

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 11 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360014

研究課題名(和文) 触媒反応生成高エネルギー水分子ビームを用いた高品位酸化亜鉛薄膜成長技術の構築

研究課題名(英文) Creation of growth technique for high-quality zinc oxide thin films using catalytically generated high-energy H₂O beam

研究代表者

安井 寛治 (Yasui, Kanji)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70126481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：次世代紫外LDや紫外LED、低抵抗透明導電膜作製を目指して触媒表面での水素、酸素の燃焼反応により生成した高エネルギーH₂Oビームを用いたZnO結晶膜作製技術の構築を行った。その結果、サファイア基板上で世界最高レベルの大きな電子移動度のZnO結晶膜の作製に成功した。窒素酸化物ガスによりドーピングを行った結果、電子濃度の減少、中性アクセプタ束縛励起子による発光を観測し、窒素ドーピングが確認された。H₂Oビームについて反応空間での断熱膨張過程での冷却状態を観測したところ、開口角が大きいノズルからの噴出されたH₂Oビーム程、低温になりノズル構造によってビームエネルギー分布に違いが生じることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Aiming at the fabrication of next-generation ultraviolet laser diodes and light-emitting diodes, creation of growth technique for high-quality zinc oxide thin films using catalytically generated high-energy H₂O beam was conducted. As a result, zinc oxide thin films with the high electron mobility greater than 200 cm²/Vs were obtained. By the oxynitrogen gas addition during the ZnO film growth, the decrease in the electron concentration and an observation of neutral acceptor bound exciton emissions. The possibility of the fabrication on p-type zinc oxide films by nitrogen doping was confirmed. By the observation of the H₂O beam energy in an adiabatic expansion process in the reaction space, the difference in the beam energy dependent on angular aperture of the nozzles was confirmed.

研究分野：薄膜・表面界面物性

キーワード：化学気相堆積法 触媒反応 酸化亜鉛薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年窒化物半導体 (GaN/In GaN) を用いた白色発光ダイオード(LED)の発光効率が蛍光灯の効率を越え、また低価格化の進行により白色 LED による照明機器の巨大な市場が作られつつある。また青色レーザー(LD)を搭載したブルーレイディスク装置の実用化により高密度記録媒体、記録装置においても大きな進展があった。ただ GaN/InGaN 系 LED, LD には、希少元素であるインジウム(In)が使用されており、希少元素を用いない LED による長寿命で高効率の照明機器や短波長 LD の開発が望まれている。現在、次世代の白色 LED 用紫外光源や紫外 LD のデバイスの候補として酸化亜鉛系(ZnO/MgZnO)デバイスが注目されており、生産性の高い高品位酸化亜鉛(ZnO)半導体薄膜およびデバイス作製技術の開発が待たれている。また近年、液晶や有機 EL 等の省エネ効果の高いフラットパネルディスプレイの市場も広がっている。同時に二酸化炭素の排出のない太陽光発電システム等、自然エネルギーの更なる利用が求められており、太陽電池パネル製造の産業規模も年々拡大している。これらフラットパネルディスプレイや太陽電池には透明導電膜が必要不可欠である。透明導電膜として ITO (Sn 添加 In₂O₃) 膜が広く用いられているが、ここにも In が大量に使用されており In を含まない透明導電膜の候補としても ZnO が注目されている。申請者は、窒化ガリウム(GaN)系半導体を用いて実用化された青色 LED や LD、白色 LED に代わる高品質で希少元素を用いない紫外 LED や LD の作製技術の構築を目指して新しい CVD 法について研究してきた。一般的な有機金属気相化学堆積法(MOCVD)では大量の資源(原料ガスやキャリアガス)や基板加熱用に大量の消費電力が必要である。そこで原料ガスを触媒表面で自己発熱反応をさせることで高エネルギープリカーサを生成し、それを用いて酸化物結晶薄膜を低温で堆積する手法を考案した。即ち、白金ナノ粒子表面での水素・酸素の燃焼反応により高温の水分子(H₂O)を生成し真空チャンパーにビーム状に噴出して金属原料ガスと反応させ高品位 ZnO 薄膜を堆積させることに成功し、以下の特許を取得した(安井他、「金属酸化物薄膜の製造方法」特願 2007-135817 及び PCT 出願「金属酸化物薄膜の製造方法および製造装置」PCT/JP2008/ 059087、登録番号: ZL200880015431.8)。

