

XRD および RBS による RPD 製膜した 多結晶 GZO 薄膜の評価

根引 拓也** 山田 高寛** 岸本 誠一**
牧野 久雄** 栗井 清** 山本 哲也** 成沢 忠*

*高知工科大学工学部電子・光システム工学科

**高知工科大学総合研究所

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

E-mail : nebiki.takuya@kochi-tech.ac.jp

要約：反応性プラズマ蒸着法 (Reactive Plasma Deposition : RPD) により成膜された膜厚30nmから560nmのGaドープ多結晶 ZnO 薄膜 (GZO) を X線回折法およびラザフォード後方散乱分析 (Rutherford Backscattering Spectrometry : RBS) 法により評価を行った。RPD法により成膜されたGZO薄膜のX線回折測定から、c軸配向性を示す out-of-plane 回折パターンをすべての試料において観察し、さらに in-plane 回折パターンの解析結果から表面近傍の結晶性が ~ 90 nmまでの膜厚の増加とともに改善していく様子を調べた。また、RBS法によって ZnO 薄膜の密度変化の膜厚依存性について評価を行った結果、密度に関しては膜厚の依存性が無いことがわかった。

Abstract : Reactive Plasma Deposition was used in depositing polycrystalline Ga-doped ZnO (GZO) thin films. The characteristic of structural property and the dependence of film quality and density on thickness were measured by X-ray diffraction measurement (XRD) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS) . Out-of-plane diffraction patterns showed that the GZO films had a high preferential orientation along c-axis. Also in-plane measurement was carried out to investigate the change in crystallinity with increase of film thickness. From RBS measurement, the density of GZO film was calculated as a function of film thickness.

1. はじめに

亜鉛の酸化物である ZnO は古来より亜鉛華として用いられるなど、非常に一般的で身近な材料であった。近年、この ZnO の持つ半導体としての性能が見直され、半導体デバイスとしての実用化に向けて研究・開発が盛んに行われている。ZnO は II-VI 族化合物半導体であり、

バンドギャップ幅が 3.2eV で青色より短波長の発光ダイオードとして利用されることが期待できるほか、ZnO に微量の添加物を加えることで ITO に変わる低抵抗透明導電膜としての利用も期待されている¹⁾。

本研究では、この ZnO にドーパンとして Ga を添加した Ga ドープ多結晶 ZnO 薄膜 (GZO)

について、X線回折装置および高エネルギーイオンビーム加速器を用いて膜の評価を行った。

2. 実験方法

本研究のGZO薄膜はRPD法によって成膜された。RPD法は「蒸発源の直上に高密度のプラズマを収束して、効率よくターゲットを昇華・イオン化して反応性を高めたプラズマ蒸着法」と言われている¹⁾。今回のGZO薄膜は基板温度200度の無アルカリガラス基板上に成膜された多結晶GZO薄膜である。RPD装置を使って成膜する場合、ガラス基板は搬送装置によって成膜室に搬送されながら基板上に成膜される。したがって、この搬送スピードを変えることによって膜厚を変化させることが出来る。今回使用した薄膜は30nm～560nmまで段階的に膜厚を変えた試料である。

イオンビーム測定には本学の1.7MVタンデム加速器を使用した。RBS測定には1mmφにコリメートした2MeV He⁺イオンビームを使用した。測定中のビーム電流値は約15nAで、1サンプルの測定には総電荷量が10μCとなるようにビームを照射した。試料によって後方散乱されたイオンは散乱角170度に設置したシリコン検出器(Silicon Surface barrier Detector: SSD)によって検出した。

