

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04582

研究課題名（和文）酸化亜鉛多結晶薄膜の欠陥制御と化学センサへの応用

研究課題名（英文）Control of defects in polycrystalline ZnO thin films for chemical sensor

研究代表者

牧野 久雄 (Makino, Hisao)

高知工科大学・システム工学群・教授

研究者番号：40302210

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：酸化半導体である酸化亜鉛は、日焼け止めや薬として用いられている安全な素材である一方で、発光、太陽電池、化学センサなど、機能性材料としても広く期待されている。本研究では、低温・大面積で成膜可能なスパッタ成膜法による酸化亜鉛多結晶薄膜において、結晶極性といった結晶構造に由来する特性を制御し、膜に生成される結晶の不完全性である欠陥の特徴や性質について明らかとした。さらに、格子欠陥、結晶粒界など、多結晶薄膜に多く存在する欠陥の生み出す機能応用としてのガスセンサの検出感度を向上させ、将来の水素社会における安心安全に寄与するセンサ特性向上の可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化亜鉛（ZnO）はc軸方向に自発分極を持ち、薄膜特有の歪によるピエゾ分極効果など、多彩な機能性材料として期待されている。ZnO多結晶薄膜においてAl極薄膜を用いた極性制御を実現し、極性由来の特徴が電気特性や化学反応性に違いを生むことが示された。学術的な観点では、Al金属膜とZnOの界面反応の解明、界面化学結合を利用した構造特性制御、多結晶薄膜に特有な粒界特性の改質などの新たな知見が得られた。機能応用の観点では、表面処理工程の最適化により反応サイトを制御しガス応答性を劇的に増大させる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：Zinc oxide, a semiconductor oxide, is a safe material used as sunscreen and medicine, while it is also widely expected to be a functional material for light emission, solar cells, and chemical sensors. In this study, we have controlled the properties derived from the crystal structure, such as crystal polarity, in polycrystalline zinc oxide thin films deposited by the sputter deposition method, which enables low-temperature and large-area deposition, and clarified the characteristics and properties of defects, which are imperfections in the crystal formed in the films. Furthermore, the detection sensitivity of gas sensors as a functional application of the defects produced in polycrystalline thin films, such as lattice defects and crystal grain boundaries, was improved, indicating the possibility of improving sensor characteristics that will contribute to safety and security in the future hydrogen society.

研究分野：薄膜・表面界面物性

キーワード：酸化亜鉛 欠陥 結晶極性 ガスセンサ 化学センサ 粒界 酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

代表的な酸化物半導体である酸化亜鉛 (ZnO) の多結晶薄膜は、太陽電池やディスプレイなどの透明電極材料としての実用とともに、紫外線領域の発光・受光デバイス、水素やアルコールなどのガスセンサの感材など、機能性材料として広く期待されている。ZnO では、結晶構造に由来する自発分極、歪によるピエゾ分極効果が知られており、極性軸に垂直な極性面の違いは、電気伝導特性やセンサ機能、結晶の不完全性である欠陥の生成などに影響を及ぼす。低温・大面積で成膜可能なスパッタ成膜法による ZnO 多結晶薄膜では、結晶極性の制御が課題であり、多結晶膜における極性の効果については明確でなかった。格子欠陥、結晶粒界など、多結晶薄膜に特有な欠陥特性の理解と制御は、例えば水素ガスセンサの検出感度の向上など、将来の水素社会における安心安全に寄与する可能性がある。

2. 研究の目的

低温・大面積で成膜可能なスパッタ成膜法による ZnO 多結晶薄膜の成膜において、結晶極性や分極といった結晶構造に由来する特性を制御し、それによってもたらされる欠陥の特徴や性質を理解すること、機能応用としてのガスセンサ、化学センサ特性への効果や影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

マグネトロンスパッタ法によるガラス基板上への多結晶 ZnO 薄膜の成膜において、ZnO と金属の界面化学結合を利用した極性制御を試みた。ドーパントとして Al を添加した場合の欠陥生成や極性制御の効果、Al 極薄膜を保護膜とした欠陥制御、X 線光電子分光法による化学状態の評価、極性制御が電気伝導特性に与える影響、熱処理やプラズマ処理などの成膜後処理プロセスが化学センサ特性に与える効果について検討した。

