

ジエチル亜鉛原料を用いて作製した ZnMgO 膜の電気特性

富永 姫香 ^{a)}・吉野賢二 ^{b)}

Electrical characterization of ZnMgO films grown by using diethylzinc solution

Himeka TOMINAGA, Kenji YOSHINO

Abstract

Non-doped ZnMgO thin film on white glass was grown at room temperature by spin-coated using di-butylmagnesium diethylzinc - based solution under nitrogen atmosphere. And obtained samples were annealed 450 °C for 5 min. The di-butylmagnesium was used as magnesium dopant (0~40 mol %) for ZnO materials. The carrier concentration decreased, resistivity increased with increasing magnesium dopant by Hall measurement. This carrier scattering of the results were similar to the Book-Herring-Dingle formula. And the diffusion length was smaller than the grain size from the XRD. This results were similar to the screening potential of the Thomas-Fermi. Therefore, the electron resistivity was related to the ionized impurity scattering of ZnMgO films grown by using diethylzinc solution .

Keywords: ZnMgO, Spin-coated

1. はじめに

近年、世の中に必要不可欠となっている液晶ディスプレイやタッチパネル、自動車窓ガラスの防曇防水部品、熱線反射膜、再生エネルギーのための太陽電池などには透明導電膜が使用されている。

透明導電膜とは、可視域 (380~780 nm) の波長領域で透過率が高く、かつ電気伝導率が大きな薄膜であり、具体的には、光透過率がおよそ 80% 以上で、抵抗率 (ρ) が約 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の薄膜のことである¹⁾。現在、最も広く利用されている透明導電膜は ITO (Sn-doped In_2O_3) で、高コストやレアメタルの問題点がある。一方、FTO (F-doped SnO_2) は比較的安価な材料であるが低温での薄膜成長が困難であり、低抵抗な膜が得られにくい用途が大幅に限定される。そこで、低コストでかつ埋蔵量などが豊富な Zn を用いた ZnO (Zinc Oxide) が代替材料として注目され、技術開発によって透明導電膜としての特性が著しく向上している²⁾。

ZnO は、直接遷移半導体であり可視光領域において透明であるという特性をもっており、不純物添加によって導電性の制御が可能な材料である。しかし、ZnO は ITO や FTO に比べて、バンドギャップが室温で約 3.3 eV と小さいという問題点がある。さらなる太陽電池の高効率化や透明導電膜の使用用途を広げるためには、ZnO のバンドギャップを大きくし、短波長の光を取り込むことを可能にすること

が重要である。

ZnO に Mg を添加することでバンドギャップを変化させることが可能である。Mg は MgO として添加するので、MgO は立方晶構造をもちバンドギャップ 7.8 eV であり、 Mg^{2+} はイオン半径 0.57 Å と Zn^{2+} のイオン半径 0.60 Å に近い。そのため Mg^{2+} が Zn^{2+} と置換されバンドギャップが広がると考えられており Mg の添加量を調整することで ZnMgO 膜のバンドギャップ制御成功したことが報告されている³⁾。また、実際に ZnMgO を太陽電池のバッファ層に使用したソーラーフロンティアの $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ 薄膜太陽電池では世界最高の変換効率 12.9% が得られている⁴⁾。さらに峯元らはスーパーストレート型 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 太陽電池で 9.3%⁵⁾ の変換効率を記録しており注目されている。

ZnMgO の作製方法は、MOCVD 法⁶⁾ やスパッタリング法⁷⁾、スプレー法⁷⁾、スピコート法⁸⁾ が報告されているが、基板温度あるいはアニール温度が高温という現状がある。また、スピコート法において ZnMgO の成膜報告数は他の製法に比べて少なく、使用されている原料は酢酸系という報告がほとんどである^{8,9)}。これまでに、スプレー法により酢酸系の原料を用いて、基板温度 500°C で ZnMgO 膜の作製に成功している⁷⁾。また、希釈したジエチル亜鉛 (DEZ) を用いてスピコート法により、150°C で ZnMgO の作製に成功している¹⁰⁾。本研究では、DEZ 原料を用いてスピコート法により初めて ZnMgO 薄膜を作製し電気特性を評価した。

