

氏名	山田 祐美加
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	自博甲第20号
学位授与年月日	令和8年3月19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884号
専攻名	創成理工学専攻
学位論文題目	酸化亜鉛系膜の電気特性制御および欠陥生成メカニズムに関する研究 (Study of electric property control and formation mechanism of crystalline defects of ZnO-based thin films)
論文審査委員	主査 島根大学教授 影島 博之 島根大学教授 山田 容士 島根大学教授 葉 文昌 島根大学教授 宮崎 英敏

## 論文内容の要旨

酸化亜鉛(ZnO)は広いバンドギャップと高い励起子束縛エネルギーを有するため、透明導電膜や紫外発光デバイス、センサ材料などの様々な応用が期待されている。しかし、ZnOにおける電気特性制御には多くの課題が残されているおり、GaやAlなど不純物ドーピングにより比較的容易にn型導電性を制御可能である一方、安定したp型ZnOの作製は困難である。その要因として不純物ドーピングにより導入したアクセプター性欠陥を自己補償効果によりドナー性欠陥が補償してしまうことが挙げられる。また、n型、p型のいずれにおいても、成膜条件や熱処理により誘起される様々な結晶欠陥がZnOの電気特性に顕著な影響を与える。したがって、電気特性を安定して制御するためには、欠陥生成メカニズムを本質的に理解することが重要な課題と考える。本研究では、ZnO系膜における電気特性制御とそれに関連する結晶欠陥生成メカニズムを明らかにすることを目的とし、成膜条件とドーピング元素、アニールプロセスがZnOの電気特性および結晶欠陥に及ぼす影響について評価した。

第1章では、ZnO系膜の物性やn型およびp型導電性制御の課題を提起した。第2章では、本研究における試料の作製方法及び評価方法について述べた。

第3,4章ではn型ZnOの導電性制御および結晶欠陥について述べた。第3章では、粉末原料を用いてZn添加ZnO粉末ターゲットを作製し、ターゲットへのZn添加量を変化させてスパッタリング成膜を行い、ZnO膜へのZn供給量が電気特性に及ぼす影響を明らかにした。ZnO膜にZnを供給するとキャリア密度とc軸長が伸長した。また、Zn供給したZnO膜に真空アニールを

施すと、Zn 脱離が生じる 300°C 以上でキャリア密度と  $c$  軸長が減少したことから、Zn 供給により格子間 Zn が生成したことが明らかとなった。第 4 章では、第 3 章で用いた Zn 供給方法を Ga 添加 ZnO(GZO)膜に適用し、Zn 供給が GZO 膜の電気特性に及ぼす影響を調査した。GZO 膜に Zn を供給すると、キャリア密度と移動度が増加したことで抵抗率が低下した。Zn 添加量を増加させるとキャリア密度が増加するが、過剰に Zn を供給してもキャリア密度は変化せず、飽和した。このことから、GZO 膜に供給できる Zn 量には上限があり、過剰に供給した Zn はキャリアを放出しない可能性が示唆された。また、Ga 添加量が GZO 膜の電気特性に及ぼす影響について、Zn 供給の有無で比較すると、Zn 供給せずに成膜した GZO 膜のキャリア密度は Ga 添加量が増加すると極めて低い値で飽和する傾向を示した。一方、Zn 供給すると、わずかに飽和するものの Ga 添加量の増加に伴いキャリア密度は単調に増加する傾向を示した。これらのことから、GZO 膜は Ga を添加すると、自己補償効果によりアクセプター性複合欠陥( $Ga_{Zn}-V_{Zn}$  と  $Ga_{Zn}-O_i$ )を形成していることを示し、Zn 供給することでこれらのアクセプター性複合欠陥を低減させることが明らかとなった。さらに、ZnO および GZO 膜どちらについても、Zn 供給により、キャリア密度とともに、移動度も上昇したことから、Zn 供給はポテンシャル障壁を低下させていることが分かった。

