

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：26402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790050

研究課題名(和文) ZnO 系透明導電膜のキャリア輸送に対する構造の影響とその制御技術に関する研究

研究課題名(英文) The control technology and influence of the structural properties of carrier transport for impurity-doped ZnO films

研究代表者

野本 淳一 (Nomoto, Junichi)

高知工科大学・公立大学の部局等・助教

研究者番号：30711288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、最初にガラス基板上に直流及び高周波マグネトロンスパッタ(MS)法により成膜された Al 添加 ZnO (AZO) 透明導電膜における配向性とキャリア輸送との関係を定量化した。直流 MS の特長は、(0001) 配向性を上げることで高キャリア輸送の実現が可能であることを見出した。解決策として、(0001) 優先配向を有した 10 nm の AZO 薄膜を高周波 MS でガラス基板上に作製し、その上に直流 MS で AZO を成膜することで、(0001) 配向以外の配向組織 ((10-11)等) をほぼ無くすことに成功した。その結果、多結晶薄膜におけるキャリア輸送特性の制御が実現となった。

研究成果の概要(英文)：In this study, firstly, we clarify the correlation between orientation evolution and carrier transport of Al-doped ZnO (AZO) films deposited on glass substrates by direct current (DC) and radio frequency (RF) magnetron sputtering (MS) techniques. We found that DC-MS is possible to realize a high carrier transport by increasing the degree of (0001) orientation. As a solution, we deposited 10-nm-thick AZO films with well-defined (0001) orientation on glass substrates by RF-MS to successively deposit AZO films by DC-MS. Then, we achieved a near complete absence of the (10-11) reflection in AZO films. As a result, we realized the control of the carrier transport properties in polycrystalline thin film.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：キャリア輸送機構 透明導電酸化物 酸化亜鉛 配向制御

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛 (ZnO) 系透明導電膜は、錫添加酸化インジウム透明導電膜の汎用成膜技術として採用されている直流マグネトロンスパッタ (DC-MS) 法などで成膜された場合、多結晶構造となる。多結晶薄膜は (図 1: 平面透過型電子顕微鏡像)、

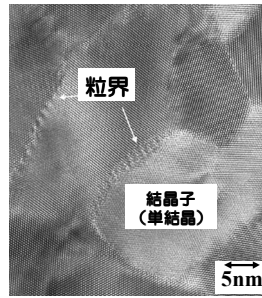


図 1. 多結晶構造 ZnO 薄膜

(a) 単結晶状態にある結晶子領域と (b) 結晶子と結晶子と境界領域である粒界と呼ばれる領域との 2 つから成る。結晶子断面 (基板に垂直方向) の形状が柱状に類似している場合は、柱状構造と呼ばれる。柱状構造をもつ薄膜内における伝導電子 (キャリア) 輸送現象の解明は、キャリア移動度の制御につながり、低抵抗率の実現だけではなく、可視光領域及び近赤外光領域での薄膜内における光吸収損失の軽減制御にも直結する。上記制御の波及効果は大きく、透明電極 (表示装置用や太陽電池用)、ガスセンサやフォトニクス応用 (プラズモニクス) にも及ぶ。しかしながら、研究開始当初、キャリア輸送機構の支配因子の議論は、国内外で混沌としていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、キャリア輸送機構の支配因子は結晶子配列形態であると仮定し、薄膜成長初期の極薄膜層 (膜厚は数 10 nm 以下) を設計的に制御することで、当該仮定の正否を実証的に明白化することと、それを基に高いホール移動度を実現することにある。極薄膜制御はキャリア輸送機構を大きく左右することから、CL (Critical Layer) と呼称し、設計指針及び成膜プロセスを実験及び理論の両面から、本研究成果を通して確立する。具体的には下記の通りである。

