

対向ターゲット式反応性交互スパッタ法による p 形 NiO 薄膜の作製

Preparation of p-type NiO thin films

by a reactive-sputtering method with a pair of facing Ni targets

高橋雄大¹⁾, 古谷靖明²⁾, 野本隆宏²⁾, 坪井望^{2, 3)}

1) 新潟大院自然科学研究科, 2) 新潟大工, 3) 新潟大超域研究機構

Abstract : Transparent conducting oxide (TCO) films have generally n-type conductivity, and are used as transparent electrodes in various devices. For p-type transparent conductivity of oxide thin films, Although NiO films and CuAlO₂ films are reported, their conductivity are worse than n-type oxide thin films. From a view of application of transparent electronics device and high-efficiency solar battery device, various reserch and development are done.

In this study, Preparation of NiO thin films were tried varying oxigen contents or substrate temperture with facing target sputtering (FTS) system. FTS can sputter easily Ni that magnetic metal is because it impress a perpendicular magnetic field between a parallel target side facing each other. and Not being collision damage of high energy charged particle into deposited films by the plasma enclosure between both targets is advantage.

1. はじめに

高導電性酸化物薄膜は一般的に n 形導電性を有しており (ITO や ZnO など), 透明電極として広く応用されている。酸化物薄膜の p 形透明導電性については, NiO 薄膜¹⁾や CuAlO₂ 薄膜²⁾などで報告されているものの, その導電性は n 形酸化物薄膜に比較して劣っており, 透明エレクトロニクスデバイスや高効率太陽電池デバイスへの応用の観点から, 様々な研究開発が行われている。

本研究では, 対向ターゲット式反応性交互スパッタ法を用いて, 酸素濃度または基板温度を変化させ, NiO 薄膜の作製を試みた。対向ターゲットでは, 相対する平行なターゲット面の間に垂直な磁界を印加することから, 磁性金属である Ni のスパッタも容易に可能である。また, 両ターゲット間でのプラズマ閉じ込めにより, 堆積薄膜への高エネルギー荷電粒子の衝突ダメージがないことも利点である。

2. 薄膜の作製

NiO 薄膜は, 対向ターゲット式スパッタ装置で Ni 金属ターゲットを用いて, Ar 希釈 O₂ ガス 4.5mTorr 程度で, 石英ガラス上に 2 時間で作製した。基板温度は無加熱条件 (~30°C) または 200°C とし, Ar 希釈 O₂ ガス中での酸素ガス濃度は 60% または 100% と変化させた。また, NiO 薄膜が作製できた条件下で, Ag 添加も試みた。

3. 結果と考察

薄膜の X 線回折 XRD パターンを図 1 に示す。基板温度の上昇により, NiO の XRD ピーク強度が増加する傾向が観られる。また, 酸素濃度の低下によっても同様に NiO の XRD ピーク強度が増加する傾向が観られる。この結果は, 基板温度上昇, 酸素濃度の低下に伴った結晶性向上を示唆している。

薄膜の透過率スペクトルを図 2 に示す。300nm 付近から立ち上り, NiO の XRD ピーク強度の増加に伴って透過率が向上する傾向があった。

一方, p 形導電率は NiO の XRD ピーク強度の増加に伴って, 低下する傾向があった。これらの事実は, 結晶性向上は透明性向上に寄与するものの, アクセプタ的眞性欠陥濃度の減少を引き起こしている可能性を示唆しているのかもしれない。

また, NiO ができた条件のうち, 比較的結晶性の良いもの[(d)の基板温度 200°Cで酸素濃度 60%]の条件で, Ni 側の基板停止時間を 20 秒, Ag 側の基板停止時間を 0.1 秒として, Ag の添加を試みた。図 3,4 はそれぞれ, Ag 添加膜と無添加膜の XRD, 透過率スペクトルを示す。

Ag 添加した膜において XRD, 透過率に大きな変化はなかったものの, ホール効果測定ではキャリア濃度増加に伴い, 導電率は $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度にやや増加した。

