

# ⅢB族元素を添加した酸化亜鉛の電気的特性

下野 功, 菅原 智明

## Electrical Properties of ⅢB-Elements Doped Zinc Oxide

Isao Shimono and Tomoaki Sugawara

### 要 旨

本研究は、ⅢB族元素(Al, Ga, In)を添加した酸化亜鉛(ZnO)を固相反応法により作製し、その電気的特性(キャリア濃度とホール移動度)とキャラクターとの関係を系統的に研究し、高濃度ドーピング化と高移動度化のための技術開発を目的として行った。本研究で作製したZnOのキャリア濃度は、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に達する前に飽和する傾向が見られた。この値はBellinghamらが報告した透明導電膜における理論値と比較して一桁以上も小さな値であった。また、ホール移動度については、高いものでも $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、Bellinghamらが報告した目標値と比較して約 $1/2$ の値であった。この原因として、ⅢB族元素を高濃度添加したZnOには、ZnとⅢB族元素から成る不純物相の生成が見られ、ⅢB族元素の添加量は固溶限を超えていたことが分かった。ZnOの高濃度ドーピング化と高移動度化を実現するためには、非平衡状態を作り出せるプロセス技術の開発が望まれる。

### 1. はじめに

半導体材料の代表格であるシリコン(Si)は産業の命とも言われ、我々の日常生活になくてはならない材料として現代社会に君臨している。その第一の理由は、Siにわずかな量の不純物を添加することによって電気的特性を色々と変化させることができ、この特徴を利用した様々な電子部品を作り出すことが可能であることに由来している。ところで、半導体材料は何もSiだけではなく、例えば、酸化亜鉛(ZnO)はn型半導体として大変ポピュラーな材料で、B族元素を添加すると電気的特性が変化することはよく知られている。<sup>1)-3)</sup> ZnOのバンドギャップはSiと比較して大きく、約3.2eVの値を有している。<sup>4)</sup> この特徴を生かして、電子情報関連分野やエネルギー関連分野への応用が期待されている。<sup>5)</sup> 著者らも、EL用透明電極材料の開発、寒冷地向けLow-Eガラス材料の開発など、ZnOを用いた研究開発テーマに着手している。一方、ZnOがこの様な分野で応用されるためには、電気的特性を自由自在に制御で

きる技術の開発が必要であり、ZnOの物性を十分に把握するための基礎的研究が不可欠である。

本研究は、ⅢB族元素(Al, Ga, In)を添加した酸化亜鉛(ZnO)を固相反応法により作製し、その電気的特性(キャリア濃度とホール移動度)とキャラクターとの関係を系統的に研究し、高濃度ドーピング化と高移動度化のための技術開発を目的として行った。

### 2. 電気的特性の制御理論

ZnOの結晶構造を図1に示す。<sup>6)</sup> ZnOはZnの周囲にOが四面体を形成するように隣接し、こ

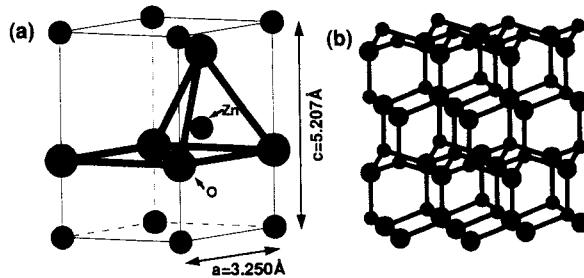


図1 ZnOの結晶構造

の四面体が三次元的に連なった原子配列をしており、ウルツ鉱型構造に分類される。結晶系は六方晶系で、 $a$ 軸長は3.250 Å,  $c$ 軸長は5.207 Åである。<sup>7)</sup> Znの形式電荷は+2価、Oの形式電荷は-2価で、両者の数がZn:O = 1:1であれば理論上キャリアは存在せず、導電率はゼロとなる。ここで、ZnOに余分なZnを加えてZn:O = 1+x:1とすることにより、またはZnサイトを形式電荷が+3価であるⅢB族元素(Al, Ga, In)で置換することにより、キャリア(自由電子)が生成する。両者を比較すると、容易に行えるのはⅢB族元素の添加である。この時、移動度の低下が見られなければ導電率は増加し、ZnOの電気的特性をⅢB族元素の添加量によって制御することが可能となる。

