

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

[7a-N201-1~10] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

[7a-N201-1]

Effect of mist reforming on gallium oxide film formation using mist chemical vapor deposition

○Tomoki Iwata¹, Takayuki Ohta¹ (1.Meijo university)

[7a-N201-2]

Crystallization of Mist-CVD Grown Ga₂O₃ Layer by Laser Annealing

○Tomomi Hiraoka¹, Yuta Nishizuru³, Satoko Shinkai³, Takeru Wakamatsu², Hikaru Ikeda², Shizuo Fujita², Katsuhisa Tanaka², Yasuo Ohno¹ (1.Laser System Inc., 2.Kyoto Univ., 3.Kyushu Inst. Tech.)

[7a-N201-3]

Growth of 2-inch n-type β-Ga₂O₃ (011) single-crystal by VB method

○Yuki Ueda¹, Takuya Igarashi¹, Kimiyoshi Koshi¹, Ryoich Sakaguchi¹, Taiki Chujo¹, Ryo Shinagawa¹, Kohei Sasaki¹, Akito Kuramata¹ (1.Novel Crystal Technology., Inc.)

[7a-N201-4]

Epitaxial growth of Eu-doped Ga₂O₃ by sputtering-assisted MOCVD

○Jun Tatebayashi^{1,2}, Takumi Tanaka¹, Riko Masuda¹, Kaito Yonaha¹, Takuto Oshima¹, Masato Ida¹, Yasufumi Fujiwara^{3,4}, Masakazu Tane¹ (1.Grad. Sch. Eng., The Univ. of Osaka, 2.QIQB, The Univ. of Osaka, 3.Sanken, The Univ. of Osaka, 4.Ritsumeikan Univ.)

[7a-N201-5]

Epitaxial lateral overgrowth of c-plane α-Ga₂O₃ using a stripe mask with ultra-narrow windows

○Yuichi Oshima¹, Takashi Shinohe² (1.NIMS, 2.FLOSFIA)

[7a-N201-6]

Growth of α-Ga₂O₃ Films on 2-inch α-Cr₂O₃ Templates by Mist CVD Method

○Ryuma Iida¹, Kotono Yamada¹, Shiyu Xiao², Kazuto Murakami², Yugo Yamaguchi¹, Soma Nishio¹, Takayosi Onuma¹, Tohru Honda¹, Morimichi Watanabe², Katuhiro Imai², Tomohiro Yamaguchi¹ (1.Kogakuin Univ., 2.NGK INSULATORS, LTD.)

[7a-N201-7]

Bandgap measurement of Si-doped α-(AlGa)₂O₃ films with various Al composition

○Yuta Okuyama¹, Hironori Okumura¹ (1.Univ. of Tsukuba)

[7a-N201-8]

Study on Growth of (010) β-Ga₂O₃ Over 1000°C by Mist CVD Method

○(M1)Sei Saito¹, Makoto Sugitani¹, Tomohiro Yamaguchi¹, Shohei Abe¹, Kohei Sasaki², Akito Kuramata², Tohru Honda¹, Takeyoshi Onuma¹ (1.Kogakuin Univ., 2.Novel Crystal Technology, Inc.)

[7a-N201-9]

High Concentration Al Doping for MgO Films by Mist CVD Method

○Sanshiro Nakashima¹, Kotaro Ogawa¹, Tomohiro Yamaguchi¹, Tohru Honda¹, Takeyoshi Onuma¹ (1.Kogakuin Univ.)

[7a-N201-10]

Electronic Structures of Impurity Doped MgO

○Yuichi Ota¹, Takeyoshi Onuma² (1.Toyama Pref. Univ., 2.Kogakuin Univ.)

ミスト化学気相堆積法を用いた酸化ガリウム成膜における ミスト改質の効果

Effect of mist reforming on gallium oxide film formation using mist chemical vapor deposition

名城大理工 〇(M2)岩田智暉、太田貴之

Meijo Univ., 〇Tomoki Iwata, Takayuki Ohta

E-mail: 243427004@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

ミスト化学気相成長法(ミストCVD)は、高い原料利用効率で高配向膜を成膜できる方法である。加熱炉内で気化したガリウムを含む分子は基板表面に輸送され、化学反応によって基板上に酸化ガリウム(Ga_2O_3)が成膜される。キャリアガスに由来する種は、気相中の気化分子や Ga_2O_3 膜の表面分子と反応し、 Ga_2O_3 の結晶構造に影響を与える。また、キャリアガスとして酸素ガスを用いると、結晶性の高い酸化ガリウムが成膜される事が報告されている[1]。

プラズマは、原料を含む気体を分解して改質できるとともに、分子性ガスを分解して反応性の高い活性種(ラジカル)を生成できる。例えばMBEを用いた窒化膜成膜プロセスにおいては、窒素原子ラジカル源を用いて中性窒素原子を供給することにより結晶性を向上させることが知られている。

本研究では、ホットウォール型ミストCVD装置を用いた Ga_2O_3 成膜において、キャリアガスを含むミストの改質が結晶構造へ与える影響を検討した。

2. 実験方法

超純水に0.05mol/Lの $\text{Ga}(\text{acac})_3$ を0.28mol/Lの塩酸で溶解した。この溶液を周波数2.4MHzの超音波振動子を用いて霧化した。プラズマ発生装置を用いて O_2 ガスを分解して活性酸素種を生成し、キャリアガスとしてミスト発生部に供給した。成長温度450°C、成長時間60分とし、C面サファイア基板をガス流方向に対して45°の角度で配置し、 Ga_2O_3 膜を成膜した。

3. 実験結果

Fig.1に Ga_2O_3 のXRDスペクトルを示す。酸素ガスをキャリアガスとして用いた通常のミストCVDでは、 $2\theta=40.3^\circ$ に $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(006)$ が観測され、 α 型 Ga_2O_3 が成膜された。ガス分解した O_2 をキャリアガスとして用いると、 $2\theta=19.1^\circ$ に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\bar{2}01)$ 、 $2\theta=38.9^\circ$ に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(402)$ 、 $2\theta=59.9^\circ$

に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\bar{6}03)$ のピークが観測され、 β 型 Ga_2O_3 が成膜された。

Fig. 2に Ga_2O_3 のSEM画像を示す。ガス分解した O_2 をキャリアガスとして用いると、表面の凹凸が大きくなるとともに針状の構造が見られるようになった。これは、プラズマによって発生した活性酸素種を供給することで酸化が進み、準安定な α 相が熱力学的に安定な β 相へと相転移したことが考えられる。

4. 参考文献

[1] C. Zhang *et al.*, Material, 12, 3670 (2019).

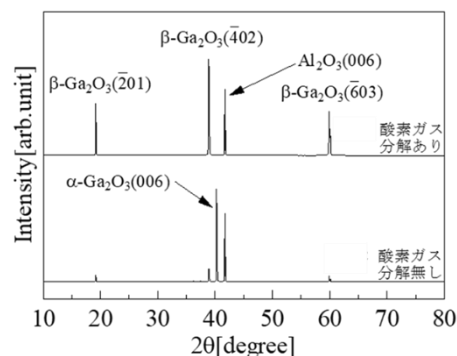
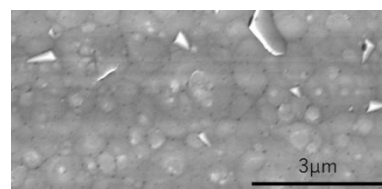
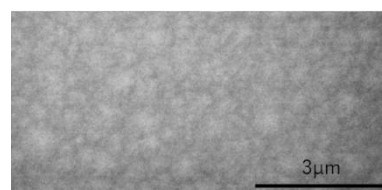


Fig. 1 XRD patterns of Ga_2O_3 films.



酸素ガス分解あり



酸素ガス分解なし

Fig. 2 SEM image of Ga_2O_3 films.

ミスト CVD 法による Ga_2O_3 膜のレーザーアニールによる結晶化 Crystallization of Mist-CVD Grown Ga_2O_3 Layer by Laser Annealing

1(株)レーザーシステム, 2 九工大, 3 京都大

○平岡知己¹, 西水流悠太², 新海聡子², 若松岳³, 池田光³, 藤田静雄³, 田中勝久³, 大野泰夫¹

¹ Laser Systems Inc., ² Kyushu Inst. Tech., ³ Kyoto Univ.

