

## フレキシブルガラス上 ZnO の極性制御とpiezo効果に関する研究

1230048 川村 鮎人 (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

近年、太陽光発電や振動発電などpiezo効果を利用したフレキシブルデバイスが注目されている[1]。一般にフレキシブルデバイスとの相性が良い ZnO でも、piezo効果を用いたフレキシブルデバイスが検討されているが、piezo分極が自発分極と打ち消し合うことから、分極の向きをそろえるために ZnO 膜の極性の制御が求められている[1]。ZnO 単結晶上の Al 金属膜の界面では、Al は ZnO の O と結合することによって O 終端になることが報告されている[2]。そこで金属と ZnO との界面の特性を用いることで ZnO 薄膜の極性制御ができないかと考えた。本研究では、フレキシブルガラス上での ZnO 多結晶薄膜の極性制御を第一の目的として、極性制御された ZnO 膜でのpiezo効果の検証を目指した。

## 2. 実験方法

RF 重畳 DC マグネトロンスパッタリング法により、無加熱ガラス基板上に Al を成膜した。基板温度 300℃まで加熱し、RF マグネトロンスパッタリング法により膜厚 250 nm の ZnO を成膜した。Al の成膜時間は 0, 15, 30, 60, 90, 120 s と変化させた。X 線光電子分光法 (XPS) により Al の化学状態、ZnO の極性を評価し、X 線回折 (XRD) 測定により ZnO 膜の結晶構造評価、ホール効果測定により電気特性、分光測定により光学特性をそれぞれ評価した。また、Au, Ti, Pt, Ag を下地とした ZnO 膜を成膜し、極性制御の可能性を検討した。piezo効果の検証として、フレキシブルガラス基板上に直接成膜した ZnO と Al 下地層を挿入した ZnO を成膜し、凹凸に曲げた場合の XPS 測定、および、Au を電極としたショットキー接合の評価を行った。

## 3. 実験結果と考察

## 3.1 金属下地層による ZnO の極性制御

Al 下地のない ZnO 膜は O 極性となり、Al 下地のある ZnO 膜は全て Zn 極性となった。すべての膜が c 軸配向したが、Zn 極性の膜は O 極性のものと比較して配向性が悪化した。また、Hall 移動度とキャリア密度の増加により抵抗率が低下した。Al 下地が 90s 以上の膜では着色が見られた。Al 膜単体の XPS 測定では全ての膜で Al 2p に酸化物の成分がみられ、Al の表面は酸化していることが分かった。成膜時間が 90 s 以上で Al 2p に金属成分がみられ、膜は着色した。したがって、Al 下地膜が酸化しているか金属成分が残っているかに関わらず、ZnO 膜が Zn 極性となりうることを示唆された。ZnO と金属の界面終端の予測[2]では、金属-Zn 結合のエネルギーと金属-O 結合のエネルギーを 2 つの近似方法より推定し、それぞれを比較することで O 終端となるか Zn 終端となるかを予測し、Al, Ti, Pt, Ag と ZnO の界面では O 終端、Au と ZnO の界面では Zn 終端となることが予測されている[2]。Al を下地とした ZnO 膜が Zn 極性 ZnO となることより、金属と ZnO の界面が O 終端であれば Zn 極性、Zn 終端であれば O 極性の ZnO が成膜されると予想し、実際に成膜し極性を評価した。図 1 に各

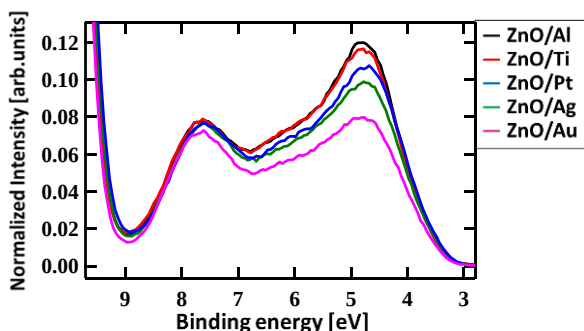


図 1. 各種金属下地層上 ZnO 膜の価電子帯スペクトル

種金属下地層上の ZnO 膜の価電子帯スペクトルの比較を示す。Al K $\alpha$ 線で測定された XPS の価電子帯スペクトルでは、束縛エネルギー 5 eV 付近のピーク構造が、極性の指標となる[3]。図 1 より、Zn 終端が予測された Au は O 極性の価電子帯スペクトルとよく一致した。一方、O 終端が予測された金属では、Zn 極性を反映する束縛エネルギー 5 eV 付近のピーク強度が異なることが見て取れる。このピーク強度と、終端予測に用いられた金属-Zn 結合と金属-O 結合のエネルギー差に相関があることが分かった。

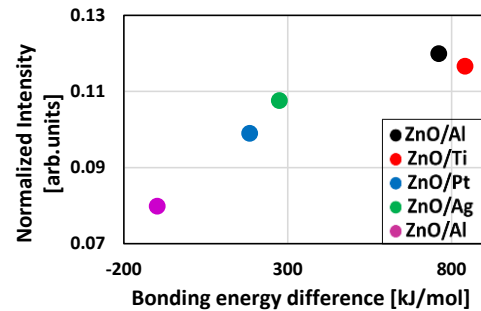


図 2. 結合のエネルギー差と価電子帯ピーク強度

図 2 に、結合のエネルギー差に対して束縛エネルギー 5 eV 付近の価電子帯ピーク強度をプロットした。価電子帯のピーク強度は、結合のエネルギー差が小さいほど O 極性、大きいほど Zn 極性となる傾向にあることが分かった。極性の指標となる価電子帯のピーク強度は極性の混合度合いを表していると考えられる。この場合、Al や Ti は Zn 極性、Au は O 極性が優勢であり、Pt や Ag は Zn 極性と O 極性が混在した状態であると推測できる。

## 3.2 piezo効果の検証

O 極性、Zn 極性の ZnO 膜をそれぞれフレキシブルガラス上に成膜し、凹凸に曲げて測定を行った。XPS 測定では、piezo効果による表面でのバンドの曲がり方が内殻スペクトル形状の変化として観測できる可能性がある。しかし、表面汚染の影響によってpiezo効果による変化を確認することができなかった。また、Au と ZnO のショットキー接合については、接合の不安定性のために、再現性の高いダイオード特性の測定が実現できなかった。再現性を高めるためには、熱処理やプラズマ処理など[4]、成膜プロセスの改善が必要であると考えられる。

## 4. まとめ

本研究では、ZnO と金属の界面の化学結合に着目した金属下地層による ZnO の極性制御とpiezo効果の検証を行った。Al, Ti 下地層によって Zn 極性、Au 下地層によって O 極性の ZnO を成膜することができた。Al 下地層によってフレキシブルガラス上でも ZnO の極性制御を実現したが、piezo効果の検証までには至らなかった。

## 5. 参考文献

- [1] Vincent Consonni, Alex M. Lord, "Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices", Nano Energy 83, 105789 (2021).
- [2] Michiko Yoshitake, "General method for predicting ZnO-metal interface termination: Extension of the method for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-metal systems", J. Vac. Sci. Tech. A 39, 063217 (2021).
- [3] J. Williams, H. Yoshikawa, S. Ueda, et al, "Polarity-dependent photoemission spectra of wurtzite-type zinc oxide", Appl. Phys. Lett. 100, 051902 (2012).
- [4] 鶴田太基, "酸化半導体 ZnO の電極-半導体界面の評価", 高知工科大学学士論文, 2017 年 3 月.