

Oral presentation | 21 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices" : 21.1
Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

📅 Wed. Sep 18, 2024 9:00 AM - 12:30 PM JST | Wed. Sep 18, 2024 12:00 AM - 3:30 AM UTC 🏢 A22 (TOKI MESSE 2F)

[18a-A22-1~13] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

Takanori Takahashi(NAIST)

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[18a-A22-1]

Applocation of corrosion-resistant and conductive oxides to fuel cell separators and hydrogen generation tehnology

○Taisei Hattori¹, Takashi Tanaka², Kouichi Matsuo³, Yuji Oda³, Tsutomu Araki¹, Kentaro Kaneko⁴ (1.Ritsumeikan Univ., 2.EYTEC Co., Ltd., 3.IWASAKI ELECTRIC Co., Ltd., 4.RISA)

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[18a-A22-2]

Synthesis of oxide solid solutions via soli-state ion exchange: a case of (Na,Ag)GaO₂

○ISSEI SUZUKI¹, Masao Kita², Takahisa Omata¹ (1.Tohoku Univ., 2.Toyama Natl. Coll. Tech.)

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[18a-A22-3]

Deposition of tin oxide film using high-power impulse magnetron sputtering

○Yuta Saito¹, Ohta Takayuki¹ (1.Meijo Univ.)

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[18a-A22-4]

Factors limiting growth rates and determining structure and electrical properties of Ga-doped ZnO films deposited by reactive plasma deposition

○Hisashi Kitami^{1,2}, Rajasekaran Palani², Tetsuya Yamamoto², Hisao Makino² (1.Sumitomo Heavy Industries, Ltd., 2.Kochi Univ. Tech., Res. Inst.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[18a-A22-5]

Structural and electrical properties of Ga-doped ZnO ultrathin films with thicknesses of below 30 nm

○(PC)Rajasekaran Palani¹, Hisashi Kitami^{2,1}, Shintaro Kobayashi³, Katsuhiko Inaba³, Hisao Makino¹, Tetsuya Yamamoto¹ (1.Kochi Univ. Tech., Res. Inst., 2.Sumitomo Heavy Industries, Ltd., 3.Rigaku Corp.)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[18a-A22-6]

Upper limit of carrier transport for Ga-doped ZnO films with high carrier concentration

○Tetsuya Yamamoto¹, Hisashi Kitami^{1,2}, Rajasekaran Palani¹, Hisao Makino¹ (1.Kochi Univ. Tech., Res. Inst., 2.Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[18a-A22-7]

Reduction in Elasticity of In₂O₃-based Transparent Conductive Films by H Doping

○Kanta Kibishi¹, Shinri Yamadera¹, Tsubasa Kobayashi¹, Ichiro Takano¹, Shinya Aikawa¹
(1.Kogakuin Univ.)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[18a-A22-8]

Theoretical Evaluation for Surface Adsorption of by-products in In₂O₃ Deposition

○Shogo Shimada¹, Tomoya Nagahashi¹, Yuki Yoshimoto¹, Hajime Karasawa¹ (1.KOKUSAI
ELECTRIC CORPRATION)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[18a-A22-9]

Improvement of hysteresis in IBO TFT by UV irradiation at room temperature under oxygen
atmosphere

○Shinri Yamadera¹, Kanta Kibishi¹, Shinya Aikawa¹ (1.Kogakuin Univ)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[18a-A22-10]

Deposition of In-Sn-Zn-O thin film by Mist-CVD method and TFT Characteristics.

○Fumio Horiguchi¹, Shoichi Fukuda¹, Keigo Ebato¹, Kousaku Shimizu¹ (1.Nihon Univ.)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[18a-A22-11]

Bias stress instability of solution processed La-doped In₂O₃ TFTs for CO₂ sensors

○Ryota Kobayashi¹, Cao Bowen¹, Shinya Aikawa¹ (1.Kogakuin Univ)

12:00 PM - 12:15 PM JST | 3:00 AM - 3:15 AM UTC

[18a-A22-12]

Evaluation of the optical and electrical properties of Cu₂O films deposited by DC sputtering
using Cu/CuO mixture target

○Akio Sekiguchi¹, Shinsuke Miyajima¹ (1.Tokyo Tech)

12:15 PM - 12:30 PM JST | 3:15 AM - 3:30 AM UTC

[18a-A22-13]

Growth of thick Er-doped CeO₂ free from cracks on a mesa-patterned SOI substrate.

○Tomohiro Inaba¹, Xu Xuejun¹, Takehiko Tawara², Hiroo Omi³, Hideki Yamamoto¹, Haruki
Sanada¹ (1.NTT BRL, 2.Nihon Univ., 3.Yamato Univ.)

耐腐食性・導電性酸化物の燃料電池セパレータおよび水素生成技術への応用
Application of corrosion-resistant and conductive oxides to fuel cell separators and
hydrogen generation technology

服部 太政¹, 田中 孝², 松尾 浩一³, 小田 祐司³, 荒木 努¹, 金子 健太郎⁴
立命館大学理工¹, アイテック (株)², 岩崎電気 (株)³, 立命館大半導体応用研究センター⁴
T. Hattori¹, T. Tanaka², K. Matsuo³, Y. Oda³, T. Araki¹, K. Kaneko³
Col. of Sci. & Eng. Ritsumeikan Univ.¹, EYETEC Co., Ltd.²,
IWASAKI ELECTRIC Co., Ltd.³, RISA⁴
E-mail: re0159sp@ed.ritsumei.ac.jp

近年、脱炭素社会に向けた取り組みとして燃料電池を用いた発電技術が研究されている。当研究室では安価なステンレスセパレータに SnO_2 や In_2O_3 を被覆することによる低コスト化について報告している^{[1][2]}。また、再生エネルギー等のゼロエミッション電源と組み合わせて水素を生成できる水電解は、持続可能な社会に向け活用が期待されている。その中でも、固体高分子形水電解 (PEMWE) は、取り出せる水素ガスの純度が高いこと、高電流密度での運転が可能であるという点から注目されている^[3]。加えて、PEMWE では、燃料電池 (0.7 V) 以上に高い電位 (>2 V vs. RHE) にさらされるため、セパレータには更なる高性能な耐腐食性と導電性が求められる。そこで本研究では、これまで研究を行っていた SnO_2 や In_2O_3 を燃料電池セパレータのコーティングのみならず、水電解用セパレータへの応用可能性を示すため実験を行った。

ミスト CVD 装置を用いて低抵抗 SnO_2 、 In_2O_3 を Ti 基板上、SUS304 基板上にそれぞれ製膜した。接触抵抗は四端子法を用いて、試料の垂直方向成分の抵抗値を測定した。耐食試験は、内部環境を模した硫酸水溶液 (H_2SO_4 , pH 3) 中で定電位分極試験を行った。また、試験時間は 72h とした。

実験結果として、製膜した ITO や SnO_2 は Fig. 1 に示すように米国エネルギー省 (DOE) が示す燃料電池の技術目標である接触抵抗値 ($10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$) を下回る抵抗値を達成した。また、定電位分極試験においても、Table. 1 に示すように溶液中に Sn や Ti 成分が溶出することなく、良好な耐食性を示すことが確認された。当日はより詳細な耐食性試験の結果や電気特性について議論する。

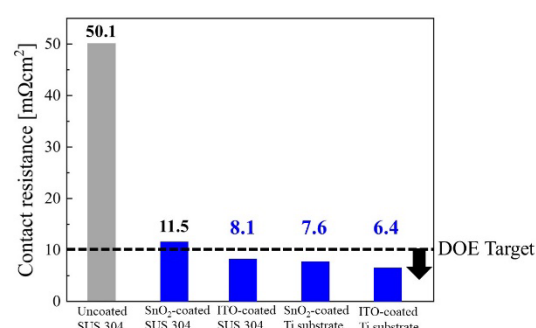


Fig. 1 Contact resistance of oxide semiconductors deposited on Ti and SUS by mist CVD method

Table. 1 Concentration of dissolved Ti, Sn found by ICP-AES analysis of the test solution measured after 72 hours (2.0V vs. RHE)

	Ti	Sn
MsitCVD- SnO_2 plated Ti	(-)	(-)
Untreated Ti	(-)	(-)
(Detection limit)	0.001ppm	0.01ppm