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 電子物理工学科教授

2. 実験

2.1 実験方法

スピコート法は、基板の上に溶液を供給して基板を回転させ、遠心力により溶液を基板全体に広げて膜にする方法である。スピコート法の利点は、コーティング操作が単純、原料の選択性が広範、低温プロセスが可能、光学特性に優れた膜が生成できる。さらに膜厚の可変が可能などがあげられる。今回用いたスピコート成膜のパラメータは、回転時間:15 s、回転数:1000 rpm、熱処理温度:450°C、マグネシウムの濃度:0、5、20、25、40 mol%、成膜回数2回とした。原料は、本研究室で ZnO において低温成膜に成功した希釈した DEZ にジブチルマグネシウムを添加したものをを用いた(東ソーファインケム株式会社提供)。成膜プロセスは原料をガラス基板上に塗布し、スピコートにより成膜後、各温度で5分間アニールを行うというプロセスを2回行った。また得られた ZnMgO 膜を XRD (X線回折)、ホール測定、四短針測定等において評価を行った。

3. 実験結果および考察

X線回折測定により ZnMgO 膜の結晶化度を決定した(図1)。全てのサンプル測定において、ウルツ鉱構造の結晶性 ZnMgO が確認された。Mg が高濃度になるにしたがって低角側にシフトしていることが確認された。これは、 $Mg^{2+}(0.57 \text{ \AA})$ と $Zn^{2+}(0.6 \text{ \AA})$ が置換したことによるものと考えられる。また、Mg が高濃度になるにしたがって格子定数 c 軸がベガード則にしたがって減少傾向を示した。この値をスパッタリング法⁵⁾とスプレー法⁷⁾と比較すると、 c 軸が縮小する傾向を示した。

