

2 次元すれすれ入射 X 線回折法を用いた極薄 ZnO 系薄膜の配向同定 Identification of Orientation in Very-thin ZnO-based Thin Films using 2 Dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction

野本 淳一^a, 北見尚久^{a,b}
Junichi Nomoto^a, Hisashi Kitami^{a,b}

^a 高知工科大学総合研究所, ^b 住友重機械工業株式会社
^a Research Inst. Kochi Univ. Tech., ^b Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

多結晶 Al 添加 ZnO(AZO)透明導電膜のキャリア輸送阻害因子である(0001)配向以外の配向組織の出現の機構を明らかにするため、成長初期からバルク層に至る結晶成長過程を、2 次元すれすれ入射 X 線回折(GI-XRD)法を用いて詳細に検討した。議論の対象である配向組織は膜厚 50 nm から出現することが GI-XRD 法により測定した 2 次元回折像により明白となった。

キーワード： ZnO 系多結晶透明導電膜、2 次元すれすれ入射 X 線回折法、配向同定

背景と研究目的：

多結晶構造を有する Al 添加 ZnO (AZO) 透明導電膜のキャリア輸送機構の支配因子を検討している。先行研究として膜厚 500 nm の AZO 膜の配向秩序特性 (X 線回折(XRD))を用いた広域逆格子マップにより同定 (図 1)と Hall 移動度： μ_H との関係を検討した。その結果、キャリア輸送阻害因子は、(0001) 配向以外の配向 (例えば、(10-11)) の残存であるといった結論に至った[1, 2]。従来技術である一般的な直流マグネトロンスパッタリング (DC-MS) 法で成膜された AZO 膜では、課題として、低 (0001) 配向性および (10-11)、(20-21)、(30-32) 配向の残存に因る粒界散乱寄与の増大が挙げられ、その結果、高 μ_H の実現が困難となる。解決策として提案する CL (Critical Layer) [3, 4] は上記課題を解決できる。即ち、高 (0001) 配向に因る粒界散乱寄与の完全消失を実現させることにある。具体的には、DC アークプラズマを用いたイオンプレーティングによる膜厚 10 nm の CL をガラス基板上に形成した後に、総膜厚 500 nm に成るまで DC-MS により形成した AZO 膜 (独自技術) では、単一面((0001)面)の成長が観察され、粒界散乱の寄与の低減により高 $\mu_H = 50.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の実現に至った(図 1(a))。

