

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06901

研究課題名(和文)トポタクティックフッ素化反応を基軸とした透明導電体材料の探索

研究課題名(英文) Investigation of transparent conducting materials by topotactic fluorinating reaction

研究代表者

重松 圭 (Shigematsu, Kei)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任助教

研究者番号：40754578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、透明導電膜の新奇合成プロセスの探索という観点からアモルファス亜鉛系薄膜のトポタクティックフッ素化を行った。その結果、前駆体の酸素欠損量にかかわらず、フッ素化がごく表面で停止する結果が見出され、酸素欠損量以外にフッ素化反応に影響するファクターの存在が示唆された。また、Ga置換したアモルファスZn酸窒化物薄膜の研究を行った。条件探索の結果、Ga1%を置換したアモルファス薄膜が得られ、バンドギャップの増大とキャリア濃度の低下が確認された。また、ノンドーブZnONで見られる薄膜からの窒素抜けがGa導入により抑制され、電気伝導率がより長い期間維持され薄膜の安定性の向上が確認された。

研究成果の概要(英文)：In this research, topotactic fluorinating reaction of amorphous zinc compounds were investigated. It is found that fluorination reaction of oxygen-deficient zinc oxide films terminated at the vicinity of surface region. The content of oxygen-deficiency in precursor, which is related to anion diffusion ratio, less influenced on fluorination reaction. The fabrication and characterization of gallium-doped amorphous zinc oxynitride were also studied. Amorphous form of gallium-doped zinc oxynitride thin film can be obtained when gallium content is smaller than 1%. The gallium-doped zinc oxynitride thin film showed wider bandgap and lower carrier density than those of non-doped one. In addition, the stability of amorphous zinc oxynitride is improved in terms of maintaining its transport property.

研究分野：固体化学

キーワード：酸化物薄膜 パルスレーザー堆積法 トポタクティック反応

## 1. 研究開始当初の背景

可視領域に透明で高い電気伝導性を示す透明導電性酸化物は、ディスプレイ・タッチパネル・発光デバイス・薄膜太陽電池といった光エレクトロニクスデバイスに透明電極として組み込まれ、現代の情報文明社会と未来の再生エネルギー社会を根幹から支える物質群である。現在、透明電極に最も多く使用される酸化物は  $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$  (Indium Tin Oxide: ITO) である。しかしながら、インジウムはレアメタルであり、地理的な資源偏在と資源枯渇の問題が常に付きまとう。加えて、日々多様な形態の光エレクトロニクスデバイスが開発される中で、ITO が常に最適な透明電極材料ではない。むしろ、透明電極材料の側も、デバイスに応じて光学特性・表面モフォロジーといった特性を柔軟に合わせる事が求められている。そのため、材料の選択肢を増やすという観点から、透明導電性酸化物の新奇材料・新奇合成プロセスの探索がともに重要である。

本研究では、上記の特性を柔軟に変化する化学的な制御法として、トポタクティック反応によるフッ素化に着目した。トポタクティック反応は、化合物の基本構造を保ったまま元素を出し入れ・交換する反応である。金属カチオンの再配列を伴わないため一般に反応は低温で進行する。例えば、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-8}$  多結晶体にテフロン®を混ぜて  $270^\circ\text{C}$  で焼結させることで、酸素の約 2/7 が置換された  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{5+x}\text{F}_{2-x}$  が合成される [1]。また、この手法を薄膜試料に適用した場合、バルク試料に比べて反応に要する温度を低減でき、あるいはフッ素置換量を増大させることができる [2, 3]。この理由は、薄膜試料の厚さ ( $10^2 \text{ nm}$ ) がフッ素の典型的な拡散長に対して小さいためと見られる。このトポタクティックフッ素化は多種の酸化物で有効性が示されているが、透明導電性酸化物における研究は行われていない。

