

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560026

研究課題名(和文)多結晶酸化亜鉛薄膜における配向制御とアクセプタドーピングに関する研究

研究課題名(英文)Control of crystal orientation and acceptor doping properties on polycrystalline zinc oxide thin films

研究代表者

牧野 久雄(Makino, Hisao)

高知工科大学・総合研究所・准教授

研究者番号：40302210

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：直流アーク放電反応性プラズマ蒸着法を用いた酸化亜鉛多結晶薄膜の成膜において、ガラス基板上での配向性制御と窒素アクセプタドーピング特性について検討した。アクセプタドーピング特性については、酸化亜鉛薄膜への単独ドーピングと同時ドーピングとを検討し、電気伝導特性における特異な振る舞いを見出したがp型化には至らなかった。配向性制御では、ナノシートシード層を用いた配向制御において、配向度や面内配向性、結晶子サイズといった薄膜マイクロ構造にもたらす効果を解明するとともに、薄膜マイクロ構造がキャリア伝導特性に与える影響を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Control of crystal orientation of polycrystalline thin films on glass substrates and doping properties of nitrogen acceptors have been investigated for zinc oxide films by ion-plating deposition with direct current arc discharge. In order to realize p-type doping, not only single doping but also co-doping with gallium was explored. Although we could not obtain p-type zinc oxides, we could find out characteristic change of electrical properties by the doping. We realized control of orientation using nanosheet seed layers as templates on glass substrates. Details about changes of microstructural properties like as grain size and degree of orientation caused by the nanosheet seed layer and the influences of the structural control on carrier transport properties have been clarified in detail.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 / 薄膜・表面界面物性

キーワード：酸化物半導体 酸化亜鉛 配向制御 ドーピング アクセプタ

1. 研究開始当初の背景

ワイドギャップ酸化物半導体のエレクトロニクス応用の可能性が活発に議論されている。ワイドギャップ半導体酸化物半導体の酸化亜鉛 (ZnO) は、励起子発光に基づく超高効率紫外発光デバイスをはじめとして、透明電極、薄膜トランジスタなどの電子デバイス、光センサやガスセンサ、抗菌性など、多方面での応用が期待されている酸化物半導体材料である。ドナー不純物を高濃度にドーピングした多結晶 ZnO 透明導電膜は、太陽電池や液晶ディスプレイの透明電極としての実用化が見通せる段階に達している。しかし、ZnO の半導体材料としての最大の課題は、デバイス品質の p 型 ZnO 実現である。ZnO 薄膜技術の進展とともに、p 型 ZnO 薄膜や LED など p-n 接合デバイスの報告例も相次いでいる。しかしながら、再現性や信頼性に課題があり、ZnO の p 型ドーピングは依然として解決すべき重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、直流アーク放電イオンプレーティング法の一つで、多結晶 ZnO 透明導電膜の低温成膜技術としての実績がある“反応性プラズマ蒸着法 (RPD 法: Reactive Plasma Deposition 法)”を用い、ガラス基板上での薄膜配向制御を実現し、配向制御が多結晶 ZnO 薄膜におけるキャリア伝導特性に与える影響や効果を明確にするとともに、多結晶 p 型 ZnO 成膜技術としての可能性を追求することを目的とする。

3. 研究の方法

ガラス基板やプラスチック基板上での薄膜配向制御法として、酸化物ナノシートをシード層として用いる方法が提案されている。本研究では、ガラス基板上での c 軸配向 ZnO 多結晶薄膜の配向性を制御するために、2次元六方格子構造タングステン酸化物ナノシート $[\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}]^2$ を用いた。

成膜は、RPD 法によって基板温度 200°C とした。構造変化の観点から構造の膜厚依存性に着目し、ガラス基板上および酸化物ナノシートシード層上に、膜厚を変化させた ZnO 系薄膜を成膜した。薄膜の結晶構造評価として X 線回折 (XRD) 測定を行った。アウトオブプレーン XRD 及びすれすれ入射インプレーン XRD の結果から、面直方向、面内方向の格子定数を決定するとともに、配向度の指標としてのロックンカーブ測定、インプレーン測定での回折幅の分析による結晶子サイズの見積りを行った。