(-) is below the detection limit

参考文献 : [1] K. Kaneko et al., Jap. J. Appl. Phys., 57, 117103(1-6) (2018). [2] T. Hattori et al., J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 73, 356-363 (2024). [3] A. Villagra et al., Int. J. Hydrog. Energy, 44, 9708-9717 (2019)

固体イオン交換を活用した酸化物固溶体の合成：(Na,Ag)GaO₂ の例

Synthesis of oxide solid solutions via soli-state ion exchange: a case of (Na,Ag)GaO₂

東北大多元研¹, 富山高専² °鈴木 一誓¹, 喜多 正雄², 小俣 孝久¹

Tohoku Univ.¹, Toyama Natl. Coll. Tech.², °Issei Suzuki¹, Masao Kita², Takahisa Omata¹

E-mail: issei.suzuki@tohoku.ac.jp

半導体の固溶化は、バンドギャップや格子定数などの物性を制御する観点で重要な技術である。最も典型的な固溶体の合成手法は、エントロピーの利得が大きくなる高温固相反応であるが、高温で不安定な準安定相には適用できない。固相イオン交換は、前駆体の結晶構造を維持したままイオンを他のイオンに交換することで新しい化合物を得る手法である。例えば、 $\text{NaGaO}_2 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgGaO}_2 + \text{NaNO}_3$ 等が知られる[1]。この反応では左辺の原系（前駆体とイオン源）と右辺の生成系（生成物と副生成物）のエンタルピー差が負であること（右辺が安定であること）がイオン交換の駆動力となる。一方で、両辺のエンタルピー差がほとんどない場合は、エントロピーが最大となるように部分的なイオン交換が生じて固溶体が生成すると期待される。本研究では、エンタルピー差のない前駆体とイオン源の組合せを用いて、イオン交換による固溶体の合成を試みた。さらに、第一原理計算によってイオン交換後に得られる固溶体組成が推測できるか検討した。

下記の反応式(1)の右方向と左方向のイオン交換を対象とし、 AgGaO_2 と NaCl 、および、 NaGaO_2 と AgCl をそれぞれ $\text{Na}:\text{Ag}=1:1$ のモル比で混合し、300 °C 48 h 加熱することでイオン交換処理をした。反応後の生成物の相と組成を XRD 測定から決定した。第一原理計算は汎関数に PBEsol、擬ポテンシャルに PAW 法を用いた。



反応式(1)の右方向および左方向のイオン交換実験では、それぞれ $x=0.7$ および $x=0.5$ の $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{GaO}_2$ 固溶体を得られた。図 1 に、理論的に求めたイオン交換のエンタルピー (H) と、300 °C におけるイオンの配列によるエントロピー利得 ($-TS$)、ギブスエネルギー (G) の組成依存性を示す。 H はわずかに右下がりの

依存性を示したが、それよりも $-TS$ の寄与が非常に大きく、 G が最小となるのは $x \sim 0.6$ 近傍となった。この値は、前述した実験による固溶体組成 ($x=0.7$ および 0.5) とおおよそ一致した。 AgGaO_2 は 710°C 以上で還

元分解することから[2]、このような固溶体を通常の高温度固相反応によって合成することは難しい。以上の結果から、固体イオン交換によって準安定な酸化物固溶体が合成できること、また、得られる組成は第一原理計算によっておおよそ推測可能であることが実証された。

[1] Y. Maruyama et al., *J. Phys. Chem. B* (2006) [2] H. Nagatani et. al., *J. Solid State Chem.* (2015)

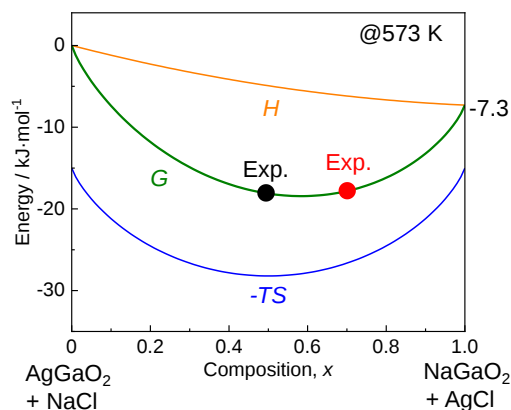


Figure 1. Calculated compositional dependence of H , $-TS$, and G for the reaction (1). The black and red dots represent the experimental compositions.

大電力パルスマグネトロンスパッタを用いた酸化スズの成膜

Deposition of tin oxide film using high-power impulse magnetron sputtering

名城大理工, °齋藤 祐太, 太田 貴之

Meijo Univ., °Yuta Saito, Takayuki Ohta

E-mail: 233427019@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

酸化スズ (SnO_x) は、その酸化状態による電子軌道により、 SnO_2 では n 型伝導 (Sn^{4+}) を示し、 SnO では p 型伝導 (Sn^{2+}) を示す両極性酸化物半導体として知られている。応用面では、CMOS 回路用に高移動度 p 型 TFT の開発が期待されている。これまで、DC マグネトロンスパッタ (DCMS) によるホール移動度 $5[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ 程度の p 型 SnO 膜が報告されているが[1]、更なる結晶性と移動度の向上が必要である。大電力パルスマグネトロンスパッタ (HiPIMS) は、ターゲットに投入する電力をパルス幅数十マイクロ秒程度に時間的に圧縮したスパッタ法であり、瞬間的な投入電力が増大する。その結果、HiPIMS のプラズマ密度は従来の DCMS 等よりも 2 桁以上大きく、基板に入射するイオンのフラックス及びエネルギーが増大する。このイオンの基板へのボンバード効果により、 SnO_x 薄膜の結晶化向上や低温成膜が期待できる。

本研究では、HiPIMS を用いて SnO_x 薄膜を成膜し、結晶構造や半導体物性を検証する。

2. 実験方法

2 インチの Sn ターゲット (99.99%) に電圧 660 [V]、パルス幅 9 [μs]、周波数 300 [Hz] のパルスを印加し、イーグル XG 基板上に SnO_x 薄膜を成膜した。アルゴンと酸素の混合ガスを用い、ガス圧力 3.0 [Pa]、総ガス流量 10 [sccm]、アルゴンガスに対する酸素ガスの流量比 8 [%] とした。成膜後に、大気圧酸素雰囲気下において温度 200 [$^{\circ}\text{C}$]、処理時間 1 [h] でアニールを行った。

3. 実験結果

Figure 1 にターゲット電流及びターゲット電圧波形を示す。ターゲット電圧と最大電流の積から計算されるピーク電力密度は $0.5[\text{kW}/\text{cm}^2]$

であり、本実験条件では HiPIMS モードで SnO_x が成膜されることを確認した。

Figure 2 に SnO_x 薄膜のポストアニール前後の XRD パターンを示す。成膜された SnO_x 薄膜は、 $2\theta = 30.6^{\circ}, 32^{\circ}$ に $\alpha\text{-Sn}$ のピークが見られ、Sn リッチな膜であった。酸素アニールにより、 SnO に由来する各配向のピークが観測され、 $\text{SnO}(101)$ を優先配向とする多結晶 SnO が得られた。

4. 参考文献

[1] J. S. Jung et al., Thin Solid Films, 747 (2022) 139139.

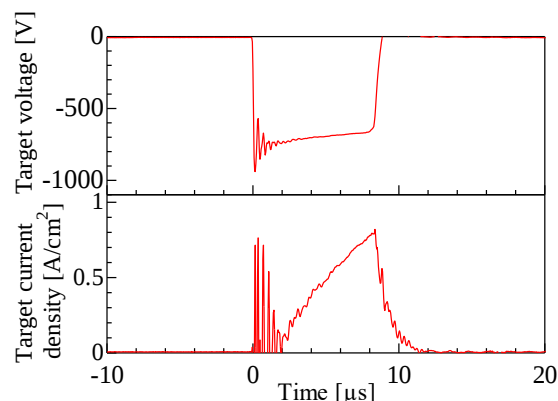


Figure 1 Waveforms of target voltage and target current density.

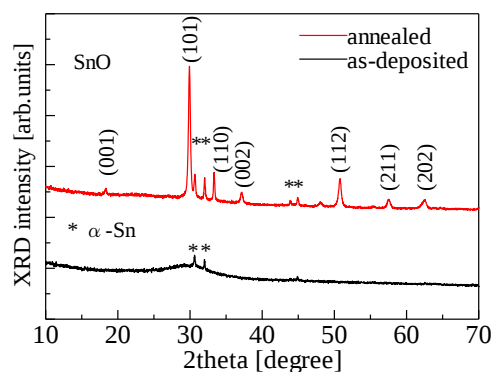


Figure 2 X-ray diffraction patterns of SnO_x films.