2. 研究の目的

本研究課題は、背景で述べたように申請者が最近見出した Pt ナノ粒子表面での水素・酸素の燃焼反応を用いた金属酸化物薄膜の堆積技術を元に、以下の研究項目を実施する事により高品質な ZnO 結晶薄膜を成長させるための CVD 装置構造の最適化と作製プロセスの最適化を目指す事を目的としている。

1. 次世代紫外 LD や紫外 LED のための高品位 ZnO 結晶薄膜の成長と p 型ドーピング技術の構築
2. 低抵抗 ZnO 系透明導電膜作製のための省エネルギーCVD 技術の構築
3. 触媒反応で生成した高エネルギーH₂O ビームのエネルギー状態並びに構成活性種の同定と金属原料ガスとの気相反応の解析

3. 研究の方法

本研究計画の3年間で触媒反応を用いた ZnO 結晶薄膜の成長技術を構築し、その技術をもとにサファイア基板上での高品位エピタキシャル膜の成長、ガラス基板上での低抵抗 ZnO 系透明導電膜作製、そして高品位結晶膜作製時における高エネルギーH₂O ビームのエネルギー状態並びに構成活性種を同定するため以下の実験を行った。

- (1) 高品位真性 ZnO 膜のヘテロエピタキシャル成長実験
水素・酸素の流量比、反応部の圧力、高エネルギー水分子と亜鉛原料ガスの供給手順と結晶品質の相関などを調べ、高品位 ZnO エピタキシャル膜成長プロセスの最適化を行う。
- (2) 高品位 ZnO 膜への Al のドーピングによる低抵抗透明導電膜の堆積とその物性評価
(1)のエピタキシャル膜成長プロセスの結果をもとにガラス基板上への低抵抗 Al ドープ ZnO 薄膜の成長を目指す。具体的には種々の初期成長層の挿入による効果を調べた。
- (3)アクセプタードーピングによる p 型 ZnO 結晶のヘテロエピタキシャル薄膜の作製
窒素ドープによる p 型 ZnO 結晶膜作製を目指して N₂O ガス添加による膜特性の評価。
- (4) 生成された高エネルギーH₂O ビーム中に含まれる O 及び H ラジカル、OH ラジカルの検出

真空紫外レーザーを用いた一光子レーザー誘起蛍光法等によるO及びHラジカルの検出と絶対密度評価、紫外レーザー誘起蛍光法によるOHラジカルの検出と絶対密度評価

4. 研究成果

(1) 高品位真性 ZnO 膜のヘテロエピタキシャル成長実験

まず成長条件の最適化により高品位の ZnO 結晶膜のヘテロエピタキシャル実験を重ねた結果、A 面サファイア基板上での成長において 8.0 μm の厚膜ではあるものの室温 (290K)での Hall 移動度 207 cm²/Vs、残留キャリア(電子)濃度 5.7 × 10¹⁶ cm⁻³ の高移動度、低残留キャリア濃度の高品位エピタキシャル膜の成長に成功した。これらの値はサファイア基板上においてこれまで分子線エピタキシー法やパルスレーザー堆積法等を含むあらゆる成長法の結果の中で最も優れた値であり本薄膜成長技術が、高品位 ZnO 結晶膜の成長に最適な手法である事が証明された。さらに堆積時間を変えて様々な膜厚の ZnO エピタキシャル膜を成長させその特性を調べたところ図 1 のように膜厚と共に結晶配向性が向上し、それにあわせて Hall 移動度が大きくなる事が分かった(図 2 参照)。また様々な膜厚の Hall 移動度の温度依存性(図 3 参照)からサファイア基板上 200nm 以下の成長初期層が欠陥密度の大きな縮退層になっている事が推察された。この事からデバイスレベルの高品位結晶膜には 1μm 以上の膜厚が必要である事が分かった。この欠陥密度の膜厚依存性を直接解析すべく断面 TEM 観察において 2 波回折条件により観察した TEM をもとに Ham 法により転移密度を評価したところ、基板膜成長界面の 30 nm の成長初期層では総転位密度 1.6 × 10¹¹ cm⁻² と高密度であったのに対し、膜厚 5μm の膜表面近傍 1.35μm の層の総転位密度は 1.1 × 10⁹ cm⁻² と大きく減少している事が分かった。

