

イオンプレーティング法により作成した

Ga-doped ZnO 薄膜の熱処理効果

竹元 裕仁¹⁾・吉野 賢二²⁾・碓 哲雄³⁾**Annealing Effects of Ga-doped ZnO Films Grown
by a Ion-plating Deposition**

Yujin TAKEMOTO, Kenji YOSHINO, Tetsuo IKARI

Abstract

Transparent conducting Ga-doped ZnO (GZO) thin films were deposited on glass substrates by ion-plating method. The GZO films were annealed under O₂ atmosphere at from 100°C to 500°C.

The samples prepared were identified as polycrystalline ZnO with hexagonal wurtzite structure, which was determined from consentience with XRD peaks and lattice constants of a JCPDS file. Both as-grown and annealed samples were oriented *c*-axis. Z-Max values of AFM measurement were decreased as increasing the annealed temperature. This showed that the surface roughness of the annealed films was decreased. The reason indicated that excess oxygen atoms were introduced into the films.

Key Word:

ZnO, TCO, ion-plating, annealing

1. はじめに

透明導電膜は、高い電気伝導度と高い可視光透過率を併せ持つものであり、現在、フラットパネルディスプレイ(FPD)や太陽電池などさまざまな分野で利用されている。代表的な透明導電膜の材料として In₂O₃, SnO₂, ZnO などがある。なかでも Sn を添加した In₂O₃(ITO)は安易に 10⁻⁴Ω・cm 台の低抵抗が得られる。

しかし、ITO の材料である In は希少金属であり、価格が高いという難点がある。また、原料の In や Sn に加えて ITO 粉末の毒性が懸念されている。加えて近年フラットパネルディスプレイや太陽電池などの透明電極用途での ITO 需要の恒常的な増大とは相まって In 需要の増大が指摘されており、ITO 透明導電膜における省 In や脱 In 透明導電膜材料が注目されている^{1,2,3)}。SnO₂ 膜は、比較的安価な材料であるがエッチング加工と低温成長に難があり、用途が大幅に限定される。これに対して ZnO は安価で豊富、毒性に問題のない材料である。このことから ZnO は ITO にかわる透明導電膜の材料として注目されている^{2,4)}。

ZnO は、室温で約 3.3 eV のバンドギャップを持つ直接遷移半導体であり、結晶構造は六方晶系のウルツ鉱

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科准教授

3) 電気電子工学科教授

構造に属している。ドーパントとして主に3価金属(B, Ga, In, Al)の原子が使われている。表面にテクスチャ構造をもつ膜が安易に形成でき、それは成膜技術および成膜条件により制御できることより、太陽電池、特に CIS 系の透明電極として注目されており、そのほか FPD 等の安価な透明電極や窓用コーティング材としても期待されている材料である^{1,2,5)}。

薄膜作成法として、マグネトンスパッタリング法⁶⁾、レーザ分子線エピタキシー(MBE)⁷⁾、イオンビームスパッタリング法⁸⁾、有機金属化学成長(MOCVD)法⁹⁾、ゾル・ゲル法^{10,11)}、スプレー熱分解法^{4,12)}、イオンプレーティング法¹³⁻¹⁷⁾等の各技術を用いられている。特にイオンプレーティング法は現在主流であるスパッタ法に比べ成膜速度が約5倍であり、プラズマビーム修正装置を配置してプラズマの偏りを修正し、広範囲に均一な膜厚および膜質分布を得ることができる。また、長時間の連続成膜を行っても経時変化のほとんどない安定な膜特製を得ることができる。これらのことより、現在量産装置として最も広く用いられているスパッタ装置に匹敵あるいはそれを上回る性能を有している¹⁾。本実験ではイオンプレーティング法により作成した Ga-doped ZnO 薄膜の熱処理を行うことにより膜質の改善を試み考察した。その理由としては、本研究室のスプレー熱分解法により作成した ZnO 薄膜を熱処理することにより抵抗率の減少などの膜質の改善に成功しているためである。

また熱処理は、金属の軟化や硬化を目的に本来行われる。熱処理で重要なパラメータは熱し方より冷やし方であり、大まかに3つの方法があり、炉内でゆっくり冷ます熱なまし、空気内で自然に冷ます焼きならし、水や油で冷ます焼き入れがある¹⁸⁾。