### 3. 実験方法

#### 3.1 試料の作製

原料には粉末状のZnO(純度=99.999%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.995%), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.999%), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)を用い、ZnOと各添加物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)との合計が100mol%で、添加量が0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6mol%となるように秤量した。容器には容積が0.7リットルのナイロン系ポットを、攪拌媒体には添加物がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合は直径5mmφのアルミナ系ボールを、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合には直径10mmφのナイロン系ボールを用い、10hの湿式混合を行った。アルミナ系ボールを用いた場合、原料粉の粉碎効果は期待できるが、コンタミが生じる。一方、ナイロン系ボールを用いた場合、コンタミは抑制できるが、粉碎効果は期待できない。これらのこと考慮して、添加物の種類によって攪拌媒体の材質を変えた。湿式混合後、ステンレス製容器に移し、400Kで24時間の熱風乾燥を行った。こうして得られた混合粉に霧状の純水を吹きかけた後、メノー乳鉢で均一に混合し、1.5g秤量し、圧力50MPaで直径20mmφの円盤状の成形体を作製した。成形体を白金板上に置き、大気雰囲気の電気炉中で焼成を行った。焼成温度は1400, 1425, 1450, 1475, 1500, 1525, 1550, 1575, 1600Kの9点とし、10時間保持した。加熱及び冷却速度は0.1K/sとした。

#### 3.2 評価方法

粉体の平均粒径と粒度分布を把握する目的で、原料粉のレーザー回折式粒度分布測定と走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した混合粉については、コンタミ量を把握する目的で、蛍光X線(XRF)分析を行った。電気的特性の評価は円盤状の焼結体から10×10×1mmの板状試料を加工し、片面の四隅に金をコーティングした後、室温でファン・デア・パウ法による導電率の測定、及びホール係数の測定を行った。また、焼結体のキャラクターとしては、Cu K $\alpha$ を用いた粉末X線回折(XRD)測定、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による二次電子像の観察と特性X線を用いたZnとAlとGaとInの面分析を行った。

### 4. 実験結果及び考察

#### 4.1 原料粉と混合粉の評価

粉末状の原料を用いて均一で緻密な焼結体を作製するためには、原料粉末の純度と粒度が重要な要因となる。本研究で用いた原料粉末の粒度分布測定の結果を図2に、SEM観察結果を写真1に

