

21 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」 | 一般セッション(ポスター講演): 21 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」 (ポスター)

[19p-P05-1~33] 21 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」 (ポスター)

[19p-P05-1]

ミスト CVD 法による β -Ga₂O₃(010)および(001)基板上へのホモエピタキシャル成長

○赤岩 和明¹、富田 健稔²、姚 永昭³、柿本 浩一²、吉川 彰² (1.鳥取大学、2.東北大学、3.三重大学)

[19p-P05-2]

Mist CVD法 β -Ga₂O₃成膜における不純物取り込みの検討

○(M2)杉谷 諒¹、山口 智広¹、阿部 翔平¹、佐々木 公平²、倉又 朗人²、本田 徹¹、尾沼 猛儀¹ (1.工学院大学、2.(株)ノベルクリスタルテクノロジー)

[19p-P05-3]

Mist CVD法における α -Ga₂O₃成長用Ga(C₅H₇O₂)₃水溶液の静置時間変化

○(M2)山田 琴乃¹、山本 拓実¹、永井 裕己¹、尾沼 猛儀¹、本田 徹¹、山口 智広¹ (1.工学院大学)

[19p-P05-4]

β -Ga₂O₃ (001) エピタキシャル基板におけるWake型エッチピットに対応する積層欠陥解析

○寺田 文軌¹、蓮池 紀幸¹、一色 俊之¹、小林 健二²、藤谷 武史²、石川 由加里³、姚 永昭^{3,4} (1.京都工繊大、2.(株)日立ハイテク、3.(一財)ファインセラミックスセンター、4.三重大)

[19p-P05-5]

α -Al₂O₃上及びアモルファスSiO₂上へのMist CVD法In₂O₃成膜における原料溶液添加塩酸濃度依存性

○(M1)石川 諒¹、山本 拓実¹、林 佑哉¹、相川 慎也¹、尾沼 猛儀¹、本田 徹¹、山口 智広¹ (1.工学院大)

[19p-P05-6]

TiO₂を溶剤としたFZ法による β -Ga₂O₃単結晶の育成

飯塚 啓人¹、○八巻 和宏¹、鈴木 賀敦¹、手塚 慶太郎¹、入江 晃亘¹ (1.宇都宮大工)

[19p-P05-7]

FZ 法による Si 添加 β -Ga₂O₃単結晶の育成

○(M1)鈴木 賀敦¹、八巻 和宏¹、入江 晃亘¹ (1.宇都宮大工)

[19p-P05-8]

ミストCVDによるZnOナノ粒子分散Ga₂O₃薄膜の作製と構造評価

○大久津 武¹、田中 京輔¹、斎藤 日菜¹、田村 葵¹、光野 徹也¹、小南 裕子¹、原 和彦^{1,2,3} (1.静岡大学総研、2.静岡大光医工、3.静岡大電研)

[19p-P05-9]

高エネルギーH,Heイオン照射した β -Ga₂O₃エピ基板の欠陥準位評価

○中野 由崇¹、伊藤 成志² (1.中部大工、2.住重アテックス)

[19p-P05-10]

β -Ga₂O₃ (100)結晶のテラヘルツ～可視領域における偏光透過スペクトル

○丸山 桜大¹、湯蓋 邦夫^{2,3}、菅原 孝昌²、豊田 英之¹、石川 真人⁴、加藤 有行¹、鶴沼 毅也¹ (1.長岡技科大院工、2.東北大金研、3.九大院工、4.千葉大理)

[19p-P05-11]

ϵ -GaFeO₃基板上 κ -Ga₂O₃エピタキシャル薄膜の圧電応答力顕微鏡測定

○宮戸 祐治¹、大西 晃佑¹、山田 啓文¹、西中 浩之² (1.龍谷大 先端理工、2.京都工繊大 工芸)

[19p-P05-12]

(RhGa)₂O₃および(RhAl)₂O₃の構造安定性および電子状態の理論解析

○松原 健太¹、秋山 亨¹、河村 貴宏¹ (1.三重大院工)

[19p-P05-13]

ナノインデンテーション法によるVB法で育成した β -Ga₂O₃単結晶の強度評価

○(M1C)小川 颯大¹、太子 敏則¹ (1.信州大工)

[19p-P05-14]

ZnGa₂O₄薄膜における深紫外線照射下のインピーダンス特性

○(M1)加瀬 伶也¹、前田 竜之介¹、小熊 佑弥¹、山本 和貴²、石井 聡¹ (1.東京電機大、2.千葉大院工)

[19p-P05-15]

r-Ge_xSn_{1-x}O₂/r-SnO₂超格子の作製と構造解析

○高橋 由依¹、高根 倫史¹、若松 岳¹、磯部 優貴¹、金子 健太郎²、田中 勝久¹ (1.京大、2.立命館大)

[19p-P05-16]

RFリアクティブマグネトロンスパッタ成膜NiOエピタキシャル薄膜の低温バッファ層の導入が与える影響

○服部 汰星¹、杉山 睦^{1,2} (1.東理大 創域理工、2.東理大 総研)

[19p-P05-17]

c面サファイアへのナノ粒子分散 (Zn,Mg)O 薄膜のミストCVD

○齋藤 日菜¹、大久津 武¹、田中 京輔¹、光野 徹也¹、小南 裕子¹、原 和彦^{1,2,3} (1.静岡大総合研、2.静岡大光医工研、3.静岡大電子)

[19p-P05-18]

/ce{Ar + N₂}混合雰囲気中で成膜したN添加ZnO膜の特性評価

○大森 陽生¹、山田 祐美加^{1,2}、船木 修平¹、山田 容士¹ (1.島根大学、2.(株)コベルコ科研)

[19p-P05-19]

ZnO膜の電気特性におけるN添加とアニールの効果

○山田 祐美加^{1,2}、大森 陽生²、船木 修平²、山田 容士² (1.コベルコ科研、2.島根大自然)

[19p-P05-20]

アニーリングによるTiドーパZnO透明導電薄膜の特性評価

○宇津 直哉¹、相川 慎也²、鷹野 一朗² (1.工学院大院、2.工学院大工)

[19p-P05-21]

反応性スパッタリングで作製したZrドーパZnO薄膜の諸特性

○(M1C)松本 幸祐¹、鷹野 一朗² (1.工学院大院、2.工学院大工)

[19p-P05-22]

ZnO層の硫化処理によるZn(O,S)層の形成がp-NiO/n-ZnO太陽電池へ与える影響

○笠 春輝¹、小出 祐菜¹、杉山 睦^{1,2} (1.東理大 創域理工、2.東理大 総研)

[19p-P05-23]

アルミニウム薄膜を用いたIn-Ga-Zn-Oの金属誘起結晶化

○西村 宥紀¹、高橋 崇典¹、星川 輝¹、川戸 勇人¹、浦岡 行治¹ (1.奈良先端大)

[19p-P05-24]

固相結晶化した多結晶 In₂O₃薄膜における格子定数の膜厚依存性評価

○大野 知晟¹、高橋 崇典¹、川戸 勇人¹、星川 輝¹、浦岡 行治¹ (1.奈良先端大)

[19p-P05-25]

非晶質Ga-Sn-O TFTのトランジスタ特性のスパッタ成膜投入電力依存性

○(M1)篠田 太陽¹、木村 睦^{1,2}、河西 秀典² (1.龍谷大院先端理工、2.革材プロ研センター)

[19p-P05-26]

マグネトロンスパッタ法により低温プロセスで作製したSnO₂透明導電膜の低比抵抗化に関する研究

○(M1C)藤本 穂^{1,3}、岡 伸人¹、西田 哲明²、野本 淳一³、鯉田 崇³ (1.近畿大産、2.環境材料研究所、3.産総研)

[19p-P05-27]

Post-Annealing derived Mist CVD AlO_x/Al_xM_{1-x}O_y (M=Al, Hf) Properties for High-Temperature Sensors Applications

○(PC)Abdul A Kuddus¹, Keiji Ueno², Hajime Shirai², Shinichiro Mouri¹ (1.Ritsumeikan Univ., 2.Saitama Univ.)

[19p-P05-28]

溶液法IZO薄膜のUPSピークとオゾン検出感度の関係

○笹島 宏青¹、森本 貴明¹、石井 啓介¹ (1.防衛大)

[19p-P05-29]

Thermal Diffusion type Indium Doping in ZnO Nanoparticles

○(D)Abdul Md Halim¹, Toshiyuki Yoshida¹, Yasuhisa Fujita¹ (1.Shimane University)

[19p-P05-30]

ESRを用いた水熱合成法で育成したZnO単結晶中の欠陥と不純物の評価

○阿部 貴美¹、長田 洋¹、Wiens Eli²、Belev George²、Sammynaiken Ramaswami²、Kasap Safa³ (1.岩手大、2.SSSC、3.Univ. of Sask.)

[19p-P05-31]

大電力パルスマグネトロンスパッタを用いた結晶性IGZOの成膜

○永田 健人¹、太田 和哉²、竹中 弘祐²、節原 裕一²、太田 貴之¹ (1.名城大理工、2.阪大接合研)

[19p-P05-32]

Study the deposition mechanism for ZnO thin films using a novel deposition method, "Electrostatic Spray Deposition" and property measurement

○(D)Fysol Ibna^{1,2}, Mutsumi Sugiyama^{1,3} (1.Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science, 2.University of Dhaka, Faculty of Science, Dhaka-1000, Bangladesh, 3.Research Institute, RIST, Tokyo University of Science)

[19p-P05-33]

Thermal Pressing Effect on sprayed n-type and p-type ZnO Nanoparticle Layers

○(M2)Shrestha Dey Monty, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita

ミスト CVD 法による β -Ga₂O₃(010)および(001)基板上へのホモエピタキシャル成長

Homoepitaxial growth on β -Ga₂O₃ (010) and (001) substrates by mist-CVD method

鳥取大学¹, 東北大学², 三重大学³ ○赤岩和明¹, 富田健稔², 姚永昭³, 柿本浩一², 吉川彰²

Tottori Univ.¹, Tohoku Univ.², Mie Univ.³, ○K. Akaiwa¹, T. Tomida², Y. Yao³, K. Kakimoto², A.

Yoshikawa²

E-mail: akaiwa@tottori-u.ac.jp

β 型酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は約 4.5 - 4.9 eV の高いバンドギャップ値をもち、また融液成長により作製した高品質なバルク基板を利用できることから、次世代ワイドギャップ半導体として、特に高耐圧パワーデバイスへの応用が期待されている。 β -Ga₂O₃ デバイスの実用化には、バルク成長技術に加えて、 β -Ga₂O₃ 基板上へのホモエピタキシャル成長技術の発展が重要であり、本研究では安全かつ強い酸素供給により高品質な酸化物薄膜が成長できるミスト CVD 法に着目している。これまでの研究において、ミスト CVD 法による、臭化ガリウム(GaBr₃)原料を用いた最大 10 $\mu\text{m/h}$ までの高速成長や β -Ga₂O₃ (010)基板上へのホモエピタキシャル成長などの報告を行ってきた。一方で β -Ga₂O₃ は単斜晶系の結晶であり、異方性が強いことから成長面方位によって成長速度など特性が異なると予想される。本発表では、 β -Ga₂O₃ (010)および(001)基板上にミスト CVD 法で成長したホモエピタキシャル薄膜の構造解析や成長速度特性の結果の比較について報告する。

図 1 に β -Ga₂O₃ (010)基板上に成長したホモエピ薄膜の XRD $2\theta/\omega$ 測定の結果と成長温度に対する成長速度の結果を示す。成長温度 600 ~ 800 °C の範囲で β -Ga₂O₃ (010)面に由来する XRD ピークのみが確認され、基板と同じ(010)方位のエピ膜が成長している事が確認できた。成長速度については、同原料濃度では sapphire 基板上と同程度の成長速度を示し、また原料濃度の増加に比例して約 5 $\mu\text{m/h}$ までの成長速度増加を確認した。図 2 には β -Ga₂O₃ (001)基板上に成長したホモエピ薄膜の XRD $2\theta/\omega$ 測定の結果を示す。成長温度 600 °C では、(-401)面に由来する結晶異相のピークが確認されたが、その他の温度では基板と同じ(001)面に由来する回折ピークのみが確認された。当日は断面 TEM による構造解析や成長面方位での成長速度特性の違いなど報告する。

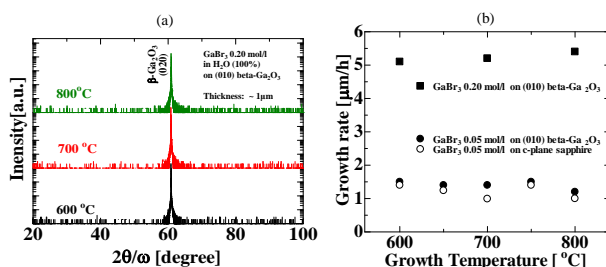


図 1: β -Ga₂O₃ (010)基板上ホモエピ薄膜の (a)XRD $2\theta/\omega$ 測定結果、(b)成長温度に対する成長速度特性

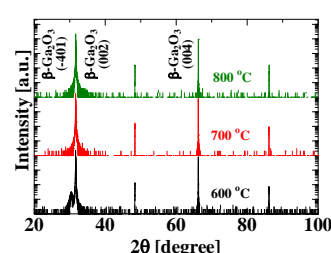


図 2: β -Ga₂O₃ (001)基板上ホモエピ薄膜の (a)XRD $2\theta/\omega$ 測定結果

Mist CVD 法 β -Ga₂O₃ 成膜における不純物取り込みの検討

Study of Impurity Incorporation in β -Ga₂O₃ Films Grown by Mist CVD Method

工学院大学¹, (株)ノベルクリスタルテクノロジー² ○(M2) 杉谷諒¹, 山口智広¹,

阿部翔平¹, 佐々木公平², 倉又朗人², 本田徹¹, 尾沼猛儀¹

¹ Kogakuin University, ² Novel Crystal Technology, Inc. ○(M2)M. Sugitani¹, T. Yamaguchi¹,

S. Abe¹, K. Sasaki², A. Kuramata², T. Honda¹ and T. Onuma¹

E-mail: cm23042@g.kogakuin.jp

β 型酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は、4.5-4.9 eV のバンドギャップエネルギーを有し^[1], 融液成長法により大口径かつ高品質な単結晶バルク基板が得られている^[2]. このバルク基板を用いることで縦型パワーデバイスの開発が活発に行われている. デバイス性能の向上には、結晶欠陥が少なく残留不純物濃度の低いドリフト層の成膜が必須となる^[3]. 成膜手法として HVPE 法^[4]や MOVPE 法^[5]が主に用いられている. Mist CVD 法による β -Ga₂O₃成膜報告は少なく、成長レートとして 3.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ が報告されているが^[6], HVPE 法や MOVPE 法に比べると制御性を含めて課題が残る. 当グループでも Mist CVD 法によるホモエピタキシャル成長を試みており、原料に用いる Ga(C₃H₇O₂)₃ と HCl 濃度を増加させることで 7 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度の高速成長に成功している^[7]. しかし、配向の異なる結晶の混入や不純物濃度の低減など克服すべき課題は多い. 本研究では Mist CVD 法 β -Ga₂O₃ 成膜において、成膜温度を変化させた際の不純物取り込みの変化について検討した.

原料には Ga(C₃H₇O₂)₃ を用い、濃度 37% の HCl を超純水で希釈し溶媒として用いた. Ga(C₃H₇O₂)₃, HCl 濃度をそれぞれ 0.2, 2.4 mol/L とした. 基板には Sn ドープ (001) β -Ga₂O₃ 基板を用いた. キャリア(O₂)ガス流量 3.0 L/min, 希釈(O₂)ガス流量 0.5 L/min とし、2.4 MHz の超音波振動子を用い原料溶液を霧化させた. 成膜温度は、700, 800°C とし、膜厚を 2 μm 程度にするために成膜時間を 7 min とした.

レーザー顕微鏡像より両試料ともに [010] 方向に溝を確認した. XRD θ -2 θ 測定より両試料ともに β 単相であるが多配向であった. SIMS 測定により不純物濃度を測定した結果を Fig. 1 に示す. 成膜温度を 800°C に増加させると C の混入が抑制されることを確認した. 一方、成膜温度を増加させると、Si, Cl の混入量が増加することを確認した. C は、Ga(C₃H₇O₂)₃ 由来であり、成膜温度の上昇による燃焼により取り込みが抑えられたと考えられる. Si は温度上昇に伴い、ガラス治具から Si が分解し、取り込まれたと考えられる.

[1] T. Onuma *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 112601 (2015). [2] A. Kuramata *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 1202A2 (2016). [3] K. Sasaki *et al.*, Appl. Phys. Express **10**, 124201 (2017). [4] K. Nomura *et al.*, J. Cryst. Growth **405**, 19 (2014). [5] J. Yoshinaga *et al.*, Appl. Phys. Express **16**, 095504 (2023). [6] H. Nishinaka *et al.*, Mater. Sci. Semicond. Process **128**, 105732 (2021). [7] 杉谷他, JCCG-52, 06a-C03 (2023).

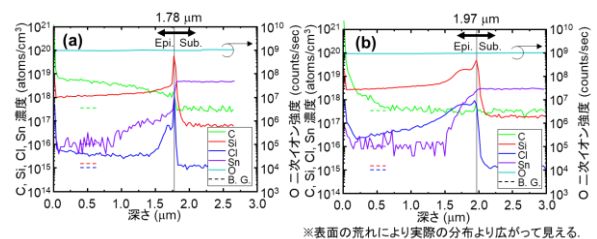


Fig. 1. SIMS depth profiles of C, Si, Cl and Sn impurity concentrations in homoepitaxial β -Ga₂O₃ layers grown at (a) 700 and (b) 800°C. Dashed lines represent B. G. levels of SIMS system.

Mist CVD 法における α -Ga₂O₃ 成長用 Ga(C₅H₇O₂)₃ 水溶液の静置時間変化

Incubation Time of Ga(C₅H₇O₂)₃ Solution for α -Ga₂O₃ growth in Mist CVD

工学院大学, °(M2) 山田 零乃, 山本 拓実, 永井 裕己, 尾沼 猛儀, 本田 徹, 山口 智広

Kogakuin Univ., °K. Yamada, T. Yamamoto, H. Nagai, T. Onuma, T. Honda and T. Yamaguchi

E-mail: cm23072@g.kogakuin.jp

α 型酸化ガリウム(α -Ga₂O₃)は, 約 5.3-5.6 eV のバンドギャップエネルギーを持つ酸化物半導体であり^[1], 高い絶縁破壊強度と低オン抵抗を持つと期待されていることからショットキーバリアダイオード(Schottky Barrier Diode: SBD)への応用が期待されている材料である. ミスト化学気相成長(Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD)法で熱的に準安定相である α -Ga₂O₃を低温領域において成長できる^[2].

Mist CVD 法の問題点の 1 つとして, 原料溶液の安定性があげられる. 先行研究においてインジウムアセチルアセトナート In(C₅H₇O₂)₃ 粉末を含む水溶液は, 静置時間変化で溶液の吸収端が長波長側にシフトした. さらに, それらの溶液を用いて成膜した In₂O₃ 薄膜は結晶相に変化があることを確認した^[3]. この結果から, ガリウムアセチルアセトナート Ga(C₅H₇O₂)₃ 粉末を含む水溶液においても溶液やその溶液を用いて成膜した薄膜に同様な変化があると考えられる. 本研究では, Mist CVD 法による α -Ga₂O₃ 成長に用いる Ga(C₅H₇O₂)₃ 水溶液の静置時間変化による溶液の吸収端やその溶液を用いて成膜した Ga₂O₃ 薄膜に与える影響を調べた.

Mist CVD 法により, (0001) α -Al₂O₃ 基板上に α -Ga₂O₃ 薄膜を成膜した. 原料には Ga(C₅H₇O₂)₃ 粉末濃度が 0.05 mol/L, HCl 濃度が 1.2 mol/L になるように超純水で調製した溶液を用いた. ここで, 溶液 A では, Ga(C₅H₇O₂)₃ 粉末と HCl を混合させ, 静置させたのちに超純水で調製した. 溶液 B では, あらかじめ Ga(C₅H₇O₂)₃ と HCl を超純水で調製したのちに静置させた. この時, 各溶液の静置時間は 0, 1, 7, 25 days とした. このように準備した原料溶液を用いて, 成長温度 460°C, 成長時間 60 min, キャリアガス(O₂) 3.0 atm·L/min, 希釈ガス(O₂) 0.5 atm·L/min の条件で, 薄膜を成長した. 溶液評価は, 紫外可視分光法(Ultraviolet-Visible Spectroscopy: UV-Vis)による吸光度測定, 薄膜評価は, 分光エリプソメトリー(Spectroscopic Ellipsometry: SE)を用いて膜厚を測定した.

Figure 1 に静置時間を変化させた溶液 A, B の吸光度測定結果を示す. 溶液 A では, 静置時間を延ばすにつれ, 吸収端が長波長側にシフトした(Fig. 1(a)). これは, 静置中に溶液中の Ga(C₅H₇O₂)₃ に変化が起きていることを示している. 一方で, 溶液 B の吸収端は, ほとんど変化しなかった(Fig. 1(b)).

Figure 2 に各溶液を用いて成膜した際の膜厚

の結果を示す. 溶液 A を用いた薄膜では, 1 日静置することで膜厚が増加したのち, 静置時間を延ばすにつれて減少した. 溶液 B で成長した薄膜の膜厚は, 溶液 A と同様の増減を確認した. このことから, 吸光度測定では変化が見られないものの, 溶液 B 中の Ga(C₅H₇O₂)₃ においても, 静置中に何らかの変化が起きていることが示唆された.

以上のことから, Mist CVD 成長において, 溶液の静置時間も重要なパラメーターの 1 つとなっていることが説明できる. また, 当日は各溶液を用いた際の Ga₂O₃ 薄膜の結晶相についても合わせて報告する.

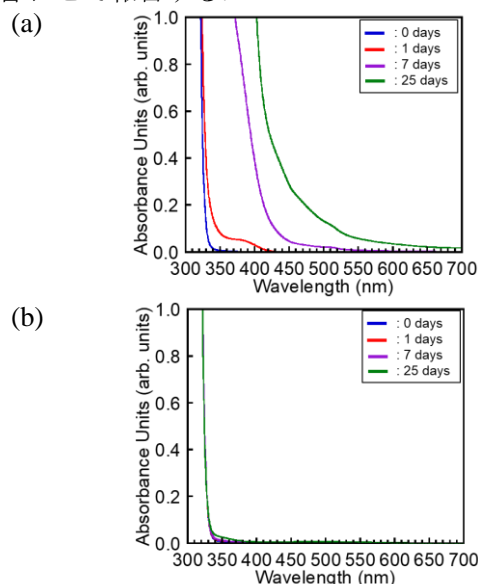


Fig. 1 Incubation time dependence of absorbance spectra in (a) solution A and (b) solution B.

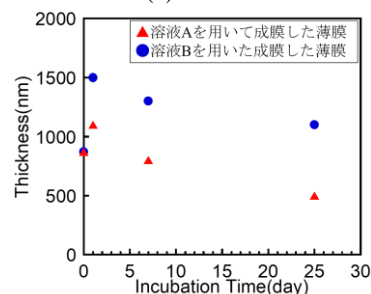


Fig. 2 Incubation time dependence of film thickness of Ga₂O₃ grown using solutions A and B in Fig. 1.

[1] A. Segura *et al.*, Phys. Rev. Materials, **1**, 024604 (2017).

[2] K. Kaneko and S. Fujita, J. Soc. Mat. Sci. Jpn. **68**, 10 (2019).

[3] 山本 拓実他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 20P-B203-4 (2022).

β -Ga₂O₃ (001) エピタキシャル基板における Wake 型エッチピットに対応する積層欠陥解析

Analysis of Stacking Faults Corresponding to Wake-type Etch Pits in β -Ga₂O₃ (001) Epitaxial Wafers

京都工芸繊維大学¹, (株)日立ハイテク², (一財)ファインセラミックスセンター³, 三重大大学⁴

○(M2) 寺田文軌¹, 蓮池紀幸¹, 一色俊之¹, 小林健二², 藤谷武史², 石川由加里³, 姚永昭^{3,4}

Kyoto Inst. Tech.¹, Hitachi High-Tech², Japan Fine Ceramics Center³, Mie Univ.⁴

°Tomomichi Terada¹, Noriyuki Hasuie¹, Toshiyuki Isshiki¹,

Kenji Kobayashi², Takeshi Fujitani², Yukari Ishikawa³, and Yongzhao Yao^{3,4}

E-mail: m3621032@edu.kit.ac.jp

β -Ga₂O₃ は、高耐圧・低損失な次世代パワーデバイス材料として注目を集めているが、結晶欠陥の少ない良質な基板の作製技術が確立されていない。結晶欠陥の簡便な評価方法としてエッチピット法があり、Ogawa らは β -Ga₂O₃ (001) バルク基板表面に形成されるエッチピットを、その形状から 6 種類に分類した[1]。我々は、この報告にないエッチピットをエピタキシャル基板表面に確認し、Wake 型エッチピットと名付けて、その下部の欠陥構造を集束イオンビーム (FIB) 装置および走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて解析した。

本研究で用いた基板は、EFG 成長した β -Ga₂O₃ (001) バルク基板上に HVPE 法でホモエピタキシャル成長した基板である。この基板を 200 °C の KOH-NaOH で 1 分間エッチングし、エッチピットを生成した。Fig. 1(a) に Wake 型エッチピットの FIB-SEM 像を、Fig. 1(b) および (c) にその断面の STEM 像をそれぞれ示す。

Wake 型エッチピットは浅いため、Fig. 1(a) では 45° 傾斜させて視認性を高めた。複数のエッチピットに対する観察結果から、Wake 型エッチピット下には (111), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($\bar{4}12$), ($\bar{4}\bar{1}2$) を含む複数の面上の積層欠陥 (SF) が特定の領域を取り囲むように存在していると推測した。Fig. 2 にその模式図を示す。

[1] K. Ogawa *et al.*, Materials Science Forum **1004**, 512-518 (2020)

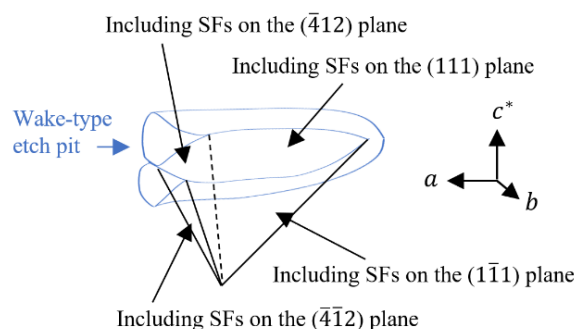


Fig. 2 Schematic of stacking faults corresponding to Wake-type etch pits.

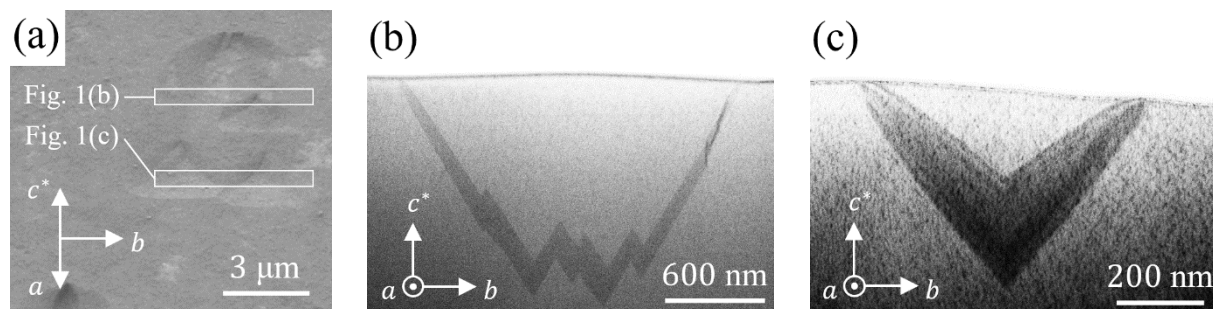


Fig. 1(a) SEM image of the Wake-type etch pit. (b), (c) Cross-sectional STEM images under the area enclosed by the rectangles in Fig. 1(a). The (b) and (c) images were taken at $g = 02\bar{2}\bar{2}$.

α -Al₂O₃ 上及びアモルファス SiO₂ 上への Mist CVD 法 In₂O₃ 成膜における原料溶液添加塩酸濃度依存性

Dependence of Hydrochloric Acid Concentration Adding to Source Solution in Mist CVD

Growth of In₂O₃ Films on α -Al₂O₃ and Amorphous SiO₂

工学院大学, [○](M1)石川 諒, 山本 拓実, 林 佑哉, 相川 慎也

尾沼 猛儀, 本田 徹, 山口 智広

Kogakuin Univ., [○]R. Ishikawa, T. Yamamoto, Y. Hayashi, S. Aikawa

T. Onuma, T. Honda, and T. Yamaguchi

E-mail: cm24005@ns.kogakuin.ac.jp

酸化インジウム (In₂O₃) の結晶構造には最安定相の体心立方晶ピクスパイト型 (c-In₂O₃) と準安定相の菱面体晶コランダム型 (α -In₂O₃) が存在する. また, それらは高い移動度を持つことからパワーデバイスへの応用が期待されている [1]. 一方, 多結晶及びアモルファス In₂O₃ は, TFT などに応用される IGZO や ITO のベース材料として知られている.

当研究室では Mist CVD (Mist Chemical Vapor Deposition) 法による結晶基板上への結晶 α -In₂O₃ と c-In₂O₃ の相制御に成功しており, 特に α -In₂O₃ 成長において原料溶液中の塩酸濃度の増加に伴い成長レートが増加することや, 電気的特性が向上することを報告している [2]. Mist CVD 法は化学気相成長法の 1 つで, 特徴として大気圧下での成長が可能であり, 簡易的な装置構成であることが挙げられる [3]. ITO などの透明導電膜を CVD 成膜する際, 一般的にガラス基板が用いられる. しかし, Mist CVD 法ではガラス基板を用いた報告例が少なく, アモルファス上への In₂O₃ 成膜における振る舞いを理解する必要がある. そこで, 本研究では, Mist CVD 法による結晶上, アモルファス上への In₂O₃ 成長における原料溶液添加塩酸濃度依存性の比較を行った.

Mist CVD 法を用いて α -Al₂O₃ 単結晶基板上, Si 基板上に形成されたアモルファス SiO₂ 上に In₂O₃ 薄膜の成長を行った. 原料溶液は In₂O₃ パウダーを塩酸に溶解させ, 超純水を加えることで調整した. この時 In₂O₃ パウダーの濃度は 0.10 mol/L で統一し, 塩酸濃度を 0.60-2.3 mol/L の間で変化させた. 成長条件は, 成長温度を 550°C, キャリアガス(O₂)流量 5.0 atm・L/min, 希釈ガス(O₂)流量 0.5 atm・L/min で 60min 成長した. 得られた薄膜に対して, X 線回折(XRD) 法による結晶構造解析, 走査電子顕微鏡(SEM) による表面・断面観察, 室温でのホール効果測定による電気的特性評価を行った.

XRD 測定結果より, α -Al₂O₃ 基板上では α -In₂O₃ が支配的に成長し, SiO₂/Si 基板上では多結晶 c-In₂O₃ が成長していることを確認した.

Fig. 1 に α -Al₂O₃ 基板, SiO₂/Si 基板上 In₂O₃ の各塩酸濃度における表面 SEM 像を示す. 両基板上での塩酸濃度 0.60-0.82 mol/L において, 表面に結晶粒が確認された. また, 塩酸濃度 1.2-2.3 mol/L において, 塩酸濃度の増加に伴い α -Al₂O₃ 基板上では平坦化が進み, SiO₂/Si 基板上では 3 次元的な成長が促進されることが確認された. Fig. 2 に α -Al₂O₃ 基板上, SiO₂/Si 基板上 In₂O₃ の塩酸濃度に対する膜厚と移動度の関係を示す. いずれの基板上においても, 塩酸濃度の増加に伴い成長レートが増加した. また, α -Al₂O₃ 基板上では, 塩酸濃度の増加に伴い移動度が増加することが確認された. このとき, 先行研究において α -Al₂O₃ 基板上では, 成長レートの増加に伴い, 膜中に混入する不純物量が減少し, 不純物散乱が抑制されることが報告されている [2]. 一方, SiO₂/Si 基板では, 塩酸濃度 1.2 mol/L までは移動度が増加し, 1.2 mol/L 以上では移動度が低下する傾向を確認した. 当日は, この要因について議論する.

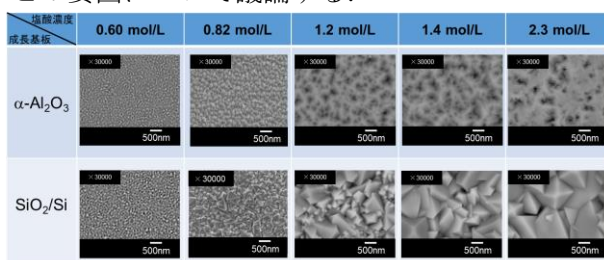


Fig.1 SEM images of In₂O₃ surfaces grown on α -Al₂O₃ and SiO₂/Si with different HCl concentrations.

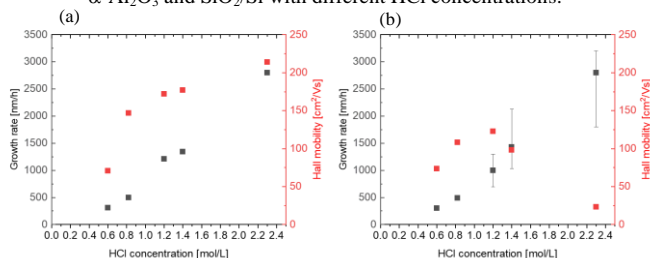


Fig.2 Relationship between thickness and Hall mobility of In₂O₃ films grown on (a) α -Al₂O₃ and (b) SiO₂/Si with different HCl concentrations.

- [1] O. Bierwagen, Semicond. Sci. Technol. **30**, 024001 (2015).
- [2] A. Taguchi *et al.*, Phys. Status Solidi B **259**, 2100414 (2022).
- [3] T. Kawaharamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FF08 (2014).

TiO₂ を溶剤とした FZ 法による β -Ga₂O₃ 単結晶の育成

Growth of β -Ga₂O₃ Single Crystals Using the FZ Technique with TiO₂ as Solvent

宇都宮大工¹, 飯塚 啓人¹, °八巻 和宏¹, 鈴木 賀敦¹, 手塚 慶太郎¹, 入江 晃亙¹

Utsunomiya Univ.¹, Keito Iizuka¹, °Kazuhiro Yamaki¹, Yoshinobu Suzuki¹, Keitaro Tezuka¹,

Akinobu Irie¹

E-mail: kyamaki@cc.utsunomiya-u.ac.jp

β -Ga₂O₃ は 4.9 eV 程の高いバンドギャップ(E_g)を持ち、融液成長によって単結晶が得られることから新規のワイドギャップ半導体材料として注目され、特にパワー半導体材料の分野において期待を集めている。単結晶の育成法としては FZ 法の他にも CZ 法や EFG 法が知られ、最近では垂直 VB 法による 6 インチサイズの単結晶作製が報告されている。その一方で、簡便で汎用的な装置を用いて、 β -Ga₂O₃ の単結晶育成手法を開発することも研究の裾野を広げる意味で重要であると考えている。例えばランプ電圧 650 W の双楕円型 FZ 炉（キヤノンマシナリー社製 SCW-1）では赤外線の吸収が少ないため、ノンドープの β -Ga₂O₃ は熔融しない。そこで、本研究では低パワーの FZ 炉で β -Ga₂O₃ の単結晶を育成する試みの一環として、TiO₂ を溶剤として適用することを検討した。TiO₂ は FZ 法で純良な単結晶が育成できることが良く知られ、融点は 1830 °C 程度、結晶構造はルチル構造を取り非常に安定なため、溶剤として有効ではないかと期待した。

まずは先行研究を参考に TiO₂-Ga₂O₃ 混晶系の融点を調べた[1]。その結果、概ね、相図通りの振る舞いを確認した。その後、TiO₂-Ga₂O₃ 混晶系を溶剤として、その組成比を変えながらランプ電圧 650 W の双楕円型 FZ 炉で β -Ga₂O₃ 単結晶の育成を試みた。

TiO₂-Ga₂O₃ 混晶系を溶剤として用いることで前駆体 β -Ga₂O₃ ロッドをスキャンすることに成功した。しかし得られた結晶は白色から桃色を帯びた。そこで、溶剤中の TiO₂ 組成比を減少させて育成を行った。その結果、図 1(a)に示す通り、透明な β -Ga₂O₃ 単結晶が得られた。試料の直径は前駆体で 5-6 mm、育成後で 4-5 mm 程度である。この結晶を劈開し、得られた試料片の XRD 測定結果を図 1(b)に示す。 β -Ga₂O₃ 由来の非常に強い 100 回折のピークを観測した。一方で原点付近を拡大すると、微量ではあるが、青字で示す TiO₂ 由来の不純物ピークが確認できる。溶剤の組成比を幾つか検討したもの、この不純物ピークは除去できていない。透過率測定の結果から、この結晶の E_g は 4.94 eV と見積もられ、先行研究とほぼ同等の値を確認した。

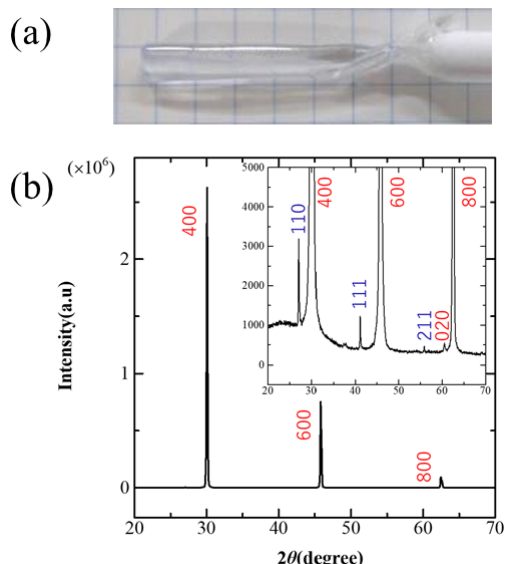


Fig.1 (a) Optical image of β -Ga₂O₃ single crystal. (b) XRD pattern of obtained β -Ga₂O₃ single crystal.

[1] M. R. Mohammadi *et al.*, Acta Mater. **55** (2007) 4455.

FZ 法による Si 添加 β -Ga₂O₃ 単結晶の育成

Growth of Si-Doped β -Ga₂O₃ Single Crystals by the FZ Technique

宇都宮大工¹, °鈴木 賀敦¹, 八巻 和宏¹, 入江 晃亘¹

Utsunomiya Univ.¹, °Yoshinobu Suzuki¹, Kazuhiro Yamaki¹, Akinobu Irie¹

E-mail: mc246846@s.utsunomiya-u.ac.jp

β -Ga₂O₃は次世代のワイドギャップ半導体材料として期待されている。我々のグループではこの系の Floating Zone (FZ) 法による単結晶育成, 特にランプ電圧 650 W の低パワーの双楯円型 FZ 炉 (キヤノンマシナリー社製 SCW-1) を用いた結晶成長に取り組んできた。ノンドープの Ga₂O₃ では, 赤外線吸収がほとんどないため, 650 W のハロゲンランプ電圧を 102.6 V まで上げてでも溶融しない。一方で, Ga₂O₃ のドーパントとしては Si が有効であることが良く知られている。そこで我々は低パワーの FZ 炉を用いて β -Ga₂O₃ 単結晶の育成を行うため, Si をドーパントとすることを検討した。

Si の仕込み組成を 0~5 mol% の範囲で直径 6 mm の試料棒を作製し, 酸素雰囲気下で単結晶の育成を試みた。その結果, Si の仕込み値が 0.2 mol% 以下だと, 十分に赤外線を吸収せず, 試料棒が溶融しないことを確認した。更に Si の仕込み値を上げていくと, Si の仕込み値が 0.5 mol% 以上の場合に試料は溶融し, 結晶棒のスキャンが可能であることがわかった。図 1 の挿入図に Si の仕込み組成比と融着時のランプ電圧の関係を示す。前述した通り, Si の仕込み値が 0.0 mol% ではランプ電圧を 100 V まで上げてでも溶融しない。一方で, Si の仕込み添加量が 1.0 mol% 以上では融着時のランプ電圧は 65 V 近傍でほぼ一定であった。ここから Si を添加することで

低パワーの FZ 炉でも β -Ga₂O₃ の単結晶が育成できることが実験的に確かめられた。しかし, これらの 1.0 mol% を超える Si 仕込み組成は先行研究によれば Si 過多の領域であり, 結晶性に課題がある可能性が高い。実際, Si の仕込み値を増やすに連れ, 結晶が乳白色を呈する傾向を確認した。図 1 に得られた試料の典型的な XRD 測定の結果を示す。育成に成功した全ての Si 添加 β -Ga₂O₃ 試料は劈開し, 100 回折のピークを示した。現在, ロッド中の Si 濃度や伝導特性の均一性などに関する評価を進めている。

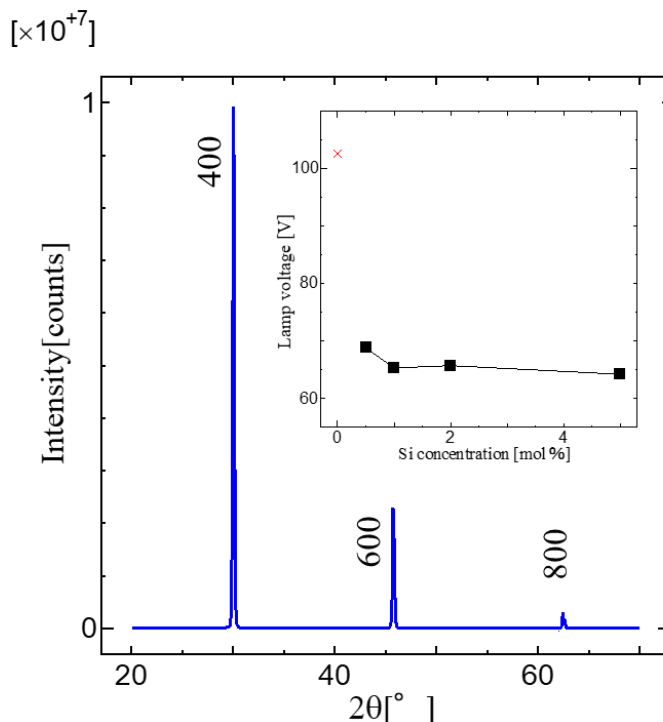


Fig.1 XRD pattern of the obtained β -Ga₂O₃ single crystal.

(Inset) Si concentration and lamp voltage during melt growth.

ミスト CVD による ZnO ナノ粒子分散 Ga₂O₃ 薄膜の作製と構造評価Growth of ZnO nanoparticle-dispersed Ga₂O₃ thin films by mist CVD and their structural characterization静岡大学・大学院総合科学技術研究科¹, 大学院光医工学研究科², 電子工学研究所³○大久津 武¹, 田中 京輔¹ 斎藤 日菜¹, 田村 葵¹ 光野 徹也¹, 小南 裕子¹, 原 和彦^{1,2,3}

Shizuoka Univ., °T. Okutsu, K. Tanaka, H. Saito, A. Tamura, T.Kouno, H. Kominami and K. Hara

E-mail:okutsu.takeshi.19@shizuoka.ac.jp

【はじめに】 近年、新たな発光材料として注目されている半導体ナノ粒子は、バルク結晶と比較して発光効率が高く、サイズによって発光色の制御が可能という特徴を有する。一般に、ナノ粒子はガラスまたは樹脂中に分散させて利用されるが、本研究室では、ナノ粒子よりもバンドギャップ (E_g) の大きい薄膜中に分散させたナノ粒子分散半導体薄膜の作製を目指している。この構造においては、ナノ粒子の凝集抑制に加え、キャリア閉じ込め構造に発現する量子効果から発光効率の増大が見込まれる。前回、(Al,Ga)₂O₃ 薄膜中に ZnO ナノ粒子を添加した試料から ZnO 由来の発光が得られたことを報告した^[1]。今回は、Ga₂O₃ を薄膜とする構造について、さらに作製条件の検討を行なった結果と構造評価の結果について報告する。

【試料作製】 試料作製にはミスト化学気相法 (CVD) を用いた。ここで、原料溶液にナノ粒子を分散させることで、ナノ粒子がミスト中に含まれた状態で輸送される。原料溶液として、GaCl₃ を純水に溶解させ濃度が 0.005 mol/L になるように調整し、粒径が約 20 nm の ZnO ナノ粒子を 800 mg/L の割合で加えた。基板には有機洗浄を行なった c 面サファイアを用いた。基板温度を 500 °C まで上昇させた後ミストを発生させ、N₂ キャリアガス流量 1.0 L/min で反応部まで輸送した。成長時間は 60 分である。

【結果と考察】 Fig. 1 に、ZnO ナノ粒子分散 Ga₂O₃ 薄膜のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを、ナノ粒子未添加試料と比較して示す。ナノ粒子未添加試料からは 400~600 nm にかけてブロードな発光がみられたが、ナノ粒子添加試料では 380 nm 付近に ZnO 由来の発光ピークが観測された。Fig. 2 に、ZnO ナノ粒子の発光が観測された試料の透過電子顕微鏡 (TEM) 像、エネルギー分散 X 線分析 (EDX) による Ga および Zn 元素マッピングを示す。TEM 像からは、この分析領域では 1 ヶ所であるが、粒状の Zn 高濃度領域が観測された。そのサイズから、添加した ZnO ナノ粒子とみなせる。一方、その他の分析領域においても数 at.% の Zn が分布していることから、ZnO ナノ粒子が成長中に分解し Zn が不純物として Ga₂O₃ 中に存在している可能性が考えられる。

【謝辞】 本研究の一部は、JSRS 科研費 (21K04154) の助成を受けた。

[1] 矢ヶ崎他, 2022 年春季応用物理学会 25a-E202-5

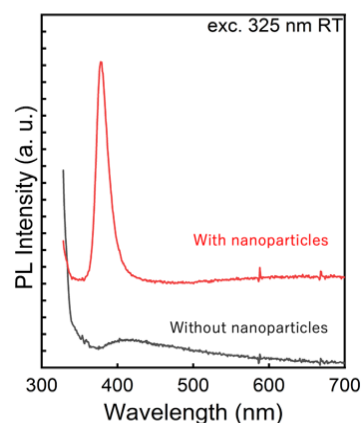


Fig. 1 PL spectra of the Ga₂O₃ thin films grown with/without supplying ZnO nanoparticles.

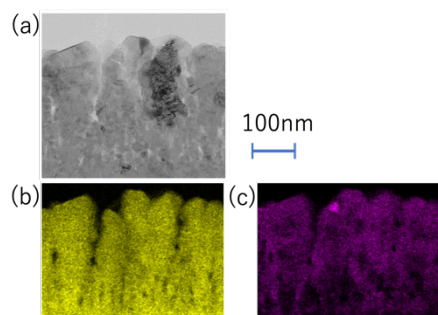


Fig. 2 (a) TEM image and (b) Ga and (c) Zn EDX mapping.