2. 実験方法

イオンプレーティング法により作成した Ga-doped ZnO 薄膜の熱処理を行った。今回は、焼きなましと呼ばれる熱処理方法を用いた。雰囲気ガスとして酸素ガスを用い、時間を5分、温度100℃~500℃で行った。雰囲気ガスに酸素を用いた理由としては、作成時の重要なパラメータの1つとして酸素が挙げられており、酸素分圧の変化により膜質の改善がされているという理由からである^{14,15)}。

X線回折は、ディフラクトメータ (Rigaku RINT2200)

を用いて測定を行った。X線管電流は100 mA、加速電圧は40 KV、測定範囲は20~90°、測定間隔は0.01°、測定速度は2°/minに設定した。また、散乱スリットを1°、受光スリットを0.15°とした。次にモノクロメータで K_β線を除去に単色化された X 線を受光スリットで集光し、計数管にて測定する。得られたピークデータをパーソナルコンピュータによって平滑化、バックグラウンド除去、K_{α2}の解析処理を行い、JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) との比較検討を行った。また、得られたスペクトルより格子定数を求めた。また、結晶が理想的な格子を形成していると仮定して、粒界の大きさ t を以下の Sherrer の実験式を用いて求めた。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (3)$$

ここで、 B はピークの半値幅 (rad)、 λ は入射 X 線の波長 (Å)、 θ_B は回折角 (deg.) である。

熱処理したサンプルの表面状態を走査電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。また薄膜表面の粗さを評価する方法として、自乗平均面粗さ R_{rms} (RMS) を測定した。

透明導電膜の重要なパラメータである透過率は、垂直に透過する光のみを拾う垂直検出器を用いて測定した。

電気特性を調べるために、室温でホール測定を行った。測定には、薄膜測定に適している Van der Pauw 法を用いた。小さな試料でも測定が可能で、電極間の距離等の幾何学測定が不要、しかも幾何学的配置による誤差を生じないなどの利点がある。オーミック性電極には In を使用し、真空蒸着法を用いて作成した。

3. 実験結果と考察

3.1 X線回折法

X線回折により、熱処理後の Ga-doped ZnO (GZO) 薄膜の結晶構造、配向性、格子定数、粒界サイズを求めた。X線回折スペクトルを fig. 1 に示す。イオンプレーティング法により作成された GZO 薄膜は、ZnO の JCPDS カード²¹⁾と比較すると、(0002)面のピークのみ確認された。回折ピーク位置と JCPDS のピーク位置の一致から六方晶系ウルツ鉱構造の多結晶の ZnO と同定された。また、この X線回折スペクトルから、 c 軸で

