

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04154

研究課題名（和文）ミストCVDによる量子ドット分散半導体薄膜の単一プロセス形成

研究課題名（英文）Fabrication of quantum-dot-dispersed semiconductor films by the single process using mist CVD

研究代表者

原 和彦（Hara, Kazuhiko）

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：80202266

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：発光特性の向上と新たな機能付加を目的とした新しいタイプの発光材料構造として提案した、バンドギャップ（ E_g ）の大きな半導体中に E_g の小さいナノ粒子を分散させたナノ粒子分散半導体薄膜を、ミスト化学気相法をベースとした単一プロセスにより作製することを目指し、その実現が可能であることを実証することを目的に行われた研究である。具体的には、粒径が約20 nmのZnO粒子をGa₂O₃または(Zn,Mg)Oに分散させた薄膜の作製に達成した。試料はZnO粒子由来の発光を示し、ZnO粒子へのキャリア閉じ込めが生じていることを示すと共に、次段階の粒子サイズの制御による量子効果の発現に期待がもたれる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案した簡易な単一作製プロセスにより、凝集しやすいという従来の量子ドット発光材料における課題解決の可能性を示し、さらにナノ粒子へのキャリア閉じ込めを確認し半導体の量子構造を作製できることを実証した。さらに、元来原料選択の自由度の大きさが特徴であったミストCVDにおいて、さらに固体粒子もミスト中に分散した状態で基板まで輸送できることを示した。これらにより、材料開発の手法を大幅に多様化でき、広く他の材料開発への貢献につながるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Aiming to fabricate the nanoparticle-dispersed semiconductor thin films, in which nanoparticles with small band gap (E_g) are dispersed in a semiconductor with a large E_g , by a single process based on the mist chemical vapor deposition method, this research was conducted to demonstrate the feasibility of the proposed material structure and fabrication process. We have achieved the fabrication of Ga₂O₃ or (Zn,Mg)O films dispersed with ZnO particles of about 20 nm in diameter. The grown samples showed luminescence originating from the ZnO particles, indicating that carrier confinement to the ZnO particles occur, which leads us to expect the quantum effects by controlling the particle size for the next stage.

研究分野：結晶光学、光物性

キーワード：ナノ粒子分散半導体薄膜 酸化亜鉛 酸化マグネシウム亜鉛 酸化ガリウム ミスト化学気相法 フォトルミネッセンス カソードルミネッセンス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

半導体のナノサイズ粒子(2~10 nm 径)である量子ドットは、1990年代に粒径の揃った CdSe ナノ粒子の合成法¹⁾が開発されたことが契機となり、新しいタイプの発光材料としてこれまで精力的に研究されてきた。さらに、バンドギャップ(E_g)の大きな材料で表面を覆うコア/シェル構造²⁾により発光効率が著しく改善されることも研究開発を促進した。量子ドットの発光材料として優れた点は、高い発光効率に加えて、量子サイズ効果により粒径により発光波長を制御できること、有機色素に比較して発光線幅が狭いことや耐光性が高いことであり、新規光源などへの応用が期待されている。既に、一部の液晶ディスプレイのバックライト用蛍光体として実用化もされている。

一方、課題としては、量子ドットは比表面積が大きいことから凝集しやすく、その凝集が発光効率を大幅に低下させてしまうことが挙げられる。このことは、応用のために、合成されるコロイド状のナノ粒子を、樹脂³⁾やガラス⁴⁾に分散させて固定化する場合に問題になる。また、強制起条件で輝度飽和が生じることも応用の幅を狭めている。この原因として、1つの量子ドット内に存在する2対の電子-正孔対の間で生じるオージェ過程によるものと考えられている⁵⁾。従って、これら2つの課題を解決できれば、量子ドットの実用化と高性能化を加速できると期待される。