透明導電膜として有用な性質を示すものには、ITO のほかに  $\text{ZnO}$  や  $\text{Nb}:\text{TiO}_2$  がある。また最近では、アモルファス半導体のなかで  $\text{Zn}$  酸窒化物 ( $\text{ZnO}_x\text{N}_y$ :  $\text{ZnON}$ ) が新しく注目されている。この物質は wurtzite 型  $\text{ZnO}$  と anti-bixbyite 型  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  の混晶と考えることができる。先行研究における  $\text{ZnON}$  薄膜の作製は、 $\text{Zn}$  メタルと酸素・窒素混合ガスの反応性スパッタ法で合成されており、室温での移動度は  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  が報告されている [6,7]。代表的なアモルファス半導体である a-Si:H が  $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、a-InGaZnO<sub>4</sub> が  $\sim 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であることを考慮すると、a-ZnON の移動度は非常に大きい。ただし、 $\text{ZnON}$  は窒素導入によりナローギャップ化しており、透明電極としての使用は限られる。アモルファス  $\text{ZnON}$  の高い移動度を維持したまま透

明性を付与できれば、新たな透明伝導体の実現につながると期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、非平衡反応を生かしたパルスレーザー堆積法による、 $\text{ZnO}_{1-\delta}$  薄膜を合成し、これを前駆体としたトポタクティック反応によるフッ素化の実験を探索し、 $\text{Zn}$  系アモルファス酸化物のフッ素化の検証を行った。また、移動度の大きいアモルファス半導体  $\text{ZnON}$  の窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法による合成において、異種カチオンとして  $\text{Ga}$  を添加した  $\text{ZnO}$  をターゲットとして  $\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x}\text{ON}$  薄膜を作製し、プロセスウインドウや物性・安定性が受ける影響について調べた。

## 3. 研究の方法

前駆体となる酸素欠損  $\text{ZnO}_{1-\delta}$  薄膜は PLD 法によって行われた。トポタクティックフッ素化は、管状炉の中央に試料とフッ素化材 PVDF をセットし、アルゴンガスのフロー下で加熱することで行った。反応時間を 12-24 時間、反応温度を  $150\text{-}400^\circ\text{C}$  の範囲で変化させた。また、 $\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x}\text{ON}$  薄膜は窒素プラズマ支援 PLD 法によって作製を行った。 $(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{x/2}(\text{ZnO})_{1-x}$  ( $x = 0, 0.01, 0.05, 0.25$ ) 焼結体をターゲットとして用い、無アルカリガラス基板上に非加熱 ( $< 50^\circ\text{C}$ ) で成膜した。薄膜の結晶化を避けるため、レーザーフルエンスは比較的低い値である  $0.2\text{--}0.6 \text{ J/cm}^2$  の間で変化させた。窒素プラズマ源としては雰囲気ガスとして、電子サイクロトロン共鳴プラズマソース (ECR) で活性化した窒素を  $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  導入した。ECR の電流値は  $30 \text{ mA}$  に固定した。合成した薄膜は X 線回折 (XRD) と原子間力顕微鏡で構造を、4 端子法およびホール測定により輸送特性を、紫外可視赤外分光により光学特性を調べた。また薄膜の組成はエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) によって評価したほか、Ar ビームスパッタリング機構を備えた深さ分解 XPS 装置によって、深さ方向の組成分布を調べた。分解したスペクトルを測定した。

## 4. 研究成果

4-1.  $\text{ZnO}_{1-\delta}$  薄膜のトポタクティックフッ素化

図 1 には、前駆体となる酸素欠損  $\text{ZnO}_{1-\delta}$  薄膜および 12 時間のトポタクティックフッ素化反応を行った薄膜試料の X 線回折の結果を示す。X 線には無アルカリガラスに由来するブロードなピークのみが確認され、薄膜の結晶化に由来するピークなどは確認できなかった。この結果は、レーザーフルエンスを

0.3 J/cm<sup>2</sup>程度に抑え、非加熱下で製膜することによって、結晶化の要因となるエネルギーを排除できたためと考えられる。次に、この薄膜を PVDF の薄膜によってフッ素化を行った。その結果、期待されたアモルファスの透明導電体化は発生は怒らず、反応温度が 200°C 以下では反応は進行せず、反応温度がさらに高い領域では ZnO の結晶化の進行が見られた。前者の薄膜について、深さ分解 XPS により膜の深さ方向の F 1s ピークの強度を追跡した。その結果、図 2 に示すように、F のピークは表面からおよそ 5-10 nm の領域に偏析していることが明らかになった。この結果は、フッ素化が薄膜の表面近傍で停止することを示唆する。PVDF によるトポタクティックフッ素化が進行した SrFeO<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> 系では、200°C 以下の低温でフッ素化がされたほか、前駆体 SrFeO<sub>3-δ</sub> の酸素欠損量が、フッ素化反応の条件と反応生成物の結晶性に影響することが確認されていた。しかしながら、ZnO<sub>1-δ</sub> の結果は、PLD 法による前駆体の作成条件によって前駆体の酸素欠損量を変化させた場合にも反応の変化は確認できなかった。このことから、今回の反応系では酸素欠損導入によるアニオン拡散速度の他に、反応に強く影響するファクターが存在することが示唆された。

