

(様式第5号)

ZnON 薄膜の Zn K 端 XAFS 測定 Zn-K edge XAFS measurements of ZnON thin films

藪田 久人¹, 沈 志遠², 御堂 雄大², 板垣 奈穂²
Hisato Yabuta¹, Zhiyuan Shen², Yuta Mido², Naho Itagaki²

九州大学 プラズマナノ界面工学センター¹, 大学院システム情報科学府／研究院²
CPNE¹, ISEE², Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ZnON 膜はバッファ層として用いることで高品質な ZnO:Al 透明導電膜の形成を可能にする。アニール処理により ZnON 膜の ZnO:Al 膜成長核としての機能発現に差が出ることから、ZnON 膜の微視的構造が変化しているものと推察される。そこで、微視的構造情報を取得する目的で ZnON 膜の Zn-K XAFS 測定を計画した。今回のトライアル利用では、まず測定条件を決定するために蛍光法および転換電子収量法による ZnON 膜の Zn-K XAFS 測定を行った。その結果、これらの試料には転換電子収量法が有効であることがわかった。続いて、代表的な数種の ZnON 膜の Zn-K XAFS スペクトルを取得し、短距離構造情報を得るのに十分なスペクトルデータが得られることを確認した。これらの結果により、XAFS 測定による ZnON 膜の微視的構造研究をさらに系統的に進める目途が立った。

(English)

A ZnON thin film, as a buffer layer on a substrate, may assist growth of a high quality ZnO:Al transparent conductive film deposited on it. However, quality of ZnO:Al film on ZnON buffer layer depends on the annealing treatment condition of the ZnON film. This is possibly caused by difference of the microscopic structures of ZnON films with various annealing conditions. Therefore, we have started investigating microscopic structure of ZnON films by Zn-K XAFS. Firstly, in this trial use, we tried to find measurement condition for our ZnON films: the fluorescence yield (FY) method or the converted electron yield (CEY) method, film thickness, etc. Then, we found that CEY method is suitable for our samples, and took Zn-K XAFS spectra of ZnON films fabricated with various conditions. It is confirmed that the spectra have enough quality to analyze microscopic local structures and discuss the growth mechanism of the high quality ZnO:Al on the ZnON. From these results, we are planning to make next XAFS measurement of further ZnON films and related samples for more systematic investigation of ZnON microstructure and its evolution by annealing treatment.

2. 背景と目的

我々はディスプレイや太陽電池用透明電極などに用いられる透明導電膜の研究開発を行っている。代表的な ZnO 系透明導電膜である ZnO:Al (AZO) 膜では、膜厚を小さくすると膜の結晶性が低下し、それに伴い電気伝導率が低下するという現象がよく見られる。我々はそれに対して、アモルファス

ZnON 膜をアニール処理により結晶化させた固相結晶化 (solid-phase crystallization: SPC) ZnO シード層を基板上に形成してバッファ層とすることで、小さな膜厚でも結晶性低下および電気伝導性の低下が起こらない AZO 薄膜を形成することに成功している (図 1 (b))。

スパッタ法により ZnO 膜を形成する場合、室温等の低温条件で成膜してもアモルファス ZnO 膜を得ることは困難である。それに対して N₂ 雰囲気中で ZnO ターゲットを用いてスパッタ法により成膜した ZnON は N 含有量 (スパッタリングガス圧力等により調整) によってはアモルファスとなる。そうして得られたアモルファス ZnON 膜にアニール処理を施すと、通常の成膜法とアニール処理により得られた ZnO 膜と比較して、結晶性・配向性ともに優れた ZnO 膜が得られることがわかった (図 1 (a))。これが高結晶性シード層として機能することで、その直上に形成される AZO 膜の品質 (結晶性・電気伝導性) を向上させているものと理解している。