4. 研究成果

RF マグネトロンスパッタ法によるガラス基板上 ZnO 薄膜の結晶極性の制御に関する研究を実施した。成膜前のガラス基板へのプラズマ処理依存性、成膜時に導入するアルゴン / 酸素ガス流量比依存性から、極性制御における酸素との化学結合性の重要性が示唆された。SiO₂ 基板のように表面の酸素結合により化学的に安定なガラス基板上では O 極性 ZnO 膜、Ar プラズマ処理によって活性化させるとともに、成膜時にわずかな O₂ ガスを導入した過剰酸素の条件では、Zn 極性 ZnO 膜が成膜されることが分かった。

一方、金属 Al 極薄膜を保護膜として積層させた Al 添加 ZnO 薄膜 (AZO 薄膜) では、亜鉛の脱離を抑制し、耐熱性の向上、熱処理による電気特性の向上が従来の研究で分かっていた[1]。そこで、結晶構造特性の特に粒界の影響を調べる観点から、ガラス基板温度依存性を検討した。その結果、粒界の影響が小さい結晶配向性の高い膜では Al 極薄膜と窒素中熱処理による電気特性向上の効果が大きいものに対して、結晶粒界の影響が大きい c 軸配向性の低い膜では、電気特性の向上が見られないことが分かった。粒界散乱因子の評価から、熱処理による粒内欠陥の低減が示唆された[2]。さらに、積層させた Al 薄膜と ZnO 膜との界面化学状態に着目し、X 線光電子分光法による詳細な評価を行った。その結果、Al 膜の成膜により Al は酸化されるのに対して (AlO_x の形成) AZO 膜の Zn は還元されて AlO_x との界面に金属の Zn が析出することが分かった。図 1 に Al 積層膜厚に対する Zn 2p スペクトルの変化を示す。ピーク C は Zn の金属成分、ピーク B が ZnO、ピーク A は ZnAl₂O₄ に対応している。ZnAl₂O₄ が界面層として形成し、Zn 脱離の抑制や耐熱性・電気特性の向上に寄与していることが示唆された。また、Al の成膜膜厚の増加とともに Zn 金属成分が増加することから、表面の AlO_x 膜を形成する酸素は ZnO 由来であると考えた。これらの成果を取りまとめ、国際学会で成果発表を行った[3]。

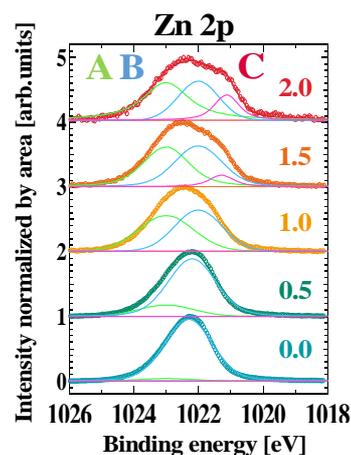


図 1 Al 積層膜厚に対する Zn 2p スペクトルの変化

以上のように、Al 積層膜は ZnO 膜と強く相互作用し、Al と Zn との酸化還元反応や界面反応層の形成が明らかとなった。スパッタ成膜条件による極性制御とこれらの知見をもとに、Al 極薄膜による極性制御を試みた。図 2 にガラス基板と ZnO 界面に Al 極薄膜を挿入した場合と、ガラス基板上に直接成膜した場合の価電子帯スペクトル、および、X 線回折パターンを示した。XPS 価電子帯スペクトル 5eV 付近にみられるピーク構造は、Zn 極性 ZnO の特徴を示しており、

Al 極薄膜を挿入することにより Zn 極性 ZnO 膜が成膜されたことを示すものである。一方、X 線回折パターンは、Zn 極性、O 極性ともに c 軸配向膜であることを示しているが、Al 極薄膜を挿入した Zn 極性ではピーク強度が大きく減少し、薄膜配向性は低下していることが分かる。表 1 に示すように、膜の結晶性は低いにもかかわらず、ホール移動度とキャリア密度は Zn 極性膜の方が高い特性を示し、高 c 軸配向性の Zn 極性 ZnO テンプレート膜を用いた場合の電気特性の結果[4]とよく一致した。このことから、Zn 極性で得られた高ホール移動度と高キャリア密度は、ZnO テンプレートによる高配向性によるものではなく、結晶極性の違いによるものと判断され、結晶極性制御は多結晶 ZnO 膜の電気特性に強く影響を及ぼすことが改めて示唆された。これらガラス基板上での Al 極薄膜の挿入効果について、半導体界面制御に関する国際会議で成果発表を行った[5]。

