

in-situ連続測定によるAZO透明導電膜の抵抗率の温度変化

新井, 佑樹 / ARAI, Yuki

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

56

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

5

(発行年 / Year)

2015-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00011076>

in-situ 連続測定による AZO 透明導電膜の 抵抗率の温度変化

CONTINUOUS IN-SITU RESISTIVITY MEASUREMENT DURING ANNEALING OF TRANSPARENT CONDUCTIVE ALUMINUM DOPED ZINC OXIDE FILMS

新井佑樹

Yuki ARAI

指導教員 山本康博 教授

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

Aluminum doped zinc oxide (AZO) films (350 nm in thickness) were prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering with a ZnO target containing 2 wt.% of Al_2O_3 in pure Ar at 0.1 Pa. The continuous in-situ resistivity measurement was carried out by the four-point probes set in a tube furnace at the temperature range between RT and 500 °C in O_2 and N_2 . The Hall effect measurement was carried out by means of the Van der Pauw configuration at RT after annealing at the temperature range between 100 and 500 °C in O_2 and N_2 . Structure of deposited films was examined by X-ray diffractometer (XRD) and Transmission Electron Microscope (TEM) observation. Since the X-ray diffraction profiles and the TEM images revealed that these as-deposited films were poly-crystalline and their crystal grains did not essentially grow even after annealing up to 500 °C, the resistivity was mainly governed by the change of the density of the oxygen vacancy emitting free electrons above 300 °C to 500 °C. For the oxidizing (O_2) atmosphere annealing, the resistivity increased by the oxygen vacancy extinction above 300 °C to 500 °C while for the non-oxidizing (N_2) atmosphere annealing, where extinction did not occur, the resistivity continued to decrease.

Key Words: Aluminum doped zinc oxide (AZO), Sputtering, Electrical resistivity

1. はじめに

今日、透明導電膜はフラットパネルディスプレイ、タッチパネル、太陽光パネル等に透明電極として幅広く応用されている。現在、透明電極として採用されている透明導電膜の大半が ITO(Indium Tin Oxide)薄膜である。ITO 薄膜が採用される主な理由として、他の透明導電膜よりも可視光領域において高い透過率を示し、低い電気抵抗率が得られるという点などが挙げられる。しかし、近年、構成元素であるインジウムの価格高騰による不安定な供給、材料コストの上昇や、有毒性等により ITO に替わる材料の開発が活発化している。AZO(Aluminum doped zinc oxide)薄膜は高透過率を示し、材料コストも低く、低い電気抵抗率で、毒性もないため、次世代の透明導電膜の代替材料の一つとして注目されている。AZO 薄膜の電気伝導は ITO 薄膜と同様、Al 添加による Zn 置換及び酸素空孔形成に基づく自由電子の放出によるものと報告されている[1][2][3][4]。

本研究では AZO 透明導電膜の電気伝導機構をより明

らかにするために、スパッタ法で作成した AZO 薄膜を in-situ 連続電気抵抗測定によりアニール中及び冷却中の抵抗率変化を測定した。酸化雰囲気（酸素ガス）及び非酸化雰囲気（窒素ガス）中で測定し、主に電気伝導に及ぼす酸素の影響を検討した。アニール後の AZO 薄膜の電気伝導機構を明らかにするために、Van der Pauw 法を用いたホール効果測定により、電気抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度を算出した。また結晶構造変化が電気伝導変化に与える影響を調査するため、X 線回折装置 (XRD, X-ray diffractometer) 及び、透過型電子顕微鏡 (TEM, Transmission Electron Microscope) を用いて評価した。

2. 実験

AZO 薄膜サンプルは RF マグネトロンスパッタリング装置 (ANELVA SPF-210H) を用いて、ターゲットは AZO ($\text{ZnO} + 2 \text{ wt.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) 焼結体を使用し、ガラス基板上に作成した。図 1 に使用した堆積装置概略図を示す。スパッ

タガスは Ar ガスを用いて、背圧 0.1 Pa、基板温度は室温で堆積した。堆積膜の膜厚は段差計(KLA-TENCOR Alpha-step 500)を用いて測定し 350 nm に統一した。表 1 に堆積条件を示す。