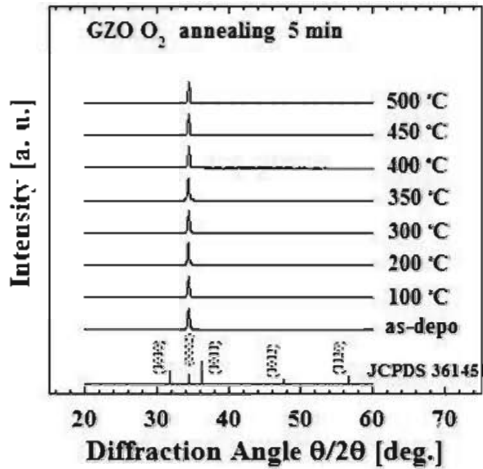


Fig. 1 X線スペクトル

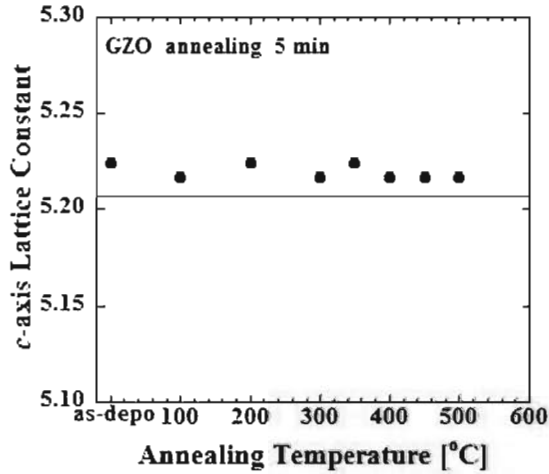


Fig. 2 格子定数

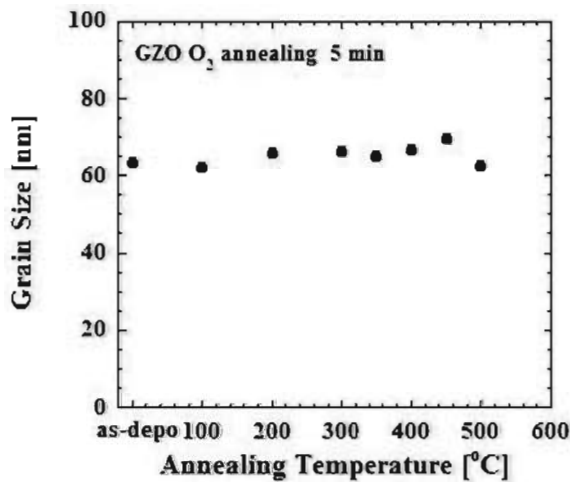


Fig. 3 粒界サイズ

ある (0002) 面に配向している。一般的にイオンプレーティング法により作成した GZO 薄膜は、 c 軸に配向すると報告されている¹⁴⁾。次に熱処理したサンプルの X 線スペクトルと比較する。ここで 100 $^{\circ}$ C から 300 $^{\circ}$ C までの熱処理を第一領域、350 $^{\circ}$ C から 450 $^{\circ}$ C までの熱処理を第二領域、500 $^{\circ}$ C の熱処理を第三領域と置いて以下考えていく。第一、第二、第三領域すべて c 軸に配向した X 線スペクトルが確認でき、X 線スペクトルでは変化は見られなかった。このことより、熱処理をしても他の異相は表れないと断定できた。

次に、X 線スペクトルより粒界サイズを計算し、比較した。Fig.2 に算出した粒界サイズを示す。熱処理前の粒界サイズは約 64 nm であり、熱処理後の粒界サイズは 61~67 nm となり、粒界サイズの変化は見られない。

X 線回折スペクトルより算出した格子定数を Fig. 3 に示す。本実験で使用した GZO 薄膜は ICDD より算出した格子定数と比較すると差は 0.4% 以下である値が得られた。第一、第二、第三領域の熱処理後も変化は見られなかった。ここで、ICDD の格子定数の値よりすべてのサンプルの値が大きくなっているのは、成膜時に熱により Ga が Zn サイトに置換したと考えている。

3.2 SEM, AFM

SEM による GZO 薄膜の表面写真を Fig. 4 に示す。表面を観察すると、熱処理前の状態から、第一、第二、第三領域すべてにおいて変化はみられなかった。粒界サイズは、すべてのサンプルで約 60 nm であった。これらの値は、X 線スペクトルより算出した粒界サイズと比較してもほとんど等しい値であった。Goncalves らの論文¹⁷⁾では、スパッタによる GZO 薄膜は高温で熱処理をすると表面粗さが増加し、粒界サイズが増大すると報告されている。

このことから、イオンプレーティング法により作成した GZO 膜の表面は熱に比較的強いと考えられる。

また、Fig. 4 に AFM による GZO 薄膜の鳥瞰図を示す。AFM の鳥瞰図からも、第一、第二、第三領域すべてにおいてあまり変化はみられなかった。しかし、Z-Max の値は、第三領域に近づくにしたがって減少している。これは、膜の表面が平坦になったことを示唆しており、膜の表面粗さが減少したといえる。この原因としては、膜表面に過剰に酸素が取り込まれたと考えられる。

