

卒業研究報告書

題目

薄膜蛍光体応用へ向けた熱処理法による AZO 導電膜上への
ナノロッド合成及び特性評価

報告者

学籍番号:1230064

氏名:小松 慎一郎

指導教員

李 朝陽 教授

令和6年2月16日

高知工科大学 システム工学群 電子・光工学専攻

目次

第1章 序論

1.1 研究背景.....	1
1.1.1 蛍光体・導電膜について.....	1
1.1.2 酸化亜鉛の特性.....	1
1.1.2.1 構造特性.....	1
1.1.2.2 光学特性.....	2
1.1.2.3 電気特性.....	2
1.2 研究目的.....	3

第2章 実験方法及び実験装置

2.1 成膜方法.....	3
2.1.1 DC マグネトロンスパッタリング法.....	3
2.1.2 RF マグネトロンスパッタリング法.....	4
2.1.3 熱処理法.....	4
2.2 分析装置.....	6
2.2.1 走査電子顕微鏡 (FE-SEM)	6
2.2.2 X 線回折装置 (XRD).....	6
2.2.3 分光光度計.....	7
2.2.4 低抵抗率測定装置.....	8
2.2.5 フォトルミネッセンス(PL)測定装置.....	9

第3章 AZO 薄膜の成膜

3.1 DC マグネトロンスパッタリング法による AZO 薄膜の成膜.....	11
3.1.1 実験方法.....	11
3.2 実験結果と解析.....	11
3.2.1 成膜速度のパワー依存性.....	11
3.2.2 構造特性評価.....	12
3.2.2.1 FE-SEM による表面・断面構造解析結果.....	12
3.2.2.2 XRD による結晶構造解析結果.....	13
3.2.3 光学特性評価.....	14
3.2.3.1 透過率測定結果.....	14
3.2.4 電気特性評価.....	14
3.2.4.1 抵抗率測定結果.....	14
3.3 まとめ.....	14

第4章 熱処理効果

4.1 AZO 薄膜への真空処理効果.....	15
4.1.1 実験方法.....	15
4.2 実験結果と解析.....	15

4.2.1 構造特性評価.....	15
4.2.1.1 FE-SEM による表面・断面構造解析結果.....	15
4.2.1.2 XRD による結晶構造解析結果.....	17
4.2.2 光学特性評価.....	17
4.2.2.1 透過率測定結果.....	17
4.2.3 電気特性評価.....	18
4.2.3.1 抵抗率測定結果.....	18
4.3 まとめ.....	18
第5章 AZO 薄膜上への ZnO 薄膜の成膜	
5.1 RF マグネトロンスパッタ法による AZO 基板上への ZnO 薄膜の成膜.....	19
5.1.1 実験方法.....	19
5.2 実験結果と解析.....	19
5.2.1 構造特性評価.....	19
5.2.1.1 FE-SEM による表面・断面構造解析結果.....	19
5.2.1.2 XRD による結晶構造解析結果.....	21
5.2.2 光学特性評価.....	21
5.2.2.1 透過率測定結果.....	21
5.2.3 電気特性評価.....	22
5.2.3.1 抵抗率測定結果.....	22
5.3 まとめ.....	22
第6章 酸素欠陥 ZnO ナノ構造の合成	
6.1 FG 導入熱処理による酸素欠陥 ZnO ナノ構造の合成.....	23
6.1.1 実験方法.....	23
6.2 実験結果と解析.....	23
6.2.1 構造特性評価.....	23
6.2.1.1 FE-SEM による表面・断面構造解析結果.....	23
6.2.1.2 XRD による結晶構造解析結果.....	25
6.2.2 光学特性評価.....	26
6.2.2.1 透過率測定結果.....	26
6.2.2.2 フォトルミネッセンス(PL)測定結.....	26
6.3 まとめ.....	27
第7章 結論	28
謝辞.....	29
参考文献.....	30

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 蛍光体・導電膜について

蛍光体とは、外部から何らかの形でエネルギーを受け取ると、物質中の電子が励起され、励起された電子のエネルギーの放出として、発光する現象（ルミネッセンス）を示す物質である[1]。

現在、蛍光体の応用範囲は照明やディスプレイ、医療などの分野に大きく広がっており[2]、その応用分野全般においてエネルギーの効率的な使用が求められる。一般的に使われる蛍光体は粉末蛍光体であり、その多くは 1000[°C]程度の高温プロセスを必要とする。また、粉末蛍光体は大面積化ができず、マイクロサイズのムラ、環境耐性に問題があるといわれている。そこでそれらの問題を解決し、応用範囲を広げられるとされる薄膜蛍光体が注目を浴びている[3][4]。

本学の過去の研究では 550[°C]以下の低温プロセスによる ZnO 薄膜蛍光体の作製が実現されており、それから現在に至るまで ZnO 薄膜蛍光体に関する研究が行われてきたが、実用化にはまだいくつか問題がある。その中の一つが輝度向上と大面積化である。そこで酸化亜鉛の酸素欠陥の制御による輝度向上、大面積化に向けた均質な成膜方法の確立が求められる。

また現在多くのディスプレイなど電子デバイスに蛍光体を使用するにあたり、蛍光体のエレクトロ・ルミネッセンス(EL)を促す役割を持つ「導電膜」について、一般的に ITO 導電膜が使用されている。ITO 導電膜は可視光領域で 80[%]以上の透過率を有することや、 $10^{-4}[\Omega\cdot\text{cm}]$ オーダーの低抵抗率であることから現在広く使用されているが、希少金属である In が材料となるので、その価格高騰や材料枯渇懸念が問題とされている[5][6]。そこで、ZnO を材料とした、低コストかつ高透過率・低抵抗率の導電膜に向けた研究開発が求められる。

1.1.2 酸化亜鉛の特性

酸化亜鉛蛍光体は、優良な導電率、低コスト、および高い機械的安定性の兼ね備えた蛍光体として期待される。以下に酸化亜鉛の構造特性、光学特性、電気特性の詳細を記す。

1.1.2.1 構造特性

図 1-1 に酸化亜鉛の結晶構造を示す。青玉が亜鉛(Zn)原子であり、赤玉が酸素(O)原子で表されている。

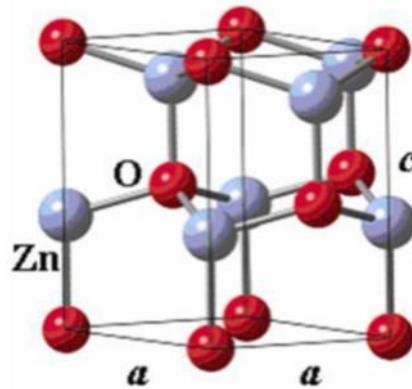


図 1-1 酸化亜鉛の結晶構造[7]

この結晶構造は六方晶系(ウルツ鉱型)であり、一方の原子 4 個が正四面体の頂点に位置し、他方の原子 1 個がその中心に位置するといった構造である。ZnO の原子間距離は 1.99[Å]であり、4 配位 O²⁻のイオン半径 1.24[Å]と Zn²⁺のイオン半径 0.74[Å]の和とほぼ等しいことから 2 つのイオンは接していると言える。

1.1.2.2 光学特性

蛍光とは伝導帯に励起された電子が価電子帯に遷移する際にバンドギャップ分のエネルギーを放出することによって起こる発光である。この発光波長は蛍光物質のバンドギャップによって決まる。この関係式を式(1-1)に示す。

$$E_g[\text{eV}] = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda} [\text{nm}] \quad (1-1)$$

バンドギャップ: $E_g[\text{eV}]$ 、プランク定数: $h[\text{J}\cdot\text{s}]$ 、光速: $c[\text{m/s}]$ 、波長: $\lambda[\text{m}]$

酸化亜鉛はワイドバンドギャップ($E_g \approx 3.37 [\text{eV}]$)をもつことから可視光を透過する。また、酸化亜鉛結晶中の酸素空孔または格子間亜鉛を制御することによって、蛍光による発光色を制御することが可能である。例えば、酸素空孔の場合バンドギャップ 2.47[eV]、発光波長 505[nm]で緑色の発光を示す。また、蛍光体においてバンドギャップが小さくなると単位時間あたりに基底状態へと遷移する電子の数が増加するため、格子欠陥により輝度を制御することも可能である。

1.1.2.3 電気特性

ドーパントを含まない酸化亜鉛薄膜の抵抗率は RF マグネトロンスパッタリング法による成膜で $4.5 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ が実現されている。また第 3 族元素である Al、Ga、In などの金属ドーピングを行うことでさらなる低抵抗率が実現できる [8]。

1.2 研究目的

DC スパッタリング法で AZO 導電膜をガラス基板上に成膜し、結晶性向上を目的とした真空熱処理を行う。さらに RF スパッタリング法で AZO 導電膜上に ZnO 薄膜を成膜する。その後酸素欠陥の ZnO ナノ構造成長を目的とした FG 導入熱処理を行い、薄膜蛍光体の作製および特性評価を行う。

第 2 章 実験方法及び実験装置

2.1 成膜方法

2.1.1 DC マグネトロンスパッタリング法

スパッタリング法は物理気相成長(PVD)のひとつで、真空中で不活性ガスのイオンをターゲット材料に衝突させて、その飛び出した材料を基板に蒸着させる方法である。

マグネトロンスパッタリングはターゲットの下部に永久磁石を設置することで 1 次電子がクーロン力とローレンツ力を受けたサイクロトロン運動をする。その結果、1 次電子と不活性ガスの衝突頻度は高くなり、高密度なプラズマが発生し、成膜速度が大きくなる [9]。図 2-1 に本研究で実際に発生させたプラズマの様子を示す。



図 2-1 DC スパッタによって発生させたプラズマの様子

DC スパッタリング法とはターゲットにマイナスの DC(直流)電源を印加することにより、ターゲット側にプラスのイオンを引き込み、スパッタ現象を起こす。しかし金属以外の絶縁物ターゲットでは、ターゲット表面がすぐに帯電してしまい、次のイオンを引き込めなくなってしまうので、基本的に金属以外の物質は DC スパッタリング法で成膜することができない。図 2-2(a)に本研究で DC マグネトロンスパッタリング法に使用したスパッタチャンバーを示す。