しかしながら、アモルファス ZnON 膜にアニール処理を施すことで結晶性・配向性ともに優れた ZnO 膜が形成されるメカニズムは未解明のままである。そこで、ZnON 膜がアモルファス状態から熱処理により結晶化する過程において、微視的な構造がどのように変化するかという情報を得るために、XAFS 測定を実施することを計画した。特に膜中の N 原子の挙動には興味を持たれるが、N-K XAFS 測定結果の解析・解釈は難度が高いと判断し、まずは解析が比較的容易と考えられる Zn-K XAFS 測定から実施することにした。しかしながら、我々のグループで XAFS 測定を実施するのは初めてであり、まずは測定条件や測定用試料の最適条件を見極める目的で、1 日間のトライアル利用による試験測定を実施した。

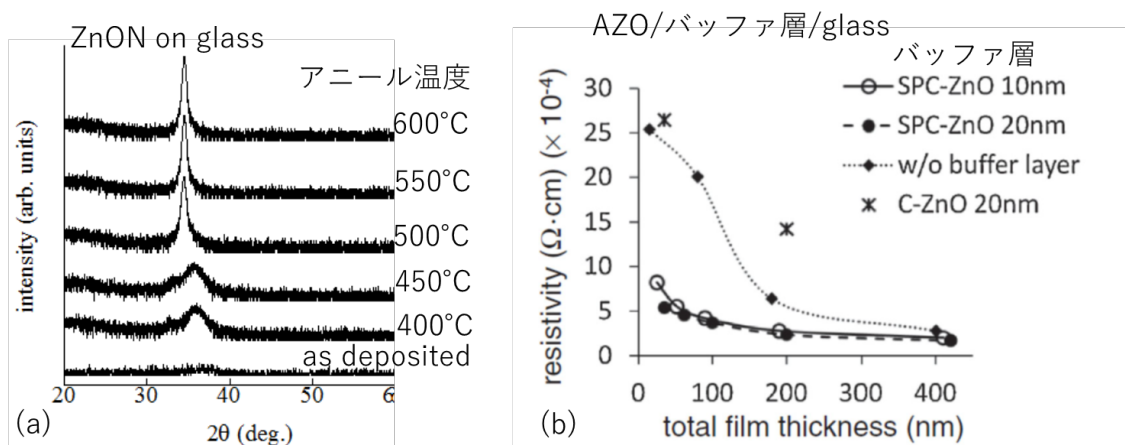


図 1 (a) ガラス基板上 ZnON 薄膜の ZnO 002 X 線回折ピークのアニール温度依存性
(b) 各種バッファ層上に形成した AZO 膜の電気抵抗率の膜厚依存性。横軸の膜厚は AZO 膜厚 + バッファ層膜厚。SPC-ZnO: 固相結晶化 ZnO, C-ZnO: 通常の結晶性 ZnO。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

ZnON 膜の XAFS 測定を行うにあたり、薄膜の XAFS 測定でよく用いられている転換電子収量法 (CEY) が適用できるかどうかを確認する必要があった。アモルファス (as-deposited) ZnON 膜は膜表面にテスターをあてても導通が確認できない程度の高抵抗な膜であるため、CEY では測定中に試料がチャージアップしてしまう可能性が想定されるためである。そこで CEY による試験測定を行うとともに、蛍光法 (FY) による測定も試すことにした。FY の場合、膜厚が小さいと十分な強度の信号が得られない可能性があると考え、膜厚の異なる 2 種類の試料の試験測定を行うことにした。この信号検出方法に着目した試験測定の条件一覧を下表に示す。FY 測定では蛍光検出器として BL11 設置の 7 素子 SDD を用いた。CEY 測定では帝国電機製転換電子収量法チャンバーを用い、チャンバー内雰囲気を He、対極への印加電圧を +500 V としてサンプルカレント計測により測定を実施した。

測定No.	測定手法	X線エネルギー	測定点数	積算時間	回数	測定時間	ZnON 膜厚
1	FY	9331 – 10636 eV	541 points	1 sec	1	16分	50 nm
2	FY	9331 – 10636 eV	541 points	1 sec	1	16分	200 nm
3	FY	9331 – 10636 eV	541 points	1 sec	4	65分	200 nm
4	CEY	9331 – 10636 eV	541 points	1 sec	1	16分	50 nm
5	CEY	9331 – 10636 eV	541 points	1 sec	1	16分	200 nm