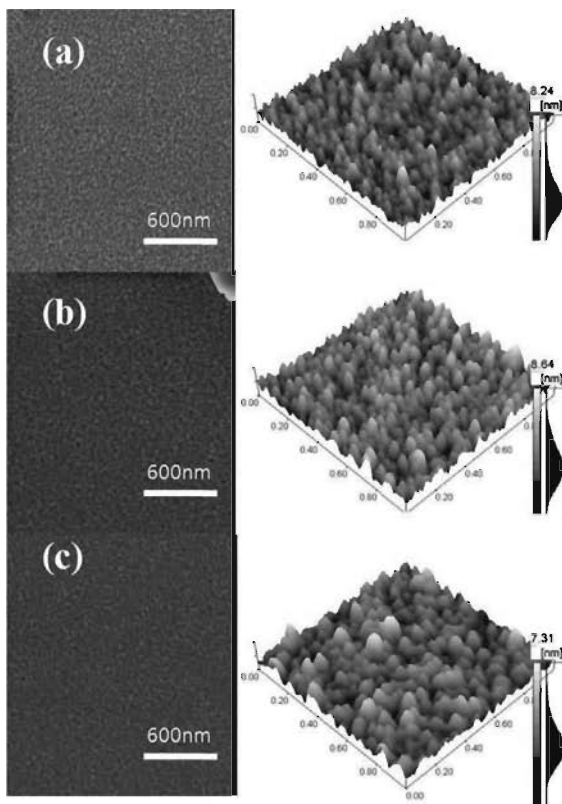


Fig. 4 Ga-doped ZnO 薄膜の表面形状
(a)as-depo (b)300°C (c)500°C

3.3 透過測定

Fig. 5に、垂直型の検出器を用いた室温での透過スペクトルを示す。一般的に ZnO のバンドギャップを室温では 3.3 eV で、吸収端は 376 nm に位置することから、今回熱処理に使用した GZO 基板のバンドギャップとほぼ一致している¹²⁾。また、熱処理後も吸収端はほぼ同じ位置であった。Goncalves らの論文の方向によると熱処理温度を上げると吸収端が長波長側にシフトしているが¹³⁾、本研究ではその傾向は見られなかった。

Figs. 6, 7 に可視光領域 380~780 nm, 赤外領域 780~2500 nm での平均透過率を示す。散乱などを含む透過した光を検出する積分球型での平均透過率は、可視光領域では 90% を超える高い値を得ることができた。熱処理をすることにより透過率を大きくすることができている。長波長側では、熱処理温度を上げるにしたがって透過率が上昇している。これは、他の熱処理の論文でも同様な結果が報告されている^{12,13)}。