2.1.2 RF マグネトロンスパッタリング法

RF スパッタリング法はターゲットに印加する電源に高周波電源を利用しており、ターゲット側の電圧がプラスとマイナスを交互に繰り返す。これによりプラスイオンとマイナスの電荷を持つ電子の両方を引き込むことができ、チャージアップを起こさずに絶縁物ターゲットを用いたスパッタを可能とする。図 2-2(b)に本研究で RF マグネトロンスパッタリング法に使用したスパッタチャンバーを示す。

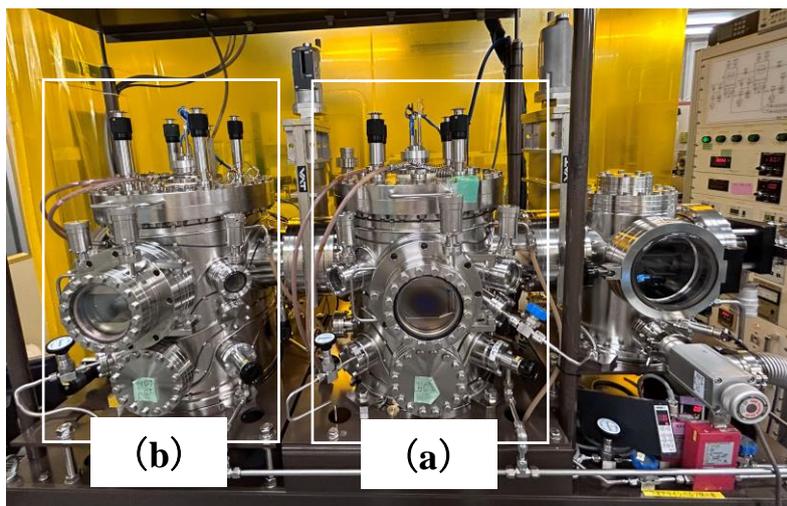


図 2-2 本研究で使用したスパッタ装置
(a)DC スパッタチャンバー、(b)RF スパッタチャンバー

2.1.3 熱処理法

熱処理法(アニーリング法)とは半導体材料の結晶構造や電氣的・物理的性質を改善し、デバイスの性能を向上させるために行われる手法である。本研究では結晶性向上を目的とした真空熱処理と、酸素欠陥の酸化亜鉛ナノ構造を形成させる目的で FG ($H_2:N_2=1.96\%$)導入熱処理に使用した。図 2-3 に本研究で使用したアニーリング装置を、図 2-4 に酸化亜鉛ナノ構造の成長過程を示す。



図 2-3 本研究で使用したアニーリング装置

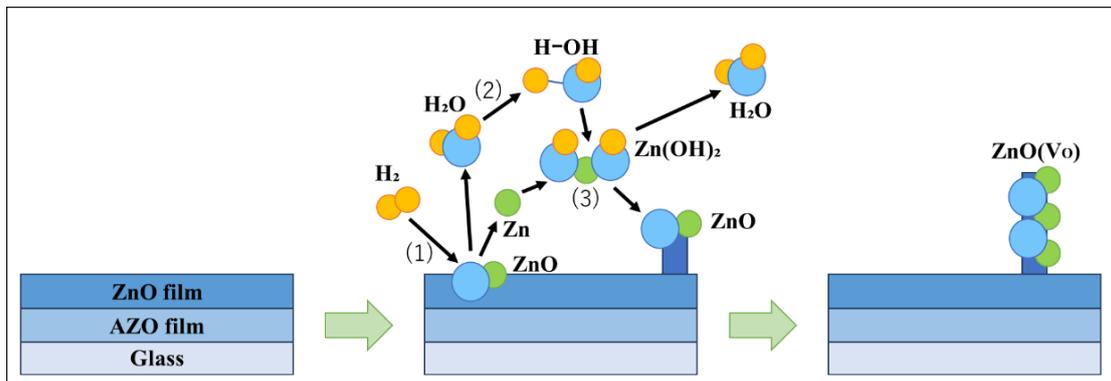
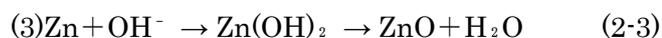
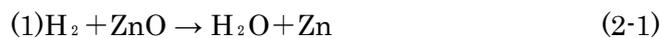


図 2-4 酸化亜鉛ナノ構造の成長過程

図 2-4 中の化学反応式は以下のようなになる。式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)に示す。



(1)高温の ZnO 薄膜内の O は FG の H₂との還元反応により H₂O(水蒸気)となり、結果として Zn と H₂O に分解される。

(2)還元反応によって合成された H₂O は結合エネルギーが小さいため、H⁺(水素イオン)と OH⁻(水酸化物イオン)に分解されやすい。

(3)そして OH⁻と Zn が合成されることによって Zn(OH)₂(水酸化亜鉛)となり、さらに Zn(OH)₂は高温による反応で ZnO と H₂O に分解される。また、分解された H₂O の一部は外部へ排気される。以上の(1)-(3)を繰り返すことによって、酸化亜鉛ナノ構造が形成される。

2.2 分析装置

2.2.1 走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

走査電子顕微鏡とは、電子銃によって電子線を試料に照射し、試料から放出される 2 次電子を検出して信号電子の量を凹凸像として映し出す装置である。本研究では、電界放出型(Field Emission)の電子銃を用いた走査型顕微鏡(FE-SEM)を使用した。図 2-5 に本研究で使用した走査電子顕微鏡を示す。



図 2-5 本研究で使用した SEM 装置(HITACHI SU8020)

2.2.2 X 線回折装置 (XRD)

X 線回折装置は試料に X 線を照射したとき、試料中の電子で X 線が散乱、回折し、検知器でその回折パターンを検知することによりその試料の結晶性、結晶サイズ、残留応力が分析できる。よって、X 線回折装置による分析は特定の物質の最小単位である分子・原子レベルの構造に基づいている点が最大の特徴である。

図 2-6 に X 線を試料に照射したときの回折の様子を示す。X 線波長 λ 、X 線の入射角 θ とし、試料の c 軸格子面間隔 d に対し、式(2-4)の関係が成り立つとき回折現象が起こり、結果として X 線はある特定の入射角度に対して強い反射強度を示す。図 2-7 に本研究で使用した X 線回折装置を示す。

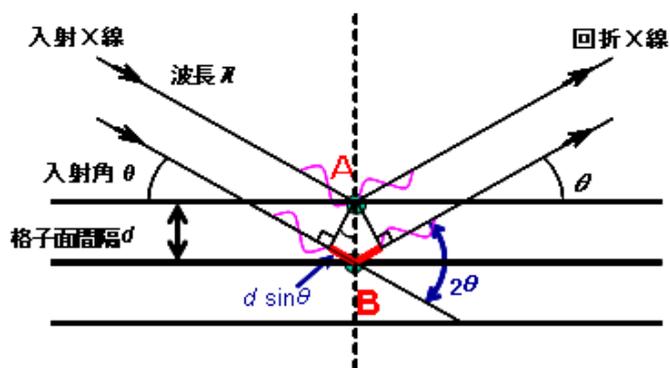


図 2-6 X 線回折の様子[10]

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は正の整数}) \quad (2-4)$$

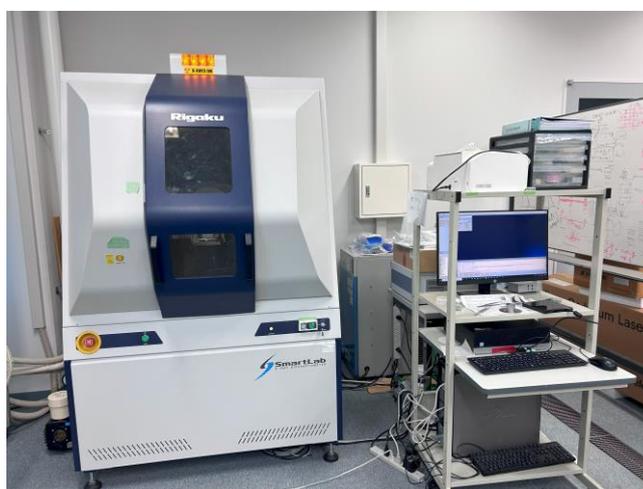


図 2-7 本研究で使用した X 線回折装置(Rigaku ATX-G)

2.2.3 分光光度計

分光光度計では、光源から発生する光を回折格子によって単色光に分光し、試料に照射する。このときの入射光強度 I_0 に対する透過光強度 I を測定することにより、試料のある波長の光に対する透過率・吸光度を演算し、求めることができる[11]。透過率 $\%T[\%]$ を演算する式を式(2-5)に示す。図 2-8 に本研究で使用した分光光度計を示す。

$$\%T[\%] = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (2-5)$$



図 2-8 本研究で使用した分光光度計(HITACHI U-4100)

2.2.4 低抵抗率測定装置

低抵抗率測定装置はリード線導体の抵抗及び接触抵抗が測定誤差とされるのを防ぐため 4 端子法が採用されている。図 2-9 に 4 端子法を用いた場合のリード線の抵抗や接触抵抗の影響を示す。図中の直流電圧計には非常に高い内部抵抗がある。このとき直流電圧源が発生させる電流はほとんど青線には流入せず、直流電流計は測定したい抵抗に流れる電流を測定する。同時に直流電圧計は測定したい抵抗両端の電圧を測定するので、オームの法則により測定したい抵抗の抵抗率 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ を高精度で測定することを可能とする[12]。図 2-10 に本研究で使用した抵抗率測定装置を示す。