表 1 測定法検討実験の実験条件 (測定試料は as-deposited ZnON/石英基板)

上記の試験測定で検出方法を決定したのち、ZnON膜のアニール温度依存性に関するZn-K XAFSデータを取得する目的で、400°Cアニールおよび600°Cアニールを施したZnON膜試料を用意した。さらに参照試料として通常の方法で成膜した結晶性ZnO膜（膜厚50, 200 nm）も用意した。また、エネルギー校正用の標準試料として透過法により測定する目的で、BN希釈ZnO粉末の圧粉体（ペレット）並びに金属Zn箔も用意した。

4. 実験結果と考察

表1に記した実験で得られたXAFSスペクトルを図2に示す。まずFYによるXAFS測定結果であるが、ZnON膜厚50 nm（測定No. 1）ではXAFSスペクトルの高エネルギー領域にノイズが目立っているのが見て取れる。図2(b)の k^2 重み付き振動スペクトルを見ると、高波数でのノイズがより顕著である。膜厚を200 nmと厚くした測定No.2においても効果的なノイズ低減効果は見られなかった。さらにノイズ低減の目的で、膜厚200 nmのFY測定を4回実施し積算を行った（測定No.3：この時、膜厚50 nmの測定時とdead timeが同程度となるように試料-検出器間距離を調節した）。積算の効果は多少みられ、ノイズが若干低減したようであるが、図2(b)の振動スペクトルを見る限り、相変わらず高波数領域（ $k > 8 \text{ \AA}^{-1}$ ）の振動構造がノイズに埋もれてしまっているようであった。それに対してCEYによるXAFSスペクトルは高エネルギー領域においてもノイズが少なく、振動スペクトルにおいては $k = 14 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍の振動構造もノイズに埋もれることなく認識できる。FYによるスペクトルと比較してもCEYスペクトルがつぶれている様子が見えず、試料のチャージアップはないものと考えられる。以上の結果から、ZnON膜のXAFS測定において、CEYによる測定が有効であると確認することができた。