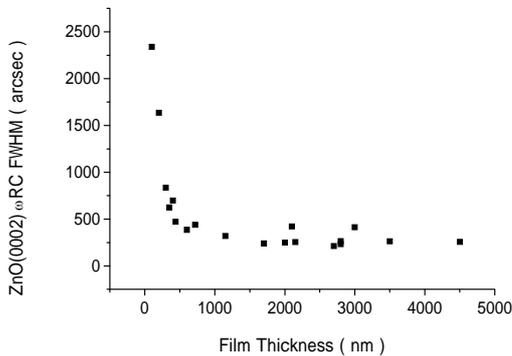


図 1 ZnO(0002)回折ωロッキングカーブの半値幅

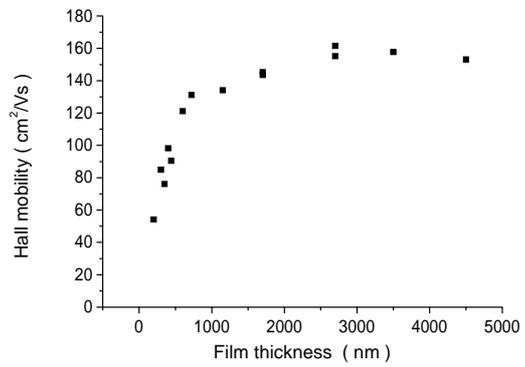


図 2 Hall 移動度の膜厚依存性

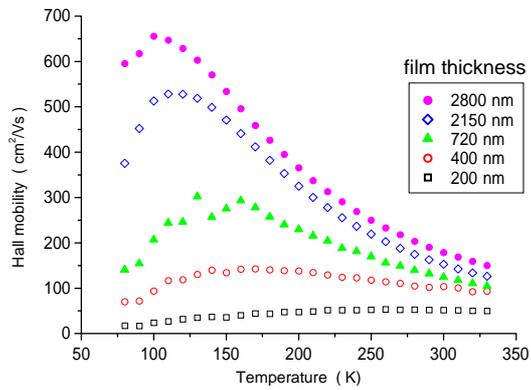


図 3 様々な膜厚の Hall 移動度の温度依存性

(2) 高品位 ZnO 膜への Al ドープによる低抵抗透明導電膜の堆積とその物性評価

まず透明導電膜への応用を考え、ガラス基板上への Al ドープ ZnO 膜堆積においてスパッタバッファ層及び低温 CVD バッファ層の挿入効果を調べた。結果、ガラス基板上への直接堆積膜では電子移動度が 12~22 cm²/Vs であったのに対し、適切な厚さでスパッタバッファ層を挿入したサンプルで 10²⁰ cm⁻³ の Al ドープサンプルにおいて 33.8 cm²/Vs の高移動度の ZnO 膜を、低温 CVD バッファ層挿入サンプルにおいても 32.9 cm²/Vs の高移動度の ZnO 膜を得た。さらに適切な厚さのバッファ層挿入によりバンド端の揺らぎの減少を示すサブバンドギャップの吸収に関する経験的パラメータ E₀ が小さくなり、その結果 400nm~600nm の可視光領域の透過率が向上した(図 4, 5 参照)。

