

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550205

研究課題名(和文)非晶質酸化物のpn制御とデバイスへの応用

研究課題名(英文)Growth of p-, n-amorphous oxides and application to devices

研究代表者

小林 健吉郎(Kobayashi, Kenkichiro)

静岡大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20153603

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はAl-NクラスターをInGaZnO₄にドーピングすることによりp型InGaZnO₄を得ることを目的としている。InGaZnO₄とAlNの混合粉体をターゲットとし、スパッタリング法により薄膜を作製した。高真空 2×10^{-3} Torrではp型薄膜は得られなかった。これに対して低い真空 2×10^{-2} Torrでは、7% AlNターゲットで0.6% O₂では500 Mの抵抗を示すp型InGaZnO₄薄膜が得られた。このp型InGaZnO₄薄膜の抵抗率 210 cm 、正孔の濃度 $7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を得た。InGaZnO₄のpn接合は明確な整流特性を示した。

研究成果の概要(英文)： We have prepared p-type InGaZnO₄ (IGZO) films by radio frequency (RF) magnetron sputtering of targets of mixtures of ZnO and AlN powders. In the cases of sputtering of a target (7% AlN) at a high pressure of 0.02 Torr, films prepared at 0.5 and 0.6% O₂ atmospheres show positive Seebeck coefficients of 1.5 and 1.2 mV/K (p-type), respectively. As O₂-concentration is raised up to 1%, films become insulators again. All of films prepared from targets containing 10% AlN or more are insulators irrespective of O₂-concentration in atmospheres. For a p-type IGZO films, we evaluate the resistivity of $210 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$; the hole-density of $7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and mobility of $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. The rectification characteristic is seen in a current vs. voltage curve of a device comprising of Au/p-type IGZO/n-type IGZO. A possible mechanism of the growth of p-type IGZO films is that Al-N clusters with lower kinetic energy are incorporated into the disordered IGZO lattice, without the dissociation of Al-N bonds.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：非晶質 pn制御

1. 研究開始当初の背景

アモルファス Si(a-Si)に代表される非晶質(アモルファス)材料は、結晶粒子界面が存在しないため平滑性に優れ、多層薄膜構造を有する太陽電池や薄膜トランジスタなどに幅広く使用されている。最近、Si 以外の非晶質 In-Zn-O で非常に低抵抗の透明電極が作製され、更には InGaZnO₄ を用いた薄膜トランジスタがプラスチック基板上に作製されるようになり、非晶質酸化物が従来の非晶質材料ばかりでなく、単結晶酸化物薄膜をも凌駕する新しい材料である可能性が出てきた。この非晶質酸化物の性質を用いると、有機 LED のような大面積 LED を実現できる可能性がある。しかしながら、非晶質酸化物では、組成比の変化によるケミカルドーピングは行えても、不純物を添加する通常のドーピングが出来ないという大きな課題を抱えていた。例えば、非晶質 In₂O₃ では Sn を添加してもドナーとしては働かない。この理由として、結晶では Sn は In サイトに置換し、浅いドナー準位を形成するのに対して、非晶質では結合長や結合角の乱れによって、Sn は格子間に存在するような挙動を示し、その結果浅いドナーとしての性質を示さなくなると考えられている。従って、非晶質を pn 制御するには、ドナーあるいはアクセプター近傍での原子配列が高い秩序性を持っていることが要求され、新規なドーピング技術の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究は、ドナー-D とアクセプター-A から成るクラスターをドーピングすることにより、非晶質酸化物を pn 制御することを目的としている。非晶質酸化物として InGaZnO₄ (IGZO)、Ga₂ZnO₄ (GZO)、Ni_{1-x}Zn_xO (NZO) について注目し、こうした非晶質酸化物の pn 制御を可能にする有効な DA クラスターを見出すことが第 1 の目的である。第 2 には、非晶質 p 型あるいは n 型酸化物を用いて、発光デバイス(LED)を試作し、その電気的工学的特性を評価することが第 2 の目的である。

3. 研究の方法

非晶質 IGZO 薄膜は高周波マグネトロンスパッタリング法により作製した。Al 添加の IGZO 薄膜は IGZO と Al₂O₃ の混合紛体をターゲットとして用い、Ar 雰囲気中で作製した。ターゲット中の Al の濃度は 1 から 7atm% とした。窒素ドーピングの IGZO は窒素雰囲気中で作製した。また、Al と N を同時添加した IGZO 薄膜は IGZO と AlN の混合紛体をターゲットとして用いた。スパッタ時の圧力は、 1×10^{-3} から 2×10^{-2} Torr に変化させた。キャリアの判定はゼーベック効果とホール効果測定により決定した。p 型薄膜を大気中にさらすと抵抗の増大と正孔の消失がしばしば観測された。そこで、試料内部の情報を得るため、図 1 に示すようにガラス基板に金電極を予め

