

機関番号：31308

研究種目：基盤研究 C

研究期間：平成 20 年度～平成 22 年度

課題番号：20560014

研究課題名（和文）水素共添加による p 型 ZnO ドーピング技術の開発

研究課題名（英文）Fabrication of p-type ZnO using hydrogen co-doping

研究代表者

安田 隆 (YASUDA, Takashi)

石巻専修大学・理工学部・教授

研究者番号：90182336

研究成果の概要（和文）：

ゾル・ゲル法で作成した ZnO 薄膜中の水素の振る舞いを検討した。水素ガス中で熱処理することにより、ZnO の抵抗率は熱処理前に比べて 2 桁低下した。この結果は、結晶中を拡散した水素が、ドナーとして機能していることを示している。次いで、低抵抗化した試料を、再度大気中で熱処理することにより、抵抗率を元の値に戻すこと、すなわち水素ドナーを結晶から引き出すことに成功した。水素を用いることにより、ZnO 結晶中に、ドナーを自由に出し入れできることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Behavior of hydrogen in sol-gel ZnO thin layers has been investigated. Resistivity of ZnO decreases two orders of magnitude by thermal annealing in hydrogen gas atmosphere. This result indicates that diffused hydrogen acts as donor in ZnO. Subsequent annealing in air puts the resistivity back to the previous value, indicating successful control of hydrogen input and output into ZnO by thermal annealing.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
21 年度	600,000	180,000	780,000
22 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：応用物理学，工学基礎・応用物性，結晶工学

キーワード：酸化亜鉛，ゾル・ゲル法，水素，電気伝導，ドナー，アクセプター

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛 (ZnO) の可能性が、透明電極材料から、紫外・青色発光デバイス、透明 FET へと広がり、研究が活性化していた時期である。既に、GaN と In_2O_3 が、それぞれ透明電極、青

色・白色 LED として、実用化されていたが、どちらもレアメタル（希少金属）を原料に含んでおり、それらの高騰が、生産の不安定要因として指摘されていた。ZnO の原料である亜鉛は、比較的豊富に存在するために、供給

が安定しており、GaN や In_2O_3 の機能を ZnO で置き換えることができると、工業的に大きなメリットがある。さらに、ZnO は、透明で大面積化が容易なために、ディスプレイ用 FET 材料としても注目されている。また、ZnO は、白粉の原料に用いられるほど、人体との親和性が高い。環境負荷の低い新しい半導体材料として、さらには、生体センサーなどの新しい分野への応用も期待されている。

ZnO デバイスの実用化を妨げる要因は、伝導度制御、特に p 型伝導の実現が困難なことにある。これまでに、多くの研究機関から、p 型 ZnO の報告がなされているが、その伝導度レベルと再現性は、未だ満足のいく状況にはない。本研究は、この伝導度制御の困難を解決するために、ZnO 中の水素の役割に着目した。ZnO 中の水素がドナーとして働く可能性は、いくつかのグループにより、理論・実験の両面から指摘されている。ZnO の伝導度制御の実現のために、この水素を利用しようというのが、本研究の着想である。ZnO 中の水素ドナーを利用した新しいドーピング技術の開発を狙う。

2. 研究の目的

本研究の目的は、小さくて軽い水素を、ZnO 結晶中に自由に出し入れできるドナーとして用い、電荷補償を利用した新しいドーピング技術を開発することにある。そのためには、はじめに、ZnO 中の水素ドナーの振る舞いを明らかにする必要がある。具体的な目標を下記に列挙する。

(1) ゼル・ゲル法による高品質 ZnO 結晶の合成条件を確立する。

面積を必要とするデバイスへの応用が期待されるので、原料を塗布して焼成する化学的合成法であるゼル・ゲル法を選択する。ゼル・ゲル法は、不純物原料候補も豊富であり、様々な元素のドーピング実験に適している。最適合成条件の確立をめざす。

(2) ZnO 結晶への水素ドナーを添加する条件を探索する。

水素ガス中の熱処理により水素の拡散を試みる。温度と時間など最適条件を探索する。

(3) 添加した水素ドナーを除去する条件を探索する。

(4) 水素を共添加することにより、高濃度アクセプタードーピングを実現する。

(5) アクセプターと水素を共添加した ZnO か

ら水素を取り除いて p 型 ZnO を作成する。

3. 研究の方法

(1) 結晶成長

結晶成長は、化学的合成法であるゼル・ゲル法を選択する。特徴は、装置が簡便で稼働コストが低いこと、大面積成膜に適していることが挙げられる。ゼル・ゲル法の特徴を生かすために、合成装置の設計・作成から研究をスタートし、最終的には、高品質結晶の成長条件を把握する。従来用いてきたスピントコート法に加え、薄膜堆積のプロセスをモニターするその場観察装置を備えたディップコート装置を自作し、ガラスおよびサファイア基板上に、均一な ZnO 薄膜を作成する条件を確立する。さらに、MOCVD 法で、薄い単結晶 ZnO テンプレートを作成することにより、ゼル・ゲル法 ZnO のさらなる高品質化を図る。

(2) 水素の添加

水素ガス中で、ZnO 薄膜を熱処理して、水素を結晶内部へ拡散させることにより、水素ドナーのドーピングを行う。ホール測定より、伝導度を求めて、最適な添加条件を探索する。

(3) 水素の除去

同様な熱処理により、水素の除去を試みる。雰囲気ガスを窒素あるいは大気に変えて、最適な処理温度と時間を探索する。

(4) 水素とアクセプター共添加

アクセプターとしては、Li や Na などの I 属元素および V 属元素の N を検討する。これら不純物を含むゼル・ゲル原料は、既に調査済みなので、事前に ZnO 原料に適量添加して調合する。アクセプター添加試料に、水素をドーピングして、その特性の変化を追跡する。水素の出入りは、(2) および (3) で確立した条件を参照する。

