

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06356

研究課題名(和文)低温成膜酸化亜鉛多結晶薄膜の極性制御と格子欠陥

研究課題名(英文) Polarity control and point defects in low temperature grown polycrystalline zinc oxide thin films

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：透明導電膜は各種光・電子デバイスに必要な不可欠な部材であり、低温成膜での基本特性の向上、高温など過酷な環境下での耐性向上などが求められている。本研究は、豊富な資源、毒性のない安全な材料として優位性を有する酸化亜鉛透明導電膜について、酸化亜鉛の特徴の一つである結晶極性の制御が薄膜特性や耐熱性にもたらす効果、プラズマ処理や不活性化膜を駆使した材料設計、物性変化に対するメカニズムの解明を通して、課題解決に寄与するものである。多結晶膜での酸化亜鉛極性制御技術の構築、不活性化膜による高耐熱性透明導電膜の実現などの成果とともに、極性制御によるセンサ機能開拓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

酸化亜鉛薄膜の電気特性や光学特性に対する結晶極性面の影響は従来単結晶薄膜で示されてきたが、本研究の多結晶薄膜でも強い影響があること、さらに多結晶薄膜に特徴的な粒界特性への影響を示したことは、薄膜成長メカニズム、欠陥生成メカニズムに対する結晶極性の効果を示唆するものであり、学術的な意義がある。低温成膜での特性向上や高温での耐熱性のある透明導電膜の実現は、低温プロセスによる省エネルギー化や過酷環境下での信頼性の向上に寄与し、持続可能な社会、安全安心な社会の構築に寄与する。

研究成果の概要(英文)：The transparent conductive film is an essential element for various optical and electronic devices, and is required to have improved characteristics in low-temperature deposition and improved resistance to harsh environments such as high temperatures. This study is concerned the effect of controlling the crystal polarity, which is one of the characteristics of zinc oxide, on the thin film properties and heat resistance of zinc oxide transparent conductive film, which has abundant resources and superiority as a safe material without toxicity. This will contribute to solving problems through full use of treatments and passivation layers, and elucidation of the mechanism for changes in physical properties. The possibility of developing the sensor function by controlling the polarity was shown along with the achievements such as the construction of polarity control technique for the polycrystalline film and the realization of a highly heat-resistant transparent conductive film.

研究分野：電子材料工学

キーワード：酸化亜鉛 透明導電膜 プラズマ処理 欠陥制御 耐熱性 硬X線光電子分光法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 不純物添加酸化亜鉛 (ZnO) 透明導電膜は、高い光透過性、豊富な資源、毒性のない安全な材料など、従来の Sn 添加  $\text{In}_2\text{O}_3$  透明導電膜に対する優位性がある。しかし、フレキシブル基材上での成膜に求められる低温成膜では、電気特性や光学特性に課題があり、高透過率かつ低抵抗な膜を得ることが難しい。将来、フレキシブル基材上の透明電極に対する需要の増加や高性能化への要求が見込まれ、ZnO 透明導電膜の低温成膜での電気特性向上が求められている。一方、ZnO 透明導電膜は耐熱性に課題があり、過酷な高温環境では電気特性が劣化する。応用分野を広げるためには、加熱に伴う電気特性劣化機構の解明とともに、耐熱性の向上が求められる。

(2) 研究代表者は、マグネトロンスパッタ法による ZnO 透明導電膜の低温成膜での課題抽出の観点から、マグネトロンスパッタ法による Ga 添加 ZnO (GZO) 多結晶薄膜の研究に取り組み、c 軸配向性や結晶極性が電気特性に与える効果、薄膜構造および基板温度が欠陥生成に与える影響を解明し、高 c 軸配向 Zn 極性 ZnO テンプレート膜を用いることにより、低抵抗 GZO 薄膜の成膜を実現した。高温エピタキシ成膜では、Zn 極性面と O 極性面とで成膜条件や膜特性が異なることは従来から知られていたが、ZnO 多結晶薄膜の低温成膜において、結晶極性が欠陥特性に与える影響を系統的に調べた研究はなかった。さらに、多結晶薄膜では各膜物性に対する粒界の影響が重要であり、異なる極性面上での成膜が粒界特性に違いを生じる可能性も高い。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では、ZnO 透明導電膜の低温成膜における課題、耐熱性の課題解決に向けて、特に ZnO 多結晶薄膜の極性制御が各膜物性に与える効果に焦点を絞り、マグネトロンスパッタ法における極性制御技術の確立、Zn 極性面上と O 極性面上での成膜の違いが生成する格子欠陥、および、ZnO 透明導電膜の耐熱性に与える影響の解明、さらに O 極性面上のアクセプタードープング特性について新たな知見を得ることが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