高エネルギーH, He イオン照射した β -Ga₂O₃ エピ基板の欠陥準位評価

Deep-Level Defect Investigation of β -Ga₂O₃ Epitaxial Substrates

Irradiated with High Energy H and He ions

中部大工¹, 住重アテックス² ○中野 由崇¹, 伊藤 成志²

Chubu Univ.¹, SHI-ATEX², °Yoshitaka Nakano¹, Joji Ito²

E-mail: nakano@isc.chubu.ac.jp

【背景】近年、 β -Ga₂O₃ はポスト SiC, GaN の次世代パワー半導体として期待され、Edge Defined Film-Fed Growth (EFG)法による単結晶基板やHVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy)法によるホモエピ基板の大口径化・高品質化が積極的に進められている。同時に、様々なデバイス動作も報告されている。一方、 β -Ga₂O₃ の優れた物性値を反映したデバイス特性の実現には Ga 空孔、O 空孔等に関連した電氣的に活性な固有欠陥準位の理解とそれらを極力低減した結晶の高品質化が必要不可欠となる。本発表では、H, He を高エネルギーイオン照射した β -Ga₂O₃(001)エピ基板を光容量分光計測(SSPC)し、イオン照射による欠陥準位の生成挙動を検討したので報告する。

【実験】EFG 法で作製した Sn ドープ n⁺型 β -Ga₂O₃(001)単結晶基板上に HVPE 法でエピ成長したノンドープ(uid) n 型 β -Ga₂O₃(001)基板(市販品, 膜厚: $\sim 10.2\mu\text{m}$, $[\text{Nd-Na}] : \sim 3 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$)を評価用サンプルとした。H, He イオン照射は住友重機械工業(株)製サイクロトロン(CYPRIS-370, H : 4MeV, He-3 : 23MeV)を用いて行い、Al アブソーバを利用して飛程がエピ表面から $3\mu\text{m}$ 程度になるように調整した。照射量は $1 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ とした。PL 測定, C-V 測定, SSPC 測定を行い、イオン照射により導入される欠陥準位を評価した。PL 測定は YAG:Nd 266nm, 10mW を励起光として 15-300K の温度域で実施した。また、C-V, SSPC 測定は水銀プローブ電極を用いて室温, 100kHz で実施した。

【結果】C-V 測定より、H, He イオン照射共に有効キャリア濃度は as-received 状態と同様に $3 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 程度で膜厚深さ方向に対して均一に分布していることを確認した(図 1)。また、SSPC 測定より、 β -Ga₂O₃ エピ基板のバンドギャップ内には少なくとも 5 つの欠陥準位(T1 : Ec-1.96eV, T2 : Ec-2.78eV, T3 : Ec-3.90eV, T4 : Ec-4.21eV, T5 : Ev+4.49eV)が存在することを確認した(図 2)。T1～T4 準位は正の光容量変化を有するため伝導帯への電子放出に対応する欠陥準位であり、T5 準位は負の光容量変化を有するため価電子帯からの電子捕獲に対応する欠陥準位である。as-received 状態と比較すると、H, He イオン照射では T1～T5 準位が追加導入されていることが分かった。特に、0.8eV 付近に T3, T4 準位の濃度増加に対応する大きな負の光容量変化が観察された。また、He イオン照射の方が欠陥準位の導入量は大きく、特に T1, T2, T4 準位が顕在化する特徴を示した。

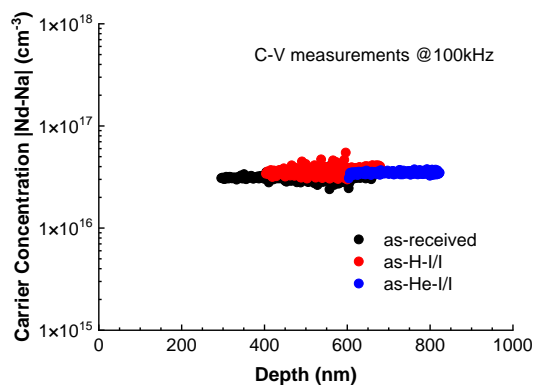


Fig. 1. Carrier depth profiles of β -Ga₂O₃ epitaxial substrates irradiated with/without H and He ions.

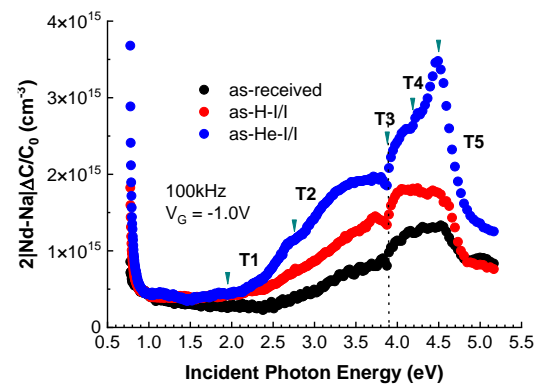


Fig. 2. SSPC spectra at V_G of -1.0V for β -Ga₂O₃ epitaxial substrates irradiated with/without H and He ions.

β -Ga₂O₃ (100)結晶のテラヘルツ～可視領域における偏光透過スペクトル

Polarized transmission spectra of a β -Ga₂O₃ (100) crystal in the THz to visible ranges

長岡技科大院工¹, 東北大金研², 九大院工³, 千葉大理⁴ [○]丸山 桜大¹, 湯蓋 邦夫^{2,3},

菅原 孝昌², 豊田 英之¹, 石川 真人⁴, 加藤 有行¹, 鶴沼 毅也¹

Nagaoka Univ. of Technology¹, Tohoku Univ.², Kyushu Univ.³, Chiba Univ.⁴,

[○]Oudai Maruyama¹, Kunio Yubuta^{2,3}, Takamasa Sugawara², Hideyuki Toyota¹, Makoto Ishikawa⁴,

Ariyuki Kato¹, and Takeya Unuma¹

E-mail: s191065@stn.nagaokaut.ac.jp

【はじめに】

ワイドギャップ半導体 β -Ga₂O₃は単斜晶系の結晶構造を持ち、そのバンドギャップは約 5.0 eV である[1]。この材料は次世代のパワーデバイスや紫外光エレクトロニクスデバイスに期待されているが、バンドギャップ未満のエネルギーにどのような励起状態が存在するかという観点では、これまで一部のエネルギー範囲や一部の結晶方位でしか調べられていない。今回、 β -Ga₂O₃ (100) 結晶における励起状態をテラヘルツ～可視領域の偏光透過分光によって調べた。

【実験方法】

β -Ga₂O₃ 結晶をフローティングゾーン法によって成長した[2]。アンドープ状態の結晶を厚さ 45.4 μm の(100)薄片にへき開し、リング状の金属ホルダーにマウントした試料を用意した。テラヘルツ時間領域分光、フーリエ変換赤外分光、および光ファイバー式分光を組み合わせることによって、3桁以上にわたる波長範囲 (1020–0.38 μm) で透過スペクトルを測定した[3]。この際、試料に垂直入射させる光を b 軸、 c 軸方向の直線偏光に指定した。

【結果と考察】

遠赤外領域 (12.5–62.9 μm) において、光がほぼ透過しないバンド (ストップバンド) を偏光依存性とともに見出した。ストップバンドよりも短波長側の可視～中赤外領域では、透過率が b 軸偏光で $T_b = 0.80$ – 0.81 , c 軸偏光で $T_c = 0.81$ – 0.82 となった。この領域において偏光依存性はわずかであり、また、反射率は 0.18 となったため吸収はほとんど存在しない。屈折率は透過スペクトルにおける干渉フリンジと平均透過率から求められ、波長 0.77 μm において b 軸偏光で $n_b = 1.977$, c 軸偏光で $n_c = 1.970$ となった。一方、ストップバンドよりも長波長側のテラヘルツ領域では大きな偏光依存性が観測され、透過率は b 軸偏光で $T_b \sim 0.57$, c 軸偏光で $T_c \sim 0.49$ となった。屈折率は、波長 300 μm において $n_b \approx 3.3$, $n_c \approx 3.6$ となった。上記のように、ストップバンドを挟んで複屈折 $n_c - n_b$ の符号は逆転し、大きさは約 30 倍になっていることがわかる。このストップバンドはレストストラレンバンドに帰属され、関与している赤外振動モードが長波長側の屈折率を異方的に高めていると考えられる[3]。発表当日は、第一原理計算との比較も行う予定である。

【謝辞】

本研究は、JST-CREST JPMJCR2101 および文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業形成事業 JPJ011438 の助成を受けたものである。

【参考文献】

- 1) S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary, IV, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, and M. A. Mastro, Appl. Phys. Rev. **5**, 011301 (2018).
- 2) H. Arima-Osonoi, K. Yamazaki, R. Simura, T. Sugawara, K. Yubuta, K. Sugiyama, and A. Yoshiasa, J. Cryst. Growth **570**, 126223 (2021).
- 3) T. Unuma, O. Maruyama, K. Yubuta, T. Sugawara, H. Toyota, and A. Kato, Opt. Mater. Express **13**, 50306 (2023).

ϵ -GaFeO₃ 基板上 κ -Ga₂O₃ エピタキシャル薄膜の圧電応答力顕微鏡測定

Piezoresponse force microscopy investigation of κ -Ga₂O₃ thin films

epitaxially grown on an ϵ -GaFeO₃ substrate

龍谷大¹, 京都工繊大² ○宮戸 祐治¹, 大西 晃佑¹, 山田 啓文¹, 西中 浩之²

Ryukoku Univ.¹, Kyoto Institute of Technology.² ○Y. Miyato¹, K. Onishi¹, H. Yamada¹, H. Nishinaka²

E-mail: miyato@rins.ryukoku.ac.jp

Ga₂O₃ は、バンドギャップが 4.4~5.3 eV と非常に大きいため、高耐圧・低価格なパワー半導体への応用が期待されており、研究・開発が進められている。Ga₂O₃ には、5 種類の結晶相があることが知られているが、中でも κ -Ga₂O₃ (ϵ -Ga₂O₃ と呼ばれることもある) は、直方晶系(Orthorhombic)に分類され、強誘電体としての特徴も併せ持つとされており[1]、自発分極を利用した高電子移動度トランジスタへの応用も検討されている。一方、京都工芸繊維大学のグループでは、5 種類全ての相の Ga₂O₃ 薄膜結晶をミスト CVD 法で成膜することに成功している[2]。その中で、 ϵ -GaFeO₃ 基板上にミスト CVD 法で成膜すると κ -Ga₂O₃ がエピタキシャル成長することを発見し、高品質かつ原子レベルで平坦な結晶成長を達成している[3]。 ϵ -GaFeO₃ 基板上の κ -Ga₂O₃ 薄膜は、理論上の格子定数よりも小さく結晶が歪んでいることがわかっていて。本講演では、 ϵ -GaFeO₃ 基板上の κ -Ga₂O₃ 薄膜が強誘電性を有するのか、圧電応答力顕微鏡(PFM)を用いて測定した結果について報告する。

本研究では、走査プローブ顕微鏡装置として日本電子製 JSPM-5200、カンチレバーとして日立ハイテクフィールドニング製の SI-DF3-R(Rh 100 nm コート/共振周波数: 27 kHz、バネ定数: 1.7 N/m)を用いた。また、薄膜試料であるため、PFM 感度向上のために、カンチレバーの接触共振周波数で交流バイアス電圧をプローブに印加した時に誘起さ

れるカンチレバーの振動を、ロックインアンプ(Zurich Instruments 製 HF2LI)で検出した。この手法を接触共振 PFM (CR-PFM: Contact Resonance-PFM)と呼ぶが、カンチレバーの接触共振周波数は 130 kHz 程度、Q 値は 100 前後であり、共振の作用により微小な圧電応答信号を十分な感度で測定できる。 ϵ -GaFeO₃ 基板上の κ -Ga₂O₃ 薄膜に対し、ポーリング処理前後で CR-PFM 測定した結果を Fig.1 に示す。

Fig.1(d)において、プローブに 10 V を印加しながら走査してポーリング処理した領域のコントラストが変化していることがわかる。一方、Fig.1(b)および Fig.1(d)には共通している微細なパターンも観察されているが、これが圧電性に由来するものかは確定できない。そこで、同じく接触共振を用いた接触共振原子間力顕微鏡(CR-AFM: Contact Resonance-AFM)により、ポーリング処理後の同じ領域の粘弾性を測定した。この手法では、カンチレバーの接触共振周波数で試料に直接機械的振動を与えた時に誘起されるカンチレバーの振動を、ロックインアンプで検出するもので、試料表面の機械的な性質である粘弾性に対応した画像が取得できる。その結果を Fig.2 に示す。

Fig.2(b)には、Fig.1(d)のようにポーリング領域に対応したコントラスト変化はなく、Fig.1(d)は機械的な性質が変化したことによるものでなく、 κ -Ga₂O₃ 薄膜に強誘電性があることが原因と断定できる。一方、Fig.2(a)と(b)の比較により、凹凸変化があるところに顕著な粘弾性コントラストの変化があり、Fig.1(d)にも一部だけだが、その特徴が一致するところもある。しかし、Fig.1(b)に一致する微細なパターンは確認できない。プローブ先端が摩耗した影響も排除はできないが、Fig.1(b)に見られる微細なコントラスト変化には自発分極による圧電応答が含まれると考えている。

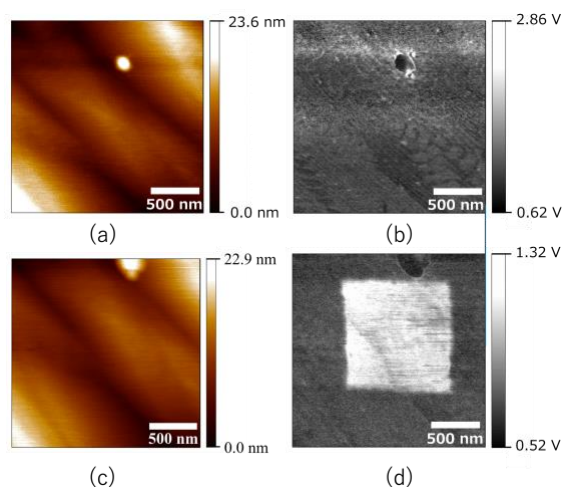


Fig.1 CR-PFM images of κ -Ga₂O₃ thin films grown on an ϵ -GaFeO₃ substrate (a), (b) before and (c), (d) after poling with a bias application of 10 V. (a), (c) Topographic and (b), (d) PFM ($R \cos \phi$) images.

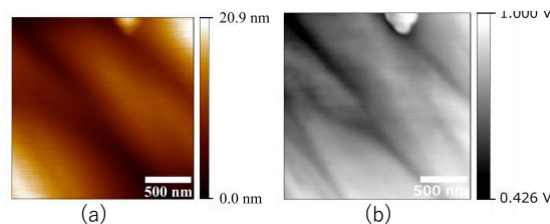


Fig.2 CR-AFM images taken after poling in the same area as Fig.1(c) and (d). (a) Topographic and (b) viscoelastic ($R \cos \phi$) images.

[1] F. Mezzadri, *et al.*, Inorg. Chem., **55**, 12079 (2016).

[3] H. Nishinaka, *et al.*, ACS Omega **5**, 29585 (2020).

[2] 西中, 材料[日本材料学会 会誌] **72** (10), 750 (2023).

(RhGa)₂O₃ および (RhAl)₂O₃ の構造安定性および電子状態の理論解析Structural Stability and Electronic Properties of (RhGa)₂O₃ and (RhAl)₂O₃ Alloys:

A First-Principles Study

三重大院工, 松原健太, 秋山亨, 河村貴宏

Mie Univ., Kenta Matsubara, Toru Akiyama, Takahiro Kawamura

E-mail: 423M244@m.mie-u.ac.jp

Ga₂O₃ は新しいパワー半導体材料として注目を集めている^{1,2)}。準安定相の α 相 (コランダム構造) は、サファイア基板上での製造が可能であることから最近研究が進められている³⁾。しかしながら、Ga₂O₃ における p 型導電性の実現は難しく、 α -Ga₂O₃ における p 型特性が α -Ir₂O₃ とのハイブリッド化により報告されているものの⁴⁾、格子整合する p 型酸化物とのヘテロ構造の実現に関する研究はほとんど行われていない。本研究では、p 型導電性を示すさまざまなコランダム構造酸化物の中で、格子定数が α -Ga₂O₃ より大きい Rh₂O₃ に着目する。第一原理計算に基づいて、 α 相および β 相を持つ (RhAl)₂O₃ および (RhGa)₂O₃ の構造安定性と電子状態を評価する。

図 1 は、 α 相と β 相のエネルギー差 ΔE の Rh 組成依存性を示したものである。(RhAl)₂O₃ において、 ΔE は Rh 組成が 0.25 のときを除いて正であり、広範囲の Rh 組成にわたって α 相が安定となることを示唆している。 ΔE の値は Rh 組成とともに増加し、Rh 組成が 0.75 のときに最大となる。一方、(RhGa)₂O₃ において ΔE は Rh 組成が 0.375 未満のときに負であり、Rh 組成が 0.375 を超えると正になる。したがって、(RhGa)₂O₃ においては、Rh 組成が 0.375 を超えると α 相が安定となり、0.375 未満では β 相が安定となることが予測される。 α 相では、Al の組成比が増加するにつれてバンドギャップも大きくなり、 α -Ga₂O₃ と格子整合する Rh 組成 ($x=0.54$) において (Rh_{0.54}Al_{0.46})₂O₃ のバンドギャップ値は 1.19 eV になる。 β 相が安定となる Rh 組成 ($x=0.25$) での、(Rh_{0.25}Al_{0.75})₂O₃ のバンドギャップ値は 1.68 eV となり、 β 相の (Al_{0.5}Ga_{0.5})₂O₃ と格子整合する。講演では、バンド構造と状態密度も解析し、p 型導電性の可能性についても議論する。

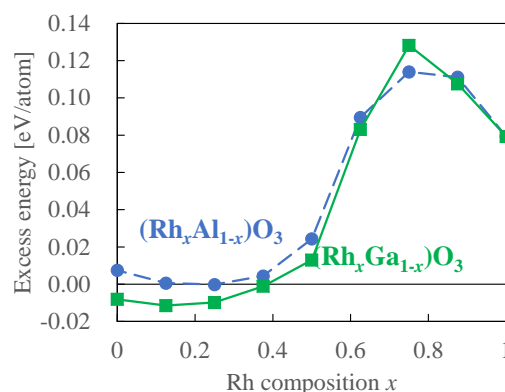


Fig. 1 Energy difference (per atom) between α and β phases for (Rh_xAl_{1-x})₂O₃ and (Rh_xGa_{1-x})₂O₃ alloys (circles and squares, respectively) as a function of Rh composition x .

- 1) S. Stepanov *et al.*, Rev. Adv. Mater. Sci. **44**, 63 (2016).
- 2) L. Wang *et al.*, J. Alloys Compd. **513**, 399 (2012).
- 3) K. Kaneko *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 020201 (2021).
- 4) K. Kaneko *et al.*, Appl. Phys. Lett. **118**, 102104 (2021).

ナノインデンテーション法による VB 法で 育成した β -Ga₂O₃ 単結晶の強度評価

Evaluation on strength of β -Ga₂O₃ single crystals grown
by VB method using nanoindentation



信大工¹, ^{○(M1C)}小川 颯大¹, 太子 敏則¹

Shinshu Univ. (Eng)¹, ^{○(M1C)}Ryuta Ogawa¹, Toshinori Taishi¹,

E-mail: 24w2007k@shinshu-u.ac.jp, taishi@shinshu-u.ac.jp

【背景】 β -Ga₂O₃ は非常に大きなバンドギャップ($E_g=4.8\text{eV}$)をもち、低損失なパワー半導体材料として注目されている。また、他のワイドバンドギャップ半導体(SiC、GaN)と比べて、融液からの結晶成長が可能であるため低コスト化が期待できる。 β -Ga₂O₃ の単結晶成長方法として一般的に用いられている EFG 法は、育成できる面方位が限定的である一方で、垂直ブリッジマン(VB)法は様々な方位での育成が可能である[1]。また、 β -Ga₂O₃ は{100}、{001}に劈開面を有しており、割れやすく加工が難しい。本研究ではナノインデンテーション法を用いて、 β -Ga₂O₃ 単結晶の(100)、(010)、(001)面の強度を評価し、基板強度の異方性について検討した。

【実験方法】 VB 法により作製した縦横 10mm、厚さ 1mm の(100)、(010)、(001)面の β -Ga₂O₃ 単結晶基板を鏡面研磨した。ヤング率や硬度を測定するためにナノインデンター(TI-950 Triboindenter)を用いて評価を行った。最大荷重は 1、2、3、5、10mN とし、三面バーコビッチ圧子を用いた。各面に対し測定は 9 回行った。

【結果と考察】 Fig.1 に最大荷重 1mN における(010)基板の荷重変位曲線を示す。ヤング率は 199GPa、硬度は 10.3GPa となりヤング率や硬度は基板によって異なることが分かった。荷重変位曲線には矢印で示す pop-in が見られ、先行研究の例[2]から、荷重印加中に割れなどの変形が生じていることが示唆された。荷重変位曲線の pop-in が最初に起こった時の荷重の大きさは、(010)では最大荷重によらず約 200 μN で起こっており、(001)では約 500 μN 、(100)では pop-in 現象が見られなかった。これらの結果は、 β -Ga₂O₃ 単結晶の劈開性が関係しており、(010)、(001)、(100)と第一劈開面の{100}と第二劈開面の{001}とのなす角が垂直に近いほど pop-in が起きやすいと考えられる。

参考文献

[1]E. Ohba et al., J. Cryst. Growth 556 (2021) 125990.

[2]T. Hou et al., Materials Science in Semiconductor
158 (2023) 107357.

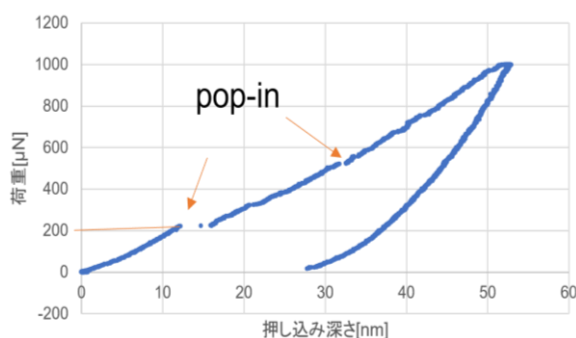


Fig.1 Load-displacement curve of (010) β -Ga₂O₃
wafer surface with a maximum load of 1mN

ZnGa₂O₄ 薄膜における深紫外線照射下のインピーダンス特性

Impedance characteristics of ZnGa₂O₄ thin films under deep UV irradiation

東京電機大¹, 千葉大院工² °加瀬 伶也¹, 前田 竜之介¹, 小熊 佑弥¹,

山本 和貴², 石井 聡¹

Tokyo Denki Univ.¹, Chiba Univ.², °Reiya Kase¹, Ryunosuke Maeda¹, Yuya Oguma¹,

Kazunuki Yamamoto², Satoshi Ishii¹ E-mail: s.ishii@mail.dendai.ac.jp

【はじめに】 ZnGa₂O₄ (以下, ZGO) は, 4.8 eV 以上のワイドバンドギャップを有することから, ソーラブラインド光 (波長: 250~280 nm) を対象とした光デバイスへの応用が期待されている. 我々は水熱合成 ZGO ナノ粒子を用いて薄膜を作製し, 電気特性に作製時のアニール温度が及ぼす影響を調査してきた. その中で, アニールによる暗電流の減少は, 酸素欠損量の変化に関連した結晶粒中の構造変化だけでなく, 結晶粒界の構造変化にも影響されることを示唆する結果を得ていた [1]. そこで本研究では深紫外線照射下の交流インピーダンス測定により, アニールによる結晶粒界の変化が電気特性に及ぼす影響を調査した.

【実験と結果】 はじめに, ZGO ナノ粒子を 200 °C, 10 時間で水熱合成した後, これをバインダーに混合し石英基板の表面にスピコートした. 続いて, 電気炉を使用して基板を大気中で 1 時間アニール (500, 600, 700, 800 °C) することで, 厚さ 5 μm の ZGO 薄膜を作製した. 薄膜の結晶構造は XRD で評価し, インピーダンスは薄膜表面に作製した楕円 Au 電極を用いて, 深紫外線 (254 nm) の照射下で振幅 5 V, 周波数範囲 1~5 MHz で測定した.

その結果, Fig. 1 の XRD スペクトルでは $2\theta=38^\circ$ 付近に ZGO の(311)ピークを確認したが, アニール温度の上昇でわずかに線幅が減少したもののほとんど変化はなかった. 一方, Fig. 2 の複素インピーダンスプロットでは結晶粒界の円弧の半径がアニール温度の上昇で大きくなり, 粒界抵抗の増加を示していた. また, 円弧の高周波側はつぶれており, Fig. 3 のインピーダンス虚部には, 低周波数領域に複数の新たなピークが確認された. このことから, アニールで結晶粒界の近傍に新たな構造が形成され, 電気抵抗が増加したと考えられる.

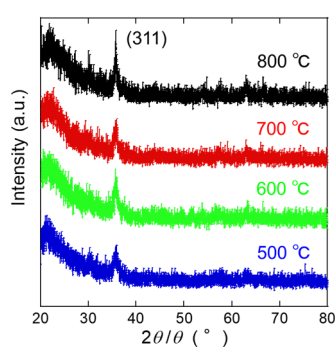


Fig. 1 XRD spectra of ZGO thin films.

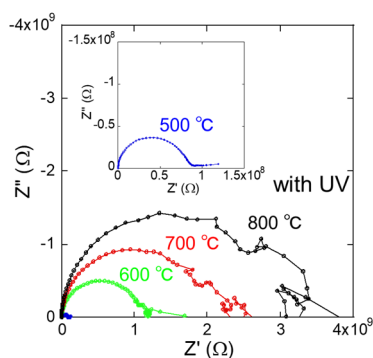


Fig. 2 Complex impedance of ZGO thin films under UV irradiation.

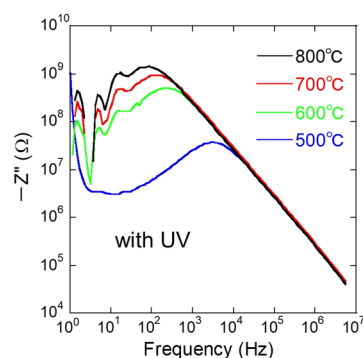


Fig. 3 Imaginary part of impedance as a function of frequency for ZGO thin films under UV irradiation.

[1] S. Ishii *et al.*, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **35**, 858 (2024).

謝辞: 本研究の一部は, JSPS 科研費 23K07116 及び東京電機大学総合研究所研究 Q23K-01 の助成を受けたものです.

r-Ge_xSn_{1-x}O₂/r-SnO₂ 超格子の作製と構造解析Fabrication and structural analysis of a r-Ge_xSn_{1-x}O₂/r-SnO₂ superlattice

1. 京大, 2. 立命館大

○高橋由依¹, 高根倫史¹, 若松岳¹, 磯部優貴¹, 金子健太郎², 田中勝久¹

1. Kyoto Univ., 2. Ritsumeikan Univ.

○Y. Takahashi¹, H. Takane¹, T. Wakamatsu¹, Y. Isobe¹, K. Kaneko², K. Tanaka¹

E-mail: takahashi.yui.75n@st.kyoto-u.ac.jp

ルチル型(r-) GeO₂は、4.7 eV のバンドギャップを持つことに加え、p、n 両極性ドーピングや高い電子/正孔移動度の可能性が理論予測されていること、バルク単結晶の成長が可能であることから、次世代パワー半導体材料として注目されている[1]。また、r-SnO₂は r-GeO₂に次ぐ 3.6 eV のバンドギャップを持つルチル型酸化物であり、r-SnO₂と r-GeO₂の混晶である r-Ge_xSn_{1-x}O₂に対して r-TiO₂ 基板上での全組成範囲の薄膜成長とバンドギャップ変調が報告されている[2]。この混晶は特定の組成範囲で r-TiO₂ 基板上にコヒーレント成長できる[3]ことから r-GeO₂ あるいは r-SnO₂ と組み合わせたヘテロ構造デバイスへの応用が期待される。そこで今回、ヘテロ接合界面における電子構造の調査や将来的なデバイス応用を見据えて、r-Ge_xSn_{1-x}O₂/r-SnO₂ 超格子を作製し、構造解析を行った。

ミスト CVD 法を用いて、r-TiO₂ (001)基板上に r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜と r-SnO₂ 薄膜（成長時間：10、20、30、60 s）を交互に 5 層ずつ積層することにより r-Ge_xSn_{1-x}O₂/r-SnO₂ 超格子を作製した（Fig 1）。r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 薄膜の Ge と Sn の比がおおよそ 1:1 となるように成長条件を調整した[3]。X 線回折逆格子マッピング（XRD RSM）測定から、r-SnO₂ 薄膜の成長時間を 10、20、30 s としたサンプルにおいて超格子が基板に対してコヒーレントに成長していることが明らかになった。また、成長時間を 10 s としたサンプルについては超格子構造由来のサテライトピークが確認された（Fig 2）。2θ ω scan 測定で得られた高次のピークに対するフィッティングから、成長時間を 10 s としたサンプルについては r-Ge_xSn_{1-x}O₂ 層と r-SnO₂ 層の膜厚がそれぞれ 47 nm、0.3 nm と見積られた。

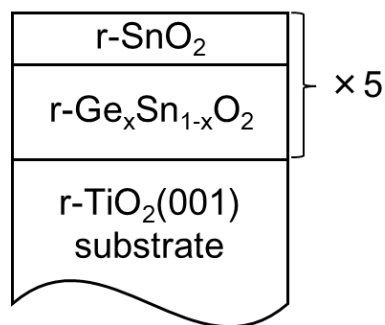
[1] S. Chae et al., *Appl. Phys. Lett.* **118.**, 260501 (2021).[2] C. Niedermeier et al., *J. Phys. Chem. C* **124.**, 25751 (2020).[3] H. Takane et al., *Appl. Phys. Express* **17.**, 011008 (2024).

Fig 1. The structural design of r-Ge_xSn_{1-x}O₂/r-SnO₂ superlattice.

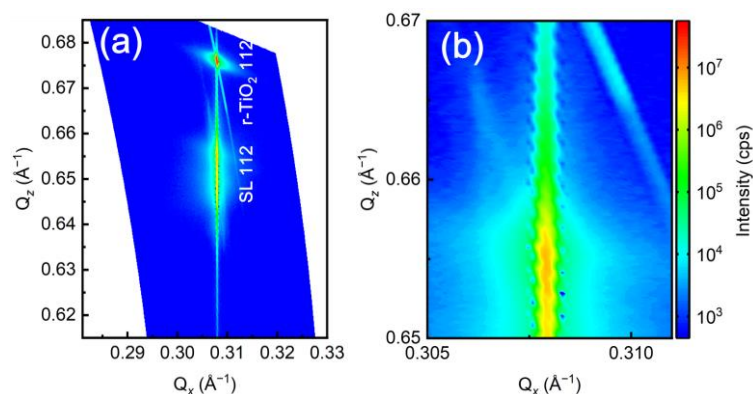


Fig 2. (a) Overall and (b) magnified XRD RSM near 112 diffraction of the superlattice (SL) with the r-SnO₂ layer grown for 10 s.

RF リアクティブマグネトロンスパッタ成膜 NiO エピタキシャル薄膜の 低温バッファ層の導入が与える影響

The effects of low-temperature buffer layer on NiO epilayer by RF reactive magnetron sputtering

東京理科大学 創域理工¹/総研²,

○服部 汰星¹, 杉山 睦^{1,2}

1. Faculty of Science and Technology / 2. RIST, Tokyo Univ. of Science

○T. Hattori¹, M. Sugiyama^{1,2} E-mail: optoelec@rs.tus.ac.jp

【はじめに】 酸化ニッケル(NiO)は禁制帯幅 4.0 eV を有し[1]、*p* 型の伝導性を示す半導体として知られている。また、Li 等のドーピングや Ni 空孔などの内因性欠陥によりキャリア密度を容易に制御可能なため、ワイドバンドギャップデバイスへの応用が期待されている。しかし、NiO は物性評価に用いることができるような高品質結晶が得られにくいいため、NiO 薄膜の欠陥物性には未解明な点が多いのが現状である。そのため、NiO エピタキシャル薄膜はデバイス作製・欠陥物性評価両面への応用が期待されている。現在、NiO エピタキシャル薄膜は様々な方法[2]によって成長されており、MBE 法、PLD 法などの成膜法では高品質薄膜が得られている。一方、工業的に利点の多いスパッタ法を用いた NiO エピタキシャル薄膜の成長に関する報告例[3]は少ない。スパッタ法には多くの利点があるものの、他の成膜法と比べ高品質な薄膜を得ることが比較的困難である。そのため、低温バッファ層を用いた結晶成長等の工夫が必要であるが、現在 NiO のエピタキシャル薄膜成長に低温バッファ層を用いた報告例は少ない。本研究では、RF リアクティブマグネトロンスパッタ法を用いて NiO エピタキシャル成膜を行い、NiO 低温バッファ層の導入が NiO エピタキシャル薄膜へ与える影響の検討を行った。

【実験方法】 ターゲットに Ni(5N)を用い、酸素(6N)を反応ガスに用いた RF リアクティブマグネトロンスパッタにより(0001)Al₂O₃ 基板上に NiO 低温バッファ層を堆積したのち、500 °Cまで昇温して NiO エピタキシャル薄膜を成長した。得られた薄膜に対して、XRD 及び AFM などによる評価を行った。

【結果及び考察】 図 1 に、(0001)Al₂O₃ 基板上に堆積時間を変化させて低温バッファ層を非加熱堆積した後、500°Cでエピタキシャル成膜した NiO 薄膜の XRD 測定における NiO(111)回折半値幅値のバッファ層の堆積時間依存性を示す。低温バッファ層を導入した NiO エピタキシャル薄膜は導入しない薄膜と比較して、回折半値幅が小さくなる傾向を確認した。また、12 分間非加熱堆積を行った NiO 低温バッファ層を導入した NiO エピタキシャル薄膜が最も回折半値幅が小さくなることを確認した。この結果は、低温バッファ層が(0001)Al₂O₃ 基板とエピタキシャル NiO 薄膜の格子不整合及び熱歪の影響を緩和したことが要因だと推測する。詳細については当日報告する。

【謝辞】 NiO 薄膜成長に関し御指導いただきました、東北大学多元研 秩父重英教授に感謝申し上げます。本研究の一部は、東理大総合研究院 再生可能エネルギー技術研究部門、スペース・コロニー研究センターの支援によって行われた。

【参考文献】 [1] Our group, APL **110** (2017) 181102.

[2] T. Ikenoue, et al., JCG **507** (2019) 379.

[3] Our group, JJAP **61** (2022) 025505.

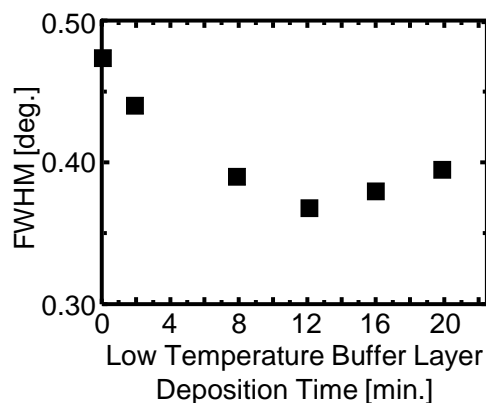


図 1. XRD NiO(111)回折半値幅の NiO 低温バッファ層の堆積時間依存性

c 面サファイアへのナノ粒子分散 (Zn,Mg)O 薄膜のミスト CVD

Mist - CVD growth of the ZnO nanoparticle - dispersed (Zn,Mg)O thin films on c - plane sapphire

○齋藤 日菜¹, 大久津 武¹, 田中 京輔¹, 光野 徹也¹, 小南 裕子¹, 原 和彦^{1,2,3}

静岡大学・大学院総合科学技術研究科¹, 大学院光医工学研究科², 電子工学研究所³

Shizuoka Univ., [○]H. Saito¹, T. Okutsu¹, K. Tanaka¹, T. Kouno¹, H. Kominami¹ and K. Hara^{1,2,3}

E-mail: saito.hina.20@shizuoka.ac.jp

【はじめに】近年、新たな発光材料として注目されているナノ粒子は、バルク材料と比較して発光効率が高く、サイズによって発光色の制御が可能という特徴をもつ。ナノ粒子を発光材料として応用する際は、一般にガラスまたは樹脂中に分散させて利用されるが、本研究室ではバンドギャップ(E_g)の大きい半導体薄膜(バリア層)中に、それよりも E_g の小さいナノ粒子を分散させたナノ粒子分散半導体薄膜を提案した。この構造では、バリア層において励起されるキャリアも発光に寄与することが見込まれることから、励起効率の向上が期待される。そのような構造も1つとして、(Zn,Mg)O 薄膜と ZnO ナノ粒子の組み合わせに注目し、サファイア基板上にミスト化学気相成長(CVD)法により、試料作製を進めている^[1]。この方法においては、原料溶液中にナノ粒子を分散させておくことにより、ナノ粒子がミスト中に含まれた状態で輸送される。今回は基板の面方位に着目し、膜形成および特性に与える影響を調べた。

【試料作製】Zn 原料として $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Mg 原料として $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い、それらの合計の濃度が 0.01 mol/L になるように 50 mL の純水へ溶かした。成長温度を 750 °C、Mg 原料の濃度比を 30 %、キャリアガス(N_2)の流量を 1.0 L/min に固定し、ZnO ナノ粒子の添加量およびサファイア基板の面方位(a および c 面)を変化させた。試料作製では、ZnO ナノ粒子を添加せずに 30 分成長させ、その後ナノ粒子を添加して 90 分成長させた。このときのナノ粒子の添加量(W_{np})を 0~30 mg の範囲で変化させた。

【結果と考察】Fig. 1 に、作製した試料の X 線回折の結果を示す。a 面上の試料からはウルツ鉱構造の(002)回折のみが観測されたが、c 面上の試料では W_{np} が大きい条件では(101)回折も観測された。このことから c 面上に成長させた試料では配向性に乱れが生じやすいと考えられる。どちらの基板上においても、ZnO の回折角よりも高角度側にシフトしていることから (Zn,Mg)O 薄膜が形成されたことを確認できた。Fig. 2 には、試料の室温フォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。c 面上の試料では、 $W_{\text{np}} = 30$ mg で、380 nm 付近に ZnO ナノ粒子由来とみられる明瞭なピークが見られた。一方、同じ条件で a 面上に作製した試料では、ZnO ナノ粒子からの発光は観測されなかった。このような発光特性の違いは、膜形成の違いと相関があるか、その原因について検討を進めている。

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費(21K04154)の助成を受けた。

[1] 奈良他 2021 年秋季応用物理学会 23p-P12-4.

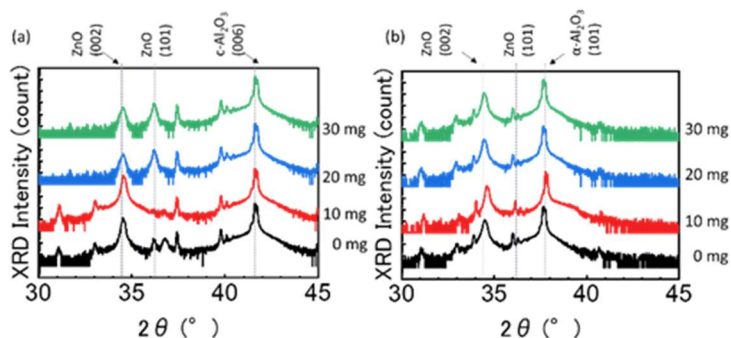


Fig.1 XRD patterns obtained from the ZnO nanoparticle-dispersed (Zn,Mg)O thin films fabricated on (a) c- and (b) a-plane sapphire with different W_{np} .

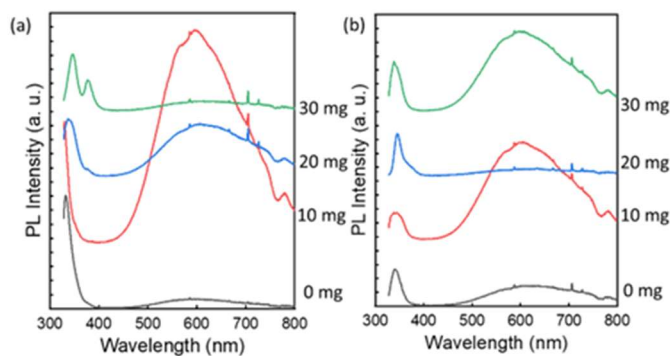


Fig.2 PL spectra of the samples grown (a) c- and (b) a-plane sapphire under the same conditions as in Fig. 1.

Ar+N₂ 混合雰囲気成膜した N 添加 ZnO 膜の特性評価

Characterization of N-doped ZnO Films Deposited in Ar+N₂ Gas Atmosphere

島根大自然¹, (株)コベルコ科研²

○(M1)大森 陽生¹, (D)山田 祐美加^{1,2}, 船木 修平¹, 山田 容士¹

Shimane Univ.¹, Kobelco Res. Inst. Inc.²

○Haruki Ohmori¹, Yumika Yamada^{1,2}, Shuhei Funaki¹, Yasuji Yamada¹

E-mail: N24M201@matsu.shimane-u.ac.jp

【背景】ZnO を発光ダイオード(LED)や半導体レーザー(LD)に応用するには、p 型・n 型の両方の ZnO の作製が必要である^[1]。n 型の ZnO については、Zn 添加などにより比較的簡単に電子濃度を制御することができる。一方で、p 型の ZnO の作製は大きな課題を抱えている。これまでの ZnO の p 型化の研究の中には、N 添加により 10^{18} cm^{-3} もの高い正孔濃度を有する p 型 ZnO を実現したとの報告もある^[2]。しかし、一般に ZnO は O 欠損や格子間 Zn などのドナー性欠陥によって n 型化しやすく、アクセプターの添加とともにドナー性欠陥が生成することでキャリアの打ち消しが発生する(自己補償効果)ため、安定して p 型の ZnO を得るのは困難である。そこで本研究では、ZnO にアクセプター性不純物である N とドナー性不純物である Zn を同時添加することによって、ZnO の特性がどのように変化するかを調査することを目的として研究を行った。

【実験方法】ZnO と金属 Zn の粉末原料を秤量、混合して ZnO ターゲット及び Zn 添加 ZnO ターゲットを作製した。Zn 添加 ZnO における Zn 添加量は 2.5 at%とした。作製したターゲットを用い、RF-マグネトロンスパッタリング法によって、全圧 1 Pa の Ar+N₂ 雰囲気下で SiO₂ 基板上に成膜を行った。成膜時の Ar と N₂ のガス流量体積比は Ar ガス流量が 100 に対して、N₂ ガス流量 x を 0, 3, 5, 10, 20 とした。

【結果・考察】図 1 に成膜した ZnO 膜及び Zn 添加 ZnO 膜のキャリア密度の成膜時 N₂ 流量依存性を示す。成膜した ZnO 膜及び Zn 添加 ZnO 膜のキャリアタイプは n 型であった。N₂ 流量 $x = 3$ において、ZnO 膜は Zn 添加の有無にかかわらず、キャリア密度が N₂ 流量 $x = 0$ に比べて大きく減少した。このことから、N₂ 導入によって結晶内にアクセプター性欠陥が生成し、n 型のキャリアを打ち消したと考えられる。Zn 無添加の ZnO 膜のキャリア密度は N₂ 流量 $x = 5$ で増加し、さらに流量を増加させてもキャリア密度はあまり変化しなかった。これは、自己補償効果により N 添加の効果が打ち消されたためだと考えられる。Zn 添加 ZnO 膜でも N₂ 流量の増加に伴ってキャリア密度が増加したが、増加の割合は Zn 無添加の ZnO 膜よりもゆるやかであった。このことより、N 添加したときの自己補償効果の働き方は、ZnO 内に存在するドナー性欠陥の量によって異なる可能性があると考えられる。

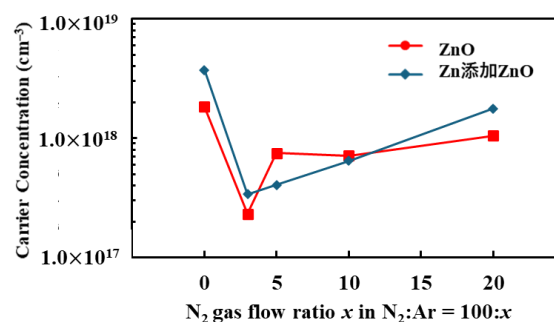


Fig. 1 Carrier concentration of ZnO films as a function of N₂ gas flow ratio x in N₂:Ar = x :100.

[1] L. Svilainis, "LED brightness control for video display application", Displays, Vol.29, (2008), pp.506-511.

[2] J. G. Reynolds, C. L. Reynolds, Jr., A. Mohanta, J. F. Muth, J. E. Rowe, H. O. Everitt, D. E. Aspnes, "Shallow acceptor complexes in p-type ZnO", Appl. Phys. Lett., 102, (2013), p.152114.

ZnO 膜の電気特性における N 添加とアニールの効果

Effects of Nitrogen Doping and Annealing on Electrical Properties of ZnO Films

(株)コベルコ科研¹, 島根大自然² °山田 祐美加^{1,2}, 大森 陽生², 船木 修平², 山田 容士²

Kobelco Res. Inst. Inc.¹, Shimane Univ.²,

°Yumika Yamada^{1,2}, Haruki Ohmori², Shuhei Funaki², Yasuji Yamada²

E-mail: yamada.yumika@kki.kobelco.com

【背景】ZnO は 3.37 eV のバンドギャップを有するワイドギャップ半導体であり、発光材料として注目されている材料である。しかし、ワイドギャップ半導体では一般的に自己補償効果によって、p 型も n 型ともにキャリア制御が困難という課題がある。n 型については、我々はこれまでスパッタリング成膜におけるターゲット組成や膜のアニールによりキャリアを制御してきた^[1]。p 型については、N₂ 混合雰囲気成膜による N 添加 ZnO の p 型化の研究が行われているが、安定して p 型特性が得られていない。ZnO の n 型化は容易であるが、p 型化は自己補償効果により特にキャリアの制御が困難であり、N 添加した場合のキャリアの性質は明らかとなっていない。本研究では、N 添加によって ZnO 膜中に生成するキャリアの性質を明らかにするため、Ar+N₂ 混合雰囲気成膜により作製した N 添加 ZnO 膜の電気特性のアニール温度依存性を評価した。

【実験方法】ZnO 粉末、および、ZnO と Zn の粉末をモル比で ZnO : Zn = 97.5 : 2.5 に混合した Zn 添加 ZnO 粉体をターゲットとして用いて、RF マグネトロンスパッタリング法により SiO₂ 基板上に ZnO 膜の成膜を行った。成膜は全圧 1 Pa の Ar+N₂ 混合雰囲気下で行い、Ar と N₂ ガスの流量体積比を Ar : N₂ = 100 : 20 とした。成膜した膜を 0.1 Pa 程度の真空中で 200~350°C まで段階的にアニールし、その都度、特性を評価した。電気特性は Van der Pauw 法を用いた Hall 効果測定により、結晶性は XRD により評価した。比較のため N 添加しない膜も作製し同様の評価を行った。

【実験結果】図 1 に成膜した膜のキャリア密度のアニール温度依存性を示す。全ての温度でキャリアタイプは n 型であった。as-depo.では、膜に Zn を添加すると N 添加の有無に関わらず、キャリア密度が増加した。これは Zn 添加により格子間 Zn といったドナー性欠陥が生成したためであると考えられる。一方、N₂ 混合雰囲気下で成膜した膜はキャリア密度が低く、N 添加によりアクセプタ性欠陥が生成したことが考えられる。これらの膜をアニールすると、350°C 以上でキャリア密度が減少しており、アニールによって ZnO の格子間 Zn が脱離したと推測する。特に、N 添加した膜のキャリア密度は大幅に減少した。この挙動はドナー性欠陥に対するアクセプタ性欠陥の割合の増加を示していると考えられる。当日は N₂ 流量比を変化させた膜のアニール温度依存性を比較し、報告する。

【参考文献】[1] 山田 他, 2024 年第 71 回応用物理学会
春季学術講演会 講演予稿集 25a-61A-7

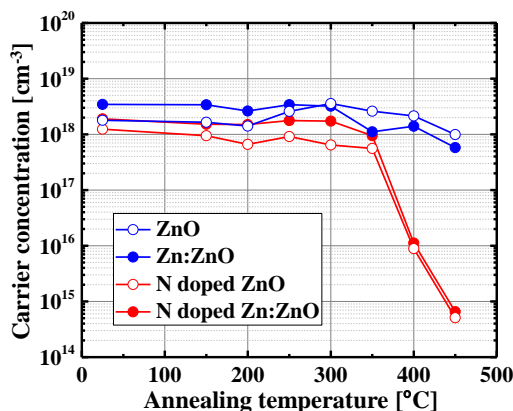


Fig. 1 Carrier concentration as a function of annealing temperature of ZnO films with and without N-doping deposited using ZnO and Zn added ZnO targets.

