

発光デバイスへの応用を目指した ZnO 薄膜・ナノ粒子の生成

平儀野雄斗

島根大学大学院総合理工学研究科博士後期課程

マテリアル創成工学専攻

目次

第一章 序論	1
1.1 背景	1
1.1.1 発光デバイス	1
1.1.2 酸化亜鉛	2
1.1.3 各種成長方法における高品質無添加酸化亜鉛薄膜の現状	4
1.1.4 サファイア <i>a</i> 面基板	7
1.1.5 ナノ粒子による酸化亜鉛の p 型化	9
1.1.5.1 ナノ粒子の生成方法	9
1.1.5.2 ガス中蒸発法による窒素ドープ酸化亜鉛ナノ粒子の生成	10
1.1.5.3 プラズマ中蒸発法によるナノ粒子の生成	12
1.1.5.4 窒素ドープ酸化亜鉛ナノ粒子を用いた塗布型発光ダイオード	14
1.1.6 導電性酸化亜鉛ナノ粒子	16
1.2 目的	17
1.3 本論文の概要	19
1.4 参考文献	21
第二章 有機金属気相成長法による高品質無添加酸化亜鉛薄膜の成長	32
2.1 実験方法	32
2.1.1 基板高速回転型 MOCVD 装置	32
2.1.2 無添加酸化亜鉛薄膜の評価方法	36
2.2 MOCVD 法を用いた高品質無添加酸化亜鉛薄膜の成長	39
2.2.1 成長温度依存性	39
2.2.2 成長圧力依存性	45
2.2.3 膜厚依存性	49
2.2.4 他の研究との比較	54
2.3 まとめ	57
2.4 参考文献	58
第三章 高周波熱プラズマ法による窒素ドープ酸化亜鉛ナノ粒子の生成	60
3.1 実験方法	60
3.1.1 高周波熱プラズマ装置	60
3.1.2 塗布型発光ダイオードの作製方法	63
3.1.3 窒素ドープ ZnO ナノ粒子の評価方法	64
3.2 高周波熱プラズマ法による窒素ドープ ZnO ナノ粒子の生成	67
3.2.1 高周波熱プラズマの発光スペクトル	67
3.2.2 無添加及び窒素ドープ ZnO ナノ粒子の生成	72

3.2.3 MOCVD 法により成長した無添加 ZnO 薄膜を n 型層として用いたナノ粒子塗布型 LED の作製	81
3.3 まとめ	84
3.4 参考文献	85
第四章 高周波熱プラズマ法によるガリウムドープ酸化亜鉛ナノ粒子生成	86
4.1 ガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成方法	86
4.2 ガリウムドープ ZnO ナノ粒子の評価方法	87
4.3 高周波熱プラズマ法によるガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成	90
4.4 ガリウムドープ ZnO ナノ粒子の焼結体の作製	95
4.5 まとめ	98
4.6 参考文献	99
第五章 結言	101
5.1 MOCVD 法による高品質無添加酸化亜鉛薄膜の成長	101
5.2 高周波熱プラズマ法による窒素ドープ酸化亜鉛ナノ粒子の生成	102
5.3 高周波熱プラズマ法によるガリウムドープ酸化亜鉛ナノ粒子の生成	103
研究業績	104
謝辞	106

第一章 序論

1.1 背景

2011年3月に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故に伴い、日本の原子力発電の安全性は崩壊し、2012年5月までにすべての原子力発電所が停止することとなった。しかし、一方で日本は深刻な電力不足に直面し、2015年8月にはついに新規制基準に基づき九州電力の川内原子力発電所が臨界に達し、再稼働することとなった。そのような背景から現在、原子力エネルギーに代わるエネルギーとして太陽光、太陽熱、地熱、風力、水力及びバイオマスなどの再生可能エネルギーに関する研究開発が急速に行われるのと同時に少ない電力をより効率的に使用することが最重要課題となっている。

1.1.1 発光デバイス

近年、青色発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)や青紫色半導体レーザー(LD: Laser Diode)などの実現に伴い、発光デバイスは、液晶、自動車のバックライト、信号機、照明装置、光ディスクへ実用化され^{[1.1]~[1.7]}、更に医療や農業への応用も進んでいる^{[1.8]~[1.10]}。特に白色LEDは従来の白熱電球や蛍光灯とは異なり、電流注入による電子と正孔の再結合により発光するため殆んど熱損失がなく、電力効率が非常に高いことから既に省エネ照明装置としての応用が進んでいる。日本の照明による年間の消費電力は1,506億 kWhであり、これは全体の消費電力の16%を占めている。仮に日本すべての既存する蛍光灯、白熱灯及びその他従来ランプを全てLED照明に置き換えた場合、年間照明用消費電力を61%削減することができる^[1.11]。しかし、現在LED照明として用

いられている窒化ガリウム(GaN: Gallium Nitride)系LEDは主原料にレアメタルであるインジウムやガリウムなどを用いるため、資源の枯渇が懸念されている^[1.12]。また、GaN系LEDの作製には高価な単結晶基板や真空装置及び毒性のあるアンモニアガスを大量に使うことによる処理コストの増加の問題がある^[1.13]。以上の理由からGaN系LEDは非常に高コストであるため、産業や家庭への普及率は未だに低い状態にある。

1.1.2 酸化亜鉛

酸化亜鉛(ZnO: Zinc Oxide)は古くからゴムへの添加剤、圧電材料や電気回路に用いられるバリスタ、化粧品、ベビーパウダー及び医療品に用いられており、我々の生活の中に広く普及している^{[1.14]~[1.18]}。一方でZnOは直接遷移型の半導体であり、約3.37 eVの近紫外域のバンドギャップエネルギーを持ち、主原料であるZnはGa、Inなどのレアメタルに比べて埋蔵量が豊富なため安価な材料である^[1.19]。また、ZnOはGaやAlなどのIII族元素をドーピングすることにより低抵抗化が可能であり、可視光に対しても高い透過率を有することから液晶ディスプレイなどの表示デバイスの画素電極や太陽電池、LEDの表面電極として透明導電膜への応用も可能である^{[1.20]~[1.23]}。更にZnOの励起子束縛エネルギー(=約60 meV^{[1.24]~[1.25]})は室温の熱エネルギー(=約26 meV)よりも大きいため励起子は室温で存在でき、その再結合による発光を応用することにより、従来の電子と正孔の再結合による発光を利用していたデバイスと比較し、高効率な発光が期待できる。これは、既にLED照明として実用化されているGaN(励起子束縛エネルギー:約24 meV^[1.26])にはない利点である。また、アンモニアのような毒性のある原料を大量に用いないため製造プロセスの安全性や環境負荷の低減の面でも優位性がある。以上の背景から、ZnOは安価で高効率な近紫外～青色の発光デバイスとして注目されてきた。しかしながら、LEDの作製には、電荷を運ぶキャリアとして電子が支配的であるn型

と正孔が支配的である p 型の両方が必要になるが, ZnO は p 型の作製が非常に困難であり, このことが ZnO を LED として実用化するための大きな障害になっていた.

ZnO は, 格子間亜鉛や酸素空孔などの欠陥を起源とする残留ドナーにより n 型化しやすく, 自己補償効果により p 型化が困難とされてきた^{[1.27]~[1.28]}. 多くの研究者が主に N, P, As, Sb などの V 族元素のドーピングにより p 型化を試みてきたが, アクセプターをドーピングしても正孔が他の欠陥等による電子に保障されてしまうため, 高キャリア濃度の p 型化は困難を極め, デバイス化を含めた再現性や信頼性のあるデータは得られていなかった^{[1.29]~[1.30]}. そのような背景から, まず多くの研究者がパルスレーザー堆積法(Pulse Laser Deposition: PLD)や分子線エピタキシー法(MBE: Molecular Beam Epitaxy)を用いて残留電子ドナーを抑制することにより高移動度の高品質無添加 ZnO 薄膜の成長の研究に取り組んできた^{[1.31]~[1.35]}. 一般に高品質なエピタキシャル薄膜を得るためにはホモエピタキシーが最適であるが, ZnO 基板を用いた場合には表面の熱処理耐性が悪いなどの問題で良質な膜を得ることが困難であった^[1.36]. 2005 年に Ohtomo らにより ScAlMgO₄(SCAM)単結晶基板上への無添加 ZnO 薄膜の成長が提案された^[1.37]. この SCAM 基板は ZnO との格子不整合(=0.09%)が他の異種基板と比べて小さいため, 高品質な無添加 ZnO 薄膜の成長が可能である. 実際に Tsukazaki らは SCAM 基板を用いて成長条件の最適化を行い, その時得られた無添加 ZnO 薄膜の残留電子濃度及び移動度はそれぞれ 10^{15} cm^{-3} 台, $440 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となりバルク単結晶に匹敵する値を得ることに成功した^[1.38]. 更に Tsukazaki らは SCAM 基板及び反復温度変調法と呼ばれる高濃度の窒素をドーピングするための低温成長と高平坦性及び高結晶性のため的高温成長を繰り返すことにより, 再現性の高い p 型 ZnO 薄膜(キャリア濃度 10^{16} cm^{-3} 台, 移動度 $8 \text{ cm}^2/\text{V}$)の成長に成功し, pn 接合による ZnO-LED のエレクトロルミネッセンス(EL: Electroluminescence)^[1.39]を確認した. これらの電気的特性は, 発光デバイスへの応用を考えたうえでは十分な値ではなかったが, p 型 ZnO の作製が確かに可能であることが実

証され、このことがきっかけとなり ZnO を発光デバイスとして応用するために多くの研究が行われるようになった。その後、更なる p 型化を含む ZnO を用いた発光デバイス応用への研究開発が進み、ZnO 系薄膜に関しては 2011 年に MBE 法を用いて p-ZnMgO:N/i-ZnO/n-ZnMgO 構造によるダブルヘテロ構造が ZnO 系薄膜 LED としては世界で初めて作製された^[1.40]。残念ながら電流注入による EL の光出力は GaN 系 LED に比べておおよそ 1/1000 以下程度であり、p 型層の改善等による光出力の向上が期待される。一方で、従来の薄膜ではなくナノロッドやナノ粒子による新たな ZnO 系 LED の研究開発も行われ、2008 年には p-ZnO nanorod: As/n-ZnO nanorod 構造による整流性及び EL が確認されるなど、現在も精力的に研究開発が行われている^{[1.41]~[1.42]}。本論文の執筆者が所属する研究室においても基板高速回転型 MOCVD 装置による高機能性 ZnO 系薄膜の成長や窒素ドープ ZnO ナノ粒子を用いた塗布型近紫外発光ダイオードの作製など、量産化技術の開発や低コスト LED の開発を行ってきた^{[1.43]~[1.45]}。

1.1.3 各種成長方法における高品質無添加酸化亜鉛薄膜の現状

前節(1.1.2)の通り PLD 法や MBE 法により ZnO-LED の作製が報告されてきたが、量産性に優れる有機金属化学気相成長法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)による ZnO-LED の報告例は殆んどない。この原因については、MOCVD 法による p 型の母体結晶になりうる高品質な無添加 ZnO 薄膜の成長が困難であることに起因していると考えられる。また、SCAM 基板を用いることで高品質な無添加 ZnO 薄膜の成長が可能であるが、SCAM 基板に用いられるスカンジウム(Sc)はレアメタルであり、バルク結晶も量産化もされていないことから非常に高価であると共に入手も困難である。一方、既に実用化に至っている GaN 系 LED の作製には、MOCVD 法及び量産化が進んでいるため比較的安価なサファイア基板を用いていることにより低コスト化を实

現している^{[1.46]~[1.49]}. 従って, ZnO を発光デバイスとして実用化するためには, MOCVD 法を用いたサファイア基板上への高品質無添加 ZnO 薄膜の成長技術の確立が望まれる. そこで本節では, これまでのサファイア基板や MOCVD 法を用いた高品質無添加 ZnO 薄膜の電気的特性について説明する.

表 1.1 に MBE 法及び PLD 法によるサファイア *c* 面基板上, SCAM 基板上の無添加 ZnO 薄膜の電気的特性を示す^{[1.31]~[1.35], [1.38]}. 表 1.1 よりサファイア *c* 面基板を用いた場合, いずれの成長方法においても SCAM 基板を用いた場合と比べると電気的特性は劣るものの, いくつかの論文では MBE 法や PLD 法を用いることによりサファイア *c* 面基板を用いても電子キャリア濃度 10^{17} cm^{-3} 以下, 移動度 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える電気的特性を有する無添加 ZnO 薄膜の成長が可能であることがわかる. 同時にサファイア *c* 面基板と ZnO との間には格子不整合が 18 %もあるが, 低温 ZnO 層やマグネシウム層などのバッファ層を入れることにより電気的特性の向上が可能である.

表 1.1 PLD 法及び MBE 法によりサファイア *c* 面基板上または SCAM 基板上に成長した無添加 ZnO 薄膜の電気的特性.

Growth method	Substrate	Electron concentration [cm^{-3}]	Mobility [cm^2/Vs]	Reference
PLD	ScAlMgO ₄	9.0×10^{15}	440	1.38
PLD	ZnO buff / <i>c</i> -Sapphire	2.0×10^{16}	155	1.31
PLD	<i>c</i> -Sapphire	7.0×10^{17}	72	1.32
MBE	ZnO buff /MgO buff / <i>c</i> -Sapphire	1.0×10^{17}	145	1.33
MBE	ZnO buff / <i>c</i> -Sapphire	2.4×10^{17}	103	1.34
MBE	<i>c</i> -Sapphire	5.0×10^{17}	100	1.35

一方、量産性を考えると MBE 法や PLD 法は生産性が悪く、スケールアップが可能で生産性が高い MOCVD 法による薄膜成長が望まれる。表 1.2 に MOCVD 法によるサファイア *c* 面基板上的無添加 ZnO 薄膜の電気的特性を示す^{[1.50]~[1.52]}。また、表 1.2 には西本らによる基板高速回転型 MOCVD 装置により *c* 面 ZnO 基板に成長した無添加 ZnO 薄膜の電気的特性についても示す^[1.53]。表 1.2 より MOCVD 法により成長したサファイア *c* 面基板上的無添加 ZnO 薄膜の電気的特性(キャリア濃度 $2.1\sim 7.3\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, 移動度 $24\sim 100\text{ cm}^2/\text{Vs}$)は、PLD 法(キャリア濃度 $2.0\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 移動度 $155\text{ cm}^2/\text{Vs}$)や MBE 法(キャリア濃度 $1.0\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, 移動度 $145\text{ cm}^2/\text{Vs}$)に比べると劣っていることがわかる。この原因としては、MOCVD 法では自然発火性の有機金属と酸素原料の相性が悪いことや、複雑な化学反応や原料純度などのパラメータが多いためと考えられる。また、西本らによれば基板高速回転機構を用いて乱流の抑制や原料の効率的な基板への吸着を促すことにより酸素空孔などの欠陥を抑制し、当時の MOCVD 法としては最高位となるキャリア濃度 $4.9\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 移動度 $75\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の無添加 ZnO 薄膜の成長が可能であることが報告されている。

しかし、発光デバイスに用いる pn 接合では $10^{17}\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ の p 型層が必要であり、現状 p 型 ZnO の高キャリア濃度化が難しいことを鑑みると、母体の結晶となる無添加 ZnO 層のキャリア濃度は 10^{17} cm^{-3} 以下であることが望ましく、これまで行われてきた MOCVD 法によるサファイア *c* 面基板上的無添加 ZnO 薄膜の電気的特性は不十分であり改善が必要である。

表 1.2 MOCVD 法より成長したサファイア基板上的の無添加 ZnO 薄膜の電気的特性.

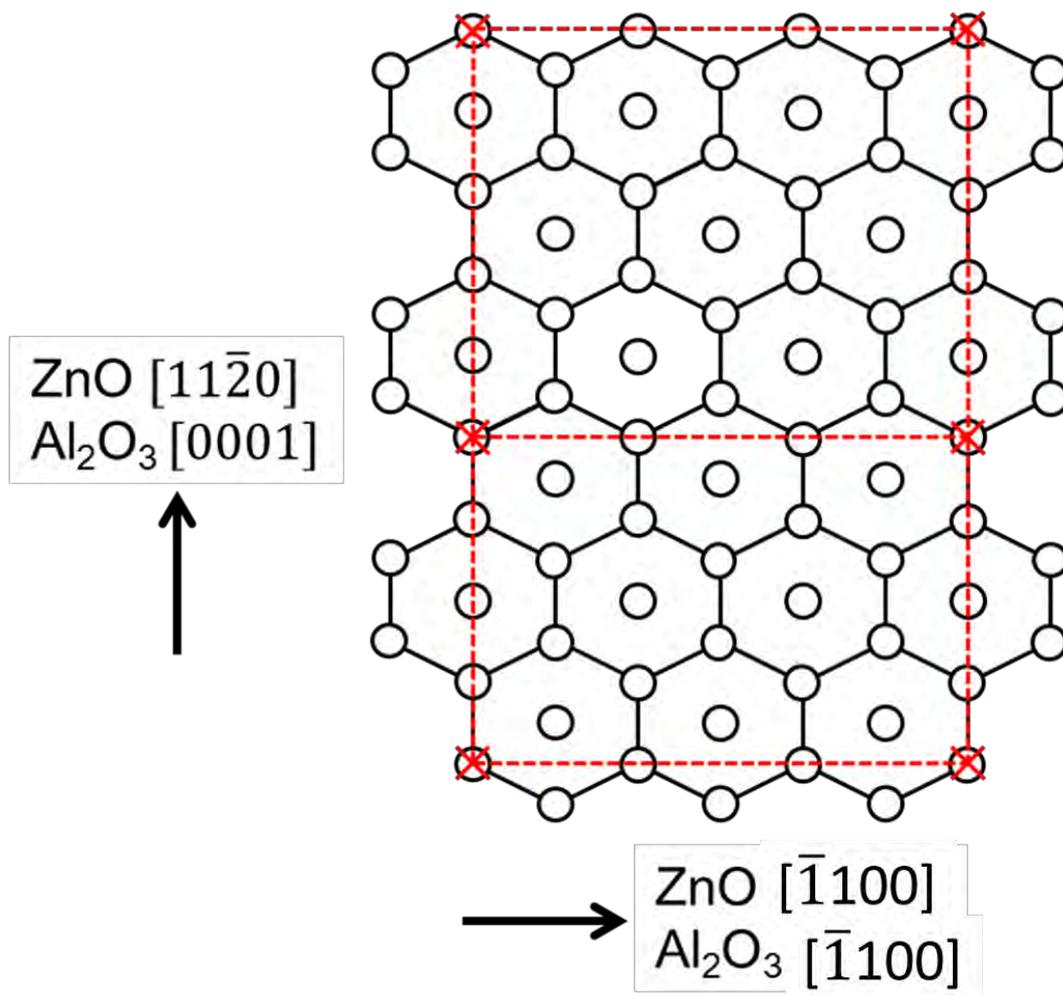
Growth method	Substrate	Electron concentration [cm ⁻³]	Mobility [cm ² /Vs]	Reference
MOCVD	ZnO	4.9×10 ¹⁷	75.1	1.53
MOCVD	ZnO buff /c-Sapphire	2.1×10 ¹⁷	100	1.50
MOCVD	ZnO buff /c-Sapphire	7.3×10 ¹⁷	80	1.51
MOCVD	c-Sapphire	4.0×10 ¹⁷	24	1.52

1.1.4 サファイア *a* 面基板

現在, GaN系LEDの作製には主にサファイア*c*面基板が用いられ, GaNとサファイア*c*面基板との間にバッファ層を入れることにより基板との格子不整合を緩和し, 高品質なGaN系薄膜の成長に成功している^{[1.54]~[1.55]}. ZnO薄膜に関しても前節1.1.3の通り, 低温で成長させたZnOや酸化マグネシウム層を入れることにより結晶性や電気的特性の向上が報告されている^[1.56]. しかしながら, ZnO薄膜におけるバッファ層の挿入による高品質化のメカニズムは解明されておらず, 最適な条件も明らかになっていない. また, Ohkuboらによれば, ZnOの成長は数nmの早い段階でS-K(Stranski-Krastanov)モードと呼ばれる二次元構造から三次元構造へ移行する性質があり^[1.57], バッファ層による歪の緩和が望めない可能性がある. そこで, 本研究ではバッファ層の挿入ではなくZnOと格子不整合の小さいサファイア*a*面基板に注目した. そもそも, ZnOとサファイア*a*面基板は非極性面であり通常の格子不整合を定義することはできないが, 図1.1に示すようにZnOとサファイア(Al₂O₃)の配向がそれぞれZnO[11 $\bar{2}$ 0] || Al₂O₃[0001], ZnO[$\bar{1}$ 100] || Al₂O₃[$\bar{1}$ 100]になると考えれば, $4a(\text{ZnO})=1.300 \text{ nm} \div c(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.299 \text{ nm}$, $1.5a(\text{ZnO})$

$=0.4875 \text{ nm} \approx a(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.476 \text{ nm}$ となり格子不整合はそれぞれ0.08%, 2.36%と小さい^[1.58].

実際にNishiyamaらはCEW-CVD法(Catalytically Excited Water-promoted Chemical Vapor Deposition)によってバッファ層を用いず, サファイア a 面基板を用いることによりキャリア濃度 $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $170 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電気的特性を有する無添加ZnO薄膜の成長に成功している^[1.59]. 従って, MOCVD法においてもZnOと格子不整合の小さいサファイア a 面基板を用いることにより, 高品質な無添加ZnO薄膜の成長が期待できる.



× : サファイア a 面の基本単位格子, ○ : ZnO の格子位置

図 1.1 サファイア a 面と ZnO との格子整合.

1.1.5 ナノ粒子による酸化亜鉛の p 型化

現状では高品質かつ高キャリア濃度の p 型 ZnO 薄膜の作製は未だに困難な状態にある。その最大の原因は、従来のエピタキシー法による ZnO 薄膜の成長では、基板との格子不整合や基板の持つ欠陥を引き継いでしまうことにあり、既に実用化されている SiC, GaAs, GaN などの半導体材料に関してもヘテロエピタキシーを行う場合は基板からの影響による欠陥を完全になくすことはできない^{[1.60]~[1.61]}。特に ZnO は薄膜の歪により、アクセプターがドナーに変化し、p 型化を妨げる要因になっていると考えられている^[1.62]。そのような背景から、2003 年藤田らはアーク放電による直流(DC: Direct Current)プラズマを用いたガス中蒸発法により窒素ドーピングを行い、ZnO ナノ粒子の p 型化を提案した^[1.63]。ナノ粒子の生成には、基板からの影響を受けないため、一粒ずつが良質な単結晶を得ることが可能であり、薄膜のような歪が生じないため p 型化も容易であると考えられる。しかし、p 型 ZnO ナノ粒子の生成は他に例がなく、アークプラズマは電極の消耗や不純物の混入によりプロセス的に不安定で量産に適さないことから、より安定で量産性に優れたナノ粒子生成技術による p 型 ZnO ナノ粒子の生成が必要とされていた。

1.1.5.1 ナノ粒子の生成方法

ナノ粒子の生成には、図 1.2 に示すように主に化学反応によりナノ粒子を生成するビルドアップ式と機械的なエネルギーをバルクに加えて微細化するブレイクダウン式に分けられ、更にビルドアップ式は気相法、液相法に分けられる。ドーピングやコアシェルなどの高機能性ナノ粒子の生成には主にビルドアップ式の気相法や液相法が用いられるが^{[1.64]~[1.65]}、液相法は水などの溶液中においてナノ粒子が生成されるため、事後処理として焼成が必要となり熱による凝集、欠陥の増加及びドーピング元素の脱離を避け

ることができない。一方、気相法は生成された粒子をそのまま使用することができ、特にプラズマを用いた気相法によるナノ粒子の合成は、ラジカルやイオンなどの活性種や酸化・還元・不活性雰囲気自在に作り出すことが可能である。実際にプラズマを用いることにより様々な元素ドーピングによる高機能性ナノ粒子の生成が行われている^[1.66]~[1.67]。

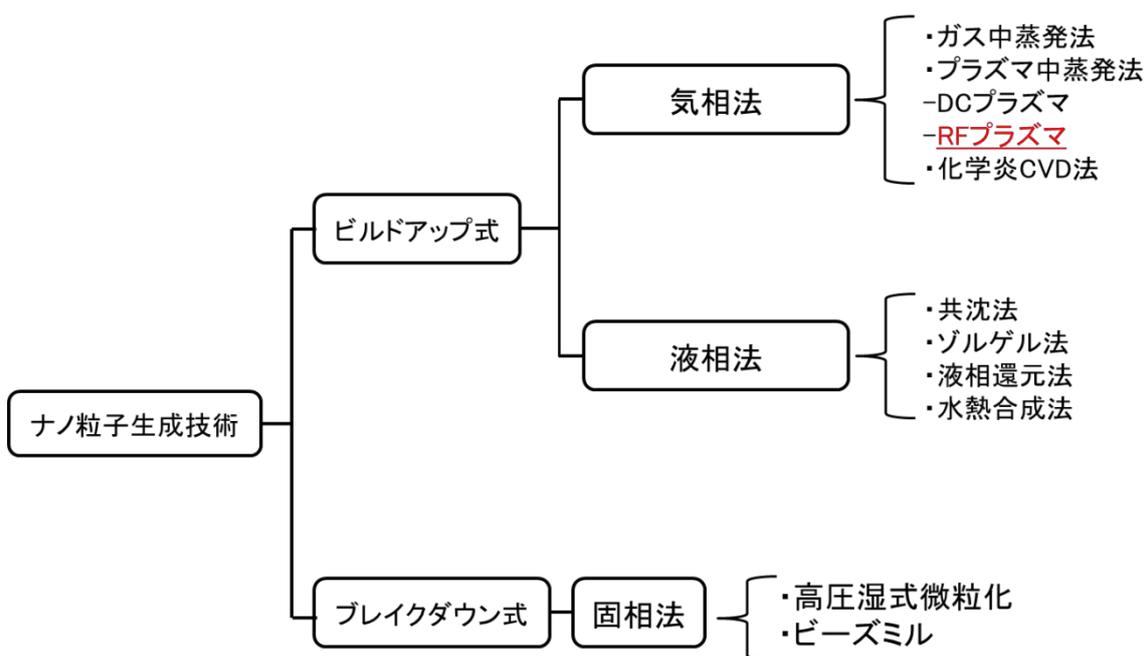


図 1.2 ナノ粒子生成技術.

1.1.5.2 ガス中蒸発法による窒素ドーピング酸化亜鉛ナノ粒子の生成

前節 1.1.5 の通り 2003 年本学の藤田らにより、ナノ粒子による ZnO の p 型化が提案された。実際に Senthilkumar らにより DC アークプラズマを用いたガス中蒸発法による窒素ドーピング p 型 ZnO ナノ粒子の生成が行われ、生成条件の最適化により窒素ドーピングに必要な窒素雰囲気を作り出せることがわかった^[1.68]。以下にガス中蒸発法による窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成方法について示す。

図 1.3 にガス中蒸発法を用いた窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成に関する概略図を示す。まず、窒素と酸素を含む乾燥空気ガスをチャンバー内に所定の流量で供給し、チャンバー内の圧力を設定する。その後、Zn インゴット(純度 99.99 %)とカーボン電極との間に直流電圧を印加しアークプラズマを発生させ、Zn インゴットを溶融・蒸発させる。この時、アークプラズマの発生によりチャンバー雰囲気中の窒素及び酸素はラジカルなどの活性種となり、これらが蒸発した Zn と反応することにより窒素ドーピング ZnO ナノ粒子が生成される。

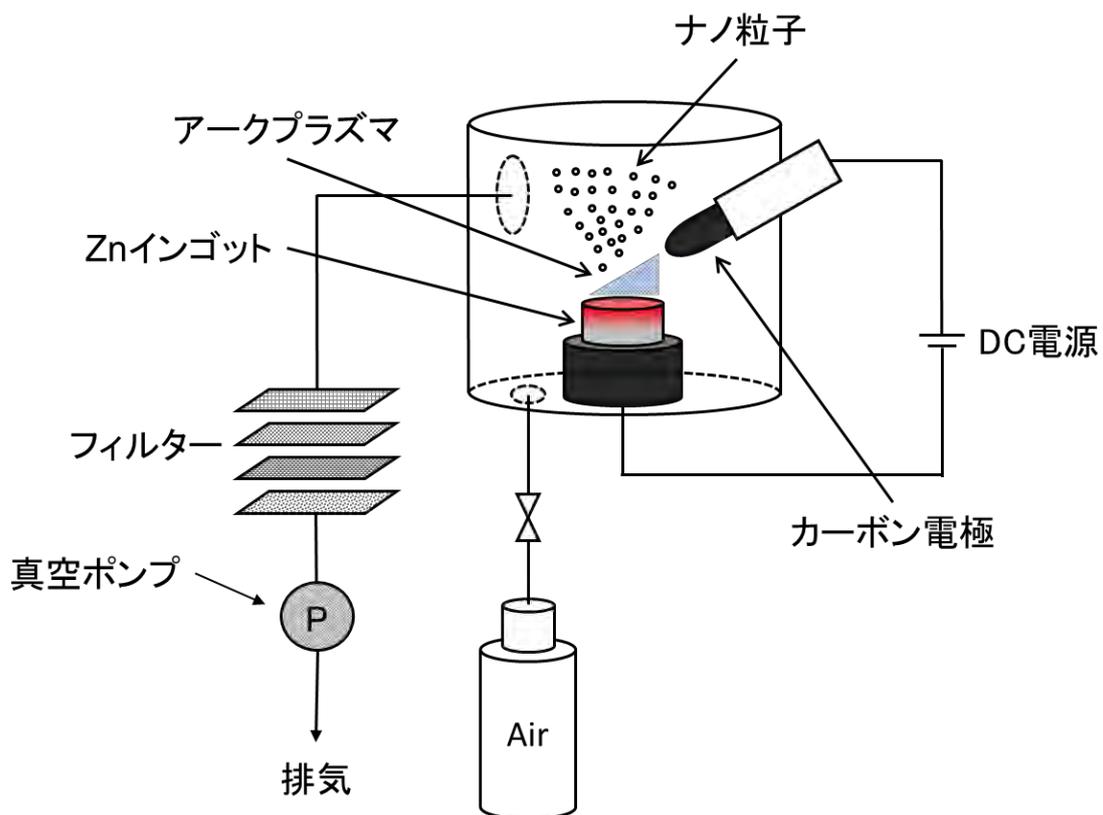


図 1.3 ガス中蒸発法を用いた窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成。

しかしながら、ガス中蒸発法には以下のような問題があった。

- ・チャンバー内のカーボン電極による生成粒子の汚染や、生成時間の経過に伴いカーボン電極や Zn インゴットが消耗するためプラズマの条件が変化し、ナノ粒子の p 型特性に関する低歩留まりを引き起こす。

- ・ナノ粒子の生成量が Zn インゴットや電極の形状・大きさに依存し、一回の生成毎に Zn インゴットの交換やチャンバーの清掃が必要なため効率が悪く、量産性に欠ける。

以上の理由から、実用化の上ではガス中蒸発法は量産性及び歩留まり共に低いため、より生産性に適した方法による窒素ドーパ ZnO ナノ粒子生成技術の確立が必要である。

1.1.5.3 プラズマ中蒸発法によるナノ粒子の生成

ガス中蒸発法が固定された原料を加熱し蒸発させる手法であるのに対して、プラズマ中蒸発法はプラズマ中に原料を供給することにより蒸発させる手法である。プラズマの発生方法には、電極間のアーク放電を利用する DC プラズマとコイルに高周波電力を印加することによって発生させる高周波プラズマがある^{[1.69]~[1.70]}。更にプラズマ中蒸発法における DC 及び高周波を用いたプラズマは、その温度が 5000~10000 K にもなるため熱プラズマとも呼ばれ、ナノ粒子の合成方法として広く研究開発が行われている。また、高周波熱プラズマは DC 熱プラズマと比べて量産性に優れていることからナノ粒子の生成技術として期待されている。以下に高周波熱プラズマを用いたナノ粒子の生成原理について示す。

図 1.4 に高周波熱プラズマ法によるナノ粒子の生成の概略を示す。図 1.4 に示すように水冷されたトーチ内に各種ガスを供給し、トーチ外のコイルに高周波電力を印加する

ことにより供給したガスを解離・電離させプラズマを発生させる。更にこのプラズマ内に原料を供給することにより溶融・蒸発・化学反応を生じさせ、その後プラズマ下部での急速な冷却過程において核生成・凝集することによりナノ粒子が生成される。以下に高周波熱プラズマ法の特徴について述べると共にガス中蒸発法やDC熱プラズマ法に対する優位性について示す^{[1.71]~[1.72]}。

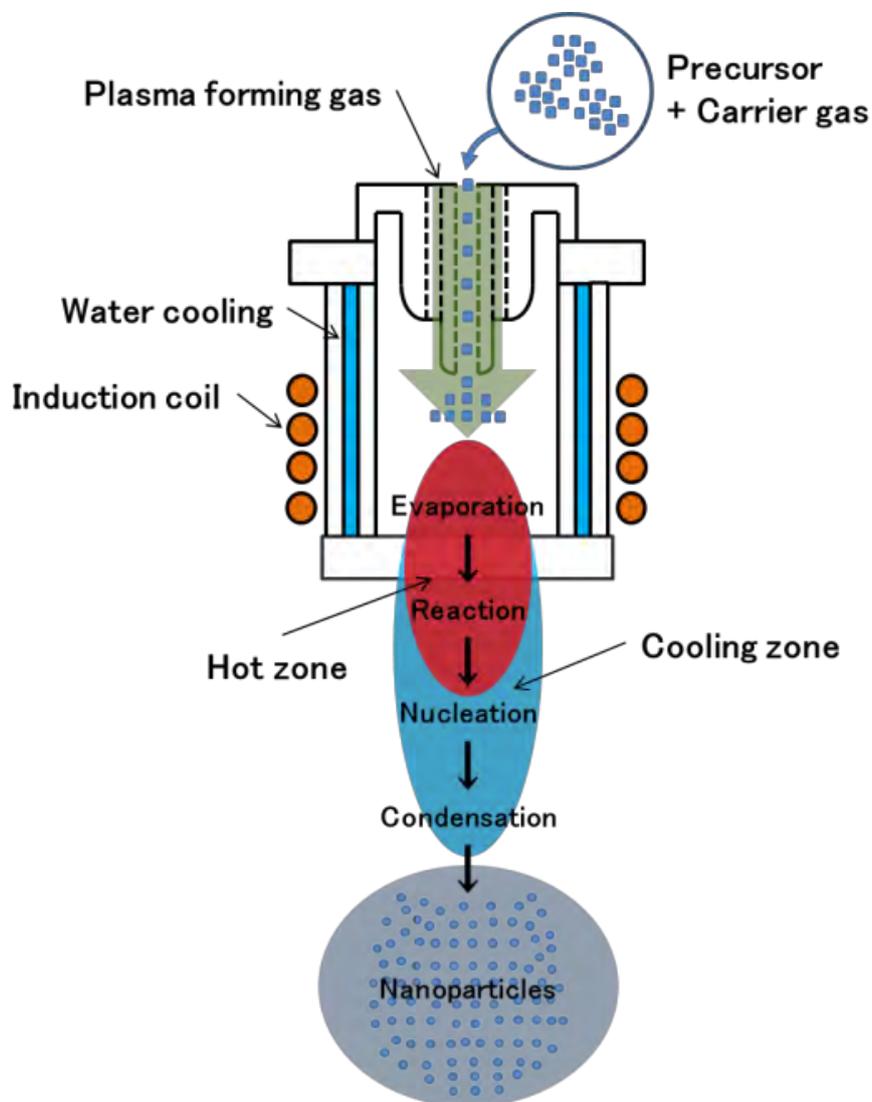


図 1.4 高周波熱プラズマ法によるナノ粒子の生成.