2. 研究の目的

課題克服の手段として、本研究では「量子ドット分散半導体薄膜」を提案した(図1(a))。量子ドット分散半導体薄膜は、 E_g の大きな半導体中に、 E_g の小さい半導体のナノ粒子を分散させた構造の薄膜で、ナノ粒子が量子ドットのコアとして機能する。成膜と同時にナノ粒子を膜中に分散させた状態で取り込むことにより、量子ドットで問題となる凝集は根本的に抑えられる。さらに、オージェ過程による非発光過程はシェル部の半導体層を厚くすることにより抑制できるとされていることから⁶⁾、コア部の周囲にシェル層に相当する障壁層が厚く存在する量子ドット分散半導体薄膜では、オージェ過程も抑制できると期待される。

さらに、提案の構造では、障壁層部が半導体であることが、従来の発光媒体で用いられている樹脂やガラスとは本質的に異なる。このことにより、薄膜の大部分を占める障壁層で励起された電子および正孔も、拡散を経てコア部分のポテンシャル井戸に効率よく蓄積されることが期待される。この効果による、発光効率の増大、発光時定数の減少、反転分布状態の実現などの新しい特性を新機能として獲得できると期待される。

本研究の目的は、「提案する量子ドット分散半導体薄膜の開発に向けた第1段階として、発光材料としての有効性を明らかにすること」である。具体的には、モデルケースとして ZnO をコア部とする酸化物系材料を採り上げ、次の2項目の達成を目指す。

- (1) 独自に考案したミスト化学気相法(ミスト CVD)を活用した単一の CVD プロセスによる成膜法の基本プロセスの確立すること
- (2) 量子ドット分散半導体薄膜における発光特性制御・向上の可能性を明らかにすること

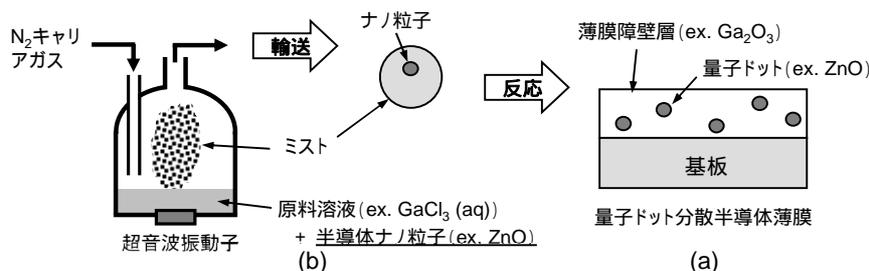


図1 開発を目指した(a)量子ドット分散半導体薄膜と(b)その作成プロセスの概念図

3. 研究の方法

提案する新構造の作製プロセスを開発するために活用するミスト CVD は、原料溶液に超音波を印加し、発生するミストをキャリアガスで輸送して反応炉で原料を熱分解させることにより、基板上に成膜させる方法であり、酸化物を中心に高品質な薄膜の作製を可能とする技術である⁷⁾。長所の1つは、従来の CVD では原料として利用できなかった蒸気圧の低い物質であっても、溶液化できれば成膜用原料として利用でき、原料選択の幅が広がるということである。本研究での着眼点は、さらに固体粒子もミスト中に分散した状態で基板まで輸送できると期待するという期待である(図1(b))。そこで本研究では、薄膜作製用の原料溶液中にコアとなるナノ粒子を始めから分散させることにより、これらをミストと一緒に供給し、基板上にコアを取り込みながら薄膜を形成するプロセスの実現を目指した。この新手法により、単一成膜プロセスによる量子構造の形成が見込まれる。使用したミスト CVD 装置は自作したものである。ミスト発生用に 2.4 MHz の超音波振動子を使用し、N₂ をキャリアガスとして反応部に輸送した。反応部はヒーター

上に Si ウエハ、基板、石英製リアクターの順に重ねて構成されている。リアクターとしては、斜方吹付型とファインチャンネル型を使用した(図2)。

薄膜障壁層材料としては、コア部の ZnO ($E_g = 3.4 \text{ eV}$) よりも大きな E_g をもち、ZnO との結晶構造の類似性から、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 混晶 ($x = 0.15$ で $E_g \sim 3.7 \text{ eV}$) および $\alpha\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ で $E_g \sim 5 \text{ eV}$) を選択した。基板としては、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ および $\alpha\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ の単結晶成長に適した a 面および c 面サファイアを選択した。原料としては、酢酸塩 (Zn, Mg) と塩化物 (Ga, Al) をそれぞれの元素について使用した。ZnO ナノ粒子としては、品質が安定している市販の 20 nm 径のナノパウダーを用いた。この径では量子サイズ効果による発光の短波長化はほとんど生じないが、

