

修士学位論文要約（平成29年 3月）

# V 添加による非晶質 ZnO 薄膜形成とその固相成長

渡部 晃弘

指導教員：鷲尾 勝由， 研究指導教員：川島 知之

## Formation of Amorphous ZnO Thin Films by V Doping and its Solid-Phase Crystallization

Akihiro WATANABE

Supervisor: Katsuyoshi WASHIO, Research Advisor: Tomoyuki KAWASHIMA

This thesis addresses the amorphization of ZnO thin films by V doping and its thermal solid-phase crystallization (SPC). A ZnO thin film on a  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  substrate was amorphized by V doping ( $\geq 4$  at.%). The amorphous layer was crystallized from c-axis-aligned initial-thin layer at the film-substrate interface. However, secondary phase ( $\text{Zn}_x\text{V}_y\text{O}_z$ ) was formed during the SPC and they deteriorated the film crystallinity. The secondary phase formation was suppressed by using the stacked ZnO/V-doped ZnO structure and thereby highly oriented ZnO thin film was obtained via SPC. This study demonstrated the effectiveness of V doping for the amorphization and the usefulness of the SPC method for the fabrication of high-quality ZnO thin films.

### 1. はじめに

ワイドギャップ半導体である酸化亜鉛 (ZnO) は可視光透過性や 60 meV の大きな励起子結合エネルギーなどを有し、透明太陽電池や紫外発光素子など様々なデバイスへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。これらの実現と実用化に、比較的安価な異種材料基板上への高品質薄膜形成技術が求められている。しかし、ZnO エピタキシャル膜は多結晶成長をしやすく、結晶配向性に課題があった。本研究は、単結晶薄膜成長に用いられる固相成長 (SPC) 法によって  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  基板上への高品質 ZnO 薄膜形成を図るものである。SPC を行うには、アモルファス薄膜の形成がまず必要であるが、ZnO はアモルファス基板上や低温成膜でも自己組織的に結晶成長するため、アモルファス薄膜の形成は困難である。本研究では、遷移金属である V に注目し、V 添加による ZnO 薄膜のアモルファス化とその SPC を検討した。

### 2. アモルファス VZO 薄膜の固相成長

RF マグネトロンスパッタ法を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  基板上に V 添加 ZnO (VZO) 薄膜 (V 濃度 4 at.%) を室温で堆積した。図 1 に堆積後の VZO 薄膜の out-of-plane XRD 測定  $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターンを示した。c 軸配向を示す  $\text{ZnO}(002)$  と  $(004)$  からの回折を観測し、その強度は膜厚 2 nm から変化しなかった。Out-of-plane 測定時の X 線侵入深さ (数十  $\mu\text{m}$ ) を考慮すると、VZO 薄膜は成長初期の数 nm 以下のみ配向しており、その上層部はアモルファス状と考えられる。図 2(a) に  $\text{ZnO}(100)$  の in-plane XRD 測定  $\phi$  スキャンパターンを示した。膜厚 2 nm の成長初期段階では図

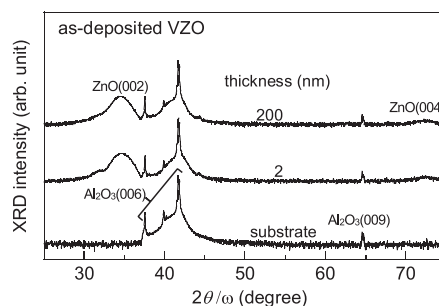


図 1 堆積後 VZO 薄膜の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターン

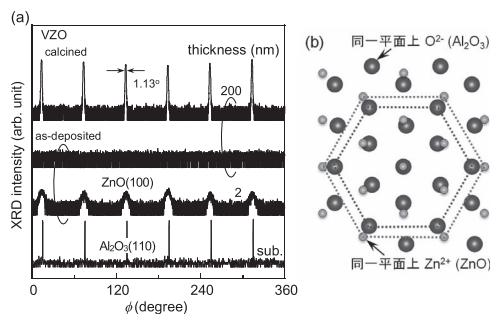
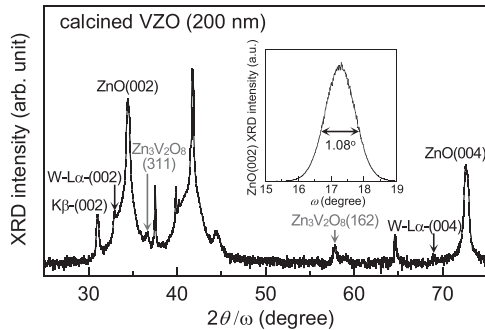
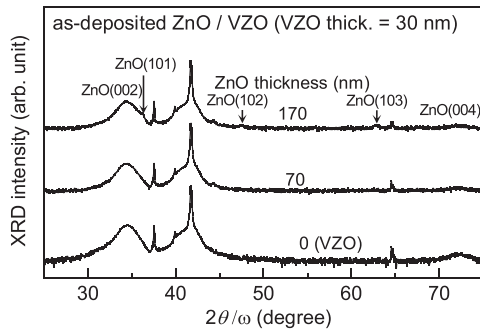


