

|         |  |
|---------|--|
| 称号及び氏名  | 博士（工学） 野瀬 幸則   |
| 学位授与の日付 | 平成 28 年 3 月 31 日   |
| 論文名     | Novel Chemical Vapor Deposition Process of ZnO Thin Films using Nonequilibrium Plasma Generated near Atmospheric Pressure<br>(常圧非平衡プラズマを用いた酸化亜鉛薄膜の新規な化学気相成長プロセス) |
| 論文審査委員  | 主査 藤村 紀文<br>副査 平井 義彦<br>副査 川田 博昭   |

## 論文要旨

酸化亜鉛 (ZnO) は 3.37 eV のバンドギャップと高い励起子結合エネルギー (59 meV) を有する直接遷移型半導体であり、青 ~ 紫外発光デバイス応用に向けた研究が加速し、その発光ダイオード (LED) の発光効率は、既に高輝度 LED として実用化されている窒化ガリウム系と 2 桁程度の差にまで迫った。しかしながら、ZnO は平衡状態で酸素欠損や亜鉛過剰状態が安定であるため、残留電子濃度と正孔濃度の制御が困難であるという本質的な課題の解決には至っていない。理論・実験両面からこの問題を俯瞰すると、高い酸化力を有する活性種を利用した常圧非平衡プロセスが効果的であると期待される。Hayakawa らは、誘電体バリア放電を用いて、比較的高い電子温度 (3000 ~ 12000 K) であるにもかかわらず低ガス温度 (~ 400 K) の常圧非平衡窒素プラズマのグロー放電形成に成功し、高い反応性を有する分子状窒素活性種を用いたシリコンの直接窒化プロセスに応用した。また、減圧プラズマプロセスよりも 1 桁程度リーク電流密度の低い高密度なシリコン窒化膜が室温で形成することを明らかにした。この窒素プラズマに 250 ppm 程度の微量酸素を添加することによって酸化反応が著しく助長され、高密度な酸窒化膜が形成することも示されている。本論文では、このような特徴を有する常圧非平衡窒素プラズマを利用した新規な化学気相成長 (CVD) プロセスの実現を目指し、酸化物半導体 ZnO 薄膜の成長装置を試作し、その薄膜形成過程におよぼす活性種の影響を検討した。発光分光、質量分析等の評価を通して気相や薄膜表面における反応機構を議論するとともに、ZnO 薄膜の電子状態を評価し、残留電子濃度の低減や窒素ドーピングに向けて、本プロセスの優位性を議論することを目的とした。

第 1 章では、本研究の背景、目的及び内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、本プラズマの高い反応性を最も有効に利用できるダイレクトプラズマを用いた成

長装置を開発した。Zn 原料には常温常圧下で液体かつ自然発火性のない Bis (2,4-octanedionato) zinc [Zn(OD)<sub>2</sub>]を選択し、気化供給法によって原料供給を行った。原料ガス中の酸素濃度を 90%とし、放電空間において発光分光分析を行った結果、減圧プラズマプロセスにおける酸化源である原子状酸素活性種の発光が観測された。そのプラズマを用いて薄膜の成長を行った結果、成長温度 200 °C においても c 軸方向に優先配向し、可視光透過性の優れた ZnO 薄膜の形成に成功した。原料ガス流に平行な方向の膜厚分布を評価した結果、プラズマが発生していない領域（熱 CVD 領域）においては薄膜が成長しなかったが、プラズマ中では成長が進行し、原子状酸素活性種によって原料分解と酸化反応が進行していることを確認した。プラズマ中における ZnO 薄膜の成長速度の変化を Zn 原料流量、酸素流量、成長温度を変化させて検討した結果、成長速度は Zn 原料流量に比例し、酸素流量、成長温度には依存しないことが明らかになった。以上から、本研究で利用した常圧酸素プラズマは化学的に安定な Zn(OD)<sub>2</sub> を 200 °C という比較的低い温度域においても十分に分解するだけの反応性を有していること、化合物半導体の結晶成長において重要なカチオン原料の供給律速状態を 200 °C という低温においても実現できることが確認された。