表 1 ZnO 膜の電気特性

Al deposition time (s)	ρ (Ωcm)	μ (cm^2/Vs)	N (cm^{-3})
0	1.27×10^{-1}	16	3.09×10^{18}
60	3.63×10^{-2}	27.6	6.23×10^{18}

基板へのプラズマ処理と成膜時の酸素導入、および、Al 極薄膜の挿入によって極性制御された多結晶 ZnO 薄膜について、欠陥特性、粒界特性を調査するとともに、化学センサとしての機能応用可能性を検討した。まず、反応サイトとなる吸着酸素種の導入を試みた。図 3 には、極性制御された ZnO 膜の成膜時の O_2 ガス流量依存性を示した。本研究で極性制御された ZnO 膜を下地層として成膜を行ったものである。RF マグネトロンスパッタ法による ZnO 成膜において、 O_2 ガスを導入した酸素過剰の成膜条件では、O 極性に比較して Zn 極性でより高抵抗化が可能であることが分かった。酸素過剰条件での酸素空孔低減による抵抗増大の可能性もあるが、紫外線センサの応答特性の比較からは表面や粒界への酸素の吸着が示唆された。

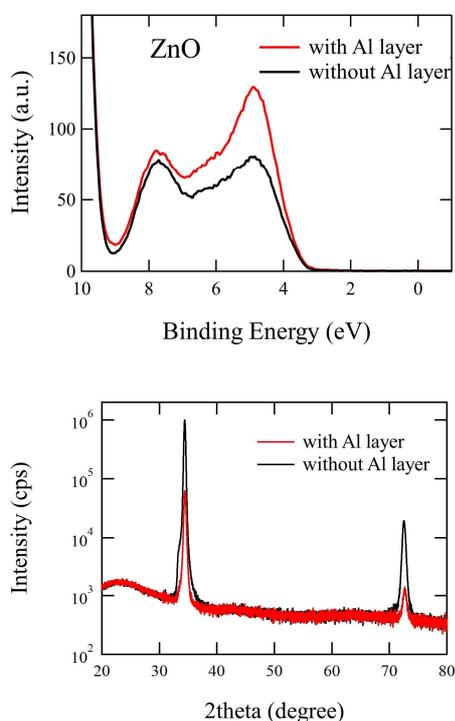


図 2 価電子帯スペクトル (上図) と X 線回折パターン (下図)

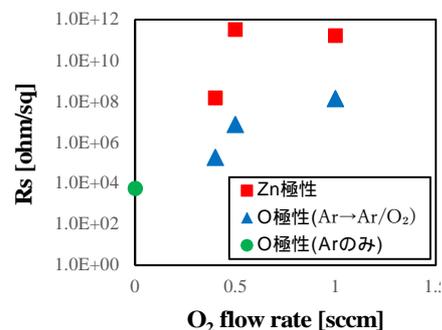


図 3 ZnO 膜シート抵抗の酸素流量依

極性制御した ZnO 多結晶薄膜のエタノールに対するガスセンサ応答特性について比較した結果を図 4 にまとめた。エタノールはキャリアガス (N_2) によるバブリングにより供給し、サンプルにエタノール含有ガスを吹き付けたときとキャリアガスのみとしたときの電気抵抗の変化を測定した。Ar ガスのみで成膜した場合、 O_2 ガス導入によって高抵抗化した場合、 O_2 ガス導入によって高抵抗化した ZnO に対して Ar プラズマによって低抵抗化し大気中熱処理によって高抵抗化させた場合のそれぞれについて、Zn 極性と O 極性とを比較した結果である。Ar ガスのみで成膜した場合に比較して、スパッタ成膜時に O_2 ガス導入場合では、応答性が高くなった。特に