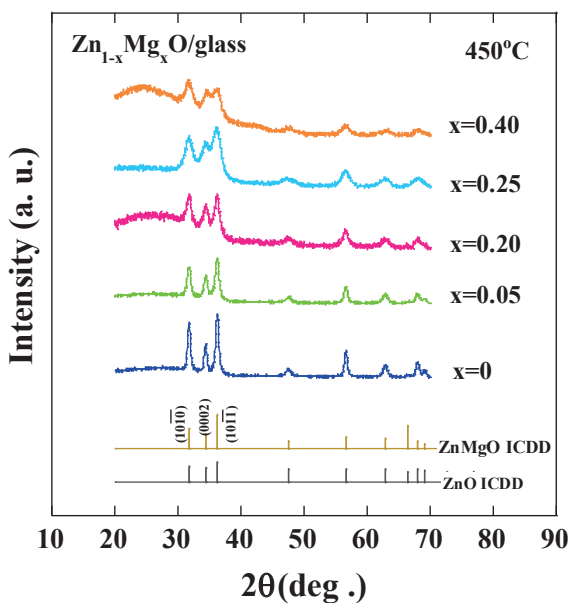


図1. X線回折スペクトル

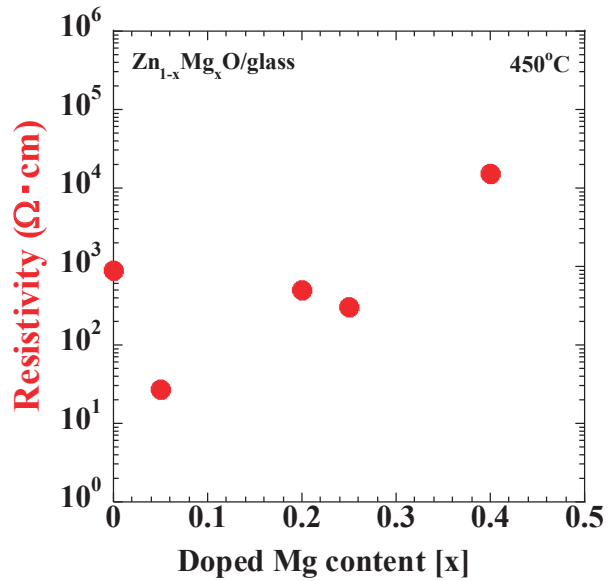


図2. 抵抗率と Mg 添加濃度の関係

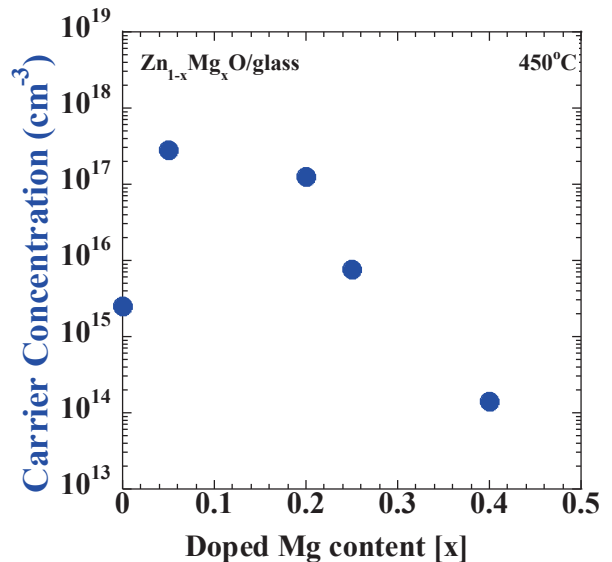


図3. キャリア濃度と Mg 添加濃度の関係

ホール測定で得られた抵抗率とキャリア濃度をそれぞれ図2と図3に示す。Mg が高濃度になるにしたがって、抵抗率は増加傾向、キャリア濃度が減少傾向を示した。さらに、XPS 測定結果より、 $Zn/(Zn+Mg+O)$ が Mg 濃度が増加するにしたがって減少傾向を示した(図4)。また、 $O/(Zn+Mg+O)$ の割合は増加傾向を示したことから、キャリアである格子間 Zn (Zni)または酸素空孔 (Vo) の減少が原因であると推測される。

この結果から、キャリア散乱を考えるために、キャリア濃度と移動度の関係を図5に示す。Book-Herring-Dingle式¹¹⁾のキャリア濃度の傾き $n^{-3/2}$ と同じ傾向を示すため、イオン化不純物散乱が影響していると考えられる。また、図6に示すように、平均自由行程は粒径よりも小さいため、粒径散乱の影響は小さいと考えられる。