アニーリングによる Ti ドープ ZnO 透明導電薄膜の特性評価

Characterization of Ti-doped ZnO transparent conductive thin films

improved by annealing

工学院大院¹, 工学院大工² [○](M2) 宇津直哉¹, 相川慎也², 鷹野一朗²

Kogakuin Univ., [○]Naoya Utsu, Shinya Aikawa, Ichiro Takano

E-mail: cm23008@g.kogakuin.jp

1. 緒言

液晶ディスプレイなどに使用される透明導電膜は、Indium Tin Oxide (ITO)が主流である。一方、ITO と同等の性能を示す代替物質の一つとして、ワイドバンドギャップを持ち、不純物ドナーの添加で縮退する n 型半導体として、酸化亜鉛(ZnO)の研究も盛んに行われている。本研究では、ZnO にチタン(Ti)をドープ元素として用いた。Ti はイオン半径が Zn に近く (Zn^{2+} : 0.072nm, Ti^{4+} : 0.068nm), 電気陰性度が同等程度であるため、ヒューム・ロザリー則により ZnO 結晶格子内で Ti 原子が微細構造欠陥を変化させることなく、容易に組み込まれることが期待できる¹⁾。また、Ti は 2 つの価電子を持っているため、低濃度ドープで透過性と電気導電性を向上させることが可能である。本研究では、室温形成で Ti ドープ ZnO 薄膜を作製し、電気抵抗率を低下させる目的で、真空中及び大気中でのアニーリング温度を変化させた場合の、光透過率と電気抵抗率及び半導体特性を調査した。

2. 実験方法

2-1. 成膜方法

試料基板には、エタノールにより 10 分間超音波洗浄した Micro slide glass (15×10mm)を用いた。成膜にはマルチプロセスコーティング装置(BC5146, ULVAC Corp.)を用いて、反応性スパッタリング法で試料を作製した。Ti ドープ量は、Ti のスパッタ速度によって制御するため、Zn のスパッタ速度を 20 W で固定し、Ti の入力電力を 100~140 W で変化させ、膜厚を 100 nm とした。成膜試料は、真空中と大気中でそれぞれ 100, 200, 300 °C で 30 分間アニーリングした。

2-2. 評価方法

作製試料の Ti ドープ量は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDX-7000/8000, Shimadzu Co.Ltd.)を用いて測定した。結晶構造は、薄膜 X 線回折装置(XRD: Smart Lab., Rigaku Co. Ltd.)を用いて、X 線入射角を 0.4° として分析した。光透過率は紫外可視分光光度計(UV-2550, Shimadzu Co.Ltd.), 電気抵抗率と移動度とキャリア濃度は、ホール効果測定装置(HMS-3000, ECOPIA)を用いて測定した。さらに、化学状態を X 線光電子分光装置(KRATOS ULTRA2: Shimadzu Co.Ltd.), 発光スペクトルを PL 測定装置(HR800, HORIBA, Ltd.)で分析した。

3. 実験結果及び考察

Ti ドープ量に対する光透過率を Fig.1 に示す。ZnO に Ti ドープすると、可視光領域の光透過率は上昇し 80 % を維持した。さらに、アニーリングによって約 5 ポイント上昇させることができた。一方、電気抵抗率では真空中及び大気中の 100, 200°C アニーリングによって抵抗率を大きく低下させることができた。結晶構造では、Ti ドープ量が増加すると ZnO の 002 面のピーク強度が小さくなり、低角側にシフトし、103 面のピーク強度と半値幅が大きくなり、低角側にシフトした。このことから、Ti のドープに伴い、Ti が 002 面と 103 面に侵入し、格子間隔が広がり、C 軸方向の面間隔が拡大することで、抵抗率低下に影響を与えたと考えられる。また、アニーリングによって ZnO の酸素空孔が修復され、Ti がドーパントとして作用したことで抵抗率が低下したと考えられる。

4. 結言

本研究では、ZnO 薄膜に Ti ドープとアニーリングを行うことで光透過率の上昇と電気抵抗率の低下を実現することができた。今後は、フレキシブル基板への成膜のため、100°C 前後でのアニーリング温度による最適条件を調査する。

参考文献

- 1) Chousein Bairam et al. "Structure, morphological, optical and electrical properties of the Ti doped-ZnO(TZO) thin film prepared by RF sputter technique", Physica B, Volume616(2021)
- 2) 日本学術振興会, 透明酸化物質・電子材料第 166 委員会「透明導電膜の技術改訂 2 版」オーム社 (2008) pp10-21,113-115,171-172.

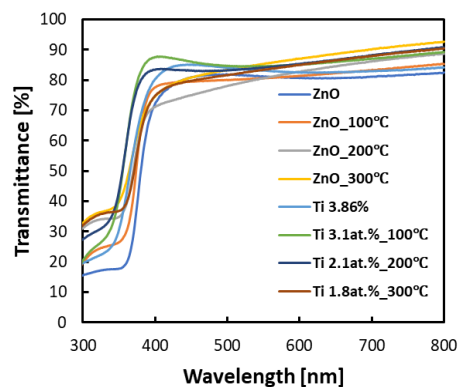


Fig.1 Ti ドープ量に対する光透過率

反応性スパッタリングで作製した Zr ドープ ZnO 薄膜の諸特性

Characteristics of Zr-doped ZnO Thin Films Prepared by Reactive Sputtering

工学院大学, [○](M1C)松本幸祐, 鷹野一朗

Kogakuin Univ., [○]Kosuke Matsumoto, Ichiro Takano

E-mail: cm24046@g.kogakuin.jp

1. 緒言

透明で高い導電率を持つ酸化物は、幅広い分野で使用されており、透明電極材料として不可欠な物質となっている。一般に透明導電膜に使用される材料は、高い光透過性と電気導電性を併せ持つ酸化インジウムスズが使用されているが、インジウムはレアメタルであり供給が不安定であるため代替品の研究が盛んに行われている¹⁾。本研究では、酸化亜鉛をベースとして、酸化亜鉛と同様の結晶構造及び電気陰性度を持つジルコニウムをドープすることで、透明導電膜としての特性評価を行った。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

試料基板として用いるガラス (Micro slid glass: S111, 松浪硝子工業㈱) と Si 板は、エタノールで 10 分間超音波洗浄した。試料はマルチプロセスコーティング装置(BC5146, ULVAC Corp.)の試料導入室内のストッカーに設置し真空排気した。その後、中間室で基板表面を 10 分間 Ar ガスによりスパッタクリーニングした。成膜室に移動後、酸素雰囲気中で Zn と Zr を室温下で同時にスパッタし、厚さ 100 nm の膜とした。

2.2 評価方法

試料の Zr ドープ量は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDX-7000/8000, (株)島津製作所)を用いて測定した。光透過率は、紫外可視分光光度計 (UV-2550, (株)島津製作所)を用

いて測定した。電気抵抗率及びホール移動度は、ホール効果測定 (HMS-3000, ECOPIA 社)により測定した。結晶構造は、薄膜 X 線回折装置 (Smart Lab., Rigaku Co.Ltd.) を用いて X 線入射角 0.4° で測定した。

3. 実験結果

Fig.1 に Zr ドープ量に対する透過率を示す。Zr を 0.99 % ドープしたところ、短波長帯にて 90 % を超える透過率となるが、2.19 % では ZnO 単体と同等程度であった。

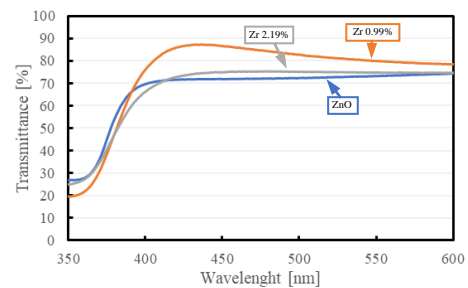


Fig.1 Transmittance of Zr-doped ZnO thin films

4. 結言

反応性スパッタリングによりガラス基板上に Zr ドープ ZnO 薄膜を形成すると透過率が上昇した。粒子径が小さくなり表面粗さが減少したためと考えられる²⁾。また、抵抗率は改善されなかった。

参考文献

- 1) 日本学術振興会編, 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会「透明導電膜の技術」オーム社 (2008)
- 2) Chien Yie Tsay, Current Applied Physics, Vol.13, Issue 1, Jan. (2013)

ZnO 層の硫化処理によるZn(O,S)層の形成が *p*-NiO/*n*-ZnO 太陽電池へ与える影響

Effect of Zn(O,S) formation by sulfurization of ZnO for *p*-NiO/*n*-ZnO solar cells

東京理科大学 創域理工¹/総研²

○笠 春輝¹, 小出 祐菜¹, 杉山 睦^{1,2}

1. Faculty of Science and Technology / 2. RIST, Tokyo Univ. of Science

○H. Ryu¹, Y. Koide¹, M. Sugiyama^{1,2} E-mail: optoelec@rs.tus.ac.jp

【はじめに】酸化ニッケル(NiO)は 4.0 eV の禁制帯幅を有し、*p* 型導電性を示す数少ない透明酸化物半導体であるため、可視光透過型の太陽電池やトランジスタのような意匠性を損なわない自律型デバイスへの応用が期待される。これまで我々は *p* 型に NiO、*n* 型に酸化亜鉛(ZnO)を用いた可視光透過型太陽電池等を試作してきた[1,2]。しかしながら NiO/ZnO 太陽電池の発電効率は理論効率と比較して低い。この一因として NiO/ZnO の *pn* 接合界面付近に存在する欠陥を介したキャリアの再結合が挙げられる。今回、発電効率向上に向け ZnO 層を硫化処理し Zn(O,S)層を形成させるプロセスに注目した。硫化処理することにより、欠陥が補償されキャリアの再結合が抑制される可能性があるだけでなく、*pn* 接合界面に Zn(O,S)層が形成することによって図 1 に示すように NiO/ZnO の価電子帯・伝導帯不連続量が僅かではあるが小さくなることによる効率向上も期待される[2,3]。本研究では NiO/ZnO 太陽電池に対し ZnO 表面に硫化処理を施し、J-V 測定などにより電気特性等の評価を行った。

【実験方法】RF マグネトロンスパッタ法を用いて、無アルカリガラス基板上に堆積された ZnO/ITO 薄膜に対して、シャーレ内に試料と硫黄(S 粉末)を入れ加熱して硫化処理を行った。硫化温度を 580 °C として、硫化時間を 0~90 min の範囲で変化させた。その後 RF マグネトロンスパッタ法を用い NiO 薄膜を堆積した[1,2]。得られた太陽電池に対して疑似太陽光(AM1.5)照射下において J-V 測定等を行った。

【結果及び考察】図 2 に S 粉末の量を 0, 100 mg とし、同時に硫化処理を行った NiO/ZnO 太陽電池に関して、硫化時間に対する開放電圧(V_{oc})の推移を示す。S 粉末 0 mg と比較して S 粉末 100 mg で硫化した太陽電池の V_{oc} が大きくなる傾向が確認された。この一因として ZnO 表面への S の拡散が ZnO 内に存在する欠陥の一部を補償したことで、キャリアの再結合を抑制したことが挙げられる。詳細は当日報告する。

【謝辞】本研究の一部は、東京理科大学総合研究院再生可能エネルギー技術研究部門、スペースシステム創造研究センターの援助を受けた。

【参考文献】[1] Our group, Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 021102. [2] Our group, J. Appl. Phys. **116** (2014) 163108. [3] C. Persson, *et al.*, PRL. **97** (2006) 146403.

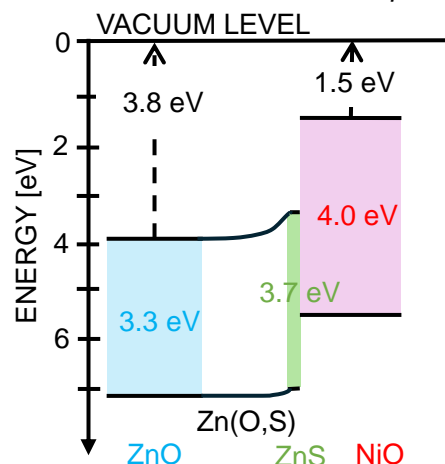


図 1. NiO/ZnO の Zn(O,S)層形成後のバンドアライメントの推定[2,3]

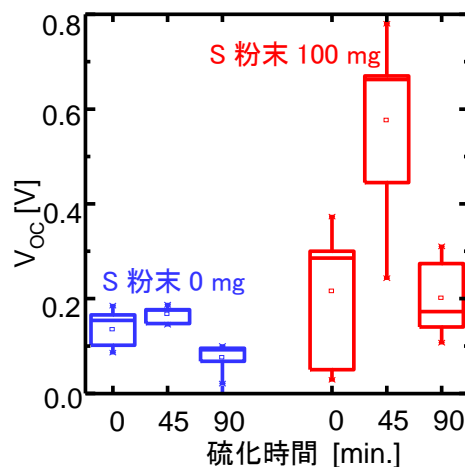


図 2. NiO/ZnO 太陽電池の S 粉末 0, 100 mg で硫化した際の V_{oc} の比較

アルミニウム薄膜を用いた In-Ga-Zn-O の金属誘起結晶化

Metal induced crystallization using Al thin film for In-Ga-Zn-O thin-films

奈良先端大¹ ○西村 宥紀¹, 高橋 崇典¹, 星川 輝¹, 川戸 勇人¹, 浦岡 行治¹

NAIST¹, ○Yuki Nishimura¹, Takanori Takahashi¹, Hikaru Hoshikawa¹, Yuto Kawato¹, and Yukiharu Uraoka¹

E-mail: nishimura.yuki.nv9@ms.naist.jp, t.takahashi@ms.naist.jp

[研究背景] In-Ga-Zn-O (IGZO) に代表される非晶質酸化物半導体 (AOS) を用いた電界効果トランジスタ (FET) は比較的高い電子移動度、低温プロセス温度、極小 OFF 電流を有するため大規模集積回路 (LSI) や半導体メモリへの応用が検討されている^[1]。AOS は構造自由度の高さから熱処理や雰囲気によって酸素欠損が容易に生成されるため^[2]、キャリア密度の制御性に課題がある。一方で結晶相を有する c 軸配向性 IGZO (CAAC-IGZO) やスピネル構造型 IGZO は酸素欠損の形成エネルギーが高いことが報告されている^[2]。従って、結晶性 IGZO を用いることで過剰な酸素欠損の生成が抑制され、キャリア密度の安定化が期待される。しかし、IGZO の結晶化温度は 600 °C 以上と高いため^[3,4]、LSI における Back end of line (BEOL) 応用に向けては低温結晶化が必要である。低温結晶化の手法として金属誘起結晶化 (MIC) 法が挙げられる^[5]。Ta を用いた AOS の MIC は Ta 層/AOS 層界面から進行することが知られている。熱処理過程で Ta 層が AOS 層中の酸素と結合することで AOS 層内の金属-酸素結合が切断され、金属 In や金属 Ga が析出し、結晶化の起点となるモデルが提案されている^[6,7]。しかし、MIC の弊害として AOS 層中へ Ta が拡散することが示されており、電気的特性の低下が懸念される^[8]。そこで、本研究では、Ta の代替材料として Al に着目した。結晶中において Al イオンは 3 価であるため、5 価の Ta よりも InGaZnO₄ の結晶構造に対する親和性が高く、Al 拡散による電気的特性の低下を緩和できる可能性が考えられる。そこで本研究では Al を用いた MIC により IGZO の結晶化を試み、IGZO 薄膜の成膜条件や金属種が結晶化温度に与える影響を評価した。

[実験方法] IGZO 薄膜の成膜にはスパッタ法を用いた。ターゲットには InGaZnO₄ の焼結体を用いて、自然酸化膜付き Si 基板上に膜厚 20 nm の IGZO 膜を成膜した。成膜後は 300 °C の窒素雰囲気中で 1 時間の熱処理を行い、その後キャップ層として Al を 10 nm 成膜した。金属キャップ層を成膜後、400-700 °C の大気雰囲気中で熱処理を行った。薄膜の結晶性は微小角入射 X 線回折 (GIXRD) 法を用いて評価した。

[実験結果・考察] 図 1 に IGZO 成膜直後 (As-depo.) と Al キャップ層成膜後に熱処理を行った IGZO 膜の GIXRD 測定結果を示す。キャップ層なし IGZO 膜にはハローパターンが確認され、非晶質構造を有することが示された。Al キャップ層成膜後、熱処理を行った場合、金属 In に由来する回折パターンが発現した。さらに、熱処理温度 600 °C まで金属 In に由来するピークが確認された。金属 In の析出は Al が IGZO 層の酸素と結合することで還元反応が進行したことを示唆する結果である。先行研究のモデルのように金属キャップ層が IGZO 層の酸素と結合していることを GIXRD 測定によって明確化した。また、700 °C の熱処理を行った場合、金属 In に由来する回折パターンが消失し、ホモロガス構造に由来する IGZO の結晶化が確認された。結果より、Al を用いた場合においても MIC が進行することが確認されたが、更なる結晶化温度の低減が求められる。

[1] N. Saito et al., *IEEE J. Electron Devices Society* **6**, 500 (2018).

[2] M. J. van Setten et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 4037 (2021).

[3] H. F. W. Dekkers et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* **4**, 1238 (2022).

[4] K. Nomura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 4303 (2006).

[5] A. Y. Hwang et al., *Appl. Phys. Lett.* **108**, 152111 (2016).

[6] Y. Shin et al., *Sci. Rep.* **7**, 10885 (2017).

[7] G. B. Kim et al., *Small Methods* **7**, 2201522 (2023).

[8] X. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **119**, 212102 (2021).

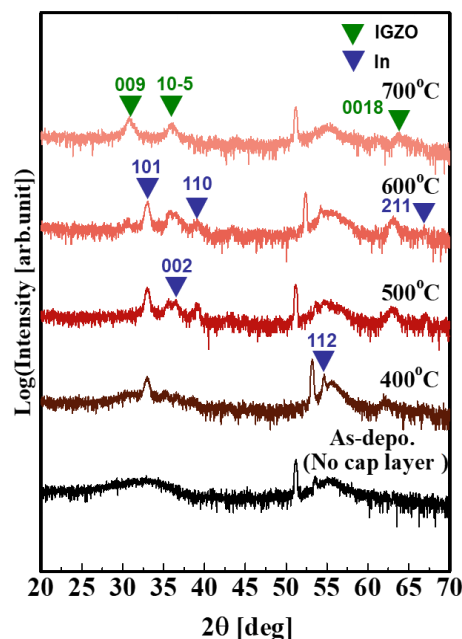


Fig.1 GIXRD profiles of IGZO thin films with and without Al layer varying annealing temperature.

固相結晶化した多結晶 In_2O_3 薄膜における格子定数の膜厚依存性評価

Evaluation for thickness dependence of lattice parameter in polycrystalline In_2O_3 thin films induced by solid phase crystallization process

奈良先端大¹ 大野 知晟¹, 高橋 崇典¹, 川戸 勇人¹, 星川 輝¹, 浦岡 行治¹

NAIST¹ Tomoaki Ohno¹, Takanori Takahashi¹, Yuto Kawato¹, Hikaru Hoshikawa¹
and Yukiharu Uraoka¹

E-mail: t.takahashi@ms.naist.jp, ohno.tomoaki.os0@ms.naist.jp

はじめに

In_2O_3 を用いた電界効果トランジスタは、電界効果移動度が高く、OFF リーク電流が低い特徴を有することから、ディスプレイ用の薄膜トランジスタ (TFT) や back end of line 工程に搭載されるメモリ素子への適用が検討されている^[1, 2]。 In_2O_3 の高移動度化を達成するために固相結晶化法^[1, 3, 4]が提案されており、多結晶 In_2O_3 -TFT からは $100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を超える電界効果移動度が報告されている^[1]。多結晶 In_2O_3 -TFT の電界効果移動度はチャネル膜厚の増加によって向上することが知られている^[5, 6]。しかし、5 nm 厚の固相結晶化した多結晶 In_2O_3 チャネルからも $100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を超える電界効果移動度が達成されており、従来の傾向とは異なる結果が示されている^[7]。従って、 In_2O_3 チャネルにおける電界効果移動度の膜厚依存性および膜厚によって決定される In_2O_3 の物性に関しては更なる理解が求められる。本研究では、結晶性の観点から固相結晶化した多結晶 In_2O_3 の膜厚依存性を評価した。

実験方法

自然酸化膜付き Si 基板上に Ar と O_2 の混合ガスを用いた RF スパッタ法によって非晶質 In_2O_3 を成膜した。成膜した非晶質 In_2O_3 薄膜は 450 °C の大気雰囲気中で 2 時間の熱処理を行い結晶化させた。結晶構造は微小角入射 X 線回折 (GIXRD) 法における out of plane 測定を用いて評価した。また、 In_2O_3 のピクスパイト構造に由来する 222 反射角度から面外格子定数を推定した。成膜した In_2O_3 薄膜の膜厚は X 線反射率 (XRR) 法によって評価した。

実験結果

XRR の結果より成膜した In_2O_3 の膜厚は 4.1-21.2 nm であり、成膜直後は非晶質構造を有することを GIXRD 測定によって確認した。Fig. 1 に In_2O_3 における面外格子定数の膜厚依存性を示す。面外格子定数は全ての膜厚条件において Bulk- In_2O_3 (10.135 Å, PDF card No. 01-080-5361) より小さいことを確認した。また、面外格子定数に膜厚依存性が存在しており、最も薄い 4.1 nm の面外格子定数が Bulk- In_2O_3 の値に近いことも確認した。 In_2O_3 膜厚が 4.1-8.2 nm の範囲においては面外格子定数が減少しており、結晶格子に歪みが発生していることが示唆される。また、8.2-21.2 nm の範囲では面外格子定数の変化は飽和傾向にあった。以上の結果から、本研究における固相結晶化した In_2O_3 において Bulk に近い歪みが小さい結晶を得るためには、5 nm 以下程度の極薄膜が必要であることがわかった。

- [1] Y. Magari et al., *Nature Communications*. **13**, 1078 (2022).
- [2] Z. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.* **120**, 202104 (2022).
- [3] T. Koida et al., *J. Appl. Phys.* **107**, 033514 (2010).
- [4] B. Macco et al., *Phys. Status Solidi RRL*. **8**, 987 (2014).
- [5] Dhananjay et al., *J. Phys. D*. **41**, 092006 (2008).
- [6] J. H. Noh et al., *IEEE Electron Device Lett.* **31**, 567 (2010).
- [7] H. Y. Lee et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **15**, 51399 (2023).

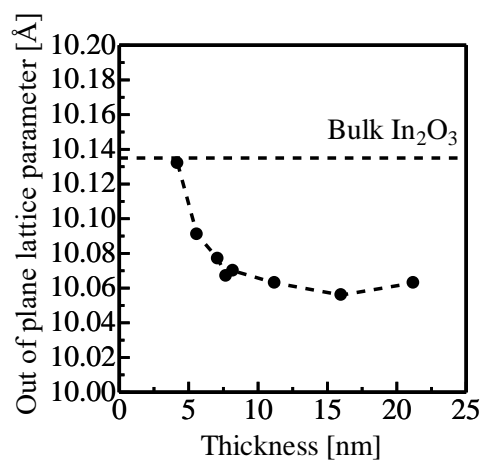


Fig.1 Out of plane lattice parameter of In_2O_3 varying thickness.

非晶質 Ga-Sn-O TFT のトランジスタ特性のスパッタ成膜投入電力依存性
Dependence of Transistor Characteristic of Amorphous Ga-Sn-O TFT
on Input Power during Sputtering Deposition

龍大院先端理工¹, 革新的材料・プロセス研究センター², ^{O(MIC)(CE)}篠田 太陽¹, 木村 睦^{1,2}, 河西 秀典²
Ryukoku Univ.¹, IMPR Center², ^{O(MIC)(CE)}Taiyo Shinoda¹, Mutsumi Kimura^{1,2}, Hidenori Kawanishi²
E-mail: y24m028@mail.ryukoku.ac.jp

【はじめに】In-Ga-Zn-O (IGZO) に代表されるインジウム系アモルファス酸化物半導体 (AOS) は、非晶質にもかかわらず高い電子移動度を実現できることなどから広く研究が行われてきた。しかし、インジウムはレアメタルであり、資源の枯渇や安全性の問題がある。そこで、代替材料として IGZO のインジウムをスズに置き換えた Ga-Sn-O (GTO) が提案されている。GTO は、毒性がなく、レアメタルを含まない半導体であるため、安定供給の問題を解決できる AOS である¹⁾。しかし、GTO をチャネル層に用いた TFT に関する報告は少なく、成膜条件に関する議論も少ない。そこで、本研究では、スパッタリング法で成膜する際の投入電力を調整した GTO 薄膜をチャネル層に用いた TFT を作製し、トランジスタ特性の投入電力依存性について評価した。

【実験方法】 50 nm の熱酸化膜付き p⁺Si 基板上に RF マグネトロンスパッタリング法で GTO を投入電力 120, 180, 240 W で同じ膜厚になるように成膜した。成膜に用いた GTO ターゲットは 50.8 ϕ である。次に真空蒸着法により、上部電極として Au を成膜した。最後に大気雰囲気中で 350 °C, 60 min の条件でポストアニールを行った。

【結果と考察】今回作製した GTOTFT の伝達特性を Figure. 1、得られたパラメータを Table. 1 に示す。成膜時の投入電力が上昇するにつれ、移動度とサブスレッショルド・スィングの向上が見られる。また閾値電圧を比較すると、120 W から 180 W に投入電力を上げると、閾値電圧は 0 に近づくが、240 W に上げると正電圧方向にシフトしている。成膜時の投入電力が上がると成膜速度が上がるため不純物の取り込みが少なくなり移動度が向上したと考えられる。しかし閾値電圧のシフトから高投入電力での成膜は欠陥が生成される可能性を示唆している。そのため GTO TFT の更なる調査が必要である。

【参考文献】¹⁾ Tokiyoshi Matsuda *et al.*, “Rare-metal-free high-performance Ga-Sn-O thin film transistor”, Scientific Report, 44326(2017), <https://doi.org/10.1038/srep44326>

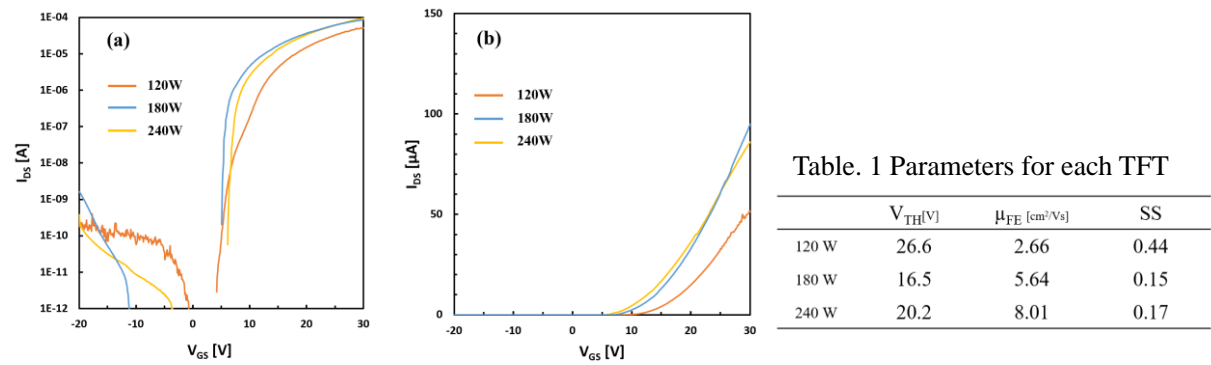


Fig. 1 I-V characteristic of GTOTFT (a) Log scale (b) Liner scale

マグネトロンスパッタ法により低温プロセスで作製した SnO₂ 透明導電膜の低比抵抗化に関する研究

Research on lowering the resistivity of SnO₂ transparent conductive films produced by a low-temperature magnetron sputtering process



近畿大学¹, 環境材料研究所², 産業技術総合研究所³

○(M1C) 藤本 穂^{1,3}, 岡 伸人¹, 西田 哲明², 野本 淳一³, 鯉田 崇³

Kindai Univ.¹, Environmental Materials Inst.², AIST.³

○(M1C) Non Fujimoto^{1,3}, Nobuto Oka¹, Tetsuaki Nishida², Junichi Nomoto³, Takashi Koida³

E-mail: t-koida@aist.go.jp

Sn ドープ In₂O₃ (ITO) 薄膜は高い可視光透明性 (80%以上) と低い比抵抗 ($\sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$) を示すため、ディスプレイや太陽電池の窓電極に使用されている。しかし希少金属である In を使用するため太陽電池の製造コストが上昇し、その希少性から生産量も制限される [1]。そこで代替材料の研究開発が喫緊の課題となっている。さらに現在注目されている Si ヘテロ接合型太陽電池やペロブスカイト系太陽電池では低温 (200 °C 以下) での窓電極形成が求められている。つまり希少金属を使用せずに低温 (200 °C 以下) での導電性の高い透明導電膜を開発すれば、太陽電池の普及拡大に繋がる。本研究では地殻中に豊富に存在する Sn に着目し、低温での合成プロセスにより作製する非晶質 SnO₂ 薄膜について検討した。

SnO₂ セラミックターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタ法により、無加熱ガラス基板上に非晶質 SnO₂ 薄膜を作製した。スパッタガスに Ar、反応性ガスに O₂ および非晶質化するために少量の H₂O を導入した。O₂ ガス流量比 O₂/(Ar+O₂) は 0~0.5% とし、H₂O 分圧を 3×10^{-6} Pa 未満 $\sim 1 \times 10^{-3}$ Pa とした。成膜後は N₂ 雰囲気 200 °C で 30 min のアニーリングを行なった。

O₂ や H₂O を導入し作製した SnO₂ 薄膜は 80% 程度の高い可視光透過率を示した。Fig. 1 に H₂O 分圧 1×10^{-5} Pa、投入電力 100 W で作製した薄膜の電気特性の結果を示す。アニーリングによりキャリア濃度が増加し、比抵抗が低下した。酸素流量比を最適化することで最小比抵抗 $1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の薄膜が得られた。

【参考文献】 [1] Y. Zhang, M. Kim, L. Wang, P. Verlinden, B. Hallam, *Energy Environ. Sci.* **14** (2021) 5587-5610.

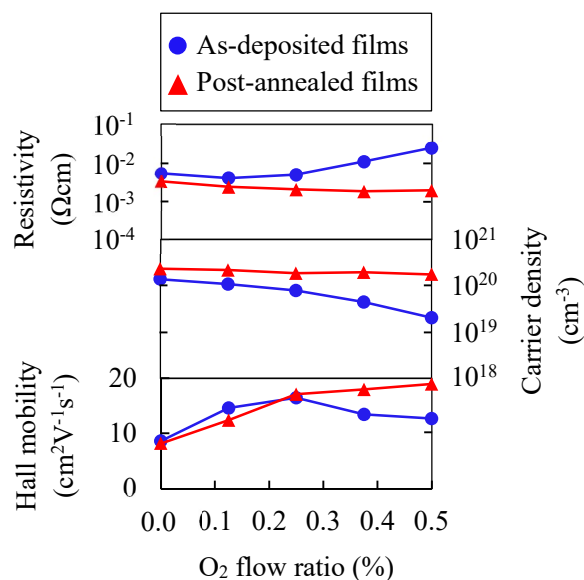


Fig. 1. Electrical properties of SnO₂ films deposited under the H₂O partial pressure of 1×10^{-5} Pa at the sputtering power of 100 W. The post-annealing temperature was fixed at 200 °C.

Post-Annealing derived Mist CVD $\text{AlO}_x/\text{Al}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y$ (M=Al, Hf) Properties for High-Temperature Sensors Applications

Abdul Kuddus^{1*}, Keiji Ueno², Hajime Shirai², Shinichiro Mouri^{1,3}

¹Ritsumeikan Global Innovation Research Organization, Ritsumeikan University, Shiga 525-8577, Japan

²Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Saitama 338-8570, Japan

³College of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Shiga 525-8577, Japan

*Email: kuddus4910@gmail.com

High-insulating behavior with large sensitive layer resistance is one of the key requirements in designing a thin-film sensor for high-temperature applications. An electrical resistance of 3.5M Ω was obtained at a maximum test temperature of 800 °C for the Al_2O_3 insulating layer recently. However, electrical insulation up to 1100 °C is necessary to meet most potential applications of the high-temperature sensors [1]. The alloying of high- κ metal oxides offers enhanced thermal stability and improved inhibiting capability of the longitudinal migration of carriers. Herein, we report the post-annealing derived structural evolution, surface morphology, crystalline behavior, and electrical characteristics of high- κ amorphous (α)- $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ (ATO) and $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ (AHO) thin films to be applied in a high-temperature sensor. Amorphous ATO and AHO thin films were fabricated by solution-processed mist CVD from co-precursors of $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{O}i\text{Pr}_2$ or $\text{Hf}(\text{acac})_2\text{O}i\text{Pr}_2$ dissolved in $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ using 3 MHz atomizer under N_2 flow as generation and dilution gas (500 and 2400 sccm). The purpose of using a thin AlO_x layer on top of the ternary film is to improve the metal-dielectric interface with suppressed charge injection. The adjustable dielectric constant, κ of 6.23–25.12 and E_g of 4.25–6.38 eV was obtained for ATO. Fig.1a and b show the AFM images at varying post-annealing temperatures of 0, 700, and 900 °C. In Fig. 1c, the XRD Spectra of corresponding samples are depicted. The surface morphology varies within low rms of 1.06-3.32 nm in both ATO and AHO films, and a weak broad XRD peak in ATO at 17-28° attributed to partial anatase phase at $T>700$ °C. Relatively higher thermal stability with smooth surface reveals the strong potential of mist CVD ATO and AHO to be applied in high-temperature sensors. Here, we will present the impact of post-annealing on the physical properties of ATO and AHO films (≤ 30 nm) and the electrical performance applied as an insulator in sensor devices.

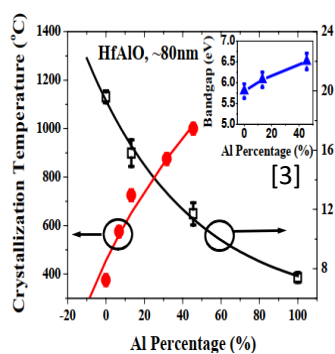


Fig. 1a

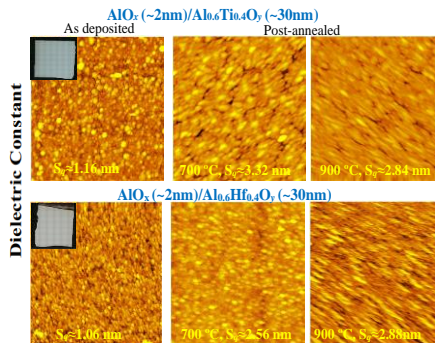


Fig. 1b

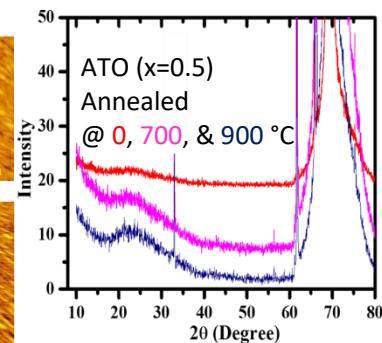


Fig. 1c

Ref.: 1) Y Wang et al. Appl. Surf. Sci. (2024), 2) T A N Ngoc et al. J Sol-gel. Sci. and Technol. (2023). 3) T P Ma, p08, Hiroshima Univ. access (2024)

溶液法 IZO 薄膜の UPS ピークとオゾン検出感度の関係

Correlation between UPS Peak and Ozone Detection Sensitivity in Solution-processed IZO Thin Film

防衛大, [○](D2) 笹島 宏青, 森本 貴明, 石井 啓介

National Defense Academy, [○]Hiroharu Sasajima, Takaaki Morimoto, and Keisuke Ishii

E-mail: ed23010@nda.ac.jp

我々は、オゾン曝露により溶液法 In-Ga-Zn-O(IGZO)薄膜トランジスタ(TFT)のドレイン電流(I_D)が減少することを利用すれば、低コストかつ小型なオゾンセンサが作製可能であると報告した^[1-3]。これまでに、IGZO 膜内の OH 基がオゾンとの反応に寄与する事が分かったが、反応機構は不明であった^[3]。今回、単純な組成である In-Zn-O(IZO)薄膜を分析したところ、OH 基の存在がその原因の一つと考えられる、フェルミエネルギーよりも高いエネルギーの電子がオゾンとの反応に寄与する可能性について報告する。

In, Zn の各硝酸塩を 2-メトキシエタノールに 0.1 mol/L 溶解させた溶液を In: Zn = x : (100- x)の比率で調製した。これらを SiO₂ 熱酸化膜付き p 型 Si 基板上に 2000 rpm で 15 秒スピコートした後、300 °C のホットプレート上で 1 時間焼成した。その後 Al 電極を蒸着し図 1 の TFT を作製した。

図 2 挿入図に、時刻 $t = 0$ 秒より $V_G = V_D = +40$ V を印加し、 $t = 60$ 秒よりオゾン曝露する場合(ΔI_{Dg} , 赤線)、しない場合(ΔI_{Da} , 黒線)の I_D の減衰曲線、図 2 に、 $t = 120$ 秒でのこれらの値から計算した検出感度 $S(S = -\log(\Delta I_{Dg} / \Delta I_{Da}))$ を示す。IGZO 膜の場合と同様^[3]、In 比 100 %を除き、 S は In 比と正に相関する。図 3 に全エネルギーの UPS スペクトル、挿入図に -5 ~ 4 eV の拡大図を示す。フェルミエネルギー($E_F = 0$ eV)より僅かに高い -1 eV 付近の準位に対応するピークが見られ、その強度は In 比率と正に相関する。このピークの強度面積の、全測定領域の強度面積に占める割合を図 2 にあわせて示す。In = 100 % の時を除き両者の傾向はよく一致するため、この UPS ピークに関連する E_F より高い準位の電子も、既に報告した OH 基と同様にオゾンとの反応機構に大きな役割を果たしている可能性が考えられる。

参考文献

- [1] 笹島宏青 他, 第 82 回応物理学会(秋), 10a-N403-1 (2021).
- [2] 笹島宏青 他, 第 69 回応物理学会(春), 26a-E307-5 (2022).
- [3] 笹島宏青 他, 第 71 回応物理学会(春), 24a-61A-4 (2024).

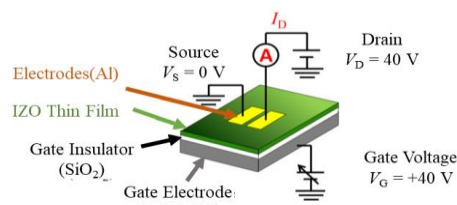


Fig. 1 Structure of fabricated IZO-TFT

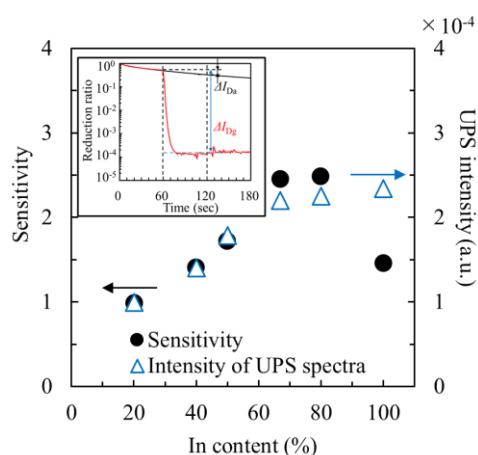


Fig. 2 Influence of In content on ozone detection sensitivity (solid black circles) and intensity of UPS spectra (open blue triangles). Inset shows time decay curves of I_D with (red solid line: ΔI_{Dg}) and without (black solid line: ΔI_{Da}) ozone exposure in the sample of In content with 80%. Here, ΔI_{Dg} and ΔI_{Da} are reduction rate of drain currents per 60 seconds with or without ozone exposure, measured from 60 to 120 seconds after the start of bias application, respectively.

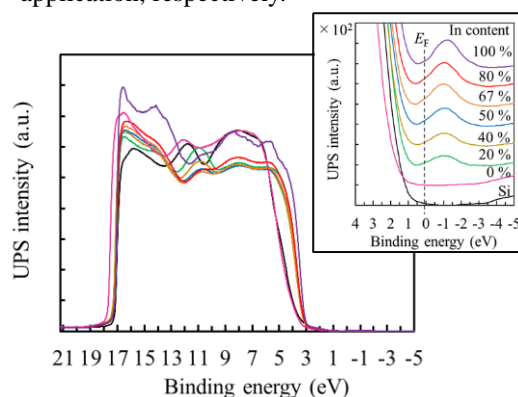


Fig. 3 UPS spectra observed in the samples with each In content. Inset shows an enlarged view of the range from -5 to 4 eV.

Thermal Diffusion type Indium Doping in ZnO Nanoparticles

Graduate School of Natural Science & Technology, Shimane Univ.,

°(D2) Md Abdul Halim, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita

E-mail: n22d102@matsu.shimane-u.ac.jp

Instead of using traditional semiconductor thin films, particle layer by coating method can increase the options for the base substrates and lower the cost of device fabrication. This allows new materials to be selected as substrates that were not previously possible in conventional semiconductor technology. In our laboratory, we have been working on forming ZnO nanoparticle layers by a spray method and applying them to TFT channels ^[1,2]. Although the resulting particle layer exhibits semiconducting properties, it has a problem of extremely high sheet resistance ($G\Omega/\text{sq}$ or higher). In response to this problem, we have attempted to thermally diffuse Ga, an n-type dopant for ZnO, and have achieved some success in reducing resistance ^[3,4]. This time, we have examined the effect of thermal diffusion of Indium (In), which will provide fundamental results for the simultaneous doping of In and Ga into ZnO nanoparticles in the future.

ZnO nanoparticles were formed by arc-discharge-mediated gas evaporation method (30 A, dry-Air 610 Torr, 3 min), and 0.2 g of the resulting ZnO particles were mixed with 0.06 g of In_2O_3 particles (Kojundo Chemical Laboratory Co., LTD), and heat treatment was performed at 800°C for 60 minutes to thermally diffuse In. The atmospheric gases used were pure-nitrogen, open air, and water-bubbled air and then effects were compared. The obtained ZnO:In particles were dispersed in 10 g of ultrapure water, centrifuged (3000 rpm, 1 min), and then airbrushed (7 ml) onto a quartz substrate on a hot plate (500°C) to form ZnO nanoparticle layers ^[3,4].

Figure 1 shows the sheet resistance variation of the particle layer obtained with particles that were thermally diffused in each gas atmosphere. In all gases, the thermal diffusion process of In reduced the resistivity by an order of magnitude or more, and open air resulted the lowest resistance value among the gases used in this study. Figure 2 shows the Photoluminescence (PL) spectra of ZnO particles before and after thermal diffusion of In. A reduction in defects and an enhancement of the UV peak and a red shift due to increased DAP emission were observed. These indicate an increase in the electron density in the conduction band and suggest that the In atoms introduced by thermal diffusion entered the Zn sites and were activated as dopants.

- [1] T. Yoshida et al., e-J. Surf. Sci. Technol. **14** (2016) 175. [2] D. Itohara et al., J. Nanomater. **2016** (2016) 8219326.
[3] T. Yoshida et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **18** (2020) 12. [4] M. M. Isam et al., Coatings **12** (2022) 57.

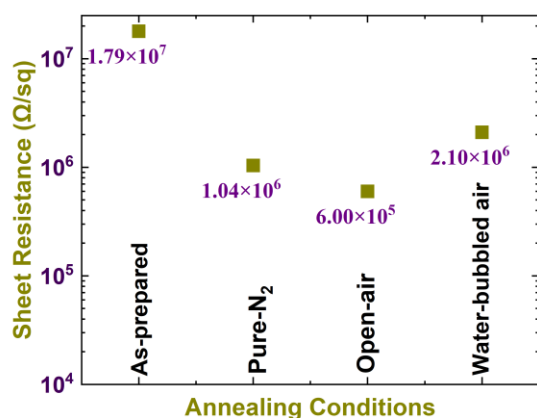


Figure 1 : Comparative sheet resistance.

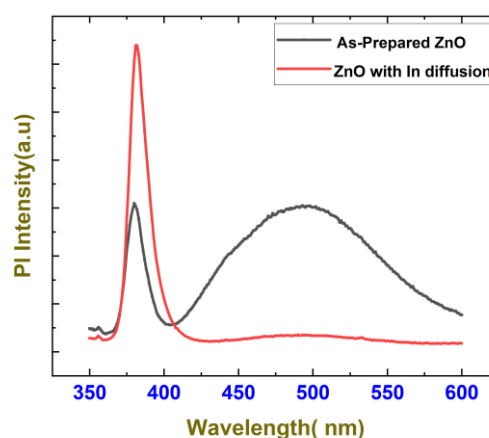


Figure 2 : Photoluminescence spectra.

ESR を用いた水熱合成法で育成した ZnO 単結晶中の欠陥と不純物の評価 Identification of defects and impurities in hydrothermally grown ZnO single crystals by ESR

岩手大¹, SSSC², Univ. of Sask.³

○阿部 貴美¹, 長田 洋¹, E. Wiens², G. Belev², R. Sammynaiken², S. O. Kasap³

Iwate Univ.¹, SSSC², Univ. of Sask.³

○Takami Abe¹, Hiroshi Osada¹, E. Wiens², G. Belev², R. Sammynaiken², S. O. Kasap³

E-mail: tabe@iwate-u.ac.jp

水熱合成法により育成した ZnO 単結晶を光電子デバイス用途に使用するには、結晶性の向上と抵抗率の制御の改善が必要である。水熱合成法は、高品質な ZnO 単結晶を低コストで大量生産できるが、この方法で育成した ZnO 単結晶中には依然として不純物と欠陥が存在する。ZnO 単結晶において室温で観察される緑黄色のスペクトル発光は欠陥によって引き起こされると考えられており、酸素空孔または亜鉛格子間原子の存在に起因しているが、その原因はいまだに明確ではない。本研究では、電子スピン共鳴 (ESR) と発光寿命によって、水熱合成により育成した ZnO 単結晶の欠陥と不純物の評価を試みた。

実験には市販の ZnO バルク単結晶 (東京電波株式会社製) を用いた。このバルク単結晶から約 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の大きさの(0001)面、(11-20)面、(10-10)面を切り出し、さらにそれぞれを4つに分割して 5 mm^2 のサンプルを作製した。4つに分割した基板のうち2つにガンマ線を照射し、ガンマ線照射前後のサンプルの ESR スペクトルを比較した。ガンマ線照射強度は 1kGy、10kGy、50kGy、100kGy とし、照射強度による ESR スペクトルの変化を測定した。ESR スペクトルは、9.40 GHz で動作する Bruker EMX で取得し、シミュレーションには EPR-NMR プログラムを用いた。すべての ESR 測定は暗所かつ室温で行った。発光寿命は、時間相関単一光子計数法 (TCSPC) を用いて測定した。励起光源には、波長 280 nm の超高速レーザーパルスを使用した。発光は、マイクロチャンネルプレート光電子増倍管(MCT-PMT、浜松、R3809U-51)によって検出し、SPCImage プログラムを使用して分析した。

100 kGy のガンマ線を照射した(11-20)面の ESR 測定では、 $g=1.96$ にピークが検出された。このピークは未照射サンプルでは観察されなかったため、ガンマ線照射による欠陥によるものと考えられる。TCSPC の結果から、このサンプルは測定場所によって約 40 ns の短い寿命と約 250 ns の長い寿命が混在していることが確認された。一方、(10-10)面ではガンマ線照射による特定のピークは検出されず、寿命に大きな変化はなかった。ESR、光学分光法、TCSPC を組み合わせることで、水熱合成 ZnO の欠陥の原因と性質を理解するための新たな知見が得られた。

謝辞 この研究は JSPS 科研費 JP19KK0360 の支援を受けて行われました。

大電力パルスマグネトロンスパッタを用いた結晶性 IGZO の成膜

Deposition of crystalline IGZO using high-power impulse magnetron sputtering

名城大理工¹, 阪大接合研² ○(M1)永田 健人¹, 太田 和哉², 竹中 弘祐², 節原 裕一², 太田 貴之¹

Meijo Univ.¹, Osaka Univ.², ○Taketo Nagata¹, Kazuya Ota²

Kosuke Takenaka², Yuichi Setsuhara², Takayuki Ohta¹

E-mail: 243427024@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

アモルファスIGZOは、比較的高い光透過率と $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度の電子移動度を示すことから、ディスプレイ用TFTとして使用されている[1]。近年、c軸配向をもつ結晶性IGZO(CAAC-IGZO)が極めて低いリーク電流と高い電界効果移動度を示す事が報告されており[2]、低消費電力の大規模集積回路等への応用が期待されている。

IGZOの成膜は、DCマグネトロンスパッタ(DCMS)やRFマグネトロンスパッタが主に用いられている。本研究ではIGZOの結晶性向上を目的に、大電力パルスマグネトロンスパッタ(HiPIMS)に着目した。HiPIMSは、数十 μs 程度の短いパルス幅の高電圧パルスをターゲットに印加するイオン化スパッタリング法である。ターゲットに印加する瞬時電力密度は、従来のDCMSに比べて数百倍以上大きく($0.5\text{kW}/\text{cm}^2$ 以上)、高密度プラズマ ($10^{12}\sim 10^{13}\text{ cm}^{-3}$)が生成されることから、高いイオンフラックスを実現できる。このことから、基板への高エネルギーかつ高フラックスのイオン衝突効果により、IGZO薄膜の結晶性向上や低温成膜を期待できる。

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

2. 実験方法

2インチのIGZOターゲット(原子組成比 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}:\text{O}=1:1:1:4$)とアルゴン/酸素混合ガスにより、イーグルXG基板上にIGZO薄膜を成膜した。IGZOターゲットに印加した電圧パルスの周波数を500Hz、パルス幅を9 μs とした。また、総ガス流量10sccm、酸素ガス流量比($\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$)2%、ガス圧力3Pa、ターゲットと基板間の距離を50mmとした。

3. 実験結果

Fig.1にターゲットに印加した電力密度波形を示す。電力密度は印加電圧と電流密度の積から算出され、印加電圧を増加させると電力密度は増加した。IGZO成膜において、ピーク電力密度 $0.5\text{kW}/\text{cm}^2$ 以上のHiPIMSモードで成膜できることが確認された。

Fig.2に成膜したIGZO薄膜のXRDスペクトルを示す。ピーク電力密度を $1.64\text{kW}/\text{cm}^2$ まで増加させると、 $2\theta=34.0^\circ$ にIGZO(104)のピークが観測された。ピーク電力密度の増加とともに基板に入射するイオンフラックスが増加し、結晶化が促進されることが示唆された。

4. 参考文献

- [1] T. Kamiya, K. Nomura and H. Hosono, Sci. Technol. Adv. Mater., **11**, 044305(2010).
- [2] H.-Y. Liu, H.-C. Hung, and W.-T. Chen, IEEE Trans. Electron Devices, **67**, 3016633(2020).