反応性プラズマ蒸着法による Ga 添加 ZnO 薄膜の成長機序及び構造制御

Factors limiting growth rates and determining structure and electrical properties of Ga-doped ZnO films deposited by reactive plasma deposition

住友重機械¹, 高知工科大総研² ○北見 尚久^{1,2}, ラジャセカラン パラニ²,
山本 哲也², 牧野 久雄²

Sumitomo Heavy Industries, Ltd.¹, Kochi Univ. Tech., Res. Inst.², ○Hisashi Kitami^{1,2}, Palani

Rajasekaran², Tetsuya Yamamoto², Hisao Makino²

E-mail: hisashi.kitami@shi-g.com

We have fabricated and provided reactive plasma deposition (RPD) which is an ion plating with low-pressure-direct-current arc discharge. The RPD enables us to achieve highly transparent conductive oxide (TCO) films deposited on amorphous substrates at low temperature; TCO films are based on Sn-¹), Ce-, or W-doped indium oxide (ITO, ICO, or IWO) and Ga-doped zinc oxide (GZO) films²).

We have investigated the influences of incident-particle fluxes during film growth on the growth and properties of GZO films on glass substrates at temperature of 200 °C deposited by RPD. The Ga₂O₃ contents in the pellets was 4.0 wt.%. Deposition conditions were as follows: the oxygen (O₂)-gas flow rates (OFRs) and discharge current (I_D) were varied from 0 to 20 sccm and from 100 to 140 A, respectively. We measured the incident-particle flux of the neutral atoms and their ions for each species quantitatively at the substrate level using a mass-energy analyzer (Hiden, EQP300), a Langmuir probe and a diaphragm gauge during the deposition.³⁾ We elucidated a relationship between the growth rates, the electrical properties, the alignment between columnar grains and incident flux (IF) properties of Zn species such as neutral Zn atoms and Zn⁺ ions and O species such as neutral O atoms, O⁺ and O₂⁺ ions. Note that the IF of the Zn species depend little on OFR and I_D. IF control of the O species above is essential for the control of the film properties, discussed below.

Fig. 1 shows the growth rates as functions of the sum of IFs of the O species for 200-nm-thick GZO films with various OFRs and I_D. This clearly shows that an increase in the sum of IFs of neutral O atoms, O⁺ and O₂⁺ ions during the film growth increased the growth rates of GZO films. Fig. 2 shows the optical mobility (μ_{opt}), intrinsic or in-grain carrier mobility, as functions of the IF ratios of neutral O atoms to the sum of O species for GZO films with various OFRs and I_D. From Fig. 2, we found that μ_{opt} increased linearly with the IF ratio. This implies that μ_{opt} would be determined by O-related defects, regardless of OFRs and I_D. Fig. 3 shows the contribution of grain boundary (GB) scattering to carrier transport defined by μ_{opt}/μ_{GB} , where μ_{GB} denotes carrier mobility at GBs²⁾, as functions of the IF ratio mentioned above. With an increase in the IF ratio, the μ_{opt}/μ_{GB} values remained almost constant for lower OFRs ranging from 0 to 10 sccm, while the μ_{opt}/μ_{GB} values tend to increase rapidly for higher OFRs of more than 15 sccm. Considering IF-dependent behavior of μ_{opt} as shown in Figs. 2 and 3, we concluded that the further increase in OFRs above 15 sccm drastically reduced μ_{GB} . The presence of O atoms trapped at GBs become substantial obstacle to carrier transport at the GB. We also present the effects of O-ion species on the microstructures of GZO films.

References:

- 1) M. Tanaka, H. Makino, R. Chikugo, T. Sakemi, K. Awai, J. Vac. Soc. Jpn. **44**, 435 (2001).
- 2) J. Nomoto, H. Makino, T. Yamamoto, Thin Solid Films **601**, 13 (2016).
- 3) H. Kitami, M. Miyashita, T. Sakemi, Y. Aoki, T. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 01AB05 (2015).

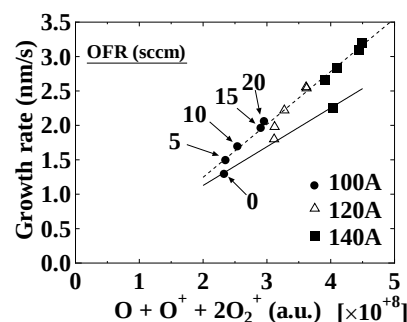


Fig. 1. Growth rates as functions of O-related species fluxes of GZO films.

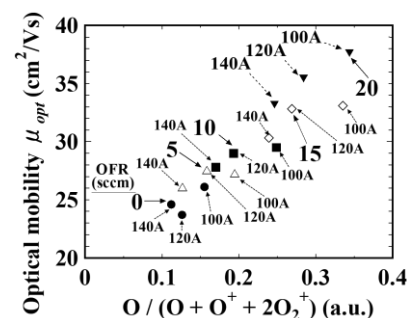


Fig. 2. Optical mobility as functions of O-related species fluxes of GZO films.

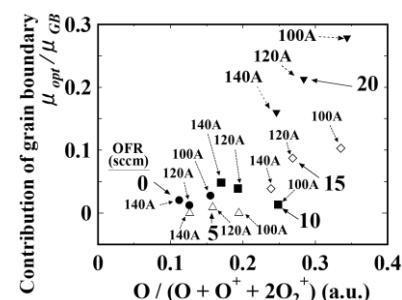


Fig. 3. Contribution of grain boundary scattering as functions of O-related species fluxes of GZO films.

膜厚 30nm 以下の Ga 添加 ZnO 超薄膜の構造と電気特性効果 Structural and electrical properties of Ga-doped ZnO ultrathin films with thicknesses of below 30 nm

高知工科大総研¹, 住友重機械 (株)², (株) リガク³ °Palani Rajasekaran¹,
北見尚久^{1,2}, 小林信太郎³, 稲葉克彦³, 牧野久雄¹, 山本哲也¹

Kochi Univ. Tech., Res. Inst.¹, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.², Rigaku Corp.³,

°Rajasekaran Palani¹, Hisashi Kitami^{1,2}, Shintaro Kobayashi³, Katsuhiko Inaba³,

Hisao Makino¹, Tetsuya Yamamoto¹

E-mail: palani.rajasekaran@kochi-tech.ac.jp

緒言：ウルツ鉱型結晶構造 Ga 添加 ZnO (GZO: Ga₂O₃ 含有量 4 wt.% 以下) 透明導電膜特性 (基板: 無アルカリガラス基板¹, ポリマー基板及び Si wafer²) の膜厚 ($t \geq 30$ nm) 依存性^{1,2} については機械特性²をも含め報告を行ってきた。課題は膜厚 100nm 以下の特性の設計制御を可能にする成膜技術である。前回の応用物理学会では $t \leq 30$ nm に焦点を絞って議論を行った³。本発表では主に $t \leq 30$ nm GZO 薄膜の構造特性と機械特性との相関を議論する。

実験方法：反応性プラズマ蒸着法 (住友重機械工業 (株) 社製) を用い, 無アルカリガラス基板 (Corning EAGLE XG) 上に基板温度 200 °C 条件下にて GZO (原料: Ga₂O₃ 含有量 4 wt.% (ハクスイテック (株) 社製 SKY-Z) 薄膜を様々な膜厚 ($10 \leq t \leq 200$ nm) において成膜した。base 圧力は 6.25×10^{-5} Pa とした。成膜室に流す酸素 (O₂) ガス流量 OFR は $5 \leq \text{OFR} \leq 15$ sccm とした。構造特性は X 線回折法 ((株) リガク社製 SmartLab) を用い, 薄膜評価に有効な Out-of-plane Grazing-Incidence (GI)³ 及び in-plane XRD 法を用いた。電気及び光学特性評価には, 各々, 室温下での van der Pauw 法による Hall 効果測定 (Nanometrics 社製 HL5500PC) 及び分光光度計 ((株) 日立ハイテクサイエンス社製 HITACHI U4100) を用いた。