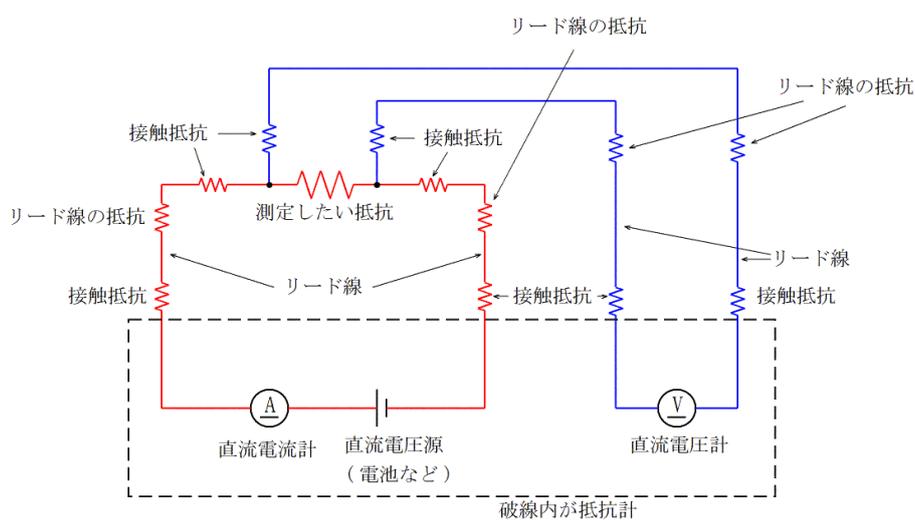


図 2-9 4 端子法を用いた場合のリード線の抵抗や接触抵抗の影響[12]



図 2-10 本研究で使用した低抵抗率測定装置
(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION MCP-T610)

2.2.5 フォトルミネッセンス(PL)測定装置

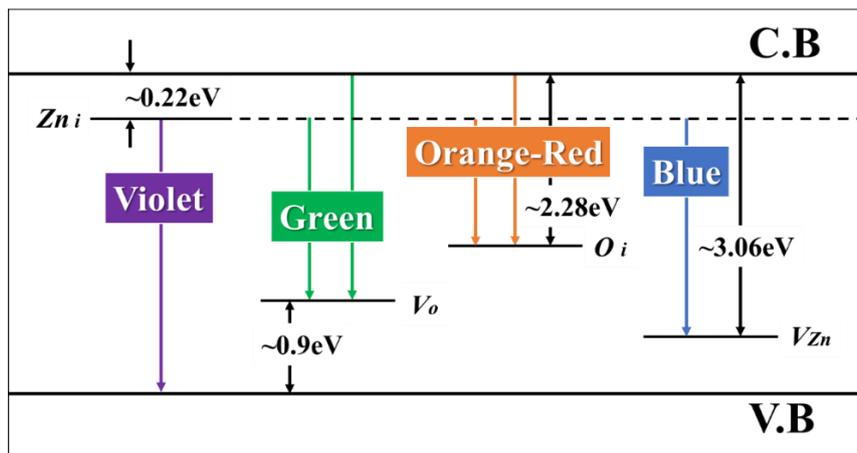


図 2-11 酸化亜鉛の格子間原子・空孔によるフォトルミネッセンス(PL)の概略図

図 2-11 に酸化亜鉛の格子間原子・空孔によるフォトルミネッセンス(PL)の概略図を示す。ある物体にバンドギャップより大きいエネルギーをもつ光を照射することにより物体内の電子が価電子帯(基底準位 V.B)から伝導帯(励起準位 C.B)へ励起される。このとき電子はエネルギー的に不安定であるため、やがて電子はエネルギーを光として放出し、価電子帯(V.B)へ遷移する。この発光がフォトルミネッセンス(PL)である。

また物質中のドナー準位やアクセプタ準位による PL の特性は、材料のバンド構造や不純物の種類に依存するため、PL 測定結果を詳細に解析することによって、物質中の欠陥や不純物の情報を得ることが可能である[13]。

図 2-11 より酸化亜鉛(ZnO)においては、格子間亜鉛(Zni)により紫色、酸素欠陥(Vo)により緑色、格子間酸素(Oi)により橙色-赤色、亜鉛欠陥(Vzn)により青色の蛍光色を示す。

図 2-12 に本研究で使用した PL 測定装置を示す。

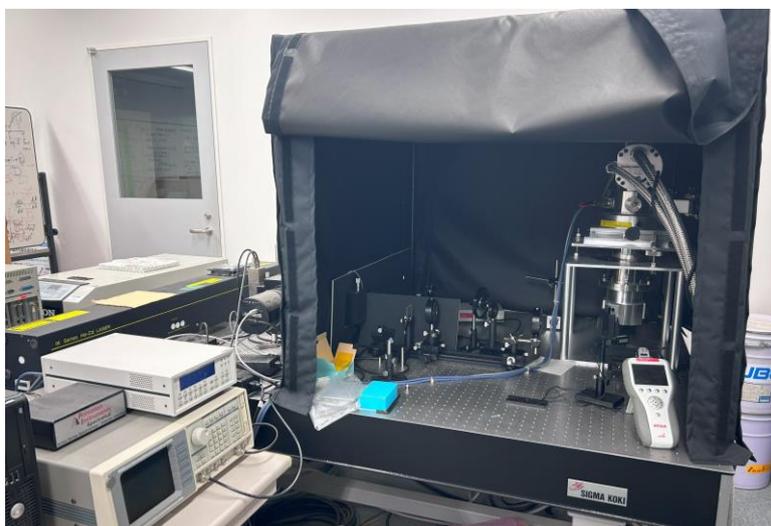


図 2-12 本研究で使用した PL 測定装置

第3章 AZO 薄膜の成膜

3.1 DC マグネトロンスパッタリング法による AZO 薄膜の成膜

3.1.1 実験方法

DC マグネトロンスパッタリング法を用いてガラス基板上に 300[nm]の AZO 薄膜を成膜した。この際、スパッタ電力を 50[W]から 10[W]間隔で 90[W]まで変化(計 5 条件)させてそれぞれ成膜し、各試料の構造特性、光学特性、電気特性を評価およびスパッタ電力による依存性を分析した。表 3-1 に成膜条件を示す。

表 3-1 AZO 薄膜の成膜条件

基板	ターゲット	Ar ガス [sccm]	温度 [°C]	パワー [W]	圧力 [Pa]	WD [mm]
Glass	AZO(Al:5wt%)	30	150	50~90	1	88

3.2 実験結果と解析

3.2.1 成膜速度のパワー依存性結果

図 3-1、表 3-2 ヘスパッタ電力変化における成膜速度を示す。成膜速度はスパッタ電力 50[W]から 90[W]で 8.00[nm/min]から 14.56[nm/min]に増加し、成膜速度はパワー増加に伴い増加傾向であることが確認できた。

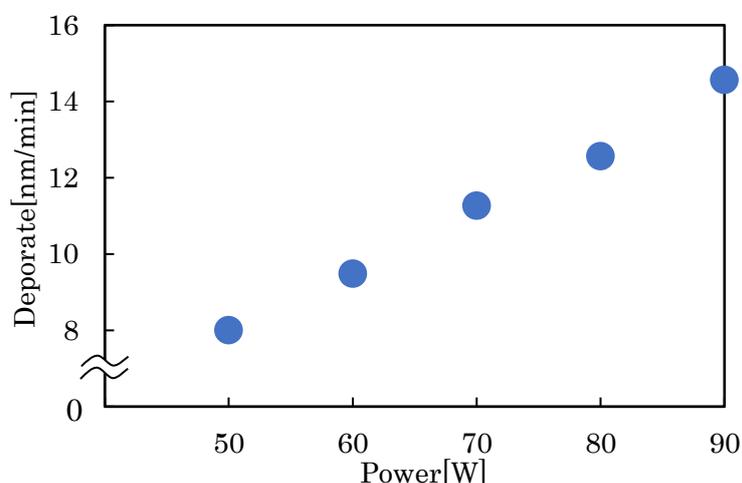


図 3-1 スパッタ電力変化における成膜速度

表 3-2 スパッタ電力変化における成膜速度

パワー[W]	50	60	70	80	90
成膜速度[nm/min]	8.00	9.48	11.26	12.56	14.56

3.2.2 構造特性評価

3.2.2.1 FE-SEM による表面・断面構造解析結果

各条件で成膜した AZO 薄膜を FE-SEM により観察した。図 3-2 に SEM 像を示す。

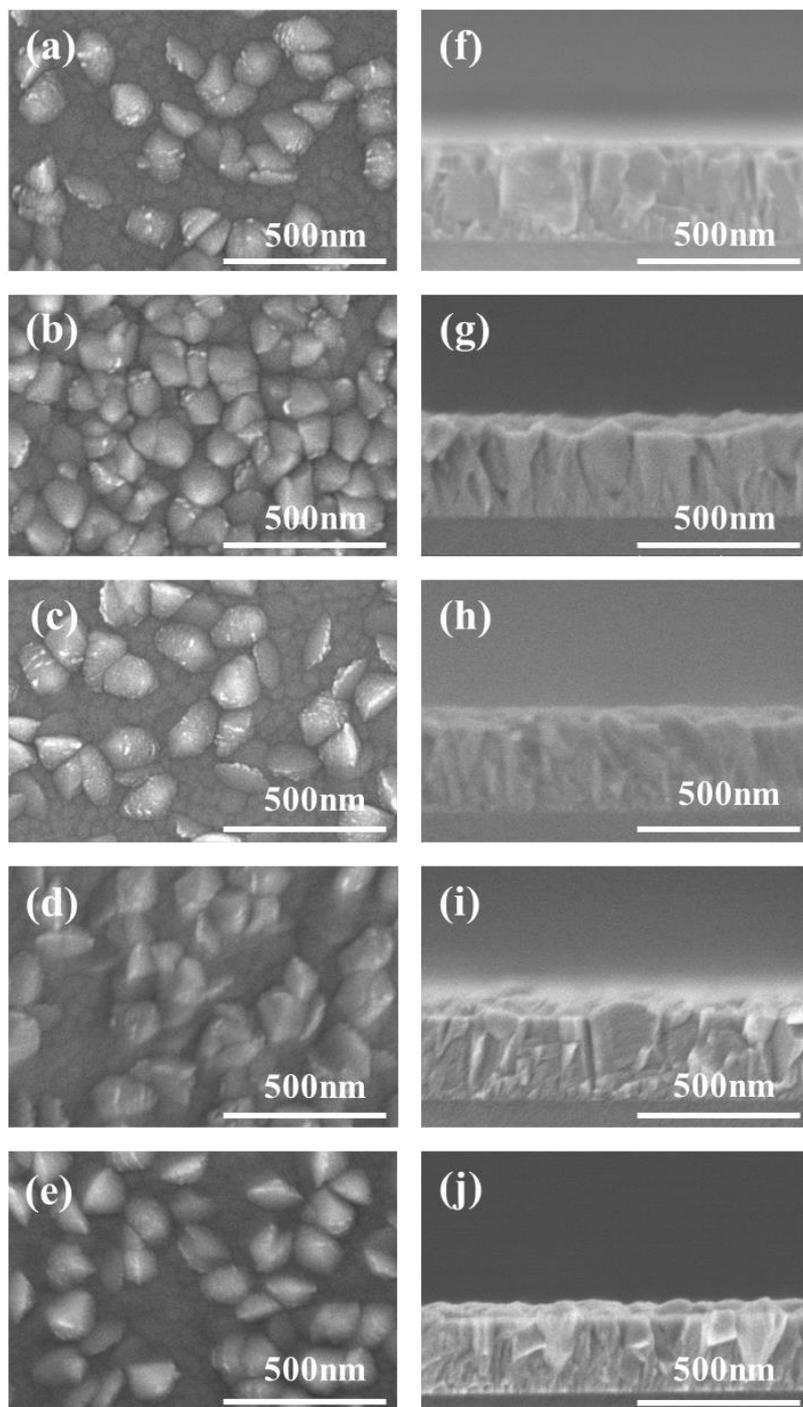


図 3-2 各試料(AZO 薄膜)の SEM 像

表面図(a)50[W]、(b)60[W]、(c)70[W]、(d)80[W]、(e)90[W]