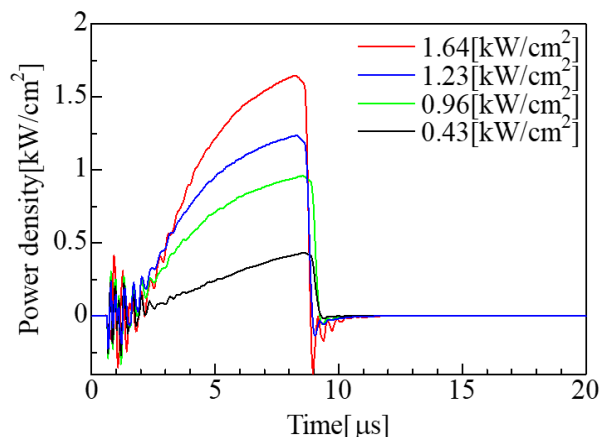


Fig.1 Power density waveforms with various peak power densities.

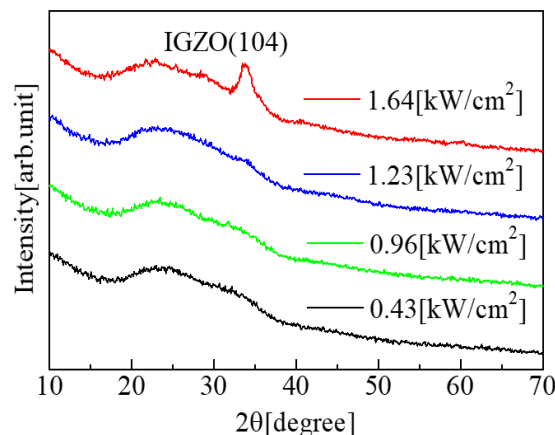


Fig.2 XRD patterns of IGZO films with various peak power densities.

Study the deposition mechanism for ZnO thin films using a novel deposition method, “Electrostatic Spray Deposition” and property measurement

Fysol Ibna Abbas^{1,2}, Mutsumi Sugiyama^{1,3}

¹Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science

²University of Dhaka, Faculty of Science, Dhaka-1000, Bangladesh

³Research Institute, RIST, Tokyo Univ. of Science, E-mail: fysolibnaabbas1988@gmail.com

Abstract: This investigation revealed the ZnO ($E_g = 3.37$ eV) growth mechanism for solution-dependent electrostatic spray deposition (ESD) [1]. For making the ESD spray solutions, zinc chloride (ZnCl_2) was used with ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) for preparing the six different 0.1 M precursor solutions by changing the Hydrochloric acid (HCl) and water (H_2O) ratio. Numerous microstructure parameters were also studied. by ESD during ZnO thin film formation.

Motivation: A very few numbers of reports have been published on the novel electrostatic spray deposition (ESD) method which is also a nonvacuum low cost ZnO deposition technique. On the other hand, ESD is not only easy to use, but it also has important industrial benefits, such as the ability to cover large areas because it is simple and easy to understand. This technique allows for convenient control over the composition ratio and doping.

Experimental method: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ (ITiO) was deposited on alkali-free glass substrates using RF magnetron sputtering, and ZnO thin films were deposited on top of the ITiO films using ESD. 0.1M precursor solution was prepared using zinc chloride (ZnCl_2) as a precursor and ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) and a changing H_2O ratio as solvents for the three ESD samples. The ESD deposition was performed for 5 min at a solution flow rate of 2.0 mL/h, applied voltage of 8.0 kV during spraying, followed by annealing at 300–500°C in air for 5 min. The XRD technique was used to determine the crystallographic orientations and microstructure parameters for the ZnO films. The fabrication of p–n diodes for solar cells was carried out under the optimum sputtering condition.

Results and Discussion: The XRD pattern and lattice parameter c of the ZnO thin film growth evolution by ESD were shown in Figs. 1 and 2, respectively. The XRD clearly shows that the peaks are exhibited at the (100), (002), (101), and (102) planes. The fundamental crystal growth theory determines the growth of ZnO thin films in the c -axis orientation. As the temperature rises, the lattice parameter c increases, which is consistent with the fundamental theory. This research marks a turning point in cost-effective industrial and commercial applications for ESD-deposited electronics. The properties of the fabricated visible-light-transparent solar cell structure was also studied by ZnO fabricated by ESD technique with NiO/ZnO p–n junction [2].

[1] Our group, Jpn. J. Appl. Phys., **63**, 025504 (2024).

[2] Our group, Jpn. J. Appl. Phys., **67**, 071101 (2018).

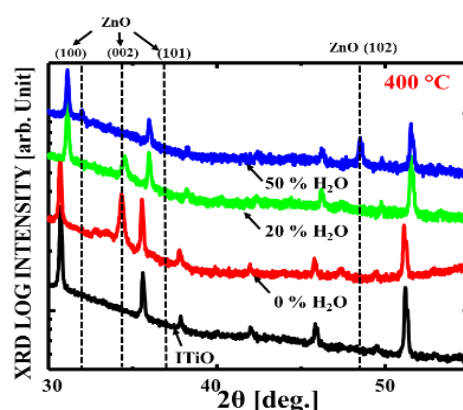


Fig. 1. XRD patterns for the ZnO films according to solution dependent ESD deposition.

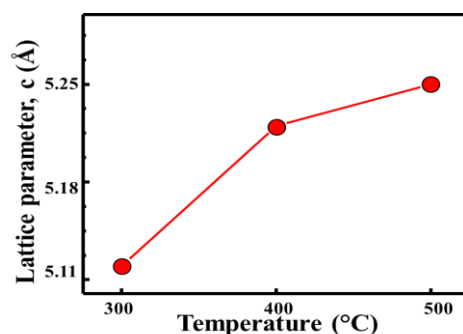


Fig. 2. Lattice parameter, c for the (002) plane for increasing the temperature.

Thermal Pressing Effect on sprayed n-type and p-type ZnO Nanoparticle Layers

○ (M2) Shrestha Dey Monty, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita

Graduate School of Natural Science & Technology, Shimane University

E-mail: n23m218@matsu.shimane-u.ac.jp

In the realm of semiconductor processing, using semiconducting particle layers for TFT channel layers rather than thin films is becoming more and more popular due to the wider selectivity on substrates like flexible and/or bendable materials, etc., low processing costs, and huge area compatibility. In our laboratory, not only n-type but also p-type ZnO nanoparticle (NP) layers were formed [1,2]. However, the sheet resistance displayed extremely high values to prevent TFT applications. Many attempts have been made to decrease them, here, the effects of thermal pressing on layers of n-type and p-type ZnO nanoparticles are demonstrated.

Using an arc-discharge-mediated gas evaporation method, nitrogen(N)-doped ZnO-NPs were synthesized, and enhanced N-doping mode (50 A, 150 Torr) provides p-type and suppressed N-doping mode (20 A, 610 Torr) provides n-type ZnO particles, respectively [2-5]. Dispersion was formed with ZnO NPs 0.2 g and ultrapure water 10 g after homogenization (150 W, 3 min) and centrifugation (3000 rpm, 1 min). NP-layers were formed with automatic spray gun using 7 ml of dispersion liquid at the surface of 1mm thick quartz substrates on hotplate with 500 °C. Thermal pressing was done at 250 °C and 800 kg/cm².

As shown in **Fig. 1**, thermal pressing on both n-type and p-type ZnO NPs reduces sheet resistance, and this effect appeared clearer on p-type ZnO NP layers. From SEM images in **Fig. 2**, it is shown that the p-type ZnO NP layer was pressed uniformly on the other hand, the mottled pattern appeared at the surface of the n-type layer after pressing process. A possible reason is the thickness variation at the sprayed n-type layers. The spraying process is influenced by the particles' surface potential, which might cause the difference between obtained n-type and p-type particle layers. **Fig. 3** shows variations of photoluminescence (PL) spectra, indicating that reduction of defect signals by particles' surface defect passivation by thermal pressing, and this was also more effective on p-type layers.

[1] Daiki Itoharu et al, Vol; 2026, page 6.[2] Y. Fujita et al., Phys. Status Solidi C, 1-3 (2014). [3] Md Maruful Islam et al., Coatings 2022, 57 (2022).[4] Toshiyuki Yoshida et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.18, 12 (2020). [5] Toshiyuki Yoshida et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnology. 14, 175 (2016).

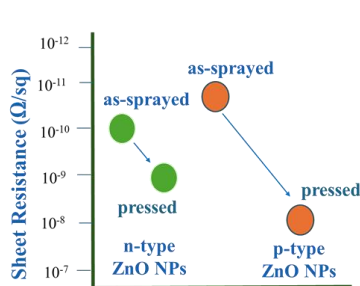


Fig. 1 Sheet resistance variation

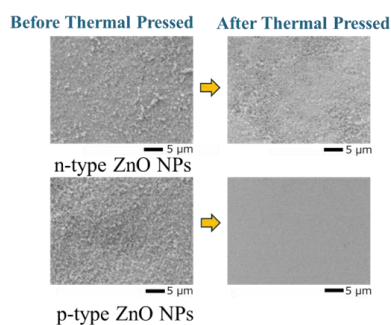


Fig. 2 SEM images

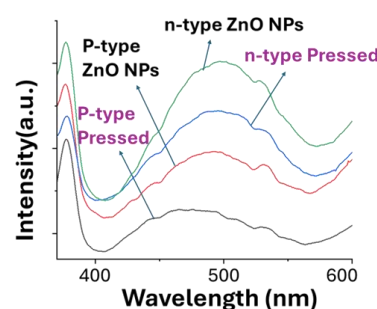


Fig. 3 PL spectra

21 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」 | 一般セッション(口頭講演): 21.1 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」

[18a-A22-1~13] 21.1 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」

[18a-A22-1]

耐食性・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

○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 (1.立命館大理工、2.アイテック(株)、3.岩崎電気(株)、4.立命館大半導体応用研究センター)

[18a-A22-2]

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

○鈴木 一誓¹、喜多 正雄²、小俣 孝久¹ (1.東北大多元研、2.富山高専)

[18a-A22-3]

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

○齋藤 祐太¹、太田 貴之¹ (1.名城大理工)

[18a-A22-4]

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

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

[18a-A22-5]

膜厚30nm以下のGa添加ZnO超薄膜の構造と電気特性効果

○(PC)Palani Rajasekaran¹、北見 尚久^{2,1}、小林 信太郎³、稲葉 克彦³、牧野 久雄¹、山本 哲也¹ (1.高知工科大総研、2.住友重機械(株)、3.(株)リガク)

[18a-A22-6]

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

○山本 哲也¹、北見 尚久^{1,2}、パラニ ラジャセカラン¹、牧野 久雄¹ (1.高知工科大学総研、2.住友重機械工業(株))

[18a-A22-7]

HドーピングによるIn₂O₃系透明導電膜の弾性率低下

○木菱 完太¹、山寺 真理¹、小林 翔¹、鷹野 一朗¹、相川 慎也¹ (1.工学院大)

[18a-A22-8]

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

○嶋田 章吾¹、長橋 知也¹、芳本 祐樹¹、柄澤 元¹ (1.株式会社KOKUSAI ELECTRIC)

[18a-A22-9]

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

○山寺 真理¹、木菱 完太¹、相川 慎也¹ (1.工学院大工)

[18a-A22-10]

Mist-CVD法を用いたIn-Sn-Zn-O薄膜の堆積とTFT特性

○堀口 史生¹、福田 翔一¹、江波戸 慶吾¹、清水 耕作¹ (1.日大生産工)

[18a-A22-11]

CO₂センサー応用に向けた溶液プロセスLaドーピングIn₂O₃TFTのバイアスストレス評価

○小林 亮太¹、曹 博聞¹、相川 慎也¹ (1.工学院大工)

[18a-A22-12]

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

○関口 晨雄¹、宮島 晋介¹ (1.東工大)

[18a-A22-13]

メサ加工SOI基板上へのクラックフリー厚膜Er添加CeO₂の成長

○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物性研、2.日大、3.大和大)

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。

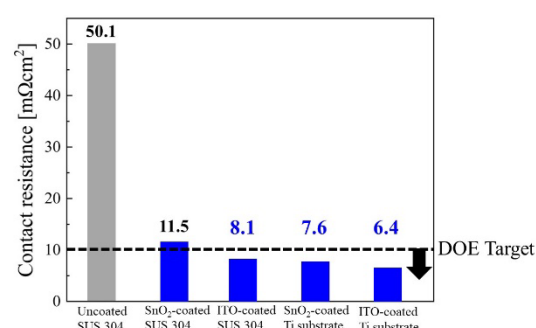


Fig. 1 Contact resistance of oxide semiconductors deposited on Ti and SUS by mist CVD method

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的高温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)

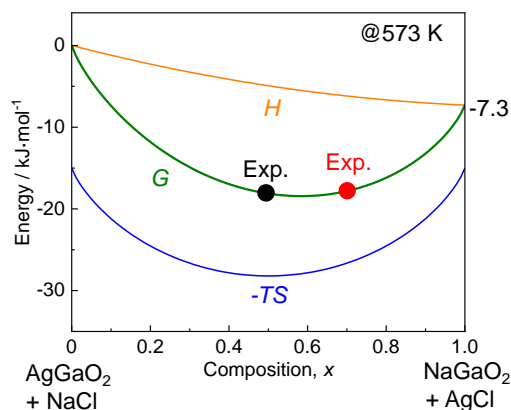


Figure 1. Calculated compositional dependence of H , $-TS$, and G for the reaction (1). The black and red dots represent the experimental compositions.

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.

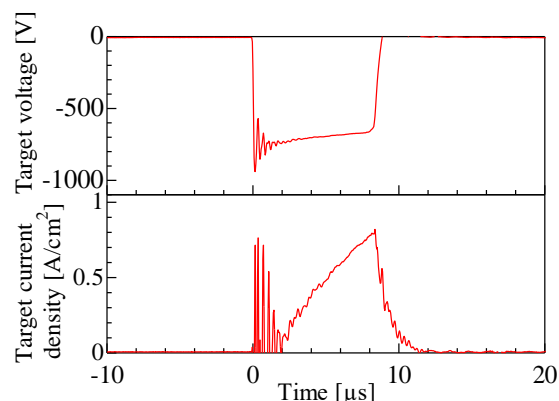


Figure 1 Waveforms of target voltage and target current density.

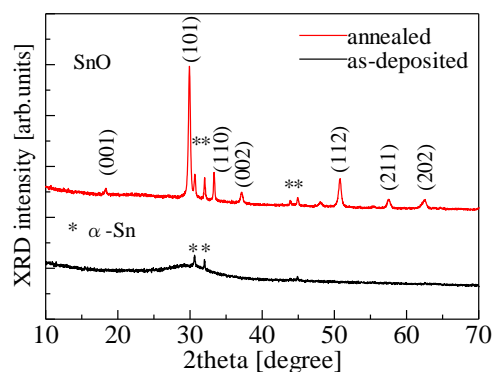


Figure 2 X-ray diffraction patterns of SnO_x films.

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).

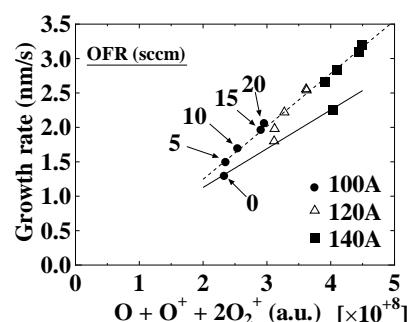


Fig. 1. Growth rates as functions of O-related species fluxes of GZO films.

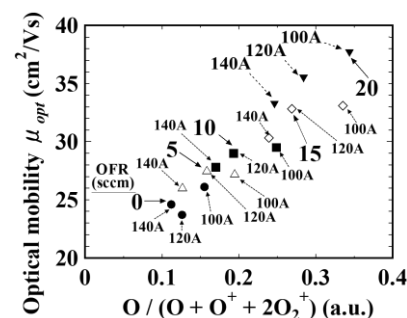


Fig. 2. Optical mobility as functions of O-related species fluxes of GZO films.

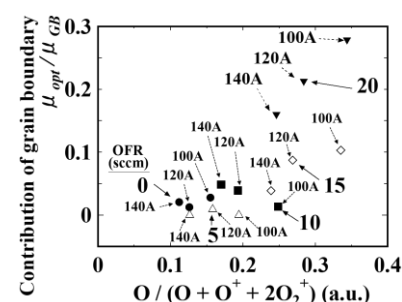


Fig. 3. Contribution of grain boundary scattering as functions of O-related species fluxes of GZO films.

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。

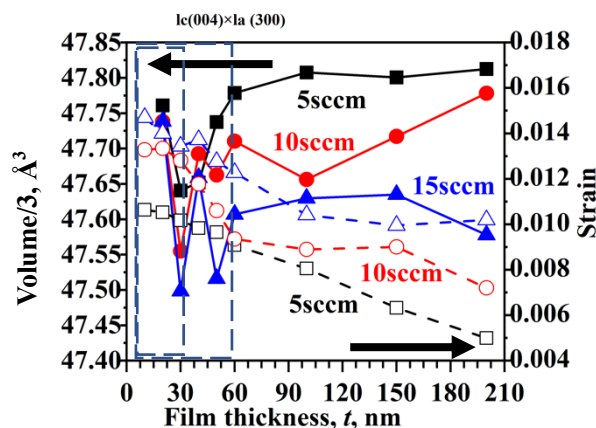


図 1. 体積 vs 歪みの GZO 膜厚依存性

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.

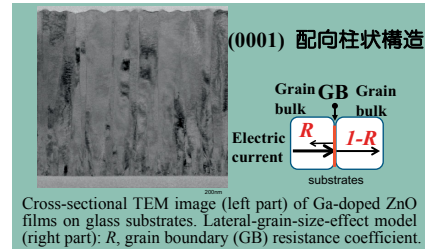
Ga 添加酸化亜鉛薄膜における高キャリア密度におけるキャリア輸送の上限値

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ドーピング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ドーピング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をドーピングしていない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ドーピング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。

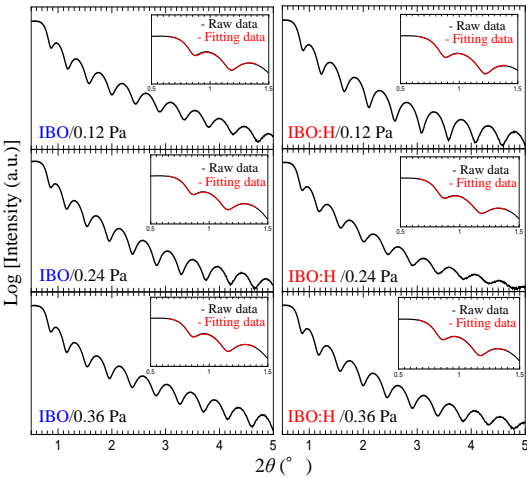


Fig. 1 XRR spectra and fitting data of IBO and IBO:H at deposition pressure.

1) S. Jung *et al.*, Thin Solid Films. 550, 1, 435-443 (2014).
2) S. Alexander *et al.*, Phys. Rep. 296, 2-4, 65-236 (1998).
3) N. Mitoma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 109, 22, 221903 (2016).
4) N. Mitoma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 106, 4, 042106 (2015).
5) D. B. Buchholz *et al.*, Chem. Mater. 26, 18, 5401-5411 (2014).
6) C. G. Van de Walle., Phys. Rev. Lett. 85, 5, 1012 (2000).
7) K. Zeng *et al.*, Thin Solid Films. 443, 60-65 (2003).
8) L. Álvarez-Fraga *et al.*, Appl. Surf. Sci. 344, 217-222 (2015).

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

Sample		Elastic modulus (GPa)	Density (g/cm ³)	O _v /O 1s (%)
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 前駆体から生じうる副生成物の 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

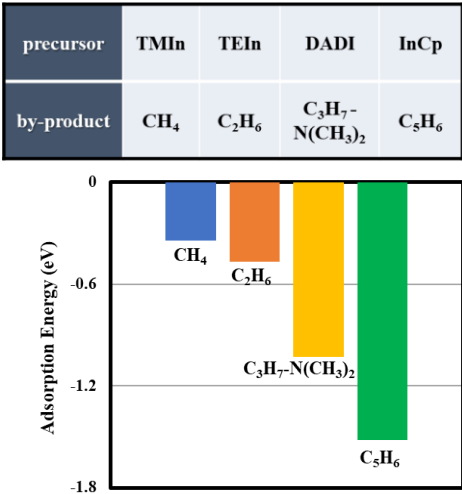


Fig. 1 Adsorption Energy of by-product on In₂O₃ surface

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。

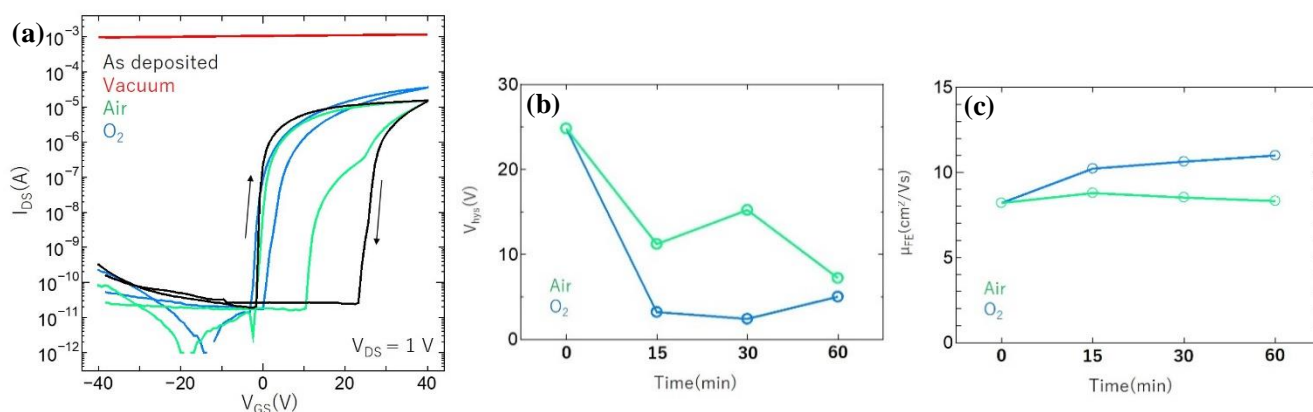


Fig.1 (a) Transfer characteristics under UV irradiation for 15 min in Vacuum, Air, O_2 . Relationships between V_{hys} and UV irradiation time (b), and μ_{FE} and UV irradiation time (c).

- 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。

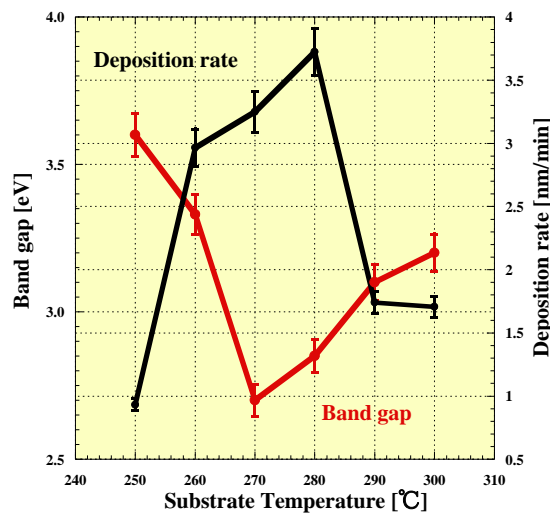


Fig.1 Band gap dependence of substrate temperature.

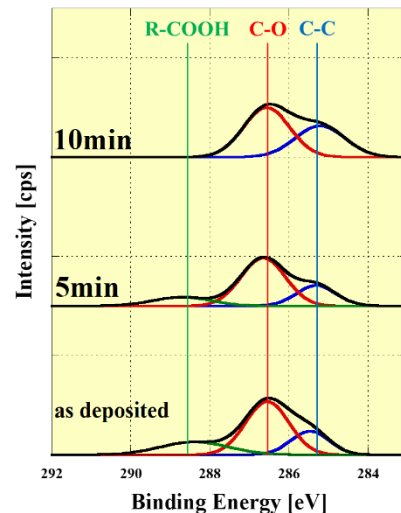


Fig.2 C 1s dependence of atomic oxygen treatment time.

[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 -5.5 V, -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)

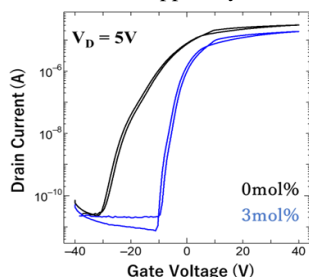


Fig. 1. Transfer characteristics of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ TFT.

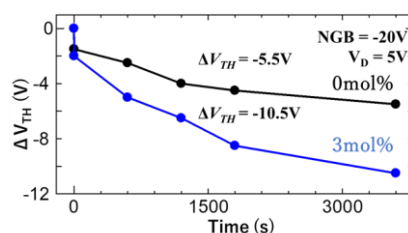


Fig. 2. Shift of threshold voltage of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ TFT by NBS test.

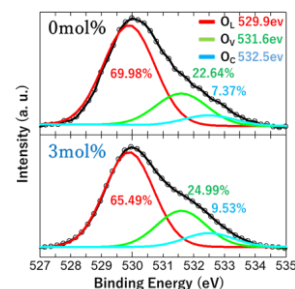


Fig. 3. Typical XPS spectrum of In₂O₃ and La-doped In₂O₃ thin film.

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.

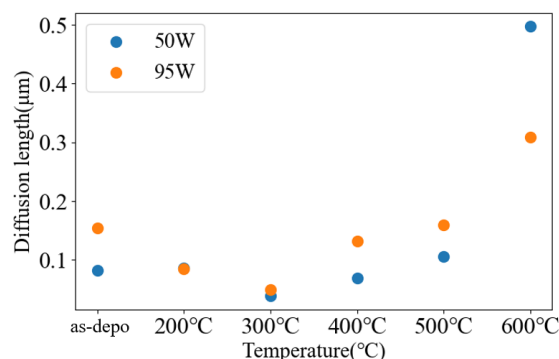


Fig.1 Dependence of carrier diffusion length on annealing temperature

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. Chiessi *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).

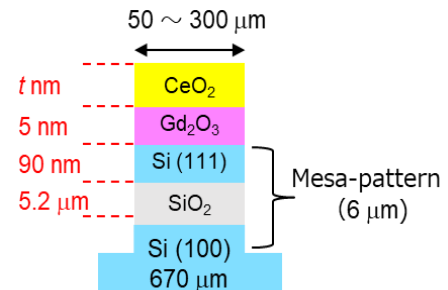


Fig. 1 Schematic illustration of the sample structure.

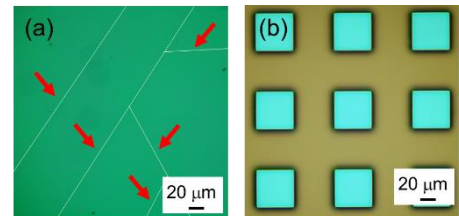


Fig. 2 Microscope surface images of the samples grown on SOI substrates without (a) and with (b) mesa-patterning.

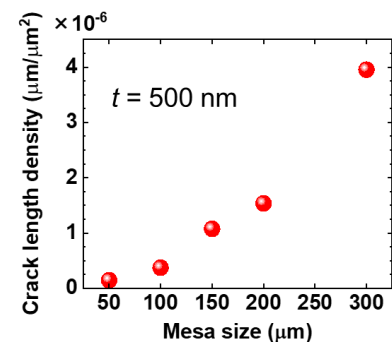


Fig. 3 Crack length density of the 500-nm-thick Er:CeO₂ samples as a function of mesa size.

21 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」 | 一般セッション(口頭講演): 21.1 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」

[18p-A22-1~21] 21.1 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」

[18p-A22-1]

ミストCVD法で作製した高移動度Geドープ α -Ga₂O₃薄膜の電気特性

○若松 岳¹、泉 宏和²、磯部 優貴¹、高根 倫史¹、金子 健太郎^{1,3}、田中 勝久¹ (1.京大院工、2.兵庫県立工業技術センター、3.立命館大総研)

[18p-A22-2]

ミストCVDによるrh-ITO上への(Ga, Fe)₂O₃の形成と光学的評価

○近藤 良¹、島添 和樹¹、西中 浩之¹ (1.京工繊大電)

[18p-A22-3]

窒素ラジカル照射処理したGa₂O₃ (010) 基板上にMBE成長したGa₂O₃薄膜

○中岡 蔵¹、谷口 奨季¹、上原 知起¹、稲嵩 仁¹、本田 智子¹、東脇 正高^{1,2} (1.大阪公大院工、2.情通機構)

[18p-A22-4]

MOVPE法によるSiドープ β -Ga₂O₃(010)ホモエピタキシャル成長

○(M1)窪田 翔海¹、吉永 純也^{1,2}、奥山 貴仁¹、寺内 悠真¹、佐々木 捷悟³、池永 和正²、椎名 一成⁴、小関 修一²、伴 雄三郎⁴、熊谷 義直^{1,3} (1.東京農工大院工、2.太陽日酸株式会社、3.東京農工大FLOuRISH、4.太陽日酸ATI株式会社)

[18p-A22-5]

トリメチルガリウム系MOVPEによる β -Ga₂O₃成長メカニズムの調査

○(M1)寺内 悠真¹、奥山 貴仁¹、窪田 翔海¹、吉永 純也^{1,2}、佐々木 捷悟³、石川 真人⁴、熊谷 義直^{1,3} (1.東京農工大院工、2.太陽日酸株式会社、3.東京農工大FLOuRISH、4.気相成長株式会社)

[18p-A22-6]

ミストCVDによるSiドープ β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃薄膜のエピタキシャル成長

○保坂 祥馬¹、三宅 裕樹^{1,2}、西中 浩之¹ (1.京工繊大、2.ミライズ)

[18p-A22-7]

ミストCVD法による(-201) β -Ga₂O₃上のNiO薄膜成長及び評価

○安井 弦¹、三宅 裕樹^{1,2}、西中 浩之¹ (1.京工繊大、2.ミライズ)

[18p-A22-8]

ミストCVD法による岩塩構造MgZnO/MgOダブルヘテロ及び超格子構造の製作検討

○小川 広太郎¹、愛智 宏行¹、三富 俊希¹、田中 恭輔¹、山口 智広¹、本田 徹¹、尾沼 猛儀¹ (1.工学院大)

[18p-A22-9]

ミストCVD法による岩塩構造MgZnO/MgO量子井戸の井戸層組成依存性

○愛智 宏行¹、小川 広太郎¹、三富 俊希¹、山口 智広¹、本田 徹¹、尾沼 猛儀¹ (1.工学院大)

[18p-A22-10]

MgO 基板と格子整合したエピタキシャル MgO-NiO-ZnO 膜の作製

○飯田 真太郎¹、池之上 卓己¹、三宅 正男¹ (1.京大院エネ科)

[18p-A22-11]

SiO₂保護膜によるβ-Ga₂O₃ SBDのリーク電流への影響

○酒井 隆司¹、南條 拓真¹、湯田 洋平¹、林田 哲郎¹、野口 宗隆¹、海老原 洪平¹、田中 梨菜¹、古橋 壮之¹、綿引 達郎¹ (1.三菱電機)

[18p-A22-12]

(001)面方位HVPEエピ厚膜β型酸化ガリウムショットキーバリアダイオードのキラー欠陥の断面SEM観察

○(M2)大坪 優斗¹、佐々木 公平²、林 家弘²、有馬 潤³、藤田 実³、川崎 克己³、大石 敏之¹、嘉数 誠¹ (1.佐賀大院理工、2. (株) ノベルクリスタルテクノロジー、3.TDK (株))

[18p-A22-13]

ミスト化学気相堆積法で作製したNbドーパTiO₂薄膜の膜構造と溶媒の関係

○内藤 蓮人¹、吉田 真子¹、小野田 滉¹、有賀 恵美¹、中村 彩夏¹、簾 智仁²、中山 亮²、清水 亮太²、金子 健太郎³、佐藤 泰史⁴、一杉 太郎²、山田 直臣¹ (1.中部大院工、2.東大院理、3.立命館大学、4.岡山理科大学理)

[18p-A22-14]

導電性NbドーパTiO₂薄膜のミスト化学堆積法におけるNb源の検討

○中村 彩夏¹、有賀 恵美¹、内藤 蓮人¹、簾 智仁²、中山 亮²、清水 亮太²、金子 健太郎³、一杉 太郎²、山田 直臣¹ (1.中部大院工、2.東大院理、3.立命館大)

[18p-A22-15]

Sb 添加したr-GeO₂薄膜のr-TiO₂基板上での結晶成長

○矢倉 藤也^{1,2}、清水 悠吏^{1,2}、衣斐 豊祐¹、高橋 勲¹、金子 健太郎^{1,3} (1.Patentix株式会社、2.立命館大学理工、3.立命館大学半導体応用センター)

[18p-A22-16]

n型伝導ルチル構造二酸化ゲルマニウム薄膜の作製

○清水 悠吏^{1,2}、矢倉 藤也^{1,2}、衣斐 豊祐¹、高橋 勲¹、金子 健太郎^{1,3} (1.Patentix株式会社、2.立命館大理工、3.立命館大学半導体応用研究センター)

[18p-A22-17]

p-チャネルトランジスタに向けた非晶質Ga-O-S薄膜の作製

○(M2)船田 貴光¹、是石 和樹¹、相馬 拓人¹、吉松 公平¹、大友 明¹ (1.東工大物質理工)

[18p-A22-18]

In(OH)₃をPLDターゲットとしたIn₂O₃薄膜トランジスタの作製

○(M1C)定平 光¹、プラシャント ゲディア²、太田 裕道²、曲 勇作² (1.北大院情報、2.北大電子研)

[18p-A22-19]

Impact of in-situ AlO_x passivation on 2-nm-thick InO_x for performance and stability improvement

○CHIATSONG CHEN¹, Yuki Yoshimoto², Wen-Hsin Chang¹, Toshifumi Irisawa¹, Maeda Tatsurou¹ (1.AIST, 2.KOKUSAI ELECTRIC)

[18p-A22-20]

マイクロ波リモートプラズマ源を用いた原子層堆積法によるIn₂O₃薄膜の成膜

○川戸 勇人¹、高橋 崇典¹、玉井 駿宏²、味上 俊一²、浦岡 行治¹ (1.奈良先端大、2.堀場エステック)

[18p-A22-21]

半導体積層作製技術を応用した高効率な水分子加熱

○(M2)大塚 知紀¹、松田 竜一²、渡辺 俊哉²、太田 早紀²、金子 健太郎³ (1.立命館大理工、2.三菱重工業（株）、3.立命館大半導体応用研究センター)

ミスト CVD 法で作製した高移動度 Ge ドープ α -Ga₂O₃ 薄膜の電気特性

Electrical properties of Ge-doped α -Ga₂O₃ films with high electron mobilities grown by mist-CVD

京大院工¹, 兵庫県立工業技術センター², 立命館大総研³

○若松 岳¹, 泉宏和², 磯部 優貴¹, 高根 倫史¹, 金子 健太郎^{1,3}, 田中 勝久¹

Kyoto Univ.¹, Hyogo Pref. Inst of Tech.², Ritsumeikan Univ.³, ○Takeru Wakamatsu¹,

Hirokazu Izumi², Yuki Isobe¹, Hitoshi Takane¹, Kentaro Kaneko^{1,3}, Katsuhisa Tanaka¹

E-mail: wakamatsu.takeru.45e@st.kyoto-u.ac.jp

Ga₂O₃ は超ワイドバンドギャップ半導体材料としてパワーデバイスへの応用が期待されている。Ga₂O₃ の多形の一つであるコランダム型 Ga₂O₃ (α -Ga₂O₃) は比較的安価で安全な成膜手法であるミスト化学気相成長 (ミスト CVD) 法により、汎用的なサファイア基板への成膜が可能であることから注目されている。我々はミスト CVD 法を用いて作製した Ge ドープ α -Ga₂O₃ 薄膜が最大で 66 cm²V⁻¹s⁻¹ の移動度を示すことを明らかにした^[1]。しかしながら、Ge ドープ α -Ga₂O₃ の詳細なキャリア輸送特性は明らかになっていない。そこで本研究では高移動度を示す Ge ドープ α -Ga₂O₃ 薄膜について室温および低温における Hall 効果測定を行い、キャリア輸送特性を評価した。

ミスト CVD 法を用いて作製した Ge ドープ α -Ga₂O₃ 薄膜に、フォトリソグラフィおよび反応性イオンエッチングを用いてクローバー型の構造を形成し、van der Pauw 法による Hall 効果測定を行った。図 1(a) に原料溶液中の Ge と Ga のモル濃度比とキャリア密度との関係を示す。また、図 1(b) にキャリア密度と電子移動度との関係を示す。いずれのキャリア密度領域においても電子移動度は約 60 cm²V⁻¹s⁻¹ 以上、最大で 99 cm²V⁻¹s⁻¹ を示した。図 2 に室温のキャリア密度が 1.5×10¹⁷ cm⁻³ の試料に対する電子移動度の温度依存性を示す。キャリアの散乱機構を考慮した解析から、転位による散乱が支配的であることが示唆された。

本研究の一部は、総務省「ICT 重点技術の開発プロジェクト (JPMI00316)」の助成を受けたものである。文献 [1] *J. Appl. Phys.* **135**, 155705 (2024)

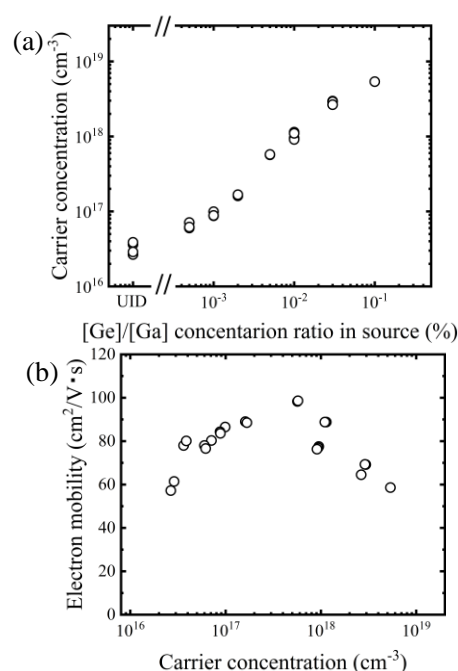


Fig. 1. (a) The carrier concentration as a function of [Ge]/[Ga] molar ratio in source solutions and (b) the electron mobility as a function of the carrier concentration in the α -Ga₂O₃ thin films.

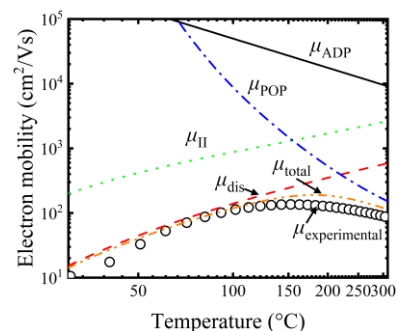


Fig. 2. Temperature-dependent electron mobility of α -Ga₂O₃ film with $n_{RT} = 1.5 \times 10^{17}$ cm⁻³. The lines are calculated value of electron mobilities limited by polar optical phonon scattering (μ_{POP}), ionized impurity scattering (μ_{II}), acoustic deformation potential (μ_{ADP}), dislocation scattering (μ_{dis}), respectively.

ミスト CVD による rh-ITO 上への $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ の形成と光学的評価Growth and optical characteristics of $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ alloy thin film

on rh-ITO electrodes by mist CVD

京都工芸繊維大学 [○]近藤 良, 島添 和樹, 西中 浩之Kyoto Institute of Technology, [○]Ryo Kondo, Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka

E-mail: m3621021@edu.kit.ac.jp

酸化ガリウムは約 5 eV のバンドギャップを持ち、パワースイッチングデバイスやフォトディテクタへの応用が期待されている。私達のグループでは、酸化ガリウムの結晶多形の中で最もバンドギャップが大きい $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ をミスト CVD により同じコランダム構造をもつ導電性薄膜である rh-ITO 上に成長させ、垂直構造のフォトディテクタへ応用を実証した。[1] 本研究では、rh-ITO 上にバンドギャップエンジニアリング用の $\alpha\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶薄膜を成長させ、フォトディテクタの実証を行った。

図 1 は、ミスト CVD による rh-ITO/c 面サファイア基板上的 $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の XRD 2θ - ω の結果を示している。図中の Ga の比率は前駆体溶液中の組成に対応し、薄膜組成に影響を与える。 $\alpha\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$ のピークは、溶液中の Ga 比率が 20% まで増加するにつれて高角度側にシフトした。しかし 40% から $\epsilon\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$ のピークが現れ、80% 以上の割合ではピークは観測されなかった。これらの結果から $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ の結晶相は結晶の組成比によって変化することが示された。次に、 $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の光学特性を調べるために、透過率測定を行った。薄膜の吸収端は、溶液中の Ga 濃度が高いほど短波長側にシフトし、ミスト CVD による $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ 薄膜の形成によりバンドギャップエンジニアリングが達成されたことがわかった。最後に、rh-ITO 下部電極上に成長した $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$

薄膜のデバイス動作を実証するため、ショットキー電極として機能する上部電極である PEDOT:PSS を用いてフォトディテクタを作製し、それらの分光感度特性を測定した。分光感度特性の立ち上がり位置を調べたところ、溶液中の Ga 比率の増加とともに短波長側にシフトすることがわかった。さらに、アモルファス Ga_2O_3 の DUV 領域の感度を持つ光検出器の動作を実証した。混晶薄膜を用いたフォトディテクタの詳細な特性や、動作速度については報告により行う。

[1] K. Shimazoe et al. Mater. Lett. **15**, 134282(2023)

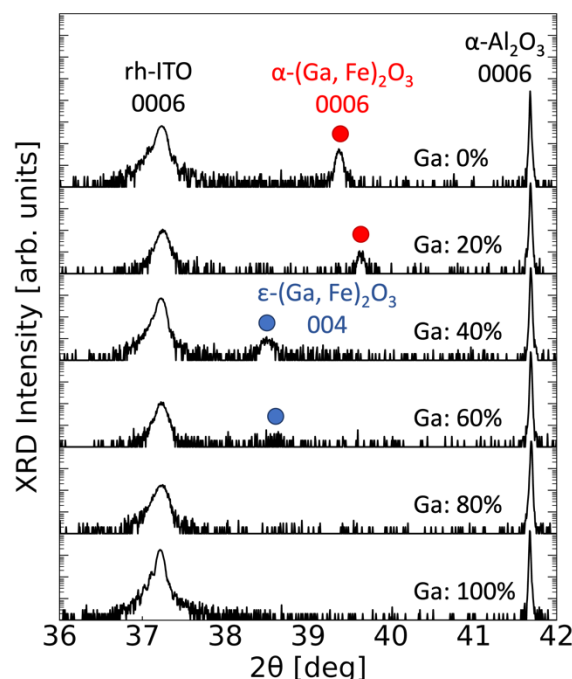


Fig. 1. XRD 2θ - ω scan profiles of $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$ thin films.
(Growth temperature 415°C)

窒素ラジカル照射処理した Ga_2O_3 (010) 基板上に MBE 成長した Ga_2O_3 薄膜

Ga_2O_3 Thin Films Grown by MBE on Ga_2O_3 (010) Substrates Treated by Nitrogen Radical Irradiation

大阪公大院工¹ 情通機構² ○(M2)中岡 蔵¹, 谷口 奨季¹, 上原 知起¹, 稲嶋 仁¹,
本田 智子¹, 東脇 正高^{1, 2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, NICT² ○Kura Nakaoka¹, Shoki Taniguchi¹, Tomoki Uehara¹,
Jin Inajima¹, Satoko Honda¹, and Masataka Higashiwaki^{1, 2}

E-mail: si23326z@st.omu.ac.jp

以前我々は、窒素 (N) ラジカル照射による Ga_2O_3 への N ドーピングを試みた。結果、同プロセスにより表面近傍領域に高密度に N 原子を導入することに成功したが、その分布は表面近傍の非常に浅い領域に留まっており、N ドーピング手法として有効では無かった [1]。今回、N ラジカル照射した Ga_2O_3 (010) 基板上に Ga_2O_3 薄膜の分子線エピタキシー (MBE) 成長を行うことで、 Ga_2O_3 薄膜への N ドーピングを試みたので報告する。

MBE 成長室内で RF プラズマセルにより生成した N ラジカルを Ga_2O_3 (010) 基板に照射後、続けて約 200 nm 厚の Ga_2O_3 薄膜を成長した。基板温度は 620°C、基板表面への N ラジカル照射時間 0 分 (窒化無し)、1 分、5 分の 3 条件で行った。

得られた 3 試料の、二次イオン質量分析法 (SIMS) による N 濃度の深さ方向プロファイルを図 1 に示す。N ラジカル照射時間 1 分と 5 分では、0 分 (窒化無し) と比較して約一桁大きく、かつ $3\sim4\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と高濃度の N が MBE 成長した Ga_2O_3 薄膜中に均一にドーピングされることが分かった。図 2(a), (b) に、N ラジカル照射時間 0 分と 5 分の試料の表面原子間力顕微鏡 (AFM) 像をそれぞれ示す。両試料間に表面モフォロジーに大きな差は見受けられず、表面ラフネスも同等であった (RMS $\sim 0.7 \text{ nm}$)。また、X 線回折 (020) ロッキングカーブピークの半値幅にも差は無かった。以上の結果から、MBE 成長前の基板表面への N ラジカル照射プロセスにより、 Ga_2O_3 薄膜の結晶品質を損なうことなく、均一に高濃度 N ドーピングが可能であることが分かった。

本研究は、総務省 ICT 重点技術の研究開発プロジェクト (JPMI00316) 次世代省エネ型デバイス関連技術の開発・実証事業 (環境省連携事業) の委託を受け実施したものである。

[1] 谷口 奨季、中岡 蔵、東脇 正高、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 20p-A302-15

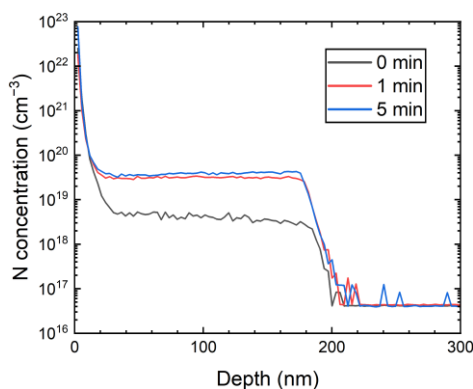


Fig. 1 SIMS depth profiles of N concentrations in MBE-grown Ga_2O_3 thin films as a function of nitridation time.

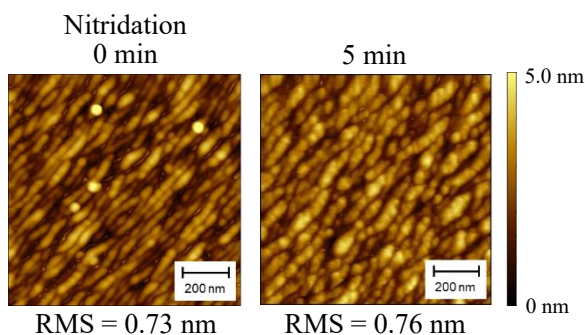


Fig. 2 Surface AFM images of MBE-grown Ga_2O_3 thin films on Ga_2O_3 (010) substrates nitridated for (a) 0 min (w/o nitridation) and (b) 5 min.