- ・ 5000~10000 K の高温場及び大気圧付近での圧力を使用するため高密度の反応場を用いることができる。

- ・ プラズマを発生させるガス種の選定により化学反応に必要なイオンやラジカルなどの活性種，酸化・還元・不活性雰囲気等を容易に生じさせることが可能である。

- ・ 原料の自由度が高く，気体・液体・粉体・バルクを用いることができ，高速生成が可能である。

- ・ DC 熱プラズマに比べて一桁以上流速が遅いため原料の十分な反応時間を稼ぐことができ，プラズマの体積も大きく大量に原料を投入できる。

- ・ 電極による汚染物質がなく，不純物の混入を防ぐことが可能である。

以上の理由から高周波熱プラズマ法はガス中蒸発法や DC 熱プラズマ法に比べて，高純度なナノ粒子の大量生成が可能であることから，高機能性ナノ粒子の量産技術として期待されている。

1.1.5.4 窒素ドープ酸化亜鉛ナノ粒子を用いた塗布型発光ダイオード

2014 年，藤田らはガス中蒸発法により生成した窒素ドープ ZnO ナノ粒子を p 型層として用いた塗布型 LED を作製し，ZnO のバンドギャップに相当する EL を確認することにより，窒素ドープ ZnO ナノ粒子の p 型化を実証した^[1.73]。図 1.5 に窒素ドープ ZnO ナノ粒子塗布型 LED の構造を示す。窒素ドープ ZnO ナノ粒子塗布型 LED とは，n 型 ZnO 薄膜上に p 型 ZnO: N ナノ粒子を塗布し，その後焼結することにより pn 接合が形成される。塗布型 LED の特徴としては，p 型層の形成に従来の高真空装置を必要としないため低コスト化が可能である。しかしながら，実用化のためには十分な発光強度は

得られておらず，n 型層の最適化やリーク電流の抑制等の改善の必要性があった．

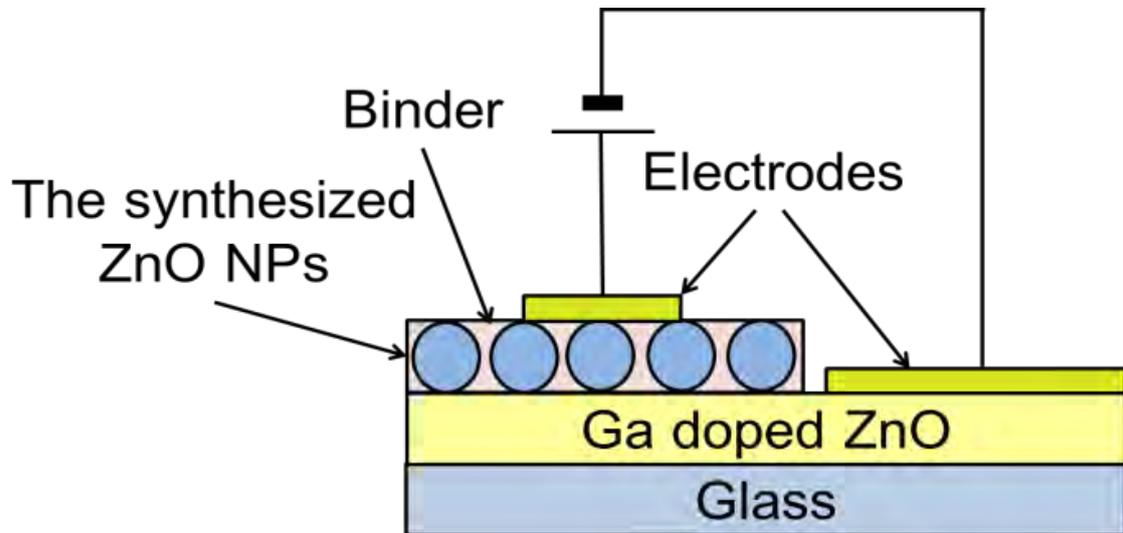


図 1.5 塗布型 LED のデバイス構造.

※本節の内容は，以下の著者，題目，学術誌及び出版社により既に公表済みである．

Yasuhisa Fujita, Kyota Moriyama, Yuto Hiragino, Yutaka Furubayashi, Hideki Hashimoto, and Toshiyuki Yoshida, “Electroluminescence from nitrogen doped ZnO nanoparticles”, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssc.201300645/pdf>, Physica Status Solidi C, Vol.11, No. 7-8, pp.1260-1262, 2 April 2014, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

1.1.6 導電性酸化亜鉛ナノ粒子

前節 1.1.2 の通り ZnO は可視光に対して透明でありガリウムやアルミニウムなどの III 族元素をドーピングすることによりキャリア濃度の制御や低抵抗化が可能であるため、発光デバイスや太陽電池用の透明電極としても期待されている。

一般的に酸化インジウムスズ(ITO: Indium Tin Oxide)に代表される透明導電膜の作製にはスパッタリング法や真空蒸着法が用いられているが^{[1.74]~[1.76]}、インジウムなどのレアメタルの高騰に伴い、より原料利用効率の高い成膜方法が必要とされている。その中でも導電性 ZnO ナノ粒子を薄膜化することにより透明導電膜の作製が可能であれば、材料コストと製造コストの二つの面で大幅な低コスト化が可能である。また、前節 1.1.5.4 のナノ粒子塗布型 LED は n 型層や電極層をナノ粒子化することにより更なる低コスト化が期待できる。しかし、従来のガス中蒸発法は原理的に室温で固体や液体であるアルミニウムやガリウムなどの金属を ZnO ナノ粒子内に均一にドーピングしキャリア濃度を制御するのは困難である。また、他の生成方法に関しても事後処理の影響を避けることができない液相法による報告例が殆どであった^{[1.77]~[1.78]}。そのため、現状では液相法により生成された導電性 ZnO ナノ粒子を用いて作製された塗布膜の抵抗率は $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 台と高く透明導電膜として必要な抵抗率($1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下)は得られていなかった。高周波熱プラズマ法は生成した粒子の事後処理を必要とせず、更に優れた量産性や高純度プロセスを有することから導電性 ZnO ナノ粒子の生成技術として期待できる。これまで高周波熱プラズマ法による導電性 ZnO ナノ粒子の生成に関しては、Song らによりアルミニウムドーパ ZnO ナノ粒子が報告されているが、抵抗率を含めた詳細な結果は報告されていない^[1.79]。また、他の n 型ドーパント元素と比べて酸化雰囲気における安定性に優れ^[1.80]、高濃度ドーピングが可能^[1.81]なガリウムドーパ ZnO ナノ粒子の生成^[1.81]は、高周波熱プラズマ法では報告されていない。

1.2 目的

本研究では、ZnO という高効率・低環境負荷な材料を光デバイスとして応用するために必要な薄膜，ナノ粒子に関する課題に着目し，その解決を目的とする。

(i)MOCVD 法による高品質無添加 ZnO 薄膜の成長

前節(1.1.3)の通りこれまで量産性に優れた MOCVD 法を用いて成長した無添加 ZnO 薄膜のキャリア濃度は 10^{17} cm^{-3} 台となっていた。しかし，現状 p 型 ZnO の高キャリア濃度化が困難なことを鑑みると，母体結晶となる無添加 ZnO 薄膜の電気的特性は，LED の作製を実現している PLD 法や MBE 法と同程度の移動度 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の結晶性を維持しつつ，キャリア濃度 10^{17} cm^{-3} 以下であることが望まれる。本論文の執筆者が所属する研究室においても西本らにより基板高速回転型 MOCVD 装置を用いて ZnO 基板上に高品質な無添加 ZnO 薄膜の成長が試みられたが，良質な ZnO 基板の入手も困難になり，さらなる高品質な薄膜成長は難しい状況にある。

以上の背景から本研究では，MOCVD 法による移動度 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上，キャリア濃度 10^{17} cm^{-3} 以下の高品質無添加 ZnO 薄膜の成長技術の確立を目的とする。

これを実現するために，本研究では以下の方法を提案し，課題解決を試みる。

- ・成長基板として ZnO と格子定数がマッチングするサファイア *a* 面基板を用いる。
- ・高品質な薄膜の成長が可能である基板高速回転型 MOCVD 装置を用いて，より詳細に ZnO 薄膜の成長に最適な条件を調べる。

(ii)高周波熱プラズマ法による窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成

近年従来の薄膜ではなくナノ粒子による ZnO の p 型化が注目され、ガス中蒸発法により生成された窒素ドーピング p 型 ZnO ナノ粒子を用いて塗布型 LED の作製が行われている。しかし、ガス中蒸発法は生産性に乏しく、プロセス的にも不安定であった。このため、ガス中蒸発法に代わる量産性に適した生成方法による窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成技術の確立が必要であった。

上記の要請に対して、本研究ではナノ粒子生成技術として高いポテンシャルを有する高周波熱プラズマ法による窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成を提案し、生成技術確立を目的とする。また、塗布型 LED の発光強度は実用化には十分な値ではないため、本研究では MOCVD 法を用いて成長した無添加 ZnO 薄膜を n 型層、p 型層に高周波熱プラズマ法により生成した窒素ドーピング ZnO ナノ粒子を用いることにより塗布型 LED の発光強度の増加を試み、上記二つの材料の有効性を示すことを目的とする。

(iii)高周波熱プラズマ法によるガリウムドーピング ZnO ナノ粒子の生成

導電性 ZnO ナノ粒子は低コストな透明導電膜への応用が期待されているが、ZnO ナノ粒子塗布型 LED の n 型層や電極層として用いることにより更なる低コスト化が期待できる。これまで導電性 ZnO ナノ粒子に関する研究は殆んどが液相法により報告されてきた。しかし、液相法はナノ粒子の生成後に熱処理が必要なため、ドーピング元素の脱離や凝集を避けることができない。そこで、本研究では窒素ドーピング ZnO ナノ粒子と同様に高周波熱プラズマ法を用いて、ガリウムドーピングによる導電性 ZnO ナノ粒子の生成を提案し、生成技術確立を目的とする。

1.3 本論文の概要

本論文は第一章が序論，第二～四章は MOCVD 法による高品質無添加 ZnO 薄膜の成長，高周波熱プラズマ法による窒素ドープ，ガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成に関するそれぞれの実験方法，実験結果，第五章が結言の計 5 つの章より構成される．以下に本論文の各章の概要を示す．

第一章はまず発光デバイスの社会的必要性を示し，ZnO が発光デバイスの材料として期待されてきた経緯を説明する．その後，現状における ZnO の薄膜，ナノ粒子の発光デバイス応用への問題点について先行研究を踏まえながら説明し，課題を明らかにする．最後にその課題に対する解決方法を示すと共に本研究の目的について示す．

第二章はまず本研究に用いた基板高速回転型 MOCVD 装置，実験方法，作製した試料の評価方法について説明する．次に基板高速回転型 MOCVD 装置及びサファイア a 面基板を用いて成長した無添加 ZnO 薄膜の実験結果及び考察について説明する．成長温度，成長圧力及び膜厚の順にそれぞれの結果と得られた知見を説明する．最後に今回最も特性の優れていた無添加 ZnO 薄膜と先行研究を比較することにより，本研究結果の優位性や今後の展望について示す．

第三章は本研究に用いた高周波熱プラズマ装置，実験方法，作製した試料の評価方法について説明する．次に高周波熱プラズマ装置を用いて生成した窒素ドープ及び無添加 ZnO ナノ粒子の実験結果について，生成に用いたプラズマの特性，生成した粒子の特性

の順に説明を行う。更に生成した窒素ドーパ及び無添加 ZnO ナノ粒子を用いて塗布型 LED を作製し、そのデバイス特性を評価することにより粒子内の窒素のアクセプターとしての活性化について議論を行う。また、MOCVD 法により成長した無添加 ZnO 薄膜と高周波熱プラズマ法により生成した窒素ドーパ ZnO ナノ粒子を組み合わせた塗布型 LED の結果についても説明を行う。最後に今回生成した窒素ドーパ ZnO ナノ粒子の実験結果についてのまとめ及び今後の展望について述べる。

第四章では、まず高周波熱プラズマ装置によるガリウムドーパ ZnO ナノ粒子の生成方法、評価方法について説明する。次に生成した粒子の特性に関する実験結果を説明する。また、粒子はそのままの状態では抵抗率を測定することができないので、本研究では焼結体を作製することによりナノ粒子本来のバルク状態に近い抵抗率の測定を行い、その結果を説明する。最後に今回生成したガリウムドーパ ZnO ナノ粒子の実験結果についてのまとめ及び今後の展望について述べる。

第五章は本研究における研究成果をまとめ、今後の課題や展望について述べる。

1.4 参考文献

- [1.1]Y. Takaaki, S. Eberle, G. Harbers, T. W. Tan, and C. E. Chan, “43.4: High Brightness Direct LED Backlight for LCD-TV”, SID Symposium Digest of Technical Paper, Vol.34, (2003), pp.1262-1265.
- [1.2]S. Arai, S. Mase, T. Yamazato, T. Endo, T. Fujii, M. Tanimoto, K. Kimura, and Y. Ninomiya, “Experiment on Hierarchical Transmission Scheme for Visible Light Communication using LED Traffic Light and High-Speed Camera”, Vehicular Technology Conference, (2007), pp.2174-2178.
- [1.3]F. Nguyen, “Challenges in the design of a RGB LED display for indoor applications”, Synthetic Metals, Vol.122, (2001), pp.215-219.
- [1.4]L. Svilainis, “LED brightness control for video display application”, Displays, Vol.29, (2008), pp.506-511.
- [1.5]N. Narendran and Y. Gu, “Life of LED-based white light sources”, Journal of Display Technology, Vol.1, (2005), pp.167-171.
- [1.6]N. Narendran, Y. Gu, J.P. Freyssinier, H. Yu, and L. Deng, “Solid-state light: Failure analysis of white LEDs”, Journal of Crystal Growth, Vol.268, (2004), pp.449-456.
- [1.7]E.F. Schubert and J. K. Kim, “Solid-State Light Sources Getting Smart”, Science, Vol.308, (2005), pp.1274-1278.
- [1.8]大竹 範子, 米田 正, 鈴木 廣志, “人工光型植物工場における赤青 LED と蛍光灯使用時の植物成長および消費電力の評価”, 植物環境工学, Vol.27, (2015), pp.213-218.

- [1.9]Y. Kawakami, J. Shimada, and S. Fujita, “Fabrication of LED lighting goggle for surgical operation and approach toward high color rendering performance”, *Solid State Lighting and Displays*, Vol.156, (2001).
- [1.10]P. Dorosh and S. Haggblade, “Agriculture-led growth: food grains versus export crops in Madagascar”, *Agricultural Economics*, Vol.9, (1993), pp.165-180.
- [1.11]”LED 照明の省電力ポテンシャル”, 財団法人日本エネルギー研究所, (2011).
- [1.12]清水 孝太郎, 大澤 拓人, 高橋 溪, “日本の主要産業におけるレアメタル原料調達フロー調査”, *金属資源レポート*, (2012), pp.37-63.
- [1.13]高松 勇吉, 大塚 健二, “アンモニアの除害”, *応用物理*, Vol.68, (1999), pp.814.
- [1.14]芦田 道夫, “ゴムと金属の接着”, *日本ゴム協会誌*, Vol.57, (1984), pp.501-508.
- [1.15]中鉢 憲賢, “ZnO 圧電膜とその応用”, *応用物理*, Vol.46, (1977), pp.663-676.
- [1.16]伊賀 篤志, “ZnO バリスタの低温焼結(850~950 °C)のメカニズム”, *粉体および粉冶金*, Vol.44, (1997), pp.1069-1074.
- [1.17]高田 雅之, 吉野 浩行, 森岡 順也, 吉門 進三, “ZnO バリスタの Mn, Co 両添加による課電劣化への影響”, *電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌)*, Vol.125, (2005), pp.554-560.
- [1.18]柿島 博, “化粧品機能性評価 (III)紫外線防止用化粧品”, *色材協会誌*, Vol.63, (1990), pp.171-175.
- [1.19]V. Srikant and D.R. Clarke, “On the optical band gap of zinc oxide”, *Journal of Applied Physics*, Vol.83, (1998), pp.5447-5451.

- [1.20]清水 秀己, 徳重 雄紀, “高周波スパッタリングによる ZnO 薄膜作製における Al ドーピング”, 愛知教育大学研究報告, Vol.59, (2010), pp.55-61.
- [1.21]山本 哲也, 栄 華平, 牧野 久雄, 山本 直樹, “酸化亜鉛透明導電膜における構造・電気・光学特性の特徴”, 表面技術, Vol.63, (2012), pp.625-629.
- [1.22]B. Sang, K. Kushiya, D. Okumura, and O. Yamase, “Performance improvement of CIGS-based modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.67, (2001), pp.237-245.
- [1.23]R.H. Horng, K.C. Shen, C.Y. Yin, C.Y. Huang, and D.S. Wu, ”High performance of Ga-doped ZnO transparent conductive layers using MOCVD for GaN LED applications”, Optics Express, Vol.21, (2013), pp.14452-14457.
- [1.24]瀬川 勇三郎, “新紫外材料 ZnO 系半導体の励起子光物性”, 応用物理, Vol.67, (1998), pp.1295-1298.
- [1.25]川崎 雅司, 大友 明 “ZnO ナノ結晶からの室温励起子レーザー発振”, レーザー学会学術講演会第 18 回年次大会, Vol.26, (1998), pp.244-249.
- [1.26]J.F. Muth, J.H. Lee, I.K. Shmagin, R.M. Kolbas, H.C. Casey, B.P. Keller, U.K. Mishra, and S.P. DenBaars, “Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements”, Applied Physics Letters, Vol.71, (1997), pp.2572-2574.
- [1.27]E.C. Lee, Y.S. Kim, Y.G. Jin, and K.J. Chang, “Compensation mechanism for N acceptors in ZnO”, Physics Review B, Vol.64, (2001), pp.081201-081205.
- [1.28]F. Oba, S.R. Nishitani, S. Isotani, and H. Adachi, “Energetics of native defects in ZnO”,

Journal of Applied Physics”, Vol.90, (2001), pp.824-828.

[1.29]M. Joseph, H. Tabata, H. saeki, K. Ueda, and T. Kawai, “Fabrication of the low-resistive p-type ZnO codoping meyhod”, Physica B, Vol.303, (2001). pp.140-148.

[1.30]X. Li, S.E. Asher, S. Limpijumnong, B.M. Keyes, C.L. Perkins, T.M. Barnes, H.R. Moutinho, J.M. Luther, S.B. Zhang, S.H. Wei, and T.J. Couutts, “Impurity effects in ZnO and nitrogen-doped ZnO thin films fabricated by MOCVD”, Journal of Crystal Growth, Vol.287, (2006), pp.94-100.

[1.31]E.M. Kaidashev, M. Lorenz, H.V. Wenckstern, A. Rahm, H.C. Semmelhack, K.H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, and M. Grundmann, “High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on *c*-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition”, Applied Physics Letters, Vol.82, (2003), pp.3901-3903.

[1.32]S. Choopun, R.D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, and R.P. Sharma, “Oxygen Pressure-Tuned Epitaxy and Optoelectronic Properties of Laser-Deposited ZnO Films on Sapphire”, Applied Physics Letters, Vol.75, (1999), pp.3947-3949.

[1.33]K. Miyamoto, M. Sano, H. Kato, and T. Yao, “High-electron-mobility ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, Journal of Crystal Growth, Vol.265, (2004), pp.34-40.

[1.34]Y.S. Jung, O. Kononenko, J.S. Kim, and W.K. Choi, “Two-dimensional growth of ZnO epitaxial films on *c*-Al₂O₃ (0001) substrates with optimized growth temperature and low-temperature buffer layer by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, Journal of Crystal Growth, Vol.274, (2005), pp.418-424.

[1.35]A. Ohtomo, H. Kimura, K. Sato, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “Lateral grain size and electron mobility in ZnO epitaxial films grown on sapphire substrates”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.214/215, (2000), pp.284-288.

[1.36]本間 優太, 目黒 和幸, 阿部 貴志, 中川 玲, 大坊 真洋, 柏葉安宏, 新倉 郁生, 柏葉 安兵衛, “MBE 法による ZnO ホモエピタキシャル成長に及ぼす基板歪の影響”, 平成 20 年度電気関係学会東北支部連合大会, (2008), pp.229.

[1.37]A. Ohtomo and A. Tsukazaki, “Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO”, *Semiconductor Science and Technology*, Vol.20, (2005).

[1.38]A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and Kawasaki, “High-mobility electronic transport in ZnO thin films”, *Applied Physics Letters*, Vol.88, (2006), pp.1521061-1521063.

[1.39]A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO”, *Nature Materials*, Vol4, (2005), pp.42-46.

[1.40]”Nitrogen/oxygen plasma improves p-type MgZnO for zinc oxide UV LEDs”, *Semiconductor Today Compounds & Advanced Silicon*, Vol.6, (2011), pp.112-113.

[1.41]A.L. Zhao, P.Z. Kan, Z. Xu, C. Kong, D.W. Wang, Y. Yan, and Y.S. Wang, “Electroluminescence of ZnO nanorods/MEH-PPV heterostructure devices”, *Organic Electronics*, Vol.11, (2010), pp.789-793.

[1.42]X. Fang, J. Li, D. Zhao, D. Shen, B. Li, and X. Wang, “Phosphorus-Doped p-type ZnO Nanorods and ZnO Nanorod p-n Homojunction LED Fabricated by Hydrothermal Method”,

Journal of Physics Chemical C, Vol.113, (2009), pp.21208-21212.

[1.43]O.S. Kumar, E. Watanabe, R. Nakai, N. Nishimoto, and Y. Fujita, “Growth of nitrogen-doped ZnO films by MOVPE using diisopropylzinc and tertiary-butanol”, Journal of Crystal Growth, Vol. 298, (2007), pp.491-494.

[1.44]N. Nishimoto, T. Yamane, T. Kaku, Y. Matsuo, K. Senthilkumar, O. Senthilkumar, J. Okamoto, Y. Yamada, S. Kubo, and Y. Fujita, “Growth of Ga-doped ZnO by MOVPE using diisopropylzinc and tertiary butanol”, Journal of Crystal Growth, Vol.310, (2008), pp.5003-5006.

[1.45]N. Nishimoto, Y. Matsuo, and Y. Fujita, “Effect of annealing on nitrogen-doped ZnO grown by MOVPE with a high-speed rotating disk reactor”, Physica Status Solidi C, Vol.7, (2010), pp.1542-1544.

[1.46]H. Tokunaga, H. Tan, Y. Inaishi, T.Arai, A. Yamaguchi, and J. Hidaka, “Performance of multiwafer reactor GaN MOCVD system”, Journal of Crystal Growth, Vol.221, (2000), pp.616-621.

[1.47]C.M. Tsai, J.K. Sheu, P.T. Wang, W.C. Lai, S.C. Shei, S.J. Chang, C.H. Kuo, C.W. Kuo, and Y.K. Su, “High Efficiency and Improved ESD Characteristics of GaN-Based LEDs with Naturally Tectured Surface Grown by MOCVD”, IEEE Photonics Technology Letters, Vol.18, (2006), pp.1213-1215.

[1.48]S. Sakai, T. Wang, Y. Morishima, and Y. Naoi, “A new method of reducing dislocation density in GaN layer grown on sapphire substrate by MOVPE”, Journal of Crystal Growth, Vol.221, (2000), pp.334-337.

[1.49]Y.J. Lee, J. M. Hwang, T.C. Hsu, M.H. Hsieh, M. J. Jou, B.J. Lee, T.C. Lu, H.C. Kuo, and

S.C. Wang, "GaN-Based LEDs With Al-Deposited V-shaped Sapphire Facet Mirror", IEEE Photonics Technology Letters. Vol.18, (2006), pp.724-726.

[1.50]J.Dai, F. Jiang, Y. Pu, L. Wang, W. Fang, and F. Li, "NH₃-assisted growth approach for ZnO films by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition", Applied Physics A, Vol.89, (2007), pp.645-650.

[1.51]J. Dai, H. Su, Li. Wang, Y. Pu, W. Fang, and F. Jiang, "Properties of ZnO films grown on (0001) sapphire substrate using H₂O and N₂O as O precursors by atmospheric pressure MOCVD", Journal of Crystal Growth, Vol.290, (2006), pp.426-430.

[1.52]X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, and R.P.H. Chang, "Structural and optical properties of ZnO film by plasma-assisted MOCVD", Optical and Quantum Electronics, Vol.34, (2002), pp.883-891.

[1.53]N. Nishimoto, "Growth of ZnO Thin Films by Using MOCVD with a High-Speed Rotating Disk Reactor", Journal of the Korean Physical Society, Vol.53, (2008), pp.2951-2954.

[1.54]H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer", Applied Physics Letters, Vol.48, (1986), pp.353-355.

[1.55]M. Iwaya, T. Takeuchi, S. Yamaguchi, C. Wetzel, H. Amano, and I. Akasaki, "Reduction of Etch Pit Density in Organometallic Vapor Phase Epitaxy-Grown GaN on Sapphire by Insertion of a Low-Temperature-Deposited Buffer Layer between High-Temperature-Grown GaN", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.37, (1998), pp.L316-L318.

[1.56]A. Setiawan, H.J. Ko, S. K. Hong, Y. Chen, and T. Yao, "Study on MgO buffer in ZnO

layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ”, *Thin Solid Films*, Vol.445, (2003), pp.213-218.

[1.57]I. Ohkubo, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, T. Ohnishi, A. Tsukazaki, M. Lippmaa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “Investigation of ZnO/sapphire interface and formation of ZnO nanocrystalline by laser MBE”, *Applied Surface Science*, Vol.159-160, (2000), pp.514-519.

[1.58]W. A. Melton and J.I. Pankove, “GaN growth on sapphire”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.178, (1997), pp.168-173.

[1.59]H. Nishiyama, H. Miura, K. Yasui, and Y. Inoue, “Fabrication of high-electron-mobility ZnO epilayers by chemical vapor deposition using catalytically produced excited water”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.312, (2010), pp.483-486.

[1.60]T. Hori, K. Danno, and T. Kimoto, “Fast homoepitaxial growth of 4H-SiC with low basal-plane dislocation density and low trap concentration by hot-wall chemical vapor deposition”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.306, (2007), pp.297-302.

[1.61]X.H. Wu, P. Fini, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, and J.S. Speck, “Dislocation generation in GaN heteroepitaxy”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.189/190, (1998), 231-243.

[1.62]S.B. Zhang, S.H. Wei, and Alex Zunger, “Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO”, *Physical Review B*, Vol.63, (2001), pp.0752052-0752057.

[1.63]藤田 恭久, 「酸化亜鉛超微粒子および酸化亜鉛超微粒子の製造法」, 特願 2003-290248, 2003年8月8日, 特開 2005-60145, 2005年3月10日, 特許 4072620, 2008年2月1日.

- [1.64]W.S. Seo, J.H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P.C. Yang, M.V. McConnell, D. G. Nishimura, and H. Dai, “FeCo/graphitic-shell nanocrystal as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents”, *Nature materials*, Vol.5, (2006), pp.971-976.
- [1.65]M. Nirmala and A. Anukaliani, “Characterization of undoped and Co doped ZnO nanoparticles synthesized by DC thermal plasma method”, *Physica B*, Vol.406, (2011), pp.911-915.
- [1.66]L.K. Randeniya, A. Bendavid, P.J. Martin, and E.W. Preston, “Photoelectrochemical and Structural Properties of TiO₂ and N-Doped TiO₂ Thin Films Synthesized Using Pulsed Direct Current Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.111, (2007), pp.18334-18340.
- [1.67]石垣 隆正, “プラズマプロセスを利用したナノ構造粉末材料の高機能化”, *Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.54, (2006), pp.23-31.
- [1.68]K. Senthilkumar, O. Senthilkumar, S. Morito, T. Ohba, and Y. Fujita, “Synthesis of zinc oxide nanoparticles by dc arc dusty plasma”, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol.14, (2012).
- [1.69]J.H. Seo and B.G. Hong, “Thermal Plasma Synthesis of Nano-sized Powers”, *Nuclear Engineering and Technology*, Vol.44, (2012), pp.9-20.
- [1.70]石垣 隆正, “熱プラズマプロセッシングによる無機材料のナノ構造制御”, *プラズマ・核融合学会誌*, Vol.77, (2001), pp.1088-1093.
- [1.71]S. Choi, L.D.S. Lapitan Jr., Y. Cheng, and T. Watanabe, ”Synthesis of cobalt boride nanoparticles using RF thermal plasma”, *Advanced Powder Technology*, Vol.25, (2014),

pp.365–371.

[1.72]中村 圭太郎, 湯蓋 一博, “熱プラズマ法による粉体加工技術”, 粉体工学会誌, Vol.45, (2008), p.30-38.

[1.73]Y. Fujita, K. Moriyama, Y. Hiragino, Y. Furubayashi, H. Hashimoto, and T. Yoshida, “Electroluminescence from nitrogen doped ZnO nanoparticles”, *Physica Status Solidi C*, Vol.11, (2014), pp.1260–1262.