結果と考察：図 1 は薄膜 $10 \leq t \leq 200$ nm GZO 薄膜における格子歪み Strain³ 及び単位胞体積 V ($V = \text{Volume of wurtzite unit cell} = 3(3^{1/2}/2)l_a^2l_c$; l_a 及び l_c は各々 a 軸及び c 軸格子定数) の t 依存性を示す。Out-of-plane GI 及び in-plane XRD 測定による解析より GZO 薄膜は t や OFR に関係なく, ウルツ鉱型多結晶構造であり, 強い c 軸配向性を有する柱状結晶子構造であることが明白となった。該 2 つの特性は同図より, t に関係なく OFR 増大と共に単位胞体積は減少し, 歪みは増大することが判明した。この挙動は $t \approx 60$ nm 前後で大きく 2 つのグループに分かれた。 $t \leq 30$ nm GZO 薄膜では $1 \leq t/L (< 20 \text{ nm}) \leq 2^3$ である。この場合, ウルツ鉱型特有の 2 軸応力性のバランスが効かなくなり, 単位胞体積の大きさの t 依存性が大きくなる。これは残留応力の t 依存性変動となることから薄膜の可撓性 (小さなヤング率) の制御領域となることが特徴となる。

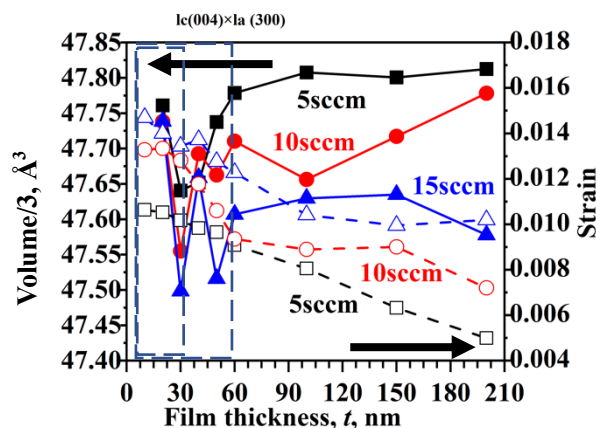


図 1. 体積 vs 歪みの GZO 膜厚依存性

参考文献

- (1) T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **91**, 051915 (2007).
- (2) N. Yamamoto, H. Makino, T. Yamamoto, Adv. Mater. Sci. Eng. doi:10.1155/2011/136127.
- (3) R. Palani, H. Kitami, S. Kobayashi, K. Inaba, H. Makino, T. Yamamoto, JSAP spring meeting (2024), 25a-61A-4.

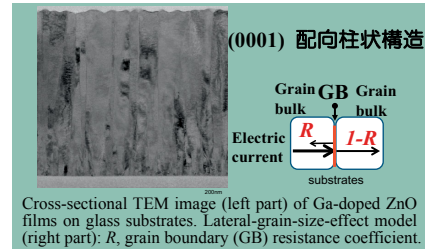
Ga 添加酸化亜鉛薄膜における高キャリア密度におけるキャリア輸送の上限値

Upper limit of carrier transport for Ga-doped ZnO films with high carrier concentration

高知工科大総研¹, 住友重機械工業(株)² °山本 哲也¹, 北見 尚久^{1,2},ラジャセカラン パラニ¹, 牧野 久雄¹Kochi Univ. Tech¹, Sumitomo Heavy Industries, Ltd², °Tetsuya Yamamoto¹, Hisashi Kitami^{1,2}Rajasekaran Pal ani¹, Hisao Makino

E-mail: yamamoto.tetsuya@kochi-tech.ac.jp

【緒言】我々は酸化亜鉛 (ZnO) 及び酸化インジウム (In_2O_3) 系を基材とする透明導電膜の基礎物性解明と応用展開とを図り、実装などの成果を公開してきた[1]。ガラス基板上 ZnO 多結晶薄膜は膜厚 $t=10$ nm 前後の薄膜でも結晶子内構造において基板表面に垂直となる c 軸配向が観察され、結晶子間では柱状配向の秩序構造 (右図) となる。高キャリア密度 ($n_e=1.0\times\sim 1.1\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) を維持しながら t を増大 ($t>150$ nm) させるとホール移動度 μ_H は t に比例する傾向で増大する[2]。本講演では上記 μ_H の上限値について議論する。具体的には t 依存性の実験値を基に、キャリア輸送への古典的な結晶子サイズ L 効果[3]なる理論と $(1/L)$ 近似とから上限値を求める。



【実験と理論】Ga 添加 ZnO (GZO) 薄膜は Ga 添加 ZnO (Ga_2O_3 : 4wt.%) を原料 (HAKUSI Tech. SKY-Z) とし、直流アーク放電を用いる反応性プラズマ蒸着法 (住友重機械工業株式会社製) により無アルカリガラス基板 (HOYANA326) 上に成膜した (基板温度 200 °C)。構造・電気・光学特性は各々、X 線回折法 (Rigaku ATX-G)、ホール効果 (Nanometrics HL5500PC) 及び分光光度計 (HITACHI U4100) によって評価した。 t は触針式段差膜厚計 Alpha-Step IQ (KLA-Tencor 社) により計測した。キャリア輸送は周期的な柱状結晶子モデルでのボルツマン輸送方程式に基づき、結晶子間粒界での電流反射係数 R を取り扱い [3] (右上図)、前記近似を展開した。

【結果と考察】 $70<t<500$ nm (薄膜成長速度: 170 nm/min) において電気抵抗率 ρ は t 増大と共に減少する (最大 $\rho_{\max}=2.85\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、最小 $\rho_{\min}=1.75\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) 傾向が確認された。 t 増大と共に、基板表面に平行な結晶子サイズ L は増大し、XRD 測定の解析から小傾角粒界への度合いが増すことも明白となった。ボルツマン輸送方程式に基づく理論式から、前記傾向は右上図内で記される R (該方程式でのパラメータ) が t 増大と共に減少する ($0.35 (L=44 \text{ nm}) < R < 0.6 (L=28 \text{ nm})$) ことが導かれた。前記 3 つは (0001) 結晶子配向での秩序構造向上に伴う相関関係と結論する。上記方程式から μ_H と $1/L$ との相関関係式を導き、キャリア輸送への粒界散乱寄与が実質的に無視可能となる $(1/L) \rightarrow 0$ の外挿により、目的とする μ_H 上限値 $(\mu_H)_{\max}=52 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ が得られた。

参考文献:

¹ T. Yamamoto, R. Palani, H. Kitami, H. Makino, JSAP REVIEW 93 (2024) 96. ² T. Yamamoto, H. Song, H. Makino, Phys. Status Solidi C 10 (2013) 603. ³ A. F. Mayadas, M. Shatzkes, Phys. Rev. B 13 (1970) 82.

H ドーピングによる In₂O₃ 系透明導電膜の弾性率低下

Reduction in Elasticity of In₂O₃-based Transparent Conductive Films by H Doping

工学院大 °(M2)木菱 完太, 山寺 真理, 小林 翔, 鷹野 一朗, 相川 慎也

Kogakuin Univ., Kanta Kibishi, Shinri Yamadera, Tsubasa Kobayashi,

Ichiro Takano, Shinya Aikawa

E-mail: aikawa@cc.kogakuin.ac.jp

次世代のエネルギー・情報デバイスに向けて、常温プロセス可能な高透明でフレキシブルな導電膜が求められている。従来の ITO は、結晶性の材料であるため弾性率が高く、変形の際に粒界でクラックが発生する問題がある¹⁾。無秩序なアモルファス構造は、結合長や結合角がランダムであるため応力緩和が期待でき、弾性率を低減させることが可能である²⁾。そのため、完全にアモルファスで室温加工可能な透明導電酸化物が強く求められてきた。In₂O₃ ベースの材料では、小イオン半径元素が In と置換することで格子収縮が起こり、電子軌道の重なりを増加させるとともに、格子を歪ませる³⁾。小イオン半径元素は、電子散乱確率を減少させるためキャリア移動度が向上する⁴⁾。さらに、アモルファス性の高い薄膜の作製が可能となる⁵⁾。このような背景に基づき、我々は B ドープ In₂O₃ (IBO) を対象として研究を進めてきた。成膜条件を最適化した結果、ITO に匹敵する透明性、抵抗率を有し、柔軟性に優れることが分かったが、抵抗率、柔軟性についてはさらなる向上が必要である。そこで、柔軟性向上の手段として H ドーピングに着目した。H は格子間サイトに混入することで In や O と結合し、In-O の結合長および結合角を変化させ、格子緩和を生じさせる⁶⁾。このことから、アモルファス性の高い薄膜の作製が可能であり、弾性率の低減が期待できる。

