

スピコート法による ZnMgO 膜の作製

富永姫香^{a)}・吉野賢二^{b)}

Growth of ZnMgO films by Spin-coated Method

Himeka TOMINAGA, Kenji YOSHINO

Abstract

ZnMgO films on glass substrate could be grown at low temperature (150°C) under nitrogen atmosphere. We used diethylzinc and dibutylmagnesium as started materials to grow ZnMgO films at low temperature. We examined annealing-temperature dependence of the samples by X-ray diffraction (XRD), optical transmittance, and Hall measurements. Peaks of the ZnMgO films could be observed in the XRD patterns. Absorption edge of ZnMgO shifted to higher energy region than that of ZnO by the optical transmittance spectrum. All samples had an average optical transmittance of more than 85%.

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氷部品、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 Sn ドープの In_2O_3 (Sn-doped In_2O_3) であるが高コストやレアメタルであるという問題点がある。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ため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あるが、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である 12.9%⁴⁾、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 の作製方法としては、MOCVD 法⁶⁾ やスパッタリング法⁷⁾、スプレー法⁸⁾、スピコート法⁹⁾ 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。本実験で使用したスピコート法の利点として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、膜厚の可変が可能などがあげられる。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であるという報告がほとんどである^{7,8)}。これまでに、スプレー法により酢酸系の原料を用い基板温度 500°C で ZnMgO 膜の作製に成功している⁹⁾。また、希釈したジエチル亜鉛を用いてスピコート法により室温で ZnO の作製に成功している¹⁰⁾。以上のことから、ZnMgO 膜を低温で作製するために本研究ではジエチル亜鉛を原料として用いスピコート法により低温で ZnMgO 薄膜を作製した。

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(図 1)。基板の形は可能であれば円形がよい。角型の場合、膜厚のコントロールに工夫が必要であり、角の部分の膜厚が他の部分と異なる可能性があるためである¹⁾。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：50℃、150℃、300℃、450℃、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ジエチル亜鉛にジブチルマグネシウムを添加したものを用いた(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 回行い、得られた ZnMgO 膜を XRD (X 線回折)、SEM(走査型電子顕微鏡)、原子間力顕微鏡(AFM:Atomic Force Microscope)、透過測定、四短針測定、ホール測定において評価した。

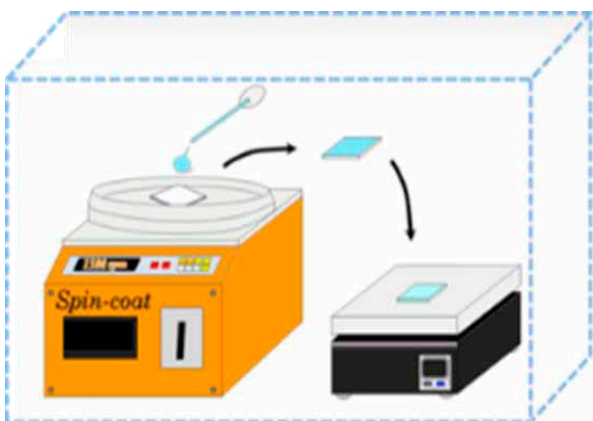


図 1. スピコート法の概略図

3. 実験結果および考察

図 2 のサンプル写真より、あきらかにすべてのサンプルにおいて白濁することなく高透過率の無色透明のサンプルが得られた。

次に、透過率測定の結果を図 3 に示す。作製した 50℃、150℃、300℃、450℃サンプルのガラス基板、ZnO に対する透過率・吸収端を調べるために 200 ~ 500 nm の範囲で透過率測定を室温で行った。全てのサンプルにおいて透過率が 85%を超えており、透過性に優れた薄膜であると考えられる。また、ZnO に比べると ZnMgO の吸収端は短波長側にシフトしていた。これは ZnO に Mg を添加したことにより Zn と Mg が置換して、ZnMgO が作製されバンドギャップが広がったと考えられる。