[1.74]木村 浩, 渡辺 弘, 石原 哲, 鈴木 義雄, 伊東 考, “酸化物ターゲットを用いた DC スパッタ ITO 膜”, 真空, Vol.30, (1987), pp.546-554.

[1.75]鈴木 堅吉, 小川 博文, 佐藤 信, 熊田 明生, “ In_2O_3 - SnO_2 透明電極のスパッタリング”, 応用物理, Vol.44, (1975), pp.247-253.

[1.76]勝部 能之, 勝部 倭子, “真空蒸着法による In_2O_3 透明導電膜”, 応用物理, Vol.49, (1980), pp.2-16.

[1.77]S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, V. Lorrman, I. Riedel, D. Rauh, and V. Dyakonov “Identification of shallow Al donors in Al-doped ZnO nanocrystals: EPR and ENDOR spectroscopy”, *Physical Review B*, Vol.77, (2008), pp.1153341-1153346.

[1.78]T. Izumi, K. Izumi, N. Kuroiwa, A. Senjuh, A. Fujimoto, M. Adachi, and T. Yamamoto, “Preparation of electrically conductive nano-powder of zinc oxide and application to transparent film coating”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.480, (2009), pp.123-125.

[1.79]M.K. Song, M.Y. Lee, J.H. Kim, and S.Y. Yang, “Synthesis of High Crystalline Al-Doped ZnO Nanopowders from Al_2O_3 and ZnO by Radio-Frequency Thermal Plasma”, *Journal of Nanomaterials*, Vol.2015, (2015), pp.1-6.

[1.80]A. AlKahlout, "A wet chemical preparation of transparent conducting thin films of Ga-doped ZnO nanoparticles", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol.67, (2013), pp.331-338.

[1.81]S.H. Park, J.B. Park, P.K. Song, "Characteristics of Al-doped, Ga-doped and In-doped zinc-oxide films as transparent conducting electrodes in organic light-emitting diodes", Current Applied Physics, Vol.10, (2010), pp.S488-S490.

第二章 有機金属気相成長法による高品質無添加酸化亜鉛薄膜の成長

2.1 実験方法

2.1.1 基板高速回転型 MOCVD 装置

有機金属気相成長法(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)とは、液体の有機金属原料をバブリングにより気化させ、その気化させたガスをキャリアガスによってリアクタ内に供給し、加熱された基板表面で分解・化学反応させることにより薄膜を成長させる方法である。MOCVD 法の特徴としては、MBE 法や PLD 法などの他の薄膜成長方法に比べて回転機構の導入による流体の制御や基板温度を均一化することにより大面積化が可能であるため、量産性に優れていることが挙げられる。市販品の GaN 系 LED は主に基板高速回転型または自公転式の MOCVD 装置を用いて製造されている^{[2.1]~[2.2]}。基板高速回転型の特徴としては、基板が高速回転することにより基板加熱による熱浮力を抑制すると共に原料を効率よく基板に吸着させることができる。実際、自公転式の回転速度が数十 rpm なのに対して、基板高速回転型は数百~数千 rpm にもなる。しかし、一方で基板高速回転型は回転数が速すぎることから、薄膜の半径方向の膜厚にばらつきが生じやすい^[2.3]。それに対して、自公転式は 2 軸の回転を利用することにより薄膜の均一性に優れている。

図 2.1 に本研究に用いた基板高速回転型 MOCVD 装置（古河機械金属社製: FD240）を、図 2.2 にその概略図を示す。本装置は、主に窒素ガス純化装置(日本パイオニクス社製: JIP-3E)、II 族原料ガスライン、IV 族原料ガスラインの原料分離ライン、層流を形成するためのプッシュラインの 3 つのガスライン、チャンバー、高速回転サセプター、基板加熱用のヒーター、真空ポンプ及び除害装置より構成される。窒素ガス純化装置

を用いることで工業用窒素(4N)をキャリアガスとして用いることができる。亜鉛原料として用いる液体の有機金属原料や酸素原料として用いるアルコールは大気圧に保たれたステンレス容器内に充填されていて、窒素ガスをキャリアガスとしてバブリングすることにより原料ラインに供給される。原料容器をペルチェ素子で制御された恒温槽に収めることにより一定の温度 T に保ち、容器内部の圧力を大気圧に保つように下流型のバルブを調整して制御した場合、原料の蒸気圧 p_v は (2.1)式のように表される。

$$p_v = \left(A - \frac{T_0}{T+273.15} \right) \quad (2.1)$$

P_v : 原料の蒸気圧 [Pa], A , T_0 : 物質固有の定数, T : 恒温槽の温度 [°C]

更に原料の供給量 r は、マスフローコントローラにより制御されるキャリアガスの流量 f と原料の蒸気圧 p_v より(2.2)式によって表される。

$$r = 44.62294 \times f \times \frac{p_v}{101325 - p_v} \quad (2.2)$$

r : 原料の流量 [$\mu\text{mol}/\text{min}$], f : キャリアガスの流量 [L/min], P_v : 原料の蒸気圧 [Pa]

従って、(2.1)式及び(2.2)式から恒温槽の温度 T とキャリアガスの流量 f を決めることにより原料の流量 r を求めることができる。表 2.1 に今回用いた各種原料の諸物性を示す。

表 2.1 各種原料の諸物性(分子量, A , T_0 はすべて無次元量).

物質	化学式	分子量	A	T_0
ジイソプロピル亜鉛	$\text{Zn}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$	151.57	25.9424	5820.89
ジエチル亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	123.51	23.9582	4856.15
ターシャリーブタノール	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	25.55	26.8147	5425.29

原料ラインは、亜鉛原料と酸素原料を別々のラインで供給することにより輸送中における原料同士の相互反応を抑制し、不要なアダクトの生成を防ぐことができる。チャンバー内のサセプターは最高 400 rpm までの高速回転が可能であり、基板加熱には抵抗加熱式ヒーターが用いられている。更に有機金属などの有害なガスは触媒加熱式排ガス処理装置(日本パイオニクス社製: WGB-100-F)により除害される。また、本装置は原料タンクバルブ以外のバルブ、マスフローコントローラ、真空ポンプ、ヒーター等は全てコンピュータにより制御しており、薄膜の成長や装置内のクリーニングなどは全てプログラム化して行っている。本研究の基板高速回転型 MOCVD 装置を用いた ZnO 薄膜成長の実験方法及び条件の一覧を表 2.2 に示す。

表 2.2 基板高速回転型 MOCVD 装置を用いた ZnO 薄膜成長の実験方法及び条件。

基板	a面サファイヤ(11 $\bar{2}$ 0)(Dalian Keri Optoelectronic Technology Co. Ltd. : 純度99.9 % , 研磨粗さRa 0.5 nm)	
成膜温度 [°C]	475 ~ 575	550
全圧 [hPa]	100 ~ 400	1000
成膜時間	10 ~ 80	20
亜鉛原料	ジイソプロピル亜鉛 (Zn(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂) : 宇部興産	ジエチル亜鉛 (Zn (CH ₃) ₂) : 宇部興産
酸素原料	ターシャリブタノール ((CH ₃) ₃ COH) : トリケミカル研究所	
基板回転速度 [rpm]	400	
キャリアガス	工業用窒素ガス: 大陽日本酸素	
原料流量 [μmol/min] Zn : O	50 : 250	
Zn原料恒温槽温度[°C]及び キャリアガス流量 [sccm]	30 , 129	25 , 52
O原料恒温槽温度 [°C]及び キャリアガス流量 [sccm]	35 , 50	
プッシュラインガス [slm]	2	

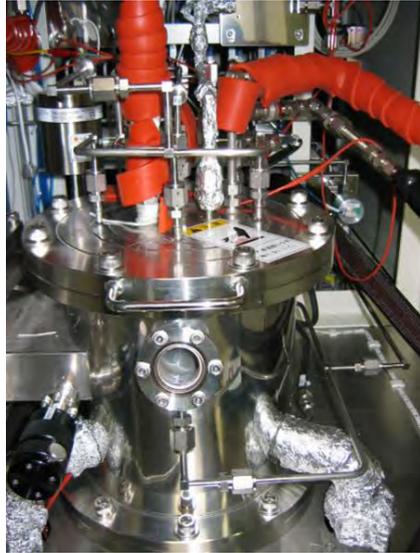


図2.1 基板高速回転型MOCVD装置(古河機械金属社製：FD240).

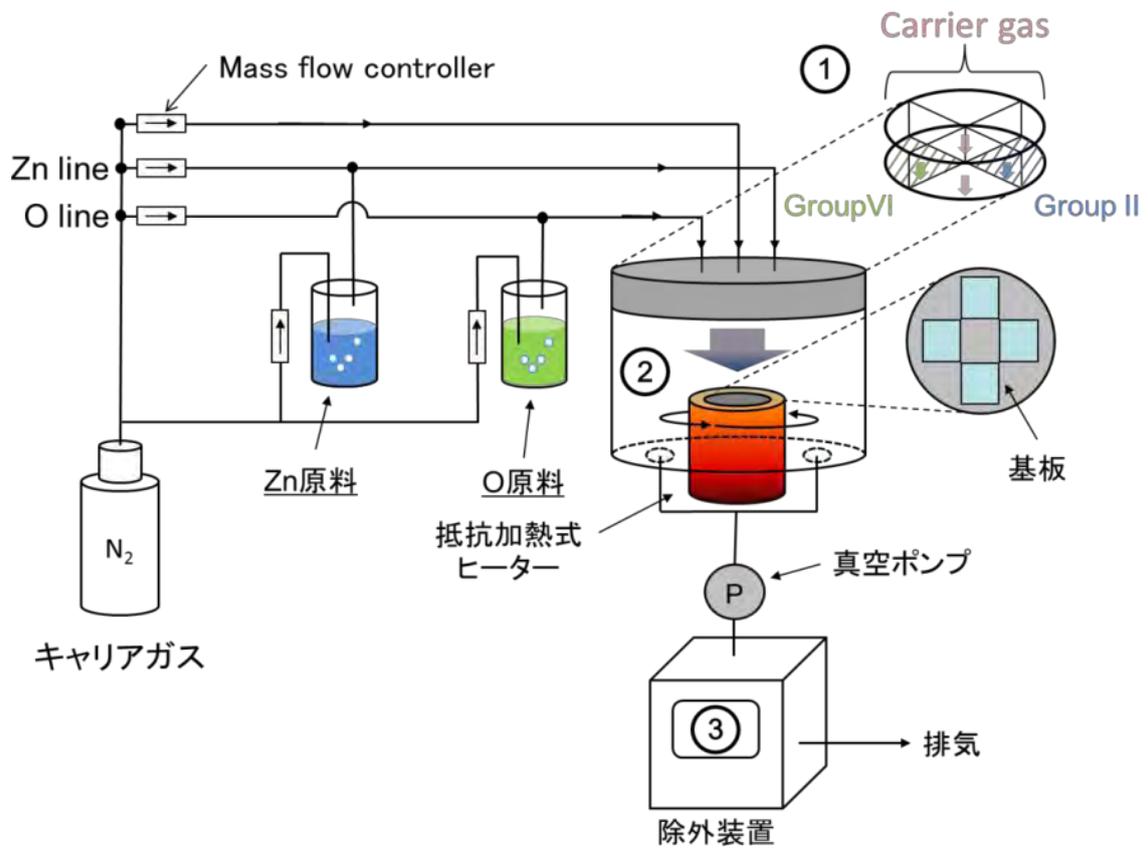


図 2.2 基板高速回転型 MOCVD 装置の概略図.

2.1.2 無添加酸化亜鉛薄膜の評価方法

- ・膜厚

作製した薄膜の膜厚測定には、Micropack 社製: NanoCalc-2000 VIS の光干渉膜厚計を用いた。光源はハロンゲンランプを用い、照射面積は 0.6 cm^2 とした。

- ・表面形態及び表面粗さ

薄膜の表面形態及び表面粗さ(RMS: Root Mean Square)の評価には、日本電子社製: JSPM-5200 原子力間顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)を用いた。

- ・結晶構造及び結晶性

X 線回折測定(XRD: X-ray diffraction)の $2\theta/\omega$ スキャンにより結晶構造, $2\theta/\omega$ 及び ω スキャンによる ZnO(0002)の半値全幅(FWHM: Full Width at Half Maximum, $2\theta/\omega=\Delta\theta$, $\omega=\Delta\omega$)による結晶性の評価を行った。測定装置には RIGAKU 社製: RINT2100, X 線源には $\text{CuK}\alpha$ を用いた。また、式(2.3)によって表されるローレンツ関数を用いてフィッティングを行うことにより、 $\Delta\theta$, $\Delta\omega$ をそれぞれ算出した。図 2.3 に実際に ZnO(0002)の ω スキャンによるロックンクカーブをローレンツ関数によりフィッティングした結果を示す。図 2.3 よりローレンツ関数を用いることにより精度よくフィッティングができていくことがわかる。

$$f(x) = \frac{h}{1 + \frac{(x-u)^2}{w^2}} + b \quad (2.3)$$

h: ピークの高さ, u: ピークの位置, w: 半値幅, b: バックグラウンドの値.

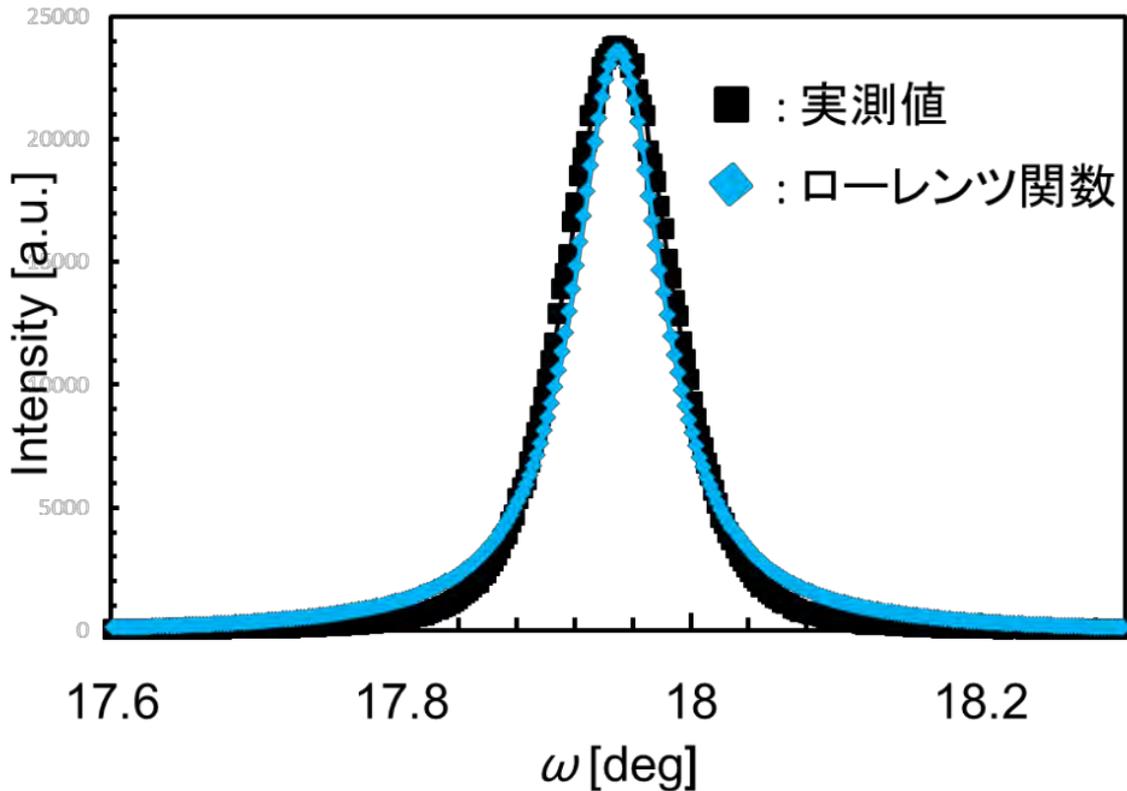


図 2.3 ローレンツ関数を用いた ZnO(0002)ロックンングカーブのフィッティング.

・電気的特性

直流四端子 van der Pauw 法によるホール効果測定を行い, キャリア濃度及び移動度の評価を行った. 測定装置には, ナノメトリスク社製: HL5500Pc(HL5580 高抵抗測定用電源付き)を用いた. 成長基板にはダイヤペンを用いてサファイア *a* 面 2 インチ基板から 1 cm 角基板を複数切り出して使った. 電極にはインジウムを用い, 直径が 1 mm 以下,

図 2.4 のように四端が対称になるように形成した。測定条件としては、磁場: 0.338 T, 電流: 1 mA, 温度: 室温とした。



図 2.4 電極配置後の試料の写真。

2.2 MOCVD 法を用いた高品質無添加酸化亜鉛薄膜の成長

基板高速回転型 MOCVD 装置を用いてサファイア *a* 面上に高品質無添加 ZnO 薄膜の成長を試みた。基板の洗浄は、エタノール中に 15 分間超音波洗浄を行った。基板回転速度は 400 rpm とした。亜鉛及び酸素原料としてジイソプロピル亜鉛($(i\text{-Pr})_2\text{Zn}$: $((\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{Zn}$)、ターシャリブタノール($t\text{-BuOH}$: $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)を用い、それぞれ 50, 250 $\mu\text{mol}/\text{min}$ とした。また、キャリアガスには窒素を用い、プッシュラインの流量は 2 slm とした。他の成長条件に関しては、成長温度、成長圧力、膜厚の順に最適化を行った。

2.2.1 成長温度依存性

MOCVD 法を用いた薄膜成長において成長温度は気相反応、物質輸送、表面反応を含む様々なパラメータに影響するため^[2,4]、まず本研究では成長温度の最適化を行った。成長時間 40 min, チャンバー圧力 400 hPa とし、成長温度を 475~575 °C まで変化させた。

図 2.5 に成長した無添加 ZnO 薄膜の AFM の成長温度依存性の結果を示す。図 2.5 より成長温度の増加と共にグレインサイズの増加が見られ、横方向の成長が促進されていることがわかる。

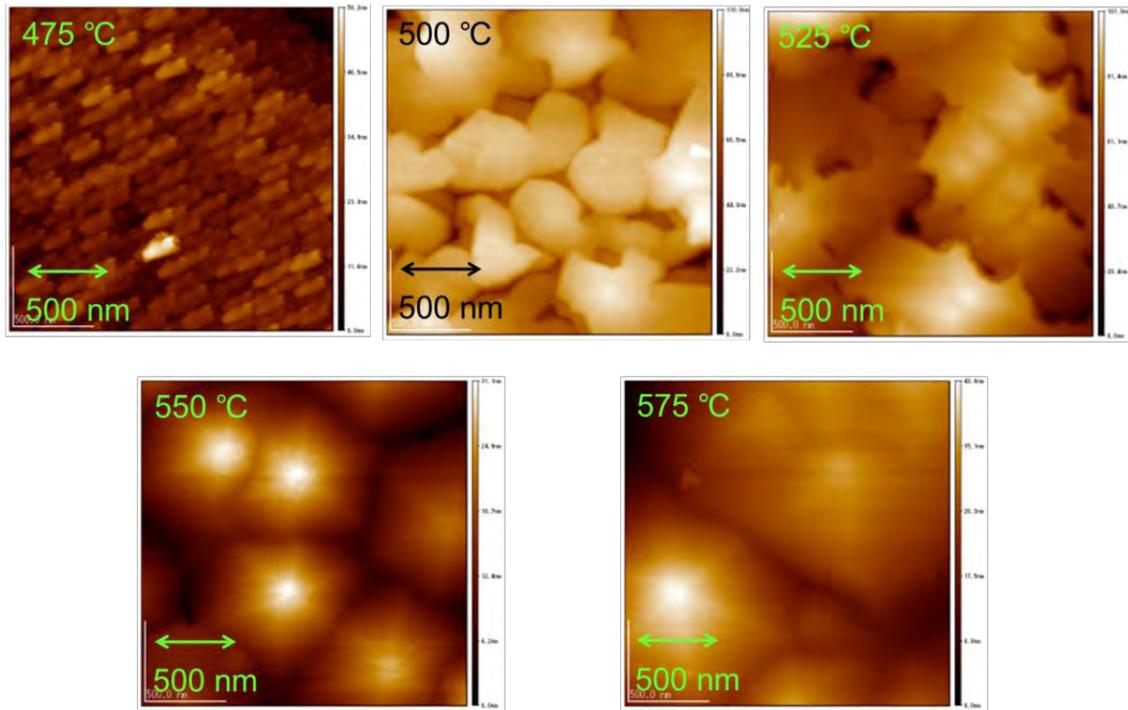


図 2.5 AFM-成長温度依存性.

図 2.6 に図 2.5 から算出した表面粗さの RMS 値と膜厚の成長温度依存性の結果を示す。図 2.7 に作製した ZnO 薄膜の外見写真を示す。図 2.6 より成長温度が 475~550 °C の条件における ZnO 薄膜の膜厚は 1130~1200 nm となった。一方、575 °C の時は、膜厚が 840 nm となり、他の条件と比べて膜厚が大幅に減少することがわかった。また、図 2.6 の RMS 値の結果から 525 °C までは、成長温度の増加と共に RMS 値が増加していることがわかり、550 °C を超えると RMS 値が減少した。図 2.7 より、今回作製した ZnO 薄膜は 525 °C までは鏡面であるが 550 °C を超えると、若干黒く変色している。このことから 550 °C を超えると酸素空孔やカーボンの取り込み量が増加していることが考えられ、575 °C になると ZnO の成長に必要な酸素が著しく不足し、成長速度の減少を引き起こした可能性がある。

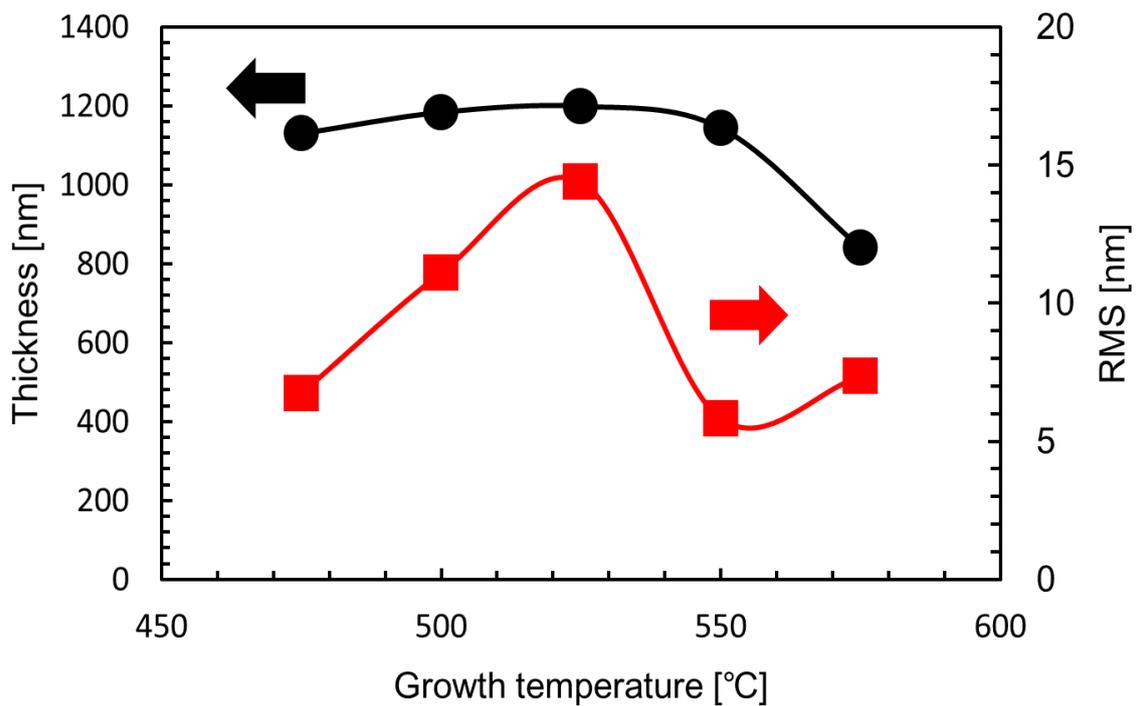


図 2.6 膜厚・RMS-成長温度依存性.

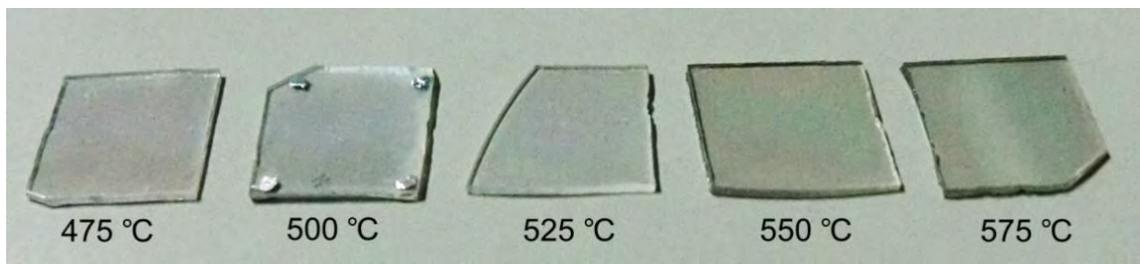


図 2.7 ZnO 薄膜の外見写真-成長温度依存性.

図 2.8 に $2\theta/\omega$ スキャンの成長温度依存性の結果を示す. 図 2.8 よりどの条件においても ZnO(0002)の回折ピークのみ確認することができ, c 軸方向に成長していることがわかった. 図 2.9 に $2\theta/\omega$ 及び ω スキャンの ZnO(0002)の FWHM($2\theta/\omega=\Delta\theta$, $\omega=\Delta\omega$)の成長温度依存性の結果を示す. 図 2.9 より $\Delta\theta$ の値は 525 °C までは, 成長温度の上昇と共に減少し, 525~575 °C の間では殆んど違いは見られなかったが, $\Delta\omega$ の値は 525 °C の時に最少となった. 従って, 525 °C までは, 成長温度の上昇と共に結晶配向性は向上する

が 550 °C を超えると配向性は低下することがわかった。この原因としては、上述の通り ZnO 薄膜の外見が 550 °C を超えると若干黒く変色していたことから、カーボンの取り込み量や酸素空孔の増加によるものと考えられる。また、今回 525~575 °C の間では $\Delta\theta$ の値に殆んど違いは見られなかったが、 $\Delta\omega$ の値は 525 °C が最も低かったため、525 °C の時に最も結晶性が優れていると判断した。

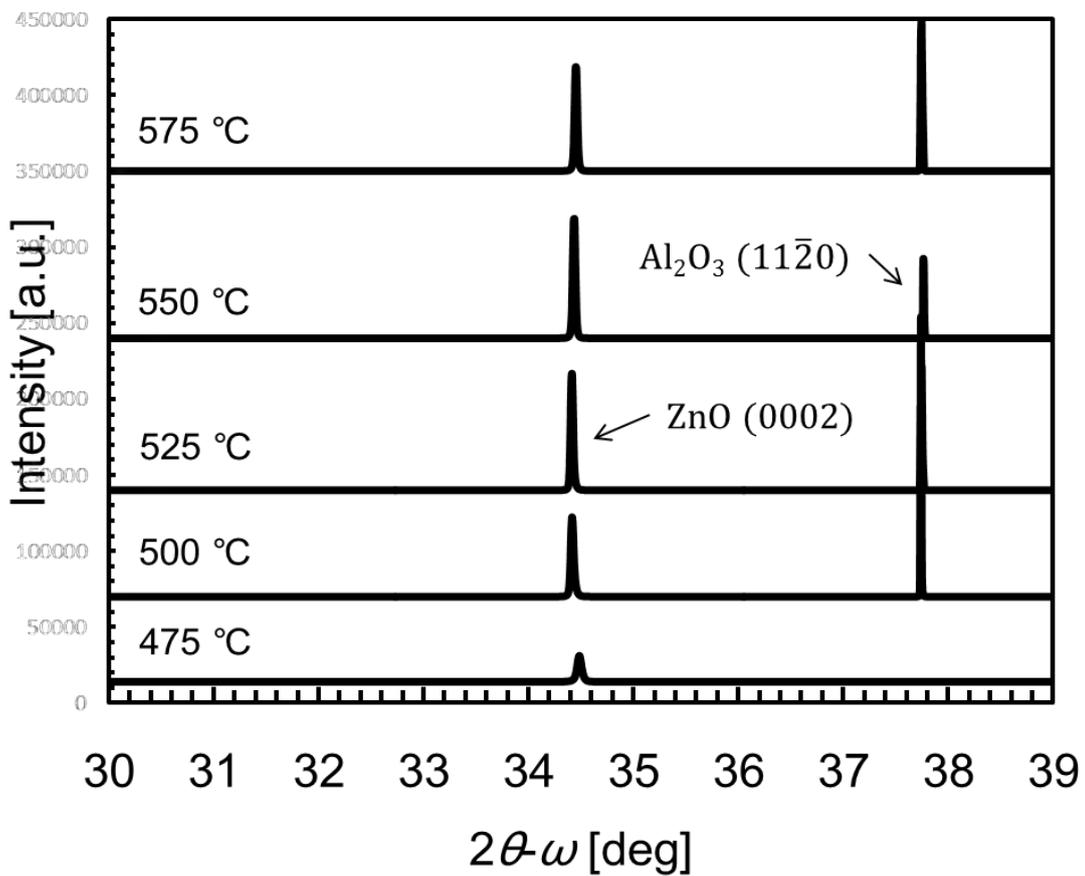


図 2.8 $2\theta/\omega$ -成長温度依存性.

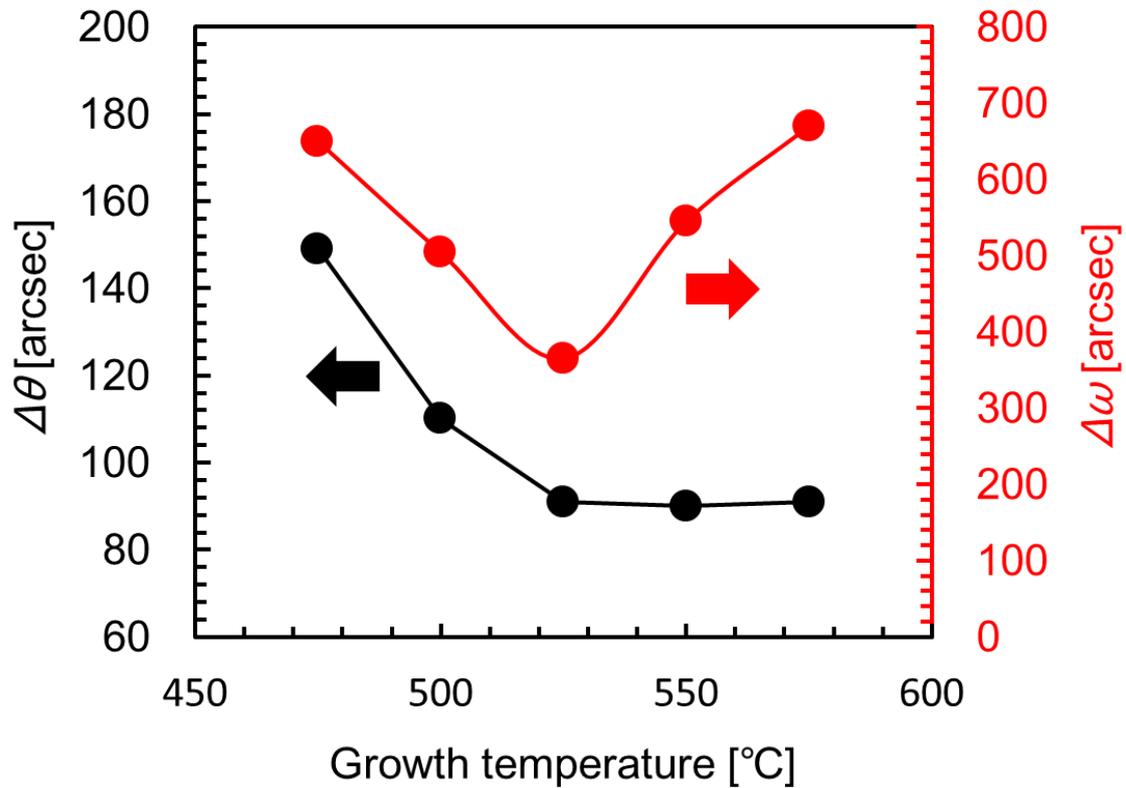


図 2.9 $\Delta\theta$, $\Delta\omega$ -成長温度依存性.