MOVPE 法による Si ドープ β -Ga₂O₃(010) ホモエピタキシャル成長Homoepitaxial growth of Si-doped β -Ga₂O₃(010) layers by MOVPE東京農工大院工¹, 大陽日酸株式会社², 東京農工大 FLOuRISH³, 大陽日酸 ATI 株式会社⁴○(M1)窪田 翔海¹, (D)吉永 純也^{1,2}, (M2)奥山 貴仁¹, (M1)寺内 悠真¹, 佐々木 捷悟³,池永 和正², 椎名 一成⁴, 小関 修一², 伴 雄三郎⁴, 熊谷 義直^{1,3}Tokyo Univ. of Agric. and Tech.¹, TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION²,TUAT FLOuRISH³, TAIYO NIPPON SANSO ATI CORPORATION⁴°K. Kubota¹, J. Yoshinaga^{1,2}, T. Okuyama¹, Y. Terauchi¹, S. Sasaki³, K. Ikenaga², K. Shiina²,S. Koseki², Y. Ban⁴, and Y. Kumagai^{1,3}

E-mail: s247880x@st.go.tuat.ac.jp

β -Ga₂O₃ は広いバンドギャップ(~4.5 eV)を有し、単結晶基板を融液法で作製できることから次世代パワーデバイス材料として注目されている。縦型パワーデバイスのドリフト層としてキャリア密度制御(~10¹⁶ cm⁻³)された厚い(~10 μ m)n 型ホモエピタキシャル層が要求され、従来ハライド気相成長(HVPE)法によって成長されてきた。一方、当グループではスループットの見地から有機金属気相成長(MOVPE)法に注目し、Ga 源にトリメチルガリウム(TMGa)を用い、高純度 β -Ga₂O₃(010)ホモエピタキシャル厚膜の高速成長(>15 μ m/h)を達成している¹⁾。そこで今回、意図的に Si ドープされた n 型 β -Ga₂O₃ ホモエピタキシャル成長によるキャリア密度制御を試みたので報告する。

横型減圧ホットウォール MOVPE 炉(大陽日酸 FR2000-OX)を用い、TMGa と O₂を原料ガス、Ar をキャリアガスとし、TMGa 供給速度 1.8×10² μ mol/min、VI/III 供給比 970、成長圧力 3.4 kPa、成長温度 1000°Cで Fe ドープ半絶縁性 β -Ga₂O₃(010)基板上に 1 μ m 厚のアンドープ層を成長後、テトラメチルシラン(TMSi)をドーピングガスに用い 5 μ m 厚の Si ドープ層を成長した。Si 濃度([Si])はパラメータ R_{Si} (TMSi/(TMGa + TMSi))を 9.7×10⁻⁸ ~ 8.0×10⁻⁴ の範囲で変化させて制御した。

Fig. 1 に SIMS 測定で得られた[Si]及び室温ホール測定で得られたキャリア密度 n の R_{Si} 依存性を示す。 R_{Si} の変化により[Si]を 10¹⁵ ~ 10¹⁹ cm⁻³ の範囲で線形的に制御することができた。また、[Si]に概ね等しい n が得られることから、Si が浅いドナーとして機能していることが確認された。

本研究は、総務省 ICT 重点技術の研究開発プロジェクト (JPMI00316) 次世代省エネ型デバイス関連技術の開発・実証事業(環境省連携事業)の委託を受け実施したものである。

1) J. Yoshinaga *et al.*, Appl. Phys. Express **16**, 095504 (2023).

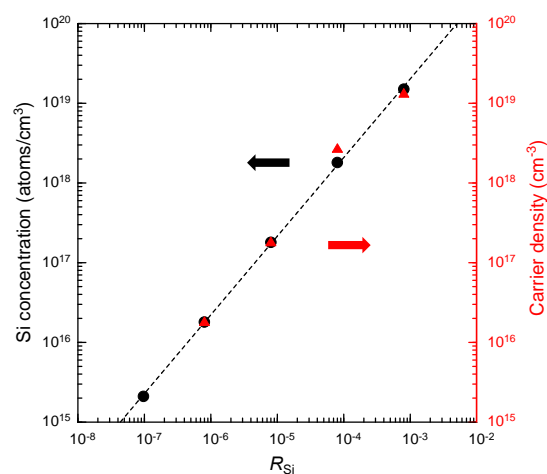


Fig. 1. R_{Si} dependence of Si concentration and carrier density

トリメチルガリウム系 MOVPE による β -Ga₂O₃ 成長メカニズムの調査

Study of MOVPE growth mechanisms of β -Ga₂O₃ using trimethylgallium

東京農工大院工¹, 太陽日酸株式会社², 東京農工大 FLOuRISH³, 気相成長株式会社⁴,

○(M1)寺内 悠真¹, (M2)奥山 貴仁¹, (M1)窪田 翔海¹, (D)吉永 純也^{1,2},

佐々木 捷悟³, 石川 真人⁴, 熊谷 義直^{1,3}

Tokyo Univ. of Agric. and Tech.¹, TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION²,

TUAT FLOuRISH³, Gas-Phase Growth Ltd.⁴,

○Y. Terauchi¹, T. Okuyama¹, K. Kubota¹, J. Yoshinaga^{1,2}, S. Sasaki³, M. Ishikawa⁴, and Y. Kumagai^{1,3}

E-mail: s245071t@st.go.tuat.ac.jp

次世代パワーデバイス材料 β -Ga₂O₃ は各種の融液成長法により高品質バルク結晶を育成できることから、その各種ホモエピタキシャル成長が注目されている。中でも、近年検討が進められている有機金属気相成長(MOVPE)法では、Ga 源にトリエチルガリウム(TEGa)を用いた場合、高温かつ過剰な酸素(O₂)供給下において TEGa 由来の炭化水素の完全燃焼により高純度 β -Ga₂O₃ の成長が可能となる^{1,2)}。しかし、縦型デバイス作製に必須となる厚いドリフト層(~10 μ m)の高速成長には蒸気圧の低い TEGa は不適である。そこで我々は、TEGa より蒸気圧が高いトリメチルガリウム(TMGa)に着目し、炭素、水素不純物汚染のない高純度 β -Ga₂O₃ 層の高速成長に成功した³⁾。しかし、TMGa を用いた高純度 β -Ga₂O₃ 成長の緒挙動はいまだ明らかになっていない。本研究では、非水素系における TMGa の熱分解および O₂ との反応(燃焼)メカニズムを調査したので報告する。

減圧ホットウォール MOVPE 炉に TMGa、O₂ を Ar キャリアガスで供給し、基板位置直上から差動排気によりガスをサンプリングし飛行時間型質量分析計(infiTOF-UHV, KANOMAX; 分解能 3000-4000)で解析した。炉内圧力は 20 Torr, TMGa 供給分圧は 2.0×10^{-2} Torr に固定した。

Fig. 1 に 1000°C で観測された分子種のピーク強度の VI/III 供給比(O/Ga)依存性を示す。VI/III 供給比の増加に伴う C₂H₄ の減少と CO₂ の増加が見られ、VI/III ≥ 700 では C₂H₄ のピークが消失(完全燃焼)した。これは TEGa 系(VI/III ≥ 100)に比して大きな値であり、TMGa 系高純度 β -Ga₂O₃ 成長には高 VI/III 供給比が必須³⁾なことを裏付ける結果である。

本研究は、総務省 ICT 重点技術の研究開発プロジェクト(JPMI00316)次世代省エネ型デバイス関連技術の開発・実証事業(環境省連携事業)の委託を受け実施したものである。

1) K. Ikenaga *et al.*, J. Cryst. Growth **582**, 126520 (2022).

2) K. Ikenaga *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SF1019 (2023).

3) J. Yoshinaga *et al.*, Appl. Phys. Express **16**, 095504 (2023).

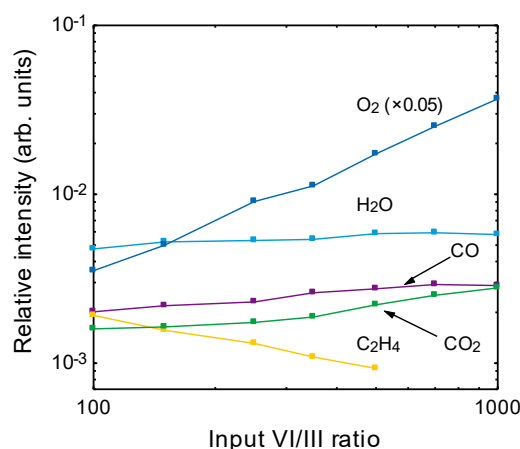


Fig. 1 Dependence of relative intensities of gaseous species on input VI/III ratios at 1000°C.

ミスト CVD による Si ドープ β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜のエピタキシャル成長 Epitaxial growth of Si-doped β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ thin films by mist CVD

京都工芸繊維大学¹, ミライズテクノロジーズ² °保坂 祥馬¹, 三宅 裕樹^{1,2}, 西中 浩之¹

Kyoto Institute of Technology¹, MIRISE Technologies Corporation²,

°Shoma Hosaka¹, Hiroki Miyake², Hiroyuki Nishinaka¹

E-mail: m3621040@edu.kit.ac.jp

Siに代わる半導体材料として、ワイドバンドギャップ材料への期待が高まっている。中でも β -Ga₂O₃は高い絶縁破壊電圧とバルク単結晶の優れた量産性から、大きな注目を集めている[1]。また、 β -Ga₂O₃と θ -Al₂O₃の混晶である β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃は、 β -Ga₂O₃との界面に高密度の2DEG層を形成する等、Ga₂O₃のデバイス応用に欠かせない材料である[2]。当グループではミストCVDにより β -Ga₂O₃の成長に取り組んでおり、高い導電性(2368 S/cm)を持つSiドープ β -Ga₂O₃薄膜の成長にも成功している[3]。本研究ではGa₂O₃のデバイス応用に向けてミストCVDによる β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃薄膜へのSiドープの検討を行った。

Fig.1(a)は、Fe-doped β -Ga₂O₃ (010)基板上にミスト CVD によって Si ドープした β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の XRD 2θ - ω を示している。Fig.1(a)よりラウエフリンジを伴う高い結晶性を持つ β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の成長が確認される。Al 組成 x については Oshima らの報告[4]に基づいて、 β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜のピーク位置より算出している。Fig.1(b)は β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の逆格子測定 (RSM) を示しており、Fig.1(b)より β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜が β -Ga₂O₃ 基板に対してコヒーレント成長している様子が確認できる。Fig.2 は室温でのホール効果測定によるキャリア密度と移動度の関係を示している。高キャリア密度領域において比較的高い移動度が得られ、最も低い抵抗値は $1.63 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ を記録した。これは MOCVD による結果[5]に匹敵する。

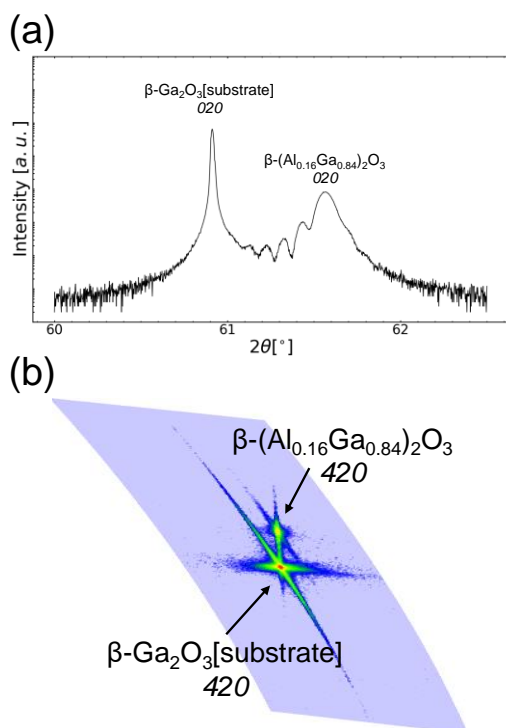


Fig. 1 (a) X-ray diffraction 2θ - ω scan and (b) reciprocal space mapping of Si-doped β -(Al_{0.16}Ga_{0.84})₂O₃ thin films.

[Reference]

- [1] M. Higashiwaki, et al. Semicond. Sci Technol. 31, 034001 (2016)
- [2] Y. Zhang, et al. Appl. Phys. Lett. 112, 173502 (2018)
- [3] S. Hosaka, et al. AIP Adv. 14, 015040(2024)
- [4] Y. Oshima et al. Appl. Phys. Express 9, 061102 (2016)
- [5] F. Alema, et al. Jpn. J. Appl. Phys. 61, 100903(2022)

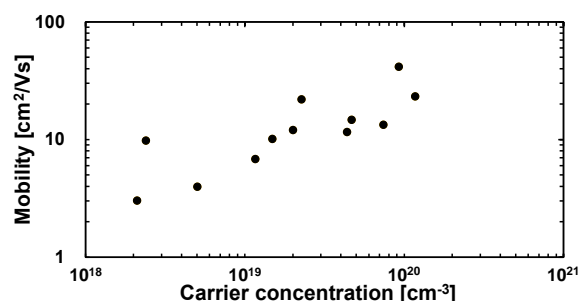


Fig. 2 The relationship between carrier concentration and Hall mobility of Si-doped β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ thin films ($x > 0.10$).

ミスト CVD 法による (-201) β -Ga₂O₃ 上の NiO 薄膜成長及び評価

Growth and Characterization of NiO Thin Films on (-201) β -Ga₂O₃

by Mist CVD

京都工芸繊維大学¹, ミライズ テクノロジーズ², [○]安井 弦¹, 三宅 裕樹^{1,2}, 西中 浩之¹

Kyoto Inst. of Tech.¹, MIRISE Technologies Corporation²,

[○]Gen Yasui¹, Hiroki Miyake^{1,2} and Hiroyuki Nishinaka¹

E-mail: m3621048@edu.kit.ac.jp

β -Ga₂O₃ は約 4.5 eV の高いワイドバンドギャップを持ち、6 MV/cm 超の絶縁破壊電界強度と融液成長法による単結晶バルクが作製可能であることから、高耐圧のパワーデバイス応用が期待されている。しかし、浅いアクセプターが存在せず、正孔が自己束縛することから p 型ドーピングが困難であり[1]、MOSFET や SBD などのユニポーラデバイスの研究が大半を占めてきた。 β -Ga₂O₃ の実用化に向けて、他の酸化物半導体とのヘテロ pn 接合が検討されている。NiO は、約 3.7 eV という広いバンドギャップを持つ p 型酸化物半導体であることから、ヘテロ接合パワーデバイスへの応用が最も期待されている。 β -Ga₂O₃ 上に NiO を成長させた p-n ヘテロ接合ダイオードは 2016 年に Y. Kokubun らによって初めて実証された[2]。優れたデバイス性能の実現には高品質な接合界面が求められる。本研究では結晶性の優れた NiO 薄膜を形成することを目標として、(111)NiO との格子不整合が比較的小さい(-201) β -Ga₂O₃ 基板に注目し、ミスト CVD 法によるヘテロエピタキシャル成長とその特性評価を行った。

Fig.1 に(-201) β -Ga₂O₃ 上の NiO 薄膜の XRD 2 θ - ω スキャンプロファイルを示す。Fig.1 に示すように回折ピークはラウエフリンジを伴い β -Ga₂O₃ 基板上に成長した NiO 薄膜が高い結晶性を示すことが示された。ラウエフリンジから求められる膜厚より成膜レートは約 2.1 nm/min であった。

次に面内配向性を XRD ϕ スキャンによって評価した。Fig.2 に(a){220}NiO と(b) β -Ga₂O₃ それぞれのスキャンプロファイルを示す。Fig.2(a)に示すように NiO 薄膜には 6 つのピークが観察され、面内配向していることが示された。本来、{220}NiO 回折面には 3 つのピークが観察されるはずだが、2 回対称ドメインが存在することにより 6 つのピークが観察されたことが示唆される。

これらの結果から、本研究ではミスト CVD 法を用いて(-201) β -Ga₂O₃ 上へ NiO 薄膜のエピタキシャル成長を実証した。

[1] J. L. Lyons, Semicond. Sci. Technol. 33 (5), 05LT02 (2018).

[2] Y. Kokubun et al. Appl. Phys. Express 9, 091101 (2016).

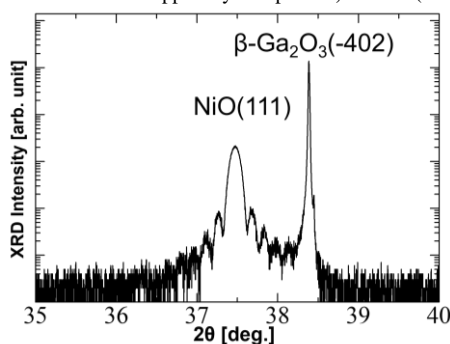


Fig.1 XRD 2 θ - ω scan pattern of NiO thin films

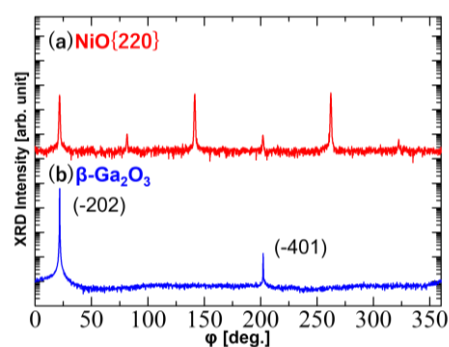


Fig.2 XRD ϕ -scan profiles of (a){220}NiO and (b) β -Ga₂O₃

ミスト CVD 法による岩塩構造 MgZnO/MgO ダブルヘテロ及び超格子構造の製作検討Growth of Rocksalt-structured MgZnO/MgO Double Hetero and Superlattice Structures
by Mist CVD Method工学院大¹, °小川 広太郎¹, 愛智 宏行¹, 三富 俊希¹, 田中 恭輔¹,
山口 智広¹, 本田 徹¹, 尾沼 猛儀¹Kogakuin Univ.¹, °K. Ogawa¹, H. Aichi¹, T. Mitomi¹, K. Tanaka¹,T. Yamaguchi¹, T. Honda¹, and T. Onuma¹

E-mail: k-ogawa@cc.kogakuin.ac.jp

【はじめに】岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛($\text{RS-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$)は、バンドギャップ 7.7 eV の MgO を起点としたバンドギャップ変調が可能であることから、深紫外線・真空紫外域の発光材料として期待される[1,2]。本研究グループはこれまでに、ミスト CVD 法で成膜した MgO 基板上に原子層レベルで平坦な $\text{RS-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 単結晶薄膜を成膜し、室温下におけるカソードルミネッセンス(CL)により波長 187-223 nm の真空紫外線、深紫外線領域のピーク発光を観測した[3]。本発表では、今後の EL デバイス開発への展開を見据えて、原料を交互に供給するミスト CVD システムを構築し、 $\text{RS-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O/MgO}$ ダブルヘテロ及び超格子構造を製作した内容について報告する。

【実験】図 1 に示す $\text{MgO}(100)$ 基板上 $\text{RS-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O/MgO}$ ダブルヘテロ構造の製作を行った。薄膜中の MgO モル分率 x は、前駆体溶液中の Mg と Zn のモル比($[\text{Mg}]^{\text{I}}=[\text{Mg}]/([\text{Mg}]+[\text{Zn}])$)により調整可能[1,3]であり、異なる MgO モル分率の $\text{RS-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜を成膜するため、ミスト発生筒を 2 つ準備した。 Mg 、 Zn の前駆体には $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使用し、5 倍希釈した酢酸水溶液に溶解させた。原料溶液中の金属イオンモル濃度は 0.01 mol/L とし、 Mg と Zn のモル比はそれぞれ $[\text{Mg}]^{\text{I}}=0.9$ 、1.0 とした。原料溶液を超音波振動子によりミスト状にし、キャリアガス(O_2) 4.0 L/min、希釈ガス(O_2) 0.5 L/min の流量条件で、700-725°C に加熱された反応管へ供給して、それぞれ 10 分間の結晶成長を行った。

【結果と考察】図 2 に製作した $\text{RS-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O/MgO}$ ダブルヘテロ構造の表面 FE-SEM 像を示す。図 2(a)はミスト原料の供給切り替えの際にタイムインターバルを設けた場合の FE-SEM 像であり、多数のピットが観られた。一方、タイムインターバルを設けない条件下で製作したダブルヘテロ構造[図 2(b)]では、広域においてピットが観られなかった。タイムインターバルの間におけるミスト供給の停止及びガス流速の変化により基板温度が一時的に変わり、ピットが形成したと考えられる。図 2(b)に示す試料の AFM 測定における二乗平均平方根(RMS)粗さは 0.65 nm であり、原料交互供給式ミスト CVD システムによる急峻な界面の実現を示唆する結果が得られた。発表では、積層数を増やした超格子構造の製作についても併せて報告する。

【謝辞】本研究の一部はキャノン財団、科研費(22K04952)及び工学院大学総合研究所プロジェクト研究の援助を受けた。

【参考文献】 [1] K. Kaneko *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 111102 (2016). [2] T. Onuma *et al.*, J. Appl. Phys. **134**, 025102 (2023). [3] K. Ogawa, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63** 02SP30 (2024).

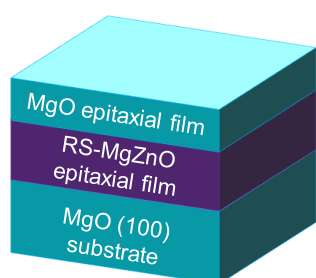


Fig. 1. Schematic diagram of RS-MgZnO/MgO double heterostructure grown on $\text{MgO}(100)$ substrate.

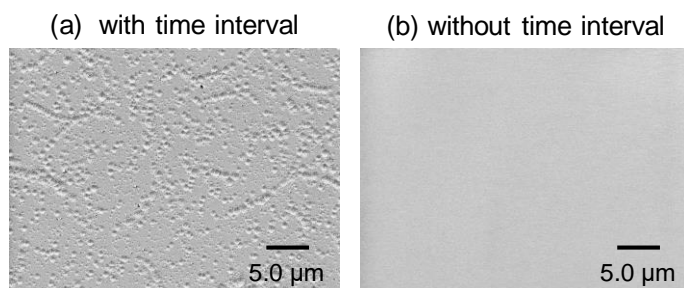


Fig. 2. Surface FE-SEM images (a) with and (b) without time interval while changing the precursor mist supply in the growth of $\text{RS-Mg}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{O/MgO}$ double heterostructure on $\text{MgO}(100)$ substrate.

ミスト CVD 法による岩塩構造 MgZnO/MgO 量子井戸の井戸層組成依存性

Well Composition Dependence of Rocksalt-structured MgZnO/MgO Quantum Wells

Grown by Mist CVD Method

工学院大¹, [○]愛智 宏行¹, 小川 広太郎¹, 三富 俊希¹, 山口 智広¹, 本田 徹¹, 尾沼 猛儀¹

Kogakuin Univ.¹, [○]H. Aichi¹, K. Ogawa¹, T. Mitomi¹, T. Yamaguchi¹, T. Honda¹ and T. Onuma¹

E-mail: cm24001@g.kogakuin.jp

深紫外・真空紫外域の UV-C 光源は殺菌、オゾン洗浄、医療など様々な分野で利用されている。特に、COVID-19 を契機に殺菌光源の需要は急速に拡大している。岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛 (RS-Mg_xZn_{1-x}O) は $x \geq 0.61$ においてバンドギャップ E_g が 5.73 ~ 7.7 eV となり、深紫外・真空紫外 LED 用の材料として期待されている^[1-5]。LED の発光層にはキャリアの閉じ込めを目的として、量子井戸が多く採用される。当グループにより RS-Mg_xZn_{1-x}O/MgO のバンドアライメントは $x=0.6$ 以上においてタイプ I となることが確かめられている^[6]。そこで、本研究ではミスト CVD 法によって成長した RS-MgZnO/MgO 多重量子井戸における井戸層の組成依存性について検討した。

成膜に用いる Zn と Mg の前駆体として Zn(CH₃COO)₂·2H₂O、および Mg(CH₃COO)₂·4H₂O を使用した。溶媒である純水と酢酸の体積比を 4:1 とし、井戸層の組成比は、RS-MgZnO 溶液の Mg と Zn の物質質量比 ($[Mg]^L = [Mg]/([Mg] + [Zn])$) により変化させた。成長温度は 725°C、キャリアガス(O₂)の流量は 4.0 slm、希釈ガス(O₂)の流量は 0.5 slm とし、MgO (100) 基板上に成膜を行った。代表例として、 $[Mg]^L=0.7$ としたとき、RS-MgZnO および MgO の成長レートはそれぞれ 5.7 nm/min, 9.5 nm/min であり、キャップ層(MgO)30 nm、障壁層(MgO)10 nm、井戸層(RS-MgZnO)3 nm、バッファ層(MgO)200 nm を目標膜厚として、それぞれ 189, 63, 32, 1263 sec でミストを供給した。なお、井戸層および障壁層の周期数は 10 周期とした。試料は原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面観察を行い、X 線回折法(XRD)による結晶構造の評価を行った。

図 1(a)に AFM 像を示す。RMS は 0.30 nm であり、単層膜^[5]と遜色のない平坦性が得られた。図 1(b)に θ -2 θ パターンの実測値とシミュレーション結果の比較を示す。+1、0、-1、-2 次のサテライトピークが観測され、優れた界面平坦性と周期性が維持されていることが示唆された。また、シミュレーションから得られた障壁層幅は 13 nm であった。当日は、その他の組成の試料の結果を含めて議論する。

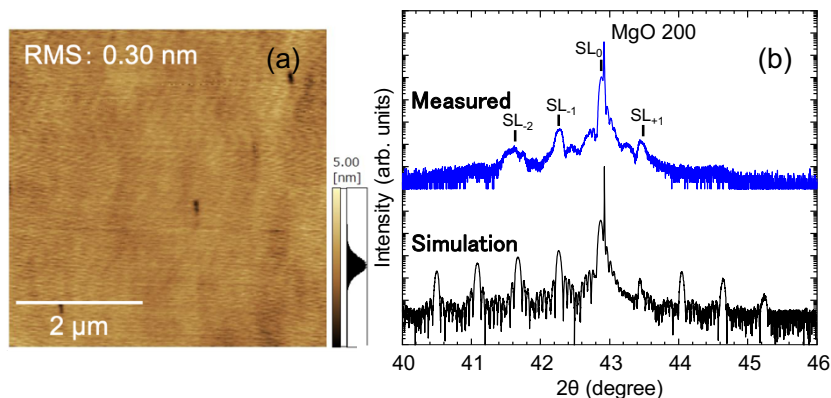


Fig. 1. (a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ surface AFM image of 10-period RS-Mg_{0.73}Zn_{0.27}O (3 nm) / MgO (13 nm) MQW grown on MgO (100) substrate. (b) XRD θ -2 θ patterns near 200 diffraction peaks.

本研究の一部はキヤノン財団、科研費(22K04952)及び工学院大学総合研究所プロジェクト研究の援助を受けた。

[1] K. Kaneko *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 111102 (2016). [2] K. Ishii *et al.*, Appl. Phys. Express **12**, 052011 (2019). [3] M. Ono *et al.*, J. Appl. Phys. **125**, 225108 (2019). [4] T. Onuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **134**, 025102 (2023). [5] K. Ogawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63** 02SP30 (2024). [6] M. Matsuda *et al.*, *The 41th Electronic Materials Symposium*, We1-11 (2022).

MgO 基板と格子整合したエピタキシャル MgO-NiO-ZnO 膜の作製

Epitaxial Growth of MgO-NiO-ZnO Film Lattice-Matching with MgO Substrate

京大院エネ科 °飯田 真太郎, 池之上 卓己, 三宅 正男

Kyoto Univ. °Shintarou Iida, Takumi Ikenoue, Masao Miyake

E-mail: ikenoue.takumi.4m@kyoto-u.ac.jp

MgO-NiO-ZnO 混晶半導体は、NiO と ZnO の組成比により MgO 基板との格子整合が可能であり、さらに、MgO 組成を増やすことでバンドギャップが最大 7.8 eV まで拡大することが予測される。これらの特長から、MgO-NiO-ZnO は深紫外 LED などへ応用できると期待されている。我々はこれまで、石英基板上に様々な組成の MgO-NiO-ZnO を作製し、MgO-NiO-ZnO の組成と格子定数の関係を明らかにした。また、MgO を加えずに成膜を行い、 $\text{Ni}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{O}$ 膜が MgO 基板と格子整合することを報告した[1]。本研究では、MgO を加え、MgO 基板上に格子整合した MgO-NiO-ZnO エピタキシャル膜を作製することを試みた。

MgO-NiO-ZnO をミスト CVD 法で MgO (001) 基板上に成膜した。各金属元素のアセチルアセトナト塩水溶液を前駆体溶液とした。成長温度は 600°C とし、キャリアガスおよび希釈ガスには乾燥空気を用いた。前駆体溶液の濃度またはキャリアガス流量の比を変えることで、MgO-NiO-ZnO 膜の組成を制御した。

得られた膜の組成を XPS で評価すると、 $[\text{ZnO}] / ([\text{NiO}] + [\text{ZnO}])$ は 0.33 ± 0.03 であった。この値から、格子整合が期待できる。MgO 組成は 0–0.81 の範囲で制御できた。逆格子マップを測定すると Fig. 1 に示すように、基板と膜のピークは重なっており、得られた MgO-NiO-ZnO 膜が MgO 基板と格子整合していることを確認した。作製した MgO-NiO-ZnO 膜の透過スペクトルから算出したバンドギャップを Fig. 2 に示す。各試料からは 2 つの吸収が観察され、低エネルギー側の吸収は 3.7–4.6 eV、高エネルギー側の吸収は 5.0–5.8 eV であった。いずれの吸収エネルギーも MgO 組成の増加に伴って大きくなることがわかった。

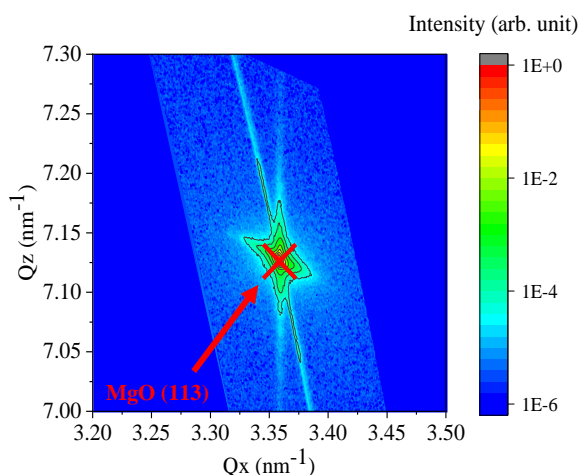


Fig.1 Reciprocal space map near MgO (113) of $\text{Mg}_{0.19}\text{Ni}_{0.52}\text{Zn}_{0.29}\text{O}$

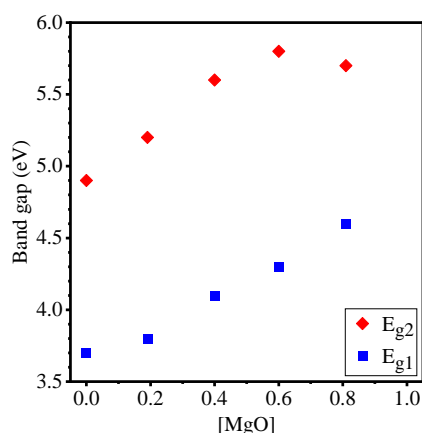


Fig. 2 Relationship between band gap and MgO composition of lattice-matching MgO-NiO-ZnO

References: [1] 飯田ら, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022), 東北大川内北キャンパス, 21p-B203-8

SiO₂ 保護膜による β -Ga₂O₃ SBD のリーク電流への影響

Effect of SiO₂ passivation film on leakage current in β -Ga₂O₃-SBD

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

酒井 隆司, 南條 拓真, 湯田 洋平, 林田 哲郎, 野口 宗隆, 海老原 洪平, 田中 梨菜,
古橋 壮之, 綿引 達郎

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation,

Ryuji Sakai, Takuma Nanjo, Yohei Yuda, Tetsuro Hayashida, Munetaka Noguchi, Kohei Ebihara,

Rina Tanaka, Masayuki Furuhashi, Tatsuro Watahiki

E-mail: Sakai.Ryuji@cw.MitsubishiElectric.co.jp

はじめに

β -Ga₂O₃ は、SiC や GaN よりも大きなバンドギャップを有する半導体材料であり、次世代のパワースイッチングデバイス用の材料として期待されている。ショットキーバリアダイオード (SBD) では、高耐圧化のための終端構造に用いる誘電膜として β -Ga₂O₃ よりも大きなバンドギャップを持つ材料が必要であり、その一つの候補として SiO₂ 膜が挙げられる。我々もこれまでに TEOS を用いたプラズマ CVD 法にて堆積した SiO₂ 膜を保護膜としたフィールドプレート型の β -Ga₂O₃-SBD において優れた特性を実証している[1]。ただし、堆積手法や堆積温度によってはリーク電流の増加や耐圧の劣化といった悪影響を及ぼす場合もあり、その対策およびメカニズムの解明が必要とされている。今回、シランと TEOS を用いた 2 種類のプラズマ CVD 法にて堆積した SiO₂ 膜を保護膜として適用した β -Ga₂O₃-SBD を作製し、その特性の違いを検証した。

実験

今回の調査に用いた β -Ga₂O₃-SBD (Fig.1) は、ドーピング濃度と厚さをそれぞれ $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と $10 \mu\text{m}$ としたエピウェハを用いて作製した。まず、裏面全面に Ti/Au を堆積した後に 470°C にて熱処理を行ない、カソード電極を形成した。次に、表面に Ni/Au からなる半径 $100 \mu\text{m}$ の円形アノード電極を形成した。次に、表面全面にアノード電極を覆うようにプラズマ CVD にて TEOS もしくはシランを Si 源として、それぞれ $210, 350^\circ\text{C}$ にて SiO₂ 膜を堆積した。最後にアノード電極上の SiO₂ 膜を BHF によるウェットエッチングにて除去した。なお、比較のために SiO₂ 膜を堆積していないサンプルも作製した。

結果

Fig.2 に、作製した 3 種類の β -Ga₂O₃-SBD において測定した順/逆方向の I-V 特性を示す。順方向 I-V 特性は、SiO₂ 保護膜の有無および堆積手法に依らず、ほぼ同等となった。これらの順方向特性から見積もられたショットキーバリア高さと理想因子はそれぞれ $1.14 \sim 1.24 \text{ eV}$ と $1.03 \sim 1.07$ であった。一方、逆方向 I-V 特性では、SiO₂ 保護膜の有無および堆積手法に依存して異なる結果が得られた。SiO₂ 保護膜を堆積していないサンプルにおいてリーク電流が最も少なく、TEOS を用いて堆積した SiO₂ を保護膜とした場合にはわずかにリーク電流が増加する結果となった。一方、シランを用いて SiO₂ を堆積した場合には、リーク電流が $4 \sim 5$ 桁増加する結果となった。これらの結果より、アノード電極形成後にシランを用いて 350°C にて SiO₂ 膜を堆積した場合において、何らかのリーク原因が生じることが示唆された。発表では、これらの SBD におけるリークパスやリークメカニズムについて評価した結果についても報告する予定である。

[1] Y. Yuda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 02SP66 (2024).

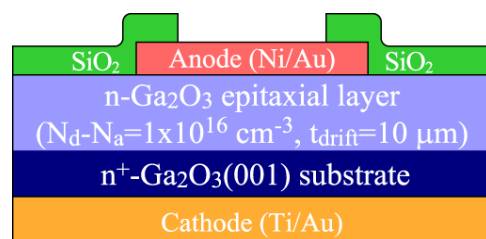


Fig. 1: Cross-sectional schematic of β -Ga₂O₃-SBD.

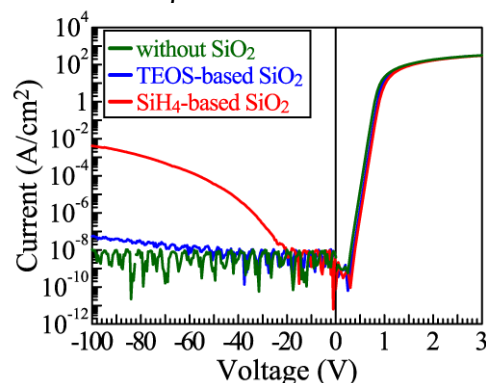


Fig. 2: Reverse and forward I-V characteristics in β -Ga₂O₃-SBDs.

(001)面方位 HVPE エピ厚膜 β 型酸化ガリウムショットキーバリアダイオードのキラー欠陥の断面 SEM 観察

Cross-Sectional SEM Observation of Killer Defects in (001) HVPE-Grown

Thick Epi Film β -Ga₂O₃ Schottky Barrier Diodes

佐賀大院理工¹, (株)ノベルクリスタルテクノロジー², TDK(株)³

(M2) ○大坪優斗¹, 佐々木公平², 林 家弘², 有馬 潤³, 藤田 実³, 川崎克己³,
大石敏之¹, 嘉数 誠¹

Saga Univ.¹, Novel Crystal Technology, Inc.², TDK Corporation³

(M2) ○Yuto Otsubo¹, Kohei Sasaki², Chia-Hung Lin², Jun Arima³, Minoru Fujita³,
Katsumi Kawasaki³, Toshiyuki Oishi¹, Makoto Kasu¹

E-mail: kasu@cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

前回, 我々は高電圧化のため HVPE エピ膜を 20 μm に厚膜化した SBD を作製し, エミッション顕微鏡観察を行ったところ, 多結晶欠陥を伴うマイクロ溝がキラー欠陥であることを見出した[1]. 今回は, その構造とリーク電流のメカニズムを明らかにしたので報告する.

2. 実験方法

観察試料は, (001)面 EFG β -Ga₂O₃ 基板上に 20 μm 厚の β -Ga₂O₃ を HVPE 成長した縦型 SBD である. 表面側に Ni/Au ショットキー電極を形成し, 裏面側の全面に Ti/Au オーミック電極を形成した. SBD に逆方向電圧を印加し, 生じたリーク電流による微弱な発光を裏面側から超高感度 CCD カメラを搭載したエミッション顕微鏡で観察した. さらにそのキラー欠陥を AFM とシンクロトロン X 線トポグラフィーで観察し, 断面 SEM 観察を行った.

3. 結果と考察

キラー欠陥の断面 SEM 観察像を図 1 に示す. 幅 2.8 μm , 深さ 0.6 μm の溝があり, (100)面, ($\bar{1}02$)面, (001)面で構成されていることがわかった. 図 2 は, 上記の構造で逆方向バイアス-50 V 印加時の電界分布のシミュレーションの結果であり, 溝の下部 (#1, #2) で電界集中しており, 平坦面と比較して約 2 倍の 0.53 MV/cm に電界が増加していることがわかった.

4. まとめ

以上より, 厚膜 SBD のキラー欠陥はマイクロ溝であり, その角で電界集中し, それによ

って, リーク電流が流れていることがわかった.

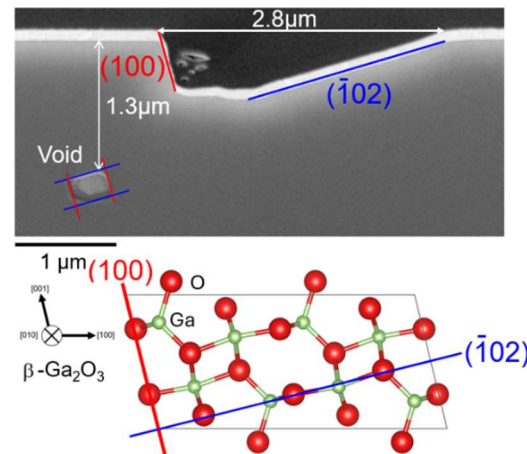


Fig.1. The cross-sectional SEM image at the killer defect.

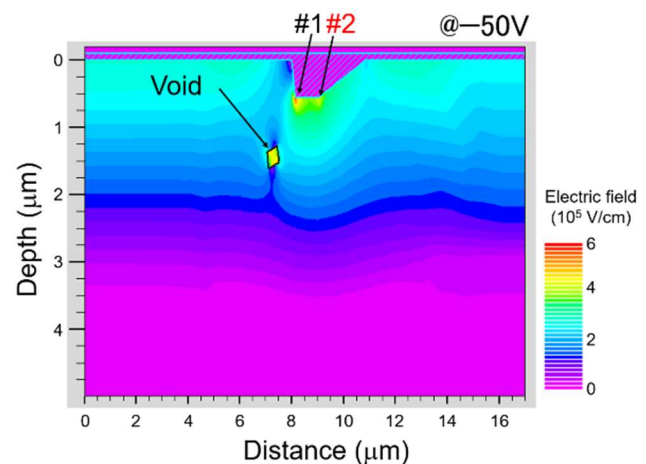


Fig.2. The electric field distribution at the killer defect.

[1] 大坪優斗 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会[25p-61A-11].

ミスト化学気相堆積法で作製した Nb ドープ TiO₂ 薄膜の膜構造と溶媒の関係 Precursor-solvent dependent of film structure for Nb-doped TiO₂ films fabricated by mist chemical vapor deposition.

中部大院工¹, 東大院理², 立命館大学³, 岡山理大学理⁴

°内藤蓮人¹, 吉田真子¹, 小野田滉¹, 有賀恵美¹, 中村彩夏¹,

簾智仁², 中山亮², 清水亮太², 金子健太郎³, 佐藤泰史⁴, 一杉太郎², 山田直臣¹

Chubu Univ.¹, Univ. Tokyo², Ritsumeikan Univ.³, Okayama Univ. Sci.⁴

°R. Naito¹, M. Yoshida, A. Onoda, M. Ariga¹, A. Nakamura¹,

T. Sudare², R. Nakayama², R. Shimizu², K. Kaneko³, Y. Sato⁴, T. Hitosugi², N. Yamada¹

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

〈緒言〉アナターゼ型の Nb ドープ TiO₂ (TNO) は耐食性を有する導電性材料である^[1]。我々は、燃料電池セパレータの保護膜として実用化を検討している。実用化に向けては、安全性の観点から水溶液を原料として TNO 薄膜を作製することが望ましい。我々は水溶液を用いたミスト化学気相堆積 (mist-CVD) 法で TNO 薄膜を作製することに取り組んでいる。その中で、水溶液出発の TNO 薄膜は特異的な不連続構造をとることがわかってきた^[2]。本研究は、この薄膜構造の形成に関する基礎的知見の収集を目的としている。

〈実験〉水溶液 (前駆体 A) とメタノール溶液 (前駆体 B) から TNO 薄膜を作製した。前駆体 A の溶質は、チタンペルオキシグリコール酸錯イオンとシュウ酸ニオブアンモニウム、前駆体 B の溶質はチタニルアセチルアセトナートとニオブエトキシドである。各溶液からリニアソース式 mist-CVD 法で、225°C の無アルカリガラス上にアモルファス TNO 薄膜を形成し、真空アニール処理 (700 °C×1 h) で結晶化させた。走査型電子顕微鏡 (SEM) で表面観察を行い、van der Paw 法で抵抗率 (ρ) を評価した。

〈結果と考察〉前駆体 A と前駆体 B から作製した薄膜の SEM 像をそれぞれ Fig 1a と b に示す。前駆体 A 出発の薄膜はリングが積層した不連続な構造が観察された (Fig. 1a)。一方、前駆体 B からは平滑な連続膜が得られた (Fig. 1b)。前駆体 A 出発の不連続膜の ρ は、前駆体 B 出発の連続膜のそれより約 1 桁大きかった [それぞれ $\rho = 2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ と $\rho = 5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$]。水溶液出発の場合にリング構造が形成される理由を調べるため、加熱したガラス板に水あるいはメタノール液滴を滴下し、蒸発するまでの時間を計測した。メタノールでは、沸点よりも高い温度 (> 220 °C)

で蒸発時間が急増する、所謂ライデンフロスト (LF) 現象^[3]が観察された (Fig. 2)。つまり、前駆体 B 出発ではミスト液滴が基板に付着せず、液滴から放出される蒸気によって膜形成が起きたことが示唆される。対照的に、水では LF 現象が観察されなかった。したがって、前駆体 A 出発では、液滴が基板に付着した後に溶媒が蒸発し、リングが積層した膜構造をとると考えられる。なお、燃料電池セパレータ材であるステンレス鋼 (SUS304) 上では水でも LF 現象が起きることを掴みつつある。水溶液を用いた SUS304 上への薄膜形成については当日報告する。

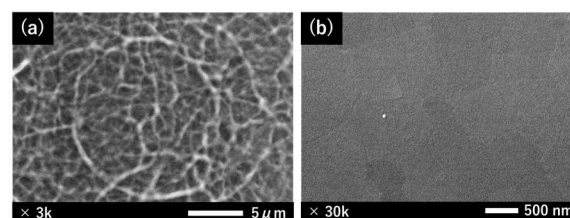


Fig. 1 Typical SEM images of TNO films deposited from (a) aqueous and (b) methanol solutions.

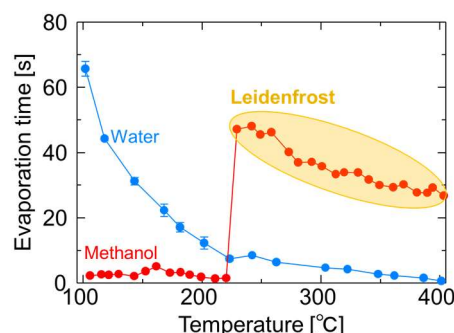


Fig. 2 Substrate-temperature dependences of evaporation times for water and methanol droplets.

〈参考文献〉

1. Furubayashi et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101(2005).
2. Naito et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 045504 (2024).
3. Leidenfrost, *De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus* (1756)

導電性 Nb ドープ TiO₂ 薄膜のミスト化学堆積法における Nb 源の検討Evaluation of Nb Sources for Mist Chemical Vapor Deposition of Nb-doped TiO₂ Conducting Films中部大院工¹, 東大院理², 立命館大³○中村彩夏¹, 有賀恵美¹, 内藤蓮人¹, 簾智仁², 中山亮², 清水亮太²,金子健太郎³, 一杉太郎², 山田直臣¹Chubu Univ.¹, Univ. Tokyo², Ritsumeikan Univ.³○A. Nakamura¹, M. Ariga¹, R. Naito¹, T. Sudare², R. Nakayama², R. Shimizu²,K. Kaneko³, T. Hitosugi², N. Yamada¹

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

【はじめに】アナターゼ型 TiO₂ に Nb をドープした (Ti_{1-x}Nb_xO₂: TNO) 薄膜は、高い導電性と化学的安定性を持つ透明導電性薄膜である¹。これまでミスト化学堆積 (mist-CVD) 法で高い導電性の TNO 薄膜が得られることを報告してきた²⁻⁵。前駆体溶液の Nb 源としてニオブエトキシド [Nb(OEt)₅] や塩化ニオブ [NbCl₅] があるが、前者と後者では前駆体溶液中における Nb 原子の配位環境が異なる。従って、Nb の取り込み量や活性化率が異なる可能性がある。取り込み量と活性化率がともに高い Nb 源を選択することは TNO 薄膜の性能向上に重要である。そこで Nb 源として Nb(OEt)₅ と NbCl₅ を比較検討した。

【実験】チタニルアセチルアセトナート [TiO(acac)₂] のメタノール溶液に Nb(OEt)₅ を添加した前駆体溶液 (溶液 A) と NbCl₅ を添加した前駆体溶液 (溶液 B) の 2 種類を準備した。これらを用いて、500°C に加熱した LaAlO₃ (001) 上へ mist-CVD 法で TNO 薄膜を成長させた。その後、700°C で真空アニールした。X 線回折 (XRD) 法と Hall 効果測定で、結晶構造と電気伝導性を評価した。

【結果と考察】図 1 に代表的な面外 XRD パターンを示す。面直方向に<001>配向したアナターゼ型 TNO 薄膜が成長した。前回の報告と同様⁵、マイナー成分として<112>配向ドメインも含まれていた。面内 XRD 測定から、両ドメインともにエピタキシャル成長していることを確認した。

図 2 に前駆体溶液中の Nb モル分率 (C_{Nb}) と電子濃度 (n_e) との関係を示す。Nb をドープした試料においては、Nb 源に依らず高い n_e (> 3 × 10²⁰ cm⁻³) が得られた。Nb 源に NbCl₅ を用いた試料の n_e は、Nb(OEt)₅ を用いた場合の n_e よりもやや大きくなる傾向が見られた。この原因として、

Nb 源によって①Nb の取り込み量が異なる、あるいは②Nb の活性化率が異なることが考えられる。現在、①と②の切り分けのために膜中 Nb 濃度を精密に測定することに取り組んでいる。原因①と②の切り分けについては当日報告する。

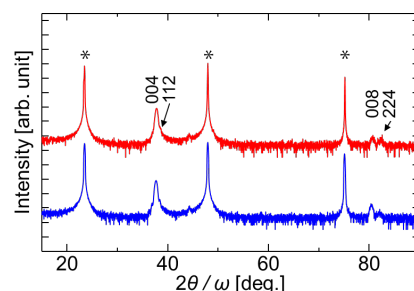


図 1 TNO 薄膜の面外 XRD パターン (上: 溶液 A 出発, 下: 溶液 B 出発)。* は LAO の 00l (l = 1, 2, 3) 回折線。

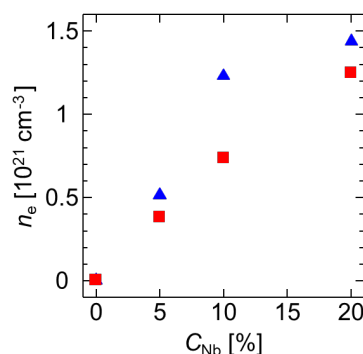


図 2 伝導電子濃度 (n_e) の Nb モル分率 (C_{Nb}) 依存性 (■: 溶液 A 出発, ▲: 溶液 B 出発)。

【謝辞】本研究は、NEDO 助成事業 (JPNP20003) の支援を受けて実施された。

【参考文献】

1. Furubayashi et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
2. Naito et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 045504 (2024).
3. Xu ら, 第 70 回 応用物理学会 春季学術講演会 16a-E102-4 (2023).
4. 山田ら, 第 71 回 応用物理学会 春季学術講演会 23a-31A-2 (2024).
5. 上田ら, 第 71 回 応用物理学会 春季学術講演会 23a-31A-3 (2024).