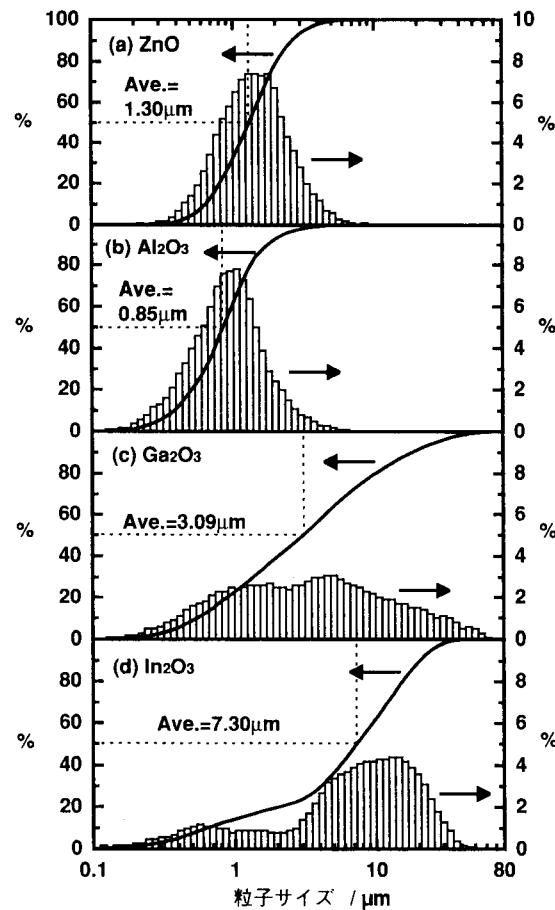


図2 原料粉の粉度分布と累積度数

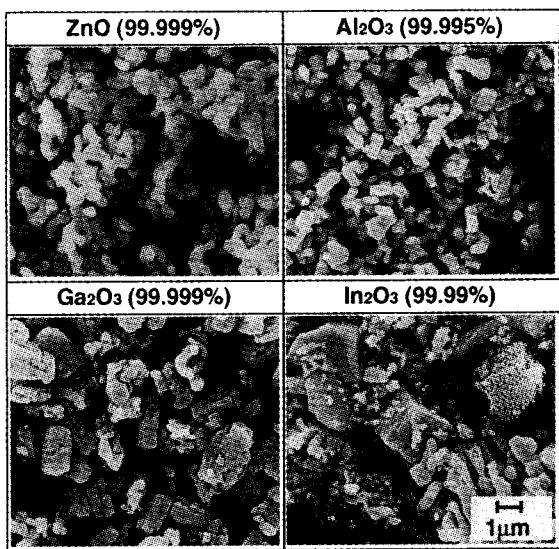


写真1 原料粉の二次電子像

示す。母材となるZnOは平均粒径が $1.30\text{ }\mu\text{m}$ で粒度分布の幅も狭く、良質な原料粉末と言える。添加物である、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は平均粒径が $0.85\text{ }\mu\text{m}$ で粒度分布の幅も狭く、これも良質な原料と言える。一方、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は平均粒径が $3.09\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ は $7.30\text{ }\mu\text{m}$ で、両者とも粒度分布の幅が広く、形状も不揃いであり、良質な原料粉末とは言いがたい。しかしながら、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ については高純度なサブミクロン粉末を入手することができず、この原料粉末を用いて実験を推進することにした。

添加剤に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた混合粉のXRF分析結果を表1に示す。XRF分析を行うに当たり、攪拌媒体にナイロン系ボールを用いて混合した0.8 mol%と1.6 mol%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む二種類の混合粉を別途作製し、これを標準試料として用いた。仕込み組成とXRF分析値とを比較すると、攪拌媒体にアルミナ系ボールを用いて湿式混合を行うことによって、仕込み組成が0.8 mol%の混合粉を除き、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量が増していることが分かる。ここで、仕込み組成が0.8 mol%の混合粉でのみ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量の増加が見られなかったのは、秤量誤

表1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加ZnO混合粉の蛍光X線分析結果

	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{mol\%}$				
仕込み組成	0.10	0.20	0.40	0.80	1.60
XRF分析値	0.16	0.25	0.46	0.79	1.72

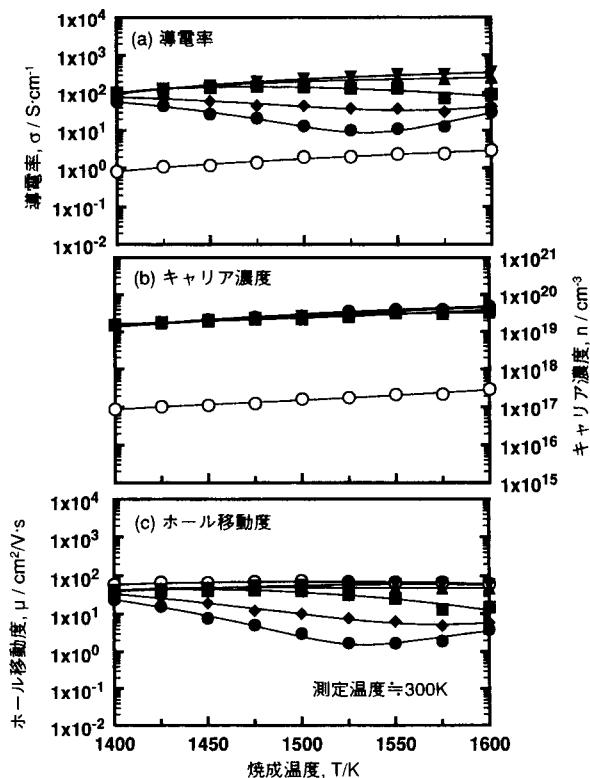
差と考えられる。以後、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量はXRF分析値を用いて表記した。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加した混合粉に秤量誤差と考えられるものが存在したため、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{In}_2\text{O}_3$ を添加した混合粉についてもXRF分析を実施した。GaとInの特性X線の強度と仕込み組成との関係を求めたところ、両者の間に良い比例関係が得られたことから、これらの混合粉に関して秤量誤差はないと判断した。

