

基板バイアスを印加したRFスパッタリング法によるZnO薄膜作製とその評価

TSUNODA, Kei / 角田, 啓

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

82

(発行年 / Year)

2016-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2016-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(理工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2015 年度修士論文

基板バイアスを印加した RF スパッタリ
ング法による ZnO 薄膜作製とその評価

PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS DEPOSITED BY RF
SPUTTERING UNDER SUBSTRATE BIAS

指導教員 石垣隆正 教授

法政大学大学院理工学研究科
応用化学専攻修士課程

14R2120

ツノダ ケイ

角田 啓

研究題目：基板バイアスを印加した
RF スパッタリング法による ZnO 薄膜作製とその評価

PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS DEPOSITED BY RF SPUTTERING UNDER
SUBSTRATE BIAS

目次

第 1 章 序論.....	4
1.1 研究の背景.....	4
1.2 本研究の目的.....	5
第 2 章 酸化亜鉛 (ZnO)	6
2.1 ZnO の結晶構造.....	6
2.2 ZnO 極性面と物性への影響.....	8
2.3 既存の極性制御法とその問題.....	10
2.4 ZnO の基本物性.....	11
2.4.1 ZnO の電気特性.....	11
2.3.2 ZnO の発光特性.....	12
2.3.3 その他の基本物性.....	12
第 3 章 ZnO 薄膜の作製と評価方法.....	14
3.1 試料の作製.....	14
3.1.1 高周波マグネトロンスパッタリング法.....	14
3.1.2 ZnO 薄膜の薄膜作成装置と成膜条件.....	15
3.1.3 基板のエッチング.....	18
3.1.4 Ar スパッタリングによる表面酸化被膜処理.....	19
3.1.5 HF 溶液による表面酸化被膜処理.....	19
3.2 キャラクターゼーション.....	20

3.2.1	走査電子顕微鏡(SEM)	20
3.2.2	X線回折(XRD)測定	20
3.2.3	XPS(光電子分光法)測定	21
3.2.4	放射光による硬X線光電子分光法(HAXPES).....	23
3.2.5	XPSによるZnO薄膜の極性判定法	24
3.3	光学・電気特性の評価	26
3.3.1	フォトルミネッセンス(PL)法 原理	26
3.3.2	ホール効果測定	27
第4章	ZnO薄膜の結晶成長と極性制御	29
4.1	基板バイアスによる成長速度への影響	29
4.2	結晶構造および結晶性に与える基板バイアスの影響	31
4.2	基板バイアスによる極性面への影響	35
4.3	シリコン酸化被膜の影響	41
4.4	成長条件による極性面への影響	48
4.5	二層膜による考察	53
4.6	極性制御のメカニズム	56
第5章	ZnO薄膜の電気・光学特性に及ぼす極性面の影響	59
5.1	基板バイアスによる電気特性への影響	59
5.2	基板バイアスによる光学特性への影響	62
5.3	成膜条件による電気特性への影響	66
5.4	成膜条件による光学特性への影響	71
5.5	二層膜による電気特性への考察	72
第6章	結論	73
	参考文献	75
	謝辞	79

論文の要旨

Crystalline polarity in wurtzite-type oxide semiconductors is of crucial importance in terms of physical and chemical properties for future optoelectronic applications. Indeed, many of the optical and electronic properties of zinc oxide (ZnO) vary with the crystalline polarity. Thus, it is important to establish how to fabricate and to characterize the polarity-controlled ZnO materials.

In this study, it is revealed that external electric bias (V_{sub}) applied to substrates is effective to the control of the polarity during RF sputtering. This method enables polarity-selective depositions of non-doped ZnO films without any crystalline templates and impurity doping. Further investigations made it clear that the growth conditions, such as RF output power and target-substrate distance, are also importance to control of the polarity. It is significant that the polarity of ZnO films determines at the V_{sub} of initial nucleation stage, and is not inversed on the overlayer deposited at different V_{sub} . Finally, electronic properties of ZnO thin films are determined only by the crystalline polarity. The conducting properties of Zn-polar ZnO films are higher than those of O-polar films.

This method can potentially be used to tailor the properties of ZnO thin films. I expect that this study will open an approach to improve material's functionalities for creating future optoelectronic and micromechanical devices.

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

酸化物半導体は、酸化物であるため、これまでの化合物半導体と比較して、大気中での安定性が高く、また安価に形成できる可能性を有している。さらに、超伝導や強誘電性など様々な特徴を持つため、幅広い分野で研究・応用されている。

中でも、酸化亜鉛 (ZnO) は、トランジスタ[1]-[3]や発光ダイオード等[4]-[7]に代表される電子デバイスに利用する研究開発が進展している。また、亜鉛は地下資源として天然に豊富に存在し、かつワイドバンドギャップを有することから、透明導電体としての研究も古くから行われている。希少金属のインジウムを含むインジウム・スズ 酸化物(ITO)の代替材料として期待されているが、透明伝導性の向上ならびにその制御法の確立には未だ課題が多い[8],[9]。ウルツ鉱型結晶である ZnO は、c 軸方向に沿って極性を有しており、亜鉛イオンで終端された (0001)-Zn 面と酸素イオンで終端された (000 $\bar{1}$)-O 面をもつ[10]。単結晶を用いた検討の結果、各々の極性面により、化学的安定性や不純物(ドーパント)の取り込み効率が異なることなどが知られている。すなわち、結晶成長時のドーピングによる導電性の制御や電子デバイス開発においては、ZnO 薄膜の極性制御(成長面の選択)が重要である。しかし、これまでに提案された薄膜の極性制御法は、不純物添加[11]-[13]、異相の挿入[14]-[17]、特殊な基板[17]の利用など、デバイス構造へと応用する上で障害となる点が多い。したがって、より簡便で応用範囲の広い ZnO 薄膜の極性制御法の確立が求められている。これに対し、最近、高周波(RF)マグネトロンスパッタリングによる薄膜堆積時に、基板を接地せずに直流電圧を印加することによって、無添加 ZnO 薄膜の極性が制御可能で

あることが報告された[18]。しかし、その極性制御機構の詳細や作製した ZnO 薄膜の特性評価については明らかされておらず、更なる検討が必要である。

1.2 本研究の目的

本研究では、RFマグネトロンスパッタリング法による ZnO 薄膜堆積において、基板に印加する電圧値(V_{sub})を含む種々の成膜条件を系統的に検討し、ZnO 薄膜の極性制御法を確立すること、およびその成長機構を明らかにすることを目的とした。さらに、極性制御された ZnO 薄膜の構造や電子状態、電子輸送特性・光学物性を評価し、ZnO 薄膜の極性・成長条件と物性についての新たな知見を得ることを目的とした。

第2章 酸化亜鉛 (ZnO)

本章では、本研究で扱う 酸化亜鉛 (ZnO) に関して解説する。本研究の目的を明確にするために、最初に ZnO の結晶構造に関して解説し、次に ZnO の極性面、ZnO の 電気・光学特性など特性に関して解説する。

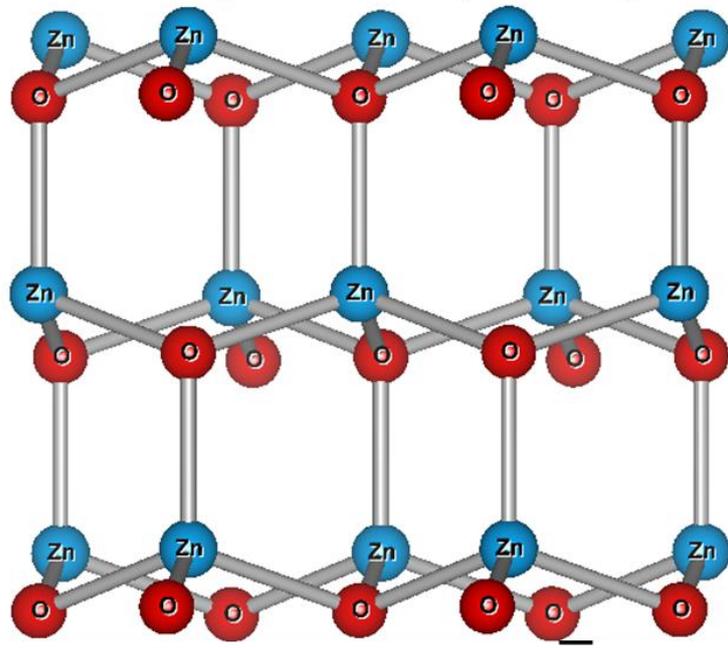
2.1 ZnO の結晶構造

ZnO は常温では六方晶系のウルツ鉱型の結晶構造を有し、 $P6_3mc$ の空間群に属する。化学結合的には、イオン性と共有性との中間に位置している[19]。ZnO 結晶の格子定数は室温で $a=3.250 \text{ \AA}$ 、 $c=5.204 \text{ \AA}$ である[8]。

ZnO の結晶構造を Figure 1 に示す。これは、六方最密充填構造における単位格子の原子の位置に Zn 原子と O 原子を重ねて置き、一方の六方最密格子が、もう一方の六方最密格子の六角柱の高さの方向に $3/8$ ずれて組み合わさった構造である。この構造では、一方の原子 4 個が作る四面体の中心に他方の原子 1 個が位置している。

また、ウルツ鉱型構造は c 軸方向に鏡面对称性がないため、 c 軸方向に極性があることが特徴となっている。その結果、ZnO は圧電性と焦電性を示すことが知られている[10]。 c 軸方向に、直角にへき開することで、最表面が陽イオン (亜鉛) で終端された(0001)面 (以降、Zn 面と記載)、及び陰イオン (酸素) で終端された(000 $\bar{1}$)面 (O 面と記載する) が得られる。この極性面により、多くの性質に影響を及ぼす。この物性の異方性については 2.2 節に記述する。また、高圧下では、立方晶系の NaCl 型に転移する。

Zn-polar (0001)



O-polar (000 $\bar{1}$)

Figure 1 ZnO の結晶構造

2.2 ZnO 極性面と物性への影響

GaN や ZnO などのウルツ鉱型半導体では、c 軸方向に自発分極しており極性面を有している[10]。この自発分極や圧電性は、光・電子デバイスの開発において極めて重要である。例えば、ウルツ鉱型の窒素系半導体では、極性面は光・電子デバイスに影響を与えることが報告されている[20],[21]。同様に、ZnO 系においても、極性面により様々な物性が異なることが報告されている。

結晶成長時の不純物(ドーパント)の取り込み効率もその一つである。例えば、ZnO 単結晶の水熱成長時において、O 面はドナー型の不純物取り込み効率が、Zn 面より高いことが報告されている[22]。Figure 2 は、水熱法により合成された ZnO インゴットの PL 発光強度マップを示している。Zn 面成長セクタでは、欠陥が少ないため良好な発光特性を示しているが、O 面では発光が弱い。不純物・欠陥の取り込み効率は電気・発光特性に大きな影響を与えるため、透明導電膜などの電子デバイスや発光デバイスへの開発においては、ZnO 薄膜の極性制御が重要である。

また、化学的安定性も極性面により異なっている。例えば、O 面は耐食性が非常に低く、酸性溶液により容易にエッチングされるが、Zn 面は酸に対して非常に高い耐性がある[24]。Figure 3 は、ZnO 単結晶の異なる極性面上に円状の Pt マスクを成膜し、その上から、HCl 処理した表面である。O 面ではエッチングされ綺麗な丘状にパターニングされていることがわかる。一方で Zn 面では、Zn 面の耐食性が高いため、このようなパターニングは見られない。このように、表面処理の点からも ZnO 極性面は重要である。

さらに、酸化亜鉛の極性は酸化亜鉛と金属などのヘテロ構造界面における接着強度にも影響を与える。多層膜のデバイスへと応用する際、高い接合強度を得ることは、耐久性の点で重要である。同様に、二次元電子ガス[25]やポテンシ

ヤル障壁[26]などの ZnO 系界面特性についても、極性面は考慮されなければならない。また、光学用途として極性制御された ZnO 薄膜から成る QPM 素子を開発する試みも報告されている[18]。

以上のように、極性面により様々な物性に影響するため、ZnO 薄膜の極性面は適切に制御される必要がある。

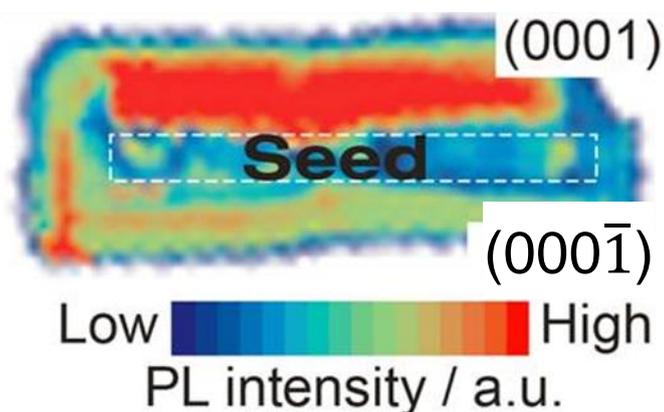


Figure 2 水熱成長により成長した ZnO 単結晶の PL 強度マップ

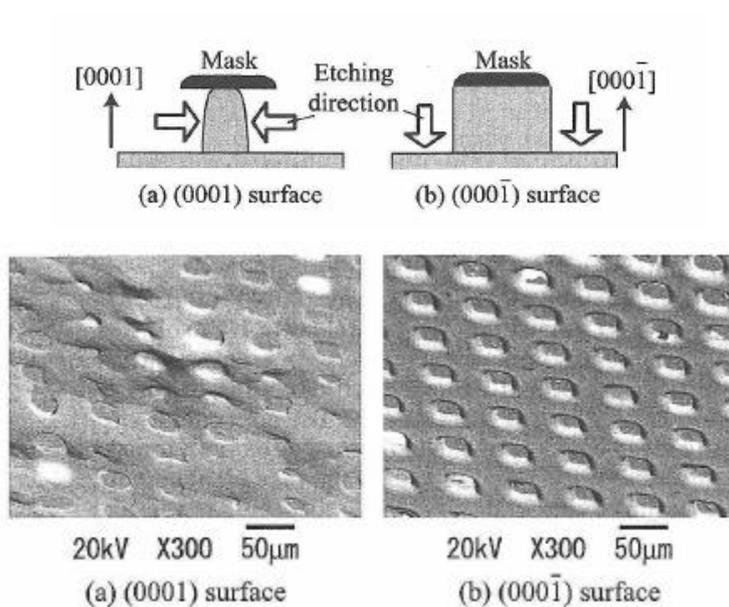


Figure 3 ZnO 単結晶の(a) Zn 面, (b) O 面に円状 Pt マスクを成膜し酸処理を行った基板表面の SEM 像。 [24]

2.3 既存の極性制御法とその問題

ZnO 薄膜の極性制御に関する先行研究は、大きく以下の2つのカテゴリに分類できる。

- ① 基板・バッファ層により、結晶構造の制限による制御[14]-[17]
- ② ドーピングによる選択的核生成による制御[11]-[13]

これらの極性制御手法はデバイス構造へと応用する場合、必ずしも適さない。

例えば、基板・バッファ層による極性制御法として、分子線エピタキシー法による薄膜成長時、サファイア基板上に、極性反転層として MgO 膜を挿入する方法が H.Kato らにより報告されている[14]。基板やバッファ層による極性制御は特定の結晶構造を持つ結晶基板が必要とされるため、限られた範囲でしか有効でない。また、ドーピングによる選択的核生成による極性制御でも同様の問題がある。例えば、ドーピングによる選択的核生成による極性制御法として、パルスレーザーデポジション法による薄膜成長時に、ガラス基板上に無添加 ZnO 薄膜を成長させると O 面成長するが、成長時に 1mol.% Al 以上の添加することで Zn 面成長することが報告されている[11]。これらは、デバイス構造の構築において、構造を制限するため、必ずしも有効ではない。

このため、基板やドーピングなどが制限されない、より簡易な手法による極性制御法の開発が必要とされている。最近、Jesse R. Williams らにより、高周波 (RF) マグネトロンスパッタリングによる薄膜堆積時に、基板を接地せずに直流電圧を印加することによって、結晶構造を持たないガラス基板において無添加 ZnO 薄膜の極性が制御可能であることが報告された[18]。しかし、その極性制御はガラス基板上でのみ検討され、また極限られた条件でのみ検討されている。このため、1) ガラス基板以外の基板での極性制御、2) 極性制御可能な成膜条件の検討、3) 極性制御された ZnO 膜の特性への影響など、更なる検討が必要である。

2.4 ZnO の基本物性

2.4.1 ZnO の電気特性

ZnO 薄膜は、可視光に透明でありながら、高い導電率や赤外線反射特性を示すという特徴をもっている。このため、ZnO 薄膜はディスプレイなどに用いられる透明電極や Low-E ガラスなど様々な電子材料として用いられている[27]。一般的に ZnO は n 型導電性を示すことが知られている。これは、 p 型の作製は自己補償効果のため難しく、Zn より O の蒸気圧が高いため、化学量論比からずれ、Zn 過剰になり n 型になるためである。現在、透明導電膜として ITO（インジウム・スズ酸化物）透明電極が主流であるが、原料の In（インジウム）の価格の高騰により代替材料の開発が急務である。これに対して、レアメタルを使用しない材料として、ZnO に Al や Gaなどを添加し、 n 型の電気特性の制御が行われた ZnO 系透明電極が一部で利用されている。ZnO は、ドナーとして有効に働く外因性不純物の添加が比較的容易で、 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の低い抵抗率を実現する。しかし、ITO と比較すると高抵抗であり、さらなる導電性の制御が必要である。一般的に、伝導率 σ は、次の式で表すことができる。

$$\sigma = ne\mu \quad (1)$$

ここで、 n はキャリア濃度、 e は電気素量、 μ は移動度を示す。式 1 より、電気伝導率の上昇には、キャリア濃度および移動度の向上が必要であることが分かる。ノンドープ ZnO のキャリアの起源は、ZnO 格子の O サイトの酸素欠損 (V_o) もしくは格子間亜鉛 (Zn_i) からなる真性欠陥と説明されてきた。近年では、水素 (H) が関与したドナーがキャリアの起源であるという説も報告されている。すなわち、格子間 H や H が V_o と会合して浅いドナーを形成する。しかし、このキャリアの起源については、未だ明らかになっていないのが現状である。[8]

2.3.2 ZnO の発光特性

ZnO は蛍光表示管の青緑色の蛍光体などに実用化されており、発光材料としてよく知られている[28],[29]。このため、数多くの発光特性に関する研究が行なわれている。PL スペクトルでは、通常、バンド端発光による紫外発光 (375nm) や、青緑色発光 (510nm) 付近の発光が観測される。また、条件によっては黄色発光も観察される[30],[32]。

紫外発光は ZnO の励起子発光に関係した発光である。励起子とは、伝導電子と正孔の対がクーロン引力の相互作用により結合し、中性粒子を形成したものである。励起子の電子と正孔が再結合し励起子が消滅するときに発光する。

緑色発光は、ZnO の真性欠陥に由来すると考えられている。ZnO の格子間亜鉛 Zn_i もしくは、酸素空孔 V_o などが形成され、これらの欠陥により深いドナー準位が形成され、可視光発光の発光中心と考えられている。また、2 価 Cu 不純物を要因とする報告もある[33]。しかし、現在もこの発光機構の解明はされていない。また、この発光は Zn と O の比を化学量論組成に近づけることで、小さくなり、一方で紫外発光が強くなるとされている。

また、ZnO の励起子は励起子束縛エネルギーが 60meV と大きい[34]。これにより、室温の熱エネルギー (25 meV) 下でも、ZnO の励起子は解離せず、励起子による発光が得られる。この励起子発光を利用した、高効率の LED などの応用が期待されている[4]-[7]。

2.3.3 その他の基本物性

ZnO の基本物性は Table1 のようになる。

Table 1 ZnO の基本物性

化学式	ZnO
化学式量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	81.39
バンドギャップエネルギー (eV)	3.37 (室温)
密度 ($\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	5.676×10^3
融点 (K)	1975 (加圧下)
真密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5.5~5.7
硬度 (モース)	4~5
屈折率	1.9~2.0 (赤外、可視)
溶解度 ($\text{g}/100\text{g}\cdot\text{H}_2\text{O}$)	$3\sim 5\times 10^{-4}$ (25 °C)
比誘電率	8.15 (298K)
熱容量 ($\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}$)	40.3 (0 °C)
熱伝導度 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	25.2 (93 °C)
結晶構造	六方晶ウルツ型構造

第3章 ZnO 薄膜の作製と評価方法

本章では、本研究で作製する ZnO 薄膜の作製方法、実験装置や実験条件に関して解説する。また、使用した評価法の原理および測定条件について記載する。

3.1 試料の作製

3.1.1 高周波マグネトロンスパッタリング法

真空中で不可性ガス (Ar など) を導入し、ターゲットに高電圧をかけグロー放電させることで不可性ガスがイオン化、すなわちプラズマが発生する。そのプラズマ中の陽イオン (Ar^+) が、負電極のターゲットに加速されてその表面を衝撃し、この衝撃によってターゲット物質が叩き出される。この現象をスパッタリング現象という。飛び出したターゲット物質を基板上に堆積させて薄膜を形成させる手法をスパッタリング法という。概要図を Figure 4 に示す。