第 5, 6 章では ZnO の p 型化に向けて N<sub>2</sub> ガスを混合した雰囲気中で成膜することで N を添加し、N 量やアニール条件を制御するも p 型導電性は得られなかったが、プロセス条件により p 型/n 型導電性および結晶欠陥を制御した知見について述べた。第 5 章では、p 型化の課題の一つである N の固溶度限界を上昇させるため、N と同時に Zn をドナーとして供給し、Zn 供給の有無と N 添加量が ZnO 膜の電気特性に及ぼす影響を調査した。N 添加により、ZnO 膜の n 型キャリア密度が減少し、 $c$  軸長が伸長した。このキャリア密度の減少量は Zn 供給した ZnO(Zn:ZnO)膜の方が大きかった。これらの膜に真空アニールを施すと、N 添加した膜のキャリア密度が著しく減少した。これらのことから、Zn 供給すると NO アクセプター性欠陥が多く生成した可能性が示唆された。しかしながら、N 添加量を増加させるとキャリア密度が増加したことから、N 添加量が増加すると自己補償効果の寄与が大きくなり、ドナー性欠陥である格子間 Zn や O 空孔が多く形成されたことが考えられる。第 6 章では、N 添加 Zn:ZnO 膜の n 型キャリア密度を減少させるため、O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> アニールを施した。アニールを施すと雰囲気によらず N 添加 Zn:ZnO 膜のキャリア密度が減少し、抵抗率が上昇した。アニール温度が上昇すると O<sub>2</sub> アニールではキャリア密度が増加したのに対し、N<sub>2</sub> アニールでは 450°C でキャリア密度が減少し、500°C 以上で増加した。これらのことから、アニール中に雰囲気中の元素が膜に吸着することで、雰囲気によって異なる挙動を示したと考えられる。また、雰囲気によらず 600°C 以上の高温アニールでは、結晶特性や光学特性の N 添加の有無の差が確認できなかったことから、高温アニールでは添加した N 原子が脱離したことが考えられる。さらに、最もキャリア密度が減少した 450°C の N<sub>2</sub> アニールにおいて、アニール時間を長くするとキャリア密度が増加した。以上のことから、短時間 N<sub>2</sub> アニールでは N が膜に吸着し No を形成するが、長時間アニールでは結合の弱い N や浅い準位に形成された No が脱離し O 空孔や、安定な状態へ再配列した結果ドナー性複合欠陥( $No-Zn_i$ 、 $No-V_o$ )を形成した可能性が高いことが示唆された。

# 論文審査結果の要旨

試験においては、提出された博士論文の内容、関連論文、および公聴会での申請者自身による研究の口頭発表とその質疑・応答を総合的に審査した。

本博士論文は酸化亜鉛 (ZnO) の n 型化・p 型化の機構に関する研究論文で 7 つの章により構成されている。

第 1 章、第 2 章において研究背景と目的、および研究の手段が述べられている。

第 3 章、第 4 章では、n 型化の機構についてまとめられている。ここでは、Zn を供給するスパッタ成膜により ZnO 膜中にドナー性の結晶欠陥である格子間 Zn が生成すること、また Ga を導入した ZnO (GZO) 膜では、Ga がドナーとして作用するのと同時にアクセプター性の欠陥が生成し複合欠陥( $Ga_{Zn}-V_{Zn}$ 、あるいは  $Ga_{Zn}-O_i$ )を形成してキャリアを減少させることを示した。また、Zn 供給により ZnO 膜 および GZO 膜の移動度が上昇することを明らかにし、これはキャリアを散乱させる粒界ポテンシャル障壁が Zn 供給により低下するためであることを示した。

第 5 章、第 6 章では、窒素 (N) を ZnO 中に導入することにより期待される p 型化の機構についてまとめられている。ここでは、アクセプターとして機能する N の導入量を増加させるためのドナー (Zn) とアクセプター (N) の共添加の効果について述べられている。N の導入によっても ZnO 膜は p 型化せず n 型のままであったものの、N イオンはアクセプターとして機能することが示された。さらに N 添加 ZnO 膜を高温アニールした際の電気特性・結晶特性の変化から、高温で N が脱離するとドナー性の酸素 (O) 空孔が生成するために n 型キャリアが生成するというキャリア生成機構を提案した。

第 7 章では、本論文全体を総括している。

博士論文で述べられた n 型化の機構に関する研究は、歴史ある国際的な学術雑誌から 2 篇の関連論文として公表されている。筆頭著者論文を含むこれらの論文は英語で書かれており、出版社・査読者と英語によりやり取りがなされており、必要な英語能力も備わっていることが確認できる。さらに、公聴会では 40 分程度の研究内容の発表とそれに続く 20 分程度の質疑応答が行なわれたが、聴衆からの質問に対して本人の考えを丁寧に説明し、質問者との間で真摯に議論を行なっていたことから、専門的な内容を議論する能力も確認できた。

以上のことから、本博士論文は合格に相当すると判定した。