

氏名	平儀野 雄斗		
学位の種類	博士（工学）		
学位記番号	総博甲第105号		
学位授与年月日	平成28年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項		
文部科学省報告番号	甲第570号		
専攻名	マテリアル創成工学専攻		
学位論文題目	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 (Preparation of ZnO thin films and nanoparticles for the application of light emitting devices)		
論文審査委員	主査	島根大学教授	藤田 恭久
		島根大学教授	山田 容士
		島根大学教授	影島 博之
		島根大学准教授	北川 裕之
		島根大学准教授	葉 文昌

論文内容の要旨

(背景)

近年、窒化ガリウム(GaN)を用いた発光ダイオード(LED)照明は高効率な照明装置として期待されている。しかし、LED照明は既に商品化されているものの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。そのような背景から GaN に比べて資源が豊富であり高効率な発光を可能とする酸化亜鉛(ZnO)の薄膜やナノ粒子を用いた次世代発光デバイスが注目されている。しかし、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、これまで p 型化が困難とされてきた。近年、薄膜に関してはパルスレーザー堆積(PLD)法や分子線エピタキシー(MBE)法により ZnO 系薄膜 LED の作製が報告されている。一方で生産に適した有機金属気相成長(MOCVD)法は p 型化の母体結晶となる無添加 ZnO 薄膜の電気的特性が PLD 法や MBE 法に比べると劣るため、MOCVD 法による ZnO 系薄膜 LED は殆んど報告例がない。また、ナノ粒子に関しては、薄膜と比較して容易に p 型化が可能であるが、従来のナノ粒子の生成に用いられていた直流アークプラズマを用いたガス中蒸発法はプロセス的に不安定であることや量産性に乏しく、また電極層に使えるような低抵抗な n 型ナノ粒子の生成も困難であった。

(目的)

本研究では光デバイス応用のための ZnO 薄膜、ナノ粒子に関する上記課題解決を目的とする。まず、薄膜に関しては MOCVD 法を用いて PLD 法や MBE 法に匹敵する移動度 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア濃度 10^{17} cm^{-3} 以下の電気的特性を有する高品質無添加 ZnO 薄膜の成長技術を開発する。ナノ

粒子に関してはナノ粒子生成技術として従来技術よりも高純度化が可能で量産性に優れる高周波熱プラズマ法により窒素ドーピング及びガリウムドーピング ZnO ナノ粒子生成技術を開発する。

(MOCVD 法による高品質無添加酸化亜鉛薄膜の成長)

基板高速回転型 MOCVD 装置を用いて高品質無添加 ZnO 薄膜の成長を試みた。本研究では ZnO と格子定数のマッチングするサファイア *a* 面基板の使用を提案し、成長条件を最適化して結晶性を改善し、移動度 $140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の無添加 ZnO 薄膜の成長に成功した。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、単結晶 ZnO 基板に匹敵する値である。この成果によって、MOCVD 法においても p 型の母体結晶になりうる高品質無添加 ZnO 薄膜の成長が可能となった。

(高周波熱プラズマ法による酸化亜鉛系ナノ粒子の生成)

高周波熱プラズマ法により窒素ドーピング ZnO 系ナノ粒子の生成を行った。窒素ドーピングには乾燥空気ガスとアルゴンガスによる Air-Ar プラズマを用いた。また、比較として酸素ガスとアルゴンガスによる O_2 -Ar プラズマを用いた無添加 ZnO ナノ粒子の生成も行った。まず、Air-Ar プラズマの発光分光測定を行ったところ、744 nm, 822 nm, 868 nm の窒素原子由来のピークが確認され窒素ドーピングが可能であることがわかった。次に Air-Ar 及び O_2 -Ar プラズマ中に Zn 粉末(粒径 $< 180 \mu\text{m}$)を供給し、窒素ドーピング及び無添加 ZnO ナノ粒子の生成を試みた。窒素・酸素分析の結果、Zn 粉末の供給量が $1.10 \sim 1.65 \text{ g/min}$ の条件において窒素濃度 $3.1 \sim 4.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ が得られ、直流アークプラズマ蒸発法(= $4.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)と同程度のドーピングに成功した。それらの条件の粒子を用いて作製したデバイスはおおよそ 3 V 程度で立ち上がる整流性を示し、ZnO のバンド端(= 378 nm)に相当する発光スペクトルが確認された。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、ナノ粒子塗布型 LED を作製した。その結果、ガス中蒸発法を用いたナノ粒子と比べて塗布型 LED の発光強度は劣っているものの、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の増加を確認することができ、今回生成した窒素ドーピング ZnO ナノ粒子が正孔輸送層として働いていることを確認できた。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。

(高周波熱プラズマ法によるガリウムドーピング酸化亜鉛ナノ粒子の生成)