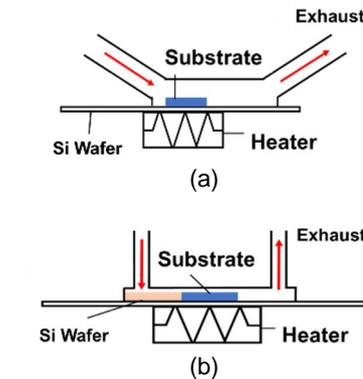


図2 使用したリアクター。(a)斜方吹付型、(b)ファインチャンネル型

達成を目指している課題の解決と新機能の発現の検証は可能である。試料の構造評価には、透過電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散 X 線分光 (EDX)、走査電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD) を使用した。発光特性の評価には、フォトルミネッセンス (PL) およびカソードルミネッセンス (CL) を用いた。

4. 研究成果

(1) リアクター形状について

斜方吹付型とファインチャンネル型リアクターについて検討した結果、後者に比べ前者は、膜厚の均一性には劣ったが、膜中へのナノ粒子の取り込み効率は高かった。この違いはミストの蒸発分解の際に放出されるナノ粒子の挙動が異なることを示しており、リアクター設計上重要な知見といえる。以降に示す研究成果は、斜方吹付型リアクターを使用して得られたものである。

(2) ZnO ナノ粒子分散 (Zn,Mg)O 薄膜の作製と評価

Zn 原料として酢酸亜鉛二水和物、Mg 原料として酢酸マグネシウム四水和物をそれぞれ用い、これらを純水に溶解させ、合わせて 0.01 mol/L になるように調製して原料溶液とした。ナノ粒子を供給する場合は、原料溶液に ZnO ナノ粒子を 800 mg/L 加えた。基板温度 (T_g) を所定の温度まで上昇させた後、ミストを発生させ、1.0 L/min の N_2 キャリアガスで反応部まで輸送した。成長時間は 1 時間である。

バリア層の Mg 組成依存性

まず、a 面サファイア基板の上に、550 から 750 °C までの異なる T_g で ZnO 薄膜を成長し評価を行った。その結果から、c 軸へ単一配向し、さらに X 線回折の線幅が最も小さい 650 °C を T_g の最適値に決定した。これらの試料の CL スペクトルは、380 nm 付近の ZnO のバンド端発光と 600 nm 付近の欠陥発光から構成されていたが、この温度ではバンド端発光が支配的で発光特性も良好であることを確認した。次いで、 T_g を 650 °C に固定し、異なる Mg 原料モル比 (C_{Mg}) で (Zn,Mg)O 薄膜を作製した。その結果、 C_{Mg} の増加に従い c 軸長が減少し、(Zn,Mg)O 混晶が形成されることを確認した(図3)。発光測定からは、Mg 組成の増加に伴い欠陥発光が増大するものの、バンド端発光が短波長側へシフトすることから、 E_g の増加も確認した。 $C_{Mg} = 40\%$ までの範囲で、膜中の Mg 組成 x が約 0.18、バンド端発光のピークエネルギーが約 3.8 eV までの制御が可能であった。図4には、 $C_{Mg} = 30\%$ で作製した試料の CL スペクトルを、ZnO 薄膜と比較して示した。これらのバンドギャップの差は、およそ 0.5 eV である。

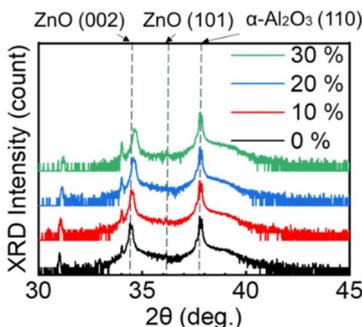


図3 $T_g = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ において異なる C_{Mg} で作製した (Zn,Mg)O 薄膜の XRD パターン。

