

酸化亜鉛系透明導電膜の熱処理による
特性変化に関する研究

杉 浦 怜

島根大学大学院総合理工学研究科

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 透明導電体の概要.....	1
1.2 In ₂ O ₃ 系、SnO ₂ 系、ZnO 系透明導電膜の特徴.....	2
1.3 ZnO の特徴.....	4
1.4 様々な不純物を添加した ZnO の電気特性.....	5
1.5 ZnO と成膜方法.....	6
1.6 マグネトロンスパッタリング法における基板位置による特性の不均一.....	7
1.7 透明導電体の光特性.....	9
1.8 ZnO のキャリアの散乱機構.....	11
1.9 ZnO の特性と膜厚の関係.....	12
1.10 ZnO のアニール時の雰囲気による特性変化.....	16
1.11 ZnO の特性のアニール温度による変化.....	16
1.12 本研究の目的及び検討内容.....	19
1.13 本研究論文の構成.....	21
参考文献.....	23
第 2 章 試料の作製方法および装置原理.....	28
2.1 成膜装置.....	29
2.1.1 スパッタリング.....	29
2.1.2 RF スパッタリング法.....	30
2.1.3 マグネトロンスパッタリング法.....	30
2.1.4 RF マグネトロンスパッタリング法.....	31
2.2 アニール装置.....	31
2.2.1 電気炉（ゴールドファーネス）.....	31
2.2.2 フラッシュランプアニール(FLA: Flash Lamp Anneal).....	33
2.3 電気特性の評価、及び、装置.....	33

2.3.1	Hall 効果測定.....	33
2.3.2	Van der Pauw 法.....	34
2.4.1	XRD 測定.....	36
2.4.2	$2\theta/\theta$ 法.....	37
2.4.3	ロックンクカーブ測定法.....	38
2.5	膜厚測定の原理.....	38
2.6	紫外可視近赤外分析光度計の原理.....	38
第3章	Ga 添加 ZnO 膜のアニール時間依存性.....	40
3.1	背景・研究目的.....	40
3.1.1	ZnO 系透明導電膜の特性についての先行研究.....	40
3.1.2	研究目的.....	43
3.2	実験方法.....	44
3.3	GZO 膜の電気特性のアニール時間依存性.....	45
3.3.1	大気アニール後の特性.....	45
3.3.2	GZO 膜の電気特性の真空アニール時間依存性.....	45
3.3.3	GZO 膜の結晶特性の真空アニール時間依存性.....	49
3.3.4	元素拡散による電気特性の変化.....	50
3.4	元素の脱離による結晶特性への影響.....	51
3.5	大気アニールにより取り込んだ酸素の移動度への寄与.....	51
3.6	結言.....	53
	参考文献.....	54
第4章	ZnO 系透明導電膜の RTA 法、及び、FLA 法によるアニール時間依存性....	56
4.1	研究目的・背景.....	56
4.2	実験方法.....	56
4.2.1	試料の作製方法.....	56
4.2.2	試料のアニール条件.....	57
4.3	実験結果.....	58

4.3.1	GZO 膜の電気特性の RTA 法によるアニール時間依存性.....	58
4.3.2	GZO 膜の結晶特性の RTA 法によるアニール時間依存性.....	60
4.3.4	GZO 膜、AZO 膜、ZnO 膜の結晶特性の FLA 法によるアニール時間依存性.....	63
4.4	FLA 法を用いてアニールを施した GZO 膜、AZO 膜の表面観察	64
4.5	FLA 法によるアニールによって生じるクラックの発生要因.....	66
4.6	FLA 法と GZO 膜、AZO 膜のキャリア活性の関係.....	67
4.7	熱処理方法によるキャリア密度の変化	67
4.8	RTA 法と FLA 法の違いにおけるアニール後の GZO 膜の電気特性への影響.....	69
4.9	結言	70
	参考文献.....	71
第 5 章	Zn 富化層の挿入による Ga 添加 ZnO 膜の高キャリア密度化	73
5.1	研究目的・背景.....	73
5.2	実験方法	74
5.3	実験結果	76
5.3.1	電気特性のアニール温度依存性	76
5.3.2	結晶特性のアニール温度依存性	79
5.3.3	透過率のアニール温度依存性.....	80
5.4	結言	81
	参考文献.....	82
第 6 章	総括.....	84
	研究業績.....	86
	謝辞	92

第 1 章 序論

1.1 透明導電体の概要

透明導電性酸化物 (TCO: Transparent Conductive Oxide) は透明導電体とも呼ばれる。透明導電体は液晶テレビや太陽電池、スマートフォンなどの透明電極として用いられ、薄膜の形態が一般的である^[1,2]。

現在使用されている透明導電膜はスズ添加酸化インジウム (ITO: Indium Tin Oxide) が主流である。ITO は高い可視光透過率 (80%以上) と低い抵抗率 ($\sim 10^{-5} \Omega \text{ cm}$) を持ち幅広い分野において用いられている。しかし近年、ITO の主要構成元素であるインジウムの枯渇、価格の高騰により安定供給に懸念が示されている^[3,4]。2010 年頃から、レアアースの主要輸出国である中国が輸出の規制や輸出税の導入などの措置を取った。このようなことからより安定した透明導電膜の供給には脱インジウムが重要であると言える。そのため現在、ITO に代わる代替材料の研究が盛んに行われている。その中で代表的な材料は酸化亜鉛系 (Al-doped ZnO, Ga-doped ZnO)、酸化スズ (F-doped SnO₂)、酸化チタン (Nb-doped TiO₂) があり、実用化に至っている材料もある。

透明導電膜はその名を示すように“透明で電気を通す薄膜”のことである。まず、可視光領域において透明であるためにはバンドギャップが 3.1 eV 以上でなければならない。なぜならば、3.1 eV が可視光域の最も短い波長 400 nm に対応しており、これよりバンドギャップが小さい物質は可視光を吸収してしまい透明ではなくなる、つまり色がついて見えてしまうからである。しかし、バンドギャップが大きい物質は伝導帯に電子が少なく、電気抵抗率が高いことが挙げられる。そのため透明導電体の導電性向上にはキャリアをドーピングしキャリア密度を増加させる必要がある。一方で、キャリア密度には限界がある。たとえば、金属の表面では、ほぼ完全に光が反射される。この光を反射するかどうかを決めているのがプラズマ振動数である。以上のことから、透明導電体の透過性は、短波長側はバンドギャップにより、長波長側はプラズマ振動数によって制約を受け、決定される。

実用上必要な透明導電膜の条件を 3 点あげる。

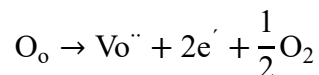
1. バンドギャップが 3.1 eV 以上である
2. キャリアをドーピングできること
3. 電子密度が $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である

これらの条件については後の節にて詳細を説明する。

透明導電体は多くが酸化物半導体である。概要で紹介した In₂O₃ 系、ZnO 系、

SnO₂系の透明導電体は全て酸化物半導体である。

酸化物半導体は多くの場合、以下の次式に示す通り、酸素欠損が電子を供給する。



ここで、O_oは正規位置の酸素イオン、V_o^{··}は2価の正電荷を持つ酸素欠損、e'は1価の負電荷を持つ電子である。そのため、成膜中の酸素濃度の調整、成膜後の熱処理における還元雰囲気制御などが非常に重要である。

また、イオン結合が強い酸化物は、電子空孔(正孔)を供給する欠陥が導入された場合、それを打ち消すように、電子を供給する欠陥を自己形成して補償を行う作用(自己補償効果)がある。このため、酸化物半導体はn型導電性を示しやすいという特徴を持つ^[5,6]。

1.2 In₂O₃系、SnO₂系、ZnO系透明導電膜の特徴

表 1-1 に ZnO 系、In₂O₃ 系、SnO₂ 系の透明導電膜の各性能について示した。電気抵抗率は現在、透明電極に最も使用されている In₂O₃ 系透明導電膜が 3 種の透明導電酸化物の中で低い電気抵抗率となっている。また、次点で ZnO 系透明導電膜の電気抵抗率が低く、 $8.8 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ という報告がある^[7]。それぞれの膜のバンドギャップは、In₂O₃ が ~3 eV、SnO₂ が 3.6~4.0 eV、酸化亜鉛が 3.3 eV であり、それぞれの膜の可視光領域における透過率についてはどの膜も透過率が 80% 以上を満たしており、透明電極としての特性に達している。化学的耐性について、ITO 膜は酸化作用を有する酸性溶液を用いることで、容易にエッチングが可能であり^[8]、ZnO もエッチングが可能であるが、エッチングの速度等の制御が難しい^[9,10]。一方で、SnO₂ は化学的耐性がすぐれるため、エッチングが難しい^[11]。次にそれぞれの材料の成膜については、In₂O₃ と ZnO はスパッタリング法で高特性な膜の作製が可能であり、大面積で均一な膜を作製することができる一方で、真空プロセスが必要となり、装置は大きく、設備が高価となる。SnO₂ は耐酸化性が高いという性質から、太陽電池の透明電極として使用されている。しかし、高温の雰囲気下で成膜しなければならず、液晶ディスプレイの用途には難しい。SnO₂ のスパッタリング法による作製も試みられているが、作製した膜の抵抗率が高く、実用に至っていない^[12-14]。

表 1-1 透明導電膜の特徴

性能	In ₂ O ₃ 系	SnO ₂ 系	ZnO 系
抵抗率	◎	×	△
可視光の透過率	○	○	○
パターニング	◎	×	△
化学的耐性	○	◎	×
成膜難度	○	△	○
原材料価格	×	◎	◎

次の表 1-2 には実用 TCO 膜材料を示した。

すでに実用化されているもの、また、実用化に近いものとして、5 種類の膜を例に挙げている。SnO₂ 系は F, Sb、In₂O₃ 系は Sn、ZnO 系は Al, Ga が添加物として、適切であると考えられている。

表 1-2 透明導電膜の特徴^[15]

二元化合物		特徴
SnO ₂ 系	FTO(SnO ₂ :F)	ウェットエッチングが困難 低抵抗率な膜を得るためには高温成膜が必要
	ATO(SnO ₂ :Sb)	
In ₂ O ₃ 系	ITO(In ₂ O ₃ :Sn)	材料が効果 低温での成膜が可能
ZnO 系	GZO(ZnO:Ga)	安価、資源が豊富 ウェットエッチングが可能 低温で低抵抗率な膜の作製が可能
	AZO(ZnO:Al)	

1.3 ZnO の特徴

酸化亜鉛 (ZnO) は、ゴムの添加材、顔料、ベビーパウダーなどの幅広い分野に利用されている材料である。ZnO は、透明導電膜の御三家 (In_2O_3 , SnO_2 , ZnO) のうちの一つである。ZnO は、3.37 eV (波長換算:367 nm) のバンドギャップを持つ直接遷移型ワイドギャップ半導体であり、励起子束縛エネルギーが 60 meV と室温のエネルギーである 25 meV に比べ大きく、励起子が室温で安定に存在できる、したがって、現在主に使用されている GaN (励起子束縛エネルギーが 28 meV) よりも発光効率が良い青色発光素子の光工学デバイスとして期待されている。透明導電体としての ZnO 膜は、様々な成膜手法^[16-19]があり、高温成膜法として化学蒸着法 (CVD)、ゾルゲル法、スプレー蒸着法では 400 °C 程度、パルスレーザー蒸着法 (PLD) では、300 °C 前後であり、低温成膜が可能な方法としては、スパッタリング法、反応性プラズマ蒸着法 (RPD)、電気めっき法などが挙げられる。これまで実現されている最低抵抗率 $8.8 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ で、PLD 法を用いて作製した Al 添加 ZnO 膜が 2003 年に安倉らによって報告されている^[7]。

ZnO は図 1-1 に示す様なウルツ鉱型 (六方晶系) の結晶構造で、共有結合性とイオン結合性の両方を有する構造である。亜鉛原子と酸素原子がそれぞれ個々で六方最密構造を構成していると考え、そこから亜鉛原子がつくる六方最密格子から、Z 軸方向に 3/8 だけ酸素の六方最密格子をずらして組み合わせたものが六方晶ウルツ鉱型である。酸化亜鉛のキャリアの起源としては、外因性ドナー及び真正ドナー (酸素空孔や元素間金属元素) と考えられ、低抵抗となる外因性ドナーとしては、アルミニウム (Al) やガリウム (Ga) やホウ素 (B) 等の不純物が報告されている。たとえば、イオン半径が 0.60 Å の 4 配位の Zn^{2+} に対して、0.47 Å の Ga^{3+} や 0.39 Å の Al^{3+} が置換することで電子を供給して n 型導電性を示す。真正ドナーについては、酸素空孔を生成しやすく、それが原因で n 型半導体になり導電性をもつようになる。そのため、p 型にするのは困難である。しかし、東北大学の Tsukazaki らが高度な成膜温度制御を行うことで p 型導電性を示す ZnO と、それを用いた青色 LED を作製に成功している^[20, 21]。

ZnO 系透明導電体は、PLD 法やスパッタリング法を用いてガラス基板上に作製した薄膜において、基板面に対して優先的に c 軸が垂直に立って結晶成長し、優れた電気抵抗率を示すことが知られている。しかし、ZnO は化学的安定性が低く、また高温・高湿度環境にさらすことで電気抵抗率が上昇してしまう。さらに発光素子、特に青色 LED においては、ZnO の持つ酸素欠損などの欠陥に由来する緑～黄色の発光があることが、単色発光への足枷になっている^[22]。ZnO 系の透明導電体の広い応用化には、これらの耐性と欠陥制御の問題を解決する必要がある。

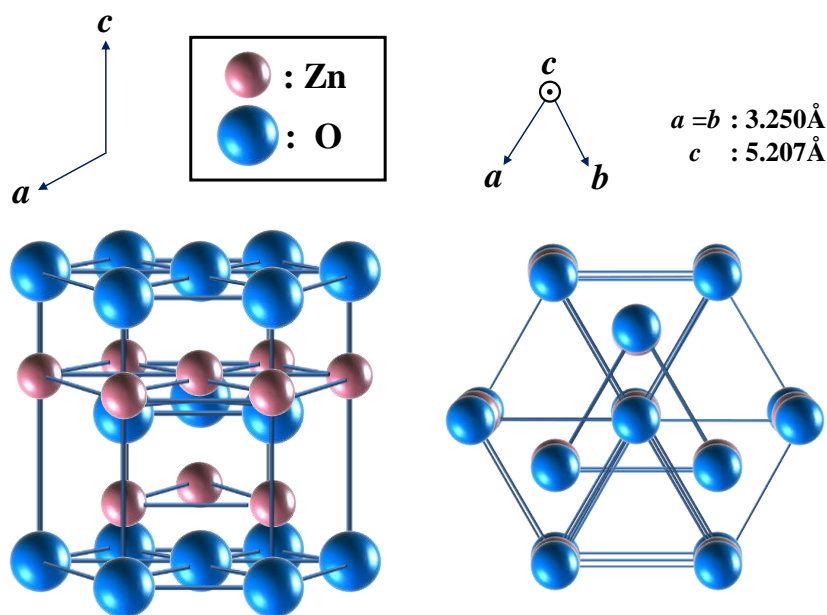


図 1-2 ZnO の結晶構造

1.4 様々な不純物を添加した ZnO の電気特性

ZnO 薄膜は様々な不純物を添加したときの特性について研究がされてきている。表 1-3 にこれまで報告されている ZnO に様々なドーパントを最適なドーパ量で調整された ZnO 系薄膜について、添加量と電気抵抗率、及び、キャリア密度を示す^[23]。F と B を添加した膜は金属有機化学気相成長 (MOCVD) 法で、他の膜はマグネトロンスパッタリング法、パルスレーザー蒸着法^[24,25]、アーク放電イオンプレーティング法^[26]で作製されている。

ZnO のドーパントの選択の指針として、次の 4 点が重要である。

1. 溶解度が高い
2. 第一イオン化エネルギーが低い
3. 安定性が高い
4. 低コスト

上記を満たす元素として Al が盛んに研究されてきており、近年では Ga が注目され、様々な成膜手法で作製されている。

表 1-3 不純物を添加した ZnO の電気特性^[23]

添加物	添加量 (at %)	抵抗率 ($\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	キャリア密度 ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)
Al	1.6-3.2	1.3	15.0
Ga	1.7-6.1	1.2	14.5
B	4.6	2.0	5.4
Y	2.2	7.9	5.8
In	1.2	8.1	3.9
Sc	2.5	3.1	6.7
Si	8.0	4.8	8.8
Ge	1.6	7.4	8.8
Ti	2.0	5.6	6.2
Zr	5.4	5.2	5.5
Hf	4.1	5.5	3.5
F	0.5	4.0	5.0

1.5 ZnO と成膜方法

次の表 1-4 には、ZnO を成膜手法として DCMS 法、RFMS 法、RFMRS 法、大気圧 CVD 法、光 CVD 法、MOCVD 法 CVD-ALD 法、スプレー法、PLD 法無電解めっき法、ゾルゲル法、ディップコート法、反応蒸着法で作製した膜の電気特性と透過率について参照する^[27]。表 1-4 からわかる通り、現在まで ZnO は様々な作製手法が試されてきている。ZnO 膜は表からわかる通り、高温成膜でなくとも高い導電性を持つ膜の作製が可能である。また、どの作製手法においても透過率は 80%を超えており、透明導電膜として高いポテンシャルを有している。

表 1-4 ZnO 膜の成膜方法と導電性^[27]

物質系	成膜法	基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	キャリア密度 (cm^{-3})	移動度 (cm^2/Vs)	光透過率 (%)
ZnO	DCMS	-----	4×10^{-3}	-----	-----	90
ZnO	RFMS	-----	2×10^{-3}	-----	-----	90
ZnO	RFMS	90	5×10^{-4}	1×10^{20}	120	85

ZnO	RFMS	-----	4.6×10^{-4}	5×10^{20}	27	90
ZnO:Al	RFMS	90	1.9×10^{-4}	1.5×10^{21}	22	85
ZnO:Ga	RFMS	90	5.1×10^{-4}	2.5×10^{20}	39	85
ZnO:In	RFMS	90	8.1×10^{-4}	4.0×10^{20}	20	85
ZnO:B	RFMS	90	6.4×10^{-4}	2.5×10^{20}	39	85
ZnO:Al	RFMRS	100	6.4×10^{-4}	3.7×10^{20}	41	80
ZnO:Al	RFMRS	300	5×10^{-4}	-----	-----	90
ZnO:Al	大気圧 CVD	350	7.1×10^{-4}	-----	-----	81
ZnO:Al	光 CVD	140	6.2×10^{-4}	5×10^{20}	20	91
ZnO:Al	MOCVD	420	3.0×10^{-4}	8.8×10^{20}	23	85
ZnO:Ga	MOCVD	400	2.6×10^{-4}	4×10^{21}	6	85
ZnO:B	CVD-ALD	150	5.3×10^{-4}	-----	-----	-----
ZnO	スプレー	450	2×10^{-3}	-----	-----	90
ZnO:Al	スプレー	425	3.5×10^{-3}	2×10^{19}	60	80
ZnO:In	スプレー	375	8×10^{-4}	4×10^{20}	16	85
ZnO:In	スプレー	502	6×10^{-3}	6×10^{19}	1	85
ZnO:F	スプレー	700	6.8×10^{-2}	-----	-----	< 80
ZnO:Al	PLD	300	1.4×10^{-4}	1.5×10^{21}	30	90
ZnO:Al	PLD	300	9.0×10^{-4}	5.8×10^{20}	12	90
ZnO:Ga	PLD	300	3.6×10^{-4}	8.7×10^{20}	18	85
ZnO:Ga	PLD	200	2.1×10^{-4}	1×10^{21}	25	90
ZnO	無電解めっき	225	2.5×10^{-3}	2.4×10^{20}	10	80
ZnO:Al	無電解めっき	225	2.1×10^{-4}	1.8×10^{21}	17	88
ZnO:Al	ゾルゲル	450	7×10^{-4}	6×10^{20}	10	90
ZnO	ディップコート	500	2×10^{-2}	-----	-----	90
ZnO:	反応蒸着	-----	8×10^{-4}	-----	-----	88

1.6 マグネトロンスパッタリング法における基板位置による特性の不均一

マグネトロンスパッタリング (MS) 法はターゲット裏側に強力な磁石を配置することで、通常のスパッタリング法と比較して、高速で成膜が可能であり、陽極側の基板が受けるダメージを軽減できる。しかしながら、ターゲット表面の磁力線が集中する部分において、エロージョン領域というターゲットが多く損傷される部分が生じる。さらに、エロージョン領域に対向する基板位置で作製した膜は、中心位置で作製した膜に比べて移動度が低下し、キャリア密度が減少する

ことが知られている^[28]。MS 法は産業用生産に多く用いられる成膜手法であり、液晶ディスプレイ等に用いられる大面積膜はコンベアにより搬送されながら成膜される。よって、エロージョン領域による高抵抗率化は、大面積基板上に成膜した透明導電膜の抵抗率を上昇させる要因となるため、成膜時の基板位置の違いによって生じる電気特性の不均一を改善させる手法の検討や、高抵抗率化の原因の究明が多く行われている。

エロージョン領域による高抵抗率化を改善するため、板垣らは RF-MS 法による成膜において、Ar+N₂ 混合ガスを導入した反応性スパッタリングによって 10 nm の ZnO バッファ層を形成し、その上層に、純 Ar によって 100 nm 成膜した AZO 膜の抵抗率の基板位置依存性を調べ、バッファ層のない AZO 膜よりも基板位置による抵抗率の不均一が改善したことを報告した^[29]。一方で、南らは、ターゲットに対し、図 1-2 のように基板を配置し、DC 電源を用いた DC-MS 法、及び RF-MS 法で AZO 膜を作製し、RF-MS 法で作製した AZO 膜のが、DC-MS 法で作製したものに比べ基板位置による電気特性の不均一が改善することを報告した。さらに南らは、DC と RF を同時に印加する DC+RF 重畳 MS 法により AZO 膜を作製し、基板位置によって生じる電気特性の不均一を抑えながら、かつ高速で成膜が可能であることを報告した^[30]。さらに、山田らは、RF-MS 法により異なる基板位置で作製した GZO 膜に、真空中 500 °C でアニールを施すことで、基板位置による抵抗率の不均一が改善することを報告している^[31]。

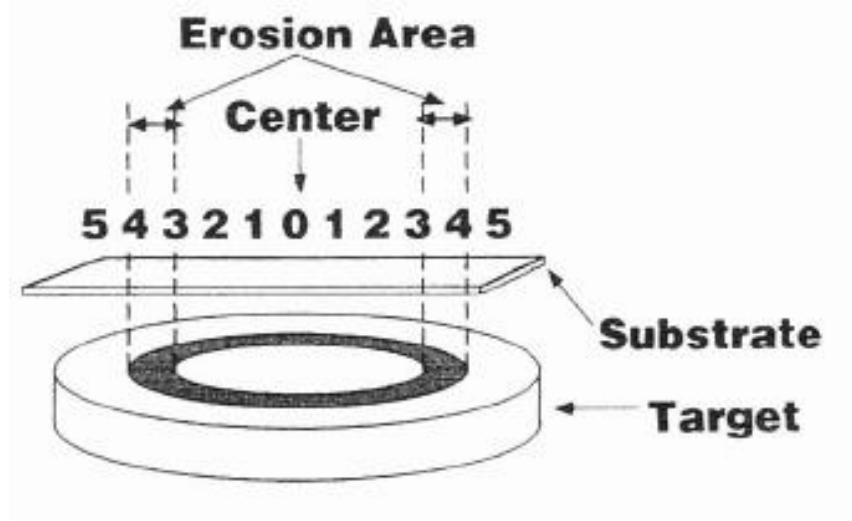


図 1-2 ターゲットに対する基板位置

エロージョン領域による高抵抗率化の要因として、富永ら、南らによって、2つ提案されている。富永らは、エロージョン領域において、移動度が低下し、キャリア密度が減少していることから、エロージョン領域で作製した膜は、成膜中に高エネルギーな酸素が基板、及び、膜を傷つけているとした。一方で、南らは、様々な作製条件で膜を作製した結果、エロージョン領域における高抵抗率化は高エネルギー酸素によるものではなく、到達する酸素量が多いことで、アクセプター性欠陥によってキャリアが減少し、膜の抵抗率が上昇したとしている。しかし、未だに要因を決定づける実験結果は報告されておらず、明らかになっていない。

1.7 透明導電体の光特性

本節では、導電体の光特性、及び、光学特性によって得られる結果から試料の評価について述べる。透明導電体は先に述べた通り”透明”である。厳密に定義すると、可視光領域(VIS: Visible light)に対して透明であるという意味である。VISは380~780 nmまでの波長で、エネルギーに換算すると1.6~3.3 eVである。物質は電子構造によって大別することができる。伝導体に電子が入っているものは金属であり、電子が入っていないものは絶縁体、半導体と呼ばれる。物質は、それぞれエネルギーギャップを持ち、物質の持つエネルギーギャップより小さい波長(エネルギー)は電子の遷移が起こらないため、吸収しない。また、可視光のエネルギーに相当する3.3 eVよりもエネルギーギャップが小さいとそのエネルギーギャップから3.3 eVまでの光を吸収してしまうため、物質に色がついて見える。

図1-3にはITO膜の代表的な透過率、反射率、吸収スペクトルを示す。可視光領域と近赤外領域は、この膜は透明である。この波長領域の透過率はいくつかの要因によって決定される。

1. 後方散乱(主に膜の表面の粗さによるもので、膜厚の増加とともに増加する^[32]。
2. フリーキャリアによる吸収^[33, 34]
3. 膜厚によって光の干渉が起き、透過率にばらつきが生じるため、平均透過率が必要となる。また、入射エネルギーの透過成分には、鏡面反射と散乱成分がある。この前方散乱の要因として、作製過程で生成された未反応、部分的に反応した化学種、トラップされたガス、分離した不純物、または、他の酸化物相による膜の不均一である。

以下に光学測定の結果から得られる試料の特性と図1-3について説明する。

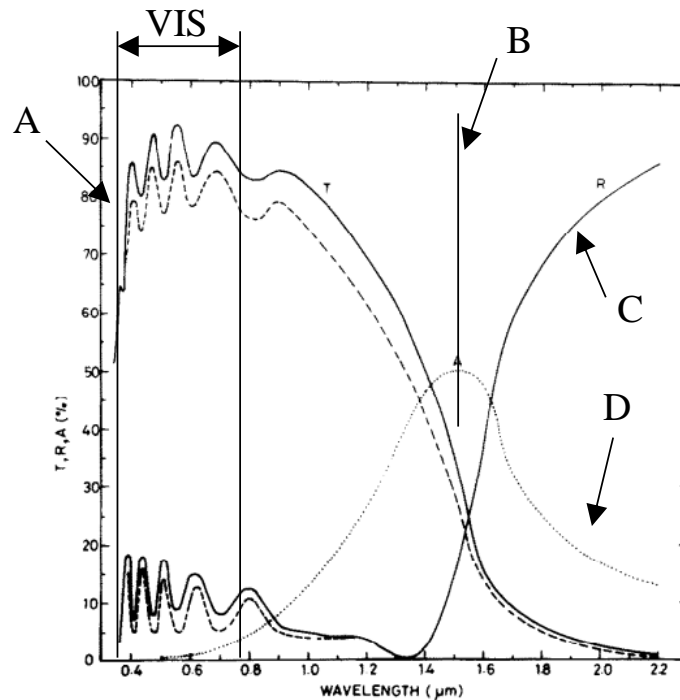


図 1-3 ITO 膜の透過率、反射率、及び吸収率の波長依存性

- A : バンド間遷移による吸収による透過率の減少
- B : プラズマ周波数に対応する波長 (キャリア密度により位置は決定される)
- C : 伝導キャリアによる反射
- D : 伝導キャリアによる吸収

A の位置のような短波長側の透過性は先に述べた通り、電子結合に起因する伝導帯と価電子帯間遷移 (エネルギーギャップ) から決定される。しかし、実際にはキャリア密度に関するバンドフィット (バースタインモス効果)、及び、多体効果により、吸収端は移動する^[35-38]。例えば、直接遷移型酸化物に対して、ドーピングを行なうとキャリアが発生すると、伝導体に電子が埋まる。伝導体に電子が埋まることで、見かけ上価電子帯から伝導体へのエネルギーギャップが大きくなるため、吸収端はドーピング前よりも短波長側へシフトする。B、C、D のような近赤外領域の透過率、反射率は、プラズマ振動数により決定される。ITO 膜のような縮退半導体の近赤外領域における光学特性は、金属薄膜と同様にプラズマ振動数の寄与が大きい。このプラズマ振動数も試料のキャリア密度に依存するため、膜厚等の影響も受けるが、キャリア密度以外の物性値 (膜厚、表面の粗さ等) が同じであれば、キャリア密度の大小関係の推定が可能となる。図 1-4 に、800 nm の波長における反射率とキャリア密度の関係を表す^[39]。

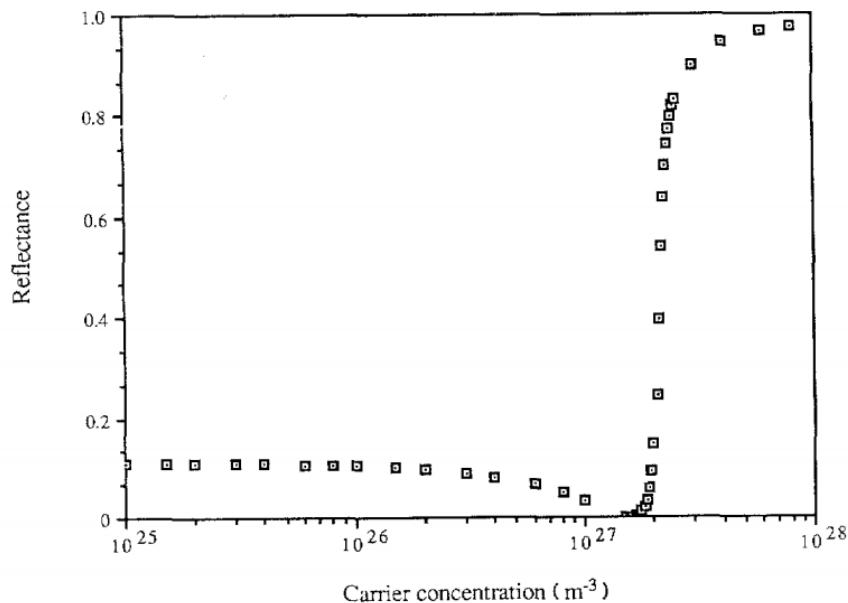


図 1-4 波長 800 nm の時の反射率のキャリア密度依存性

図 1-4 に示した通り、キャリア密度が $2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ ($2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)あたりで急激に反射率が増大していることがわかる。この結果から透明導電膜の物性において、可視光領域の波長で透過性を得るためには、キャリア密度の最大値が $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる。

