 4 時間堆積薄膜のスペクトルを、(b) は 5 時間堆積薄膜のスペクトルを示す。図より、4 時間堆積薄膜において最大透過率は波長 520nm で 90%であった。また、5 時間堆積薄膜においては最大透過率は波長 580nm で 80%であった。この結果より、今回作成した PET 上の ZnO 薄膜は高い透明性を持っていると考えられる。

次に、透過率測定結果より求めた PET 上の ZnO 薄膜の光学バンドギャップを図 5-4-3 に示す。図より、4 時間堆積薄膜では 3.53eV のバンドギャップ、5 時間堆積薄膜では 3.31eV のバンドギャップが得られた。これはバルク ZnO のバンドギャップ 3.4eV に近く、PET 上の ZnO 薄膜は大きなバンドギャップを持つものと考えられる。



(a) 4時間堆積ZnO薄膜



(b) 5時間堆積ZnO薄膜

図5-4-1 PET上のZnO薄膜のX線回折パターン

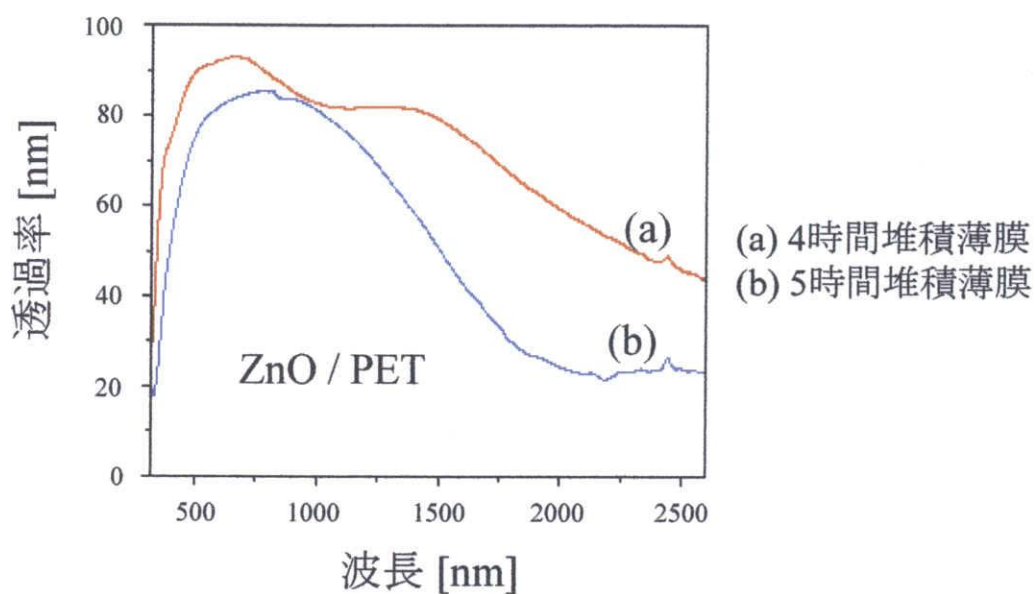


図5-4-2 PET上のZnO薄膜の透過スペクトル

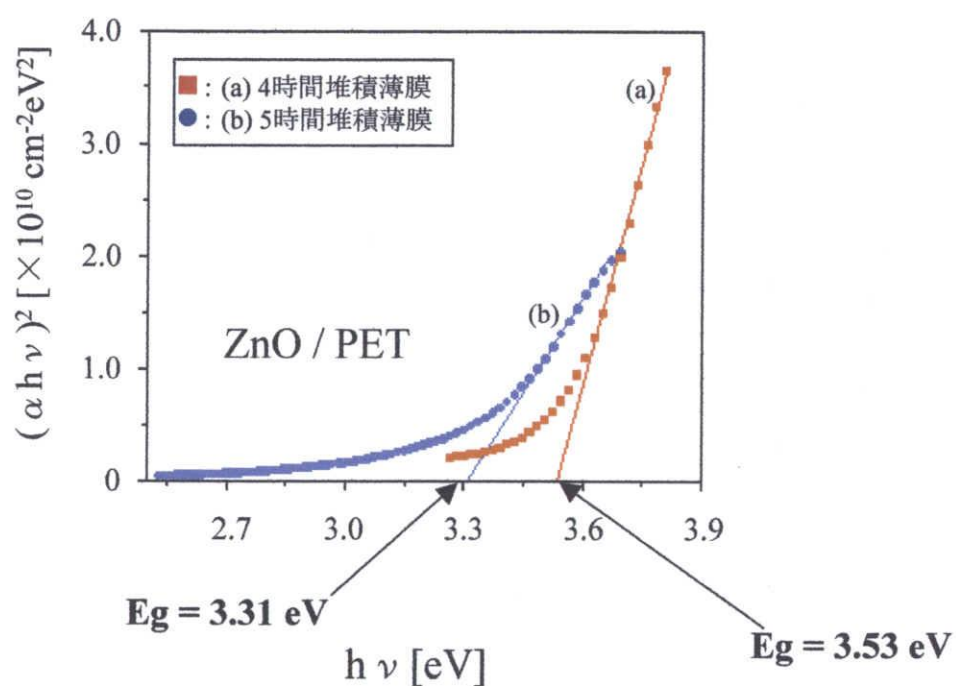


図5-4-3 PET上のZnO薄膜の光学バンドギャップ

5-4-3 電気測定結果

表 5-4-1 に 4 端子法で測定した比抵抗およびホール測定によって得られたホール移動度とキャリア濃度を示す。表 5-4-1 より、4 時間堆積薄膜では非常に大きな比抵抗となった。それに比べると 5 時間堆積薄膜は小さい比抵抗を示したが、通常の透明導電膜の範囲で考えると、大きすぎる比抵抗となってしまう。また、5 時間堆積薄膜ではキャリア濃度は小さいけれども、キャリア移動度が異常に大きい値を示した。4 時間堆積薄膜では比抵抗が大きすぎたため、ホール測定は不可能であった。結果として、今回作成した PET 上の ZnO 薄膜の導電性は不十分な値を示したといえる。

表 5-4-1 PET 上 ZnO の電気測定結果

	4 hrs	5 hrs
抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	20.0	4.0