#### 4-2. Ga 添加 ZnON 薄膜の作成と物性評価

図 3 に、Ga 添加量  $x$  が異なるターゲットについて、蒸着レートのレーザーフルエンス依存性を示す。 $x=0$  (ZnO) と比較すると、 $x=0.01$  では似通った蒸着レートのフルエンス依存性を示すのに対して、 $x=0.05, 0.25$  では全体的に蒸着レートが下がるような挙動が見られた。特に、薄膜が蒸着するのに要する最低エネルギーが大きい側にシフトしている。なぜなら、ZnON 薄膜はレーザーフルエンスが高い場合は結晶化が生じるためである。実際に、代表的な試料について XRD の結果を図 3(b)・(c)に示した。 $x=0.01$  では、エネルギー 0.37 J/cm<sup>2</sup>において XRD 上に回折ピークが認められない(図 3(b))。一方で、 $x=0.05$ において十分な膜厚が得られる 0.44 J/cm<sup>2</sup>に設定した試料では、ZnO 由来の回折線が出現した(図 3(c))。この結果は、約 0.4

J/cm<sup>2</sup> を超えるフルエンスで蒸着すると結晶化する  $x=0$  の ZnON 薄膜の結果と変化が見られず、Ga はアモルファスの安定化には寄与していないと判断される。従って、Ga 置換量  $x \geq 0.05$  では結晶化が避けられないが、 $x=0.01$  ではアモルファス薄膜が得られることがわかった。

次に、アモルファス薄膜が得られる  $x=0, 0.01$  について、組成の評価を行った。薄膜の厚さはおよそ 20—40 nm であるため、ERDA 法によって薄膜全体に含まれる Zn(+Ga), O, N の比が測定できる。一方で、EDS 法は入射する電子の加速エネルギーによって検出深さが変化するが、特にエネルギーを低く設定した場合は表面付近からの寄与が顕著になる。今回は 2 keV に設定して測定を行った。まず、両者の結果とも  $x=0.01$  の薄膜は  $x=0$  によって窒素量の相対比  $N/(N+O)$  が減少している傾向が見て取れる。また、2 つの測定手法での結果を比べると、特に EDS の結果で窒素相対量の低下が大きい。この結果について、図 4 に示した EDS スペクトルを観察すると、窒素量のピーク強度はあまり変化せず、酸素ピークが顕著に増大していることが見て取れる。したがって、 $x=0.01$  では、表面近傍に酸素量が偏在している結果が示唆される。

上記の組成分析の結果は、薄膜の深さ方向の不均一性について考慮すべきことを示している。深さ方向の情報を得るために薄膜の X 線反射率を測定した。しかしながら、今回の結果では、薄膜を単相と仮定したフィッティングでは薄膜の回折強度をよく再現できなかった。精度良いフィッティングのためには、最表面への低密度層の導入を要した。この最表面相は膜厚深さ方向に指数関数の依存性をもたせ、表面は低密度と仮定している。この仮定は、組成分析から示唆される表面酸化相の存在と比較しても妥当である。また、主相である ZnON 薄膜相の密度は 5.74 g/cm<sup>3</sup> ( $x=0$ )、5.83 g/cm<sup>3</sup> ( $x=0.01$ )であり、ZnO (5.63 g/cm<sup>3</sup>)、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (6.37 g/cm<sup>3</sup>) の中間の値であることから、薄膜内部では密な ZnON 薄膜が維持されていることが明らかになった。

