

新しい水素ドーピング法により酸化亜鉛の紫外発光高効率化に成功

- 発光体用半導体材料の効率向上に光 -

平成14年6月24日

独立行政法人 物質・材料研究機構

【概要】

独立行政法人 物質・材料研究機構（略称NIMS：理事長・岸 輝雄）物質研究所の石垣隆正（スーパーダイヤグループ・主席研究員）、大橋直樹（電子セラミックスグループ・主任研究員）らのグループは、科学技術振興調整費、総合研究課題「協奏反応場の増幅制御を利用した新材料創製に関する研究」（平成10～14年、研究リーダー：北澤宏一・科学技術振興事業団・専務理事〔元東京大学大学院新領域創成科学研究科・教授〕）の一環として、パルス変調高周波誘導プラズマを用いた半導体材料への新しい水素ドーピング法を酸化亜鉛に応用し、酸化亜鉛に極めて高い紫外発光効率を付与することに成功した。

酸化亜鉛は高性能な蛍光体として知られている。近年、室温でも励起子発光が観測されるという特徴を利用して、室温で発光する紫外レーザー、紫外発光ダイオードの開発が進められている。この酸化亜鉛の励起子発光効率の向上、レーザー発信閾値の低減には、水素ドーピングが有効であることが判明しており、高濃度の水素を酸化亜鉛に溶解する手法の開発が急務であった。

高周波誘導熱プラズマ（ICP）は高活性の化学反応場を提供する。従来、定常的に高周波電力を供給してICPを発生する連続モード発生のみが行われてきたが、この場合、試料に熱的ダメージを与え有効な水素溶解ができなかった。石垣・大橋らのグループでは、図1に示すように、ICPをパルス変調することで試料の温度上昇を抑制し、水素を材料中に高濃度に溶解させる手法を確立した。この新しい水素ドーピング法を酸化亜鉛に応用して、紫外領域で高発光効率を持つ酸化亜鉛を得ることができた（図2参照）。

酸化亜鉛は元来、低加速電圧の電子線に対して高効率の発光を与える緑色蛍光体として利用されてきており、低加速電圧の電子線に対して高効率で紫外線を発する酸化亜鉛が実現できた場合、省エネルギー型の高輝度ディスプレイや環境センサーなどのさまざまな応用が実現される可能性がある。

今後、薄膜のプラズマ処理による紫外発光効率の増大が可能になれば、紫外発光デバイスへの展開が期待される。酸化亜鉛は窒化ガリウムに比べてその原料が安価であり、酸化亜鉛基の紫外線デバイスはきわめて魅力的である。

1．酸化亜鉛への水素ドーピングと紫外発光

酸化亜鉛は、室温で約 3.3eV のバンドギャップをもつ直接遷移型の半導体である。従来、酸化亜鉛は、低速電子線励起によって高効率緑色発光を与える蛍光体として広く用いられてきたが、近年、室温でも励起子発光が安定に観測されるという特徴を利用して、室温で発光する紫外レーザー、紫外発光ダイオードの開発が盛んに進められている。この酸化亜鉛の励起子発光効率の向上、レーザー発振閾値の低減には、酸化亜鉛中の格子欠陥を不活性化する必要がある。水素は、酸化亜鉛結晶中に入ると格子欠陥に電子を供給しやすく、欠陥を不活性化するのに有用であると考えられる。したがって、高濃度の水素を酸化亜鉛に溶解させる水素ドーピング法の開発が急務であった。

2．パルス変調 ICP を利用した新しい水素ドーピング法

酸化亜鉛のような材料中への水素の溶解には、温度上昇を抑えながら、高化学反応性の水素ラジカルを高濃度に照射する必要がある。パルス変調 ICP を照射することにより、従来技術ではできなかった材料中への水素の高濃度ドーピングが可能になった。