Sb 添加した r-GeO₂ 薄膜の r-TiO₂ 基板上での結晶成長

Crystal growth of Sb doped r-GeO₂ thin films on r-TiO₂ substrates

Patentix 株式会社¹, 立命館大学理工², 立命館大学半導体応用研究センター³,

○矢倉 藤也^{1,2}, 清水 悠吏^{1,2}, 衣斐 豊祐¹, 高橋 勲¹, 金子 健太郎^{1,3}

Patentix Inc.¹, Col. of Sci. & Eng. Ritsumeikan Univ.², RISA³,

○Toya Yagura^{1,2}, Yuri Shimizu^{1,2}, Toyosuke Ibi¹, Isao Takahashi¹, Kentaro Kaneko^{1,3}

E-mail: t.yagura@patentix.co.jp

ウルトラワイドバンドギャップ(UWBG)半導体の一つであるルチル構造二酸化ゲルマニウム(r-GeO₂)は、巨大なバンドギャップ(4.68eV)をもち、ドーピングによる p 型と n 型の電気伝導制御が可能であることが理論的に予測されている[1]。そのため、Si や SiC 同様に、パワー半導体市場の 9 割以上を占める安価な Normally-off 型の MOSFET への応用が可能である。しかし、熱的安定相であるルチル構造と準安定相であるアモルファス相、 α 石英構造を選択的に成長させる事が困難であり [2]、先行研究でもアモルファス相の混在が示唆されている[2][3][4]。そこで、本研究では、不純物ドーピングによる結晶安定化を期待し[5]、ルチル構造酸化物のドーパントとして報告例が多い Sb を添加剤とし、高温域での結晶成長を試みた。

成長手法として、改良型のミスト CVD 装置を用いて行った。ルチル構造二酸化チタン(r-TiO₂)の(001)面基板を用い、アセトン、エタノール、超純水で超音波洗浄した。溶液は原子パーセントが Ge : Sb=1 : 0.002 となるように前駆体溶液中の濃度を調製した。キャリアガスは、酸素を選択し、成長温度を 650~900℃まで変化させた。図 1 に各成長温度で製膜したサンプルの 2 θ / ω スキャン X 線回折測定(XRD)結果を示す。成長温度が 700,800, 900℃ の時、r-GeO₂(002)に由来する結晶ピークが確認された。ドーピングを行っていない先行研究[4]では、700-775℃ の非常に狭い Growth ウィンドウでの結晶成長が確認されていたが、本研究ではその Growth ウィンドウを大幅に超える温度域での結晶成長を確認した。さらに、800℃での r-GeO₂(002)のピークにおける半値幅は 779arcsec であり、同ピークでの X 線ロッキングカーブの半値幅(XRC-FWHM)は 838arcsec となり、先行研究の報告値(900-1500 arcsec) [4]よりも配向性の向上が確認された。

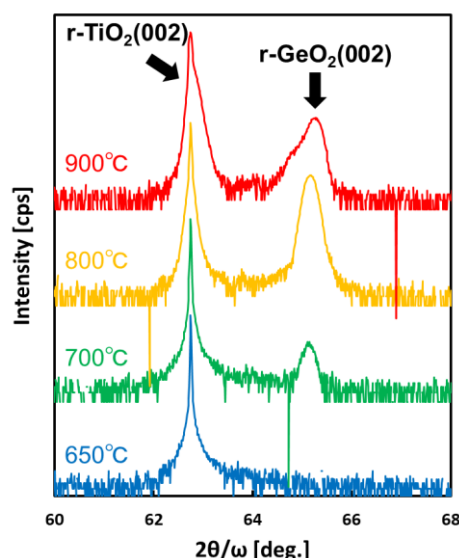


Fig.1 XRD 2 θ / ω scanning profiles of Sb doped r-GeO₂ thin films on TiO₂ substrates.

- [1] S. Chae *et al.*, Appl. Phys. Lett. 114, 102104 (2019).
- [2] S. Chae *et al.*, Appl. Phys. Lett. 117, 072105 (2020).
- [3] G. Deng *et al.*, Appl. Phys. Lett. 119, 182101 (2021).
- [4] Erratum of “H. Takane *et al.*, Appl. Phys. Lett. 119, 062104 (2021).”
- [5] 田原大祐, 京都工繊大学, 2020, 博士論文

n 型伝導ルチル構造二酸化ゲルマニウム薄膜の作製

Fabrication of n-type r-GeO₂ thin films.

清水悠吏^{1,2}, 矢倉藤也^{1,2}, 衣斐豊祐¹, 高橋勲¹, 金子健太郎^{1,3}

Patentix 株式会社¹, 立命館大理工², 立命館大学半導体応用研究センター³

Y. Shimizu^{1,2}, T. Yagura^{1,2}, T. Ibi, I. Takahashi¹, K. Kaneko^{1,3}

Patentix Inc.¹, Col. of Sci. & Eng. Ritsumeikan Univ.², RISA³

E-mail: y.shimizu@patentix.co.jp

次世代のパワーデバイス材料として巨大なバンドギャップ (4.68eV) [1]をもち、p 型及び n 型の両伝導性が理論的に予測されている[2]ルチル構造二酸化ゲルマニウム (r-GeO₂) が注目されている。その理由として、ドーピング手法により p 型と n 型の作製が可能であれば、高価な Fin-FET 構造を作製する必要が無く、パワー半導体市場で9割以上を占める Normally-off 型の MOSFET への応用も可能となるからである。しかしながら、r-GeO₂ の飽和蒸気圧が大きく、アモルファス相などが混在しやすいことから導電性をもつ単相膜の作製が困難であり、結晶化しやすい酸化スズ(r-SnO₂)との混晶薄膜(r-(Ge,Sn)O₂)で n 型伝導が確認されていた [3]。本研究では、デバイス応用の観点において混晶ではなく r-GeO₂ 単相膜での導電性制御が重要であるため、n 型伝導薄膜の作製を行った。

製膜手法は改良型ミスト CVD 装置を用いてルチル構造酸化チタン(r-TiO₂)(001)に行った。n 型ドーパントとして Sb を使い、X 線回折測定法と Hall 効果測定法を用いて構造および電気特性評価を行った。

得られた薄膜を X 線回折測定法により構造評価を行った結果、r-TiO₂ と r-GeO₂ の 002 に由来するピークが確認でき配向成長が示され、他の結晶相に由来するピークが確認出来なかったことから単相膜であった。次に Sb ドーパントの前駆体溶液中での仕込み量を変化させ、それぞれのサンプルで Hall 効果測定を行った。図 1 に示すように Sb ドーパントの前駆体溶液中での仕込み量(mol%)が 3、5、7 mol%の時、10²⁰/cm³ 前後の電子キャリア密度が確認された。また仕込み量(mol%)が 5mol%の時の移動度は 12 であった。発表当日は詳細な電気特性評価と構造評価結果について言及する予定である。

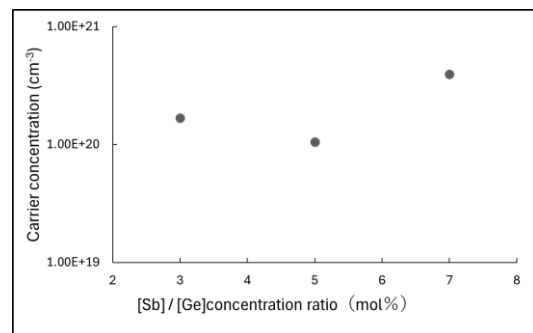


Fig.1 Dependence of carrier concentration of Sb-doped r-GeO₂ on molar ratio of Sb to Ge in source solutions.

[1] K. A. Mengle, *et al.* Appl. Phys. Lett. 126, 085703 (2019). [2] S. Chae, *et al.* Appl. Phys. Lett. 114, 102104 (2019). [3] H. Takane, *et al.* Physical Review Materials 6, 084604 (2022).

p -チャネルトランジスタに向けた非晶質 Ga-O-S 薄膜の作製

Fabrication of amorphous Ga-O-S films toward realizing p -channel transistors

東工大物質理工¹, [○](M2)船田 貴光¹, 是石 和樹¹, 相馬 拓人¹, 吉松 公平¹, 大友 明¹

Tokyo Tech., Dept. Chem. Sci. Eng.¹, [○]Takamitsu Funada¹, Kazuki Koreishi¹,

Takuto Soma¹, Kohei Yoshimatsu¹, Akira Ohtomo¹

E-mail: funada.t.ab@m.titech.ac.jp

【緒言】非晶質 In-Ga-Zn-O(a-IGZO)に代表される n 型透明非晶質酸化物半導体(TAOS)は、高電子移動度の薄膜トランジスタ材料として利用されている。それらに匹敵した性能を示す p 型 TAOS が開発されれば、TAOS の応用範囲をさらに広げることができる。我々は β -Ga₂O₃ にアクセプタとして窒素を、ホールキャリアの活性化のために硫黄を添加することを検討してきた[1]。本研究では、 p 型 TAOS 開発を目指して、パルスレーザ堆積法を用いて a-GaO 薄膜と非晶質 Ga-O-S(a-GaOS)薄膜を作製し、種々の特性を調べたので報告する。

【方法】Ga₂O₃ 単結晶と GaS 多結晶を原料として、室温・酸素雰囲気下で石英基板上に a-GaO と a-GaOS 薄膜をそれぞれ作製した。X線反射率測定と紫外可視近赤外分光により薄膜の密度と光学特性をそれぞれ評価した。また、二端子法により電気抵抗率(ρ)を測定した。

【結果】X 線回折測定からすべての薄膜は非晶質であることが分かった。Fig. 1 にターゲット基板間(T-S)距離を変えて作製した a-GaO 薄膜の密度および ρ を示す。T-S 距離の減少に伴い薄膜の密度が増加し、 ρ が減少した。これは、T-S 距離が短いほど成膜チャンバー内の残留ガスが薄膜に取り込まれにくいためである[2]。Fig. 2 に酸素分圧(P_{O_2})を変えて作製した a-GaOS 薄膜の密度とバンドギャップ(E_g)を示す。 $P_{O_2} \leq 0.03$ Torr では、 P_{O_2} 低下に伴い薄膜の密度が減少し、硫化ガリウム結晶(c-GaS)の値に近づいた。一方で、 $P_{O_2} \geq 0.05$ Torr における密度低下は、残留ガスの取り込みが促進されたことを示唆している。また、 P_{O_2} 低下に伴い E_g は a-GaO の値から単調に減少した。以上の結果は、 P_{O_2} によって a-GaOS 薄膜の S 組成を制御できることを示唆している。講演では、薄膜の組成と電気特性の詳細についても議論する。

[1] 齊藤拓海 他, 第68回応用物理学会春季学術講演会, 19a-Z33-10 (2021). [2] J. Kim *et al.*, *NPG Asia Mater.* **9**, e359 (2017).

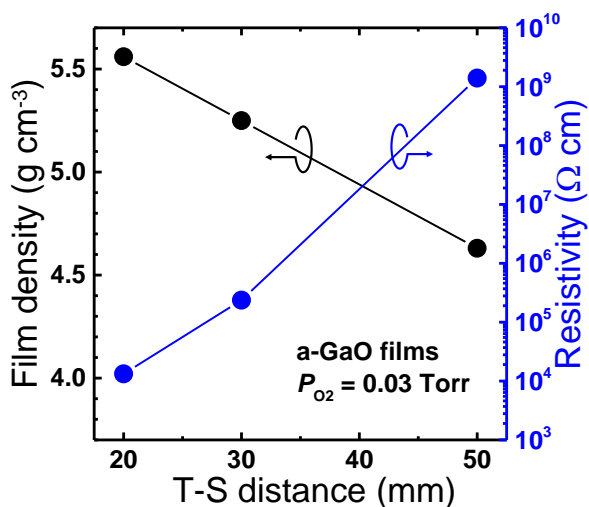


Fig. 1 Target-substrate distance dependencies of film density and resistivity for a-GaO films fabricated at a P_{O_2} of 0.03 Torr.

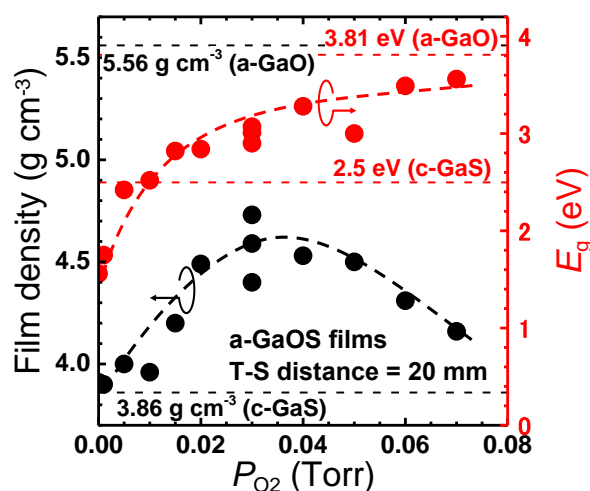


Fig. 2 P_{O_2} dependencies of film density and E_g for a-GaOS films fabricated at a target-substrate distance of 20 mm.

In(OH)₃ を PLD ターゲットとした In₂O₃ 薄膜トランジスタの作製

Fabrication of In₂O₃ thin film transistors using In(OH)₃ as PLD target

北大院情報¹, 北大電子研² ○(M1)定平 光¹, プラシャントゲディア², 太田裕道², 曲 勇作²,

¹IST-Hokkaido Univ., ²RIES-Hokkaido Univ., °H. Sadahira¹, P. R. Ghediya², H. Ohta², and Y. Magari²

E-mail: sadahira.hikaru.d3@elms.hokudai.ac.jp

緒言 In₂O₃ 薄膜の成膜時に、不純物として水素を混入させることにより室温における非晶質構造を安定化させ、それを 300°C 程度で加熱することによって水素除去と同時に結晶化・粒成長させた In₂O₃ 薄膜を作製することができる^[1]。こうして作製した In₂O₃ 薄膜を活性層とすることで、電界効果移動度 $\mu_{FE} \sim 140 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高移動度 TFT が作製できる^[1]。水素を混入させる方法として、スパッタリング時に直接水素ガスをチャンバー内に導入する方法^[1]や、PLD 成膜時にチャンバー内のベース圧力を厳密に制御することで「空気中の水分」として導入する方法^[2]が報告された。しかし、前者は安全性に問題があり、後者は汎用性が低い。本研究では、簡便に水素濃度を制御するため、In(OH)₃ を PLD ターゲットとして用いて In₂O₃ TFT を作製した結果、従来の方法で作製した TFT と比較して遜色ない TFT の作製に成功した。

実験 市販の In(OH)₃ 粉末を CIP 成型し、空気中、200°C、24 h 焼成することで PLD ターゲットとした。室温 PLD により In(OH)₃ 薄膜を作製し、空気中、300°C で加熱することで In₂O₃ 薄膜とした後、メタルマスクを用いたドライプロセスにより TFT を作製した。

結果 as-depo In(OH)₃ 薄膜中の水素濃度は、 $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、同条件で成膜下 In₂O₃ 薄膜 ($3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) と比較すると 1 桁以上多くの水素を含むことが分かった。EBSD の結果、as-depo In(OH)₃ 薄膜は非晶質であったのに対し、300°C 加熱後には 2 μm 以上の結晶粒径の In₂O₃ 薄膜に変化した(図 a)。一方、同条件で作製した as-depo In₂O₃ 薄膜は 200 nm ほどの微結晶からなり、加熱後にも粒径の変化は見られなかった。In(OH)₃ ターゲットを用いて作製した TFT の移動度 ($\mu_{FE} \sim 95 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は従来の方法で作製した TFT と比較して遜色ないことが分かった(図 b)。

文献 [1] Y. Magari *et al.*, *Nat. Commun.* **13**, 1078 (2022), [2] P. R. Ghediya *et al.*, Preprint at <<https://arxiv.org/abs/2404.03856>> (2024).

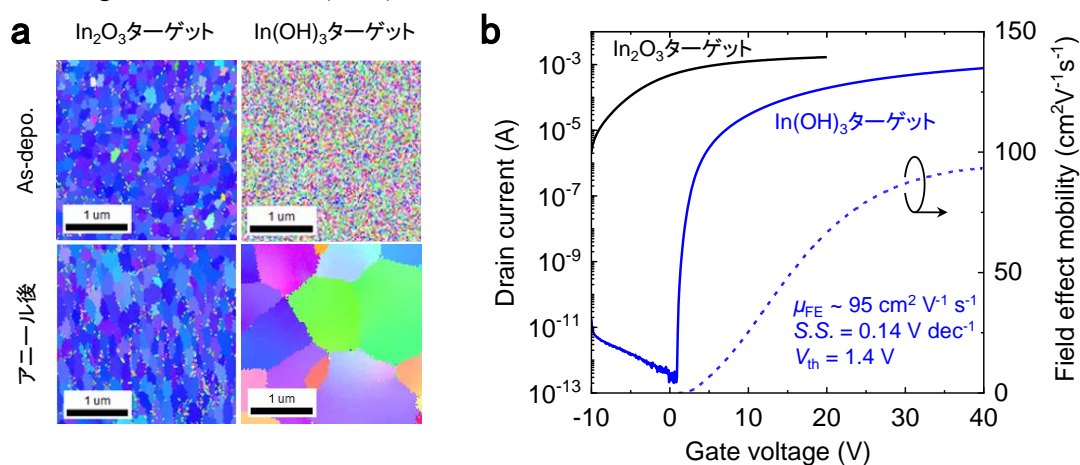


Figure | (a) EBSD images. (b) Transfer characteristics of the In₂O₃ TFTs ($V_d = 5 \text{ V}$, $L = 200 \mu\text{m}$, $W = 400 \mu\text{m}$, $C_i = 3.45 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$).

Impact of in-situ AlO_x passivation on 2-nm-thick InO_x for performance and stability improvement

[○]C. -T. Chen¹, Y. Yoshimoto², W. H. Chang¹, T. Irisawa¹, and T. Maeda¹

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

²KOKUSAI ELECTRIC

E-mail: ct.chen@aist.go.jp

1. Introduction

Atomic layer deposition based (ALD-based) oxide semiconductor (OS) is a promising channel material for back-end of line (BEOL) transistor owing to the characteristics of low temperature deposition, precise thickness control, and excellent step coverage for 3D structure formation [1]. Indium oxide (InO_x) FET shows great potential for BEOL applications thanks to its superior current characteristics even in extremely thin channel condition [2], although the reliability and stability issue remained an obstacle to achieving commercialization. In this study, we achieved 2-nm-thick InO_x FETs with excellent electrical performance and high stability by using in-situ AlO_x passivation without additional annealing process.

2. Experiment

The fabrication of AlO_x/InO_x FETs started with the deposition of 2-nm-thick InO_x thin film and 9-nm-thick AlO_x passivation layer by using PEALD on 20-nm-thick SiO₂/n⁺-Si substrate at a chamber temperature of 100°C, 150°C and 200°C. Then, the active area was defined by using the wet etching process. The 50-nm-thick Ni S/D pads were defined by a lift-off process after selective etching of the AlO_x passivation layer. Finally, 150-nm-thick Al was deposited at the back side of samples for the back-gate control. It should be noted that there was no additional annealing process after AlO_x layer deposition.

3. Results and Discussion

Fig. 1(a) shows the current characteristics of InO_x and AlO_x/InO_x FETs with the same channel dimension. It was found that the overdrive current was greatly improved after AlO_x passivation, whereas a negative shift of threshold voltage (V_{th}) was observed. It is believed that the change of electrical properties was attributed to the formation of V_o at the interface of AlO_x and InO_x due to the strong chemical reduction by the Al precursor [3]-[5]. Furthermore, a superior hysteresis characteristic is achieved in AlO_x/InO_x FET thanks to the AlO_x passivation, which prevented InO_x channel from CO-based contamination during device fabrication and impurity from moisture for degrading thin-film quality [6]. Fig. 1(b) shows the deposition temperature dependence of the field-effect mobility (μ_{field}) and V_{th} , which was extracted by the constant current at drain current of $W/L \times 10^{-9}$ A, where W and L are the channel width and length, respectively. A significant mobility enhancement was observed in AlO_x/InO_x FETs compared to InO_x one at the identical ALD temperature, attributed to the V_o formation for increasing free carrier. Furthermore, a monotonical increase in mobility at higher InO_x deposition temperatures indicates a reduction of deep trap, typically generated from exceeded amount of impurity. On the other hand, the negative V_{th} shift due to the formation of V_o was the trade-off of AlO_x passivation. An additional technique, such as post-deposition annealing or utilizing a metal gate with a higher work function value, should be considered to compensate the negative V_{th} shift.

Fig. 2(a) shows the results of the positive bias stress (PBS) and negative bias stress (NBS), where InO_x

FETs and AlO_x/InO_x FETs were biased at +10V and -10V, respectively. The dramatic V_{th} shift is found in all InO_x FETs without AlO_x passivation due to the contamination from the fabrication process and the exposure to air. On the other hand, the stability was greatly improved when the AlO_x passivation was applied. The AlO_x/InO_x FET fabricated at a maximum process temperature of 100°C still shown a large V_{th} shift after 3600 sec bias tests. The device with AlO_x passivation fabricated at 150°C provided the best stability results, which might be attributed to the small amount of carbon as a stabilizer compensating for the exceeded amount of V_o [7].

4. Conclusions

The impact of in-situ AlO_x deposition as a surface passivation layer on extremely thin InO_x was studied at different process temperatures. The InO_x channels with AlO_x passivation provided superior electrical properties in terms of overdrive current, mobility and stability. It is considered that in-situ AlO_x passivation on InO_x channel can be a critical strategy for enhancing the performance and stability of OS FETs.

Acknowledgements This work was supported by JST-ALCA-Next Program Grant Number JPMJAN23E4, Japan. A part of this work was supported by "Advanced Research Infrastructure for Materials and Nanotechnology in Japan (ARIM)" of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT). Grant Number JPMXP1224AT0147.

References [1] K. Hikake *et al.*, *VLSI* 2023, p. 1-2 [2] Adam Charnas *et al.*, *APL*, **118**, 052107 (2021) [3] S. Y. Lee *et al.*, *ACS Nano*, **11**, 6, 6040 (2017) [4] H.-I. Yeom *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **11**, 1336 (2023) [5] Z. Zhu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, **15**, 30, 36866–36876 [6] Y. Shi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **121**, 212101 (2022) [7] R. Kobayashi *et al.* 2021 *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** 030903

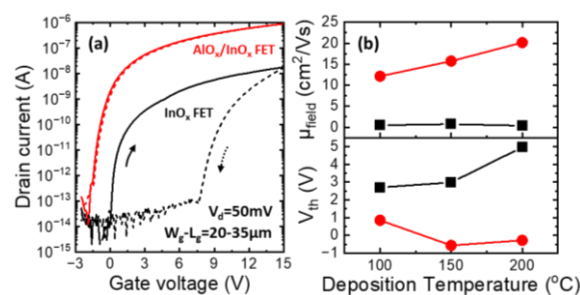


Fig. 1: (a) Current characteristics of InO_x and AlO_x/InO_x FETs with the same channel dimension and (b) extracted field-effect mobility at 2 MV/cm and V_{th} value defined by constant current method.

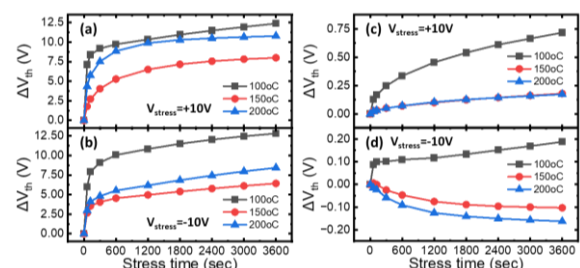


Fig. 2: (a) PBS and (b) NBS results of InO_x FETs, and (c) PBS and (d) NBS results of AlO_x/InO_x FETs deposited at different process temperature. It should be noted that the bias stresses were fixed at +10V and -10V for PBS and NBS test for all devices.

マイクロ波リモートプラズマ源を用いた原子層堆積法 による In_2O_3 薄膜の成膜

Microwave remote plasma enhanced atomic layer deposition for In_2O_3 thin film

奈良先端大¹, 堀場エステック², °川戸 勇人¹, 高橋 崇典¹, 玉井 駿宏²,

味上 俊一², 浦岡 行治¹

NAIST¹, HORIBA STEC², °Yuto Kawato¹, Takanori Takahashi¹, Toshihiro Tamai²,

Shunichi Mikami², and Yukiharu Uraoka¹

E-mail: t.takahashi@ms.naist.jp, kawato.yuto.kx0@ms.naist.jp

【背景】 In_2O_3 は高い電子移動度 (単結晶では $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[1])、低温での結晶成長 ($< 200^\circ\text{C}$) などの特性を持つため、集積デバイス^[2]や三次元メモリデバイス^[3]への応用が進展している。微細な三次元集積デバイスを実現するために必要不可欠な成膜手法として、優れた段差被覆性を有する原子層堆積 (ALD) 法が挙げられる。特にプラズマ支援 ALD (PEALD) は低温で緻密な膜を形成できるため、 In_2O_3 チャンネルの成膜に適用されている^[4,5]。 In_2O_3 の前駆体に用いられる有機金属化合物は、成膜時に長い酸化時間を必要とする^[6]場合があり、酸素プラズマを用いた PEALD では膜へのイオン衝撃が懸念される。一般的に電子温度の高いプラズマでは、高エネルギーなイオン種によって試料の加熱や膜への欠陥導入が生じる可能性がある。この問題を回避するために、プラズマと試料が直接接触しないリモートプラズマ源が有効である。本研究では、基板温度が上昇にくく高密度なプラズマを生成可能なマイクロ波リモートプラズマ源に着目し、PEALD 法による In_2O_3 の成膜を行った。

【実験方法】 前駆体原料としてトリエチルインジウム (TEIn)、酸素を用いたマイクロ波リモートプラズマ源による PEALD によって、自然酸化膜付き Si 基板上に 5 nm の In_2O_3 薄膜を成膜した。 In_2O_3 薄膜の化学結合状態は X 線光電子分光法 (XPS)、結晶構造は X 線回折法 (XRD) を用いて評価した。

【実験結果】 Fig. 1 に PEALD によって得られた薄膜における XPS のワイドスキャン測定結果を示す。In と O に帰属するスペクトルが確認され、 In_2O_3 の堆積が示唆された。Fig. 2 に、 400°C で熱処理を行った試料における XRD (in-plane 測定) の回折パターンを示す。 In_2O_3 の bixbyite 構造に帰属する回折ピークが観測され、多結晶の In_2O_3 が得られたことを確認した。以上の結果から、TEIn とマイクロ波リモートプラズマ源から供給された酸素ラジカル等の酸化種が反応することで ALD が進行したことが考えられる。発表では、マイクロ波リモートプラズマ源による PEALD で成膜した In_2O_3 を用いた薄膜トランジスタの電気的特性についても報告する。

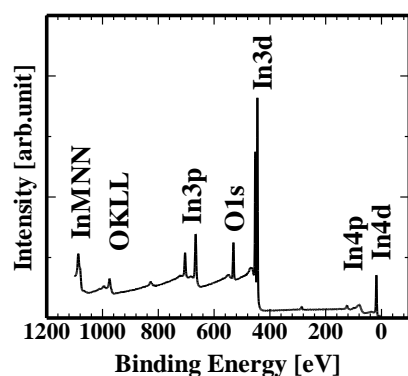


Fig. 1 Wide-scan XPS spectra of In_2O_3 thin film.

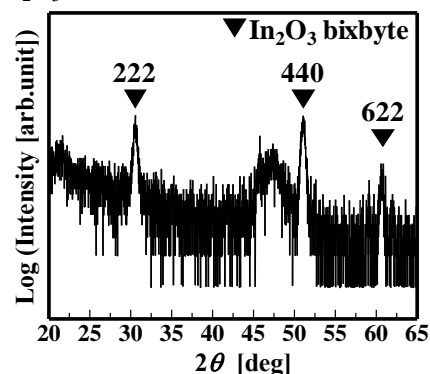


Fig. 2 In-plane XRD profile of In_2O_3 thin film.

- [1] R. L. Weiher, *J. Appl. Phys.* **33**, 2834 (1962).
- [2] M. Si et al., *IEEE Trans. Electron Devices* **68**, 6605 (2021).
- [3] Z. Li et al., *IEEE Electron Device Lett.* **43**, 1227 (2022).
- [4] H. Yeom et al., *J. Mater. Chem. C* **4**, 6873 (2016).
- [5] H. Kim et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 26924 (2016).
- [6] F. Mizutani et al., *AIP Adv.* **9**, 045019 (2019).

半導体積層作製技術を応用した高効率な水分子加熱

Highly efficient water molecule heating based on semiconductor stacking fabrication technology

大塚 知紀¹, 松田 竜一², 渡辺 俊哉², 太田 早紀², 金子 健太郎³

立命館大理工¹, 三菱重工業 (株)², 立命館大半導体応用研究センター³

T. Otsuka¹, R. Matsuda², T. Watanabe², S. Ota², K. Kaneko³

Col. of Sci. & Eng. Ritsumeikan Univ.¹, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.², RISA³

E-mail: re0150hv@ed.ritsumei.ac.jp

水や有機溶媒の多くは 3μm 帯に分子結合の伸縮振動に由来する吸収を持つため、バンドパスフィルタを用いた均一な加熱や低温乾燥が注目されている^{[1][2]}。光学的なバンドパスフィルタには SiO₂/TiO₂ など、屈折率が異なる組合せの誘電体多層膜が用いられるが熱的不安定性^[3]や高性能化のための多層化を要する。さらに水や有機溶媒の加熱に関しては吸収波長以外の光が直接加熱に寄与せず、エネルギー効率の低下を招いている。そこで本研究では大きい屈折率 (n = 2.79^[4]) を持つ α-Fe₂O₃ を中心としたコランダム構造酸化物半導体を用いた半導体多層膜を提案する。さらに応用として水の吸収スペクトルに着目し、3μm 帯を透過し他の波長帯を反射する半導体多層膜ミラーを新たに実現し、光エネルギーの再利用による高効率な輻射熱水分子加熱を検討する。

本報告では様々な物性機能を持つコランダム構造酸化物半導体の中でも特に格子不整合の小さい (1.3%) 組合せである高屈折半導体 α-Fe₂O₃ (n = 2.79^[4]) と低屈折率半導体 α-Ga₂O₃ (n = 1.74^[5]) を用いて 3μm 帯を透過し、2μm 帯及び 4μm 帯を反射する半導体多層膜を設計した。これにより Fig. 1 のように、赤外線源から放射された赤外線のうち 2μm 帯及び 4μm 帯は黒体材料に再吸収させ、黒体輻射として 3μm を含む赤外線の再放射を行う水分子加熱を想定する。なお多層膜の層数は計 6 層であり、30%のエネルギー効率改善が期待できる。多層膜はミスト CVD 法により m 面 sapphire 基板上に成膜した。α-Fe₂O₃ の成長温度は 475℃、α-Ga₂O₃ の成膜温度は 500℃であり、少なくとも 500℃以下における熱的安定性が期待できる。設計した多層膜の各層の膜厚及び、断面 SEM 観察により測定した多層膜の膜厚、また設計値との差異を Table. 1 に示す。各層の膜厚は最大 7%以下の誤差であった。Fig. 2 に設計及び測定した光学特性 (反射率・吸収率・透過率) を示す。3μm 帯の透過率は設計値程度の高い値を示し、2μm 帯及び 4μm 帯も特徴的な反射特性を示した。また近・中赤外線領域に強い吸収はなく、遠赤外線領域の吸収波長も設計とほぼ一致していた。この測定結果から計算されたエネルギー利用効率の改善効果は 24%程度であると考えられ、コランダム構造酸化物半導体による新たな用途・機能を持った多層膜が実現したことを示唆する。

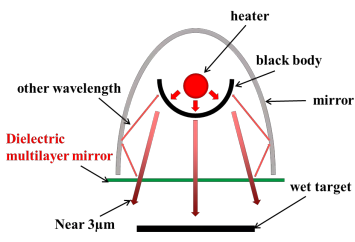


Fig. 1 New drying system

Table. 1 Film thickness of Ga₂O₃/Fe₂O₃ multilayer

Layer	Designed thickness [nm]	Measured thickness [nm]	Error [%]
Ga ₂ O ₃	350	341	-3
Fe ₂ O ₃	273	278	+2
Ga ₂ O ₃	263	259	-2
Fe ₂ O ₃	254	244	-4
Ga ₂ O ₃	382	407	7
Fe ₂ O ₃	19	Below limit	-

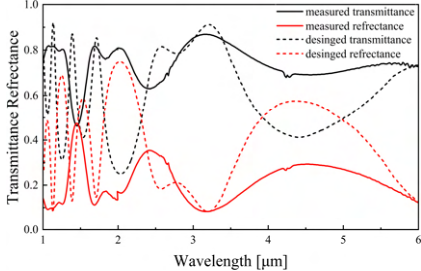


Fig. 2 Optical properties of Ga₂O₃/Fe₂O₃ multilayer

[1] S. Jun et al., Drying Technol., 21, 51 (2003). [2] Y. Kondo, J. Surf. Finish. Soc. Jpn. 66, 300 (2015). [3] L. Qrlvskiy et al., Fusion. Eng. Des., 86, 1290 (2011). [4] M. R. Query. Optical constants, Contractor Report CRDC-CR-85034 (1985). [5] H. He rt al., Phys. Rev. B, 74, 195123 (2006).

21 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」 | 一般セッション(口頭講演): 21.1 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」

[20a-A22-1~10] 21.1 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」

[20a-A22-1]

硫黄蒸気アニールにより作製した SnSO_4 の結合状態評価

○(M1)守屋 賢人¹、渡邊 大輝¹、小川 大樹¹、山口 智広¹、相川 慎也¹ (1.工学院大)

[20a-A22-2]

硫化アニールによる SnS 薄膜作製：硫黄原料粉末仕込み量による高純度化の検討

○渡邊 大輝¹、守屋 賢人¹、相川 慎也¹ (1.工学院大工)

[20a-A22-3]

低温液相プロセスによる SnO_2 薄膜の作製と特性評価

○(M2)三里 康¹、Madan Niraula¹、市村 正也¹ (1.名工大)

[20a-A22-4]

還元雰囲気スパッタリングと成膜後アニーリングによる SnO_2 ターゲットからの SnO 製作最適化

○小林 翔¹、木菱 完太¹、相川 慎也¹ (1.工学院大工)

[20a-A22-5]

TEM観察を用いた TiO_2 (001)基板上ルチル型 GeO_2 薄膜の構造解析

○(D)高根 倫史¹、小西 伸弥¹、大多 亮²、早坂 祐一郎³、若松 岳¹、磯部 優貴¹、金子 健太郎⁴、田中 勝久¹ (1.京大、2.北大、3.東北大、4.立命館大)

[20a-A22-6]

ミストCVD法により作製した酸化亜鉛薄膜の熱処理による特性変化

○大橋 亮介¹、安岡 龍哉¹、岡田 達樹¹、川原村 敏幸^{1,2} (1.高知工科大シス工、2.総研)

[20a-A22-7]

Cu , N 共添加 ZnO 薄膜の電気特性の熱処理温度依存性

○田中 雅樹¹、勝俣 裕¹ (1.明大理工)

[20a-A22-8]

表面実装パッケージ型 ZnO 圧力センサの圧力応答性評価

○遠藤 治之¹、二瓶 貴之¹、目黒 和幸¹、小田 英樹¹、柏葉 安兵衛² (1.岩手県工技センタ、2.岩手大)

[20a-A22-9]

岩塩構造 MgZnO 混晶のバンド端付近における光学特性

○三富 俊希¹、小川 広太郎¹、田中 恭輔¹、根本 亮佑¹、太田 優一²、山口 智広¹、本田 徹¹、尾沼 猛儀¹ (1.工学院大、2.富山県立大)

[20a-A22-10]

ミストCVD法を用いた LiGa_5O_8 薄膜のエピタキシャル成長

○池之上 卓己¹、堀内 亮¹、三宅 正男¹ (1.京大院エネ科)

硫黄蒸気アニールにより作製した SnSO₄ の結合状態評価

Characterization of bonding states in SnSO₄ fabricated by sulfur vapor annealing

工学院大 °(M1)守屋 賢人, 渡邊 大輝, 小川 大樹, 山口 智広, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Kento Moriya, Daiki Watanabe, Daiki Ogawa, Tomohiro Yamaguchi, and Shinya Aikawa

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

酸化物半導体は導電性と可視光透明性を併せ持つ特徴を持ち、透明太陽電池などの画期的な透明デバイス実現が期待されている[1]。しかし、価電子帯端が局在性の強い酸素 2p 軌道で構成されており、ホール有効質量が重く移動度が低いため、可視光透明性と高キャリア移動度を兼ね備えた p 型透明酸化物半導体の開発が遅れている[2]。このことは pn 接合を用いるデバイス応用の大きな課題となっている。軽いホール有効質量を持つ Sn²⁺系 p 型酸化物半導体が探索される中で、SnSO₄ はバンドギャップ 3.9 eV、ホール有効質量 0.88 の理論物性値を示す p 型透明半導体として理論計算上、有力な候補となっている[3]。しかしながら、半導体材料としての先行研究はなく、実験的な薄膜作製も報告されていない。このことから、我々は SnSO₄ 薄膜を実験的に作製し、その物性調査および電気特性評価を通じて、SnSO₄ 薄膜の p 型透明半導体としての可能性を明らかにすることを目的としている。これまでの研究では、金属 Sn 薄膜に対し硫化アニールを施すことで作製した薄膜が、SnSO₄ の結晶構造と一致することを確認してきた[4]。本研究では、硫化アニール時の酸素ガス圧力変化が SO₄²⁻ の結合状態に及ぼす影響について、結合状態に着目して評価したので報告する。

熱酸化膜 1 μm 付き Si 基板上に真空蒸着装置を用いて、金属 Sn 薄膜を 100 nm 蒸着した。その後、硫黄粉末と酸素ガス導入し、硫化装置内で加熱処理することで Sn 薄膜に対して硫化と酸化を同時に行った。アニール温度 300°C、アニール時間 30 min、硫黄粉末 2 g を固定し、酸素ガス圧力 11~71 kPa の範囲で変化させて処理した。作製した薄膜は X 線光電子分光測定(XPS, JEOL JPS9030)で結合状態を評価した。

Fig. 1 に酸素ガス圧力 71 kPa 条件で成膜した SnSO_x 膜の S 2p XPS スペクトルを示す。SO₄²⁻ は、硫化装置内での加熱により拡散した S⁶⁺ に対して O 原子が反応することで生成されると考えられる。ピーク分離を詳細に検討すると、Fig. 1 の S 2p スペクトルより、168~173 eV の結合エネルギー領域に SO₄²⁻ のほか SO₃⁻ 成分が含まれていることが分かった。

Fig. 2 に酸素ガス圧力変化による SnSO_x 膜の SO₄²⁻ と SO₃⁻ 成分のピーク面積比を示す。酸素ガス圧力が 11 kPa では、酸素供給量が少ないため、S⁶⁺ に O 原子が 3 つのみ結合した SO₃⁻ 成分が大部分を占めていることが分かった。酸素ガス圧力を増加することで、S⁶⁺ に O が 4 つ結合し、SO₄²⁻ 成分が増加する傾向であったため、高い酸素ガス圧力が SO₄²⁻ 成分の増加につながると考えられる。

このことから、SO₄²⁻ 成分を多く含む SnSO₄ 膜の作製においては、成膜時の酸素分圧が重要なパラメータになると言える。

[1] K.Tonooka *et al.*, Thin Solid Films. 445, 327-331 (2003).
[2] S.Jueli *et al.*, Adv.Mter.33, 1 (2021).
[3] H.Yaoqiao *et al.*, Chem. Mater.33, 213 (2021).
[4] 守屋賢人 他, 第71回応用物理学会春季学術講演会, 24p-P16-13.

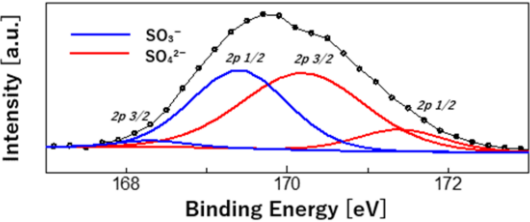


Fig. 1 S 2p XPS spectrum of SnSO_x thin film annealed at O₂: 71kPa.

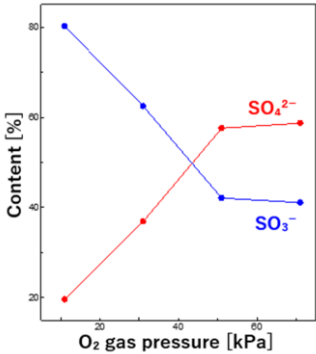


Fig. 2 Peak area ratio of SO₄²⁻ and SO₃⁻ for the SnSO_x films under various oxygen gas pressure.

硫化アニールによる SnS 薄膜作製：硫黄原料粉末仕込み量による高純度化の検討

Preparation of SnS thin film by sulfurization annealing: Investigation of high purification by changing the amount of sulfur powder

工学院大 ○(M2)渡邊 大輝, 守屋 賢人, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Daiki Watanabe, Kento Moriya, and Shinya Aikawa

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

CIGS および CdTe 系太陽電池は、高い変換効率を実現しているが、In や Ga の高コスト化や Cd の毒性[1]により、代替材料が求められている。SnS は高い吸収係数 ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) をもち、構成元素である Sn と S が豊富に存在するとともに、無毒性、原料コストが低いことから、太陽電池の吸収体材料として有望視されている[2]。しかし、SnS 薄膜の作製時に混入する中間不純物が、太陽電池の性能低下を招くこと問題となっている[3]。この課題に対して、Hegde らは熱蒸着法によって SnS 薄膜の作製を行ったが、薄膜内に供給される S が過剰であるため、S リッチとなり、電気特性の低下に起因する SnS_2 、 Sn_2S_3 の混入が報告されている[1]。一方、Vinaya らはスパッタリング法によって SnS 薄膜の作製を行ったが、成膜圧力の増加に伴い S 原子の散乱が起こり、SnS 薄膜内の S 含有量が減少し、中間不純物が形成されると報告している[4]。本研究で用いる蒸気輸送法は、これらの方法と比較して硫黄原料粉末量を容易に変化させることができるため、供給 S 量に対する SnS 薄膜の元素構成調査がしやすく、最適パラメータを探索しやすいメリットがある。本研究では、蒸気輸送法によって作製した SnS を評価し、中間不純物の含有量が少ない S 原料粉末量を探索することを目的とした。

抵抗加熱型真空蒸着装置を用いて、 SiO_2 付き Si 基板上に金属 Sn を 100 nm 成膜した。成膜後、硫化アニール装置を用いて 1 時間、 250°C 、硫黄粉末（富士フィルム和光純薬、純度 98.0%）をそれぞれ 0.04 g、0.4 g、4 g を装置内に封入して硫化処理を施した。硫化処理前に、管状炉内を 0.5 Pa まで真空排気をした。硫黄粉末は 200°C で昇華させた。処理後、室温まで自然冷却で行った。作製した薄膜の結晶性を X 線回折装置(XRD, Rigaku Smart Lab)を用いて評価した。

Fig. 1(a)に硫黄粉末を 0.04 g–4 g で変化させて作製した SnS の XRD パターンを示す。Fig. 1(b)は、回折角度 30.5° 付近の拡大図である。Fig. 1(a), (b)に示すように、硫黄粉末量を 0.04 g から 4 g に増加させると、SnS(004)面に一致するピーク強度が顕著に減少した。また、Fig. 1(b)より、0.04 g、0.4 g では中間不純物に由来するピークが観測できなかったのに対して、4 g では Sn_2S_3 (031)面に一致するピークが確認された。これは、Sn に対して過剰な S が供給され、形成された SnS から Sn_2S_3 に相転換したためだと考えられる[5]。

これらの結果から、中間不純物を含まない SnS 薄膜の作製には、硫化処理時に使用する硫黄粉末量が重要なパラメータであると言える。

Reference

- [1] S. S. Hegde, *et al.*, Surf. Interfaces. Vol. 10, pp.78-84 (2018).
- [2] M. T. ISLAM, *et al.*, J. Electron. Mater. Vol. 50, No. 6 (2021).
- [3] L. A. Burton, *et al.*, Chem. Mater. Vol. 25, pp. 4908-4916 (2013).
- [4] V. K. Arepalli, *et al.*, Superlattices Microstruct. Vol. 122, pp. 253-261 (2018).
- [5] F. Ballipinar, *et al.*, J. Alloys Compd. Vol. 728, pp. 179-188 (2017).

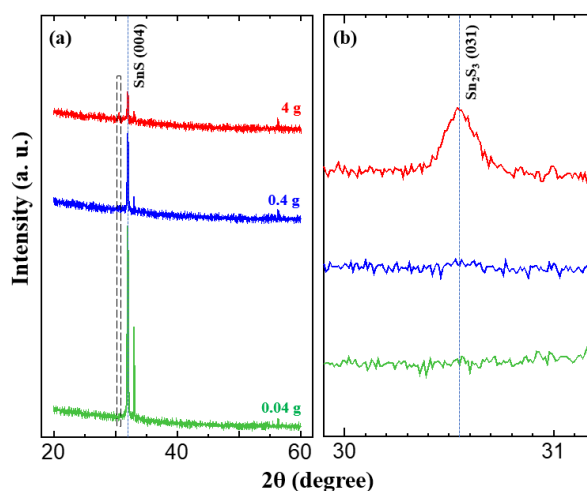


Fig. 1 XRD patterns of SnS thin films treated with sulfurization with different amounts of sulfur powder. (a) whole region, and (b) enlarged in the dashed square in (a).