1.8 ZnO のキャリアの散乱機構

ZnO 系透明導電膜の電気抵抗率はキャリア密度と移動度によって制限される。キャリア密度が 10^{21} cm^{-3} 程度の縮退した半導体では、キャリアの移動度はイオン化不純物散乱に支配されると言われている。しかし、透明電極に用いられる ZnO 系薄膜は多結晶体であり、実際にはキャリアはイオン化不純物散乱以外の散乱因子の影響を受ける^[40]。南らによる図 1-5 に ZnO 系薄膜の実験値、及び、理論値の移動度とキャリア密度の関係を示す。ただし、(・-)は粒界散乱の μ_{G-n} 理論曲線であり、(—)は Brooks-Herring-Dingle(B-H-D)論に基づくイオン化不純物散乱、(……)は BHD 理論に伝導帯の非放物性(伝導帯の有効質量がエネルギーに依存)を考慮したイオン化不純物散乱の μ_{I-n} 理論曲線である^[41]。ZnO 系薄膜の実験値は、約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ まではキャリア密度の増加に伴い移動度は上昇しているが、さらにキャリア密度が増加すると $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 付近を境にキャリア密度の増加に伴い移動度は低下している。この移動度の低下はイオン化不純物散乱因子の増大によるものである^[42]。また、約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ までのキャリア密度増加に伴い

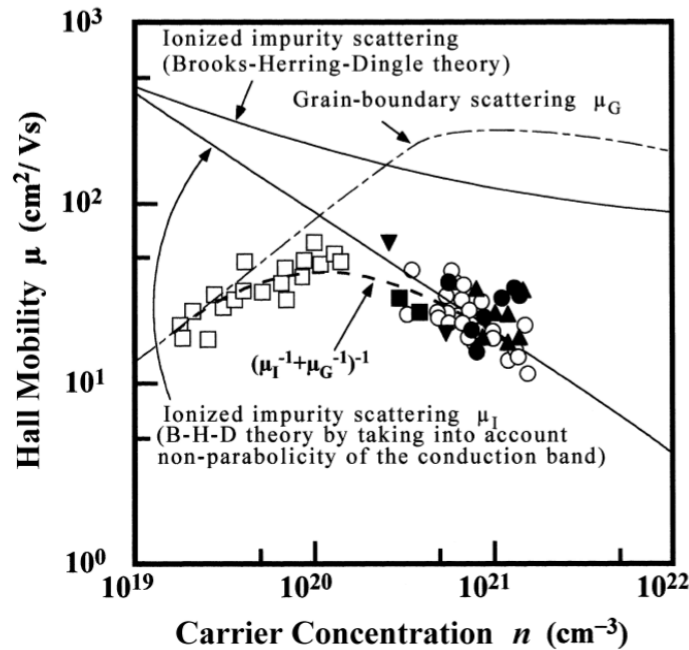


図 1-5 ZnO 膜(□)と Al 添加 ZnO 膜(○, ●)、Ga 添加 ZnO 膜(▲)、B 添加 ZnO 膜(■)の移動度とキャリア密度の関係

移動度が上昇する傾向は、膜の結晶特性に関連する粒界散乱が支配的であることを示している。さらに、 10^{20} cm^{-3} 付近では伝導帯の非放物性を考慮した理論曲線によく一致している。したがって、ZnO 系透明導電膜の低抵抗率化を実現させるためには、このキャリア密度と移動度の関係を考慮しなければならない。

1.9 ZnO の特性と膜厚の関係

本節では、GZO 薄膜の特性と膜厚の関係について述べる。イオンプレーティング法で作製した GZO 膜の電気特性、及び、結晶特性の膜厚依存性について、2010 年に T, Yamada らによって報告された論文を元に述べる^[43]。ZnO 膜の電気抵抗率はキャリア密度と移動度によって決定される。キャリア密度は ZnO に Al や Ga を添加することで 10^{21} cm^{-3} 台となり、先に述べた通り、透明電極として利用可能なほぼ最大限まで実現されている。ZnO 膜の移動度は、様々な散乱因子によって決定され、特に、多結晶 ZnO において、粒内と粒界での散乱が特に支配的である。従来の GZO 膜の電気特性の評価として、Hall 効果測定が用いられてきた。Hall 効果測定では、キャリアの伝導経路として、多くの粒界や粒内を横切って移動するため、両方の散乱効果による影響を受けた移動度が算出される。高いキャリア密度を持つ GZO 膜の移動度に支配的な散乱の効果は粒内のイオン化不純物散乱であると考えられてきた^[44, 45]。そこで、粒内と粒界での散乱が移動度に対する寄与として、粒内の移動度を評価するために光学移動度が用いら

れた [46-49]。

GZO の粒内の光学移動度の評価は、分光エリプソメトリーSE を用いて評価している。Hall 効果測定によって得られたホール移動度、及び、光学測定によって得られた光学移動度を評価することで、GZO 膜の移動度への粒界での散乱の寄与について調べることが可能となる。次式の、Hall 移動度 μ_{Hall} と粒内移動度 μ_{in} と粒界移動度 μ_{gb} を示す

$$\mu_{Hall}^{-1} = \mu_{in}^{-1} + \mu_{gb}^{-1}$$

また、粒内移動度 μ_{in} を光学移動度 μ_{opt} として扱うと、次式のようになる。

$$\frac{\mu_{opt}}{\mu_{gb}} = \frac{\mu_{opt} - \mu_{Hall}}{\mu_{Hall}}$$

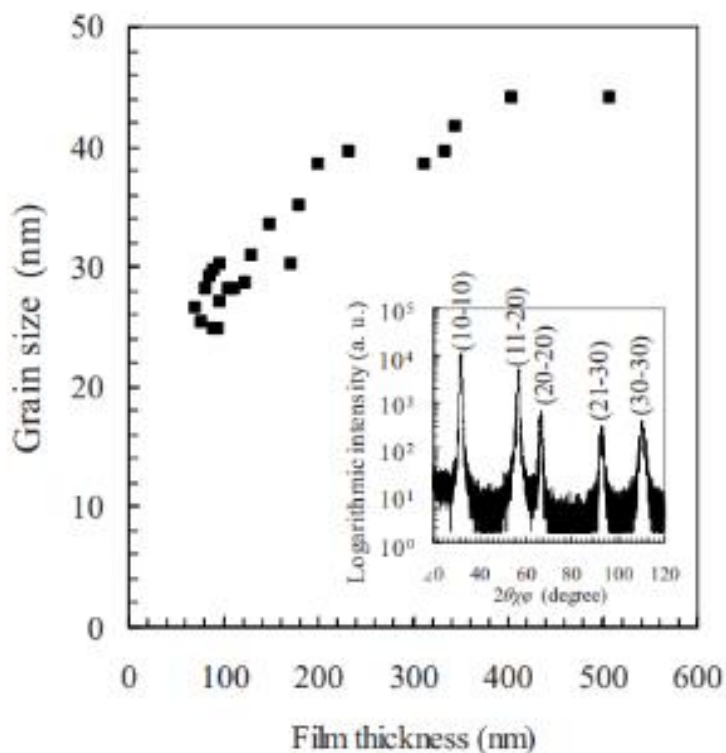


図 1-6 GZO 膜の粒径と膜厚の関係

図 1-6 に、GZO 膜の粒径の膜厚依存性について示す。GZO 膜の粒径は、XRD 測定から、Williamson-Hall plot で推定している^[50]。GZO 膜の粒径は、非常に薄い 50 nm 程度のときに 25 nm 程度であり、その後膜厚が 400 nm 程度までは、膜厚の増加とともに粒径は大きくなっている。

次の図 1-7 に、GZO 膜の電気特性の膜厚の依存性について示す。GZO 膜の電気抵抗率は、膜厚は 400 nm 程度まで、膜厚の増加とともに低下していることが分かる。また、キャリア密度と移動度に注目すると、キャリア密度は膜厚の増加に対して、一定の値を示している。一方で移動度は、膜厚の増加に対し、向上し続けていることが分かる。このことから、GZO 膜の電気抵抗率の膜厚の膜厚に対する特性の依存性は、膜厚の移動度への寄与が大きいことがわかる。

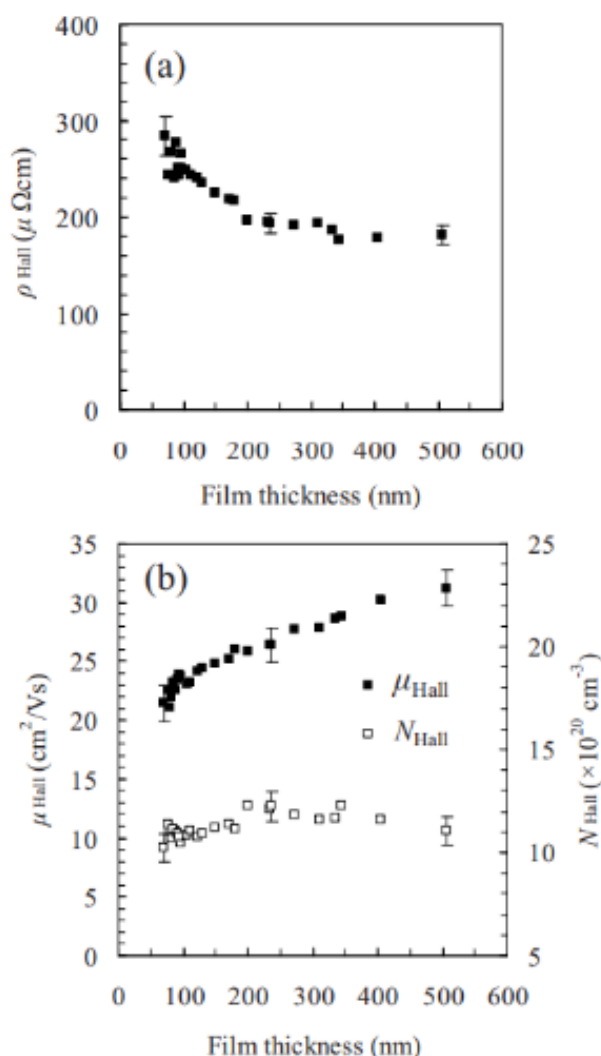


図 1-7 GZO 膜の電気特性の膜厚依存

次の図 1-8 には、GZO 膜の Hall 移動度と光学移動度の膜厚依存性を示す。Hall 移動度は GZO 膜の膜厚の増加に伴い向上していることが分かる。しかし、光学移動度は膜厚が 100 nm 程度までは向上しているが、100 nm 以上の膜厚では、移動度はあまり変化していないことがわかる。この結果から、GZO 膜の膜厚が～100 nm 程度までは、粒内の移動度の Hall 移動度への寄与は大きいですが、膜厚が厚くなると寄与が少ないことがわかる。また、光学移動度の変化が、膜厚に対し一定になるのに対して、Hall 移動度は向上し続けていることから、膜厚が 100 nm 以上での Hall 移動度の向上は、粒界散乱が減少し、粒界でのキャリアの移動度が向上していることが要因であると考えられる。また、T, Yamada らの解析の結果、膜厚の増大は粒径の増大と結晶の柱間の並列度の向上をもたらすことが分かっている。基板表面に水平な a 軸方向の格子定数は、膜厚の増大とともにバルク値に近い数値となっていたとし、GZO 薄膜は成膜後の残留応力は、圧縮応力であり、膜厚の増大とともに残留応力が低減していたと報告している。以上から、膜厚の増大は、結晶構造を改善し、さらに柱間の並列度を向上させることで、粒界でのキャリアの散乱因子が減少し、移動度が向上すると結論付けている。

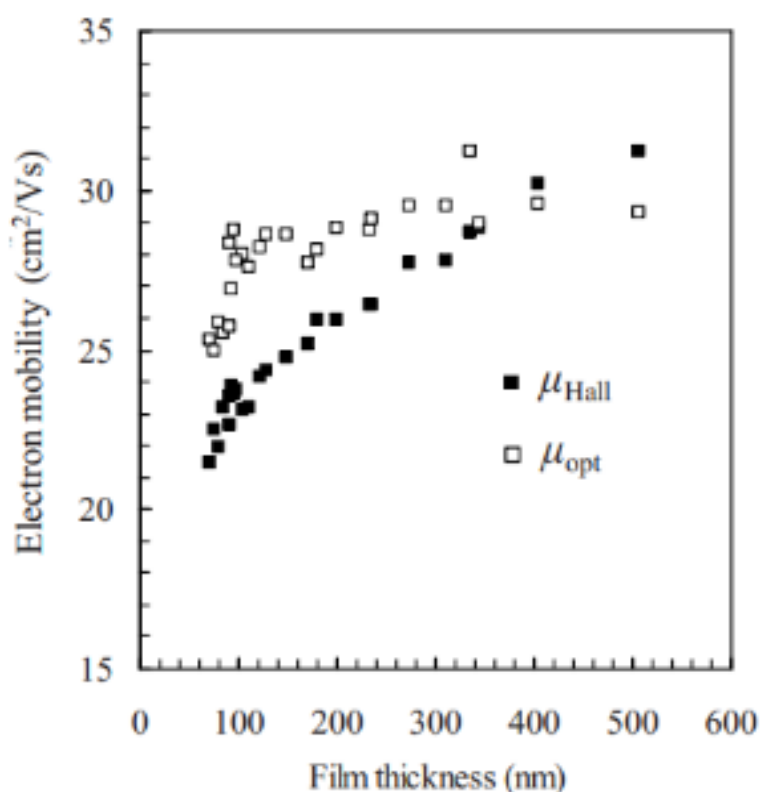


図 1-8 光学移動度とホール移動度の膜厚依存性

1.10 ZnO のアニール時の雰囲気による特性変化

室温下でスパッタリング法を用いて作製した ZnO 系透明導電膜の電気特性は、他の手法を用いて作製した膜よりも電気抵抗率が高くなることが知られている。その電気特性を改善する目的で、ポストアニールが施されている。室温下で作製した ZnO 系透明導電膜にポストアニールを施すことで、高い伝導性を有する ZnO 系透明導電膜が作製可能となる報告が多々ある。また、アニール時の雰囲気や温度により、アニール後の ZnO 系透明導電膜の特性は大きく異なる。図 1-9 に異なる雰囲気下でアニールを施した際の GZO 膜の特性を示す^[51]。GZO 膜の電気特性は、アニール雰囲気が還元雰囲気であればあるほど、高い導電性を示している。また、酸化雰囲気で施した GZO 膜は酸素が吸着することでキャリア密度が急激に減少し、電気抵抗率が上昇していた。このことから、GZO 膜にアニールを施す際の雰囲気がアニール後の特性に大きく寄与していることが知られている^[52-66]。

1.11 ZnO の特性のアニール温度による変化

本節では、酸化亜鉛薄膜のアニール後の特性の変化について述べる。ここで、T, Yamada らによって報告された GZO 膜のアニール後の電気特性について述べる^[67]。

図 1-10 に、直流アーク放電法で作製した GZO 膜の大気圧下窒素雰囲気中で 200～600°C のアニールを 30 分間施した GZO 膜の(a)電気抵抗率、(b)移動度、及び、キャリア密度のアニール温度依存性を示す。GZO 膜の電気特性はアニール温度が 350°C あたりまで特性を維持していたが、400°C を超えると移動度とキャリ

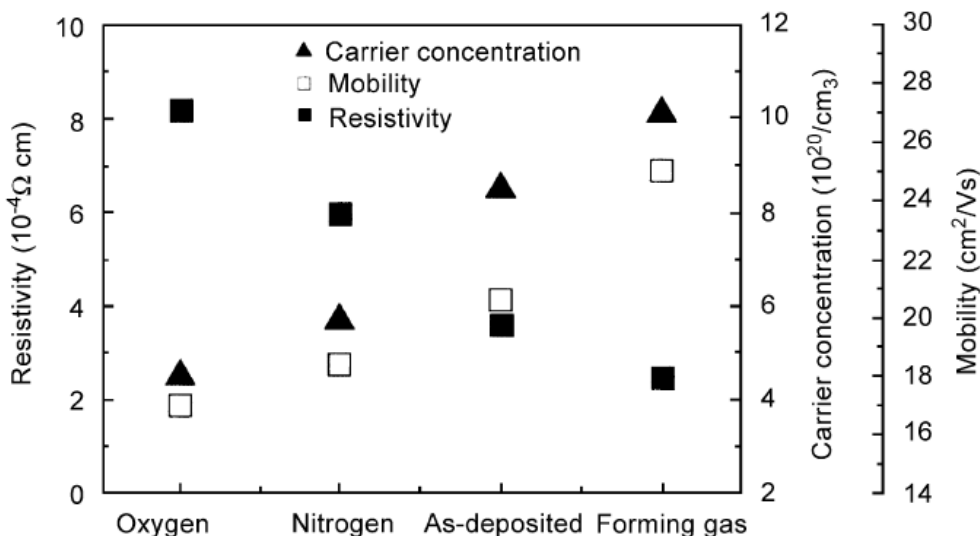


図 1-9 様々な雰囲気下でアニールを施した GZO の電気特性

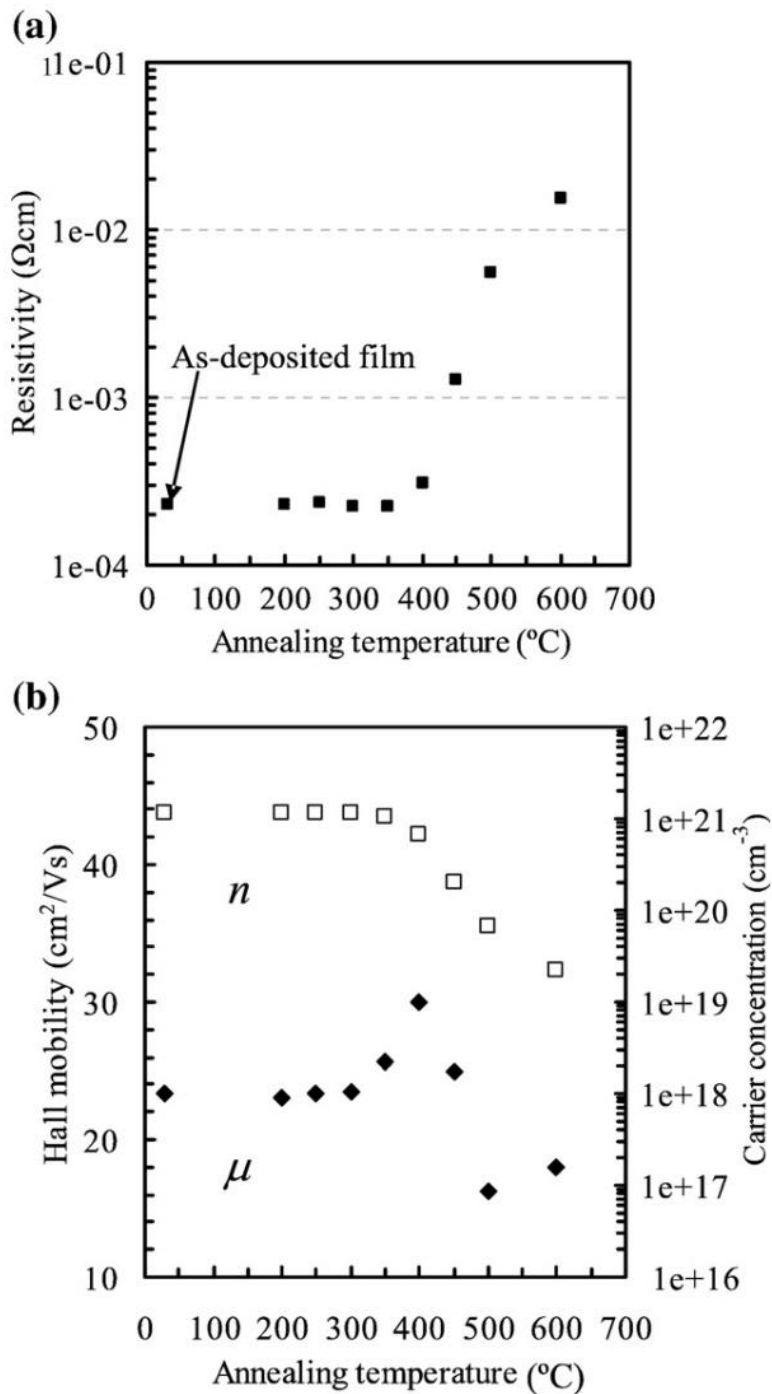


図 1-10 GZO 膜の(a)電気抵抗率、(b)ホール移動度とキャリア密度のアニール温度依存性

ア密度がアニールの温度の増加とともに減少している。

次の図 1-11 に、GZO 膜の粒内と粒界をアニール前と 600 $^{\circ}\text{C}$ アニール後の Ga と Zn のアニール後の EDX 測定結果を示す。as-depo.膜の Ga と Zn の粒内と粒界の比率はほぼ等しい結果となり、膜内に均一に Ga が分布しているのに対し、ア

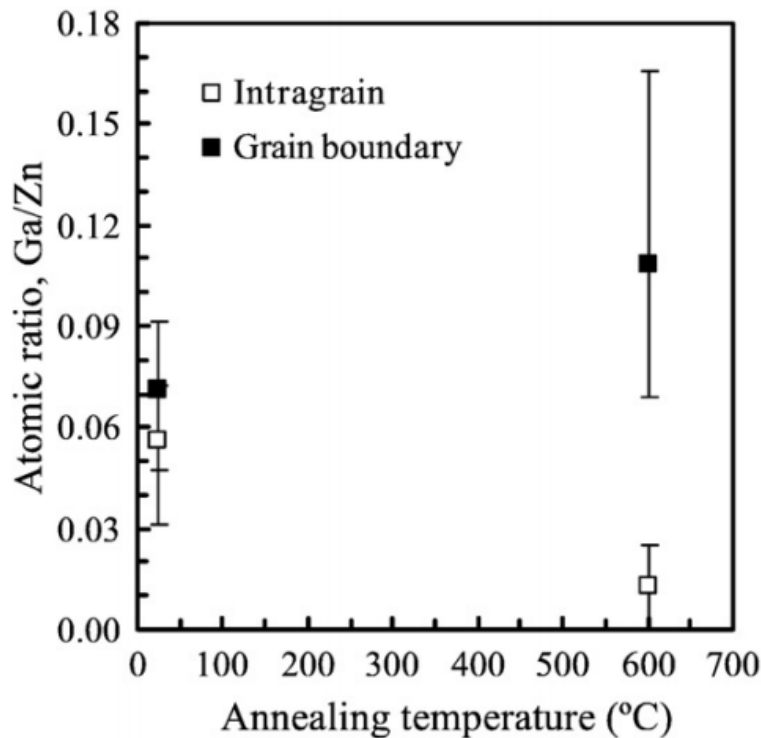


図 1-11 粒界と粒内の Ga と Zn の比率

ニール後では、粒内と粒界の Ga と Zn の比率が大きく異なっていることがわかる。粒界の Ga の Zn に対する比率が大幅に減少しているのに対して、粒界では、Ga の Zn に対する比率が大きく増加していることが EDX 測定によって明らかになっている。また、Ga と Zn の比率の和は、アニール前後でほぼ等しいことから、粒内の Ga 原子の多くが粒界に偏析していることを示している。

次の図 1-12 に、作製した GZO 膜の Zn 原子の脱離を調べるために TDS 測定の結果を示す。TDS 測定の結果から、約 350°C 以上のアニール温度で Zn 原子が徐々に膜外に脱離していることが分かる^[68]。TDS スペクトルの強度は約 450°C で最大値を示し、550°C まで急激に減少し、その後また増大することが明らかになっている。このスペクトルの変化は格子間 Zn や Zn 空孔などの結晶欠陥の生成がアニール温度に依存していると考えられる。また、Zn に加えて、ドーパまたはアンドープ ZnO 膜においても酸素、水素等の熱による脱離が同様に起こることが報告されている^[69-72]。

T, Yamada らは、これらの結果から、アニールによって Zn が膜内から脱離することを明らかにし、600°C のアニールを施すことで、GZO 膜内に均一に分布していた Ga が拡散し、粒界に偏析したとした。また、Zn の脱離は酸素原子との結合が弱い欠陥の近傍からだとして推定し、Zn の脱離によってアクセプター性欠陥

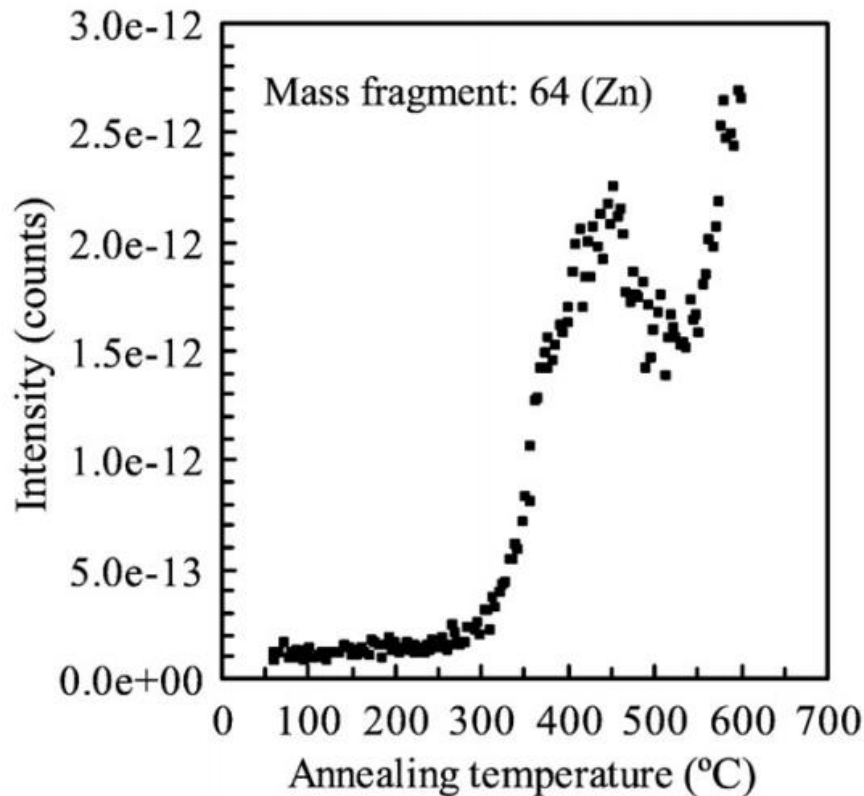


図 1-12 Zn の脱離とアニール温度

である Zn 空孔が生成する可能性があるとした。Ga 原子のアニール後の粒界への偏析を考慮すると、不純物散乱ではなく粒界散乱が支配的であったとし、GZO 膜の移動度とキャリア密度のアニール温度に対する挙動が説明できると報告している。

1.12 本研究の目的及び検討内容

本論文は、ZnO 系透明導電膜に対し、熱処理を施した際の特性の変化を調べるとともに高い導電性を有する膜の作製を目的とした。

以下に行った研究、及び、検討内容を示す。

① GZO 膜の特性のアニール時間依存性

GZO 膜にアニールを施した時の電気特性、及び、結晶特性の変化の報告はある一方で、アニール時の元素の拡散が特性に及ぼす影響について報告は無く、アニール時間をパラメータとすることで、元素の拡散が膜の特性に与える影響を調べることが可能となる。また、1.11 で述べた通り、GZO 膜はアニール温度が 400 °C を超えると急激に亜鉛が脱離するという知見を元に、その温度を境にし、

350 °C、及び、500 °C をアニール温度に設定し、亜鉛の拡散が電気特性、及び、結晶特性に及ぼす影響を明らかにする。

② 大気アニールを施した GZO 膜の特性のアニール時間依存性

GZO 膜のアニール時の亜鉛の脱離による特性の変化は上記の①により、明らかになる一方で、GZO 膜内からの酸素の脱離による特性の変化の報告は少ない。GZO 膜の主要元素の 1 つである酸素の拡散による特性の変化を明らかにすることが、高い導電性を持つ GZO 膜の作製につながると考えている。大気アニールにより酸素を GZO 膜内に吸着させ、その後、真空アニールを施し、吸着させた酸素を膜外へ脱離させる。酸素が徐々に膜外に脱離する過程で GZO 膜の特性を評価し、GZO 膜内から酸素が脱離することによる特性の変化を明らかにする。しかし、アニール時には亜鉛も GZO 膜から脱離するため、①において得られた亜鉛の脱離による特性の変化と比較し、GZO 膜の亜鉛と酸素の脱離による特性の変化を明確化することが目的である。

③ フラッシュランプアニール法、及び、ラピットサーマルアニール法による ZnO 系透明導電膜への応用

①で得られた知見と 1.11 の背景から、アニール温度が 400 °C 以上の時、アニール時間が長くなるにつれて、膜内から亜鉛が脱離し、キャリア密度が減少することで電気抵抗率は上昇するという知見を得ている。そこで、アニール時の亜鉛の脱離を極力少なくするためにアニールを極短時間施す手法として、フラッシュランプアニール法とラピットサーマルアニール法を用いて、ZnO 系透明導電膜に施し、アニール後においても、高キャリア密度を維持し、高移動度を有する膜の作製が可能であると考えた。また、フラッシュランプアニール法は、光を照射し、試料に光を吸収させ、自己加熱させる特性上、透明導電膜への応用は新しい試みであり、ZnO 系透明導電膜へのアニールが可能であるかどうかを明らかにすることを目的としている。また、電気炉を用いたラピッドサーマルアニール法の効果と比較し、従来の手法よりもアニール時の元素の拡散を抑制した 2 種類のアニールの効果の違いについて述べる。