さらに作製した ZnMgO 薄膜の各温度で ZnMgO の結晶が形成されているか調べるために X 線回折による評価を

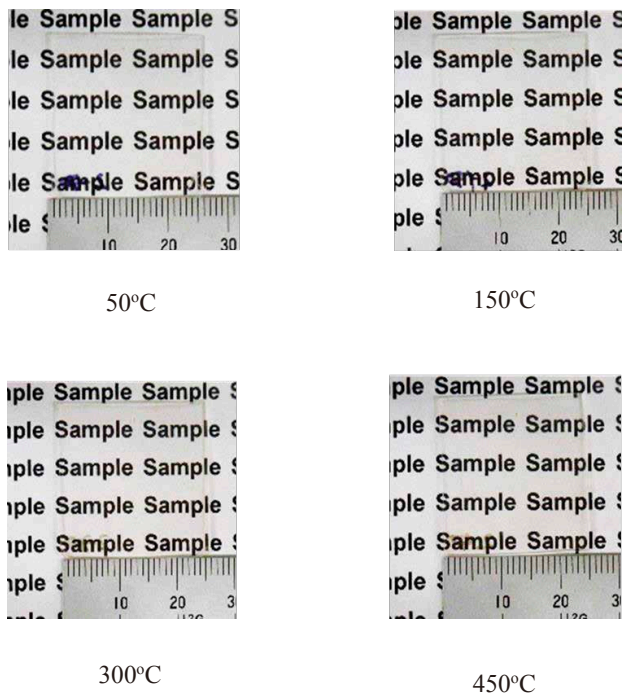


図 2. サンプル写真

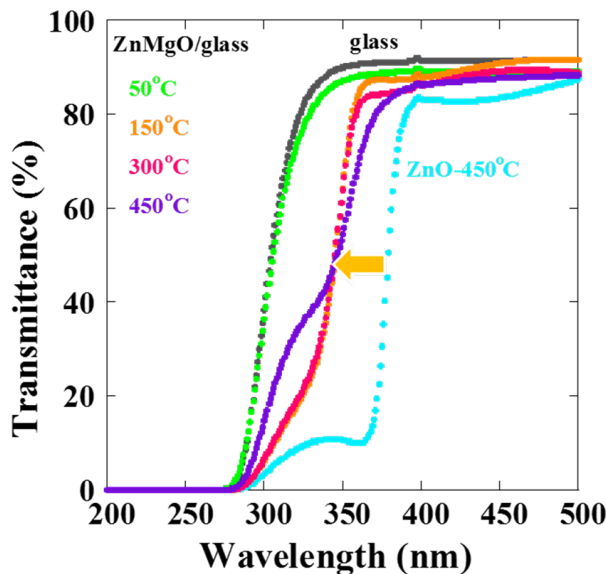


図 3. ZnMgO 膜の透過率のアニール温度変化..

行った。図 4 に熱処理温度を変化させた X 線スペクトルを示す。ICDD[®]と比較すると、熱処理温度が 150℃以上のサンプルにおいて、(10-10)、(00-02)、(10-11)面のピークが確認できた。このことから、熱処理温度が 150℃以上から ZnMgO の結晶が形成されたと考えられる。また、熱処理温度が上がるにしたがってピークがシャープになっていった。このことから、熱処理温度が上がるにしたがって結晶

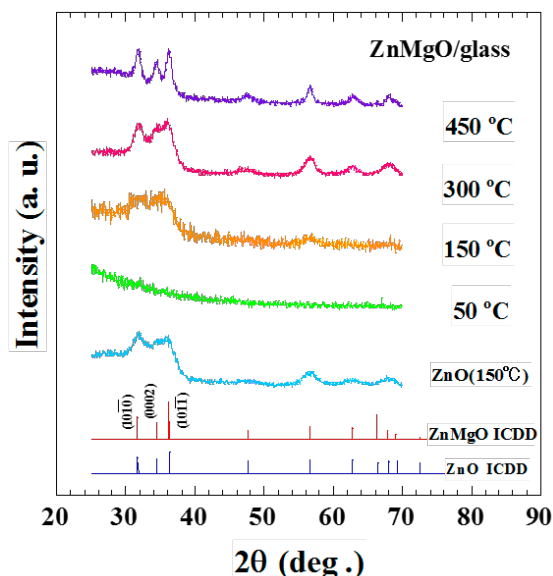


図4. ZnMgO膜のXRDスペクトルのアニール温度変化

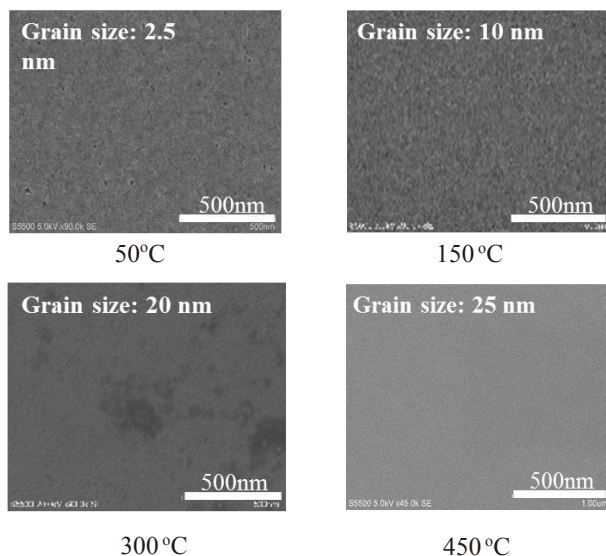


図6. ZnMgO膜の表面SEM写真.