図 2.10 に電気的特性の成長温度依存性を示す. 図 2.10 より成長温度が 525~550 °C の時に移動度及びキャリア濃度はそれぞれ 100~106 cm^2/Vs , $1.5\sim 1.7\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となり, 従来の MOCVD 法により作製された ZnO 薄膜(キャリア濃度 $2.1\sim 7.3\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $24\sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^{[1.50]~[1.52]}と比較しても遜色ない電気的特性を示すことがわかった. $\Delta\theta$, $\Delta\omega$ と電気的特性の結果を合わせて考えると, 525 °C までは $\Delta\theta$, $\Delta\omega$ の減少と共に電気的特性が向上することがわかった. しかしながら, 550 °C に関しては, 525 °C に比べて $\Delta\omega$ は高いものの, 電気的特性は殆んど変わらなかった. また, 575 °C の時は, キャリア濃度の増加はあまりみられず, 移動度の低下と $\Delta\omega$ の増加が見られた. これらの結果は, 成長温度が高い場合は結晶配向性の低下が必ずしもキャリア濃度の増加や移動度の低下を引き起こすとは限らないことを示しており, 例えばキャリア濃度に寄与しない, 中

性的な不純物・欠陥の増加が結晶性の低下を引き起こしていると考えられる。実際に Janotti らによれば酸素空孔などの欠陥は格子の歪み方によっては中性欠陥として働くことが示されている^[2,5]。今後はどのような要因が電気的特性に影響を与えるのか改めて調査する必要がある。以上の結果から最も結晶性が高く、電気的特性の優れていた成長温度 525 °C を最適条件とした。

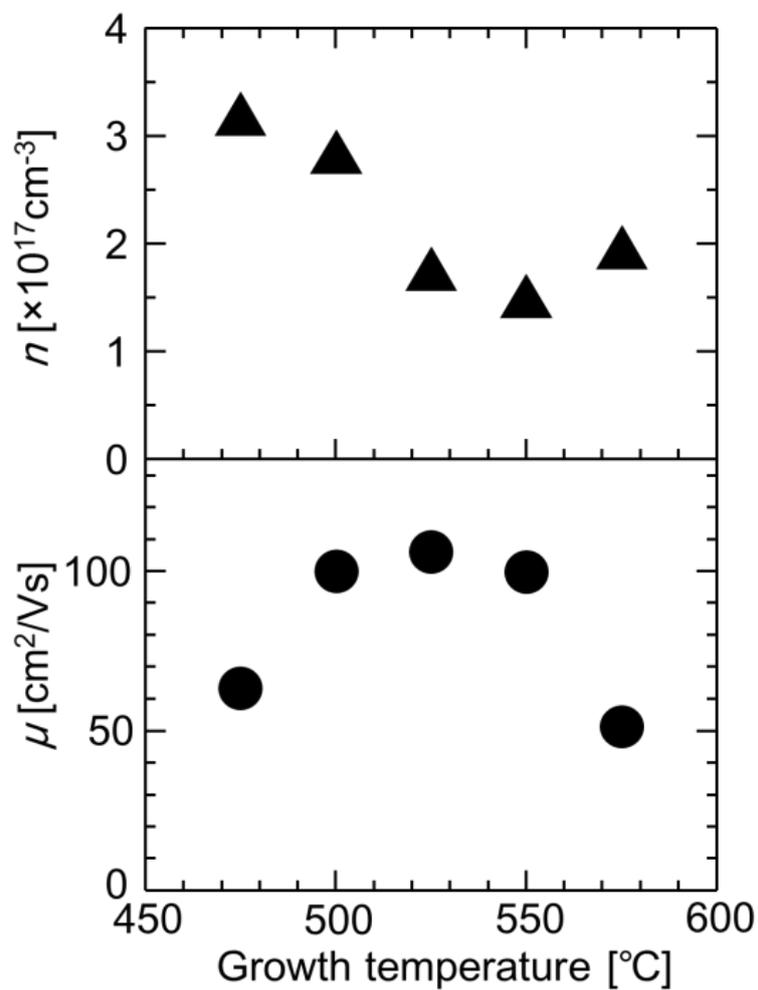


図 2.10 電気的特性-成長温度依存性.

2.2.2 成長圧力依存性

MOCVD 法による薄膜成長プロセスにおいて、気相中で原料同士が反応することにより、反応中間体と呼ばれる前駆体が生成されることが知られている^{[2.6]~[2.7]}。更にこの前駆体が基板表面で拡散・分解・化学反応することにより、薄膜が成長する^[2.8]。従って、成長圧力は ZnO 薄膜の成長に必要な前駆体を生成する上での気相中における原料同士の平均自由行程を決めるため非常に重要な条件である。今回は成長温度を 525 °C、成長圧力を 100~400 hPa まで変化させた。また、結晶性、電気的特性の向上のために成長時間を 80 min まで増加させた。

図 2.11 に成長した ZnO 薄膜の AFM の成長圧力依存性の結果を示す。図 2.11 より成長圧力の増加と共にグレインサイズが増加することがわかり、400 hPa になると表面に数百 nm 程度の粒子が確認された。

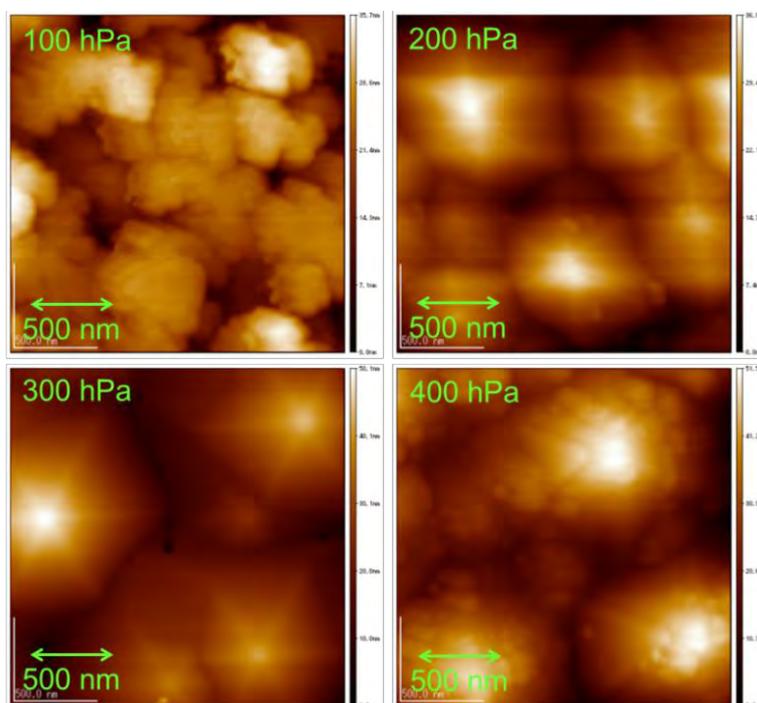


図 2.11 AFM-成長圧力依存性.

図 2.12 に図 2.11 から算出した表面粗さの RMS 値と膜厚の成長圧力依存性の結果を示す。図 2.13 に成長した ZnO 薄膜の外見写真を示す。図 2.12 より成長圧力が 300 hPa(= 1442 nm)までは、成長圧力の増加と共に膜厚は増加することがわかり、400 hPa(= 1300 nm)になると膜厚は減少した。RMS 値に関しては 300 hPa までは膜厚の増加とともに増加するが、400 hPa の時は膜厚が減少したにも関わらず RMS 値は増加した。また、400 hPa の時は、前節と比べて成長時間を 2 倍(40 min→80 min)長くしたのにもかかわらず、膜厚が 100 nm しか増加していない。これらの原因としては、400 hPa 以上になると気相中における前駆体の生成と同時にパーティクルの生成も生じたため、成長速度が減少したと考えられる。実際に図 2.12 の結果からも 400 hPa の時は薄膜内のパーティクルにより、薄膜の外見が白く濁ってしまったと考えられる。

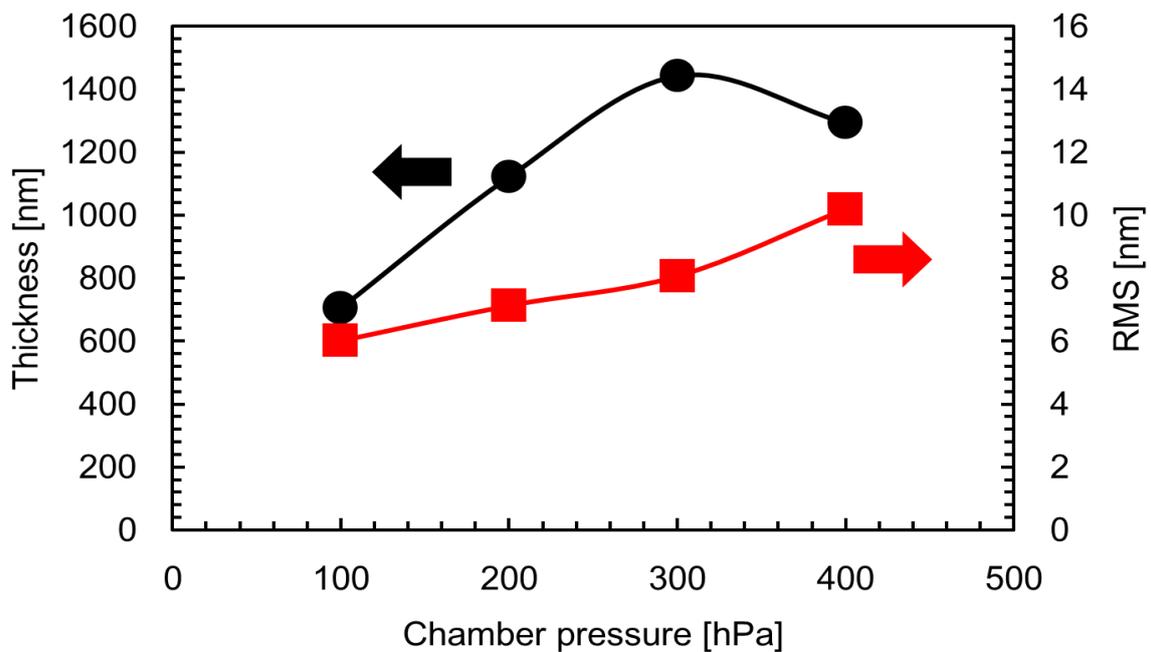


図 2.12 膜厚・RMS-成長圧力依存性.

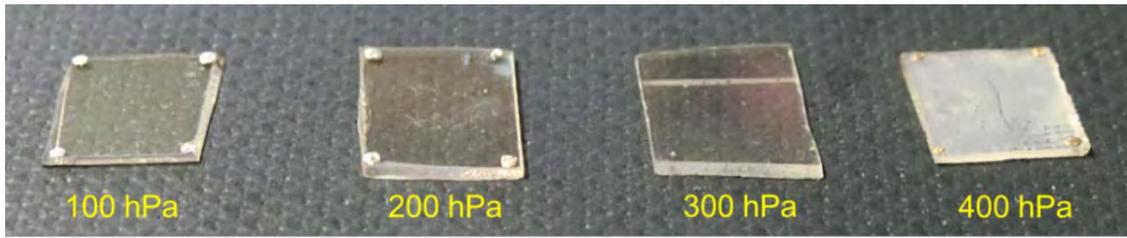


図 2.13 成長した薄膜の外見写真-成長圧力依存性.

図 2.14 に $2\theta/\omega$ スキャンの成長圧力依存性の結果を示す. 図 2.15 よりどの条件においても ZnO(0002)の回折ピークのみ確認することができ, c 軸方向に成長していることがわかった. 図 2.15 に $2\theta/\omega$ 及び ω スキャンの ZnO(0002)の FWHM($2\theta/\omega=\Delta\theta$, $\omega=\Delta\omega$)の成長圧力依存性の結果を示す. 図 2.15 より膜厚が最も低かった成長圧力 100 hPa の時に他の条件と比べ $\Delta\theta$, $\Delta\omega$ の値が低いことがわかり, 他の条件に関しては殆んど $\Delta\theta$, $\Delta\omega$ の値に違いは見られなかった.

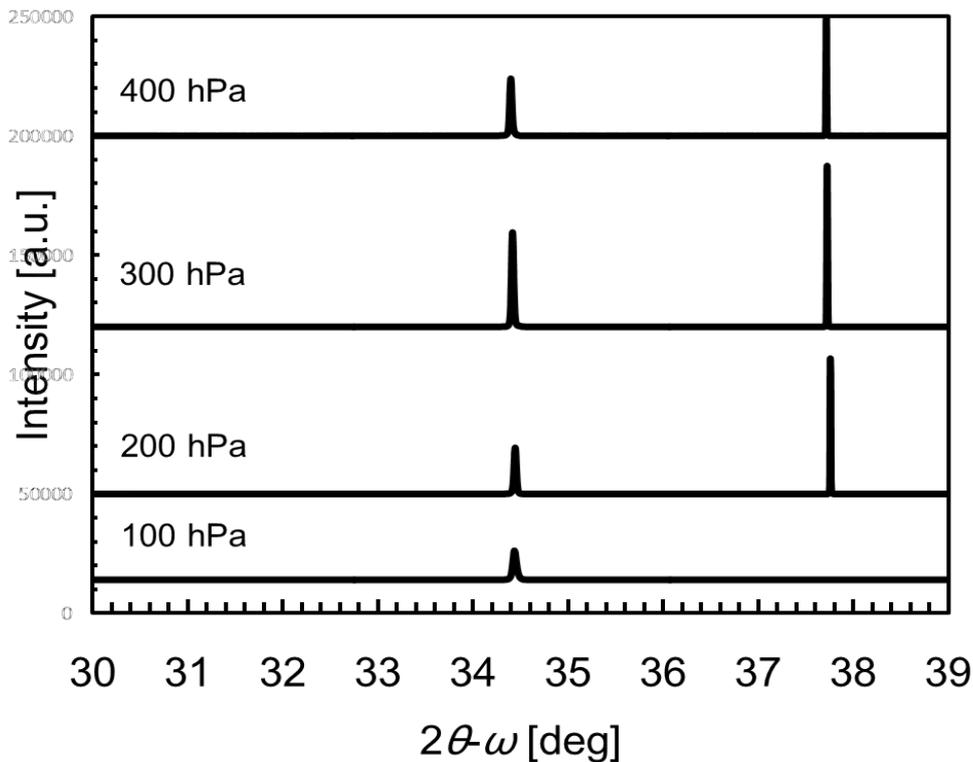


図 2.14 $2\theta/\omega$ -成長圧力依存性.

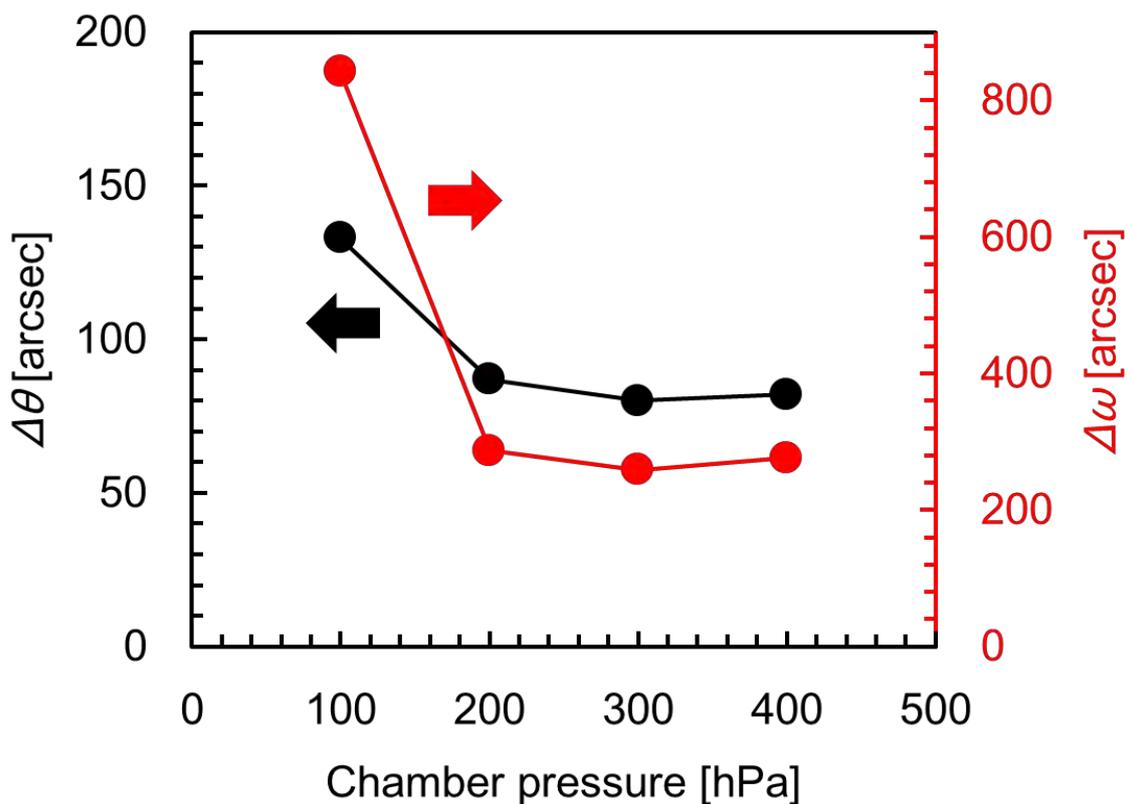


図 2.15 $\Delta\theta, \Delta\omega$ -成長圧力依存性.

図 2.16 に電気的特性の成長圧力依存性の結果を示す. 図 2.16 より 300 hPa の時に最も優れた電気的特性を示し, キャリア濃度及び移動度はそれぞれ $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった. 電気的特性及び $\Delta\theta, \Delta\omega$ の結果と合わせて考えると, 結晶性と電気的特性に相関がみられず, 成長温度の結果と同様に今後どのような要因が電気的特性に影響を与えるのかを調査する必要がある. 以上の結果から最も結晶性が高く, 電気的特性の優れていた成長圧力 300 hPa を最適条件とした.

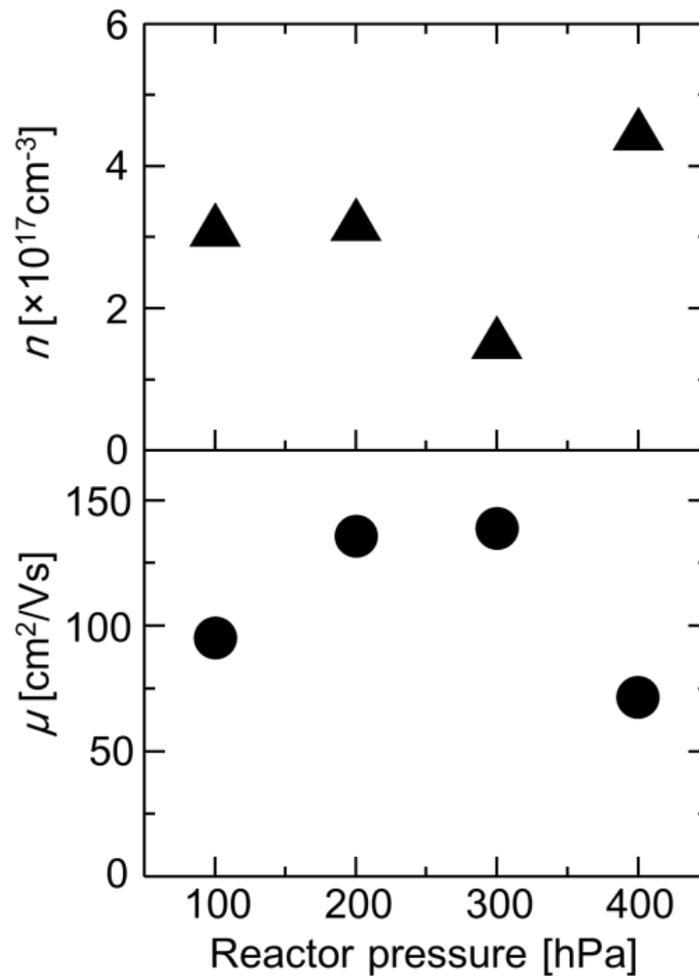


図 2.16 電気的特性-成長圧力依存性.

2.2.3 膜厚依存性

成長温度及び圧力を 525 °C, 300 hPa とし, 成長時間を 10~80 min まで変化させた. また, 成長時間を 80 min より長くすると薄膜の外見が極端に白濁し, 膜厚及びホール効果測定を正確に測定することができなかつたため, 今回は 80 min までとした.

図 2.17 に成長した ZnO 薄膜の AFM の膜厚依存性の結果を示す. 図 2.17 より膜厚の増加と共にグレインサイズの増加がみられ, この結果は前節(2.2.2)の結果とも一致する.

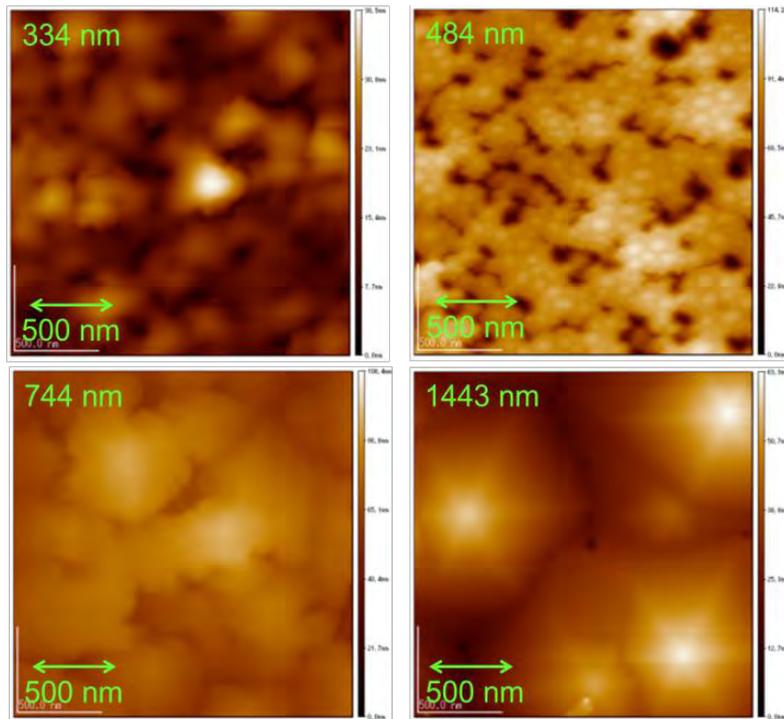


図 2.17 AFM-膜厚依存性.

図 2.18 に図 2.17 から算出した表面粗さの RMS 値と膜厚の成長時間依存性の結果を示す。図 2.19 に成長した ZnO 薄膜の外見写真を示す。図 2.18 より膜厚が 484 nm までは RMS 値は増加し、744 nm 以上になると減少することから、膜厚の増加により島形成のような三次元的な成長から二次元的な成長に移り変わっていくと考えられる。図 2.19 よりどの条件においても鏡面な ZnO 薄膜を得ることができた。

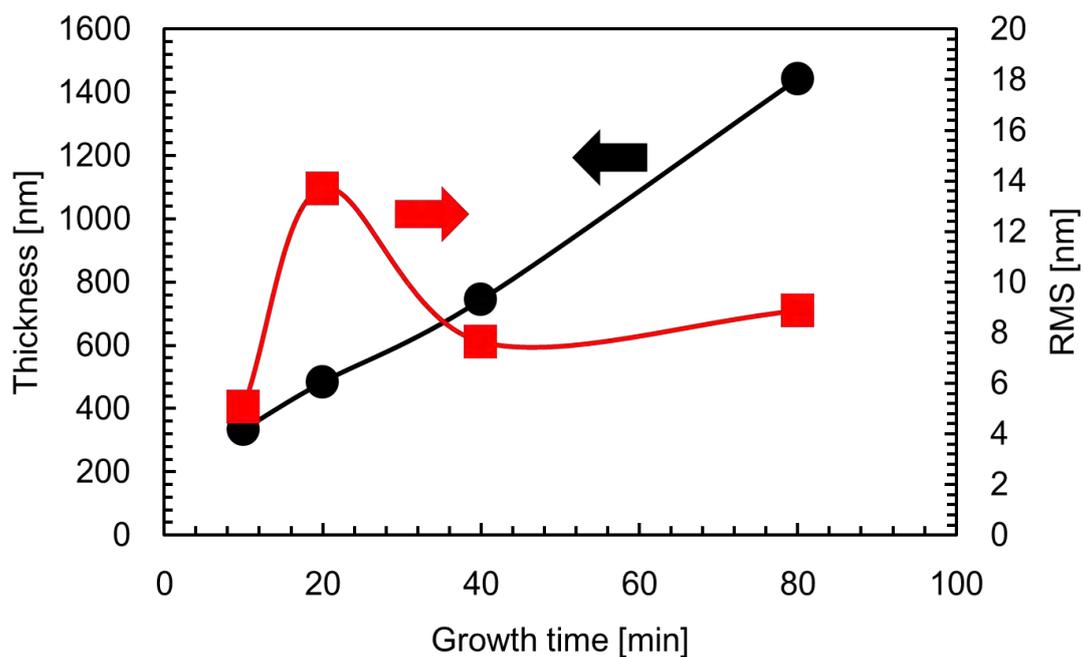


図 2.18 膜厚/RMS-成長時間依存性.

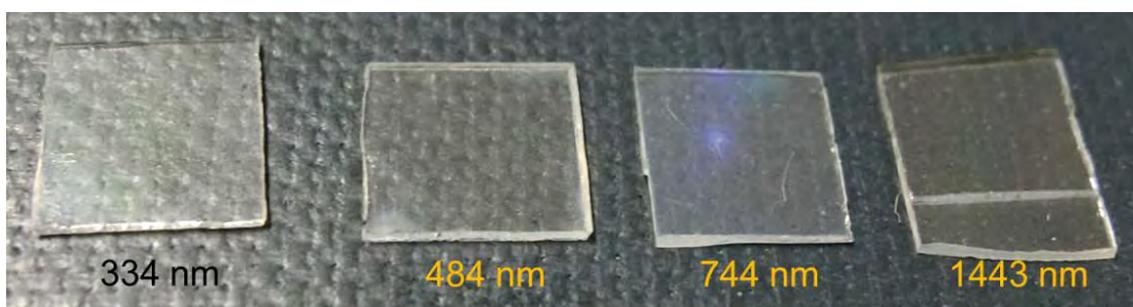


図 2.19 成長した薄膜の外見写真-膜厚依存性.

図 2.20 に $2\theta/\omega$ スキャンの膜厚依存性の結果を示す. 図 2.20 よりどの条件においても ZnO(0002)の回折ピークのみ確認することができ, c 軸方向に成長していることがわかった. 図 2.21 に $2\theta/\omega$ 及び ω スキャンの ZnO(0002)の FWHM($2\theta/\omega=\Delta\theta$, $\omega=\Delta\omega$)の膜厚依存性の結果を示す. 図 2.21 より膜厚の増加により $\Delta\theta$, $\Delta\omega$ の値は共に減少し, 結晶性が向上していることがわかる.

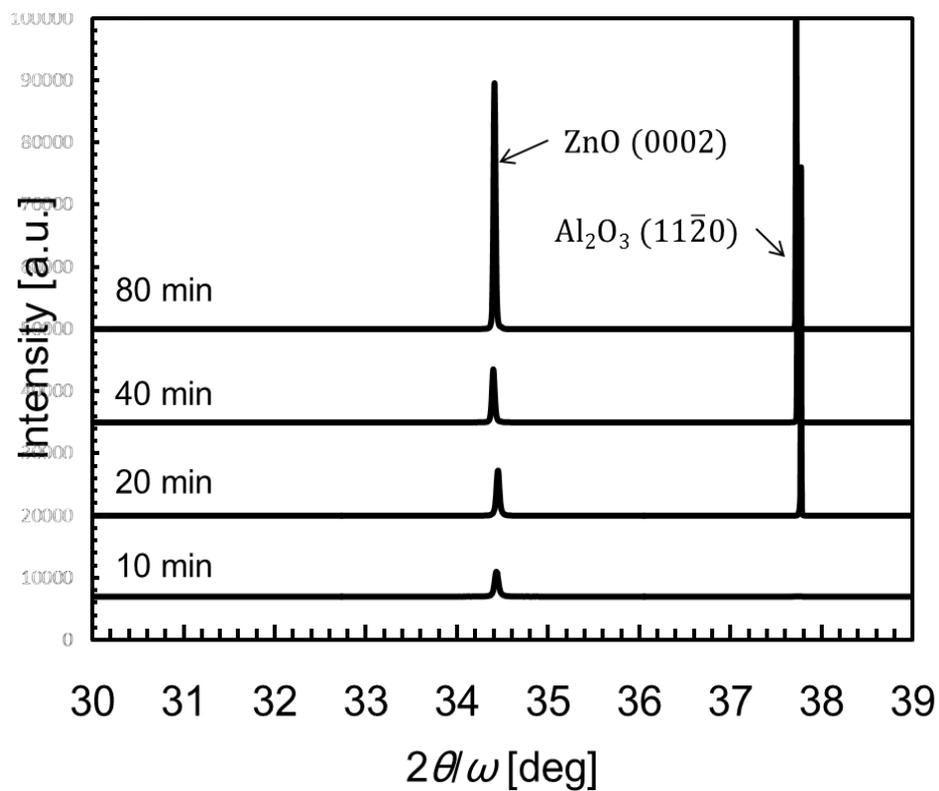


图 2.20 $2\theta/\omega$ -膜厚依存性.

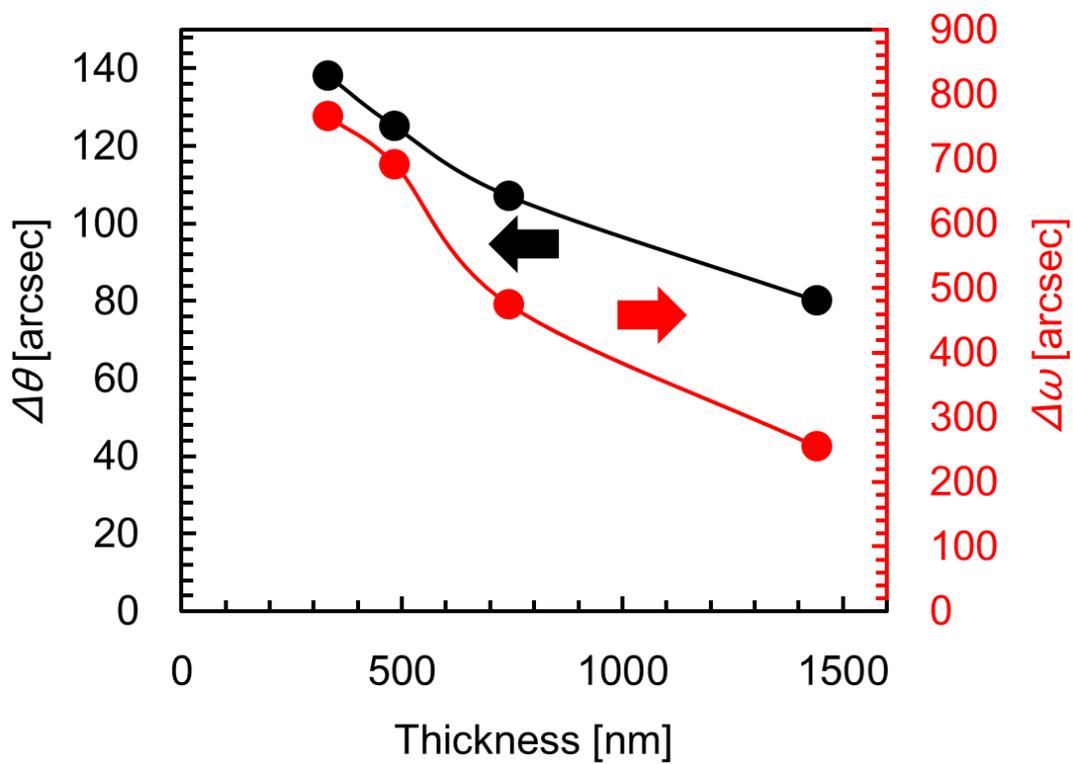


图 2.21 $\Delta\theta, \Delta\omega$ -膜厚依存性.