本研究では、B 含有 In₂O₃ 薄膜への H ドーピングによる弾性率低減を目的とする。ここでは、H 濃度を固定した Ar/H₂ 混合ガスを用いているため、薄膜中の H ドーピングの濃度を変化させるため、成膜圧力を変化させることで水素分圧を変化させ、その依存性を調べた。

H ドープ IBO (IBO:H) は、RF マグネトロンスパッタリングを用いて成膜を行った。H ドーピングには H 濃度が固定である Ar/H₂ (3%) ガスを用いた。H ドーピング濃度の依存性評価のため、成膜圧力を変化させることで水素分圧を変化させた。B の導入は、B 粒(純度 99.999%)を用いたコスパッタリング法で行った。比較のため、H をドープしていない IBO (Ar のみで成膜) も同様に作製した。機械的柔軟性は、ナノインデントーション試験による弾性率、X 線反射率法 (XRR) による膜密度、X 線光電子分光法 (XPS) で評価した。各評価における膜厚は、ナノインデントーション試験として 200 nm, XRR として 20 nm, XPS として 100 nm に調整した。

Fig. 1 に成膜圧力における IBO:H および IBO の XRR スペクトルおよびフィッティングデータを示す。Table. 1 に成膜圧力における IBO:H および IBO の弾性率, Fig. 1 のフィッティングデータより得られた膜密度, XPS における O 1s 軌道全体のピークに対する酸素空孔のピーク面積比 (O_v/O 1s) を示す。Table. 1 より、H ドープによる弾性率の減少が確認された。これは膜の低密度化が要因であると考えられる⁷⁾。そこで XRR による膜密度を比較したところ、水素分圧が高いほど膜密度は低い値を示した。これは弾性率の結果と矛盾しない。膜密度が低下した理由は水素の還元作用による酸素空孔の増加が起因すると考えられる⁸⁾。

以上の結果より、H ドーピングは膜の低密度化に寄与し、弾性率を減少させることが示唆された。

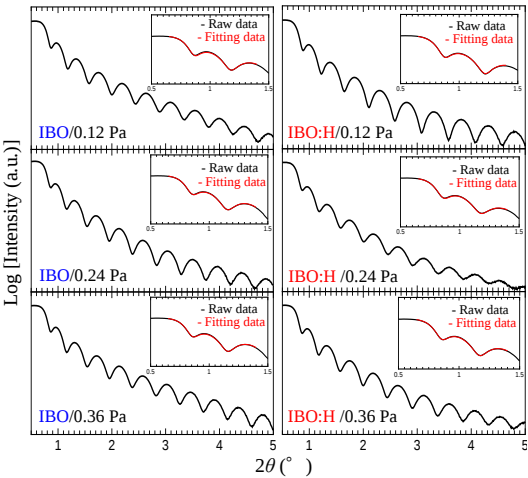


Fig. 1 XRR spectra and fitting data of IBO and IBO:H at deposition pressure.

Table. 1 Elastic modulus, density and XPS O 1s spectrum of IBO and IBO:H at deposition pressure.

Sample		Elastic modulus	Density	O _v /O 1s
		(GPa)	(g/cm ³)	(%)
IBO	0.12Pa	228	7.06	13.4
	0.24 Pa	223	6.95	19.5
	0.36 Pa	226	7.00	16.8
IBO:H	0.12 Pa	183	6.89	27.8
	0.24 Pa	182	6.87	31.2
	0.36 Pa	180	6.85	32.8

In₂O₃ 成膜における副生成物の表面吸着性に関する理論的な評価

Theoretical Evaluation for Surface Adsorption of by-products in In₂O₃ Deposition

株式会社 KOKUSAI ELECTRIC ¹,

○嶋田 章吾 ¹, 長橋 知也 ¹, 芳本 祐樹 ¹, 柄澤 元 ¹

KOKUSAI ELECTRIC CORPORATION ¹,

○Shogo Shimada ¹, Tomoya Nagahashi ¹, Yuki Yoshimoto ¹, Hajime Karasawa ¹

E-mail: shimada.shogo@kokusai-electric.com

In, Ga, Zn を含む酸化物半導体(IGZO)は高移動度を有し、高いオンオフ電流比を持つため、今後の三次元半導体デバイスのチャネル材料として期待される。特に IGZO の主要構成物質である酸化インジウム(In₂O₃)は IGZO の電気特性に強い影響を及ぼすため、様々な In 前駆体を用いて In₂O₃ 成膜手法の研究が行われている。In₂O₃ の成膜には立体構造への均一成膜が可能な Atomic Layer Deposition (ALD)法が一般的に用いられる。しかし In₂O₃ 成膜における ALD 法では成膜前駆体の解離吸着を伴うことから、炭素不純物が生じやすいという課題があり電気特性への影響が懸念される。そこで、In₂O₃ 膜中炭素不純物の起源について副生成物の表面吸着性に着目した。本研究では、第一原理計算を用いて In 前駆体から生じる副生成物の In₂O₃ 表面への吸着性を考察した。

In 前駆体については、In₂O₃ 成膜の ALD 原料として広く用いられている Trimethyl Indium (TMIn), Triethyl Indium (TEIn), [3-dimethylaminopropyl]dimethyl Indium (DADI), Cyclopentadienyl Indium (InCp)[1] について検討を行った。表面モデルは In₂O₃(100)のスラブ表面を用い、副生成物の吸着エネルギー E_{ads} は式(1)より算出することで求めた。汎関数および基底関数としては GGA PBE/DNP を使用し、分子間計算の分散力補正として TS 補正[2]を用いた。

$$E_{ads} = E_{slab+mole.} - (E_{slab} + E_{mole.})$$

(1)

ここで $E_{slab+mole.}$ は分子吸着後の表面のエネルギー、 E_{slab} は表面のエネルギー、 $E_{mole.}$ は分子のエネルギーである。それぞれの In 前駆体が表面吸着する際に生じる副生成物(Table 1)の吸着エネルギーを計算した結果、シクロペンタジエニル(Cp)基由来の C₅H₆ が最も吸着性が高くなった(Fig. 1)。そのため副生成物の表面残留性より、InCp を In 前駆体として用いた場合は炭素不純物の増加が示唆される。一方で InCp を用いた In₂O₃ の成膜は、他 In 前駆体と比較して高温(<200℃)で行われることが報告されており[3]、不純物の表面吸着性に温度依存性の検討が必要である。本発表では、標準生成ギブズエネルギーから得られる副生成物の表面吸着性の温度依存性と、前駆体の供給ステップと酸化ステップで生じる副生成物吸着の検討についても報告する。

[1] H. Kim *et al.*, *Int. J. Extrem. Manuf.*, **5**, 012006 (2023). [2] A. Tkatchenko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 073005 (2009). [3] J. Elam *et al.*, *Chem. Mater.*, **18**, 3571 (2006).

Table 1 In precursors and by-products of adsorption

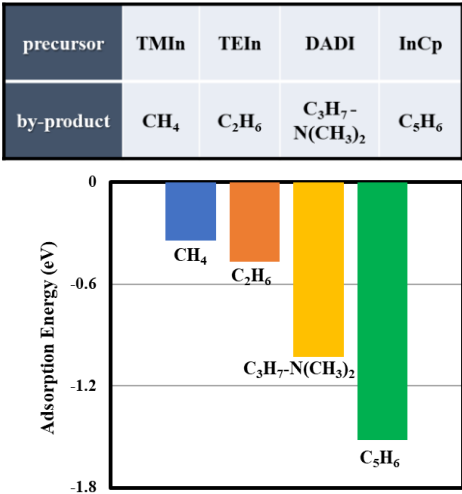


Fig. 1 Adsorption Energy of by-product on In₂O₃ surface

酸素雰囲気下での室温 UV 照射による IBO TFT のヒステリシス改善

Improvement of hysteresis in IBO TFT by UV irradiation at room temperature under oxygen atmosphere

工学院大[○](M2)山寺 真理, 木菱 完太, 相川 慎也Kogakuin Univ.,[○]Shinri Yamadera, Kanta Kibishi, Shinya Aikawa