④ Zn 富化層挿入膜の作製、及び、評価

アニール時に GZO 膜内から Zn 原子が脱離し、アクセプター性欠陥が生成し、キャリア密度が減少してしまう。そこで、アニール後においても高いキャリア密度を有する膜の作製には、アクセプター性欠陥を制御する必要があると考えている。そこで、アクセプター性欠陥を制御する目的のために Zn 層を挿入した GZO 積層膜を作製し、アニールによって、Zn 層から Zn を膜内に拡散させる。

同時に、1.6において述べた通り、RF マグネトロンスパッタリング法において、基板位置による不均一が生じる理由の 1 つとして、中心位置に比べ、エロージョン位置が酸素過多である影響のためにアクセプター性欠陥が生成されることであると考えられている。GZO 膜に Zn 層を挿入し、アニールによって膜内に Zn を拡散させることが可能であれば、Zn の拡散によってアクセプター性欠陥は減少し、基板位置による不均一を改善するはずである。そこで、エロージョン位置に対向する位置で作製した GZO 膜についても Zn 層を挿入し、アニール後に不均一が改善されるかどうかの検討を行った。

1.13 本研究論文の構成

本研究論文は、高伝導性を有した Ga 添加 ZnO (GZO) 膜の作製のために、アニール時の元素拡散が GZO 膜の特性に及ぼす影響を明らかにするものである。

第 1 章「序論」では、透明導電膜の概略について説明し、課題について述べた。また、酸化亜鉛系透明導電膜の現状と課題について明確化し、本研究論文で取り扱う問題点を明らかにした。

第 2 章「装置原理および試料の作製方法」では、本研究論文にて取り扱う試料の作製方法および評価方法について述べた。本研究における試料の作製方法は RF マグネトロンスパッタリング法をガラス基板上成膜する。また、試料の評価方法としては、電気特性を Hall 効果測定、結晶特性の評価のために XRD 測定を行なった。また、作製した膜の膜厚の測定に触針式段差計を用いた。試料の光学特性の評価のために可視紫外分光高度計を用いた。膜の表面観察のためには走査型電子顕微鏡を用いた。また、アニール手法として、ゴールドファーネスとフラッシュランプアニールについて取り上げている。

第 3 章「Ga 添加 ZnO 膜のアニール時間依存性」では、GZO 膜の酸素と亜鉛の拡散による特性の変化を明らかにする。そこで、大気アニールの有無による真空アニール後の特性を電気特性、及び、結晶特性を評価した。

第 4 章「ZnO 系透明導電膜の RTA 法、および、FLA 法によるアニール時間依存性」では、電気炉を用いた高速熱処理方法とハロゲンランプを用いて極短時間でのアニールが可能な FLA 法を用いて ZnO 系透明導電膜にアニールを施した。極短時間のアニールが可能な FLA 法が酸化亜鉛膜の電気特性、及び、結晶特性に与える影響について RTA 法と比較し、評価した。

第5章「Zn 富化層の挿入による Ga 添加 ZnO 膜の高キャリア密度化」は、GZO 膜内に Zn 層を挿入し、アニールを施し、膜中の亜鉛を多く含むことが目的である。また、中心位置とエロージョン位置で作製した膜を比較し、基板位置での Zn 富化層の効果の違いについて述べた。

第6章「総括」本研究において得られた知見をまとめた

参考文献

- [1] 細野 秀雄, 神谷 利夫: 透明金属が拓く驚異の世界, SoftBank Creative (2006)
- [2] 吉田 貞史: 薄膜, 応用物理工学選書 3, 倍風館 (1990)
- [3] 工業レアメタル, アルミ出版社 (2006)
- [4] 南博志, レアメタル 2007 (3) インジウムの需要・供給・価格動向, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 171 (2007)
- [5] E. Hendry, F. Wang, J. Shan, T.F. Heinz and M. Bonn: *Phy. Rev. B* 69, 081101 (2004)
- [6] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto and T. Yao, *J. Cryst : Growth* 237-239, 538 (2002)
- [7] H. Agura *et al.*, *Thin Solid Films*, **445** 263 (2003)
- [8] 166th Committee of Japan Society for the Promotion Science (JSPS) Ed.:Technologies for Transparent Conductive Oxide films, pp.237-236, Ohmsha (1999) (in Japanese)
- [9] S. J. Pearton and F. Ren, *J. Mater. Sci. Electronics*, 5, 1-12 (1994)
- [10] 鎌田喜一郎, 細野洋司, 田辺伊佐雄, *電気化学*, 58, 871-73 (1990).
- [11] J, W, Bae *er al.*, *Ceramics International*, 41, 10 14668-14673 (2015)
- [12] D. J. Goyal, Chitra Agashe, B. R. Marathe, M. G. Takwale, and V. G. Bhide, *J. Appl. Phys.* 73, 7520 (1993)
- [13] S. Raghunath Reddy, A. K. Malik, and S. R. jawalekar, *Thin Solid Films* 143, 113 (1986)
- [14] S. Raghunath Reddy, A. K. Malik, and S. R. jawalekar, *Thin Solid Films* 143, 113 (1986)
- [15] 南 内嗣, 透明導電性酸化物の進展, 透明電極用酸化物導電膜
- [16] Y.F. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.T. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen and T. Goto: *J. Cryst. Grwoth* 181, 165 (1997)

- [17] R.D. Vispute, V. Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun, M. Downes, P.P. Shurma and T. Venkatesan: Appl. Phys. Lett. 70, 2735 (1997)
- [18] Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, Toshihiro Miyata: Thin Solid Films, 366, 63-68 (2000)
- [19] Masaru Shimizu, Tadashi Shiosaki and Akira Kawabata: Journal of Crystal Growth, 57, 94-100 (1982)
- [20] Atsushi Tsukazaki, Akira Ohtomo, Takeyoshi Onuma, Makoto Ohtani, Takayuki Makino, Masatomo Sumiya, Keita Ohtani, Shigefusa F. Chichibu, Syunrou Fuke, Yusaburou Segawa, Hideo Ohno, Hideomi Koinuma and Masashi Kawasaki: nature materials, Vol.4, 42 (2005)
- [21] Atsushi Tsukazaki, Masashi Kubota, Akira Ohtomo, Takeyoshi Onuma, Keita Ohtani, Hideo Ohno, Shigefusa F. Chichibu and Masashi Kawasaki: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 21, L643-L645 (2005)
- [22] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, H. C. Ong: Applied Physics Letters, Vol.78, No.16 (2001)
- [23] T. Minami, MRS BULLETIN, 26, 39 (2000)
- [24] M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, and M. Nawata, J. Vac. Sci. Technol., A 16 (1998) p. 669
- [25] A. Suzuki, T. Matsushita, Y. Sakamoto, N. Wada, T. Fukuda, H. Fujiwara, and M. Okuda, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett. 35 (1996) p. L5457.
- [26] S. Takaki, Y. Shigesato, H. Harada, H. Kojima, T. Ogawa, and T. Haranoh, SID Digest of Tech. Papers 21 (1990) p. 1403.
- [27] 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編, 「透明導電膜の技術 (改訂

- 第 2 版)」、オーム社、(2006 年)、p.168.
- [28] T. Minami, et al., J. Vac. Sci. Technol., A18 (2000) pp. 1584.
- [29] 板垣 奈穂 他, 応用物理, 83 5 (2014) pp. 388
- [30] 南 内嗣, 応用物理, 75 10 (2006) pp. 1218
- [31] Y. Yamada, et. al., Thin Solid Films, 609 (2016) pp. 25
- [32] R. Pommier, C. Gril and J. Marucchi, Thin Solid Films, 77 (1981) 91.
- [33] J. C. Manificier, Thin Solid Films, 90 (1982) 297
- [34] I. Hamberg, A. Hjortsberg and C. G. Granqvist, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng., 324 (1982) 32
- [35] 佐藤博十志：“新しい透明導電膜の開発とその応用への適合化に関する研究 (博士論文)”, (金沢工業大学, 1994).
- [36] T.Minami,H.Nanto and S.Takata:“Optical properties of aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering,” Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) L605-L607
- [37] Z.Jin,I.Hamberg and C.G.Granqvist:“Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films, J.Appl.Phys.,64 (1988) 5117-5131
- [38] 澤田 豊(監修)：透明導電膜の新展開 (シーエムシー, 1999).
- [39] J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins, J. Mater. Sci. Lett., 11, 263–265 (1992).
- [40] T. Minami et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **666**, F1. 3.1 (2001).
- [41] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys., **46** 5247 (1975).
- [42] ショックレイ著, 川村訳, 半導体の物理上, 吉岡書店, p278 (1957)
- [43] T. Yamada et al., J. Appl. Phys., 107 123534 (2010)
- [44] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, and S. Takata, J. Cryst. Growth 117,

370 (1992).

[45] K. Ellmer, J. Phys. D 34, 3097 (2001).

[46] H. Fujiwara and M. Kondo, Phys. Rev. B 71, 075109 (2005).

[47] J. Steinhauser, S. Faÿ, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif, Appl. Phys. Lett. 90, 142107 (2007).

[48] I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. 60, R123 (1986).

[49] S. Brehme, F. Fenske, W. Fuhs, E. Nebauer, M. Poschenrieder, B. Selle, and I. Sieber, Thin Solid Films 342, 167 (1999).

[50] G. K. Williamson and W. H. Hall, Acta Metall. 1, 22 (1953).

[51] Byung Du Ahn, et al., ScienceDirect, Journal of Crystal Growth 309 (2007) 128-133

[52] S. A. Stuenikin, N. Golego, M. Cocivera: J. Appl. Phys., 87, 2413, (2000).

[53] Y. Yamada, K. Kadowaki, H. Kikuchi, S. Funaki, S. Kubo, Thin Solid Films, 609, 25-29 (2016).

[54] B. Du Ahn, S. Hoon Oh, C. Hee Lee, G. Hee Kim, H. Jae Kim, S. Yeol Lee, J. Cryst. Growth, 309, 128-133 (2007).

[55] H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari, H. Aoki, T. Yamamoto, Thin Solid Films, 518, 1386-1389 (2009).

[56] F. Wu, L. Fang, Y.J. Pan, K. Zhou, H.B. Ruan, G.B. Liu, C.Y. Kong, Thin Solid Films, 520, 703-707 (2011).

[57] W. Yang, Z. Wu, Z. Liu, A. Pang, Y.-L. Tu, Z.C. Feng, Thin Solid Films, 519, 31-36 (2010).

[58] A. Lyubchyk, A. Vicente, P.U. Alves, B. Catela, B. Soule, T. Mateus, M.J. Mendes, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, physica status solidi (a), 213, 2317-2328 (2016).

[59] G.J. Fang, D. Li, B.-L. Yao, Thin Solid Films, 418, 156-162 (2002).

- [60] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, H. Ma, *Thin Solid Films*, 483, 296-300 (2005).
- [61] H. Akazawa, *Thin Solid Films*, 520, 2418-2423 (2012).
- [62] X. Chen, W. Guan, G. Fang, X.Z. Zhao, *Applied Surface Science*, 252, 1561-1567 (2005).
- [63] K.-K. Kim, S. Niki, J.-Y. Oh, J.-O. Song, T.-Y. Seong, S.-J. Park, S. Fujita, S.-W. Kim, *J. Appl. Phys.*, 97, 066103 (2005).
- [64] T. Wang, X. Diao, P. Ding, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4910-4915 (2011).
- [65] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hupkes, D. Hrunski, B. Rech, *J. Appl. Phys.*, 107, 013708 (2010).
- [67] M. Wimmer, F. Ruske, S. Scherf, B. Rech, *Thin Solid Films*, 520, 4203-4207 (2012).
- [68] T. Yamada et al., *Thin Solid Films* 517 10 3134-3137 (2009).
- [69] P. Esser, W. Göpel, *Surf. Sci.* 97 (1980) 309
- [70] B. Oh, M. Jeong, D. Kim, W. Lee, J. Myoung, *J. Cryst. Growth* 281 (2005) 475.
- [71] J. Wang, B. Hokkanen, U. Burghaus, *Surf. Sci.* 577 (2005) 158.
- [72] J. Wang, U. Burghaus, *Chem. Phys. Lett.* 403 (2005) 42.

第2章 試料の作製方法および装置原理

本章では、試料の作製に用いた装置、及び、試料の評価に用いた装置の原理、及び、その使用用途を示す。

1. スパッタリング法
試料の作製方法。
2. アニール方法
ゴールドファーネス、及び、フラッシュランプアニールを使用
試料を作製したのちのポストアニール手法
3. Hall 効果測定
薄膜の電気特性の評価。電気抵抗率、キャリア密度、移動度の決定。
4. XRD 測定(X-Ray Diffractometer)
薄膜の結晶配向性の評価、及び、格子定数の決定
5. 触針式段差計(Nanopics)
薄膜の膜厚の評価
6. 可視紫外分光光度計
試料の透過率測定に使用。300~3000 nm の透過率を測定し、紫外領域、可視領域、赤外領域を評価し、試料の物性を決定する。

2.1 成膜装置

本研究で用いた試料(GZO 膜及び Zn 膜)は、LL 式 RF マグネトロンスパッタリング装置(キャノンアネルバ製 E400S)を用いて作製した。また、SiO₂ 膜は日電アネルバ株式会社製 SPF-210H を使用した。以下にマグネトロンスパッタリング装置の原理、及び、特徴を示す。

2.1.1 スパッタリング

スパッタリングとは、加速された粒子が固体表面に衝突したとき、固体を構成する元素が分子またはイオンなどの状態で空間に弾き飛ばされる現象である。この現象を利用し、気体元素のイオンを加速させることでターゲットの構成元素を弾き飛ばし、基板上に堆積させて、膜を得る成膜手法がスパッタリング法である。

スパッタリング装置の概略を図 2-1 に示す。スパッタリング法とは、陰極側に金属などを用いたターゲットを設置し、チャンバー内の陽極と陰極で高電圧をかけ、希ガス元素や窒素等をイオン化させ、ターゲットに衝突させる。イオン化した元素がターゲットに衝突するとターゲットを構成している原子や原子団、分子がターゲット表面から飛び出し、基板に到達し、薄膜を形成する。成膜原理は単純であり、高い融点の物質でも容易に薄膜を作製可能で、基板への原子の付着力も高く、室温で成膜が行える。また、連続的に成膜することや大面積で成膜可能な点から工業的に広く用いられている。

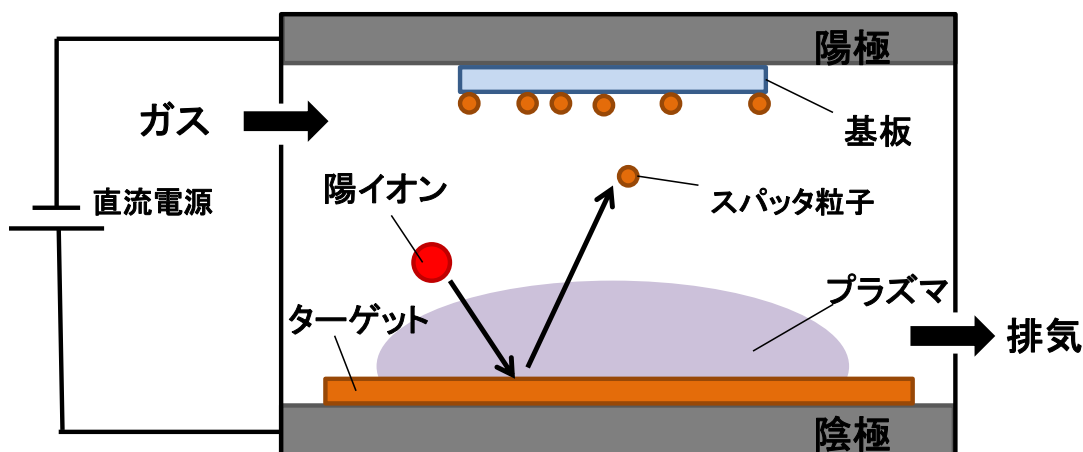


図 2-1 スパッタリング装置の概略図

2.1.2 RF スパッタリング法

RF スパッタリング法とは、陽極と陰極間に高電圧を与える電源に高周波電源を用いたスパッタリング法である。直流電源(DC: Direct Current)を用いたスパッタリング法では、絶縁体をターゲットにスパッタリングを行うと、陰極付近に陽イオンが蓄積して、ターゲットと基板間の電位差がなくなり、スパッタが持続しないという問題点が挙げられる。そこで、DC 電源の代わりに高周波電源(RF: Radio Frequency)を用いた手法が RF スパッタリング法である。高周波電源を用いることで、ターゲット上に陽イオンと電子が交互に衝突し、より移動度が大きい電子がターゲット上に堆積することでターゲット表面は負に帯電する。また、移動度の大きい電子は基板側から回路に流れ込み、ターゲット側に行きつき、ターゲットが絶縁体であることからその付近に留まることで、負に帯電する。これにより、ターゲット側が陰極になることで連続的にスパッタリングが可能となる。DC スパッタリング法では金属等の導電体しか利用することができないが、RF スパッタリング法では絶縁体のターゲットが利用できるという点が2つの手法の大きな違いである。

2.1.3 マグネトロンスパッタリング法

マグネトロンスパッタリング法とは、ターゲット直下に磁石を配置し、ターゲット付近に磁場を発生させてスパッタリングを行う手法である。ターゲット上に磁場が存在すると、電子がローレンツ力によってターゲット付近に閉じ込められ、電子は回転運動をする。それによって、スパッタガスとの衝突する確率が上がり、高密度のプラズマを生成することができる。高密度プラズマにより、ターゲット付近でイオンが効率良くスパッタリングを起こし、基板へのターゲット構成元素の時間当たりの堆積量を増大させることができる。

マグネトロンスパッタリング法の欠点として、ターゲットに現れるエロージョン領域が挙げられる。マグネトロンスパッタリングでは磁場を形成してプラズマの密度が高い場所を形成するため、プラズマの密度分布に偏りが生じる。高密度のプラズマが局所的に発生するため、ターゲットが多く損傷する部分が生じる。この部分をターゲットのエロージョン領域という。ターゲット直下に図のように磁石を配置した場合、ターゲット表面と磁力線が平行になるドーナツ状の領域で最もプラズマの密度が高くなる。このとき、エロージョン領域直下にて作製された膜は、それ以外の領域直下で作製された膜と比べて、特性が大きく変化する。様々な原因が挙げられており、エロージョン領域付近で発生した高いエネルギーを持つイオンが基板に達し、逆スパッタを起こす、また、酸素などの軽元素がよりスパッタされやすく、膜に到達する元素の偏り生じてしまうことなどが報告としてある。

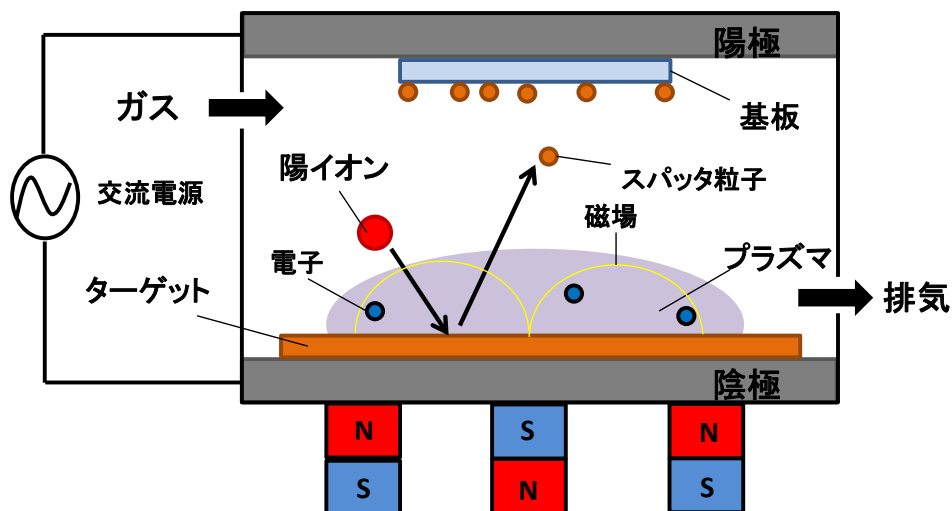


図 2-2 RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図

マグネトロンスパッタリング法において、エロージョン領域の影響を本研究に大きく与えてしまう可能性がある。エロージョン領域の影響を受けないために、本研究では、エロージョン領域の直上以外の位置で作製する。

2.1.4 RF マグネトロンスパッタリング法

本研究で用いた試料の作製方法は、RF スパッタリング法とマグネトロンスパッタリング法を組み合わせた RF マグネトロンスパッタリング法を用いる。RF マグネトロンスパッタリング法の概略図は図 2-2 に示す。

2.2 アニール装置

本研究では、作製した膜に対してポストアニールを施している。電気炉を用いたアニールでは、サーモ理工社製のゴールドファーネスを用い、フラッシュランプアニールでは、ウシオ電機社製のゴールドファーネスを用いた。以下に、アニール装置の原理、及び、特徴を示す。

2.2.1 電気炉（ゴールドファーネス）

本研究において、電気炉を用いたアニールは図 2-3 に示したアニール装置を用いた。図 2-4 には電気炉の断面図を示した。この電気炉の石英管内部には、螺旋環状に巻かれた電熱線が入っており、温度を調節することができる。また、石英管内壁には金がコーティングされており、この金が電熱線からの赤外線を反射することにより、高速かつ効率的に石英管内部を昇温させることが可能となる。本研究で用いた装置は最大で 1000°C まで昇温が可能であり、1 分間で最大 100°C 上昇させることが可能である。

電気炉内の真空度はロータリーポンプ、及び、ターボ分子ポンプによりコントロールが可能である。ロータリーポンプのみの稼働では、 10^{-1} Pa 台まで真空度は達する。加えて、ターボ分子ポンプを稼働させて場合には、真空度は 10^{-3} Pa 台という高真空に達する。



図 2-3 アニール装置 (ゴールドファーネス) の外観

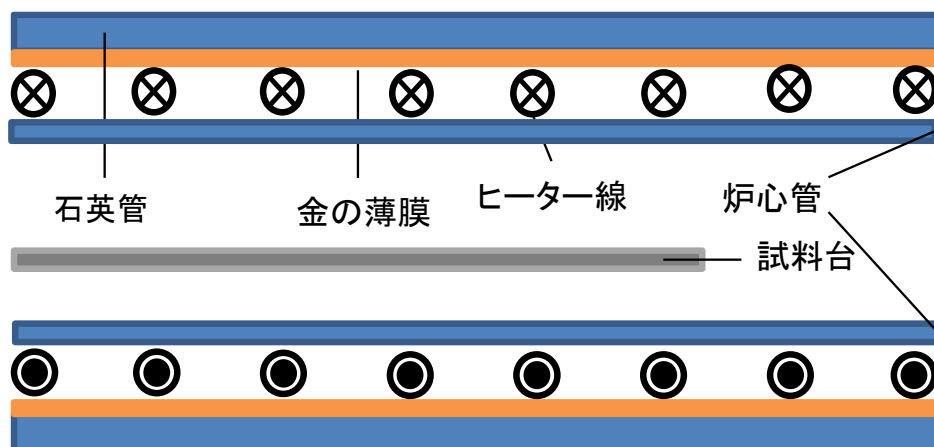


図 2-4 アニール装置の断面図

2.2.2 フラッシュランプアニール(FLA: Flash Lamp Anneal)

本実験では、アニールにウシオ電機株式会社製 SUS367/462 を用いている。FLA は Si に吸収されやすい 1.1 μm 以下の波長を発光するキセノンランプを使用しており、従来のハロゲンランプに比べて短時間で試料の温度を上昇させることができる。装置には、短パルスモードと長パルスモードがあり、パルス幅、及び、電圧を 700~900V で変化させることができる。パルス幅は、短パルスモードで 100~990 μsec . を 10 μsec . 刻みで変化させることができる。また、長パルスモードでは、1.0~9.9 msec. を 0.1 msec. 刻みで調整が可能である。

2.3 電気特性の評価、及び、装置

本研究では、作製した膜の電気特性の評価のために Hall 効果測定を行なった。用いた装置は、ACCENT 社製 HL5500PC である。以下に、Hall 効果測定の原理、及び、特徴を示す。

2.3.1 Hall 効果測定

Hall 効果とは、電流の向きに対して垂直方向に磁場をかけると、それぞれの外積方向に電場が発生する現象である。1879 年に E. H. Hall によって発見されたことから、Hall 効果と呼ばれている。図 2-5 に示すように物体内に -x から +x 方向へ電流が流れているところに -z から +z 方向に磁場をかけると電子が +y 方向へローレンツ力を受け、移動する。やがて、電子の移動によって、+y 側は負に帯電し、-y 側は正に帯電する。電子の移動により、物体内で電荷は偏り、電位差が生じることで電場が発生する。電子は、この電場から受ける力とローレンツ力が釣り合い、定常状態となる。この電位差をホール電圧といい、発生した電場をホール電場という。釣り合いから電子の運動方程式を解き、ホール係数を求めることで、電気抵抗率、キャリア密度、移動度を求めることが可能となる。以上からホール係数 R_H 、電場 E 、電流密度 J 、磁場 B 、キャリア密度 n 、電子の電荷 e 、電気抵抗率 ρ 、移動度 μ とすると

$$R_H = \frac{E}{J \cdot e} = -\frac{1}{n \cdot e}$$

$$n = \frac{1}{e \cdot R_H}$$

$$\mu = \frac{R_H}{\rho}$$

となる。また、ホール係数には符号があり、負であれば n 型半導体、正であれば p 型半導体であることを示す。

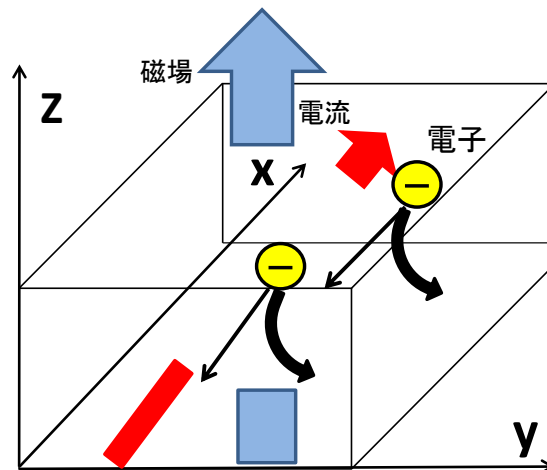


図 2-5 導電体物質ない磁場をかけてときに Hall 効果がおきている様子

2.3.2 Van der Pauw 法

薄膜の電気特性の測定には、Van der Pauw 法を用いたホール効果測定が広く用いられている。これは L. J. Van der Pauw が 1958 年に提案した方法で[29]、試料の四隅に電極を配置し、各々の電圧を測定することで電気特性を算出する手法である。Van der Pauw 法は、任意の形状の試料に利用できるメリットのほか、4 端子法を用いているので、接触抵抗や計測機器の内部抵抗に比べ試料の抵抗がかなり低い時には無視することができるため、透明導電体のような $10^{-3}\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ と低い抵抗率を持つものを測定するには適している。しかし、Van der Pauw 法で測定するには次のような条件を満たす必要がある。

1. 4つの電極が試料の外周上に設置されている
2. 電極の大きさが試料の大きさに比べて十分に小さい
3. 試料の厚みが均一である
4. 試料に独立した孔がない

図 2-6 のような正方形の試料を用いて、Van der Pauw 法を示す。電極 AB 間に電流 J_{AB} を流すと電極 CD 間に電圧 V_{CD} が発生し、電極 BC 間に電流 J_{BC} を流すと電極 DA 間に電圧 V_{DA} が発生する。このとき、

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{J_{AB}}$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{J_{BC}}$$

と、各抵抗値を定義すると、Van der Pauw 法では試料の電気抵抗率 ρ は次式で示すことができる。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \left\{ \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right\} \times f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right)$$

ここで、 d は試料の膜厚、 f は R_{AB}/R_{BC} の関数であり、試料の形状によって生じる要因の補正項である。この f は

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \cdot \arccos \left\{ \frac{\exp \left(\frac{\ln 2}{f} \right)}{2} \right\}$$

の解である。 $R_{AB,CD}/R_{BC,DA} < 10$ であれば、近似式

$$f = 1 - 0.3466 \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right) - 0.0924 \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2$$

で表すことができる。

次に、次に、任意の磁場 B を試料表面に垂直に加え、対角の位置にある電極 AC 間に電流 J_{AC} を流したときに、電極 BD 間に発生する電圧を V_{BD} とする。同様の配置で、試料に磁場を加えないときに発生する電圧を V_{BD0} とし、 $\Delta V_{BD} = V_{BD} - V_{BD0}$ とすると、Hall 係数 R_H は次の式で与えられる。

$$R_H = \frac{d \cdot \Delta V_{BD}}{J_{AC} \cdot B} = \frac{d}{B} \Delta R_{AC,BD}$$

この Hall 係数 R_H より、キャリア密度 n 、移動度 μ_H はそれぞれ

$$n = \frac{1}{R_H \cdot e}$$

$$\mu_H = R_H \sigma = \frac{R_H}{\rho}$$

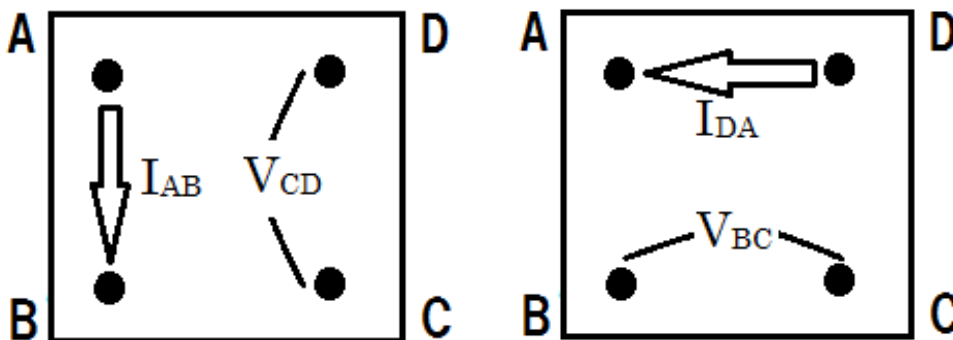


図 2-6 薄膜試料の Hall 測定

2.4 XRD (X-Ray Diffractometer)

結晶性材料の結晶完全性、配向性の評価を容易に行うことができることから、多くの場合 X 線を用いた手法が採用される。本研究ではリガク社製 RINT2000 を用いて XRD 測定を行なった。以下に本研究において薄膜の結晶性、配向性を調べるために用いた $2\theta/\theta$ 測定、及び、ロックンクカーブ測定の原理について示す。