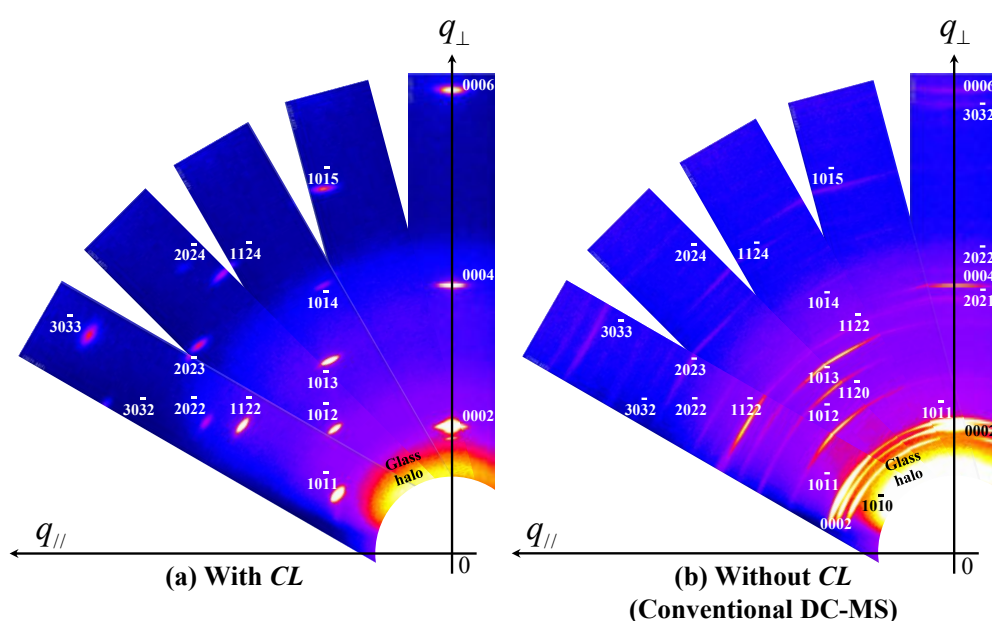


図 1. 広域逆格子マップ：(a) CL 有り、(b) CL 無し

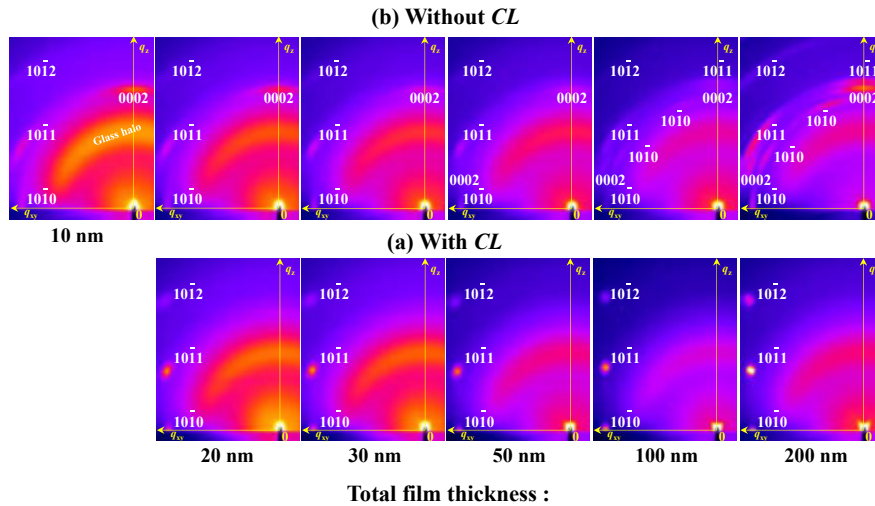


図 2. 2次元回折像の膜厚依存性 : (a) CL 有り、(b) CL 無し

対して、CL を挿入していない膜厚 500 nm の AZO 膜 (従来技術) では混合配向に因る高い粒界散乱の寄与の影響で、 $\mu_{\text{H}} = 38.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に留まる(図 1 (b))。上述の如く AZO 膜のバルク層の構造は、膜厚 10 nm の形成に至る成膜初期の構造特性に決定付けられていることが先行の CL 技術の検討により明らかとされた。一方で、観測される(0001)配向以外の配向組織の出現の機構は明らかにされていない。本研究では、観測される(0001)配向以外の配向組織の出現の機構を明らかにするため、CL が有り無しの場合の両者の結晶成長過程を詳細に比較検討した。

実験 :

総膜厚 20-200 nm の AZO 膜は、200°C に加熱されたガラス基板 (Corning, EAGLE-XG) 上もしくは、膜厚 10 nm の CL が形成されたガラス基板上に、ターゲットに ZnO に Al_2O_3 を 0.5 wt.% を混合した円形高密度焼結体を用いる DC-MS 法により成膜した。結晶配向は、入射 X 線として放射光(12.40 keV)および 2次元検出器(PIRATUS 300K)を用いるすれすれ入射(GI-)X 線回折法 (XRD) 法 (SPring-8 ビームライン:BL19B2) により測定した。カメラ長、試料へのビーム入射角度、露光時間はそれぞれ 174 mm、 0.15° 、30 秒とした。

結果および考察 :

議論の対象である (0001)配向以外の配向組織は膜厚 50 nm から出現することが GI-XRD 法により測定した 2次元回折像により明白となった。図 2 は、CL が(a)有り、および(b)無しの場合の AZO 膜における 2次元回折像の膜厚依存性を示す。図中の q_z 軸および q_{xy} 軸は、それぞれ積層および面内方向を示す。同図が示す通り、CL の有り無し依らず(0001)配向に起因する 10-12、10-11 および 10-10 反射が成膜初期から確認された。CL 有りの AZO 膜(図 1 (a))からは膜厚に関わらず、10-12、10-11 および 10-10 反射のみが確認され、成膜初期からバルク層に至るまで(0001) 配向であることが明白である。一方で、CL 無しの AZO 膜(図 1 (b))からは上記の 3 つの反射以外に(0001)配向度が低いことを示唆する 0002 反射が q_z 軸上に認められた。CL 有りの場合と大きく異なる点は、膜厚が 50 nm よりも厚くなると(10-11)配向に起因する 0002、10-11、10-10 反射が観測されることにある。

参考文献 :

- [1] Junichi Nomoto, Hisao Makino, Tetsuya Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **117**, 045303 (2015).
- [2] Junichi Nomoto, Katsuhiko Inaba, Minoru Osada, Shintaro Kobayashi, Hisao Makino, Tetsuya Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **120**, 125302 (2016).
- [3] Junichi Nomoto, Hisao Makino, Tetsuya Yamamoto, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 320 (2016).
- [4] Junichi Nomoto, Hisao Makino, Tetsuya Yamamoto, *Thin Solid Films*, **620**, 2 (2016).