断面図(f)50[W]、(g)60[W]、(h)70[W]、(i)80[W]、(j)90[W]

図 3-2 表面図より全ての試料で結晶が形成されており、断面図より結晶の c 軸配向も確認できた。また、全ての試料で 300[nm]の AZO 薄膜が確認できた。

3.2.2.2 XRD による結晶構造解析結果

図 3-3 へ各条件で成膜した AZO 薄膜の XRD 2 θ パターンを、図 3-4 へ c 軸結晶サイズ・圧縮応力とパワー依存性を示す。

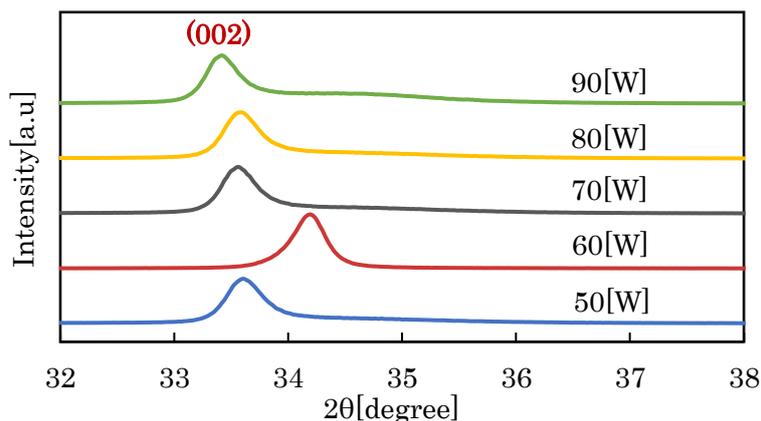


図 3-3 各試料(AZO 薄膜)の XRD2 θ パターン

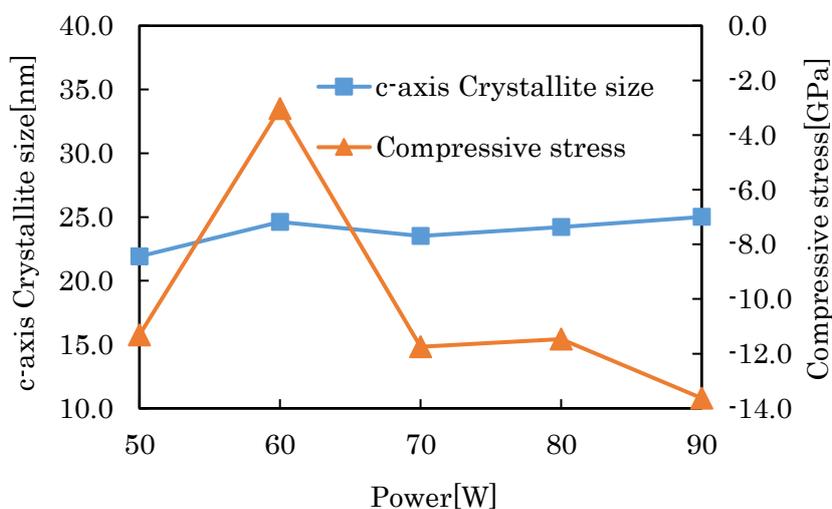


図 3-4 各試料(AZO 薄膜)の c 軸結晶サイズ・圧縮応力とパワー依存性

図 3-3 より全ての試料で c 軸格子面(002)のピークが確認できた。これはそれぞれの試料で c 軸に強い配向性があることを示す。図 3-4 より c 軸結晶サイズは 50[W]で 21.9[nm]、90[W]で 25.0[nm]であり、パワー増加に伴い増加傾向が見られた。圧縮応力は 50[W]で -11.3[GPa]、90[W]で -13.6[GPa]であり、パワー増加に伴い増加傾向が見られた。以上を合わせて考えると、パワー増加に伴って試料の圧縮応力に増加傾向があり、成膜条件のパワーが低いほど結晶性が良い傾向があることが分かった。

3.2.3 光学特性評価

3.2.3.2 透過率測定結果

図 3-5 に各条件で成膜した AZO 薄膜の透過率測定結果を示す。全ての試料で 79[%]以上の透過率を有していることが確認できた。

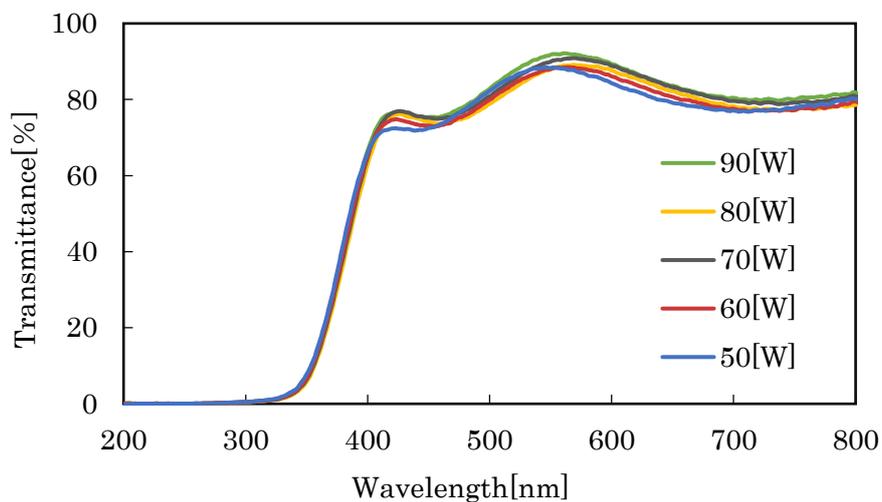


図 3-5 各試料(AZO 薄膜)の透過率測定結果

3.2.4 電気特性評価

3.2.4.1 抵抗率測定結果

各条件で成膜した AZO 導電薄膜の抵抗率は 50[W]が最も低く $0.732 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 、90[W]が最も高く $2.219 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$ であった。抵抗率はパワー増加に伴い少しだけ増加傾向であることが確認できた。

3.3 まとめ

DC マグネトロンスパッタリング法を用いてガラス基板上に AZO 薄膜の成膜を行い、その際スパッタ電力を変化させながら各条件の成膜を行った。実験結果より成膜速度、c 軸結晶サイズ、圧縮応力、抵抗率はパワー増加に伴い増加傾向であることが確認できた。

第4章 熱処理効果

4.1 AZO 薄膜への真空熱処理効果

4.1.1 実験方法

DC スパッタリング法によって各条件で成膜した AZO 薄膜の結晶性向上を目的とした真空熱処理を行った。また各試料の構造特性、光学特性、電気特性を評価した。

図 4-1 に熱処理条件を示す。炉内温度を室温 23[°C]から 20[min]で 500[°C]まで加熱後、炉内気圧 5.5×10^{-4} [Pa]以下の環境下で 60[min]真空熱処理を行った。

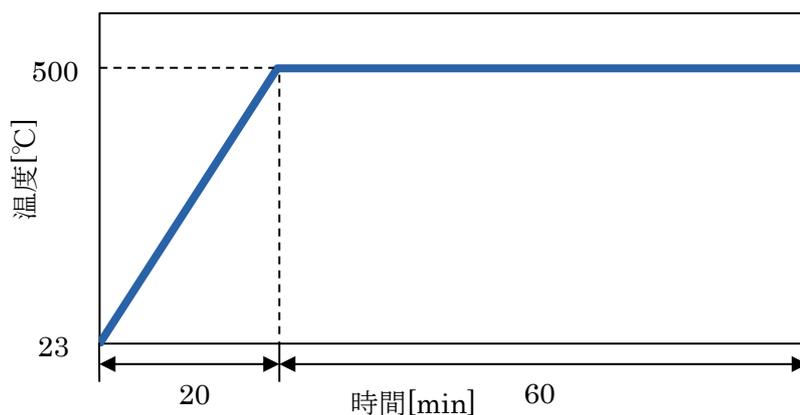


図 4-1 AZO 薄膜の熱処理条件

4.2 実験結果と解析

4.2.1 構造特性評価

4.2.1.1 FE-SEM による表面・断面構造解析結果

真空熱処理を行った各試料(AZO 薄膜)を FE-SEM により観察した。図 4-2 に SEM 像を示す。表面図より各試料で結晶の形成、断面図より結晶の c 軸配向が確認できた。

