

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656386

研究課題名(和文)バンドオフセットモジュレーション型高性能透明導電性薄膜の作製

研究課題名(英文)Formation of band-offset type transparent conductive oxide thin films

研究代表者

有田 誠 (Arita, Makoto)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30284540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：高性能透明導電性薄膜の開発に向け、ノンドーパ酸化亜鉛(ZnO)とAlおよびMgのドーピングを施した酸化亜鉛(AZMgO)からなるモジュレーションドーピング構造の薄膜を作製し、そのバンド構造についてケルビンフォース顕微鏡(KFM)を用いて解析することで構造最適化手法の確立を目指した。

作製した薄膜試料の劈開面およびイオンビームにより斜めに削り出した面をKFMにより観察し、多層構造とバンド構造の関係を調査した。薄膜試料を構成する各層のさらなる特性向上という課題は残されるものの、モジュレーションドーピング型透明導電性薄膜の構造設計最適化におけるKFMによる解析手法の有効性が示された。

研究成果の概要(英文)：The band structure of modulation-doped zinc oxide multilayer films was investigated using Kelvin force microscopy (KFM). A cross sectional cleaved surface and an oblique section formed by an ion beam etching of the multilayer films were scanned by a KFM probe tip and the mapping of work function was obtained. The results predicted the optimum thickness of the non-doped zinc oxide layer for good electrical properties. Thus, KFM should be useful for optimizing the structural design of modulation-doped transparent conductive oxide films.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：酸化亜鉛 薄膜 KFM

1. 研究開始当初の背景

近年、フラットパネルディスプレイや太陽電池の製造に不可欠な透明導電性薄膜においては、高価なインジウムスズ酸化物(ITO)に代わる酸化亜鉛系材料の実用化が急務となっている。酸化亜鉛系材料の特性向上にはAlなどの元素をドーピングしてキャリア密度を上げる手法が用いられるが、その特性はITOに未だ及ばない。材料の電気伝導性は内部のキャリア密度と移動度の積で決まるが、過剰な他元素ドーピングは材料中のイオン化不純物散乱によるキャリア移動度の低下をまねき、最終的には材料の電気伝導度は頭打ちがあるいは低下してしまう。この問題の解決が透明導電性薄膜の高性能化における課題の一つとなっている。

2. 研究の目的

本研究では、十分な不純物ドーピングを施したキャリア生成領域と、ドーピングを施さないキャリア移動領域を、各領域それぞれ最適な条件設計のもとに膜の厚さ方向に連続して交互に積み重ねることで、従来の問題であった過剰ドーピング時の移動度低下が原理的に現れないモジュレーションドープ型酸化亜鉛系薄膜の作製を試みた。最適なドーピングモジュレーション設計に必須となるバンド構造解析手法の確立を目的として、作製した薄膜試料について実際のバンド構造をケルビンフォース顕微鏡 KFM(Kelvin Force Microscopy)により検証した。

3. 研究の方法

(1) モジュレーションドープ型ZnO多層膜の作製と特性評価

薄膜ZnO粉およびAl₂O₃, MgOとZnO粉を所定の割合で混合したものを焼結してターゲットとし、RFスパッタリング装置によりモジュレーションドープ薄膜の堆積を行った。使用した2元RFスパッタリング装置は2種類のターゲットが上方に向かって配置されており、それぞれのターゲット開口部に設けられたシャッターの開閉と試料基板の移動によりドーピング領域とノンドーピング領域の堆積を制御できる(図1)。一定時間ごとに基板位置を切り換えながら所望のモジュレーション構造を得た。作製した薄膜試料はvan der Pauw法

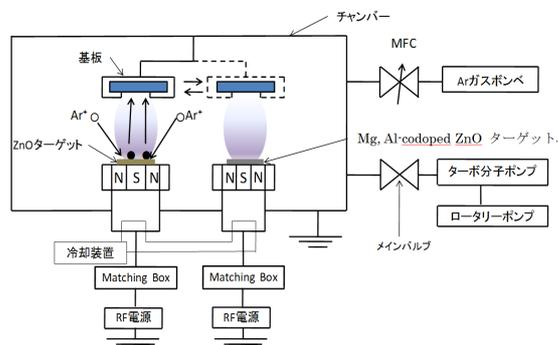


図1. 2元RFスパッタ装置

により電気伝導性を評価した。また、磁場掃引しながらホール測定を行い、キャリア密度および移動度を評価した。可視光透過率を分光光度計により測定し、必要な波長領域において十分な透明性が得られているかを検証した。