2.4.1 XRD 測定

ブラッグ(Bragg)の公式は、結晶中に X 線を入射させた際の X 線の回折・反射に関する法則であり、1913 年にイギリスの物理学者 W. H. Bragg と W. L. Bragg によって発見された。X 線の波長($0.5\sim 3 \text{ \AA}$)は結晶内の格子間隔($\sim 3 \text{ \AA}$)と同程度であるため、入射された単色 X 線は結晶内の原子周辺の電子により散乱される。この散乱された X 線が強め合う条件は、隣り合う面の間隔による経路差に依存する。図 2-7 に、結晶が成す格子面と入射 X 線の様子を示す。原子の面間隔 d 、X 線の入射角 θ とすると、経路差が入射 X 線の波長の整数倍となる時、散乱 X 線は強め合う。すなわち

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (n=1,2,3\dots)$$

を満たすとき、X 線は強め合う。この式をブラッグの公式と呼び、この法則をブラッグの法則と呼ぶ。式中の θ はブラッグ角と呼び、この角度を 2 倍した 2θ は回折角と呼ばれる。

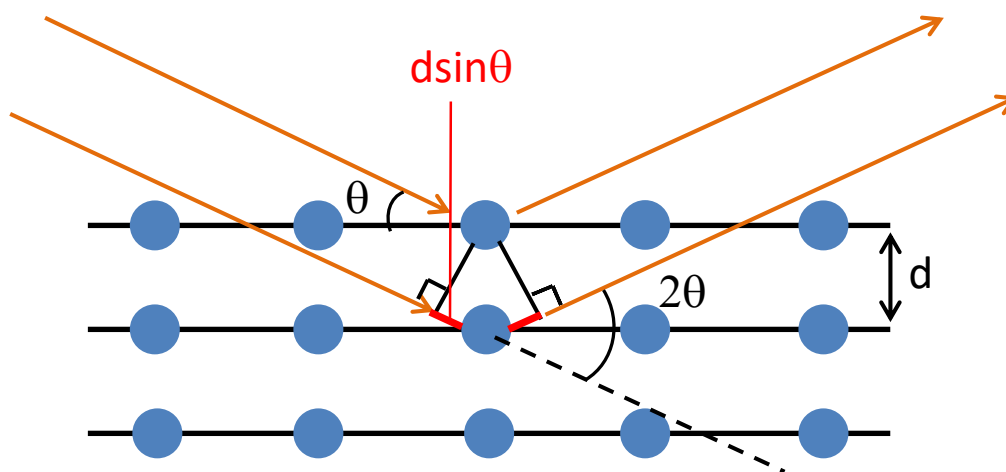


図 2-7 Bragg の法則

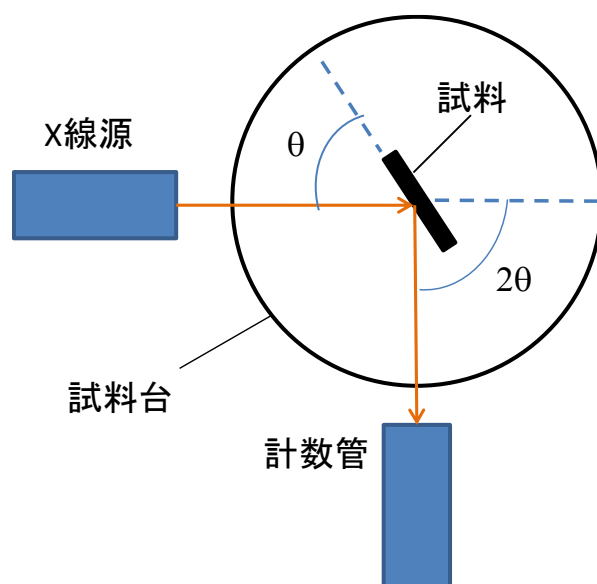


図 2-8 X線回折装置の概略図

2.4.2 $2\theta/\theta$ 法

$2\theta/\theta$ 測定は、試料の格子定数の算出や多結晶試料の相の同定などに多く用いられる。図 2-8 に示すように X 線源、試料、及び、計数管は線源と試料の成す角 θ に対し、試料と X 線計数管の成す角は 2θ となるように位置する。回折 X 線が強め合う特定の回折角 2θ を測定し、Bragg の式に当てはめることで、結晶の面間隔を算出することができる。本研究で用いた装置では、X 線源が固定されており、試料が θ 回転するとゴニオメーターに接続された計数管が 2θ 回転することによって、 $2\theta/\theta$ 測定を行なう。本研究では、算出した面間隔から格子定数を求めて結晶特性を評価した。

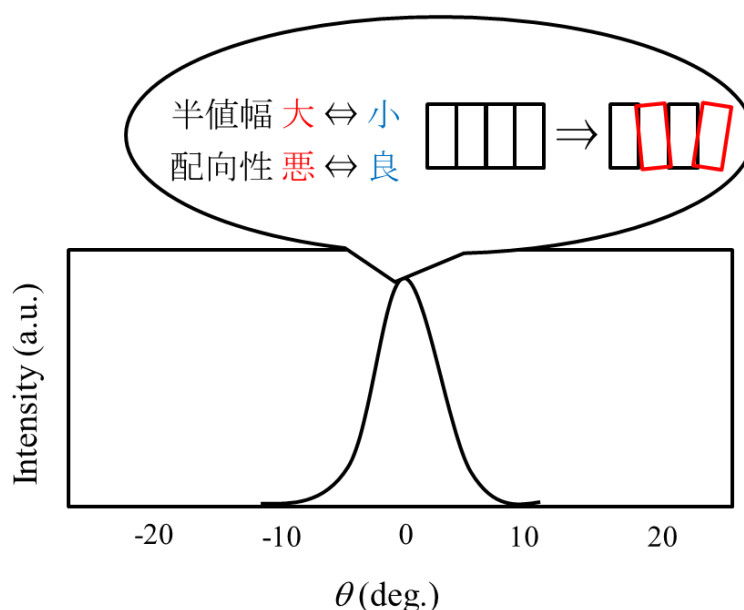


図 2-9 Rocking Curve 測定法の回折ピークと配向性の関係

2.4.3 ロッキングカーブ測定法

ロッキングカーブ(Rocking Curve: RC)測定とは、結晶配向性の評価に有効な手法である。計数管の角度を 2θ に固定させ、試料台を回転しながら、回折 X 線をスキャンする。試料台のみを移動させることにより、回折面の基板法線方向の分布を調べることができる。内部応力などによって回折面が歪んでいる場合や多結晶体が配向していない場合は図 2-9 に示すようになだらかなピークとなり、回折面が一様に整列している場合は δ 関数のような鋭いピークとなる。

2.5 膜厚測定の実理

触針式段差計 Nanopics(ナノピクス)は走査する針を試料に接触させる。そこから針と膜の表面が互いに及ぼす斥力が一定になるようにしながら試料表面を針が走査し、凹凸を検出して膜厚を算出する。本研究では、薄膜の表面とレジストを除去した基板が段差になっている場所で針を走査して膜厚を測定した。

2.6 紫外可視近赤外分析光度計の原理

本研究で試料の透過率の測定には島津製 UV3100 を用いた。測定方法にはシングルビーム方式とダブルビーム方式がある。今回の研究ではダブルビーム方式を用いて、膜の透過率を求めた。ダブルビーム方式の原理を図 2-10 に示す。ダブルビーム方式は片方に基準となる基板等を設置し、もう一方に試料を置くことができるので、基板上に成膜した膜のみの透過率を測定することが可能である。その際の計算式は透過率を T とすると

$$T = \frac{I}{I_0}$$

となる。測定範囲を 3000~300 nm とした。

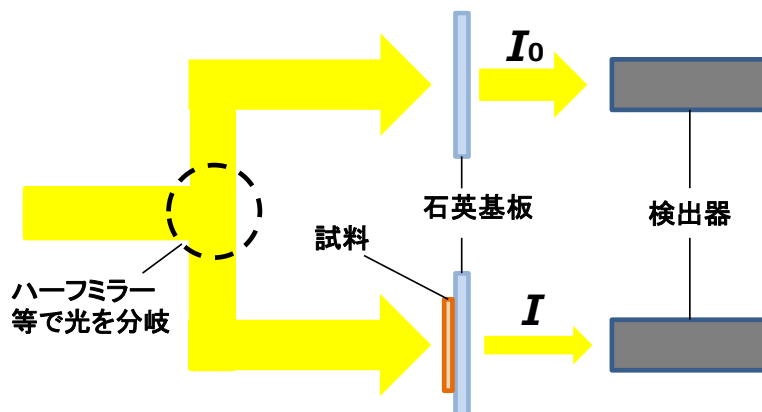


図 2-10 紫外可視近赤外分析光度計の原理

可視光領域より長波長も測定する理由は、プラズマ振動数が関係する。金属に光が入射した時に金属中の自由電子はプラズマ振動という特異的な振動をする。この時、光のエネルギーが電子の振動として一度金属内に吸収されるが、電子がもとのエネルギー準位に戻る時に吸収した光のエネルギーを物質外に放出される。この現象が金属光沢である。自由電子がプラズマ振動をする限界の振動する限界の振動数をプラズマ振動数といい、プラズマ振動数は物質内のキャリア密度に依存していて、キャリア密度が高いほど、プラズマ振動数は上昇し、波長が短い光を吸収する。金属だけでなく、高いキャリア密度を有する半導体にも適用されるため可視光領域よりも波長の長い光の透過率を測定することで、半導体のキャリア密度の大小について解析することができる。

第3章 Ga 添加 ZnO 膜のアニール時間依存性

3.1 背景・研究目的

本節では、背景で述べた通り、スパッタリング法を用いて作製した ZnO 系透明導電膜の電気抵抗率の低下のためにアニールを施す際の変化について、アニール温度における違いについて明らかにする。そこで、すでに得られている知見から、本研究の目的及び実験条件の設定理由について述べる。

3.1.1 ZnO 系透明導電膜の特性についての先行研究

本節では、ZnO 系透明導電膜の電気特性、及び、結晶特性のアニール後の特性の変化について述べる。以下の図 3-1 に、GZO 単層膜、TNO/GZO 積層膜、SiO₂/GZO 積層膜の電気抵抗率のアニール温度依存性について示した^[1]。GZO 層の膜厚は、200 nm で統一し、GZO 層の上層の TNO 層、及び、SiO₂ 層の膜厚は 100 nm としている。また、TNO/GZO 積層膜に関しては、真空アニール後に TNO 層は結晶化し、導電性を得るため、電気特性の評価では、300 nm の膜厚とした。先行研究で作製した GZO 単層膜は、25~350°C まで、アニール温度が上がるにつれて、電気抵抗率は低下し続けた。しかし、400°C 以上のアニール温度において、電気抵抗率は上昇に転じた。さらに、700°C 以上では急激に電気抵抗率は上昇した。この急激な電気抵抗率の上昇は、クラックが要因であ

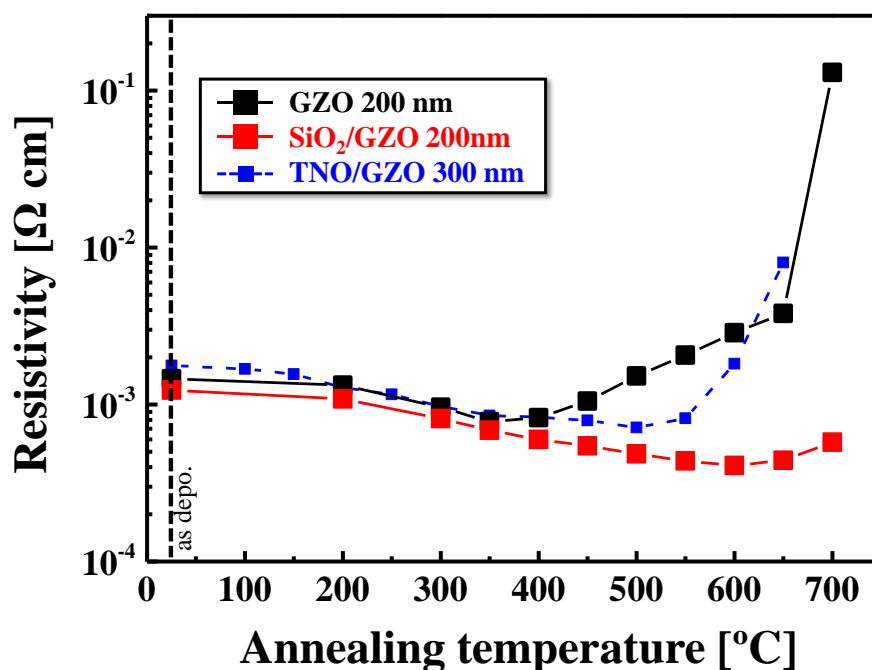


図 3-1 ZnO 系透明導電膜の電気抵抗率のアニール温度依存性

ることが確認できている。

一方、TNO/GZO 積層膜、及び、SiO₂/GZO 積層膜の電気抵抗率は、GZO 単層膜の電気抵抗率が上昇に転じたアニール温度 350°C を超えてもなお低下し続けた。TNO/GZO 積層膜は、500°C で最も抵抗率が低く、SiO₂/GZO 積層膜は 600°C が最も電気抵抗率が低くなる温度であった。TNO/GZO 積層膜の上層の TNO 層は、室温下でのスパッタリング法による成膜では、非晶質である膜が得られるが、350°C 程度のポストアニールを真空中で施すことで、結晶化し、導通が得られることが知られている。また、SiO₂/GZO 積層膜の上層の SiO₂ 層は、ポストアニール後においても非晶質のままである。この TNO/GZO 積層膜と SiO₂/GZO 積層膜の最低抵抗率となるアニール温度の違いは、GZO 膜上層の膜のアニールに対して示す特性の違いによることが要因であると考えられており、GZO 膜上層に堆積させる物質がアニール後の GZO 膜の特性に影響を与えることが報告されている。

次の図 3-2 に各膜の移動度のアニール温度依存性を示す。各膜の移動度は単層膜、積層膜に関わらず 600°C までは向上し続けることが報告されている。また、600°C 以上の温度で、移動度が急激に低下した要因はクラックである。単層膜に比べて、積層膜の移動度の低下が緩やかであった理由として、GZO 層上層の TNO 層、SiO₂ 層によりクラックが抑制されたことが、井上らに報告されている。

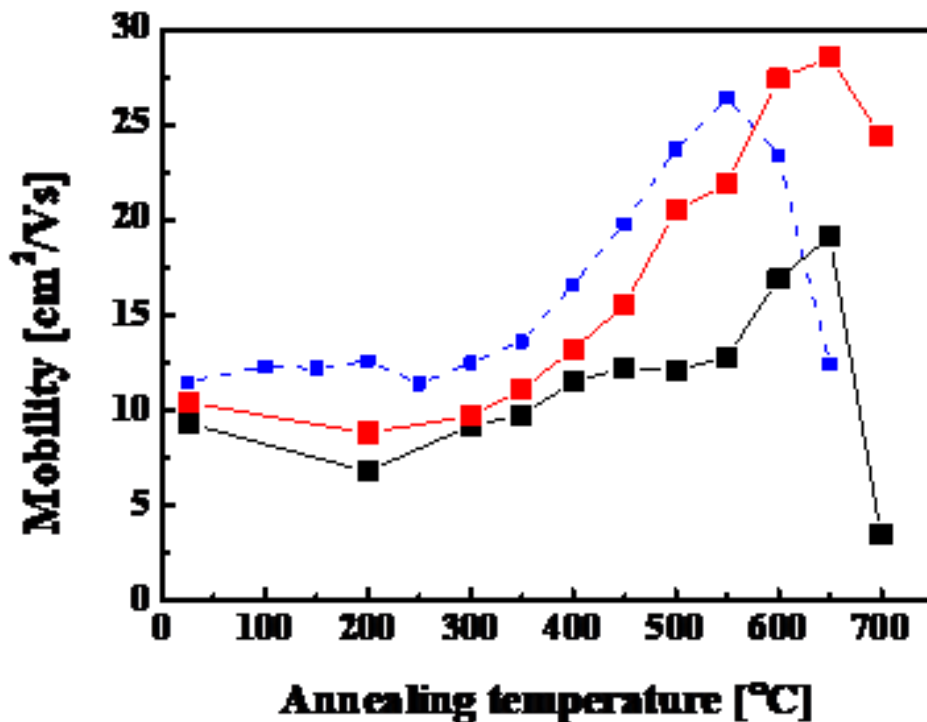


図 3-2 ZnO 系透明導電膜の移動度のアニール温度依存性

次に、図 3-3 に各膜のキャリア密度のアニール温度依存性について示す。単層膜、積層膜に関わらずキャリア密度はアニール温度が 350°C までは増加していた。350°C 以上のアニール温度では、積層の有無にかかわらずキャリア密度は減少していた。しかし、キャリア密度の減少度合いは、単層膜が最も大きく、SiO₂/GZO 積層膜が最も小さい結果となった。このことから、GZO 膜のキャリア密度のアニール温度に対する応答としては、350°C までは積層構造の有無に依らずにキャリア密度は増加し、350°C 以上では積層構造の有無によりキャリア密度の減少が異なるという結果であった。これは、アニールによる GZO 膜のキャリア密度の増加、及び、減少はそれぞれ異なる要因によって引き起こされており、キャリア密度の増加はアニール雰囲気と膜の間で原子の拡散が無く、キャリア密度の減少はアニール雰囲気と膜の間で原子の拡散がある可能性が非常に高いといえる。

次の図 3-4 に各膜の *c* 軸長のアニール温度依存性を示す。各膜の *c* 軸長は、アニール温度に対して同様の变化である。アニール温度が 350°C 程度までは、*c* 軸長は as-depo 膜と比較して、若干の伸長が確認されている。しかし、アニール温度が 350°C 以上では、徐々に *c* 軸長は収縮していた。この *c* 軸長の変化は上記で示したキャリア密度のアニール温度に対する変化と似ていた。

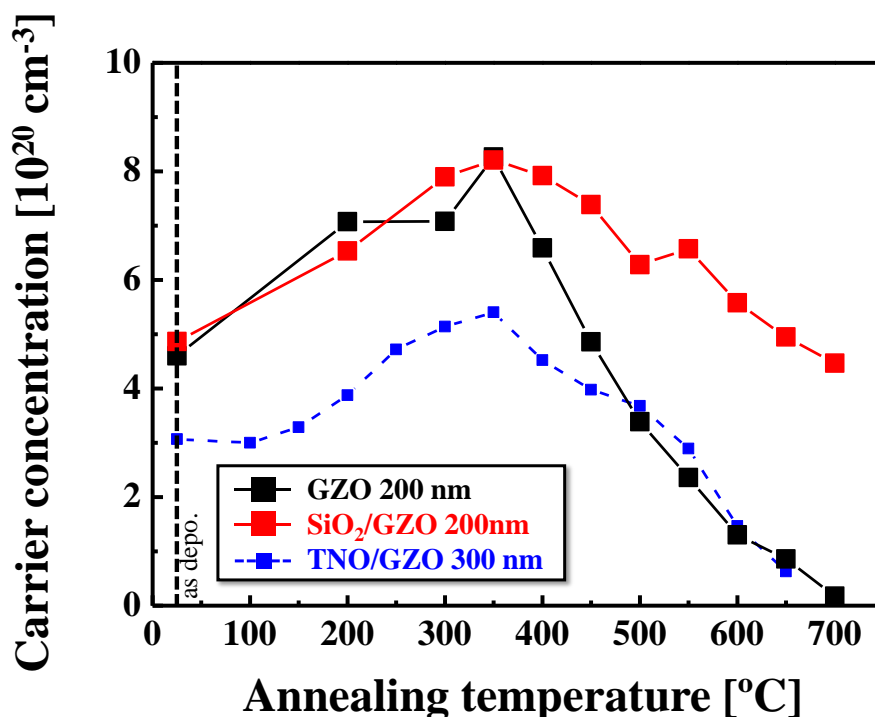


図 3-3 ZnO 系透明導電膜のキャリア密度のアニール温度依存性

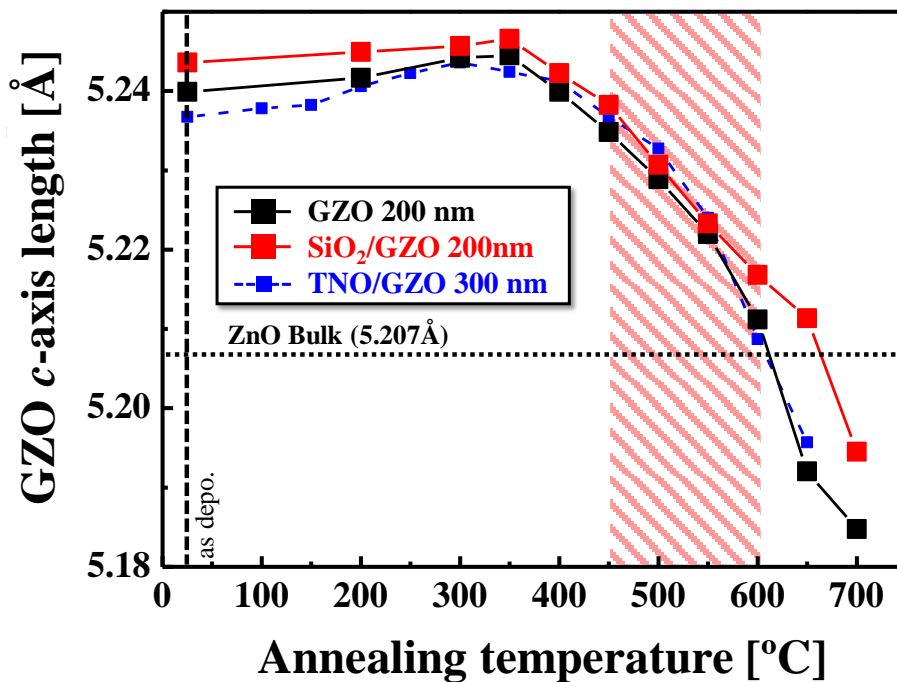


図 3-4 ZnO 系透明導電膜の c 軸長のアニール温度依存性

以上より、GZO 単層膜、TNO/GZO 積層膜、SiO₂/GZO 積層膜の電気特性、及び、 c 軸長のアニール温度依存性についての報告から

- ①GZO 膜の上層に堆積層の有無は、アニール後の電気特性に差を生じさせる。
 - ②アニール温度が 350°C までは c 軸長は伸長し、400°C 以上では c 軸長は収縮する。
 - ③ c 軸長に関して、GZO 層上層の堆積層の有無に関わらず同様に変化が生じる。
- 以上の 3 点が重要な知見であった。

これらのことから

「GZO 膜のアニール雰囲気との元素の拡散」

「アニール温度による元素拡散」

の 2 点が GZO 膜のさらなる電気特性の向上のために明らかにする必要があることを確認した。

3.1.2 研究目的

現在まで、ZnO 膜の特性の制御するために、様々な雰囲気中でアニールが施された結果が報告されている。酸素を含む雰囲気下で ZnO 膜をアニールしたとき、電気抵抗率は急激に上昇する。これは、雰囲気中の酸素が膜中に拡散するこ

とで、格子内、または、粒界に酸素が取り込まれ、キャリアをトラップするためである^[2-6]。また、対象的に、水素を含む還元雰囲気下で ZnO 膜をアニールすると、電気抵抗率は低下する^[7-12]。しかし、水素を含む還元雰囲気下でのアニールによる電気抵抗率はキャリア密度の増加によって引き起こされるが、雰囲気中の水素が膜内に取り込まれ、キャリアの発生源となっているか、また、膜内から酸素が脱離することで、酸素空孔が生成し、ドナーとしての寄与によるものかは未だ判明していない。さらに、Ga や Al を添加した ZnO 膜の真空や窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下でのアニールも数多く研究されている^[13-20]。しかし、アニールによる ZnO 膜への効果は未だに分かっていない点が多い。高温アニール時の ZnO 膜中からの Zn の脱離による特性の変化に関する報告は多くある一方で、酸素の ZnO 膜の特性への寄与は不明である。そこで、本研究では、GZO 膜の特性に対する酸素の吸収と脱離の寄与を明らかにするために、大気中と真空中でアニールした GZO 膜の電気特性、結晶特性をアニール時間に注目した。

3.2 実験方法

本章における、薄膜作製の手法、及び、アニールについて述べる。薄膜はアネルバ製 LL 式 RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて作製した。薄膜の作製条件を表 3-1 に示す。石英基板上に GZO を 200 nm 堆積させ、GZO 単層膜を得た。アニール条件について、表 3-2 に示す。膜の作製後、アニール炉にて、350 °C、500 °C の温度でアニール時間を 0.5~96 h の熱処理を行なった。熱処理後に自然冷却にて室温下で電気特性は Van der Pauw 法を用いた Hall 効果測定により、結晶特性は XRD 測定により評価した。

表 3-1 薄膜作製の条件

ターゲット	GZO (Ga:5 at%)	スパッタ出力	200 W
スパッタガス	Ar ガス	T/S 間距離	50 mm
成膜温度	室温	膜厚	200 nm
スパッタ圧力	1.0 Pa	BG	3.0×10^{-5} Pa

表 3-2 アニール条件

アニール温度	350 °C, 500°C
昇温レート	10 °C /min
降温	炉冷
アニール雰囲気	大気圧（一気圧、 0.3 Pa 以下）
アニール時間	0.5~96 hour

3.3 GZO 膜の電気特性のアニール時間依存性

3.3.1 大気アニール後の特性

始めに、作製した GZO 膜に対して、表 3.2 で示した大気雰囲気下で 500°C のアニールを 30 分間施した。

以下の表 3-3 に as-depo.膜と大気アニール後の電気特性、及び、結晶特性を示す。GZO 膜は大気アニールによって、電気抵抗率は約 500 倍、キャリア密度は約 100 分の 1 となった。図 3-1 に示した 500°C の真空アニール後の GZO 膜と比較して、著しく電気特性が悪化していることから、膜中に雰囲気中の酸素が取り込まれたと考えられる。過剰な酸素を有する GZO 膜と as-depo.膜を同時に真空アニールすることで、真空アニール時の酸素の拡散が膜に対して与える影響を調べることが可能となる。

3.3.2 GZO 膜の電気特性の真空アニール時間依存性

始めに、4 枚の膜のアニール処理について、表 3-4 に示す。Film 1 と Film2 は as-depo.膜であり、Film 3 と Film 4 は 500°C の大気アニールを施した膜である。

表 3-3 GZO 膜の大気アニール前後の特性

	Resistivity (Ω cm)	Carrier density (cm^{-3})	Mobility (cm^2/Vs)	Lattice parameter (nm)	FWHM of (002) (degree) Grain size (nm)
As-deposited	1.18×10^{-3}	6.4×10^{20}	8.3	0.5242	0.271 30.69
After air annealing	5.60×10^{-1}	7.5×10^{18}	1.5	0.5226	0.270 30.81

表 3-4 アニール時間依存性を得るために用意した膜

name	Air annealing at 500 °C for 0.5 h	Vacuum annealing temperature (°C)
Film 1	No	350
Film 2	No	500
Film 3	Yes	350
Film 4	Yes	500

また、Film 1、及び、Film 3 の膜は真空アニール温度が 350°C であり、Film 2、及び、Film 4 の膜は真空アニール温度が 500°C である。

図 3-5 に GZO 膜の電気抵抗率のアニール時間依存性を示す。大気アニールを施した Film 3 と Film 4 は真空アニールにより、電気抵抗率が回復していた。350°C 以上の温度で電気抵抗率の回復が可能ながわかる。

また、Film 4 では、Film 3 に比べ、大きく電気抵抗率が回復していることがわかる。Film 4 の電気抵抗率は、アニール時間が 4 時間の時に最も低い電気抵抗率となり、

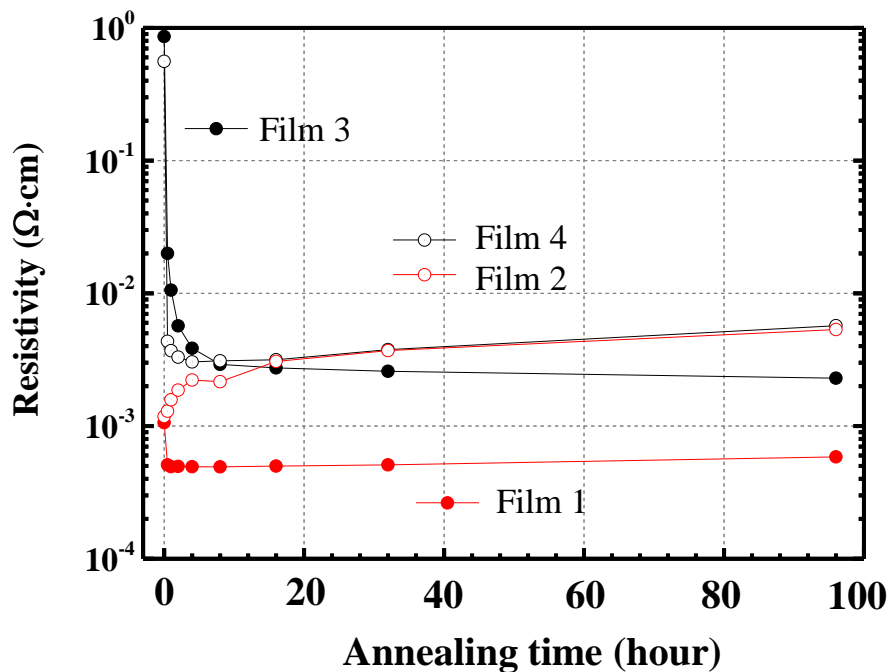


図 3-5 4 枚の膜の電気抵抗率の真空アニール時間依存性

その後の電気抵抗率はアニール時間が長くなるにつれて、上昇していく傾向であった。また、Film 2 と Film 4 の電気抵抗率は大気アニール処理にかかわらず、アニール時間が 16 時間以上で同じ値を示した。大気アニールを施していない Film 1 の電気抵抗率は、0.5 時間で最も低い電気抵抗率となり、その後、アニール時間が長くなっても、その値を維持していた。