図 2 (a) VZO 薄膜の  $\phi$  スキャンパターン  
(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  上 ZnO の成長モデル

2(b) のような格子不整合度が最小 (18%) となる正規ドメイン成長を示す回折ピークが 6 回対称性を持って現れたが、厚膜では消失した。この結果から、VZO 薄膜では成長初期段階 (数 nm 以下) において、基板に整合した高配向層が形成されるものの、急激に

図3 熱処理後 VZO 薄膜の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターン図4 堆積後積層膜の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターン

ZnO の結晶性は劣化し、アモルファス化することが明らかになった。

このアモルファス(a-) VZO 薄膜(200 nm)に 900°C の窒素雰囲気熱処理を施すと、初期配向層と同じ正規ドメインが観測され、そのピーク半値全幅(FWHM)は 1.13°であった。これは初期層をシードとした SPC である。図 3 に熱処理後の VZO 薄膜の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターンと ZnO(002) ロッキングカーブを示した。 $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターンでは、ZnO(002) 回折強度が大きく増加した一方で、副生成物(副相)である  $\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$  からの回折も観測し、この副相が ZnO の結晶配向性を劣化させることを確認した<sup>2)</sup>。このとき、ZnO(002) ロッキングカーブ FWHM は 1.08°であった。

### 3. a-ZnO / VZO 積層膜の固相成長

副相形成は高い V 濃度が主因と考えられるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  基板上でのアモルファス化には 4 at.% 以上の高濃度添加が必要である<sup>3)</sup>。そこで、アモルファス VZO 薄膜(30 nm)上に ZnO 薄膜を積層し、熱拡散による低 V 濃度化と副相形成の抑制を検討した。図 4 に ZnO/VZO 積層膜の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターンを示した。a-VZO 上に室温で堆積した ZnO 薄膜は、膜厚が 170 nm 以上になると ZnO(101), (102), (103) からの回折を生じ、自己組織的に傾斜配向成長を始めた。図 5 に 900°C 熱処理後の ZnO(170 nm)/VZO(30 nm) 積層膜の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターンと SIMS プロファイルを示した。VZO 単層膜で観測された副相からの回

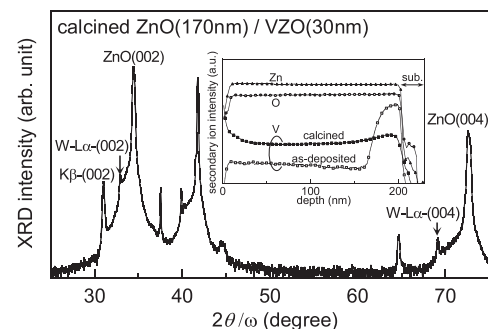
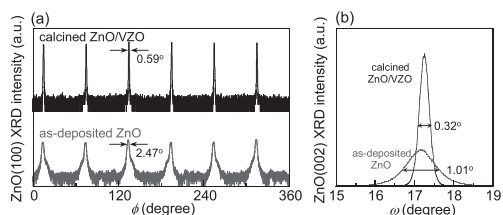
折はなく、SIMS プロファイルから熱処理によって V 原子は VZO 層から ZnO 層に熱拡散したことを確認した。さらに、熱処理前に観られていた傾斜配向面は消失した。この熱処理後 ZnO/VZO 積層膜と 450°C で成膜した ZnO 薄膜(200 nm)の ZnO(100)  $\phi$  スキャンパターンと ZnO(002) ロッキングカーブを図 6(a), (b) にそれぞれ示した。積層膜の ZnO(100) ピークと ZnO(002) ロッキングカーブの FWHM はそれぞれ 0.59°と 0.32°であった。また、高温で成膜した ZnO 薄膜の FWHM は ZnO(100): 2.47°, (002): 1.01°であった。従って、低 V 濃度化と副相形成抑制により、高温で成膜した ZnO に比べても高い配向性を得た。

### 4. まとめ

V 添加による ZnO 薄膜のアモルファス化とその SPC について検討した。4 at.% の V 添加により、 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  基板上に整合した極薄の配向層上にアモルファス ZnO 薄膜を堆積することに成功した。SPC 後の VZO 薄膜に形成される副相が結晶配向性を劣化させてしまう。しかし、VZO と ZnO 薄膜を積層化することで、膜全体の V 濃度を低減し、それに伴う副相形成の抑制によって、高配向な ZnO 薄膜を形成できた。本研究は、ZnO 薄膜のアモルファス化に対する V 添加の有効性並びに高品質 ZnO 薄膜形成における SPC 法の有用性を示した。

### 文献

- 1) T. Minami, *Thin Solid Films* **516** (2008) 5822.
- 2) A. Watanabe et al., *J. Electron. Mater.* **45** (2016) 2008.
- 3) A. Watanabe et al., *Thin Solid Films* **605** (2016) 73.

図5 熱処理後積層膜の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンパターンと SIMS プロファイル図6 (a) 熱処理後積層膜の  $\phi$  スキャンパターン  
(b) 熱処理後 ZnO(002) ロッキングカーブ