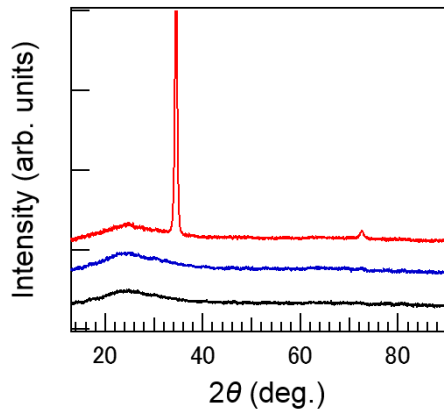


図 1. 前駆体薄膜ならびに 200°C、250°C でトポクテックフッ素化反応を行った薄膜試料の X 線回折

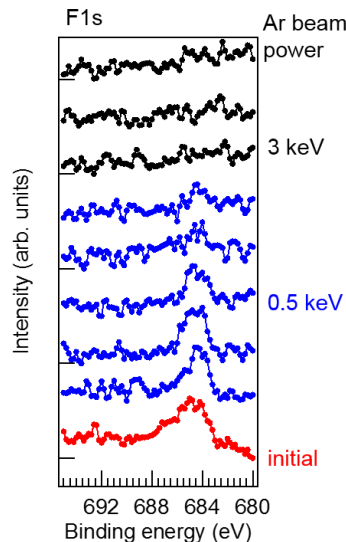


図 2. 200°C でフッ素化した ZnO 薄膜における、F 1s ピークの深さ分解 XPS スペクトル。青と黒の領域でスパッタリングに用いる Ar ビームのパワーを変化させている。

図 5 には、いくつかのサンプルにおける輸送特性を移動度  $\mu$  対キャリア濃度  $N_e$  でプロットしたもの示す。1%の Ga 添加によって、キャリア濃度がおよそ 1 桁減少している。移動度とキャリア濃度の全体の傾向としては、 $N_e \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  で移動度がピークを示す山型の挙動を示しており、Ga を導入しない ZnON の先行研究の傾向を引き継いでいる結果が見られた。最後に、 $x = 0$  と 0.01 の試料について、大気中でサンプルを保管し、輸送特性の経時変化を追跡した。図 6 は、抵抗率・キャリア濃度・移動度について、成膜してからの経時変化をプロットしたものである。 $x = 0$  の薄膜は、およそ 14 日で抵抗値が上昇し、絶縁化した（抵抗率はプロット範囲外まで上

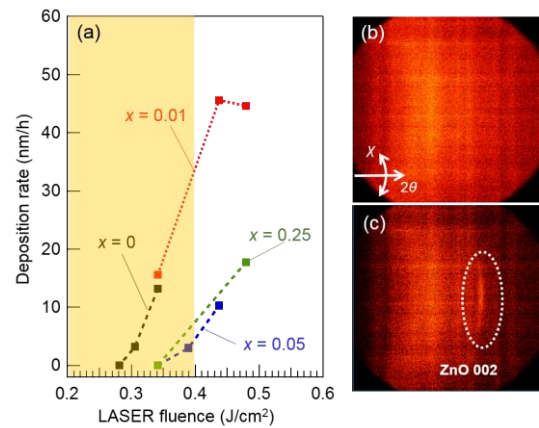


図 3. (a)蒸着レートのフルエンス依存性。背景が加色部のフルエンスではアモルファス薄膜が得られる。(b)・(c) 代表的な試料における、 $2\theta=10\text{-}46^\circ$  の範囲の 2 次元 X 線回折像。(b)は  $x = 0.01$ 、フルエンス  $0.37 \text{ J/cm}^2$ 、(c)は  $x = 0.05$ 、フルエンス  $0.44 \text{ J/cm}^2$  で製膜した試料。

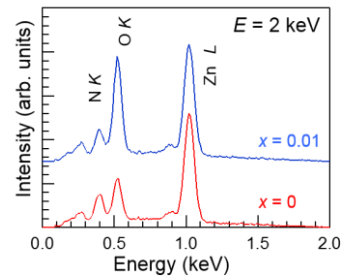


図 4.  $\text{Ga}_x\text{Zn}_{1-x}\text{ON}$  ( $x = 0, 0.01$ ) の EDS スペクトル

昇した)。このとき、薄膜は無色透明に変化しているため、薄膜全体が酸化したものと考えられる。一方で、 $x = 0.01$  薄膜では、薄膜が 80 日間電気抵抗率を維持していることを確認した。さらに、移動度とキャリア濃度の経時変化からは、移動度の経時変化が電気抵抗率の経時変化に追随していることが見て取れる。すなわち、 $x = 0.01$  では薄膜主相のアモルファス ZnON の電気伝導が維持されていることが示唆される。この結果は、薄膜からの窒素の脱離が抑制されていると解釈する。以上の組成・XRD の結果も合わせると、Ga 添加によって表面近傍の酸化被膜相が存在しこれが窒素脱離を阻むことで長期安定化に寄与しているという仮説が提唱される。

