

ガリウム添加酸化亜鉛薄膜中のガリウムの存在状態の解明

The elucidation of the place containing gallium in a gallium doped zinc oxide thin film

三宅亜紀, 山田高寛, 牧野久雄, 山本直樹, 山本哲也

Aki Miyake, Takahiro Yamada, Hisao Makino, Naoki Yamamoto, Tetsuya Yamamoto

高知工科大学 総合研究所

Kochi University of Technology

Ga 添加 ZnO (GZO) 薄膜中の Ga の存在状態の解明のために、GZO 膜の蛍光 XAFS 測定を行った。薄膜からは、Ga-K 吸収端のスペクトルを得ることができ、作製した膜の膜中 Ga の検出が可能であることがわかった。得られた Ga-K 吸収端スペクトルから、Ga が母体の Zn と同様に O の 4 配位構造をとること、さらに Ga と周囲の O の距離は母体の Zn と O の距離よりも短くなっていることがわかった。

キーワード：透明導電膜・酸化亜鉛

【背景と研究目的】

透明導電膜は、液晶パネルや入力端末（タッチパネル）、太陽電池などの分野で広く使用されている。これらに使用されている透明導電膜の殆どは酸化インジウムスズ (ITO) 系透明導電膜である。ITO 系材料は透明導電膜として非常に優れた性質を持っているが、一方で希少金属のインジウム (In) が原料であること、また近年毒性が報告されていること[1]などから、代替材料の研究が進められている。候補に挙がっている代替材料のなかでは、酸化亜鉛 (ZnO) 系材料が、透明性に優れていること、低抵抗化への可能性が高いことなどから、最も有望視されている。ZnO を透明導電膜として使用するためには、母体である ZnO に Ga やアルミニウムといった 3 属元素をドーピングする。これらが Zn サイトを置換することにより、キャリアを生成し、低い抵抗率を実現することができる。我々は、Ga をドーピングした ZnO (GZO) 膜において、100nm 以下の膜厚で $4.4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ という低い抵抗率[2]を実現している。低抵抗な GZO 膜では、Ga が Zn サイトを置換していると考えられるが、Ga のドーピング量によっては、偏析が起こっている可能性がある。このことから、いくつかの Ga 濃度試料を作製し、Ga が膜中にどのような形で存在しているかを確認することを本実験の最終目的とした。

【実験】

今回の実験は予備実験という位置づけで、作製した GZO 膜から蛍光 XAFS の信号が得られるかどうか、膜中の Ga 濃度の違いにより、得られる信号に違いがあるかどうかを確認した。

測定には、Ga 濃度が異なる原料を用いて作製した 2 種類の GZO 膜を準備した。(表 1 参照) GZO 膜は、イオンプレーティング法を用い、ガラス上に基板温度 200°C で約 100nm 堆積した。Ga-K 吸収端スペクトルの標準試料としては、酸化ガリウム (Ga_2O_3) を圧縮成形したペレットを用いた。標準試料の Ga-K 吸収端のスペクトルは透過法により測定を行い、GZO 膜に関しては標準試料に比べて Ga 濃度が低いことから 19 素子 SSD を用いた蛍光 XAFS 法により測定を行った。

表 1 測定試料

試料	原料中の Ga ₂ O ₃ 添加量
サンプル 1	4wt%
サンプル 2	8wt%

【結果および考察】

サンプル 1、2 の両サンプルから、Ga-K 吸収端の蛍光 XAFS スペクトルを得ることができた。このことから、今回の測定手法により、我々の GZO 膜の膜中 Ga の検出が可能であることがわかった。また、図 1 に示すように、サンプル 2 では吸収スペクトルの強度がサンプル 1 の 2 倍程度になっており、表 1 に示した Ga 濃度とよく相関している。

得られたスペクトルの形状はサンプル 1、2 ともほぼ同じであった。J. A. Sans ら[3]は、ウルツ鉱型 (Ga に対して O が 4 配位) とスピネル型 (Ga に対して O が 8 配位) の場合の Ga-K 吸収端スペクトルをシミュレーションで求めており、その結果と比較すると、我々の膜から得られたスペクトル形状はウルツ鉱型のものに近い。さらに、得られた Ga-K 吸収端のスペクトルの解析から、Ga 原子と周りの O 原子の結合長は、母体の Zn 原子と O 原子の結合長と比較して、短くなっていることが確認され、4 配位の Ga の結合長と近い値が得られた。このことから、Ga は母体の Zn と同様に O の 4 配位構造をとっており、膜に取り込まれた Ga は主に Zn サイトを置換していると予測される。

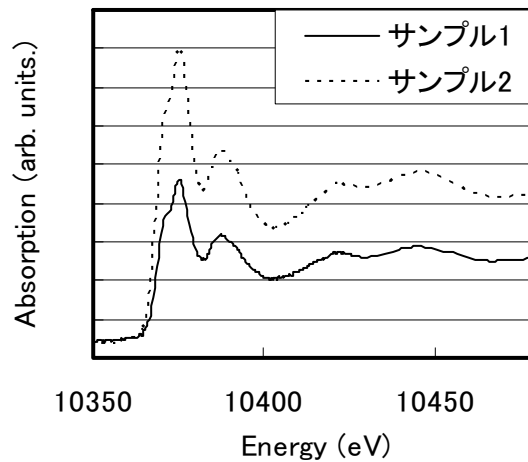


図 1 GZO 膜の Ga-K 吸収端 (蛍光 XAFS スペクトル)

【今後の課題】

今回の測定から、我々の作製した GZO 膜において、Ga-K 吸収端のスペクトルが測定できることが確認できた。さらに、成膜条件の違いによる Ga の ZnO への取り込まれ方を観察し、電気特性結果と合わせ、最適な Ga 添加量を明らかにすることができると考えられる。このためには、標準試料としてスピネル構造と取るガリウム酸亜鉛 (ZnGa₂O₄) の測定も行い、さらに詳細な Ga の膜中での存在状態を明らかにする必要がある。

【参考文献】

[1] Tanaka, J. Aerosol Res., 20(3), 213-218 (2005)
 [2] T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto. T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett., 9, 051915 (2007)
 [3] J. A. Sans, G. Martínez-Criado, J. Pellicer-Porres, J. F. Sánchez-Royo, A. Segura, Appl. Phys. Lett., 1, 221904 (2007)