次に、図 3-6 に GZO 膜のキャリア密度のアニール時間依存性を示す。

大気アニールを施した Film 3 と Film 4 のキャリア密度は、真空アニールによって回復した。350°C 以上の温度であれば、GZO 膜中の大気アニールによって取り込んだ酸素は容易にアニール雰囲気中へと拡散することがわかる。とくに Film 4 では Film 3 に比べて、キャリア密度が早く回復していることがわかる。Film 4 のキャリア密度は真空アニール時間が 4 時間で最大となる。その後は、アニール時間が長くなるにつれて、キャリア密度は徐々に減少した。アニール時間が 16 時間以降では大気アニールを施していない Film 2 と Film 4 のキャリア密度は同程度となり、Film 2 のキャリア密度は as-depo.膜に比べると、約 25%程度であり、真空アニールによって急激に減少していることがわかる。Film 2 と Film 4 のキャリア密度が 16 時間の真空アニール時間の時に同程度になったことは、

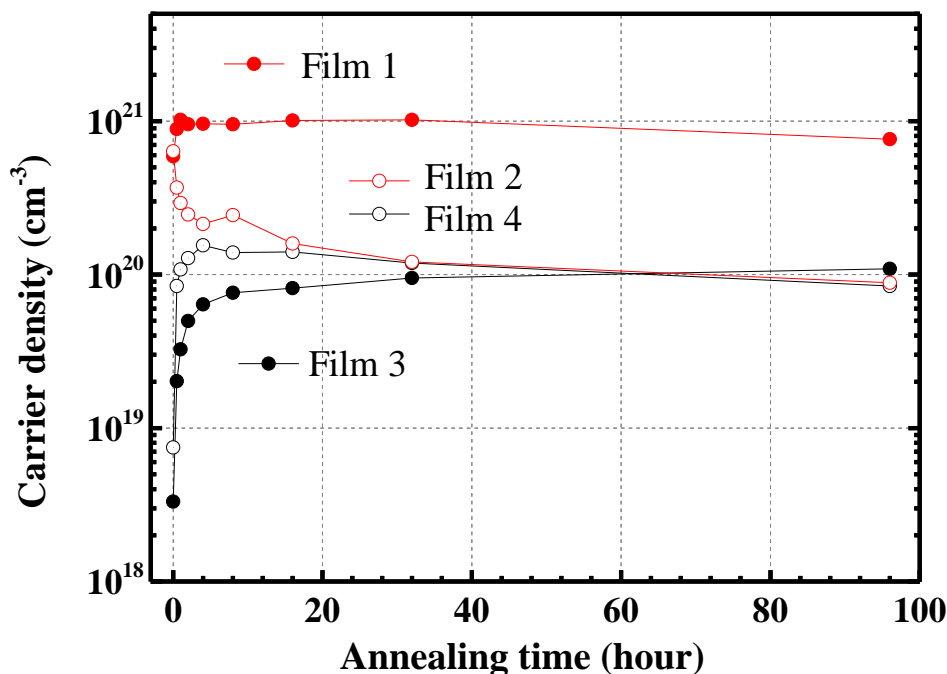


図 3-6 4 枚の膜のキャリア密度の真空アニール時間依存性

Film 4 に施された大気アニール時に膜中に取り込んだ酸素の影響は取り除かれたことで、電気的な性質が Film 2 と同じであることを示唆している。Film 1 のキャリア密度は 0.5 時間の真空アニールによってキャリア密度は一度増加するが、その後キャリア密度は一定の値を示し、キャリア密度のアニール時間への依存性の変化は見られなかった。

図 3-7 に GZO 膜の移動度のアニール時間依存性を示す。まず、大気アニールを施した Film3 と Film4 の膜は、真空アニールにより酸素が膜内から脱離し、移動度が大きく向上していることがわかる。Film4 の膜の移動度は、真空アニールのみを施した Film1 と Film2 の膜の移動度と同じ程度まで向上することが分かった。しかし、Film3 の移動度は他の 3 枚の膜の移動度よりも大きく向上していることがわかる。Film3 の移動度は約 $30\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ に達している。また、Film4 の膜の移動度は 0.5 時間のアニール後の移動度が最も高く、その後のアニール時間では移動度が低下している。このことから、Film3 と Film4 に施した酸素を吸着させる目的の大気アニールを施し、その後に真空アニールによって酸素を脱離させることで移動度が向上していることがわかる。このことから、大気アニールによる吸着させた酸素が GZO 膜の移動度の向上の要因となっているといえる。

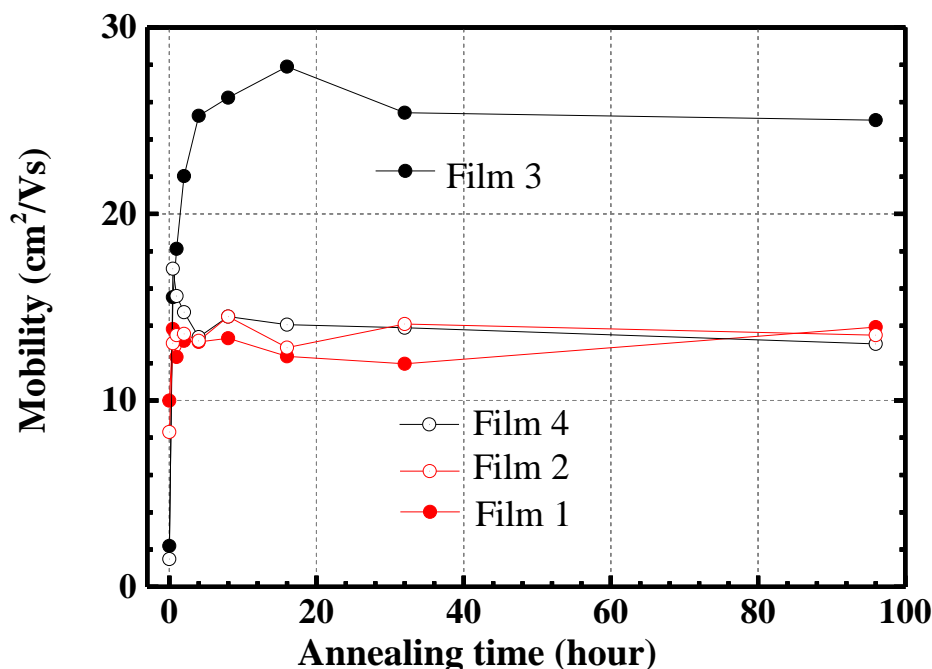


図 3-7 4 枚の膜の移動度の真空アニール時間依存性

3.3.3 GZO 膜の結晶特性の真空アニール時間依存性

図 3-8 に GZO 膜の c 軸長の真空アニール時間依存性を示す。成膜した GZO 膜は全て c 軸方向に配向していた。表 3-3 に示したように、大気アニールによって、格子定数は約 0.36% 収縮していた。Film 2 は、アニール時間が長くなるにつれて、 c 軸方向の格子定数が急激に収縮していることがわかる、また、大気アニールにより格子定数が収縮された Film 4 も緩やかな収縮を示していた。また、500°C の真空中でアニールした膜は、いずれもキャリア密度の変化と同様に、アニール時間が 16 時間を超えると、格子定数の依存性に変化が見られることがわかる。このことから、GZO 膜の電気特性のみではなく、結晶構造に対しても、500°C の真空アニールによって均一化されていることが分かった。一方で、350°C の真空アニールを施した Film 3 では、アニール時間に伴う格子定数の変化はほとんど見られず、350°C の真空アニールは結晶構造への影響が少ないことが分かった。

図 3-9 に GZO 膜の粒径の真空アニール時間依存性を示す。粒径は、FWHM からシェラーの式を用いて、算出した。Film 2 は急激な現象を示しており、Film 1 と Film 4 は徐々に粒径が減少していた。高温でのアニールによって粒径の減少は現時点では説明が難しい。粒径の減少は、回折幅の広がり

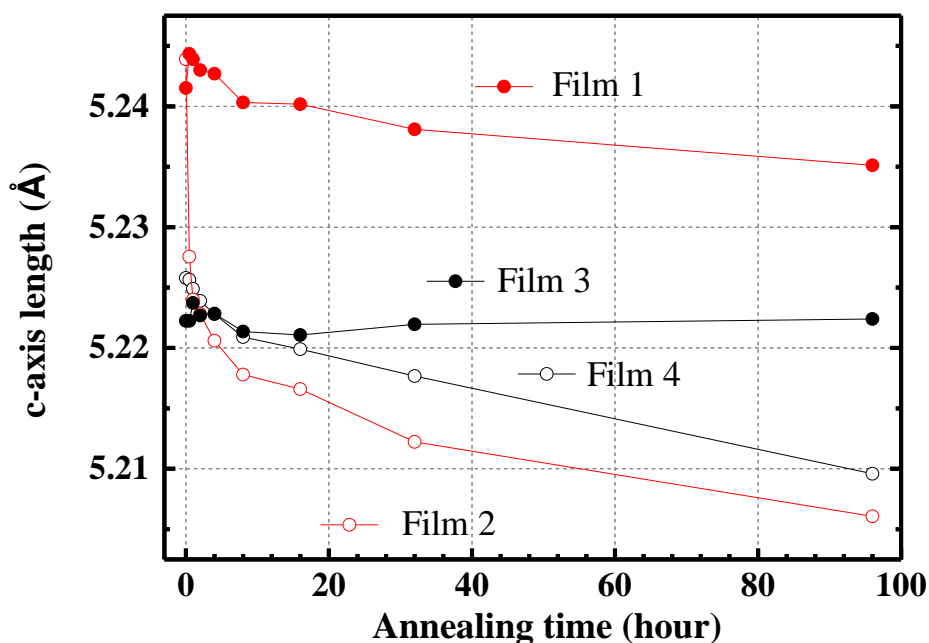


図 3-8 4 枚の膜の c 軸長の真空アニール時間依存性

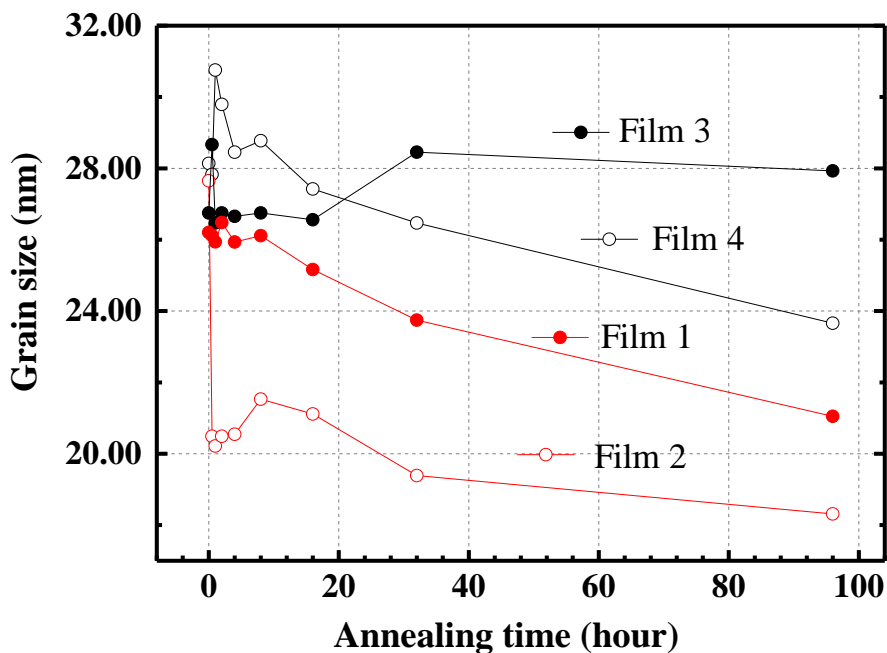


図 3-9 4 枚の膜の粒径の真空アニール時間依存性

を意味しており、酸素や亜鉛原子の脱離による結晶性の劣化に起因していると考えられる。逆に言えば、Film 3 の粒径は粒径、すなわち回折幅がアニール時間に対して、一定の値を示していた。

3.3.4 元素拡散による電気特性の変化

以前に報告された GZO 膜のキャリア密度のアニール時間依存性によると、高温下のアニールでは、膜から雰囲気中への亜鉛原子の拡散（脱離）が起こり、アクセプター性の欠陥として働く亜鉛空孔が形成されてキャリア密度が減少する。したがって、図 3-6 に示した Film 2 のキャリア密度のアニール時間に対して減少する変化は、500°C での亜鉛の脱離に起因するものである。また、アニール時間の増加に伴って Film 1 のキャリア密度がほぼ一定であったことから、アニール温度が 350°C では熱エネルギーが低いため、亜鉛の脱離がほとんど起こらないことがわかる。

表 3-3 に示すように、500°C の大気中でのアニールにより、GZO 膜中に酸素が取り込まれるとキャリア密度は減少する。真空アニールの時間が長くなるにつれてキャリア密度が部分的に回復するのは、膜中に取り込まれた酸素原子が GZO 膜からアニール雰囲気中に取り出され、酸素によって束縛を受けていた電

子が放出されたことを示している。また、Film 3 のキャリア密度の回復が Film 4 に比べて遅くなったことは、 350°C での拡散係数が 500°C での酸素の拡散のための熱エネルギーが低いために、 500°C での酸素の拡散係数よりも低くなっていることがわかる。

Film 4 で、真空アニール時間が 4 時間のところでキャリア密度にピークが現れた要因として、酸素と亜鉛の脱離が寄与していると考えられる。 500°C での真空アニールでは、大気アニールによる酸素の脱離と亜鉛の脱離は同時に起こっている。酸素の脱離はキャリア密度を増加させるが、亜鉛の脱離はキャリア密度を減少させる。また、4 時間よりも短いアニール時のキャリア密度の増加は、酸素の脱離が亜鉛の脱離の寄与よりも大きいことを示している。一方、真空アニール時間が 16 時間を超えると、亜鉛の脱離によってキャリア密度の変化が支配され、Film 2 とほぼ同じキャリア密度の減少を示す。したがって、大気アニールによって取り込まれた酸素の拡散は、亜鉛の脱離よりも早いといえる。

3.4 元素の脱離による結晶特性への影響

大気アニールにより、GZO 膜に取り込まれた酸素原子は、粒界や GZO 格子の格子間や空孔に取り込まれている可能性がある。Film 3 では、キャリア密度が取り込まれた酸素の脱離により回復したにも関わらず、 350°C の真空アニールにより格子定数の大きな変化が見られませんでした。この要因は、 350°C の真空アニールによって酸素が脱離したサイトが格子内部ではなく、粒界であることを示唆している。

500°C の真空アニールを施した膜のキャリア密度のアニール時間依存性と c 軸長のアニール時間依存性の変化には、いくつかの類似性がある。1 つに、Film 2 は、アニール時間の増加に伴い、キャリア密度と c 軸長の値の両方が徐々に減少していることがわかる。 500°C の真空アニールを施した膜のキャリア密度の変化は、長時間のアニールでの亜鉛の脱離によるものであることから、酸素が脱離した後に大気アニールを施した膜でも同様の変化が生じており、亜鉛の脱離によって、亜鉛の空孔が生成し、 c 軸長を収縮させていることが示唆されている。

3.5 大気アニールにより取り込んだ酸素の移動度への寄与

図 3-7 に示すように、他の膜では移動度の向上が見られなかったのに対して、Film 3 では移動度の大幅な向上が見られた。Film 3 は大気アニールと真空中で低い温度でのアニールを施しており、他の膜よりも多くの酸素原子を有している。そのため、膜中に残留している酸素は散乱因子としてではなく、散乱因子を軽減させる効果があると考えられる。不純物添加酸化亜鉛で議論されているキャリア散乱によると、粒界散乱が支配的な状態であるとき、キャリア密度の増加にと

もない移動度は向上し、イオン化不純物散乱が支配的な状態であるときにはキャリア密度の増加にともない移動度は低下する。真空アニールを施した膜の移動度とキャリア密度の関係を図 3-10 に示す。記号の結ぶ線は、真空アニールの順序に沿って表している。Film 3 の移動度は、キャリア密度の増加にともない向上している。この電気特性のアニールによる変化は、膜が粒界散乱のメカニズムに従っていることを示唆している。対照的に、他の膜は異なる挙動を示していた。図 3-8 に示すように、Film 3 の移動度は約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の同じキャリア密度であっても、 500°C でアニールした膜の移動度よりも高い。イオン化された不純物散乱の移動度への寄与は、同じキャリア密度の膜でも同じであると考えられるため、Film 3 の移動度の向上は、粒界散乱のメカニズムに依る結果であると考えられる。粒界での酸素の脱離を考慮すると、 350°C でのアニールにより、残留酸素原子が適切に配置された粒界で移動度が向上している可能性がある。このように、粒界に残留した酸素原子が移動度向上のために特定の配列を形成しているという考えは、図 3-5 に示すように、真空アニールを 0.5 時間施した Film 4 の移動度のピークについても説明が可能である。 500°C の真空アニールの初期段階では、脱離した酸素の量が少なく、残留酸素原子が Film 3 と同様の配列を粒界で形成して、移動度を向上させることができる。アニール時間が進むにつれて、取り込まれた酸素原子の多くが膜外へ放出され、適切な原子配置が減少し、移動度の向上が消失する。

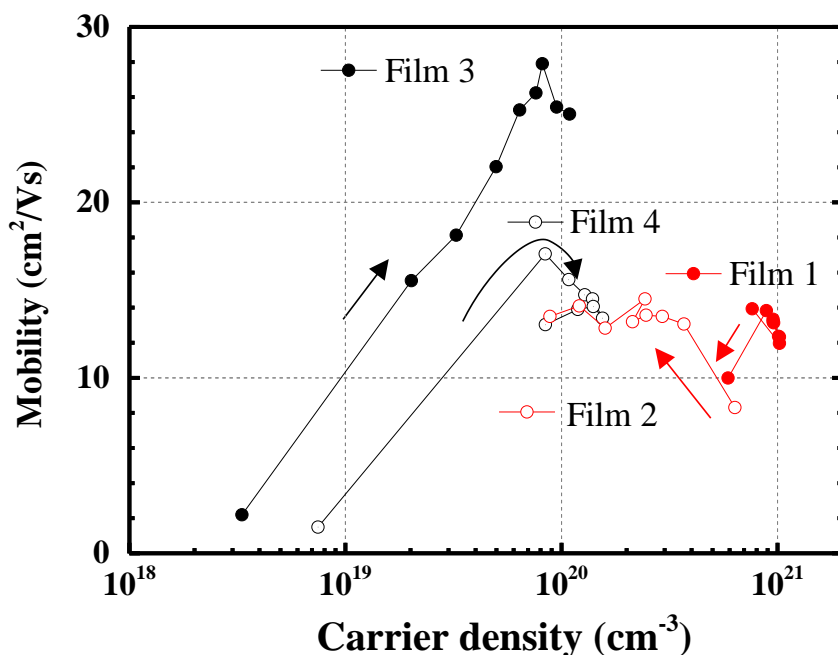


図 3-10 4 枚の膜の移動度とキャリア密度の関係

3.6 結言

500°Cでの大気アニールによるGZO膜への酸素の取り込みは、GZO膜のキャリア密度を大幅に減少させ、移動度も低下させた。また、350°Cと500°Cの真空アニールで大気アニールを施した膜から酸素を脱離させると、部分的にキャリア密度は回復した。これらの特性の熱処理による依存性は、異なる雰囲気下で高温でのアニールを施すことにより、GZO格子に酸素が容易に取り込まれ、取り出すことが可能であることを示している。また、500°Cで真空アニールを施した大気アニール後の膜では、アニール時間が4時間でキャリア密度がピークとなっていた。これは、500°Cでのアニールにより酸素と亜鉛が同時に脱離することを示しており、酸素の脱離が亜鉛の脱離よりも早いことを示している。また、GZO膜の移動度も酸素の取り込みによって低下したが、その後、350°Cの真空アニールを施すと、著しく向上する知見を得た。350°Cと500°Cでアニールをした膜を比較すると、GZO膜に残留した酸素原子が上昇させていることが分かり、粒界の構造の変化であると考えられる。*c*軸方向の格子定数は、500°Cでの大気アニール処理により大幅に収縮した。一方で、350°Cの真空アニールで取り込んだ酸素を脱離させると、キャリア密度は変化したもの、格子定数に大きな変化は見られなかった。格子定数に変化が少ないことは、取り込んだ酸素が粒界に偏在していることを示唆している。また、500°Cでの真空アニールによる格子定数の変化は、亜鉛の脱離が*c*軸方向の格子定数を減少させていることを示していた。以上のことから、真空アニールによるキャリア密度の減少の要因となっているのは、アニール時のアニール雰囲気中へのGZO膜からの亜鉛の脱離であり、雰囲気中の酸素の吸着ではないことを明らかにした。また、大気アニールにより、GZO膜に酸素を吸着した際に酸素は粒界に偏在している可能性が高いことを示し、またその酸素によって粒界の特性を変化させ、GZO膜の移動度を著しく向上させることが可能であることを示した。

参考文献

- [1] Y. Yamada, S. Inoue, H. Kikuchi, S. Funaki, *Thin Solid Films*, 657, 50-54 (2018).
- [2] B. Du Ahn, S. Hoon Oh, C. Hee Lee, G. Hee Kim, H. Jae Kim, S. Yeol Lee, *J. Cryst. Growth*, 309, 128-133 (2007).
- [3] H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari, H. Aoki, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 518, 1386-1389 (2009).
- [4] F. Wu, L. Fang, Y.J. Pan, K. Zhou, H.B. Ruan, G.B. Liu, C.Y. Kong, *Thin Solid Films*, 520, 703-707 (2011).
- [5] R. Ghosh et al., *Materials Research Bulletin*, 40 11 1905-1914 (2005).
- [6] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, *Thin Solid Films*, 383 1-2 277-280 (2001).
- [7] B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, D.-S. Kim, W. Lee, J.-M. Myoung, *J. Cryst. Growth*, 281, 475-480 (2005).
- [8] B. Bayraktaroglu, K. Leedy, R. Bedford, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 022104 (2008).
- [9] W. Yang, Z. Wu, Z. Liu, A. Pang, Y.-L. Tu, Z.C. Feng, *Thin Solid Films*, 519, 31-36 (2010).
- [10] S. Lee, D. Cheon, W.-J. Kim, M.-H. Ham, W. Lee, *Applied Surface Science*, 258, 6537-6544 (2012).
- [11] H. Akazawa, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32, 051511 (2014).
- [12] A. Lyubchyk, A. Vicente, P.U. Alves, B. Catela, B. Soule, T. Mateus, M.J. Mendes, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *physica status solidi (a)*, 213, 2317-2328 (2016).
- [13] Y. Yamada, K. Kadowaki, H. Kikuchi, S. Funaki, S. Kubo, *Thin Solid Films*, 609, 25-29 (2016).
- [14] B. Du Ahn, S. Hoon Oh, C. Hee Lee, G. Hee Kim, H. Jae Kim, S. Yeol Lee, *J. Cryst. Growth*, 309, 128-133 (2007).

- [15] H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari, H. Aoki, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 518, 1386-1389 (2009).
- [16] F. Wu, L. Fang, Y.J. Pan, K. Zhou, H.B. Ruan, G.B. Liu, C.Y. Kong, *Thin Solid Films*, 520, 703-707 (2011).
- [17] W. Yang, Z. Wu, Z. Liu, A. Pang, Y.-L. Tu, Z.C. Feng, *Thin Solid Films*, 519, 31-36 (2010).
- [18] A. Lyubchyk, A. Vicente, P.U. Alves, B. Catela, B. Soule, T. Mateus, M.J. Mendes, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *physica status solidi (a)*, 213, 2317-2328 (2016).
- [19] G.J. Fang, D. Li, B.-L. Yao, *Thin Solid Films*, 418, 156-162 (2002).
- [20] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, H. Ma, *Thin Solid Films*, 483, 296-300 (2005).

第4章 ZnO系透明導電膜のRTA法、及び、FLA法によるアニール時間依存性

本章では、ZnO系透明導電膜に対する熱処理方法として、電気炉を用いた高速熱処理方法（RTA: Rapid Thermal Annealing）、及び、フラッシュランプアニール法（FLA: Flash Lamp Annealing）法について取り扱う。

4.1 研究目的・背景

室温下でスパッタリング法を用いて作製したZnO系透明導電膜において、他の手法で作製した膜よりも電気伝導性に劣るという特徴がある^[1-13]。そこで、スパッタリング法で作製したZnO系透明導電膜に対し、ポストアニールを施す報告が多々あり、高い伝導性を有するZnO系透明導電膜の作製手法として、有効な手段の1つとして挙げられている。ZnO系透明導電膜に対して、アニールを施すと、実験結果から、移動度はアニール温度が高くなるにつれて向上するのに対し、キャリア密度は約350°C程度で最大となることが報告されている。しかし、ZnO系透明導電膜にアニールを施すと、構成元素である亜鉛原子の脱離が確認されている。膜中から亜鉛原子が脱離することで、亜鉛空孔が生成し、アクセプター性欠陥として働き、キャリア密度が低下する^[14]。このキャリア密度の減少の要因はアニール温度が500°C以上でZnO系透明導電膜の電気抵抗率の低下に大きく影響を与えており、さらなるアニールによる電気抵抗率の低下を目指す上で解決すべき問題の1つである。そこで、第3章で示した通り、高温でのアニールによるキャリア密度はアニール時間が長くなるにつれて徐々に減少していた。よって、本研究では、高温でのアニールを極短時間に行なうことでアニールの移動度の向上の効果を得つつ、高キャリア密度を維持した膜の作製のために2つのアニール手法をZnO系透明導電膜に採用し、その効果、及び、RTA法とFLA法^[15-18]の違いにおける特性の変化を検討することとした。

4.2 実験方法

本節では、試料の作製方法、及び、アニール条件を示す。

4.2.1 試料の作製方法

本章における試料の作製方法について表5-1に示す。本研究において、RTA法による特性の変化を調べるためにGZO膜を用いた。また、FLA法による特性の

表 4-1 試料の作製条件

試料	GZO	AZO	ZnO
基板	SiO ₂ 基板	SiO ₂ 基板	SiO ₂ 基板
ターゲット	GZO (Ga: 5.0 at %)	AZO (Al: 3.2 at %)	ZnO
成膜温度	室温	室温	室温
スパッタ圧力	1.0 Pa	1.0 Pa	1.0 Pa
スパッタ出力	200 W	200 W	200 W
T/S 間距離	50 mm	50 mm	50 mm
膜厚	200 nm	200 nm	200 nm

変化を調べるために GZO 膜、AZO 膜、ZnO 膜を用いた。FLA 法を酸化亜鉛に用いた報告は少なく、添加物による違いについても検討する必要があると考えた為、3 種類の膜を作製した。

4.2.2 試料のアニール条件

本節では、試料に施す 2 つのアニール手法の条件について示す。表 4-2 に FLA 法に用いたアニール条件を示した。FLA 法では、電圧を 700V と 900V に設定し、それぞれパルス幅を変化させ、パルス幅をアニール時間とした。アニール雰囲気は大気圧下とし、急激な温度の上昇によって試料にクラックが入る事を抑制する目的であるホットプレートは本実験では使用しなかった。次に、表 4-3 に RTA 法を用いたアニールの条件を示す。

FLA 法では、透明電気炉 (ゴールドファーネス) を用いてアニールを施した。昇温レートは 55.6°C/min. とし、本実験で用いる電気炉で最も早いレートに設定している。試料の冷却方法は炉内にて 100°C 程度まで自然冷却とした。アニール雰囲気は減圧大気とし、0.3 Pa 以下とし、還元雰囲気下でアニールを施した。アニールの保持時間は 0~30 分間とした。アニール時間が 0 分間とは、as-depo. ではなく、炉内が目的温度に達し次第出力をオフとした。

表 4-2 FLA 法を用いたアニールの条件

モード	短パルスモード(short モード)	
電圧及びパルス幅	700 V	100~700 μsec.
	900 V	100~200 μsec.
雰囲気	大気圧	
ホットプレート	使用しない	

表 4-3 RTA 法を用いたアニールの条件

アニール温度	500°C
昇温レート	55.6°C/ min
降温方法	自然冷却
アニール雰囲気	0.3 Pa 以下
保持時間	0, 5, 15, 30 分

4.3 実験結果

4.3.1 GZO 膜の電気特性の RTA 法によるアニール時間依存性

図 4-1 に Hall 効果測定により得られた GZO 膜、及び、SiO₂/GZO 積層膜の電気抵抗率のアニール時間依存性を示す。

GZO 単層膜の電気抵抗率は真空アニールを施すことで低抵抗化し、0 分間の保持時間で $4.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ を示した。また、その後、保持時間が長くなるにつれて電気抵抗率は徐々に上昇し、30 分間の保持時間で $1.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ となった。SiO₂/GZO 積層膜の電気抵抗率は、保持時間に対して緩やかに低下し、アニール時間が 15 分間以降では一定の値を示した。