低温液相プロセスによる SnO₂ 薄膜の作製と特性評価

Properties of SnO₂ films grown by low temperature solution process

名工大工, °(M2)三里康 ,ニラウラ マダン, 市村正也

Nagoya Institute of Technology., °Ko Misato, Madan Niraula, Masaya Ichimura

E-mail:k.misato.459@stn.nitech.ac.jp

[はじめに]

SnO₂はワイドバンドギャップを持つ n 型半導体であり、電極用材料やペロブスカイト太陽電池の n 型半導体層として使われている。本研究では p 型バルク CdTe 結晶と SnO₂膜による p-n ヘテロ接合を作製し、放射線検出器としての応用を目指している。しかし、バルク CdTe 結晶は高温プロセスに弱く、結晶の電気特性が劣化してしまうため、低温で成膜できるドロップ蒸発法¹⁾に着目して検討を行った。ここではドロップ蒸発法を用いて成膜した SnO₂薄膜の特性評価と、作製した CdTe/SnO₂ p-n ヘテロ接合の電気特性について報告する。

[実験方法]

Na₂SnO₃を蒸留水に溶かして 50mM 前駆体溶液を作り、適量を ITO 基盤に滴下し 60℃のホットプレートで蒸発させた。次に試料を蒸留水で洗浄して窒素ブローで乾燥させた。この工程を数回繰り返して堆積して得られた膜を 100 ~300℃で大気アニールを行い、数 μ m の SnO₂膜を作製した。成膜した試料は、AES による組成分析を行い、さらに真空蒸着によって In 電極を形成し抵抗率測定を行った。その後、p 型バルク CdTe 結晶上に堆積を行い、p-n ヘテロ接合を作製した。電極として CdTe 側には Au, SnO₂ には In 電極を蒸着し、電流－電圧測定を行った。

[実験結果]

図 1 に堆積後に 100℃ ,200℃ ,300℃ アニールを行った試料の AES 測定結果を示す。この結果から、300℃アニール時に O/Sn 比が 2.2 で、得られた膜は SnO₂と考えられる。

図 2 に作製した p-n ヘテロ接合の電流電圧特性を示す。整流性が観察され、また逆方向バイアス印加時に暗電流が低く抑えられていることが確認された。さらに、この試料による γ 線の検出が可能であることも確認された。

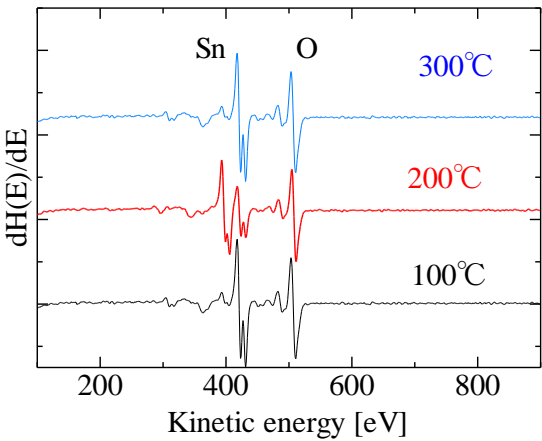


Fig. 1 AES spectrum of SnO₂ film annealed at different temperature

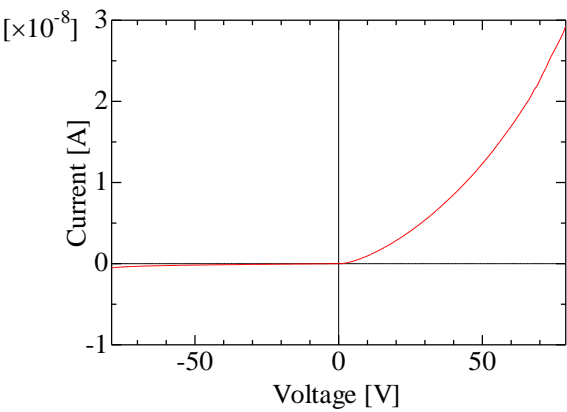


Fig. 2 I-V characteristic of p-CdTe/SnO₂ heterojunction

1 : T.Li, M.Ichimura : *Materials*,16, 5273 ,(2023).

還元雰囲気スパッタリングと成膜後アニーリングによる
SnO₂ ターゲットからの SnO 製作最適化

Optimization of SnO fabrication using SnO₂ target by sputtering and post-deposition
annealing in reducing atmosphere

工学院大, °(M2) 小林 翔, 木菱 完太, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Tsubasa Kobayashi, Kanta Kibishi, and Shinya Aikawa

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

酸化スズは、同一材料で p および n 型を形成できる半導体として注目されている¹⁾。p 型伝導を示す SnO は、バンド分散が大きく、有効質量が軽いため、高い正孔移動度を持つ p 型酸化物が期待できる²⁾。スパッタプロセスで製作される SnO 膜は、Sn や SnO₂ ターゲットを原料として用いている^{3, 4)}。しかし、SnO は 270 °C 以上の高温で不均化反応($4\text{SnO} \rightarrow \text{Sn}_3\text{O}_4 + \text{Sn} \rightarrow 2\text{SnO}_2 + 2\text{Sn}$)が生ずるため⁴⁾、プラズマを活用するスパッタでは、SnO ターゲットによる SnO 薄膜の条件調整が非常に厳しい。また、金属 Sn ターゲットからの SnO 作製は、成膜時の酸素ガス流量の増減に伴い、ターゲットが金属や化合物に変化するヒステリシス現象を起こしてしまう⁵⁾。この課題に対し、Hsu らはロバストな SnO₂ ターゲットを用い、高濃度の水素雰囲気下で還元させることで SnO 膜の製作を行った⁶⁾。SnO₂ ターゲットは、低融点 Sn ターゲットや低密度 SnO ターゲットに比べ極めて安定なため、広範囲にスパッタ成膜条件を変化させることができる。その一方、高濃度水素による還元プロセス⁶⁾や 1000 °C 以上での高温熱処理⁷⁾が必要なため、水素混入によるイオン化不純物散乱に伴う電界効果移動度の低下⁸⁾や SnO₂ の不均化反応による Sn₃O₄ の形成⁷⁾が懸念される。我々は、低水素濃度での還元スパッタと 800 °C のアニールが SnO₂ を SnO に還元できることを報告してきた⁹⁾。しかし、30 分間の高温水素アニールでは、不均化反応とともに SnO_x 膜表面での Sn の析出と凝集により薄膜の平滑性が失われた。そこで本研究では、この問題を解決するため、アニール条件の最適化に取り組んだので報告する。

RF マグネトロンスパッタリングを用いて SiO₂ 付き Si 基板上に、SnO_x 薄膜を Ar/H₂ ガス雰囲気で、100 nm 成膜した。ターゲットは SnO₂ を用い、成膜圧力を 0.15 Pa、Ar に対する H₂ の含有量 (H₂/Ar) が 3% のフォーミングガスを用いた。RF パワーは 300 W で成膜した。成膜後、卓上急速ランプ加熱装置を用いて Ar/H₂ 雰囲気 (H₂/Ar: 3%) で 400, 500, 600, 700, 800 °C で 1 分アニールを行った。製作した薄膜は X 線光電子分光測定 (XPS, JEOL JPS9030) で結合状態を評価した。

Fig.1 に 300 W で成膜した SnO_x 膜の Sn 3d_{5/2} 軌道の XPS スペクトルより、各成分のピーク面積比を示す。400~600°C でアニールを施した膜は、Sn⁴⁺ 成分が多く SnO₂ 優勢膜であることが確認された。また、アニール温度の増加に伴い Sn⁴⁺ 成分が減少し、Sn²⁺ 成分の増加が確認された。これは、アニール温度の増加に伴い還元力が増加していることが考えられる。700°C でアニールを施した膜では、Sn⁴⁺ 成分の大幅な減少と Sn²⁺ 成分の大幅な増加に伴い、Sn²⁺ 成分が支配的となった。これは、700°C の水素アニールが、SnO₂ 膜を還元したことで SnO 優勢膜になったと考えられる。アニール温度を 800°C に増加させた膜では、Sn⁴⁺ 成分が支配的となり、Sn²⁺ 成分の大幅な減少と Sn⁰ 成分の大幅な増加が確認された。これは、アニール処理で一度 SnO になった膜が過剰に熱処理されたことで、不均化反応を起こしたことが考えられる。

以上の結果より、Ar/H₂ 中 1 分アニールでは 700 °C で最も SnO 成分が多い薄膜が得られることがわかった。

References

1) E. Egbal, *et al.*, *Materials* 247, 211-214 (2019).
2) Z. Wang, *et al.*, *Advanced Materials* 28, 20, 3831-3892 (2016).
3) J. A. Caraveo, *et al.*, *ACS nano* 7, 6, 5160-5167 (2013).
4) T. Yang, *et al.*, *Materials Letters* 139, pp39-41 (2015).
5) K. Strijckmans, *et al.*, *J. Appl. Phys* 124, 241101 (2018).
6) P.-C. Hsu, *et al.*, *ACS Appl. Mater Interfaces* 6, 13724–13729 (2014).
7) E. R. Leite, *et al.*, *European Ceramic Society* 21, 669-675 (2001).
8) L. Xue, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys* 22, 19275-19281 (2020).
9) 小林他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-A302-13.

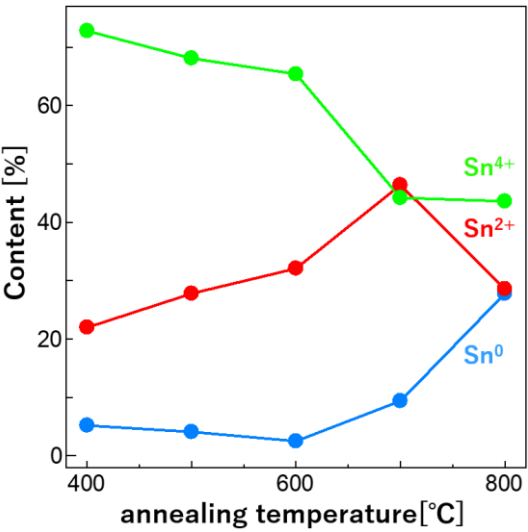


Fig. 1 Peak area ratio of Sn⁴⁺, Sn²⁺, and Sn⁰ for the fabricated SnO_x films annealed in Ar/H₂ atmosphere for 1 min.

TEM 観察を用いた TiO_2 (001) 基板上ルチル型 GeO_2 薄膜の構造解析TEM analysis of rutile-type GeO_2 film on TiO_2 (001) substrate1. 京大, 2. 北大, 3. 東北大, 4. 立命館大, °高根倫史¹, 小西伸弥¹, 大多亮²,早坂祐一郎³, 若松岳¹, 磯部優貴¹, 金子健太郎⁴, 田中勝久¹1. Kyoto U, 2. Hokkaido U, 3. Tohoku U, 4. Ritsumeikan U, °H. Takane¹, S. Konishi¹, R. Ota²,Y. Hayasaka³, T. Wakamatsu¹, Y. Isobe¹, K. Kaneko⁴, K. Tanaka¹

E-mail: takane.hitoshi.33v@st.kyoto-u.co.jp

4.7 eV のバンドギャップを有し, 両極性ドーピングが可能と予測されるルチル型 GeO_2 (r- GeO_2) は, 次々世代ワイドバンドギャップ半導体として注目されている. 我々は, 入手が容易な r- TiO_2 単結晶基板上に r- GeO_2 エピタキシャル薄膜を作製できることを示した[1,2]. しかし, r- TiO_2 基板上のヘテロエピタキシャル r- GeO_2 薄膜において, 約 4.3% (a 軸方向) の格子不整合度に起因して, 高密度の転位が生成した[1,2]. 実験的な報告の少ない r- GeO_2 薄膜において, 転位を含めた構造を明らかにすることは, デバイス実装時の信頼性向上のために不可欠であるだけでなく, r- GeO_2 の機械的性質に関わる基礎的な知見を得る上でも重要である. そこで本研究では, TEM 観察を用いて r- TiO_2 (001) 基板上 r- GeO_2 薄膜の構造解析を試みた.

r- TiO_2 (001) 基板上に r- GeO_2 薄膜をミスト CVD 法により成長させた. この試料に対して, [001]および[110]方向から TEM 観察を行った. 薄膜に対する SAED 像 (Fig.1) および断面の EDX 分析より, 成長した薄膜がルチル構造を有する GeO_2 であること, ならびに, 基板から薄膜への Ti の拡散がないことが確認された. また, 二波回折条件における断面 TEM 像より, 薄膜内に刃状, らせん, 混合転位が混在していることが示唆された (Fig.2). さらに, 平面 HAADF-STEM 像より, 薄膜内の刃状転位の一部が, $\mathbf{b} = \langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$ となるバーガースベクトルを有することが推定された (Fig.3). 当日はより詳細な TEM 解析の結果を述べる.

本研究の一部は, 科研費 (21H01811), 文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (JPMXP1223HK0049, 北海道大学) の支援を受け実施された.

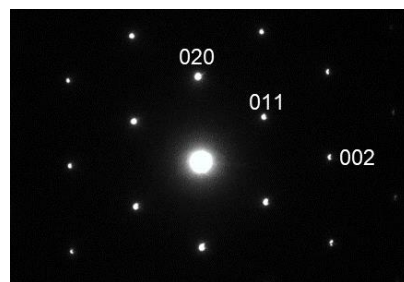
[1] H. Takane et al., *Appl. Phys. Lett.* **119**, 062104 (2021).[2] H. Takane et al., *Appl. Phys. Lett.* **120**, 099903 (2022).Erratum: [*Appl. Phys. Lett.* **119**, 062104 (2021).]

Fig. 1. SAED pattern of r- GeO_2 film viewed along [100] direction.

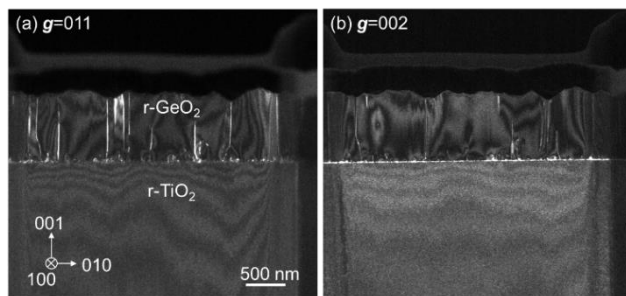


Fig. 2. Cross-sectional DF-TEM images of r- GeO_2 on r- TiO_2 under two-beam diffraction condition with (a) $g=001$ and (b) $g=002$.

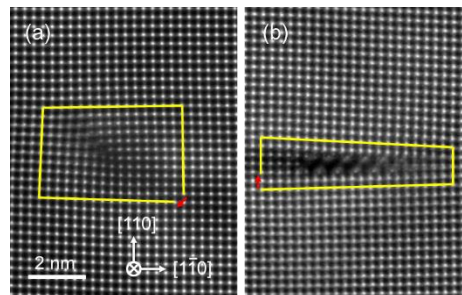


Fig. 3. Plane-view HAADF images of r- GeO_2 with the projected Burgers vector of (a) $\mathbf{b}_c = [100]$ and (b) $\mathbf{b}_c = [110]$.

ミスト CVD 法により作製した酸化亜鉛薄膜の熱処理による特性変化

Property changes of ZnO thin films grown by mist CVD with heat treatment

高知工大 シス工¹, 総研² ○(B)大橋 亮介¹, (D)安岡 龍哉¹, (M1) 岡田 達樹¹

川原村 敏幸^{1,2}

Sys.Eng.^{1, 1}, Res.Inst.², Kochi Univ. of Tech.°Ryosuke Ohashi¹, Tatsuya Yasuoka¹, Tatsuki Okada¹,
and Toshiyuki Kawaharamura^{1,2}

E-mail: 250031m@ugs.kochi-tech.ac.jp, kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

背景

近年、酸化物薄膜作製手法として多くの関心を集める手法の一つに大気圧下で多種多様な機能性薄膜を作製可能な「ミスト CVD 法」がある[1]。これは原料となる元素を含むミストを基板上で熱分解することで機能薄膜を形成する手法である。また、大気圧下での成膜のため、本研究で用いた酸化亜鉛(ZnO)薄膜などの酸化物半導体作製に適している。ZnO 薄膜は室温でバンドギャップ 3.37eV 程度の安価な酸化物半導体であり、透明電極として太陽電池やディスプレイなどへの応用が期待されている。また、ZnO の結晶構造は六方晶ウルツ鉱構造であり、c 軸配向しやすい物質である。したがって、ZnO 薄膜の単結晶化実現においては、成膜条件の選定や ZnO 薄膜への後処理による特性操作による c 軸配向の改善が必要不可欠である。本発表では、ミスト CVD 法を用いて作製した ZnO 薄膜に対して熱処理を行った際の特性変化について報告する。

実験方法

まず、ZnO 薄膜の作製に際し、本研究の先行研究[2]を参考に、石英基板上に c 軸配向しやすい成膜条件を選出した。Zn(acac)₂を出発原料として、メタノールと EDA, H₂O(90:3:7)の混合溶媒に溶解して原料溶液とした。出発原料の仕込み濃度を 20 mmol/L に固定し、成膜温度を変化させた。また作製したサンプルのうち、最も c 軸配向していると考えられる ZnO 薄膜に対して様々な温度下で XRD 測定を行い、測定後の薄膜の特性変化について調査した。

結果と考察

Fig.1 に作製した成膜温度 150℃から 450℃にかけての ZnO 薄膜の XRD 測定結果を示す。グラフの(002)面ピークより、c 面配向が最も顕著であったのは 200~250℃の温度帯であった。これに対して、300℃以降から急激に(002)ピーク強度が減少し、(101), (102), (103), (201)面のピークが確認された。このことから 250℃~300℃帯において多結晶化していると推察される。したがって、より確実に c 面配向すると考えられる 200℃成膜の ZnO 薄膜に対し、200℃~800℃の大気雰囲気下で熱処理を行った。Fig.2 に XRD 測定結果を示す。Fig.2 より熱処理温度の増加に伴い(002)面ピーク強度が増加していることが確認された。このことから、熱処理による c 面配向改善が期待される。発表当日はより詳細な温度条件下での ZnO 薄膜の測定結果、異なる熱処理温度や使用する ZnO 薄膜の変更による特性変化、熱処理前後の AFM 像などの結果とこれらを交えた考察について報告を行う。

[1] T. Kawaharamura, JJAP 53 05FF08 (2014), [2] 西 美咲, 高知工科大学修士学位論文 (2018)

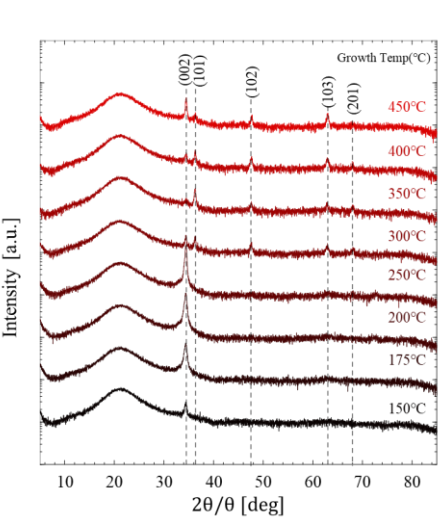


Fig. 1 XRD measurements at ZnO deposition temperatures from 150 °C to 450 °C.

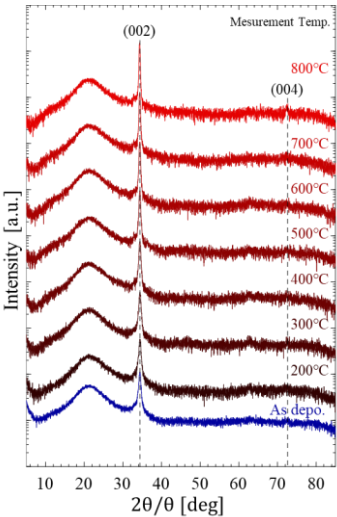


Fig. 2 XRD measurements of 200°C deposited ZnO thin film in 200°C to 800°C environments

Cu, N 共添加 ZnO 薄膜の電気特性の熱処理温度依存性

Dependence of Annealing Temperature on Electrical Properties of

Cu and N Co-doped ZnO Films

明大理工, [○](M2) 田中雅樹, 勝俣裕

Meiji Univ., [○]Masaki Tanaka, Hiroshi Katsumata

E-mail: ce231049@meiji.ac.jp

【はじめに】

ZnO（酸化亜鉛）は 3.37 eV のバンドギャップを持つ n 型半導体であり、ワイドバンドギャップかつ可視領域での透過率が非常に高いため紫外発光デバイスや透明電極材料として注目されている[1]。しかし、ZnO は酸素空孔や格子間亜鉛などのドナー性欠陥による自己補償効果のために p 型電気伝導制御が困難な材料として知られている。本研究では p 型 ZnO 薄膜の形成を目的として、Cu と N のダブルアクセプタドーピングを試みた。RF マグネトロン共スパッタリング法により Cu、N 共添加 ZnO 薄膜を成膜し、その後の熱処理温度が ZnO 薄膜の電気特性に及ぼす影響を評価した。形成した薄膜は半導体固体電池の p 層への応用も検討している[2]。

【実験方法】

ZnO ターゲット（純度: 99.99%, $\phi 101.6 \times t 5$ mm, 高純度化学研究所）の上に、Cu チップ（純度: 99.99%, $10 \times 10 \times t 1$ mm, 高純度化学研究所）を同心円状に 4 枚置き、RF マグネトロン共スパッタリング法により、Ar、N₂および O₂ ガス雰囲気中で石英ガラス基板 (Labo-USQ, $20 \times 20 \times t 0.5$ mm) 上に Cu、N 共添加 ZnO 薄膜を 200-300 nm 成膜した。ガス総量は 10 sccm、ガス比は Ar: O₂: N₂=1: 6: 3 とした。その後、N₂ 雰囲気中にて 650-900℃で各々 1 時間熱処理を行った。薄膜の分析法として、触針式膜厚、X 線回折、光透過・反射、ホール効果測定等を用いた。

【結果と考察】

Fig. 1 に Cu、N 共添加 ZnO 薄膜の XRD スペクトルの熱処理温度依存性を示す。熱処理温度による配向性の変化は見られなかった。Fig. 2 に XRD スペクトルから求めた ZnO (002) 面の FWHM（半値幅）およびピーク位置の熱処理温度依存性を示す。熱処理温度を上げると、650-750℃の範囲で FWHM は減少した。800℃で FWHM は増加したが更に温度を上げると減少し 900℃で最小を示した。ホール効果測定より、650-750℃および 900℃の薄膜は p 型伝導を示したが、800℃および 850℃の薄膜は n 型伝導を示した。酸素空孔がドナーとして作用するため、酸素脱離が原因で n 型伝導が得られたと考えられる。これらのことから、800℃で FWHM が増加した原因として熱処理によって酸素が脱離したことが考えられる。900℃で p 型伝導が得られた原因としては亜鉛脱離や熱処理によるドーパントの活性化が考えられる。

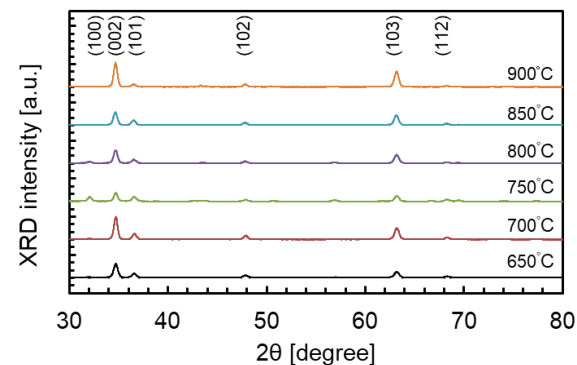


Fig. 1 Dependence of XRD spectra of Cu, N co-doped ZnO films on the annealing temperature.

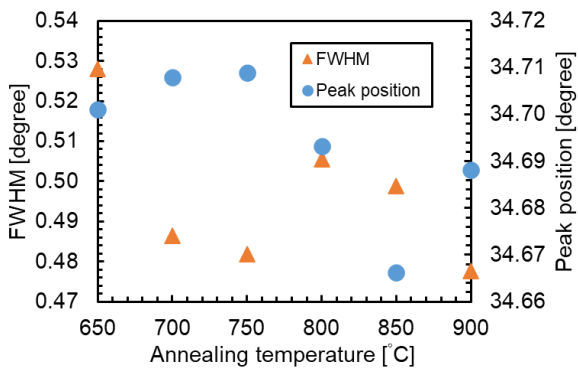


Fig. 2 Dependence of ZnO (002) FWHM and peak position of Cu, N co-doped ZnO films on the annealing temperature.

[1] 八百 隆文, 応用物理, **82**, 10, 852 (2013).
[2] Atsuya Sasaki et al., Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 041201 (2018).
[3] 田中 雅樹, 勝俣 裕, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-P09-21 (2023).

表面実装パッケージ型 ZnO 圧力センサの圧力応答性評価

Characterization of pressure response in a surface mount package ZnO pressure sensor

岩手県工技センタ¹, 岩手大², [○]遠藤治之¹, 二瓶貴之¹, 目黒和幸¹, 小田英樹¹, 柏葉安兵衛²

Iwate Ind. Res. Inst.¹, Iwate Univ.², [○]H. Endo¹, T. Nihei¹, K. Meguro¹, H. Oda¹, and Y. Kashiwaba²

E-mail: haru-endo@pref.iwate.jp

1. はじめに 我々は自動車用燃焼圧センサを目指し、圧力-電気変換材料として ZnO 基板を使用した圧力センサ開発を進めてきた¹⁾。これまで、高温での素子内部インピーダンス低下を抑制する目的で高抵抗 Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を成膜した積層型圧電素子を提案²⁾し、高温における抵抗値の低抵抗化抑制効果を確認した。また、インピーダンス特性については共振・反共振法によりその効果の検証³⁾を進めてきたが、高温下での圧力応答時における高抵抗化効果は検証できていない。そこで本研究では、圧力センサチップを表面実装型パッケージ (SMD-PKG) に組立て、最初の評価として室温における圧力応答性評価を行ったので報告する。

2. 実験及び結果 実験には両面ミラー高抵抗 ZnO 基板 ((0001); 東京電波株) を使用した。基板両面ヘリフトオフ法により Pt(80 nm)/Ti(20 nm) を 1.5 × 1.5 mm² サイズにパターニング後、2.0 × 2.0 mm² サイズにダイシングしチップ化した。使用した SMD-PKG はアルミナ製 (外形 6.5 × 6.5 × 1.01 mm³, アルミナ PKG; 京セラ株) で、AuGe 高温はんだ (厚さ 100 μm) を真空中 650℃20 分間アニールして溶解し、ZnO 圧力センサチップの O 面をダイボンディングした。なお、真空中でのアニールで素子抵抗が 10¹¹ Ω 台から 10⁷ Ω 台へ低抵抗化してしまうため、600℃ 2 時間酸素中で熱処理することで 10¹¹ Ω 台まで高抵抗化した。ダイアフラムは厚さ 100 μm のインコネル製で、SMD-PKG のリング部へ四隅をスポット溶接により固定し、圧力センサチップの Zn 面に形成した上部電極にダイアフラムを接触させて導通をとった。

圧力応答性は、SMD-PKG のダイアフラムに圧縮空気で駆動したピストンを接触させて印加し、圧縮空気の圧力を変えて評価を行った。圧力センサ出力は、圧電素子用データ収集システム (CN-0350; アナログデバイsez) へダイアフラムと SMD-PKG 裏面電極をプローブで接続して測定した。なお、印加する圧力は、ピストンによる圧力をロードセル (LSMSB-5K; ミネベアアツミ株) で測定しキャリブレーションした。

Fig.1 に圧縮空気圧力 0.7 MPa で駆動したピストンの圧力印加に対する電圧波形、同図挿入図に測定に使用したセンサの外観写真を示す。圧力印加により発生した電圧がピークに達した後、センサ内部抵抗と回路のインピーダンスにより放電されて電圧降下し、圧力印加解除とともに下限値に到達している。Fig.2 には印加圧力を 0.7 MPa から 0.05 MPa まで変化させて出力電圧を各 5 回測定した平均値と線形近似を行った結果を示す。印加圧力に対して線形に出力電圧が観測されていることから、バルク ZnO 基板を受圧部とした ZnO 圧力センサがこの印加圧力範囲ではリニアに応答することが分かった。

3. まとめ ZnO 圧力センサチップを SMD-PKG に実装して圧力応答性を評価し、印加圧力に対してリニアに電荷出力することを実証した。

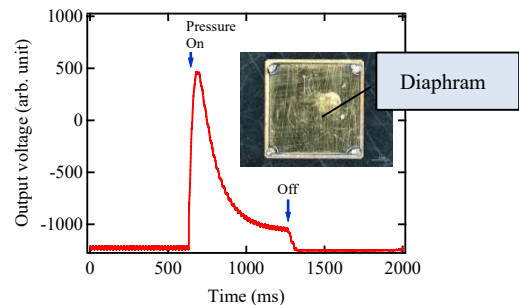


Fig. 1 Output voltage response to applied pressure at 0.7 MPa. Inset shows optical photograph of the packaged sensor. (Diaphragm size:5.9 × 5.9 mm²)

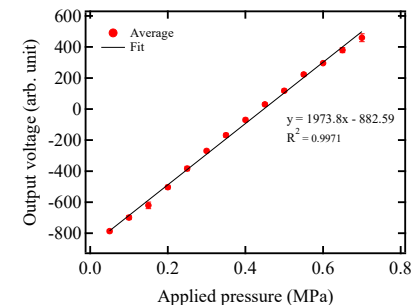


Fig. 2 Output voltage as a function of applied pressure.

参考文献

1) 遠藤治之ほか, 特許 5256423.

2) 遠藤治之ほか, 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-Z33-8.

3) H. Endo *et. al.*, ssdm2021、J-2-08.

岩塩構造 MgZnO 混晶のバンド端付近における光学特性

Optical Property Near The Band Edge of Rocksalt-Structured MgZnO Alloys

工学院大¹, 富山県立大², [○]三富 俊希¹, 小川 広太郎¹, 田中 恭輔¹, 根本 亮佑¹,
太田 優一², 山口 智広¹, 本田 徹¹, 尾沼 猛儀¹

Kogakuin Univ.¹, Toyama Prefectural Univ.², [○]T. Mitomi¹, K. Ogawa¹, K. Tanaka¹, R. Nemoto¹,
Y. Ota², T. Yamaguchi¹, T. Honda¹, and T. Onuma¹

E-mail: cm23066@g.kogakuin.jp

[はじめに] 岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛(RS-Mg_xZn_{1-x}O)は、7.7 eV の MgO を起点としてバンドギャップ変調が可能であり、深紫外・真空紫外域の発光素子材料として期待される[1-3]。これまでに MgO モル分率 $x=0.65\sim0.99$ の RS-Mg_xZn_{1-x}O 薄膜のフォトルミネッセンス(PL)、フォトルミネッセンス励起(PLE)測定の結果から、バンド構造と発光特性の関係を議論してきた[4,5]。本講演では、膜厚の異なる試料を新たに準備し、透過、反射スペクトルの温度依存性からバンド端付近の光学特性について議論した結果を報告する。

[実験] ミスト CVD 法により MgO (100)基板上に RS-Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を成長させた[6]。前駆体溶液の溶質には酢酸原料[Mg(CH₃COO)₂·4H₂O と Zn(CH₃COO)₂·4H₂O]を使用した。原料溶液中の金属イオンモル濃度は 0.01 mol/L とし、Mg と Zn の混合モル比を変化させた。成長温度 700 °C、成長時間は 5~60 min とした。薄膜の MgO モル分率は $x=0.65\sim0.92$ で、膜厚は 40~290 nm であった。透過、反射測定では、光路を窒素で置換した VUV 分光システムを用いた[3]。光源には重水素ランプを用い、分光器により単色化した光を集光して試料に照射した。

[結果と考察] Fig.1 に RS-Mg_{0.73}Zn_{0.27}O 薄膜の 6 K における PL, PLE[4,5]、反射スペクトル、 $(ah\nu)^2$ 対光子エネルギーのプロットを示す。PL スペクトルには 5.77 eV にピークが現れた。観測エネルギーを 5.51 eV とすると、PLE スペクトルは 6.09 eV で立ち上がり 6.76 eV にピークが現れた。これに対し、反射スペクトルには多重反射による薄膜干渉振動が現れ、6.78 eV にピークを観測した。さらに $(ah\nu)^2$ 対光子エネルギーのプロットには、6.8 eV 付近に急激な立ち上がり、低エネルギー側に広がる裾が観測された。直接遷移を仮定して Tauc プロットを行うと吸収端は 5.91 eV となった。これらの結果を比較すると、反射スペクトルのピークと PLE ピークが一致することから、 Γ 点での励起子遷移を反映したものと考えられ、 $(ah\nu)^2$ 対光子エネルギーのプロットの急激な立ち上がりもこれに付随することが示唆される。低エネルギー側に観測される裾は、局所的な Zn 配置によるポテンシャルの揺らぎ[2,7]、または [Zn]⁺等電子トラップ[3]に因るものと考えられる。当日は、MgO モル分率や温度依存性を含めて議論する。

[謝辞] 本研究の一部はキャノン財団、科研費(22K04952)及び工学院大学総合研究所プロジェクト研究の援助を受けた。

[参考文献] [1] H. Kaneko *et al.*, J. Appl. Express **9**, 111102 (2016). [2] T. Onuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 061903 (2018). [3] T. Onuma *et al.*, J. Appl. Phys. **134**, 025102 (2023). [4] 根本他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-31A-5 (2024). [5] 三富他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-31A-6 (2024). [6] K. Ogawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 02SP30 (2024). [7] I. Gorczyca *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 245202 (2020).

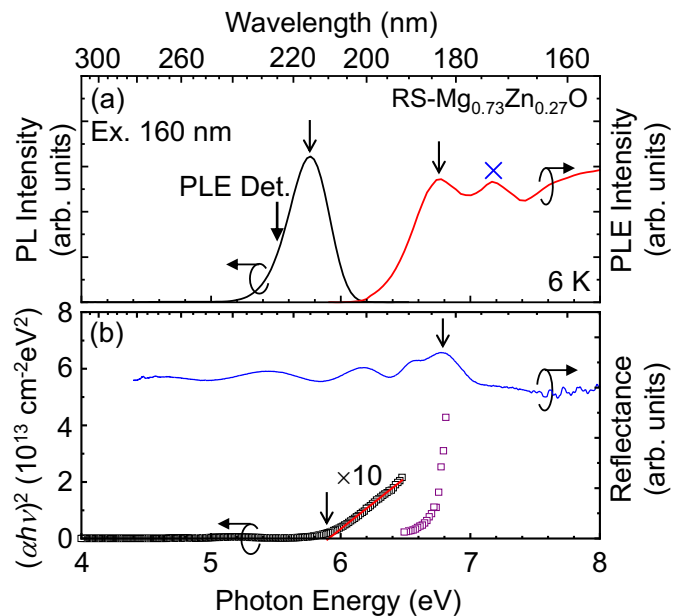


Fig. 1. (a) PL and PLE spectra, (b) $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ plot and optical reflectance spectrum at 6 K of RS-Mg_{0.73}Zn_{0.27}O film on (100) MgO substrate.

ミスト CVD 法を用いた LiGa_5O_8 薄膜のエピタキシャル成長

Epitaxial Growth of LiGa_5O_8 Thin Films via Mist CVD Method

京大院エネ科 ○池之上 卓己, 堀内 亮, 三宅 正男

Kyoto Univ., ○Takumi Ikenoue, Ryo Horiuchi, Masao Miyake

E-mail: ikenoue.takumi.4m@kyoto-u.ac.jp

Ga_2O_3 に代表されるワイドバンドギャップ酸化物半導体は、パワーデバイスなどへの応用を視野に注目されているものの、p 型化が困難という課題を抱えている。近年、 MgAl_2O_4 と同様のスピネル構造を有する LiGa_5O_8 が p 型導電性を示すことが報告された[1]。 LiGa_5O_8 のバンドギャップは 5.2 eV[2]と Ga_2O_3 と同等で、有力な p 型酸化物材料となる可能性がある。しかしながら、 LiGa_5O_8 の p 型導電性に関する報告は少なく、キャリアが生じるメカニズムも未解明で、キャリア濃度制御も実現されていない。本講演会では、まずミスト CVD 法を用いた LiGa_5O_8 のエピタキシャル成長について報告する。また、様々な条件の熱処理による p 型 LiGa_5O_8 薄膜の電気特性の変化について調査した結果についても報告する。

LiGa_5O_8 薄膜は管状炉型のミスト CVD 法により成膜した。Li 原料には Li アセチルアセトナートを、Ga 原料には Ga アセチルアセトナートを用い、化学量論比となるように混合した水溶液を原料溶液とした。成長温度を 700–884 °C、成膜ガスを乾燥空気または窒素として、サファイア基板上に成膜を行った。図 1 は得られた LiGa_5O_8 薄膜の XRD パターンである。C 面サファイア基板上に (111) 配向した LiGa_5O_8 が成長していることがわかる。ミスト CVD 法では、乾燥空気と窒素のどちらを成膜ガスとしても同様に LiGa_5O_8 がエピタキシャル成長することを確認した。乾燥空気成膜した LiGa_5O_8 が $10^5 \Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗であったのに対して、窒素成膜した LiGa_5O_8 は、ノンドープで約 $1 \Omega\text{cm}$ の比抵抗を示した。この LiGa_5O_8 薄膜はホール測定により、キャリア密度 $1.52 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $6.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の p 型導電性を示すことが確認された。講演では、熱処理による電気特性の変化についても報告する。

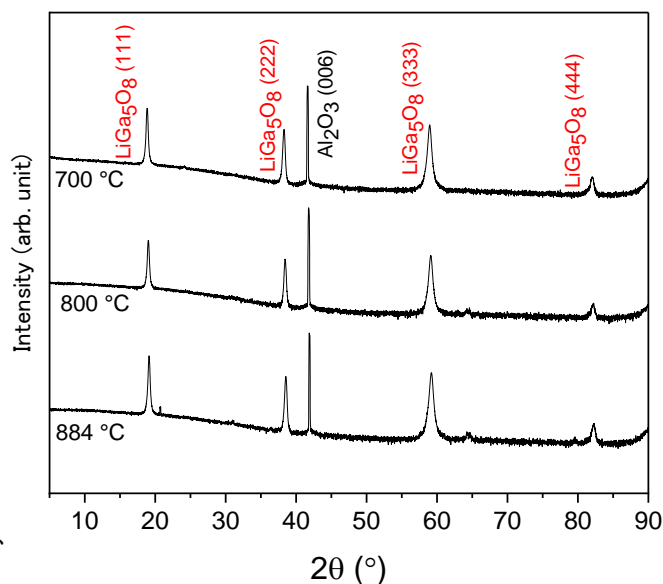


Fig. 1 XRD patterns of LiGa_5O_8 thin films via mist CVD method.

References

- [1] Kaitian Zhang, et al., Adv. Electron. Mater, 2300550 (2023)
- [2] Walter R. Lambrecht, J. Vac. Sci. Technol. A, 42 022705 (2024)

21 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」 | 一般セッション(口頭講演): 21.1 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」

[20p-A22-1~13] 21.1 合同セッションK「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」

[20p-A22-1]

[第56回講演奨励賞受賞記念講演] Ni/ β -Ga₂O₃ショットキー障壁高さの温度依存性の起源: 温度上昇に伴う β -Ga₂O₃価電子帯上端の上昇と伝導帯底の低下

○棟方 晟啓¹、佐々木 公平²、江間 研太郎²、中野 義昭¹、小林 正起¹、前田 拓也¹ (1.東大工、2.ノベルクリスタルテクノロジー)

[20p-A22-2]

LiNbO₃基板と格子整合可能な α -(In, Fe)₂O₃と α -(In, Ga)₂O₃の薄膜成長

○島添 和樹¹、西中 浩之¹ (1.京都工繊電子)

[20p-A22-3]

液相エピタキシー法によるSnドープ β -Ga₂O₃エピタキシャル膜の育成

○陳 智ジン¹、田所 弘晃¹、大下倉 太郎¹、宮本 美幸¹、印南 享¹、嘉村 輝雄¹ (1.三菱ガス化学)

[20p-A22-4]

HVPE 法による(011)面 β -Ga₂O₃基板上的ホモエピタキシャル成長

○江間 研太郎¹、林 家弘¹、上田 悠貴¹、佐々木 公平¹、倉又 朗人¹ (1.ノベルクリスタルテクノロジー)

[20p-A22-5]

β -Ga₂O₃ HVPEエピウエハの活性化アニール条件検討

○林 家弘¹、尾林 賢郷¹、西河 巴賀¹、江間 研太郎¹、山下 佳弘¹、佐々木 公平¹、倉又 朗人¹ (1.ノベルクリスタルテクノロジー)

[20p-A22-6]

β -Ga₂O₃結晶のOVPE成長における熱力学計算を用いた成長速度制御

○白石 智裕¹、今西 正幸¹、細川 敬介¹、宇佐美 茂佳¹、森 勇介¹ (1.阪大院工)

[20p-A22-7]

垂直ブリッジマン法による β -Ga₂O₃ 基板結晶のX線トポグラフィによる欠陥解析

○山口 博隆¹、加藤 有香子¹、五十嵐 拓也²、上田 悠貴²、興 公祥²、渡辺 信也²、山腰 茂伸²、倉又 朗人² (1.産総研、2.(株)ノベルクリスタルテクノロジー)

[20p-A22-8]

MOCVD 法で成膜した(001)面 β -Ga₂O₃の縦型パワーデバイス実証

○江間 研太郎¹、佐々木 公平¹、倉又 朗人¹ (1.ノベルクリスタルテクノロジー)

[20p-A22-9]

MBE 法による NiO/ β -Ga₂O₃ ヘテロ接合技術の開発

○山口 博隆¹、反保 衆志¹、永井 武彦¹、中田 義昭²、佐々木 公平² (1.産総研、2.(株)ノベルクリスタルテクノロジー)

[20p-A22-10]

β -Ga₂O₃ における塩素系ドライエッチングによるキャリアプロファイル異常とその可動性

○上村 崇史¹、東脇 正高^{1,2} (1.情通機構、2.大阪公立大院工)

[20p-A22-11]

C面サファイア基板上選択成長 α -Ga₂O₃の発光特性

○神野 莉衣奈¹、池 尙玟²、Pholsen Natthajuks¹、大槻 秀夫¹、岩本 敏^{1,2} (1.東大先端研、2.東大生産研)

[20p-A22-12]

可視光領域におけるシングルモード α -Ga₂O₃導波路の作製と光導波の観測

○(M2)飯嶋 航大¹、大槻 秀夫¹、池 尙玟²、神野 莉衣奈^{1,3}、深津 晋³、岩本 敏^{1,2} (1.東大先端研、2.東大生産研、3.東大院総合文化)

[20p-A22-13]

酸化ガリウムを用いたフォトニック結晶ナノビーム共振器の設計

○全 濟旭¹、飯嶋 航大¹、原田 直¹、池 尙玟²、神野 莉衣奈¹、岩本 敏^{1,2} (1.東大先端研、2.東大生産研)

Ni/ β -Ga₂O₃ ショットキー障壁高さの温度依存性の起源: 温度上昇に伴う β -Ga₂O₃ 価電子帯上端の上昇と伝導帯底の低下 Characterization of temperature dependence of Schottky barrier height in Ni/ β -Ga₂O₃ combined with XPS study on valence band structure of β -Ga₂O₃

東大工¹, ノベルクリスタルテクノロジー²

棟方晟啓¹, 佐々木公平², 江間健太郎², 中野義昭¹, 小林正起¹, 前田拓也¹

Univ. of Tokyo¹, Novel Crystal Technology, Inc.²

A. Munakata¹, K. Sasaki², K. Ema², Y. Nakano¹, M. Kobayashi¹ and T. Maeda¹

E-mail: munakata@wbgt.t.u-tokyo.ac.jp

酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は高耐圧かつ低損失なパワーデバイス材料として期待されている。これまで我々は、(001)面 β -Ga₂O₃ ショットキーバリアダイオード(SBD)の障壁高さの温度依存性解析に熱電子放出-拡散(TED)モデルを用いることで、電流-電圧(I - V)特性、容量-電圧(C - V)特性、IPE による光電流測定から広い温度範囲で一貫した温度依存性を得られたことを報告した。また、障壁高さの温度依存性とバンドギャップの温度依存性が一致しない原因を調べるため、XPS で価電子帯上端(VBM)のエネルギーの温度変化を調べ報告した[1]。本発表では、障壁高さの温度係数と VBM の温度依存性の関係について定量的に議論する。

実験には、(001)面 n 型 β -Ga₂O₃ SBD を用いた。高濃度 Ga₂O₃ 基板上にハライド気相成長法(HVPE)により低濃度 Ga₂O₃ 層を 10 μ m ホモエピタキシャル成長した。エピ層の実効ドナー密度は C - V 測定より 5×10^{15} cm⁻³ であった。エピ層表面に Schottky 電極として Ni/Au、基板裏面に Ohmic 電極として Ti/Au を蒸着した。XPS の測定には、電気的特性を測定したサンプルのうち、表面に電極がない部分を切り出して用いた。

図 1 に XPS から得られた VBM 付近のスペクトルの温度変化を示す。横軸は束縛エネルギー、縦軸は強度である。室温における VBM は $E_{FS} - 4.11$ eV であり、VBM は温度の上昇とともに低束縛エネルギー側に僅かにシフトした。この結果は、バンドギャップ(E_g)が温度上昇とともに縮小するという先行研究の結果と合致する[2]。図 2 には、VBM と障壁高さ($e\phi_b$)[1]のそれぞれについて温度依存性を示す。横軸は温度で、図 2 上側の縦軸は VBM - E_{FS} 、図 2 下側の縦軸は 100 K における値からの変化量である。この温度領域においてそれぞれの温度依存性は非線形であるが、簡易的に直線で近似することとすると、 E_g は -1.15 meV/K [2]、VBM は 0.81 meV/K、 $e\phi_b$ は -0.27 meV/K で温度に対して変化している。図中赤線は $E_g + \text{VBM}$ の値(-0.34 meV/K)であり、伝導帯底(CBM)の温度依存性に相当すると考えられる。簡易的な比較ではあるが、CBM の温度依存性(赤線)は $e\phi_b$ の温度依存性と概ね一致している。この結果より、 β -Ga₂O₃ の障壁高さの温度依存性は温度上昇に伴う CBM の低下を反映したものであることがわかる。このときのバンド図の概略を図 3 に示す。Si や GaAs では障壁高さの温度依存性は温度上昇に伴うバンドギャップの縮小と同程度であるが、 β -Ga₂O₃ では CBM だけでなく VBM も温度に対して顕著に変化するため、バンドギャップの温度依存性を直接は反映せず、障壁高さの温度依存性の起源は温度上昇に伴う CBM の低下であると考えられる。これらの結果は酸化ガリウム電子デバイスの温度依存性を考慮する際に有益である上、金属/ワイドギャップ半導体の物性理解において重要な知見である。

【参考文献】 [1] 棟方 他, 春応物 25p-61A-7 (2024). [2] L. Cheng *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 3053-3058 (2022).

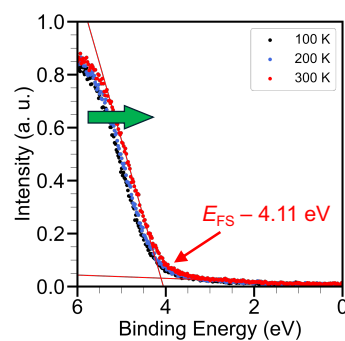


Fig. 1. Temperature dependence of valence band spectra of β -Ga₂O₃ obtained by XPS.

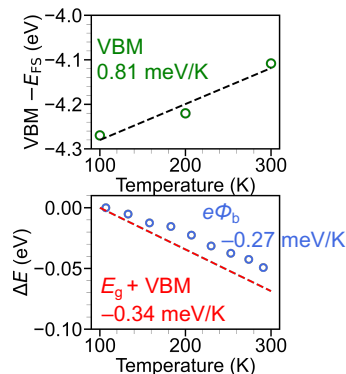


Fig. 2. Temperature dependence of valence band maximum (VBM), barrier height ($e\phi_b$), and (bandgap (E_g) + VBM).

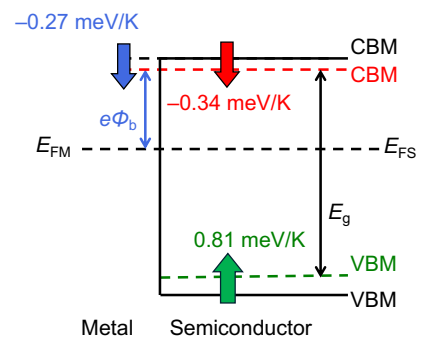


Fig. 3. Schematic of band diagram.