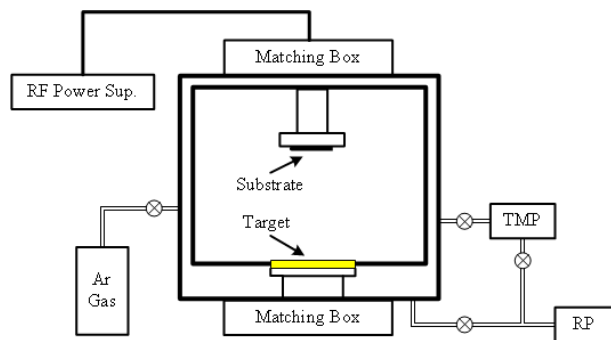


図 1 堆積装置概略図

表 1 堆積条件

Target:	AZO (ZnO+2wt.%Al ₂ O ₃)
Pressure:	0.1 (Pa)
RF power:	100 (W)
Sputter gas:	Ar
Substrate:	Glass
Substrate temperature:	RT
Thickness:	350 (nm)

電気特性は in-situ 連続電気抵抗測定及び、ホール効果測定により評価した。図 2 に in-situ 連続電気抵抗測定装置概略図を示す。in-situ 連続電気抵抗測定は赤外線加熱炉を用いて四探針法により、酸素及び窒素雰囲気中で行い、昇温速度 3 °C/min で 500 °C まで昇温中ならびに室温まで自然冷却を行いながら測定した。

ホール効果測定は酸素及び窒素雰囲気中で 100 °C から 500 °C までの各温度にアニール後、Van der Pauw 法により室温で測定した。またアニールは 3 °C/min の昇温速度で行い、設定温度に到達後、室温まで自然冷却を行った。

結晶構造変化はホール効果測定と同様の条件でアニール後、XRD(RIGAKU RINT-2500) 及び TEM(JEOL JEM-2100F)により評価した。

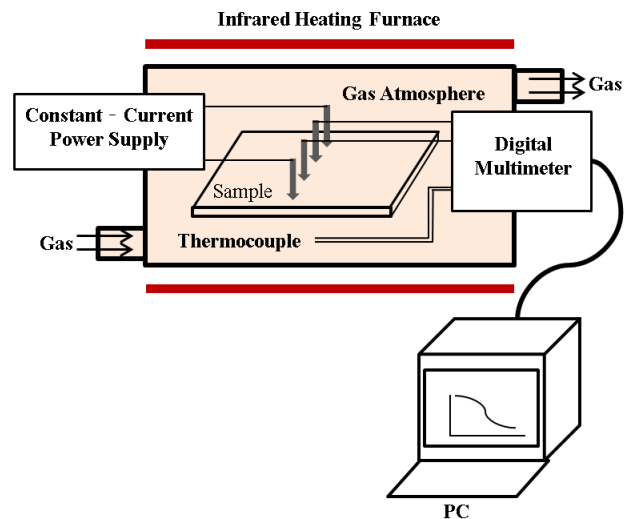


図 2 in-situ 連続電気抵抗測定概略図

3. 結果

図 3 に酸素及び窒素雰囲気中 in-situ 連続電気抵抗測定による AZO 薄膜の抵抗率の温度変化を示す。図から明らかなように、酸素雰囲気中では室温から 300 °C まで、窒素雰囲気中では室温から 200 °C まで、それぞれ複雑な抵抗率変化を示した。この複雑な変化の原因は現在のところ不明である。酸素雰囲気中では 300 °C～380 °C のアニール中に抵抗率が急激に上昇した。380 °C～500 °C のアニール中では抵抗率上昇により、測定装置の測定可能範囲を超えたため測定不可となった。窒素雰囲気中では 200 °C～460 °C のアニール中に抵抗率が減少し、460 °C において抵抗率は $2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であった。460 °C～500 °C のアニール中では抵抗率がわずかに上昇し、500 °C において抵抗率は $3.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であった。自然冷却開始直後、比較的小さな抵抗率の上昇が見られた。