電気伝導特性を評価するために、室温でのホール効果測定とともに、ホール効果の温度依存性の測定を行った。

薄膜中の欠陥評価のためには、ホトルミネッセンス測定が有効であるが、ガラス基板からの信号が極めて強く、通常の測定ではスペクトルの取得が困難である。本研究では、ホ

トルミネッセンス法による薄膜評価、さらに、結晶マイクロ構造の変化 (エピタキシによる面内での配向や c 軸配向性の向上) による伝導特性の変化を明らかにする 2 つの観点から、サファイア基板上への成膜を行い、ガラス基板上および酸化物ナノシートシード層上との比較検討を行った。また、亜鉛の昇温脱離特性から亜鉛の結合安定性を評価した。

アクセプタードーピングについては、ノンドーピング ZnO に対する窒素の単独ドーピング、および、Ga ドープ ZnO 薄膜に対する窒素の同時ドーピングの 2 つのアプローチを行った。後者では、母体となる Ga ドープ ZnO の Ga ドーピング濃度を検討するために、Ga ドープ ZnO のみの成膜を行い、Ga ドーピング濃度に対する電気伝導特性の変化を検討した。Ga ドープ ZnO 薄膜の RPD 法による成膜では、成膜時にチャンバ内に導入する酸素流量変化および酸素流量変化に伴うプラズマ状態の変化が物性に強く影響することが分かっている。そこで、ノンドーピング ZnO および Ga ドープ ZnO に対する酸素流量依存性の検討を行った。また、Ga や N の濃度は二次イオン質量分析法により評価した。

4. 研究成果

(1) ガラス基板上における多結晶 ZnO 薄膜の配向性制御

ガラス基板上及びガラス基板上に付与した 2 次元六方格子構造タングステン酸化物ナノシート $[\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}]^2$ 上に膜厚を変化させた Ga ドープ ZnO 膜を RPD 法により成膜し、薄膜マイクロ構造の変化を明確にした。

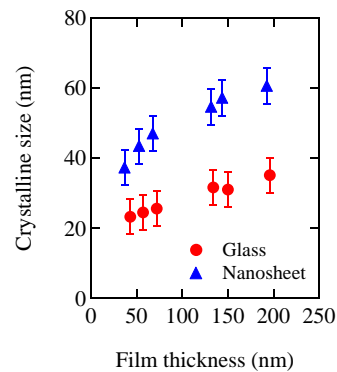


図1 結晶子サイズの膜厚依存性：ガラス基板上とナノシート上との比較

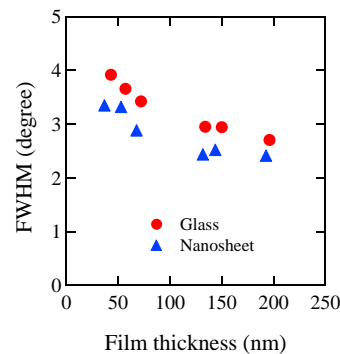


図2 ロックンカーブ半値幅の膜厚依存性：ガラス基板上とナノシート上との比較

図1および図2に示すように、基板温度200°Cにおいては、ナノシートシード層の導入によって、002 ロッキングカーブ半値幅の減少、つまり、c 軸配向性の向上とともに、結晶子サイズの増大が生じることが明らかとなった。c 軸配向性に比較して、面内方向の結晶子サイズが約2倍程度に劇的に増大することが明らかとなった。本研究で用いたRPD法では、基板温度200°Cにおいては、ガラス基板上でもc 軸配向性の高い膜が得られることから、ナノシートの効果はそれほど大きくなかった。一方、無加熱基板上でのナノシートシード層の導入効果を検討した結果では、結晶子サイズの増大のみならず、c 軸配向性も劇的に向上することが分かった。

