

硬 X 線光電子分光法による不純物添加 ZnO 薄膜のドーパント評価 Characterization of impurity-doped ZnO thin films by hard X-ray photoelectron spectroscopy

1235121 武田 樹 (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

酸化亜鉛 (ZnO) 透明導電膜は、Al や Ga をドーピングすることで優れた光学特性と電気特性を得られることから、太陽電池の透明電極などへ応用されている。しかし、耐熱性に課題があり、色素増感太陽電池やペロブスカイト型太陽電池のような、高温プロセスを経るデバイスへの応用は適さない。ZnO 透明導電膜の高温熱処理による電気特性劣化の原因として、亜鉛空孔の生成が報告されている[1]。加熱によってドーパントの化学状態が変化していることも考えられるが、これらに関連付けて系統的に検討した報告例はない。また、ZnO 透明導電膜は Al や Ga のドーパントに依存した電気特性の違いがある。そこで本研究では、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) により、Al 添加 ZnO (AZO) 膜および Ga 添加 ZnO (GZO) 膜のドーパントの化学状態を系統的に調べ、高温熱処理による電気特性劣化機構を明らかにするとともに、大気中での耐熱性向上を目指した。

2. 実験方法

膜厚約 500 nm の AZO 膜と GZO 膜は、ターゲットとして ZnO:Al₂O₃、ZnO:Ga₂O₃ 焼結体を用い、DC マグネトロンスパッタ法でガラス基板上に基板温度 200 °C で堆積させた。薄膜中のドーパント濃度がターゲットの仕込み組成にほぼ一致することを、2 次イオン質量分析 (SIMS) により確認した。電気特性評価にはホール効果測定、ドーパントの化学状態の評価には、Cr K α 線 (5.4 keV) 実験室 HAXPES 装置を用い、内殻スペクトル、価電子帯スペクトルを測定した。大気中および窒素雰囲気中で 200, 300, 400, 500 °C で熱処理を行い、熱処理に伴う電気特性とドーパントの変化について調べた。

3. 実験結果と考察

AZO 膜のドーピング濃度依存性から、実験室 HAXPES 装置でもドーパントを評価する十分な強度が得られることが示された[2]。ドーパントの内殻スペクトルは、Zn 2p や O 1s とは異なる振る舞いを示し、キャリアを出す活性なドーパントとキャリアを出さない不活性なドーパントの変化と解釈した。ドーピング濃度増加に伴い、不活性ドーパントの増加とキャリア密度の減少が観測された。これらはドーパント種によらず、Zn 空孔 (V_{Zn}) とドーパントによる複合欠陥と考えた。

熱処理温度依存性では、ドーパントの内殻スペクトルに顕著な変化が観測された。低濃度ドーピングでは、熱処理温度上昇に伴うピークシフトが観測され、活性なドーパントの減少と不活性なドーパントの増加が示唆された。これは、Zn の脱離による V_{Zn}、複合欠陥の発生と理解される。図 1(a), 1(b) に Al 1s スペクトル(AZO: 2 wt%) と Ga 2p スペクトル(GZO: 4 wt%)を示す。高濃度ドーピングでは、ピークシフトに加え、スペクトル強度の減少も観測され、GZO に比較して AZO はより顕著であった。

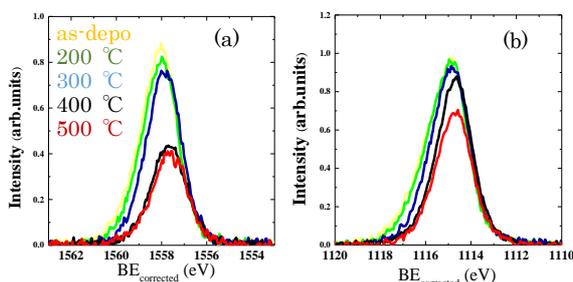


図 1. (a) Al 1s スペクトルと (b) Ga 2p スペクトル

図 2(a), 2(b) に活性ドーパント強度とキャリア密度の熱処理温度依存性を示す。活性ドーパント強度とキャリア密度は強い相関を示している。高濃度 AZO では 400 °C 以上で低濃度の強度を下回るほど大きく減少したが、GZO では急激な減少は見られず緩やかな減少にとどまっている。ホール移動度は、GZO は高濃度・低濃度ともに熱処理温度に関わらずほとんど一定であったが、AZO では高濃度は 400 °C 以上、低濃度は 500 °C の熱処理で急激に減少した。AZO でのホール移動度の減少は、粒界散乱によることが示されている[3]。SIMS による膜内のドーパント濃度は、熱処理前後でほぼ変化がなかったことから、HAXPES で観測された変化は表面のみで生じている可能性が懸念された。しかし、XRD で測定した c 軸格子定数の変化は、HAXPES で観測された強度減少とよく一致しており、膜全体での変化が示唆された。これらのことから、HAXPES で観測された内殻スペクトルの強度減少は、ドーパントの粒界への偏析に対応していると考えた。GZO と比較して AZO では急激に粒界偏析が起こり、これによって引き起こされる粒界散乱により移動度が急激に減少したと考えられる。

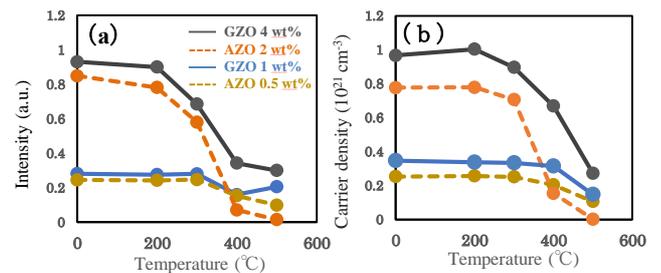


図 2. 活性ドーパントの強度(a)とキャリア密度(b)の熱処理温度依存性

熱処理による電気特性の劣化は、Zn 脱離による複合欠陥の発生と粒界偏析による移動度の低下として理解された。高温でのホール移動度の低下がみられなかった GZO において Zn 脱離を抑えることで、大気中での耐熱性向上が期待できる。Al 膜が AZO からの Zn 脱離によるキャリア減少を抑える[3] という報告に倣って、GZO 膜に 2 nm の Al 成膜を行った。大気中 500 °C 1 時間の熱処理後でもキャリア密度の減少が抑えられ、 $2.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ の低抵抗が維持された。HAXPES 評価から Al キャップがドーパントの不活性化を防ぐことが確認され、XRD 測定から粒界偏析を抑制する効果も示唆された。

4. まとめ

本研究では、熱処理による電気特性劣化メカニズムの解明を目的とし、AZO 膜と GZO 膜のドーピング濃度依存性と熱処理温度依存性を検討した。HAXPES によるドーパント内殻スペクトルは、キャリア密度に強い相関を示す活性なドーパントと不活性なドーパントに分離して議論した。AZO で観測された急激なスペクトル強度減少は粒界偏析に由来すると考えた。GZO 膜上に Al を成膜することで、Ga の不活性化を抑制し、大気中での耐熱性向上を達成した。

参考文献

- [1] T. Koida, T. Kaneko, H. Shibata, *Materials* 10, 141 (2017)
- [2] I. Takeda, H. Makino, *J. Surf. Anal.* 26, 214 (2019)
- [3] H. T. Hoa, H. Makino, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 203, 110159 (2019)