

## Ga 添加 ZnO 薄膜の熱処理による表面吸着特性の変化

### Change of surface properties of Ga-doped ZnO thin films by thermal annealing

○牧野久雄<sup>1,2</sup>、ルクマン ヌルハキム<sup>2</sup>、野本淳一<sup>1</sup>、山本哲也<sup>1</sup>

(1. 高知工科大総研、2. 高知工科大電子・光)

○Hisao Makino<sup>1,2</sup>, Lukman Nulhakim<sup>2</sup>, Jun-ichi Nomoto<sup>1</sup> Tetsuya Yamamoto<sup>1</sup>

(1.Reserach Inst. of KUT, 2.School of System Engineering, Kochi Univ. of Tech)

E-mail: makino.hisao@kochi-tech.ac.jp

透明電極用途として期待される Ga 添加 ZnO 膜 (GZO 膜) は、水素センサーや CO センサーの感材としても十分な可能性を有することが分かってきた[1]。我々は、反応性プラズマ蒸着法 (RPD 法) で成膜した GZO 膜について、成膜条件が水素センシング特性に与える影響の解明に向けて、Cr K $\alpha$  線源を用いた硬X線光電子分光法の脱出角度依存性から熱処理前後での表面近傍の化学状態の変化について報告した[2]。今回は、熱処理に伴う表面化学状態の変化について、より表面敏感な Al K $\alpha$  線源を励起光として用いた軟 X 線光電子分光法 (XPS 法) を用い、熱処理後に大気に晒さない *in-situ* 測定の結果について報告する。

実験に用いた GZO 膜は、RPD 法によりガラス基板上に成膜した。膜厚は 50 nm、基板温度 200°C、ZnO:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加濃度は 3wt%、成膜時の酸素流量を 5 sccm、15 sccm、25 sccm とし、これまでの成膜条件と合わせてある。XPS 法による評価では、励起 X 線として単色化 AlK $\alpha$  線を用い (アルバックファイ社製)、エネルギーアナライザ (VG シエンタ EW4000) の角度積分 Transmission モードで測定を行った。まず、成膜した as-depo 膜を XPS 評価室に導入し、Zn 2p、O 1s 内殻スペクトルを測定した。つぎに、XPS 装置に真空層を介して接続されたスパッタ成膜室 (背圧 1 $\times$ 10<sup>-6</sup> Pa) に移送し、真空中で 200°C、30 分間の加熱を行った。熱処理後のサンプルは、高真空チャンバ中を大気に晒すことなく XPS 評価室に搬送し、熱処理後のサンプルについて Zn 2p、O 1s 内殻スペクトルを測定した。最後に、大気中にサンプルを取り出した後、あらためて XPS 評価室に導入し、熱処理後に大気暴露した試料の内殻スペクトルを測定した。

O 1s スペクトルでは、結合エネルギー 532 eV 付近 (peak 1) と 533 eV 付近 (peak 2) に表面吸着によると考えられる 2 つのピークが観測された。酸素流量 5 sccm で成膜した試料では、真空中の熱処理によって 2 つのピークともに強度が減少した。これは、加熱による表面吸着物の脱離によるものと考えられる。大気暴露後は、peak 1 のみが強度が増加し、as-depo 膜とほぼ一致するまで回復した。一方、15 sccm で成膜した試料では、真空中熱処理による強度減少は peak 2 でのみ顕著であったが、大気暴露後には peak 1 の強度が増大し as-depo 膜よりもさらに強くなった。これらは、真空中熱処理による表面吸着特性の変化を示唆している。

[1] 山本哲也 他、第 61 回応物学会春季学術講演会、19a-E10-2; S. Kishimoto et al., J. Sens. Sens. Syst., 3, 331 (2014).

[2] 牧野久雄 他、第 75 回応用物理学会学術講演会 19a-A12-2