E-mail: aikawa@cc.kogakuin.ac.jp

アモルファス酸化物半導体は高い電界効果移動度と機械的柔軟性を有することから、フレキシブルディスプレイ用薄膜トランジスタ (TFT) の材料として注目されている。小イオン半径元素を In_2O_3 に添加することで、電界効果移動度が向上することが報告されている¹⁾。我々は小イオン半径かつ酸素結合解離エネルギーが高いホウ素 (B) を添加した B-doped In_2O_3 (IBO) を開発し、アモルファス性と移動度向上を報告した²⁾。スパッタリングにて製作された IBO TFT にて良好な Transfer 特性を確認しているが、ヒステリシスが残存する課題がある³⁾。これは未熱処理の a-IGZO TFT にも観察され、VBM 直上のサブギャップを減少させることで改善することが報告されている。その手法として、高温熱処理が一般的に行われている。しかし、フレキシブルなプラスチック基板は耐熱制限があるため、熱処理に代わる方法が求められている。代替処理として UV 照射が報告されている⁴⁾。酸化力の強い O_3 を発生させることで、低温での処理に向いているためである。しかしながら、従来法では低温ながら加熱を伴う必要があった。プラスチック基板の選択性を考えると、未加熱処理が望ましいことから室温 UV 処理が不可欠である。これまでに大気中にて UV 照射した TFT を報告してきたが、酸素雰囲気中での処理により大幅な特性改善が得られたので報告する。

有機洗浄された SiO_2 (200 nm) /Si 基板上に、IBO チャネルをメタルマスク介して RF マグネトロンスパッタにて 15 nm 成膜した。次に、Source/Drain 電極として、RF マグネトロンスパッタで Ti (50 nm) を堆積させ、Si 基板をゲート電極とするバックゲート TFT を製作した。最後に様々な雰囲気 (Vacuum, Air, O_2) 下にて時間を 15, 30, 60 min と変化させ UV ($\lambda = 365$ nm) 照射を行った。Transfer 特性はマニュアルプローバーに接続したソース・メジャーユニット (Agilent B2902A) を用いて、室温・大気圧下で $V_{\text{GS}} = -40 \sim 40$ V でスイープさせ $V_{\text{DS}} = 1$ V 一定として測定した。

Fig.1 (a) は様々な雰囲気 (Vacuum, Air, O_2) 下にて UV 照射を 15 min 施した TFT の Transfer 特性である。成膜直後に対して Air や O_2 下で照射された Transfer 特性では V_{hys} の減少が確認された。これは雰囲気中に O_2 が存在し、スパッタリング成膜された IBO チャネル内の弱結合酸素と酸素空孔 (V_{O}) に関連する欠陥を効果的に減少させたことに起因する。また Vacuum 雰囲気ではメタル挙動を示したことから、雰囲気中の O_2 がヒステリシスの原因となる欠陥を低減させたことを示唆している。Fig.1 (b) および (c) は Air, O_2 下で UV 照射時間を変化させたときの V_{hys} と μ_{FE} である。Air に比べ O_2 雰囲気下では照射時間に関わらず、 V_{hys} が減少し μ_{FE} が増加した。 O_2 濃度の高い雰囲気中では UV 照射によって、弱結合酸素の結合を強め M-O 結合が増加した結果、 μ_{FE} の向上に繋がったと考えられる。

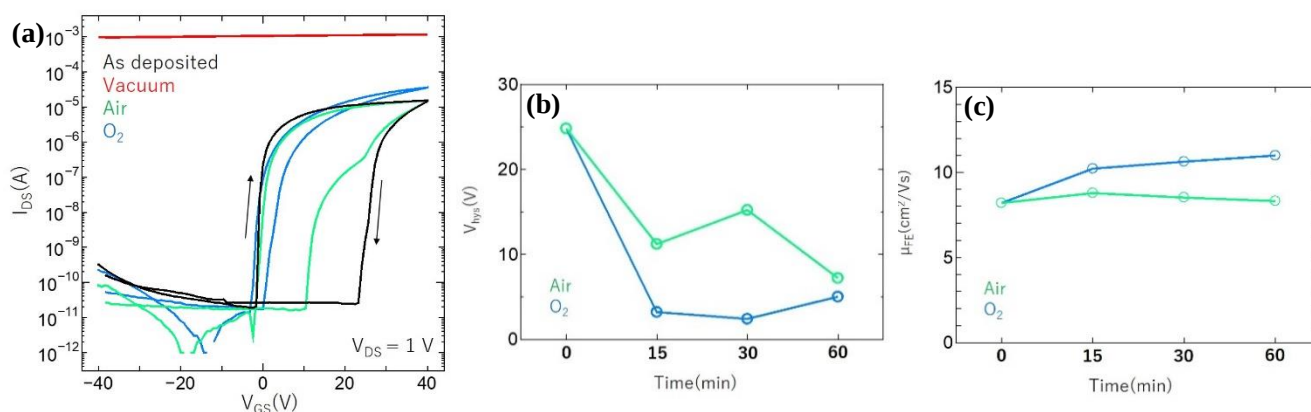


Fig.1 (a) Transfer characteristics under UV irradiation for 15 min in Vacuum, Air, O_2 . Relationships between V_{hys} and UV irradiation time (b), and μ_{FE} and UV irradiation time (c).

- 1) N. Mitoma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 106, 042106 (2015)
- 2) S. Aikawa *et al.*, IEEE 20th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), pp. 202-206 (2020)
- 3) 山寺他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-PB01-20
- 4) Y. H. Kim *et al.*, Nature, 489, 128-132 (2012)

Mist-CVD 法を用いた In-Sn-Zn-O 薄膜の堆積と TFT 特性

Deposition of In-Sn-Zn-O thin film by Mist-CVD and TFT Characteristics

日大(院)^{1,2} (M2)堀口 史生^(1*), (M2)福田 翔一¹, (M1)江波戸 慶吾¹, 清水 耕作²Nihon Univ.^{1,2}, Fumio Horiguchi^(1*), Shoichi Fukuda¹, Keigo Ebato¹, Kousaku Shimizu⁽²⁾

E-mail: cifu23005@g.nihon-u.ac.jp

【概要】 半導体デバイス作製においてコスト削減は大きな課題である。中でも薄膜作製プロセスは高い比率を占めている。Mist-CVD はスパッタリングやプラズマ CVD に比べて安全かつ低コスト・低環境負荷といった利点がある。これは Mist-CVD が「霧状」にした溶液を大気中で反応させ、薄膜を形成させる方法であり、真空を必要としないプロセスであることが理由である^[1]^[2]。今回は、TFT 作製に適した ITZO 作製条件と原子状酸素処理を用いた膜質改善が可能な酸素化条件を検討した結果を報告する。

【実験方法】 Mist-CVD を用いた ITZO 成膜時の基板温度を 250℃から 300℃までの範囲で変化させ、ITZO 成膜に適した条件を検討した。またガス圧 5Pa, 流量 6ccm かつ放射温度計を用いて計測した Hot-Wire 温度 600℃の条件で Hot-Wire CVD 法を用いた原子状酸素処理による不純物除去に適した処理時間の検討を行った。評価方法には可視紫外分光測定、XPS 測定から評価した。

【結果および考察】 Fig.1 にバンドギャップと膜厚の変化を示す。Fig.1 より、基板温度が 270~280℃では ITZO が持つ 3.0eV 前後のバンドギャップを持ち、成膜レートも高いことがわかる。Fig.2 に XPS 測定から得られた C 1s の結果を示す。Fig.2 より、原子状酸素処理を 10 分以上行うことで膜中に存在する不純物であるカルボキシ基(R-COOH)が低減していることを確認した。以上の条件を用いることで従来の TFT デバイスの性能向上を行うことができると考えられる。

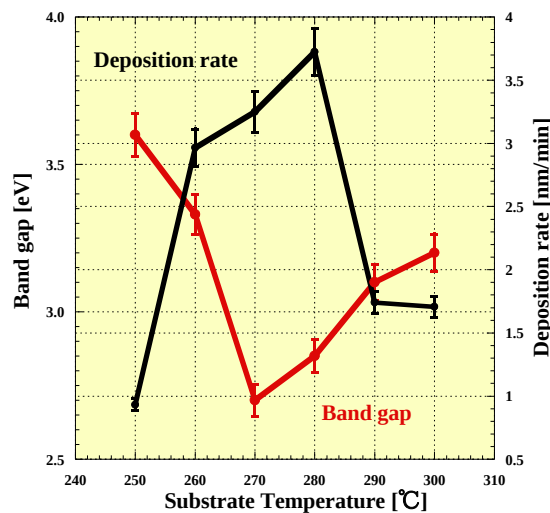


Fig.1 Band gap dependence of substrate temperature.