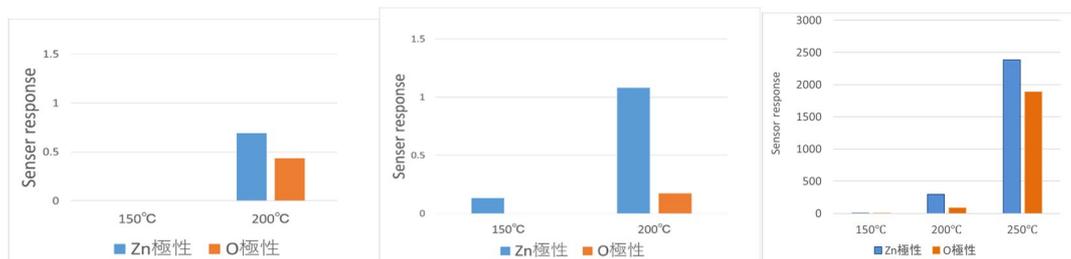


図 4 エタノールに対するガス応答性の比較: Ar ガスのみでスパッタ成膜した ZnO 膜 (左図) 成膜時に O_2 ガスを導入した ZnO 膜 (中央図) 成膜時に O_2 ガスを導入した成膜後 Ar プラズマ処理と熱処理を施した ZnO 膜 (右図)

Zn 極性の応答性が高まり、150 の低温でも応答（抵抗減少）が見られた。また、これらの ZnO 膜に Al 保護膜を積層した場合は、ガス応答性を示さなくなることが分かった。このことから、エタノールによるガス応答が ZnO 表面での反応によることが示唆された。さらに、スパッタ成膜時に O₂ ガスを導入し高抵抗化させた ZnO に対し、Ar プラズマ処理によっていったん低抵抗化し、大気中での熱処理により再度高抵抗化させた。図 4 右図で示したように、この場合には、ガス応答性は劇的に高くなることが分かった。ZnO 成膜時の O₂ ガスの導入により形成された吸着酸素が Ar プラズマによる表面処理で除去され、大気中での熱処理によりガスに反応する吸着酸素種が増加したものと考えられる。これら酸素の吸着状態の違い、表面や粒界の寄与を切り分けることによって、ガス選択性やガス応答感度のさらなる向上も期待される。

< 引用文献 >

- [1] H. T. Dao, H. Makino, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 203 (2019) 110159.
- [2] H. T. Dao, H. Makino, *Ceramics International* 47 (2021) 8060–8066.
- [3] N. Koga, H. Makino, “In-situ heat treatment of Al stacking AZO thin films for low resistivity” 2022/09/13, The 22nd International Vacuum Congress, Sapporo, Japan.
- [4] H. Makino, H. Shimizu, *Appl. Surf. Sci.* 439 (2018) 839–844.
- [5] H. Makino, A. Kawamura, C. Hata, N. Kawahata, “Polarity control of polycrystalline ZnO thin films deposited by magnetron sputtering on glass using an ultrathin aluminum layer”, 2022/09/05, The 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Nagoya, Japan.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Dao Hoa T., Makino Hisao	4. 巻 47
2. 論文標題 Effects of substrate temperature on thermal stability of Al-doped ZnO thin films capped by AlOx	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 8060 ~ 8066
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2020.11.160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Naoya Koga, Hisao Makino
2. 発表標題 In-situ heat treatment of Al stacking AZO thin films for low resistivity
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古賀直弥、牧野久雄
2. 発表標題 Al積層AZO薄膜のその場熱処理による低抵抗化と積層界面の化学状態分析
3. 学会等名 2022年度 実用表面分析講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hisao Makino, Ayuto Kawamura, Chikato Hata, Nanase Kawahata
2. 発表標題 Polarity control of polycrystalline ZnO thin films deposited by magnetron sputtering on glass using an ultrathin aluminum layer
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川村鮎人、牧野久雄
2. 発表標題 ガラス基板上でのZnOの極性制御
3. 学会等名 2022年度 応用物理学会中国・四国支部 若手半導体研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 牧野久雄、Dao Thi Hoa
2. 発表標題 硬X線光電子分光法による酸化亜鉛透明導電膜/保護膜界面の評価
3. 学会等名 表面分析研究会 第58回研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古賀 直弥, 牧野 久雄
2. 発表標題 Al積層AZO薄膜のその場熱処理による低抵抗化
3. 学会等名 2021年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田樹、秦睦人、牧野久雄
2. 発表標題 硬X線光電子分光法によるGa添加ZnO膜上のAl薄膜の評価
3. 学会等名 2020年度実用表面分析講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	Corning			
中国	The Hong Kong Polytechnic University			