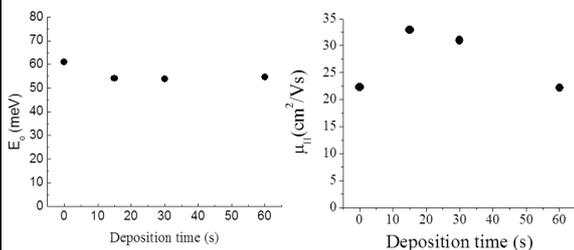


図 4 E₀ 及び電子移動度のバッファ層堆積時間

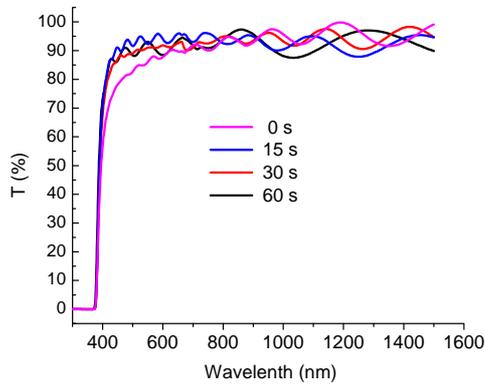


図5 低温バッファ層挿入時間による透過率特性

ただ当初目標とした 10^{20} cm^{-3} の Al ドープサンプルにおいて移動度 $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高移動度透明導電膜の作製には成功しておらず、今後の更なる堆積装置及びプロセスの最適化が必要であることが分かった。

(3) N_2O を用いたアクセプタードーピングによる p 型 ZnO 結晶のヘテロエピタキシャル薄膜の作製

p 型 ZnO 結晶膜の成長を目指してまず窒素ドーピングガスとして N_2O の添加実験を行った結果、p 型膜の作製には至らなかったが、ノンドーピング膜に比べ結晶品質が格段に向上し、 N_2O 添加ガス圧 $3.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ のサンプルにおいて ZnO(0002) のロックアップカーブの半値幅 147 arcsec の c 軸配向性の非常に優れた ZnO 結晶膜を得た。同時に室温 (290K) での電子移動度が $234 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という大きな値を得、また低温での移動度が特に向上したため成長初期層の結晶性が向上したと推察された(図6参照)。更に低温 (10K) でのフォトルミネッセンススペクトルの主ピーク (中性ドナー束縛励起子に由来する発光) の半値幅が 0.6 meV という非常に優れた発光特性を得た。(図7参照)これらの電子移動度や低温での発光の半値幅の値もサファイア基板上においてこれまで分子線

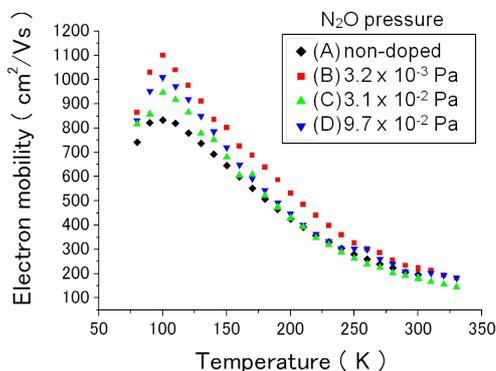


図6 N_2O 添加 ZnO 膜の電子移動度の温度特性

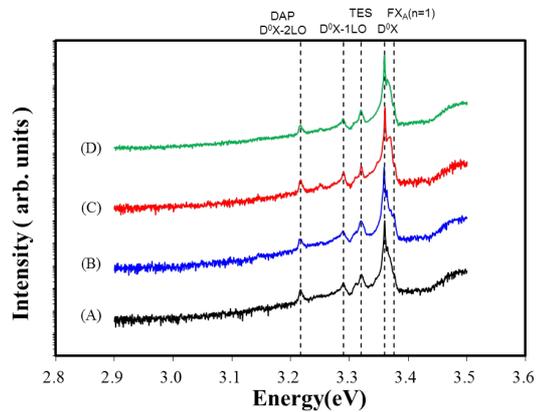


図7 N_2O 添加 ZnO 膜の低温(10K)PL スペクトル

エピタキシー法やパルスレーザー積法等を含むあらゆる成長法で報告された結果に比べて優れた値であり、本手法による ZnO 膜結晶成長プロセスにおいて微量の N_2O ガスの添加が結晶品質の向上に有益である事を見出した。