大気圧付近で発生する ICP は、多様な高化学活性高温反応場を提供する。従来、定常的に高周波電力を供給して ICP を発生する連続モード発生のみが行われてきたが、新たに、ICP 発生をオン・オフ制御するパルス変調 ICP 発生装置を開発した。パルス変調 ICP では、パルスオン時には 1 万 を超えるプラズマの超高温場、オフ時にはプラズマが消失した低温場となり、ミリ秒の時間スケールで繰り返す特異な化学反応場が実現された。このオン/オフ制御によってプラズマ処理時の最高到達温度と処理全体を通して投入する全熱量をそれぞれ独立に制御できる。そのため、熱的にダメージを受けやすい材料に対してもプラズマ処理を施すことが可能となった。さらに、パルスのオン/オフにより、材料合成で重要な役割を果たす水素ラジカル等活性化学種のプラズマ中の濃度がさらに増大した。

3．今後の研究の展開と波及効果

今後、薄膜のプラズマ処理による紫外発光効率の増大が可能になれば、紫外発光デバイスへの展開が期待される。酸化亜鉛は窒化ガリウムに比べてその原料が安価であり、酸化亜鉛基の紫外線デバイスはきわめて魅力的である。

酸化亜鉛は元来、低加速電圧の電子線に対して高効率の発光を与える緑色蛍光体として利用されてきており、低加速電圧の電子線に対して高効率で紫外線を発する酸化亜鉛が実現できた場合、省エネルギー型の電解放射ディスプレイなどのさまざまな応用が実現される可能性がある。

今回は、酸化亜鉛に対してパルス変調 ICP 処理の効果を検討してきたが、窒化ガリウ

ムにおいても、水素化による発光効率の向上が示唆されており、ICP処理による水素化は、窒化ガリウムの欠陥不活性化、あるいは、発光効率の向上に寄与する可能性が考えられる。

これまで、酸化物系の誘電体・半導体における不純物としての水素の働きについては深く検討されていないという側面があった。当研究グループの研究成果は、酸化物中において不純物としての水素が果たす役割の大きさを改めて示すものであり、今後、酸化物セラミックス材料中での水素の役割について注目した研究・開発が活性化される、その起爆剤として位置付けられる可能性がある。

(問い合わせ先)

独立行政法人 物質・材料研究機構
広報・支援室 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)
TEL: 0298-59-2026、FAX: 0298-59-2017

(研究内容に関する問い合わせ)

独立行政法人 物質・材料研究機構
物質研究所 (〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1)

スーパーダイヤグループ 主席研究員 石垣 隆正
TEL: 0298-58-5658 ISHIGAKI.Takamasa@nims.go.jp

電子セラミックスグループ 主任研究員 大橋 直樹
TEL: 0298-58-5643 OHASHI.Naoki@nims.go.jp

- ・ 補足説明（具体的な研究成果の説明）

熱プラズマは材料合成に非常に高いポテンシャルを有することから、多くの合成プロセスに利用が試されてきたが、工業生産技術として確立したものが未だ少ないのが現状である。その原因の一つが、熱プラズマの最大の特徴である超高温がときとして材料合成に負の作用をもたらし、長所と、欠点が表裏一体で存在することである。

今回の酸化亜鉛の場合では、水素ラジカル濃度の高い（同時に温度が高い）位置でプラズマ照射処理をしようとする、連続モードでは試料温度が高くなり水素の脱離が優先し効果的な水素ドーピングができなかったが、パルス変調モードのプラズマ照射により熱的影響を抑制することで、高濃度の水素ドーピングを可能にした。

図2に酸化亜鉛多結晶試料からのフォトルミネッセンスを示した。未処理試料では格子欠陥に起因する緑色発光（530nm 付近にピークをもつブロードな発光）が認められたが、プラズマ処理をすることにより消失した。同時に、375nm の紫外発光スペクトルの強度が増大した。パルス変調ICP照射を施した場合、未処理試料と比較して15倍以上のピーク強度をもち、大幅な発光効率の向上が見られた。また、プラズマ加熱により試料温度が上昇する連続モードプラズマ照射では水素の溶解が十分でなく、プラズマ処理効果は小さかった。

