

多結晶 ZnO 系透明導電膜の電気的特性と結晶性との関係

Relationship between electrical and crystallographical properties in polycrystalline transparent conducting ZnO thin films

金沢工大 OEDS R&D センター ○宇崎涼介, 渡辺恭輔, 宮田俊弘, 南 内嗣

OEDS R&D Center, K I T ○R. Uozaki, K. Watanabe, T. Miyata and T. Minami

E-mail : tmiyata @neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】多結晶 ZnO 系や In_2O_3 系透明導電膜では、キャリア密度(n)が 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} 台において n の増加に対して移動度(μ)が増大する、右肩上がりの μ - n 関係が報告されている。このような関係は、多結晶金属薄膜において報告されている粒界でのキャリア反射から生じる粒界散乱(Mayadas and Shatzkes(MS)理論)が主因であると考えられる。しかし、詳細は未だ解明されているとは言い難い。今回は、マグネトロンスパッタ成膜(MSD)法で作製される Al 添加 ZnO(AZO)膜(ガラス基板表面に垂直に c 軸が配向している)の結晶性に注目して、成膜技術、成膜条件、基板上での分布及び耐湿試験等における電気的特性の変化との関係を詳細に検討したので報告する。

【実験方法】ZnO 系透明導電膜は、直流、高周波(13.56 MHz)もしくは高周波重畳直流マグネトロンスパッタ成膜(dc-MSD, rf-MSD もしくは rf+dc-MSD)法を用いて、ガラス基板上に形成された。AZO 薄膜の場合は、ターゲットとして市販の AZO(2wt% Al_2O_3)焼結体を使用された。また、一部の膜では耐湿試験(相対湿度 85%, 温度 85°C)が実施された。膜の電気的特性の評価は、van der Pauw 法(以後、 μ^{Hall} , n^{Hall})及びエリプソメトリー法もしくは透過率と反射率測定(以後、 μ^{opt} , n^{opt})で実施した。また、膜の結晶学的特性は X 線回折(XRD)法を用いて評価した。

【結果と考察】多結晶 ZnO 系透明導電膜では、rf+dc-MSD 法を用いて成膜する場合、重畳する rf 電力を変えるとスパッタ電圧が変化し、基板上での電気的特性の位置依存性(分布)を大幅に変えることができる。また、dc-MSD 法では基板上に形成される膜において、ターゲットのエロージョン付近に対向する基板上の位置(E)から中心付近の位置(C)へ変化すると、膜の n 及び μ がいずれも増大し、右肩上がりの μ - n 関係を呈する。一方、rf 電力を重畳する rf+dc-MSD 法では、基板上での n 及び μ の位置依存性を抑制できるが、分布の認められる場合は常に右肩上がりの μ - n 関係が観測された。そこで、基板上の C 付近の位置と E 付近の位置で形成された膜の n 及び μ とその膜の結晶性との関係についてスパッタ電圧を変化させて調べた。一例として、図 1 に、MSD 法で作製された C 位置付近(Δ , $\square$)及び E 位置付近(Δ , $\square$)に形成された AZO 薄膜の n^{Hall} 及び μ^{Hall} のスパッタ電圧依存性を示している(○プロットは μ^{opt} , n^{opt})。 μ^{opt} 及び n^{opt} は、いずれも位置(C 及び E)での差異はなく同じであった。同図より明らかなように、スパッタ電圧の増加に伴って C 位置の n^{Hall} はほとんど変化しないが、 μ^{Hall} は減少している。また、E 位置の膜では μ^{Hall} 及び n^{Hall} の両方が減少している。さらに、 n^{opt} はほとんど変化しないが、 μ^{opt} はスパッタ電圧の増加に伴って減少している。図 2 は、基板に垂直方向(c 軸方向)及び平行方向(a 軸方向)の結晶子サイズ(L_c , L_a)及び c 軸及び a 軸の長さ(c 及び a)のスパッタ電圧依存性を示している(塗りつぶしプロットは dc-MSD 法で作製)。特徴的な変化として、位置依存性における L_a の変化は認められないが、rf 電力を重畳した時のみ L_a が変化した。

【まとめ】各種条件下で生じた電気的特性の変化と関連して観測された結晶性の変化は、4 つのパターン(① L_c 及び L_a , ② L_c 及び c , ③ L_c , L_a 及び c , ④変化なし)を呈することが分かった。

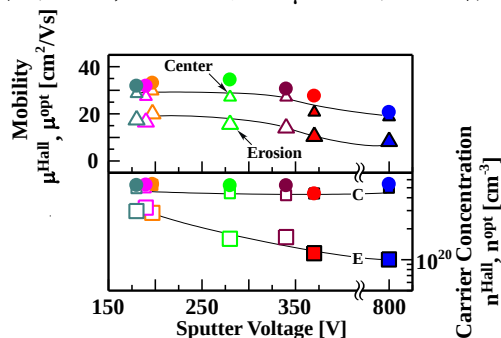


図 1 μ^{Hall} , n^{Hall} の成膜電圧依存性

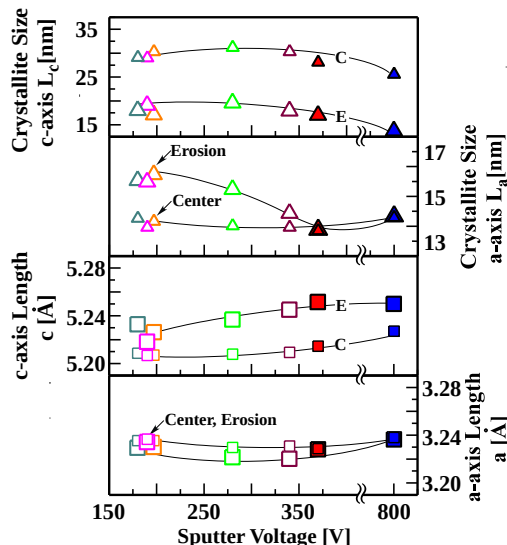


図 2 結晶性と成膜電圧との関係