#### 4.2 電気的特性の評価

本研究で作製した焼結体試料の電気的特性を、ⅢB族元素別に、それぞれ添加量と焼成温度で整理した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加したZnO (AZO) の電気的特性を図3に示す。比較のため、図3には無添加(ノンドープ)のZnOの電気的特性も併記した。

ノンドープZnOの導電率は1400Kで焼成した場合に最も低い値(約 $1\text{ S/cm}$ )を示し、この時のキャリア濃度は約 $1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 、移動度は約 $70\text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。焼成温度が高くなるに従い、導電

図3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加ZnOの電気的特性に及ぼす $\text{Al}_2\text{O}_3$ 添加量と焼成温度の影響

○ 0mol% ● 0.16mol% ◆ 0.25mol%  
■ 0.46mol% ▲ 0.79mol% ▽ 1.72mol%

率は増加する。ここで、ホール移動度は焼成温度によらず一定で、キャリア濃度のみが変化していることが分かる。従って、導電率增加の原因是キャリア濃度の増加によるものであり、焼成温度が高くなるに従って、上述したZnOの不定比性 ( $Zn : O = 1 + x : 1$ ) が大きくなつたと推察される。

AZOのキャリア濃度はノンドープと比較して約2桁の増加が見られる。ノンドープの場合と同様に、焼成温度が高くなるに従ってキャリア濃度は増加の傾向を示す。一方、ホール移動度の挙動は全く異なる。 $Al_2O_3$ の添加量が少ない試料では、ホール移動度は焼成温度が高くなるに従って一端減少し、再び増加する傾向を示す。ここで、ホール移動度が最も低い値となる焼成温度は、 $Al_2O_3$ の添加量が増すほど高温度側へとシフトし、添加量が0.79と1.72mol%のAZOでは1600Kまでにこのような低下は見られなくなる。ホール移動度が焼成温度に対してこの様な挙動を示す原因については、現時点では明確ではない。

次に、 $Ga_2O_3$ を添加したZnO (GZO) の電気的特性を図4に、 $In_2O_3$ を添加したZnO (IZO)