○T. Hiraoka¹, Y. Nishizuru², S. Shinkai², T. Wakamatsu³, H. Ikeda³, S. Fujita³, K. Tanaka³, Y. Ohno¹

酸化ガリウムは高破壊電界強度ということでオン時の抵抗 R_{ON} とオフ時の空乏層容量 C_{OFF} となる遮断周波数 f_t が高く取れるので、マイクロ波無線電力伝送、特にミリ波帯での応用に向いている[1]。その場合、整流用ダイオードをアンテナや整合回路と同じ絶縁体基板上に作れば、IC 作成プロセス技術を用いて高精度の回路が低コストで実現できる。

酸化ガリウムは常圧で熔融状態となるので、レーザー光による局所的な加熱で熔融再結晶化により、非結晶製基板上でも単結晶成長の可能性がある。そこでサファイア基板 (m 面) 上にミスト CVD 法で Sn ドープされたアモルファス酸化ガリウム膜を 350 °C 雰囲気中で約 1 μm 堆積し、その上にキャップ膜として SiO_2 膜を約 240 nm 成膜した。それを半導体レーザー光(LD)で加熱し伝導度の変化を測定した。酸化ガリウムはバンドギャップが広く透明なため光は吸収しないので加熱ができない。そこで、サファイアと酸化ガリウムの間に光吸収膜として耐熱性のある WSi_2 膜を挿入した。

光源には波長 405 nm の GaN 系 LD を用いた。Fig. 1 の短冊状の変色部は直径約 10 μm のビームを 0.1 mm/s で 1 mm の距離を 10 μm ピッチで 10 本スキャンしたものである。LD 出力は 280 mW(Area 9)から 650 mW(Area 1)まで 9 段階変え、右端は 510 mW でのテスト部(Area 10)である。結晶部の抵抗の測定はマイクロ波の GSG プローブを試料表面に直接当てて 0.1 ~ 6 GHz での S パラメータを測り、そこから求まる Y パラメータの実部の逆数として求めている。LD 出力を上げるにつれて抵抗が低下したことがわかる (Fig. 2)。また、抵抗が低下した部分の X 線回折では β 相の生成が確認できた (Fig. 3)。

[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 (第二期) (環境省連携施策事業) の委託を受け実施したものである。

[1] 大野、他、研究会資料 ED2024-10 (2024)

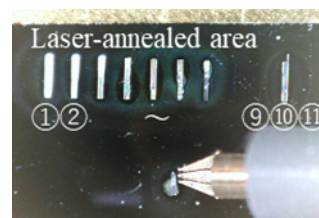


Fig. 1 Photograph of the sample annealed by front-side laser irradiation.

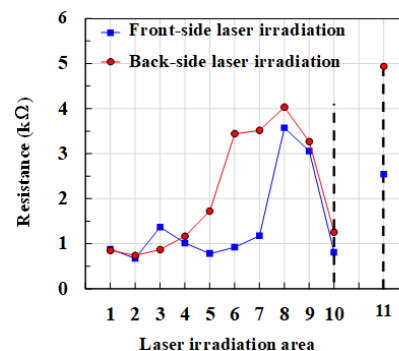


Fig. 2 Resistance vs. laser power.

Area 10: test area;

Area 11: non-irradiated.

Power increases from Area 9 to 1.

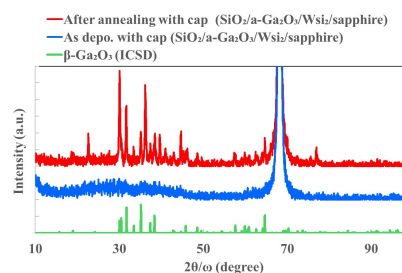


Fig. 3 XRD patterns before (blue) and after (red) annealing. Annealed sample shows peaks corresponding in part to crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

VB 法による 2 インチ n 型 β -Ga₂O₃ (011) 単結晶の育成

Growth of 2-inch n-type β -Ga₂O₃ (011) single-crystal by VB method

(株)ノベルクリスタルテクノロジー ○上田 悠貴、五十嵐 拓也、奥 公祥、阪口 良一、
中條 大貴、品川 稜、佐々木 公平、倉又 朗人

Novel Crystal Technology, Inc., °Yuki Ueda, Takuya Igarashi, Kimiyoshi Koshi, Ryoich Sakaguchi,
Taiki Chujo, Ryo Shinagawa, Kohei Sasaki, and Akito Kuramata

E-mail: yu.ueda@novelcrystal.co.jp

これまでに、ハライド気相成長(HVPE)法を用いた β -Ga₂O₃ (011)面上ホモエピタキシャル成長により、表面平坦性の高い高純度膜が得られている[1, 2]。しかしながら、従来の Edge-defined film-fed growth (EFG)法は育成できる結晶の面方位に制限があり、大口径(011)基板が実現されていなかった。本研究では、EFG 法に比べて育成方位の自由度が高い垂直ブリッジマン(VB)法を用いて、2 インチ β -Ga₂O₃ (011)結晶育成を試みた。

(011)シード結晶と焼結体 Ga₂O₃ 原料を Pt-Rh 合金坩堝に充填し、抵抗加熱式の VB 炉にて結晶育成を行った。VB 法は EFG 法よりも育成速度が低いため、育成中にドーパントが蒸発してしまう懸念があった。そこで、n 型ドーパントとして EFG 法で広く用いられている Sn に加え、Sn よりも蒸気圧の小さい Si をコドーブした。得られた結晶から 2 インチ(011)基板を作製し、結晶性や電気特性の評価を行った。

図 1(a)、(b)に、それぞれ、VB 法により育成した 2 インチ β -Ga₂O₃ (011)単結晶と、この結晶から作製した 2 インチ(011)基板を示す。XRD 測定 of 2θ - ω スキャンより、育成した結晶は(011)単結晶であることを確認した。また、2 インチ基板面内 5 点の XRC 022 回折ピークの半値幅の平均値は、38 arcsec と良好な結晶性を示した。電気特性を調べるために、Hall 効果測定を行った。図 2 に示すように、抵抗率は固化率の増加とともに低下し、最小で 27 m Ω ・cm であった。

本研究の一部は、JST の令和 2-5 年度 A-STEP 企業主体(マッチングファンド型)、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)の委託業務 (JPNP22007) の結果得られた。

[1] 江間 研太郎 他, 第 85 回 応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A22-4, 2024.

[2] K. Goto et al., Appl. Phys. Lett. 120, 102102 (2022).

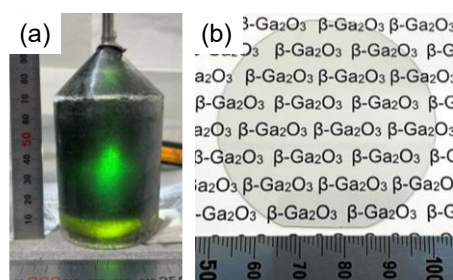


Fig. 1. (a) 2-inch n-type β -Ga₂O₃ (011) single-crystal grown by VB method and (b) 2-inch (011) substrate fabricated from the crystal.

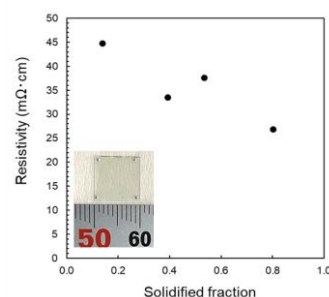


Fig. 2. Dependence of resistivity on the solidified fraction of melt.

スパッタリング援用 MOCVD による Eu 添加酸化ガリウム結晶成長

Epitaxial growth of Eu-doped Ga₂O₃ by sputtering-assisted MOCVD

阪大院工¹, IQIB², 産研³, 立命館大イントラフォトニクスリサーチセンター⁴

館林 潤^{1,2}, 田中卓巳¹, 増田莉子¹, 与那覇海斗¹, 大島拓人¹, 井田聖人¹, 藤原康文^{3,4}, 多根正和¹

Grad. Sch. Eng.¹, IQIB², and Sanken³, The Univ. of Osaka,

Intra-Photonics Research Center, Ritsumeikan Univ.⁴

[○]J. Tatebayashi^{1,2}, T. Tanaka¹, R. Masuda¹, K. Yonaha¹, T. Oshima¹, Y. Fujiwara^{3,4}, and M. Tane¹

E-mail: tatebayashi.jun.eng@osaka-u.ac.jp

【はじめに】経済・産業・安全保障を飛躍的に発展させうる量子情報技術に対する社会的要請が高まっている昨今、情報伝送時の秘匿性を飛躍的に向上させる量子通信光源として単一光子源が注目を集めている。既に半導体量子ドットの3次元量子閉込め構造に起因する離散準位、或はダイヤモンド中の窒素空孔センターを利用した単一光子源が報告されている[1,2]。我々はこれまで、量子光源用材料として希土類添加半導体に注目し、成熟した半導体微細加工技術で作製されたフォトニック結晶光共振器の共振器モードと希土類発光との結合により発光強度を増強させることに成功している[3-5]。今回、新たな添加母体として酸化ガリウム (Ga₂O₃) に注目する[6]。ワイドバンドギャップ半導体材料中の希土類発光中心は、多様な原子種に応じた様々な波長帯での超狭帯域かつ波長超安定な単一光子源応用が期待できる。本研究では、量子光源実現に向けた希土類添加 Ga₂O₃ の結晶成長技術を確認しその光学・構造特性を評価したのでこれを報告する。