第 3 章では、窒素/酸素プラズマ中の発光性活性種が薄膜の結晶性、電気特性に及ぼす影響を検討した。窒素プラズマ中に酸素を添加し、その濃度を 0 ~ 100%と変化させたところ、N<sub>2</sub> second positive system に起因する分子状窒素の発光が酸素濃度 100%以外の広範囲で観測された。また、酸素濃度 1%以下においてのみ NO-γ system に対応する発光が確認された。一方、原子状酸素の発光は 20 ~ 100%の高酸素濃度領域においてのみ確認された。これらの知見を基に、窒素プラズマに添加する酸素の濃度を変化させ、発光種の種類や密度を変化させた。その結果、0.1 ~ 90%の広い酸素濃度下において、高い透過性を有する c 軸配向 ZnO 薄膜が低温で形成できることが明らかになった。その c 軸配向度を評価した結果、酸素濃度 0.2、20%近傍において配向度が極大を示し、窒素/酸素プラズマ中の活性種を制御することによって ZnO 薄膜の配向性が制御できることが明らかになった。窒素に 0.2%という微量の酸素を添加したガス領域においても高い配向性と高い比抵抗 (10<sup>4</sup> ~ 10<sup>6</sup> Ωcm) を有する ZnO 薄膜を得ることができる領域が存在するという酸化物薄膜への窒素ドーピングにとって極めて重要な結果を得ることができた。さらに気相反応を抑制するためにガス流速、電極間距離や投入電力を最適化した結果、c 軸配向度が更に向上し、また 10<sup>6</sup> ~ 10<sup>7</sup> Ωcm と極めて高い比抵抗を有する ZnO 薄膜を得ることに成功した。以上から、ダイレクト窒素/酸素プラズマ中の活性種を効率的に反応に利用することで、ZnO 薄膜の大幅な残留電子濃度低減が可能であることが示唆された。

第 4 章では、窒素ベース常圧窒素/酸素プラズマを用いて作製した ZnO 薄膜の高抵抗化の起源を解明するために、エピタキシャル薄膜を用いてキャリア濃度や導入された欠陥種の評価を行った。c 面サファイア基板上にエピタキシャル成長を行った結果、30°回転ドメインが共存しないシングルドメイン ZnO エピタキシャル薄膜が得られ、気相反応が抑制できていることが確認できた。フォトルミネッセンス測定では既存の真空プロセスで作製した ZnO 薄膜や ZnO 単結晶基板で確認される酸素空孔 (V<sub>O</sub>) ドナーに起因する 2.3 eV 近傍の欠陥発光は確認されなかった。一方、亜鉛空孔 (V<sub>Zn</sub>) アクセプタの存在を示唆する 1.8 eV 近傍の発光が支配的に確認された。高抵抗 ZnO エピタキシャル薄膜をホールバー構造に加工し、ホール効果測定を行った結果、400 K においても電子濃度が 4×10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> と著しく低いことが確認でき、高抵抗の起源は低い電子濃度に起因することが明らかになった。電子濃度の温度依存性からドナー準位とキャリア補償度の解析を行なった。

また、その結果と二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いた不純物分析やラマン分光法を用いた窒素の結合状態分析の結果を併せて考察した結果、高抵抗 ZnO 薄膜のドナー準位として、300 meV 程度の深い準位が支配的であることと、 $V_{Zn}$  等のアクセプタ性真性欠陥によるキャリア補償が高抵抗の起源であると結論した。

第 5 章では、ZnO 薄膜への窒素ドーピングや残留電子濃度の低減が期待される微量酸素濃度領域における発光種および非発光種が ZnO 薄膜の結晶性や電子状態に及ぼす影響をより詳細に検討した。第 3 章で NO- $\gamma$  system が ZnO 薄膜の結晶性向上と原料の酸化促進に寄与している可能性が示唆されたが、酸素濃度を 0~1% と変化させて成長を行った結果、NO- $\gamma$  system の発光強度の変化だけでは ZnO 薄膜の結晶性の変化を説明できないことが明らかになった。そこで、非発光性活性種の寄与を調べるため、四重極型質量分析計 (Q-mass) と定電位電解式ガスセンサを用いてプラズマ通過後の排気ガス中のガス種の同定と酸化性ガスの分析を行った。その結果、放電領域において酸化力の強いオゾンが発生していることが明らかになり、NO- $\gamma$  system とオゾンの共存状態が Zn 原料の分解と酸化促進に寄与していることが示唆された。更に、0.2% という低酸素濃度で作製した ZnO 薄膜は比抵抗  $4 \times 10^6 \Omega \text{cm}$  と高抵抗であった。その起源を解明するために、熱刺激電流 (TSC) 測定によって欠陥準位とその捕獲断面積を算出した結果、第 4 章においてその存在が示唆された  $V_{Zn}$  アクセプタの存在がこの実験においても確認できた。一方で、高抵抗 ZnO 単結晶基板において観測された  $V_O$  ドナー起因の TSC は確認されなかった。これらの結果は、本プラズマプロセスが低酸素濃度下においても原料の酸化と窒素ドーピングを同時に促進できる新規な CVD プロセスであることを示している。