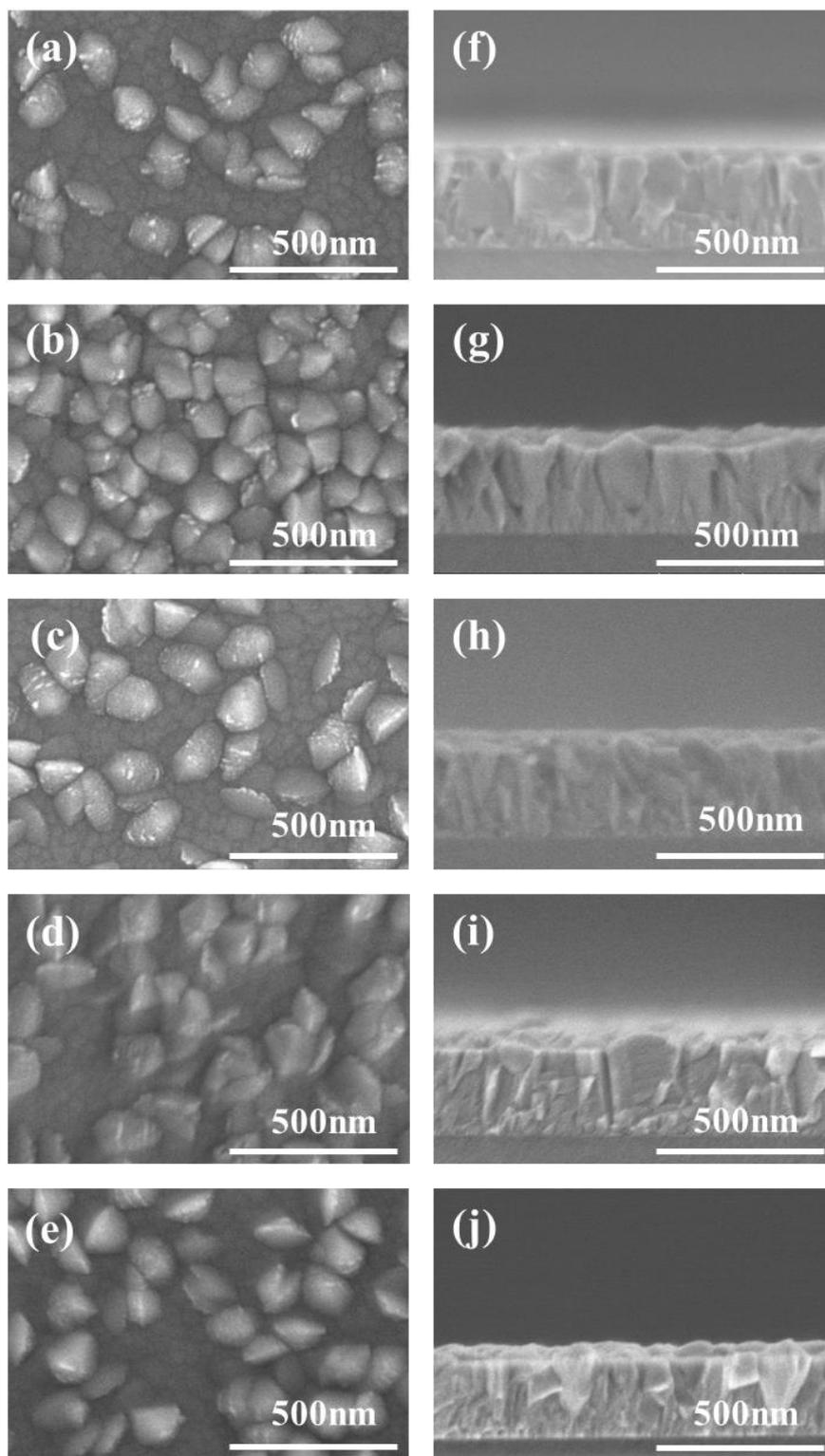


図 4-2 各試料(AZO 薄膜)の SEM 像
 表面図(a)50[W]、(b)60[W]、(c) 70[W]、(d)80[W]、(e)90[W]
 断面図(f)50[W]、(g)60[W]、(h)70[W]、(i)80[W]、(j)90[W]

4.2.1.2 XRD による結晶構造解析結果

図 4-3 へ真空熱処理を行った各試料(AZO 薄膜)の XRD 2 θ パターンを、図 4-4 へ c 軸結晶サイズ・圧縮応力とパワー依存性を示す。

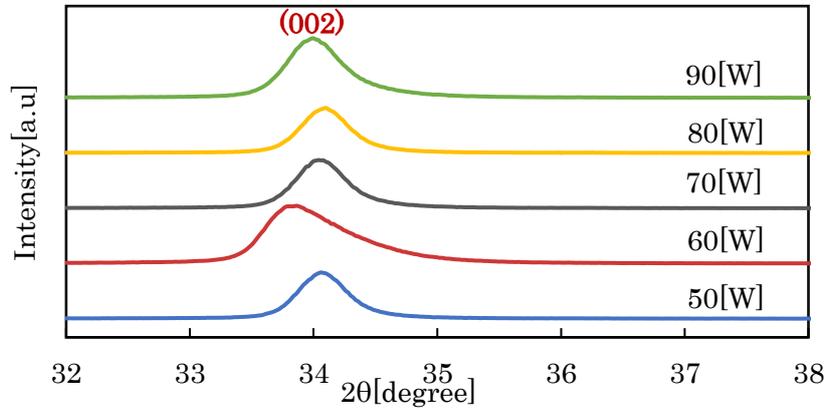


図 4-3 各試料(AZO 薄膜)の XRD2 θ パターン

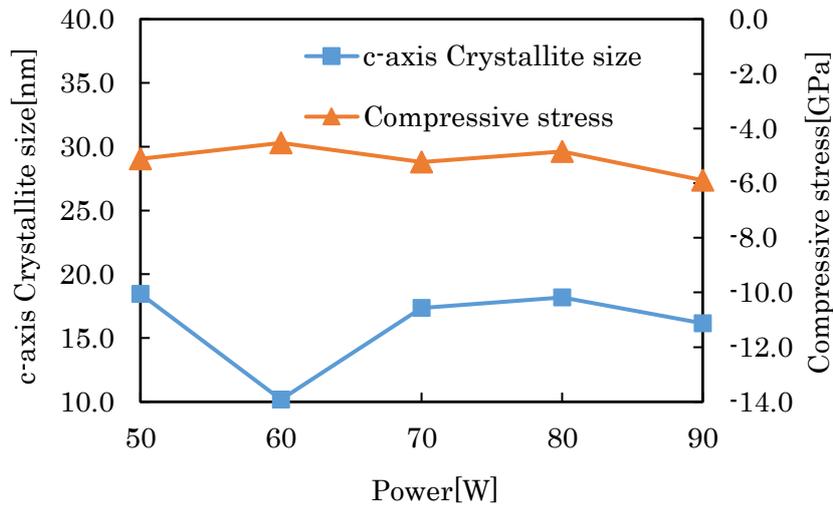


図 4-4 各試料(AZO 薄膜)の c 軸結晶サイズ・圧縮応力とパワー依存性

図 4-3 より全ての試料で c 軸格子面(002)のピークが確認できた。また真空熱処理前と比較すると、60[W]以外のピーク位置の 2 θ [deg]が 33.0[deg]程度から 34.0[deg]程度に右シフトした。図 4-4 より c 軸結晶サイズは熱処理前 20~25[nm]程度から熱処理後 10~18[nm]程度に減少した。圧縮応力は熱処理前(60[W]以外で)-14.0~-11.0[GPa]程度から熱処理後 -6.0~-4.0[Gpa]程度に減少した。

4.2.2 光学特性評価

4.2.2.1 透過率測定結果

図 4-5 に真空熱処理を行った各試料(AZO 薄膜)の透過率測定結果を示す。全ての試料で 83[%]以上の透過率を有していることが確認できた。

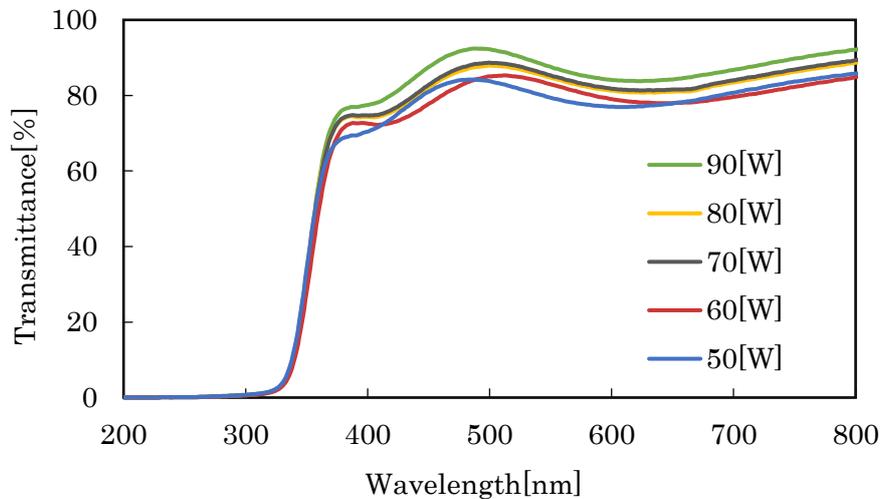


図 4-7 各試料(AZO 薄膜)の透過率測定結果

4.2.3 電気特性評価

4.2.3.1 抵抗率測定結果

表 4-1 に真空熱処理を行った AZO 薄膜の抵抗率測定結果を示す。各試料の抵抗率は $10^{-3}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 程度であり、真空熱処理前と比較すると $10^{-1}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 程度から減少した。

表 4-1 真空熱処理を行った AZO 薄膜の抵抗率測定結果

パワー[W]	抵抗率 $\times 10^{-3}[\Omega \cdot \text{cm}]$
50	1.574
60	1.890
70	1.611
80	1.536
90	1.806

4.3 まとめ

DC マグネトロンスパッタリング法を用いて各条件で成膜した AZO 薄膜を、結晶性向上を目的とし真空熱処理を施した。真空熱処理前と比較すると、真空熱処理による c 軸結晶サイズ、圧縮応力、抵抗率の減少が見られた。よって、真空熱処理によって結晶性の向上が見られた。

第5章 AZO 薄膜上への ZnO 薄膜の成膜

5.1 RF マグネトロンスパッタ法による AZO 基板上への ZnO 薄膜の成膜

5.1.1 実験方法

真空熱処理を行った AZO 薄膜[300nm]上へ RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、500[nm]の ZnO 薄膜を成膜した。また構造特性、光学特性、電気特性を評価し、下地 AZO 薄膜のスパッタ電力による依存性を分析した。表 5-1 へ成膜条件を示す。