また, EPMA により Ag 含有量は約 3% であった。

3. まとめ

基板温度が高く酸素濃度が低い条件で作製した無添加 NiO 薄膜は, 結晶性, 透過率, 移動度が向上するものの, 正孔濃度が低下す

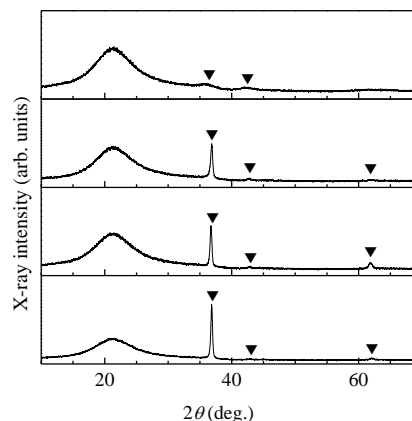


Fig.1 X-ray diffraction patterns of NiO films.
(a) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 100%, (b) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 60%,
(c) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 100%, (d) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 60%.
▼ is identified from PDF data of NiO(#47-1049).

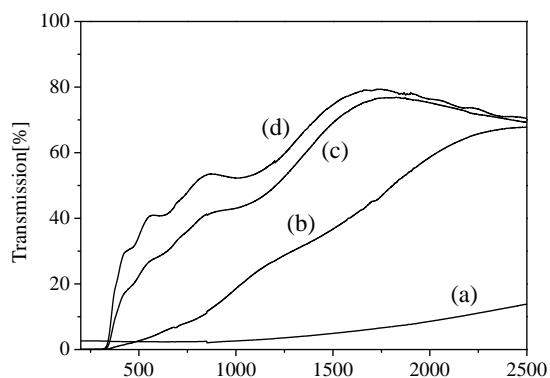


Fig.2 Transmission spectrum of NiO films.
(a) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 100%, (b) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 60%,
(c) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 100%, (d) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 60%.

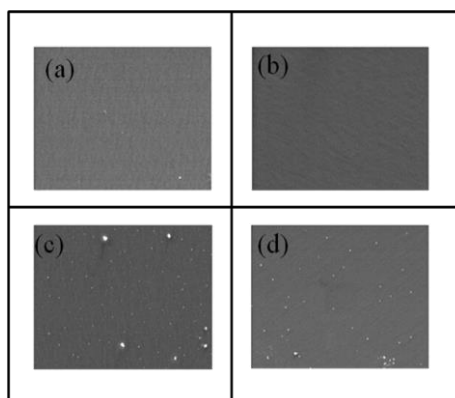


fig.3 SEM images of NiO film surfaces.
(a) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 100%, (b) $T_{\text{sub}} = \text{RT}$, O_2 60%,
(c) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 100%, (d) $T_{\text{sub}} = 200$, O_2 60%.

る傾向があった。これは、アクセプタとして振る舞う可能性のある真性欠陥 (例えば V_{Ni}) の減少を示唆しているのかもしれない。また、Ag 添加により、結晶性、透過率、移動度での顕著な変化は観られなかったものの、不十分ではあるが正孔濃度増加による導電率向上の傾向が観られた。

今後は、無添加 NiO 薄膜では堆積条件の最適化により、アクセプタ真性欠陥の高濃度化と、高透過率性の両立を探り、Ag 添加 NiO 薄膜では導電率と透過率の Ag 添加条件依存性の明確化について調べていきたい。

参考文献

- 1) H. Sato *et al.*: Thin Solid Films **236** (1993) 27.
- 2) H. Kawazoe *et al.*: Nature **389** (1997) 939.

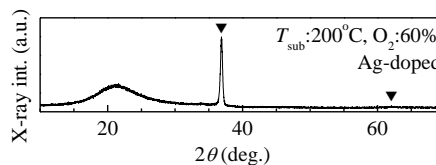


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Ag-doped NiO films.

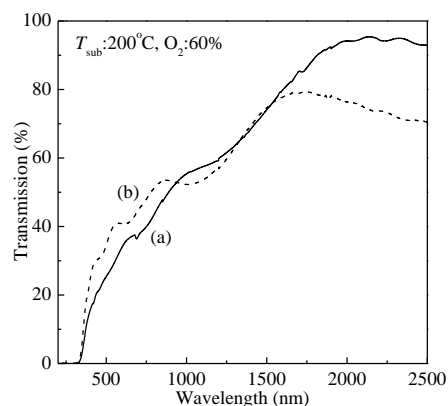


Fig. 5 Transmission spectra of (a) Ag-doped and (b) undoped NiO films.