キャリア移動度 [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$]	*	19.82
キャリア濃度 [cm^{-3}]	*	2.8×10^{16}

*はホール測定不可だったもの

5-4-4 まとめ

5-4 節をまとめると、D. C. スパッタ法によって 87°C という極低温で PET フィルム上に ZnO 薄膜を成長させることに成功をした。しかしながら、透過率は大きな値を示したが、十分に結晶成長しているとは考え難く、また電気的特性も透明導電膜としてはまだ十分な値を得られなかった。よって、今後は結晶成長、導電性、透過率を更に改善することが課題である。このことについては第 6 章のまとめで詳しく触れる。

参考文献

- 1) 川崎雅司、大友 明 : ZnO ナノ結晶からの室温励起子レーザー発振 : 固体物理 Vol. 33 (1998)
- 2) Radhouane Bel Hadj Tahar : Structural and electrical properties aluminum-doped zinc oxide prepared by sol-gel process : Jurnal of ECS 3301-3306 (2005)

第6章 まとめ

本研究では、ZnO 系フレキシブル透明導電膜を作成するという目的のもとで、イオンビームスパッタ法によって ZnO 薄膜の作成温度を低温化させて結晶成長させることに重点を置いて研究を行った。結果として、130℃という低温で LAO、サファイア、ガラス、MgO の4種の基板の上に ZnO 薄膜を結晶成長させることに成功した。特に LAO とサファイア上では低温でも大きな ZnO 薄膜の X 線回折ピークが現れた。これは格子マッチングが大きな原因であると考えられる。これより、薄膜の結晶成長において薄膜と基板の格子マッチングは非常に重要な要素であると考えられる。

特に LAO 上の ZnO はモザイク性が優れていることから、格子マッチングにより LAO 基板上で ZnO 結晶面が一方に綺麗に揃って成長している可能性がある。よって、導電率などの良質化が期待でき、薄型電極などの高導電性が必要な材料として利用される期待があるのではないかと考えられる。