さらに、イオン化不純物散乱が支配的な場合、電気抵抗

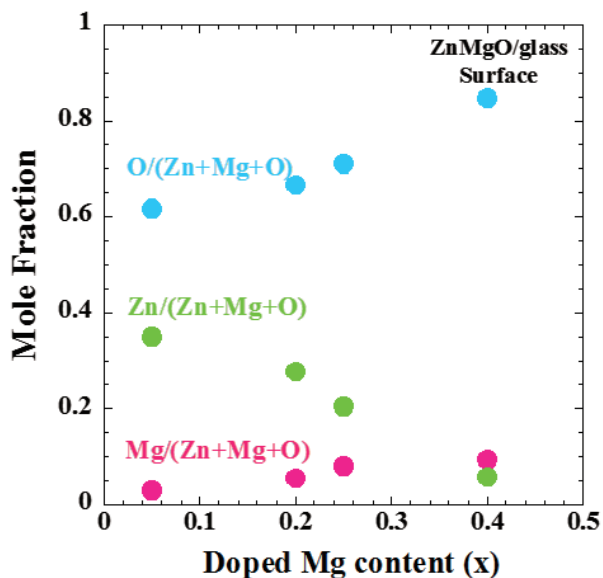


図 4. XPS 値と Mg 濃度の関係

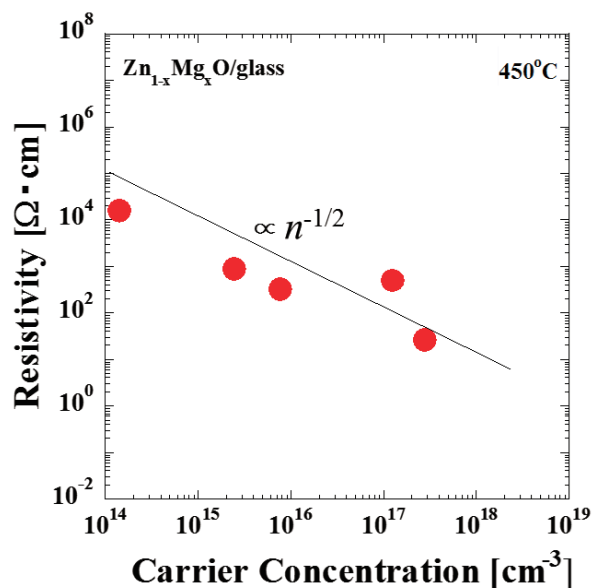


図 7. キャリア濃度と抵抗率

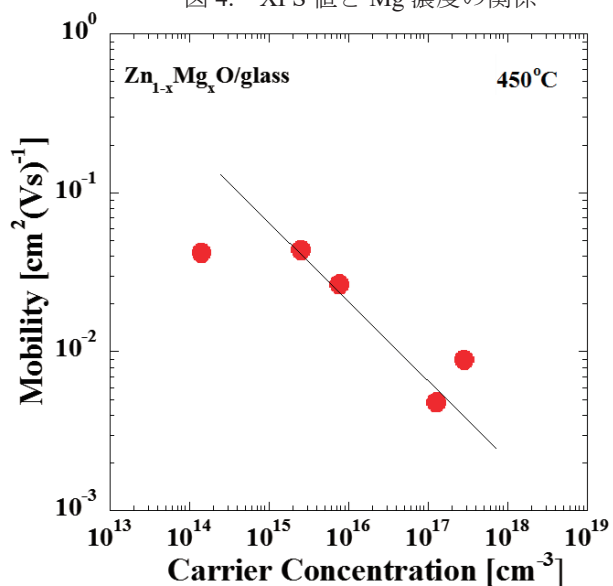


図 5. キャリア濃度と移動度

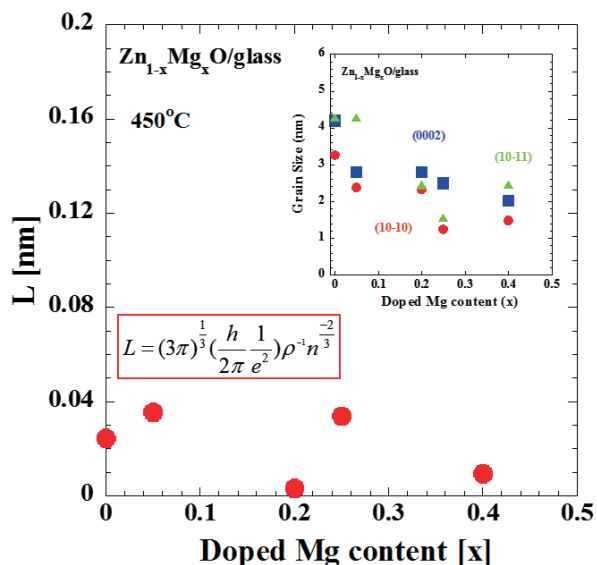


図 6. 平均自由行程と Mg 濃度の関係

率をBorn近似とThomas-Felmi形の遮へいポテンシャルを用いて表すことができる(式1)¹²⁾。本研究のZnMgO膜のサンプルと比較すると同様の傾きが観察された。これは、電気抵抗にイオン化不純物散乱が大きく起因していると考えられる。

$$\rho = \frac{NiZ^2e^2m^*2}{24\pi^3(\epsilon_0\epsilon_r)^2h^3n^2} f(kF) \quad (式1)$$