図 2.22 に電気的特性の膜厚依存性を示す。図 2.22 よりいずれの結果においても膜厚の増加と共に電気的特性が向上することがわかり、膜厚が 1442 nm(成長時間= 80 min)の時の ZnO 薄膜の電気的特性はそれぞれ、254 arcsec, $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった。この結果は主に結晶性の向上による電気的特性の向上と考えられる。以上の結果から更なる膜厚の増加により結晶性、電気的特性の向上が見込めるため、今後はバッファ一層の導入による平坦性の向上が必要である。

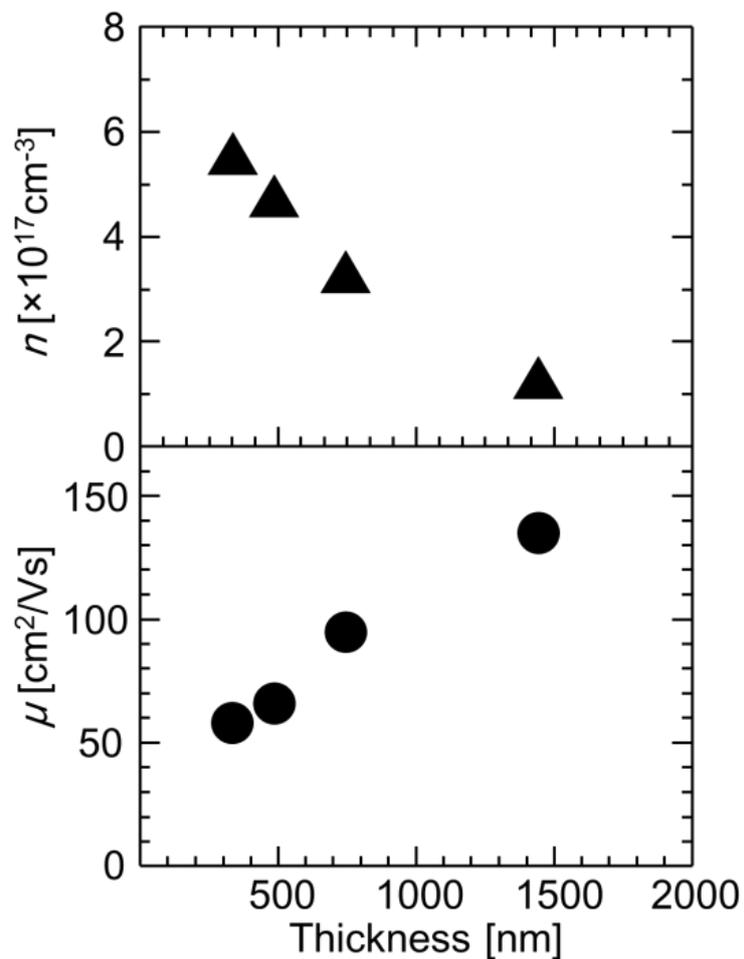


図 2.22 電気的特性-膜厚依存性.

2.2.4 他の研究との比較

表 2.3 に本研究において最も電気的特性の優れた無添加 ZnO 薄膜(キャリア濃度 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\Delta\omega=254 \text{ arcsec}$)と他の研究結果との比較を示す. また表 2.4 には成長条件として重要な成長温度, MOCVD 法に関しては Zn 原料についても示す. 図 2.23 には表 2.3 の電気的特性の結果を示すと共に, これまで報告されてきた単結晶 ZnO 基板の移動度 μ とキャリア濃度 n のイオン化不純物散乱を考慮したフィッティング曲線についても示す. そのフィッティング曲線は下記(2.4)式の Masetti の式^[2.9]及び Ellmer らにより求められた ZnO のフィッティングパラメーターにより表される^[2.10].

$$\mu = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + \left(\frac{n}{n_{\text{ref}1}}\right)^{\alpha_1}} - \frac{\mu_1}{1 + \left(\frac{n_{\text{ref}2}}{n}\right)^{\alpha_2}} \dots \dots \dots (2.4)$$

μ_{\max} : lattice mobility, μ_{\min} : ionized impurity mobility, $\mu_{\min} - \mu_1$: clustering mobility, ($n_{\text{ref}1}$, $n_{\text{ref}2}$, α_1 , α_2): フィッティング定数

図 2.23 より本研究にて得られた無添加 ZnO 薄膜の電気的特性は量産性に適した MOCVD 法(キャリア濃度 $2.1 \sim 7.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $24 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)としては最も優れた値であり, PLD 法(キャリア濃度 $2.0 \times 10^{16} \sim 7.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $72 \sim 155 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)や MBE 法(キャリア濃度 $1.6 \sim 5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $100 \sim 145 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)の成長方法と比較しても遜色なく, 単結晶 ZnO 基板に匹敵する値となった. しかしながら, 表 2.3 より $\Delta\omega$ の値に関してはバッファ層を用いたものに比べて劣っていたため, 今後はバッファ層の挿入により結晶性を改善し, 当初の目的であったキャリア濃度: 10^{16} cm^{-3} 台の達成をする必要がある. 一方で, 本研究結果は他の研究結果と比べて明らかに低い温度で高品質な無添加 ZnO 薄膜の成長が可能であることがわかった. これはジエチル亜鉛に比

べて低温で分解可能なジイソプロピル亜鉛を用いていることによると考えられる^[2.11].

この結果は、現在最も p 型のドーパントとしての可能性が高い窒素ドーピングにおいては、かなり優位性の高い条件である。窒素は蒸気圧が高いため高温成長においては、窒素の取り込み量の減少を避けることができない。実際に Tamura らの報告によれば、成長温度 550 °C の時に ZnO 薄膜内の窒素濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ だったのが、成長温度を 650 °C まで上げると窒素濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ まで低下してしまうことが報告されている^[2.12].

表2.3 本研究結果と他の研究結果の比較.

Growth method	Zn Source	Substrate	Growth temperature [°C]	Electron concentration [cm^{-3}]	Mobility [cm^2/Vs]	$\Delta\omega$ [arcsec]	Reference
MOCVD	$(i\text{-Pr})_2\text{Zn}$	<i>a</i> -Sapphire	525	1.5×10^{17}	140	254	This work
MOCVD	$(i\text{-Pr})_2\text{Zn}$	ZnO	350	4.9×10^{17}	75	-	1.53
MOCVD	DEZn	ZnO buff / <i>c</i> -Sapphire	700	2.1×10^{17}	100	132	1.50
MOCVD	DEZn	ZnO buff / <i>c</i> -Sapphire	900	7.3×10^{17}	80	260	1.51
MOCVD	DEZn	<i>c</i> -Sapphire	600	4.0×10^{17}	24	2016	1.52
PLD	-	ZnO buff / <i>c</i> -Sapphire	750	2.0×10^{16}	155	151	1.31
PLD	-	<i>c</i> -Sapphire	750	7.0×10^{17}	72	249	1.32
MBE	-	ZnO buff / MgO buff / <i>c</i> -Sapphire	700	1.0×10^{17}	145	-	1.33
MBE	-	ZnO buff / <i>c</i> -Sapphire	720	2.4×10^{17}	103	85	1.34
MBE	-	<i>c</i> -Sapphire	1000	5.0×10^{17}	100	432	1.35

表 2.4 ZnO のフィッティングパラメーター.

Fit parameter	ZnO
μ_{\max} [cm ² /Vs] : lattice mobility	210
μ_{\min} [cm ² /Vs] : ionized impurity mobility	55
$\mu_{\min}-\mu_1$ [cm ² /Vs] : clustering mobility	5
$n_{\text{ref}1}$ [10 ¹⁷ cm ⁻³]	4
α_1	1
$n_{\text{ref}2}$ [10 ²⁰ cm ⁻³]	6
α_2	2

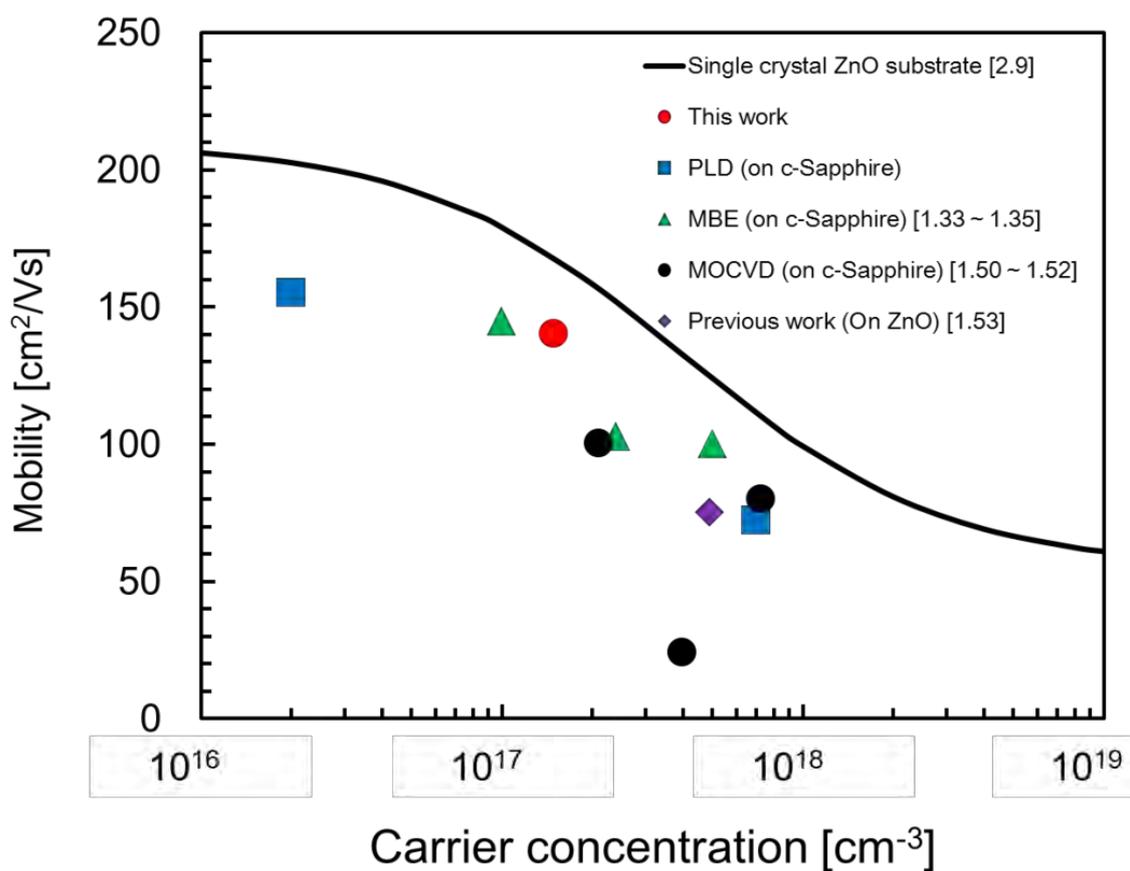


図 2.23 本研究と他の研究の電気的特性の比較.

2.3 まとめ

本章では量産性に適したMOCVD法により高品質無添加ZnO薄膜の成長を試みた。基板高速回転型MOCVD装置及びサファイア*a*面基板を用いて成長条件の最適化を行った結果、PLD法やMBE法に匹敵する電気的特性を有する無添加ZnO薄膜の成長が可能であることがわかり、単結晶ZnO基板に匹敵する値となった。更に本研究の結果よりジイソプロピル亜鉛を用いることにより他の研究結果と比べて低温で高品質無添加ZnO薄膜の成長が可能であるため、窒素ドーピングによるp型化の母体結晶として十分になりうることを示した。課題としては、当初の目的であったキャリア濃度: 10^{16} cm^{-3} 台には及ばなかったため、今後はバッファ層の挿入による結晶性や平坦性の向上が必要であると考えられる。

※本章の実験結果は、以下の著者、題目、学術誌及び出版社により既に公表済みである。

Yuto Hiragino, Yutaka Furubayashi, Kyota Moriyama, and Yasuhisa Fujita, “Improved Transport Properties for ZnO films on Al₂O₃ (1120) by MOCVD”, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssc.201300611/pdf>, Physica Status Solidi C, Vol.11, No. 7-8, pp.1369-1372, 9 April 2014, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

2.4 参考文献

[2.1]徳永 裕樹, 福田 靖, 生方 映徳, 阿久津 仲男, 稲石 美明, 小関 修一, 山口 晃, 植松 邦全, “大型量産 GaN 用 MOCVD 装置の開発”, 大陽日酸技報, No.25, (2005).

[2.2]C.F. Tseng, T.Y. Tsai, Y.H. Huang, M.T. Lee, and R.H. Hong, “Transport phenomena and the effects of reactor geometry for epitaxial GaN growth in a vertical MOCVD reactor”, Journal of Crystal Growth, Vol.432, (2015), pp.54-63.

[2.3] B. Mitrovic, A. Parekh, J. Ramer, V. Merai, E.A. Armour, L. Kadinski, and A. Gurary, “Reactor design optimization based on 3D modeling of nitrides deposition in MOCVD vertical rotating disc reactors”, Journal of Crystal Growth, Vol.289, (2006), pp.708-714.

[2.4]加藤 俊宏, 今泉 充, 坂 貴, 志知 啓一, “MOCVD 法により作成した GaAlAs 系薄膜結晶の特性について”, 電気製鋼, Vol.59, pp.106-115.

[2.5]A. Janotti and CG. Van de Walle, “Native point defects in ZnO”, Physical Review B, Vol.76, (2007), pp.1652021-1652022.

[2.6]D.A. Lamb and S.J.C. Irvine, “Growth properties of thin film ZnO deposited by MOCVD with n-butyl alcohol as the oxygen precursor”, Journal of Crystal Growth, Vol.273, (2004), pp.111-117.

[2.7]C. Thiandoume, V. Sallet, R. Triboulet, and O. Gorochoy, ”Decomposition kinetics of tertiarybutanol and diethylzinc used as precursor sources for the growth of ZnO”, Journal of Crystal Growth, Vol.311, (2009), pp.1411-1415.

[2.8]秋山 泰伸, “反応工学に基づく「化学気相成長による成膜過程」の解析”, 東海大学紀要工学部, Vol.45, (2005), pp.115-120.

[2.9]K. Ellmer and R. Mientus, “Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide”, Thin Solid Films, Vol.516, (2008), pp.4620-4627.

[2.10]K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, “Transparent Conductive Zinc Oxide”, Springer Series In Materials Science, Vol.104, (2009), pp.49-53.

[2.11]沼居 貴陽, 末宗 幾夫, “MOMBE による ZnSe のプリ・クラッキング・フリー成長”, 電子化学研究, Vol.2, (1995), pp.71-73.

[2.12]K. Tamura, T. Makino, A. Tsukazaki, M. Sumiya, S. Fuke, T. Furumochi, M. Lippmaa, C.H. Chia, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates”, Solid State Communications, Vol.127, (2003), pp.265-269.

第三章 高周波熱プラズマ法による窒素ドーブ

酸化亜鉛ナノ粒子の生成

3.1 実験方法

従来のガス中蒸発法は窒素と酸素を含む圧縮空気ガス(Air, 窒素 78%, 酸素 20%)をプラズマ化させることにより窒素ドーブ ZnO ナノ粒子の生成を可能にしてきた。本研究においても同様に圧縮空気ガスを用いて, そのガスを高周波電力によりプラズマ化させ, 窒素ドーブに必要な雰囲気を作り出す。更にそのプラズマ中に亜鉛(Zn)粉末を供給し溶解, 蒸発させ, その蒸気とプラズマ化した酸素及び窒素を反応させることにより窒素ドーブ ZnO ナノ粒子の生成を試みた。

3.1.1 高周波熱プラズマ装置

図 3.1 に本研究に用いた高周波熱プラズマ装置(日本電子社製: JHS-35M, 定格出力: 35 kW, 周波数: 3.2 MHz), 図 3.2 にその概略図を示す。本装置は主にプラズマ生成及び原料供給用のガスライン, 水冷トーチ, イグニッションコイル, チャンバー, コイル, 高周波電源, 粒子を外部へ排気しないためのフィルター及び真空ポンプにより構成される。ナノ粒子を生成する場合は, まず数十 Pa 程度で水冷トーチ及びチャンバーを真空引きしながらアルゴンガスを 10 L/min 流し, 出力電圧を 5 kV 程度まで上げたところでイグニッションコイルによりグロー放電を発生させ, 熱プラズマを発生させる(このときに発生させたグロー放電が火種となり雪崩的に電子の運動エネルギーが大きくなり熱プラズマが発生するといわれている)。出力電力を上げると共にアルゴンの流量を 60~70 L/min 程度まで増やし, プラズマを大きくする。目標の出力電力, プラズマの大きさになった時点で酸素ガスや圧縮空気ガスなどの生成したい粒子に合わせて各種ガ

スを流す。トータルのガスの流量が変わらないようにアルゴンの流量を徐々に減らしながら、酸素や乾燥空気などのガスの流量を増やす。この時が最もプラズマの失火が生じやすいためプラズマが不安定にならないように随時、確認しながら行う。その後、圧力コントローラーによりチャンバーの圧力を調整し、プラズマが安定しているのを確認し粉体供給機(Sulzer Meteco: TWIN-10-C Powder Feeder)により原料をチャンバー内に供給し粒子を生成する。本来なら排気系に粉体回収用フィルターやバグフィルターなどの機構を設けることにより、均一性の高い粒子を得ることが可能であるが、本装置にはナノ粒子用の回収機構を設けていないので、今回はチャンバー側面に付着した粒子を回収し、評価を行うこととした。粒子の生成終了後、プラズマを消し、アルゴンガスによる置換と真空引きを3回以上繰り返す。その後、安全のため15分程度待った後、アルゴンによりチャンバー内を大気圧に戻し生成した粒子の回収を行う。回収の際は、白衣、防塵マスク、眼鏡及び手袋を着用する。



図 3.1 高周波熱プラズマ装置(日本電子社製 : JHS-35M).

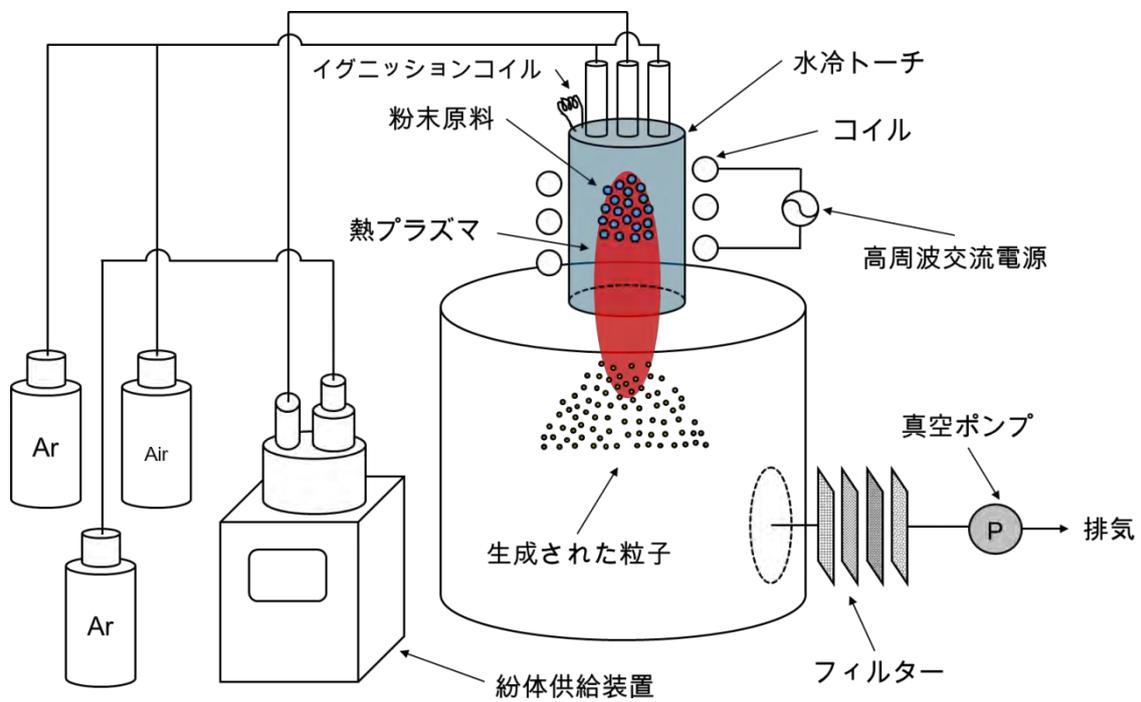


図 3.2 高周波熱プラズマ装置の概要.

以下に用いた原料及びガスについて示す。また、図 3.3 に原料として用いた Zn 粉末の SEM 画像を示す。

- Zn 粉末: Nilaco 製, 純度 99.85%, 粒径<180 μm
- 工業用アルゴンガス: 大陽日本酸素製, グレード G3
- 工業用圧縮空気ガス: 大陽日本酸素製, グレード G3
- 工業用酸素ガス: 大陽日本酸素製, グレード G3

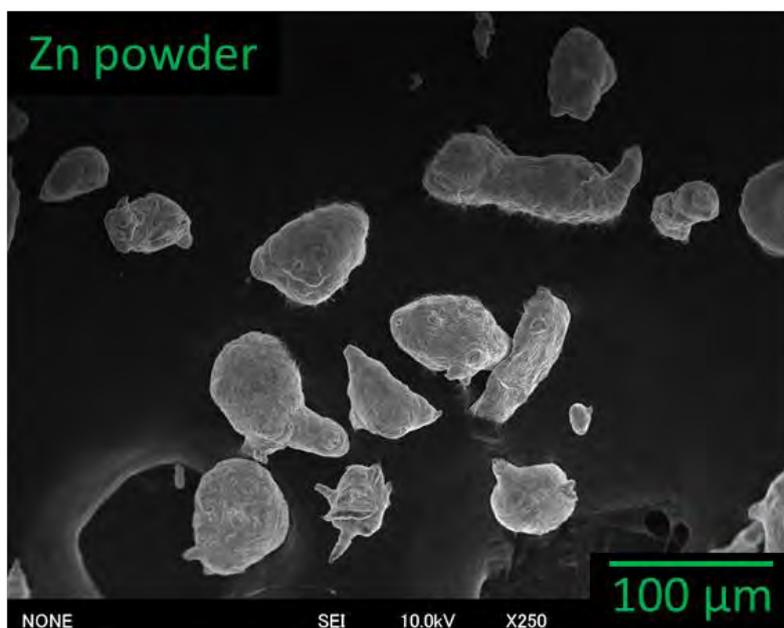


図 3.3 Zn 粉末の SEM 画像.

3.1.2 塗布型発光ダイオードの作製方法

生成した ZnO ナノ粒子内の窒素のアクセプターとしての活性化を評価するために、塗布型 LED の作製を行うこととした. 図 3.4 及び以下に塗布型 LED の作製手順を示す.

- ① ガラス基板の上にスパッタリング法などにより n 型層として、ガリウムドープ ZnO(GZO: Ga doped ZnO)薄膜を堆積させる.
- ② 絶縁性のバインダー(東亜合成株式会社製, OX-SQ: Oxetanyl-Silsesquioxane)と生成した ZnO ナノ粒子を所定の割合で混合し, その混合液をバーコーター法により GZO 薄膜/ガラス基板の上に塗布する. その後, ホットプレート上で焼結を行う.
- ③ 真空蒸着装置を用いて n 型層, p 型層それぞれに Au などの電極層を形成する.

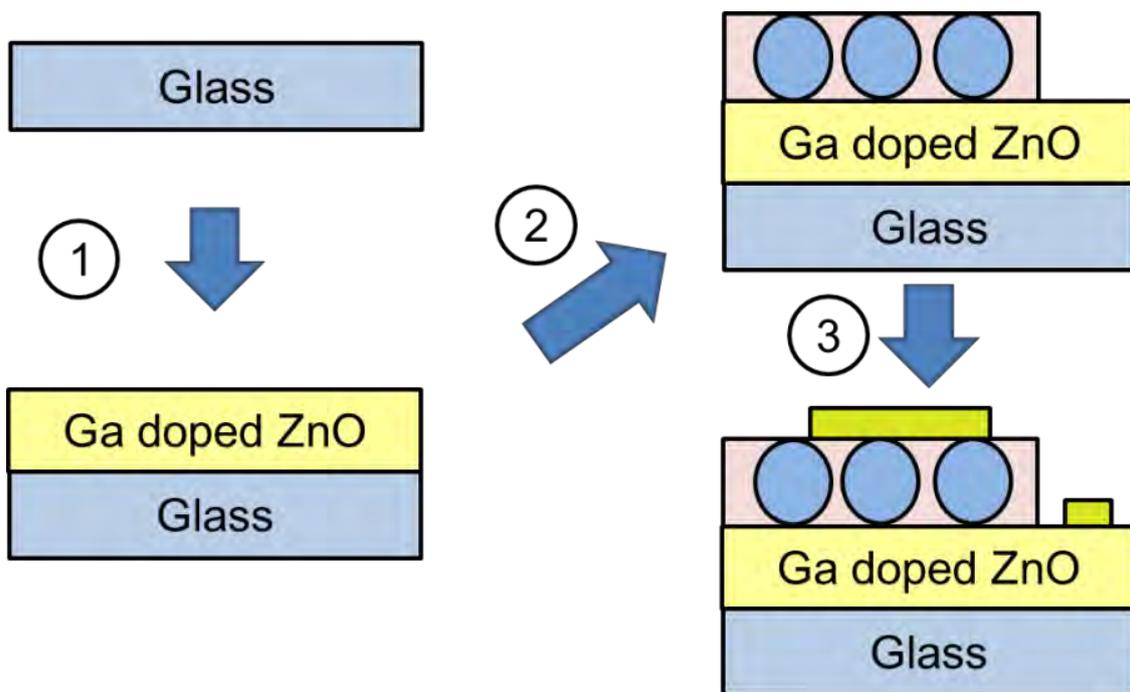


図 3.4 塗布型 LED 作製手順.

3.1.3 窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の評価方法

- ・高周波熱プラズマの発光分光測定

高周波熱プラズマの主な化学種の同定には発光分光測定を用いる。測定にはリアクタ横に設置されている分光測定用の石英ガラス窓に光ファイバーを差し込み、測定を行った。分光器には Ocean Optics 社製: QE65000 fiber multi-channel monochrometer を用いた。また、プラズマなどの励起状態における発光は主に原子内の電子が励起状態から基底状態へ移るときに生じることが知られており、この発光波長を調べることによりプラズマ内のラジカルやイオンなどの化学種を判別することができる。図 3.5 に原子内のエネルギー準位を示す。図 3.5 に示すように原子内のエネルギー準位は原子内部の電子の相互作用、具体的にはスピン角運動量、軌道角運動量、それらの和である全角運動量によって異なるエネルギー準位を持つことが知られている。

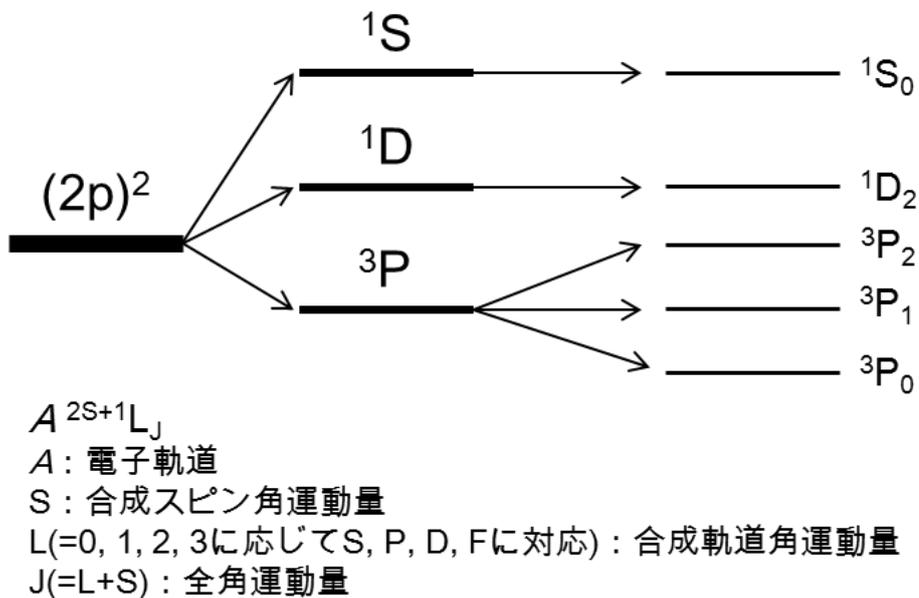


図 3.5 原子の電子状態.

・粒子の表面形態

電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission-Scanning Electron Microscope)により生成した粒子の表面形態の観察を行った. 測定装置には日本電子社製: JSM-6700F を用いた.

・生成粒子の同定

X線回折測定(XRD: X-ray Diffraction)により生成した粒子の同定を行った. 測定装置には Philips 社製: X'PERT-MPD, X線源には $\text{CuK}\alpha$ を用いた. 更に(3.1)式より表されるシェラーの式より結晶子サイズを求めた.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \dots \dots \dots (3.1)$$

d : 結晶子サイズ [nm], λ : X 線の波長(=1.54 [Å]), β : 半値全幅 [rad], θ_B : ピーク位置[rad]

- ・ 粒子内に含まれる窒素，炭素濃度

窒素，酸素分析装置(HORIBA 社製: EMGA-830)及び炭素，硫黄分析装置(HORIBA 社製: EMIA-920V2)により，粒子内に含まれる窒素濃度及び炭素濃度の定量評価を行った。これらの測定装置の原理としては，まず粒子を急激に加熱し気化させる。更にその気化させたガスはアルゴンなどの不活性ガスにより触媒やフィルターを通して各種元素に対応した検出器へ供給される。その後，窒素濃度は熱伝導度検出器，炭素濃度は赤外線検出器により定量的に測定することができる。

- ・ デバイス評価

デバイスの評価としては Hewlett Packard 社製: HP 4145B semiconductor parameter analyzer, Ocean Optics 社製: QE65000 fiber multi-channel monochromator を用いて， I - V 特性及び EL スペクトルの評価を行った。

3.2 高周波熱プラズマ法による窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成

3.2.1 高周波熱プラズマの発光スペクトル

本研究では、窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成に圧縮空気ガスとアルゴンガスによる Air-Ar プラズマを用いるため、窒素成分に関しては中性窒素分子、活性窒素分子(イオン, ラジカル等)及び窒素原子(中性, イオン, ラジカル)を含んでいると考えられる。しかし、反応性の高い活性窒素分子が ZnO 内に取り込まれた場合、ZnO 内の窒素はアクセプターとして活性化せず、アクセプターを保障するドナーとして振る舞うことが知られている^[3.1]。従って、窒素をアクセプターとして ZnO 内に取り込ませるためには、窒素分子を解離させた窒素原子雰囲気生成が必要である。

高周波熱プラズマ装置により Ar プラズマ, O₂-Ar プラズマ, Air-Ar プラズマを発生させた。表 3.1 に各種プラズマの発生条件を示す。図 3.6, 3.7 に実際にそれぞれ O₂-Ar プラズマ, Air-Ar プラズマを発生させた時の様子を示す。いずれの条件においてもアルゴンを含んでいるのは、アルゴンは単原子分子であり窒素や酸素などの二原子分子と比べて電離しやすいためである。これによりプラズマを安定化させることができる。また、アルゴンのみの場合は出力を 30 kW まで上げてしまうとプラズマが大きくなり、長時間プラズマを保持すると水冷トーチに負荷がかかるため出力は 8.5 kW までとした。

表 3.1 各種プラズマ発生条件.

Plasma	Ar plasma	O ₂ -Ar plasma	Air-Ar plasma
Power [kW]	8.5	30	
Frequency [MHz]	3.2		
Pressure [Torr]	150		
Argon gas [L/min]	60		10
Oxygen gas [L/min]	20		
Air gas (including 78 % nitrogen and 21% oxygen) [L/min]			70



図 3.6 O₂-Ar プラズマ.



図 3.7 Air-Ar プラズマ.