パターン化して堆積させ、この金電極上に薄膜を堆積させた。抵抗率とホール効果測定は、クローバの形に薄膜を堆積させ、更に湿気による劣化を防ぐためポリスチレンで表面をコートした(図 1b)。静磁場下でのホール効果測定では信頼性のあるホール起電力を検出できなかったため、0.7 Hz の交流磁場による交流ホール効果測定を実施した。薄膜の組成は、X線光電子分光法(XPS)とエネルギー分散型元素分析(EDX)の両方を併用した。表面の形態は原子間力顕微鏡で観察した。

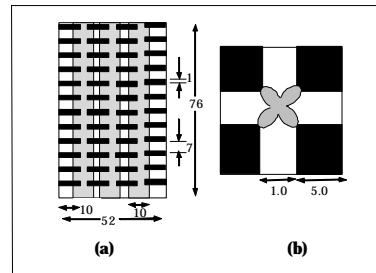


図 1 . 試料形状と金電極。(a)ゼーベック測定用 (b) ホール効果測定用。黒は金電極、灰色は IGZO 薄膜。

4. 研究成果

IGZO 薄膜は非晶質であることを X 線回折測定から確認した。ドーピングしていない IGZO 薄膜の組成は In: Ga: Zn = 0.95: 0.90: 1.0 であり、組成ずれは僅かであった。また、この In: Ga: Zn 元素の組成比は Al₂O₃ や AlN 紛体をターゲットに添加しても大きく変化しなかった。Al₂O₃ 紛体を添加したターゲットで作製した Al-ドーピング IGZO 薄膜の抵抗率、キャリア濃度、易動度は Al の濃度に依存しなかった。これは、Al が IGZO 格子の ZnGaO₂ 層の Ga サイトに置換したためと考えられる。

窒素雰囲気中で作製した N-ドーピング IGZO 薄膜は黄色を呈し、キャリアは n 型であった。窒素雰囲気中に微量の酸素を加えたところ、単純に抵抗率は増加するものの p 型は得られなかった。この原因として、低い酸素分圧下でのスパッタリングでは、ターゲットでの窒化と酸素欠陥の導入が同時に起こっており、アクセプター-N がドナーである酸素欠陥により補償される。酸素分圧を増大させると窒化が抑制されるために N が IGZO にドーピングされず、単純に抵抗の増大が起こったものと考えられる。更に、単独の N 原子の IGZO へのドーピングは、有効なアクセプターとして働かないことを示唆している。

図 2 は AlN (5 - 7atm%) を含む IGZO 紛体ターゲットを用いて、Ar 雰囲気中で作製した薄膜の抵抗と雰囲気中の酸素濃度との関係である。5% の AlN を含むターゲットでは、0.3% O₂ で n 型、0.6% 以上では絶縁体となっている。これに対して、6% AlN ターゲットでは、薄膜は 0.3% O₂ では p 型、0.6% O₂ では絶縁体となっている。7% AlN ターゲットを用

いと、0.3% O₂ では絶縁体、0.5-0.6% O₂ では抵抗は2G、500M でp型伝導を示す。雰囲気中の酸素濃度が1%を超えると再び絶縁体となった。10%以上のAlNを含むターゲットからはすべて絶縁性の膜が得られた。7% AlN ターゲットを用いたスパッタリングにおいては、酸素分圧が低いとドナーとして働く酸素欠陥がドーピングされたN原子を補償して絶縁体となる。しかし、わずかに酸素分圧を増加させると、酸素欠陥の生成が抑制されてNに起因するホール伝導が現れたものと考えられる。しかし、過剰の酸素導入はターゲットに含まれるAlNの酸化を促進させ、結果としてNのドーピングが抑制されて絶縁体になったものと推測される。

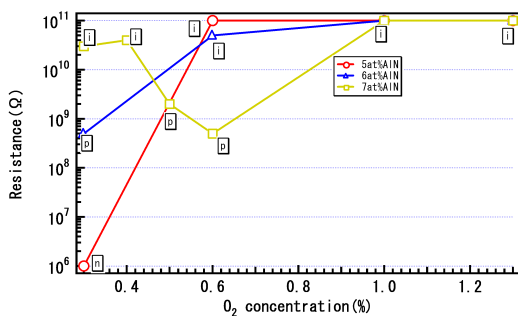


図2、5-7% AlN ターゲットから作製された薄膜の抵抗と雰囲気中の酸素濃度との関係。スパッタ条件はRF出力60W、真空は 2×10^{-2} Torr。図中のp nはホール伝導、電子伝導を示す。