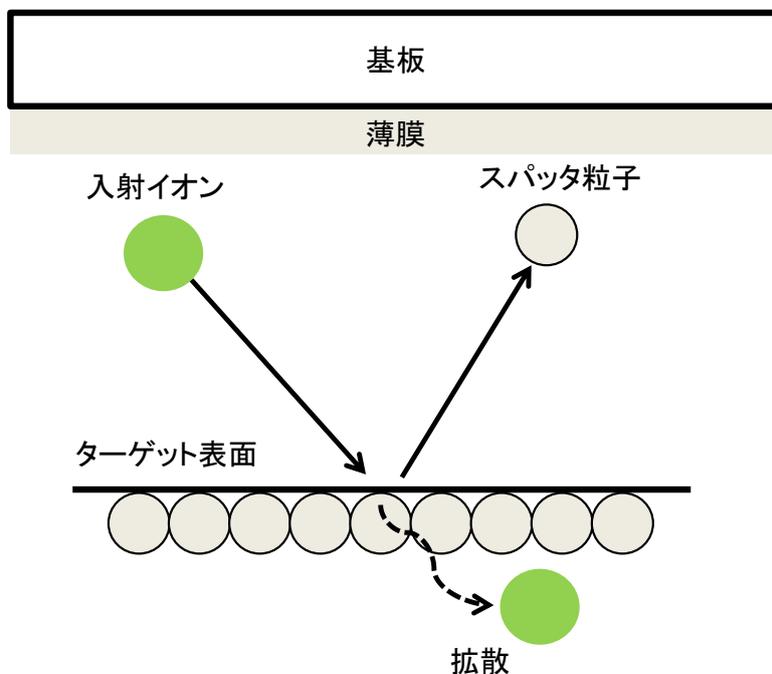


Figure 4 スパッタリング法の概要図

放電の電源には直流 (DC) または高周波 (RF) 電源が用いられる。これらは主にターゲットにより使い分けられる。DC 電源を用いて絶縁性ターゲットに電圧を印加すると、正の電荷が溜まる (帯電する) ため、放電は維持されず、スパッタリングが止まる。このため、絶縁性電極の場合には、RF 方式を用いる必要がある。RF 電界の印加により、プラズマからは電子だけがイオンとの質量差により電極に到達し、蓄積される。これに応じて、電極は負にバイアスされて次第に電子が電極に流れ込みにくくなる。他方で、負バイアスの加速を受けたプラズマ中の陽イオン (Ar^+) が電極に流れ込む。この電子とイオンの量が釣り合うことで放電が維持され、スパッタリングされる。

現在、工業的には DC 方式が主流とされている。これは、工業的には ITO など導電性のターゲットを用いる場合が多く、また RF 方式と比べて装置コストや制御性に有利なためである。しかし、RF 方式は、プラズマ密度が高く、放電電圧が低くなるため、結晶性の向上し、特性の良好な膜を得ることができる。

また、ターゲットの背後に配置したマグネットの発生する磁場により、ターゲット表面近傍にプラズマを高密度に拘束し、高速成膜を可能にしたマグネトロンスパッタリング法は、工業的に広く用いられている。

本研究では、ターゲットに絶縁体である無添加 ZnO 焼結体を用いるために、電源は RF 電源をもちいた。さらに、マグネットにより高速成膜を可能にした、高周波 (RF) マグネトロンスパッタリング法を用いた[8],[35]。

3.1.2 ZnO 薄膜の薄膜作成装置と成膜条件

本研究で用いた装置を Figure 5 に、成膜室の概要図を Figure 6 に示す。ターゲットには ZnO 焼結体(純度 99.99%)、基板には 10 mm 角の石英ガラス、10 mm 角 c 面サファイア基板(001)、シリコン基板は p -Si (111) ウェハおよび、 n -Si

(111) ウェハを 10 mm 角に切断したものをを用いた。一部の Si 基板についてはフッ酸や、Ar スパッタリングにより、表面酸化被膜の除去を行った。詳しくは次節に記す。全ての基板についてエタノール・アセトンにより、有機洗浄を行った後、超真空に搬入した。

次に成膜条件を示す。Ar ガスの導入（流量 2 sccm）によりスパッタリング圧を 1 Pa に調整した。高周波電源出力（以後、RF 出力とする）は 30~50 W、基板-ターゲット間距離(以後、 d_{s-t} とする)は 50~150 mm、基板電圧（以後、 V_{sub} とする）は-50~+50 V の範囲からそれぞれ選択し、基板温度を 500 °C として 1 時間の成膜を実施した。各種基板上での極性制御の検討では基板温度 500 °C、RF 出力 = 40W、 $d_{s-t} = 100$ mm の条件で V_{sub} を-50V~+50V に変化させた。一部の試料は、成膜中に V_{sub} を変化させ、多層・積層構造の形成を試みた。また、成膜条件の詳細な検討として、基板電圧を O 面成長が予想される負電圧 $V_{sub} = -50$ V で固定し、RF 出力、 d_{s-t} を変化させ、成長条件と極性面の関係を検討した。いずれの条件でも成膜後、自然冷却し、X 線光電子分光 (XPS) 測定により、電子状態を評価した。特に、XPS の価電子帯スペクトルにおいて、Zn 面では結合エネルギー 5 eV 付近にピークが見られ、O 面では観察されないことが知られており、これを非破壊な極性判定方法として利用した[36]。(詳しくは 3.2.5 節に記述した)。なお、本装置は XPS 装置と超高真空で接続されていることが特徴で、大気曝露することなく XPS 測定できるため、通常、XPS 測定で懸念される表面汚染炭化水素の影響を受けずに測定可能である。その後、X 線回折(XRD)測定や走査型電子顕微鏡(SEM)観察で構造を評価し、電気特性はホール効果測定、光学特性はフォトルミネッセンス (PL) 測定を実施した。

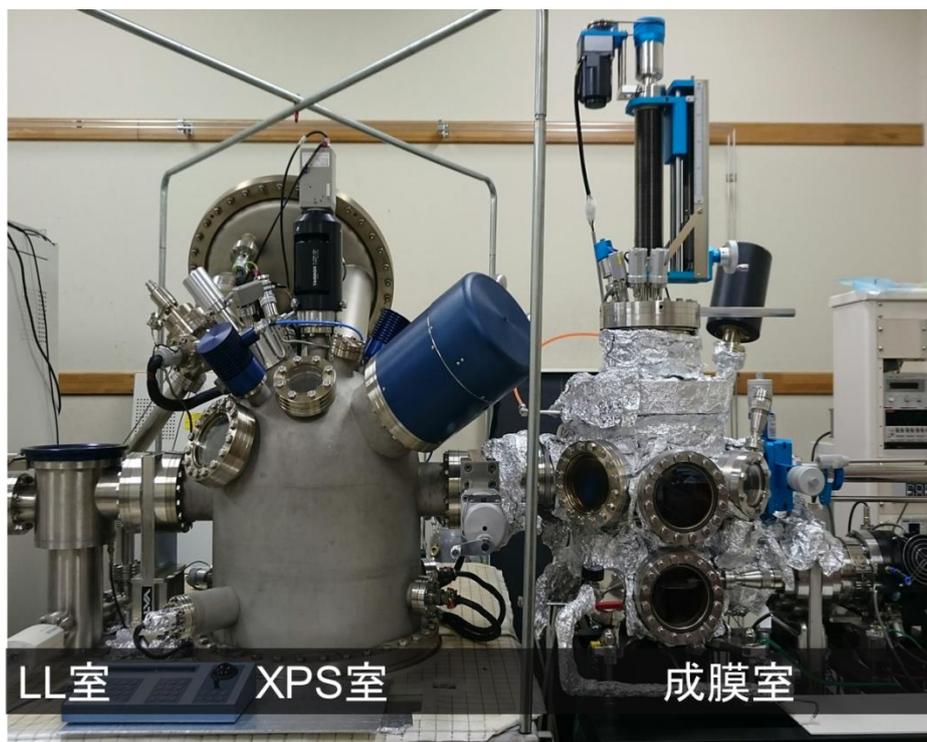


Figure 5 実験で使した ZnO 薄膜の成膜装置

Table 1 本研究における成長条件

パラメーター	条件
基板	石英ガラス、シリコン、サファイア
ターゲット	ZnO 焼結体 (99.99%)
成長温度(T)	500 °C
アルゴンガス圧(P)	1 Pa (2 sccm)
RF 電源出力	30 - 50 W
基板-ターゲット間距離(d_{s-t})	50 - 150 mm
基板印可電圧 (V_{sub})	- 50 ~ +50 V
成膜時間	1 時間

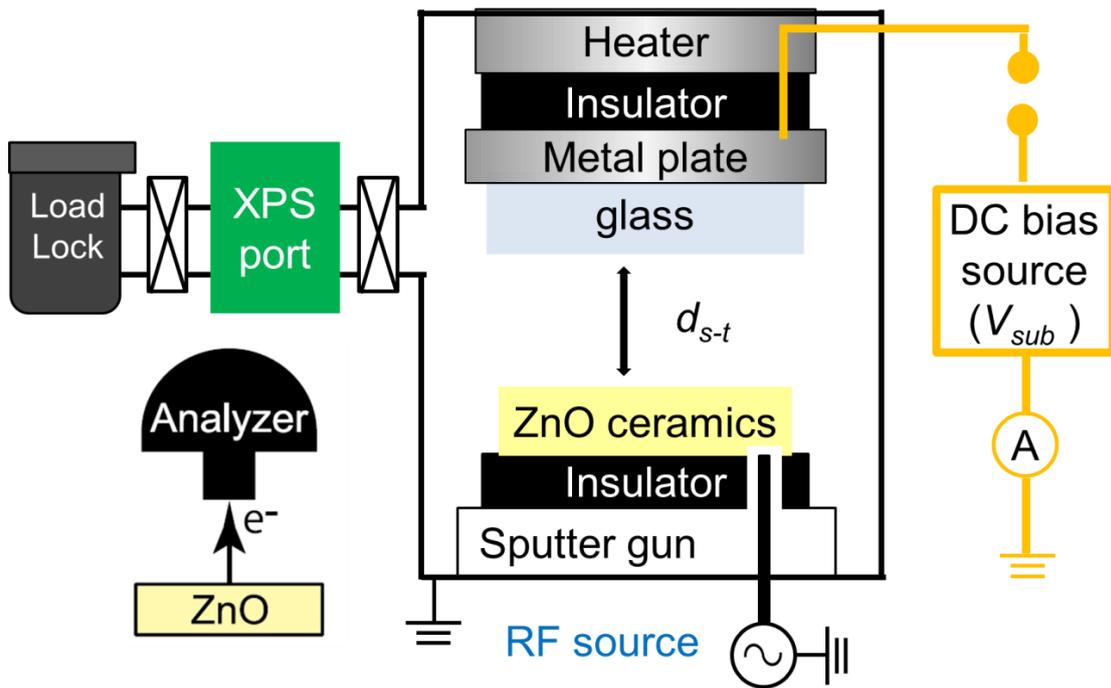


Figure 6 成膜室の概略図

3.1.3 基板のエッチング

シリコン基板において、表面酸化被膜の影響を検討するため、基板のエッチングを行った。表面処理には、Ar スパッタリング（ドライエッチング）および、フッ酸（HF）処理（ケミカルエッチング）の2種類を用いた。

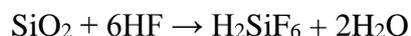
3.1.4 Ar スパッタリングによる表面酸化被膜処理

Ar スパッタリングは、深さ方向分析とともに、表面汚染層、表面酸化被膜の除去に用いられる。同時に、イオン照射により選択スパッタリング、イオン照射誘起表面偏析、表面荒れといった問題が生じるため、最適なスパッタリング条件で処理する必要がある[37],[39]。

本研究においては、Ar スパッタには、深さ分析用に XPS 装置に装備されている Ar スパッタ装置を用いた。本装置では、XPS 室と超真空中で成膜室と接続されているため、大気暴露せずに清浄な基板を用いることができる。Ar スパッタリングは、Ar 導入により 1.0×10^{-7} Torr に調整し、エミッションカレント 1mA で、最大 30 分間行った。

3.1.5 HF 溶液による表面酸化被膜処理

HF 溶液による酸化被膜処理は、一般的な Si 表面酸化被膜の除去法として知られている。表面の酸化被膜を化学的に溶解させるため、Ar エッチングと異なり、基板全体に対して衝突ダメージがなく、結晶欠陥の恐れがない。表面処理は以下の化学反応により行われる。ここで Si は HF に溶解しないため、下地との選択的は無限大とみなせ、酸化被膜のみを除去することができる[39]。



本研究においては、HF 処理には、HF48 %水溶液を用いた。用意した Si 基板を、アセトン中で 10 分間、超音波洗浄した。その後、HF 水溶液に 2 分間浸漬させ、酸化被膜を除去した。浸漬後、蒸留水で洗浄し、再度アセトン中で 10 分間、超音波洗浄した。大気曝露による酸化を極力防ぐために、すぐに真空装置内に搬入した。

3.2 キャラクターゼーション

3.2.1 走査電子顕微鏡(SEM)

走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) とは、可視光の代わりに波長の短い電子線を利用して、数 nm 程度の構造まで観察できる顕微鏡である。まず、電子レンズにより、電子線を微小径に集束し、この電子ビームを試料上に走査させる。このとき、試料から、二次電子、反射電子、特性 X 線などが、試料表面の凹凸や密度、含まれる元素に応じて放出される。電子ビームの入射する角度 (微細な凹凸など) によって二次電子の発生強度が変わるため、この二次電子像を検出することで試料表面の形態を観察できる[40]。

また、SEM の中でも高分解能化した FE-SEM がある。FE-SEM では、フィラメントに強電界をかけることでトンネル電子が発生させる。この電子線は、輝度が高く、エネルギー幅が小さいという特徴を持つため、高分解能での観察を可能にしている。

本研究では、SEM 観察には日立ハイテック社製の電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) SU8000 を用いた。加速電圧 5.0 kV において、倍率は 50000 倍で、表面形態を観察した。

3.2.2 X 線回折 (XRD) 測定

X 線回折 (x-ray diffraction: XRD) 測定は、結晶性物質の同定、結晶性、配向性、表面の残留応力の測定に用いられる。

原子が規則正しく配列された物質に X 線を照射した際、個々の原子で散乱された X 線が、特定の方向で干渉が起こり、X 線が強め合う。これを X 線回折という。X 線が干渉して強め合い回折が起こる条件は、式 2 で示されるブラッグの

式で示される。Figure 7は、ブラッグの回折条件を図説したものである。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

格子面間隔： d ブラッグ角： θ

入射 X 線の波長： λ n は自然数

Figure 7 より、各格子面で散乱される X 線の行路差は、 $2d\sin\theta$ になることがわかる。この行路差が入射 X 線の波長 λ の整数 n 倍のときに位相が一致し、干渉することで、強い回折 X 線となる。この回折角はそれぞれの結晶構造や格子の大きさにより決まっており、既知のデータベースを利用する事により試料の同定や結晶構造解析を行うことができる[41]。

本研究では XRD 測定は、フィリップス社製の薄膜材料結晶性解析 X 線回折装置 X'Pert を用いた。測定は 2θ - ω スキャンを $10\sim 100^\circ$ の範囲で測定した。位置感応型検出器には、X'Celerator (panalytical 社) を用いた。

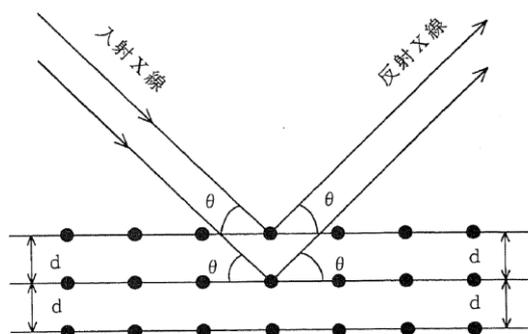


Figure 7 ブラッグの回折条件

3.2.3 XPS (光電子分光法) 測定

単色光を物質に照射すると光電効果により、電子が放出される。この電子は光電子と呼ばれ、この光電子のエネルギーおよび強度分布を測定する方法が光電子分光法である。プローブに X 線を用いるため、X 線光電子分光法 (x-ray photoelectron spectroscopy: XPS) という。この現象は下記の式で表される。

$$E_{kin} = hv - E_b - \varphi \quad (3)$$

ここで、 E_{kin} は発生した光電子のエネルギー、 hv は入射した X 線のエネルギー、 E_b は放出した電子の試料中における結合エネルギー、 φ は試料の仕事関数である。電子の結合はフェルミレベルから測定すると比較が容易であり、この場合は

$$E_{kin} = hv - E_b \quad (4)$$

となる。観測される電子のエネルギー分布は、試料の内核や価電子の情報を含んでいる。式 4 より、 hv が一定であれば、結合エネルギー E_b が求められる。各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに固有であるため、 E_{kin} を測定することにより、容易に元素の同定が可能である。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、原子の周りの状態により変化する。この変化量（化学シフト）を測定することで、元素の状態分析が可能である。X 線照射で生成する光電子は個体試料の表面から内部深くまで生成する。このうち、発生したときのエネルギーを保ったまま真空中に脱出した電子が検出され、光電子ピークとして検出される。これは表面近傍の電子に偏っており、深い領域で発生した光電子は非弾性散乱や弾性散乱により、エネルギーの大部分は試料吸収されてしまう。このため、深い領域での電子はエネルギーを失い、検出されてもバックグラウンドを形成するだけである。このため、XPS 測定は試料表面数 nm の検出範囲を示す。また、絶縁試料を測定する際には、注意が必要とされる。XPS 測定では電荷をもたない X 線を照射して、負の電荷をもつ電子を取り出しているため、試料表面は正に帯電する。絶縁試料では、場合によっては数十 eV もの帯電を生じ、外部から電子を供給しないと測定が不可能になる。このため、XPS 装置には絶縁試料測定のために、中和用の電子銃が備わっている。電子銃から放出された電子により、表面の電位分布を一定し、測定する[42]。

本研究では、XPS 測定は、A R Probe spectrometer (サーモフィッシャーサイエンティフィック社)、X 線源には Al-K α X 線 ($h\nu = 1486.6$ eV) により電子状態を測定した。特に、XPS の価電子帯スペクトルにより、極性面を判定した。また、絶縁基板の上に成膜した試料について、帯電が見られたので、中和銃により、チャージアップ補正を行った。通例的に、C1s に補正されるが、本研究においては装置構成の点から成膜後、大気暴露しないため、C1s のピークは検出されない。このため O1s のピーク (531 eV) に合わせ、チャージアップ補正した。測定角度は、試料と検出器の角度を直交させ測定した。

3.2.4 放射光による硬 X 線光電子分光法(HAXPES)

放射光とは、加速器によって人工的に作り出す光のことである。通常、電子の加速器が放射光を発生させる光源となる。光の速度近くまで加速された電子が磁場による力を受けて軌道を曲げられると、そのときに電磁波が発生する。これが放射光である。放射光は非常に明るく、指向性が高く、光の偏光特性を変えられるなどの特徴を持っている[42],[44]。

この放射光を用いて、様々な研究が行われている。硬 X 線光電子分光 (Hard x-ray photoemission spectroscopy: HAXPES) もその一つである。HAXPES (SPring-8 : 6 keV) は、材料にもよるが従来の光電子分光 (AlK α : 1.5 keV) に比べて、4 倍ほど検出深度が大きいことが特徴である。高輝度放射光を利用するため、エネルギーの大きな励起 X 線が照射できる。これにより、試料から放出される光電子の運動エネルギーも大きくなる。固体中での電子の非弾性散乱平均自由行程 (IMFP) は電子の運動エネルギーが大きくなると長くなるため、プローブ深さが増大する。例えば、多層構造などより深い領域の評価に用いられる。また、XPS 測定では、必須だった表面処理が不要な非破壊測定手法としても認

知されている。

本研究では、HAXPES 測定は、兵庫県播磨市の Spring-8: ビームライン BL15XU により行った。検出器には、Scienta R4000 電子エネルギー検出器を用いて、スペクトルを測定した。X 線光子エネルギーは 5946.8 eV、光電子の平均自由行程は 5~15 nm である。測定は室温で行い、測定は試料と検出器の角度を直交させ行った。

3.2.5 XPS による ZnO 薄膜の極性判定法

ZnO の極性面は、XPS、HAXPES の価電子帯スペクトルに着目することにより判定することができる。本方法は、非破壊で ZnO 極性面を判定できる唯一の方法である[36],[45]。他に、同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS) による ZnO 極性判定法も報告されているが[46],[48]、イオンビームを照射する破壊分析であるため、生産性の点から XPS、HAXPES 測定による判定法が、より最適である。

Figure 8 に、その ZnO 極性判定の一例を示す。Figure 8 は、水熱法 (HY) [49] や化学気相輸送法 (CVT) [50]により成長された単結晶 ZnO の HAXPS 価電子帯スペクトル (室温測定) である。このスペクトルは Zn 3d 軌道、O 2p 軌道といわれている。いずれの手法で成長された ZnO 単結晶においても、Zn 面では結合エネルギー 5 eV 付近にピークが見られ、O 面では観察されないことが知られており、これを非破壊な極性判定方法として利用できる。この 5 eV のピーク違いは、作製法やキャリア添加量とは関係なく見られるため、バンドの構造ではなく、Zn - O 自体に起因すると考えられている。自発分極による電荷のスクリーニングにより表面の原子配列の緩和が起き、表面領域での Zn-O 結合の性質の変化

によって引き起こされると考えられている[36]。しかし、より表面に敏感な紫外線光電子分光 (UPS) では、このピークの違いが見えにくいことから表面の状態ではなく、バルク全体に起因するとも考えられており、特に、O $2p_z$ 軌道と自発分極の間に相互作用が働き、電子構造に影響を与えると考えられている。いずれにせよ、このピークについては、明らかにされていないところが多く、更なる検討が必要とされている。

また、Figure 9 に、本研究で用いた XPS ($h\nu = 1486 \text{ eV}$) 装置により測定された ZnO 単結晶の価電子帯 XPS スペクトルを示す。Figure 8 同様に、極性面により、5 eV のピークが強く見られるのが Zn 面 (図：黒いスペクトル)、弱いものが O 面 (図：赤いスペクトル) である。このように、ピーク形状が異なるため、ZnO の極性判定方法として利用可能である。