同様に、熱伝導率の低い試料に対してパルス変調ICP処理は効果的であった。密度の低い酸化亜鉛の圧粉体に対して連続モードICP処理を施すと、局所加熱が起こり試料の還元・昇華が起こるのに対して、パルスモードICP処理では、局所加熱による熱ダメージが生じにくく、圧粉体の酸化亜鉛に対しても紫外線発光効率の向上が実現された。

さらに、酸化亜鉛への水素ドーピングと紫外発光効率増大の関係を同位体トレーサーの手法を使って初めて明らかにした。水熱法で合成した酸化亜鉛単結晶にパルス変調モードで発生したアルゴン - 重水素 (D_2) プラズマを照射した結果を補足図1に示す。二次イオン質量分析計で測定した重水素Dの拡散プロファイルを見ると、表面濃度（酸化亜鉛1モルに対して） 10^6 モル程度重水素が深さ約0.1 μm まで拡散していることがわかる。この水熱合成単結晶はそのままでも紫外発光（波長約380nm）を示しているが、プラズマ処理により発光強度が2倍強になった。

今回の水素の拡散深さは0.1 μm 程度であるが、紫外光に対する酸化亜鉛の吸収係数や、酸化亜鉛からの紫外線の脱出深さを考慮すれば、この深さは発光に影響を与える十分な深さに水素ドーピングができることを示している。

用語説明

[1] 高周波誘導熱プラズマ (I C P)

大気圧付近で発生する熱プラズマは、1万度以上の超高温を持ち、化学的に活性な化学種を有している。プラズマ密度が高いために、プラズマ中の粒子のエネルギー交換が十分であり、原子・イオンといった重い粒子の温度と、電子温度がほぼ等しいので、平衡プラズマと呼ばれる。

代表的な熱プラズマ発生法の一つである高周波誘導法では、高周波コイルを通して、周波数・数 MHz、入力・数十 kW の高周波を供給して大気圧付近でのプラズマを発生する。高周波熱プラズマの特徴は、酸化、還元、反応といった各種雰囲気でのプラズマが発生できることにあり、材料プロセッシングへの利用に適している。

従来高周波誘導熱プラズマのパルス変調発生に関しては、元素分析用の低出力発生に関する報告があるだけで、材料プロセスに用いるのに十分な出力で行なわれた例はなかった。

[2] プラズマ中の活性化学種

プラズマ中には、分子、原子、イオンのような重い粒子、電子のような軽い粒子が高いエネルギー状態を有して存在している。その中で、不対電子をもつラジカル（遊離基）は化学的に活性で、材料合成において重要な役割を果たす。例えば、プラズマを利用したダイヤモンド薄膜合成では、メチル・ラジカル ($\cdot\text{CH}_3$)、水素ラジカル ($\cdot\text{H}$) などが、ダイヤモンドの生成に重要な役割を果たすと言われている。パルス変調高周波熱プラズマでも、特にラジカルの高濃度生成が期待される。

[3] 励起子

半導体を光や電子で励起した際に、半導体中には、電子と正孔が生じる。この電子と正孔が持つ、それぞれ、正と負の電荷の間に働く引力によって、両者がひきつけあい、お互いがお互いの周りを公転する二連星のような状態になっているものをさす。電子と正孔が結びついて、あたかも電荷をもたない1個の粒子のようなふるまいをするため、準粒子として扱われる。