(1) 研究の初期段階は、テンプレート法によって ZnO 薄膜の極性を制御した。極性の異なる ZnO テンプレート上に、マグネトロンスパッタ法 (RF-MS 法) によって ZnO 薄膜を成膜し、膜特性に与える効果を検討した。イオンプレーティング法 (IP 法) により成膜した Zn 極性 ZnO をテンプレートそして用いることにより、Zn 極性 ZnO を RF-MS 法により成膜した。また、RF-MS 法によってガラス基板上に直接成膜すると O 極性 ZnO の成膜が可能である。基板は石英ガラス基板を用い、c 軸配向性など同程度の構造特性を得るために基板温度は 200 °C で成膜した。

(2) 極性制御した ZnO 多結晶薄膜の結晶構造および薄膜マイクロ構造は、X 線回折法 (XRD 法) によって評価した。薄膜 XRD 装置による out-of-plane 測定、および、すれすれ入射 in-plane 測定から、膜の配向性、格子定数、結晶子サイズなどを評価した。また、ホール効果測定、フォトルミネッセンス (PL) 測定により、薄膜の膜物性を評価した。さらに、実験室硬 X 線光電子分光装置を用い、ドーパントの化学状態や電子構造を評価した。

(3) Al 添加 ZnO (AZO) 薄膜、および、Ga 添加 ZnO (GZO) 薄膜について、成膜後のポストアニーリングにより膜の耐熱性を評価した。熱処理雰囲気として、酸素が存在する大気中、および、酸素の存在しない高純度窒素ガス中での 200 ~ 600 °C の温度範囲で熱処理を行い、熱処理後の電気特性および光学特性を評価した。また、昇温脱離測定 (TDS 測定) により、加熱による薄膜からの熱脱離を調べ、脱離元素および脱離温度と電気特性との相関を調べた。さらに、AZO 薄膜への Ar プラズマ処理、および、極薄 Al キャップ層が耐熱性に与える影響を検討した。

(4) マグネトロンスパッタ法における極性制御技術の確立に向けて、ガラス基板表面処理の効果、RF-MS 成膜時のプラズマ条件について検討した。ガラス基板へのプラズマ処理効果、化学修飾効果、成膜時の酸素ガス導入効果、2 段階成膜など、それぞれのパラメータを変えながら、成膜プロセスの最適化を行った。極性の評価には、硬 X 線光電子分光法による価電子帯スペクトルを用いた。

### 4. 研究成果

(1) 多結晶 ZnO 薄膜の結晶極性に依存した欠陥特性の違いについては、RF マグネトロンスパッタリング法により成膜した O 極性 ZnO と Zn 極性テンプレート上に同様に成膜した Zn 極性 ZnO について、フォトルミネッセンス測定とホール効果測定により物性の違いを評価した。その結果、Zn 極性 ZnO 薄膜ではより高いホール移動度と支配的なバンド端発光を示すのに対し、O 極性 ZnO 薄膜では、ホール移動度はより低く、深い準位の可視光発光バンドが増大した。薄膜構造特性との比較から、O 極性 ZnO の低いホール移動度は粒内の欠陥に起因すると考察した。これらのことから ZnO の結晶極性は、多結晶薄膜中の欠陥形成にも大きな影響があることが明らかとなり、これらの成果をまとめて原著論文として報告した [1]。ZnO 多結晶薄膜の成膜においても、結晶極性が大きな役割を果たすことを示す重要な結果である。