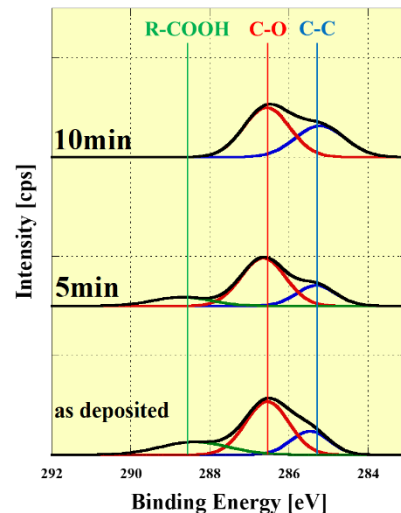


Fig.2 C 1s dependence of atomic oxygen treatment time.

[参考文献]

[1]宮越小太郎, 瀬戸悟, 石川工業高等専門学校紀要 第44号, 29 (2012)

[2] Hiroyuki Nishinaka et al., J. J. A. P. Vol.48, 121103 (2009)

CO₂ センサー応用に向けた 溶液プロセス La ドープ In₂O₃ TFT のバイアスストレス評価

Bias stress instability of solution processed La-doped In₂O₃ TFTs for CO₂ sensors

工学院大, [○](M2)小林 亮太, 曹 博聞, 相川 慎也

Kogakuin Univ., [○]Ryota Kobayashi, Bowen Cao, Shinya Aikawa

E-mail: aikawa@cc.kogakuin.ac.jp

近年, 様々な分野で高精度な CO₂ センサーの開発が求められている. 各種のセンサーが提案される中, 酸化物半導体薄膜トランジスタ(TFT)は構成が簡易であるとともに微細化に優れることから, IoT 用ユビキタスセンサーの有用な候補となっている. 酸化物 TFT センサーの候補材料としていくつか提案されているが, In₂O₃ は活性表面を持つため, 好感度ガスセンサーとして期待されている. しかしながら, CO₂ は化学的に極めて安定なガスであるため, ガス感度を向上させる目的で加温動作が行われている. 感度向上のために, CO₂ に活性な塩基性材料のアルカリ土類金属やランタノイドの添加が報告されており, 特に La は強塩基性材料であり CO₂ に対して高い応答性を示すことが報告されている[1]. また, La ドーピングは, TFT の bias ストレス不安定性改善にも効果がある. Wang らは In₂O₃ への La ドープにより溶液 In₂O₃ TFT の bias 安定性を大きく改善できることを報告した[2]. La は酸素結合解離エネルギーが高いため, 動作不安定性の要因となる酸素空孔を低減することができるためである. この bias ストレス不安定性改善は, TFT タイプのガスセンサーにとって非常に重要である. というのも, 閾値電圧のシフトをガス検出に用いる TFT 方式では, このシフトがガス由来のものなのか, 別の原因によるものなのか区別ができなくなってしまうからである. そこで本研究では, 先行研究を参考に溶液プロセス La-doped In₂O₃ TFT を作製し, bias ストレス不安定性評価を行うとともに, CO₂ ガスセンサー用途に向けた最適条件を見出すことを目的とする.

SiO₂ 200 nm 付き Si 基板上に, ボトムゲート構造の TFT を作製した. 硝酸インジウムを 2-メトキシエタノールに 0.1 mol/L の濃度で溶解させ In₂O₃ 前駆体溶液を調整した. また, 硝酸ランタンを In₂O₃ 前駆体溶液に溶解させ, La-doped In₂O₃ 前駆体溶液を作製した. La モル濃度は In に対して 3 mol%とした. コントロールサンプルとして, La を添加していない In₂O₃ 前駆体溶液のみを用いた. その後, La-doped In₂O₃ 前駆体溶液にアセチルアセトンを溶解させ攪拌した. Si 基板上にヘキサメチルジシラザンをスピコートし, メタルマスクをつけ UV 照射を行い, 親水性/疎水性パターンを形成した. その後, 前駆体溶液をスピコートし, チャンネル層を形成し, 大気中 100 °C で 10 min 乾燥後, 450 °C で 60 min 焼成を行った. 最後に, 抵抗加熱蒸着法により Cu を 100 nm 蒸着し, ソース/ドレイン電極とし TFT を作製した. Transfer 特性と bias 安定性評価のため, 半導体パラメータアナライザを用いて I-V 特性評価, Negative Bias Stress (NBS)試験を行った. また, X 線光電子分光測定(XPS)を用いてチャンネル表面の結合状態を評価した.

Fig. 1 に In₂O₃ TFT (0 mol%)および La-doped In₂O₃ TFT (3 mol%)の Transfer 特性を示す. どちらの TFT においてもゲート電圧依存が見られ, TFT として動作することが確認された. 0 mol%と比較して 3 mol%は閾値電圧(V_{TH})が正方向にシフトし, 最大ドレイン電流が減少した. これは In³⁺ (0.81 Å)よりも La³⁺ (1.06 Å)のイオン半径が大きいため, La ドープにより局所的な構造の乱れが生じ, 電荷輸送の妨げに繋がったと考えられる[3]. Fig.2 に 0 mol%および 3 mol%の NBS 試験におけるストレス時間に対する ΔV_{TH}を示す. 3600 s 時の ΔV_{TH} は, 0 mol%, 3 mol%で -5.5V, -10.5 V と 3 mol%の TFT では bias 不安定性が顕著に見られた. この安定性の劣化は高濃度ドーピングに由来する過剰な-OH 基の存在に起因する [4]. そこでチャンネル表面の-OH 基を評価するために XPS を行った. Fig. 3 は 0 mol%および 3 mol%薄膜の XPS スペクトルである. 水酸化物由来の酸素ピーク(O_C)は 532.5 eV に位置し, O_C成分は 0 mol%, 3 mol%で 7.37%, 9.53%と 3 mol%の薄膜では O_C成分が増加した. これは La 元素の過剰なドーピングにより前駆体溶液内で過剰な La(OH)₃ が生成され, 不完全な脱水により-OH 基が余分に生成されたと考えられる. 余分に生成された-OH 基は不純物や散乱の原因として作用するため, bias 安定性が悪化したと考えられる[4]. このような-OH 基を取り除き, 不安定性を改善するため, アニール前の UV 処理が必要であり[3], その結果については当日報告したい.

[1] N. Mizuno, *et al.*, Sens. Actuators, B, Vol 13, No.1-3 p. 473-475 (1993)

[2] W. Wang, *et al.*, Phys. Status Solidi A, Vol. 219, No. 3 p. 2100590 (2022)

[3] J. C. Park, *et al.*, IEEE Electron Device Lett, Vol. 33, No. 5 p. 685-687 (2012)

[4] W. Cai, *et al.*, Appl. Phys. Lett. Vol. 121, No. 6 p.062108 (2022)

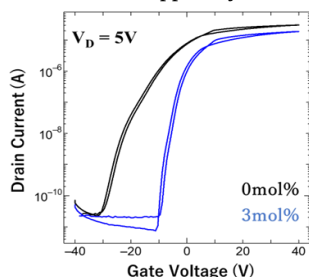


Fig. 1. Transfer characteristics of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ TFT.

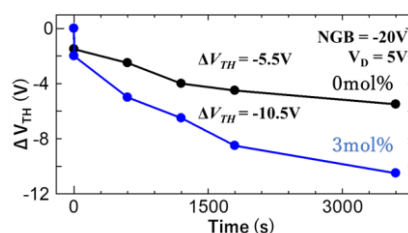


Fig. 2. Shift of threshold voltage of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ TFT by NBS test.

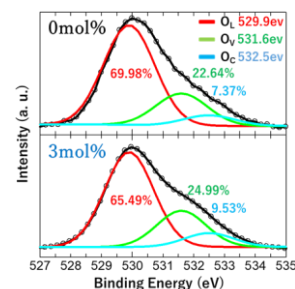


Fig. 3. Typical XPS spectrum of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ thin film.