以上、Ga 添加 ZnO ターゲットを用いた窒素プラズマ支援 PLD 法による ZnON 薄膜について、Ga 添加効果をまとめると以下のようなになる。Ga 添加によりウインドプロセスの拡大を狙ったが、アモルファス状態の安定化には繋がらず、むしろターゲットのアプレートに必要な最低エネルギーが大きくなり、 $x = 0.05$  以上ではアモルファス薄膜が得られなくなった。一方  $x = 0.01$  についてはアモルファス薄膜が得られ、バンドギャップの増大とキャリア濃度の低下が見られた。また、組成分析の結果からは窒素量の低下が見られ、特に酸素量が表面近傍に集中している結

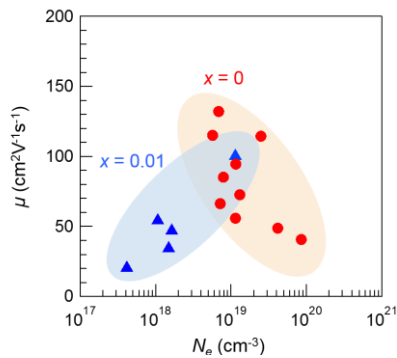


図 5. (a)  $x = 0$  (赤丸),  $0.01$  (青三角) の移動度対キャリア濃度プロット。

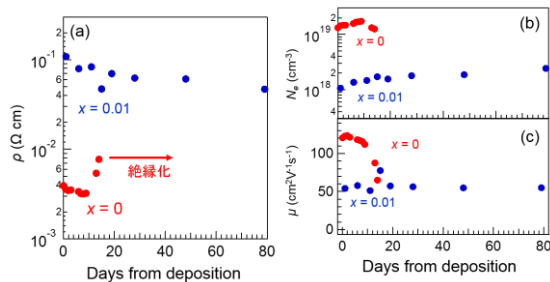


図 6.  $x = 0$  (赤),  $0.01$  (青) 薄膜の輸送特性の経時変化、(a) 電気伝導率、(b) キャリア濃度、(c) 移動度

果が見られた。Ga 1%薄膜では、電気抵抗率が 80 日以上維持されることが明らかになった。表面近傍に集中している酸化被膜が窒素の脱離を阻み、薄膜の安定化に寄与している可能性がある。よりミクロスコピックな構造・組成評価によって上記仮説の検証ができれば、ZnON 系の実用化に貢献できると考えられる。

#### <参考文献>

- [1] Y. Tsujimoto *et al.*, Chem. Mater., **23**, 3652 (2011).
- [2] T. Katayama *et al.*, J. Mater. Chem. C, **2**, 5350 (2014).
- [3] T. Katayama *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. **73**, 527 (2015).

#### 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)

1. Takanori Yamazaki, Kei Shigematsu, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, Isao Harayama, Daiichiro Sekiba, Tetsuya Hasegawa, “Amorphous  $ZnO_xN_y$  thin films with high electron Hall mobility exceeding  $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ”, Appl.Phys. Lett. **109**,

262101 (2016). (査読有り) DOI: 10.1063/1.4973203

2. J.P. Niemelä, Y. Hirose, K. Shigematsu, M Sano, T Hasegawa, M Karppinen “Suppressed grain-boundary scattering in atomic layer deposited Nb:TiO<sub>2</sub> thin films,” Applied Physics Letters **107**, 192102 (2015).

(査読有り) DOI: 10.1063/1.4935425

[学会発表] (計 2 件)

1. “アモルファス半導体 ZnON 薄膜へのカチオン添加効果”, 重松 圭、山崎 崇範、中尾 祥一郎、廣瀬 靖、長谷川 哲也 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 朱鷺メッセ、2016 年 9 月 16 日
2. “Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub> / KTaO<sub>3</sub> (100) における金属的電気伝導” 重松 圭、中尾 祥一郎、近松 彰、廣瀬 靖、長谷川 哲也 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 名古屋国際会議場、2015 年 9 月 14 日

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

重松 圭 (SHIGEMATSU, Kei)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任助教

研究者番号：40754578