【実験方法】本研究では、スパッタリング援用 MOCVD 装置 (図(a)) を用いて Ga₂O₃ および希土類添加 Ga₂O₃ の結晶成長を行った。最終構造を図(b)に示す。我々が既に開発している平坦な表面を有する ZnO/AlN テンプレート (ZnO/AlN/GaN/Sapphire 基板)[7]上にトリメチルガリウム(TMGa) および酸素を供給することにより Ga₂O₃ を成膜した。赤色蛍光体である Eu 添加 Ga₂O₃ を成膜する際、Eu₂O₃ 焼結ターゲットを Ar と酸素の混合プラズマでスパッタリングすることにより Ga₂O₃ への Eu 添加を行った。成膜後、原子間力顕微鏡や走査型電子顕微鏡(SEM)等による表面や断面の構造評価、および吸収スペクトルやカソードルミネッセンス等による光学評価を行った。

【実験結果】Figs. (c,d)に今回成膜したテンプレート上無添加 Ga₂O₃ 膜の断面 SEM 像と計測した膜厚から算出した成長速度および二乗平均平方根粗さ(RMS)の成長温度依存性を示す。成長温度を 800°C に上げると Ga₂O₃ が成膜され始め、その成長速度は温度とともに増大している。一方、RMS は成長温度上昇とともに小さくなり平坦性向上を示唆している。また、吸収スペクトル測定からバンドギャップエネルギーは約 4.9 eV と算出される。次に、希土類元素として赤色蛍光体 Eu を含有する酸化物焼結ターゲットをスパッタリングしながら Ga₂O₃ 膜を成膜したところ、同一成膜条件において無添加 Ga₂O₃ 膜と比して成長速度が数十倍程度大きくなっている。これは、スパッタリング時の酸素プラズマが反応に寄与しているためと考えられる。また、低温カソードルミネッセンス評価の結果、Eu 原子からと推定される発光ピーク群が観測されている。

【謝辞】本研究は科研費「基盤(B) (No.19H02573, 24K00925)」「特別推進研究 (No.18H05212)」「基盤(A) (No.23H00185)」「基盤(S) (No.23H05449)」、キャノン財団および池谷科学技術振興財団の支援を受けた。本研究遂行にあたり、光学・構造評価のご支援およびご助言を頂いた大阪大学大学院基礎工学研究科芦田昌明教授および京都大学大学院エネルギー科学研究科池之上卓己准教授に感謝する。

【参考文献】[1] P. Michler *et al.*, Science **290** 2282 (2000). [2] C. Kurtz *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85** 290 (2021). [3] M. Ogawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 181102 (2020). [4] T. Iwaya *et al.*, Opt. Exp. **30** 29853 (2022). [5] Z. Fang *et al.*, Opt. Cont. **2**, 2178 (2023). [6] Q. Guo *et al.*, Appl. Electron. Mater. **5**, 4002 (2023). [7] R. Masuda *et al.*, ICNNQ2025, ICNNQp-12 (2025).

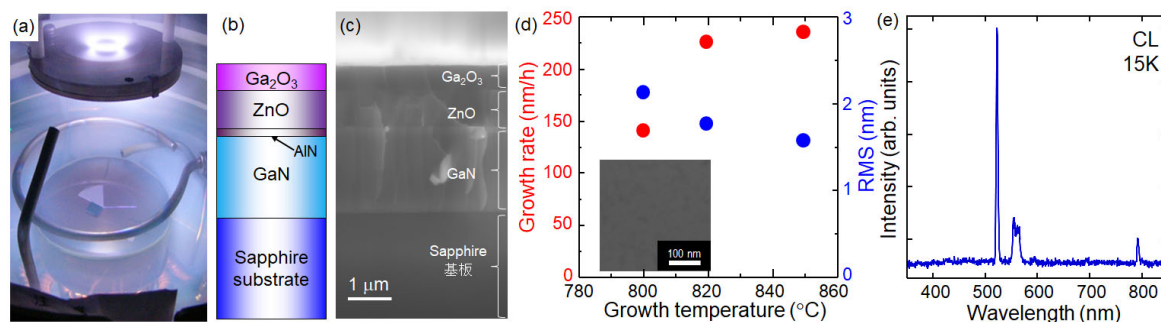


Figure (a) An image of sputtering-assisted MOCVD, (b) Schematic and (c) cross-sectional SEM image of Ga₂O₃ films on ZnO/AlN/GaN/sapphire substrates. (d) Growth rate and RMS at various temperature from 800 to 850°C. An inset shows the SEM image of the Ga₂O₃ surface grown at 850°C. (e) Cathodoluminescent spectrum at 15K of Eu-doped Ga₂O₃ film.

極めて狭い窓幅のストライプマスクを用いた c 面 α -Ga₂O₃ の選択横方向成長

Epitaxial lateral overgrowth of c-plane α -Ga₂O₃ using a stripe mask with ultra-narrow windows

NIMS¹, FLOSFIA², °大島 祐一¹, 四戸 孝²

NIMS¹, FLOSFIA², °Yuichi Oshima¹ and Takashi Shinohe²

E-mail: OSHIMA.Yuichi@nims.go.jp

【背景】 α -Ga₂O₃ はパワー半導体材料として有望だが、格子不整合の大きい異種基板上の成長に成長されるので転位密度が 10^{10} cm⁻² 程度と高い。選択横方向成長 (Epitaxial lateral overgrowth, ELO) は有望な転位密度低減手法のひとつだが、窓部の転位密度は高いままなのが問題である。マスク幅を広げれば高転位密度領域の面積比を減らすことができるが、連続膜を得るために非常に長時間の成長が必要になるうえ、マスク上に核発生してしまうおそれもある。そこで、本研究では窓幅を狭くすることでこの問題の解決を試みた。

【実験と考察】c 面サファイア基板上の α -Ga₂O₃ テンプレート表面に電子線リソグラフィを用いて窓幅 50–750 nm、マスク幅 5 μ m の SiO₂ ストライプマスクを *m* 軸方向に沿って形成した。この基板の上にハライド気相成長法で α -Ga₂O₃ を再成長させた。窓幅が最小の 50 nm の場合であっても、マスク上に意図しない結晶核を生じることなく選択的に α -Ga₂O₃ のストライプが形成された。成長を継続することでそれらの α -Ga₂O₃ ストライプを会合させ、連続膜を形成できた。Fig. 1(a)はその鳥瞰 SEM 像である。比較のために、通常の写真リソグラフィによる窓幅 3 μ m の場合の SEM 像を Fig. 1(b)に示す。従来試料では、マスク上では転位密度が低減できているが窓部では高密度のままである。一方、窓幅 50 nm の試料では窓部の影響を非常に小さく抑えることができた。

【謝辞】本研究の一部は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けた。また、文科省 ARIM 事業 (JPMXP1224NM5455) を通じて、NIMS 微細加工ユニットを利用した。

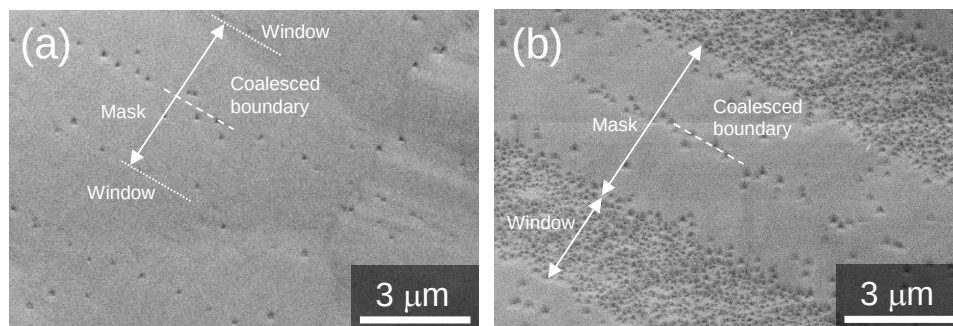


Fig. 1. Bird's-eye-view SEM images of α -Ga₂O₃ films grown using the ELO technique with stripe masks having window widths of (a) 50 nm and (b) 3 μ m. Threading dislocations are visualized through HCl-gas etching.

Mist CVD 法による 2-inch α -Cr₂O₃ テンプレート上への α -Ga₂O₃ 膜成長

Growth of α -Ga₂O₃ Films on 2-inch α -Cr₂O₃ Templates by Mist CVD Method

工学院大学¹, 日本ガイシ(株)² ○飯田 隆真¹, 山田 琴乃¹, 肖 世玉², 村上 和仁²,
山口 勇豪¹, 西尾 宗真¹, 尾沼 猛儀¹, 本田 徹¹, 渡邊 守道², 今井 克宏², 山口 智広¹
Kogakuin Univ.¹, NGK INSULATORS, LTD.², °R. Iida¹, K. Yamada¹, S. Xiao², K. Murakami²,
Y. Yamaguchi¹, S. Nishio¹, T. Onuma¹, T. Honda¹, M. Watanabe², K. Imai², T. Yamaguchi¹

E-mail: cm25004@g.kogakuin.jp

我々のグループは前回の応用物理学会で、ミスト化学気相成長(Mist CVD) 法による α -Ga₂O₃ 成長において、 α -Ga₂O₃ と格子定数の近い α -Cr₂O₃ テンプレート^[1]を用いることにより、非対称(104)結晶面における X 線回折(XRD)ロッキングカーブ(XRC)回折ピークの半値全幅(FWHM)値で 135 arcsec. (推定刃状転位密度: 4×10^7 /cm²)の膜を得たことを報告した^[2]. この Mist CVD 装置は、最大 15 mm 角の基板が置ける楔形サセプタを横型ホットウォール炉内部に配置する構成^[3]であった. 本報告では、その装置構成そのままに、サセプタおよびホットウォール炉を大型化することにより、2-inch サイズの α -Cr₂O₃ テンプレート上に α -Ga₂O₃ 成長を行ったので報告する.