表 5-1 RF マグネトロンスパッタ法による AZO 薄膜上への ZnO 成膜条件

基板	ターゲット	Ar ガス [sccm]	温度 [°C]	パワー[W]	圧力 [Pa]	WD [mm]
AZO/Glass	ZnO(5N)	30	150	180	7	88

5.2 実験結果と解析

5.2.1 構造特性評価

5.2.1.1 FE-SEM による表面・断面構造解析結果

真空熱処理を施した AZO 薄膜(各条件で成膜)上にさらに ZnO を成膜した試料を FE-SEM により観察した。SEM 像を図 5-1 へ示す。図 5-1 表面図より全ての試料表面で結晶均一性の良い ZnO 薄膜が確認できた。断面図より AZO 基板に対して垂直方向への柱状成長が確認された。また、全ての試料で 500[nm]の ZnO 薄膜の成膜が確認できた。

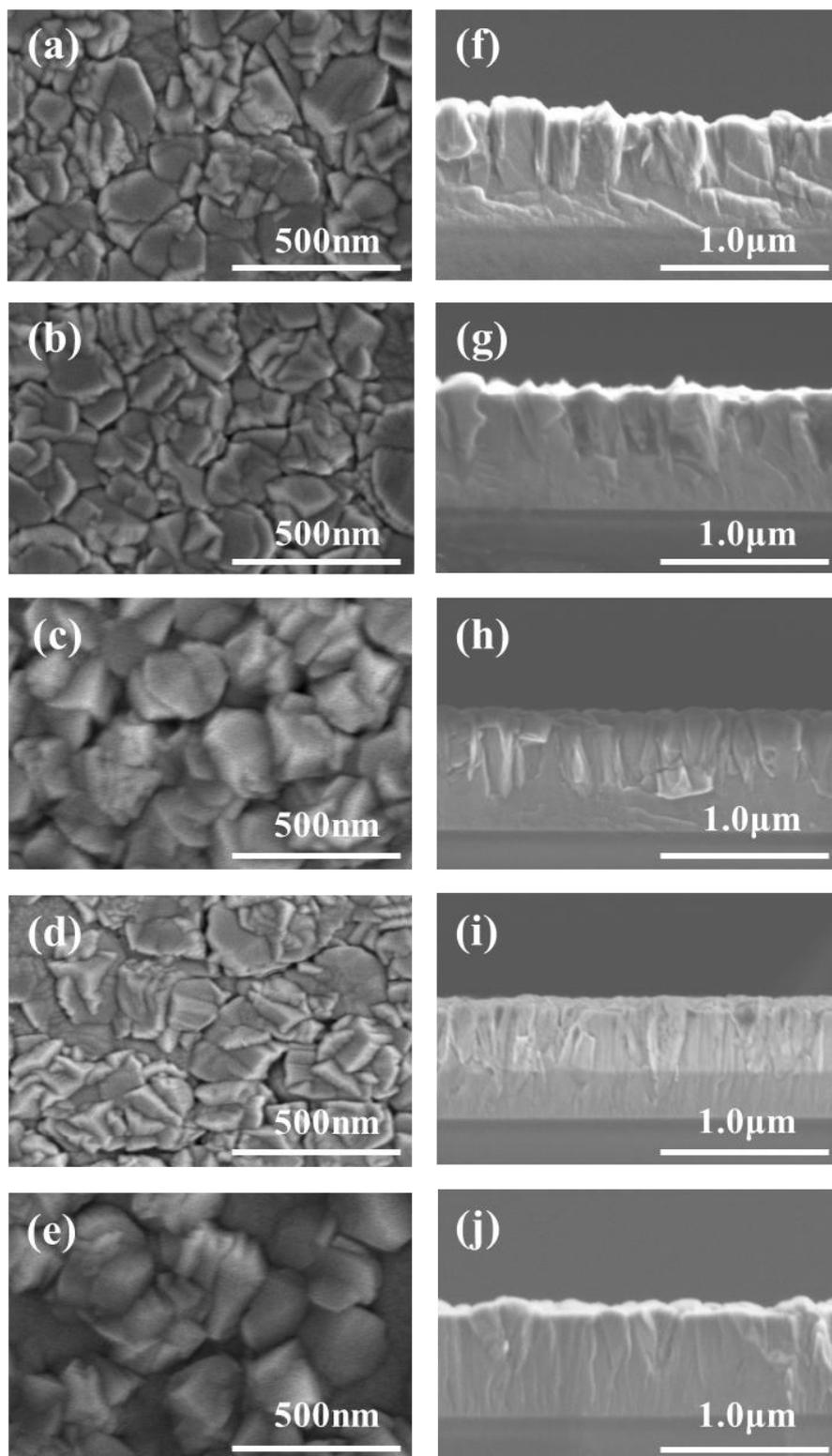


図 5-1 各試料(ZnO/AZO)の SEM 像
 表面図(a)50[W]、(b)60[W]、(c)70[W]、(d)80[W]、(e)90[W]
 断面図(f)50[W]、(g)60[W]、(h)70[W]、(i)80[W]、(j)90[W]

5.2.1.2 XRD による結晶構造解析結果

図 5-2 へ各条件で成膜した ZnO/AZO 薄膜の XRD2 θ パターンを、図 5-3 へ c 軸結晶サイズ・圧縮応力とパワー依存性を示す。

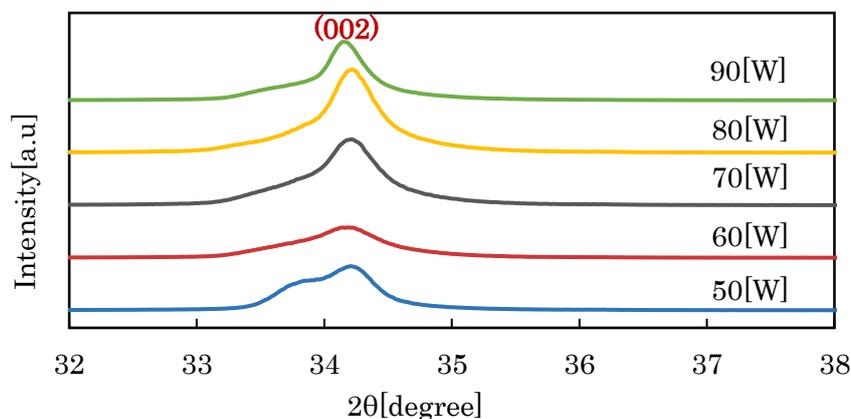


図 5-2 各試料(ZnO/AZO)の 2 θ パターン

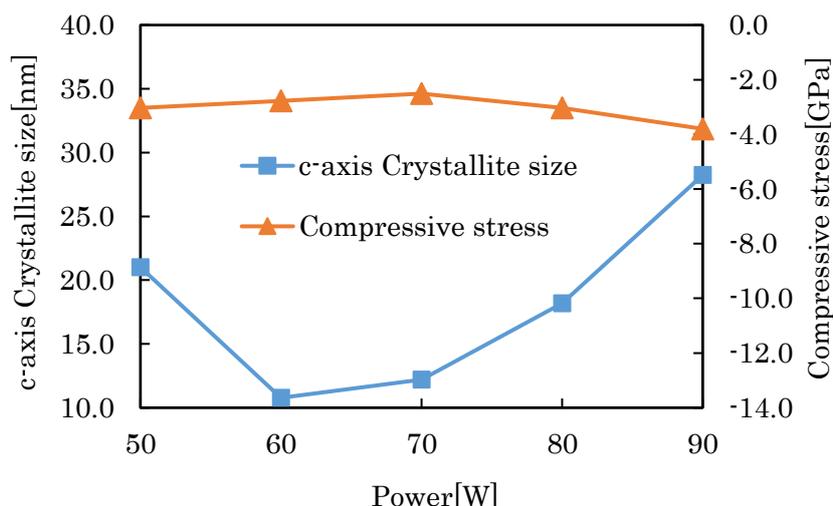


図 5-3 各試料(ZnO/AZO)の c 軸結晶サイズ・圧縮応力とパワー依存性

図 5-2 より全ての試料で c 軸格子面(002)のピークが確認できた。図 5-3 より c 軸結晶サイズは 60[W]から 90[W]にかけては 10.8[nm]から 28.2[nm]に増加傾向が見られた。圧縮応力は各条件で-4.0[GPa]から-2.0[GPa]の範囲内の値であった。

5.2.2 光学特性評価

5.2.2.1 透過率測定結果

図 5-4 へ各条件で成膜した ZnO/AZO 薄膜の透過率測定結果を示す。全ての試料で 80[%]以上の透過率を有していることが確認できた。

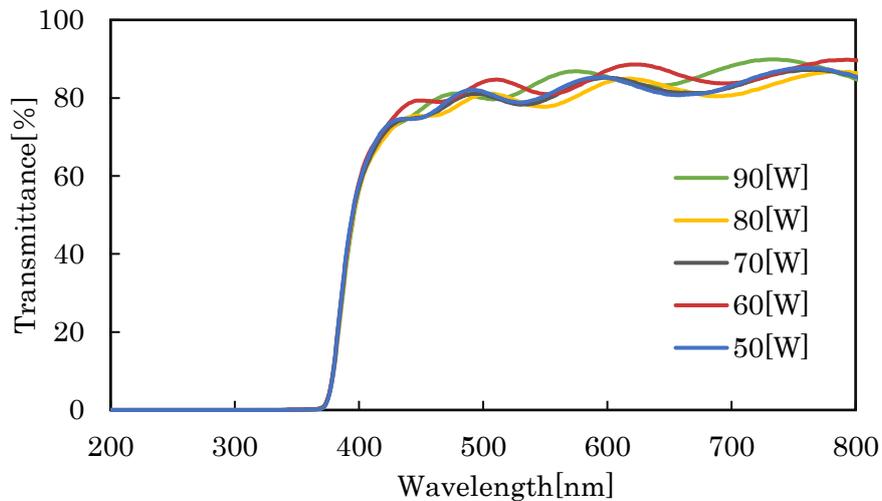


図 5-4 各試料(ZnO/AZO)の透過率測定結果

5.2.3 電気特性評価

5.2.3.1 抵抗率測定結果

表 5-2 へ各条件で成膜した ZnO/AZO 薄膜の抵抗率測定結果を示す。各試料の抵抗率は $10^{-3}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 程度であった。