ガリウムドーピング ZnO ナノ粒子の生成には、GaN 粉末と Zn 粉末の混合粉末を O_2 -Ar プラズマ中に供給した。誘導結合プラズマ質量分析の結果、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 $0.56 \sim 4.63 \text{ at\%}$ まで制御できることがわかった。更に生成したガリウムドーピング ZnO ナノ粒子を用いて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、 $1/100$ 以下の抵抗率を示した。またガリウム濃度が、 0.56 at\% の時に抵抗率は $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となり透明導電膜に必要な抵抗率を達成した。以上の結果から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低抵抗 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ト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。

(まとめ)

量産性に優れた高品質無添加 ZnO 薄膜の成長技術と p 型及び低抵抗 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、低コストな ZnO 系発光デバイスの実用化に向けた高性能化など様々なデバイスへの展開が期待できる。

論文審査結果の要旨

本論文は、酸化亜鉛 (ZnO) を光デバイスに応用するための材料技術上の課題である有機金属気相成長法(MOCVD)による ZnO 薄膜の高品質化及び、高周波プラズマを用いた不純物添加 ZnO ナノ粒子の生成方法に関する。ZnO は、低コストで高効率な近紫外線発光が可能な半導体材料であり、p 型伝導制御が難しいものの、LED 照明装置などに用いられる窒化ガリウム系半導体に代わる短波長発光デバイスへの応用が期待されている。しかし、量産技術につながる MOCVD 法では、p 型化の母体結晶となる無添加 ZnO 薄膜が高キャリア密度の n 型伝導を示すために p 型化が困難であった。また、ZnO ナノ粒子に関しては、薄膜と比較して容易に p 型化が可能であるが、従来の p 型ナノ粒子の生成に用いていた唯一の方法である直流アークプラズマを用いたガス中蒸発法はプロセス的に不安定であることや量産性に乏しく、また低抵抗な n 型ナノ粒子の生成も困難であるという問題があった。本論文は、これらの課題の解決を目的に薄膜成長技術とナノ粒子生成技術の開発に取り組んだものである。

本論文の第 1 章では研究の背景、高品質無添加 ZnO 薄膜、ナノ粒子による ZnO の p 型化、導電性 ZnO ナノ粒子についての現状と課題についてまとめられており、本研究の目的を明確にしている。第 2 章では基板高速回転型 MOCVD 装置を用いてキャリア濃度 10^{17}cm^{-3} 以下の無添加 ZnO 薄膜の成長を目標として、成長条件の最適化を行った実験についてまとめている。本研究では、ZnO と格子定数のマッチングするサファイア a 面基板上への薄膜成長を提案し、成長条件の最適化の結果、得られた無添加 ZnO 薄膜のキャリア濃度 $1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 及び移動度 $140\text{cm}^2/\text{Vs}$ を達成した。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値である。第 3 章では、窒素ドーピングによる p 型 ZnO ナノ粒子の量産性に適した生成方法の開発を目標に高周波熱プラズマ法を提案して生成実験を行った結果についてまとめている。生成プラズマには発光分光分析から窒素ドーピングに適した条件を確認した Air-Ar プラズマを用い、亜鉛原料の供給量を変化させて $3.1 \sim 4.6 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 程度の窒素ドーピングができることを示した。更に、この窒素ドーピング ZnO ナノ粒子を p 型層に、第 2 章で述べた無添加 ZnO 薄膜を n 型層に用いて塗布型 LED を作成し、n 型層の挿入により発光強度が大幅に増加することを確認した。この結果はナノ粒子から n 型層へのホール注入を実証するもので、このナノ粒子が p 型であることを明らかにできた。第 4 章では、低抵抗 n 型 ZnO ナノ粒子の生成を目的に、高周波熱プラズマ法によりガリウムドーピング ZnO ナノ粒子の生成技術の開発を行った結果についてまとめている。本研究では、GaN 粉末と Zn 粉末の混合粉末を $\text{O}_2\text{-Ar}$ プラズマ中に供給し、ガリウム濃度 $0.56 \sim 4.63\text{at}\%$ のガリウムドーピング ZnO ナノ粒子の生成に成功した。このナノ粒子を用いて作製した焼結体の抵抗率は $1.0 \times 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$ となり、透明導電膜に使用できる低抵抗な導電性粒子を世界で初めて実現した。

本論文は世界的に盛んに行なわれている ZnO の研究の中で、応用上重要な材料技術の課題の解決を目指したものであり、2~4 章の結果は、それぞれ世界トップレベルの材料特性を示している。また、生産に適用できる方法を用いていることから、工業的にも極めて有益な成果と考えられる。上記の成果の内、2, 3 章はレフェリーシステムのある学術誌に 3 件の研究論文として掲載されている。また、3 章については特許出願も行われている。以上を総合的に評価して当該論文は学位論文に値すると認め、合格と判定した。