・ CL (Critical Layer) の研究開発

アモルファス基板 (例: ガラス基板) 上へ DC-MS により成膜された ZnO 系透明導電膜の多くは、成膜初期、基板の無秩序性が影響し、結晶子の配向性は観察されない。ある程度以上の膜厚になると、(0001) 面が、基板に対して並行に優先配向し、柱状構造となる (図 2 (a))。すなわち、膜が薄い程、目指す理

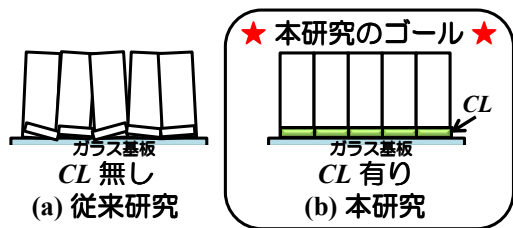


図 2. ZnO 薄膜の多結晶構造に対する CL 挿入効果

想的な柱状高配向構造の実現は難しい。独自の改善策は、クリティカルレイヤー (CL: Critical Layer) の挿入である。CL の特徴は、極薄膜 (膜厚は 10 nm 以下) かつ柱状配向性が優れていることにある。CL の主な役割は、CL の上に堆積される ZnO 系透明導電膜のテンプレートの役割 (図 2 (b)) であり、期待される効果は後述の 2 つである。1 つめは垂直方向成分による優先柱状配向が、これまで実現できなかった薄膜でも実現できること (図 2 (b))、2 つめは、従来よりも高キャリア密度であり、かつ高ホール移動度も実現可能であることから、電気抵抗率の激減が実現できることにある。

3. 研究の方法

Al 添加 ZnO (AZO) を本研究の対象とし、国内外の研究者との多くの議論の機会を設けた。成膜装置は、強磁場カソードを用いた高周波 (RF) 重畳が可能な DC-MS 装置 (ULVAC、CS-L) を用いた。キャリア輸送支配因子に対する混沌としていた議論を整理すべく、従来成膜技術の特徴と高ホール移動度実現のための課題の洗い出しからはじめた。従来技術を代表する 3 つの MS 技術 (DC, RF, RF 重畳) の特徴を明白化するその過程から、CL そしてその上に形成するバルク層の形成に、それぞれ最適な MS 技術を選択した。最適化条件で形成された AZO 膜の結晶子配列度とキャリア輸送特性との相関の有無を実証し、その結果を通して、仮説「多結晶薄膜におけるキャリア輸送機構の支配因子は結晶子配列度である」の正否を明白化させた。

4. 研究成果

4. 1. RF 重畳 DC-MS 成膜技術: 独自技術への前段階

多結晶構造 AZO 透明導電膜では、電氣的測定 (Hall 効果) で得られる Hall 移動度 (μ_H) は、結晶子内のキャリア移動度 (μ_{ig}) と粒界でのキャリア移動度 (μ_{GB}) との相互関係で決まる。相互関係は次式で表現される。

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_{ig}} + \frac{1}{\mu_{GB}}, \quad (1)$$

上式 (1) は次式 (2) へ変形される。

$$\frac{\mu_{ig}}{\mu_{GB}} = \frac{\mu_{ig} - \mu_H}{\mu_H}, \quad (2)$$

式 (2) 左辺 μ_{ig} / μ_{GB} は、粒界散乱の寄与を表す。高 μ_H 実現への解決策は、① μ_{ig} の増大、と② μ_{ig} / μ_{GB} の低減、の両立である。

最初に課題である低配向性や高粒界散乱寄与に対する解決策として、“RF 重畳 DC-MS” を選択し、RF と DC 電力との重ね合わせ: 成膜電力比 $P_{RF} / (P_{RF} + P_{DC})$ が AZO 膜の特性に及ぼす影響について検討した。