(2) 高濃度ドーパ ZnO 薄膜に対する熱処理の影響については、電気特性劣化に対するドーパント依存性(AZO と GZO の比較)、欠陥由来発光の熱処理温度・雰囲気依存性、熱安定性に対する結晶極性依存性を調べ、欠陥の熱的な挙動について新たな知見が得られた。観測された深い準位の橙色発光は酸素を含む雰囲気での熱処理で劇的に増大し、酸素を含まない窒素中の熱処理では消失する可逆的な変化を示した。また、硬 X 線光電子分光法による評価では、ドーパントの化学状態に顕著な違いは見られなかったことから、粒界での脱離吸着反応の関与が示唆された。これらの成果の一部は、国際会議にて発表し、国際会議録として学術誌に報告した[2, 3]。通常の X 線光電子分光法では評価できない深い内殻スペクトルによる低濃度のドーパント評価としての大きな可能性を示唆するものであり、分析法の観点からも重要な成果である。

(3) Ar プラズマによる基板表面処理を検討する中で、ZnO 薄膜への Ar プラズマ処理が膜物性に劇的な影響があること、その効果に結晶極性依存性が見られることなど、当初予定していなかった新たな知見が得られた。電気特性および発光特性が劇的に向上する ZnO 薄膜へのプラズマ処理効果については、残留ガスに着目し、物性変化に対する水素の関与を示唆する結果が得られた。また、発光特性とホール移動度、キャリア濃度のプラズマ処理時間依存性を注意深く比較することにより、深い準位の欠陥発光と移動度、バンド端発光強度とキャリア密度に強い相関を見出した。これまで明らかでなかった Ar プラズマ処理における水素の寄与を示唆するものであり、これらの成果を取りまとめ原著論文として成果発表した[4]。さらに、物性変化を引き起こす水素の起源としてチャンバ内の残留ガスに着目し、四重極形質量分析計を用いたガス分析と発光分光法によるプラズマ解析によって、残留水分に由来する OH の寄与が示唆された。酸化物中の水素の役割は十分な理解には至っておらず、今後の進展が期待される。

(4) Zn 極性 ZnO 上、および、0 極性 ZnO 上に室温で成膜した AZO 薄膜の熱処理効果を検討したところ、窒素中熱処理による移動度の増大に違いがあることが分かった。光学的な移動度との比較から粒界散乱の寄与に違いが見られ、ZnO の極性により粒界特性に違いが生じる可能性が示唆された。さらに、AZO 薄膜の成膜温度依存性および Zn の熱脱離特性が電気特性に与える影響を検討し、耐熱性に対する Al 不活性化膜およびプラズマ処理効果の違いから、電気特性劣化機構の解明とともに Al 不活性化膜による電気特性低下の抑制を実現した。これらの結果は、高濃度ドーパ ZnO 多結晶薄膜の耐熱性の高性能化への一つの指針を与えるものであり、結果の一部を取りまとめ原著論文として発表した[5]。

(5) RF-MS 法によるガラス基板上での ZnO 多結晶薄膜の極性制御では、ガラス基板表面への Ar プラズマ処理効果を検討した。ガラス基板の材質やプラズマ処理の条件が薄膜の結晶構造特性に与える影響が明らかとなった。さらに RF-MS 法による成膜条件との連続プロセスとして最適化することで Zn 極性 ZnO 膜の成膜条件を見出した。従来からの 0 極性 ZnO 薄膜の成膜と合わせて、RF-MS 法によるガラス基板上での多結晶 ZnO 薄膜の極性制御を実現した。さらに、成膜時に導入する酸素ガスの影響を検討し、粒界散乱因子として働く過剰酸素の影響が Zn 極性と 0 極性と異なることが明らかとなった。これらの極性制御技術と粒界特性の違いを生かし、ZnO 多結晶薄膜でのセンサ機能の開拓を目指す新たな研究課題へとつながった。

[1] Makino, H., Shimizu, H., Influence of crystallographic polarity on the optoelectrical properties of polycrystalline ZnO thin films deposited by magnetron sputtering, Applied Surface Science 439 (2018) 839-844.