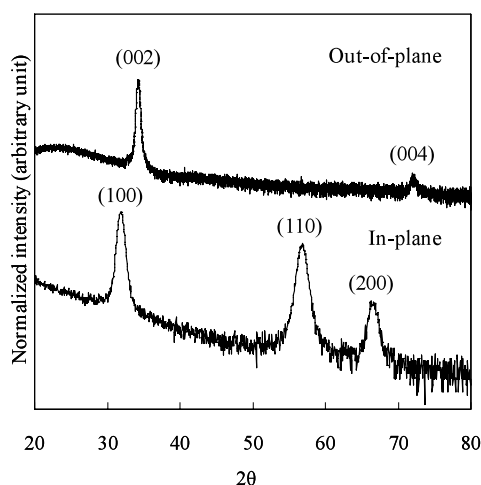


図1 Out-of-plane および in-plane での膜厚30nmのGZO薄膜のX線回折パターン

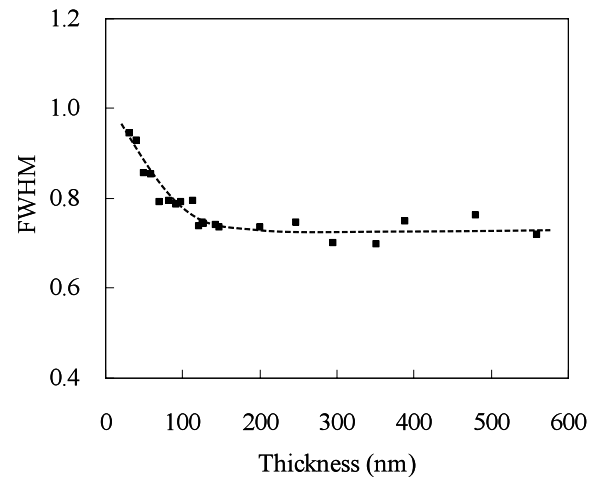


図2 (100) 回折ピークの半値幅の膜厚依存性

3. 実験結果と考察

図1に膜厚30nmのGZO薄膜をX線回折によって測定したときの結果を示す。図1にはout-of-planeとin-planeでの測定結果を示している。In-plane測定では、平行単色X線を0.25°でサンプルに入射させその時の回折パターンを測定している。入射角が0.25°ではX線の進入深さは約4nmとなり、試料表面近傍の結晶性の評価が出来る。図1で、out-of-plane測定では(002)と(004)の2つのピークが得られ、in-plane測定では(100)、(110)、(200)の回折ピークが得られている。これ以外の回折ピークが得られていない。これらの結果は、GZO薄膜が多結晶であることを示していると同時に、基板に対して垂直なc軸に強い配向性を持っていることを示している。

さらに結晶性の膜厚依存性を調べるために、(100)回折ピークの半値幅の変化を膜厚の関数として測定した結果を図2に示す。(100)回折ピークの半値幅は約90nmまでの膜厚増加ともなって減少する傾向を示し、それよりも膜厚を厚くしても半値幅の変化は見られないことがわかった。これらの結果から、90nm以下のGZO薄膜の膜厚増加ともなって、表面近傍の結晶性がわずかに改善し、更なる膜厚増加においてはほとんど変化しないことが分かった。

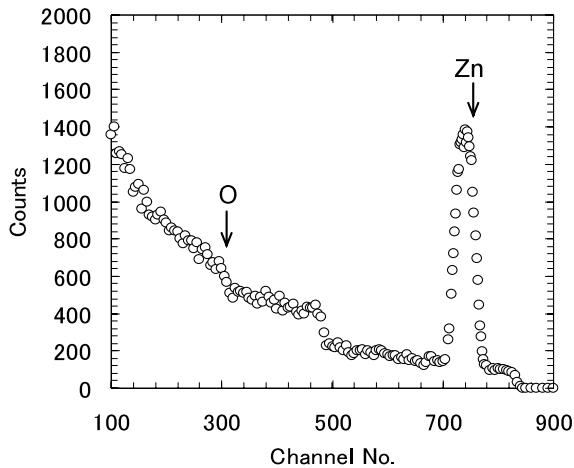


図3 RBS 法による30nmGZO 薄膜の測定結果

このように X 線回折分析からは GZO 薄膜の堆積過程において、その構造や結晶性に大きな変化は見られなかった。この結果を裏付けるために、RBS 法を用いて膜の密度測定を行った。図3に GZO/Glass を RBS 測定したときの結果を示す。RBS 測定では Zn ピークの他に、Ba や Sr に一致する信号が得られた。これはガラス基板に含まれる元素である。実際にガラス基板だけの RBS 測定を行うと、図4のようなスペクトルが得られガラス基板中には Ba のような重元素も含まれていることがわかった。図4の Au ピークはガラスの帯電を防ぐために蒸着した膜である。しかし、微量元素として混入している Ga の信号は RBS 測定では検出する

