

# ZnO 透明導電膜の耐熱性に対する熱処理雰囲気の影響

1190025 大井 達貴 (機能性薄膜工学研究室)  
(指導教員 牧野 久雄 教授)

## 1. 研究背景と目的

現在は透明導電膜材料として酸化インジウムスズが広く用いられているが、資源枯渇や価格の高騰といった課題がある。そこで酸化亜鉛 (ZnO) がインジウムの代替材料として注目されている。酸化亜鉛透明導電膜は、Al や Ga などをドーパントとして用いることにより、高い透過性と低抵抗率が得られるが、大気中での熱処理に関する先行研究で Al 添加 ZnO 透明導電膜 (AZO 膜) と Ga 添加 ZnO 透明導電膜 (GZO 膜) は耐熱性に課題があると報告されている [1]。本研究では熱処理雰囲気の影響に着目しながら、温度依存性やドーパント依存性を検討した。

## 2. 実験方法

本研究では無アルカリガラス基板の上に、DC マグネトロンスパッタ法で基板温度 200°C で成膜された膜厚 500 nm の Ga 添加 ZnO 膜 (GZO)、Al 添加 ZnO 膜 (AZO) を用いた。本研究ではこれら AZO 膜、GZO 膜を窒素中で熱処理を行い、大気中での熱処理 [1] との比較、評価を行った。熱処理は窒素中において 300°C~500°C で 30 分間行い、室温まで自然冷却した。評価方法として、ホール効果測定、分光光度計による分光透過率・反射率測定を行った。さらに Al と Ga のドーパント依存性の評価も同様に行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 AZO 膜における耐熱性に対する熱処理雰囲気の違い

先行研究では 300°C を境に Hall 移動度、キャリア濃度が減少し、抵抗率が上昇する、特に高 Al 濃度で劣化が著しいと報告されている [1]。本研究では AZO 膜を窒素中での熱処理を行い、同様に実験した。その結果、300°C を越えると劣化が始まり、高 Al 濃度ほど劣化が大きかった。抵抗率は、大気中で 500°C に熱処理された高 Al 濃度 (3.0wt%) の AZO 膜では 1 Ω cm まで増加したが、窒素中では  $8 \times 10^{-3}$  Ω cm までの増加に抑えることが出来た。Hall 移動度は、500°C において大気中は 1/6 程度減少したのに対して、窒素中は半減に抑えることが出来た。キャリア濃度は、窒素中では  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> 台に留まっているのに対し、大気中は  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> 台まで減少している。したがって、キャリア濃度の大きな減少が大気中で抵抗率が增大している要因となっていることが分かる。また、低 Al 濃度 (0.5wt%) では電気特性の劣化が少なく、窒素中では 500°C まで安定していた。

### 3.2 AZO 膜と GZO 膜に対する熱処理雰囲気の影響

AZO 膜と GZO 膜 (共に 2.0wt%) において温度依存性を実験した。まず GZO 膜について、抵抗率は温度上昇とともに増加はするものの熱処理雰囲気によらず  $10^{-4}$  Ω cm 台の増加に留まっており、ほとんど変化がない。キャリア濃度も熱処理雰囲気によらず  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> 台に留まっており、大気中で 2 桁減少した AZO 膜とは大きく異なる。図 1 に示すように Hall 移動度に関しては AZO 膜は熱処理温度の上昇とともに減少傾向であるのに対し、GZO 膜は増加傾向にあることが分かる。これらと 3.1 から、GZO 膜の方が熱安定性が高く、AZO 膜の方が熱処理雰囲気に強く影響されることが分かった。

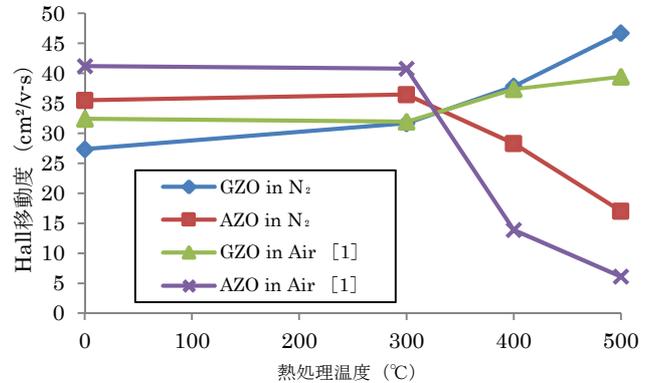


図 1. AZO 膜、GZO 膜 (2.0wt%) の Hall 移動度

### 3.3 電気光学特性に対するドーパント依存性

ここでは、3.2 で Hall 移動度の振る舞いがドーパントによって異なった要因を検討した。まず分光透過率・反射率に Drude モデルを用いてシミュレーションを行い、光学移動度を求めた。これによると GZO 膜は熱処理温度上昇とともに Hall 移動度と光学移動度が同じ振る舞い (上昇傾向) になり、AZO 膜は温度上昇とともに Hall 移動度が減少傾向で、光学移動度が増加傾向となった。キャリアによる光吸収は光学移動度と逆数の関係になっていることが知られている [2]。図 2 は AZO 膜、GZO 膜が温度上昇とともにキャリア吸収が減少傾向にあることを示しており、温度上昇とともに移動度が増加することを示している。AZO 膜は粒界散乱の寄与が原因で温度上昇とともに Hall 移動度が減少したと考えられる。

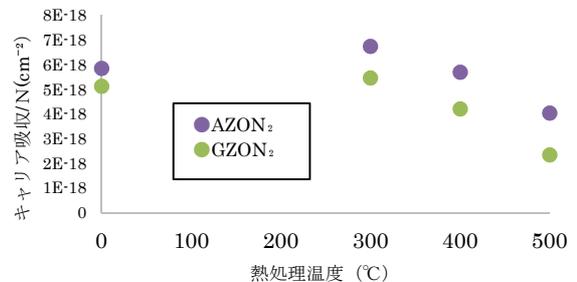


図 2. AZO 膜、GZO 膜 (2.0wt%) のキャリアによる光吸収

## 4. まとめ

熱処理雰囲気の影響としては大気中より窒素中での熱処理の方が熱安定性が高くなるが、ドーパントの違いによる影響の方が大きく、AZO 膜は GZO 膜より熱処理雰囲気に強く影響され、特にキャリア濃度への影響が大きい。

GZO 膜は Hall 移動度と光学移動度の差がほとんど無いが、AZO 膜は Hall 移動度より光学移動度のほうが高くなった。これは粒界散乱の寄与が原因だと考えられる。

## 参考文献

- [1] 難波 幸佑, 高知工科大学シス工, 卒業研究報告, H29 年  
[2] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publication, 1971.