LiNbO₃ 基板と格子整合可能な α -(In, Fe)₂O₃ と α -(In, Ga)₂O₃ の薄膜成長

Exploring of Thin Film Growth and Lattice Matching of α -(In, Fe)₂O₃ and α -(In, Ga)₂O₃ on LiNbO₃ Substrates

京都工繊電子, [○](P) 島添 和樹, 西中 浩之

Kyoto Inst. Tech. [○]Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka
E-mail: n24a0001@kit.ac.jp

α 型酸化ガリウム(α -Ga₂O₃)はその大きなバンドギャップ(5.3 eV)から、次世代のパワー半導体材料として注目されている。 α -Ga₂O₃は準安定相であるため、サファイア(α -Al₂O₃)基板などの異種基板上に成長する必要がある。異種基板との格子ミスマッチによって薄膜内に生じる欠陥が、応用上の課題となっている。そこで、本研究では成長用基板としてニオブ酸リチウム(LiNbO₃)基板を用いるアプローチを検討した。LiNbO₃は表面弾性波フィルタ用基板として社会で広く用いられている。空間群はR3cに属し、 α -Ga₂O₃の成長用基板として一般的な α -Al₂O₃に非常に近い結晶構造を有している。図1に示すようにLiNbO₃のa軸長は0.5148 nmであり、 α -Ga₂O₃との格子ミスマッチは-3.2%と、サファイアとのミスマッチ(4.7%)より小さい。更に、同じ結晶構造であるrh-In₂O₃との混晶薄膜である α -(In, Ga)₂O₃はLiNbO₃と格子整合する組成が存在する。しかし、LiNbO₃基板上に直接Ga₂O₃を成長した場合は κ -Ga₂O₃が成長する¹⁾。そこで、本研究ではLiNbO₃と格子整合したバッファ層を成長しその上へ α -Ga₂O₃及び α -(In, Ga)₂O₃の成長を試みた。

図1に示すように、rh-In₂O₃へ α -Fe₂O₃を混晶化することでLiNbO₃と格子整合可能である。図2にミストCVDを用いて成長した α -(In, Fe)₂O₃薄膜のXRD 2 θ - ω 測定結果を示す。全てのIn組成比で α -(In, Fe)₂O₃の成長に成功した。一方で、In組成比50%以上ではIn₂O₃の最安定相であるbcc相との相分離が生じた。これはIn組成比の増加に伴って基板との格子ミスマッチが大きくなっていくからであると考えられる。In組成比30%では、ほぼ格子整合した位置に回折ピークが見られ、他の結晶相に起因するピークも観測されなかった。よって α -Ga₂O₃及び α -(In, Ga)₂O₃の成長のためのLiNbO₃とほぼ格子整合した α -(In, Fe)₂O₃薄膜の成長に成功した。当日は α -(In, Fe)₂O₃へのGa₂O₃及び(In, Ga)₂O₃の成長も報告する予定である。

参考文献 1)K. Shimazoe, et al., AIP Advances 10, 055310 (2020)

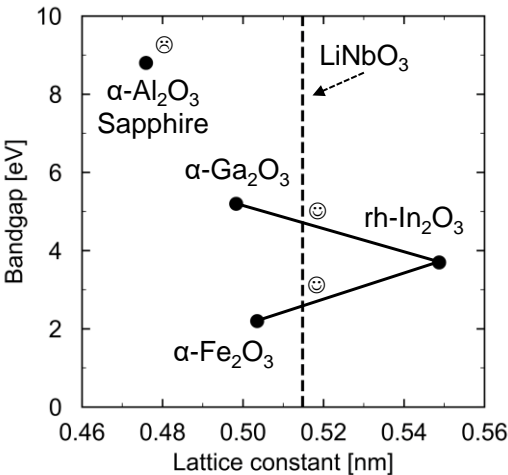


Fig. 1 Relationships between lattice constant and bandgap of the oxides used in this study

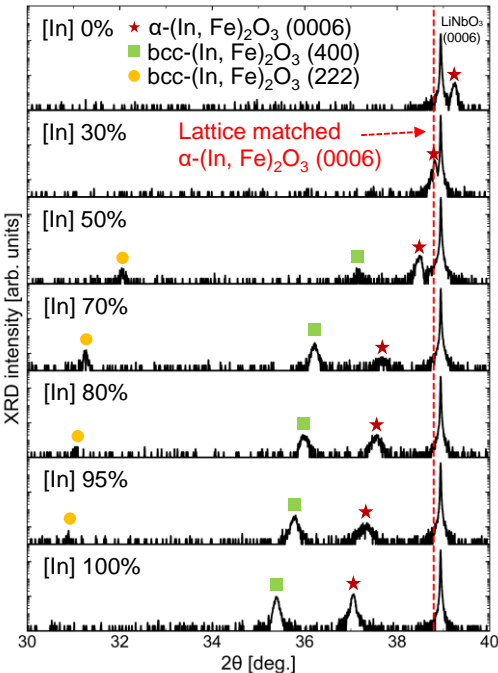


Fig. 2 XRD 2 θ - ω scan results of α -(In, Fe)₂O₃ thin films

液相エピタキシー法によるSnドーパβ-Ga₂O₃エピタキシャル膜の育成

Sn-Doped β-Ga₂O₃ Epitaxial Layer Grown by Liquid Phase Epitaxy

三菱ガス化学株式会社 東京研究所

○陳 智璿, 田所 弘晃, 大下倉 太郎, 宮本 美幸, 印南 享, 嘉村 輝雄

Tokyo Research Laboratory, Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.

○Zhijin Chen, Hiroaki Tadokoro, Taro Takakura, Miyuki Miyamoto, Susumu Innan, Teruo Kamura

E-mail: zhijin-chen@mgc.co.jp

β-Ga₂O₃は広いバンドギャップを持ちながら融液法による育成が可能な結晶であり、光デバイス、高出力パワー半導体用途として注目されている。液相成長法の一つである液相エピタキシー (LPE) 法は熱平衡に近い状態で結晶を基板上にエピタキシャル成長できるため、高品位な結晶を高速で得ることができる。著者らはβ-Ga₂O₃基板にLPE法を適用したホモエピタキシャル成長を既に報告した¹。β-Ga₂O₃のパワー半導体材料への適用においては、所望の電気特性を得るために異種元素を精密にドーピングする必要がある。そこで本発表ではLPE法を用いたβ-Ga₂O₃エピタキシャル膜の育成において、β-Ga₂O₃のドナー性ドーパントであるSnをドーピングした結果を報告する。

溶媒としてPbO及びBi₂O₃、溶質としてGa₂O₃、ドーパントとしてSnO₂を白金るつぼの中に混合し、電気炉中で加熱して溶解させた。よく攪拌してから温度を降下させ、Edge-defined Film-fed Growth法で製造されたSnドーパ(001)β-Ga₂O₃基板を接液させてエピタキシャル成長させた。SnO₂の投入量を調整することにより、ドーピング濃度の制御を試みた。

実験の結果、6~17 μm/hの高い成長速度で厚み5~60 μmのSnドーパエピタキシャル層を得た。二次イオン質量分析法 (SIMS) でエピタキシャル層中Sn濃度を測定したところ、定量結果は $9.2 \times 10^{15} \sim 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった (Figure 1)。エピタキシャル層のSn濃度は溶液のSnO₂濃度に比例することが確認された。Snドーパエピタキシャル層の結晶性をX線ロックインカーブ測定 (XRC) で評価したところ、基板と同等の結晶性が確認された。原子間力顕微鏡 (AFM) でAs Grownのエピタキシャル層表面を観察したところ、原子レベルの平坦性が確認された。

以上のことから、LPE法によるβ-Ga₂O₃エピタキシャル層の育成では、Snドーピングを行う場合でも、高い成長速度と高い結晶性を保つことが示された。さらに、SnO₂の投入量を調整することによりSnドーピング濃度の制御ができることが示された。

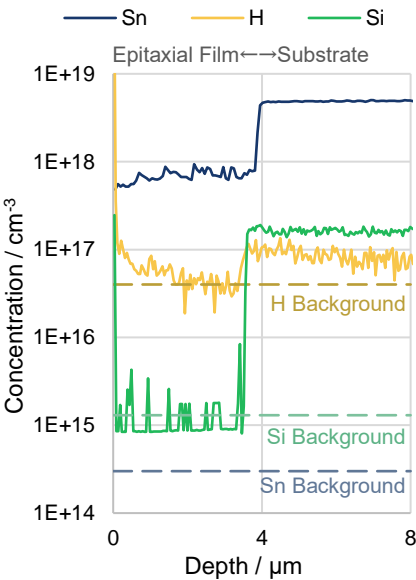


Figure 1 SIMS result showing Sn concentration of $7.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in Sn-doped epitaxial film and $4.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in Sn-doped substrate.

1 田所ら, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-31A-2 (2024).

HVPE 法による(011)面 β -Ga₂O₃ 基板上的ホモエピタキシャル成長

Homo-epitaxial growth on the β -Ga₂O₃ (011) substrate by HVPE

株式会社ノベルクリスタルテクノロジー

〇江間 研太郎, 林 家弘, 上田 悠貴, 佐々木 公平, 倉又 朗人

Novel Crystal Technology, Inc., 〇K. Ema, C.-H. Lin, Y. Ueda, K. Sasaki, A. Kuramata

E-mail: ke.ema@novelcrystal.co.jp

β -Ga₂O₃は約 4.5 eV の大きなバンドギャップを有し、SiC や GaN をしのぐ次世代パワー半導体材料として注目を集めている。我々はこれまでに、残留ドナー濃度 $1\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 、膜厚 10 μm のエピウエハ上に作製したショットキーバリアダイオード(SBD)におけるキラ欠陥密度を 0.7 個/ cm^2 まで低減させたエピウエハの開発に成功[1]しており、また 5.0 kV の耐圧を示す single-fin FET[2]などを報告している。一方で、より高耐圧のデバイスを実現するためには、より低濃度、厚膜のエピウエハが求められている。

β -Ga₂O₃ のエピウエハ成膜にはハライド気相成長法(HVPE 法)を用いており、原料生成部において金属 Ga と Cl₂ を反応させることで GaCl を生成し、その後成長部で GaCl と O₂ を反応させて β -Ga₂O₃ を基板結晶上にエピタキシャル成長させる。成長面方位は(001)面が主流であり、また HVPE 法の反応先駆体である GaCl 由来の不純物である Cl やリアクター由来の不純物である Si はドナーとしてはたらくため、これらの残留ドナー濃度を低減させることが要求される。本発表では(001)面に代わる新たな成長面方位の探索として(011)面基板上への成長を試み、表面モフォロジーや不純物取り込み、電気的特性などを評価した。

表 1 は HVPE 法を用いて(001)面および(011)面基板上に同条件で成長させたサンプルの二次イオン質量分析法(SIMS 法)による Cl および Si 濃度の結果を示した。(011)面基板上における成長では(001)面と比較して Cl および Si の取り込みが減少していることが確認され、残留ドナー濃度を低減できる面方位として期待されることが分かった。また、as-grown の表面モフォロジーは(001)面とは大きく異なることが確認され、(001)面に見られる深いピットやウエハ端部の縞状の成長[1]は観察されなかった。一方で、(011)面にも特有の異常成長部が確認されており(図 2)、当日はこれら異常成長部を低減させたエピウエハに作成した SBD の電気的特性についても報告する。

本研究成果の一部は、防衛装備庁の委託研究契約を受注した(株)日本製鋼所の下で得られたものである。

[1] 林 他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会(2022). [2] 脇本 他, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会(2021).

	(001)	(011)
Cl (cm^{-3})	8×10^{15}	8×10^{14}
Si (cm^{-3})	3×10^{15}	$< 1 \times 10^{15}$

Table I. Cl and Si impurity concentration in β -Ga₂O₃ epitaxial wafer measured by SIMS.

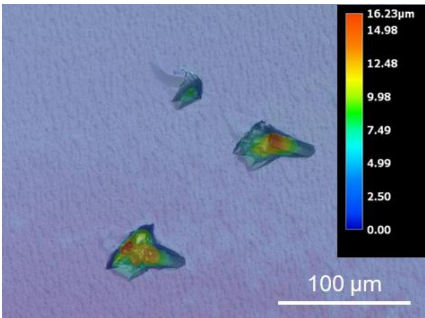


Figure 1. The surface morphology of β -Ga₂O₃ (011) epitaxial wafer grown by HVPE.

β-Ga₂O₃ HVPE エピウエハの活性化アニール条件検討

Investigation of activation annealing condition of β-Ga₂O₃ HVPE epitaxial wafer

株式会社ノベルクリスタルテクノロジー °林 家弘, 尾林 賢郷,
西河 巴賀, 江間 研太郎, 山下 佳弘, 佐々木 公平, 倉又 朗人

Novel Crystal Technology, Inc., °C.-H. Lin, K. Obayashi,
T. Nishikawa, K. Ema, Y. Yamashita, K. Sasaki, A. Kuramata

E-mail: c.lin@novelcrystal.co.jp

β-Ga₂O₃ の厚膜低濃度ホモエピタキシャル成長技術として、ハライド気相成長法(HVPE 法)が知られている。また、β-Ga₂O₃は酸素雰囲気アニールするとドナーが不活性化し、続いて窒素などの不活性雰囲気アニールすると活性化することも知られている。HVPE 成長中は、β-Ga₂O₃ 基板が酸素雰囲気に晒されるため、成膜中に基板のドナー濃度が低下する。そのため、成膜後に不活性雰囲気でのアニール処理が必須である。本研究では、アニール条件と活性化率、熱分解量、ショットキーバリアダイオード(SBD)のオン抵抗(R_{on})への影響を調査した。

最初に、Ga₂O₃ (001)基板(N_d-N_a : $6-10\times10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の熱分解量とドナーの活性化率を調査した。熱分解量と活性化率はそれぞれ、電子天秤による重量変化と、容量-電圧特性から求められる N_d-N_a の変化量から推定した。5 つの試料について、O₂ 雰囲気、1 h、1000℃で不活性化させた後、N₂ 雰囲気、1 h で、1200℃から 1450℃まで 50℃刻みで変化させて活性化アニールを行った。Fig. 1(a) と(b)に、それぞれ熱分解量と活性化率のアニール温度依存性を示す。アニール温度が上昇するにつれて熱分解量と活性化率は増加し、熱分解量は 1400℃以上のアニールで急激に増加し、活性化率は 1300℃を超えると 100%に達することがわかった。

次に 2 つのエピウエハに対してそれぞれ、1150℃(Sample A)と 1400℃(Sample B)で活性化アニールを行った。Sample A と B のエピ成膜前の基板の N_d-N_a は、 $6.7\times10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と $4.7\times10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、エピ膜厚は 8–9 μm 程度である。両試料表面に Ni/Au ショットキー電極と、裏面に Ti/Au カソード電極を形成し、SBD の電流-電圧特性評価を行った。Fig. 2 に、 R_{on} のエピ層の N_d-N_a 依存性を示す。Sample A よりも Sample B の方が R_{on} が全体的に低下している。これは、Sample B の方が基板の活性化率が向上し、抵抗成分が減少したためであると考えられる。

本研究成果の一部は、防衛装備庁の研究委託契約を受注した(株) 日本製鋼所の下で得られたものである。

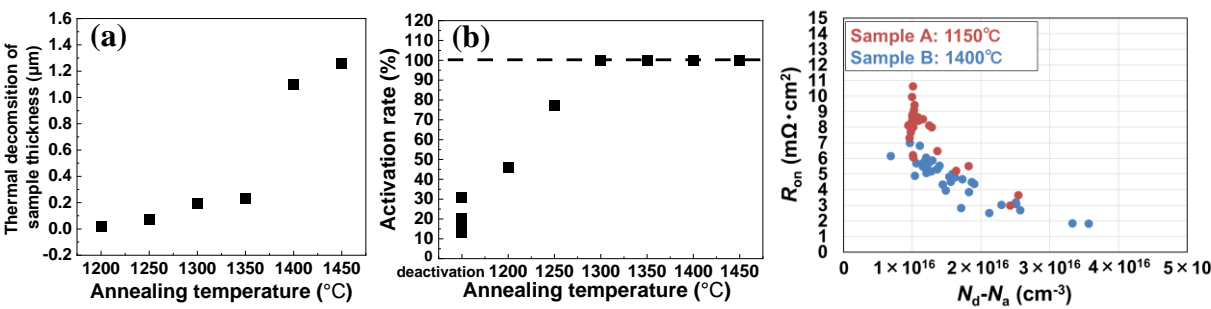


Fig.1 (a) Thermal decomposition of sample thickness and (b) activation rate of β-Ga₂O₃ substrates dependence on annealing temperature.

Fig.2 R_{on} of SBDs with annealing temperatures of 1150 and 1400 °C.

β-Ga₂O₃ 結晶の OVPE 成長における熱力学計算を用いた成長速度制御

Growth rate control of β-Ga₂O₃ crystal growth in OVPE method using thermodynamic calculations

阪大院工¹

○白石 智裕¹，今西 正幸¹，細川 敬介¹，宇佐美 茂佳¹，森 勇介¹

1. Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ.

○T. Shiraishi M. Imanishi¹, K. Hosokawa¹, S. Usami¹, Y. Mori¹

E-mail: shiraishi@eei.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】パワーデバイス半導体需要の高まりにより GaN, SiC, β-Ga₂O₃ といったワイドギャップ半導体に注目が集まっている。特に β-Ga₂O₃ はパワーデバイスへの有用性を示すバリガ指数が極めて高く、液相成長法による高品質なバルク結晶の作製が実用化されていることもあり盛んに研究がなされている。高性能なデバイスを実現するためには高純度なエピ膜が必要不可欠であり、有機金属気相成長法（MOVPE）法やハライド気相成長（HVPE）法によるエピ膜の育成が取り組まれている。^[1,2] 他方、これらの手法は原料由来の不純物である C や Cl が混入する懸念がある。これらの課題に対処するため、我々は酸化物を前駆体とした気相成長法であるオキサイド気相成長法（OVPE）法を用いて酸化ガリウム薄膜作製に取り組んできた。

先行研究より OVPE 法を用いたサファイア基板上 β-Ga₂O₃ 結晶成長において成長速度は熱力学計算の概ね一致することが報告されている。^[3] 今回の報告では、熱力学計算結果を参考に各温度において駆動力が等しくなるようなガス流量条件を算出した後、各流量において(001) β-Ga₂O₃ 基板上に成長を行い、成長速度が維持されるか検証した。

【実験と結果】種基板として長形状（12x25 mm）の Sn ドープ(001) 面 β-Ga₂O₃ 基板を用いた。III 族源として Ga₂O ガスを、VI 族源として H₂O を用いた。Ga₂O ガスは Ga と H₂O ガスを反応させて生成した。まず熱力学計算を用いて各温度帯で同等の成長速度が得られる条件を探索した。解析の結果は Fig. 1 に示しており、各温度において Ga₂O 分圧が等しくなるようなガスフロー条件を定めた。次に得られた条件を用いて各温度で実験を行い再現性の検証を行った。Fig. 2 に実験で得られた温度と薄膜の成長速度の関係を示した。1040℃から 1060℃までは熱力学計算で予測したように、約 1.6 μm/h の成長速度を維持することができた。一方で 1080℃を超えてくると熱力学計算の予測から乖離し、成長速度の著しい低下が見られた。これは高温による脱離の影響が大きくなったためと考えている。

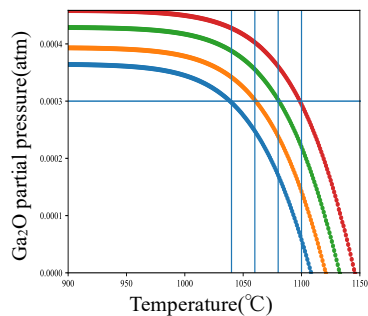


Fig. 1 Thermodynamic analysis of Ga₂O partial pressure.

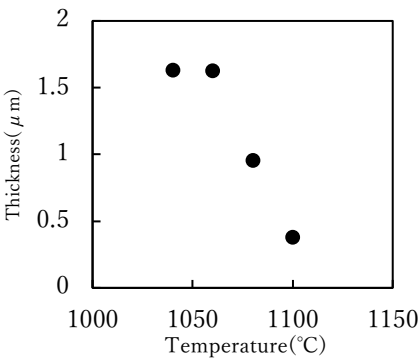


Fig. 2 Growth film thickness.

参考文献：[1] H. Murakami *et al.*, Appl. Phys. Express **8** (2015) 015503. [2] K. Goto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **60** (2021) 045505. [3] R. Togashi *et al.*, IWGO-4, October 24, 2022, Pos 1-15

垂直ブリッジマン法による β -Ga₂O₃ 基板結晶の X 線トポグラフィによる欠陥解析

X-ray topographic characterization of β -Ga₂O₃ crystals
grown by vertical Bridgman method

産総研¹, (株) ノベルクリスタルテクノロジー² ○山口博隆¹、加藤有香子¹、

五十嵐拓也²、上田悠貴²、奥公祥²、渡辺信也²、山腰茂伸²、倉又朗人²

AIST¹, Novel Crystal Technology, Inc.² Yamaguchi Hiroataka¹, Kato Yukako¹, Igarashi Takuya²,

Ueda Yuki², Koshi Kimiyoshi², Watanabe Shinya², Yamakoshi Shigenobu², Kuramata Akito²

E-mail: yamaguchi-hr@aist.go.jp

β -Ga₂O₃ はパワーエレクトロニクス材料として期待されている SiC や GaN などの物質群で、常圧で単結晶の融液成長が可能である特長をもつ。すでに、100 mm 径の Edge-defined film-fed growth (EFG) 法による電子デバイス用基板結晶が市販されている。さらに高品質化と低コスト化をめざし、垂直ブリッジマン(VB)法による結晶成長技術が開発され、6 インチ径の結晶育成と結晶欠陥の低密度化が実証された[1]。

X 線トポグラフィ (XRT) による欠陥解析では、EFG 結晶と VB 結晶には、欠陥の形態と密度において大きな違いが見られる。EFG 結晶では b 軸に伸びる長い直線状欠陥が顕著である。Fig. 1 は(010)基板の XRT 像であるが、貫通転位密度は、VB 結晶で 400-700 cm⁻²、EFG 結晶で 8000 cm⁻² と、1 ケタの違いが見られる。(001)基板で観察すると、すなわち横から見た貫通転位の正体は、VB 結晶では(001)面内に広がる転位網、EFG 結晶では直線状欠陥であることがわかった。ここで比較している 2 枚は、いずれも結晶の成長方向 (引き上げ方向) は $\langle 010 \rangle$ である。VB 結晶の成長初期の成長方向を含む結晶の XRT 像からは、初期に発生した転位群が成長とともに消失していく様子が観察された。これは、転位が成長方向に引き継がれていく EFG 結晶とは対照的であり、VB 法と EFG 法における結晶成長機構の違いを示唆している。

本研究は、科学技術振興機構研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 企業主体 (マッチングファンド型) の助成を受けた。

[1] Igarashi *et al.*, International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials 2024 (Berlin, Germany).

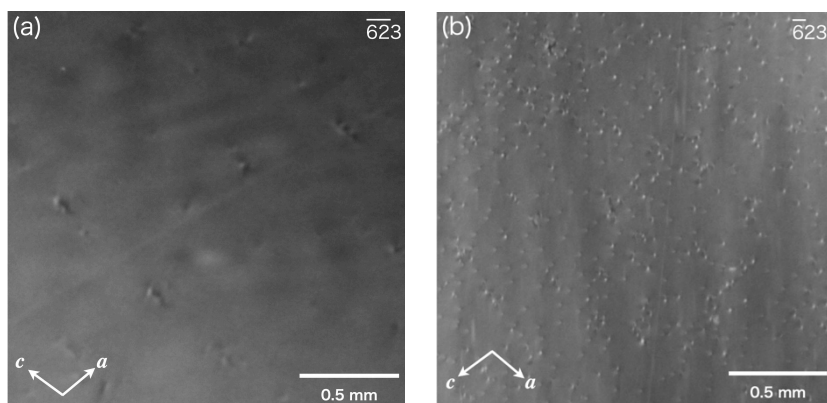


Figure 1 XRT images of β -Ga₂O₃ (010) wafers grown by (a) VB and (b) EFG methods.

MOCVD 法で成膜した(001)面 β -Ga₂O₃ の縦型パワーデバイス実証

Demonstration of vertical power devices of (001) β -Ga₂O₃ grown by MOCVD

株式会社ノベルクリスタルテクノロジー

○江間 研太郎, 佐々木 公平, 倉又 朗人

Novel Crystal Technology, Inc., ○K. Ema, K. Sasaki, A. Kuramata

E-mail: ke.ema@novelcrystal.co.jp

有機金属気相成長法(MOCVD 法)は化合物半導体の成膜工程において広く用いられる手法であり、 β -Ga₂O₃ においても(010)面や(100)面での報告が数多く存在する[1]。我々はこれまで、ハライド気相成長法(HVPE 法)を用いて(001)面 β -Ga₂O₃ 基板上にエピタキシャル膜を形成し、ショットキーバリアダイオード(SBD)や高耐圧トランジスタの動作実証を行ってきた。今後のさらなる高耐圧実証のためには、より高純度・低キャリア濃度のエピ膜が必要とされるが、HVPE 法では反応前駆体である GaCl から混入する不純物 Cl により、残留ドナー濃度を低下させることに課題がある。本研究では、MOCVD 法による(001)面 β -Ga₂O₃ 基板上のエピ成膜条件を構築し、膜中の不従物濃度や SBD の特性を評価したので報告する。

成膜装置には大陽日酸(株)製の横型 Hot-wall 式反応炉を用い、有機金属原料にトリメチルガリウムを使用した。図 1 に成長速度 3.4 $\mu\text{m}/\text{h}$ で成膜した(001)面 β -Ga₂O₃ 基板上のエピ膜の二次イオン質量分析法(SIMS 法)による不純物深さプロファイルを示している。有機金属原料に含まれる H や C、反応炉の構成材料に含まれる Si はバックグラウンドレベルであり、(001)面上に高純度なエピ膜が成膜できることが確認された。続いて、厚さ 14 μm のアンドープ膜を(001)面 β -Ga₂O₃ 基板上に形成し、SBD の試作を行った。ショットキー電極には Ni を用いた。電極サイズは直径 800 μm である。図 2 の電流密度-電圧(J - V)特性の通り、理想係数が 1.04 の良好な順方向特性と、-400 V まで測定下限程度の低いリーク電流特性が得られた。

本研究成果の一部は、防衛装備庁の委託研究契約を受注した(株)日本製鋼所の下で得られたものである。

[1] 吉永 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会(2024).

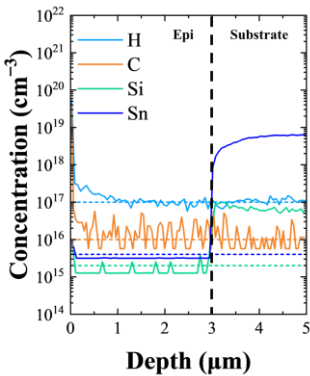


Figure 1. Impurity concentration of (001) β -Ga₂O₃ epitaxial wafer grown by MOCVD.

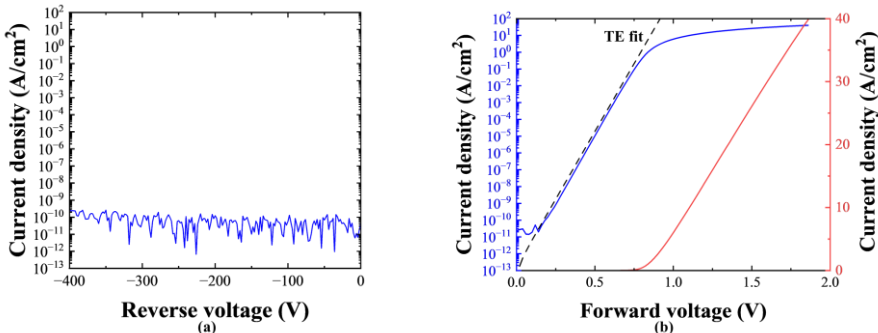


Figure 2. (a) Reverse and (b) forward J - V characteristics of SBD fabricated on (001) β -Ga₂O₃ epitaxial wafer grown by MOCVD.

MBE 法による NiO/ β -Ga₂O₃ ヘテロ接合技術の開発

Study on NiO/ β -Ga₂O₃ heterojunctions grown by MBE technique

産総研¹, (株) ノベルクリスタルテクノロジー² ◯山口博隆¹, 反保衆志¹, 永井武彦¹

中田義昭², 佐々木公平²

AIST¹, Novel Crystal Technology, Inc.² Hirotaka Yamaguchi¹, Hitoshi Tampo¹, Takehiko Nagai¹

Yoshiaki Nakata², Kohei Sasaki²

E-mail: yamaguchi-hr@aist.go.jp

β -Ga₂O₃ はパワーエレクトロニクス材料として期待されている一方、ドーピングによる p 型伝導が困難である。この問題を解決するために、p 型伝導の母物質としての NiO をヘテロ接合することによる pn 接合の開発を進めている。超高真空中で高純度原料を使用した分子線エピタキシー (MBE)によって、原子層単位で制御された高品質薄膜の成長が可能である。

実験は、EFG 法による β -Ga₂O₃ 基板を使用し、(010)、(001)、($\bar{2}$ 01)の各面上に NiO を同条件で成膜した。成膜中の反射高速電子回折 (RHEED) 観察、成膜後の X 線回折および断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、NiO 膜の結晶方位や界面構造を解析した。基板面と NiO 膜の方位関係は、ゾルゲル法による NiO/ β -Ga₂O₃ について報告されている[1]。MBE 法による薄膜においても、一致した結果が得られた。断面 TEM では、いずれの基板面においても単相の岩塩型 NiO 単結晶が得られており、界面層がない急峻な界面を介してエピタキシャル成長していることが確認された (Fig. 1)。また、界面から立ち上がるコントラストが見られ、格子不整合に起因した転位によるものと考えられる。成長表面はファセット的で、基板の面方位により形状が異なっていることがわかった。

[1] S. Nakagomi, T. Yasuda and Y. Kokubun, Phys. Stat. Solidi B **257**, 1900669 (2020).

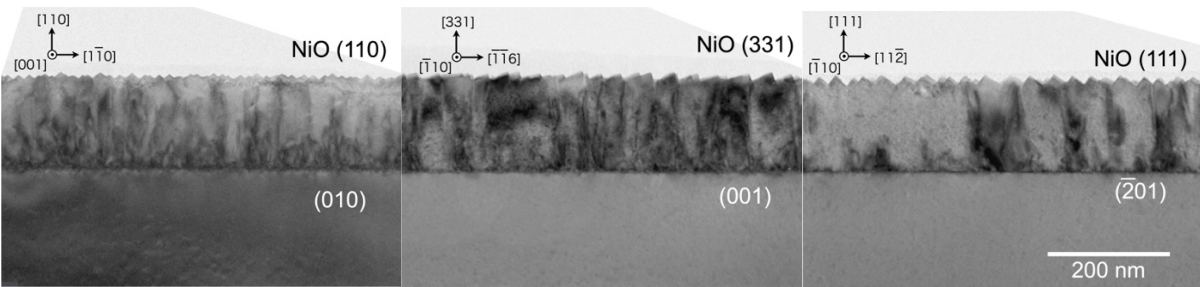


Figure 1 Bright field cross-sectional TEM images of NiO films grown on β -Ga₂O₃ (010), (001) and ($\bar{2}$ 01) substrates.

β -Ga₂O₃ における塩素系ドライエッチングによる キャリアプロファイル異常とその可動性

Anomalous Carrier Profile and Its Mobility in β -Ga₂O₃

Induced by Chlorine-Based Dry Etching

情通機構¹, 大阪公立大院工² °上村 崇史¹, 東脇 正高^{1,2}

NICT¹, Osaka Metropolitan Univ.², °Takafumi Kamimura¹, Masataka Higashiwaki^{1,2}

E-mail: kamimura@nict.go.jp

【はじめに】 β -Ga₂O₃ は、4.5 eV の大きなバンドギャップを持つ酸化物半導体であり、融液成長法によるバルク製造が可能なことから性能、コストの両面からパワー半導体材料として注目を集めている。一方で、耐放射線耐性、高温デバイス動作が見込まれることから極限環境デバイスとして、主に高周波デバイス応用にも期待が持たれている。 β -Ga₂O₃ デバイス作製プロセスにおいてメサエッチング、オーミックコンタクト形成、リセスゲート形成等に使用される BCl₃ ガスを用いた反応性イオンエッチング (RIE) は、点欠陥の生成や Cl の拡散により電気的特性に影響を与えることが報告されている[1]。今回、Si イオン注入した β -Ga₂O₃ (010) 基板表面に BCl₃ RIE 処理を行った後、MOS キャパシタを作製し、そのキャリアプロファイル ($N_d - N_a$) を評価した。

【実験】図 1 に MOS キャパシタの模式図を示す。試料作製プロセスは次の通りである。まず、ノンドープ β -Ga₂O₃ (010) 基板 ($n \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) へイオン注入により Si の 60 nm box プロファイルを形成し、活性化アニールを施した。次に、RF パワー 100 W の BCl₃ RIE により 表層 20 nm をエッチング除去した。続いて、Si イオン注入と Ti/Au 蒸着によりオーミック電極を形成した。最後に、原子層堆積法により 20 nm 厚の Al₂O₃ 膜を堆積し、その上に 直径 400 μm の円形ゲート電極を形成した。作製した MOS キャパシタにおいて、ゲート電圧 -10 V 印加状態で 30 分間の光照射 (波長 280 nm) を繰り返し行い、その前後の容量-電圧特性から $N_d - N_a$ の深さプロファイルを見積もった。

【結果と考察】図 2 に $N_d - N_a$ の深さプロファイルを示す。同図上には、SRIM 計算で得た注入 Si のプロファイルも合わせて示す。As pristine の状態で $N_d - N_a$ は、SRIM 計算値を大きく下回った分布をしており、RIE プロセスで誘起された欠陥が Ga₂O₃ 中の Si ドナーの不活性化に関与していると推測される。図 3 に 150 nm 深さでの $N_d - N_a$ の時間依存性を示す。バイアス印加と光照射を繰り返すと、 $N_d - N_a$ は深さ 150 nm 付近を極小点として減少した。この変化はバイアス印加と光照射どちらか一方の条件では観察されなかった。このため、この一連の変化は、光エネルギーにより Si ドナーの不活性化に関与するドナー-欠陥複合体が解離し、欠陥がドリフトによって移動することを示唆していると考えられる。

【謝辞】本研究は、総務省 ICT 重点技術の研究開発プロジェクト (JPMI00316) 次世代省エネ型デバイス関連技術の開発・実証事業 (環境省連携事業) の委託を受け実施したものである。

[1] G. Alfieri *et al.*, J. Appl. Phys. **130**, 025701 (2021).

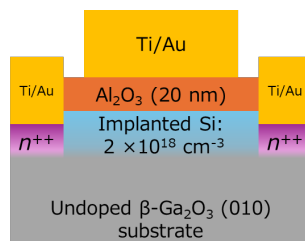


Fig. 1. Cross-sectional schematic of MOS capacitor

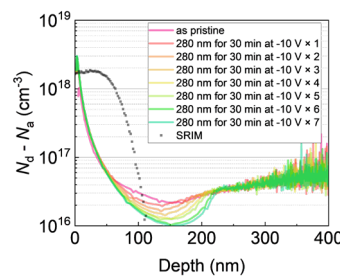


Fig. 2. $N_d - N_a$ depth profiles with repeated bias and exposure

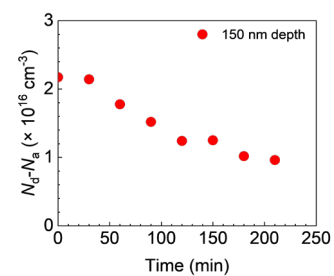


Fig. 3. $N_d - N_a$ at 150 nm depth as a function of bias and exposure time.

C 面サファイア基板上選択成長 α -Ga₂O₃ の発光特性

Optical properties of selective-area-grown α -Ga₂O₃ on *c*-plane sapphire

東大先端研¹, 東大生産研² ○神野 莉衣奈¹, 池 尚玖², N. Pholsen¹, 大槻 秀夫¹, 岩本 敏^{1,2}

RCAST Univ. Tokyo¹, IIS Univ. Tokyo², °R. Jinno¹, S. Ji², N. Pholsen¹, H. Otsuki¹, and S. Iwamoto^{1,2}

E-mail: jinno@iis.u-tokyo.ac.jp

コランダム構造酸化ガリウム(α -Ga₂O₃) は 5.4 eV のバンドギャップエネルギーを持つ超ワイドバンドギャップ半導体材料の一つであり、高耐圧パワーデバイス応用が注目されている [1]。 α -Ga₂O₃ は熱的に準安定相のため、600°C 付近で最安定相の β 相への構造相転移が報告されており、高温プロセスへの耐性が課題であった。一方で、近年、選択成長や AlO_x キャップ層の導入により 900°C 以上の高温での構造安定化を報告しており [2,3]、高温での熱処理を用いることでイオン注入による導電性制御や色中心の形成など点欠陥の制御が期待できる。本研究では α -Ga₂O₃ の新奇フォトニクス応用を目的として、高温での熱処理が α -Ga₂O₃ の発光特性に与える影響について調べた。

c 面サファイア基板上に直径 5 μ m の SiO₂ ドット孔パターンを形成し、ミスト CVD 法により成長温度 600°C で α -Ga₂O₃ を選択成長させた。選択成長 α -Ga₂O₃ 上に ALD 法により AlO_x キャップ層を約 100 nm 蒸着した。作製した試料は大気雰囲気下、1050°C で 30 分間熱処理し、降温後、顕微ラマン・フォトルミネッセンス (PL) 測定を行った (励起波長 532 nm)。顕微ラマン測定によりクラックが導入されていない領域では、 α -Ga₂O₃ に起因する 7 つの振動モードが確認され α 相の構造が維持されていた [Figs. 1]。熱処理前の試料はサファイア基板中の Cr³⁺ による発光のみが得られたのに対し、熱処理後は 696, 698 nm に鋭い PL ピークが得られた [Fig. 2]。これらの発光スペクトルは α -Ga₂O₃ 中の Cr³⁺ に起因し [4]、熱処理によりサファイア基板中の Cr 不純物が α -Ga₂O₃ 層へ熱拡散したと考えられる。熱拡散による Cr の添加は α -Ga₂O₃ のフォトニクス応用への展開が期待できる一方で、パワーデバイス応用にとっては高抵抗化の原因となるため、熱拡散の制御が必要とされる。当日は、より詳細な光学特性評価について報告する予定である。

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 22K14286 の助成を受けて行われました。研究遂行に協力いただいた東大先端研・石田 悟己助手、東大生産研・西岡 政雄氏に感謝申し上げます。

[1] K. Kaneko, *et al.*, J. App. Phys. 131, 090902 (2022).

[2] J. McCandless, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 119, 062102 (2021).

[3] 神野ら, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-E102-6 (2023).

[4] M. Back, *et al.*, Adv. Optical Mater. 9, 2100033 (2021).

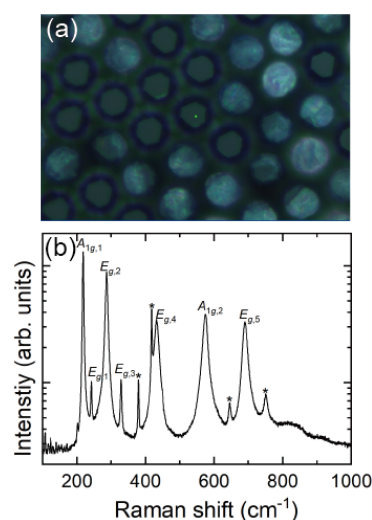


Fig. 1. (a) An optical image of the selective-area-grown Ga₂O₃ after annealing at 1050°C and (b) a typical Raman spectrum obtained at the region without cracks, exhibiting 7 active Raman modes of 2A_{1g} and 5E_g of α -Ga₂O₃.

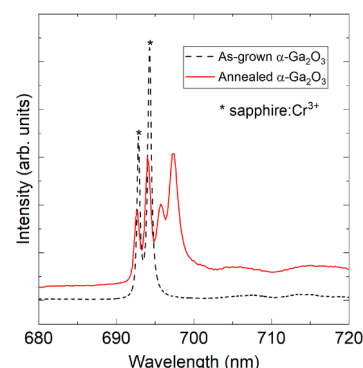


Fig. 2. A photoluminescence spectrum of the α -Ga₂O₃ sample (a) before and (b) after annealing at 1050°C. PL peaks at 693 and 694 nm originate from Cr³⁺-centers in the sapphire substrate.

可視光領域におけるシングルモード α -Ga₂O₃ 導波路の作製と光導波の観測 Fabrication of single-mode α -Ga₂O₃ waveguides and observation of the light propagation in the visible region

東大先端研¹, 東大生産研², 東大院総合文化³

○(M2) 飯嶋 航大¹, 大槻 秀夫¹, 池 尚玟², 神野 莉衣奈^{1,3}, 深津 晋³, 岩本 敏^{1,2}

RCAST U-Tokyo¹, IIS U-Tokyo², Graduate School of Arts and Sciences U-tokyo³

°K.Iijima¹, H.Otsuki¹, S.Ji², R.Jinno^{1,3}, S.Fukatsu³, S.Iwamoto^{1,2}

E-mail: k-ijijima@iis.u-tokyo.ac.jp

超ワイドバンドギャップ半導体の一つである酸化ガリウム(Ga₂O₃)は、高耐圧・低損失なパワーデバイス材料として近年活発に研究されている[1]。また、フォトリソの観点からも、広い波長帯で透明である性質から、近紫外-可視域で機能する光集積回路のプラットフォームとしての可能性が検討され始めた材料である[2]。最安定相の β -Ga₂O₃ では、可視光導波路が報告[3]されたが、シングルモード性に関する議論や、面外結合用のインターフェースの作製は十分に行われていない。

本研究では、 β -Ga₂O₃ よりも広いバンドギャップと高い屈折率[3,4]を有する α -Ga₂O₃ に注目し、可視光領域の α -Ga₂O₃ 導波路を作製し、面外結合を通じた光導波の観測に成功したので報告する。

まず、*c* 面サファイア上に、Mist CVD 法により膜厚約 200 nm の α -Ga₂O₃ 薄膜を成長させた。次いで PECVD 法により、SiO₂ 犠牲層を成膜し、その後リフトオフプロセスにより Ni マスクを形成した。Ni マスクと BCl₃/Cl₂ 混合ガスを用いた α -Ga₂O₃ の RIE の後、HF により SiO₂ 犠牲層と Ni エッチングマスクを除去することで、導波路構造を作製した。

作製した導波路の傾斜 SEM 像を Figure 1(a)に示す。約 200 nm のサファイアのオーバーエッチングを含む、導波路幅 1 μ m のハイメサ型 α -Ga₂O₃ 光導波路の構造が得られた。また、Figure 1(a)の挿入図に、SEM 測長の構造パラメータを使った固有モード計算による、導波モードの電場分布を示す。導波し得るモードが TE 偏光のシングルモードであることがわかった。作製した導波路の両端にはグレーティングカップラが形成されており[Figure 1(b)], 波長 633 nm の赤色レーザー光を垂直入射させたところ、光導波が確認された[Figure 1(c)]。当日は、作製プロセスや導波路特性の詳細を紹介する予定である。

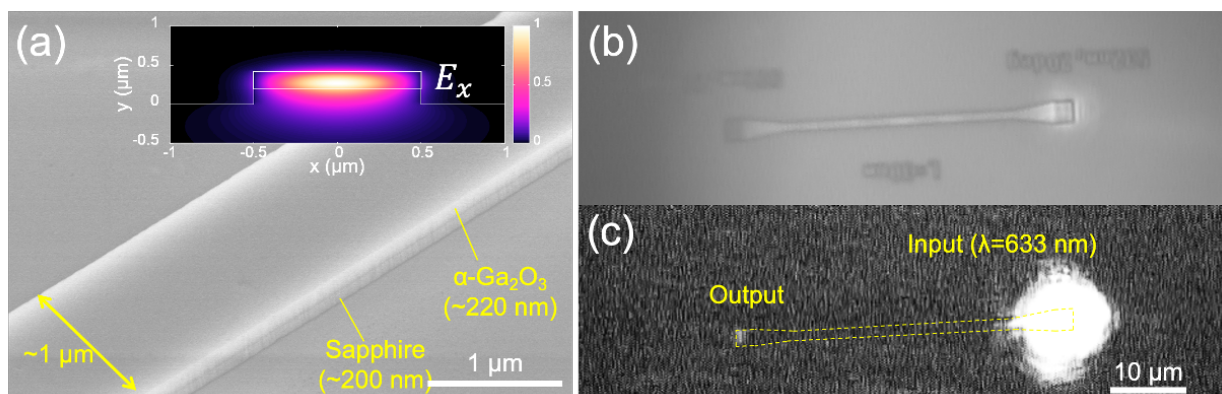


Figure 1 An SEM image of the fabricated α -Ga₂O₃-based high-mesa type waveguide with a width of 1 μ m. The inset shows the electric field mode profile of the waveguide mode, as expected from SEM observations. (b) A CCD image of the fabricated waveguide with a length of 30 μ m. (c) A CCD image of the waveguide supporting the single guided mode of the grating-coupled 633-nm light in TE polarization.

参考文献：[1] S. Pearton, *et al.*, *Applied Physics Reviews*, **5**, 1 (2018). [2] J. Zhou, *et al.*, *Journal of Materials Research* **36**, 4832–4845 (2021). [3] J. Zhou, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **115**, 25 (2019). [4] M. Hilfiker, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **119**, 9 (2021).

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 22K14286 の助成を受けて行われました。研究遂行に協力いただいた東大先端研・石田 悟己助手、東大生産研・西岡 政雄氏に感謝する。

酸化ガリウムを用いたフォトリック結晶ナノビーム共振器の設計

Design of photonic crystal nanobeam cavity in gallium oxide

東大先端研¹, 東大生産研²

○全濟旭¹, 飯嶋航大¹, 原田直¹, 池尚玟², 神野莉衣奈¹, 岩本敏^{1,2}

RCAST U-Tokyo, IIS U-Tokyo ○J. Jeon, K¹. Iijima¹, N. Harada¹, S. Ji², R. Jinno¹, and S. Iwamoto^{1,2}

E-mail: jeonj@iis.u-tokyo.ac.jp

ワイドバンドギャップ半導体材料中の色中心は、深い準位を形成しイオン化しづらい傾向があることから単一光子源への応用が期待されている[1]。β-Ga₂O₃は4.6-4.9 eVのバンドギャップエネルギーを持つワイドバンドギャップ半導体の一つであり、近年FeやCuなど不純物を起因とする1.316μmで発光する色中心が報告された[2]。この発光波長は光通信で使用されるOバンドに位置しており、量子情報通信分野への応用において有望であると考えられる。単一光子光源や量子リピータなど、色中心を用いた高効率量子情報デバイスの実現には、フォトリックナノ構造を用いて光と色中心の相互作用を高めることが必要となる。特にフォトリック結晶(PhC)ナノ共振器は、高いQ値と小さいモード体積V_{eff}を持つことから、ダイヤモンド量子フォトンクスでも広く活用されている[3]。本研究ではβ-Ga₂O₃の色中心の量子フォトンクス応用を目的に、Ga₂O₃で構成されたPhCナノビーム共振器を設計したので報告する。

検討したエアブリッジ型共振器構造をFig. 1に示す。Ga₂O₃-PhCナノビーム中央の空気孔を3つ除いたL3型共振器で、Q値を高めるために欠陥付近の空気孔半径および空気孔を変調した。PhCの格子定数a=470 nm、空気孔の半径R=0.28a、欠陥付近の円孔半径はR₁=0.68R、R₂=0.77R、ビーム幅w=1.5a、ビーム厚みT=(50/47)aである。また、欠陥最近接円孔の位置は外側に0.1aシフトさせた。β-Ga₂O₃の屈折率nは1.95とした[4]。3次元FDTDを用いた解析から、共振器共鳴波長λ₀=1.317 μmに欠陥付近に局在するモード(Fig. 2)が存在するところがあった。このモードのQ値、モード体積はそれぞれ16111、1.32(λ₀/n)³であった。これらを用いて計算した理論パーセル係数は927である。これらの結果は、同構造がβ-Ga₂O₃色中心と光の相互作用増強に活用できる可能性を示している。その他の共振器構造や、作製プロセスについて検討した結果は当日報告する。

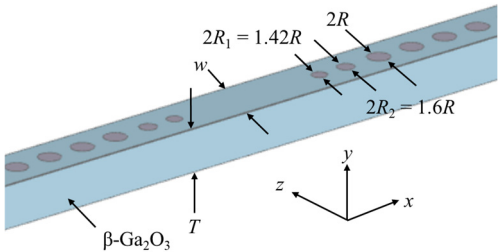


Fig. 1 Schematic view of Ga₂O₃-based PhC nanobeam cavity.

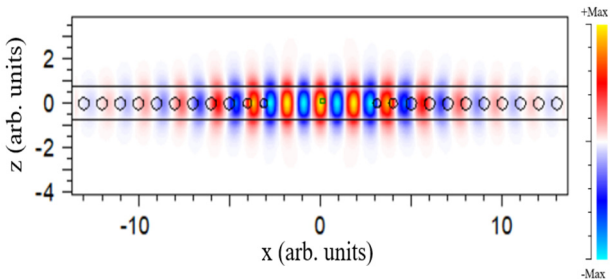


Fig. 2 Cavity field distribution (E_z component)

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 22K14286 の助成を受けて行われました。
参考文献：[1] J. R. Weber, *et al.*, Proc. Natl Acad. Sci. USA **107**, 8513–8518 (2010). [2] J. E. Stehr *et al.*, Appl. Phys. Lett. **124**, 042104 (2024). [3] M.Sichen *et al.*, J. Phys. Photonics **2**, 042001 (2020). [4] T. Onuma *et al.*, JJAP. **55**, 1202B2 (2016).