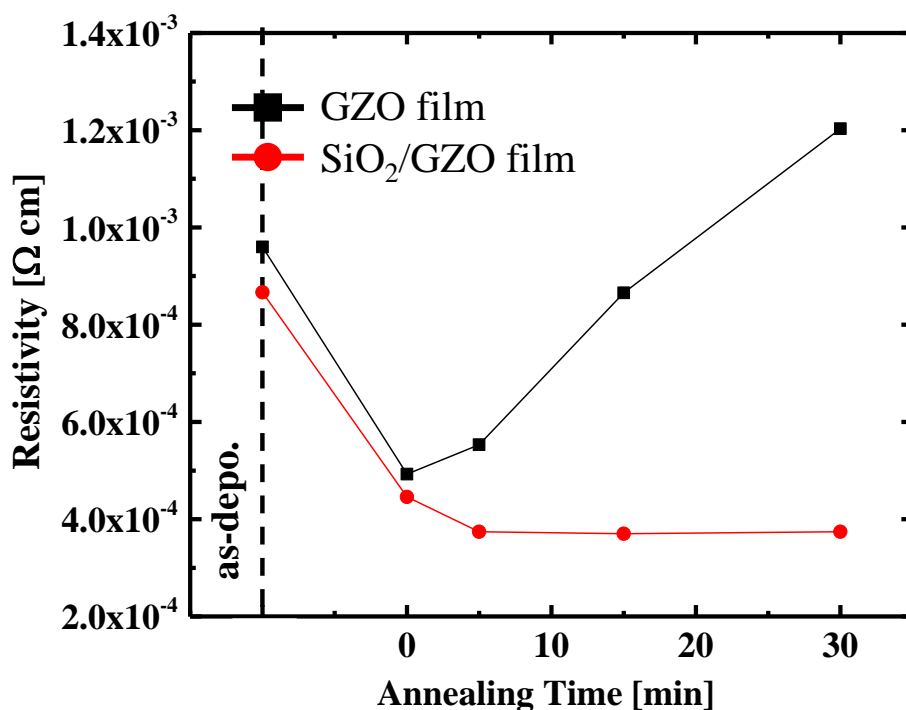


図 4-1 GZO 膜、及び、SiO₂/GZO 膜の電気抵抗率のアニール時間依存性

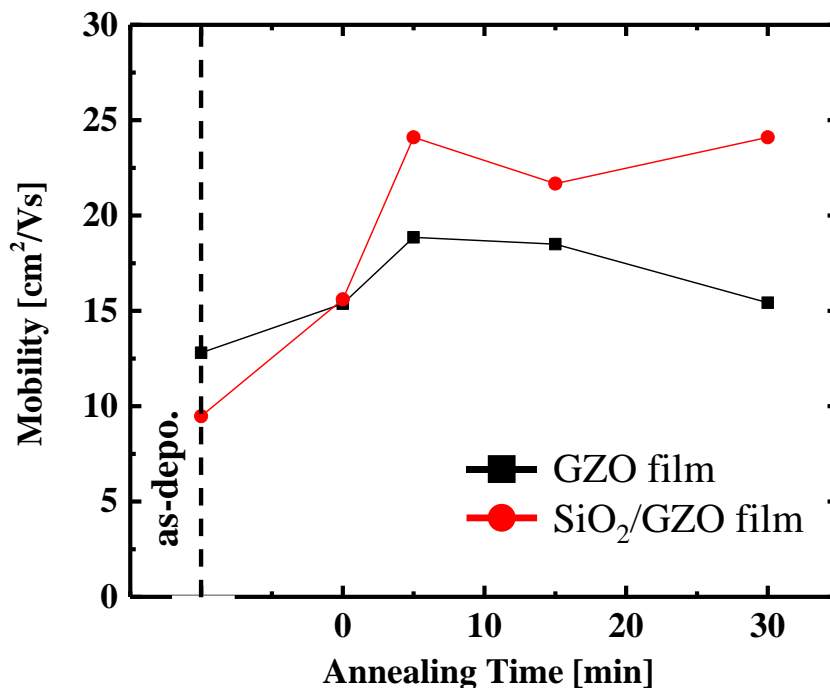


図 4-2 GZO 膜、及び、SiO₂/GZO 膜の移動度のアニール時間依存性

次に図 4-2 に Hall 効果測定により得られた GZO 膜、及び、SiO₂/GZO 積層膜の移動度のアニール時間依存性を示す。

GZO 膜の移動度は短い時間でのアニールにおいても、移動度は向上した。アニール時間が 5 分までは向上する傾向であったが、その後のアニール時間で緩やかに低下している。SiO₂/GZO 膜の移動度は 5 分間のアニールの時に最大となり、その後のアニール時間においても高い値を維持していた。GZO 膜と SiO₂/GZO 膜の移動度を比較するとアニール時間が 5 分以上で、SiO₂/GZO 膜の移動度は GZO 膜よりも高い値となっている。

次の図 4-3 に Hall 効果測定により得られた GZO 膜、及び、SiO₂/GZO 積層膜のキャリア密度のアニール時間依存性を示す。GZO 膜のキャリア密度はアニールを施すことで増加し、0 分間の保持時間で約 $8.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を示した。さらに保持時間を長くすると、徐々にキャリア密度は減少した。SiO₂/GZO 膜のキャリア密度は、GZO 膜と同様に 0 分間のアニールで最も高い値となり、約 $8.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を示していた。その後、アニール時間が長くなるにつれて、徐々にキャリア密度は減少する傾向であったが、GZO 膜と比べると高い値を維持していることがわかった。

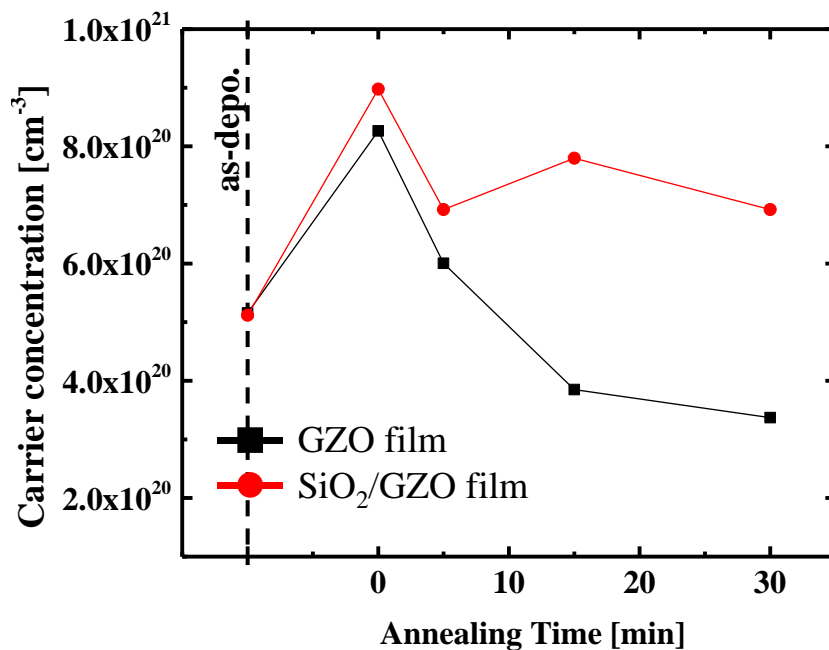


図 4-3 GZO 膜、及び、SiO₂/GZO 膜のキャリア密度のアニール時間依存性

4.3.2 GZO 膜の結晶特性の RTA 法によるアニール時間依存性

図 4-4 に XRD 測定によって得られた ZnO の(002)面のピークから算出した GZO 膜、及び、SiO₂/GZO 膜の *c* 軸長のアニール時間依存性を示す。GZO 膜の *c* 軸長はアニールを施すことで収縮し、保持時間が長くなるにつれて収縮した。SiO₂/GZO 膜の *c* 軸長もアニール時間に対する変化は GZO 膜と同様に、アニール時間が長くなるにつれて徐々に収縮することが分かった。

4.3.3 GZO 膜、AZO 膜、ZnO 膜の電気特性の FLA 法によるアニール時間依存性

図 4-5 に Hall 効果測定によって得られた出力 700 V, 900 V で FLA 法を用いてアニールを施した GZO 膜、AZO 膜、ZnO 膜の電気抵抗率のパルス幅依存性を示す。本章において、グラフ中に含まれる×印は、膜にクラックが確認され、測定不能になった点を示す。

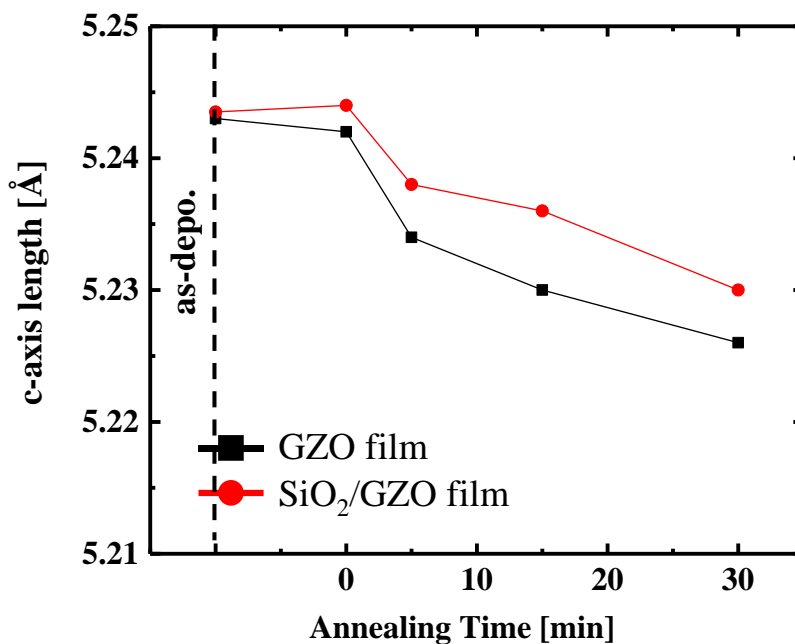


図 4-4 GZO 膜、及び、SiO₂/GZO 膜の *c* 軸長のアニール時間依存性

電圧 700 V で FLA を施した GZO 膜と AZO 膜の電気抵抗率は、パルス幅が長くなるにつれて緩やかに低下した。一方で、ZnO 膜は、100 μ sec. から 300 μ sec. にかけて大きく低下した。電圧 900 V の場合、電気抵抗率はパルス幅が広くなるにつれ低下した。最も低抵抗率になったのは 150 μ sec. で FLA を施した AZO 膜であった。

次に、図 4-6 に GZO 膜、AZO 膜、及び、ZnO 膜の移動度のパルス幅依存性を示す。

電圧 700 V で施した時、GZO 膜の移動度はパルス幅が 250 μ sec. より長くなると向上した。AZO 膜では、パルス幅が 100 μ sec. のアニールで向上し、パルス幅が最も長くなる時に最大の移動度となった。ZnO 膜の移動度は、パルス幅が 100 μ sec. を超えると急激に向上し、パルス幅が、350 μ sec. を超えると GZO 膜、AZO 膜よりも高い移動度となっていた。

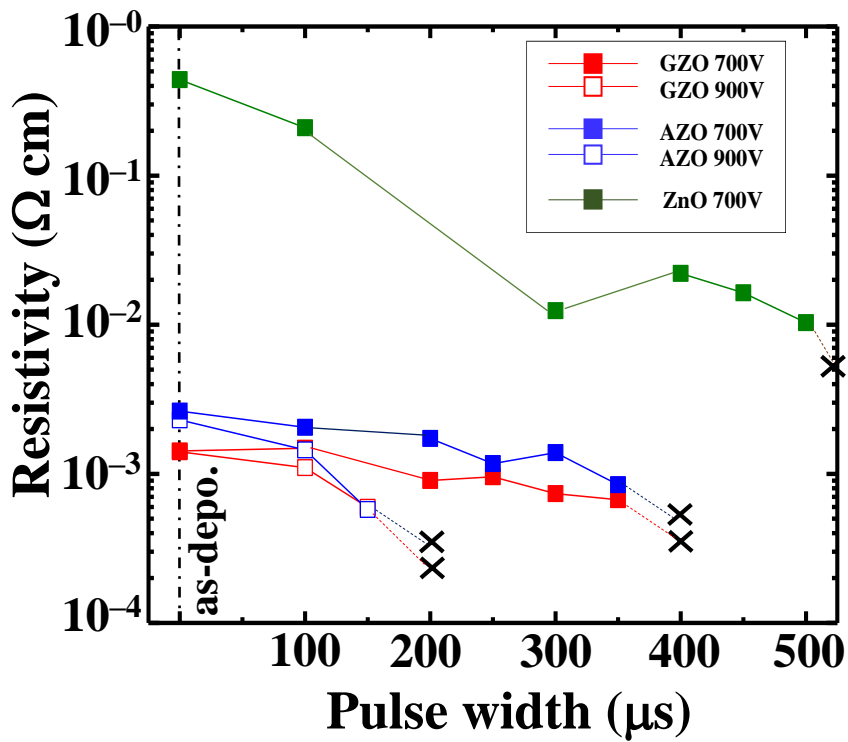


図 4-5 GZO 膜、AZO 膜、及び、ZnO 膜の電気抵抗率のパルス幅依存性

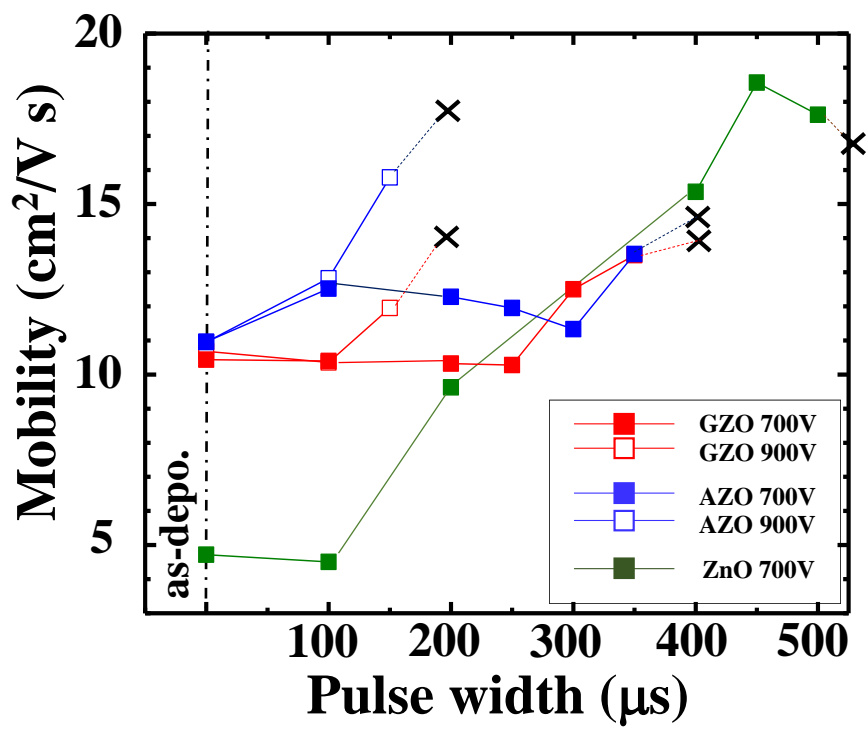


図 4-6 GZO 膜、AZO 膜、及び、ZnO 膜の移動度のパルス幅依存性

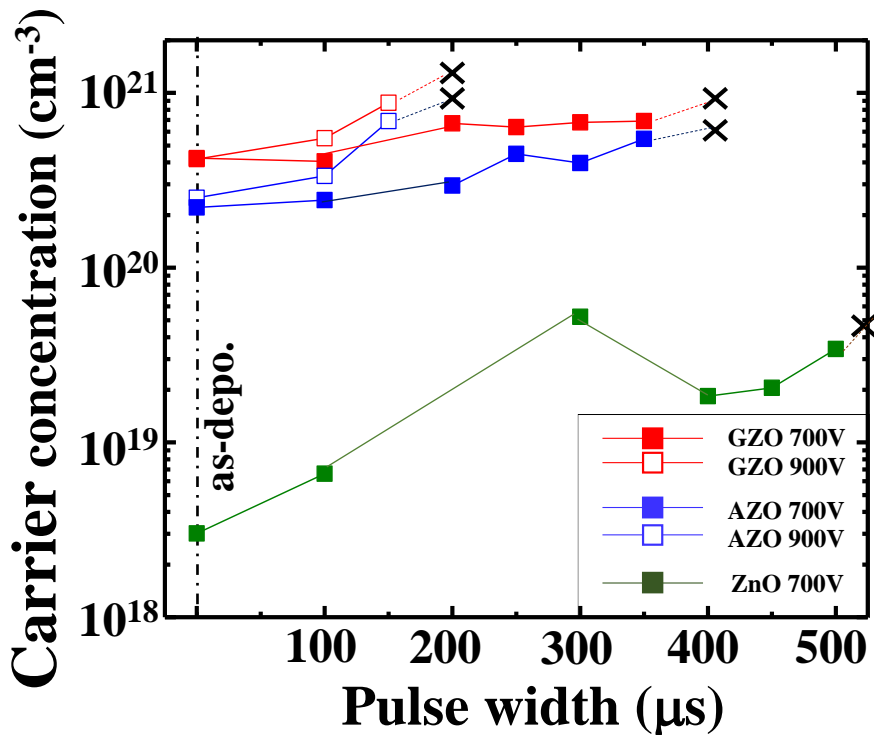


図 4-7 GZO 膜、AZO 膜、及び、ZnO 膜のキャリア密度のパルス幅依存性

次に、図 4-7 に GZO 膜、AZO 膜、及び、ZnO 膜のキャリア密度のパルス幅依存性を示す。電圧 700 V での GZO 膜のキャリア密度は、100 μsec . から 200 μsec . にかけて大きく増加し、その後のパルス幅では大きく増加はしていなかった。AZO 膜のキャリア密度も、GZO 膜のキャリア密度と同様に、パルス幅が長くなるにつれて高キャリア密度であり、添加物の違いによるキャリア密度の増減は確認されなかった。ZnO 膜のキャリア密度は、300 μsec . の時に大幅に増加したが、パルス幅が 350 μsec . で一度減少し、400 μsec . より広がると緩やかに増加した。電圧 900 V の場合、どちらの膜もキャリア密度はパルス幅が広くなるにつれ増加していた。

4.3.4 GZO 膜、AZO 膜、ZnO 膜の結晶特性の FLA 法によるアニール時間依存性

図 4-8 に XRD 測定によって得られた ZnO の(002)面のピークから算出した GZO 膜、AZO 膜、及び、ZnO 膜の c 軸長のアニール時間依存性を示す。電圧 700 V での GZO 膜の c 軸長の変化は、パルス幅が 250 μsec . で伸長していた。さらに長いパルス幅では、 c 軸長は収縮に転じた。電圧 900 V での GZO 膜は 150 μsec . で収縮し、200 μsec . で大きく収縮した。AZO 膜においては 200 μsec . で急激に収

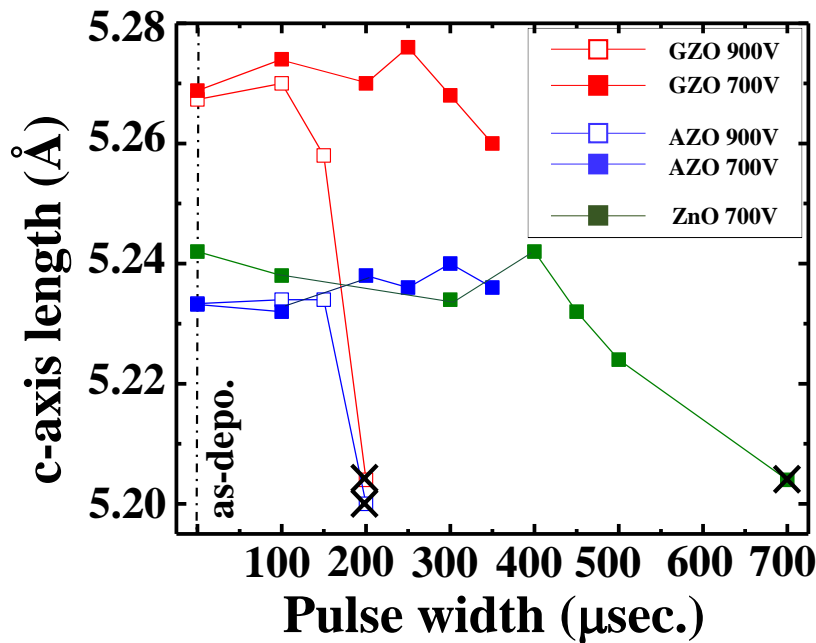


図 4-8 GZO 膜、AZO 膜、及び、ZnO 膜の c 軸長のパルス幅依存性

縮した。図 4-8 より、電圧 700 V での GZO 膜は 200 μsec .から 300 μsec .で急激に拡大し、その後縮小した。AZO 膜は c 軸長と同様に大きな変化は見られず、ZnO 膜は 300 μsec .から 450 μsec .にかけて急激に拡大し、その後パルス幅が広がるにつれ収縮した。電圧 900 V での GZO 膜、AZO 膜は共に 100 msec.までほぼ一定の値を示したが、100 μsec .から 200 μsec .にかけて大きく拡大した。

4.4 FLA 法を用いてアニールを施した GZO 膜、AZO 膜の表面観察

本節では、GZO 膜と AZO 膜に FLA 法を用いてアニールを施すと、クラックが生じ、膜の導電性が失われた結果について検討する。

次の図 4-9 から 4-12 に、GZO 膜を 900 V でアニールを施した後のそれぞれのパルス幅での SEM で表面観察した結果を示す。図 4-9 に出力 900 V で 150 μsec .で FLA した後の表面図を示す。150 μsec .のパルス幅では、膜が損壊した部分付近のみにクラックが確認でき、その周辺の白く蒸発しかけている部分が今後クラックに発展していくと考えられる。図 4-10 から、図 4-12 に出力 900 V で 200 μsec .でアニールを施した後の表面の SEM の観察結果を示す。200 μsec .では、GZO 膜がアニールによって蒸発している白い部分を中心にクラックが広範囲に観察できた。

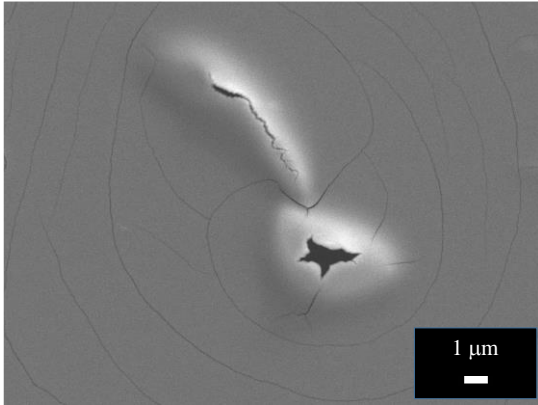


図 4-9 GZO 膜における
150 μsec .での FLA 後の表面

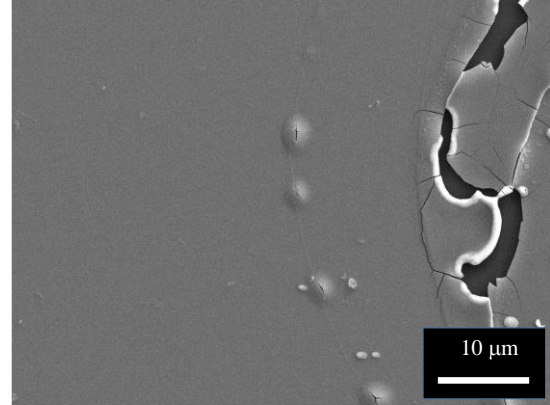


図 4-10 GZO 膜における
200 μsec .での FLA 後の表面図

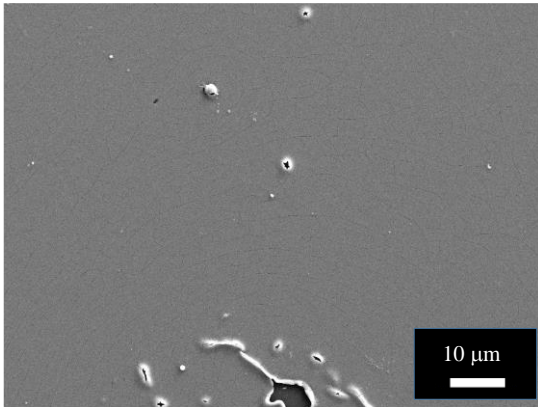


図 4-11 GZO 膜における
200 μsec .での FLA 後の表面図

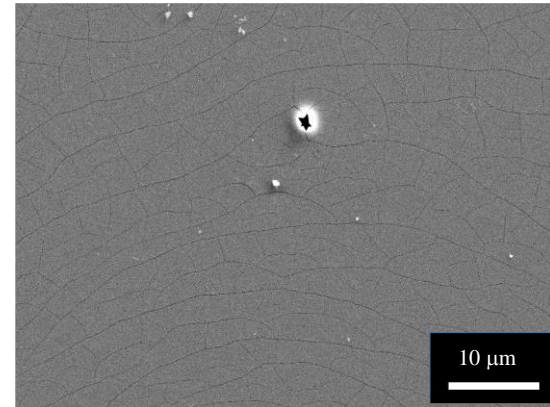


図 4-12 GZO 膜における
200 μsec .での FLA 後の表面図

次に図 4-13 から図 4-15 に出力 900 V でアニール後の AZO 膜の表面観察の結果、図 4-16 に出力 700 V でアニール後の表面観察の結果を示す。図 4-13 は 350 μsec .で FLA した膜の表面である。白い部分は蒸発しかけていると考えられる部分で、ひびが少し入っており、これから蒸発やクラックに発展すると考えられる。図 4-14 は 150 μsec .でアニールを施した表面観察の結果である。この膜の電気特性は Hall 効果測定によって測定が可能であったが、膜表面に部分的なクラックが生じていることが表面観察により分かった。また、白く写っている部分は図 4-13 と同様に、膜の蒸発やクラックに今後繋がる部分だと考えている。図 4-15 は、200 μsec .で FLA した膜の表面であり、蒸発とクラックの両方が観察できる。膜に穴が開いている部分は、膜の蒸発により生じたと考えられる。また、図 4-16 より、GZO 膜と同様に蒸発した部分を中心にクラックが入っている部分も見られた。

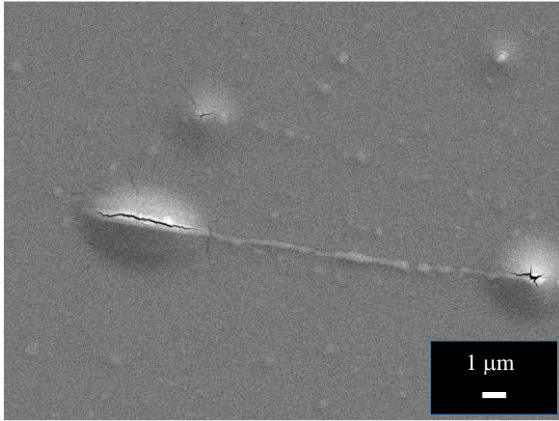


図 4-13 AZO 膜における
350 $\mu\text{sec.}$ での FLA 後の表面図

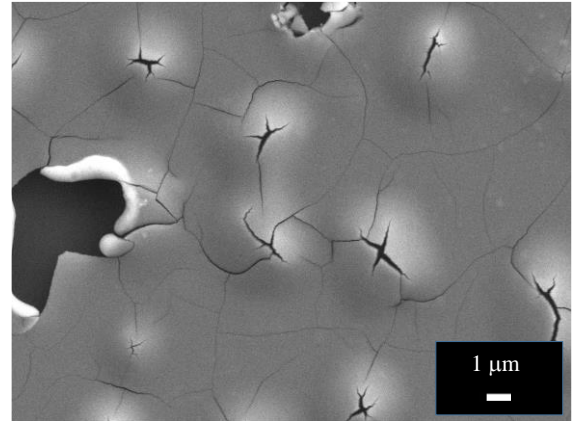


図 4-14 AZO 膜における
150 $\mu\text{sec.}$ での FLA 後の表面図

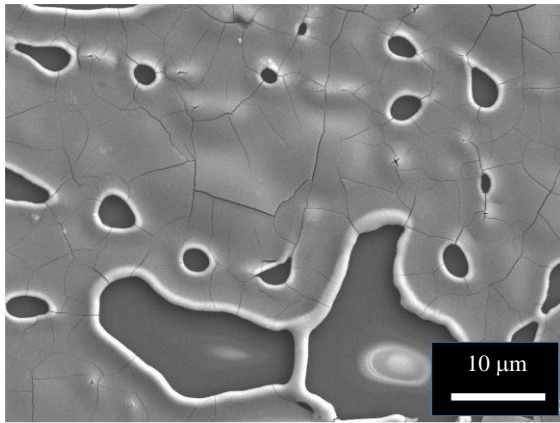


図 4-15 AZO 膜における
200 $\mu\text{sec.}$ での FLA 後の表面図

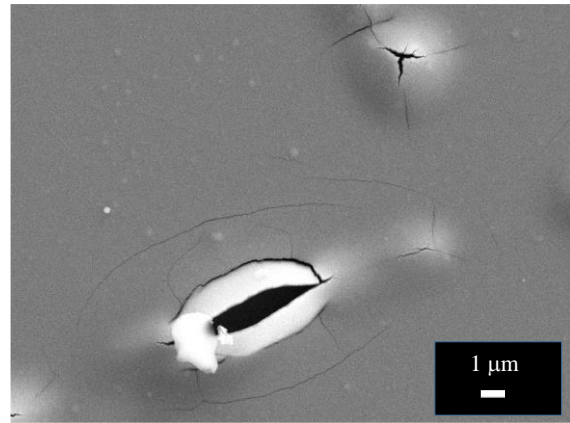


図 4-16 AZO 膜における
200 $\mu\text{sec.}$ での FLA 後の表面図

4.5 FLA 法によるアニールによって生じるクラックの発生要因

本節では、GZO 膜、AZO 膜に FLA 法によってアニールを施した際に生じたクラックの発生要因について考察する。前節で述べた通り、同出力においてパルス幅に依存してクラックの様子が変化していた。SEM のよる膜の表面観察の結果を元に膜にクラックが生じるメカニズムについての考察を図 4-17 に示す。まず、初めに膜の局所的に加熱が生じる。その後、局所的に加熱された部分は異常な熱により、膨張、または膜が盛り上がる。その後、基板から浮いた部分は生じた熱を基板に伝えることが出来なくなるため、他の箇所 비해異常に加熱される。その加熱により、膜が融解または蒸発すると考えている。