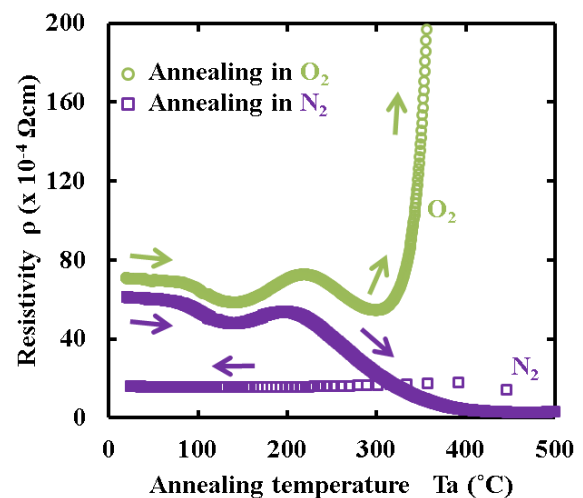


図 3 in-situ 連続電気抵抗測定による AZO 薄膜の抵抗率の温度変化

酸素及び窒素雰囲気中で各温度にアニール後、Van der Pauw 法によるホール効果測定により算出した AZO 薄膜の抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度をそれぞれ図 4、図 5、図 6 に示す。酸素及び窒素雰囲気中アニール共に、アニール温度に対する抵抗率変化は in-situ 連続電気抵抗測定による抵抗率変化と同じような結果となった。キャリア濃度は酸素雰囲気中アニールを行ったサンプルでは 300 °C までのアニールで上昇し、400 °C、500 °C アニールで減少した。対して窒素雰囲気中アニールを行ったサンプルでは 400 °C までのアニールで上昇し、500 °C のアニールでわずかに減少した。ホール移動度は酸素雰囲気中アニールを行ったサンプルでは、200 °C~500 °C のアニールで温度上昇と共に減少した。対して窒素雰囲気中アニールを行ったサンプルでは、200 °C、300 °C アニールで減少し 400 °C、500 °C アニールで上昇した。