(4) 生成された高エネルギー H_2O ビーム中に含まれる O 及び H ラジカル、OH ラジカルの検出

CVD 装置内の反応部に存在するラジカル等について真空紫外レーザーを用いた一光子レーザー誘起蛍光法及び紫外レーザー誘起蛍光法を用いた O 及び H 原子、OH ラジカルの検出実験を行ったが、反応時圧力が 1 Pa 以下と低いため検出感度以下で検出に成功しなかった。またコヒーレント anti-Stokes Raman 散乱測定から評価された H_2O 分子の回転エネルギーは 250 K と評価され、低温であることが分かった。即ち触媒容器内で生成された高温の H_2O はチャンパー内で並進エネルギーに変換され、ジメチル亜鉛と H_2O 分子との衝突エネルギーは、 43 kJ/mol 程度であると考えられた。また ab initio 計算法により高エネルギー H_2O とジメチル亜鉛分子との反応により生成されるプリカーサは、反応のポテンシャル障壁が低い (38 kJ/mol) ことから主に HO-Zn-CH_3 であると推察された。

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 5件)

E. Nagatomi, S. Satomoto, M. Tahara, T. Kato, K. Yasui, "Optical properties of ZnO thin films grown on glass substrates using catalytically generated high-temperature H_2O ", Surface and Coatings Technology, **215** (2013) 148-151, 査読有。

N. Yamaguchi, T. Takeuchi, E. Nagatomi, T. Kato, H. Umemoto, and K. Yasui, "Electrical properties of ZnO thin films grown on

a-plane sapphire substrates using catalytically generated high-energy H₂O”, Thin Solid Films, 549 (2013) 18-21, 査読有.

H. Umemoto, T. Ishikawa, Y. Nishihara, K. Yasui, H. Nishiyama, Y. Inoue, Y. Kashiwagi, and M. Ushijima, “Inference on the Production Mechanism of ZnO Thin Films from Activated Water and Dimethylzinc Molecules”, Jpn. J. Appl. Phys., 52 (2013) 096701, 査読有.

T. Nishiyama, K. Takezawa, Y. Nakazawa, T. Oyanagi, T. Kato, K. Oishi, S. Nakamura, and K. Yasui, “Influence of sputtered buffer layer on the characteristics of ZnO:Al films grown on glass substrates using high-temperature H₂O generated by a catalytic reaction”, Jpn. J. Appl. Phys., (2014) 02BC02-1~5, 査読有.

K. Yasui, T. Takeuchi, E. Nagatomi, S. Satomoto, H. Miura, and T. Kato, “Properties of zinc oxide films grown on sapphire substrates using high-temperature H₂O generated by a catalytic reaction on platinum nanoparticles”, J. Vac. Sci. Technol. A, 32, No-2 (2014) 021502-1~5, 査読有.

[学会発表](計 24件)

K. Yasui, E. Nagatomi, N. Yamaguchi, H. Miura, T. Kato, “Optical properties of ZnO epitaxial film on a-plane sapphire using high-energy H₂O generated on Pt-nanoparticles”, IUMRS-Int. Conf. on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012) Sept., 23-28, 2012, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan. (Invited)

K. Yasui, “Deposition of Zinc Oxide Thin Films Using High-energy H₂O generated by a Catalytic Reaction on Platinum Nanoparticles”, 19th Int. Display Workshop in conjunction with Asian Display 2012, Dec. 4-7, 2012, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan pp.159-162. (Invited)

K. Yasui, H. Miura, S. Satomoto, T. Kato, “Characteristics of zinc oxide films grown on sapphire substrates using high-energy H₂O generated by a catalytic reaction on platinum nanoparticles”, Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2012, October 7-12, 2012, Honolulu, USA.