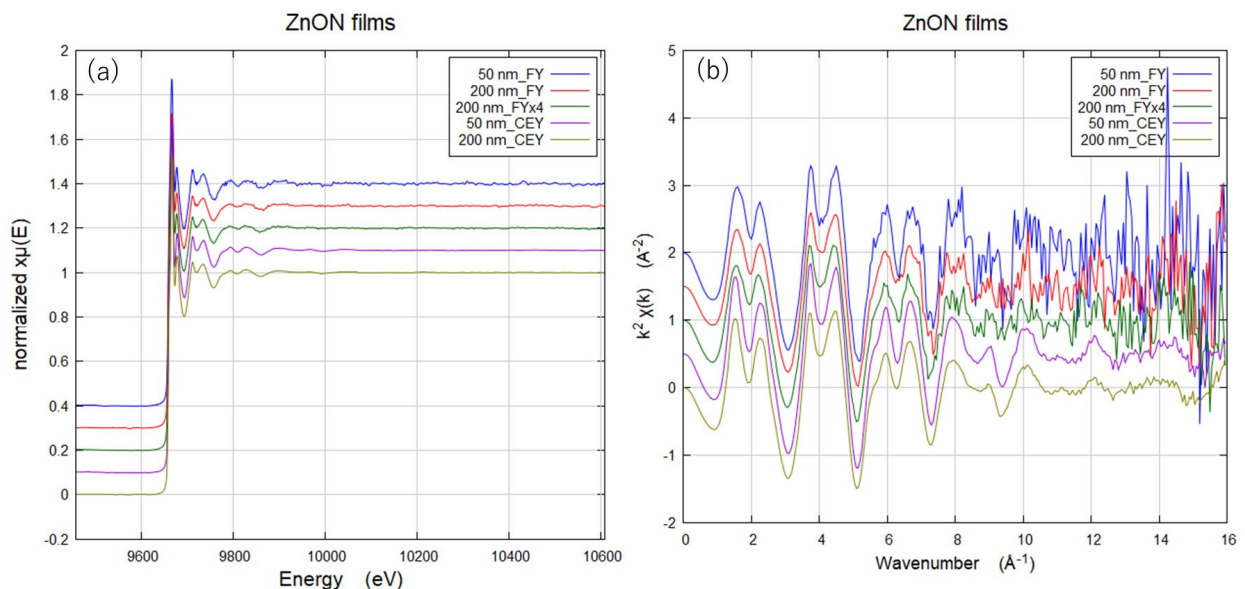


図2 (a) as-deposited ZnON薄膜(膜厚50 nm, 200 nm)の蛍光法および転換電子収量法XAFSスペクトル (b) (a)のスペクトルから抽出した振動スペクトル (k^2 重み付き)

上記の結果を踏まえて、ZnON膜のアニール温度の異なる試料（as-deposited, 400°Cアニール、600°Cアニール）および通常の結晶性ZnO膜のXAFSスペクトルをCEYにより取得した。測定条件を表2に示すが、表1の試験実験よりもエネルギー（波数）範囲を広くとり、またノイズをさらに低減させるために高エネルギー側の積算時間を長く取った。

測定No.	試料	測定手法	X線エネルギー	測定点数	積算時間	測定時間
6	As-deposited ZnON	CEY	9331 – 11185 eV	621 points	1 ~ 8 sec	32分
7	400C annealed ZnON	CEY	9331 – 11185 eV	621 points	1 ~ 8 sec	32分
8	600C annealed ZnON	CEY	9331 – 11185 eV	621 points	1 ~ 8 sec	32分
9	C-ZnO	CEY	9331 – 11185 eV	621 points	1 ~ 8 sec	32分

表2 ZnONアニール温度依存性実験の測定条件（試料膜厚は50 nm）

図3に、表2に記したXAFS測定の結果を示す。まず吸収端近傍のXANESスペクトルに着目すると、ZnON膜のアニール条件の違いおよび通常の結晶性ZnO膜との違いはほとんどなく、同様のスペクトル形状をしていることがわかる（図3(a)）。すなわちZn周りの基本的な構造およびZnの電子

状態に関しては、ZnON 膜と ZnO 膜、およびアニール温度の異なる ZnON 膜のあいだでそれほど大きく異なるものではないと考えられる。しかしながら EXAFS 振動に着目すると (図 3 (b))、as-deposited ZnON 膜は $k = 15 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍で振動振幅が減衰していることが見て取れるが、 400°C アニールおよび 600°C アニールを施した ZnON 膜は測定範囲の最大波数 $k = 20 \text{ \AA}^{-1}$ まで明瞭な振動構造を維持している。これはアニールを施した ZnON 膜では as-deposited 膜と比較して構造の乱れが小さく、リジッドな短距離構造を有することを推測させる。EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数 (図 3 (c)) を見ると、基本的な配位構造は似通っているものの、アニール処理を施した ZnON 膜では第 3、第 4 配位を示すピークが明瞭に表れている一方で、as-deposited 膜ではピークがつぶれてしまっているように見える。このことからアニール処理を施した ZnON 膜では構造の乱れが小さく、比較的長い距離までリジッドな秩序構造を維持しているのではないかと推測される。より詳細には、適当な構造モデルを仮定して EXAFS 振動のカーブフィッティング解析を行うことで、それぞれの短距離構造を明らかにしていく。