表 1. 成膜条件及び成膜レート

プロセス番号	DC 電力 P _{DC} [W]	RF 電力 P _{RF} [W]	総電力 P _{RF} +P _{DC} [W]	成膜電力比 P _{RF} /(P _{RF} +P _{DC})	成膜レート [nm/min]
Proc. 1	200	0	200	0.00	11
Proc. 2	150	10	160	0.06	6.8
Proc. 3		25	175	0.14	7.9
Proc. 4		50	200	0.25	9.1
Proc. 5	100	100	200	0.50	7.6
Proc. 6		200	300	0.67	13
Proc. 7	50	100	150	0.67	5.1
Proc. 8		200	250	0.80	8.8
Proc. 9	0	200	200	1.00	8.2

AZO 膜 (膜厚は 500 nm、基板温度は 200 °C) は、ZnO に Al₂O₃ (2.0 wt.%) を混合した円形高密度焼結体をターゲットとして用いる MS 成膜装置 (ULVAC, CS-L) を用いて、無アルカリガラス基板 (Corning, EAGLE XG) 上に成膜した。

説明を進める前に、表 1 中、第 5 列で記される成膜電力比 $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC})$ が良い指標であることを明記する。図 3 は成膜電力比に対する AZO 膜の (a) 抵抗率 (ρ) と (b) キャリア密度 (N) 及び μ_{H1} を示す。 $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC}) = 0.0$ 及び 1.0 は、それぞれ、DC-MS、RF-MS 成膜法に該当する。それ以外は、組み合わせ成膜法となる。実験結果の解析から以下の結論を得た。(i) $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC}) = 0.14$ において、高 μ_{H1} ($=36.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) 及び高 N ($6.88 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) (図 3 (b)) が得られ、その結果、低 ρ ($2.47 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) (図 3 (a)) が実現された。一方で、(ii) 当該 $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC}) = 0.14$ では、RF-MS 及び DC-MS に比べ、成膜レートが低く、実用化への課題が残った (表 1 参照)。

キャリア移動度の支配因子を明確にするため、 μ_{lg} を算出した。本研究では、光学的測定から得られる (膜の透過率及び反射率スペクトルに Drude 誘電関数をフィッティング) 光学移動度 (μ_{opt}) を算出し、 μ_{lg} に対する近似として用い、以下、定量的な議論を行った。

図 4 は、一例として成膜電力比を変化させ成膜された AZO 膜の μ_{opt} 及び μ_{opt}/μ_{GB} を示した。同図から、 μ_{opt} は RF-MS の場合を除くと、成膜電力比依存性は、ほとんどなく、約 $38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後の大きさを有することがわかった。一方、 μ_{opt}/μ_{GB} は、高い μ_{H1} を実現した $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC}) = 0.14$ または RF-MS の場合において著しく低いことが明白となった。すなわち、高 μ_{H1} の実現は、キャリア輸送に対する粒界散乱の寄与が十分抑制された結果であることが定量化された。

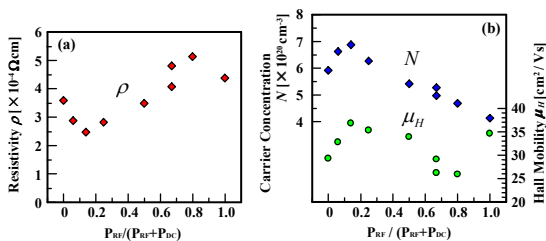


図 3. (a) ρ , (b) N 及び μ_{H1} と成膜電力比 $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC})$ との関係

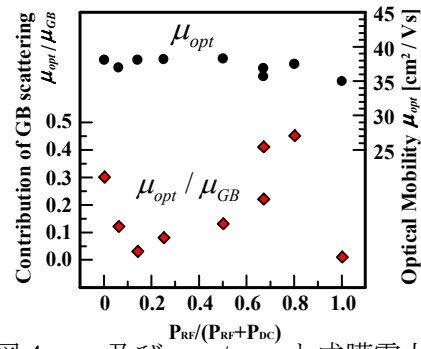


図 4. μ_{opt} 及び μ_{opt}/μ_{GB} と成膜電力比 $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC})$ との関係