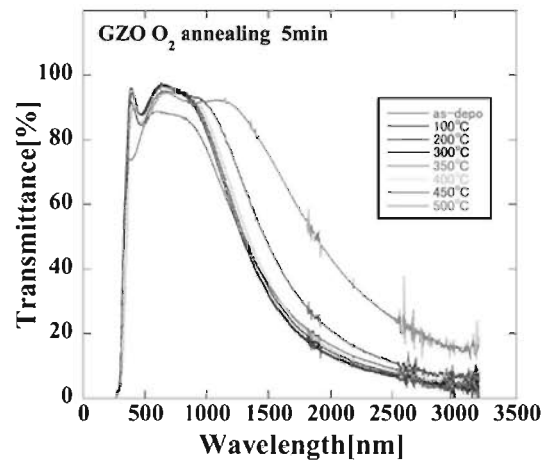


Fig. 5 透過スペクトル

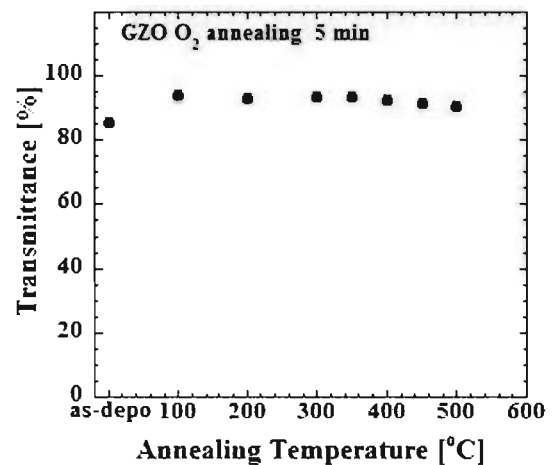


Fig. 6 可視光領域における平均透過率

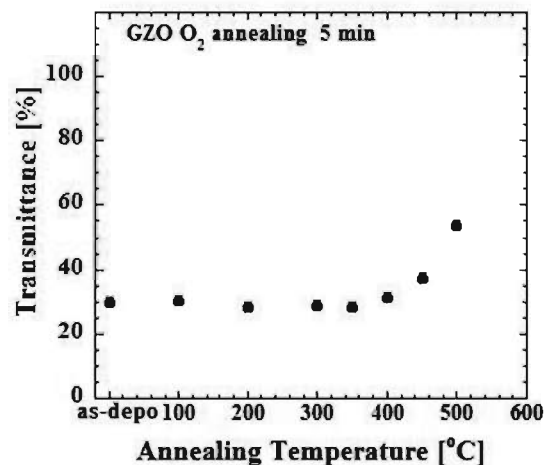


Fig. 7 赤外領域における平均透過率

3.4 ホール測定

Fig. 8 に各熱処理温度における抵抗率を示す。第一、第二領域では多少減少傾向がみられ、第三領域では抵抗率は増加する傾向がある。

移動度を Fig. 9 に、キャリア濃度を Fig. 10 に示す。まず、キャリア濃度は第一、第二領域にかけては多少減少傾向にあり、第三領域になるにしたがって減少している。これは、キャリア濃度の減少の原因としては、熱により酸素空孔が増加したためと考えられる。Goncalves らの論文¹³⁾にも同様なキャリアの減少が報告されている。一方、移動度は第一、第二領域にかけて増加の傾向がみられる。これは、キャリア濃度の減少によると考えられる。しかし、第三領域において減少している。これは、膜表面中に過剰の酸素が取り込まれたことによる結晶性の低下が考えられる。このような現象は、成膜における酸素分圧の論文^{15, 16)}にも同様な報告がされている。これらのことから、第三領域で、抵抗率が増加したと考えられる。

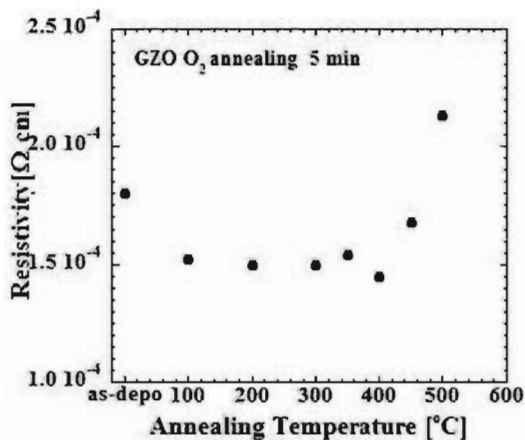


Fig. 8 抵抗率

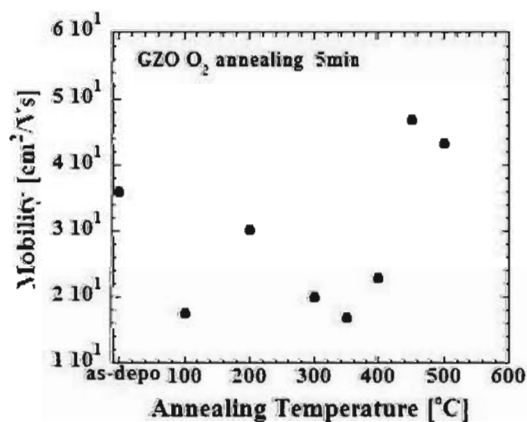


Fig. 9 移動度

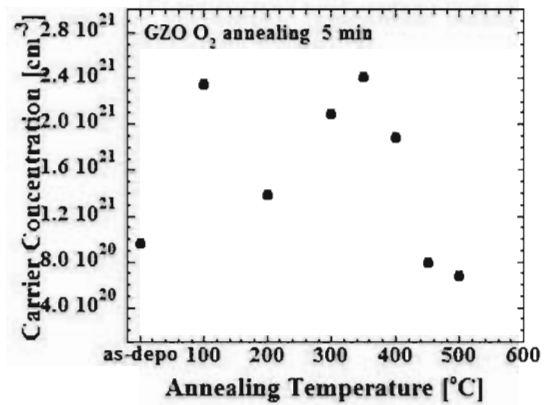


Fig. 10 キャリア濃度

4. 結論

イオンプレーティング法により作成された Ga-doped ZnO 薄膜の熱処理を行った。酸素雰囲気中にて、熱処理時間を 5 分間、熱処理温度を 100°C から 500°C に変化させた。熱処理した薄膜を X 線回折法、SEM、透過率測定、ホール測定を用いて透明導電膜としての評価を行った。