新たに製作した Mist CVD 装置を用い、日本ガイシ社製 2-inch α -Cr₂O₃ テンプレート上に α -Ga₂O₃ 膜を成長した. 原料溶液は、Ga(C₅H₇O₂)₃, HCl 濃度がそれぞれ 0.05, 0.09 mol/L になるように超純水で調製した. 成長条件は、成長温度 460°C, 成長時間 60 min, キャリアガス(O₂) 10.0 L/min, 希釈ガス(O₂) 1.0 L/min とした. また、比較として市販の 2-inch α -Al₂O₃ 基板上にも成長した.

XRD θ -2 θ 測定結果より、2-inch α -Cr₂O₃ テンプレート上に α 相構造を有する Ga₂O₃ 膜がコヒーレントに、また、一様に成長していることを確認した. 図1に2-inch α -Cr₂O₃ テンプレート上に成長した α -Ga₂O₃ 膜の分光エリプソメトリー測定により得られた膜厚の面内分布を示す. 上流部側では 260~270 nm の膜厚であったのに対し、下流部側では上流部側と比べ 80%程度の膜厚であった. また、非対称(104)結晶面における XRC 回折ピークの FWHM 値は、上流部側で 146 arcsec., 下流部側で 156 arcsec.とわずかに大きくなったものの、均一な膜が得られた. 一方で、 α -Al₂O₃ 基板上 α -Ga₂O₃ 膜の同値は 2950 ± 200 arcsec であり、 α -Ga₂O₃ 成長に対する 2-inch α -Cr₂O₃ テンプレートの優位性が確認された.

参考文献

- [1] 渡邊 守道等, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会
講演予行集, 20p-A302-9 (2023).
- [2] 山田 琴乃等, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会
講演予行集, 16p-Y1311-7 (2025).
- [3] D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 7311
(2008).

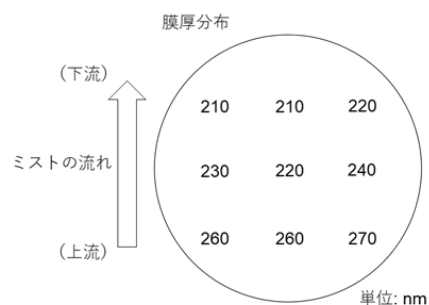


Fig. 1. Film thickness distribution of α -Ga₂O₃ film grown on 2-inch α -Cr₂O₃ template.

様々な Al 組成を持つ Si ドープ α -(AlGa) $_2$ O $_3$ 薄膜のバンドギャップ測定

Bandgap measurement of Si-doped α -(AlGa) $_2$ O $_3$ films with various Al composition

筑大数理 $\circ$ (M1)奥山 優太, 奥村 宏典

Univ. of Tsukuba, Yuta Okuyama, Hironori Okumura

E-mail: s2520286@u.tsukuba.ac.jp

α -Ga $_2$ O $_3$ と α -Al $_2$ O $_3$ との混晶である α -(AlGa) $_2$ O $_3$ は, Al 組成を増やすことでバンドギャップエネルギー(E_g)を 5 eV 付近から 9 eV 近くまで増大でき, 真空紫外域の固体発光素子用材料としての利用可能性がある. 理論計算では α -Ga $_2$ O $_3$ は間接遷移型であるが, α -Al $_2$ O $_3$ は直接遷移型である[1]. しかし, 透過率測定を用いた E_g の評価では, α -(AlGa) $_2$ O $_3$ 膜の全 Al 組成において直接遷移型として求められている[2,3]. 光の吸収端から求めた光学バンドギャップ (E_{go}) は E_g と異なる可能性がある. XPS 測定でも E_g が求められる[4]が, α -(AlGa) $_2$ O $_3$ 試料ではチャージアップの影響が大きい. 本研究では, チャージアップを軽減するため, Si ドープした α -(AlGa) $_2$ O $_3$ 薄膜を用いて XPS と透過率測定により E_g を求め, 比較検討を行った.

m(1-100)面 α -Al $_2$ O $_3$ 基板上に Si ドープ α -(AlGa) $_2$ O $_3$ 単結晶層を PAMBE 法によって成長した. 基板は表側のみ化学機械研磨処理しており, 裏面は半透明である. ドープした Si 濃度は $\sim 10^{18}$ cm $^{-3}$ である. α -(AlGa) $_2$ O $_3$ 試料の Al 組成の算出には XRD 2θ - ω スキャンを用いた. XPS での E_g の算出には $2p_{3/2}$ 軌道のスペクトルを用いた. 透過率測定は, 重水素ランプを用いて高純度窒素雰囲気中で測定を行い, α -(AlGa) $_2$ O $_3$ 膜が全ての Al 組成において直接遷移型と想定して, $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ の関係から直線外挿により E_{go} を算出した.

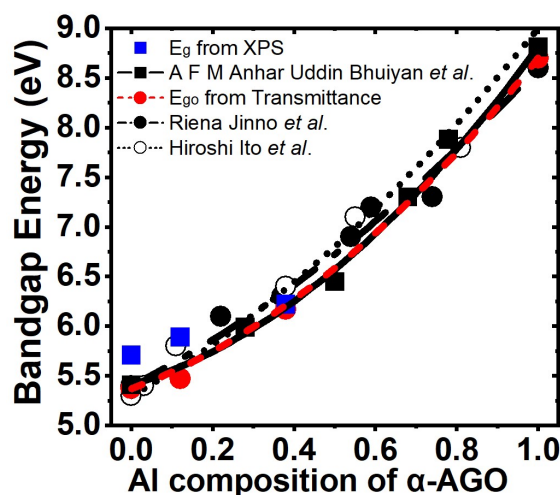


Fig. 1 Bandgap and optical bandgap of α -(AlGa) $_2$ O $_3$. Experimental and report data [2-4].

XRD によって算出した Al 組成は 0%, 12%, 38%であり, 透過率測定により求めた E_{go} は, それぞれ 5.37, 5.47, 6.08 eV であった. E_{go} の値は, Si ドープなしの α -(AlGa) $_2$ O $_3$ 薄膜の報告とよく一致した. XPS 測定により求めた E_g は, それぞれ 5.71, 5.89, 6.22 eV であった. 低 Al 組成側においても直接遷移型として算出した E_{go} と近い結果が得られた. また, E_g の値が E_{go} の値よりもやや大きかった. XPS では放出された光電子のエネルギー分布を測定しており, 放出される電子数は状態密度に依存する. α -Ga $_2$ O $_3$ は価電子帯の状態密度が Γ 点付近で高いため, XPS 測定では Γ 点の上端のエネルギーがスペクトルの立ち上がりとして現れる. Γ 点と価電子帯の最上端のエネルギー差は 0.20-0.25 eV であるため, 伝導帯下端準位と価電子帯上端準位の差より大きい値となったと考えられる. [1] Y. Zhang *et al.*, JAP **131**, 175702 (2022). [2] R. Jinno *et al.*, Sci. Adv. **7**, eadb5891 (2021). [3] H. Ito *et al.*, JJAP **51**, 100207 (2021). [4] A F M Bhuiyan *et al.*, APL Mater. **9**, 101109 (2021).

Mist CVD 法による 1000°C 以上での(010) β -Ga₂O₃ の成長検討

Study on Growth of (010) β -Ga₂O₃ Over 1000°C 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, [○](M1)齊藤星¹, 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

Kogakuin Univ.¹, Novel Crystal Technology, Inc.², [○](M1)S. Saito¹, M. Sugitani¹, T. Yamaguchi¹,

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

E-mail: cm25037@g.kogakuin.jp

β -Ga₂O₃ は, 4.5-4.9 eV のバンドギャップを有し^[1], 融液成長法により大口径単結晶基板が得られる^[2]ことから, 次世代パワーデバイス材料として期待されている. ドリフト層成膜には HVPE 法^[3]や MOVPE 法^[4]が多く用いられる. Mist CVD 法では, 原料に GaCl₃ を用いることで, 成長温度 750°C で 3.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ の高速成膜が報告されている^[5]. 当グループでは, Ga(C₅H₇O₂)₃ 原料濃度を増加させることで, 成長温度 800°C で 7 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度の成長レートを得た^[6]. 最近, ホットウォール型 MOVPE 成長において, 1000°C を超える高温成長によって炭素と水素不純物が完全に除去されることが実証された^[7]. 以上の背景より, 本研究では, 1000°C を越える温度域を含む β -Ga₂O₃ 成膜について検討した.