第 6 章では、金属上やフレキシブル基板上への製膜プロセスへの展開を目指し、電極から噴出したプラズマ (常圧リモートプラズマ) を ZnO 薄膜成長に利用するための検討を行った。原料ガスの流れの方向の膜厚分布とその表面・断面形態の分布を評価した。その結果、原料ガスがリモートプラズマ領域に侵入してすぐの領域では ZnO の平衡形を反映した六角柱状の結晶粒が成長しているのに対し、その領域から 1 mm 下流側のリモートプラズマとダイレクトプラズマの遷移領域において気相反応が生じていることが明らかになった。リモートプラズマはダイレクトプラズマに比べてプラズマ密度が大きく低下することが予想されるため、原料には低温でも高い反応性を有する Diethylzinc [DEZn] を選択した。DEZn は自然発火性を有するため、微量酸素添加窒素プラズマを用いた CVD プロセスが極めて有用である。プラズマ噴出口付近で DEZn を合流させ c 面サファイア基板上に薄膜の成長を行ったところ、ZnO 薄膜のエピタキシャル成長が確認された。上記薄膜の断面観察の結果、ZnO 薄膜は直径 100 nm 程度の密な柱状グレインから構成されており、窒素プラズマへの微量酸素添加によって、大気圧近傍であっても発火することなく、気相反応の影響を低減し、基板上で結晶化が進行していることが確認された。窒素プラズマ中の発光種・非発光種の ZnO 薄膜成長への寄与を検討した結果、成長は表面反応律速であるものの非常に高い原料利用率で反応が高速に進行していること、オゾンや原子状酸素等の非発光種が成長に寄与していること等が明らかになった。以上からリモートプラズマを用いることで、ダイレクトプラズマにおいて問題となる気相反応を抑制し、ZnO 薄膜の高速成長が可能であることが示された。

第 7 章では、本論文で得られた結果の総括を行った。

これらの結果は、ZnO の大きな課題である酸素欠損や残留電子濃度低減における常圧非平衡窒素プラズマプロセスの優位性を示すものであり、酸化物における酸素欠損の低減のみならず、窒

素ドーピングや窒化物の形成など酸化物・窒化物エレクトロニクスの新しい展開を促すものであると結論できる。

## 審査結果の要旨

本論文は、酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜における残留電子濃度の低減や窒素ドーピングに向けた常圧非平衡プラズマプロセスの効果を明らかにすることを目的として研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 常圧プラズマ CVD 装置を試作した。常圧酸素プラズマは化学的に安定な亜鉛錯体原料を 200 °C という低温においても分解する反応性を有していること、ZnO 薄膜がカチオン原料の供給律速状態で成長することを明らかにした。
- (2) 窒素励起種が有する高い反応性を原料分解や ZnO 薄膜の成長に利用するために窒素プラズマに酸素を添加し、成長を行った。分子状窒素を主な活性種とするプラズマを用いることで原子状酸素を主な活性種とするプラズマを利用した時よりも ZnO 薄膜の結晶品質を向上させ、高抵抗な ZnO 薄膜が形成することを明らかにした。電子濃度の温度依存性から高抵抗 ZnO 薄膜の電子状態を評価した結果、浅い準位を有するドナーの密度が低減し、400 K における残留電子濃度を  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  と極めて低レベルに抑制できることを示した。
- (3) ZnO 薄膜への窒素ドーピングが期待できる微量酸素添加した窒素プラズマ中の発光種および非発光種が成長した ZnO 薄膜の結晶性や電子状態に及ぼす影響を詳細に検討した。NO- $\gamma$  system とオゾンの共存状態が Zn 原料の分解と酸化促進に寄与していることを明らかにした。その条件下で作成された ZnO 薄膜は高抵抗であった。その薄膜の欠陥準位を熱刺激電流測定により評価した結果、ドナー起因の準位は確認されず、亜鉛空孔アクセプタ起因の準位が確認された。以上から常圧窒素プラズマは低酸素濃度下においても原料の酸化を促進し、酸化物薄膜の成長に利用できることを示した。
- (4) 金属上やフレキシブル基板上への製膜プロセスへの展開を目指し、常圧リモート窒素プラズマを ZnO 薄膜の成長に利用するための検討を行った。酸化源と爆発的に反応する原料を用いた場合でも気相反応の影響を低減し、基板上で結晶化が進行していること、非常に高い原料利用率で反応が高速に進行していることを示した。

以上の成果は、ZnO 半導体・圧電体薄膜の大きな課題である酸素欠損や残留電子濃度低減に対して常圧非平衡窒素プラズマプロセスの優位性を示すものであり、酸化物・酸窒化物エレクトロニクスの物質科学的・産業応用的な発展に大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。