[4] 酸化亜鉛中の格子欠陥

純粋な酸化亜鉛には、酸素欠陥、亜鉛欠陥、格子間酸素、格子間亜鉛の少なくとも4種類の点欠陥の存在が考えられている。これらは、酸化亜鉛の電気伝導性、発光特性に強く関与していることは明らかである。しかし、たとえば、すでに広く実用されている酸化亜鉛の緑色蛍光体の緑色発光に関与しているのが、これら4種類の欠陥のうちいずれであるかもわかっていない。近年、酸化亜鉛中の点欠陥に関する研究が精力的に進められている。

[5] 紫外発光デバイス

一般に、光でものを見る場合、波長が短い光を使ったほうが解像度の高い像が得られる。たとえば、CDに比べて高い記憶容量を持つDVDでは、ディスクに刻まれるピットがCDに比べて細かいものとなるため、DVDのピックアップ用のレーザーはより短波長でなければならない。より高い記憶密度を持ったディスク媒体を利用しようとする、より短波長の光源が必要であり、可視光に比べて波長の短い紫外線は、高い記憶密度を持った光ディスクの実現には必須である。また、紫外線は人の目で感じることはできないが、この紫外線光源によって、赤や青で光る蛍光体を組み合わせることによって、人の目に見える表示板を構成することが可能である。

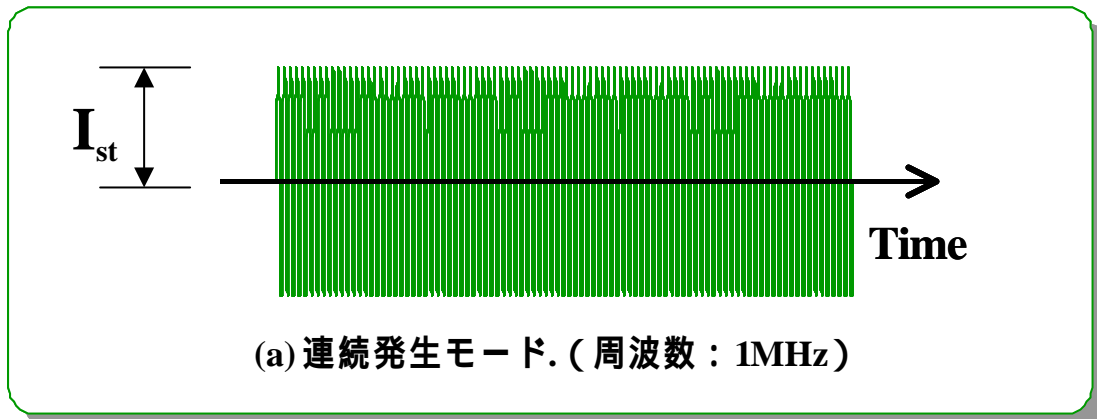
[6] 電界放射ディスプレイ (F E D)

針先のように先端を尖らせた固体(エミッター)とその対向電極との間に電圧を印加することでエミッターから電子を引き出し、この引き出した電子を加速して蛍光体に照射し蛍光体を励起することで光を発生させる、という原理によって動作する平面表示板。必要なピクセル数だけエミッターを配列することで、テレビ受像機やパソコンのディスプレイに利用できる。現在、蛍光体の輝度の制約から、高加速電圧の電子で励起するタイプのF E Dが試作されている。しかし、高加速電圧の電子を利用するF E Dは、消費電力が大きくなるため、省電力という観点から、低加速電圧の電子線で高い輝度が得られる蛍光体を用いた低加速電圧型のF E Dの開発が望まれている。