原料には Ga(C₅H₇O₂)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. α -Al₂O₃ への成長検討結果を基に, Ga(C₅H₇O₂)₃, HCl 濃度をそれぞれ 0.2, 1.2 mol/L とした. Sn ドープ (010) β -Ga₂O₃ 基板を有機洗浄後, 47% HF に 30 min 浸漬した. キャリア(O₂)ガス流量 7.0 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 800, 1050°C で, 成膜時間をそれぞれ 15, 30 min としたところ, 膜厚はそれぞれ 3.7, 2.0 μm であった.

Fig. 1 に示すように, 温度上昇に伴い, [001]方向の溝が明瞭に現れた. Fig. 2 に示すように, 両試料ともに β 単相であるが, 800°C 成膜では, 粒状結晶の析出のため 020 以外の回折ピークが現れた.

SIMS 測定により, 成膜温度を 800°C から 1050°C に増加させると C の混入が抑制されることが分かった. C は, Ga(C₅H₇O₂)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. 一方, 成膜温度に因らず 10^{18} cm^{-3} オーダーの Si の混入が観られた. 当日は表面処理の影響も含め報告する.

本研究の一部は, NEDO の委託業務 (JPNP22007) の援助を受けた.

[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. Nomura *et al.*, J. Cryst. Growth **405**, 19 (2014). [4] J. Yoshinaga *et al.*, Appl. Phys. Express **16**, 095504 (2023). [5] H. Nishinaka *et al.*, Mater. Sci. Semicond. Process. **128**, 105732 (2021). [6] 杉谷他, JCCG-52, 06a-C03 (2023). [7] K. Ikenaga *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SF1019 (2023).

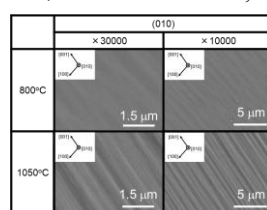


Fig. 1. Surface SEM images of films grown on (010) β -Ga₂O₃.

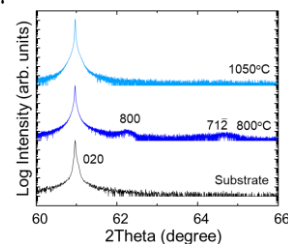


Fig. 2. XRD θ -2 θ patterns of films grown on (010) β -Ga₂O₃.

ミスト CVD 法による MgO 薄膜への高濃度 Al 添加

High Concentration Al Doping for MgO Films by Mist CVD Method

工学院大¹, °中島 三四郎¹, 小川 広太郎¹, 山口 智広¹, 本田 徹¹, 尾沼 猛儀¹

Kogakuin Univ.¹, °S. Nakashima¹, K. Ogawa¹, T. Yamaguchi¹, T. Honda¹, and T. Onuma¹

E-mail: cm25053@g.kogakuin.jp

〔はじめに〕波長 200 nm 以下の真空紫外線光源は、低圧水銀灯やエキシマランプなどの放電型ランプが主流である。岩塩(RS)構造 MgZnO は、室温で真空紫外発光が得られる[1]ことから、代替光源用材料として期待される。電流注入素子への展開が期待されるが、MgO 単結晶における Li や Al 添加による発光センターに関する報告はあるものの[2]、薄膜成長における不純物添加に関する報告は殆ど無い。当グループでは、これまでに Al 添加 RS-MgZnO 薄膜のミスト CVD 成長を行ってきた[3]。しかし、Al(acac)₃ の熱分解温度が 250°C 程度と低く[4]、上流部における熱分解が妨げとなり、Al の仕込み比に因らず濃度は 10¹⁸ cm⁻³ 台前半に留まっていた。本講演では、上流部の炉内環境を制御することで、高濃度 Al 添加の検討を行った結果について報告する。

〔実験〕Mg と Zn の前駆体には Mg(CH₃COO)₂ · 4H₂O と Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, Al の前駆体には Al(acac)₃ を用いた。原料溶液中の金属イオンモル濃度は 0.09 mol/L とし、Al の仕込み濃度比 {[Al]/([Mg]+[Zn])} を 0.1~13.6 mol% で変化させた溶質を、超純水と酢酸の体積比を 4:1 で調整した溶媒に溶解し、前駆体溶液として用いた。成長温度 720°C、キャリアガス(O₂)流量 4.0 L/min、希釈ガス(O₂)流量 0.5 L/min とした。膜厚を 300-400 nm とするため、成長時間は 40-60 分とした。表面観察には電界放出型走査顕微鏡(FE-SEM)、結晶評価には X 線回折(XRD)、MgO 薄膜中の Al 濃度の定量評価には 2 次イオン質量分析(SIMS)測定を用いた。SIMS 測定では、1 次イオン種は O₂⁺ を用い、1 次加速電圧は 6.0 kV、検出領域は 18 × 18 μm² とした。

〔結果と考察〕溶液中の Al 濃度を 13.6 mol% で成膜した MgO 薄膜の FE-SEM 像を図 1 に示す。試料表面に、高濃度な Al 添加の影響による結晶粒やピットは観られなかった。図 2 に溶液中の Al 濃度を変化させて成膜した MgO 薄膜の、200 回折ピーク付近の XRD θ-2θ 測定結果を示す。いずれの試料においても X 線薄膜干渉振動が観測されており、溶液中 Al 濃度 13.6 mol% の試料においては明瞭であった。これは、Al-O と Mg-O の結合長が異なることで生じたと考えられる。SIMS 測定の結果、Al 濃度 13.6 mol% のとき MgO 薄膜中の Al 濃度は 5.0 × 10¹⁹ cm⁻³ となり、高濃度添加を確認した。

〔謝辞〕本研究の一部はキャノン財団及び科研費(25K08495, 25KJ2089)の援助を受けた。

〔参考文献〕[1] K. Ogawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63** 02SP30 (2024). [2] S. A. Dolgov *et al.*, Phys. Solid State **53**, 1244 (2011). [3] 松田他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-E102-8 (2023). [4] M. Aslam Siddiqi *et al.*, Surf. & Coat. Technol. **201**, 9055 (2007).

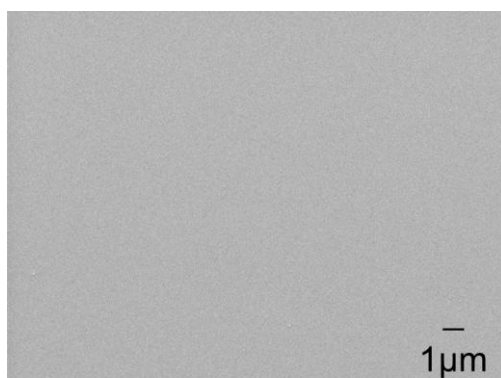


Fig. 1. Surface FE-SEM image of Al-doped MgO film with [Al]/([Mg]+[Zn]) of 13.6 mol%.

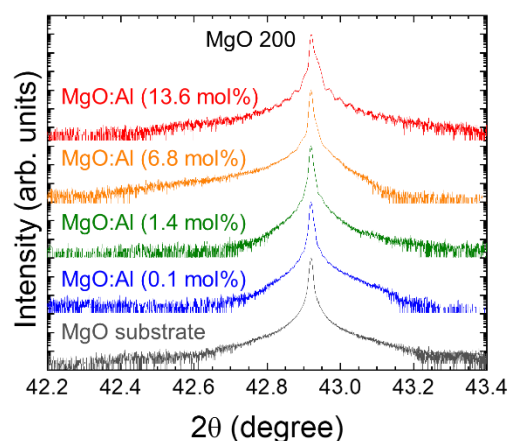


Fig. 2. XRD θ-2θ patterns near 200 diffraction peaks of Al-doped MgO films.

不純物を導入した MgO の電子状態

Electronic Structures of Impurity Doped MgO

富山県立大¹, 工学院大² °太田 優一¹, 尾沼 猛儀²

Toyama Pref. Univ.¹, Kogakuin Univ.², °Yuichi Ota¹, Takeyoshi Onuma²

E-mail: ota.yuichi@pu-toyama.ac.jp

岩塩構造の酸化マグネシウム(MgO)はバンドギャップが約 7.7 eV と広く, Zn を導入した MgZnO 混晶によるバンドギャップエンジニアリングが期待されている. キャリア制御のためにはドーピングが必要であるが, *p* 型は Li ドープによって実現されているものの[1], 明確な *n* 型の電気伝導については報告がない. そこで本研究では *n* 型ドープメントとして期待される元素が MgO のギャップ中に準位を形成するかを密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算によって検証した.