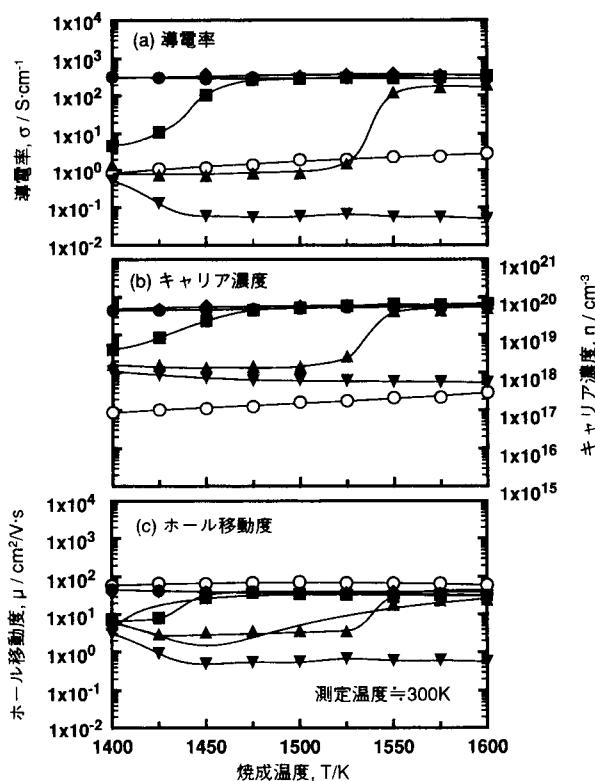


図4  $Ga_2O_3$ 添加ZnOの電気的特性に及ぼす $Ga_2O_3$ 添加量と焼成温度の影響

○ 0mol% ● 0.1mol% ◆ 0.2mol%  
■ 0.4mol% ▲ 0.8mol% ▽ 1.6mol%

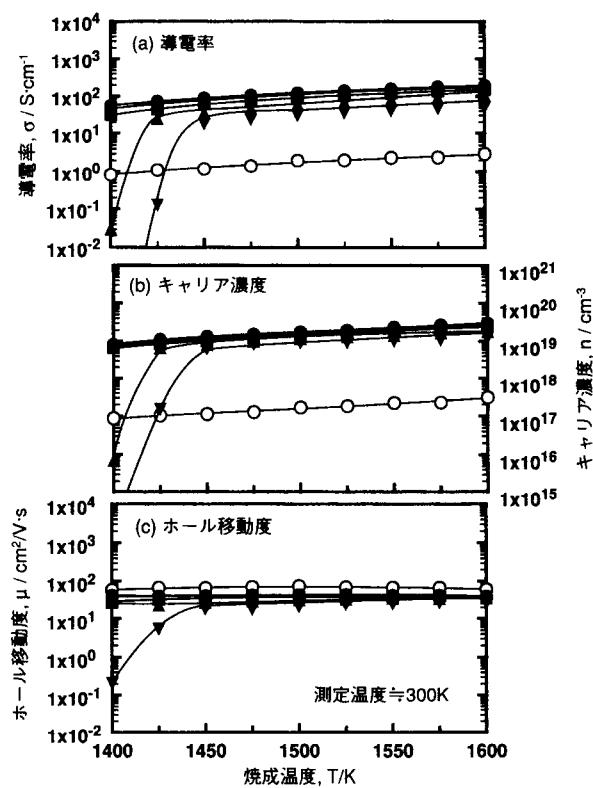


図5  $In_2O_3$ 添加ZnOの電気的特性に及ぼす $In_2O_3$ 添加量と焼成温度の影響

○ 0mol% ● 0.1mol% ◆ 0.2mol%  
■ 0.4mol% ▲ 0.8mol% ▽ 1.6mol%

の電気的特性を図5に示す。GZOとIZOの場合、導電率とキャリア濃度とホール移動度は、焼成温度と添加量に対して同じような傾向を示す。すなわち、添加量の多い試料ほど、また焼成温度が低い試料ほど導電率は小さく、その場合のキャリア濃度もホール移動度も小さい。これらの試料の焼結体密度を求めたところ、添加量の多い試料ほど、また焼成温度の低い試料ほど焼結体密度は小さな値を示した。従って、導電率が小さな試料は焼結反応が不十分であったことに原因があると考えられる。

#### 4.3 高濃度ドーピング技術に関する考察

本研究で作製した全試料のキャリア濃度とホール移動度の測定結果を用いて、キャリア濃度に対するホール移動度の関係を整理した結果を図6に示す。Bellinghamらは、ZnOのようなワイドギャップ半導体が透明性を失わずにドーピングすることのできる最大キャリア濃度は、800nmの波長を持つ光が自由電子のプラズマ振動によって反射され

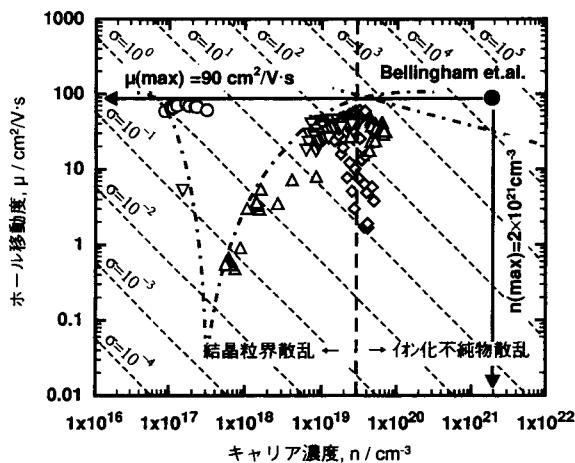


図6 III族元素を添加したZnOのキャリア濃度とホール移動度との関係

○ non-dope ◇ AZO △ GZO ▽ IZO

ない最大キャリア濃度として、約 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ という理論値を導き出した。<sup>8)</sup>本研究で作製した試料のキャリア濃度の上限は、約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に達する前に飽和する傾向が見られ、Bellinghamらにより報告された目標値よりも一桁以上も低い値であった。