K. Yasui, N. Yamaguchi, E. Nagatomi, S. Satomoto, and T. Kato, “Electrical properties of zinc oxide thin films deposited using high-energy H₂O generated from a catalytic reaction on platinum nanoparticles”, MRS Fall Meeting, Nov. 26-30, 2012, Boston, p.338.

E. Nagatomi, S. Satomoto, M. Tahara, T. Kato, and K. Yasui, “Optical properties of the ZnO thin films grown on glass substrates using catalytically generated high-energy

H₂O”, The 39th ICMCTF (Int. Conf. on Metallurgical Coatings and Thin Films), April 23-27, 2012, San Diego

永富瑛智, 山口直也, 梅本宏信, 加藤孝弘, 安井寛治, “触媒反応生成高エネルギーH₂Oを用いたサファイア基板上ZnOエピタキシャル膜の電気特性(二層モデルによる解析)”, 電子情報通信学会材料デバイスサマーミーティング, 2012年6月22日, 機会振興会館, 信学技報 Vol. 112, No-95 (2012) 7-11.

小柳貴寛, 里本宗一, 佐藤 魁, 加藤孝弘, 片桐裕則, 神保和夫, 安井寛治, “触媒反応生成高エネルギーH₂Oを用いてガラス基板上に成長した ZnO 膜の特性(スパッタ法によるバッファ層挿入効果)”, 電子情報通信学会材料デバイスサマーミーティング, 2012年6月22日, 機会振興会館, 信学技報 Vol. 112, No-95 (2012) 13-17.

竹澤和樹, 小柳貴寛, 里本宗一, 加藤孝弘, 片桐裕則, 神保和夫, 安井寛治, “触媒反応生成高エネルギーH₂Oを用いて成長したガラス基板上 ZnO 膜へのスパッタ下地層挿入効果”, 2012年 電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2012年9月11-14日, 富山大学.

竹澤和樹, 小柳貴寛, 里本宗一, 加藤孝弘, 片桐裕則, 神保和夫, 安井寛治, “触媒反応生成高エネルギーH₂Oを用いて成長したガラス基板上 ZnO 膜へのスパッタ下地層挿入効果”, 2012年 電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2012年9月11-14日, 富山大学.

永富瑛智, 山口直也, 里本宗一, 加藤孝弘, 梅本宏信, 安井寛治, “触媒反応を用いて生成した高エネルギーH₂Oを用いてサファイア基板上へ堆積した ZnO エピタキシャル膜の電気特性”, 2012年 電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2012年9月11-14日, 富山大学.

永富瑛智, 山口直也, 清水英彦, 梅本宏信, 加藤孝弘, 安井寛治, “H₂-O₂触媒反応生成高エネルギーH₂Oを用いて堆積した ZnO/a-Al₂O₃ の電気伝導特性の解析”, 第73回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 2012年9月11-14日 愛媛大学・松山大学.

小柳貴寛, 竹澤和樹, 片桐裕則, 神保和夫, 加藤孝弘, 安井寛治, “触媒反応生成 H₂O を用いて堆積したガラス基板上 ZnO 膜への CVD 低温バッファ層による効果”, 第73回応用物理学会学術講演会 講演予稿集, 2012年9月11-14日 愛媛大学・松山大学.

T. Oyanagi, K. Takezawa, S. Satomoto, M. Aketagawa, T. Kato and K. Yasui, “Optical properties of ZnO thin films grown on glass substrates using high-energy H₂O generated on Pt-nanoparticles”, IUMRS-International

Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012年9月23-28日、パシフィコ横浜。

永富瑛智, 山口直也, 竹内智彦, 里本宗一, 加藤孝弘, 安井寛治, “H₂-O₂ 触媒反応生成高エネルギーH₂O を用いてサファイア基板上に堆積した ZnO 薄膜の電気伝導特性の解析”, 電子情報通信学会電子部品・材料研究会, 2012年10月26日, 信学技報 Vol. 112, No-265 (2012) 1-6.