配向性制御の効果をより明確にする観点から、サファイア基板を用いたエピタキシ成長も実施した。基板温度は200°Cである。

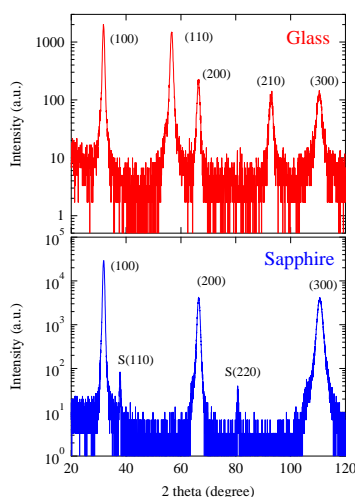


図3 ガラス上およびc面サファイア基板上ZnO膜のインプレーンXRDパターン

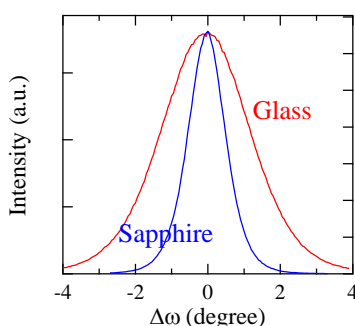


図4 ガラス上およびc面サファイア基板上ZnO膜の002 ロッキングカーブの比較

図3に示すように、サファイア基板上のZnO膜では、サファイア基板の結晶方位に結晶方位が揃っており、RPD方による成膜では基板温度200°Cにおいてもエピタキシ成長が実現できることが確認された。面内での結晶方位のエピタキシ関係は、ZnO (100) // sapphire (110)となっていることが分かった。また、図4に示すように、サファイア基板を

用いた場合、002 ロッキングカーブの半値幅はガラス基板上の約3°程度から約1°程度にまで劇的に向上することが分かった。これらの比較から、ガラス基板上でのc 軸配向性制御の観点では、まだ改善の余地がある可能性がある。

(2) 配向制御がキャリア伝導特性に与える影響の解明

ガラス基板上およびナノシートシード層上に成膜した多結晶薄膜、さらにサファイア基板上に成膜したエピタキシ薄膜を用い、配向性制御がキャリア伝導特性に与える影響を詳細に検討した。また、本研究においては、従来からの知見の蓄積が多いGaドープZnO薄膜に注力して、薄膜マイクロ構造と電気伝導特性との関連性を検討した。

ホール移動度の温度依存性から、RPD法で成膜したZnO膜では、成膜時の酸素流量が15sccmよりも小さい場合には、ガラス基板上やナノシート上での膜厚、サファイア基板上のエピタキシ膜といった違いにかかわらず、ホール移動度の変化は温度に依存しない成分が変化していることが明らかとなった。図5には、典型例としてサファイア基板上とガラス基板上での結果を示す。

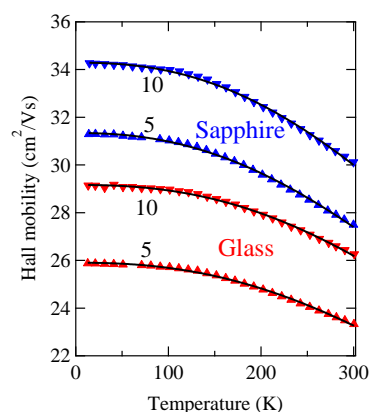


図5 ホール移動度の温度依存性

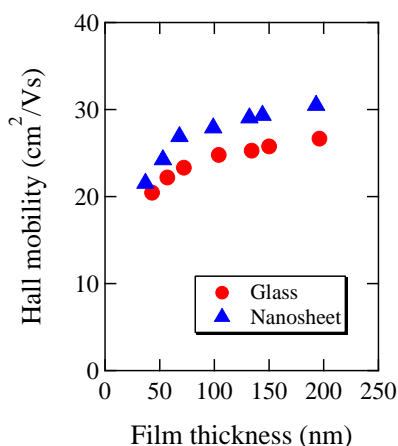


図6 ホール移動度の膜厚依存性：ガラス基板上とナノシート上との比較

図 6 には、ガラス基板上およびナノシート上に成膜した Ga ドープ ZnO 膜のホール移動度の膜厚依存性を示す。膜厚の増加に伴いホール移動度が増加する振る舞いは共通の振る舞いである。また、ナノシート上に成膜した場合は、ガラス基板上に比較してホール移動度が向上することが分かった。これらの結果とサファイア基板上でのエピタキシ薄膜の結果とを合わせて、XRD によって評価したサンプルのマイクロ構造とホール移動度との関連性を調べたところ、ホール移動度は c 軸配向性に強く依存することが明らかとなった。一方、面内方向でのマイクロ構造変化に着目すると、ナノシートによるグレインサイズの劇的な増大、エピタキシ成長による面内方向の配向性といった構造的に大きな変化にもかかわらず、Ga ドープ ZnO 膜のキャリア伝導特性にはそれほど大きな影響は与えないことが明らかとなった。