計算モデルは MgO が 64 原子のスーパーセルを採用し, カチオンの Mg 原子を III 族元素(B, Al, Ga, In)に置換することで不純物ドープの状態を模擬した. 計算コードは VASP を使用し, 交換相関汎関数には r²SCAN[2]を指定してバンド計算を行った.

Fig1(a)B, (b)Al, (c)Ga, (d)In をドープメントとして 1 原子置換した MgO のバンド図を示す. いずれの III 族元素でギャップ中に準位を形成することが確認された. 本計算モデルにおいては価電子数が同じでもホウ素(B)が最も mid-gap に近い位置に準位を形成することが分かった. 各原子が形成する不純物関連の準位はアンドープの価電子帯上端(VBM)を基準に参照すると, Al が最も VBM から離れた位置に準位を形成する. この不純物導入によって現れる準位の傾向は各原子の軌道や配置エネルギーに対応していると考えられ[3], いずれの III 族元素もドナーとして振る舞う可能性が高い.

【謝辞】本研究はキヤノン財団の援助を受けて行われた

[1] M. M. Tardío, *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 134202 (2002). [2] J. W. Furness, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **11**, 8208 (2020). [3] J. B. Mann, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 2780 (2000).

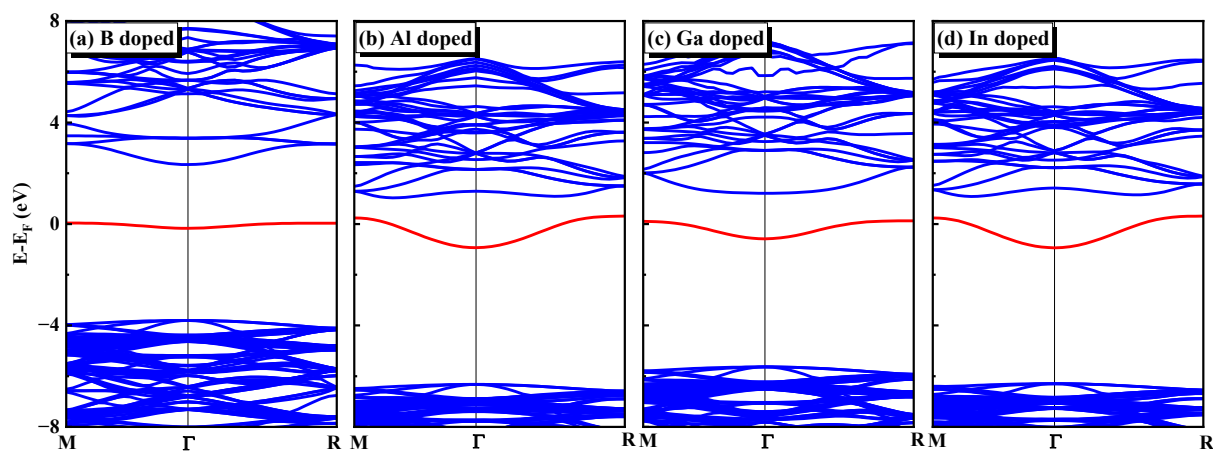


Fig 1. Electronic band structures of (a) B, (b) Al, (c) Ga, and (d) In doped MgO.

The red lines represent impurity related states by doped atoms.

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

[8a-N105-1~10] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

[8a-N105-1]

Low-temperature deposition of IGZO using high-power impulse magnetron sputtering

○Taketo Nagata¹, Kosuke Takenaka², Yuichi Setsuhara², Takayuki Ohta¹ (1.Meijo Univ., 2.Osaka Univ.)

[8a-N105-2]

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

○Daiki Horikawa¹, Kosuke Takenaka², Yuichi Setsuhara², Takayuki Ohta¹ (1.Meijo Univ., 2.Osaka Univ.)

[8a-N105-3]

In₂O₃ growth using In₂O and H₂O source gases: thermodynamic analysis and experimental evaluation of growth behavior

○Rie Togashi¹, Masato Ishikawa² (1.Sophia Univ., 2.Gas-Phase Growth Ltd.)

[8a-N105-4]

Evaluation of fluctuations within the crystal grains of Ce-doped hydrogenated indium oxide (ICO:H) thin films

○Koya Kudo^{1,2}, Chia-Tsong Chen¹, Tatsuro Maeda¹ (1.AIST., 2.Chiba Univ.)

[8a-N105-5]

Effect of Alkali Hydroxide Addition on Ozone Reactivity of Solution-Processed IGZO-TFTs

○Hiroharu Sasajima¹, Takaaki Morimoto¹, Keisuke Ishii¹ (1.NDA)

[8a-N105-6]

Improvement of CO₂ sensitivity of TFT gas sensors based on increasing the polar In₂O₃(100) ratio

○(M1)Yuichiro Ebisawa¹, JinHyeok Cha², Tomohiro Yamaguchi¹, Shinya Aikawa¹ (1.Kogakuin Univ., 2.Chonnam Univ.)

[8a-N105-7]

Evaluation of photoexcited carrier conduction based on the temperature dependence of impedance in ZnGa₂O₄ polycrystalline thin films

○Reiya Kase¹, Tomoki Iitsuka¹, Yuya Oguma¹, Takashi Kosone¹, Kazunuki Yamamoto², Satoshi Ishii¹ (1.Tokyo Denki Univ., 2.Chiba Univ.)

[8a-N105-8]

[The 58th Young Scientist Presentation Award Speech] Direct observation of the density of in-gap states of In₂O₃:H and the origin of instability in thin film transistor II

○Ryotaro Nakazawa¹, Yusaku Magari^{2,3}, Keisuke Fukutani¹, Hiromichi Ohta³, Satoshi Kera¹ (1.IMS, 2.Kochi Univ. of Tech, 3.RIES - Hokkaido Univ.)

[8a-N105-9]

Discussion on dominant factors of field-effect mobility in atomic layer deposited polycrystalline In_2O_3 and Ga-doped In_2O_3 channel field effect transistors

○Takanori Takahashi¹, Hoshii Takuya², Tsuruma Yuki³, Sunagawa Misa³, Tomai Shigekazu³, Park Jongho², Tamamoto Hiroki², Kakushima Kuniyuki², Uraoka Yukiharu¹ (1.NAIST, 2.Science Tokyo, 3.Idemitsu Kosan)

[8a-N105-10]

Investigation on channel thickness and annealing condition on PBS and NBS instability in AlO_x -passivated ultrathin InO_x FETs

○CHIATSONG CHEN¹, Kasidit Toprasertpong², Toshifumi Irisawa¹, Wen-Hsin Chang¹, Shinji Migita¹, Yukinori Morita¹, Hiroyuki Ota¹, Tatsuro Maeda¹ (1.AIST, 2.The Univ. of Tokyo)

大電力パルスマグネトロンスパッタを用いた IGZO の低温成膜

Low-temperature deposition of IGZO using high-power impulse magnetron sputtering

名城大理工¹, 阪大接合研² ○(M2)永田 健人¹, 竹中 弘祐², 節原 裕一², 太田 貴之¹

Meijo Univ.¹, Osaka Univ.²

○Taketo Nagata¹, 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-インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物 (a-IGZO) は、比較的高い電界効果移動度と高い光透過性を持つことから、ディスプレイTFT用として広く用いられてきた^[1]。ディスプレイの高性能化が進む中、IGZOの結晶化や高膜密度化による移動度向上の研究が行われている。c軸配向結晶構造を有するIGZO (CAAC-IGZO) は、a-IGZOと比べて高移動度で低リーク電流を示すことが報告されている^[2]。しかしながら、CAAC-IGZOの形成には一般に450℃以上の高温アニールが必要であるため、低温で結晶性を得るプロセスの開発が求められている。

大電力パルスマグネトロンスパッタ (HiPIMS) は、従来の直流マグネトロンスパッタ (DCMS) より2桁以上高い高密度プラズマ ($10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) を生成することができる。これにより、プラズマ中でターゲット粒子や希ガス原子等のイオン生成が促進され、薄膜へのイオン入射フラックスが増大するため、IGZO薄膜の結晶性を向上することが期待できる。また、パルスduty比が10%以下であるため、低温成膜が可能となる。

本研究では、HiPIMSを用いて結晶性IGZO薄膜の低温成膜を試みた。

2. 実験方法

2インチのIGZOターゲット (In:Ga:Zn:O = 1:1:1:4) にパルス周波数500 Hz、パルス幅9 μs のパルス電圧を印加した。ターゲット電流密度のピーク値とターゲット電圧値の積から算出したピーク電力密度を1 kW/cm²とした。アルゴンと酸素の混合ガスの総ガス流量を6 sccm、酸素ガス流量比 ($\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)$) を2%、スパッタ圧力を1.5Pa、ターゲットと基板間の距離を50 mmとし、成膜時間を30分とした。成膜後、大気圧下酸素雰囲気中で400℃のポストアニールを60分間行った。

3. 実験結果

Fig.1に熱電対で測定した基板温度の時間変

化を示す。時間の経過とともに基板温度は上昇し、成膜終了である30分での基板温度はおよそ59℃であった。

Fig.2にIGZO薄膜のXRDパターンを示す。2 θ = 29°および60°付近にスピネル構造に起因するそれぞれIGZO(220)とIGZO(440)の結晶ピークが観測された。これらの結果から、低温で結晶性IGZO薄膜を成膜できることを確認できた。また、ポストアニールによるXRDスペクトルの顕著な変化は見られなかった。

4. 参考文献

- [1] T. Kamiya *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater., **11**, 044305 (2010).
- [2] S. Yamazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 04ED18 (2014).