竹内智彦, 永富瑛智, 山口直也, 加藤孝弘, 安井寛治, “H₂-O₂ 触媒反応生成高エネルギーH₂O を用いてホモエピタキシャル成長した ZnO 膜の特性”, 28p-G19-2, 第60回応用物理学学会春季学術講演会, 2013年3月27-30日

竹澤和樹, 小柳貴寛, 加藤孝弘, 片桐裕則, 神保和夫, 大石耕一郎, 安井寛治, “触媒反応生成高エネルギーH₂O を用いて堆積したガラス基板上 ZnO 薄膜への CVD 低温バッファー層挿入効果”, 28p-G19-3, 第60回応用物理学学会春季学術講演会, 2013年3月27-30日.

山口直也, 永富瑛智, 竹内智彦, 加藤孝弘, 安井寛治, “H₂-O₂ 触媒反応生成高エネルギーH₂O を用いて堆積した ZnO 薄膜の窒素ドーピングによる影響”, 28p-G19-4, 第60回応用物理学学会春季学術講演会, 2013年3月27-30日.

K. Yasui, H. Miura, S. Satomoto, H. Nishiyama, “Epitaxial Growth of Zinc Oxide Thin Films Using High-Energy H₂O Generated by a Catalytic Reaction on Pt Nanoparticles”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Sept. 16-19, 2013 Kyotanabe, Japan. (Invited)

K. Takezawa, T. Oyanagi, T. Kato, H. Katagiri, K. Oishi, K. Jinbo, and K. Yasui, “ZnO films grown on glass substrates using high-temperature H₂O generated by a catalytic reaction between H₂ and O₂ -Effect of low-temperature CVD buffer layer-”, 8th Int. Symp. on Transparent Oxide and Related Mater. for Electronics and Optics, May 13-15, 2013, Waseda Univ., Tokyo, Japan.

N. Yamaguchi, K. Yasui, Y. Ohhashi, E. Nagatomi, Y. Tamayama, “Effect of N₂O addition on the properties of ZnO thin films grown using high-temperature H₂O generated by a catalytic reaction”, MRS Fall Meeting 2013, R15.22, Dec. 1-5, 2013, Boston USA.

(21) 中村 友紀, 山口 直也, 永富 瑛智, 玉山 泰宏, 安井寛治, “触媒反応生成高エネルギーH₂O を用いて a 面サファイア基板上に成長した ZnO 薄膜の欠陥構造”, 2014年電子情報通信学会総合大会, 2014年3月18-22日, 新潟大学 C-6-4

(22) Y. Ohashi, T. Nakamura, N. Yamaguchi, Y. Tamayama, K. Yasui, “Dependence on the film thickness of the properties of ZnO thin

films grown on a-plane sapphire substrates using high-temperature H₂O generated from a catalytic reaction”, IUMRS-ICEM 2014, 10-14, June 2014.

(23) K. Yasui, “Epitaxial growth of ZnO films on a-plane sapphire substrates using high-temperature H₂O generated from a catalytic reaction”, IUMRS-ICEM 2014, 10-14, June 2014. (Invited)

(24) T. Nakamura, K. Takezawa, K. Ohishi, T. Kato, K. Yasui, “Effect of low-temperature buffer layer inserted in ZnO films grown on glass substrates using high-temperature H₂O generated by a catalytic reaction”, The 15th IUMRS-Int. Conf. in Asia (IUMRS-ICA 2014) 24-30, August, 2014, Fukuoka, Japan

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕ホームページ等:
<http://kyasuiweb.nagaokaut.ac.jp/second/index-2.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安井 寛治 (Yasui Kanji)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号: 70126481

(2) 研究分担者

梅本 宏信 (Umemoto Hironobu)
静岡大学・工学部・教授
清水 英彦 (Shimizu Hidehiko)
新潟大学・自然科学系・准教授

(3) 連携研究者

加藤孝弘 (Kato Takahiro)
長岡技術科学大学・工学部・助教