この原因を明らかにするために、以下に述べるキャリアの生成率を求めた。AZOとGZOとIZOのそれぞれの添加量中で最も大きいキャリア濃度を示した試料に対して、その最大キャリア濃度( $n$ )を添加量( $N$ )で割った値( $n/N$ )をキャリアの生成率と定義した。このキャリア生成率をそれぞれの添加量に対してプロットした結果を図7

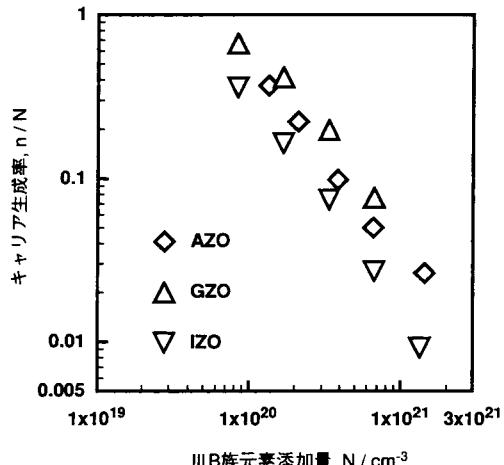


図7 III族元素添加量に対するキャリア生成率の変化

に示す。添加量が多くなるほど、キャリア生成率は低下していることが分かる。これより、添加したIII族元素の全てがキャリアの生成に寄与しているのではないことが示唆された。

キャリアの生成に寄与していないIII族元素を調査する目的で、焼結体を粉碎した試料を用いてXRD測定を行った。AZOのXRDパターンを図8に、GZOのXRDパターンを図9に、IZOのXRDパターンを図10に示す。それぞれの図には、キャリア生成率の異なる5種類の代表的な試料の