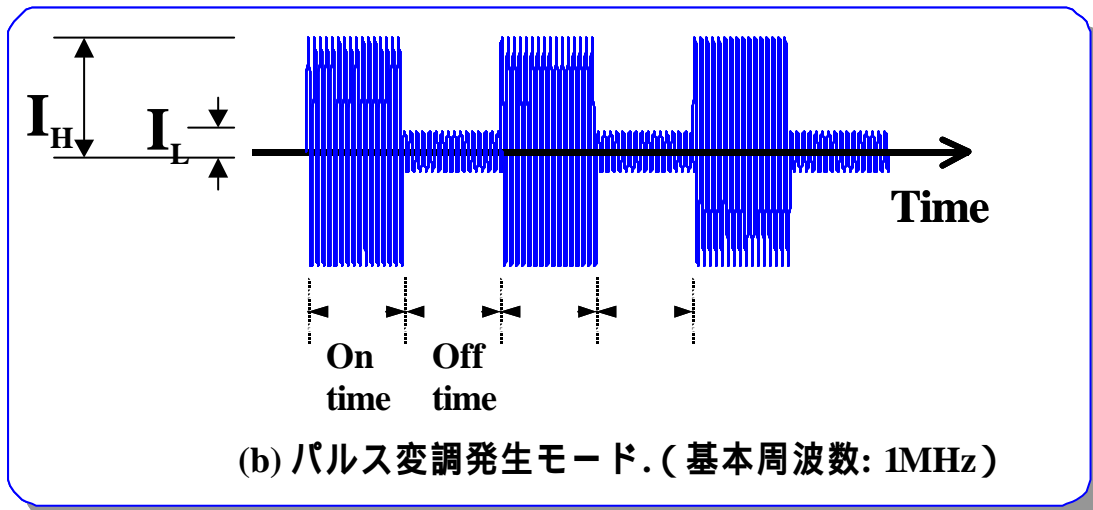
[7] 同位体トレーサー

微量添加元素の分析を行うには、2次イオン質量分析計が有効である。しかし、水素のように環境からの汚染による影響が大きな元素については、その分析精度を上げることが難しい。そこで、天然にはその存在比率が少ない同位元素を利用することでその分析精度を高めるための方法。ここでは、重水素(D)を用いた。