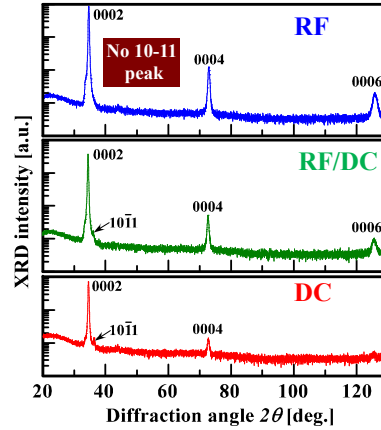


図 5. Out-of-plane XRD プロファイル

図 5 に成膜電力比を変化させ成膜された AZO 膜の Out-of-plane 測定から得られた X 線回折 (XRD) プロファイルを示す。 $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC}) = 0.0$ (DC-MS) 膜では、ZnO の c 面に起因する 0002、0004 反射に加え、粉末 (ランダム配向) で最も強く観測される 10-11 反射が確認された。 $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC}) = 0.14$ (RF/DC-MS) 膜では、上記した 0002、0004 反射の他に 0006 反射が認められ、更に 10-11 反射強度の減少が認められた。これは、成長面のモードが薄膜内で単一及び均一化されたことを意味し、その結果、0006 反射が認められるといった結晶質性が高い薄膜が実現されたことを意味する。一方で、 $P_{RF}/(P_{RF}+P_{DC}) = 1.0$ (RF-MS) 膜では、 c 面に起因する回折ピークのみが観測された。

4. 2. クリティカルレイヤー挿入技術：独自技術の進展

上記 3 種の MS 成膜技術の利点及び解決すべき課題を図 6 に整理する。DC-MS は高 μ_{opt} 及び高 N を実現できるものの、低 c 軸配向性が粒界散乱寄与を大きく増大させ、その結果、高 μ_{H1} の実現は困難となる。一方で、RF-MS は、高 c 軸配向性により粒界散乱寄与は低減させることが実現できる。しかし、 μ_{opt} は小さく、本質的に、高 μ_{H1} 実現は可能とされない。すなわち、本研究の目標である「低抵抗率の実現」への解決策には適当ではない。一方、成膜電力比を最適化した RF/DC-MS は、DC と RF が、それぞれ有する利点を

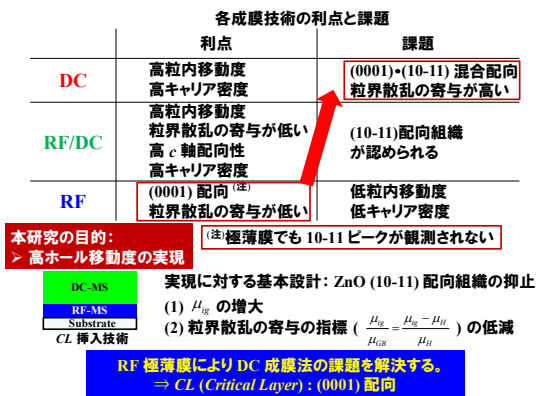


図 6. 各 MS 成膜技術の利点と課題

組み合わせており、それぞれが有する課題をある程度、解決した。しかし、多結晶薄膜として潜在的に有する極限機能を実現する観点からは、(i) c 軸配向性が RF と比べると低い、(ii) 10-11 回折ピークの完全消失には至らない、ことが、大きな課題として挙げられる。加えて、実用性の観点からは、成膜レートが低いことは致命的である。

そこで、「極限的 μ_H の実現」を可能とさせる独創かつ新規技術として、上記 (i) 及び (ii) を解決すべく、独自技術である CL 技術を開発した (図 6 参照)。当該技術は、RF/DC-MS とは異なり、2 段階時間系列的に成膜プロセスを分けることで、RF 単独の利点 (構造特性) を、単結晶成膜技術において用いられてきたエピ成長技術を多結晶薄膜成長に適応させる脇役として活用するといった新規性を持つことにその特長がある。その効果は、DC 成膜による多結晶薄膜の利点 (高 N 及び高 μ_{opt}) を維持しながらも、欠点である高い粒界散乱効果を、単一面 ((0001 面)) を成長させることで一掃させることにある。

