

# 非晶質 ZnON 膜からの固相結晶化 ZnO 膜の形成とシード層としての効果

## Fabrication of ZnO films by Solid Phase Crystallization of Amorphous ZnON films and Their Impact as Seed Layers

九大シ情<sup>1</sup>, 九大 CPNE<sup>2</sup> ○板垣奈穂<sup>1</sup>, 沈志遠<sup>1</sup>, 御堂優大<sup>1</sup>, 藪田久人<sup>2</sup>

Kyushu Univ., <sup>1</sup>Naho Itagaki, Zhiyuan Shen, Yuta Mido, Hisato Yabuta

E-mail: itagaki@ed.kyushu-u.ac.jp

ZnO 薄膜は一般的に、スパッタリング法などの非平衡度の高いプロセスより作製され、そのため往々にして大きな構造的欠陥を内在する。非晶質相からの直接加熱による固相結晶化 (solid phase crystallization: SPC) が実現すれば、ボンドの切断、再結合、再構成、といった一連の再結晶過程が熱平衡に近い状態で進行するため、従来気相成長法では得られない新たな秩序構造がもたらされると期待される。本講演では、非晶質 ZnON からの固相結晶化により作製した ZnO 薄膜の結晶品質や、これをシード層に用いて作製した ZnO:Al 透明導電膜の電気特性などを紹介するとともに、固相成長が膜構造に与える影響について議論する。

実験手順としては、まず、マグネトロンスパッタ法により非晶質 ZnON 膜を作製した。ZnO 膜は結晶化温度が低いため、特に基板への粒子の入射エネルギーが高いスパッタ法を用いた場合、室温でも非晶質膜を得ることは難しい。そこで本研究では成膜時に N<sub>2</sub> ガスを導入し、膜中に (非固溶系の) N 原子を含有させることにより非晶質化を行った。熱平衡状態における窒素の固溶限界は数 ppm 程度と小さいが、ここでは逆にスパッタ法の高い非平衡度を利用することで、膜中 N 原子濃度  $[N]/([N]+[O]) = 35 \text{ at.}\%$  の ZnON 膜を得た [1]。この極めて高い不純物濃度により、膜は ZnO のウルツ鉱構造を維持出来ずに非晶質となる。その後、非晶質 ZnON 膜を電気炉にて大気アニールすることで、固相結晶化を行った。上述のように窒素は ZnO に対して非固溶系の不純物であり、アニールにより窒素が脱離し再配列が起こることで ZnO の結晶化が生じる。最後に、膜厚 10 nm の固相結晶化 ZnO 膜 (シード層) 上に、膜厚 100 nm の ZnO:Al 膜をマグネトロンスパッタ法により形成した。

Figure 1 に、異なる固相結晶化温度 ( $T_{\text{spc}}$ ) で成長させた ZnO 膜の (002) 面 x 線回折パターンを示す。膜は 400°C で結晶化しはじめ、その後  $T_{\text{spc}}$  の上昇に伴い結晶化度は大きく増加した。この固相結晶化 ZnO 膜をシード層に用いることで ZnO:Al 膜の抵抗率は大きく低下したが、興味深いことに、最も結晶化度の低い  $T_{\text{spc}} = 400^\circ\text{C}$  で作製した ZnO シード層上において、最も面外配向性が高く、電気抵抗率の低い ZnO:Al 膜を得た (Fig. 2)。これは、i) 400°C という低温での固相結晶化により、初期核密度の低い ZnO 膜が形成されたこと、ii) それら初期核を起点に、大きな横方向粒形を有する ZnO:Al 膜が成長したことが原因と考えられる。講演では、ZnON 膜ならびに固相結晶化 ZnO 膜の微細構造について調べた結果も併せて報告する。

本研究の一部は JSPS 科研費 JP21H01372, NTT 共同研究費, 豊田理研スカラーの助成を受けた。

[1] N. Itagaki, et al., Appl. Phys. Express, **4**, 011101, 2011.

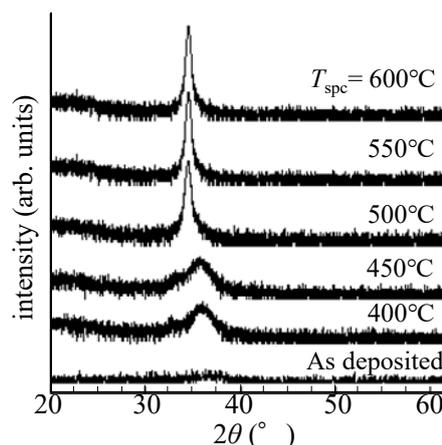


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ZnO films fabricated by SPC at various  $T_{\text{spc}}$ .

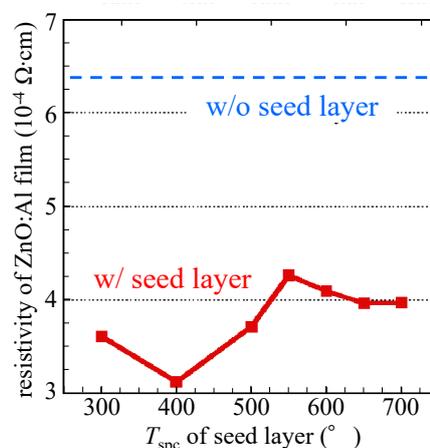


Fig. 2. Resistivity of ZnO:Al films fabricated on SPC-ZnO seed layers as a function of  $T_{\text{spc}}$ .