Cu/CuO 混合ターゲットを用いた DC スパッタによる Cu₂O 膜の 光学的及び電気的特性の評価

Evaluation of the optical and electrical properties of Cu₂O films deposited by DC sputtering using Cu/CuO mixture target

東工大工学院 ○関口 晨雄, 宮島 晋介

School of Engineering, Tokyo Tech, ○Akio Sekiguchi, Shinsuke Miyajima

E-mail: sekiguchi.a.ac@m.titech.ac.jp

1. 研究背景

4 端子型タンデム太陽電池は光吸収材料の選択の幅が広く, 超高効率太陽電池構造として注目されている. 中でも, Cu₂O/結晶 Si タンデム太陽電池は無害な材料のみを用いており光吸収係数が高い利点を備えている. 一般的に Cu₂O は反応性 RF スパッタで製膜されるが, 高速製膜や酸素分圧の精密な制御が必要といった問題点を有している. 先行研究では Cu と CuO の混合ターゲット (Cu : CuO = 10 : 9)を用いた DC スパッタにより, Cu₂O 膜の直接形成に成功した. 本研究では製膜した Cu₂O 膜を光学的・電気的特性の観点から評価し, Cu₂O 膜の特性の向上を検討した.

2. 実験方法

上記の混合ターゲットを用いた DC スパッタにより, Eagle XG ガラス基板上に薄膜を形成した. アルゴン圧力 0.4 Pa, DC 電力 50 ~ 95 W, 基板加熱なしという条件下で膜厚が 300 nm 程度になるように製膜を行った. 製膜後, Cu₂O の結晶化促進のため, N₂雰囲気内で 5 分間熱処理を行った. 作製した薄膜の評価として, UV-vis による透過率と反射率測定, ホール測定や光導電率測定を行い, 光学的特性及び電気的特性を検討した.

3. 実験結果

Fig.1 に DC 電力 50 W と 95 W で製膜したサンプルのキャリア拡散長の熱処理温度依存性

を示す. キャリア拡散長は光導電率を解析することにより算出した. 光導電率は金のギャップ電極を形成したサンプルに 450 nm の単色光を照射し, ロックイン測定により測定した. 熱処理前の as-depo 状態から 300°Cまでの熱処理にかけては, 拡散長は減少傾向であった. 300°Cを境に 400°C以上の熱処理では拡散長は増加し, 600°Cの熱処理では 300 nm 以上の拡散長が得られた. XRD 測定の結果, 400°C以上で Cu₂O のピーク強度が増加したことから, 熱処理温度の増加に伴う結晶性の改善がキャリア拡散長の増加と関係していると推測される. ただし, 現状得られているキャリア拡散長は Cu₂O 太陽電池には十分ではないため, さらなる製膜条件及び熱処理条件の検討が必要と考えられる.

【謝辞】

本研究は, 東工大基金に基づく「東工大の星」支援【STAR】の支援を受けた.

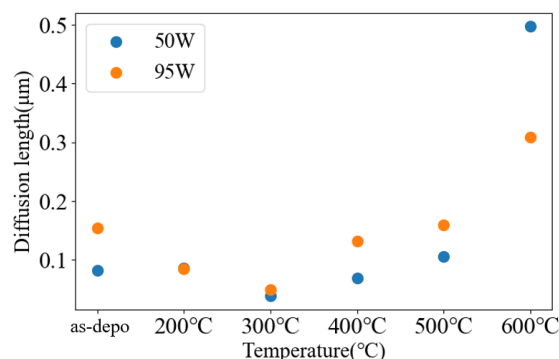


Fig.1 Dependence of carrier diffusion length on annealing temperature

メサ加工 SOI 基板上へのクラックフリー厚膜 Er 添加 CeO_2 の成長 Growth of thick Er-doped CeO_2 free from cracks on a mesa-patterned SOI substrate.

1. NTT 物性科学基礎研究所, 2. 日本大学, 3. 大和大学

○稲葉智宏¹, 徐学俊¹, 俵毅彦², 尾身博雄³, 山本秀樹¹, 眞田治樹¹

1. NTT Basic Research Labs., 2. Nihon Univ., 3. Yamato Univ.

T. Inaba¹, X. Xu¹, T. Tawara², H. Omi³, H. Yamamoto¹, and H. Sanada¹

E-mail: tomohiro.inaba@ntt.com

【はじめに】我々は通信波長帯で動作する Si 基板上オンチップ光量子メモリの実現をめざし、SOI 基板上に成長した Er 添加 CeO_2 (Er:CeO₂) の研究を行ってきた[1,2]。Er:CeO₂ を用いた光量子メモリのメモリ可能時間を長くするためには、Er 添加濃度を ppm 程度に低くし、Er イオン間の相互作用に起因する位相緩和を抑制する必要がある[3]。一方、メモリ動作に必要な発光・吸収量を確保するためには、光と相互作用する Er イオンの総量も重要であり、低濃度 Er:CeO₂ 薄膜を厚くすることが一つの解決策となる。しかし、SOI 基板上 Er:CeO₂ は膜厚が 180 nm を超えると SOI 基板と CeO_2 の熱膨張係数差[4,-6]に起因した残留ひずみによりクラックが発生する。今回、メサ加工を施した SOI 基板を用いることで残留ひずみを緩和させ、Er:CeO₂ の臨界膜厚を増大することに成功したので報告する。

【実験方法】フォトリソグラフィ、反応性イオンエッチングにより深さ 6 μm のメサ加工を施した SOI 基板(Si(111) 90nm/ SiO_2 5.2 μm / Si(100) 670 μm)に Gd_2O_3 層 (5 nm) を介して CeO_2 層 (t nm) を MBE で成長した (Fig. 1)。比較用に、メサ加工を施していない SOI 基板上にも同様の積層構造を作製した。メサ加工サイズは一边が 50, 100, 150, 200, 300 μm の正方形とした。

【実験結果】メサ加工が無い試料($t = 240$ nm)では、多数のクラック (赤矢印) が観測され、クラック密度は 4.0×10^{-6} ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$) であった (Fig. 2(a))。一方で、メサ加工が有る試料 ($t = 240$ nm) ではメサ加工の大きさに関わらずクラックは全く観測されなかった (Fig. 2(b))。膜厚を増加 ($t = 500$ nm) すると、クラックの有無や密度がメサ加工のサイズに依存した (Fig. 3)。Fig. 3 の結果は正方形のメサに対するものであるが、短辺が 50 μm であれば、導波路型デバイスを作製するための幅 50 μm 、長さ 15 mm の長方形のメサ加工でクラックフリーな試料を作製することもできた。今回の結果は、デバイスサイズを考慮した適切なメサ加工を施すことで、クラックフリーな厚膜 Er:CeO₂ を SOI 基板上に成長できることを示唆しており、本手法は Er:CeO₂ を用いた高効率オンチップ光量子メモリ実現の必須技術となると考えられる。

参考文献: [1] T. Inaba *et al.*, Opt. Mater. Exp. **8**, 2843 (2018). [2] X. Xu *et al.*, Opt. Express **29**, 41132 (2021). [3] F. Chirossi *et al.*, Phys. Rev. B **109**, 094114 (2024). [4] S. Sameshima *et al.*, J. Ceram. Soc. Japan **110**, 597 (2002). [5] H. Watanabe *et al.*, Int. J. Thermophys **25**, 221 (2004). [6] J. -H. Zhao *et al.*, J. Appl. Phys., **85**, 6421 (1999).

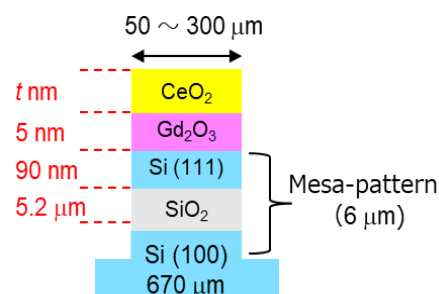


Fig. 1 Schematic illustration of the sample structure.

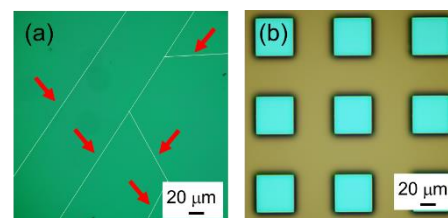


Fig. 2 Microscope surface images of the samples grown on SOI substrates without (a) and with (b) mesa-patterning.

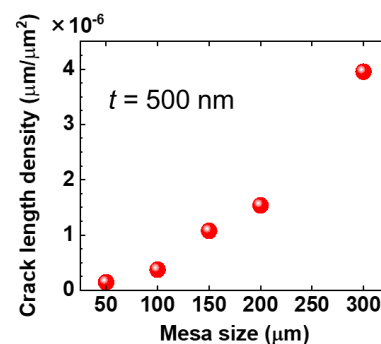


Fig. 3 Crack length density of the 500-nm-thick Er:CeO₂ samples as a function of mesa size.