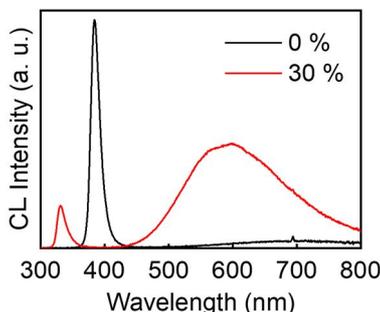


図4 $T_g = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ において $C_{Mg} = 30\%$ で作製した (Zn,Mg)O 薄膜と ZnO 薄膜の CL スペクトル。

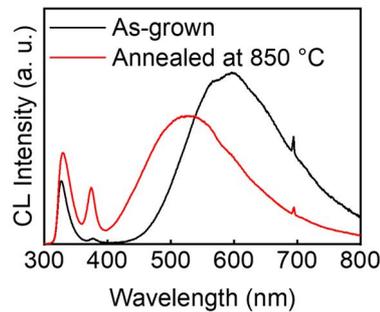


図5 ZnO ナノ粒子を添加した (Zn,Mg)O 薄膜の CL スペクトルとアニールによる変化。 $T_g = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $C_{Mg} = 30\%$ である。

上述の実験により決定した作製条件において ZnO ナノ粒子を供給し、ZnO ナノ粒子分散 (Zn,Mg)O 薄膜の作製を行った。その結果、 $C_{Mg} \geq 20\%$ で作製した試料 (x は、約 0.1 以上) においては、(Zn,Mg)O 薄膜でみられた発光に加えて 375 ~ 380 nm 付近に発光ピークが観測された (図 5)。これは ZnO ナノ粒子のみの発光との比較から、バリア層に含まれるナノ粒子からの発光と同定できる。これらの結果は、約 0.3 eV の E_g 差以上で (Zn,Mg)O 薄膜中に取り込まれた ZnO ナノ粒子に、励起により生成されたキャリアが閉じ込められたことを示している。一方、SEM 像においては、表面に大きな粒子状の堆積物が形成されていることを確認した。これは、添加したナノ粒子が核となる成長が生じたためと考えられる。

ポストアニールの効果

$T_g = 650^\circ\text{C}$ 、 $C_{Mg} = 30\%$ の成長条件で、ZnO ナノ粒子を添加した場合と添加しない場合の 2 種類の試料を作製した。成長後、1 回目のアニールを 750°C で、2 回目のアニールを 850°C で行った。ナノ粒子を添加せずに成長させた試料では、330 nm 付近の (Zn,Mg)O のバンド端発光が、2 回目のアニール後に著しく増強されている。逆に、600 nm 付近の可視領域で観測される欠陥由来の発光は、アニール後に減少した。同様に、ナノ粒子を成長させた試料について、アニール前と 2 回目のアニール後に CL 測定を行った結果を図 5 に示した。アニール前は 380 nm 付近にナノ粒子からの発光がわずかに見えるが、2 回目のアニール後にこの発光が増加していることがわかる。このような発光特性の向上は、アニール処理によってナノ粒子の周囲や内部の欠陥が除去されたことに起因すると考えられる。この結晶性の向上は、(Zn,Mg)O 層で励起されたキャリアを ZnO ナノ粒子に集めやすくするためにも重要である。

基板温度依存性

C_{Mg} を 30% に固定して、改めて基板温度依存性を調べた。380 nm 付近の ZnO ナノ粒子由来の発光が 650°C 以上で観測された。この発光の強度は、温度の上昇に従い強くなる傾向にあった。これは、アニール効果と同様なナノ粒子自体の結晶性や、ナノ粒子/バリア層界面の状態が改善されたためと考えられる。このことから、より高温での成長や成膜後のアニールにより ZnO ナノ粒子由来の発光強度が増大することが期待される。また、各試料から観測されたナノ粒子からの発光ピーク波長は約 375 nm であり、ナノ粒子単体の発光波長 (380 nm) から短波長側にシフトしていた。さらに、 750°C の試料のナノ粒子からの発光は、 650°C よりもわずかに短波長側にピークシフトしていた。以上の結果から、成膜時にナノ粒子へ Mg の拡散が示唆され、その拡散は高温である程顕著に起こると考えられる。

