Osaka University Knowledge Archive

Title	Study on the Improvement of the Stability of Transparent Conductive Zinc Oxide Thin Films
Author(s)	口山, 崇
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59241
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【136】

氏　　名	口山　崇（くちやま　たかし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学位記番号	第　２５５２７　号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科電気電子情報工学専攻
学位論文名	Study on the Improvement of the Stability of Transparent Conductive Zinc Oxide Thin Films （透明導電性酸化亜鉛薄膜の安定性向上に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教　授　朝日　一 （副査） 教　授　近藤　正彦　　准教授　長谷川繁彦　　教　授　伊藤　利道 教　授　森　勇介　　教　授　片山　光浩　　教　授　尾崎　雅則 教　授　栖原　敏明　　教　授　大森　裕　　教　授　森田　清三 教　授　八木　哲也

論文内容の要旨

本論文では、湿熱環境暴露に対して強い耐性を示す酸化亜鉛(ZnO)透明電極用薄膜の研究として、「高信頼性透明導電性酸化亜鉛のフォトルミネッセンスおよびラマン分光特性」、「X線光電子分光および二次イオン質量分析法による高信頼性透明導電性酸化亜鉛の組成評価」、「多結晶高信頼性透明導電性酸化亜鉛膜の表面モルフォロジーと結晶構造解析」を検討し、耐湿熱特性に優れるZnO透明電極の創製を実施した。

マグネトロンスパッタリング法を用いて、ドーピング元素と製膜条件による耐湿熱特性（85℃/85%RH×1000時間）の評価を実施した。ドーピング元素には珪素(Si)を選択し、製膜条件は、主にスパッタリング時の印加電圧密度について検討を実施した。膜厚は全てのサンプルについて100 nmとした。この結果、①ドーピング元素として珪素を用いること(ZnO:Si)、②高パワーで製膜すること、の2点をあわせることで湿熱耐久性に優れたZnO透明電極を作製可能であることを見出した。1000時間での耐湿熱特性は、リファレンスとなるアルミニウムドーピングZnO(ZnO:Al)では20%の抵抗率上昇が見られたのに対して、ZnO:Siを高パワー製膜することで10%以下の抵抗率上昇に抑えられた。ホール効果測定の結果、耐湿熱性に劣るZnO薄膜はキャリア密度の減少が顕著であり、抵抗率上昇は、ZnO膜表面に付着した酸素や水分子により導電性キャリアが消滅するためであることが分かった。

高パワーで製膜されたZnO:Si薄膜は強い(0002)面(c軸)配向を示し、平滑な膜表面を有していることが分かった。このことは、高い配向性に起因した酸素や水分子の浸漬の抑制、およびZnO薄膜の表面積が小さくなることを示しており、ZnOは膜表面に付着する酸素や水分子の数を抑制できることが明らかとなった。

SEM観察の結果から、高パワーで製膜されたZnO:Si薄膜は、その結晶粒界が不鮮明となっていることが分かった。このことから、結晶粒界に付着した酸素や水分子が抵抗率上昇に影響を与えていることが明らかとなった。さらにラマンスペクトルの結果は、LOフォノンと耐湿熱特性に相関があることを示しており、特にZnO:Si薄膜形成時のパワー密度を上げることでLOフォノン強度が向上することが分かった。

LOフォノンは電子と相互作用することが知られており(Fröhlich相互作用)、これにより発生した内部電界によって、酸素や水分子の付着による静電場をキャンセルし、導電性キャリアの輸送を妨げない効果があると考えた。加えて結晶粒界のポテンシャルバリアと耐湿熱特性との関係から、結晶粒界への酸素や水分子の付着および静電場・ポテンシャルバリア形成と、Fröhlich相互作用による静電場の打ち消しという耐湿熱性向上につながるモデルを提案した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、湿熱環境暴露に対して強い安定性を示す酸化亜鉛(ZnO)透明電極用薄膜の創製と、製膜条件と安定性の相関を見出すことを目的にし、以下の結果を得ている。

（1）マグネトロンスパッタリング法を用いて、ドーピング元素と製膜条件による耐湿熱特性（85℃/85%RH×1000時間）の評価から、①ドーピング元素として珪素を用いること(ZnO:Si)、②高パワーで製膜すること、の 2 点をあわせることで湿熱耐久性に優れた ZnO 透明電極を作製可能であることを見出している。1000 時間での耐湿熱特性は、リファレンスとなるアルミニウムドーピング ZnO(ZnO:Al)では 20%の抵抗率上昇が見られたのに対して、ZnO:Si を高パワー製膜することで 10%以下の抵抗率上昇に抑えた結果を得ている。ホール効果測定の結果から、耐湿熱性に劣る ZnO 薄膜はキャリア密度の減少が顕著であり、抵抗率上昇は、ZnO 膜表面に付着した酸素や水分子により導電性キャリアが消滅するためであることを明らかにしている。

（2）高パワーで製膜された ZnO:Si 薄膜は強い(0002)面(c 軸)配向を示し、平滑な膜表面を有していることを見出している。このことは、高い配向性を有していることにより、酸素や水分子の浸漬の抑制、および ZnO 薄膜の表面積が小さくなることを示しており、ZnO は膜表面に付着する酸素や水分子の数を抑制できることを明らかにしている。

SEM 観察の結果から、高パワーで製膜された ZnO:Si 薄膜は、その結晶粒界が不鮮明となっていることを見出しており、結晶粒界に付着した酸素や水分子が抵抗率上昇に影響を与えていることを明らかにしている。

（3）ラマンスペクトルの結果から、LO フォノンと耐湿熱特性の相関について明らかにしている。LO フォノンは電子と相互作用することが知られており(Fröhlich 相互作用)、これにより発生した内部電界によって、酸素や水分子の付着による静電場をキャンセルし、導電性キャリアの輸送を妨げない効果があると考え、加えて結晶粒界のポテンシャルバリアと耐湿熱特性との関係から、結晶粒界への酸素や水分子の付着および静電場・ポテンシャルバリア形成と、Fröhlich 相互作用による静電場の打ち消しという耐湿熱性向上につながるモデルを提案している。

以上のように、本論文では湿熱環境に強い安定性を示す酸化亜鉛の作製に成功し、さらにその安定性のモデルを提案しているもので、非インジウム系透明電極だけでなく、太陽電池などのデバイスへの適用の可能性を拓いている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。