表 5-2 各試料(ZnO/AZO/glass)の抵抗率測定結果

パワー[W]	抵抗率 $\times 10^{-3}[\Omega \cdot \text{cm}]$
50	8.023
60	5.804
70	6.045
80	7.542
90	5.684

5.3 まとめ

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、各条件で成膜した AZO 薄膜上に ZnO 薄膜の成膜を行った。構造特性評価より、SEM 像断面図で AZO 基板上 ZnO 薄膜が確認でき、XRD 測定で c 軸結晶サイズのパワー増加に伴う増加傾向が見られた。

第6章 酸素欠陥 ZnO ナノ構造の合成

6.1 FG 導入熱処理による酸素欠陥 ZnO ナノ構造の合成

6.1.1 実験方法

各条件で成膜した AZO 薄膜 300[nm] 上に ZnO 薄膜 500[nm] を成膜した ZnO/AZO 薄膜にフォーミングガス($H_2:N_2=1.96\%$)を導入した熱処理を行い、酸素欠陥の酸化亜鉛(ZnO) ナノ構造の合成を行った。また構造特性、光学特性を評価し、下地 AZO 薄膜のスパッタ電力による依存性を分析した。

図 6-1 へ熱処理条件を示す。炉内温度を室温 23[°C] から 20[min] で 450[°C] まで加熱後、炉内気圧を $4.5\sim 5.5\times 10^4$ [Pa] の範囲内に保ったまま 300[min] FG 導入熱処理を行った。

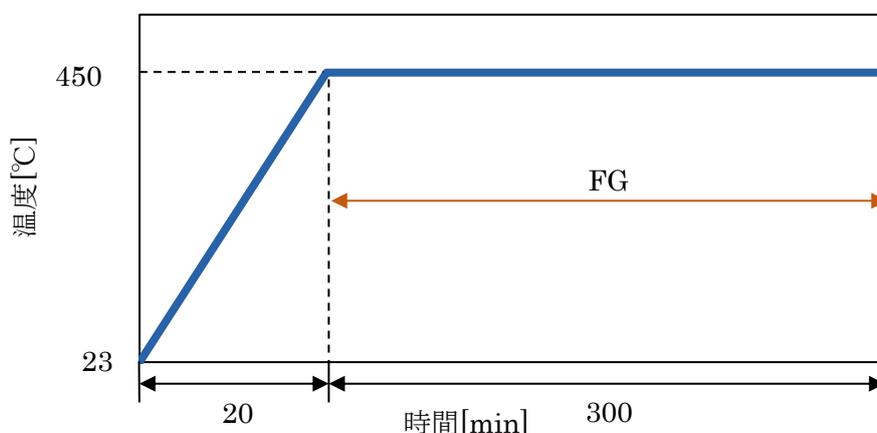


図 6-1 試料(ZnO/AZO)への熱処理条件

6.2 実験結果と解析

6.2.1 構造特性評価

6.2.1.1 FE-SEM による表面・断面構造解析結果

酸化亜鉛ナノロッドを合成した各試料を FE-SEM によって観察した。図 6-2 へ SEM 像を示す。また表 6-1 へ SEM 像により観察した各試料のナノロッド直径、ナノロッド高さ、ナノロッド密度を示す。

図 6-2 より全ての試料で c 軸に成長した六方晶構造の酸化亜鉛ナノロッドが確認できた。表 6-1 よりナノロッドの直径は 77[nm]~151[nm] の範囲で、密度は 10[個/ μm] と少なく、長さは 72[nm]~144[nm] とパワー増加に伴い増加傾向であることが確認できた。

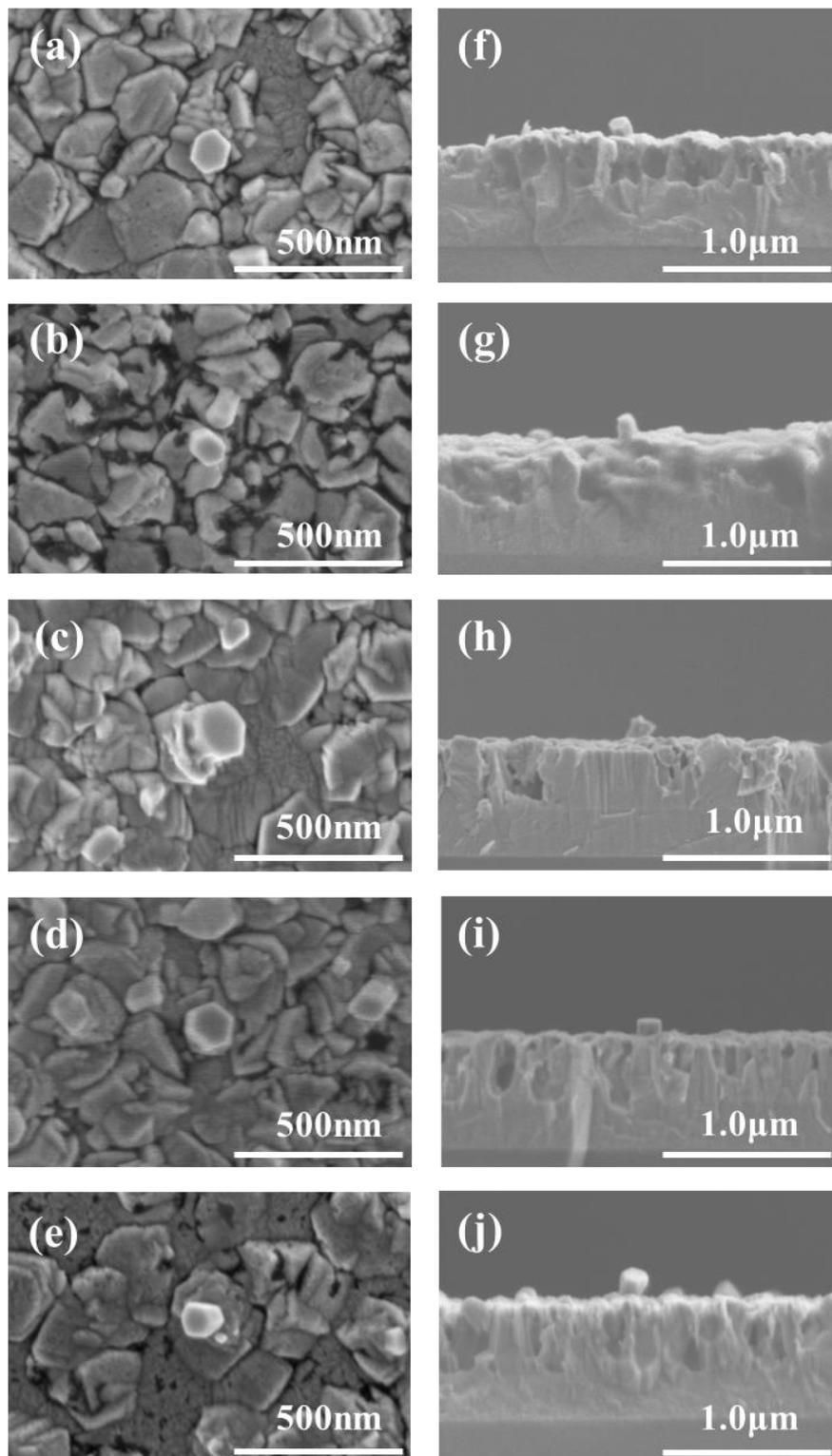


図 6-2 各試料(ZnO ナノ構造)の SEM 像
 表面図(a)50[W]、(b)60[W]、(c) 70[W]、(d)80[W]、(e)90[W]
 断面図(f)50[W]、(g)60[W]、(h)70[W]、(i)80[W]、(j)90[W]

表 6-1 SEM 像による各試料 AZO 薄膜上のナノロッド解析

パワー [W]	ナノロッド直径 [nm]	ナノロッド密度 [個/ μm^2]	ナノロッド長さ [nm]
50	102	3	72
60	77	3	87
70	151	7	101
80	144	5	101
90	96	2	144

6.2.1.2 XRD による結晶構造解析結果

図 6-3 へ酸化亜鉛ナノロッドを合成した各試料の XRD 2θ パターンを、図 6-4 へ c 軸結晶サイズ・圧縮応力を示す。

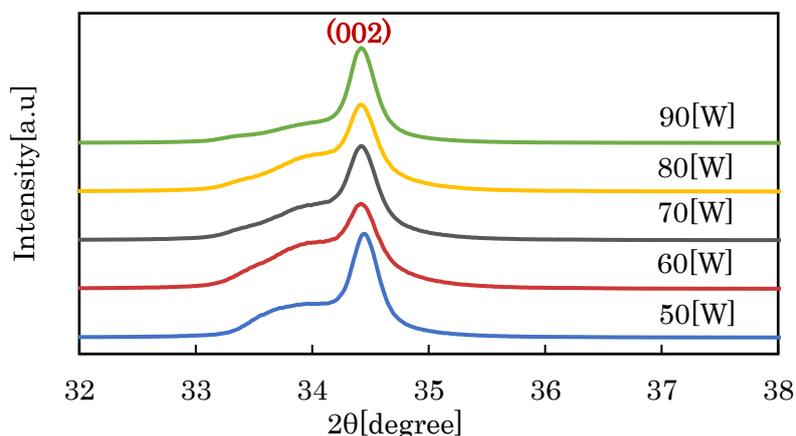


図 6-3 各試料(ZnO ナノ構造)の 2θ パターン

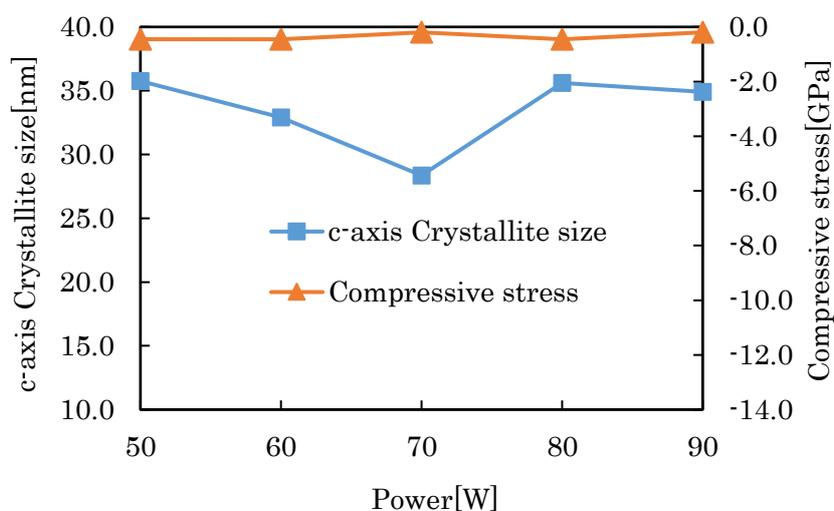


図 6-4 各試料(ZnO ナノ構造)の結晶サイズ・圧縮応力

図 6-3 より全ての試料で c 軸格子面(002)のピークが確認できた。またピーク位置についてもほぼ 34.42[deg]付近であった。図 6-4 より c 軸結晶サイズは 28~36[nm]程度と、FG 導入熱処理前 10~28[nm]と比較すると増加傾向が見られた。内部応力は-0.5~-0.2[GPa]程度と、FG 導入熱処理前-4.0~-2.0 [GPa]と比較すると減少傾向が確認できた。