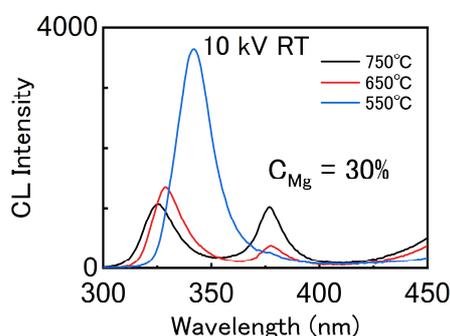


図 6 ZnO ナノ粒子添加 (Zn,Mg)O 薄膜のバンド端 CL スペクトルの T_g による変化。

(3) ZnO ナノ粒子分散 (Al,Ga)₂O₃ 薄膜の作製と評価

ZnO ナノ粒子分散 Ga₂O₃ 薄膜

Ga 原料として GaCl₃ を用い、これを純水中で濃度が 0.005 mol/L になるように調製し、原料溶液とした。ZnO ナノ粒子を添加する場合は、上記の原料溶液に 200 ~ 800 mg/L の割合で添加した。基板としては c 面サファイアを用い、所定の基板温度まで上昇させたのち、ミストを発生させた。成長時間は 1 時間である。

$T_g = 400 \sim 550^\circ\text{C}$ で作製した Ga₂O₃ 薄膜はすべて α 相の単相であったが、 $T_g = 450^\circ\text{C}$ において α 相の回折強度が最も大きくなったことから、この温度を T_g の最適値とし ZnO ナノ粒子の添加を行った。図 7 に、作製した試料の PL スペクトルを示す。添加量が 200 mg/L までの試料からは、400 nm 付近にブロードな発光ピークがみられるが、これは α -Ga₂O₃ の欠陥由来の発光と考えられる。添加量が 400 mg/L 以上では、380 nm 付近に ZnO 由来の発光ピークが明確に確認された。一方、ナノ粒子からの発光強度が添加量に比例しないことから、発光に寄与するナノ粒子を形成するには、ある程度以上のナノ粒子を原料溶液に添加する必要があることもわかった。

構造評価

ナノ粒子添加量を 800 mg/L として作製した ZnO ナノ粒子分散 Ga₂O₃ 薄膜の断面を TEM により観察した。この薄膜は主に 10 ~ 30 nm 径のグレインから構成されることがわかった。また、格子像やモアレがみられることから、結晶質であるが、そ

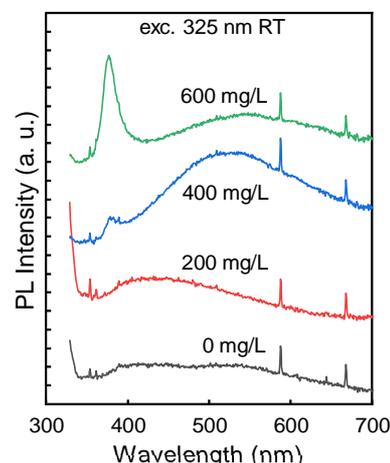


図 7 ZnO ナノ粒子分散 Ga₂O₃ 薄膜の PL スペクトルの ZnO ナノ粒子添加量依存性。

これらの方位が異なることから多結晶であった。これは、ナノ粒子が膜中に取り込まれる際に方位が定まらないためと考えられるが、ナノ粒子由来の発光が観測されることからキャリア閉じ込めに対する影響は限定的と考えられる。