図1 パルス変調高周波熱プラズマの概念



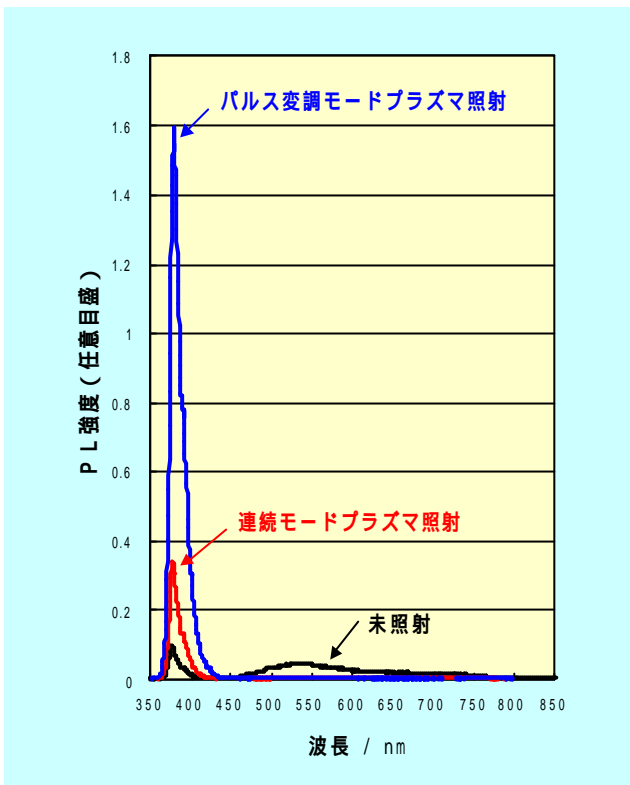
RF電流 I_{st} は一定。



RF電流は、ミ秒オーダーでhighレベル I_H とlowレベル I_L を繰り返す。

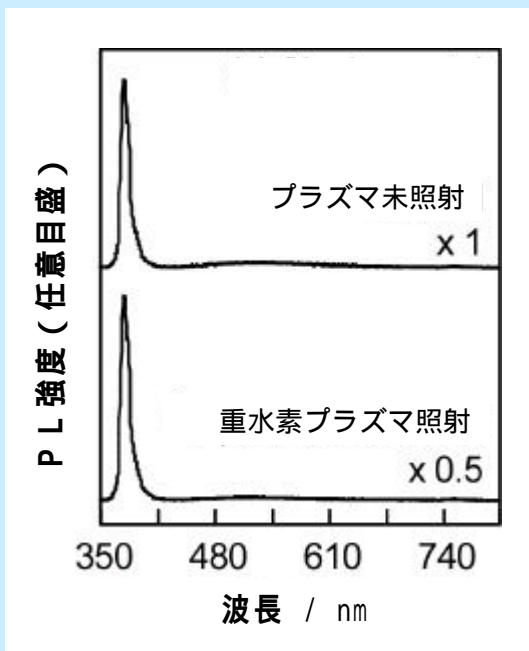
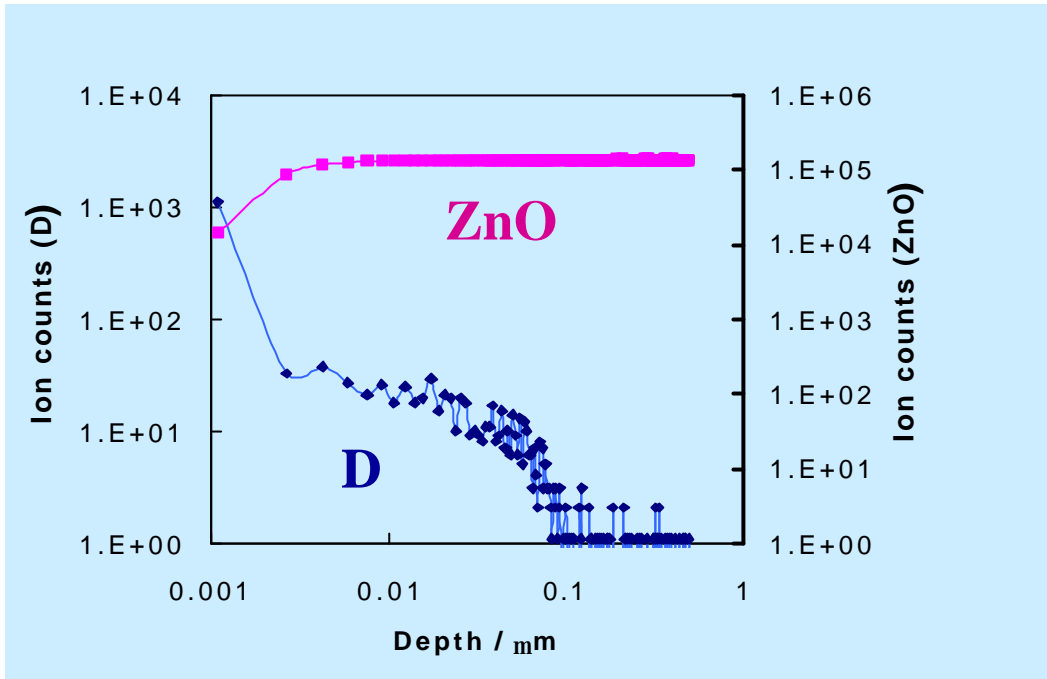
1. パルス変調により、熱プラズマの高エネルギーを保ったまま時間で積分した熱エネルギーは小さくなる。
2. パルスのオン・オフによる急激な温度変化（オン時は連続発生と等しい12,000 K、オフ時は6,000 K以下）が引き起こす、プラズマの非平衡度の増大、プラズマ中の反応性ラジカル濃度の増加といった新しいプラズマプロセスが実現した。