4. 結論

ジエチル亜鉛を原料とした溶液を用いてスピコート法によりZnMgO薄膜の窒素雰囲気下での作製を行った。サンプルは回転時間15秒、回転数1000回転、熱処理時間5分、成膜回数2回で作製し、マグネシウムの濃度：0、5、20、25、40 mol%と変化させた。作製したサンプルはZnMgOのICDDカードと比較し、X線回折ピーク位置の一致から、全てのサンプルで結晶性ZnMgOが形成されていることが確認された。また、Mg濃度が増加するにしたがって低角側にシフトしていることが確認された。これは、Mg²⁺(0.57 Å)とZn²⁺(0.6 Å)が置換したと考えられる。ホール測定より、抵抗率は増加傾向、キャリア濃度が減少傾向を示した。Book-Herring-Dingle式の傾きn^{-3/2}と比較すると同じ傾向を示した。また、平均自由行程は粒径よりも小さい結果となった。さらに、イオン化不純物散乱が支配的なBorn近似とThomas-Felmi形の遮へいポテンシャルの傾きと比較したところ同様の傾向を示した。よって、ジエチル亜鉛原料を使用し、スピコート法で作製したZnMgO膜はイオン化不純物散乱が影響していると考えられる。なお、ジエチル亜鉛原料を使用して、スピコート法でZnMgO膜を作製し電気特性を観察したのは初めてである。

参考文献

- 1) 南内嗣：透明導電膜の新展開IV，シーエムシー出版，2012.
- 2) K. Yoshino, Y. Takemoto, M. Oshima, K. Toyota, K. Haga, and K. Tokudome: "Low sheet resistivity of transparent Ga-doped ZnO film grown by atmospheric Spray Pyrolysis", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.50, 088001-1-2, 2011 .
- 3) T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, and T. Hideyuki: "Preparation of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films by radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films* Vol.372, 173-176, 2000.
- 4) H. Hiroi, Y. Iwata, S. Adachi, H. Sugimoto, and A. Yamada: "New world-Record efficiency for pure-sulfide $Cu(In,Ga)S_2$ thin film solar cell with Cd-free buffer layer via KCN-free process", *IEEE J. Photovol.*, Vol.6, 760-763, 2016.
- 5) T. Minemoto, S. Harada, and H. Takakura: " $Cu(In, Ga)Se_2$ superstrate-type solar cells with $Zn_{1-x}Mg_xO$ buffer layers", *Current App. Phys.* Vol.12, 171-173, 2012.
- 6) A. L. Yang, H. P. Song, D.C. Liang, H. Y. Wei, X. L. Liu, P. Jin, X. B. Qin, S. Y. Yang, Q. S. Zhu, and Z. G. Wang: "Photoluminescence spectroscopy and position annihilation spectroscopy probe of alloying and annealing effect in nonpolar m-plane $ZnMgO$ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.96, 151904-1-3, 2010.
- 7) K. Yohino, S. Oyama, and M. Yoneta: "Structural, Optical and electrical characterization of undoped $ZnMgO$ film grown by spray pyrolysis method", *J. Mater. Electron.*, Vol.19, 203-209, 2008.
- 8) A. Singh, Dinesh Kumar, P. K. Khanna, A. Kumar, M. Kumar, and M. kumar: "Anomalous behavior in $ZnMgO$ thin films deposited by sol-gal method", *Thin Solid Films*, Vol.519, 5826-5830, 2011.
- 9) F. J. Wang, Y. F. Huang, W. Li, M. S. Xue, and J. F. Ou: "Thin-film transistors with sol-gel deposited $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ films as active channel layer", *Thin Solid Films*, Vol.520, 519-522, 2011.
- 10) 富永姫香, 吉野賢二: スピンコート法による $ZnMgO$ 膜の作製, 宮崎大学工学部紀要, 第46号, 123-126, 2017.
- 11) T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata: "Group III Impurity Doped zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.24, 781-784, 1985.
- 12) J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins: "Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol.11, 263-265, 1992.