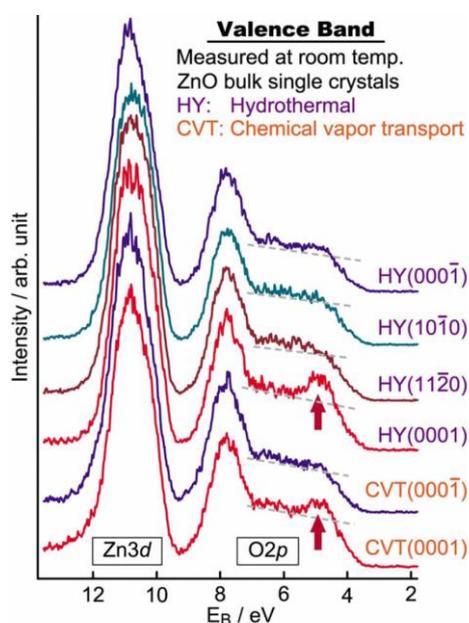


Figure 8 水熱法や化学気相輸送法により成長した単結晶 ZnO の HAXPES 価電子帯スペクトル[36]

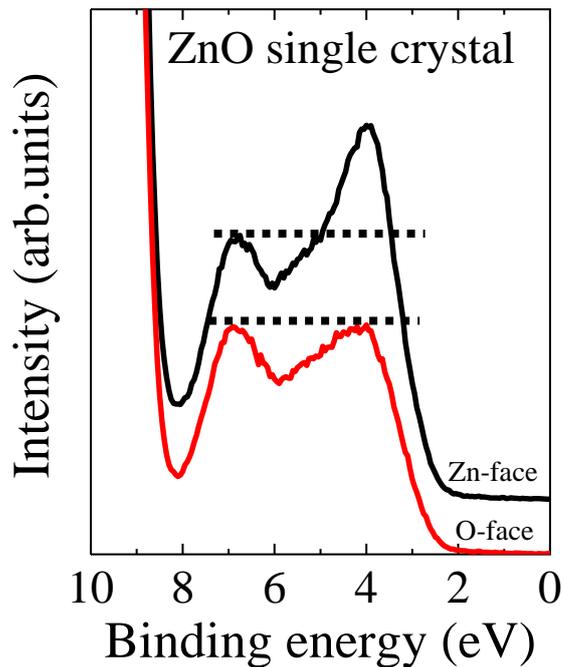


Figure 9 本研究で用いた XPS 装置により測定された単結晶 ZnO の価電子帯 XPS スペクトル

3.3 光学・電気特性の評価

3.3.1 フォトルミネッセンス(PL)法 原理

半導体に、バンドギャップ以上の光を照射すると、電子は高エネルギー状態に励起し、電子・正孔対を形成する。これらが基底状態へと戻る過程で再結合し、過剰なエネルギーを光として放出する。この現象をフォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) という。PL 光には、発光再結合過程により、結晶中の不純物や結晶欠陥など様々な性質が含まれている。これを集光し、解析することにより、結晶中の不純物や欠陥のエネルギー準位などの情報が得られる。

PL 法は、電極や表面研磨などの処理が不要で、広い範囲を非破壊・非接触で容易に測定できるという長所をもつ。なお、深い準位を作る不純物や欠陥は、

非発光中心となる場合が多く、発光波長が赤外域になるため、高感度に検知することは困難であり、有効には用いられない。一方で、浅い準位を作る不純物に対しては、非常に高感度である。 10^{11} cm^{-3} 程度の微量分析が可能であり、エネルギー分析も 0.1 meV の分解能で測定することが可能であるため、これまで多くの半導体の研究に極めて有効な手段として用いられている[40]。

本研究では、PL 測定は、ACCENT 製 rpm 2000 を使用した。励起レーザーは、再生増幅チタン・サファイヤレーザーの第 3 高調波(波長 267 nm 、パルス幅 200fs)を使用した。検出器としてストリークカメラ(浜松ホトニクス社、C5680 型)を用いることでスペクトル波形の変化を測定した。また、測定は全て室温 ($T=300\text{K}$) にて発光特性を評価した。

3.3.2 ホール効果測定

電極 α - β 間に電流 I_x を流し、 z 方向すなわち電極のある面と平行で、電流 I_x とは垂直な方向に磁界を印加する。このとき、ローレンツ力が働き、電極 CD 間に電圧 V_H が発生する。これをホール効果という。この電圧を磁束密度 B_z とすると、式(5)で与えられる。

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d} \quad (5)$$

ここで、 d は z 方向の試料の厚み、 R_H はホール定数である。電極にはオーム性電極が必要ある。また、ホール係数はキャリアが電子のとき式(6)、正孔のときは式(7)で表される。

$$R_H = -\frac{\mu_H}{\mu n e} \quad (6)$$

$$R_H = +\frac{\mu_H}{\mu p} \quad (7)$$

式からわかるように、ホール電圧の正負によって、キャリアの種類、つまり n

型は p 型かを知ることができる。ここで、簡易的に $\mu_H = \mu$ とすると、

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (\text{または} \frac{1}{np}) \quad (8)$$

となり、 R_H から、キャリア濃度 n が求められる。さらに、抵抗率を測定することにより、式(1)より、移動度 μ_H が求められる。

このように、ホール効果測定は、容易に半導体の電気特性を評価できるため、広く用いられている。[40],[50],

Hall 効果測定は、東洋テクニカ社製 Resitest を使用した。電極は ZnO 薄膜とオーミックである必要があるため、四隅に金 (Au) 電極を直径 0.75mm の円状電極をスパッタ成膜した。測定法は Van der Pauw 法を採用し、記載がない場合は全て室温 ($T=300\text{K}$) にて測定した。

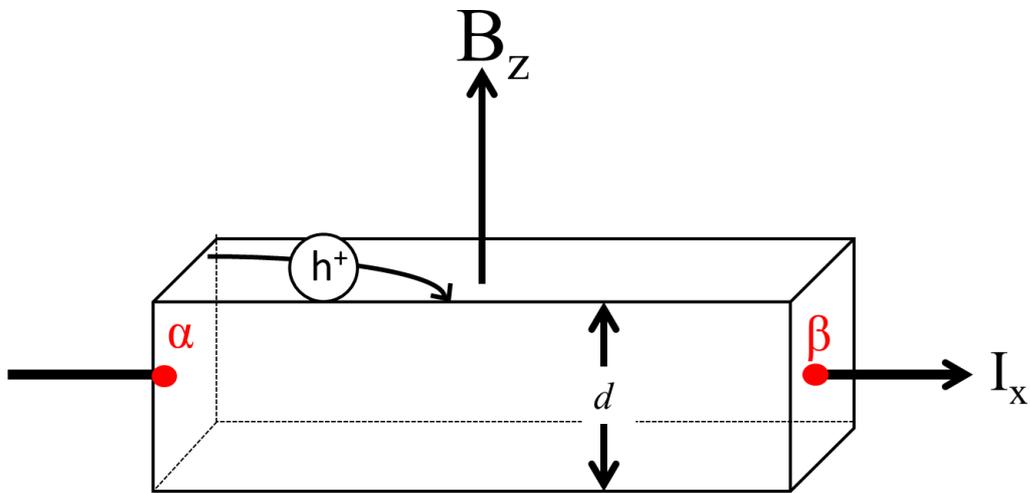


Figure 10 ホール効果測定の原理 (n 型半導体)

第4章 ZnO 薄膜の結晶成長と極性制御

本章では、本研究で作製する ZnO 薄膜の作製方法、実験装置や実験条件に関して解説する。また、使用した評価法の原理および測定条件について記載する。

4.1 基板バイアスによる成長速度への影響

RF出力の異なる条件でガラス基板上に成長させた ZnO 薄膜の各 V_{sub} における膜厚を Table 2 に示す。また、RF出力 = 40 W でシリコン基板、サファイア基板上に成長させた ZnO 薄膜の各 V_{sub} における膜厚を Table 3 に示す。Table 2 より、 V_{sub} による成長速度の明確な差は確認されず、RF出力 = 30 W では約 150 nm/h を示し、RF出力 = 40 W では約 200 nm/h で堆積していた。

シリコン基板では $V_{\text{sub}} = -50$ V を除き、いずれも膜厚 220~230 nm を示した。 $V_{\text{sub}} = -50$ V では、堆積レート 140、150 nm と比較的、小さな堆積レートを示した。これは、負側に大きな電位がかかったことにより、プラズマ中の正電荷を持つ Ar イオンが基板側にも引き込まれ、基板表面に堆積したものがスパッタされる、いわゆる逆スパッタが発生したためと考えられる。

c面サファイア基板では、いずれも膜厚 150 nm を示し、ガラス基板、シリコン基板同様に、 V_{sub} 値による、膜厚の系統的な変化は観察されなかった。

Table 2 ガラス基板上成長試料の膜厚結果

V_{sub}	膜厚 (nm)	
	ガラス基板(RF = 30 W)	ガラス基板(RF = 40 W)
-50 V	140	210
-15 V	160	200
Floating	130	240
+15 V	140	220
+50 V	150	210

Table 3 シリコン・サファイア基板上成長試料の膜厚結果

V_{sub}	膜厚 (nm)		
	p-Si 基板	n-Si 基板	c-sapphire 基板
-50 V	140	150	160
-15 V	230	220	-
Floating	220	-	150
+15 V	220	230	150
+50 V	220	220	160

4.2 結晶構造および結晶性に与える基板バイアスの影響

Figure 11、Figure 12 にガラス基板上に成長させた ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。薄膜成長条件は、 $T = 500^{\circ}\text{C}$ において基板バイアスを $-50\text{ V} \sim +50\text{ V}$ に設定し、1 時間堆積させた試料である。作製したどの薄膜においても $2\theta = 34.4^{\circ}$ 付近に回折ピークが見られた。これは ZnO (002) 面の回折ピーク位置と一致する。また、一部の試料については $2\theta = 72.6^{\circ}$ に ZnO (004) の回折ピークが観測された。この結果は、作製した ZnO 薄膜が単相で (001) 方向に成長しており、c 軸配向した膜であることを示唆している。なお、ガラス基板のピークは非晶質であるため、観測されない。ガラス基板上で ZnO 薄膜が c 軸配向成長する理由として、ZnO の表面エネルギーとされている。薄膜は表面エネルギーが小さい面が結晶成長しやすく、ZnO においては (002) 面が最も表面エネルギーが小さいことが知られている。このため、ZnO 薄膜は強い c 軸配向性を示す。ガラス基板は非晶質であるため、格子マッチングによる影響は考えられない。よって、ガラス基板上では ZnO の表面エネルギーの低い c 面が成長したと考えられる。

また、 $V_{\text{sub}} = +50\text{ V}$ 、Floating の試料は ZnO (004) ピークの強度が弱い。膜厚はいずれの試料も大きな変化はないため、この違いは結晶性の違いと推測される。 $+50\text{ V}$ 成膜では、プラズマに対して、基板に正の電位が生じ、プラズマ中から陰イオンである酸素イオンが基板表面へと誘起され、酸素エッチングのような現象が起き、結晶構造に影響を与えたと考えられる。

Floating 試料については電圧を印加せず堆積させているため、成長時に電圧が一定でない。成長時に不安定な電場上で成長していることが結晶性に影響したと考えられる。

同様に、c 面サファイア基板、p 型シリコン上で V_{sub} を変化させ、成長させた ZnO 薄膜の XRD パターンをそれぞれ Figure 13, 14 に示す。Figure 13 では、 $2\theta =$

41.68°のピークは $\text{Al}_2\text{O}_3(006)$ 面、 $\theta=90.72^\circ$ は $\text{Al}_2\text{O}_3(0012)$ 面のピークと一致し、c面サファイア基板のピークが確認された。Figure 14 では、 $\theta=69.12^\circ$ は $\text{Si}(004)$ 面のピークと一致し、シリコン基板のピークが確認された。

ガラス基板同様に、いずれの条件で成長した ZnO 薄膜も基板のピークを除き、 ZnO 単相であり、c 軸配向した膜であることがわかった。

Figure 15 に、Figure 14 における $\text{ZnO}(002)$ 面ピークの拡大図を示す。シリコン基板においては、基板電圧の低下に伴い、低角度側へのシフトが観察された。特に $V_{\text{sub}} = -50 \text{ V}$ では、シフトが大きいことがわかる。これは、負側に印加することで、O よりイオン半径の大きな Ar が結晶の格子や格子間に大量に混入したことで、格子が膨張し、低角側にシフトしたと考えられる。

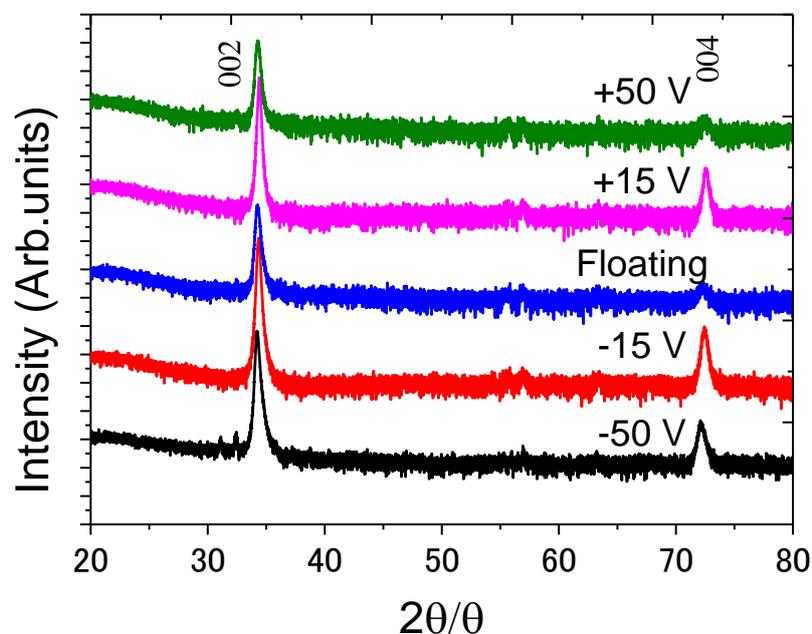


Figure 11 ガラス基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の X 線回折パターン。

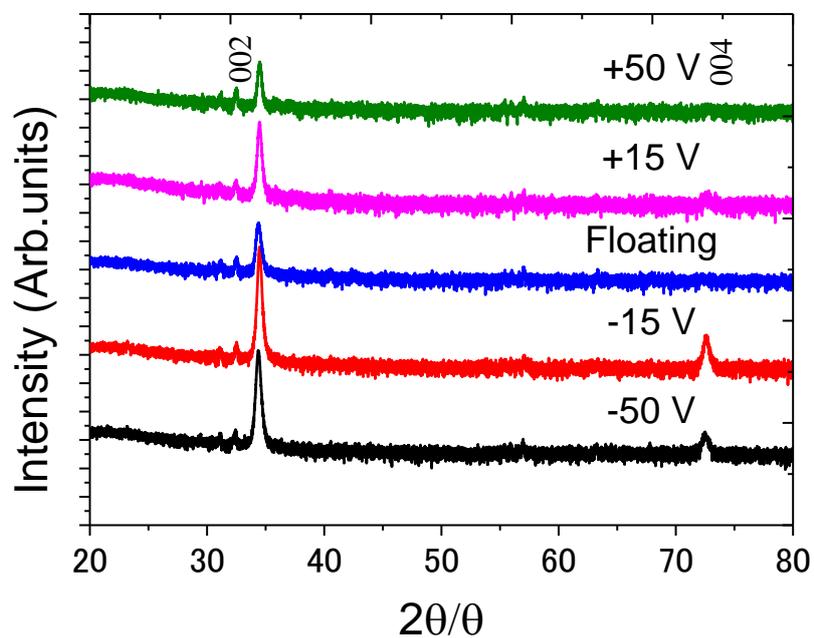


Figure 12 ガラス基板上に RF 出力 30W で成膜した ZnO 薄膜の X 線回折パターン。

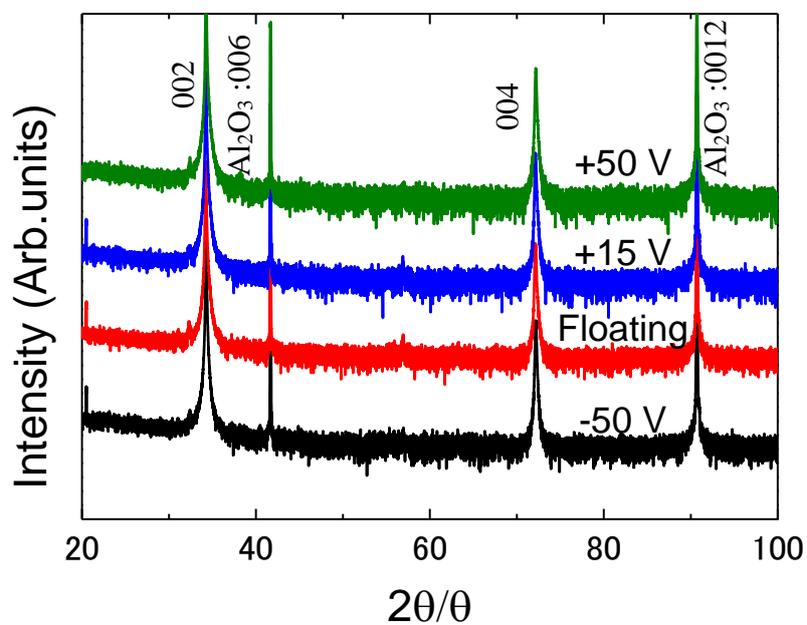


Figure 13 c 面サファイア基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の X 線回折パターン。

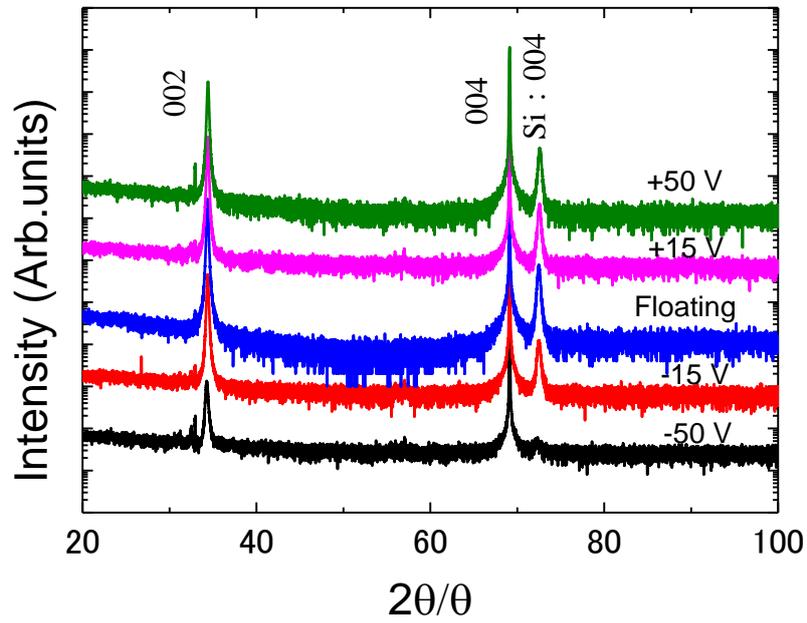


Figure 14 p-Si 基板の上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の X 線回折パターン。

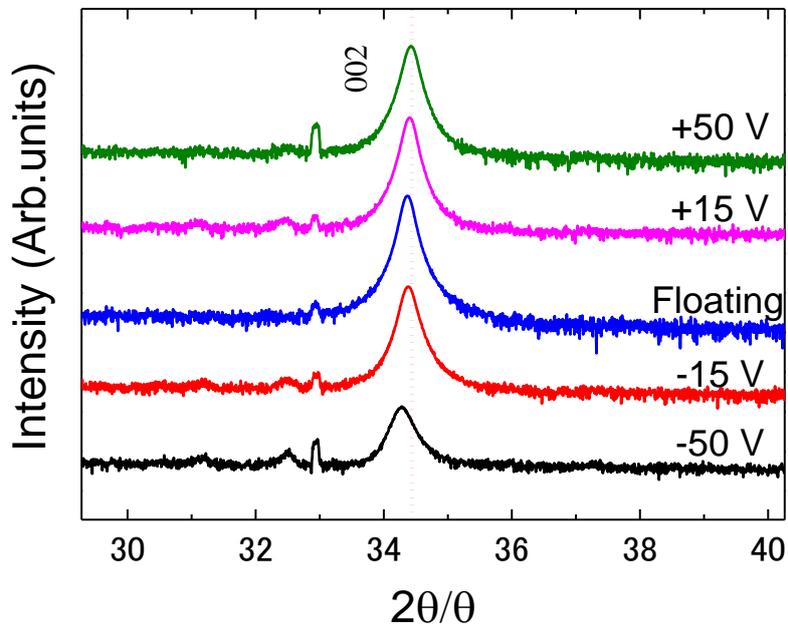


Figure 15 p-Si 基板の上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の X 線回折 ZnO (002)面ピークの拡大図

4.2 基板バイアスによる極性面への影響

これまでに報告された RF 出力=40W の結果に加え、出力 30W においても同様に試料を作製した。その価電子帯 XPS スペクトルを Figure 16、17 に示す。3.2.5 節で説明したように、4.5 eV のピーク強度が強いものが Zn 面、弱いものが O 面を示している。Figure 16 より、RF 出力=40W では、 $V_{\text{sub}} \geq 0 \text{ V}$ において Zn 面成長しており、一方で $V_{\text{sub}} < 0 \text{ V}$ では O 面成長していた。この結果から、Jesse R. Williams らに報告されている結果の再現性が確認された。+50 V は、4.2 節で述べたように、低結晶の膜が成長していたため、図から除外した。

Figure 17 では、RF 出力=40 W の結果とは異なり、RF 出力=30 W 成膜ではいかなる V_{sub} においても Zn 面成長しており、極性制御されなかった。この結果は、 V_{sub} だけでなく、スパッタリング条件自体が極性制御に関係していることを示唆している。ガラス基板上 RF = 30 W 成膜において極性面が制御されない原因について、薄膜の成長速度やプラズマと基板間の距離などによる影響が予想された。これについて検討するために、4.4 節では RF 出力および $d_{\text{s-t}}$ を変化させる実験を行った。