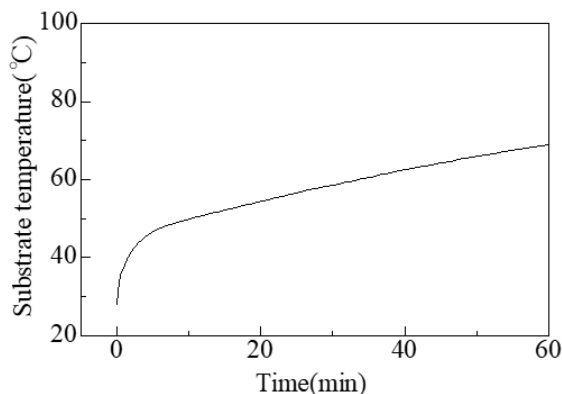


Fig.1 Temporal variation of substrate temperature.

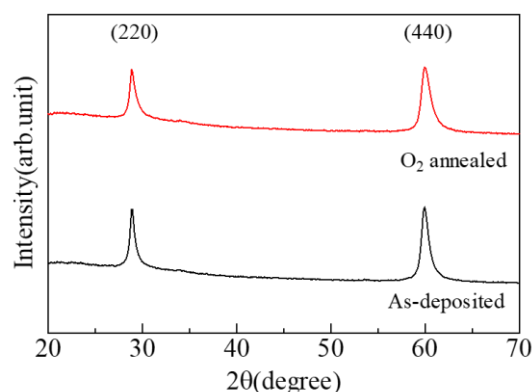


Fig.2 XRD patterns of IGZO thin films.

大電力パルスマグネトロンスパッタを用いた酸化インジウムの成膜

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

名城大理工¹, 阪大接合研² ○(M2)堀川 大貴¹, 竹中 弘祐², 節原 裕一², 太田 貴之¹

Meijo Univ.¹, Osaka Univ.², °Daiki Horikawa¹, Kosuke Takenaka², Yuichi Setsuhara², Takayuki Ohta¹

E-mail: 243427035@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

酸化インジウム(In_2O_3)は、主に伝導帯が In の 5s 軌道から形成される。球対称である 5s 軌道は空間的な広がりが大きく、結晶構造の乱れの影響を受けにくい。そのため、高電子移動度を実現できる。近年、高移動度 In_2O_3 を用いた透明導電膜(TCO)^[1]や薄膜トランジスタ(TFT)^[2]の研究などが進められている。

大電力パルスマグネトロンスパッタ(HiPIMS)は、高密度プラズマの生成により、スパッタ粒子と希ガス原子のイオン化が促進される。生成されたイオンが膜に入射するため、瞬間的な熱エネルギーフラックスの増加やサブプランテーションによる高膜密度化^[3]が引き起こされ、膜密度の増大による移動度向上が期待できる。また、パルス duty 比(パルスオン時間の割合)が小さいので低温成膜も可能となる。

本研究では、HiPIMS を用いて高電子移動度 InO_x の低温成膜を目指した。

2. 実験方法

3 インチの In_2O_3 ターゲットを用いて、無アルカリガラス基板(Eagle XG)上に InO_x 膜を堆積した。ターゲット電圧とピーク電流密度の積であるピーク電力密度を 0.1 kW/cm^2 、パルス幅を $20 \mu\text{s}$ 、周波数を 500 Hz とした。ガス圧力を 0.5 Pa 、アルゴン(Ar)ガスに対する酸素(O_2)ガス流量比($\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$)を 1% とした。 InO_x 成膜後、大気圧窒素雰囲気下において温度 250°C 、処理時間 1 h のポストアニール処理を行った。

3. 実験結果

Figure 1 に InO_x 膜の XRD パターンを示す。as-depo 膜では結晶ピークが見られなかったが、ポストアニールによって、 $2\theta = 30.5^\circ$ に立方晶ビックスバイト構造を示す(222)由来のピークが観測された。

Figure 2 に InO_x 膜の表面 SEM 像を示す。as-depo 膜では粒径の小さい結晶が観察されたが、ポストアニールにより、結晶粒のサイズが増大した。

Van del Pauw 法によるホール測定からアニール後の InO_x 膜(膜厚 30 nm)のホール移動度は $41.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、キャリア密度は $3.2 \times 10^{19} /\text{cm}^3$ 、抵抗率は $5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

謝辞

本研究の一部は大幸財団の助成を受けて行われた。

参考文献

- [1] T. Nomoto et al., NPG Asia Mater. 14, 76 (2022).
- [2] Y. Magari et al., Nat. Commun. 13, 1078 (2022).
- [3] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R 37, 129 (2002).

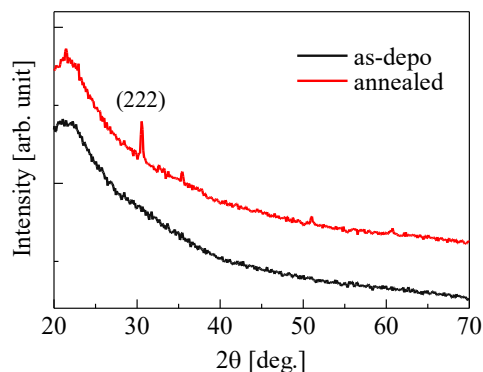


Figure 1 XRD patterns of InO_x film.

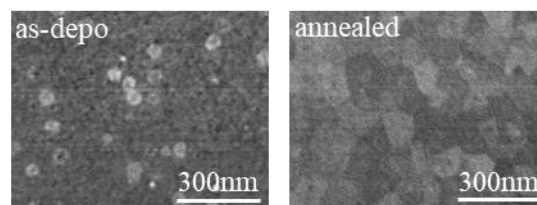


Figure 2 SEM images of InO_x film.

In₂O, H₂O 原料ガスを用いた酸化インジウム結晶成長： 熱力学解析と成長挙動の実験的評価

In₂O₃ growth using In₂O and H₂O source gases:
thermodynamic analysis and experimental evaluation of growth behavior

上智大理工¹, 気相成長(株)² °富樫 理恵¹, 石川 真人²

Sophia Univ.¹, Gas-Phase Growth Ltd.² °Rie Togashi¹, Masato Ishikawa²

E-mail: r-togashi@sophia.ac.jp

立方晶のピクスパイト構造を持つ単結晶酸化インジウム(c-In₂O₃)は、約 3.4 eV の広い光学吸収端を有することから、次世代の光・電子デバイス応用に向けたワイドバンドギャップ半導体材料として注目されている。これまでに、ハライド気相成長(HVPE)法を用い、β-Ga₂O₃ (001)基板およびサファイア(0001)基板上への高速 c-In₂O₃ 成長を世界で初めて実現してきた^[1-3]。一方、In₂O₃ 研究の更なる進展には、原料分子種として塩化物を用いない、より簡便かつ高純度な新規成長手法の開拓が求められている。本研究では、原料部において高純度金属 In と H₂O ガスの反応により In₂O ガスを選択的に生成し、成長部において生成した In₂O ガスと追加供給する H₂O ガスとの反応により In₂O₃ を成長させる新規成長プロセスを提案する。本手法は、これまで β-Ga₂O₃ 成長において有効であることを報告しており^[4]、今回これを In₂O₃ 成長プロセスへ展開した。In₂O₃ 成長に関する熱力学解析を実施し、その結果に基づいて成長装置を構築、成長実験を行い成膜挙動を確認したので報告する。

In₂O₃ 生成反応群の平衡定数 K の温度依存性を Fig. 1 に示す。In₂O(g) と H₂O(g) を原料とする In₂O₃ 生成は、1000°C 以上の高温域でも K が正の値を示し、高温成長が可能であることが示唆された。次に、大気圧下における In₂O(g) と H₂O(g) の反応による c-In₂O₃ 生成の熱力学解析を実施した。Fig. 2 に、In₂O 供給分圧 $P^{\circ}_{\text{In}_2\text{O}} = 1.0 \times 10^{-3}$ atm、H₂O 供給分圧 $P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \times 10^{-2}$ atm、H₂ 供給分圧 $P^{\circ}_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^{-3}$ atm における、成長温度依存の c-In₂O₃ 結晶上に存在する各ガス種の平衡分圧を示す。ここで $P^{\circ}_{\text{H}_2}$ は原料部で H₂O から生成されるもののみとした。解析の結果、本条件下では In₂O₃ 成長の駆動力 $\Delta P_{\text{In}_2\text{O}_3}$ は約 850°C までは一定値を維持し、In₂O(g) + 2H₂O(g) = In₂O₃(s) + 2H₂(g) の反応が進行するが、1000°C 以上では逆反応(分解)が優勢となり、エッチングが進行することが明らかとなった。さらに、In₂O₃ 成長の駆動力は H₂O 供給分圧 $P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、すなわち VI/III 比に大きく依存しており、 $P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ を増加させることで、より高温域においても In₂O₃ 成長が可能であることがわかった。