AZO 膜 (基板 (Corning, EAGLE XG)) 温度: 200 °C、ターゲット: ZnO に Al₂O₃ (2.0 wt.%) を混合した円形高密度焼結体) は、MS 装置 (ULVAC, CS-L) により成膜した。具体的な成膜行程は、次の通りである。① RF-MS により、CL (AZO 膜 (膜厚: 2 - 20 nm)) をアモルファスガラス基板上に堆積する。②連続して、総膜厚 500 nm になるまで AZO 膜を DC-MS によって堆積する。

透過型電子顕微鏡像及び逆格子マップの

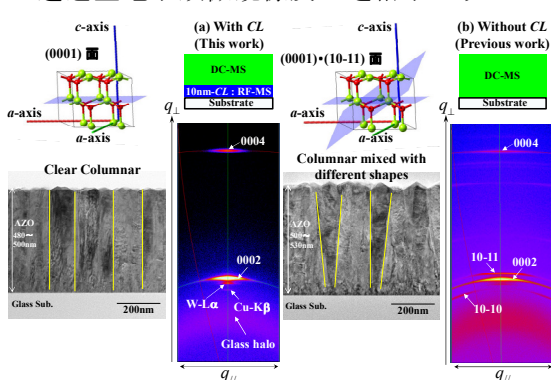


図 7. 断面透過型電子顕微鏡像及び逆格子マップ

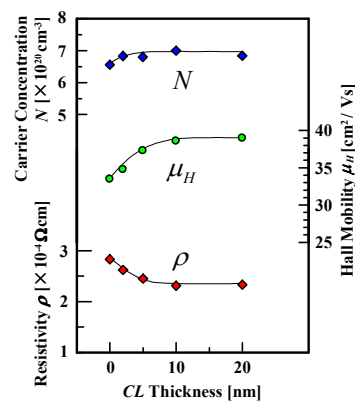


図 8. 電気的特性に対する CL 効果

解析から、CL はその上に堆積される DC-MS 成膜された AZO 薄膜構造を決定付けていることが明瞭となった。図 7 は、(a) 膜厚 10 nm の CL が有る場合、(b) CL が無い場合、の AZO 膜における断面透過型電子顕微鏡像及び逆格子マップである。図 7 から明らかなように、CL を挿入した AZO 膜では、柱状構造を有する結晶子は、ガラス基板に対して垂直に成長し、互いに並行秩序を維持し成長している。一方で、CL を挿入しない従来の DC-MS により成膜された AZO 膜では、上記並行度合いが低く、成長と共に柱状径を変えながら成長していることが観察された。これらの試料の逆格子マップを測定したところ、CL 有りの場合はシンプルに(0001) 配向である。一方で、CL が無い場合では、10-11 回折リングの重心が図の中心の水平ライン上にあり、基板に対して平行な (10-11) 配向組織も共存していることが明瞭となった。ここでは、紙面の都合上、省略するが、原子間力顕微や斜入射 (GI)-XRD により、CL の構造特性を詳細に検討した結果、CL は DC-MS 成膜された同一膜厚の AZO 膜と比較して、表面平坦性が高く、かつ (0001) 配向以外の他の配向組織が確認されなかった。すなわち、CL は設計通りその上に堆積されるバルク層のテンプレートの役割を果たしたと結論される。