今回使用したサンプルは、ZnO の JCPDS カードと比較し、X 線回折ピーク位置と格子定数の一致から、六方晶系のウルツ鉱型構造である多結晶の ZnO と同定した。熱処理による、結晶構造の変化はみられなかった。また、SEM による表面写真、各熱処理温度において変化はみられなかった。しかし、AFM の Z-Max の値は、第二領域から第三領域にかけて減少傾向にあった。このことから、膜の表面が平坦になったと考えられ、表面粗さが減少したといえる。電気的特性としては第一、第二領域の熱処理において、抵抗率が減少した。しかし、第三領域においては抵抗率が増加した。キャリア濃度は、第一、第二領域においては、多少減少傾向にあり、第三領域になるにしたがってさらに減少する。移動度は、第一、第二領域にかけて増加がみられる。しかし、第三領域においては、減少している。第一、第二領域で移動度が増加したのは、キャリア濃度の減少によるものと考えられる。第三領域の減少については、膜表面に過剰の酸素が取り込まれたと考えられる。透過率測定の結果では、熱処理を行っても、可視光領域において 90% 以上の高い透過率を得ることができた。また、第三領域においては、赤外領域の平均透過率も 50% 以上の透過率を得ることができた。これは、AFM

の Z-Max の値の減少からいえるように、膜の表面に過剰な酸素が取り込まれることにより、表面粗さが減少したと考えられる。

引用文献

- 1) 監修/澤田豊, 透明導電膜, (シーエムシー出版, 2006).
- 2) 南内嗣, 応用物理, **75**, (2006), 1218.
- 3) 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第166委員会, 透明導電膜の技術, (オーム社, 2006).
- 4) M. Krunk, E. Mellikov, Thin Solid Films, **270**, (1995), 33.
- 5) 花田貴, 高恒柱, 八百隆文, 応用物理, **72**, (2003), 705.
- 6) J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S. k. Dhungel, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, J. Yi, Thin Solid Films, **480**, (2005), 213.
- 7) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, (1999), 2602.
- 8) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, (1999), 2602.
- 9) T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi, T. Ohgaki, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, (1999), 3682.
- 10) J. F. Chang, W. C. Lin, M. H. Hon, Appl. Surf. Sci., **183**, (2001), 18.
- 11) D. Bao, H. Gu, A. Kuang, Thin Solid Films, **312**, (1998), 37.
- 12) R. Ghosh, G. K. Paul, D. Basak, Mater. Res. Bull., **40**, (2005), 1905.
- 13) B. Ahn, S. Oh, C. Lee, G. Kim, H. Kim, S. Lee, J. Crystal Growth, **309**, (2007), 128
- 14) T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, S. Shirakata, Thin Solid Films **452**, (2007), 439.
- 15) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, T. Yamamoto, Superlattices and Micro. Struc, **39**, (2006), 218
- 16) K. Iwata, T. Sakemi, A Yamada, P. Fons. K. Awai, T. Yamamoto, Thin Solid Films, **481**, (2005), 199
- 17) G. Goncalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, Thin Solid Films, **515**, (2007), 8562
- 18) 社会法人日本金属学会, 結晶成長, (丸善, 1975).
- 19) カリテイ, 松村源太郎訳, 新版 X 線回折要論, (アグネ, 1980).
- 16) 表面技術協会, 表面技術便覧, (日刊工業新聞社, 1998).
- 17) 日本電子顕微鏡学会, 走査電子顕微鏡, (共立出版, 1978)
- 18) 森田清三, 走査型プローブ顕微鏡のすべて, (工業調査会, 1992).
- 19) 奥村公平, 豊田中央研究所 R&D レビュー, **32**, (1996), No. 2.
- 20) 日本表面科学会, [図解]薄膜技術, (培風館, 1999).
- 21) JCPDS カード, 361451.
- 23) 太陽光発電技術研究組合, 薄膜太陽電池の基礎と応用, (オーム社, 1999).