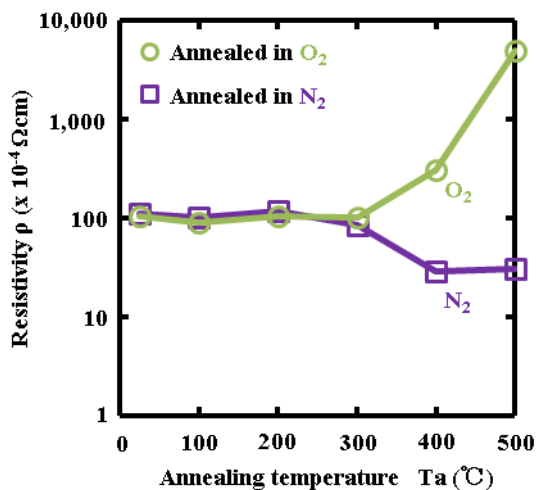


図 4 ホール効果測定により算出した AZO 薄膜のアニール温度に対する抵抗率

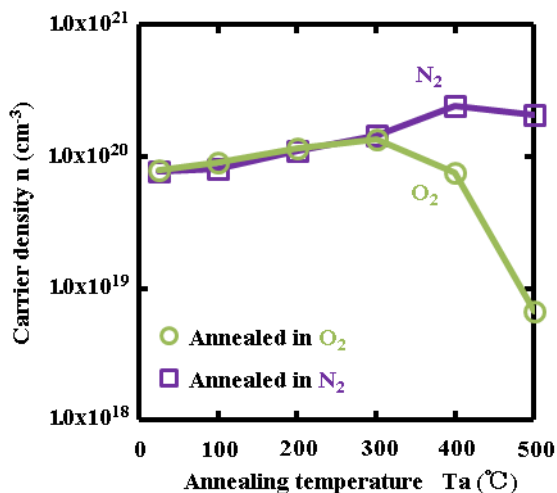


図 5 ホール効果測定により算出した AZO 薄膜のアニール温度に対するキャリア濃度

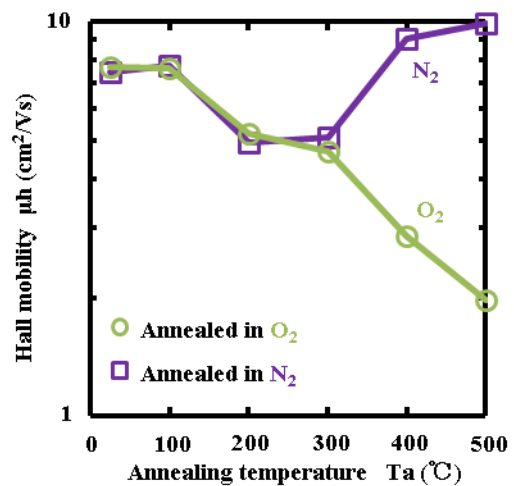


図 6 ホール効果測定により算出した AZO 薄膜のアニール温度に対するホール易動度

酸素及び窒素雰囲気中で各温度にアニール後、XRD で測定した AZO 薄膜の X 線回折プロファイルをそれぞれ図 7、図 8 に示す。as-dep の段階で多結晶化しており、酸素及び窒素雰囲気中アニール共に、ZnO のピークのみが観測された。また、500 °C までのアニールでは顕著な結晶構造変化は観測されなかった。

