

# Al 積層 AZO 薄膜のその場熱処理による低抵抗化

1220067 古賀 直弥 (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・目的

現在、透明導電膜材料としては酸化インジウムが主流である。しかし、価格高騰や安定供給に懸念がある。そこで代替材料として Al 添加 ZnO (AZO) 薄膜の研究が精力的に行われてきた。ガラス基板上 AZO 薄膜ではホール移動度向上に課題があるが、Al 極薄膜を積層させた AZO 薄膜では、窒素中の熱処理による低抵抗化が報告されている[1]。Al 積層膜により表面に  $\text{AlO}_x$  の保護膜が形成され、Zn 原子の脱離が抑制され電気特性が向上するがそのメカニズムは十分に理解されていない。本研究では、AZO 成膜基板温度での Al 成膜とスパッタ成膜チャンバ内でのその場熱処理による低抵抗化プロセスの簡略化とともに、低抵抗化メカニズムの解明を目的とする。

## 2. 実験方法

AZO 薄膜及び Al 積層膜は、RF 重畳 DC マグネトロンスパッタリング法によりガラス基板上に成膜した。膜厚 250 nm の AZO 薄膜は基板温度  $300^\circ\text{C}$  で成膜した。Al 積層膜は、AZO 成膜後室温まで冷却した後と AZO 成膜直後  $300^\circ\text{C}$  での成膜を比較した。Al 積層 AZO 薄膜は、Al 成膜後、 $400^\circ\text{C}$  まで加熱しその場熱処理を行った。 $300^\circ\text{C}$  での Al 成膜では、成膜時間を 0 秒(成膜無し)から 60 秒(膜厚 2 nm)へと変化させて膜特性を検討した。評価方法としては電気特性の評価のために Hall 効果測定と、化学状態の評価のために XPS 測定を行った。また、Hall 効果の温度依存性を測定し、Al 積層膜を堆積させた試料と堆積させていない試料とで比較検討した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 Al 積層膜の膜厚依存性

AZO 成膜後室温まで冷却し Al を 60 秒成膜する条件では、スパッタ成膜装置中  $400^\circ\text{C}$  でのその場熱処理により、低抵抗化が確認された。また、可視光平均透過率 84% と高い透明性を示した。しかし、AZO 成膜後  $300^\circ\text{C}$  での Al 成膜では、可視光平均透過率は 73% に低下し着色が見られた。着色要因は Al 積層膜の膜厚であると考え、Al 堆積時間を変化させた。

Al 堆積時間 30 秒以上において電気特性の向上が見られた。Al 堆積時間 45 秒以上では薄膜が着色した。このことから、透明性と低抵抗を両立させる最適な Al 積層膜の膜厚の存在が示唆される。図 1 に XPS により測定した Zn LMM オージェスペクトルを面積強度で規格化したものを示す。45 秒以上で Zn 金属のピークが観測された。Al2p 領域の XPS スペクトルでは Al 金属のピークは観測されなかった。よって、着色要因は Al 金属でなく Al 積層により生じる金属 Zn であると示唆された。

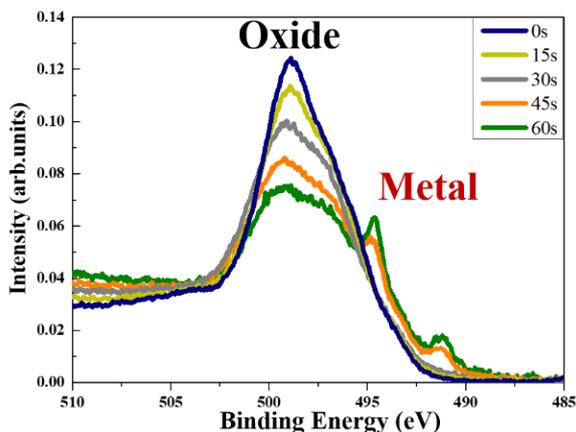


図 1 Zn LMM オージェスペクトル(面積強度で規格化)