図2 プラズマ照射による酸化亜鉛焼結体のフォトルミネッセンスの変化



プラズマ照射により、530nm付近のブロードな緑色発光が消え、380nmの鋭い紫外発光強度が大きくなった。パルス変調モードの場合、発光強度が極めて高くなった。

補足図1 プラズマ照射酸化亜鉛単結晶の
重水素拡散プロファイルとフォトルミネッセンス

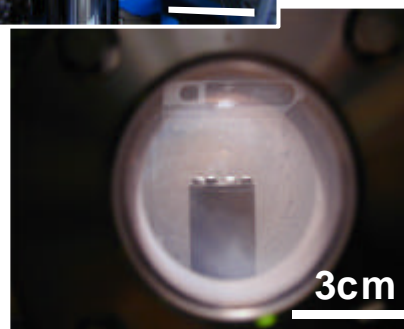
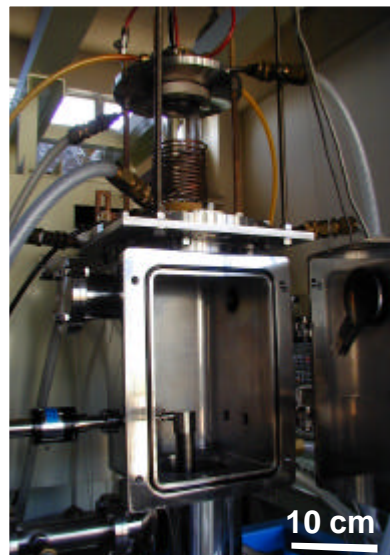
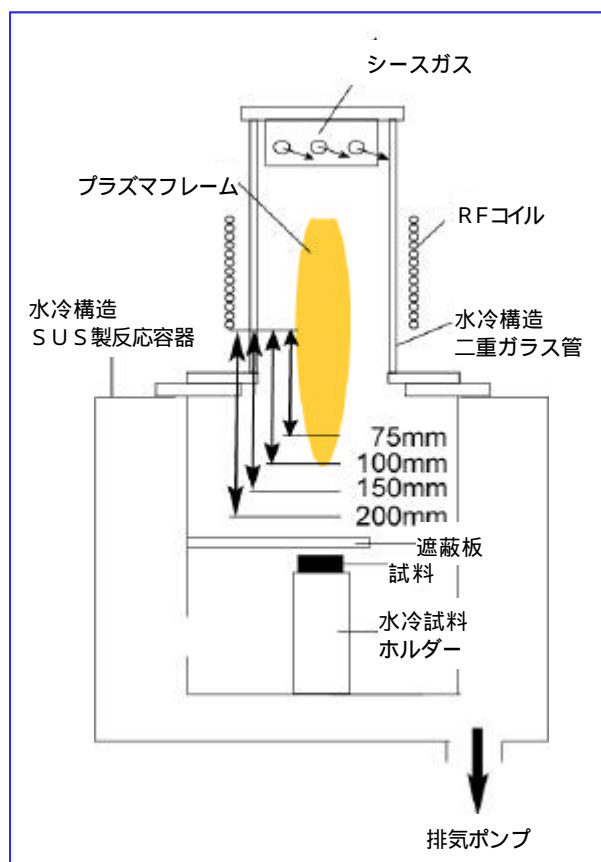


1. 表面D濃度は 10^{-6} モル (酸化亜鉛 1モル中)のオーダー。
2. PL強度はプラズマ照射により約2倍。

照射条件

プラズマ組成 : Ar-D₂、RF電力 : 13/4 kW、圧力 : 200 Torr、照射時間 5 min、照射位置 : RFコイル下方100mm、オン・タイム : 10 ms, オフ・タイム : 5 ms。

補足図 2 プラズマ反応装置およびプラズマ照射条件



シースガス供給速度 (l / min)	Ar, 98: H ₂ (D ₂), 6
RF周波数 (MHz)	1
RF電力 (kW)	パルスオン, 13: オフ, 4
発生圧力 (Torr)	200
照射時間 (min)	5
サンプル位置 (mm)	75, 100, 150, 200