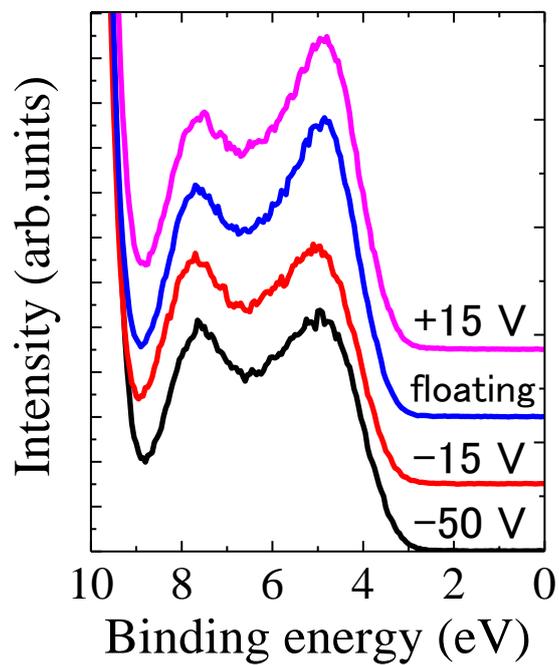


Figure 16 ガラス基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の価電子帯 XPS スペクトル。

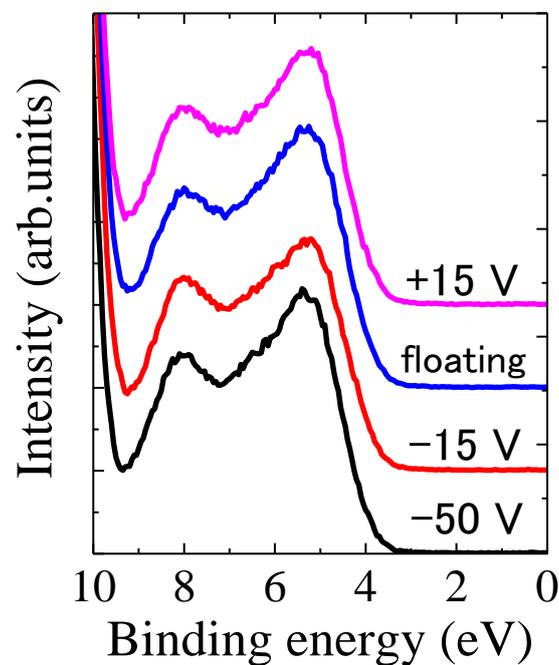


Figure 17 ガラス基板上に RF 出力 30W で成膜した ZnO 薄膜の価電子帯 XPS スペクトル。

次に p 型 / n 型シリコン基板、および c 面サファイア基板上での ZnO 薄膜の XPS 価電子帯スペクトルをそれぞれ Figure 18, 19, 20 に示す。

Figure 18 より、サファイア基板では、いずれの V_{sub} においても O 面成長することがわかった。これは、c 面サファイアの結晶構造が原因と考えられる。ガラス基板は、結晶構造を有さないアモルファス形態であるため、ガラス基板上に成膜した ZnO 薄膜は成長時に基板の影響を受けない。一方で、サファイア基板は、菱面体晶系であり、ZnO と同じ六方晶に近似されるため、ZnO 薄膜はエピタキシャル成長する。このため、薄膜成長時に V_{sub} によるイオン種への誘起・付着効果よりも、サファイア基板からの相互作用による力が強く働き、極性を決定していると考えられる。T. Ohnishi の報告では、 Al_2O_3 表面の酸素終端により、基板の O と Zn との間に強い相互作用が働いたため、O 面成長すると考察されており[46]、本研究においても同様に考えられる。

次に、シリコン基板の結果を記述する。いずれのシリコン基板においても、 $V_{\text{sub}} = -50 \text{ V}$ では Ar $2p$ ピークが観測され、逆スパッタリングに伴うプラズマからの Ar 混入が示唆された。また、Ar が多く混入した p 型基板では、Zn 面成長し、Ar が僅かに混入した n 型基板では O 面成長していた。このように、Ar の混入量により成長する極性面が異なることがわかった。Ar の混入により、優先的に Zn 面核が生成されたと予想されるが、これについては現在検討中である。また、Ar の混入は絶縁基板である、ガラス基板・サファイア基板ではいずれの条件においても観察されなかった。

Figure 19, 20 より Ar の混入した -50 V 試料を除くと、p-Si 基板上では、ガラス基板上成長と同様に $V_{\text{sub}} > 0 \text{ V}$ ($+15 \text{ V}$ 、 $+50 \text{ V}$) 成膜で Zn 面成長し、 $V_{\text{sub}} \leq 0 \text{ V}$ で O 面成長していた。一方で、n-Si 基板上では、 $V_{\text{sub}} = +50 \text{ V}$ 成膜のときのみ

Zn 面成長し、 $V_{\text{sub}} < 0$ および +15 V 成膜では O 面成長した。

Figure 21, 22 より、Ar の混入量の差、+15 V 成膜において p 型・n 型シリコン基板で、本方法での V_{sub} による制御範囲に差が見られた。この違いを表面酸化度の差に起因したと考え 4.3 節では、酸化被膜と極性制御との関係を検討した。

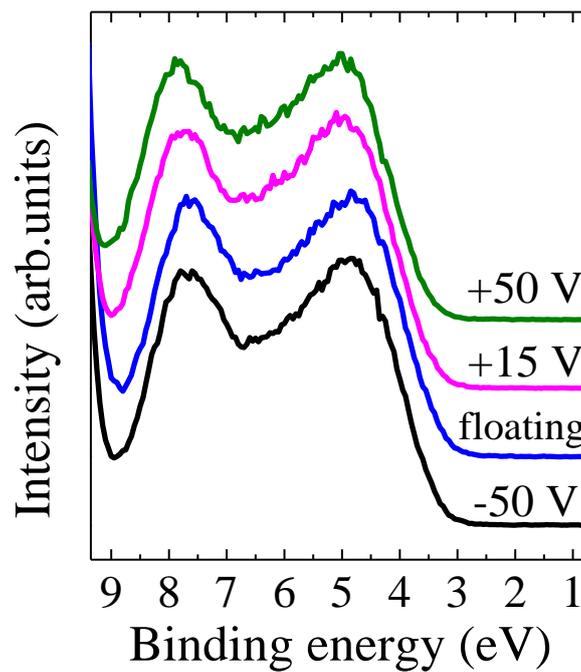


Figure 18 c 面サファイア基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の価電子帯 XPS スペクトル。

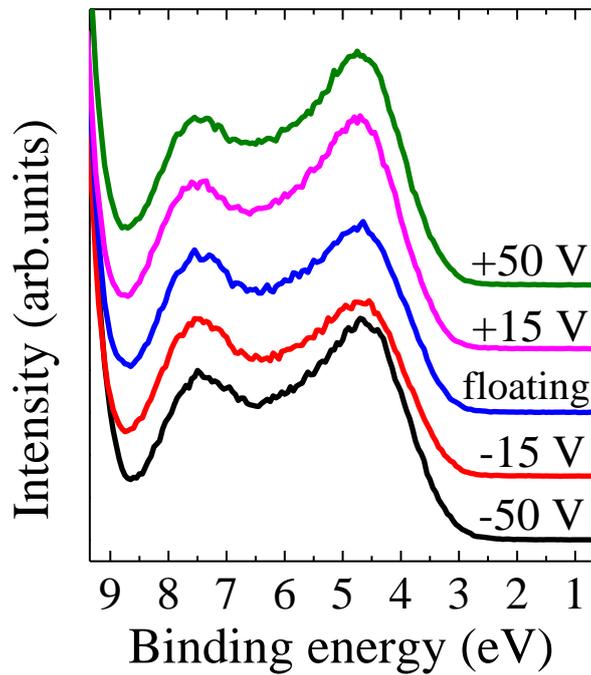


Figure 19 *p*-Si 基板の上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の価電子帯 XPS スペクトル。

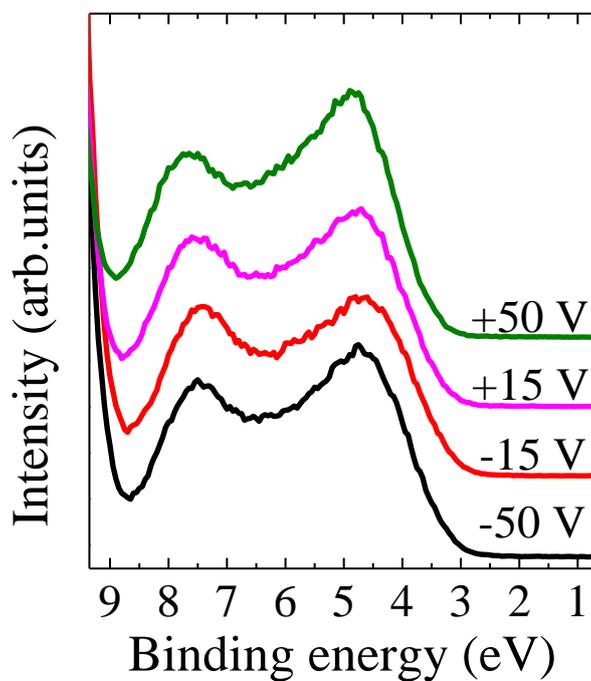


Figure 20 *n*-Si 基板の上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の価電子帯 XPS スペクトル。

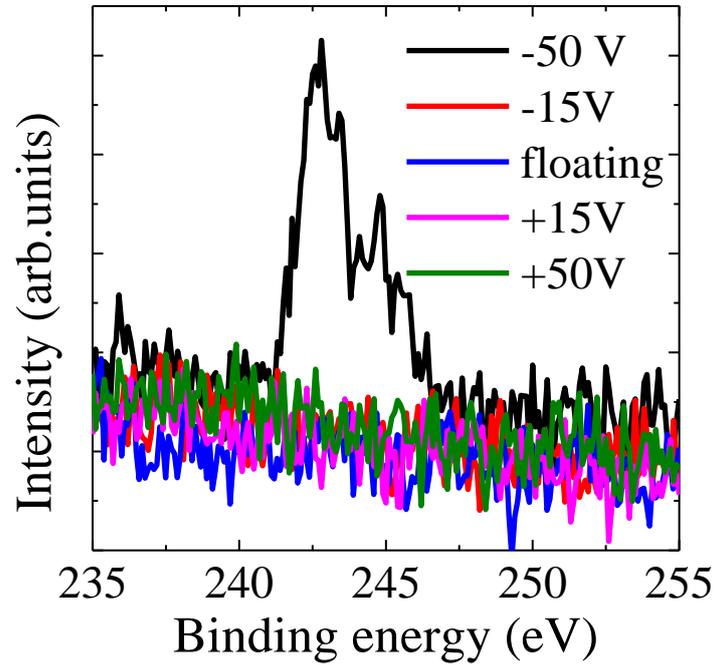


Figure 21 *p*-Si 基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の Ar 2*p* スペクトル。

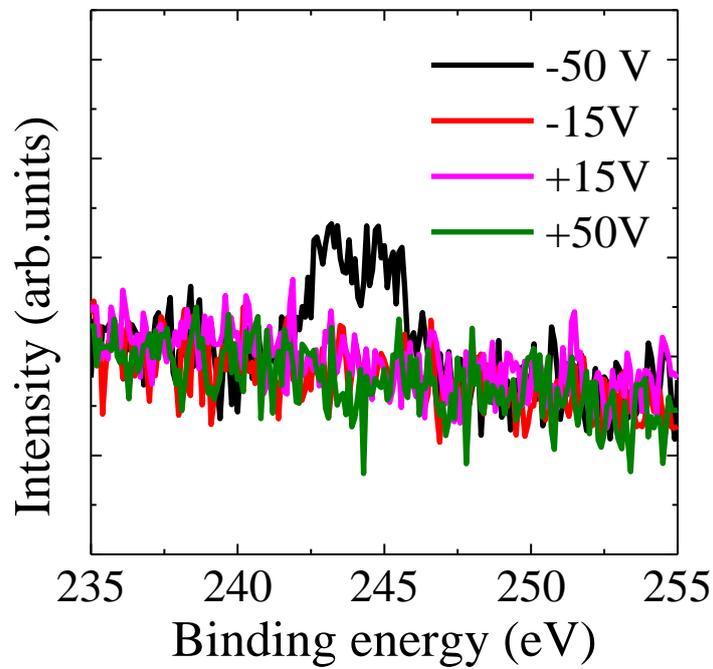


Figure 22 *n*-Si 基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の Ar 2*p* スペクトル。

Table 4 結晶性基板上での極性制御結果

V_{sub}	ZnO 極性面		
	p-Si 基板	n-Si 基板	c-sapphire 基板
-50 V	Zn : Ar 混入 (大)	O : Ar 混入 (小)	O
-15 V	O	O	-
Floating	O	-	O
+15 V	Zn	<u>O</u>	O
+50 V	Zn	Zn	O

4.3 シリコン酸化被膜の影響

Si 基板上では *p* 型・*n* 型 Si 基板で、 V_{sub} に対して、得られる極性面が一部異なっていた。未処理の *p* 型・*n* 型 Si 基板の XPS Si 2*p* スペクトルを、Figure 23 に示す。ここで、*p* 型・*n* 型シリコン SiO₂ に帰属する 104 eV のピークと結晶 Si に帰属される 100 eV ピークの強度比を比較するため、Si 2*p* のピークを規格化した。Fig.23 より、*n* 型シリコンの SiO₂ ピークの強度が、*p* 型のそれと比較し、大きいことがわかる。これは、表面酸化被膜の厚みが、*n* 型シリコン基板の方が厚いことを示唆している。 V_{sub} による *p* 型・*n* 型シリコンの極性制御結果の差を表面酸化被膜の影響と仮定し、表面酸化被膜の除去を検討した。酸化被膜の除去には、Ar スパッタリングと HF 処理による 2 種類のエッチングを行った。

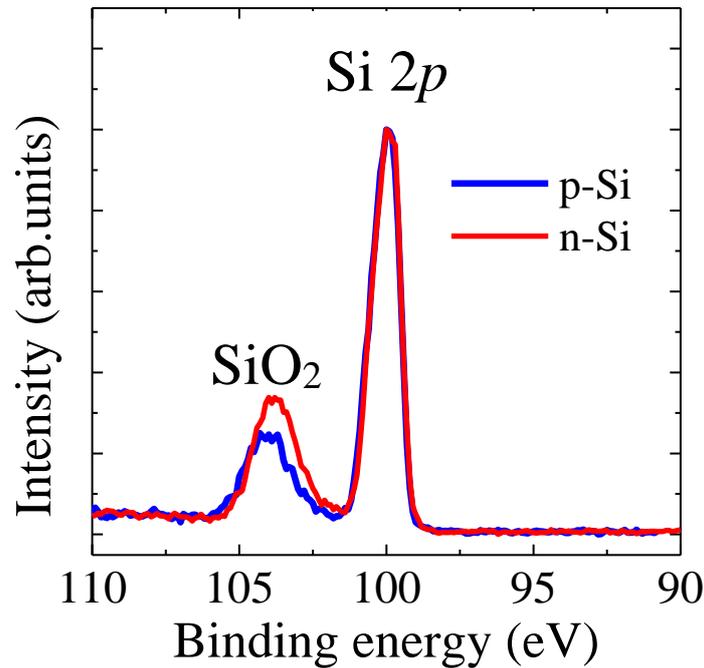


Figure 23 未処理シリコン基板の Si 2p、SiO₂ スペクトル

Ar エッチング後の n-Si 基板の Si 2p、O 1s、C 1s の XPS スペクトルをそれぞれ Figure 24, 25, 26 に示す。Figure 24, 25, 26 より、Ar スパッタの時間経過により、SiO₂、C 1s のピークが消失し、O 1s のピークが衰退した。これにより、酸化被膜の除去が確認された。p 型シリコンも同様の挙動を示した。また、Si 2p スペクトルでは Ar スパッタによる衝突ダメージ、結晶欠陥の生成に起因すると考えられる低エネルギー側にシフトが確認された。

Figure 27 は Ar スパッタ処理後の n-Si 基板上に ±15 V の範囲で成長させた試料の XPS 価電子帯スペクトルである。Ar スパッタ後の成膜においても、いずれも O 面成長しており、スパッタリングによる表面処理による効果は見られなかった。

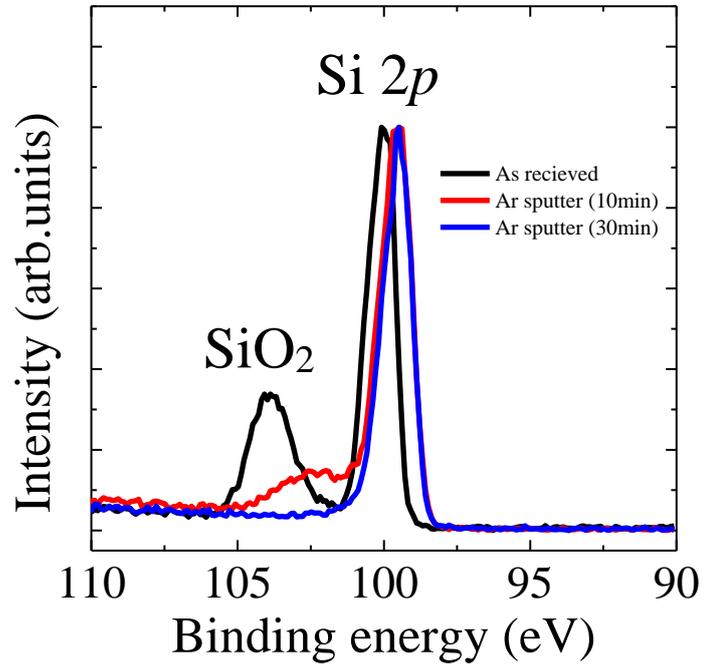


Figure 24 Ar エッチング (10、30 分間) による n-Si 基板の Si2p、SiO₂ ピークの変化

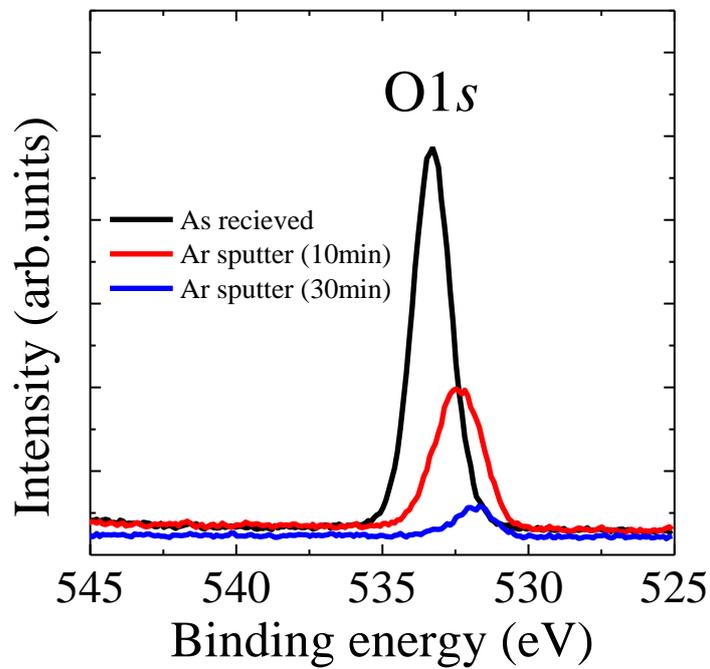


Figure 25 Ar エッチング (10、30 分間) による n-Si 基板の O1s ピークの変化

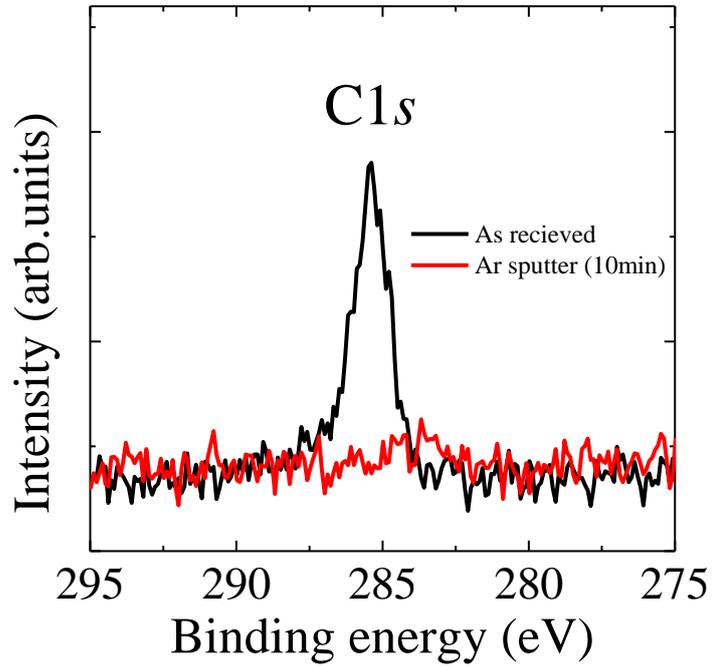


Figure 26 Ar エッチング (10 分間) による n-Si 基板の C1s ピークの変化

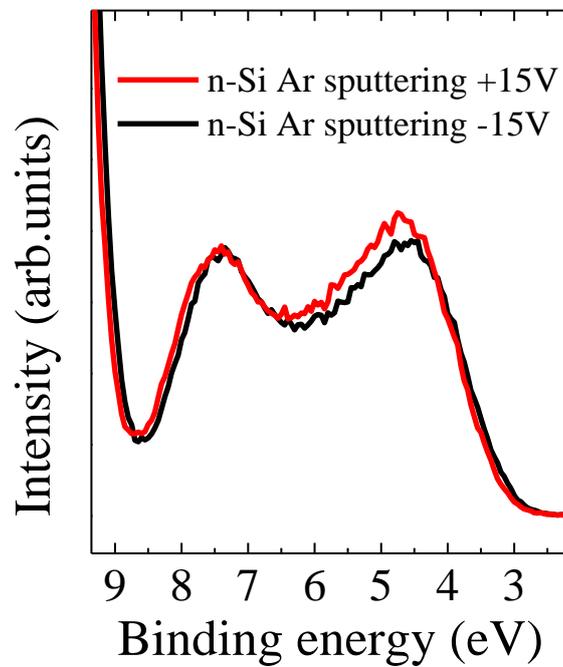


Figure 27 Ar スパッタリング処理後の n-Si 基板の上に成長した ZnO 薄膜の XPS 価電子帯スペクトル

次に、HF 前後の n-Si 基板の Si2p および SiO₂、O1s、C1s の XPS スペクトルをそれぞれ Figure 29, 30, 31 に示す。Figure 29, 30 から、HF 処理により、SiO₂ のピークが消失し、O1s のピークが衰退していたことがわかる。これにより、酸化被膜の除去が確認された。Ar スパッタリングによる酸化被膜除去とは異なり、大気曝露されているため、Figure 31 のように汚れに由来する C1s ピークは観察された。しかし、Ar スパッタリングのような衝突ダメージがないため、Figure 28 で見られたような Si2p のピークシフトは観察されず、結晶欠陥の少ない Si 表面が得られたと予想された。この基板上に成長させた ZnO 薄膜の XPS 測定を Figure 32 に示す。n-Si の ±15 V では、基板処理を行う前はいずれも O 面成長していたが、HF 処理後では、p 型シリコン基板同様にの $V_{\text{sub}} = \pm 15 \text{ V}$ の領域で極性制御された。すなわち、表面酸化被膜の厚みが極性制御に影響していたことを示唆している。これは、表面に絶縁層である SiO₂ 層が除去されたことで、基板電圧の入力電圧に対する表面電位の低下が抑制され、極性制御に関して V_{sub} が有効に作用したと考えられる。Ar スパッタリング処理では、HF 処理のような効果が確認されなかった原因としては、Ar スパッタによる結晶欠陥や、表面荒れが影響したと考えられる。