### 3.2 電気特性の温度依存性

Hall 測定により得られた移動度及びキャリア密度の温度依存性を図 2, 3 に示す。キャリア密度では一部試料に増加傾向が観測された。しかし、その変化は僅かなため縮退していると考えられる。移動度について比較検討した。Al 積層膜を堆積させていない試料では温度減少とともに増加傾向にあった。ここで、Matthiessen の法則より移動度  $\mu$  は温度に依存する成分  $\mu_T$  と温度に依存しない成分  $\mu_0$  で説明でき、 $\mu_T$  はフォノン散乱、 $\mu_0$  は欠陥である[2]。温度減少とともに増加する移動度を  $\mu_T$ 、初期温度での移動度を  $\mu_0$  とする。 $\mu_0$  は Al 積層膜堆積後にその場熱処理を行った試料で大きく向上した。キャリア密度も同様に向上したため、Al 積層膜堆積後のその場熱処理は、温度に依存しない散乱因子となる欠陥をアニールアウトさせ、移動度及びキャリア密度を向上させ低抵抗化を実現させていると分かった。ここで、Al 成膜時間 45 秒以上で析出した金属 Zn が 30 秒では熱処理により無くなった。このことから、金属 Zn が脱離せず AZO 膜に戻ったと考え、アニールアウトした欠陥は亜鉛空孔であり、Al 積層膜により金属 Zn の脱離が抑制されたと考えられる。また、Al 積層膜を堆積させない場合、低温側で温度上昇に伴う移動度の増加が観測された。Al 積層膜を堆積した場合、100K 以下の低温側で温度上昇に伴う移動度の増加が消失し、粒界や薄膜表面などの散乱因子を抑える効果があると示唆された。

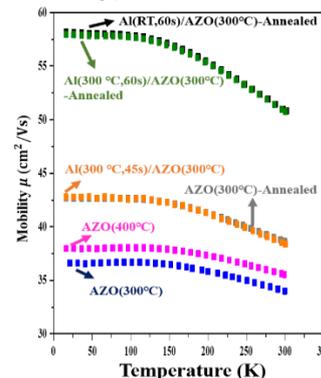


図 2 移動度

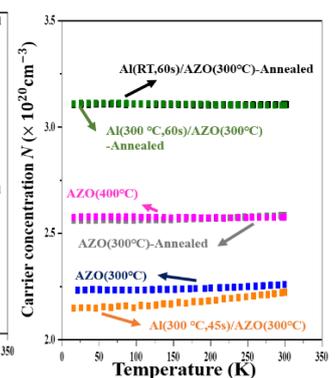


図 3 キャリア密度

一方、光吸収スペクトルにおける散乱因子の検討では、Al 積層膜を堆積させていない試料では高波長側で光学フォノン散乱が支配的であったのに対し、Al 積層膜を堆積させた試料では音響フォノン散乱が支配的であった。フォノン散乱は高温側(100K 以上)で移動度に影響を与えるが、Al 積層膜により AZO 膜のキャリア散乱機構に何らかの影響を及ぼしている可能性がある。

## 4. まとめ

本研究では、Al 積層膜とその場熱処理による AZO 膜低抵抗化プロセスの簡略化の有効性を示すとともに、Al 積層膜の膜厚に依存した AZO 膜の化学状態の変化と電気特性の温度依存性を検討した。XPS 測定より、薄膜の着色要因は Al 積層膜により生じた金属 Zn であると示唆された。電気特性の比較により、Al 積層膜堆積後のその場熱処理が欠陥を低減させ、移動度及びキャリア密度の向上に寄与し、低抵抗化を実現していることが分かった。

## 参考文献

- [1] Hoa T. Dao, H. Makino, "Improving electrical conductivity and its thermal stability of Al-doped ZnO polycrystalline films using ultrathin Al film as a passivation layer," *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 203, December, 2019
- [2] Klaus Ellmer, Rainald Mientus, "Carrier Transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The Influence of Grain Barriers and Boundaries," *Thin Solid Film* 516(17), July 2008.