図 8 に、室温測定された Hall 効果測定により得られた ρ , N 及び μ_H と CL 膜厚との関係を示す。CL 膜厚は、総膜厚 500 nm に対して 2 % に該当する。そのため、2 層モデルは数値解析として意味を持たないことから、以下では考慮しない。CL の膜厚増大に伴い、10 nm までは N 及び μ_H が共に上昇し、 ρ の低下が認められた。実際、 $\rho=2.32 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (μ_H : 38.6 cm^2/Vs , N : $7.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) の実現に至った。CL 膜厚は、10 nm 以上ではその改善効果は飽和する傾向が認められた。紙面の都合上、省略するが、上記の ρ , N 及び μ_H に対する改善は、設計通り、結晶子配向性改善に伴う粒界散乱の減少がその原因であることが、光学的測定により得られた定量的にデータ解析された μ_{opt} と μ_{opt}/μ_{GB} の大きさにより明白となった。

上述の如く、「キャリア輸送阻害因子は

(0001) 配向以外の配向組織 ((10-11) 等) の残存である」ことを実証すると共に、その構造は、膜厚 10 nm の形成に至る成膜初期の結晶子配向構造特性により決定付けられることを明白化した。

本研究期間中で得られた主な成果は次の通りである。これらは、いずれも低温 200 °C 成長で、かつ成膜後の熱アニールなどは全く実施していない。材料系英文誌へ投稿中である。

[1] Nanoscale Research Letter 掲載が決まった。Al₂O₃: 0.5 wt.% 膜に RF-MS よりも優れた配向性を実現可能な直流アークプラズマを用いたイオンプレーティング (IP) 法による CL を適用することにより、490 nm 膜厚の AZO 膜において、単一面 ((0001) 面) の成長が観察され、低 $\mu_{\text{opt}}/\mu_{\text{GB}}$ が設計的に実現し、高 $\mu_{\text{H}}=50.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られるに至った。対極的に、CL を挿入していない膜では混合配向に因る高い $\mu_{\text{opt}}/\mu_{\text{GB}}$ の影響で、 $\mu_{\text{H}}=38.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に留まった。

[2] 本論文では、低抵抗率実現に焦点を絞った。CL の形成に IP 法を用いることで、 $\mu_{\text{opt}}/\mu_{\text{GB}}\sim 0$ を実現し、高 $\mu_{\text{H}}: 40.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、且つ高 $N: 7.96\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 故の低 $\rho =1.93\times 10^{-4} \text{ }\Omega\text{cm}$ に設計的に至った。

[3] 結晶子配向性、キャリア密度及びキャリア輸送特性を、使用する焼結体ターゲット中の Al₂O₃ 添加量のみ (CL 制御なし) を変化させることで制御することに焦点を絞った。Al₂O₃: 0.5 wt.% による AZO 膜は (0001) と (10-11) 等の混合配向である一方、Al₂O₃: 3.0 wt.% の場合においては、(0001) 優先配向であった。しかしながら、Al₂O₃ の増大は、イオン化不純物散乱や格子欠陥の増大をもたらすため、結果として、低 Al₂O₃ 添加量の AZO が高 Al₂O₃ 添加量と比較して高い μ_{H} が実現される。

5. 主な発表研究成果など

[学術雑誌論文掲載 (査読付き)] (計 4 件)

1) J. Nomoto, H. Makino, T. Yamamoto, High-Hall-Mobility Al-Doped ZnO Films Having Textured Polycrystalline Structure with a Well-Defined (0001) Orientation, to be published in Nanoscale Research Letter.

2) J. Nomoto, H. Makino, T. Yamamoto, Low-optical-loss transparent conductive Ga-doped ZnO films for plasmonics in the near-infrared spectral range, to be published in Science of Advanced Materials.

3) J. Nomoto, H. Makino, T. Yamamoto, Limiting factors of carrier concentration and transport of polycrystalline Ga-doped ZnO films deposited by ion plating with dc arc discharge, Thin Solid Films Vol. 601, (2016), p. 13-17.

4) J. Nomoto, H. Makino, T. Yamamoto, Carrier Mobility of Highly Transparent Conductive Al-Doped ZnO Polycrystalline Films deposited by RF, DC and RF-Superimposed DC Magnetron

Sputtering: Grain Boundary Effect and Scattering in the Grain Bulk, Journal of Applied Physics Vol. 117, No. 4 (2015), p. 045304-1 – 045304-9.

