

化学溶液析出法による ZnO 薄膜成長における GZO バッファ層の効果

Effect of GZO Buffer Layer on ZnO Films Grown by Chemical Bath Deposition

愛媛大院理工¹, 高知工科大総研² ◦小原 翔平¹, 寺迫 智昭¹, 宮田 晃¹,
野本 淳一², 山本 哲也²

Grad School Sci. & Eng., Ehime Univ.¹,

Material Design Center, Research Institute, Kochi Univ. of Tech.²,

◦Shohei Obara¹, Tomoaki Terasako¹, Akira Miyata¹,

Junichi Nomoto², Tetsuya Yamamoto²

E-mail: e845006a@mails.cc.ehime-u.ac.jp

【序論】 ZnO はバンドギャップ 3.37 eV、励起子結合エネルギー 60 meV という優れた物性を有する直接遷移型半導体であり、発光デバイスへの応用が期待されている。CBD (Chemical Bath Deposition) 法は 100 °C 以下の低温下での薄膜作製方法であるが、ガラスなどのアモルファス基板への堆積は配向性、結晶性ともに良好な結晶を得ることが困難である。

そこで本研究では、ガラス基板上に成膜された (ZnO:Ga) GZO 薄膜をバッファ層に用い、CBD 法により ZnO 薄膜を堆積させ、その成長メカニズムを明らかにするため、成長時間、溶液濃度をパラメータとして実験を行った。

【実験方法】 基板には、イオンプレATING法により GZO バッファ層を 200 nm 堆積したガラス基板を用いた。CBD 溶液には、硝酸亜鉛六水和物 (ZnNit) とヘキサメチレンテトラミン (HMT) を同一濃度で混合した水溶液を用い、バス温度 90 °C で成長を行った。成膜した薄膜は、X 線回折 (XRD) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面及び断面観察、フォトルミネッセンス (PL) 測定により評価した。XRD 測定の際には、CBD 薄膜表面にサファイア粉末を置き、サファイアの (104) ピークを用いて、角度補正を行った。

【結果と考察】 作製した試料の全てで、ZnO(0002) のピークが支配的であり、基板面に対して c 軸が垂直に配向していた。Fig.1 (a)-(d) には成長時間 10, 20, 60, 240 min の断面 SEM 像を示す。いずれの試料においても基板面に対して、垂直に成長しているナノロッド群が観察される。Fig.1 (e) には成長時間を 5~240 min で変化させ作製した試料の XRD ピークから見積もった応力 $\sigma_{//}$ を示す[1]。成長初期には 0.9 GPa の圧縮応力が働き、成長時間とともに減少していき、成長時間 10 min で 0.2 GPa となり、ロッドの直径は 125 nm、高さは 305 nm となった。成長時間 15 min 付近で引っ張り応力に転じ、成長時間 20 min で引っ張り応力が最大 0.24 GPa となり、ロッドの直径は 142 nm、高さは 296 nm となった。その後、引っ張り応力が減少し、成長時間 25 min 付近で再び圧縮応力へと転じ、成長時間 30 min 以降は 0.6 GPa の圧縮応力で安定する。成長時間 60 min 以降、ロッドの直径は ~180 nm、高さは ~1000 nm となっていた。また、成長時間とともに薄膜表面が平坦化している。

PL スペクトルにおいては成長時間とともに 380 nm 付近のバンド端発光が増大する傾向が見られた。この結果は結晶性の向上を示唆している。また、作製した

全ての試料で、600 nm 付近で酸素過剰欠陥と考えられるオレンジ色ブロード発光が見られた[2]。

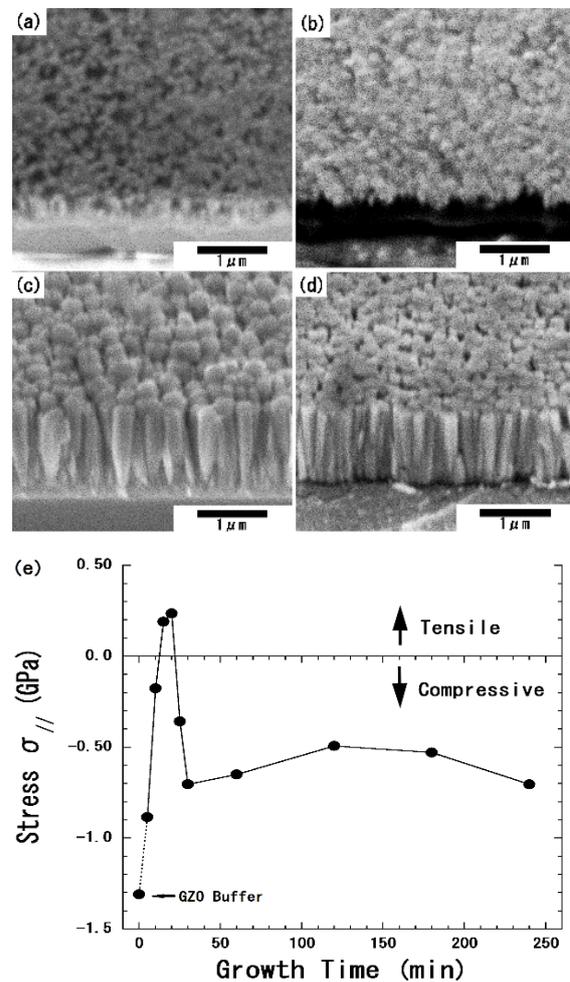


Fig.1 Bird's view SEM images of ZnO nanorods that are grown for (a)10, (b)20, (c)60 and (d)240 min. (e)Growth time dependence of stress $\sigma_{//}$. The bath temperature and ZnNit (or HMT) concentration of the CBD solution were 90 °C and 0.05 M, respectively.

【謝辞】 本研究は、八洲環境技術振興財団および科学研究費補助金 (17K04989) の助成のもと行われた。

【参考文献】

- [1] J. Hinze, K. Ellmer, J. Appl. Phys. **88** (2000) 2443
[2] A. Djuricic, Y.H. Leung, Small **2** (2006) 944