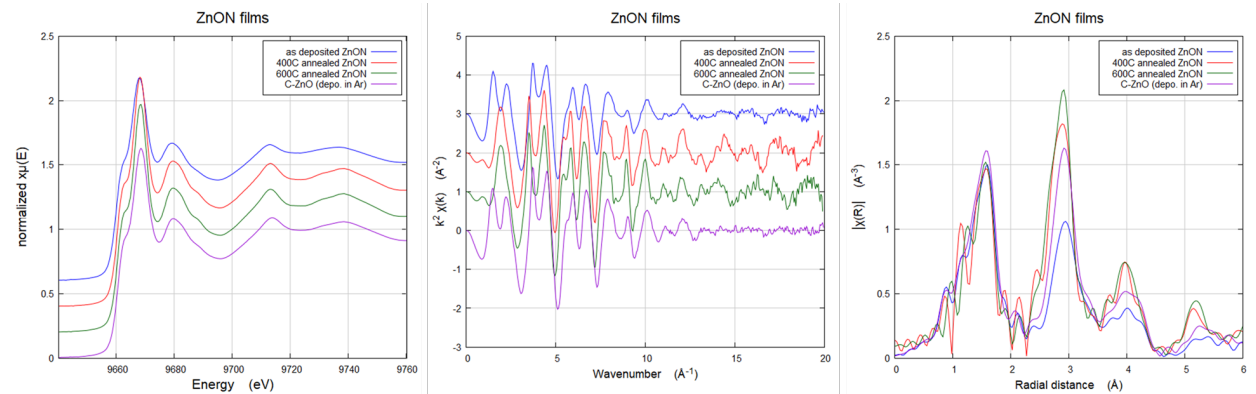


図3 アニール温度の異なるZnON膜およびZnO膜(膜厚50 nm)のXAFSスペクトルより抽出した (a) XANESスペクトル (b) 振動スペクトル (k^2 重み付き) (c) 動径構造関数

5. 今後の課題

今回のトライアル利用により、ZnON 膜の Zn-K XAFS 測定における基本的な測定条件を決定することができた。今後は、今回取得した XAFS 測定結果の詳細な解析を実施するとともに、アニール温度、アニール雰囲気、N 含有量など、様々なパラメータを変化させた ZnON 膜および参照系 ZnO 膜の Zn-K XAFS 測定を実施する。それにより、ZnON 膜の微視的構造の種々パラメータによる変化を系統的に調べ、ZnON 膜のアニール処理による高結晶化の微視的なメカニズムを解明し、高品質 AZO 膜形成に寄与する ZnON シード層 (バッファ層) の果たす役割を明確にしていく。さらに、アニールによる ZnON 膜中の N 原子の挙動に関しても興味があり、N-K XAS 測定などにより明らかにしていきたいと考えている。

6. 参考文献

- [1] Itagaki et al., “Highly Conducting and Very Thin ZnO:Al Films with ZnO Buffer Layer Fabricated by Solid Phase Crystallization from Amorphous Phase”, Appl. Phys. Express 4, 011101, 2011.
- [2] 板垣ほか 「固相結晶化シード層を用いた酸化亜鉛系透明導電膜の作製」 応用物理学会学術講演会 2011 年秋
- [3] 板垣ほか 「窒素原子を介した固相結晶化法による酸化亜鉛薄膜の作製」 応用物理学会 2010 年秋
- [4] Suhariadi et al., “Improved Nanoscale Al-doped ZnO with a ZnO Buffer Layer Fabricated by Nitrogen-mediated Crystallization for Flexible Optoelectronic Devices”, ACS Appl. Nano Mater. 3, 2480-2490 (2020) .
- [5] Muraoka et al., “Effects of nitrogen impurity on zno crystal growth on Si substrates”, MRS Adv. 4, 1557-1563 (2019).
- [6] Iwasaki et al., “Effects of sputtering gas pressure dependence of surface morphology of ZnO films fabricated via nitrogen mediated crystallization”, MRS Adv. 2, 265-270 (2016) .
- [7] Suhariadi et al., “Growth mechanism of ZnO deposited by nitrogen mediated crystallization”, Mater. Res. Express, 1, 036403 (2014) .
- [8] Suhariadi et al., “Effects of Nitrogen on Crystal Growth of Sputter-Deposited ZnO Films for Transparent Conducting Oxide”, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 11NB03 (2013) .

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今回のトライアル利用課題の実施により、引き続き ZnON 膜の Zn-K XAFS 測定を実施する目途が立ったので、さらなる測定によりデータを積み増すことで、近い将来に学術論文として発表したいと考えている。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

酸化亜鉛（ZnO）、X 線吸収（XAFS）、酸窒化物

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末（2021 年 3 月 31 日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

~~① 論文（査読付）発表の報告~~ (報告時期：年月)
~~② 研究成果公報の原稿提出~~ (提出時期：年月)