ミスト CVD 法による n 型および p 型 ZnO 薄膜作製への挑戦

Challenge of n-type and p-type ZnO thin films fabrication by Mist CVD

高知工大 シス工[1]，総研[2] ○西 美咲[1]，刘 丽[1]，佐藤 翔太[1]，ﾙﾄﾝｼﾞｬﾝ ﾋﾟﾓﾝﾊﾟﾝ[1]，坂本 雅仁[1]，
上田 真理子[1]，安岡 龍哉[1]，長谷川 諒[1]，田頭 侑貴[1]，尾崎 珠子[1]，鄧 太 江[2]，川原村 敏幸[1,2]，
School of Sys. Eng.[1], Res. Inst.[2], Kochi Univ. of Tech.
○Misaki Nishi[1], Li Liu[1], Phimolphan Rutthongjan[1], Shota Sato[1], Masahito Sakamoto[1], Mariko Ueda[1], Tatsuya Yasuoka[1], Ryo Hasegawa[1], Yuki Tagashira[1], Tamako Ozaki[1], Giang T. Dang[2], Toshiyuki Kawaharamura[1,2]
E-mail: 215023n@gs.kochi-tech.ac.jp, Kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

近年、金属酸化物が窒化物や炭化物に比べ電気的耐性が強く、電子デバイスとして他材料よりも優れた特性を発揮できるのではないかと注目されている。我々の研究グループでは ZnO に着目しこれまで高品質な薄膜の作製に取り組んできた。また，同時に機能薄膜の作製手法として，溶液を用いた大気圧下プロセスであるミスト CVD の開発を行ってきた[1]。この技術を用いることで低環境負荷・大面積均一・高品質・組成制御を実現することが見込まれ，新たな薄膜作製手法として確立しつつある[2-3]。最近ではミスト CVD 法の特徴である気液混相流を利用した原料供給方法により，高品質な ZnO 薄膜の作製条件が判明してきた[4]。そこで，デバイス応用に向けてミスト CVD 法による n 型，p 型 ZnO 薄膜の作製を試みたので今回報告する。

n 型導電性制御に Ga，p 型導電制御では Li のドープ材を用いて導電性制御の検討をした。実験には主原料溶液と添加溶液を別々に供給することが可能な第 3 世代ミスト CVD システムを使用し，成膜温度 400℃で石英基板上に n 型および p 型 ZnO 薄膜を成膜した。Fig.1 に実験系を示す。Zn 源には $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$ を用い，メタノールとアンモニアの混合溶媒に溶解した溶液を原料とした。n 型添加剤として $Ga(acac)_3$，p 型添加剤として Li(acac)を用い，それぞれメタノールと水の混合溶媒に溶解した。主原料および添加剤を個別の噴霧器から送り，そのキャリアガス流量比を変えることで反応路内へ到達する原料供給量を調整し，ドーピング濃度の制御を試みた(Tabl.1 参照)。作製した Ga ドープ ZnO，および Li ドープ ZnO，ノンドープ ZnO の XRD 測定の結果を Fig.2 に示す。このとき，ドーピング濃度はキャリアガス流量比と原料仕込み量から推定した値である。すべての試料において ZnO(002)のピークと ZnO(103)のピークが確認でき，ZnO(002)に関しては，ドーピングの有無に関係なく高い強度を得た。続いて Ga ドープ ZnO の電気的特性を Fig.3 に示す。ノンドープ ZnO の抵抗値が 10^8 Ω・cm に対し，Ga 4 mol%ドープでは 10^{-3} Ω・cm を示しており 11 桁程度の低抵抗化に成功した。発表では Li ドープ ZnO の電気的特性についても触れより詳細に結果を報告する。また当日までに p-n 接合デバイスを形成し，その特性についても発表できればよいと思う。

[1] T. Kawaharamura, JJAP 53 05FF08 (2014), [2] 川原村敏幸, et al.，第 64 回応物春季 17a-502-9,
[3] 西美咲, et al.，第 50 回化学工学学会 CD308, [4] R.Phimolphan，第 66 回春季応物 講演番号未定

Tab.1 Control of doping concentration

	Ch.A (0.020 mol/L)		Ch.B (0.001 mol/L)	
	c.g.1	d.g.1	c.g.2	d.g.2
2 mol%			1.0	4.0
4 mol%			2.0	3.0
5 mol%	2.5	2.5	2.5	2.5
6 mol%			3.0	2.0
8 mol%			4.0	1.0

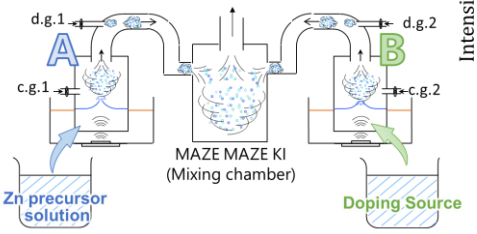

Fig.1 Configuration of 3rd generation mist CVD

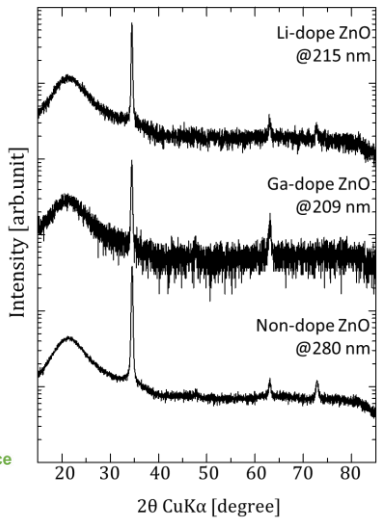

Fig.2 XRD patterns of ZnO thin films

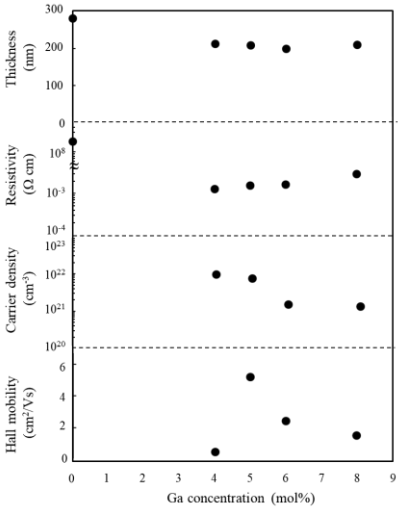

Fig.3 Electronic property of Ga dope ZnO