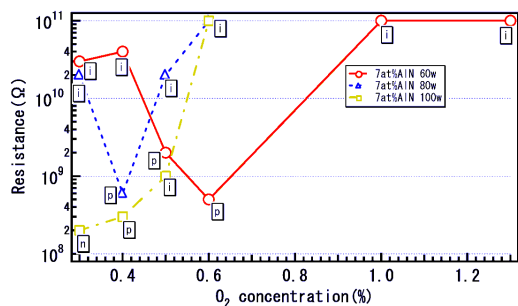


図3 RF出力と抵抗キャリアとの関係。薄膜作製条件：ターゲットは7% AlN、真空は 2×10^{-2} Torr。図中のp nはホール伝導、電子伝導を示す。

図3はRF出力を60、80、100Wと大きくして作製した薄膜の抵抗と雰囲気中の酸素濃度との関係である。100Wで作製すると、0.4%酸素でp型薄膜が得られるものの、わずかに酸素濃度を下げるとn型になることから、p型の生成領域が極めて狭く、安定してp型を得ることは難しい。RF80Wではp型が得られる酸素濃度の近傍で絶縁性の膜が得られることから、RF100Wよりも適切である。RF60Wではp型薄膜が得られる酸素濃度が広いので、より安定してp型薄膜が

得られる。このRF出力の依存性は、高いRF出力では、高エネルギーの荷電粒子の衝撃が顕著になり、膜中に欠陥を生成しやすく、よりマイルドな条件がp型作製には好ましいことを示唆している。

図4は高真空下(2×10^{-3} Torr)で薄膜を作製した場合のキャリアタイプと抵抗の関係である。雰囲気中での酸素濃度を高めると、単純に抵抗が高くなるだけでp型は得られない。この結果は、高い真空下では、高エネルギーの荷電粒子が多数生成し、薄膜に衝突するために欠陥を発生させ、こうした欠陥がNアクセプターを補償している。この結果は、図3で示した高いRF出力の場合と同じような傾向を示している。結論としてRF出力としては60W以下が適切である。

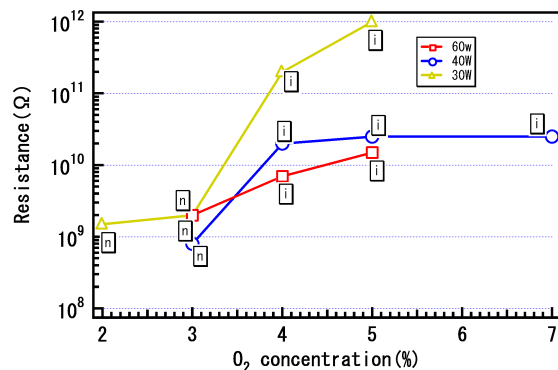


図4 高真空 2×10^{-3} Torrで作製された薄膜のキャリアタイプと抵抗の雰囲気中酸素濃度の依存性。ターゲットは7% AlN、RF出力は30-60W。

図5に高真空で作製されたn型IGZO薄膜表面のAFM画像を示す。40Wと低いRF出力で作製したn型IGZO薄膜の表面は1nm程度以下の粗さで、しかも欠陥や穴などの存在がない極めて平滑な表面を持っている。RF出力60Wで作製した薄膜では表面粗さは2nm程度と若干悪くなっており、いくつかの穴が観測される。しかし、全体として平滑な表面が得られている。

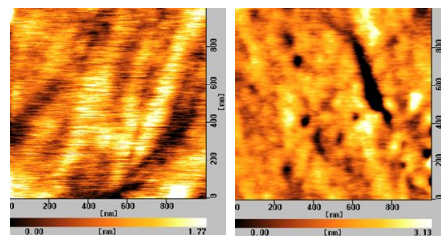


図5 高真空(2×10^{-3} Torr)で作製されたn型IGZO薄膜のAFM像。左(40W、3%O₂)、右(60W、3%O₂)

図6は低い真空(2×10^{-2} Torr)で作製されたp型IGZO薄膜のAFM画像である。RFの出力に無関係に、薄膜表面には多くの粒子の存

在が認められる。表面の凹凸は3-4nmでそれほど悪くはないものの、粒子の存在のため多数の穴が認められる。堆積真空が悪くなると粒子成長を起こす現象はしばしば観測されており、この原因として低真空でスパッタされた粒子は雰囲気中の Ar ガスと衝突を繰り返して、さまざまな方向の運動エネルギーを持つようになり、特に試料表面に斜めに入射した粒子によって粒子成長が起こると考えられている。