4. 研究成果

本研究で明らかとなった事実は下記のとおりである。

(1) 拡散による水素ドナーの添加

ZnO 薄膜 (膜厚: $0.25 \mu\text{m}$) を、水素ガス中で 400°C 、4 時間熱処理することにより、水素が結晶内部に拡散し、ドナーとして振る舞うことが明らかとなった。処理温度の上昇に伴って、抵抗率は低下する傾向を示し、最終的には 400°C で、成長直後の値に比べて、2 桁ほど低下する (図 1)。オレンジのデータは、窒素ガス中で処理した試料であるが、この場

合は、抵抗率の低下は見られない。熱処理温度 400°C 以上で、高抵抗化しているのは、ZnO と水素が反応して、膜が薄くなったためである。

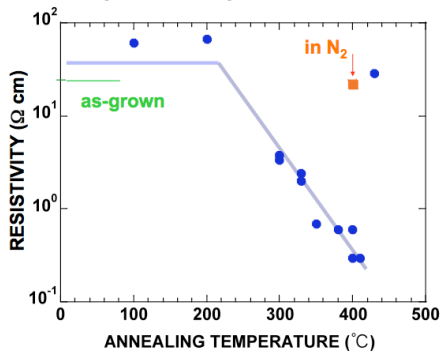


図 1 抵抗率の熱処理温度依存性

一方、試料の表面状態 (図 2) やフォトルミネッセンススペクトルは、水素処理前後で、大きく変化しない。水素と ZnO の反応によるダメージは比較的小さいものと考えられる。

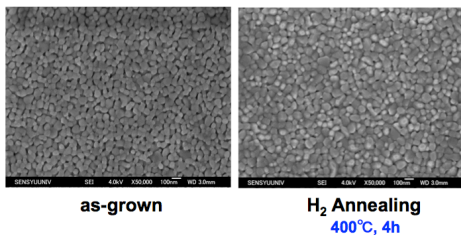


図 2 水素処理前と後の ZnO の電子顕微鏡写真

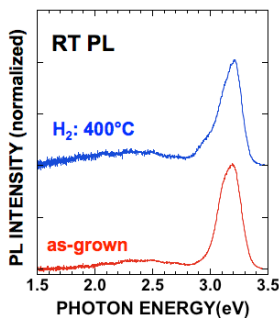


図 3 水素処理前後の ZnO のフォトルミネッセンススペクトル

(2) 水素ドナーの除去

ZnO 結晶中の水素ドナーの配置は、理論からは、格子間と、酸素置換の二通りの可能性が指摘されている (図 4)。

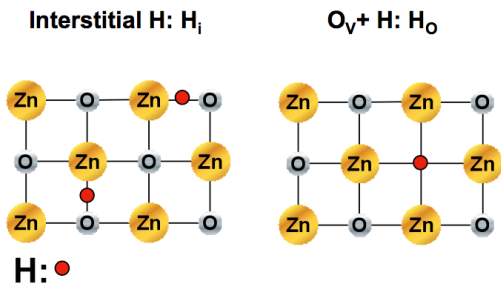


図 4 ZnO 結晶中の水素ドナーのサイト

一般的に、水素は原子半径が小さく、結晶中を動きやすいことが知られている。ZnO 中の水素も、比較的低温の熱処理で、容易に結晶外へ放出されることが期待される。酸素空孔の生成を抑えるために、処理雰囲気を大気として、水素拡散により低抵抗化した試料を再度熱処理した。抵抗率の熱処理温度依存性を図 5 に示す。予想通り、600°C、2 時間の熱処理で、抵抗率は、水素拡散前の値に戻っており、水素ドナーが結晶外へ出たことが示唆される。

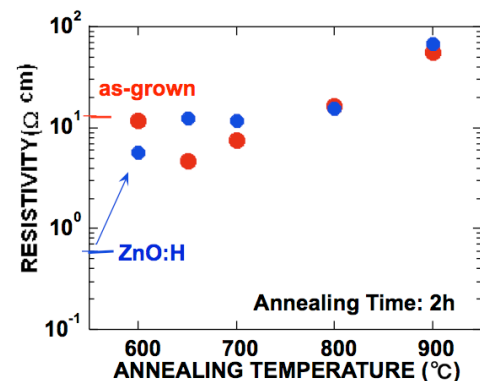


図 5 ZnO:H の熱処理による抵抗率の変化

これらの結果より、水素ドナーを ZnO 中に自由に出し入れできることが明らかとなった。本研究の最終目標は、水素ドナーによりアクセプターを電荷補償することにより、その添加を促進して、最後に水素ドナーを引き抜いて、p 型転換することにある。実験進行の不手際で、この目標は未だ達成できていないが、水素ドナーの機能を確認することはできている。引き続き実験を継続して、p 型ドーピングに挑戦していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

T. Yasuda, M. Utsumi and Y. Suzuki:
"Hydrogen Incorporation Effects into ZnO
Thin Films Synthesized by Sol-Gel Method"
2010 MRS Fall Meeting, Boston, USA,
November 29 - December 2, 2010

高橋勇樹, 金野文彰, 安田隆:「亜鉛アセチルアセトナートを用いた MOCVD 法 ZnO の結晶性 VI/II 比依存性」応用物理学会 2009 年秋, 富山

内海武佐志, 鈴木裕真, 安田隆:「ゾル・ゲル法で作成した ZnO 薄膜の水素処理効果」応用物理学会 2009 年春, 筑波

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 隆 (YASUDA, Takashi)
石巻専修大学・理工学部・教授
研究者番号: 90182336