(2) KFMによるバンド構造解析

佐賀県立九州シンクロトン光研究センター内、九州大学クリーン実験ステーション設置の走査型プローブ顕微鏡(Agilent5400SPM)を使用し、作製した薄膜試料のバンド構造解析を試みた。KFMは、試料表面の表面電位を2次元像として得る装置である。図2にKFMのブロック図と表面電位測定の様式図を示す。プローブと試料を電気的に接続することにより現れる電位差を、両材料間の静電気力と電位差を打ち消すバイアス電圧の制御により検出する。作製した試料を約0.5°傾けて機械研磨した断面、異なる2層の重なり部位、多層膜の劈開面、および収束イオンビーム(FIB)により形成した斜め断面における表面電位とドーピング領域との対応を調べることで生成領域/移動領域の遷移域におけるバンド状態の調査を行った。また、KFMより求められた仕事関数のデータをバンド図に反映するに当たり、各単層膜における光学スペクトルからのバンドギャップ値の導出、および紫外光電子分光法(UPS)によるイオン化ポテンシャル測定を合わせて行った。

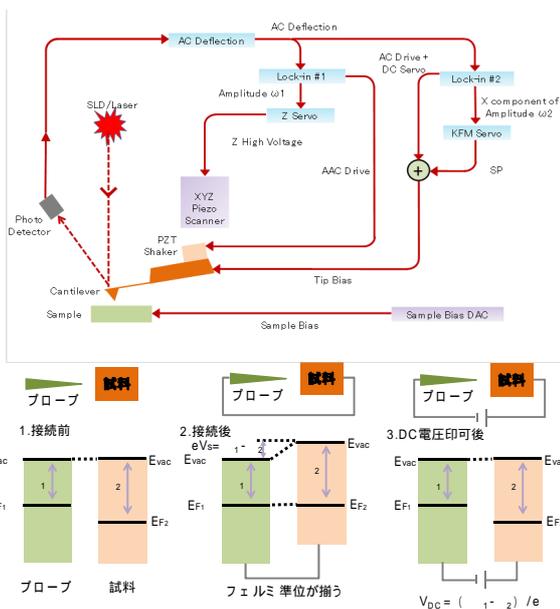


図2. KFMの装置構成と原理

4. 研究成果

(1) モジュレーションドープ型ZnO多層膜の光学・電気特性

キャリア生成層・移動層それぞれに最も適した成膜条件を探りながら多元RFスパッタリングにより薄膜を作製した。まず、ノンドープZnO単層薄膜のキャリア密度および移動度に対するRF出力の影響について調査した。

キャリア密度については RF 出力 70W 付近にて、一方、移動度は RF 出力 90W 以上で良好な結果が得られた。次に、ZnO 単層薄膜のドーピング量、成膜条件、ポストアニール条件に対する特性の変化について検証を行った。その結果、比較的高い RF 電力と 370 におけるポストアニールによって薄膜のキャリア密度および移動度が改善されることが分かった。上記の結果をもとに作製した ZnO/AZMgO 多層構造では、それぞれの膜厚比および周期数を変化させ、電気特性および光学特性を調査した。これらの組み合わせによって電気特性は大きく左右され、各層を単純に並列接続した場合よりも良好な結果を示した条件においては、キャリア移動・キャリア生成の機構が機能しているものと考えられる。光学特性はすべての条件で概ね良好な値を示した。

(2) KFM によるバンド構造解析結果

まず、ガラス基板上に堆積した多層構造を斜めに機械研磨したサンプルについて KFM によるイメージングを試みたが、設計した構造から斜め研磨面上で予想されるイメージを安定して得ることが出来なかった。次に、ZnO/AZMgO 2 層構造において、上層を試料面積の半面のみ堆積させたサンプルにおける下層/基板境界上に上層が堆積した部位を観察した結果、形状像において下層のエッジに対応すると思われる段差が確認され、これに対応して表面電位のコントラスト差が得られた。上層が同じ物質であっても異なる表面電位が観察されたことより、この試料に関しては下層の状態が反映されていることが示唆された。