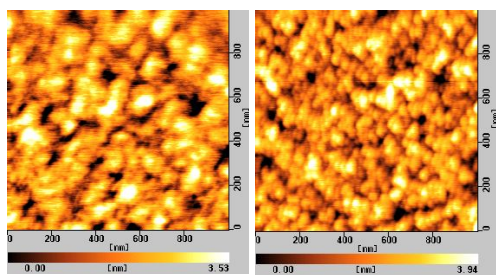


図6 低真空 (2×10^{-2} Torr) で作製されたp型IGZO薄膜のAFM像。左(40W、0.4% O₂)、右(660W、1%O₂)

p型IGZO薄膜を作製する最適条件として、7% AlNターゲット、RF出力60W、スパッタリング圧力 2×10^{-2} Torr、雰囲気酸素0.6%を決定することができた。この条件で作製されたp型IGZO薄膜の抵抗率は210 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、正孔の濃度 $7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積もることができた。

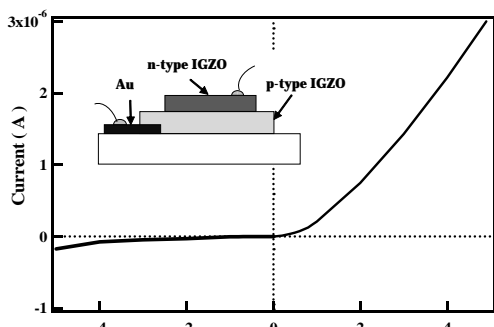


図7 p型IGZO/n型IGZO薄膜の電流電圧特性。挿入図はデバイスの構造

このp型IGZO薄膜を用いてpn接合を作製し、そのデバイスの電気的特性を評価した。上で述べたようにp型IGZO薄膜は多くの粒子からなり、多層構造を作製する際に穴を介して上下電極の物理的接触が起こる可能性がある。そこで、図7の挿入図に示したような構造のデバイスを作製した。下部電極として金電極を用い、その上にp型IGZO薄膜を堆積させ、n型IGZO電極は金電極と重ならないように工夫した。得られたデバイスの電流電圧特性を図7に示す。明確な整流特性が得られている。順方向の電流-電圧特性の補外から1eV程度のオフセット電圧が得られ、バイアスなしの状態でも1eV程度のバンドの曲

りが形成されていることを意味する。理想的なIGZOのpn接合では3V程度のオフセット電圧が期待できることから、p型IGZO薄膜のフェルミ準位が十分に深くなっていないか、あるいはp型IGZO表面で負電荷が生成して可能性がある。

AlNを含むIGZOターゲットにより、非晶質でありながらp型化に成功した理由として、AlNのスパッタリング過程で、解離したAlとN原子の他に、Al-Nからなるクラスターが生成し、これがアクセプターとして有効に働いたものと考えられる。高真空下ではAlNクラスターが高い運動エネルギーを持つため薄膜表面でAlとNに解離してしまい、単独のN原子がアクセプターとして働かなかったものと推測される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計21件)

X. Zhang, K. Kobayashi, Y. Tomita, Y. Maeda, and Y. Kohno, Photoluminescence of ZnO quantum dots films prepared by low temperature chemical vapor deposition, *physica status solidi c*, 査読有、10巻、2013、1576-1579、

DOI: 10.1002/pssc.201300229

K. Kobayashi, T. Koyama, X. Zhang, Y. Kohono, Y. Tomita, Y. Maeda, and S. Matsushima, p-type ZnO films prepared by alternate deposition of ZnO and Mg₃N₂ films, *J. Phys. Chem. Solids*, 査読有、74巻、2013、80-85、

DOI: org/10.1016/j.jpcs.2012.08.003

Kenkichi Kobayashi, Yoshiumi Kohno, Yasumasa Tomita, Yasuhisa Maeda, and Shigenori Matsushima, Possibility for hole doping into amorphous InGaZnO₄ films prepared by RF sputtering, *phys. status Solidi (c)*, 査読有、8, 2011, 531-533、

DOI: 10.1002/pssc.201000442

〔学会発表〕(計5件)

Kenkichi Kobayashi, Xinyu Zhang, Yoshiumi Kohno, Yasumasa Tomita, Yasuhisa Maeda, Preparation of Amorphous p-type InGaZnO₄ Films by Codoping of Al and N Atoms, IDW '12, Kyoto December 4-7, 2012. 招待講演

〔その他〕

ホームページ等

http://kobaken.eng.shizuoka.ac.jp/kobayashi_hp/

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 健吉郎 (KOBAYASHI, Kenkichi)

静岡大学・工学研究科・教授

研究者番号：20153603