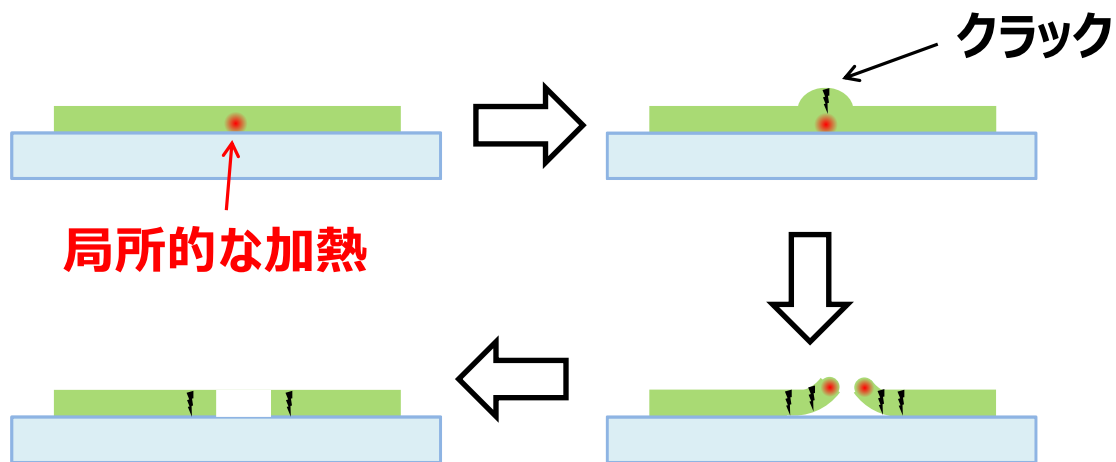


図 4-17 FLA 法による膜のクラックが生じる要因

4.6 FLA 法と GZO 膜、AZO 膜のキャリア活性の関係

図 4-18 に GZO 膜と AZO 膜のキャリア活性度のパルス幅依存性を示す。キャリア活性度は、不純物の添加により得られるキャリア密度の最大を 100%とし、真性欠陥によるキャリアを考慮しない条件で算出した。全ての膜について、パルス幅が長くなるにつれて、キャリアの活性度が高くなっている。また、GZO 膜と AZO 膜のキャリアの活性度を比較すると、AZO 膜が高い結果となった。AZO 膜のキャリアの活性度は最大 53%程度となり、成膜後のキャリアの活性度が 20%程度であったことを考慮すると、非常に高い値となっていた。一方で、出力の違いについては、700 V と 900 V を比べると 900 V でアニールを施した膜の方がキャリアの活性度が高くなっていた。

4.7 熱処理方法によるキャリア密度の変化

図 4-19 に電気炉と FLA を用いてアニールを施した時の GZO 膜のキャリア密度に変化を示す。図の左に示したのは電気炉を用いて GZO 膜にアニールを施した時のキャリア密度のアニール温度依存性であり、右に示したのは FLA を用いて、出力 900 V と 700 V で GZO 膜にアニールを施したときのキャリア密度のパルス幅依存性である。GZO 膜にアニールを施したとき、350°C 程度でキャリア密度は最大となり、450°C 以上のアニール温度では、as-depo.膜よりもキャリア密度は少なくなる特徴がある。対し、FLA 法を用いたアニールでは、キャリア密度はどのパルス幅においても as-depo.膜よりもキャリア密度が高くなる。さらに、アニール後のキャリア密度の最大値は FLA 法を用いたアニールが電気炉に比べて高いキャリア密度となることが分かった。このキャリア密度の変化の違い

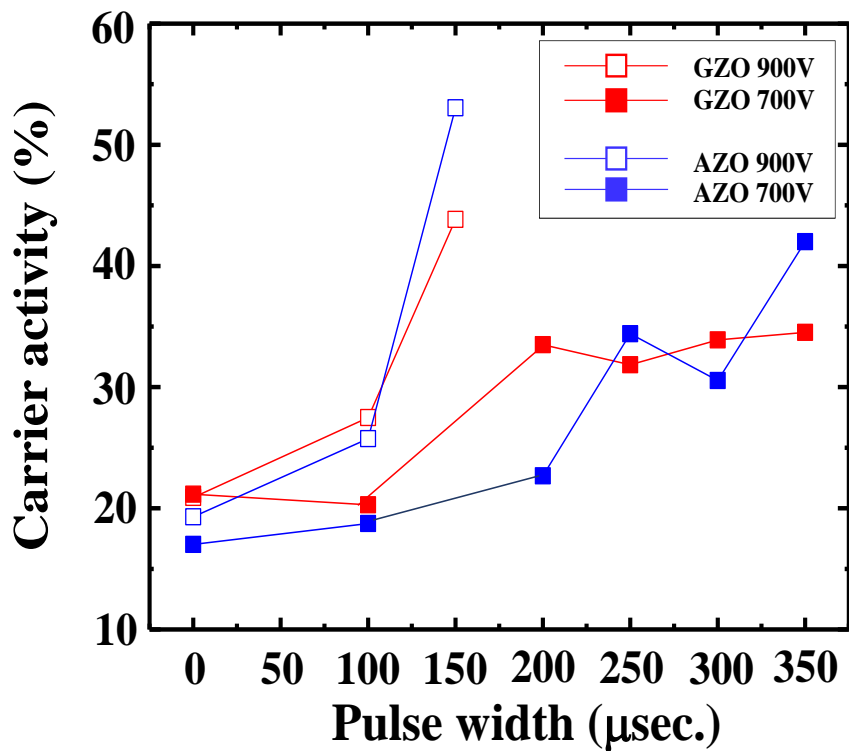


図 4-18 GZO 膜、AZO 膜のキャリア活性度のパルス幅依存性

いが生じた理由として、膜中の元素の拡散の寄与であると考えられる。電気炉を用いたアニールでは、膜の構成元素である亜鉛と酸素が拡散し、膜外に脱離することが知られており、亜鉛が膜外に脱離することで、アクセプター性欠陥が生成し、キャリア密度は減少する。しかし、FLA 法は極短時間であるため、膜中の元素の脱離を抑制でき、アクセプター性欠陥の生成によるキャリア密度の減少が起きにくいと考えられる。

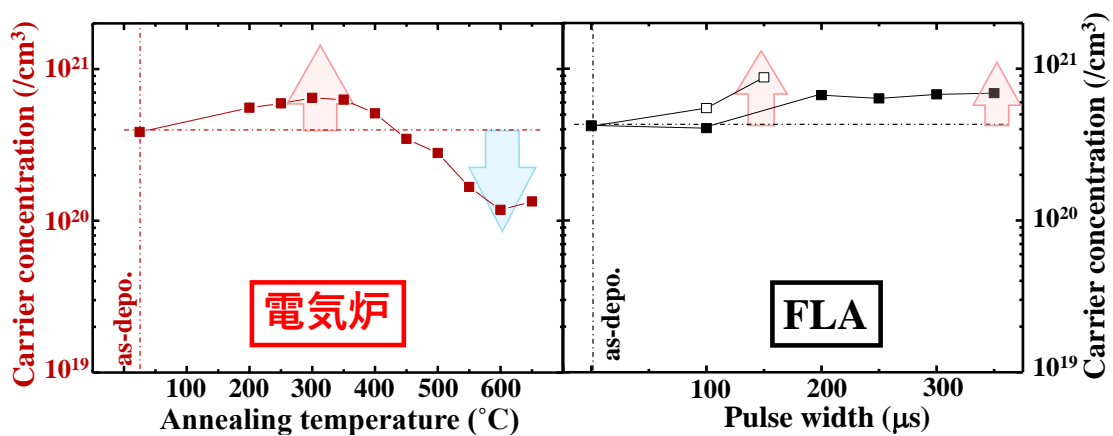


図 4-19 GZO 膜のキャリア密度のアニール手法の違いにおける異なる変化

4.8 RTA 法と FLA 法の違いにおけるアニール後の GZO 膜の電気特性への影響

RTA 法、FLA 法、どちらも酸化亜鉛膜からの元素の脱離を従来の手法に比べ、抑制が可能なアニール手法である。先に述べた GZO 膜の真空アニールを 500°C で 0 分間保持した結果と FLA の結果を示す。FLA でのアニールは電気抵抗率、移動度はゴールドファーネスを用いるアニールに比べ抵抗率は高く、移動度も低い結果となった。しかし、キャリア密度は出力 900 V で FLA を施した膜が電気炉でのアニールに比べ高い値となった。これらの原因として、FLA 手法では、クラックの生じた膜を除き、電気炉を用いてアニールを施した膜に比べて、 c 軸長の変化が少なかった。FLA 法では、極短時間なため、過度に膜中の元素の拡散が抑制され、移動度が向上するような適切な原子の配列を形成されなかったことが、移動度に差が生じた原因だと考えられる。

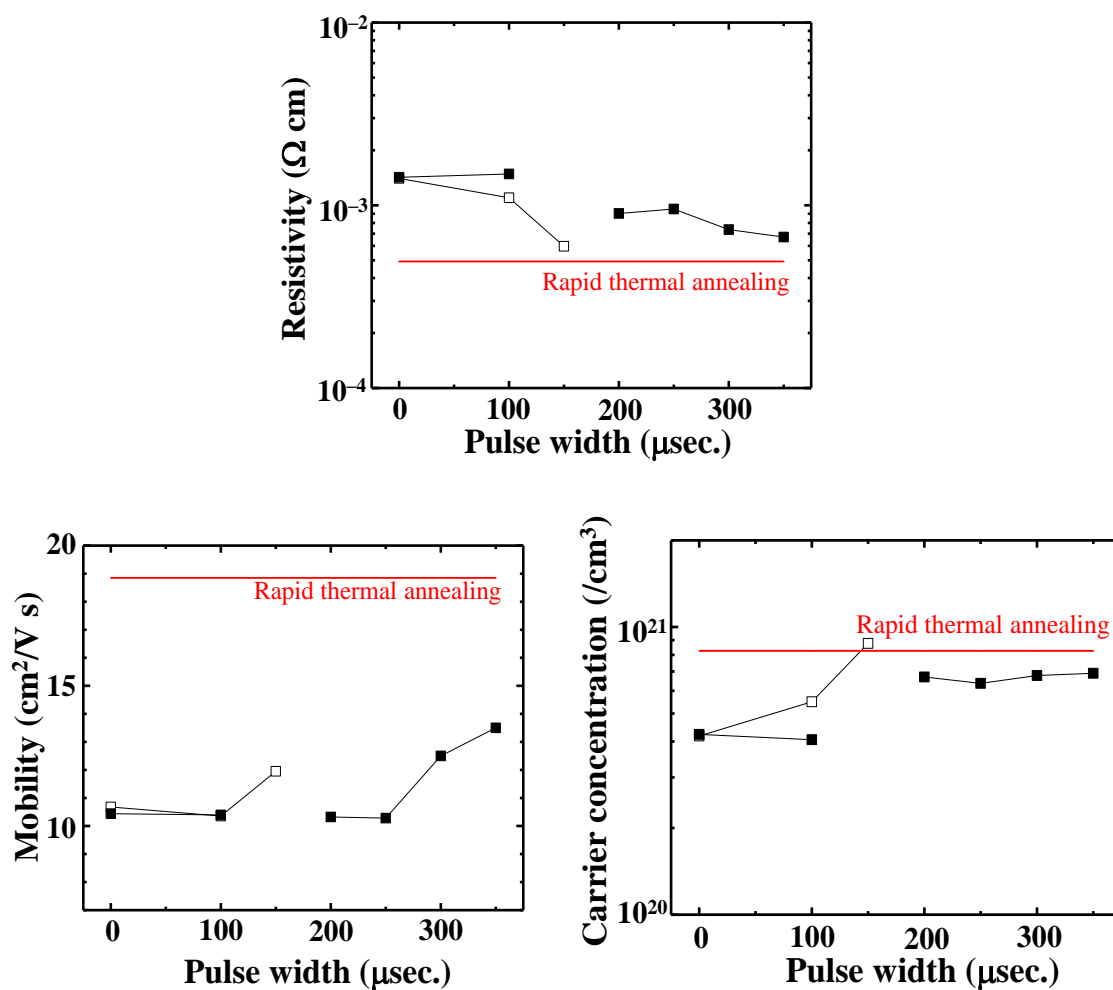


図 4-20 アニール手法の違いによる GZO 膜の電気特性の変化

4.9 結言

本実験では、従来のアニール手法における高い温度でのアニール時の亜鉛の脱離を抑制することで、高伝導性を有する GZO 膜の作製を目的として、2つのアニール手法を用いた。1つは、従来よりも昇温速度が約 5 倍程度となっている RTA 法、もう 1つのアニール手法は FLA 法を用いた。RTA 法を用いて GZO 膜に 500°C のアニールを施したところ、従来ではキャリア密度が減少し、電気抵抗率が上昇していたのに対し、0 分間のアニール時にキャリア密度は増加し、電気抵抗率は低下した。これは、アニールを極短時間施したことによって、膜中から亜鉛元素の脱離を抑制された結果だと考えている。また、FLA 法を用いて GZO 膜にアニールを施した結果、キャリア密度は増加、移動度も向上した。電気炉を用いた RTA 法では、アニール時間が長くなるにつれて、キャリア密度は減少する傾向であったが、本研究において、FLA 法を施した GZO 膜のキャリア密度は増加するのみであった。また、FLA 法は大気雰囲気中で極短時間にアニールを施すことが可能であるが、電気炉を用いたアニールよりも抵抗率は高いため、今後さらに FLA 法を検討することで、低い電気抵抗率を持つ GZO 膜の作製が可能になると考えている。

参考文献

- [1] H. Hirasawa, M. Yoshida, S. Nakamura, Y. Suzuki, S. Okada, K. Kondo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67 (2001) 231
- [2] K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, M. Matsubara, H. Tampo, S. Niki, Thin Solid Films 445 (2003) 274
- [3] T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani, Phys. Stat. Sol. 204 (9) (2007) 3145
- [4] T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 051915.
- [5] W.S. Choi, E.J. Kim, S.G. Seong, Y.S. Kim, C. Park, S.H. Hahn Vacuum, 83 (2009), pp. 878-882
- [6] M. Arshad, A. Azam, A.S. Ahmed, S. Mollah, A.H. Naqvi, J. Alloy Compd., 509 (2011), pp. 8378-8381
- [7] L.-H. Cheng, L.-Y. Zheng, L. Meng, G.-R. Li, Y. Gu, F.-P. Zhang, R.-Q. Chu, Z.-J. Xu Ceram. Int., 38S (2012), pp. S457-S461
- [8] H. Mondragón-Suárez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, R. Asomoza
- [9] P. Singh, A. Kaushal, D. Kaur, J. Alloy Compd., 471 (2009), pp. 11-15
- [10] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar Mater. Sci. Eng. B, 103 (2003), pp. 9-15
- [11] K.P. Bhuvana, J. Elanchezhian, N. Gopalakrishnan, T. Balasubramanian J. Alloy Compd., 473 (2009), pp. 534-537
- [12] X. He, L. Xiong, J. S.-Cent. Univ. Natl. (Nat. Sci. Ed.), 30 (2011), pp. 70-73
- [13] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, Y.J. Li, Q.L. Huang, F. Wu, C.Y. Kong J. Alloy Compd., 484 (2009), pp. 575-579

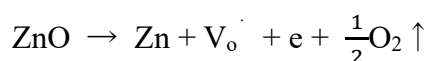
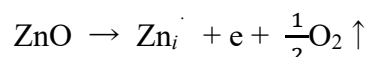
- [14] T. Yamada, et al., Thin Solid Films, 517 (2009) pp.3134-
- [15] R. A. McMahon, et al., Vacuum, 81, 10, 1301-1305 (2007)
- [16] P.J. Timans, Mater Sci Semicon Proc, 1 (1998), p. 169
- [17] T. Gebel, et al. Nucl Instrum Methods Phys Res, B186 (2002), p. 287
- [18] B. Pecz, L. Dobos, D. Panknin, W. Skorupa, C. Lioutas, N. Vouroutzis, Appl Surf Sci, 242 (2005), p. 185

第5章 Zn 富化層の挿入による Ga 添加 ZnO 膜の高 キャリア密度化

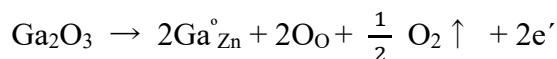
5.1 研究目的・背景

ZnO は、3.37eV のバンドギャップを有するワイドギャップ半導体である。真性 ZnO は、化学両論組成に近い状態であるとき、絶縁体のように振る舞う。しかし、浅いドナー準位に位置する格子間 Zn、及び、O 空孔があるとき、キャリアが生成し、n 型導電性を示す。点欠陥の特定は、PL 測定等の光学測定による光吸収スペクトルの解析から ZnO 中に含まれる欠陥準位特定は、格子間 Zn と O 空孔のどちらに基づくものかの判断は困難であり、どちらの欠陥が ZnO の特性を支配的に決定づけるかは不明である^[1-6]。

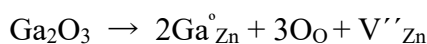
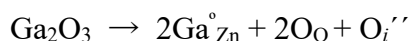
ZnO 中の格子間 Zn と O 空孔におけるキャリア生成は、Kröger-Vink の表記法に従うと、次式のようにもたされる。



Zn_i^{\cdot} は 1 個の電子を放出した格子間 Zn イオン、 V_o^{\cdot} は 1 個の電子を放出した O 空孔、 e は伝導電子である。上式のようにキャリアが生成され、わずかに導電性を示すが、この導電性では透明電極としての実用は困難である。そのため、Ga や Al などの Zn よりも 1 つ電荷の多い 3 価の元素を不純物として添加することで実用化可能な導電性を得る。ZnO への Ga や Al などの不純物添加(ドーピング)によるキャリア生成は、Kröger-Vink の表記法に従うと、次式のようにもたされる。



この式は、可動電子を最大に得るためには酸素の脱離が必要であること示している。Ga 添加 ZnO 膜では、格子間 O や Zn 空孔が形成される。これらの欠陥がキャリアをトラップし、膜のキャリア密度を減少させると考えられている。これらの欠陥の電荷の状態を-2 とすると、欠陥についての次式のように表される。



したがって、Ga 等の不純物を添加した ZnO 中の残留酸素量は、膜の電気的特性を決定する上で非常に重要である。スパッタリング法で成膜した不純物添加

ZnO 膜の最近の研究によると、膜を真空中で 400°C 以上の高温でアニールを施すと、キャリア密度が低下する報告がある。一方で、膜表面をガラス層でキャップすることで、キャリア密度の減少を抑制することが可能である。このキャリア密度の挙動は、以前から報告された Zn の脱離^[7-13]に対応しており、格子間 O、Zn 空孔、及び、添加した不純物イオンと Zn 空孔の関係 ($G_{Zn}-V_{Zn}$) のようなキャリア補償欠陥の生成によりキャリア密度が減少する^[14-18]。したがって、Zn の脱離により、 χ モルの O_i'' と $(1-\chi)V_{Zn}''$ より、次式が表される。



不純物添加 ZnO 膜中の Zn 空孔と格子間 O を少なくさせるには、膜中の Zn と O の比を制御することが不可欠である。焼結体ターゲットを用いるスパッタリング法は成膜時に高度な反応プロセスを含むため、Zn と O の比の制御は困難であるため、不純物添加 ZnO 膜中の Zn 添加の効果を明らかにするためには、成膜後のポストアニール適切である^[19-25]。意図的な Zn の不純物添加 ZnO への添加を記述した論文はいくつかあるが、体系的な調査は行われていない。本研究では、2つの GZO 膜の間に Zn 層を挿入して室温で形成したサンドイッチ構造の膜を高温でアニールを施し、Zn 原子を膜内に拡散させて、ZnO 格子の欠陥を制御することを目的としている。また、アニール中の Zn の雰囲気中への脱離を抑制するためにサンドイッチ構造の上層に SiO₂ を堆積させ、キャッピングを行なう。さらに、マグネトロンスパッタリングプロセスで基板位置を変えて成膜した膜についても調査し、アニール温度をパラメータとし、電気特性、結晶特性、光学特性を測定し、Zn 層を挿入した効果について調査する。

5.2 実験方法

本章における、薄膜作製の手法、及び、アニール方法について述べる。GZO 膜はアネルバ製 LL 式マグネトロンスパッタリング装置を用いて作製した。薄膜の作製条件を表 5-1 に示す。石英基板上に大気に触れることなく、GZO 層、Zn 層、GZO 層の順序で連続的に成膜し、サンドイッチ構造の膜を作製した。サンドイッチ構造の膜を図 5-1 に示す。スパッタリング法で作製した GZO 膜は、基板位置により欠陥構造が異なるため、欠陥状態の違いによる Zn 層の挿入の効果を調べるために基板の中心位置とエロージョン位置に基板を配置した。本実験では、4 枚の構造、及び、欠陥状態の異なる膜を作製した。中心位置(c)、エロージョン位置(e)、また、SiO₂ キャップを有無の違いある。それぞれ、G/Z/G(c)、G/Z/G(e)、さらに、S/G/Z/G(c)、S/G/Z/G(e)の 4 種類である。また、同時に Zn 層の挿入の効果について調べるために、GZO 膜と SiO₂/GZO 膜も同様の条件で作製した。こ

これらの膜に対し、Zn層を膜中で拡散させる目的で電気炉を用いてアニールを施した。アニール条件は表 5-2 に示す。アニール条件は、減圧大気下 (0.1 Pa 以下) で 200~650°C の温度で 30 分間のアニールを行なった。

表 5-1 薄膜作製の条件

ターゲット	GZO (Ga:5 at%)	Zn	SiO ₂
スパッタガス	Ar ガス	Ar ガス	Ar ガス
成膜温度	室温	室温	室温
スパッタ圧力	1.0 Pa	3.0 Pa	10 Pa
スパッタ出力	200 W	50 W	100 W
T/S 間距離	50 mm	50 mm	50 mm
膜厚	200 nm	6 nm	100 nm

表 5-2 アニールの条件

アニール温度	200~650°C
昇温レート	10 °C /min
降温	炉冷
アニール雰囲気	大気圧 (一気圧、0.1Pa 以下)
アニール時間	30 分

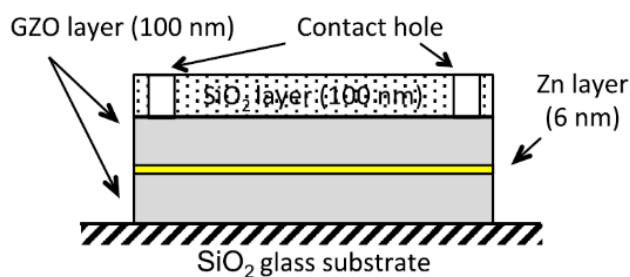


図 5-1 サンドイッチ構造(S/G/Z/G)

5.3 実験結果

5.3.1 電気特性のアニール温度依存性

図 5-2 に作製した GZO 膜、G/Z/G(c)膜、S/G/Z/G(c)膜の(a)電気抵抗率、及び、(b)キャリア密度のアニール温度依存性を示す。GZO 膜はアニール温度が 400°C 程度まで、電気抵抗率は低下し、キャリア密度が増加していることがわかる。その後、アニール温度が高くなるにつれて、キャリア密度が減少することで、電気抵抗率は上昇する。G/Z/G(c)膜の電気抵抗率も GZO 膜と同様な変化をするが、GZO 膜の電気抵抗率より低い値となっていた。一方で、SiO₂ キャップを施した S/G/Z/G(c)膜の電気抵抗率は、アニール温度の増加とともに低下し、電気抵抗率の上昇は見られなかった。キャリア密度に注目すると、G/Z/G(c)膜と GZO 膜のキャリア密度のアニール温度に対する変化は同様であったが、Zn 層挿入の効果でアニール温度が 350°C までにキャリア密度が大幅に増加していることがわかる。また、S/G/Z/G(c)膜のキャリア密度はアニール温度が 500°C 程度まで増加している。GZO 膜と G/Z/G(c)膜のキャリア密度のピークが 350°C 付近に対し、S/G/Z/G(c)膜のキャリア密度のピークは 500°C 程度と高温側へシフトし、500°C 以上のキャリア密度の減少も他の膜に比べて、抑制されていることがわかった。

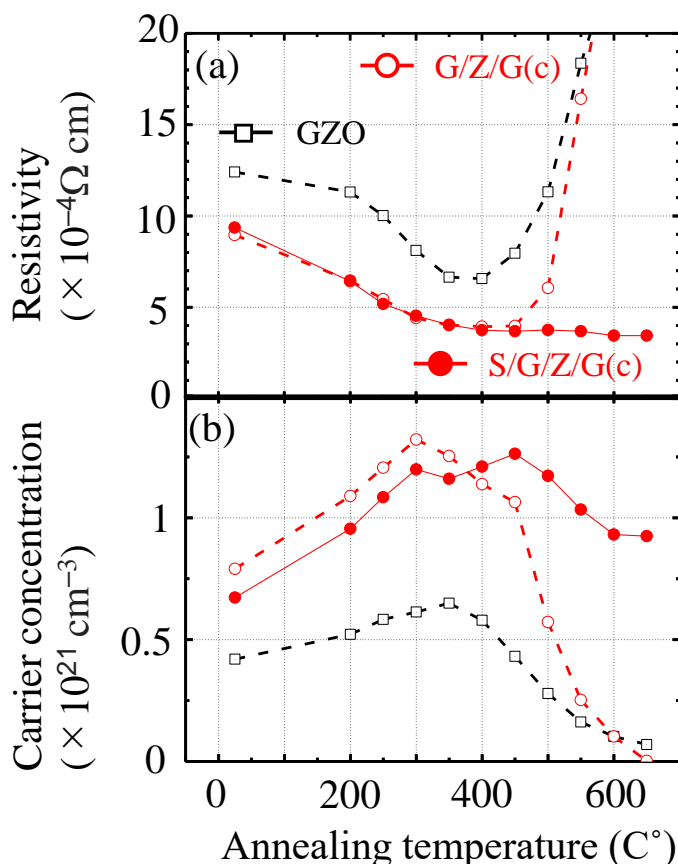


図 5-2 GZO 膜、G/Z/G(c)膜、S/G/Z/G(c)膜の(a)電気抵抗率、及び、(b)キャリア密度のアニール温度依存性

図 5-3 に G/Z/G(c)膜、G/Z/G(e)膜の(a)電気抵抗率、(b)キャリア密度、及び、(c)移動度のアニール温度依存性を示す。成膜直後の G/Z/G(c)膜と G/Z/G(e)膜の電気特性に差が生じており、中心位置とエロージョン位置で特性の分布が生じていることが分かる。アニール温度が高くなるにつれ、どちらの膜の電気抵抗率は低下している。さらに、400°C 程度までアニール温度が高くなると、成膜後の電気特性の差が小さくなり、均一化していることが分かる。

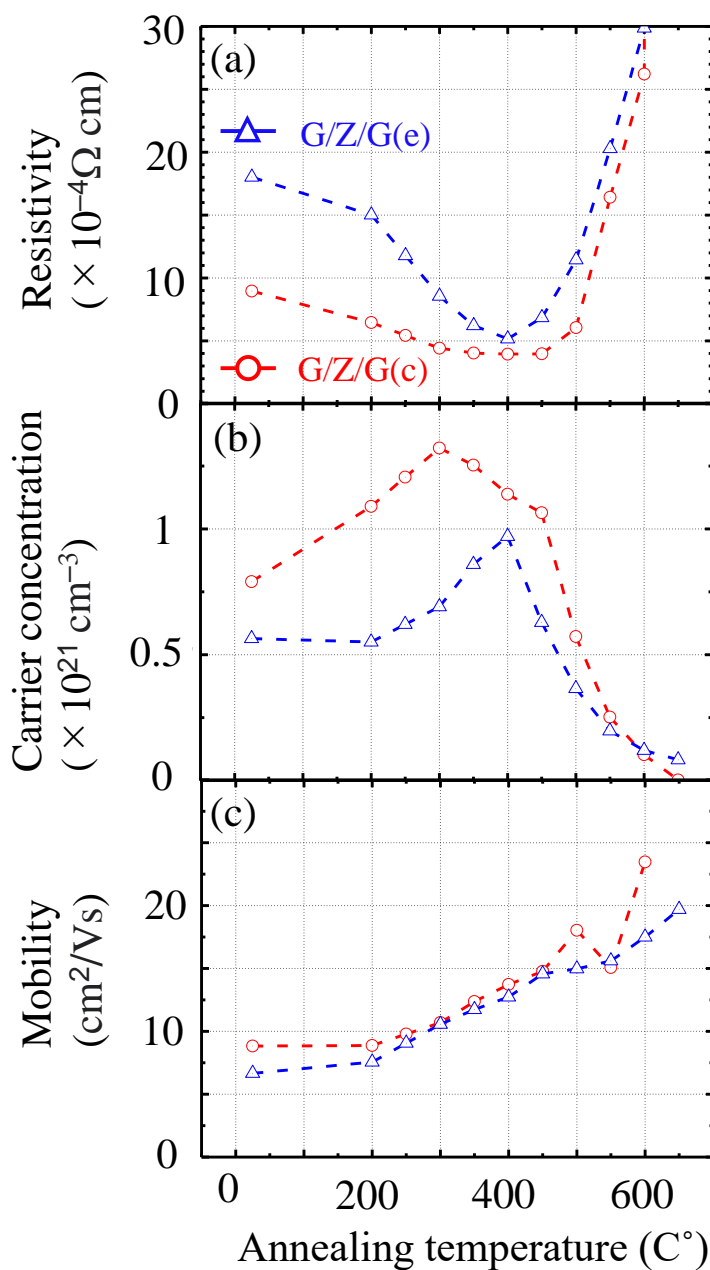


図 5-3 G/Z/G(c)膜、G/Z/G(e)膜の(a)電気抵抗率、(b)キャリア密度、及び、(c)移動度のアニール温度依存性

図 5-4 に S/G/Z/G(c)膜、S/G/Z/G(e)膜の(a)電気抵抗率、(b)キャリア密度、及び、(c)移動度のアニール温度依存性を示した。SiO₂ キャップ層を施した S/G/Z/G(c)膜、S/G/Z/G(e)膜はアニール温度が 400°C 以上になると同じ電気抵抗率を示していた。また、エロージョン位置で作製された S/G/Z/G(e)膜の電気抵抗率はアニール温度が 550°C で $3.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ となった。このことから、Zn 層挿入の効果はセンター位置だけでなく、エロージョン位置で作製した膜の特性を向上させることが可能であり、基板位置の分布の均一化する効果があることが分かった。