従来の研究で、Ga ドープ ZnO 膜の電気特性が成膜時の酸素流量に依存して大きく変化することはすでに分かっていた。本研究では、薄膜のマイクロ構造特性と電気伝導特性との関連性が、成膜時の酸素流量に依存して変化することが新たに明らかとなった。図 7 に、サファイア基板上のエピタキシ膜とガラス基板上の多結晶膜におけるホール移動度の酸素流量依存性を示す。酸素流量が 15sccm を越えると、ガラス上とサファイア上でのホール移動度が大きく異なる様子が見て取れる。特に、サファイア基板上では、25sccm まで酸素流量の増加とともにホール移動度が増大するのに対し、ガラス基板上では大きく減少している。このような変化は、反射率と透過率のシミュレーションから得られた光学移動度とホール移動度との振る舞いの違いも確認されており、粒界の影響が強く示唆された。このことから、酸素流量が多い領域 (15~25sccm) では、粒界が重要な役割を担っていることが明らかである。散乱因子の詳細については現時点では明確にはなっておらず、今後の課題である。

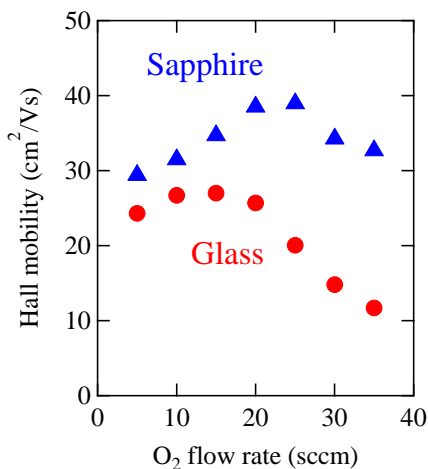


図 7 ホール移動度の酸素流量依存性：ガラス基板上とサファイア基板上の比較

(3) 成膜時に導入する酸素流量と膜特性に関する新たな知見

RPD 法による ZnO 膜の成膜では、酸素流量の増加に伴い酸素欠陥が減少する振る舞いが、ラマン散乱や光吸収の従来の研究から示唆されていた。しかし、酸素流量の比較的多い領域 (15sccm 以上) については、必ずしもよく理解されているわけではなかった。図 8 に、サファイア基板上に成膜した Ga ドープ ZnO 膜のホトルミネッセンススペクトルの酸素流量依存性を示す。酸素流量が 20 sccm までは、2.4eV 付近の酸素欠陥由来と考えられるバンドが減少し、25sccm 以上では、酸素流量の増加とともに 2eV 付近の発光バンドが強くなる様子が見て取れる。このことから、図 7 でみられた 25sccm 以上でのホール移動度の減少は、新たな欠陥の生成が関与している可能性がある。ちなみに、2eV 付近の発光バンドは、格子間酸素や亜鉛欠陥といった説があり、酸素流量の増大に伴う変化として定性的には矛盾しない。