[2] Makino, H., Hard X-ray photoelectron spectroscopy of transparent conductive heavily doped ZnO thin films, Journal of Surface Analysis 26 (2019) 166-167.

[3] Takeda, I., Makino, H., Characterization of Al-doped ZnO thin films by laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy system, Journal of Surface Analysis 26 (2019) 214-215.

[4] Dao, H.T., Makino, H., Enhancement in optoelectrical properties of polycrystalline ZnO thin films by Ar plasma, Materials Science in Semiconductor Processing 96 (2019) 46-52.

[5] Dao, H.T., Makino, H., Improving electrical conductivity and its thermal stability of Al-doped ZnO polycrystalline films using ultrathin Al film as a passivation layer, Solar Energy Materials and Solar Cells 203 (2019) 110159.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hisao Makino	4. 巻 26
2. 論文標題 Hard X-ray photoelectron spectroscopy of transparent conductive heavily doped ZnO thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Surface Analysis	6. 最初と最後の頁 166-167
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Itsuki Takeda, Hisao Makino	4. 巻 26
2. 論文標題 Characterization of Al-doped ZnO thin films by laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Surface Analysis	6. 最初と最後の頁 214-215
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Dao Hoa T., Makino Hisao	4. 巻 203
2. 論文標題 Improving electrical conductivity and its thermal stability of Al-doped ZnO polycrystalline films using ultrathin Al film as a passivation layer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solar Energy Materials and Solar Cells	6. 最初と最後の頁 110159
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.solmat.2019.110159	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 -
1. 著者名 Hoa T. Dao, Hisao Makino	4. 巻 96
2. 論文標題 Enhancement in optoelectrical properties of polycrystalline ZnO thin films by Ar plasma	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 46~52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mssp.2019.02.026	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 -

1. 著者名 Hisao Makino, Hiroyuki Shimizu	4. 巻 439
2. 論文標題 Influence of crystallographic polarity on the opto-electrical properties of polycrystalline ZnO thin films deposited by magnetron sputtering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 839-844
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.107">https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.107</a>	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10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 武田樹, 牧野久雄
2. 発表標題 橙色発光を示すAl添加ZnO薄膜のドーパント化学状態評価
3. 学会等名 2019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 2019年

1. 発表者名 Takeda Itsuki, Makino Hisao
2. 発表標題 Characterization of Al-doped ZnO thin films by laboratory-based hard X-ray photoelectron spectroscopy system
3. 学会等名 8th International Symposium on Practical Surface Analysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makino Hisao
2. 発表標題 Hard X-ray photoelectron spectroscopy of transparent conductive heavily doped ZnO thin films
3. 学会等名 8th International Symposium on Practical Surface Analysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Dao Hoa T., Makino Hisao
2. 発表標題 High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability of Al-Doped ZnO with Al Capping Layer Deposited by Magnetron Sputtering
3. 学会等名 11th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hisao Makino
2. 発表標題 Laboratory hard X-ray photoemission spectroscopy of polycrystalline ZnO thin films
3. 学会等名 The 13th Korean Symposium on Surface Analysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Dao Thi Hoa, Hisao Makino
2. 発表標題 Origin of Enhancement in Electrical and Optical Properties of ZnO thin film by Ar plasma
3. 学会等名 the 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田樹, 牧野久雄
2. 発表標題 実験室硬X線光電子分光装置によるAl添加ZnO薄膜のドーパント化学状態評価
3. 学会等名 2018年度 実用表面分析講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Dao Thi Hoa, Hisao Makino
2. 発表標題 Effects of Ar Plasma Treatment on Properties of Polycrystalline ZnO Thin Film
3. 学会等名 第36回 プラズマプロセス研究会/第31回 プラズマ材料科学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hisao Makino
2. 発表標題 Crystallographic polarity as an important factor to control optical and electrical properties of polycrystalline ZnO thin films
3. 学会等名 E-MRS 2017 Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hisao Makino, Hiroyuki Shimizu
2. 発表標題 Enhancement of Hall mobility in extremely thin polycrystalline Ga-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering on glass
3. 学会等名 E-MRS 2017 Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017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
---------------------------	-----------------------	----