6.2.2 光学特性評価

6.2.2.1 透過率測定結果

図 6-5 へ酸化亜鉛ナノロッドを合成した各試料の透過率測定結果を示す。全ての試料において、49[%]以上の透過率を有していることが確認できた。

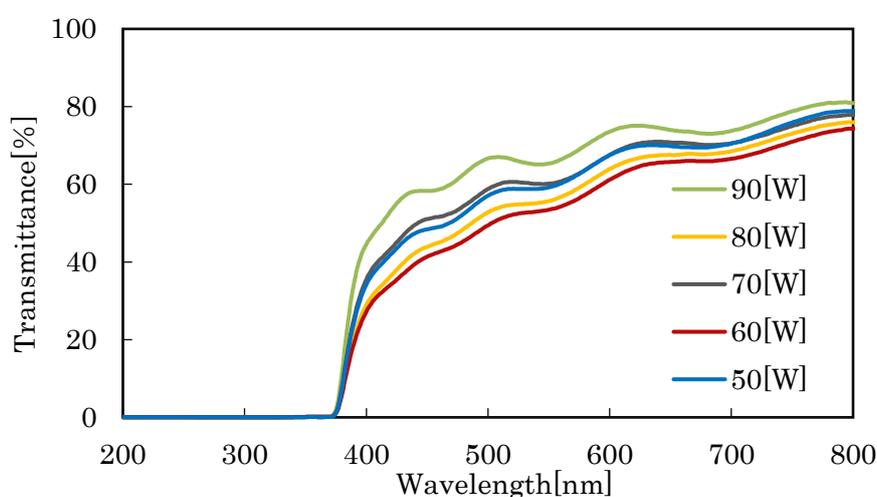


図 6-5 各試料(ZnO ナノ構造)の透過率測定結果

6.2.2.2 フォトルミネッセンス(PL)測定結果

図 6-6 へ酸化亜鉛ナノロッドを合成した各試料の PL 測定結果を示す。フォトルミネッセンススペクトルより紫外線領域(350[nm]から 400[nm])と可視光領域(400[nm]から 800[nm])にそれぞれピークが見られ、紫外線領域は ZnO バンド端発光による 380[nm]付近のピーク、可視光領域は酸素欠陥の ZnO による 500[nm]付近のピークと考えられる。可視光領域でのピーク強度はパワー増加に伴い減少傾向が見られ、50[W]が最もピーク強度が高かった。よって 50[W]は酸素欠陥が最も多いと考えられる

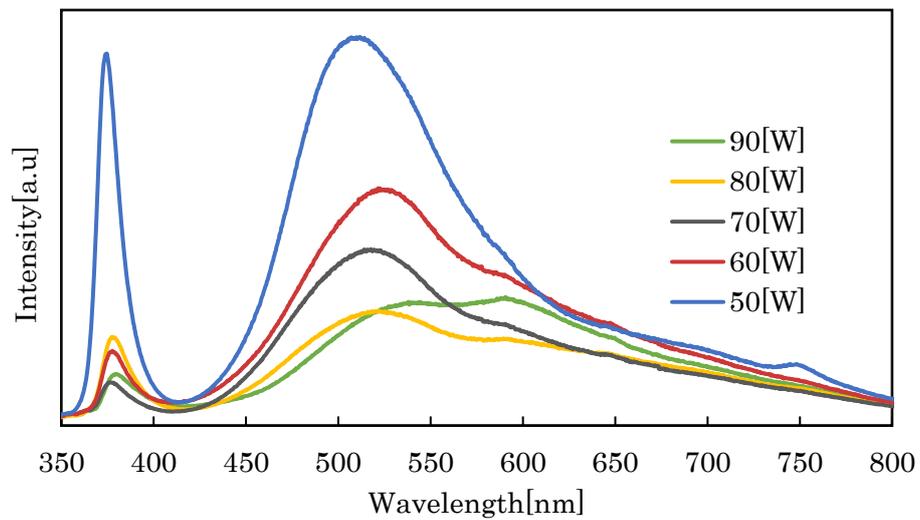


図 6-6 各試料(ZnO ナノ構造)の PL 測定結果

6.3 まとめ

FG 導入熱処理を用いて各条件で成膜した AZO 基板上へ酸素欠陥の酸化亜鉛ナノロッドを成長させた。全ての試料で六方晶構造の酸化亜鉛ナノロッドを確認することができ、FG 導入熱処理による c 軸結晶サイズの増加傾向、内部応力の減少傾向が見られた。また PL 測定結果より AZO 薄膜のスパッタ電力依存性が見られ、50[W]の試料で酸素欠陥による最も高いピーク強度が得られた。これは酸素欠陥の酸化亜鉛ナノ構造が 50[W]の試料の AZO 基板上で最も多く存在するということを意味する。

第7章 結論

・DCマグネトロンスパッタ法を用いたAZO薄膜の成膜パワー依存性と真空熱処理による影響

DCマグネトロンスパッタリング法を用いたAZO薄膜の成膜パワー依存性については、50[W]から90[W]の範囲において、成膜速度、c軸結晶サイズ、内部応力、抵抗率がパワー増加に伴い増加傾向であることが確認できた。さらにAZO薄膜に真空熱処理を施すことにより内部応力の減少による結晶性向上や抵抗率減少の傾向が見られた。

・RFマグネトロンスパッタリング法を用いてAZO薄膜上へZnO薄膜を成膜後、FG導入熱処理による酸化亜鉛ナノ構造の成長

全ての試料で六方晶構造の酸化亜鉛ナノロッドを確認することができ、FG導入熱処理によるc軸結晶サイズの増加傾向、内部応力の減少傾向が見られた。またPL測定結果より、可視光波長である500[nm]付近のピーク強度は、AZO薄膜のスパッタ電力増加に伴い減少する傾向が見られた。結果、AZO成膜条件50[W]の試料は酸素欠陥の酸化亜鉛による500[nm]付近のピーク強度が最も高かったことより、50[W]の試料(AZO基板上)に酸素欠陥の酸化亜鉛ナノ構造が多く存在するということが考えられる。

謝辞

本研究は、高知工科大学システム工学群電子系 光・エネルギー研究室 李 朝陽教授のもとで指導され、行われた研究であり、李教授には本研究や論文作成にあたり手厚くサポートしてくださりありがとうございました。装置の使い方や知識を教えていただいた修士課程の岡林さん、生田さん、田口さん、山下さん、寺倉さんには深く感謝申し上げます。

最後に、貴重な体験をさせていただいた4年間の大学生活の中で、ともに支えあった友人、いつも支えてくださった両親、そして高知工科大学にかかわるすべての方々に対し深い感謝の意を表します。ありがとうございました。

参考文献

- [1] TECH TIMES 製造エンジニアのための情報技術メディア,“蛍光体の発光 そのメカニズムと求められる特性”
<https://techtimes.dexerials.jp/optics/mechanism-of-phosphor-luminescence/>
- [2] 蛍光体同学会,“蛍光体ハンドブック”株式会社オーム社 p8.(2008)
- [3] 王 大鵬,川原村 敏幸,李 朝陽,平尾 孝,“ガラス基板上へのパターン化に成功した酸化亜鉛(ZnO)薄膜蛍光体”ITE Technical Report vol.35,No4 IDY2011-1,Jan.2011.
- [4] 李 朝陽,松田 時宜,川原村敏 幸,王 大鵬,古田 寛,古田 守,一ノ宮 敬治,中西 洋一郎,平尾孝,“ZnO 薄膜蛍光体の形成とその発光中心導入過程”薄膜材料デバイス研究会,第7回研究集会,予稿集,pp115-118(2010)
- [5] 高木 悟,“透明導電膜 ITO の基本物性”p52,Jan.1988.
- [6] 高木 悟,“透明導電膜の現状と今後の課題”p31,Oct.2006.
- [7]山本 哲也,古林 寛,“ポリマー基板上金属酸化物薄膜コーティング法と機能設計”電気学会論文誌 C (電子・情報・システム部門誌) IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems Vol.139 No.3 pp.185-191.Jul.2018.DOI:10.1541/ieejieiss.139.185
- [8] 片山 順一,“めっきプロセスによる ZnO 透明導電膜の作製”奥野製薬工業(株)総合技術研究所
https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj/60/10/60_10_625/_pdf ,p11,Jun.2009.
- [9] 株式会社真空デバイス,“スパッタ装置、マグネトロンスパッタの原理”
<https://www.shinkuu.co.jp/the-principle-of-magnetron-sputtering/>
- [10]株式会社 東レリサーチセンター,“X 線回折”
https://www.toray-research.co.jp/technical-info/analysis/structure/str_006.html
- [11]JAIMA 一般社団法人日本分析機器工業会,“紫外可視分光光度計の原理と応用”
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/spectroscopy/uvvis/>
- [12] しなぷすのハード製作記,“低い抵抗値を4端子法で測定する方法(1)”
<https://synapse.kyoto/tips/LowRes/page001.html>
- [13] MST 一般社団法人材料科学技術振興財団,“[PL]フォトルミネッセンス”
<https://www.mst.or.jp/method/tabid/167/Default.aspx>