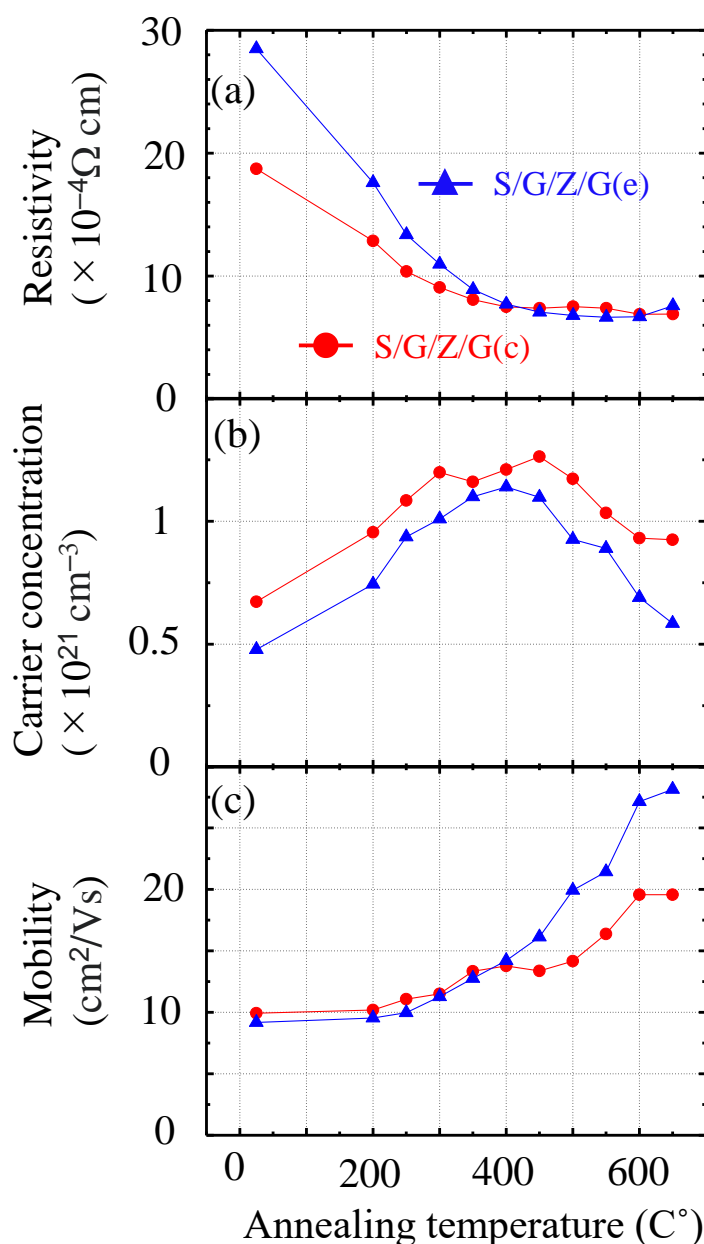


図 5-4 S/G/Z/G(c)膜、S/G/Z/G(e)膜の(a)電気抵抗率、(b)キャリア密度、及び、(c)移動度のアニール温度依存性

5.3.2 結晶特性のアニール温度依存性

図 5-5 に本実験で使用した膜の c 軸長のアニール温度依存性を示す。全ての膜の XRD パターンは強い(002)配向を示していた。図 5-5 に示すように、エロージョン位置で成膜した膜の c 軸長は中心位置で成膜した膜と比べて長くなっている。また、(002)面から算出した回折ピークの半値幅 (FWHM) を図 5-6 に示す。FWHM の結果からわかるように、エロージョン位置で作製した膜は中心位置で作製した膜に比べ、半値幅が広がっており、成膜された膜の結晶の完全性が低く、結晶欠陥が多く含まれていることがわかる。また、アニール温度が上昇するにつれて、全ての膜で c 軸長の収縮が見られ、GZO 膜の結晶欠陥構造がアニールにより変化していることが分かった。また、エロージョン位置で作製した膜は、中心位置で作製した膜よりも低温で c 軸長の収縮が始まっていた。このことは、エロージョン位置で作製した膜は他の膜と異なる結晶欠陥を有することを意味している。

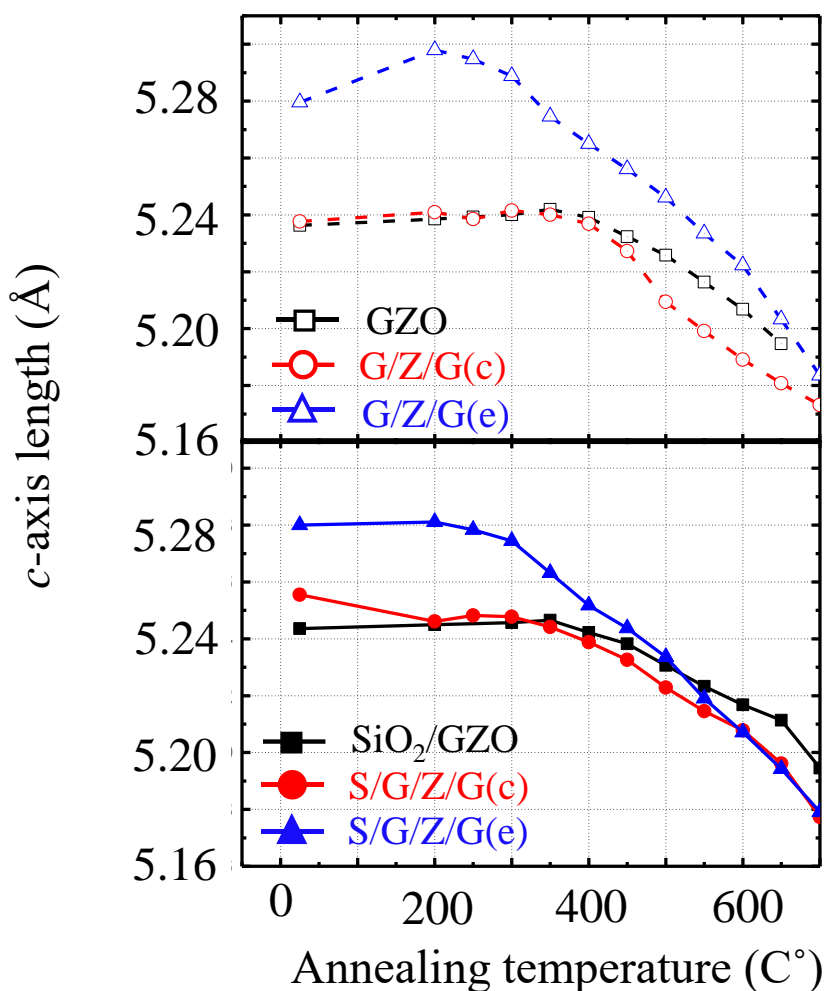


図 5-5 全ての膜の c 軸長のアニール温度依存性

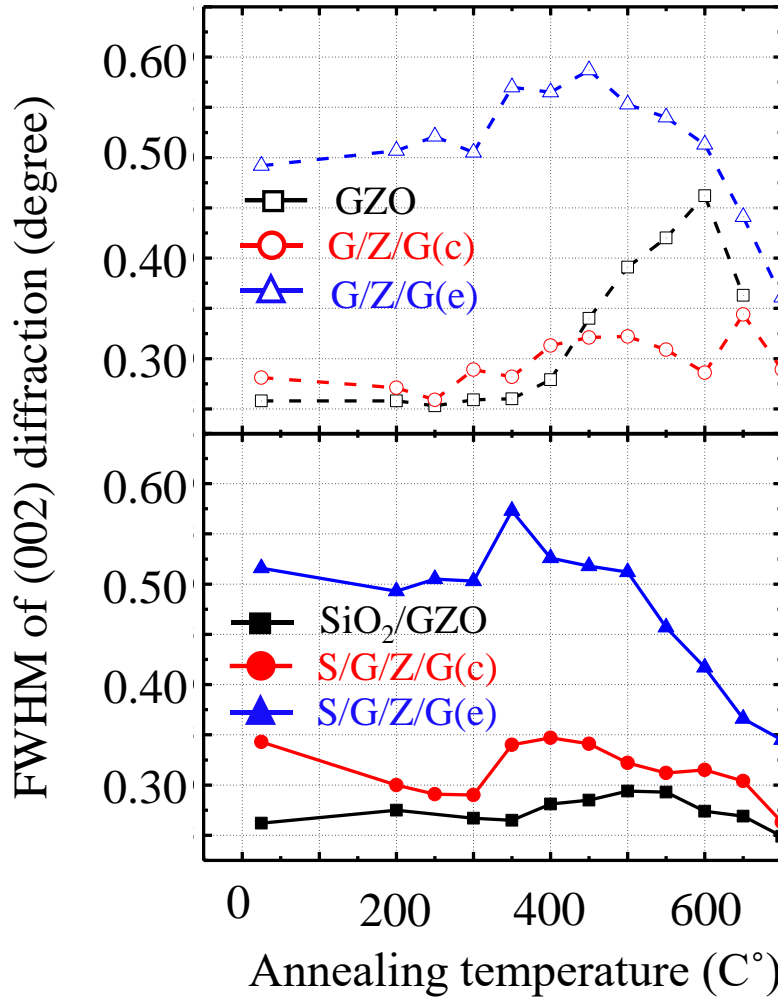


図 5-6 全ての膜の FWHM のアニール温度依存性

5.3.3 透過率のアニール温度依存性

図 5-7 に 400~1000 nm の波長の範囲での Zn 挿入膜の平均透過率を示す。アニール前には、Zn 層の影響で低い透過率だったが、アニール温度が高くなるにつれて、平均透過率が増加している。S/G/Z/G/G(e)膜は透過率が約 95%に達し、S/G/Z/G/G(c)膜はほぼ同じ電気的特性を持つにもかかわらず、透過率が若干低下している。このことは、アニールが GZO 膜の光学的欠陥と電気的欠陥に異なる影響を与えていることを示唆している。

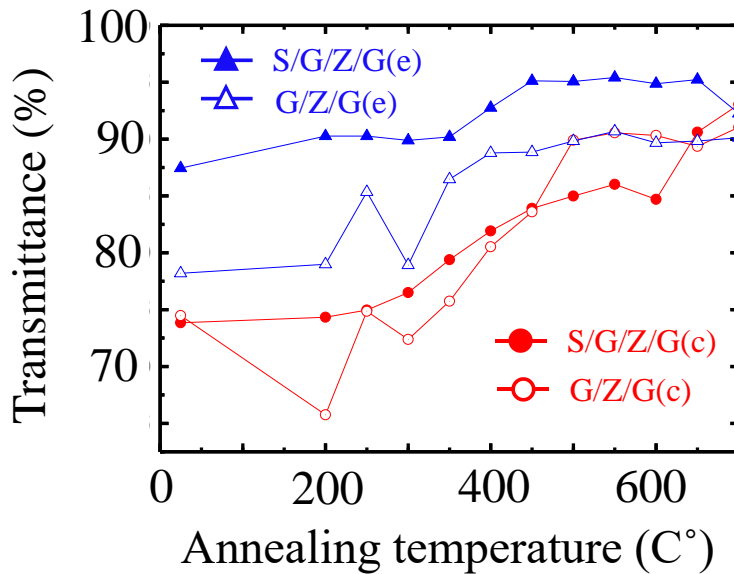


図 5-7 Zn 挿入した膜の平均透過率(400~1000 nm)のアニール温度依存性

5.4 結言

GZO 膜の結晶欠陥を GZO 膜中に Zn 層を挿入し、アニールによって Zn を拡散させ、電気特性を制御することを目的とし、以下の知見を得た。

(i) GZO 膜に Zn 層を挿入し、高温でアニールすることで、GZO 膜のキャリア密度を大幅に増加させることができた。

(ii) GZO 膜に Zn 層を挿入し、さらに SiO₂ キャップを施した膜は、Zn のアニール雰囲気中への脱離を抑制し、電気抵抗率が $3.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ と低抵抗化し、マグネトロンスパッタリング法における基板位置に依る電気特性の分布の均一化ができた。

(iii) Zn 層の挿入による電気抵抗率の低下は、キャリア密度の増加に伴っており、このことから、スパッタリング法による成膜過程で発生する GZO 膜のキャリア密度の減少の要因となる Zn 欠損による結晶欠陥を軽減させる効果があることが示唆された。

(iv) Zn 層を挿入した膜の透過率はアニール前には低いものの、アニール後には透明導電膜として高い値となり、透明電極として多くの用途に使用可能であると考えられる。

参考文献

- [1] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, K. M. Yu, H. B. Yuan et al., *Appl. Phys. Lett.* 86, 191911 (2005)
- [2] E. Tomzig and R. Helbig, *J. Lumin.* 14, 403 (1974).
- [3] C. Solbrig and E. Mollwo, *Solid State Commun.* 5, 625 (1975).
- [4] J. Gutowski, N. Presser, and I. Broser, *Phys. Rev. B* 38, 9746 (1988).
- [5] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch, and G. Cantwell, *Phys. Rev. B* 57, 12151 (1998).
- [6] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1038 (1998).
- [7] H. Makino, T. Yamada, N. Yamamoto, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 519 (2010), pp. 1521-1524
- [8] T. Yamada, A. Miyake, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 517 (2009), pp. 3134-3137
- [9] T. Hiramatsu, M. Furuta, H. Furuta, T. Matsuda, T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46 (2007), pp. 3319-3323
- [10] T. Hiramatsu, M. Furuta, H. Furuta, T. Matsuda, C. Li, T. Hirao, *J. Cryst. Growth*, 311 (2009), pp. 282-285
- [11] T. Matsuda, M. Furuta, T. Hiramatsu, H. Furuta, C. Li, T. Hirao, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010), pp. 6350-6353
- [12] H. Makino, Y. Sato, N. Yamamoto, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 520 (2011), pp. 1407-1410
- [13] T. Koida, T. Kaneko, H. Shibata, *Materials*, 10 (2017), p. 141
- [14] M. Osada, T. Sakemi, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 494 (2006), pp. 38-41

- [15] J. T-Thienprasert, S. Rujirawat, W. Klysubun, J.N. Duenow, T.J. Coutts, S.B. Zhang, D.C. Look, S. Limpijumnong, *Phys. Rev. Lett.*, 110 (2013), Article 055502
- [16] J.-Y. Noh, H. Kim, Y.-S. Kim, C.H. Park, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013), Article 153703
- [17] D.R. Doust, S. Balaz, L. Isabella, D.C. Look, K.D. Leedy, L.J. Brillson, *Phys. Status Solidi (b)*, 250 (2013), pp. 2114-2117
- [18] J.E. Stehr, K.M. Johansen, T.S. Bjørheim, L. Vines, B.G. Svensson, W.M. Chen, I.A. Buyanova, *Phys. Rev. Appl.*, 2 (2014), Article 021001
- [19] D.C. Look, T.C. Droubay, S.A. Chambers, *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012), Article 102101
- [20] K. Tominaga, M. Kataoka, H. Manabe, T. Ueda, I. Mori, *Thin Solid Films*, 290–291 (1996), pp. 84-87
- [21] K. Tominaga, H. Manabe, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, I. Nakabayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (1997), pp. 1074-1079
- [22] K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 316 (1998), pp. 85-88
- [23] K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 334 (1998), pp. 35-39
- [24] T. Ghosh, D. Basak, *Chem. Phys. Lett.*, 528 (2012), pp. 68-71
- [25] C. Zhu, J. Li, Y. Yang, J. Huang, Y. Lu, R. Tan, N. Dai, W. Song, *Phys. Status Solidi (a)*, 212 (2015), pp. 1713-1718

第6章 総括

本論文においては、高い導電性を ZnO 系透明導電膜の作製に対する課題として、膜内の酸素、及び、亜鉛の拡散とアニール手法を検討し、拡散による特性の変化を解明することを目的とし、それぞれの章において以下の知見を得た。

第1章では、透明導電体の定義から、酸化物半導体の課題、また、ZnO 系透明導電膜の高特性化への課題を明確化し、本論文における研究目的の設定を行なった。

第2章では、本研究で用いた薄膜の作製、または、特性評価の装置、及び、原理について述べた。

第3章では、GZO 膜に酸素を大気アニールによって取り込んだ後に、真空アニールを施し、酸素が脱離する過程で電気特性および結晶特性に対する影響を明らかにすることで、真空アニール時のキャリア密度の減少の要因は膜からの亜鉛の脱離であることを明確化した。大気アニールによって、GZO 膜に吸着した酸素はキャリア密度を減少させ、移動度を低下させていた。そこで、酸素を真空アニールによって膜外に脱離させることで、キャリア密度と移動度は回復することが判明した。しかし、キャリア密度と移動度が大きく変化しているのにも関わらず、結晶特性に変化は認められなかった。酸素の脱離過程の電気特性、及び、結晶特性の変化から、大気アニールによって膜内に取り込まれた酸素は、結晶特性に影響を与えないことを考慮すると、粒界に偏在している可能性が高いことを示した。また、大気アニールによって取り込んだ酸素を低い温度でアニールを施し、膜外に脱離させることで、GZO 膜の移動度が大きく向上することを示した。

第4章では、3章で真空アニール時のアニール時間が長くなるにつれて、脱離する亜鉛は多くなる知見を背景にアニールを極短時間行なうことがアニール後においても高いキャリア密度を有する膜の作製に必要であると考え、2つのアニール手法を GZO 膜に施した。RTA 法により、従来では 500°C のアニールを GZO 膜に施すと、特性が悪化していたのに対して、アニール時間を短くすることで、アニールによるキャリア密度の減少を抑制でき、高いキャリア密度を持つ GZO 膜の作製に成功した。また、新しい試みである FLA 法では、GZO 膜のキャリア密度は増加し、移動度が向上することで電気抵抗率は低下した。FLA 法は、透明導電膜である GZO 膜にも有用なアニール手法であることを明らかにした。

第 5 章では、3 章で得られた高温での真空アニールによる亜鉛の脱離によって、亜鉛空孔が生成し、アクセプター性欠陥によりキャリア密度が減少する問題を解決するために、GZO 膜内に Zn 富化層を挿入してアニールする方法を検討した。また、スパッタリング法において、エロージョン位置における酸素量の偏りから生じる基板位置による特性の不均一性についても、酸素過多から亜鉛の欠損が生じ、アクセプター性欠陥が生じていると考え、同様にエロージョン位置で作製した GZO 膜に Zn 富化層を挿入し、亜鉛欠損の補償を目的とした。新たに作製したサンドイッチ構造である G/Z/G 膜は、GZO 膜に比べて高いキャリア密度となり、低い抵抗率となることが判明した。また、同時にエロージョン領域で作製した GZO 膜も Zn 層を挿入することで、中心位置で作製した GZO 膜と同等の電気抵抗率となり、マグネトロンスパッタリング法の基板位置による特性の分布を均一化することに成功した。また、Zn 層を挿入した GZO 膜は高い温度でアニールを施すことで、Zn 層が消失し、GZO 単層膜と同等の透過率となり、可視光領域において、透明である知見を得た。以上のことから、亜鉛の欠損を補償する目的で、Zn 富化層を挿入し、Zn を拡散させることで、高いキャリア密度を有する GZO 膜の作製に成功した。

上記に示した通り、熱処理時の亜鉛の拡散については、GZO 膜のアニール時の亜鉛元素の脱離により、キャリア密度の減少の要因することを明らかにした。また、亜鉛の脱離により、亜鉛欠損が生じ、アクセプター性欠陥が生成するため、欠陥を制御する手法として、欠陥を打ち消すために Zn 層挿入 GZO 膜、及び、欠陥の生成を抑制させるための極短時間のアニールである FLA 法、RTA 法の 2 つの観点から、高いキャリア密度を有する GZO 膜の作製にアプローチした。その結果、どちらの手法においても、高いキャリア密度を有する膜の作製が可能であることを示した。また、熱処理時の酸素の拡散については、酸素の脱離過程の特性の変化を調査した結果、粒界に酸素が取り込まれることで、GZO 膜の移動度は向上することを明らかにした。

研究業績

発表論文

1. “Variation of electrical and structural properties of Ga-doped ZnO films caused by oxygen out-diffusion”
Rei Sugiura, Yasuji Yamada, Shuhei Funaki
Transactions of the Materials Research Society of Japan (accept),2020

発表論文（その他）

1. “Electrical resistivity reduction and spatial homogenization of Ga-doped ZnO film by Zn layer insertion”
Yasuji Yamada Orkut Sancakoglu, Rei Sugiura, MotonariShoriki, Shuhei Funaki
Thin Solid Films, 707, 138069 (2020)

学会発表

1. “GZO 単層膜、TNO/GZO 積層膜の大気アニールによる物性変化”
杉浦 怜, 井上 創太, 岸本 紘宗, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
2014 年度 応用物理・物理系学会中四国支部 合同学術講演会
島根, 2014 年 7 月
2. “TiO₂:Nb/ZnO:Ga 積層膜に対する大気/真空アニールの効果”
杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
2015 年度 応用物理・物理系学会中四国支部 合同学術講演会
徳島, 2015 年 8 月
3. “異なる基板位置で作製した ZnO 系透明導電膜における結晶性と電気特性の関係”
正力 幹也, 杉浦 怜, 船木 修平, 山田 容士
2015 年度 応用物理・物理系学会中四国支部 合同学術講演会
徳島, 2015 年 8 月
4. “SiO₂ 層の膜厚を変化させた SiO₂/GZO 積層膜に及ぼすアニールの効果”
金井 拓哉, 杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
2015 年度 応用物理・物理系学会中四国支部 合同学術講演会
徳島, 2015 年 8 月

5. “Nb:TiO₂/Ga:ZnO 積層膜の大気及び真空アニールの効果”
杉浦 怜, 船木 修平, 山田 容士
第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知, 2015 年 9 月
6. “短時間アニールによる ZnO 系導電膜の低抵抗化”
杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2016 年 3 月
7. “RF-MS 法で作製した ZnO 系透明導電膜における結晶性の基板位置依存性”
正力 幹也, 杉浦 怜, 船木 修平, 山田 容士
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2016 年 3 月
8. “SiO₂ キャップが及ぼす GZO 膜の特性変化”
浅野 祐稀, 杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
2016 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
岡山, 2017 年 7 月
9. “ZnO 系透明導電膜の熱処理による特性変化”
杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
第 59 回日本鉄鋼学会日本金属学会第 56 回講演大会 島根, 2016 年 8 月
10. “RF-MS 法で作製した ZnO 系透明導電膜における電気特性と基板位置の関係”
正力 幹也, 杉浦 怜, 船木 修平, 山田 容士
第 59 回日本鉄鋼学会日本金属学会第 56 回講演大会 島根, 2016 年 8 月
11. “ZnO 系透明導電膜における基板位置による電気特性の不均一の改善”
正力 幹也, 杉浦 怜, 船木 修平, 山田 容士
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016 年 9 月
12. “SiO₂ を積層した Ga 添加 ZnO 膜の大気アニールによる特性向上”
金井 拓哉, 杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016 年 9 月

13. “アニール時の元素吸着・脱離による酸化亜鉛膜の特性変化”
杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017 年 3 月
14. “SiO₂/GZO 積層膜の特性の膜厚及びアニール依存性”
浅野 祐稀, 杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017 年 3 月
15. “Zn 層挿入による Ga 添加 ZnO 膜の低抵抗化と均一化”
山田 容士, Sancakoglu Orkut, 杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平
第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017 年 3 月
16. “Metal-Zn 挿入による GZO 膜のキャリア密度制御”
浅野 祐稀, 船木 修平, 杉浦 怜, 山田 容士, 山田 祐美加
2017 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
愛媛, 2017 年 7 月
17. “パウダースパッタ法によるドーパント制御した酸化亜鉛膜の作製と評価”
山田 祐美加, 杉浦 怜, 浅野 祐稀, 山本 拓実, 船木 修平, 山田 容士
2017 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
愛媛, 2017 年 7 月
18. “酸素吸着による Ga 添加 ZnO 膜の移動度向上”
杉浦 怜, 浅野 祐稀, 船木 修平, 山田 容士
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 2017 年 9 月
19. “Metal-Zn バッファ層挿入による GZO 膜のキャリア密度制御”
浅野 祐稀, 杉浦 怜, 山田 祐美加, 船木 修平, 山田 容士,
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 2017 年 9 月
20. “Zn 添加 ZnO 薄膜における電気特性の Zn 量依存性”
山田 祐美加, 杉浦 怜, 浅野 祐稀, 山本 拓実, 船木 修平, 山田 容士
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2018 年 3 月

21. “フラッシュランプアニールによる酸化亜鉛系薄膜の特性向上”
杉浦 怜, 山田 容士, 坂口 アリサ, 浅野 祐稀, 藤田 恭久, 船木 修平
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2018 年 3 月
22. “Ga:ZnO 透明導電膜における Zn 添加の影響”
伴 勇翔, 山田 祐美加, 杉浦 怜, 浅野 祐稀, 船木 修平, 山田 容士
2018 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
広島, 2018 年 8 月
23. “Zn 添加 ZnO 薄膜における電気特性の Zn 量依存性”
山田 祐美加, 杉浦 怜, 浅野 祐稀, 伴 勇翔, 船木 修平, 山田 容士
2018 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
広島, 2018 年 8 月
24. “ZnO 系透明導電膜における基板位置による電気特性の不均一の改善”
杉浦 怜, 正力 幹也, 船木 修平, 山田 容士
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知, 2018 年 9 月
25. “Ga 添加 ZnO 膜のキャリア数のアニール温度変化と結晶欠陥”
山田 容士, 山田 祐美加, 山本 拓実, 杉浦 怜, 船木 修平
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知, 2018 年 9 月
26. “Zn 添加 ZnO 系薄膜におけるキャリア密度と移動度の関係”
山田 祐美加, 杉浦 怜, 浅野 祐稀, 伴 勇翔, 船木 修平, 山田 容士
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知, 2018 年 9 月
27. “ZnO 系膜における電気特性の添加 Ga 量依存性”
山田 祐美加, 杉浦 怜, 松原 國喜, 伴 勇翔, 船木 修平, 山田 容士
第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2019 年 3 月
28. “Zn 添加 GZO 膜における電気特性の面内分布”

山田 祐美加, 山下 雅貴, 渋谷 光, 杉浦 怜, 船木 修平, 山田 容士
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
高知, 2019 年 7 月

29. “Zn 添加 AZO 透明導電膜の作製と評価”
渋谷 光, 山下 雅貴, 山田 祐美加, 杉浦 怜, 山田 容士, 船木 修平
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
高知, 2019 年 7 月
30. “Zn 拡散による Ga 添加 ZnO 膜のキャリア密度の制御”
杉浦 怜, 山田 祐美加, 浅野 祐稀, 船木 修平, 山田 容士
第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2019 年 9 月
31. “Zn 添加による GZO 膜の電気特性の面内均一化”
山田 祐美加, 山下 雅貴, 渋谷 光, 杉浦 怜, 山田 容士, 船木 修平
第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2019 年 9 月

国際会議

1. “Annealing effect of Nb:TiO₂/Ga:ZnO film in air and vacuum atmosphere”
Rei Sugiura, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced
Ceramics and The 9th International Symposium on Transparent Oxide and
Related Materials for Electronics and Optics
2015, Oct., Ibaraki, Japan
2. “Improvement on Electrical Properties of ZnO:Ga Based Multilayered TCO Thin
Films”
Orkut Sancakoglu, Rei Sugiura, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2016)
2016, Sep., Turkey
3. “Electrical Properties of Ga-doped ZnO Depending on Oxygen and Zinc Desorption”
Rei Sugiura, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
29th International Conference on Defects in Semiconductors,
July 31 – Aug.4, 2017, Matsue, Japan

4. “Improvement Characteristic of ZnO Films by Flash Lamp Anneal”
Rei Sugiura, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
2018 MRS Fall Meeting & Exhibit 2018, Nov, Boston
5. “Effect of Flash Lamp Anneal on Ga-doped ZnO Films”
Rei Sugiura, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
第 28 回日本 MRS 年次大会 2018, Dec, Fukuoka, Japan
6. “Ga Amount Dependence of Electrical Properties for Ga doped ZnO Films”
Yumika Yamada, Rei Sugiura, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
IUMRS International Conference in Asia 2019 Perth Australia Sep.
7. “Investigation of post-annealing Ga-doped ZnO films by flash lamp equipment”
Rei Sugiura, Yumika Yamada, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada
IUMRS International Conference in Asia 2019 Perth Australia Sep.
8. “Eliminating Carrier Compensating Defect in Doped ZnO Film by Zn Doping”
Yasuji Yamada, Yumika Yamada, Rei Sugiura, Shuhei Funaki,
Materials Research Meeting 2019 December 10-14, 2019, Yokohama, Japan

謝辞

本研究論文をまとめるにあたり、多くの方々のご指導とご助力をいただきました。お世話になった皆様方に、この場を借りて感謝の意を申し上げます。はじめに、指導教官、および、主査を引き受けていただきました島根大学大学院自然科学研究科 教授 山田 容士博士には、研究に対する姿勢や結晶成長についてご指導頂きました。深く御礼申し上げます。また、副査を引き受けて頂きました島根大学大学院自然科学研究科 教授 廣光 一郎博士、同研究科 教授 藤田 恭久博士、同研究科 准教授 葉 文昌博士に深く御礼申し上げます。また、研究グループにて、島根大学大学院自然科学研究科 助教 船木 修平博士には、私生活から研究内容について多くの助言を頂きました。深く御礼申し上げます。薄膜の電気特性を評価及び熱処理をするにあたり、島根大学大学院自然科学研究科 教授 藤田 恭久博士には、装置を快くお貸し頂きました。深く御礼申し上げます。また、薄膜の光学測定をするにあたり、島根大学大学院自然科学研究科 教授 廣光 一郎博士には、薄膜の光学測定の方法および装置を快くお貸し頂きました。深く御礼申し上げます。薄膜の膜厚評価をするにあたり、島根大学大学院自然科学研究科 教授 笹井 亮博士、及び、同研究科 准教授 北川 裕之博士、同研究科 助教 藤村 卓也博士には、装置を快くお貸し頂きました。深く感謝申し上げます。薄膜の結晶欠陥の評価をするにあたり、島根大学大学院自然科学研究科 准教授 塚田 真也博士には、解析方法についてご指導、及び、装置を快くお貸しいただきました。深く御礼申し上げます。薄膜の表面観察につきまして、島根大学大学院自然科学研究科 教授 森戸 茂一博士、及び、同大学 総合科学研究支援センター 助教 林 泰輔博士には、装置の操作方法をご指導、及び、装置を快くお貸しいただきました。深く御礼申し上げます。総合理工学部 物質科学科 物理工学研究室では、多くの先輩、同期、後輩に支えられながら、同研究室での研究から私生活を満足に送ることができました。心より感謝申し上げます。最後になりましたが、温かく育ててくれた両親（父 杉浦 利勝 母 杉浦 明子）とサポートしていただいた兄弟（兄 杉浦 圭 兄 杉浦 亮 妹 杉浦 礼音）に深く御礼申し上げます。

皆様に深く感謝申し上げます。

杉浦 怜