以上から、基板表面の酸化状態は、極性制御に影響をもたらすことがわかった。また反対に、以上の結果は、熱酸化などにより表面の酸化度を調節することで、 V_{sub} を用いなくて、特定の極性を成長させることができる可能性を示している。このように本制御方法において、基板表面の酸化状態は、極性制御に大きく影響をもたらすため、シリコン基板などの半導体・金属基板上で成長させる場合に、HF 処理などの化学処理により、基板表面を適切に処理する必要があることがわかった。

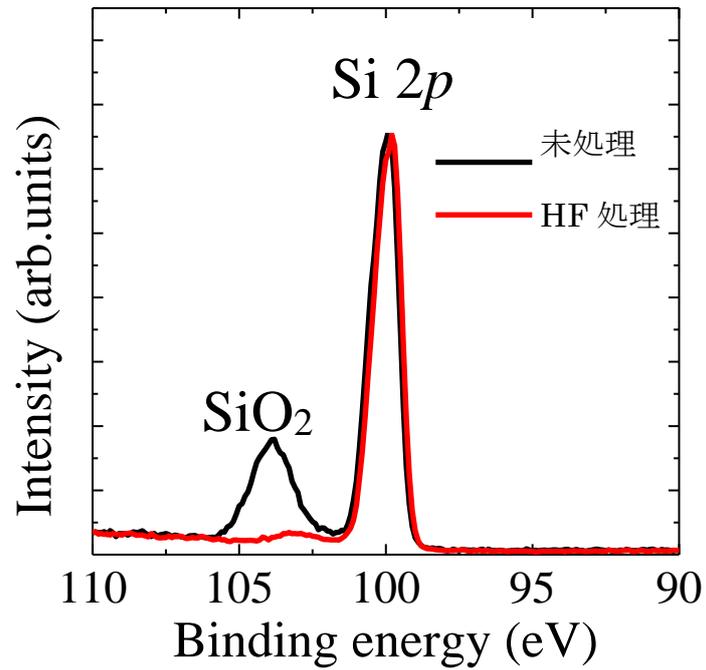


Figure 29 HF 処理による n-Si 基板の Si2p、SiO₂ ピークの変化

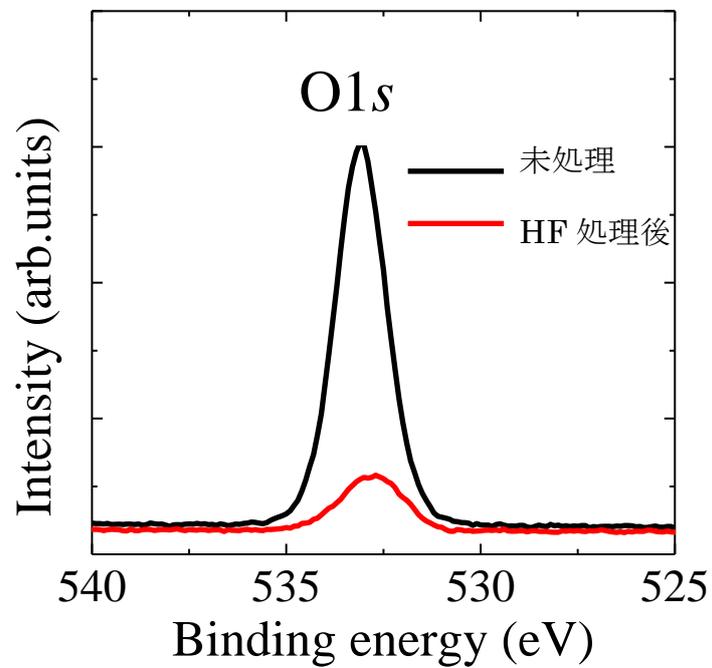


Figure 30 HF 処理による n-Si 基板の O1s ピークの変化

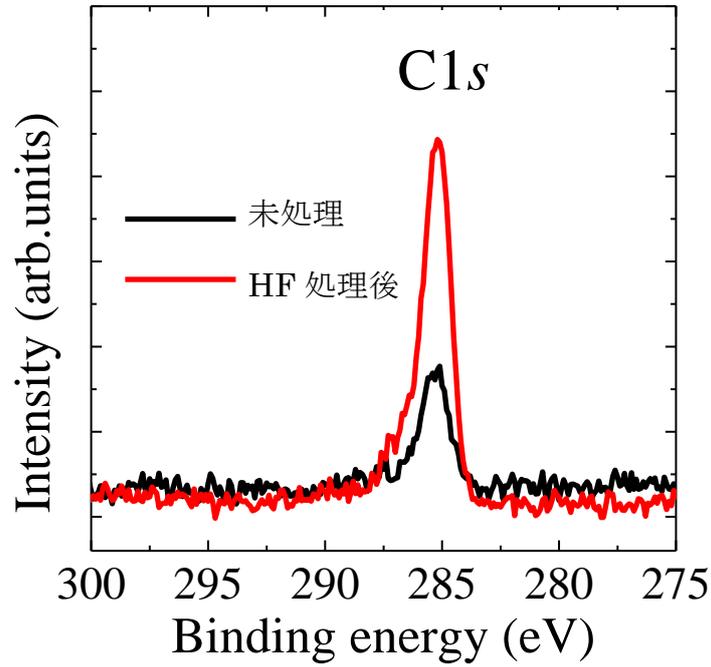


Figure 31 HF 処理による n-Si 基板の C1s ピークの変化

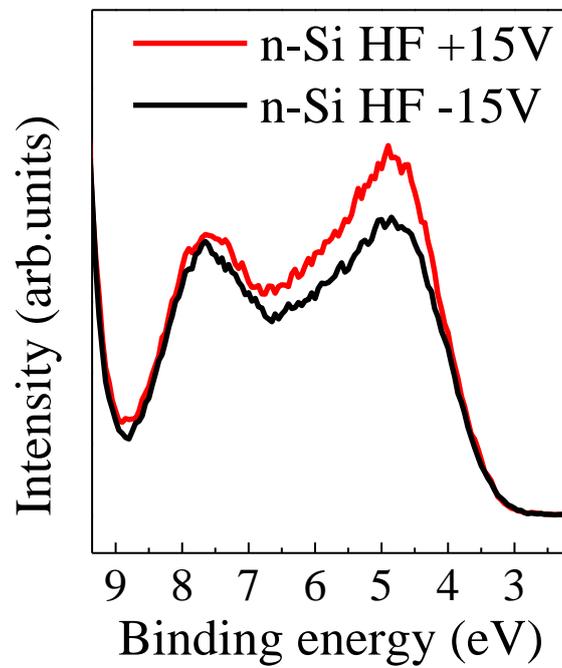


Figure 32 HF 処理後の n-Si 基板の上に成長した ZnO 薄膜の XPS 価電子帯スペクトル

4.4 成長条件による極性面への影響

前節までに、基板に外部電気バイアスを印加するだけでは、特定の条件で、極性制御されないことを示唆されたため、本節では V_{sub} の他に、RF 出力、 $d_{\text{s-t}}$ を変化させ、成膜条件と極性制御の関係を検討する。Figure 33 に、ガラス基板上において、基板電圧を O 面成長が予想される負電圧 $V_{\text{sub}} = -50 \text{ V}$ に固定し、RF 出力および $d_{\text{s-t}}$ を変化させ成長させた ZnO 薄膜の価電子帯スペクトルを示す。RF 出力は 30 W、40 W、50 W とし、 $d_{\text{s-t}}$ を 50 mm、100 mm、150 mm に設定した。極性面判定結果を青 : Zn 面、赤 : O 面で示した。Figure 33 より、RF 出力 = 40 W 以上かつ、 $d_{\text{s-t}} = 100 \text{ mm}$ 以下の条件で O 面成長しており、極性制御されていることが確認された。一方で、RF 出力 = 30W または $d_{\text{s-t}} = 150 \text{ mm}$ の成膜条件では、酸素面成長が予想された $V_{\text{sub}} = -50 \text{ V}$ で成長させたにも関わらず、Zn 面成長していた。この条件は、プラズマや基板へ到達するイオンのエネルギーの低い条件とまとめられ、本方法では低エネルギー条件では極性制御されないことを示唆している。

以上の結果からも、本制御方法では、特定の成膜条件で極性制御されることがわかった。ここで、成膜条件の変化に伴い、様々な因子が変化している。例えば、成長速度、基板電流値、スパッタ粒子のエネルギー、プラズマの状態（密度、温度など）が挙げられるため、各要因に対する極性面の影響を検討した。

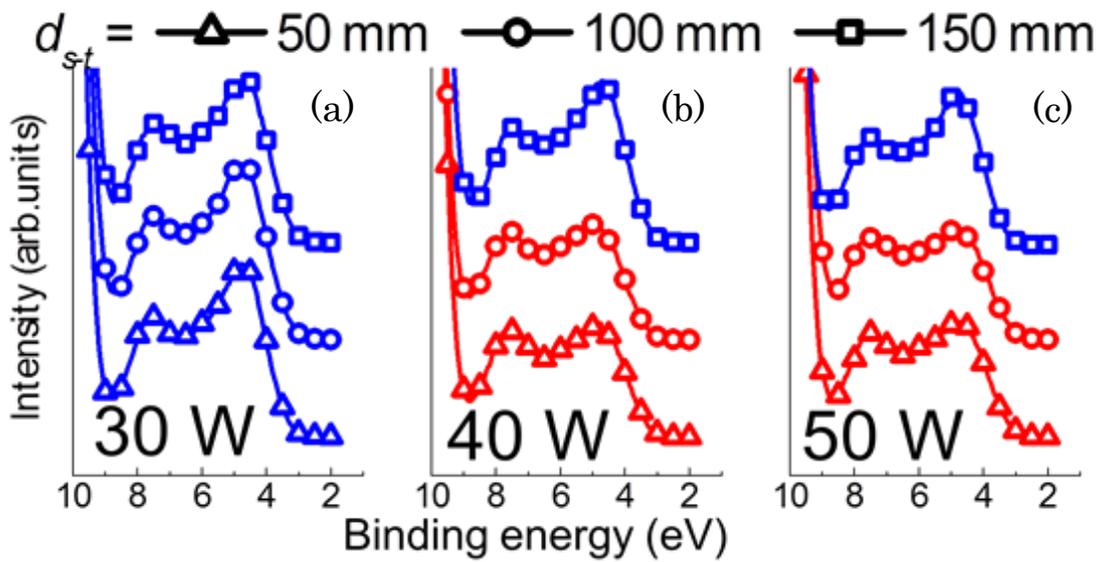


Figure 33 各 RF 出力(a)30 W, (b) 40 W, (c) 50 W において d_{s-t} を変化させ成長した ZnO 薄膜の価電子帯スペクトル。

Table 5 RF 出力、 d_{s-t} を変化させ成長させた ZnO 薄膜の極性面判定結果

d_{s-t}	RF 電源出力		
	30 W	40 W	50 W
50 mm	Zn 面	O 面	O 面
100 mm	Zn 面	O 面	O 面
150 mm	Zn 面	Zn 面	Zn 面

まず、成長速度と極性の関係を検討する。各スパッタ条件における成長速度を Figure 34 に示す。図では、青で示された領域は Zn 面が成長し、赤で示された領域は O 面が成長している。成長速度はプラズマの出力の増加により、わずかに大きくなるが、 d_{s-t} が支配的であった。 $d_{s-t}=50$ mm では、約 800 nm/h、 $d_{s-t}=100$ mm では約 200 nm/h、 $d_{s-t}=150$ mm では約 50 nm/h を示した。このとき、O 面成長した条件において成長速度は 200 nm/h から 850 nm/h と比較的大きな値を示した。一方で、Zn 面成長した、極性制御されなかった条件においては 40 nm/h から 770 nm/h と広い範囲の値を示した。大きな成長速度において、極性が制御されると仮定した場合、30W の $d_{s-t}=50$ mm では成長速度 770 nm/h と大きい、Zn 面成長しているため矛盾する。よって、極性制御と成長速度に相関はないと考えられる。

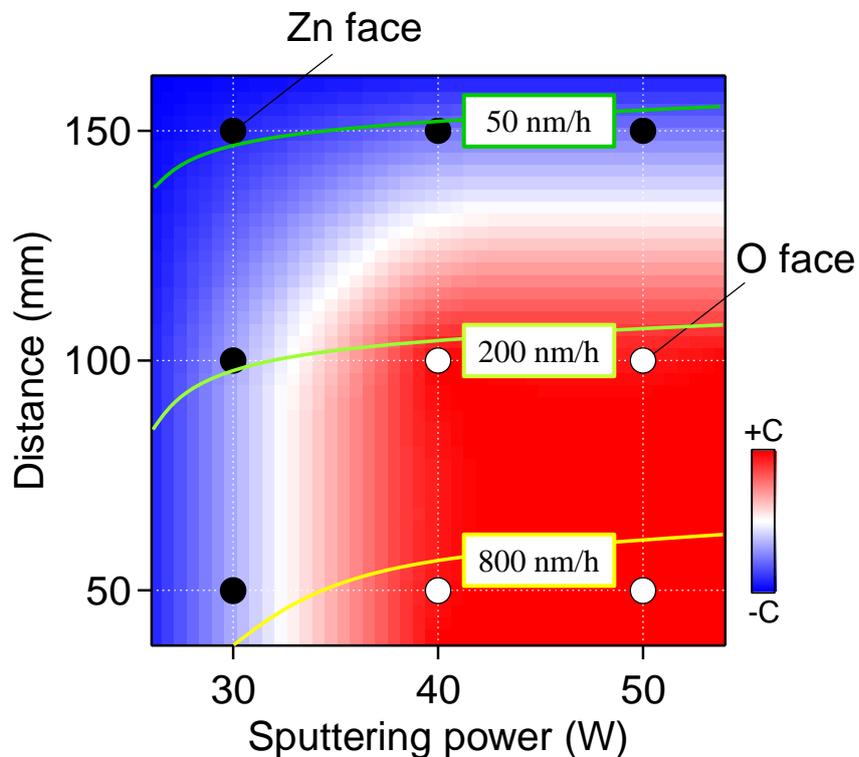


Figure 34 RF 出力、 d_{s-t} を変化させ成長させた ZnO 薄膜の成長速度

(青い領域：Zn 面成長条件、赤い領域：O 面成長条件)

次に、成長時に基板に流れている基板電流と極性制御の関係について検討する。Figure 35 に前節の $d_{s-t} = 100$ mm 時の RF 出力 = 30W、40W 成膜における V_{sub} 変化時の基板電流値を示す。いずれも基板電流は負電圧側では大きく変化しないが、正電圧側では大きく変化しており、30W と 40W では基板電流の変化や値に大きな差がないことがわかる。 $V_{sub} = -15V$ では、30 W と 40 W 間で基板電流に差がないにも関わらず、30 W では Zn 面、40 W では O 面と異なる極性面が成長している。この結果により、基板電流と極性制御に相関はないと考えられる。

次に、 $V_{sub} = -50V$ に固定し、RF 出力、 d_{s-t} を変化させた際の基板電流値を Figure 36 に示す。図中の赤で囲んだ範囲は O 面成長した条件である。基板電流は O 面成長条件では -5 mA \sim -13 mA の範囲を示し、Zn 面成長条件では、 -2 mA \sim -7 mA の範囲を示した。すなわち、基板電流の大小に関わらず、Zn 面、O 面が得られていることがわかる。以上からも、基板電流値は極性制御に影響しないと考えられる。

以上の検討から、極性は成長速度や基板電流値に関わらず、制御されることがわかった。ここでは、極性制御に影響する因子の特定には至らなかったが、RF 出力が大きく、 d_{s-t} の近い条件で制御されることがわかった。想定されるパラメーターとしてプラズマの状態（温度や密度など）、ターゲットからはじき出された物質の状態（エネルギーや結合状態）などが予想される。この結果から、本方法の成長機構を 4.6 節に考察した。

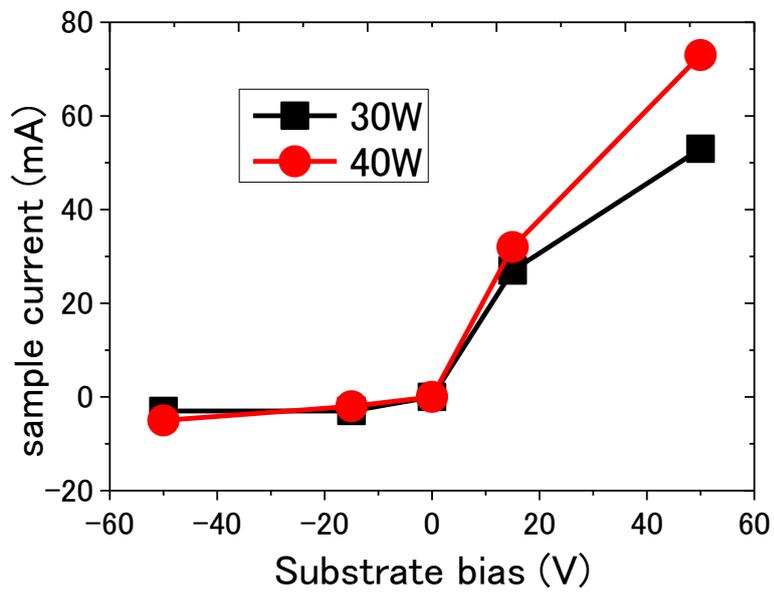


Figure 35 ガラス基板上成膜時の V_{sub} と基板電流値の関係

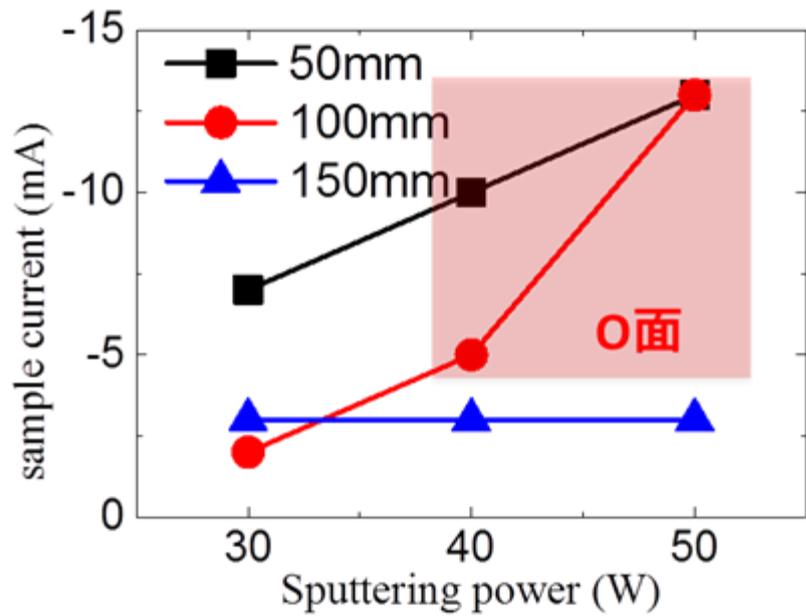


Figure 36 各 d_{s-t} において RF 出力を変化させた際の基板電流値.