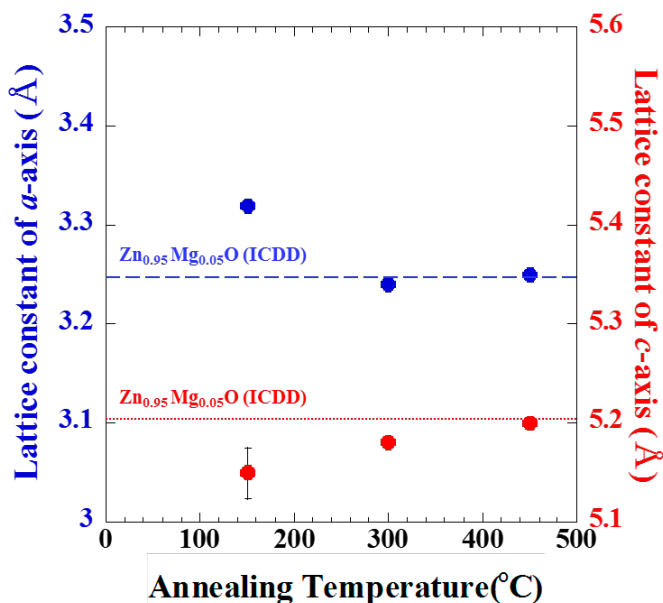


図5. ZnMgO膜のa軸とc軸の格子定数のアニール温度変化.

性が上がっていると考えられる。a 軸, c 軸の格子定数のグラフを図5に示す。熱処理温度が増加するにしたがって各格子定数の値がICDDの値に近づく傾向がみられた。このことから熱処理温度が高くなるにしたがって結晶性が良くなっていると考えられる。

次に、走査型電子顕微鏡によりサンプルの表面形態と断面構造を調べた。図6にSEMより観察したサンプルの表面写真を示す。熱処理温度が増加するにしたがって、粒径が増加する傾向を示した。また、サンプルの断面図を図7に示す。熱処理温度が増加するにしたがって膜厚が厚くなる傾向を示した。これはX線スペクトルや格子定数のグラフより、熱処理温度が高くなるにしたがってZnMgOの結晶が成長したと考えられる。

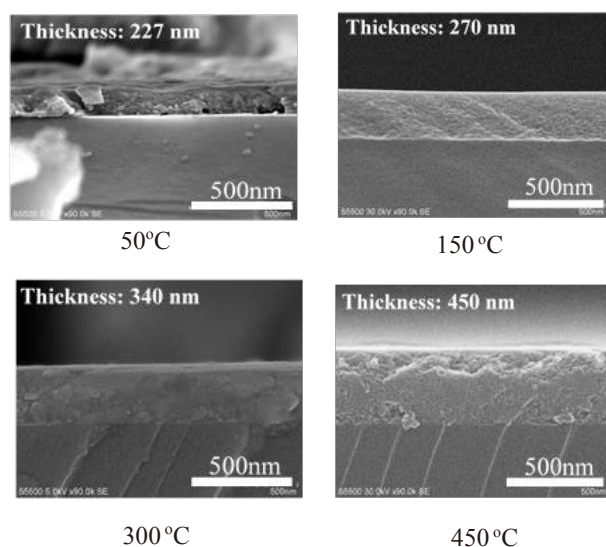


図7. ZnMgO膜の断面SEM写真

ZnMgOの電気的特性を調べるためにホール測定により抵抗率、キャリア濃度、移動度を求めた。図8に各熱処理温度におけるZnMgO薄膜のホール測定による抵抗率とキャリア濃度を示す。抵抗率は50~300℃まではほぼ一定の値を示し、450℃で低下した。キャリア濃度は50℃から150℃までは低下し、150~450℃までは増加した。この原因としては、熱処理温度が増加するにしたがって酸素空孔や格子間亜鉛が増加し、キャリア濃度が増加し、抵抗率が減少したと考えられる。また、移動度のグラフを図9に示す。150~300℃において移動度が減少している。これはキャリア濃度が増加したことからイオン不純物散乱の影響で移動度が減少したと考えられる。