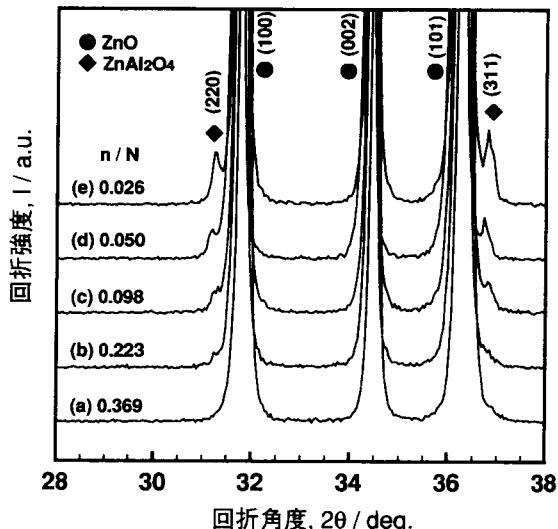


図8 Al₂O₃添加ZnOのキャリア生成率に伴うXRDパターンの変化

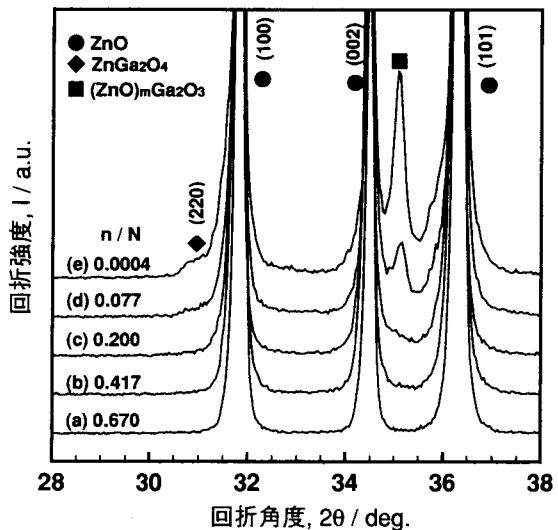


図9 Ga₂O₃添加ZnOのキャリア生成率に伴うXRDパターンの変化

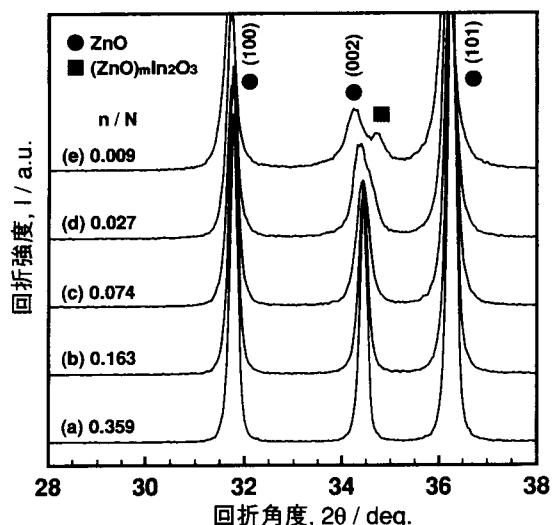


図10  $\text{In}_2\text{O}_3$  添加 ZnO のキャリア生成率に伴う XRD パターンの変化

XRD パターンを示した。図 8 より、ZnO 以外の相として  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  が検出されており、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  に帰属される回折ピークの強度はキャリア生成率の低い試料ほど強くなることが分かる。同様に、GZO では  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  と  $(\text{ZnO})_m \text{Ga}_2\text{O}_3$  が、IZO では  $(\text{ZnO})_m \text{In}_2\text{O}_3$  が検出されている。これらの相に帰属される回折ピークの強度は、AZO と同様に、キャリア生成率の低い試料ほど強くなることが分かる。

キャリア生成率の低い試料において、これらの不純物相が生成している別の証拠を得る目的で、AZO と GZO と IZO の代表的な試料に対して EPMA を用いた二次電子像 (SEI) の観察と、同一視野の Zn と III B 族元素 (Al と Ga と In) の特性 X 線による面分析を行った。結果を写真 2 に示す。III B 族元素の特性 X 線像から、AZO, GZO, IZO のいずれの試料においても添加した III B 族元素が局部的に偏析している様子が観察される。EPMA による面分析の結果からも、不純物相の存在が示唆された。

上述した XRD 測定の結果、及び EPMA による面分析の結果から、添加した III B 族元素は全てが Zn サイトに置換固溶してキャリアの生成に寄与しているのではなく、一部は不純物相の生成を生じさせ、これらの不純物相の生成量は III B 族元素の添加量が多くなるほど増していることが分かった。すなわち、本研究の中で III B 族元素を高濃度

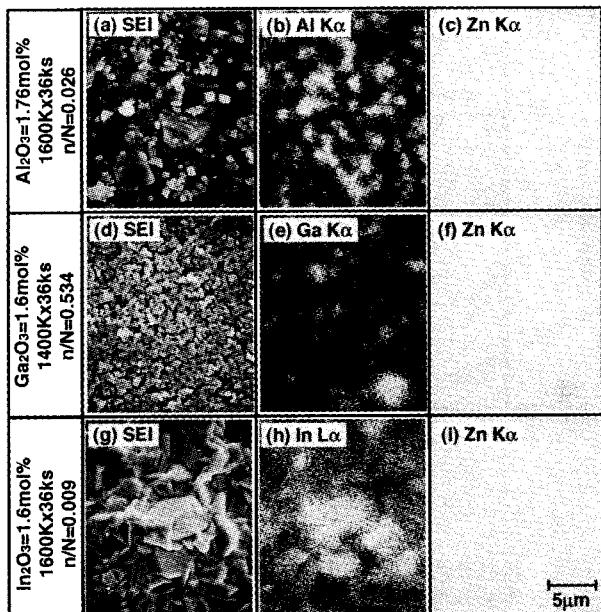


写真 2 III B 族元素を添加した ZnO の二次電子像と特性 X 線像

添加した試料は、ZnO に対する III B 族元素の固溶限を超えていることが明らかとなった。Bellingham らによって報告された最大キャリア濃度の目標値を達成するためには、ZnO に対する III B 族元素の固溶限を超えて固溶可能な、非平衡状態を実現できるプロセス技術の開発が寛容と考えられる。