4.5 二層膜による考察

結晶成長において、どの過程において極性が決定されているかを検討するために、二層膜の作製を行った。まず、核形成のために、出力 40 W、 $d_{s-t}=100$ mm においてガラス基板上に 20 nm と薄く、Zn 面条件 ($V_{sub}=0$ V) 成長させた。この XPS 測定結果を Figure 37(下のスペクトル)に示した。Figure 37 より、Zn 面成長することを確認した。この上に酸素面成長条件である $V_{sub}=-50$ V で、200 nm 堆積させた。この XPS 結果を Figure 37(上のスペクトル)に示す。得られた二層膜は、下層と同じ Zn 面を示した。すなわち、核形成以降に基板電圧を変化させても下層から極性反転しないことがわかった。以上の結果は、本制御方法において、極性面は核生成段階における基板電圧の正負のみで決定していることを示唆している。これは ZnO 薄膜が成長する際、Zn イオンと O イオンの積層構造をとりながら成長することに起因していると考えられる。この 2 層膜では、Zn イオンで終端されている Zn 面シード層上に、さらに ZnO 薄膜を成長させている。ZnO 薄膜は Zn-O の積層構造をとるため、Zn 面シード層上には最初に O イオンが堆積すると予想される。その後、シード層（最表面 Zn イオン）上に \rightarrow O イオン - Zn イオン \cdots O イオン - Zn イオン（最表面）のように積層構造をとり成長するため、シード層から極性は反転しないと考えられる。反対に、O 面シード層に堆積させる場合も同様に考えることができる。シード層（最表面 O イオン）上に \rightarrow Zn イオン（1 層目） - O イオン \cdots Zn イオン - O イオン（最表面）のように成長するため、極性反転は起きないと考えられる。

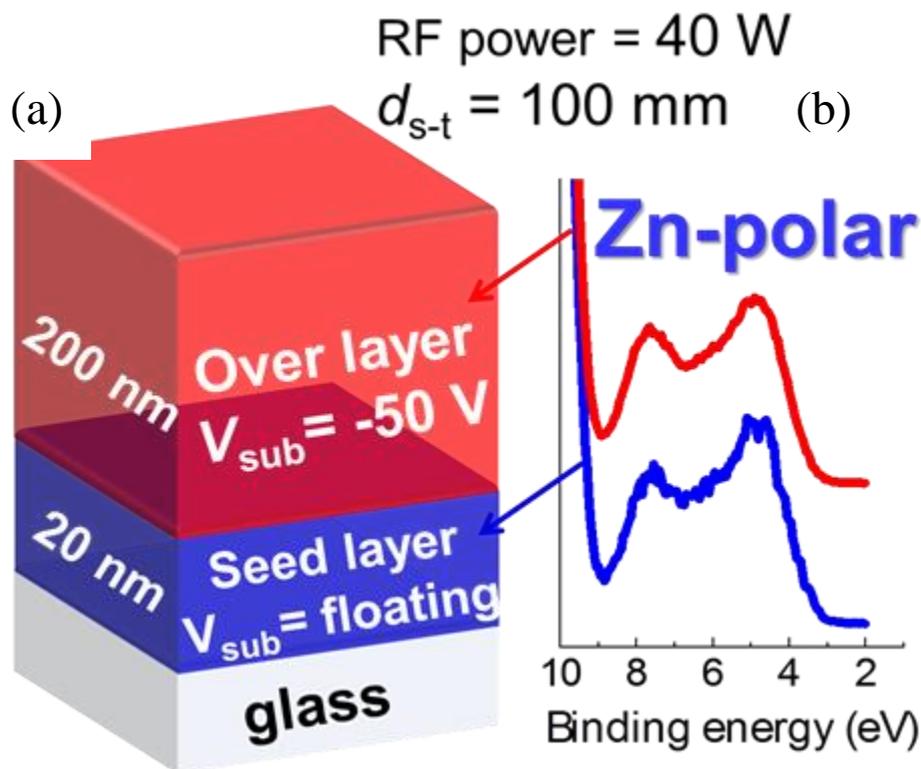


Figure 37 (a) 作製した二層膜試料の概念図。
 (b) シード層および上部層薄膜表面で測定した価電子帯スペクトル。

次に、Figure 38、Figure 39 に、この二層膜試料および、ガラス基板上で RF 出力=40 W、 $d_{s-t}=100 \text{ mm}$ の条件において $V_{\text{sub}} = +15 \text{ V}$ (Zn 面成長試料)、 $V_{\text{sub}} = -50 \text{ V}$ (O 面成長試料) で成長させた試料の HAXPES 結果を示す。Figure 38 より、HAXPES 測定においても V_{sub} による極性制御が確認され、また、二層膜試料は Zn 面を示し、XPS 測定による判定結果と同様だった。つまり、プローブ長を考えると、価電子帯スペクトルの極性依存性は、薄膜表面ではなく、バルク由来の電子状態を反映していることがわかる。次に、Figure 39 に、O 1s 内殻スペクトルを示す。Zn 面成長した $V_{\text{sub}} = +15 \text{ V}$ 、二層膜試料のピーク位置やピーク形状、さらにピーク幅も一致しており、同様な電子状態を持つことがわかった。一方で、O 面成長した $V_{\text{sub}} = -50 \text{ V}$ 試料では、半値幅の広いピークが得られ、電子状態が Zn

面試料とは異なることがわかった。XPS 測定 (AlK α) では中和銃やエネルギー補正をしていないにも関わらず、このピークシフトやピーク形状変化は観察されなかった。HAXPES でのみ観察されたことから、バルクの状態に由来に起因していると考えることができる。よって、ここでは、表面 (ダングリングボンドの存在による表面準位の影響など) ではなく、バルク側の粒界や欠陥によってバンド曲りが起こり、電子構造に影響を与えたと考えた。また、二層膜試料の結果から、ZnO 薄膜の電子状態は成長時の V_{sub} ではなく、極性面により決定されることを示唆している。

このように極性面によって、電子状態が異なっていることがわかった。この結果は XPS 測定では観察されず、HAXPES 測定の高分解能測定によって、初めて明らかになった。

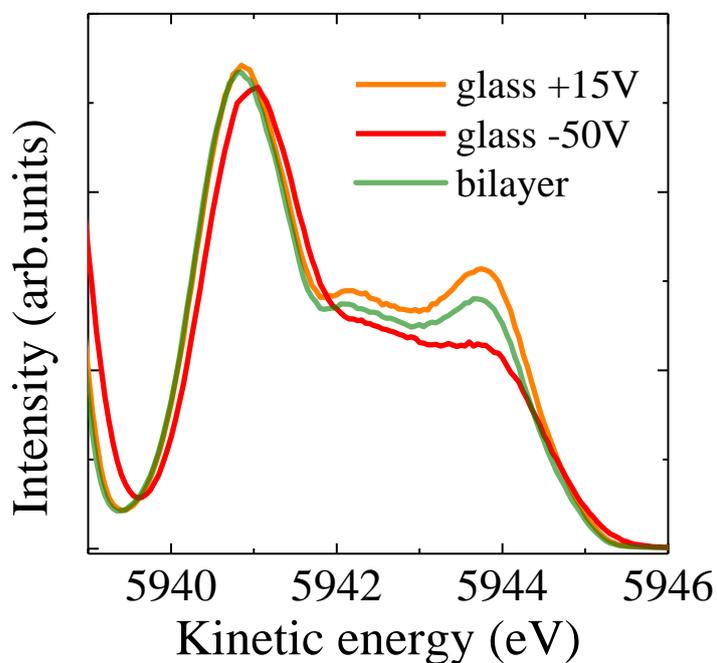


Figure 38 ガラス基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の価電子帯 HAXPES スペクトル。

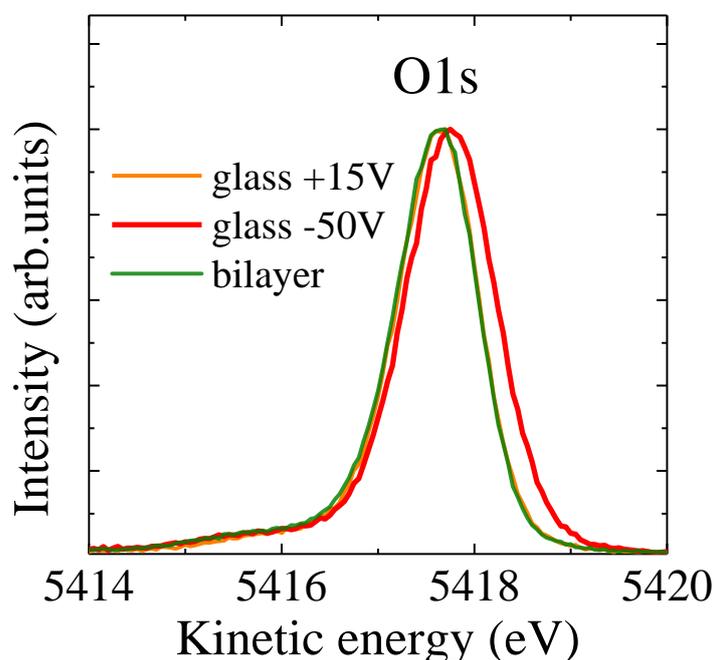


Figure 39 ガラス基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の O 1s 内殻スペクトル。

4.6 極性制御のメカニズム

極性制御法のメカニズムは Figure 40 のように推測される。Figure 40 に、ガラス基板において、基板電圧を負電圧印加した場合のメカニズムを示す。負電圧印加されたガラス基板は負の表面電位を帯電する。この電場により、プラズマ中から、正の電位を持つ、 Zn^{2+} イオンが基板表面へと引き寄せられる。その後、膜は $Zn-O-Zn-O \cdots$ と ZnO の積層構造をとりながら成長し、最表面は O 原子で終端される。反対に、正電圧印加の場合は、基板が正に帯電し、まず負の電荷を持つ O^{2-} イオンが基板へと付着するため、最表面は Zn 面成長すると考えられる。この機構では、最初に引き寄せられるイオン種により、積層構造が決定するため、その後、基板電圧の正負を反転させたりしても極性は反転しないと考えられる。二層膜の結果は、この予想を支持していると考えられる。

低エネルギー条件（RF=30W および $d_{s-t} = 150$ mm）で、極性が制御されなかった原因を考察する。予想される機構では、スパッタ粒子が電荷を持つイオンの状態で V_{sub} の正負により配列される。ここで、低エネルギー条件では、電荷を持たない中性の ZnO が基板表面に到達しているため、 V_{sub} により制御されないと考えられる。例えば、低 RF 出力では、スパッタ時に Zn-O 結合が解離せず、電荷を持たない中性の ZnO クラスターが基板表面へと到達していると考えられる。また、 $d_{s-t} = 150$ mm のように、基板とターゲットが離れている条件では、ターゲットから基板へと到達する前に、 Zn^{2+} と O^{2-} が多くのガス分子と衝突し、エネルギーを失うと同時に、ZnO へと再結合していると考えられる。よって、低 RF 出力時と同様に、中性の ZnO クラスターが基板表面へと到達するため制御されなかったと考えられる。

次に、Si 基板 -50 V 成膜でのみ、膜にアルゴン原子が混入していることが確認された結果について、考察する。ガラス基板や c 面サファイア基板では、アルゴンの混入が起らなかった。この違いについては Si 基板が導電性基板であることが関係していると予想される。絶縁性基板では、設定電圧と表面帯電電位が必ずしも等しくなく、 $V_{sub} = -50$ V と設定したのに対して、表面電位は小さいと予想される。一方で、導電性基板では、このような差はなく、設定電圧値と表面電位が等しい。つまり、Si 基板では絶縁性基板時（ガラス・サファイア基板）の $V_{sub} = -50$ V より大きな電位が表面に帯電している。これにより、絶縁性基板では大きな正電荷（2 価）の Zn^{2+} へのみ、作用していた引力が、小さな正電荷（1 価）の Ar^+ までもプラズマから引き寄せたと推測される。この結果は、 V_{sub} により、プラズマ中からイオンを引き寄せるという予想を支持している。

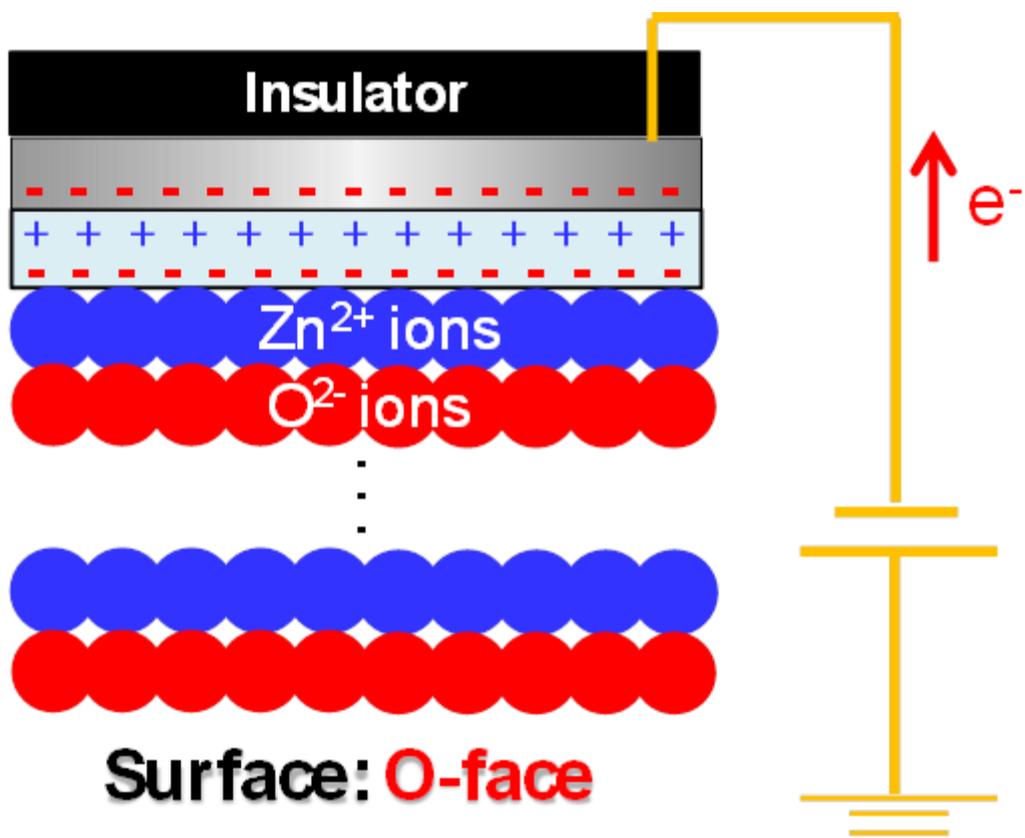


Figure 40 極性制御のメカニズム (負電圧印加時)

第 5 章 ZnO 薄膜の電気・光学特性に及ぼす極性面の影響

本章では、作製した試料の光学・電気特性を記述する。また、光学・電気特性と極性面および基板バイアス・成長条件との相関性を調査した。

5.1 基板バイアスによる電気特性への影響

Figure 41 に、ガラス基板上 (RF 出力 = 40W、 $d_{s-t} = 100$ mm) で V_{sub} を変化し成長させた試料のホール効果測定結果を示す。

Figure 41 より、 V_{sub} により、系統的に電気特性が変化していることが分かる。O 面試料では、 $1/\Omega\text{cm}$ 以下と低い導電率を示し、一方で Zn 面試料では $1/\Omega\text{cm}$ 以上と高い導電率を示した。キャリア濃度 n は全ての試料について、 10^{18} cm^{-3} 付近の値を示した。一方で、ホール移動度 μ_H は極性面により値が大きく異なっていた。O 面試料では、 $0.5\sim 1.0/\text{cm V}^2\text{ s}$ 程度と低い移動度を示し、一方で Zn 面試料では約 $5/\text{cm V}^2\text{ s}$ 以上と比較的高い移動度を示した。

この原因は、ZnO 薄膜の構造に起因すると考えられる。Figure 42、Figure 43 にガラス基板上に成長された極性面の異なる ZnO 薄膜試料 (RF 出力 = 40 W) の SEM 画像を示す。SEM 像から、Zn 面と O 面の表面構造の違いが観察された。O 面成長試料である $V_{sub} = -15\text{ V}$ では角のある大きな粒をもち、一方で Zn 面成長試料である $V_{sub} = +15\text{ V}$ では丸みを帯びた小さな粒から構成されていた。このように、極性面により成長時の ZnO 粒子の粒径や形態が異なっており、この結果、移動度に影響したと考えられる。

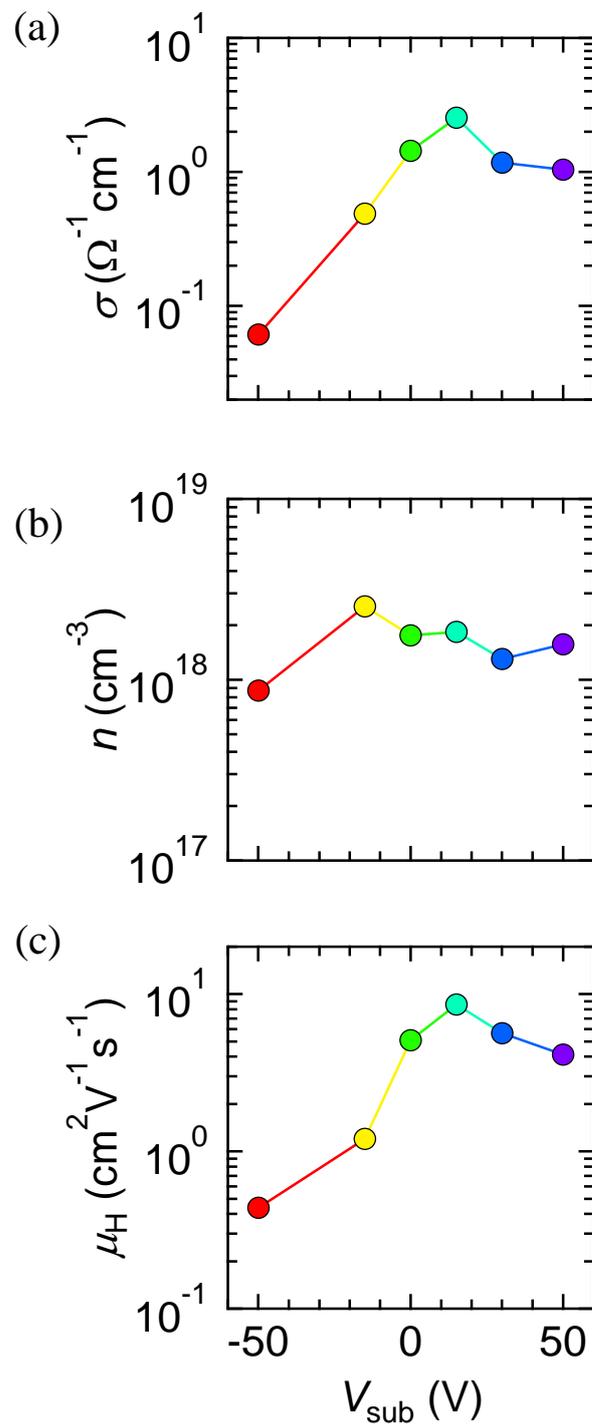


Figure 41 ガラス基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の (a)導電率, (b)キャリア濃度, (c)ホール移動度の基板バイアス依存性

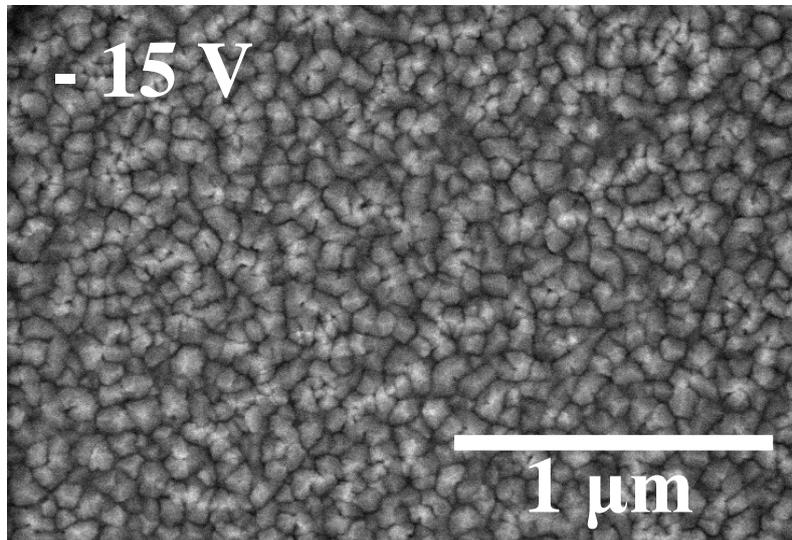


Figure 42 ガラス基板上に O 面成長した ZnO 薄膜の SEM 画像 ($V_{\text{sub}} = -15 \text{ V}$)

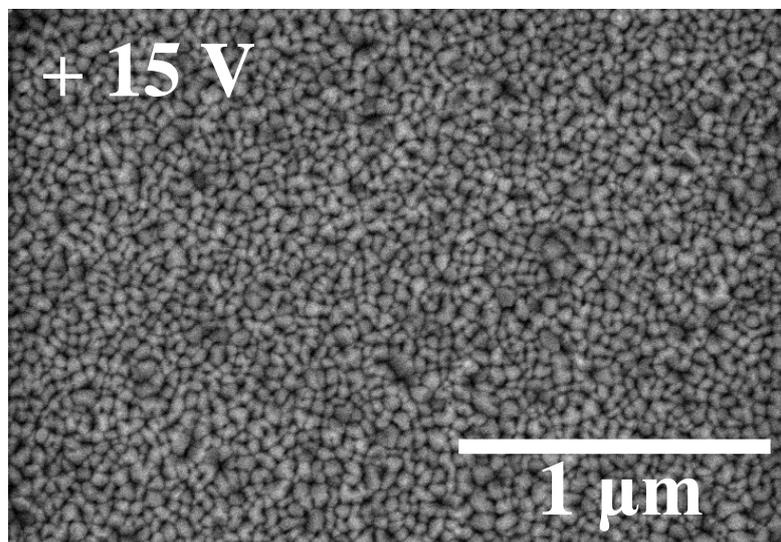


Figure 43 ガラス基板上に Zn 面成長した ZnO 薄膜の SEM 画像 ($V_{\text{sub}} = -15 \text{ V}$)