キャリア濃度の増加の原因究明にXPS測定を行った。アニール温度が増加するとZnの割合が増加しOの割合が減

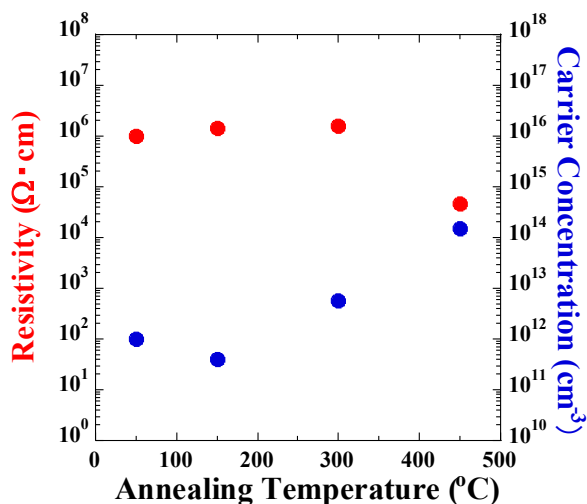


図 8. ZnMgO 膜の抵抗率とキャリア濃度のアニール温度変化

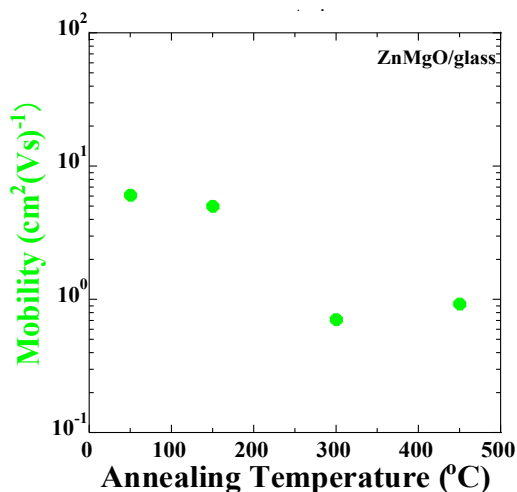


図 9. ZnMgO 膜の移動度のアニール温度変化.

少していつていることが観察された。Znの割合が増加しているということは、格子間のZnが増加したものと考えられる。また、アニール温度に依存せず全てのサンプルにおいてZnMgO膜中にはMgの濃度は5%程度入っていることが観察された。

4. 結論

スピコート法によりジエチル亜鉛を原料とした溶液を用いてZnMgO薄膜の低温、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、熱処理温度を50、150、300、450℃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線回折ピーク位置と格子定数の一致から、熱処理温度が150℃以上でZnMgOの結晶が形成されている。透過率測定より、基礎吸収端はZnOに比べてZnMgOは短波長側にシフトしていた。これはZnOにMgを添加したことによりバンドギャップが大きくなったと考

えられる。SEM観察では熱処理温度が増加するにしたがって膜厚が厚くなる傾向を示した。これはXRDの結果より、熱処理温度が増加するにしたがって結晶が成長したと考えられる。ホール測定では、熱処理温度が増加するにしたがってキャリア濃度が増加し、抵抗率が減少した。キャリア濃度増加の原因としては、XPSの結果から格子間Znが原因だと考えられ全てのサンプルにMgが5%含有していることが観察された。

引用文献

- 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, K. Tokudome, Jpn. J. Appl. Phys. “Low sheet resistivity of transparent Ga-doped ZnO film grown by atmospheric Spray Pyrolysis” **50** (2011) 088001.
- 3) T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, T. Hideyuki, “Preparation of Zn_{1-x}Mg_xO films by radio frequency magnetron sputtering” **372** (2000) 173-176.
- 4) H. Hiroi, Y. Iwata, S. Adachi, H. Sugimoto, A. Yamada, IEEE J. Photovol. “New world-Record efficiency for pure-sulfide Cu(In,Ga)S₂ thin film solar cell with Cd-free buffer layer via KCN-free process” **6** (2016) 760-763.
- 5) T. Minemoto, S. Harada, H. Takakura Current App. Phys. “Cu(In, Ga)Se₂ superstrate-type solar cells with Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers” **12** (2012) 171-173.
- 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, Z. G. Wang, Appl. Phys. Lett. “Photoluminescence spectroscopy and position annihilation spectroscopy probe of alloying and annealing effect in nonpolar m-plane ZnMgO thin films” **96** (2010) 151904-1-3.
- 7) A. Singh, Dinesh Kumar, P. K. Khanna, A. Kumar, M. Kumar, M. kumar, Thin Solid Films “Anomalous behavior in ZnMgO thin films deposited by sol-gal method” **519** (2011) 5826-5830.
- 8) F. J. Wang, Y. F. Huang, W. Li, M. S. Xue, J. F. Ou Thin Solid Films “Thin-film transistors with sol-gel deposited Mg_{0.1}Zn_{0.9}O films as active channel layer” **520** (2011) 519-522.
- 9) K. Yoshino, S. Oyama, M. Yoneta, J. Mater. Electron “Structural, Optical and electrical characterization of undoped ZnMgO film grown by spray pyrolysis method” **19** (2008) 203-209.
- 10) K. Yoshino, M. Shinmiya, N. Kamiya, J. Kosaka, M. Oshima, Y. Takemoto, K. Toyota, K. Inaba, K. Haga, K. Tokudome, Jpn. J. Appl. Phys. “Growth of spin-coated ZnO films using diethylzinc solution” **50** (2011) 108001-1-3.