#### 4.4 高移動度化技術に関する考察

再び図 6 を用いて、今度はホール移動度に着目して考察を加える。キャリア濃度の増加に伴うホール移動度の変化を定性的に見ると、ホール移動度は一端低下した後、再び増加し、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を越えるとまた急激に低下する傾向を示している。この様な挙動からキャリアの散乱機構を推察すると、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を境にして低いキャリア濃度側の主な散乱機構は粒界散乱<sup>9)</sup>、高いキャリア濃度側の主な散乱機構はイオン化不純物散乱<sup>10)</sup>であると推察される。キャリアの散乱機構をこの様に仮定すると、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を越えたところで、ホール移動度はキャリア濃度の増加に伴って徐々に低下すると考えるのが妥当である。

ところで Bellingham らは、キャリア濃度が上述した目標値である  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  に達した試料のホール移動度を、キャリアの散乱機構がイオン化不純物散乱であると仮定して計算を行い、約  $90 \text{ cm}^2$

$\text{cm}^3/\text{Vs}$ という値を導いている。本研究で作製した高キャリア濃度領域におけるホール移動度は高いものでも約 $40\text{cm}^3/\text{Vs}$ であり、その約 $1/2$ であった。高キャリア濃度領域におけるホール移動度がイオン化不純物散乱によって制限されていると仮定すると、ホール移動度はキャリアの生成率に比例することが知られている。<sup>10)</sup> 高キャリア濃度領域におけるホール移動度の測定結果が理論値の約 $1/2$ であった原因は、この濃度領域におけるキャリア生成率が低いためと考えられる。ZnOの高移動度化を実現するためには、ZnOに対するⅢB族元素の固溶限を超えて固溶可能な、非平衡状態を実現できるプロセス技術の開発が寛容と考えられる。著者らは、この様なプロセス技術として、スパッタリング法による薄膜作製技術が有望と考えており、現在研究を推進中である。

## 5. まとめ

本研究は、ⅢB族元素(Al, Ga, In)を添加したZnOを固相反応法により作製し、その電気的特性(キャリア濃度とホール移動度)とキャラクターとの関係を系統的に研究し、以下のような知見を得た。

- (1) キャリア濃度は $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以下の値で飽和する傾向が見られた。この値はBellinghamらが報告した透明導電膜における最大キャリア濃度の理論値と比較して一桁以上も小さな値であった。この原因として、添加したⅢB族元素は全てがZnサイトに置換固溶してキャリアの生成に寄与しているのではなく、一部は不純物相の生成を生じさせ、これらの不純物相の生成量はⅢB族元素の添加量が多くなるほど増していることが分かった。
- (2) 高キャリア濃度領域におけるホール移動度は高いものでも $40\text{cm}^3/\text{Vs}$ であり、Bellinghamらが報告した理論値の約 $1/2$ の値であった。この原因としては、この濃度領域におけるキャリア生成率が低いためと考えられる。
- (3) 高キャリア濃度で高移動度を有すZnOを作製するためには、ZnOに対するⅢB族元素の固溶限を超えて固溶可能な、非平衡状態を実現できるプロセス技術の開発が寛容と考えられる。

## 謝 詞

本研究の推進にあたり御指導と御助言を頂きました、室蘭工大の福田永先生、野村滋先生、北海道職業能力開発大学校の西野元一先生、吉野正樹先生に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) K. Hauffe and A. L. Vierk : Z. Physik. Chem., Vol.196, (1950), p160-180.
- 2) R. Wang and A. W. Sleight : Chem. Mater., Vol.8, (1996), p433-439.
- 3) R. Wang and A. W. Sleight : J. Solid State Chem., Vol.122, (1996), p166-175.
- 4) W. H. Strehlow and E. L. Cook : J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.2, (1973), p163-199.
- 5) 一ノ瀬昇：マテリアルインテグレーション，Vol.122, No.12 (1999), p1-7.
- 6) 宋豊根, 重里有三：マテリアルインテグレーション, Vol.122, No.12 (1999), p15-20.
- 7) JCPDS36-1451.
- 8) J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins : J. Mater. Sci. Lett., Vol.11, (1992), p263-265.
- 9) J. Y. W. Seto : J. Apply. Phys., Vol.46, No. 12 (1975), p5247-5254.
- 10) T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska and E. Leja : Thin Solid Films, Vol.174, (1989), p217-223.