5.2 基板バイアスによる光学特性への影響

次に PL 測定により得られた PL 発光スペクトルを Figure43~47 に示す。いずれの基板・成膜条件においても ZnO の励起子による紫外光発光 (375 nm) は確認された。これに対して、ガラス基板上(Figure 44, 45)では 450 nm から 800 nm にかけてのブロードなピークは欠陥に由来する発光が観察された。

Figure 46 より、サファイア基板では、酸素空孔や格子間亜鉛に由来すると考えられている可視光発光 (510 nm) のピークが観察された。これらの欠陥発光の強度はいずれの基板においても V_{sub} により系統的に変化していた。すなわち、 V_{sub} を正側に印可するにつれ、可視光発光 (510 nm) のピーク強度が減少していた。 V_{sub} による膜厚や、結晶性に対する系統的な変化は認められないため、この発光強度の変化は、 V_{sub} により薄膜中に含まれる欠陥の構造や濃度が異なっているためと考えられる。例えば、 $V_{\text{sub}} > 0 \text{ V}$ ではプラズマ中から負電荷をもつ酸素イオンを多く取り込み、酸素欠損を補償することで、欠陥密度が低下し、発光スペクトルが変化すると考えられる。極性制御がされた試料 (ガラス基板上の RF 出力 = 40 W) と、極性制御されない (ガラス基板上 RF 出力 = 30 W、サファイア基板上試料) のいずれにおいても変化していることから、この欠陥構造の変化は、極性制御に関わらず観察された。しかし、ホール効果測定では、 V_{sub} によるキャリア濃度に系統的な差は観察されないため、この欠陥構造の変化は電気特性には影響しないことが示唆された。なお、このピークの帰属については、検討の必要がある。

シリコン基板では、p 型・n 型ともに $V_{\text{sub}} = -50 \text{ V}$ 成長試料では、バンド端発光および、可視光発光の強度が極めて弱いことがわかった。これは、Ar スパッタリングにより膜厚が小さいことに加え、結晶性が低下しており、発光効率が低いと考えられる。 $V_{\text{sub}} = -50 \text{ V}$ を除くと、いずれの条件でも約 550 nm を中心

としたブロードな可視光発光が観察された。しかし、ガラス基板やサファイア基板のような V_{sub} による変化は認められなかった。これは、基板であるシリコン基板 ($E_g = 1.2 \text{ eV}$) に薄膜の発光が吸収されており、見かけ上変化が小さくなっているためと考えられる。

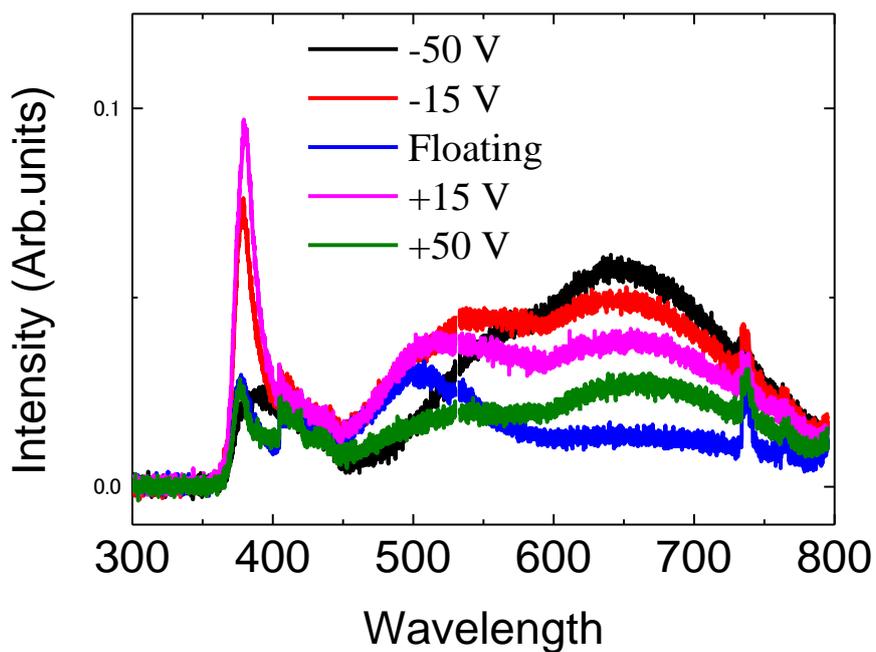


Figure 44 ガラス基板上に RF 出力 40 W で成膜した ZnO 薄膜の PL スペクトル

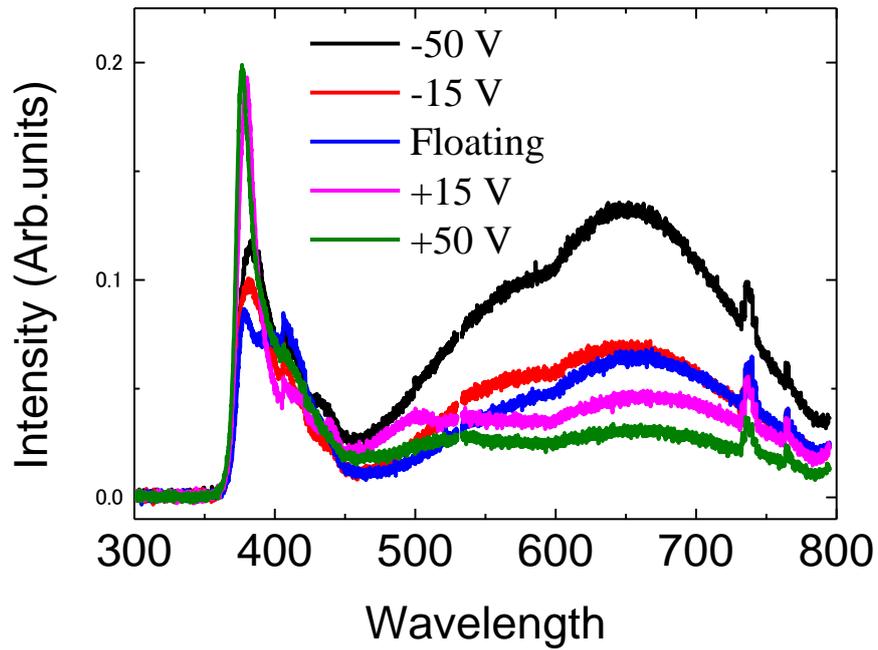


Figure 45 ガラス基板上に RF 出力 30 W で成膜した ZnO 薄膜の PL スペクトル

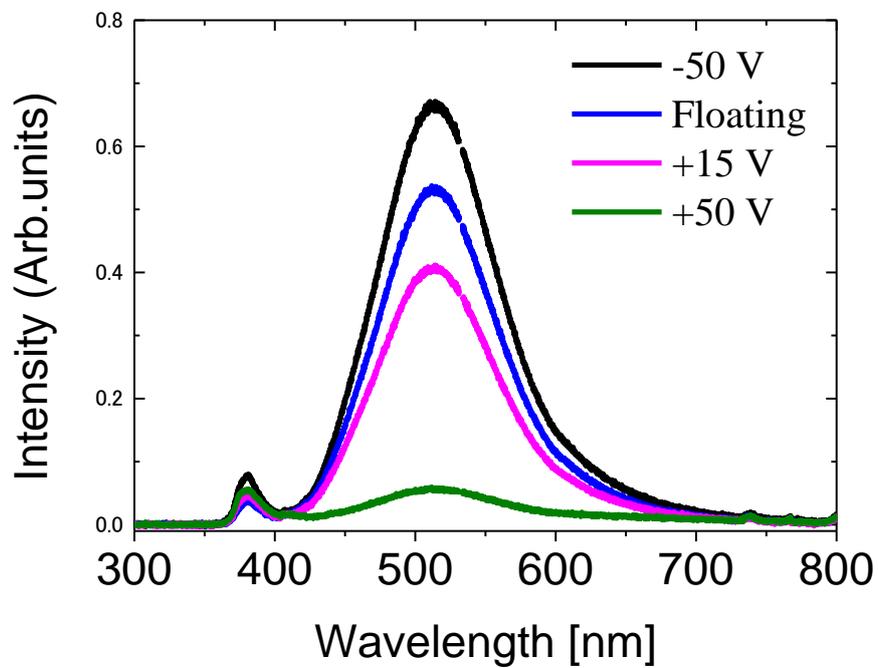


Figure 46 c 面サファイア基板上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の PL スペクトル

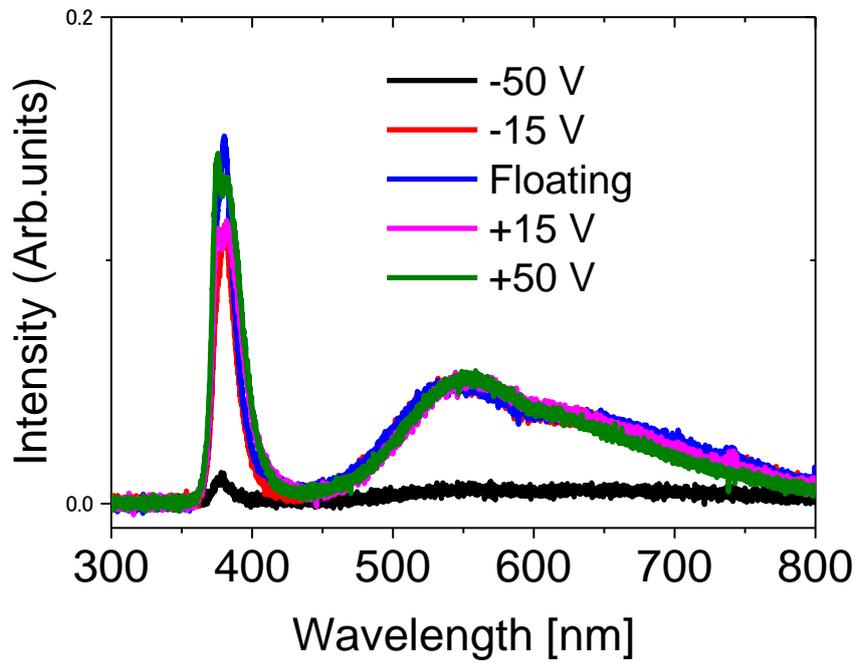


Figure 47 p-Si 基板の上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の PL スペクトル

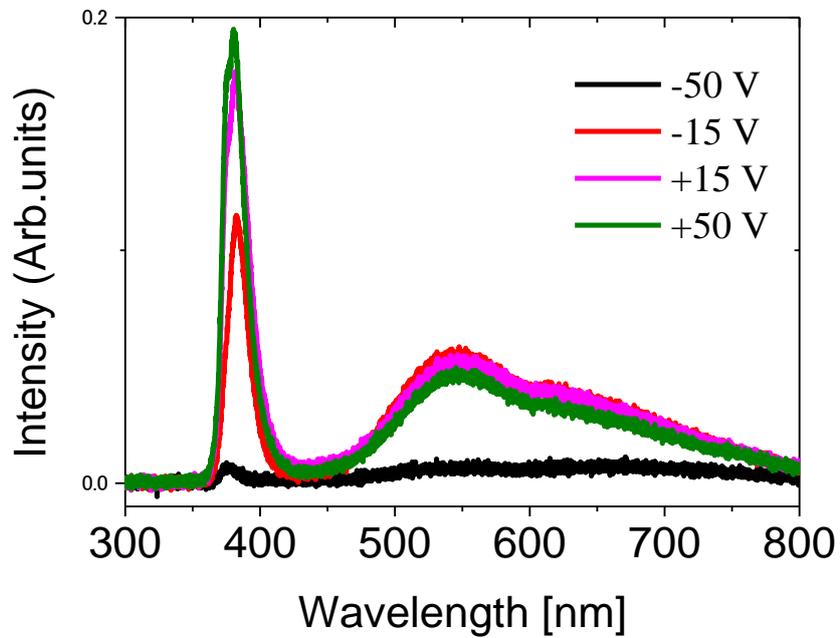


Figure 48 n-Si 基板の上に RF 出力 40W で成膜した ZnO 薄膜の PL スペクトル

5.3 成膜条件による電気特性への影響

成膜条件を変化させ成長させた試料の、ホール効果測定結果を Figure 49、Table 6 に示す。V_{sub} 変化試料 (Figure 41) と、同様に Zn 面 (青い柱) は $2.0 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下比較的高い導電率を示し、一方で O 面 (赤い柱) では $0.5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下と比較的低い導電率を示した。この電気特性の変化は 5.1 節同様に、ZnO 粒子の粒径・形態に起因したと考えられる。各種成膜条件における SEM による表面形態観察結果を、Figure 50 に示す。Figure 50 より、ZnO 表面の粒径は成膜条件により大きく変化していることがわかる。一般的に、成長速度の大きい場合、大きな粒をもち成長する。本研究においても、同様の傾向が見られた。成長速度は d_{s-t} が近い条件で、大きくなっているため、 $d_{s-t} = 50 \text{ mm}$ で最も大きな粒をもっていた。同時に、RF 出力の増大に伴い、わずかに成長速度が増大するため、RF 出力 = 50 W で粒径が大きくなる傾向が見られた。

同時に、極性面によっても粒径の大きさを分類できる。すなわち、O 面試料 ((e),(f), (h),(i)) では大きな粒をもち、一方で、Zn 面試料 ((a),(b),(c),(d),(g)) では比較的小さな粒から形成されているとみなせる。ここで、 $d_{s-t} = 50 \text{ mm}$ 時に RF 出力を変化させた 3 種 (図 : (c),(f),(i)) を比較する。成長速度は RF 出力よりも、 d_{s-t} により決定されているため、この 3 種間では成長速度に大きな差はない。しかし、粒径は 40W、50W で非常に大きく、角のある形態を持っており、極性面で異なっているように見える。このように、極性面により ZnO 粒子の粒径・粒の形態が異なっているため、電気特性に大きな影響を与えた可能性が示された。

しかし、極性面を変化させるために、成長条件も変化させている。すなわち、この電気特性の変化の本質は極性面、成長条件のいずれに起因するかを判断できない。そこで、5.5 節では成長条件が同じでありながら、極性面の異なる試料を作製し、ZnO 薄膜における電気特性への支配的な因子を検討する。

Table 6 各成膜条件における導電率

		導電率 σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]		
		RF 出力		
		30 W	40 W	50 W
d_{s-t}	50 mm	3.0	0.41	0.002
	100 mm	5.0	0.06	0.003
	150 mm	3.1	2.1	4.8

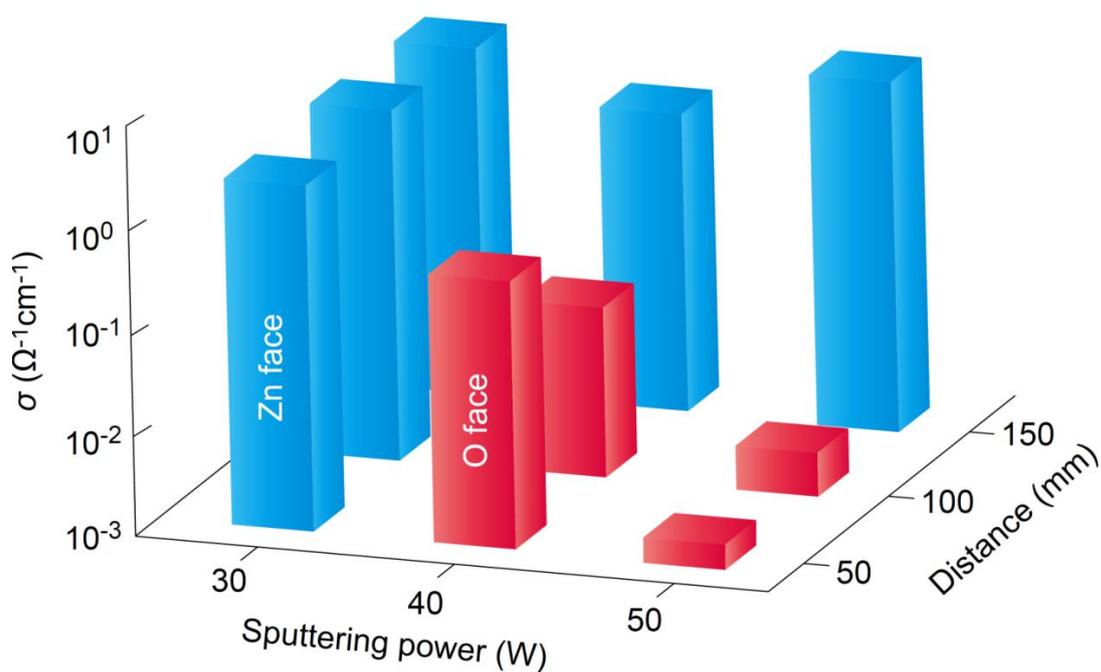


Figure 49 各成膜条件におけるの ZnO 薄膜の導電率
 横軸 : RF 出力 (W)、縦軸 : d_{s-t} (mm)、高さ:導電率 σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

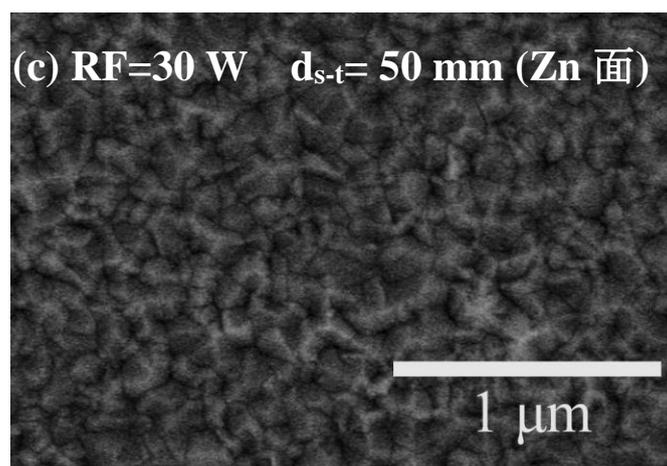
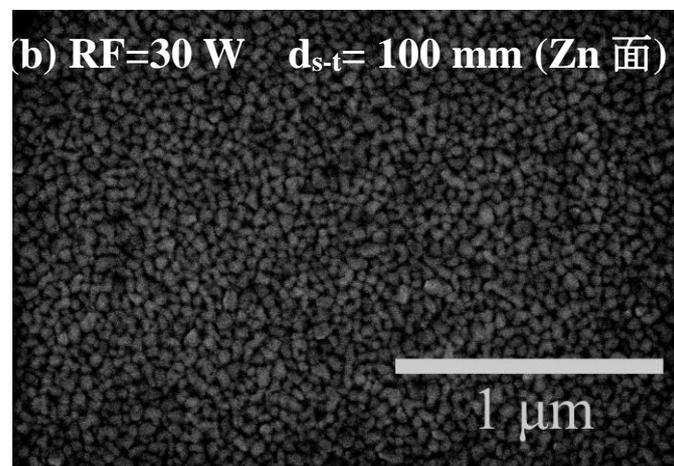
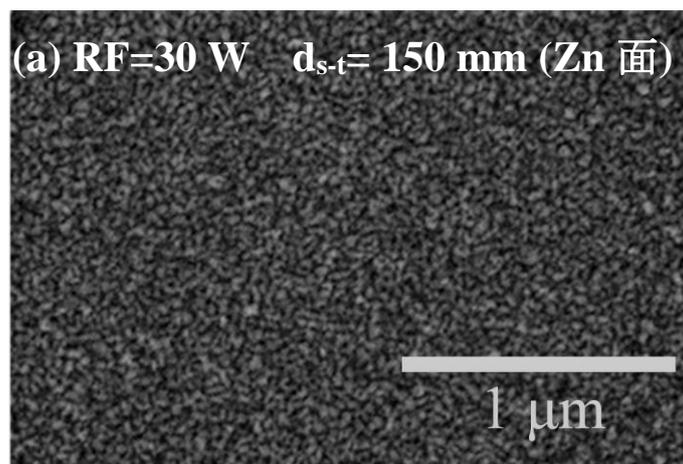


Figure 50 $V_{\text{sub}} = -50$ V において RF 出力、 d_{s-t} を変化させ成長させた ZnO 薄膜の表面 SEM 像:

(a) RF=30 W $d_{s-t}=150$ mm, (b) RF=30 W $d_{s-t}=100$ mm, (c) RF=30 W $d_{s-t}=50$ mm