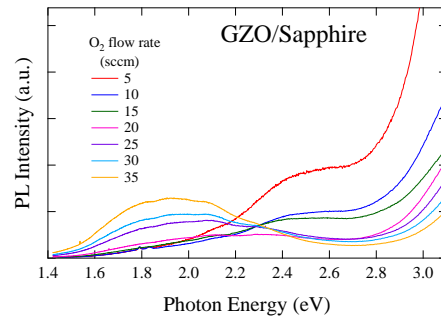


図 8 ホトルミネッセンスの酸素流量依存性

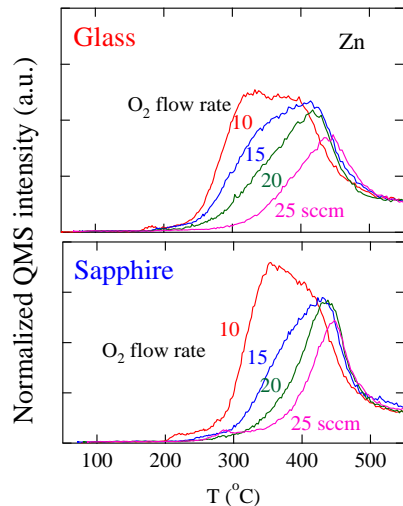


図 9 亜鉛の昇温脱離特性の酸素流量依存性

図 9 には、亜鉛の昇温脱離特性の酸素流量依存性を示す。2つの脱離ピークが観測されており、結合状態 (熱的安定性) の異なる亜鉛原子の存在を示している。酸素流量の増大に伴い、熱脱離する亜鉛の量の減少、高温側へのピーク位置のシフト、低温側へのピークの消失といった特徴的な振る舞いが観測さ

れた。低温側での亜鉛の熱脱離は、キャリア濃度の減少と強く相関することが従来の研究で分かっており、格子間亜鉛や粒界に存在する不安定な亜鉛の寄与が予想されていた。本研究では、ノンドープ ZnO 膜、サファイア基板もしくは ZnO 単結晶基板上に成膜したエピタキシャル膜について、同様の実験を行いその起源を明らかにすることを試みた。本研究において、サファイア基板上や ZnO 単結晶基板上に成膜した場合でも、ガラス基板上と同程度もしくはそれ以上の亜鉛が熱脱離することが明らかとなり、粒界に由来する可能性は低くなった。ホトルミネッセンス特性が変化する酸素流量 20~25sccm 程度で低温側のピークが消失すること、ノンドープ ZnO では低温側のピークが観測されないことなど、ドーパントや欠陥、キャリア濃度との関連性が予想される。基本的には、熱的に脱離しやすい不安定な亜鉛が膜中に存在し、キャリア濃度の増大に伴い結合の強さが低下して脱離しやすくなったと考えられるが、その起源について明確な結論を得るまでには至らなかった。

(4) アクセプタドーピング特性

RPD 法による ZnO 薄膜の成膜では、酸素流量の制御が重要となる。そこで、窒素アクセプタドーピングの母体となるノンドープ ZnO および低濃度 Ga ドープ ZnO について、電気特性の酸素流量依存性を検討した。

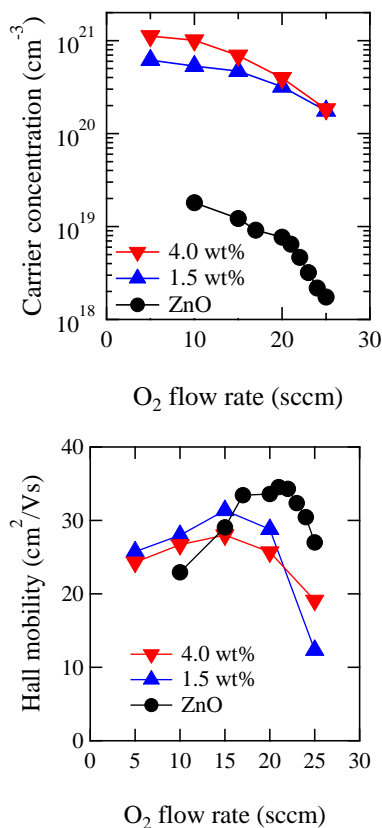


図 10 キャリア濃度およびホール移動度の酸素流量依存性

図 10 に、ノンドープ ZnO および原料仕込み量が 4wt% と 1.5wt% の Ga ドープ ZnO 薄膜のキャリア濃度およびホール移動度の酸素流量依存性を示す。ノンドープ ZnO においては、酸素流量 20sccm 前後において、キャリア濃度、ホール移動度ともに異なる振る舞いを示した。また、成膜速度においても、20sccm まで成膜速度が増大する振る舞いを示し、ストイキオメトリックな条件を示しているものと考えられる。前述したサファイア基板上の Ga ドープ ZnO 膜におけるホトルミネッセンスの振る舞いと的相关も興味深い。一方、Ga ドープ ZnO では、15sccm の前後で異なる振る舞いを示す様子が観測された。このことから、15 sccm と 20 sccm とに着目し、アクセプタドーピング特性について検討を行った。