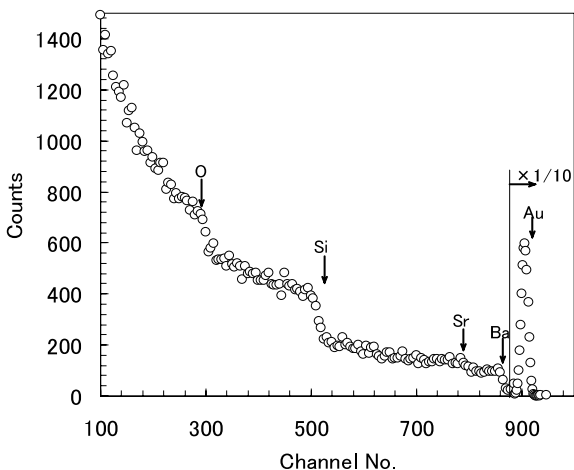


図4 金を蒸着した無アルカリガラスの RBS 測定結果

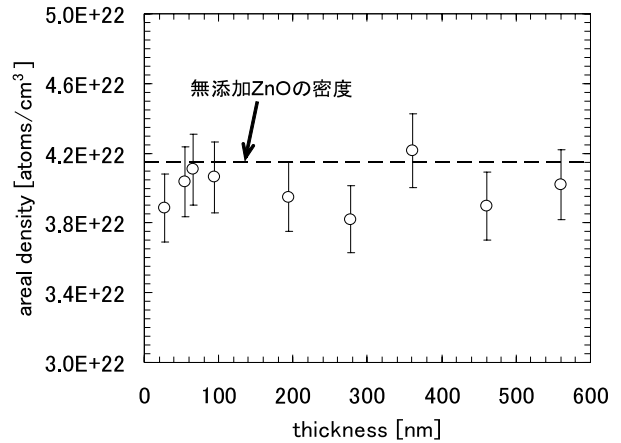


図5 GZO 薄膜の膜厚変化による密度計算結果

ことが出来なかった。これは Ga の濃度が低いことと、Ga と Zn の質量が非常に近いために検出器のエネルギー分解能 ($\sim 15\text{keV}$) では分離することが出来なかったと考えている。この RBS 測定の結果と、X 線測定から求められた GZO 薄膜の膜厚から、膜の密度を求めることが出来る²⁾。図5に RBS 測定結果から求められた GZO 薄膜の密度の変化を示す。破線は単結晶 ZnO の密度である。RPD 成膜した ZnO の密度計算の結果では、膜厚に依存する密度の変化は見られなかった。この結果は X 線回折分析から得た結果を支持している。

一般的にガラス基板上への製膜において、堆積された薄膜の結晶性は、ガラス基板の無秩序な配向性のため、その界面付近において乱れる。しかしながら XRD および RBS 測定から得た結果は、RPD 法で成膜した GZO 薄膜が製膜直後から比較的良好な結晶性を有した薄膜が形成されていることを示している。現在、この原因究明に関して、界面付近の透過型電子顕微鏡観察、プラズマ中のイオンエネルギーや電子温度の計測などのアプローチにより調査中である。

4. まとめ

RPD 法により成膜した多結晶 GZO 薄膜を X 線回折法と RBS 法により評価を行った。X 線回折では out-of-plane, in-plane での測定を行

うことにより、成長したGZO薄膜が基板に対して垂直なc軸に強く配向していることが確認され、また(100)ピークの半値幅の変化を見ることでGZO薄膜の表面近傍の結晶性が約90nmまで膜厚が増加するにしたがって、改善する事がわかった。RBS測定では、基板に重元素が含まれていることが確認された。またRBS測定結果からGZOの密度計算を行った結果では、GZOの密度は膜の堆積過程に依存せず、ほぼ一定であることがわかった。

以上の結果から、RPD法により成長した

GZO薄膜は、その堆積直後から比較的良好な品質を持つことがわかった。

参考文献

- 1) 山本他, 反応性プラズマ蒸着方によるGa添加酸化亜鉛透明導電膜, 機能性材料, Vol24 No 9 (2004)
- 2) J. R. Tesmer and M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis* (Materials Research Society, Pittsburgh 1995)