

氏名	ISLAM MD. MARUFUL		
学位の種類	博士（工学）		
学位記番号	総博甲第 153 号		
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 1 8 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 752 号		
専攻名	総合理工学専攻		
学位論文題目	<p>Improvement of Electrical Conductance on ZnO Nano-Particle Layers for Thin-Film-Transistor Applications with the Use of Thermal Diffusion Type Ga Doping  (熱拡散型 Ga ドーピングによる酸化亜鉛ナノ粒子層の電気伝導特性の改善と薄膜トランジスタ応用)</p>		
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	笹井 亮
		島根大学講師	吉田 俊幸

## 論文内容の要旨

The structural, morphological, optical, and electrical properties of Ga-doped ZnO NPs layer prepared by spray-coating method have been studied in this research, concerning two main topics with obtained two significant outcomes.

The 1<sup>st</sup> main topic is the effect of Ga-doping into ZnO NPs depending on the annealing temperature was investigated. This research focuses on the consequences of annealing temperature on electrical properties. One of the important aspects of this study is the Ga-diffusion mechanism. However, the crystallite size and the orientation of sprayed NPs, both are affected by the annealing with Ga-doping. To confirm the Ga-doping into ZnO, Ga 3d, Zn 3d, and O 1s spectra were analyzed through XPS measurement. The variation of the peak intensity and the energy difference suggested the Ga atoms diffused from Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into ZnO NPs. The lowest sheet resistance attained 225 Ω/sq in “Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO mixed and thermally treated in air”. It was therefore proposed that the NPs annealing at 800°C in our thermal diffusion type Ga-doping process plays an important role to reduce the resistivity of sprayed NPs layer which will improve the electrical conductivity to aim the TFT operation.

The 2<sup>nd</sup> main topic is the electrical conductivity of Ga-doped ZnO NP layers in terms of structural, optical, and electrical properties in relation to their thermal atmosphere.

Firstly, the structural properties of Ga-doped ZnO NPs layer have been investigated. The Ga-doped ZnO

NPs layer deposited on quartz substrates mainly shows high *a*-axis preferred orientation perpendicular to the substrate when deposited at 800°C, while the undoped ZnO shows both poor *c*-axis and *a*-axis orientation identical with lots of defects. Such poor structural properties and defects seriously degrade the performance of electrical conductivity of the NPs layer. The thermally Ga-diffused ZnO NPs samples registered a higher intensity, indicating improved crystallite growth and crystallinity. So, the high-temperature annealing leads to improvement of structural properties, depending on its ambient atmosphere. To understand the effects of these ambient phenomena separately, we employed the open-air, wet-air, dry-air, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> atmosphere during annealing. It was observed that improving the structure causes the crystallite size to increase and the crystallite boundary scattering to decrease, resulting in decreased resistivity which leads to the improvement of electrical conductivity of the NPs layer. The electrical conductivity was strongly deteriorated by the crystallite size and the crystallite boundary scattering induced by the inadequate structural properties.

Secondly, optical measurements were used to investigate the progression of the defect mechanism based on the previous findings. The native defects are cause for the degradation of electrical properties and discussed each defect separately by deconvoluting the PL spectra. The donor-acceptor pair (DAP) emission and the redshift of the exciton emission indicate the successful Ga doping into ZnO NPs.

Thirdly, the electrical properties of Ga-doped ZnO NP layers were investigated depending on the annealing atmosphere. It was found that the electrical conductivity of Ga-doped ZnO NP layers was significantly improved (increased 1000 times or greater) compared to the undoped layer. Using open-air and wet-air atmosphere during annealing, a very low resistivity of  $8.0 \times 10^2 \Omega/\text{sq}$  and  $8.8 \times 10^2 \Omega/\text{sq}$  was achieved which improved the current transportation ability between the TFT channel layer. This dramatic variation of sheet resistance is mainly due to the high humidity effect. It had been suggested that humidity is considered to play a key role in enhancing the characteristics of Ga-doped ZnO NPs layers during annealing.

## 論文審査結果の要旨

本論文は、酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子層の形成とその薄膜トランジスタ (TFT) チャネルへ応用するための材料技術、およびプロセス技術上の課題である粒子層の伝導特性向上に向けて取り組んだ研究に関するものである。TFT はディスプレイをはじめメモリーや演算回路など、現在の主要な情報機器に欠かせない技術の一つであり、あらゆる面で改善と発展が求められているデバイスである。その中で半導体粒子層を TFT チャネルに用いる技術は、低コスト性、大面積化および基板材料の選択性の点で大きな利点があり、従来技術では不可能とされた場所やサイズ、また材料の上にディスプレイや電子回路を作り込むことができ、近い将来のデバイス技術に革新的な変化をもたらすと期待されている。これに対して研究室ではすでに ZnO ナノ粒子層の形成とトランジスタ動作の確認は行われてきたが、ナノ粒子層の抵抗値が高すぎるという問題があった。本論文は、この問題を解決することを目的に、粒子層の低抵抗化と TFT チャネル層への応用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、粒子プロセスの必要性とその応用および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章は本論文の基礎的事項がまとめられている。まず本論文で半導体粒子層の材料として用いている ZnO について詳細に述べ、さらにドーピングや熱拡散、薄膜や粒子層の形成などの一般的な技術についてまとめている。また、ZnO 系 TFT

チャンネル材料として実用化されている InGaZnO-TFT についてもまとめている。第 3 章では本論文で用いているプロセスや評価技術について概略が述べられている。本論文でもっとも重要な ZnO 粒子への熱拡散型 Ga ドーピング法についてもここで説明されている。他、スプレー法による ZnO:Ga ナノ粒子層の作製法と本実験で用いた TFT 構造について説明され、さらに本論文で用いている評価法であるフォトルミネッセンス (PL) 法、X 線回折 (XRD) 法、X 線光電子分光 (XPS) 法などが概説されている。第 4 章では実際に ZnO ナノ粒子へ熱拡散型 Ga ドーピングを行い、その時の温度依存性を詳細に調べている。結果として大気中 800°C 60 分間の熱処理が効果的という結論を得て、Ga ドープしない場合と比べて 4 桁以上のシート抵抗値の減少を確認している。XPS 測定から Ga 原子の拡散と Ga-O 結合の発生を確認し、XRD 測定による格子定数の変化から一部の Zn 原子が Ga 原子と置き換わっていることを確認している。また粒子中の結晶子のサイズも大きくなり、これら化学的、構造的変化が低抵抗化に寄与していると結論づけている。第 5 章では前章の内容をさらに発展させ、Ga 熱拡散時のガス雰囲気の違いを詳細に評価している。前章より大気中で良好な結果を得たが、大気の構成要素である窒素や酸素の純ガスを使うと特性はあまり変わらず低抵抗化しないことが見出されている。乾燥空気と高湿度空気とを比べることでガス中の水分の効果を発見し、H 原子による n 型化の効果や水分子による Zn 原子の脱離と Ga 置換モデルを考案している。さらに得られた ZnO:Ga 粒子層上に TFT を作製し、ノンドープ ZnO 粒子層を用いた場合と比べて 1000 倍の電流輸送特性を持つことが示されている。第 6 章は本論文の総括が述べられている。

本論文で得られる結果は、今後の成長が期待される半導体粒子プロセスにおける重要な知見をもたらすものであり、学術的および工業的にも有益な成果と考えられる。本論文の内容はレフェリーシステムのある学術誌に 2 件の研究論文として掲載されている。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。