さらに EDX による元素分析を行ったところ、Ga および O の組成像からこれらの元素が薄膜中でほぼ一様に分布しており、このことから主要な構成物質は Ga_2O_3 であることが確認された。一方、Zn は薄膜中で不均一に分布していることがわかる。この分析領域では 1 ヶ所だけであるが、粒状の高濃度領域が観測された。そのサイズから、ZnO ナノ粒子とみなせる。その他の分析箇所においても数 at% の Zn 元素が検出されている。その理由としては、TEM 試料の厚さ方向に分布している ZnO ナノ粒子の存在を示している可能性、および ZnO ナノ粒子が Ga_2O_3 薄膜中に取り込まれる際に分解されて、Zn が不純物として Ga_2O_3 中に存在している可能性が考えられる。

(4) 総括

以上の結果より、本研究は次のようにまとめられる。

・ ZnO ナノ粒子分散(Zn,Mg)O 薄膜について：

薄膜の Mg 組成 x が 0.1 以上の場合に、ZnO ナノ粒子由来の発光が得られることを明らかにした。この結果は、ナノ粒子とバリア層の E_g 差が 0.3 eV 程度以上ある場合に、キャリアの閉じ込め効果が明確に表れることを示している。

・ ポストアニール効果について：

作製した ZnO ナノ粒子分散(Zn,Mg)O 薄膜に対し窒素雰囲気中でアニールを施した結果、高温かつ高い Mg 原料濃度で成長させた試料において、ZnO ナノ粒子由来の発光増大が確認された。これは、薄膜中およびナノ粒子の内部や周囲の欠陥が取り除かれたためと考えられ、アニールの有効性が示された。

・ ZnO ナノ粒子分散 Ga_2O_3 薄膜作製について：

結晶性が最も良好な Ga_2O_3 薄膜が成長可能であった 450 °C において ZnO ナノ粒子を分散させた結果、相を維持し、同時にナノ粒子由来の発光を示す試料の作製に成功した。構造評価と化学分析から、ZnO ナノ粒子が Ga_2O_3 薄膜中に存在することを確認した。

一方、課題としては、

・ ZnO ナノ粒子の添加量が低い場合にはナノ粒子由来の発光が得られ難い

・ ZnO ナノ粒子が成膜過程で分解し、薄膜中に Zn が不純物として取り込まれている可能性が示唆される

・ $(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3$ 薄膜の作製において、Al が取り込まれる条件の探索

・ 酸化物以外の材料系への展開

などが残されている。量子ドット分散半導体薄膜の特性向上に向け、原料溶液中のナノ粒子が膜中に取り込まれるまでの過程を明らかにするなど、本研究で得られた新たな知見を元にさらに検討を要する。

参考文献：1) C. B. Murray et al., J. Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1993)など; 2) M. A. Hines et al., J. Phys. Chem. 100, 468 (1996); 3) Y. Iso et al., Langmuir, 30, 1465 (2014)など; 4) 村瀬, 応用物理, 80, 325 (2011)など; 5) Y. Kanemitsu, Acc. Chem. Res. 46, 1358 (2013); 6) S. Brovelli et al., Nano Lett. 14, 486 (2014); 7) 金子他, J. Soc. Mater. Sci., Jpn, 59, 686 (2010)など。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 田中京輔、奈良俊宏、矢ヶ崎司、伊藤里樹、光野徹也、小南裕子、原和彦 | 4. 巻 122 |
| 2. 論文標題 ミストCVD法により作製したナノ粒子分散(Zn,Mg)O薄膜へのアニールの効果 | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告 | 6. 最初と最後の頁 13-16 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 田中京輔、奈良俊宏、矢ヶ崎司、伊藤里樹、光野徹也、小南裕子、原和彦 |
| 2. 発表標題 ミスト CVD法により作製したナノ粒子分散 (Zn,Mg)O薄膜への アニールの効果 |
| 3. 学会等名 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 矢ヶ崎 司、奈良 俊宏、田中 京輔、伊藤 里樹、光野 徹也、小南 裕子、原 和彦 |
| 2. 発表標題 ミスト CVD による ZnO ナノ粒子分散(Ga,Al)2O3 薄膜の作製 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 奈良 俊宏、小野田 翔悟、矢ヶ崎 司、田中 京輔、光野 徹也、小南 裕子、原 和彦 |
| 2. 発表標題 ミストCVDによるZnOナノ粒子分散ZnMgO薄膜の作製 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|