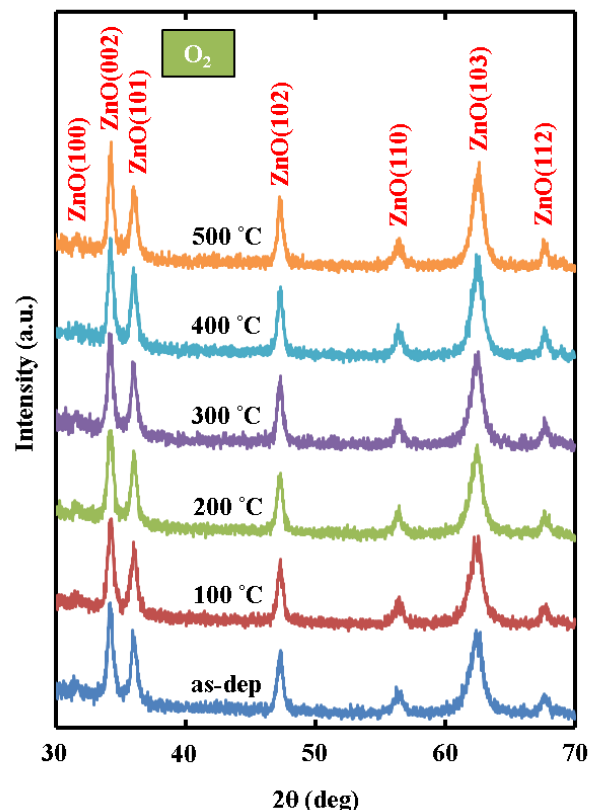


図 7 酸素雰囲気中アニールした AZO 薄膜の X 線回折プロファイル

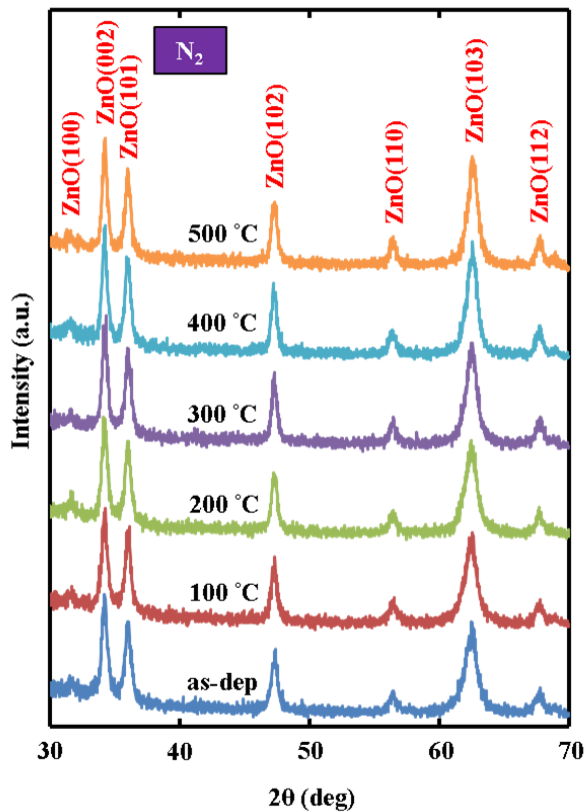


図 8 窒素雰囲気中アニールした AZO 薄膜の X 線回折プロファイル

次に、TEM により観察した AZO 薄膜の as-dep 試料の断面 TEM 画像を図 9 に示す。また酸素及び窒素雰囲気中で 500 °C アニール後、観察した AZO 薄膜の断面 TEM 画像をそれぞれ図 10、図 11 に示す。as-dep の段階で不均質な柱状の多結晶構造が見られた。また、酸素及び窒素雰囲気中アニール共に、XRD による観測結果と同様、500 °C までのアニールでは顕著な結晶構造変化は見られなかった。