続いて、劈開が容易な Si 単結晶基板上に 2 層構造薄膜を堆積させ、その断面の直接観察を試みた。図 3 に AZMgO/ZnO 二層膜を基板ごと劈開した試料の表面形状像および KFM 像を示す。表面形状像では、各点における凹凸をコントラストとして表し、KFM 像では各点における試料と探針の表面ポテンシャル差をコントラストとして表している。電位差が大きい程、表面ポテンシャル、つまり表面における仕事関数は小さくなる。各像の左側から、n++ Si 基板、ZnO 層、AZMgO 層となっており、右端が劈開試料断面のエッジとなっている。表面形状における AZMgO 層と ZnO 層の違いは見られない。一方、KFM 像を見ると、AZMgO 層、ZnO 層それぞれに対応したポテンシャルのコントラストが確認できた。n++ Si 基板よりも ZnO 層は表面ポテンシャルが約 0.5 eV ほど小さくなり、AZMgO 層は ZnO 層よりも表面ポテンシャルが平均で約 0.3 eV ほど大きくなった。また、ヘビードープしたバルク Si のフェルミ準位がほぼ伝導帯の底に重なり、仕事関数が電子親和力に等しくなっていると仮定すると、n++ Si 基板の仕事関数は約 4.1 eV となる。これをもとに各層の表面における仕事関数を求めると ZnO 層は約 4.6 eV、

AZMgO 層は約 4.3 eV となった。RF マグネトロンスパッタ法で作製した ZnO の仕事関数は約 4.6 ~ 4.7 eV であると報告されており、本研究の実験データと近い値を示した。AZMgO 層の表面ポテンシャルが ZnO 層よりも低くなった理由は、不純物添加によってキャリア密度が増加しフェルミ準位がシフトしたことに由来すると考えられる。図 4 に AZMgO/ZnO 10 層膜を劈開した断面の表面形状像および KFM 像を示す。膜の構造は基板上に ZnO 層、AZMgO 層の順に交互に 10 層積層させたものであり、全膜厚は約 20 μm となっている。AZMgO/ZnO 2 層膜と同様に KFM 像において AZMgO 層、ZnO 層それぞれに対応したポテンシャルのコントラストが確認された。

図 5 に AZMgO/ZnO 2 層膜試料を FIB によって斜めに切削した面の表面形状像と KFM 像を示す。また各像の上部に試料の模式図を示す。KFM 像を見ると、AZMgO/ZnO 界面で表面ポテンシャルが変化している領域が存在しており、ZnO 層、AZMgO 層の表面ポテンシャルが界面に向けて変化していることがわかる。斜断面の角度を考慮すると、ZnO 層は約 220 nm、AZMgO 層は約 300 nm の界面からの距離で表面ポテンシャルの減少が起き始めていた。各層の電子親和力、光学バンドギャップ

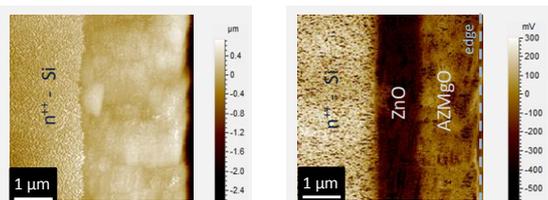


図 3 AZMgO/ZnO 2 層構造劈開面の表面形状 (左) および KFM 像 (右)

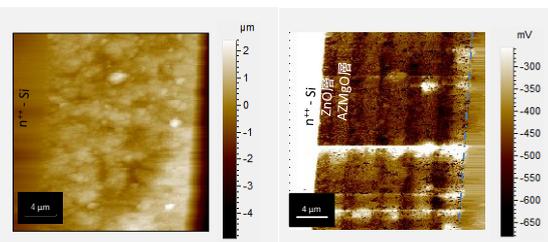


図 4 AZMgO/ZnO 10 層構造劈開面の表面形状 (左) および KFM 像 (右)