しかし、フレキシブル透明導電膜を作成するためには PET などのプラスチックフィルム基板上に薄膜を成長させる必要がある。PET はアモルファスであるので、同じアモルファスであるガラス基板上の ZnO 結晶成長が非常に有効なデータとなる。本研究において、ガラス基板上の ZnO は低温で成長はしているものの、あまり大きな薄膜の X 線回折ピークは得られず、結晶性も LAO やサファイアに比べると良いものではなかった。これは、ガラスと ZnO の格子マッチングが無いために、結晶成長が難しいためであると考えられる。

したがって、今後の研究ではガラス基板上に良質な ZnO 薄膜結晶を成長させることが一番の課題である。そのためには格子マッチングが無くても十分に結晶成長するだけの結晶成長エネルギーを供給する必要がある。本研究で使用したイオンビームスパッタ装置では、熱エネルギー、運動エネルギー、励起エネルギーという3つのトータルエネルギーのバランスによって良質薄膜が結晶成長すると考えている。フレキシブル透明導電膜を作成するためには基板温度は低温であることが絶対条件なので、熱エネルギーを上昇させることはできない。よって、残りの運動エネルギーと励起エネルギーを調整することで、低温でも十分な薄膜が結晶成長するであろうと考えられる。具体的には酸素分圧の最適化が挙げられる。本装置を使った薄膜作成で、ある酸素分圧において非常に結晶性がよくなったということが過去に報告されていることから、酸素分圧の最適化によってガラス基板上でも十分な結晶成長が得られる可能性が大いに期待できる。

他の課題としては、透過率、導電性の改善が挙げられる。本研究では ZnO 薄膜を結晶成長させることに重きを置いて研究を行った。そのため、透過率測定や電気測定の結果を含めることができなかった。本研究の共同研究でも、高透過率で高導電性を持った ZnO 薄膜の作成にアプローチすることが重要である。導電性向上の可能性としては、Al や Ga のドーピングが考えられる。結晶性を向上すれば透過率が向上するはずである。

当研究室において ZnO 系透明導電膜作成は始まったばかりであり、今後の課題は非常に多い。しかしその礎として本研究が役立ち、我々の研究結果が電子ペーパーやフレキシブル太陽電池などの新しい電子デバイス開発に貢献できれば幸いである。

参考文献

- 1) 吉井宏治：YBCO 薄膜の a-c 配向成長と LBMO 薄膜との積層 平成 15 年度 修士論文
- 2) 尾形道：LSMO 薄膜の作成と表面モフォロジー 平成 16 年度 修士論文
- 3) 岡田匡憲：YBCO 薄膜および YBCO/LBMO 積層膜の劣化に関する研究 平成 17 年度 修士論文

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始熱心な御指導と御配慮を賜りました遠藤民生教授に謹んで感謝の意を表します。

本研究を行うにあたり、X線回折測定にご協力頂きました塩見繁教授と三宅秀人助教授に感謝いたします。また、AFM測定において多大な御協力を頂きました松井正仁先生と黒崎靖先生に感謝します。

本研究を進めるにあたり、終始有益な御助言を頂きました外国人研究者の朱弘氏、Seikh Motin氏、陳源清氏に深く感謝します。

本研究と共同研究を行い、本研究に多大な御協力を頂きましたA. N. Banerjee氏、C. K. Ghosh氏、K. K. Chattopadhyay教授に深く感謝します。

本研究に外国共同研究者としてご協力頂きましたYuri Strzhemechny教授、Reji Philip教授、M. K. Jayaraj教授、R. Reshmi氏に深く感謝します。

本研究ならびに本論文の作成にあたり、種々の実験・測定などに御協力いただきました修士2年の神谷篤志氏、修士1年の大岡弘和氏、森本達雄氏、学部4年の芦田大地氏、石川万規臣氏、竹林央史氏、町田樹氏、平成16年度博士前期課程修了の尾形道氏、櫻田貴久氏、平成16年度学部卒業の丹度久志氏、平成17年度博士前期課程修了の岡田匡憲氏、Sarkar Ajay Krishno氏、中嶋英貴氏、平成17年度学部卒業の鵜飼晃弘氏、中西憲一氏、西尾歩氏、に深く謝礼申し上げます。