[学会発表] (計 13 件、含; 招待講演 2 件)

(1) Junichi NOMOTO, Smart Hybrid of Two Different Deposition Technologies to Enhance Carrier Mobility of Highly Transparent Conductive Al-Doped ZnO Films with Well-Defined (0001) Orientation, 43rd ICMCTF, 2016.04.28, San Diego (USA)

(2) 野本淳一, 直流マグネトロンスパッタ多結晶 Al 添加 ZnO 透明導電膜の配向秩序特性及びキャリア輸送特性に与える Al 添加量の影響, 2016 年 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016.03.20, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京・目黒区大岡山)

(3) Junichi NOMOTO, Critical layer for achieving low-resistivity impurity-doped ZnO polycrystalline films with a preferred (0001) orientation by magnetron sputtering, EMN Meeting on Ceramics 2016, 2016.01.25, Hong Kong (China), 招待講演

(4) Junichi NOMOTO, The Characteristics of Structural Properties of Polycrystalline Al-doped ZnO Films by Direct Current Magnetron Sputtering using Various Al₂O₃ Contents in Ceramic Targets, 第 25 回 日本 MRS 年次大会, 2015.12.08, 横浜情報文化センター (神奈川県・横浜)

(5) Junichi NOMOTO, The characteristics of structural and electrical properties of polycrystalline Al-doped ZnO films by direct current magnetron sputtering using ZnO-Al₂O₃ targets, 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2015.12.02, Boston (USA)

(6) 野本淳一, 酸素ガス流量と放電電流を制御因子とした反応性プラズマ蒸着 Ga 添加 ZnO 膜のキャリア輸送制御, 2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.09.16, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

(7) Junichi NOMOTO, Control of carrier transport of polycrystalline Ga-doped ZnO films with oxygen gas flow rates and discharge current of reactive plasma deposition with dc arc discharge, E-MRS 2015 Spring Meeting, 2015.05.12, Lille (France)

(8) Junichi NOMOTO, Smart Hybrid of Two Different Magnetron Sputtering Technologies to Enhance Electrical Properties of Highly Transparent Conductive Al-Doped ZnO Films with Well-Defined Single (0001) Orientation, 42nd ICMCTF, 2015.04.22, San Diego (USA)

(9) 野本淳一, クリティカルレイヤーを用いたスパッタ Al 添加 ZnO 透明導電膜のキャリア輸送制御 (II), 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015.03.11, 東海大学 湘南キャンパス (神奈川県・平塚市), 招待講演

(10) Junichi NOMOTO, Critical Layer to

Enhance Electrical Properties with Well-Defined Single (0001) Orientation of Polycrystalline Al-Doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering, 第 24 回 日本 MRS 年次大会, 第 1 回 E-MRS / MRS-J ジョイントシンポジウム, 2014.12.10, 横浜市開港記念会館 (神奈川県・横浜)

(11) 野本淳一, クリティカルレイヤーを用いたスパッタ Al 添加 ZnO 透明電導電膜のキャリア輸送制御, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014.09.19, 北海道大学札幌キャンパス (北海道・札幌市)

(12) 野本淳一, 高周波重畳直流スパッタ Al 添加 ZnO 透明電導電膜の供給する成膜電力と各種特性との関係, 日本材料科学会四国支部主催 第 23 回講演大会, 2014.06.14, 高知工科大学 宮ノロキャンパス (高知・香美市)

(13) Junichi NOMOTO, Reduction of Contribution of Grain Boundary Scattering to Carrier Transport Using Critical Layers for Polycrystalline Al-Doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering, E-MRS 2014 Spring Meeting, 2014.05.28, Lille (France)

[その他]

ホームページ

http://www.kochi-tech.ac.jp/kut/about_KUT/faculty_members/prof/nomoto-junichi.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

野本 淳一 (NOMOTO Junichi)

高知工科大学・総合研究所・助教

研究者番号：30711288