図 3.8 に発生させた Ar プラズマ, O₂-Ar プラズマ, Air-Ar プラズマの発光スペクトルを示す. 図 3.8 より酸素が含まれている O₂-Ar プラズマ, Air-Ar プラズマには 777 nm (遷移過程: $3p^5P_2 \rightarrow 3s^5S_2$) の酸素ラジカルに起因するピークが確認された^[3.2]. また, Air-Ar プラズマを用いた場合は, ①730~760 nm, ②810~840 nm, ③840~900 nm の波長帯域において, Ar プラズマ及び O₂-Ar プラズマとは異なるピークが確認された. 図 3.9~図 3.11 に上述の①~③の波長帯域における各種プラズマの発光スペクトルを示す. 図 3.9~図 3.11 よりどのピークも窒素原子に由来する発光であることがわかった^[3.3]. 特に 744 nm($3p^4S_{3/2} \rightarrow 3s^4P_{3/2}$), 822 nm($3p^4P_{1/2} \rightarrow 3s^4P_{3/2}$), 868 nm ($3p^4D_{7/2} \rightarrow 3s^4P_{5/2}$) のピークに関しては従来の窒素ドーパ ZnO 薄膜の窒素源として高周波窒素ラジカルビームなどを用い

た場合に顕著に現れるピークである^{[3.4]~[3.5]}。しかし一方で、他の窒素原子に由来するピークに関しては、窒素を ZnO にドーピングする場合、どのように作用するのか明らかになっていないので、今後より詳細に調査する必要がある。以上より、表 3.1 の Air-Ar プラズマはおおよそ窒素を ZnO にドーピングすることが可能な条件であると判断した。

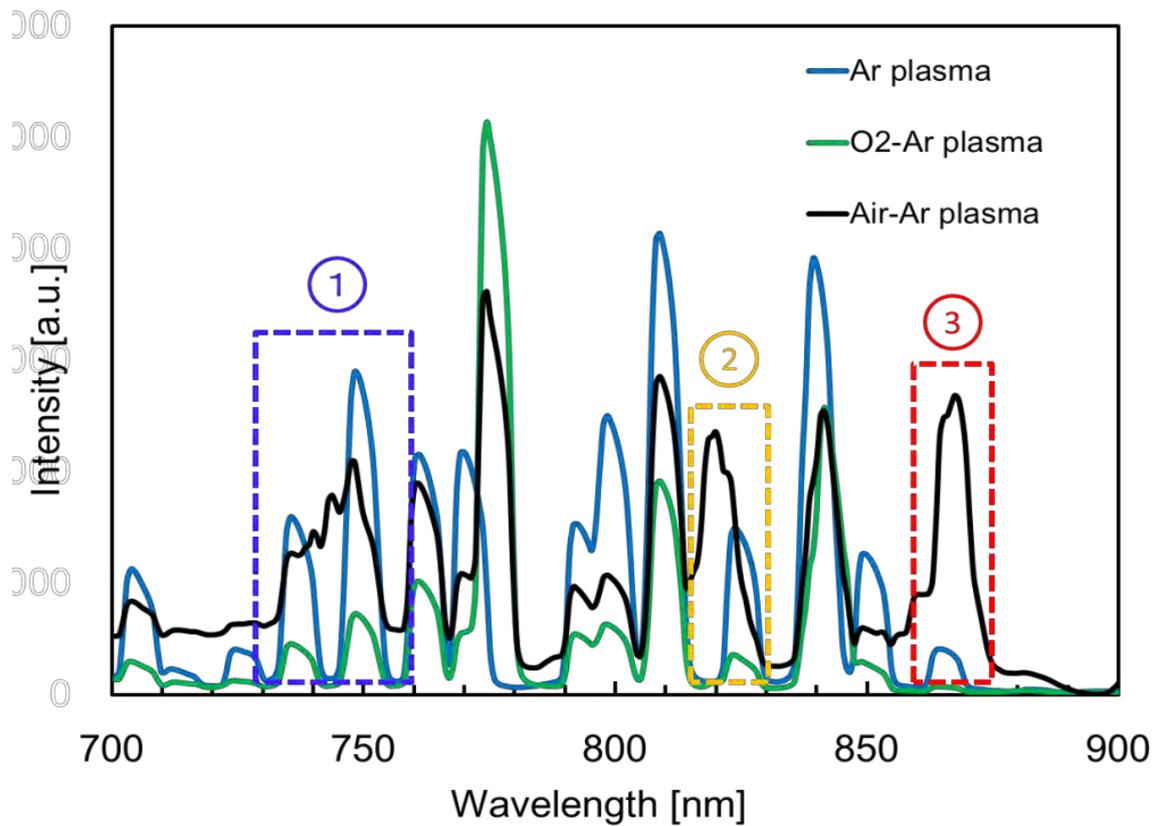


図 3.8 各種プラズマによる発光スペクトル.

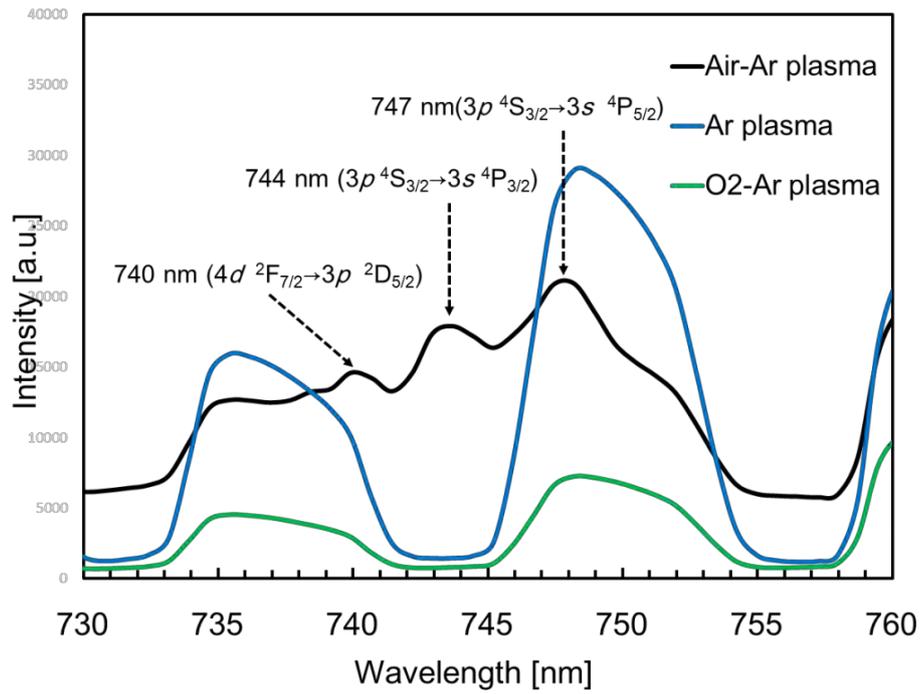


図 3.9 730~760 nm における各種プラズマによる発光スペクトル.

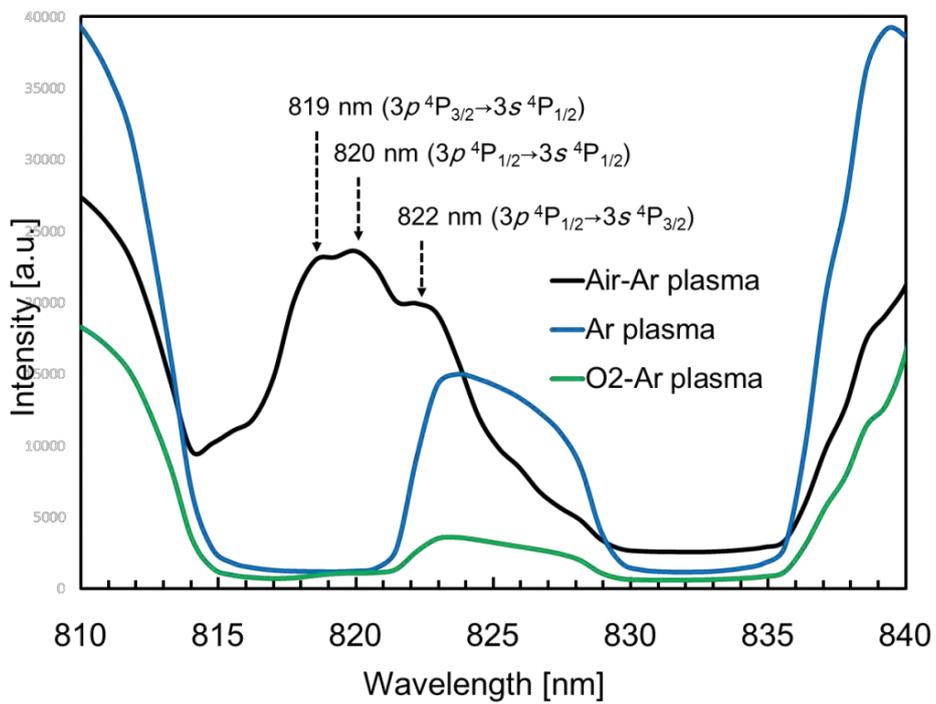


図 3.10 810~840 nm における各種プラズマによる発光スペクトル.

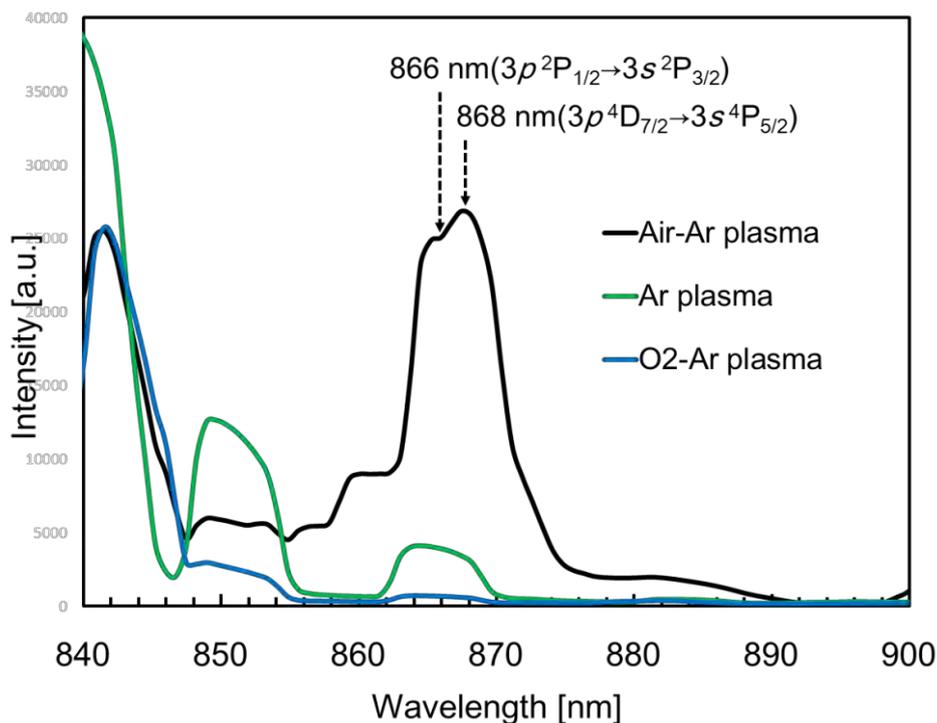


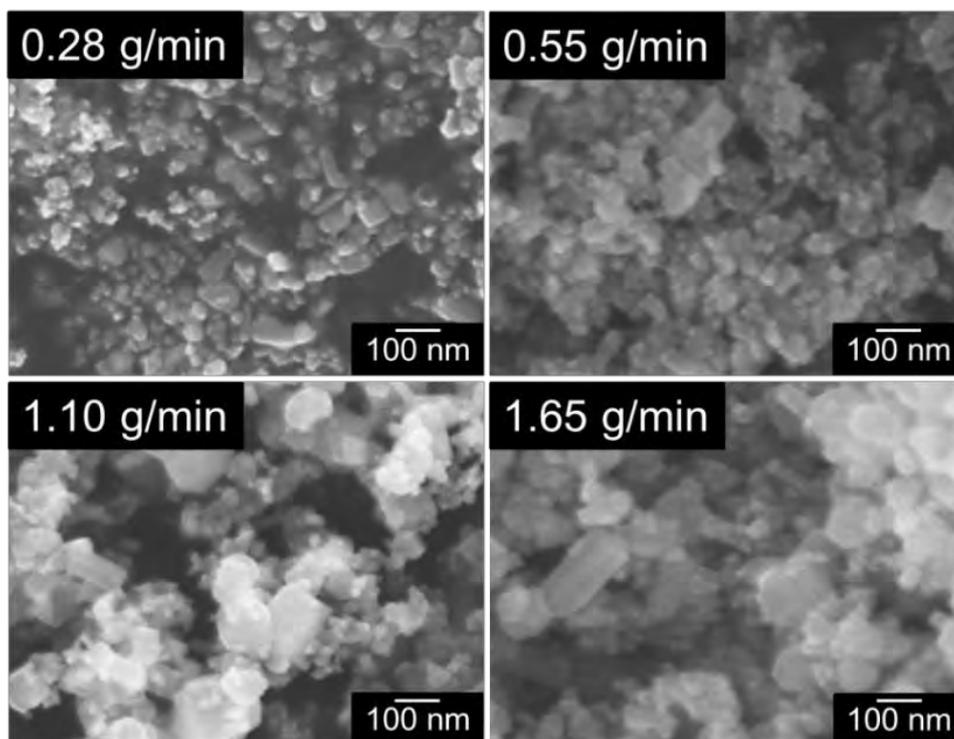
図 3.11 840~900 nm における各種プラズマによる発光スペクトル.

3.2.2 無添加及び窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成

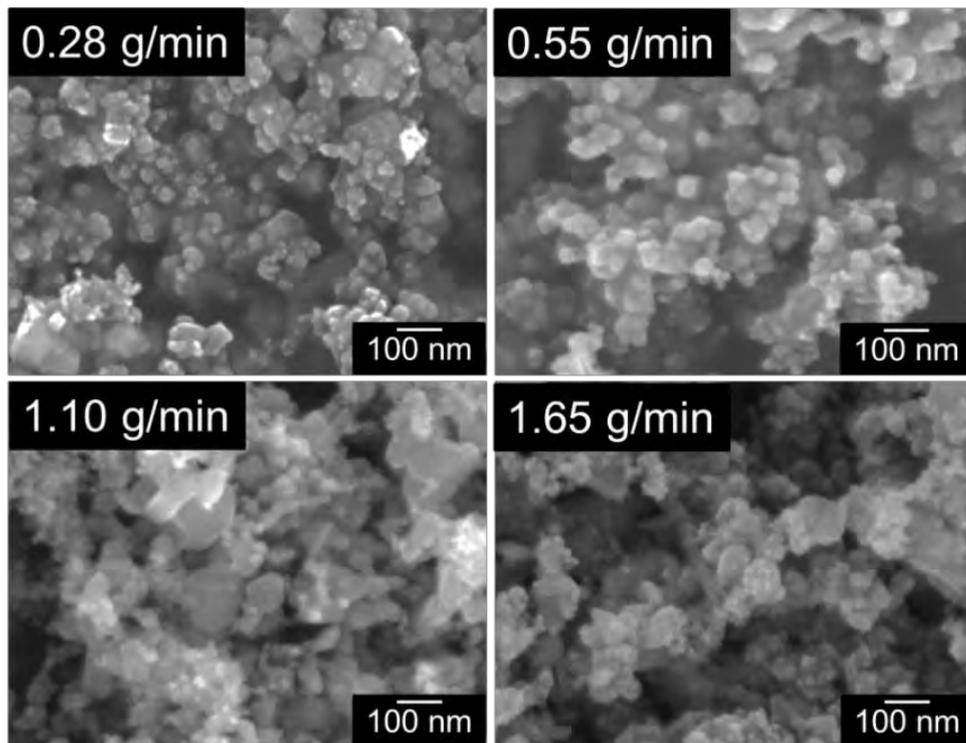
高周波熱プラズマ法により窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成を行った。また、比較として無添加 ZnO ナノ粒子の生成も行った。窒素ドーピング及び無添加 ZnO ナノ粒子の生成にはそれぞれ前節 3.2.1 の表 3.1 の Air-Ar プラズマ、O₂-Ar プラズマを用いた。更に本研究では、Zn 粉末(Nilaco: <180 μm, 純度 99.85 %)を用い、その供給量を 0.28~1.65 g/min まで変化させ、生成される粒子の Zn 粉末供給量依存性について調べた。

図 3.12(a), (b)に生成した窒素ドーピング及び無添加の粒子の SEM 観察に関する Zn 粉末供給量依存性の結果を示す。図 3.12(a), (b)より Zn 粉末の供給量の増加に伴い、粒子径が増加していることがわかる。更に窒素をドーピングした粒子の方が Zn 粉末の供給量の多い 1.10 及び 1.65 g/min の条件において、無添加の粒子と比較して粒子径が大きいことが

わかった。この原因としては、それぞれの条件において異なる温度履歴に伴う凝集過程を経ていると考えられるため、今後は電磁熱流体解析により正確な温度場を把握しナノ粒子の凝集過程の解明が必要である。実際に Ye らはシミュレーションにより温度場の計算を行い、ナノ粒子の凝集過程を明らかにするとともにプラズマの下部にガスを吹き付けることにより凝集過程を変化させ、粒子径の制御に成功している^[3,6]。



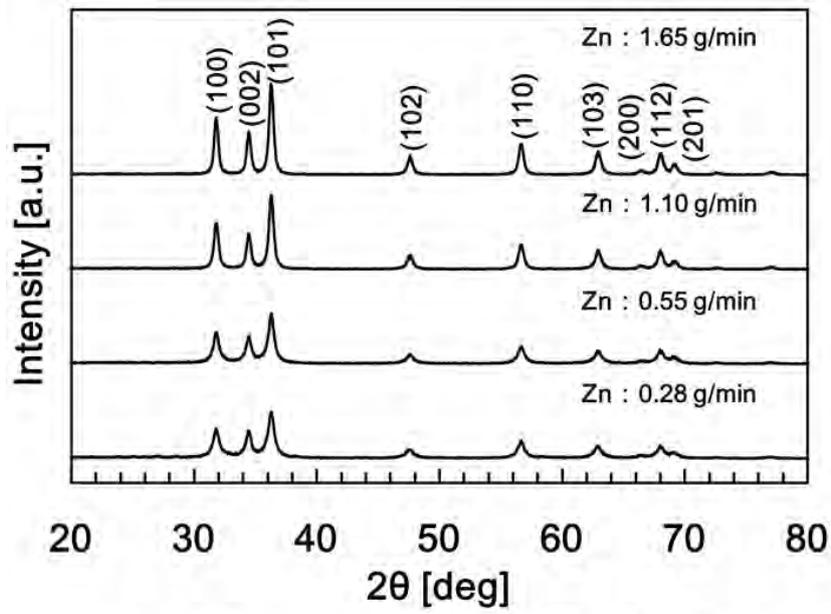
(a) Nitrogen-doped NPs



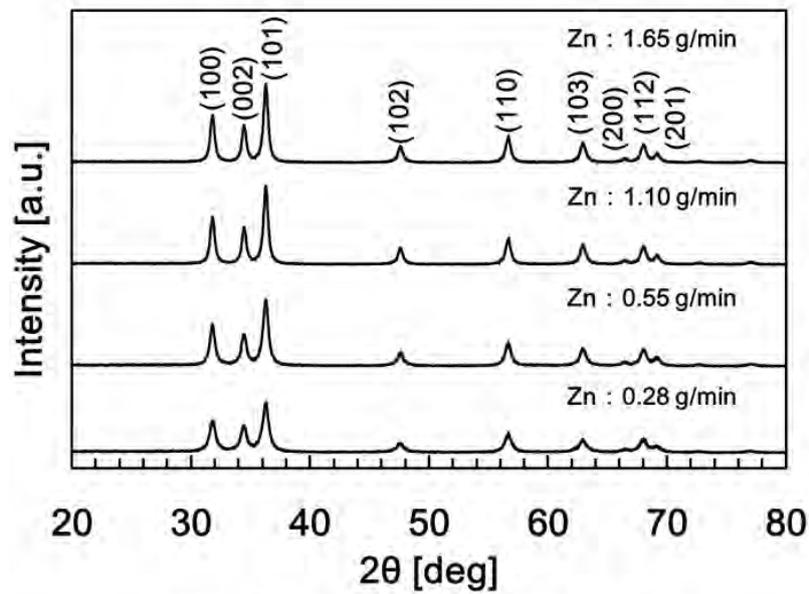
(b) Non-doped NPs

図 3.12 SEM 画像-Zn 粉末供給量依存性 : (a)窒素ドープナノ粒子, (b)無添加ナノ粒子.

図 3.13(a), (b)に生成した粒子の XRD 測定の結果を示す. 図 3.13(a), (b)より全ての回折ピークにおいてウルツ鉱型構造の $\text{ZnO}(a=0.324 \text{ nm}, c=0.521 \text{ nm})$ に由来するピークのみ確認することができ, その他の不純物に関するピークは確認されなかった. 図 3.14 に XRD 測定 of $\text{ZnO}(101)$ ピークの半値幅から算出した結晶子サイズの Zn 粉末供給量依存性の結果を示す. 図 3.14 より Zn 粉末の供給量の増加と共に結晶子サイズが増加していることがわかり, この結果は SEM 観察の結果と一致している.



(a) Nitrogen-doped ZnO NPs



(b) Non-doped ZnO NPs

図 3.13 XRD 測定-Zn 粉末供給量依存性, (a)窒素ドーピング ZnO ナノ粒子, (b)無添加 ZnO ナノ粒子.

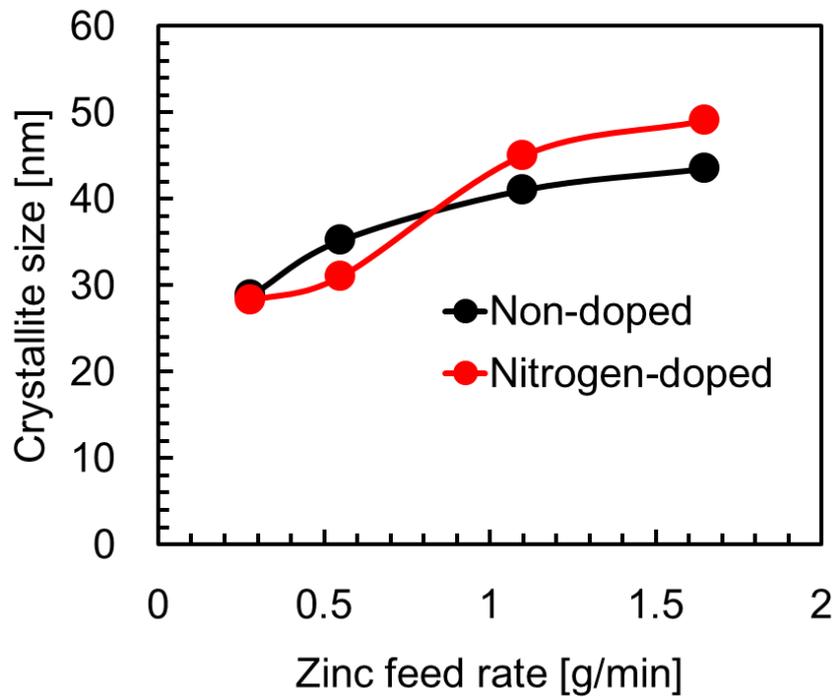


図 3.14 結晶子サイズ-Zn 粉末供給量依存性.

図 3.15 に生成した ZnO ナノ粒子の窒素濃度及び炭素濃度の Zn 粉末供給量依存性の結果を示す. 更に, 比較として従来のガス中蒸発法により生成された窒素ドープ ZnO ナノ粒子の窒素濃度($= 4.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)及び炭素濃度($= 3.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)を図 3.15 内に示す. 図 3.15 より窒素を供給していないにもかかわらず, 無添加 ZnO ナノ粒子においても $5.4 \times 10^{19} \sim 1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の窒素濃度を示していることがわかる. しかし, これらの値は Zn 粉末の供給量の増加(=粒子径の増加)と共に減少していることから, 生成後に大気中の窒素が粒子表面に吸着したと考えられる. 同様の理由から炭素についてもチャンバー内の汚染による表面吸着が支配的であると考えられる. そのため, Zn 粉末の供給量が 0.55 g/min 以下の時は窒素ドープの有無にかかわらず, 殆んど窒素濃度が一致してしまっており粒子内に含まれる窒素を判別することができなかった.

一方、Zn 粉末の供給量が 1.10 g/min 以上の条件においては窒素をドーピングした粒子の方が無添加のものに比べて明らかに窒素濃度の増加がみられることから、粒子内に窒素が取り込まれていると考えられる。一般的にナノ粒子は粒子径の減少に伴い、不純物は取り込まれにくくなることが知られており、今回の結果はこのことに起因すると考えられる^[3,7]。従って、窒素を高濃度に粒子内にドーピングするには、図 3.12 の SEM 観察から推測すると数百 nm 程度の粒子径が必要であると考えられる。Zn 粉末の供給量が 1.10, 1.65 g/min の条件での窒素濃度は $3.1\sim 4.6\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ となり、これらの値は従来のガス中蒸発法($4.1\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$)と比べても遜色ない値を示している。また、これらの粒子は炭素濃度に関してはガス中蒸発法に比べておおよそ 1/4 以下の値となった。以上の結果から高周波熱プラズマ法においても窒素濃度 10^{20} cm^{-3} 台及びおおよそ炭素濃度 10^{20} cm^{-3} 以下の窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成が可能であることがわかった。

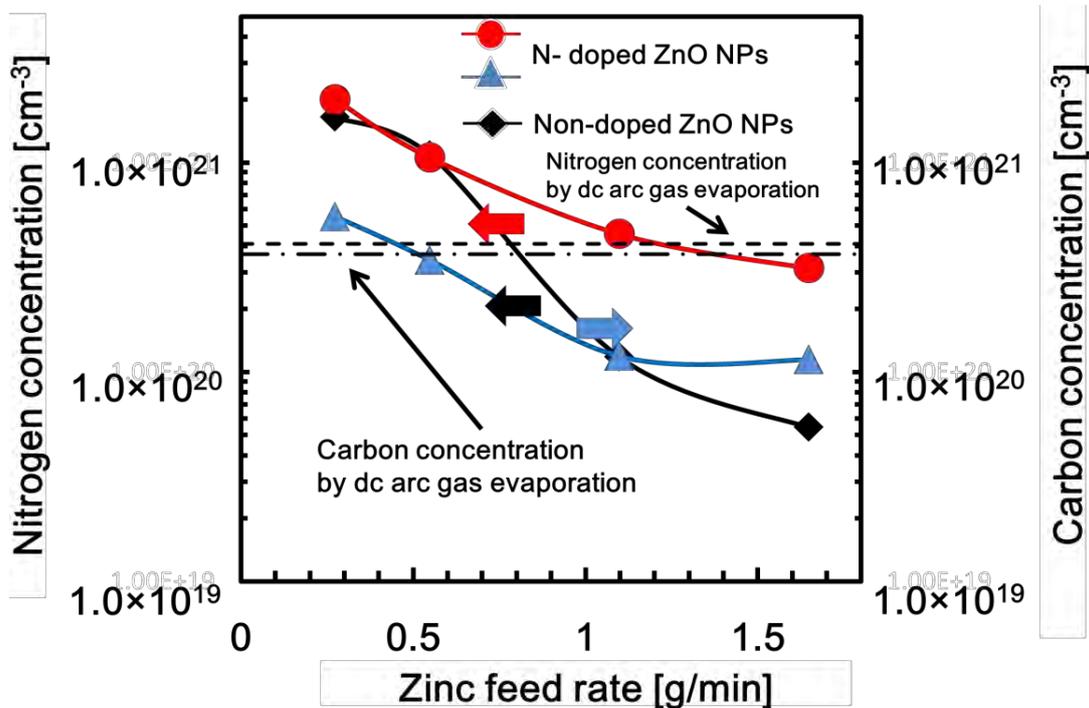


図 3.15 窒素・炭素濃度-亜鉛粉末供給量依存性。

次に生成した窒素ドープ及び無添加 ZnO ナノ粒子を用いて塗布型 LED の作製を行い、デバイス特性の評価を行った。表 3.2 に作製した塗布型 LED の作製条件を示す。

表 3.2 塗布型 LED の作製条件.

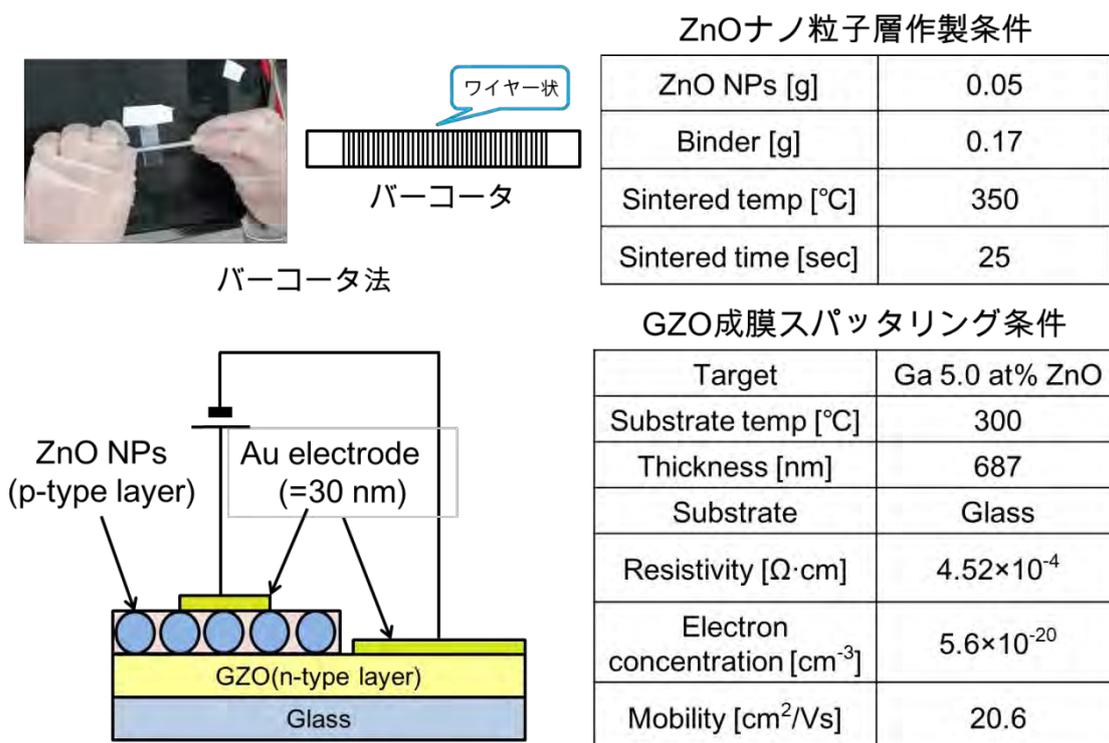
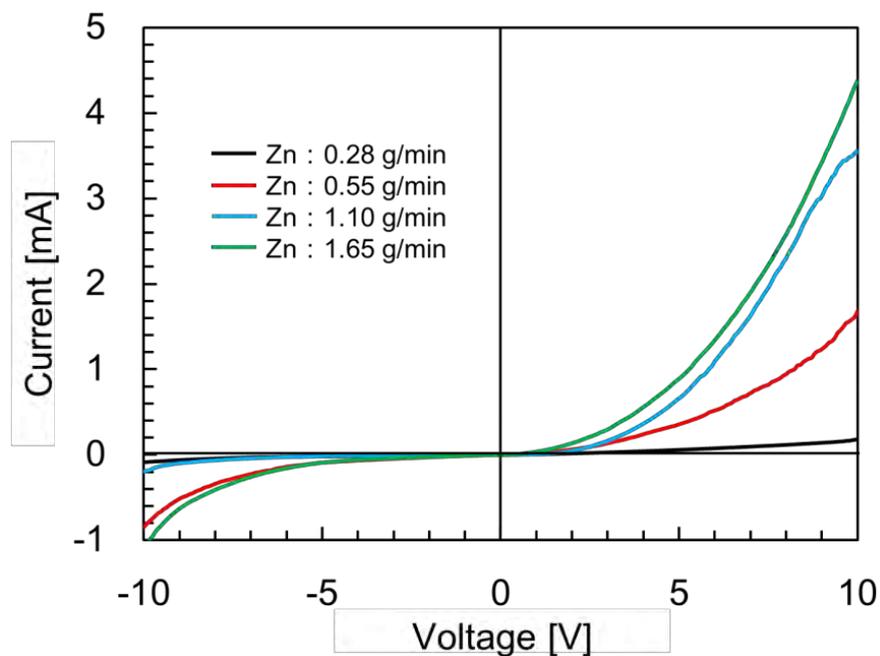


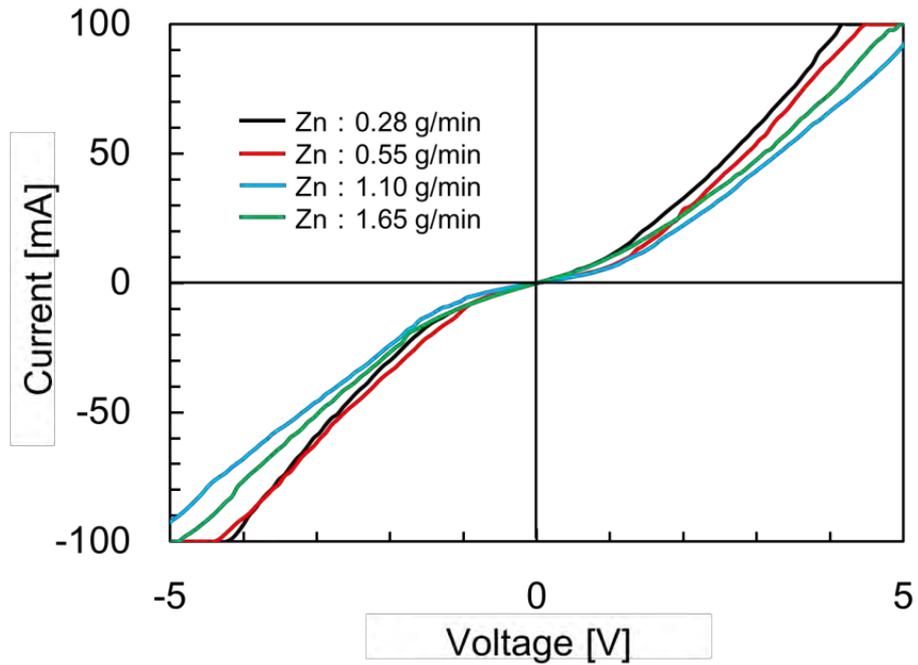
図 3.16(a), (b)に今回生成した窒素ドープ ZnO ナノ粒子及び無添加 ZnO ナノ粒子により作製したデバイスの I - V 特性の結果を示す。図 3.17 に窒素ドープ ZnO ナノ粒子により作製したデバイスの EL スペクトル(順方向電圧 $V_f = 10 \text{ V}$)の結果を示す。図 3.16(a)より窒素をドープした粒子に関してはどの条件においても 3 V 程度で立ち上がる整流性を示し、図 3.17 より Zn 粉末の供給量が 1.10, 1.65 g/min の時に ZnO のバンド端発光(= 378 nm)を確認することができた。一方、図 3.16(b)より無添加 ZnO ナノ粒子に関しては

どの条件においてもほぼオーミック特性を示したことから、n 型化したと考えられる。また、窒素をドーピングした粒子に関しては Zn 粉末の供給量の増加に伴い電流値が増加していることがわかり、このことに関しては窒素の取り込み量、即ちキャリア濃度の増加に伴い電流値が増加したと考えられる。しかしながら、Zn 粉末の供給量が 0.55 及び 1.65 g/min の時にリーク電流が他の条件に比べて大きくなってしまった。この原因については粒子径や窒素ドーピング濃度のばらつきによると考えられるが、今後より詳細な解析が必要である。

以上の結果から量産性に適する高周波熱プラズマ法においても p 型特性を示す窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成が可能であることがわかった。今後はより詳細な生成条件の最適化や、デバイス化した際のリーク電流の原因について調査する必要がある。



(a) Nitrogen-doped ZnO NPs



(b) Non-doped ZnO NPs

図 3.16 I - V 特性: (a) 窒素ドーピング ZnO ナノ粒子, (b) 無添加 ZnO ナノ粒子.