ノンドープ ZnO に対する窒素の単独ドーピングでは、窒素流量の増大に伴う抵抗率の増加が観測された。窒素流量 5sccm での窒素濃度は $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であり、その時のキャリア濃度は $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、伝導型は n 型であった。さらに、窒素流量を増やして窒素濃度を窒素濃度は $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ まで増やしたサンプルでは、高抵抗してしまい信頼できるホール測定の結果は得られなかった。一方、1.5wt% の Ga ドープ ZnO に対する窒素ドーピングでは、窒素流量と酸素流量の比を変えながら、シート抵抗の振る舞いを調べた。図 11 に、流量比に対するシート抵抗の振る舞いを示す。0.3 付近で、抵抗が急激に 3 桁増大する特徴的な変化が観測された。特異な振る舞いが観測された付近でのドーパント濃度を SIMS によって評価したところ、Ga 濃度は $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、N 濃度は $2.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であり、同時ドーピングによる p 型化が予想されている 1:2 の比率に近いといった興味深い結果が得られた。酸素流量や窒素流量を変えながら、他の条件下でも成膜を行ったが、現時点では p 型化にはいたっていない。

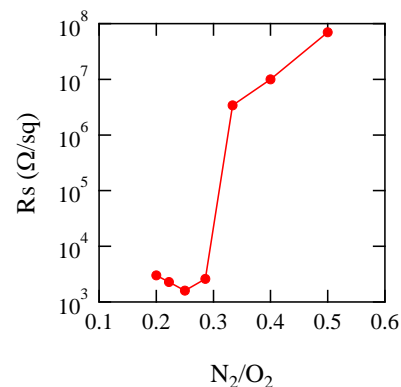


図 11 ガス流量比とシート抵抗の関係

今後の展開として、ガス流量の精密制御やチャンバ内のプラズマ状態の制御により、RPD 法による ZnO の p 型化の可能性をさらに追及する。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① H. Makino, H. Song, and T. Yamamoto, “Influences of oxygen gas flow rate on electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass and sapphire substrates”, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 559, 2014, pp. 78 - 82.

[学会発表] (計6件)

- ① 牧野久雄、山本哲也、宋華平、「酸化亜鉛透明導電膜:構造と特性との相関解明と制御」、応用物理学会特別シンポジウムポスターセッション、2012.9.13、愛媛大学(愛媛県松山市)
- ② H. Makino, H. Song, T. Yamamoto, “Control of carrier transport in highly transparent conductive Ga-doped ZnO films”, 4th International Symposium on Transparent Conductive Materials, 招待講演, 2012.10.24, Creta Maris Hotel (Hersonissos, Crete, Greece)
- ③ H. Makino, H. Song, T. Yamamoto, “Influences of Oxygen Gas Flow Rate on Electrical Properties of Ga-doped ZnO Thin Films Deposited on Glass and Sapphire Substrates”, 8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics, 2013.5.14, 早稲田大学(東京都新宿区)
- ④ 牧野久雄、宋華平、山本哲也、「ガラス基板上およびサファイア基板上に成膜したGaドープZnO薄膜の電気特性の温度依存性」、2013年度 応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会、2013.7.27、香川大学(香川県高松市)
- ⑤ H. Makino, H. Song, T. Yamamoto, “Comparative study of Ga-doped ZnO Thin Films Deposited by Ion Plating with DC Arc Discharge on Glass and Sapphire”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013.9.19, 同志社大学(京都府京田辺市)
- ⑥ H. Makino, H. Song, T. Yamamoto, “Weakly bounded Zn atoms in polycrystalline ZnO thin films caused by Ga doping”, AVS 60th International Symposium & Exhibition, 2013.10.30, Long Beach Convention Center (Long Beach, California, USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

牧野 久雄 (MAKINO, Hisao)
高知工科大学・総合研究所・准教授
研究者番号：40302210

(2) 連携研究者

山本 哲也 (YAMAMOTO, Tetsuya)

高知工科大学・総合研究所・教授
研究者番号：30320120

佐々木 高義 (SASAKI, Takayoshi)
物質・材料研究機構・NIMSフェロー
研究者番号：70354404