

マグネトロンスパッタ成膜された透明導電膜中に残存する 成膜希ガスの電子状態の同定

Identification of the Electronic State of Deposition Inert Gas Remaining in Transparent Conductive Films Deposited by Magnetron Sputtering

野本 淳一^a, 北見 尚久^b
Junichi Nomoto^a, Hisashi Kitami^b

^a産業技術総合研究所 先進コーティング技術研究センター, ^b住友重機械工業(株)

^a Advanced Coating Technology Research Center,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
^b Sumitomo Heavy Industries, Ltd.,

マグネトロンスパッタ成膜された Al 添加 ZnO (AZO) 透明導電膜の極性は、膜中への過剰 Ar 混入によって、Zn 極性から O 極性に変化することが硬 X 線光電子分光(HAXPES)によって測定された価電子帯スペクトルより明らかとなった。O 極性は Zn 極性と比較して、アクセプタ型の欠陥が導入されやすく、また異常グレイン成長による表面平坦性の低下や成膜レートの低下など透明電極形成に対し、何れも負の効果をもたらす。結果を通じて、残留 Ar の低下が高伝導透明電極開発に極めて重要なファクターであることが再認識された。

キーワード： 酸化亜鉛、透明導電膜、残留アルゴン、極性、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

高速大面積成膜可能な直流マグネトロンスパッタリング(DC-MS)成膜法は、透明導電性酸化物薄膜の堆積技術として最も一般的である。しかしながら、当該技術は電気伝導や機械的強度が基板の位置に強く依存する、解決すべき課題を抱えている。例えば、ターゲットのエロージョン領域に対向する基板の位置に成長した膜の抵抗率や残留応力が、上記領域から遠く離れた位置に堆積した膜のそれらと比較して非常に高い。これらの特性分布は基板を搬送させて成膜することにより、分布そのものは改善することができるが、得られる抵抗率の絶対値はエロージョン対向部の高い値に律速される。長年、上記特性の空間分布の不均一性を決定する主な要因はまだ完全には理解されていなかった。我々は、ガラス基板上に MS 成膜した Al 添加 ZnO (AZO) 膜の各種特性に対するターゲットのエロージョン領域の影響を詳細に調べた。その結果、エロージョン対向部での特性劣化の主因は、ターゲットをスパッタリングした後に反跳する成膜ガスであるアルゴン (Ar) が、対向する基板位置に成長した薄膜中に残留することであることを発見した [1,2]。本課題では AZO 薄膜中の残留 Ar の電子状態の解明及び、生じる電気特性劣化の電子バンド構造の観点からの解明を目的として、バルク敏感を特徴とする硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定及び解析を行った。

実験：

AZO 薄膜は、ガラス基板 (Corning, Eagle-XG) 上に、ZnO に Al₂O₃ を 2.0 wt.% を混合した円形高密度焼結体ターゲットを用いるマグネトロンスパッタ装置により成膜した。膜中の残留 Ar は、成膜温度、成膜電力、そして基板位置の 3 つの成膜条件のマトリクスにより、制御した。膜中残留 Ar 量は、電子線マイクロアナライザ (EPMA) によって得られる Ar-K α ピークの面積強度により半定量化した。一例として、表 1 に異なる Ar 残留量の AZO 薄膜から得られた電気的特性; 抵抗率 (ρ)、キャリア密度 (N)、Hall 移動度 (μ_H) を示す。表 1 から明らかのように、Ar 残留量が多い膜は少ない膜と比較して N 及び μ_H が著しく低く、結果として ρ が高い。

HAXPES 測定には、産業利用ビームライン BL46XU VG ScientaR4000 システムを利用した。標準的に運用されているエネルギー: 7.94 keV 及び光学結晶: Si (111) DCM + Si (444) CC で作り出される分解能約 240 meV 光源を用いて真空中室温での測定を行った。X 線の試料への入射角度は

5°、光電子取り出し角度は 85° とした。

表 1. AZO 薄膜の電気的特性

Ar-K α 面積強度 [a.u.]	ρ [Ωcm]	N [cm^{-3}]	μ_{H} [cm^2/Vs]
18.7	1.45×10^{-2}	5.01×10^{19}	8.6
10.8	8.81×10^{-4}	3.37×10^{20}	21.0

結果および考察：

過剰な Ar の混入は AZO 薄膜の極性を O 極性へと変えてしまうことが HAXPES によって測定された価電子帯 (VB) スペクトルより明らかとなった。図 1 に HAXPES 測定によって得られた Ar 残留量が少ない、多い AZO 薄膜の VB スペクトルを示す。図 1 から明らかなように、両者の違いは結合エネルギー約 4.8 eV におけるサブピークの有無であり、明白である。HAXPES で観測される当該ピークの有無は、ZnO 薄膜の極性のフィンガープリントとして知られており、サブピークが有る場合は Zn 極性、対して無い場合は O 極性と判断される[3,4]。すなわち、図 1 に示す Ar 残留量が少ない、多い AZO 薄膜はそれぞれ Zn 極性及び O 極性と判断される。O 極性は Zn 極性と比較して、アクセプタ型の欠陥が導入しやすいことが報告されている[5]。すなわち、Ar 残留量が多い膜では Ar 混入の影響[1,2]と相まって表 1 に示したように N 及び μ_{H} の著しい低下に伴う ρ の大幅な上昇に至ったと考えられる。また、O 極性は異常グレイン成長による表面平坦性の低下や、成膜レートが Zn 極性と比較して低いことが報告されているが、当該 O 極性と判断された Ar 残留量が多い AZO 薄膜においても同様な結果を示していることが、走査型電子顕微鏡による表面・断面形状観察から確認された。

これまでに、Al や Ga を少量添加した ZnO 膜では O 極性を示すのに対し、多量添加した場合には Zn 極性を示すことが報告されている[6,7]。当該薄膜は Al の多量添加に該当するため、上記した O 極性を示す結果は予想外であった。メカニズムは未解明ではあるが、系統的に変化させた Ar 残留量と VB スペクトルから判断される極性との関係から、極性反転は過剰な Ar 混入で生じたと結論付けている。

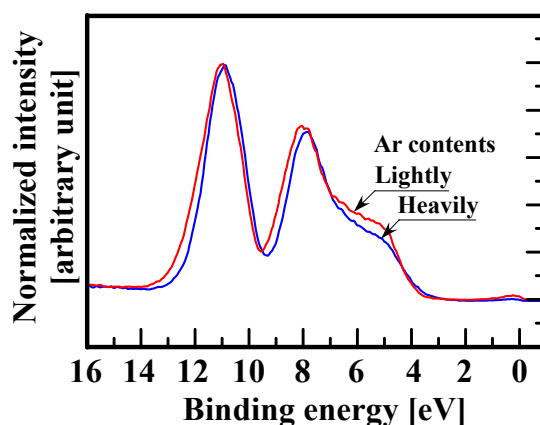


図 1. 価電子帯 (VB) スペクトル

参考文献：

- [1] J. Nomoto, et al., *J. Appl. Phys.* **124**, 065304 (2018).
- [2] J. Nomoto, et al., *ACS Omega* **4**, 14526 (2019).
- [3] M.W. Allen, et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 101906 (2011).
- [4] J.R. Williams, et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 051902 (2012).
- [5] H. Makino, H. Shimizu, *Appl. Surf. Sci.* **439**, 839 (2018).
- [6] Y. Adachi, et al., *Thin Solid Films* **519**, 5875 (2011).
- [7] T. Ogino, et al., *Thin Solid Films* **552**, 56 (2014).