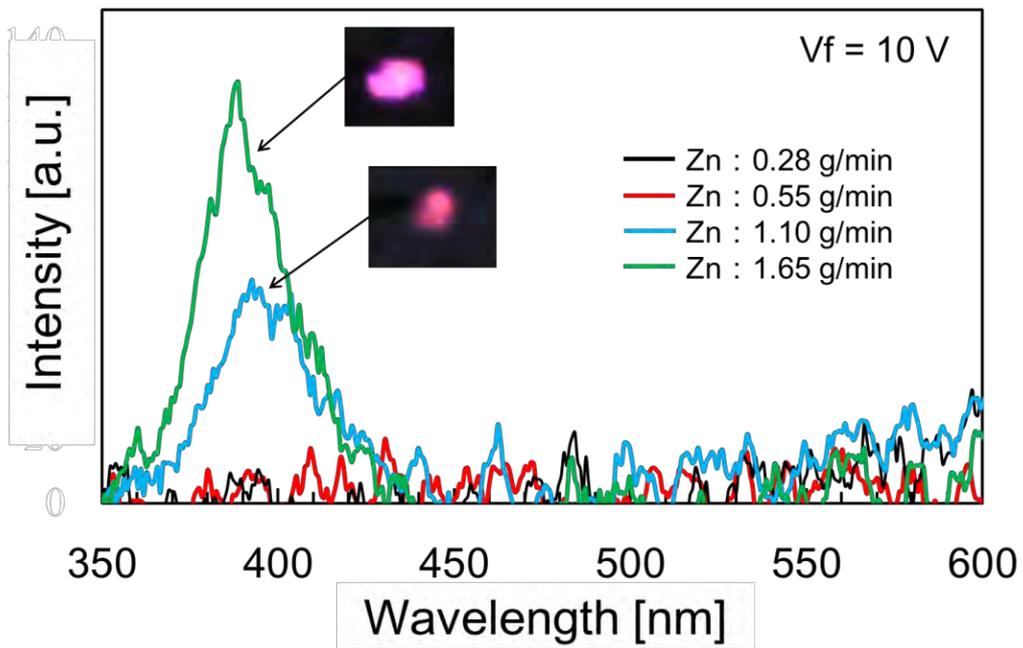


図 3.17 EL 特性-窒素ドーピング ZnO ナノ粒子.

3.2.3 MOCVD 法により成長した無添加 ZnO 薄膜を n 型層として用いたナノ粒子塗布型 LED の作製

MOCVD 法を用いて成長した無添加 ZnO 薄膜及び高周波熱プラズマ法により生成した窒素ドーパ ZnO ナノ粒子を用いて塗布型 LED の作製を行った。窒素ドーパ ZnO ナノ粒子は、Zn 粉末の供給量が 1.65 g/min の時のものを用いた。しかし、高品質無添加 ZnO 薄膜の成長のための Zn 原料として用いてきた高純度ジイソプロピル亜鉛が製造中止となったため、入手が困難な状況になってしまった。そこで、太陽電池などの透明電極の原料に一般的に使用されているジエチル亜鉛($(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$)を用いて再び成長条件の最適化を行ったところ^[3,8]、成長温度 550 °C、成長圧力 1000 hPa(他の条件については同様)の時にキャリア濃度及び移動度はそれぞれ $2.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $126 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となり、同程度の結果を得ることができた。この最適条件の違いは主に、ジエチル亜鉛がジイソプロピル亜鉛に比べて、分解温度が高いため気相中での前駆体の生成過程に違いが生じたと考えられる。図 3.18 に作製したデバイス構造を示す。図 3.19 に n 型層に MOCVD 法による無添加 ZnO 薄膜を用いたデバイスの EL($V_f=10 \text{ V}$)スペクトルの結果を示す。また、図 3.19 には比較として n 型層に従来のスパッタリング法による GZO 薄膜を用いた場合の結果についても示す。図 3.19 より高品質無添加 ZnO 薄膜を n 型層として用いることにより大幅に発光強度が増加していることがわかる。そこで、n 型層として用いた MOCVD 法による無添加 ZnO 薄膜とスパッタリング法による GZO 薄膜の光学的特性の調査をフォトルミネッセンス(PL: Photoluminescence)測定により行った。測定装置及び条件は、HORIBA 製: Fluoromax 4, 励起光 325 nm, スリット 3 nm, 取り込み時間 0.3 s, フィルター: Red rejection とした。図 3.20 に MOCVD 法を用いた無添加 ZnO 薄膜とスパッタリング法を用いた GZO 薄膜の PL スペクトルの比較を示す。図 3.20 より従来のスパッタリング法を用いた GZO 薄膜では、ZnO に由来する発光をほとんど確認できなかった。

従来のスパッタリングを用いた GZO 薄膜は電極層としてのみ働いており，そのためキャリア密度が高く，オージェ効果などの非発光再結合が顕著であるため発光層として機能していなかったと考えられる．以上より，MOCVD 法により成長した無添加 ZnO 薄膜を n 型層として用いることにより，塗布型 LED の発光強度を増加することが可能であることがわかった．また，n 型層の挿入により発光強度が増大したことから，n 型層へのホール注入が確認できた．これは高周波熱プラズマで生成した窒素ドーパド ZnO ナノ粒子がホール輸送層として機能しており，粒子が p 型伝導を示すことを裏付ける結果である．

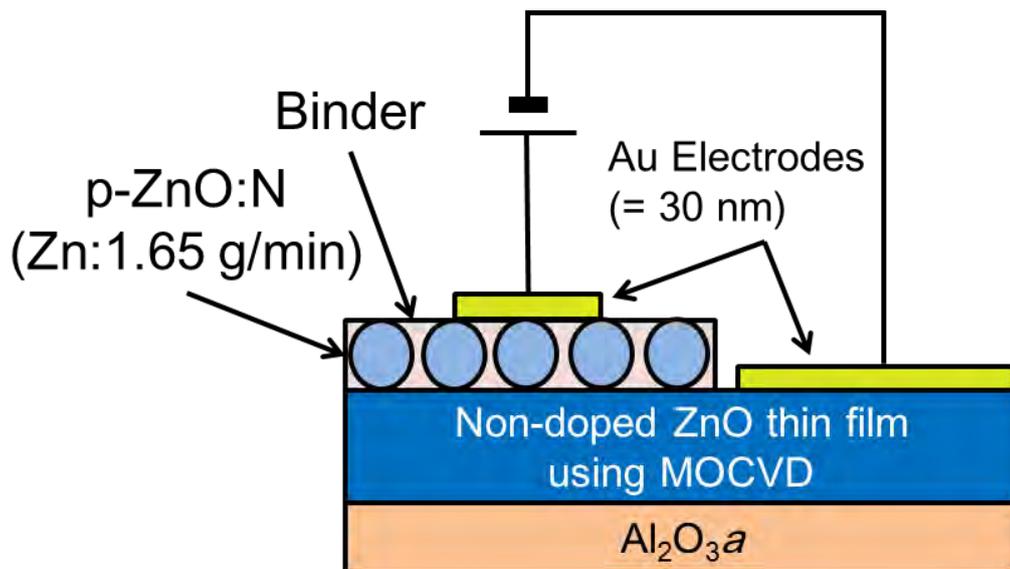


図 3.18 n 型層に MOCVD 法による無添加 ZnO 薄膜を用いたデバイス構造.

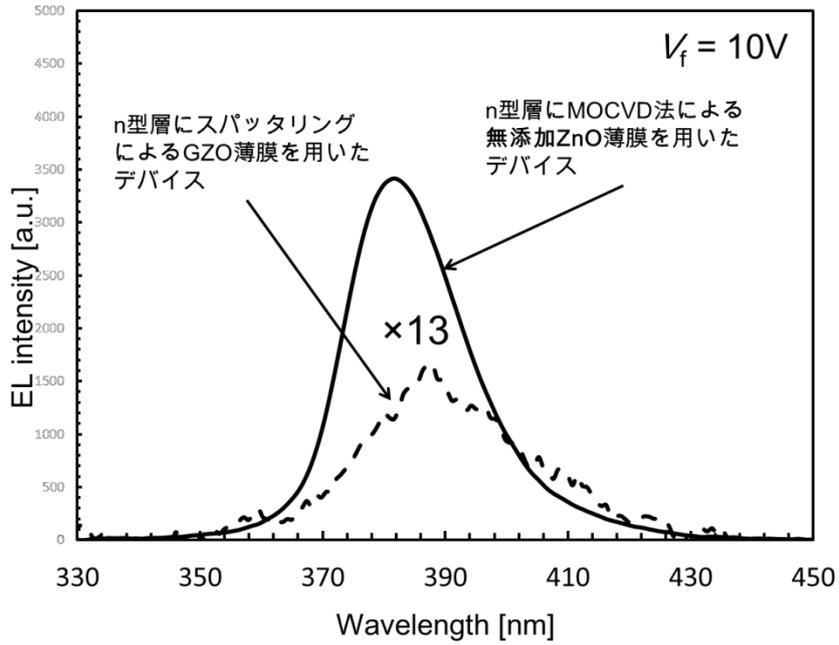


図 3.19 n 型層に MOCVD 法による無添加 ZnO 薄膜を用いたデバイスとスパッタリング法による GZO 薄膜を用いたデバイスの EL スペクトルの比較.

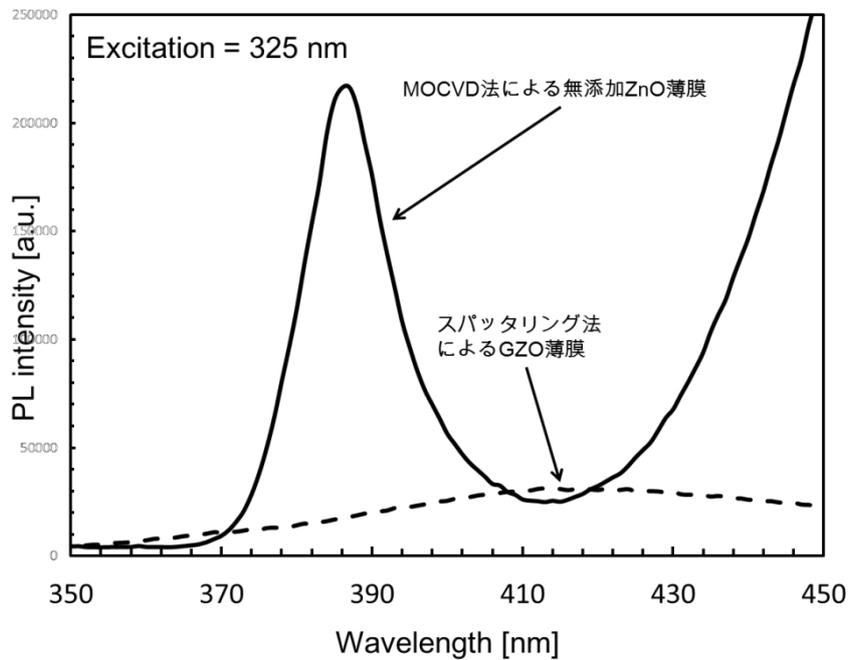


図 3.20 MOCVD 法を用いた無添加 ZnO 薄膜とスパッタリング法を用いた GZO 薄膜の PL スペクトルの比較.

3.3 まとめ

本章では、量産性に適した高周波熱プラズマ法により窒素ドーパ ZnO 系ナノ粒子の生成を試みた。

Zn 粉末の供給量が 1.10, 1.65 g/min の時に窒素濃度 $3.1\sim 4.6\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ を有する窒素ドーパ ZnO ナノ粒子の生成を確認した。更にそれらの粒子を用いて作製した塗布型 LED は I - V 測定において整流性を示すとともに、EL 測定では ZnO のバンドギャップに相当する発光スペクトルを確認することができた。また、MOCVD 法により成長した無添加 ZnO 薄膜を n 型層として用いることにより、従来の n 型層にスパッタリング法により成膜した GZO 薄膜を用いる場合に比べて塗布型 LED の発光強度を増加することが可能であることがわかった。以上の結果から高周波熱プラズマ法による窒素ドーパ ZnO ナノ粒子の生成が可能となった。一方で、課題としては窒素ドーパ ZnO ナノ粒子の生成に用いた Air-Ar プラズマの発光スペクトルに窒素原子に起因するピークではあるものの従来の窒素ラジカルビームなどの低温プラズマには現れないピークが見られた。今後はこれらのピークがどのように窒素ドーパ ZnO ナノ粒子の生成過程に影響を与えるのかを調査しなくてはならない。また、窒素の取り込み量に関しては粒子径のサイズによる影響が考えられるが、ナノ粒子が小さすぎると表面に吸着した窒素と粒子内の窒素の区別ができなくなってしまうので、熱処理等により表面に吸着した窒素を取り除く必要がある。

※本章の実験結果は、以下の著者、題目、学術誌及び出版社により既に公表済みである。 Yuto Hiragino, Toshimi Tanaka, Hiroshi Takeuchi, Akira Takeuchi, Jie Lin, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita, “Synthesis of nitrogen-doped ZnO nanoparticles by RF thermal plasma”, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sse.2016.01.003>, Solid State Electronics, Vol.118, pp.41-45, 2 February 2016, Copyright Elsevier B. V. Reproduced with permission.

3.4 参考文献

[3.1]T. Masamoto, K. Noda, T. Maejima, T. Matsuo, A. Akiyama, T. Yukue, S. Hiroe, T. Abe, H. Kasada, Y. Harada, and K. Ando, “Fermi-level pinning by carrier compensating midgap donor defect band in homoepitaxially grown p-type ZnO by MBE”, *Physica Status Solidi C*, Vol.11, (2014), pp.1353-1356.

[3.2]東野 靖, “酸素ラジカル源を用いた MBE 法”, *応用物理*, Vol.61, (1922), pp.510-511.

[3.3]G.I. Tachiev and C.F. Fischer, “Breit-Pauli energy levels and transition rates for nitrogen-like and oxygen-like sequences”, *Astronomy Astrophysics*, Vol.385. (2002), pp.716-723.

[3.4]加藤 裕幸, 「ZnO 系化合物半導体の製造方法及び半導体発光素子」, 特願 2009-250116, 2009 年 10 月 30 日, 特開 2011-96884, 2011 年 5 月 12 日.

[3.5]小川 照雄, 「ZnO 系半導体膜製造方法、及び ZnO 系半導体発光素子製造方法」, 特願 2011-66310, 2011 年 3 月 24 日, 特開 2012-201527, 2012 年 10 月 22 日.

[3.6]R. Ye, J.G. Li, and T. Ishigaki, “Controlled synthesis of alumina nanoparticles using inductively coupled thermal plasma enhanced quenching”, *Thin Solid Films*, Vol.515, (2007), pp.4251-4257.

[3.7]H. Kanzaki and Y. Tadakuma, “Indirect-xciton confinement and impurity isolation in ultrafine particles of silver bromide”, *Solid State Communications*, Vol.80, (1991), pp. 33-36.

[3.8]錦織 大和, “MOCVD法によるサファイア基板上の酸化亜鉛薄膜の成長”, 卒業論文, (2015).

第四章 高周波熱プラズマ法によるガリウムドープ 酸化亜鉛ナノ粒子生成

4.1 ガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成方法

本章では、ガリウムを n 型ドーパントとして用いることにより、n 型 ZnO ナノ粒子の低抵抗化を含むキャリア濃度の制御を行う。ガリウムと Zn を含む原料を第三章で用いた O₂-Ar プラズマ内に供給することによりガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成を試みる。Zn 原料としては Zn 粉末(Nilaco: <180 μm, 純度 99.85%), ガリウム原料としては GaN ナノ粒子(高純度化学研究所: 純度 99.98 %)を用いた。図 4.1 に原料として用いた GaN ナノ粒子の SEM 画像を示す。

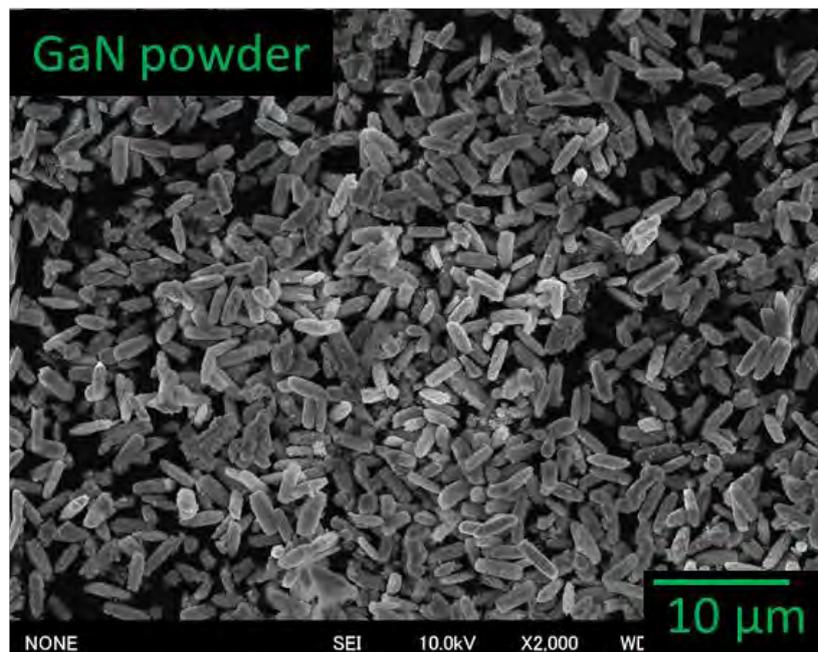


図 4.1 GaN ナノ粒子の SEM 画像.

4.2 ガリウムドーピング ZnO ナノ粒子の評価方法

- ・表面形態及び同定

窒素ドーピング ZnO ナノ粒子と同様に生成した粒子の表面形態及び同定には、それぞれ FE-SEM と XRD 測定を用いた。

- ・粒子内に含まれるガリウム濃度

アジレントテクノロジー社製: 7700X, 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS: Induction Coupled Plasma-Mass Spectrum)により粒子内に含まれるガリウム濃度の定量評価を行った。

- ・反射率測定

生成した粒子の光学的特性を評価するために近紫外～遠赤外域における粒子の反射率測定を行った。粒子などの粉体に光を照射すると、透過、散乱、反射を繰り返しながらその表面から光が放出される。更にそれらの過程において、粒子に吸収があればその光は弱められるため、材料による光学的特性を測定することができる。測定には分光光度計(JASCO 社: V-670 UV-VIS-NIR spectrophotometer)に積分球ユニット(ARMN-735 absolute reflectivity measurement unit)を取り付けて行った。また、専用の石英ガラスホルダーに生成した粒子を重鎮して測定を行った。

・焼結体による抵抗率測定

ガリウムドーパ ZnO ナノ粒子の抵抗率測定は、一般的にスプレー法、ディップコーティング法及びスピコート法などにより膜化し測定される^{[4.1]~[4.5]}。しかし、これらの方法で作製された膜は粒界抵抗が支配的であり、粒子本来のバルク抵抗を測定することはできない。そこで本研究では、粒界抵抗をなるべく含まない抵抗率を測定するために焼結体を作製することとした。焼結体の作製には、放電プラズマ焼結装置(住友石炭鉱業社製: SPS-510L)を用いた。図 4.2 に本装置の概略図を示す。図 4.2 に示すように焼結用の型である黒鉛製の上下パンチとダイスに粒子を詰め、上下のパンチで加圧しながら直流パルス電流を流すことで、ダイス・上下パンチ・粒子にジュール熱が発生し粒子が焼結される。更に直流パルス電流を流すことから、粒子間にプラズマが発生し短時間かつ低温での焼結が可能である^{[4.6]~[4.7]}。また、本研究では焼結体へのカーボンの混入を避けるために上下パンチ及びダイス表面にあらかじめ離型剤(オリエンタル産業社製: トヨカエース BN 系)を吹きかけ、焼結体作製後にダイヤモンド研磨紙(5~15 μm)で除去した。焼結体の抵抗率測定は、直流四端子 van der Pauw 法を用いた。測定装置には、ナノメトリスク社製: HL5500Pc、電極にはインジウムを用いた。図 4.3 に焼結体加工後の電極の配置図を示す。焼結体はカッターを用いて傷をいれ、おおよそ正方形になるように成形した。その後、薄膜と同様にインジウム電極を四端が対称になるように張り付けた。厚さの測定には、マイクロメーター(ミットヨ社製: MDC-25)を用いた。

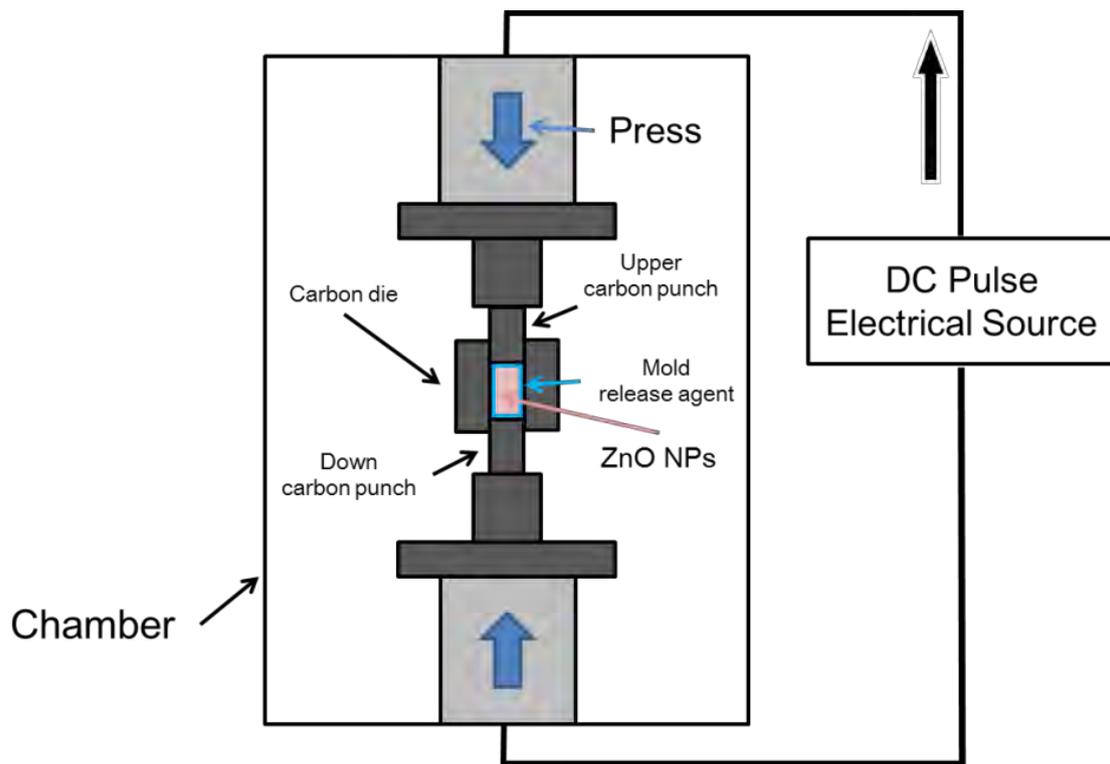
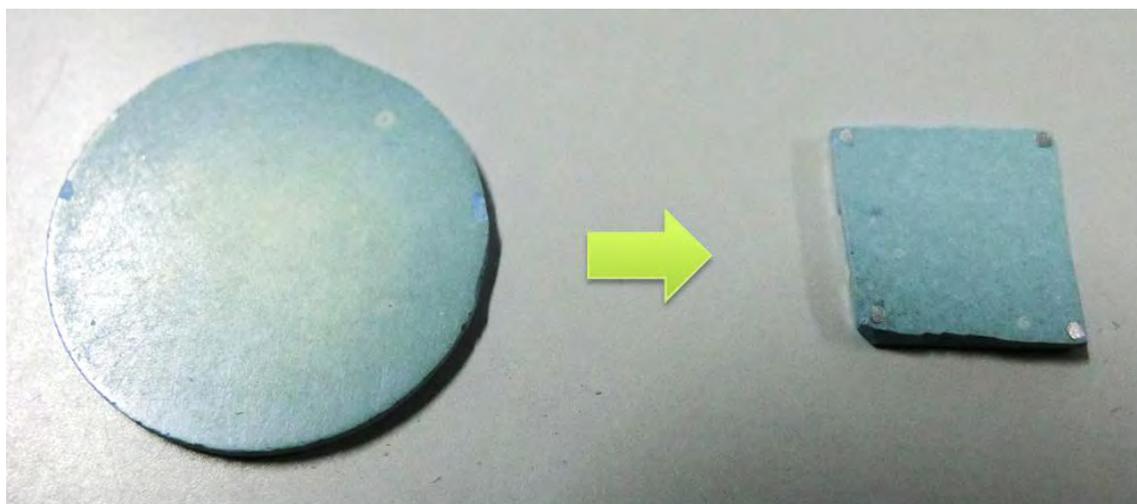


図 4.2 放電プラズマ焼結装置の概略図.



加工前

加工後

図 4.3 焼結体加工後の電極配置図.

4.3 高周波熱プラズマ法によるガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成

高周波熱プラズマ法によりガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成を行った。表 4.1 に生成条件を示す。ナノ粒子生成プラズマには O₂-Ar プラズマを用いた。また、原料としては Zn 粉末(Nilaco: <180 μm, 純度 99.85 %)に対して GaN 粉末(高純度化学研究所: 純度 99.98 %)を 1~10 wt%の割合で混合し、アルゴンガス : 3 L/min によりチャンバー内に供給し、その供給量は 0.55 g/min とした。また、比較としては第三章の Zn 粉末の供給量が 0.55 g/min の時の無添加 ZnO ナノ粒子を用いた。

表 4.1 生成条件.