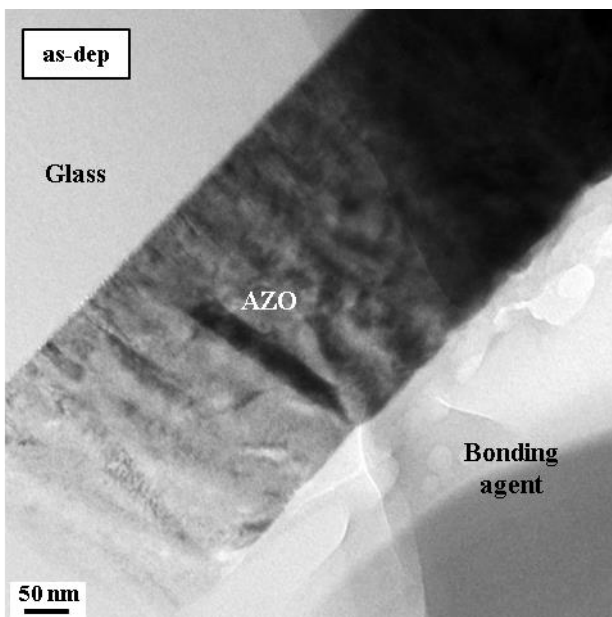


図 9 AZO 薄膜の as-dep 試料の断面 TEM 画像

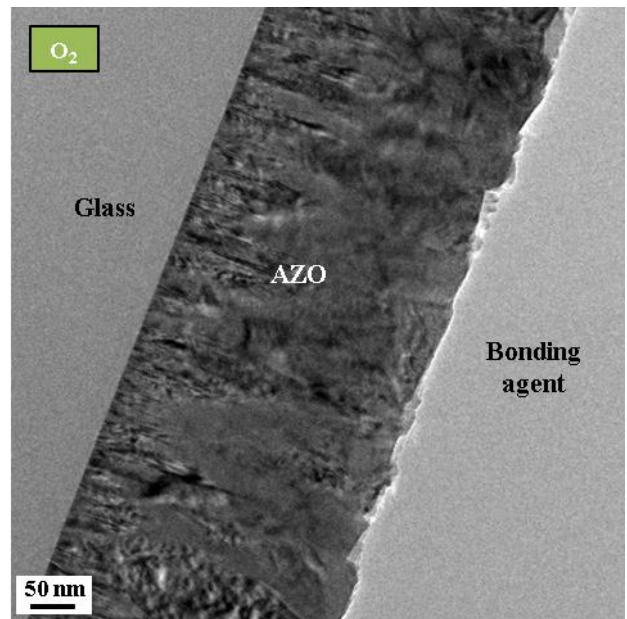


図 10 酸素雰囲気中 500 °C アニールした AZO 薄膜の断面 TEM 画像

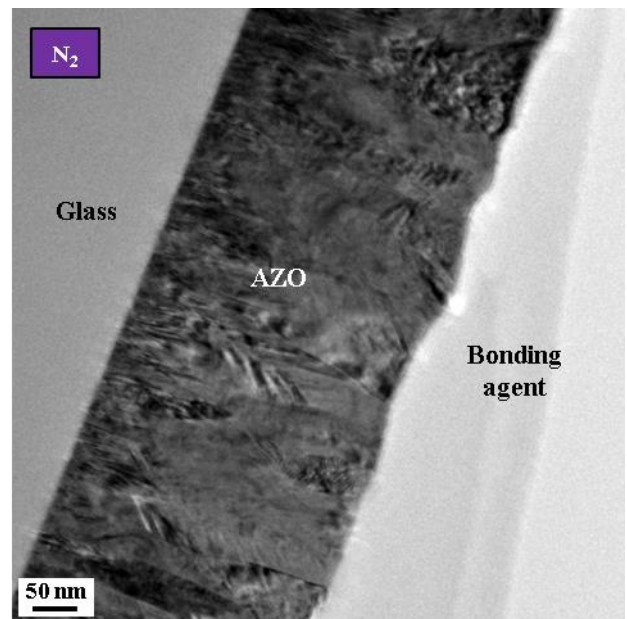


図 11 窒素雰囲気中 500 °C アニールした AZO 薄膜の断面 TEM 画像

4. 考察

500 °C までのアニールでは結晶構造に大きな変化が見られなかった。このことから、300 °C～500 °C アニールでの抵抗率変化は、自由電子を放出する酸素空孔の濃度変化が主な原因だと言える。300 °C～500 °C アニールにおいて、酸化雰囲気中アニールでは酸素空孔の消滅により抵抗率が上昇した。対して、非酸化雰囲気中アニールでは、酸素空孔の消滅は起こらないため抵抗率は減少し続けた。

酸素雰囲気中で 400 °C、500 °C アニールしたとき、キャリア濃度とホール移動度の両方が減少した原因として、

結晶粒界に金属原子が偏析したことが考えられる[5][6]. 高温アニールにより結晶粒界に金属原子が偏析し、キャリアはドナーとして非活性になり、キャリア濃度が減少する. また、偏析した金属原子はキャリアが結晶粒通過時に影響を受けるポテンシャル障壁の大きさを変化させ、ホール移動度を減少させる.

5. 結論

AZO 透明導電膜の電気伝導機構をより明らかにするために、スパッタ法で作成した AZO 薄膜を in-situ 連続電気抵抗測定により酸化雰囲気（酸素ガス）及び非酸化雰囲気（窒素ガス）中で測定した. X 線回折プロファイル及び断面 TEM 画像の結果より 500 °C までのアニールでは結晶構造に大きな変化が見られなかった. このことから、300 °C~500 °C アニールでの抵抗率変化は、自由電子を放出する酸素空孔の濃度変化が主な原因だと言える. 300 °C~500 °C アニールにおいて、酸化雰囲気中アニールでは酸素空孔の消滅により抵抗率が上昇した. 対して、非酸化雰囲気中アニールでは、酸素空孔の消滅は起こらず抵抗率は減少し続けた.

謝辞

本研究を進めるにあたり懇切丁寧にご指導頂いた山本

康博教授をはじめ、ご協力やご助言をいただきました高山新司教授, 株式会社コメットの鈴木摂様, 石橋啓次様, 精密分析室の市原正樹様, 原田善之様, 上田芳弥様に深く感謝いたします. また、本研究の共同研究者である木全健人氏, 小泉庄史氏をはじめとして共に過ごした山本研究室の皆様にも心より御礼申し上げます.

参考文献

- 1) Tadatsugu Minami, Hidehito Nanto, Shinzo Takata, Japanese Journal of Applied Physics 23, L280 (1984).
- 2) S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, Thin Solid Films 435, 78 (2003).
- 3) Zhiyun Zhang, Chonggao Bao, Wenjing Yao, Shengqiang Ma, Lili Zhang, Shuzeng Hou, Superlattices and Microstructures 49, 644 (2011).
- 4) Doo-Soo Kim, Ji-Hyeon Park, Su-Jeong Lee, Kyung-Jun Ahn, Mi-So Lee, Moon-Ho Ham, Woong Lee, Jae-Min Myoung, Materials Science in Semiconductor Processing 16, 997 (2013).
- 5) C. Guillén, J. Herrero, Vacuum 84, 924 (2010).
- 6) Z. L. Pei, X. B. Zhang, G. P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, Thin Solid Films 497, 20 (2006).