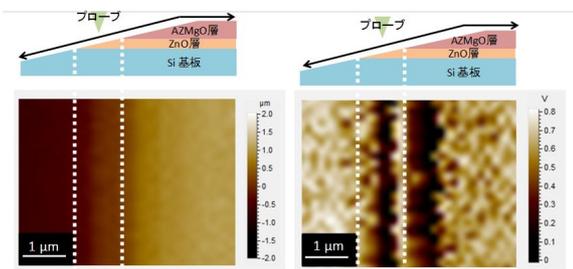


図 5 AZMgO/ZnO 2 層構造斜断面 (FIB 加工) の表面形状 (左) および KFM 像 (右)

プおよび表面ポテンシャル差を参考にすると、AZMgO/ZnO 界面の極近傍では、伝導帯下端がフェルミ準位より 0.1 eV ほどエネルギーが低くなっている領域が存在することが示唆された。この領域においてキャリアの浸み出しが起こっていると考えられ、AZMgO 層から ZnO 層への浸み出し距離はおよそ 100 nm 以下であると考えられる。この結果は、キャリア移動層厚さの最適値を予測する重要な情報であり、モジュレーションドーピング型透明導電性薄膜の設計最適化に対する KFM による解析手法の有効性を示すものである。

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 2 件)

有田 誠, 長野信也, 金子雅英, 長岡孝. ケルビンフォース顕微鏡法 (KFM) による酸化物半導体材料の表面電位観察, 文部科学省先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業「九州大学クリーン実験ステーション」平成 25 年 4 月 - 平成 26 年 3 月活動記録と成果報告, 査読無, pp11-22, 2014 年 05 月 15 日

Makoto ARITA, Kazuhisa Torigoe, Takashi Yamauchi, Takashi Nagaoka, Toru Aiso, Yasuhisa Yamashita, Teruaki Motooka. "Surface band-bending and Fermi-level pinning in doped Si observed by Kelvin force microscopy", APPLIED PHYSICS LETTERS, 査読有, vol.104, pp 132103, 1 April 2014
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4870419>

[学会発表](計 8 件)

有田 誠. 高効率太陽光利用のための半導体材料開発, 農業・漁業・食品・環境分野における先端研究施設の利用に関する関係者会議, 2013 年 10 月 04 日, 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

長野信也, 安德新之介, 長岡孝, 有田 誠, 山内貴志, 本岡輝昭. ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) による ZnMgO/ZnO 系ヘテロ構造の断面観察, 日本金属学会 2013 年秋期大会, 2013 年 09 月 17 日, 金沢大学

Makoto ARITA. Surface band-bending and Fermi-level pinning in doped Si observed by Kelvin force Microscopy, 2013 International Workshop on Novel Materials, 2013 年 09 月 13 日, Saga University

Makoto ARITA. Surface Potential Measurement of Semiconductors using Kelvin Force Microscopy, 2013 International Symposium on Advanced Materials and Synchrotron Light, 2013 年 05 月 27 日, Saga University

長岡 孝, 長野 信也, 有田 誠, 郭 其新. RF マグネトロンスパッタリング法を用いた Al-doped ZnO / ZnO 多層膜の電気特性, 2012 年 (平成 24 年度) 応用物理学会九州支部学術講演会, 2012 年 12 月 01 日, 佐賀大学

Makoto Arita. Surface potential measurement on silicon with various doping concentrations using Kelvin force microscopy, 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター 講演会, 2012 年 09 月 26 日, 佐賀大学

長岡 孝, 長野 信也, 有田 誠, 郭 其新. RF スパッタリング法を用いて成膜した Al-doped ZnO 透明導電薄膜におけるポストアニールの影響, 日本金属学会 2012 年秋期大会, 2012 年 09 月 17 日, 愛媛大学

長岡孝, 大屋幸太郎, 今増裕貴, 生駒嘉史, 有田誠, 堀田善治. RF マグネトロンスパッタ法による Al-doped ZnMgO / ZnO 多層膜の作製と特性評価, 平成 23 年度金属学会九州支部合同学術講演会, 2011 年 06 月 11 日, 九州大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有田 誠 (ARTIA MAKOTO)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号: 30284540

(2) 研究分担者

生駒 嘉史 (IKTOMA YOSHIFUMI)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号: 90315119