Power [kW]	26.5
Frequency [MHz]	3.2
Pressure [Torr]	200
Ar gas [L/min]	60
Oxygen gas [L/min]	20
Zn feed rate [g/min]	0.55
GaN/(GaN+Zn) [wt%]	1 ~ 10

図 4.4 に GaN/(GaN+Zn)供給比と ICP-MS により測定した粒子内のガリウム濃度の関係を示す。図 4.4 より GaN 粉末の Zn 粉末に対する割合を変化させることにより、ガリウム濃度を 0.56~4.63 at%まで制御できることがわかった。また、ガリウム濃度が 3.25 at%までは GaN/(GaN+Zn)供給比と比例の関係にあることがわかる。

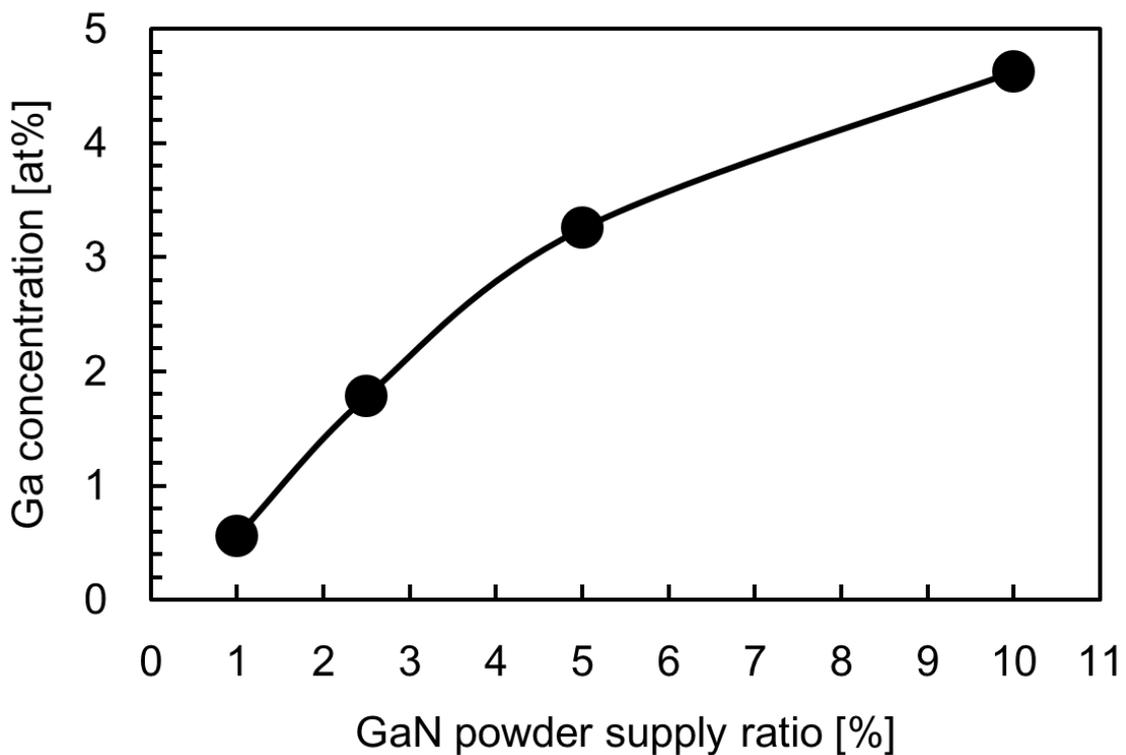


図 4.4 GaN/(GaN+Zn)供給比とガリウム濃度の関係。

図 4.5 に生成した粒子の SEM 観察のガリウム濃度依存性の結果を示す。図 4.5 よりガリウム濃度の増加と共に粒子径が減少することがわかった。また、ガリウム濃度が 0.56 at%の時は、他の条件と比べて粒子径に 10~100 nm の大きなばらつきが生じていることがわかる。この原因については、混合した原料粉末内の GaN 粉末のばらつきによる影

響が考えられるため、原料粉末の混合方法についても今後、検討する必要がある。

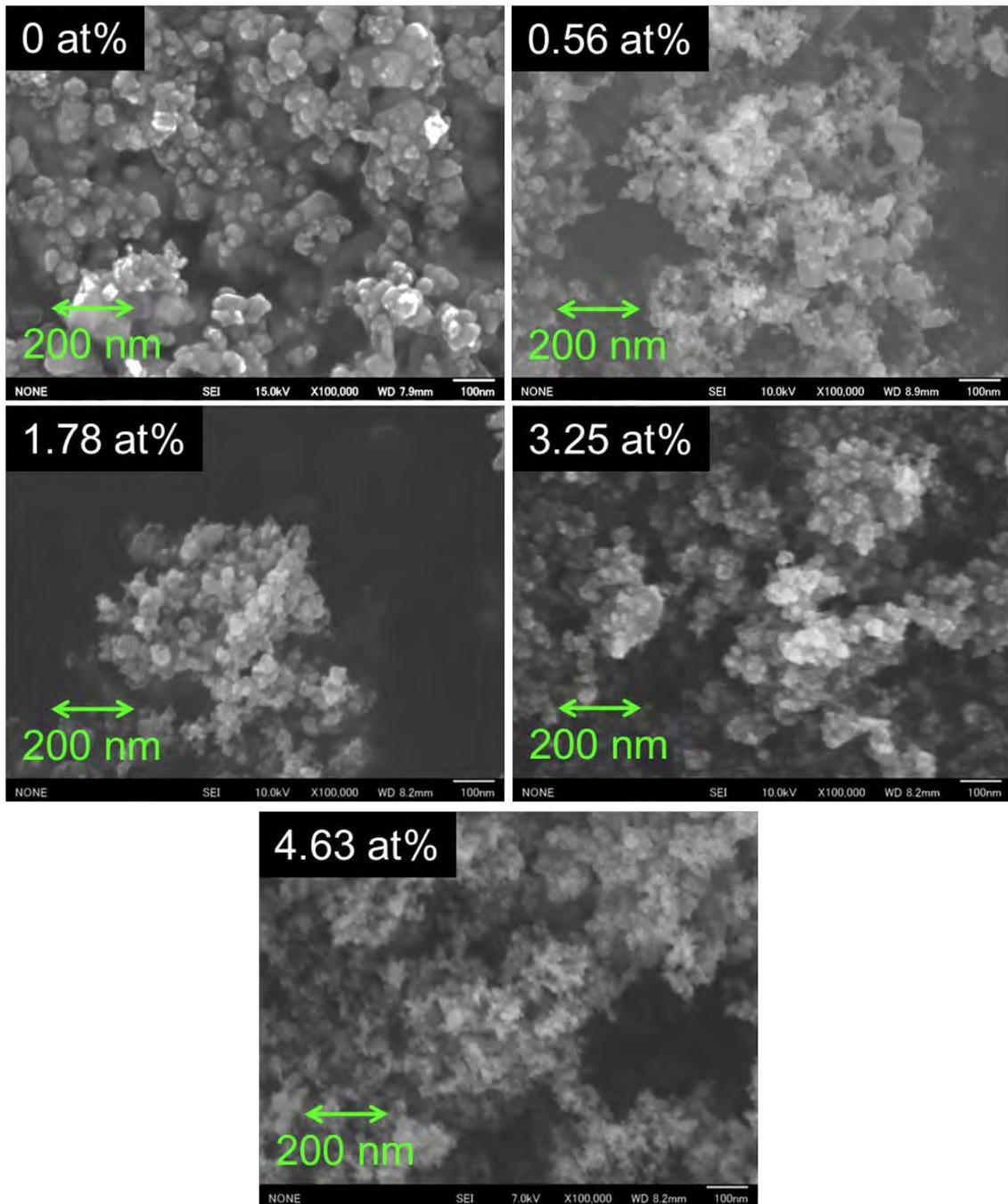


図 4.5 SEM 画像-ガリウム濃度依存性.

図 4.6 に生成した粒子の XRD 測定の結果を示す. 図 4.6 よりガリウムドープした粒子に関しても無添加 ZnO ナノ粒子と同様にウルツ鉱型構造の ZnO($a=0.324$ nm, $c= 0.521$ nm)に由来するピークのみ確認することができ, Ga_2O_3 , ZnGa_2O_4 などの他の結晶に由来するピークは確認されなかった.

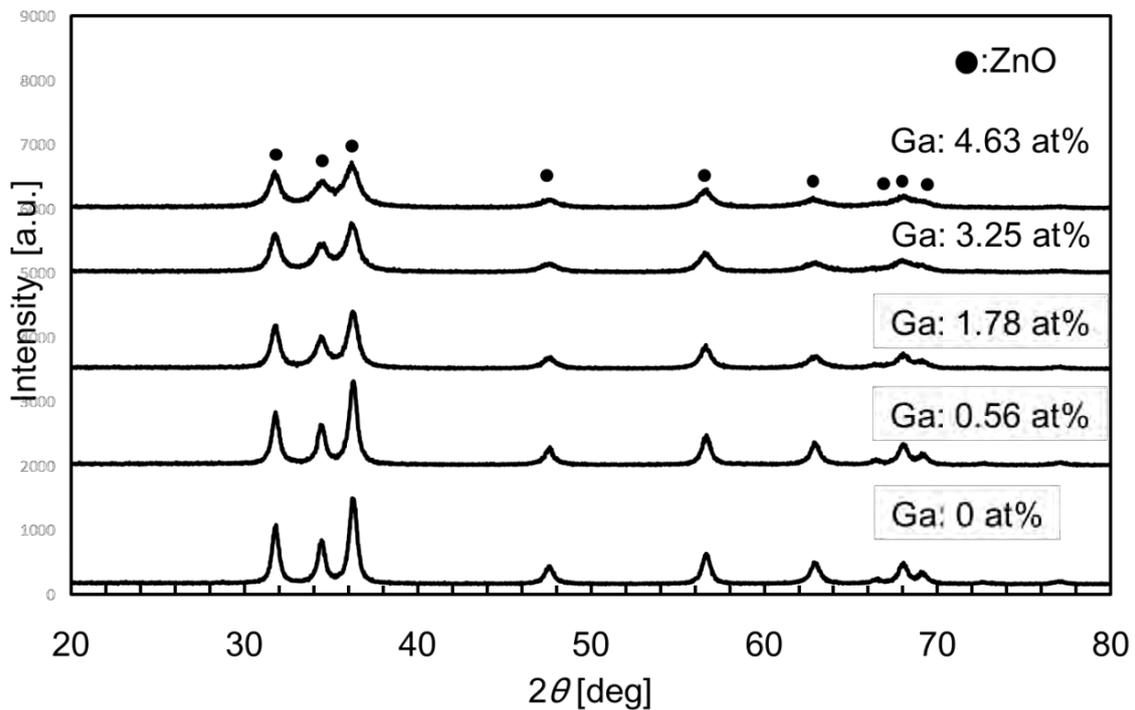


図 4.6 XRD 測定-ガリウム濃度依存性.

図 4.7 に生成した粒子の反射率測定の結果を示す. 図 4.7 よりガリウムをドープした粒子は無添加 ZnO ナノ粒子と比べて明らかに近赤外領域から徐々に反射率が減少していることがわかる. これらの現象は, キャリア濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高電子濃度状態で現れる伝導電子のプラズマ振動による近赤外～赤外領域における光反射が生じたと考えられ, 高濃度にガリウムがドープされていると考えられ

る^{[4.8]~[4.9]}. また, ガリウム濃度が 0.56 at% の時に近赤外~赤外領域での反射率が最も低下していることから, ZnO ナノ粒子内のガリウムが n 型のドーパントとして最も活性化していると考えられる.

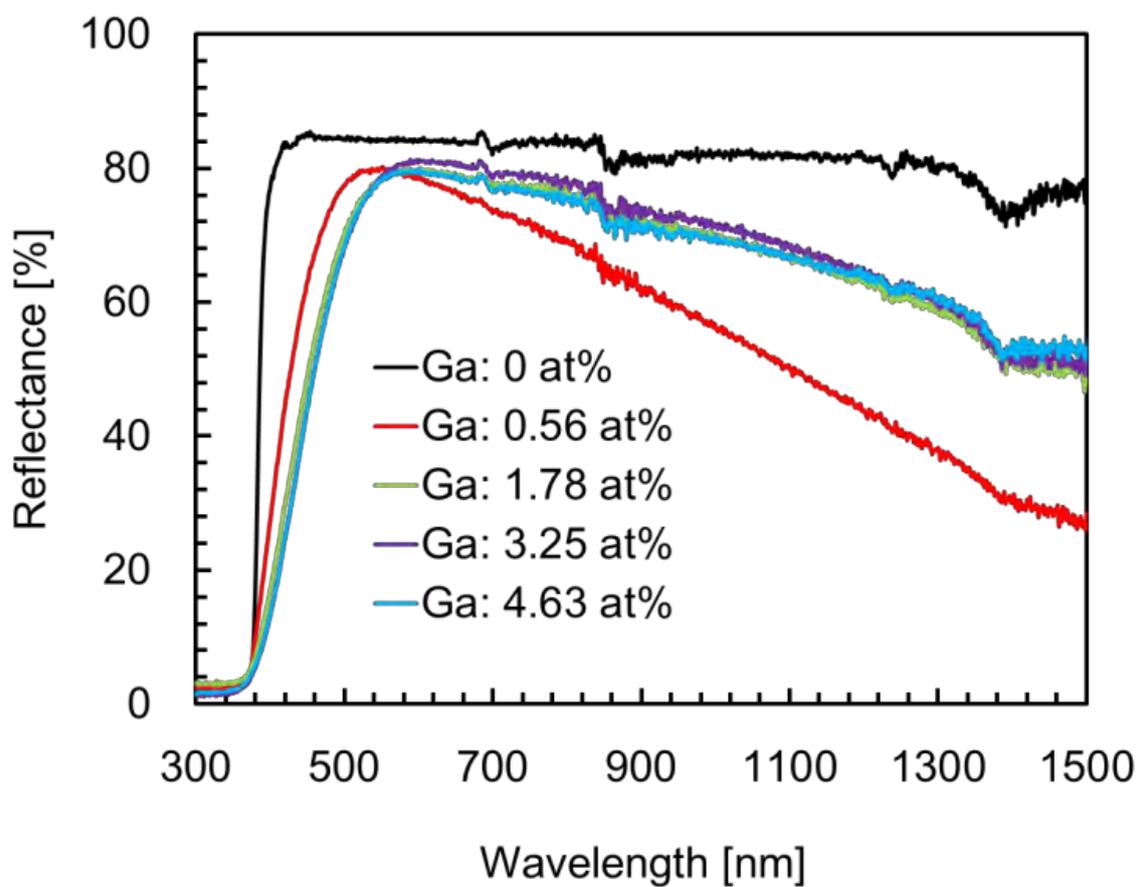


図 4.7 反射率測定-ガリウム濃度依存性.

4.4 ガリウムドーピング ZnO ナノ粒子の焼結体の作製

表 4.2 に焼結体の作製条件を示す。図 4.8, 4.9 に生成した粒子により作製した焼結体表面の SEM 観察及び XRD 測定の結果を示す。図 4.8 より比較的粒界が少なく、平坦な焼結体ができていることがわかる。また、図 4.9 よりガリウム濃度が 0~1.78 at%までは、ウルツ鉱型構造の ZnO に由来するピークのみ確認することができたが、3.25 at%を超えるとわずかに Graphite-2H に由来するピークについても確認された。この原因については、焼結時に粒子内またはチャンバー内の汚染により表面に付着したカーボンが析出したと考えられるが、再現性を含めた今後の検証が必要である。

表 4.2 焼結体作製条件.

Temperature [°C]	700
Stress [MPa]	20
Sintered time [min]	20
Chamber pressure [Pa]	50 ~ 100

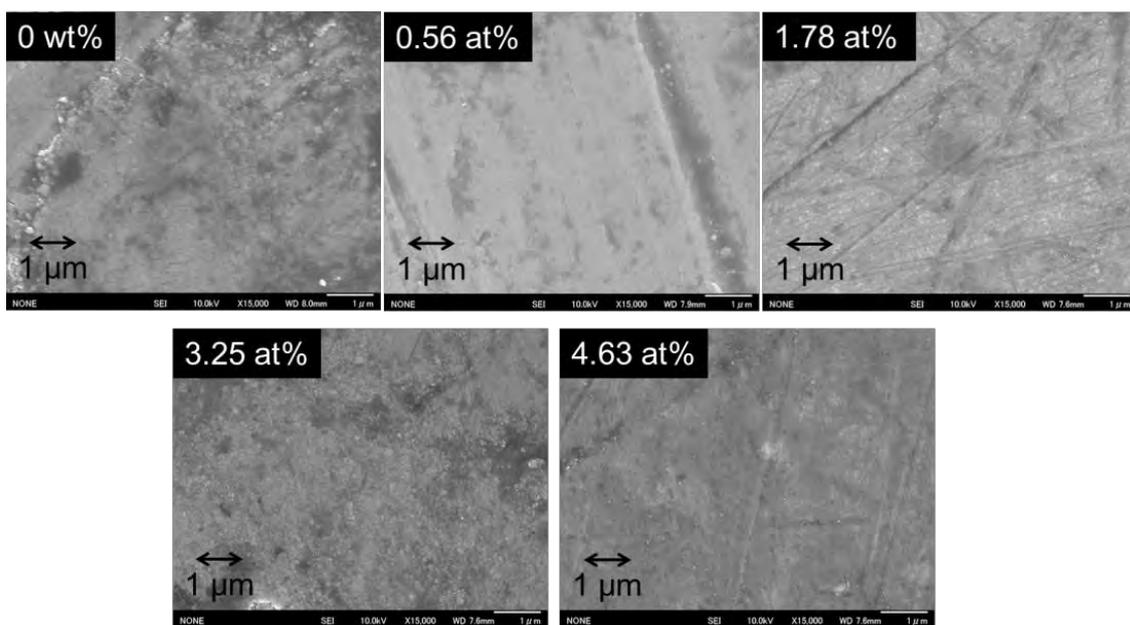


図 4.8 焼結体 SEM 画像.

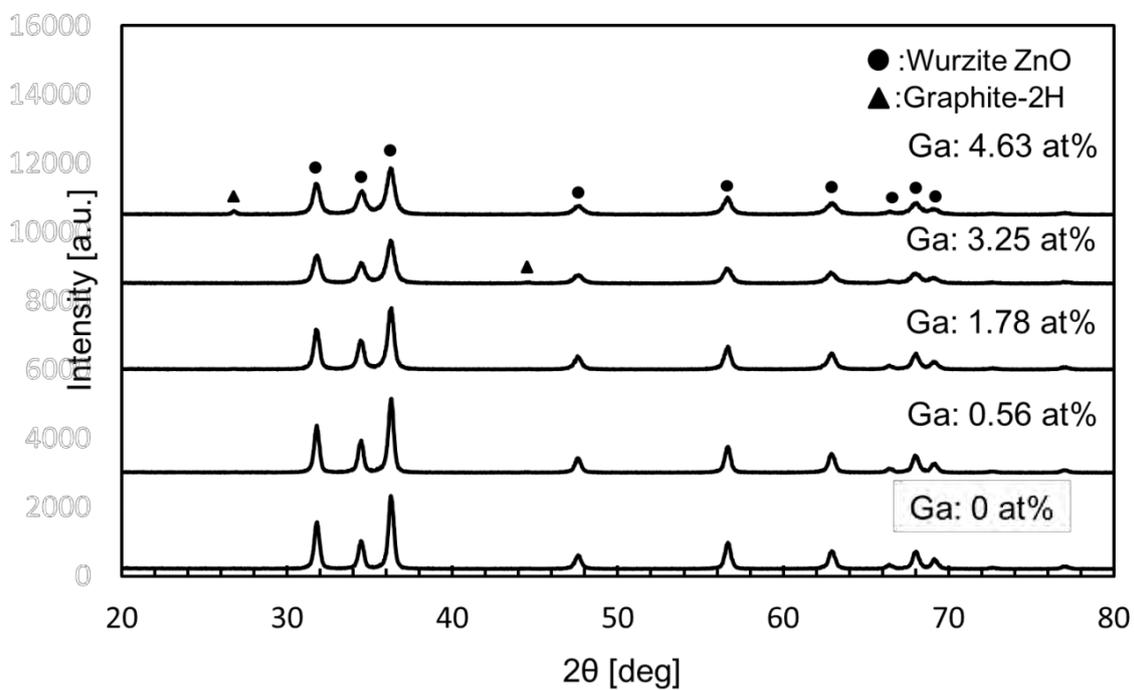


図 4.9 焼結体 XRD 測定.

図 4.10 に作製した焼結体の抵抗率のガリウム濃度依存性を示す。図 4.10 よりガリウムドーピング ZnO ナノ粒子により作製した焼結体は無添加のものに比べて、おおよそ 1/50 以下の抵抗率($1.0 \times 10^{-3} \sim 5.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)を示した。また、ガリウム濃度の増加と共に抵抗率が増加していることがわかる。この原因としては、ガリウム濃度が 1.78 at%を超えるとドーピングしたガリウム原子が固溶限界を超え、ガリウム原子が自由電子に寄与しなくなり抵抗率の低下が生じたと考えられる。実際にいくつかの研究において ZnO ナノ粒子中のガリウム濃度が 1.0 at%を超えるとガリウム原子が固溶限界を超え抵抗率が增加するという報告があり^[4.10]、本研究の結果と一致することから Graphite-2H の析出等により抵抗率が増加したのではないと考えられる。更に、ガリウム濃度が 0.56 at%の粒子を用いて作製した焼結体の抵抗率は $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ が得られ、透明導電膜に必要な抵抗率を示すことがわかった。

以上の結果から高周波熱プラズマ法により透明導電膜に必要な抵抗率を有する導電性 ZnO ナノ粒子の生成が本研究によって初めて可能となった。

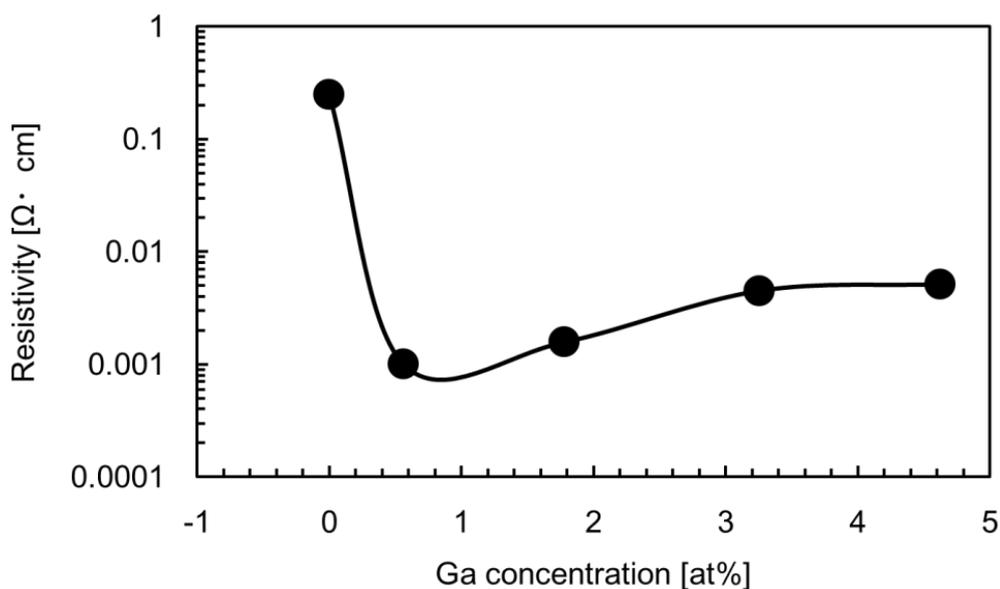


図 4.10 焼結体の抵抗率-ガリウム濃度依存性.

4.5 まとめ

本章では、量産性に適した高周波熱プラズマ法によりガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成を試みた。

ガリウム原料として用いた GaN 粉末の Zn 粉末に対する混合比を変化させることにより ZnO ナノ粒子内に含まれるガリウム濃度を 0.56~4.63 at%まで制御できることがわかった。また、反射率測定の結果からキャリア濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度電子キャリアドーピングを確認し、作製した焼結体の抵抗率はどの条件においても無添加のものに比べて、1/50 以下の抵抗率を示した。更にガリウム濃度 0.56 at%の時の焼結体の抵抗率は $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となり透明導電膜に必要な抵抗率を達成することができた。以上の結果から高周波熱プラズマ法によるガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成が可能となった。今後はスピコート法やディップコーティング法を用いて薄膜化し、塗布型 LED 用の透明電極層や発光層などへの適用が期待できる。

4.6 参考文献

[4.1]J.Guo, J. Zheng, X. Song, and K. Sun, “Synthesis and conductive properties of Ga doped ZnO nanosheets by the hydrothermal method”, *Materials Letters*, Vol.97, (2013), pp.34-36.

[4.2]K.J. Chen, T.H. Fang, F.Y. Hung, L.W. Ji, S.J. Chang, S.J. Young, and Y.J. Hsiao, “The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles”, *Applied Surface Science*, Vol.254, (2008), pp.5791-5795.

[4.3]A.A. Rani and S. Ernest, “Enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cell using spray deposited Ga doped ZnO thin films”, *Journal Material Science: Materials in Electronics*, Vol.26, (2015), pp.762-768.

[4.4]S. Ameen, M.S. Akhtar, Y.S. Kim, O.B. Yang, and H.S. Shin, “Polyaniline/gallium doped ZnO heterostructure device via plasma enhanced polymerization technique: Preparation, characterization and electrical properties”, *Microchimica Acta*, Vol.172, (2011), pp.471-478.

[4.5]J.H. Jun, K. Cho, J. Yun, K.S. Suh, T.Y. Kim, and S. Kim, “Enhancement of electrical characteristics of electrospun polyaniline nanofibers by embedding the nanofibers with Ga-doped ZnO nanoparticles”, *Organic Electronics*, Vol.9, (2008), pp.445-451.

[4.6]M. Nygren and Z. Shen, “On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering”, *Solid State Sciences*, Vol.5, (2003), pp.125–131.

[4.7]K.H. Kim, S.H. Shim, K.B. Shim, K. Niihara, and J. Hojo, “Microstructural and Thermoelectric Characteristics of Zinc Oxide-Based Thermoelectric Materials Fabricated Using a Spark Plasma Sintering Process”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.88, (2005), pp.628-633.

[4.8]Q.B. Ma, Z.Z. Ye, H.P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y.Z. Zhang, and B.H. Zhao, "Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Ga films", *Scripta Materialia*, Vol.58, (2008), pp.21-24.

[4.9]J.L. Zhao, X.W. Sun, H. Ryu, and Y.B. Moon, "Thermally stable transparent conducting and highly infrared reflective Ga-doped ZnO thin films by metal organic chemical vapor deposition" *Optical Materials*, Vol.33, (2011), pp.768-772.

[4.10]J. Guo, J. Zheng, X. Song, and K. Sun, "Synthesis and conductive properties of Ga-doped ZnO nanosheets by the hydrothermal method", *Materials Letters*, Vol.97, (2013), pp.34-36.

第五章 結言

本研究では、ZnO という高効率・低環境負荷な材料を光デバイスとして応用するために必要な薄膜，ナノ粒子に関する課題に着目し，その解決を試みた。

5.1 MOCVD 法による高品質無添加酸化亜鉛薄膜の成長

量産性に適した基板高速回転型 MOCVD 装置及びサファイア *a* 面基板を用いて，キャリア濃度 10^{17} cm^{-3} 以下，移動度 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高品質無添加 ZnO 薄膜の成長を試みた。成長条件の最適化の結果，成長温度 $525 \text{ }^\circ\text{C}$ ，成長圧力 300 hPa ，膜厚 1442 nm の時にキャリア濃度及び移動度はそれぞれ $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ， $140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった。これらの電気的特性は MOCVD 法としてはこれまでで最も優れたものであり，PLD 法や MBE 法の成膜方法と比較しても遜色なく，単結晶 ZnO 基板に匹敵する値である。更に Zn 原料としてジイソプロピル亜鉛を用いることで従来に比べて低温で高品質な無添加 ZnO 薄膜の成長が可能であることがわかり，窒素ドーピングによる p 型化の母体材料として十分になりうる無添加 ZnO 薄膜を MOCVD 法により成長することに成功した。

一方，課題としては当初の目的であったキャリア濃度 10^{16} cm^{-3} 台には及ばなかったため，今後はバッファ層の挿入や膜厚の増加による結晶性，電気的特性の向上が必要である。これらの改善を行うことにより，今後，MOCVD 法による p 型 ZnO 薄膜や ZnO 系 LED の実現が期待できる。

5.2 高周波熱プラズマ法による窒素ドーピング酸化亜鉛ナノ粒子の生成

高周波熱プラズマ法を用いて窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成を行った。生成条件の最適化の結果、Zn 粉末の供給量が 1.10~1.65 g/min の条件において $3.1\sim 4.6\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 程度の窒素を取り込んでいることがわかり、これらの値は従来の直流アークプラズマ蒸発法($= 4.1\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$)と比べても遜色ない値である。更にこれらの条件を用いて作製したデバイスは 3 V 程度で立ち上がる整流性を示し、ZnO のバンド端発光($= 378\text{ nm}$)を確認することができた。以上の結果から、量産性に適した高周波熱プラズマ法により窒素ドーピング ZnO ナノ粒子の生成が可能となった。更に MOCVD 法により成長した無添加 ZnO 薄膜及び高周波熱プラズマ法により生成した窒素ドーピング ZnO ナノ粒子を用いて塗布型 LED を作製した。その結果、MOCVD 法により作製した無添加 ZnO 薄膜を n 型層として用いることにより、塗布型 LED の発光強度の増加が可能であることがわかった。以上の結果から、これらの量産技術による塗布型 LED の実用化への可能性を示すことができた。今後は粒子径や窒素濃度の制御によるナノ粒子の発光特性の改善が進めば、ガス中蒸発法に比べ安定した p 型ナノ粒子の生成技術として期待できる。

5.3 高周波熱プラズマ法によるガリウムドープ酸化亜鉛ナノ粒子の生成

高周波熱プラズマ法を用いてガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成を行った。原料として用いた GaN 粉末と Zn 粉末の混合比を変化させることにより ZnO ナノ粒子内に含まれるガリウム濃度を 0.56~4.63 at%まで制御できることがわかった。また、反射率測定の結果からキャリア濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度電子キャリアドーピングに成功し、作製した焼結体の抵抗率はどの条件においても無添加のものに比べて、1/50 以下の抵抗率を示した。更にガリウム濃度が、0.56 at%の時に焼結体の抵抗率は $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となり透明導電膜に必要な抵抗率を達成することができた。以上のように、スパッタ法による透明導電膜に匹敵するような導電膜の原料となりうる、これまでになく低抵抗なガリウムドープ ZnO ナノ粒子の生成に成功した。これらの成果から、塗布型 LED 用の透明電極層や発光層などへの適用などデバイス応用へ展開が期待できる。

以上の本研究結果より量産性に優れた高品質な無添加 ZnO 薄膜の成長技術と p 型, n 型 ZnO ナノ粒子の生成技術を開発できた。これらの材料を用いて今後、ZnO 系発光デバイスの実用化に向けた高性能化が期待できる。

研究業績

関連論文

1. Y. Hiragino, Y. Furubayashi, K. Moriyama, and Y. Fujita, “Improved Transport Properties for ZnO films on Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0) by MOCVD”, Physica Status Solidi C, Vol.11, No. 7–8, (2014), pp. 1369–1372.
2. Y. Fujita, K. Moriyama, Y. Hiragino, Y. Furubayashi, H. Hashimoto, and T. Yoshida, “Electroluminescence from nitrogen doped ZnO nanoparticles”, Physica Status Solidi C, Vol.11, No.7-8, (2014), pp.1260–1262.
3. Y. Hiragino, T. Tanaka, H. Takeuchi, A. Takeuchi, J. Lin, T. Yoshida, and Y. Fujita, “Synthesis of nitrogen-doped ZnO nanoparticles by RF thermal plasma”, Solid-State Electronics, Vol.118, (2016), pp.41-45.

その他の発表論文

1. Y. Furubayashi, T. Hayashi, S. Morito, Y. Hiragino, W. Yeh, Y. Kajikawa, H. Hashimoto, and Y. Fujita, “Zeta potential measurements for determining polarization of ZnO films”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, No.5S1, (2014), pp.05FF01-1–05FF01-5.

国際会議

Y. Hiragino, Y. Furubayashi, K. Moriyama, and Y. Fujita, "MOCVD growth of high quality ZnO films on Al₂O₃ (110)", The 16th International Conference on II-VI Compound and Related Materials, Nagahama Royal Hotel, September 12, 2013.

国内会議

1. 平儀野雄斗, 清山拓史, 狩野祐太, 橋本英樹, 藤田恭久; 「窒素ドーパ酸化亜鉛ナノ粒子の生成と塗布型紫外線発光ダイオード」 2014 年<第 61 回>春季応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学相模原キャンパス.
2. 平儀野雄斗, 田中暁巳, 竹内浩, 竹内啓, 藤田恭久; 「高周波熱プラズマ法による窒素ドーパ酸化亜鉛ナノ粒子の生成」2015 年<第 62 回>春季応用物理学関係連合講演会, 東海大学湘南キャンパス.
3. 平儀野雄斗, 清山拓史, 阿部耕介, Jie Lin, 吉田俊幸, 藤田恭久; 「RF 熱プラズマにより生成した窒素ドーパ酸化亜鉛ナノ粒子の PL 特性」 2015 年<第 76 回>秋季応用物理学関係連合講演会, 名古屋国際会議場.

特許

藤田 恭久, 平儀野 雄斗, 竹内 啓, 田中 暁巳, 竹内 浩, 「酸化亜鉛微粒子の製造方法、酸化亜鉛微粒子」, 特願 2014-191465, 2014 年 9 月 19 日 特許出願.

受賞

2013, September, The 16th International Conference on II-VI Compound and Related Materials Best Student Presentation Award.

謝辞

本研究を行うにあたって、熱心なご指導、ご助言を頂きました島根大学総合理工学研究科藤田恭久教授に心より深く感謝致します。

高周波熱プラズマ装置でのナノ粒子生成及び試料測定など様々なことにご協力頂いた竹内電機田中暁巳様、島根県産業技術センター道垣内将司様に心から感謝致します。また、本研究を行うにあたって様々な支援を頂きました竹内電機株式会社 会長竹内浩様、社長竹内啓様に感謝致します。

本論文を執筆するにあたって、さまざまなご助言を頂きました島根大学総合理工学研究科 山田容土教授、影島博之教授、北川裕之准教授、葉文昌准教授に感謝致します。

本研究を行うにあたって、様々なご助言を頂きましたサンティエ技研 代表取締役金山信幸様に感謝致します。

日ごろのゼミや実験でお世話になりました吉田俊幸助教、Lin Jie 助教、元研究員の古林寛様、橋本英樹様、修士の皆様、4回生の皆様に感謝致します。最後に、博士後期課程まで進学させて頂き、様々なことを学ぶ機会を与えて下さった家族に心より感謝致します。