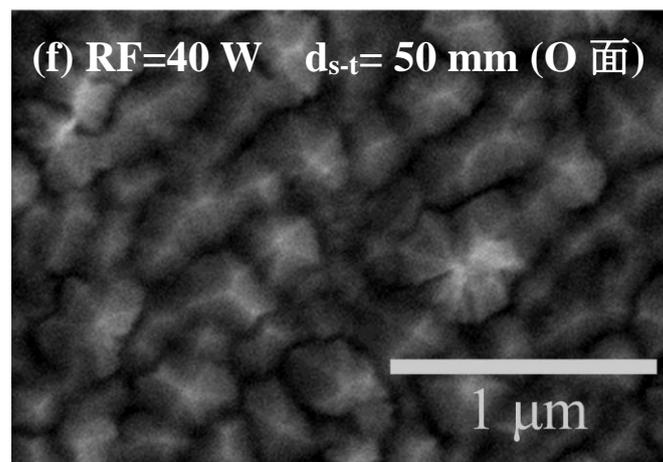
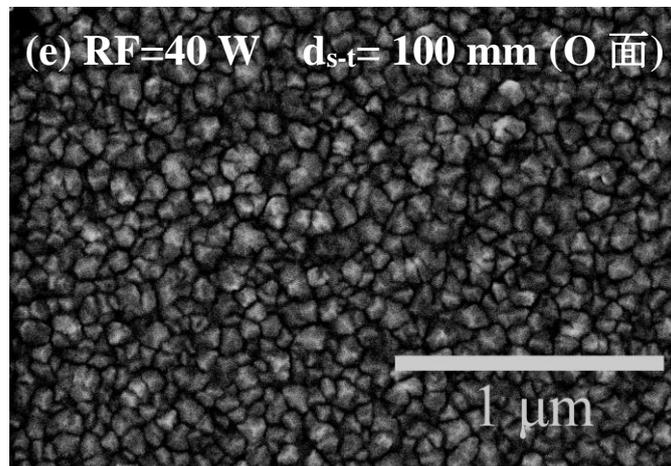
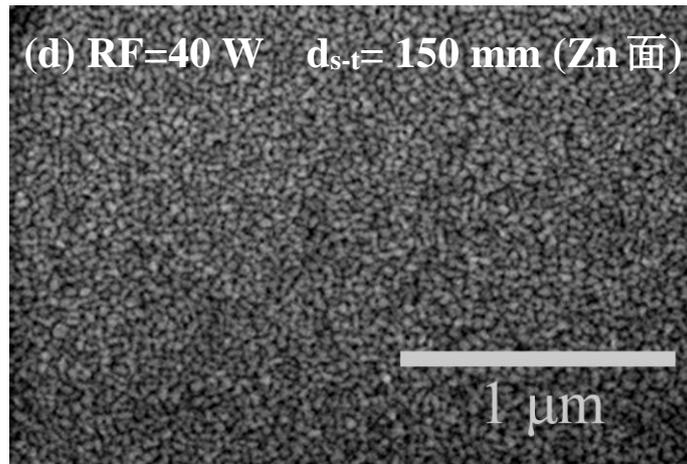


Figure 50 $V_{\text{sub}} = -50$ V において RF 出力、 d_{s-t} を変化させ成長させた ZnO 薄膜の表面 SEM 像:

(d) RF=40 W $d_{s-t}=150$ mm, (e) RF=40 W $d_{s-t}=100$ mm, (f) RF=40 W $d_{s-t}=50$ mm

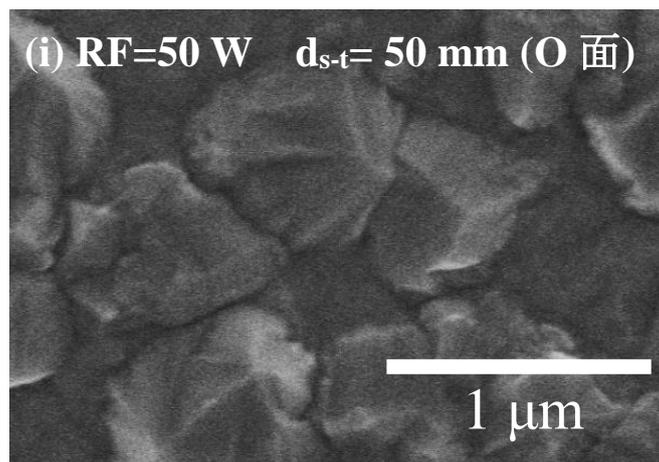
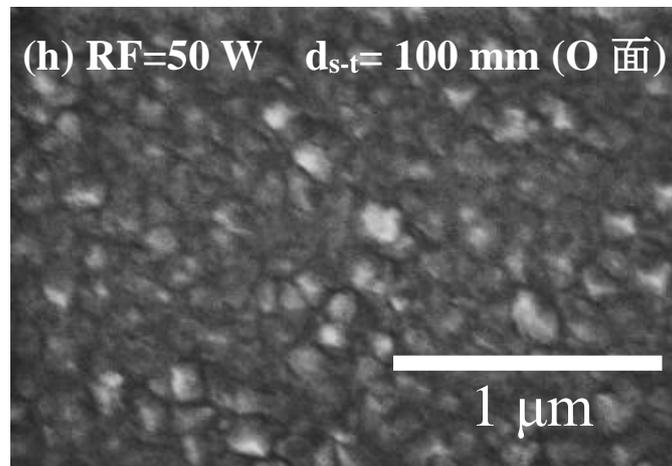
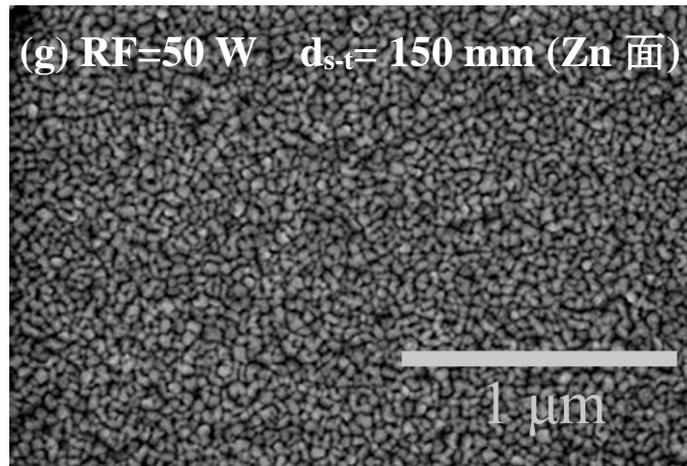


Figure 50 $V_{\text{sub}} = -50$ V において RF 出力、 d_{s-t} を変化させ成長させた ZnO 薄膜の表面 SEM 像:

(g) RF=50 W $d_{s-t}=150$ mm, (h) RF=50 W $d_{s-t}=100$ mm, (i) RF=50 W $d_{s-t}=50$ mm

5.4 成膜条件による光学特性への影響

Figure 51, 52 に、成膜条件 (RF 出力・ d_{s-t}) を変化させ成長した ZnO 薄膜を極性面により分類し、この PL 発光スペクトルを示した。Figure 51, 52 より、極性面による発光強度や欠陥準位の間に関係は見られないことが分かった。また、 d_{s-t} や RF 出力などの成膜条件と発光強度や欠陥準位の間にも相関性は観察されなかった。以上から、本研究では極性面や成膜条件 (RF 出力・ d_{s-t}) と PL 発光特性の有効な相関性は観察されなかった。

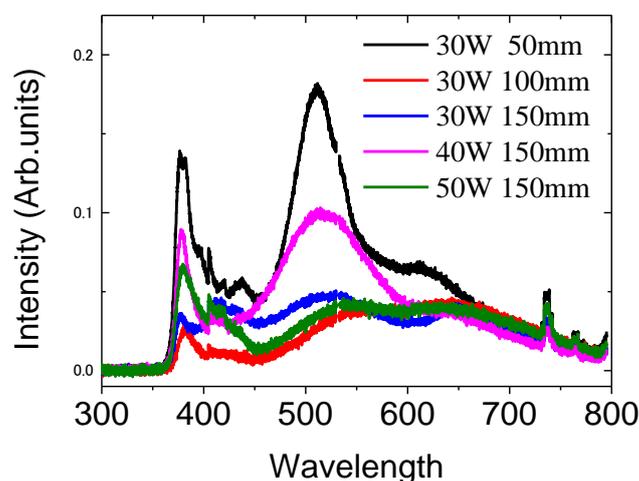


Figure 51 成膜条件を変化させ成長した Zn 面成長試料の発光特性

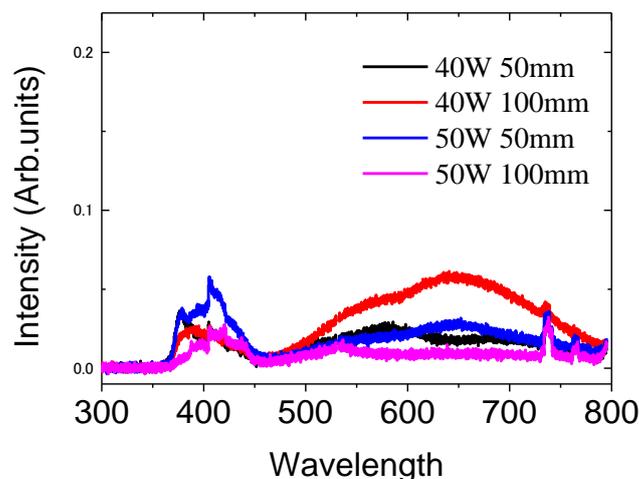


Figure 52 成膜条件を変化させ成長した O 面成長試料の発光特性

5.5 二層膜による電気特性への考察

電気特性の変化が極性面による変化、成長条件による変化かを検討するために以下の試料を成長させた。

- ①核形成期・成長時に V_{sub} 印加なしで Zn 面成長させた試料
- ②核形成期・成長時に $V_{\text{sub}} = -50\text{V}$ で O 面成長させた試料
- ③核生成期に V_{sub} 印加なし、成長時に $V_{\text{sub}} = -50\text{V}$ で Zn 面成長させた二層膜試料

この3種の電気特性を評価・比較することで、電気特性の変化は極性・成長条件のいずれに起因するかを判断する。この結果を Table 7 に示す。まず、②O 面試料と③二層膜試料を比較する。いずれも成長時に $V_{\text{sub}} = -50\text{V}$ で成長させているが、電気伝導率は10倍以上も異なっている。一方で、成長条件は異なるが極性面の等しい①Zn 面試料、③二層膜試料では酷似した導電率を示した。これは、極性面により、ZnO 薄膜の成長様式が異なり、主に移動度が異なるためと考えた。以上の結果は、極性制御された ZnO 薄膜の電気特性は成長時の V_{sub} ではなく、極性面に起因していることを示唆している。

Table 7 単層膜と2層膜の電気特性の比較

Sample	①	②	③
	Single layer Zn-face (floating)	Single layer O-face ($V_{\text{sub}} = -50\text{V}$)	Bilayer Zn-face (floating/ -50V)
$\sigma_s (\Omega^{-1})$	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-6}	2.6×10^{-5}
$n_s (\text{cm}^{-2})$	4.3×10^{13}	1.4×10^{13}	1.8×10^{13}
$\mu_H (\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	3.0	0.45	8.9

第6章 結論

本研究では、スパッタ成膜した ZnO 薄膜の高性能化に向け、ZnO 薄膜の合成条件、極性、物性の相関関係を明らかにすることを目的とした。本研究では、次の3点を明らかにした。

① 各種基板上的 ZnO 膜の極性制御

ガラス基板・シリコン基板では RF マグネトロンスパッタリング法において、 $V_{\text{sub}} < 0 \text{ V}$ で O 面成長、 $V_{\text{sub}} > 0 \text{ V}$ で Zn 面成長し、 V_{sub} により ZnO 薄膜の極性が制御されたことを示した。シリコン基板では表面の酸化度により、制御される V_{sub} の範囲が変化していた。このため、一部の基板では酸化皮膜など表面を処理する必要がある可能性を示した。サファイア基板では、 V_{sub} に関わらず、O 面成長していた。この結果から、ZnO と結晶構造の近い基板など、特定の基板において、本制御方法もしくは本研究による実験パラメーターの範囲では極性制御されないことが明らかになった。しかしながら、安価なガラス基板に加え、安価かつ電気デバイスに多用されるシリコン基板上でも極性制御が可能であることが明らかになった。すなわち、基板の導電性や、結晶構造の有無に関係なく極性制御されており、本方法はこれまでの基板選択やドーピングによる制御法よりも簡便で応用の広い、有効な手法であることが示された。

② 成膜条件と薄膜の極性の関係

ガラス基板上において、成膜条件 (V_{sub} , RF 出力, $d_{\text{s-t}}$) を変化させ、本方法において制御可能な範囲を検討した。この結果、RF 電源出力が大きく、 $d_{\text{s-t}}$ が近い条件でのみ極性が制御されることを示した。ここでは、極性制御に関わる因子は成長速度や基板電流値ではないことを示したが、特定には至らなかった。本

研究では、制御メカニズムを、電荷を持つイオン種が V_{sub} により基板表面で配列されると考えた。高エネルギー条件では、スパッタリング時に Zn-O 結合が解離し、電荷を持つイオンの状態で基板へと到達するが、低エネルギー条件では、Zn-O 結合が解離せずに、電荷を持たない中性の ZnO クラスターの状態で基板表面へと到達するため、極性制御されないと結論づけた。

また、本方法において、極性面は核生成段階での V_{sub} により決定され、核形成以降に V_{sub} を変化させても極性反転しないことがわかった。

③ 極性制御された薄膜の極性・成長条件と物性との関係

極性制御された ZnO 薄膜の電気特性は、成長時の V_{sub} に関わらず極性面（核形成時の V_{sub} ）により決定され、Zn 面成長では高い導電率、O 面成長では低い導電率を示すことがわかった。ここでは、極性面によって ZnO 粒子の粒径・形態が異なり、結果として電気特性、特に移動度に影響を与えたと考えられる。

以上のように、本研究ではスパッタリング成膜時の基板バイアスによる ZnO 薄膜の極性制御法について、極性面と成膜条件の関係、極性・成膜条件と光学・電気特性の関係など、新たな知見を得ることができた。本研究成果は、ZnO を透明導電体としての機能を向上させることや、新たな極性酸化物半導体デバイスの創出に向けた設計指針を構築することに有用であると考えられる。

参考文献

- [1]. M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys. Part I, **10**, 736746(1971).
- [2]. G. Blatter and F. Greuter, Phys. Rev. B, **33**, 39523966(1986).
- [3]. G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys.,**50**, 27992812,(1979).
- [4]. H. Ohta, K. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **77**, 475477(2000)
- [5]. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu and M. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, **44**, 643-645(2005).
- [6]. Z. P. Wei, Y. M. Lu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, X. W. Fan and Z. K. Tang, Appl. Phys. Lett., **90**, 042113 (2007).
- [7]. W. Z. Xu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Jiang, J. G. Lu, H. P. He and S. B. Zhang, Appl. Phys. Lett., **88**, 173506 (2006).
- [8]. 透明酸化物光・電子材料第166委員会編、透明導電膜の技術、オーム社、第3版、2014
- [9]. 両見 春樹,九州大学大学院博士論文
- [10]. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoc, J. Appl. Phys., **98** (2005) 041301.
- [11]. Y. Adachi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, H. Haneda, Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys. **250**[10] (2013) 2122-2125
- [12]. Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohnishi, T. Ohgaki, I. Sakaguchi, H. Haneda, and M. Lippmaa, J. Mater. Res. **23**, 3269 (2008).
- [13]. Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohgaki, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, S. Ueda,

- H. Yoshikawa, K. Kobayashi, J. R. Williams, and T. Ogino, *Thin Solid Films* **519**, 5875 (2011).
- [14]. J. Park, Y. Yamazaki, M. Iwanaga, S. Ahn, H. Jeon, T. Fujiwara, and T. Yao, *Opt. Express* **18**, 7851 (2010).
- [15]. H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4562(2004).
- [16]. E. A. Sasaki, W. Hara, A. Matsuda, N. Tateda, S. Otaka, S. Akiba, K. Saito, T. Yodo, and M. Yoshimoto, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 231911 (2005).
- [17]. I. Ohkubo, A. Ohtomo, T. Ohnishi, Y. Mastumoto, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Surf. Sci.* **443**, L1043 (1999).
- [18]. J.R. Williams H. Furukawa , Y. Adachi ,S.Y. Grachev , E. Sondergard, N. Ohashi. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 042107 (2013).
- [19]. I. Ivanov and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 7275.
- [20]. S. F. Chichibu, A. Setoguchi, A. Uedono, K. Yoshimura, and M. Sumiya, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 28 ,2001
- [21]. R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **87**, 3375 ,2000.
- [22]. 鈴木崇雄, 前田克己、“水熱合成法による ZnO バルク結晶育成”、日本結晶成長学会誌 **38**, 36-44, 2011-04
- [23]. A. Cimino, Ga. Mazzone and P. Porta, *Z. Phys. Chem. N.F.* **41** (1964) 154.
- [24]. 牧英之, 一ノ瀬昇, 生駒俊之, 坂口勲, 大橋直樹, 羽田肇, 田中順三, 日本セラミックス協会学術論文誌, **110**, 395-397 (2002)
- [25]. Tsukazaki, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Express* **1**, 055004,2008.
- [26]. N. Ohashi, K. Kataoka, T. Ohgaki, I. Sakaguchi, H. Haneda, K. Kitamura, and

- M. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 1042 2007.
- [27]. 旭硝子HP - エコガラス <https://www.asahiglassplaza.net/products/ecoglass/>
- [28]. I. Sakaguchi, Y. Sato, H. Ryoken, S. Hishita, N. Ohashi and H. Haneda, J. J. Appl. Phys., **44**, 41, 2005
- [29]. N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, and H. Haneda, Appl. Phys. Lett. **80**, 2869 (2002).
- [30]. J. Muth, R.M. Kolbas, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky, and J. Narayan, Applied Physics. ,**85**,7884,1999
- [31]. V. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, and J. Voigt, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 403.
- [32]. A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, J. Lumin. **454**,87-89 ,2000
- [33]. A. F. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B, **61** (2001) 15019.
- [34]. D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids, **15** (1960) 86-96.
- [35]. 草野 英二,はじめての薄膜作製技術,森北出版 2012 第二版
- [36]. N. Ohashi, Y. Adachi, T. Ohsawa, K. Matsumoto, I. Sakaguchi, H. Haneda, S. Ueda, H. Yoshikawa and K. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., **94**, 122102 ,2009
- [37]. 藤原 良太, 萩原 泰三, 松田 貴士, 江籠 卓馬, 福室 直樹, 八重 真治 ,
The journal of the Surface Finishing Society of Japan ,63, 581-584, 2012
- [38]. 濱口 恒夫, シリコンウエハの化学エッチング, 精密機械 51, 1013, 1985
- [39]. 下川 房男, 精密工学会誌, **77**, 162-168, 2011
- [40]. 河東田 隆, 半導体評価技術 (集積回路プロセス技術シリーズ), 1989
- [41]. 中井 泉, 泉 富士夫, 粉末X線の実際 第二版, 2009

- [42]. 日本表面科学会編、X線光電子分光法、丸善株式会社、1998
- [43]. 御子柴 宣夫, 半導体の物理 (半導体工学シリーズ),1991
- [44]. 日本分光学会 ,X線・放射光の分光 (分光測定入門),2009
- [45]. M. W. Allen, D. Y. Zemlyanov, G. I. N. Waterhouse, J. B. Metson, T. D. Veal, C. F. McConville and S. M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 101906 ,2011
- [46]. Ohnishi, T., Ohtomo, A., Kawasaki, M., Takahashi, K., Yoshimoto, M. and Koinuma H., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 824-826 ,1998
- [47]. Y. Adachi, N. Ohashi, T. Ohgaki, I. Sakaguchi, H. Haneda, T. Ohnishi, and M. Lippmaa, *J. Mater. Res.* **23**, 3269 ,2008
- [48]. H. Maki, N. Ichinose, N. Ohashi, H. Haneda, and J. Tanaka, *Surf. Sci.* **457**, 377 ,2000
- [49]. K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 49 ,2005
- [50]. D. C. Look, D. C. Reynolds, and J. R. Sizelove, *Solid State Commun.* **105**, 399 ,1998
- [51]. 御子柴 宣夫, 半導体の物理 (半導体工学シリーズ), 1991

謝辞

本研究は、法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻 石垣研究室の下、茨城県つくば市の物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット 光・電子機能グループにて遂行した。本論文をまとめるにあたり、多くの方々にご助力いただきましたことを、心より感謝申し上げます。

指導教員である、石垣 隆正 教授には、筆者が研究室に配属されてから今日に至るまで、公私共に懇切丁寧なご指導、ご鞭撻をいただきました。また、独立行政法人物質・材料研究機構での研究活動を行える機会を与えていただき、筆者の学生生活は充実したものとなりました。心より篤く御礼申し上げます。

副査としてご審査ならびにご助言して頂きました、本学生命科学部教授 緒方 啓典 教授に心より感謝いたします。

大橋 直樹 教授（物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 部門長）は、非常に興味深い研究課題と、素晴らしい研究活動の場を与えてくださいました。また、ご多忙の中、公私にわたりご面倒を見ていただき、さらに、研究に対する姿勢、研究結果の解釈のみならず、人間性までもご指導ご鞭撻して頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

大澤 健男 主任研究員（物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット 光・電子機能グループ）には、研究設備の使い方から研究方針、研究結果の解釈、プレゼンテーション資料や学会の準備など、多岐にわた

り熱心にご指導していただき、深く感謝しております。また、日頃から大変親身に接していただきました。本研究において、同氏のご協力と数多くのご助言なくしては、研究の実施は不可能であったことを記すとともに、厚く御礼申し上げます。

齋藤 典夫氏（東京工業大学大学院博士課程在学）は、大橋直樹教授ご指導のもと、筆者と同じグループに所属し、研究活動においても活発な議論を交わし、様々なご意見をいただきました。また、私生活においても大変親身に接していただきました。心より感謝いたします。

館山直子女史（物質・材料研究機構環境・エネルギー材料部門光・電子材料ユニット光・電子機能グループ 秘書）には、研究を遂行する上で、全ての事務的な作業を処理して頂きました。心より感謝申しあげます。

瀬川 浩代主任研究員（物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット 光・電子機能グループ）には、実験装置の使い方や研究を進めるための環境を整備いただいたことを、心より感謝申しあげます。

Dierre Benjamin 博士（NIMS-サンゴバン先端材料研究センター）には、成膜装置の使用法や実験結果の解釈、議論など、研究活動において数多くのご助力・ご指導していただきました。また、SEMにより、表面形態の撮像・分析していただきました。深く御礼申し上げます。

NIMS-サンゴバン先端材料研究センターの河野 真理博士、Grachev Sergey 氏、Montigaud Herve 氏には、ビデオ会議の中で、実験結果に対して大変貴重なご意見をいただきました。心よりお礼申し上げます。

筆者に関わっていただいた方々は数知れず、全ての方々お名前を挙げることはできませんが、本研究は多くの方々に支えられ、遂行されました。この場をお借りして皆様に、篤く御礼申し上げます。

最後に、修士課程への進学を支えてくれ、温かく見守り育ててくれた両親に対しては深い感謝の意を表します。