これらの解析結果に基づき、In₂O₃ 成長用の反応装置を設計・構築した。装置は、二つの温度ゾーンを独立に制御可能な石英製の一体型反応管から成る。原料部には高純度 In 金属を設置し、H₂O ガスを導入して In₂O ガスを生成した。成長部では、In₂O ガスと H₂O ガスの反応により、サファイア(0001)基板上に 800°C 以上の高温域で In₂O₃ 薄膜成長を実現した。詳細は講演にて報告する。

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP21K18910 の助成を受けて行われた。

参考文献：[1] R. Togashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 1202B3 (2015). [2] H. Nakahata *et al.*, J. Cryst. Growth **563**, 126111 (2021). [3] K. Goto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 125506 (2021). [4] R. Togashi *et al.*, IWGO-4, Nagano, Japan, Pos 1-15 (2022).

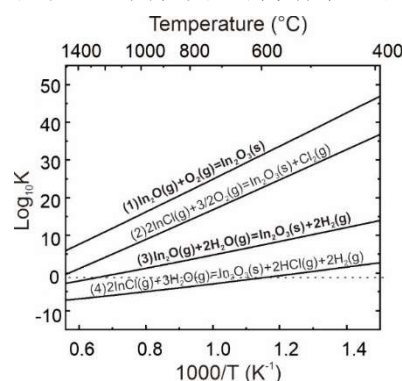


Fig. 1 Temperature dependence of the equilibrium constant (K) for In₂O₃ formation reactions.

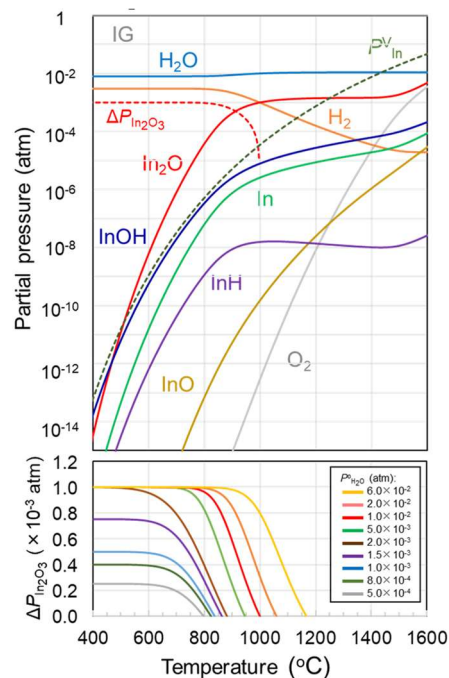


Fig. 2 Temperature dependence of equilibrium partial pressures of gaseous species and the driving force for c-In₂O₃ growth under various input H₂O partial pressures ($P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$).

Ce ドープ水素化酸化インジウム薄膜 (ICO:H) の結晶粒内の揺らぎ評価

Evaluation of fluctuations within the crystal grains

of Ce-doped hydrogenated indium oxide (ICO:H) thin films

産総研¹, 千葉大², O (M2) 工藤 晃哉^{1,2}, 陳 家驥¹, 前田 辰郎¹AIST.¹, Chiba Univ.², °Koya Kudo^{1,2}, Chia-Tsong Chen¹, Tatsuro Maeda¹

E-mail: k.kudou@aist.go.jp

【はじめに】

酸化インジウム系の透明導電性酸化物は、その高い導電性から、近年では酸化物 TFT のソース/ドレイン電極[1]やチャネル材料[2]としての応用が期待されている。さらに、半導体デバイスの微細化が進む中で、10 nm レベルでの薄膜での物性評価が強く求められているところである。我々はこれまで、固相結晶化法を用いたセリウムドープ水素化酸化インジウム (ICO:H) に着目し、膜厚約 120 nm において $130 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を超える高い電子移動度を示す膜の作製に成功している[EDIT, 応物 ref]。しかし、ICO:H をさらに薄膜化すると移動度が劣化することを確認しており、その要因の解明が課題である。本研究では、この移動度劣化の要因を明らかにすることを目的として、走査型イオン顕微鏡 (SIM) および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて ICO:H 薄膜の結晶粒および結晶粒内構造の評価を行ったので報告する。

【実験手順】

ICO:H の成膜は、 CeO_2 を 1 wt% ドープした In_2O_3 ターゲットを用いた DC スパッタ法により行った。スパッタ時の成膜条件は、成膜圧力を 2.0×10^{-3} Torr、バイアス出力を 20 W に設定し、水素 1.5%、酸素 0.3%、アルゴン 98.2% から成る混合ガスを用いた。成膜後、赤外線ランプ加熱装置を用いて、窒素雰囲気中で 250°C 、30 分間の条件で固相結晶化を行った。その後、Hall 測定装置により電気特性を、また走査型イオン顕微鏡 (SIM) および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて結晶粒内の構造評価を行った。

【実験結果】

Hall 測定の結果、窒素中 250°C で固相結晶化した ICO:H において、膜厚が 20 nm 付近から移動度が大きく劣化することが確認された (Fig. 1)。SIM 像による結晶粒の観察では、結晶粒のサイズは同程度あるものの、膜厚 20 nm では、120 nm の膜では観測されなかった放射状の模様が出現しており、結晶粒内の結晶揺らぎを示唆している。平面 STEM 像でも同様な揺らぎが観測されたことから (Fig. 2 左図)、電子線の入射角を固定し同一結晶粒内の異なる位置 (a 点, b 点, c 点) で電子回折図形を撮影した結果 (Fig. 2 右図)、基本図形は一致するもののスポットの濃淡が現れた。回折図形の電子入射角のシミュレーションを行ったところ、5-6 度程度の結晶の傾きの存在が明らかになった。この結果から、ICO:H の薄膜化に伴う移動度の劣化は、結晶粒内における結晶構造の揺らぎによるキャリア散乱が一因であると考えられる。

【謝辞】

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 先端的カーボンニュートラル技術開発 (ALCA-Next) JPMJAN23E4 および JSPS 科研費 JP24K17328 の支援を受けています。また、貴重な助言をいただきました横浜国立大学の柯夢南准教授に感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] W.-S. Cheong et al., Thin Solid Films, vol. 517, pp. 4094–4099, Feb. 2009.
- [2] Mengwei Si et al., ACS Nano, vol. 14, pp. 11542–11547, Aug. 2020.

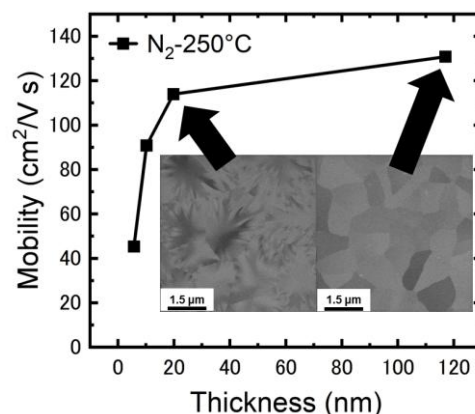


Fig.1. Dependence of carrier mobility on film thickness.

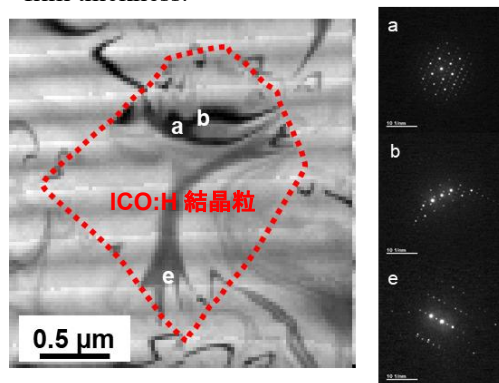


Fig.2. BF-STEM image and electron diffraction patterns from various positions.

溶液法 IGZO-TFTs のオゾン反応に対するアルカリ水酸化物の添加効果

Effect of Alkali Hydroxide Addition on Ozone Reactivity of Solution-processed IGZO-TFTs

防衛大, [○](D3) 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

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、濃度 1 ppm のオゾン(O_3)により減少することを利用し、従来のセンサで必要だったヒータ加熱を用いない低消費電力なオゾンセンサを低コストで作製可能であることを、我々は報告してきた^[1,2]。その反応活性向上には OH 基の追付与が有効との知見が得られている^[1,2]。一方、 CO_2 濃度センサの高感度化には、 In_2O_3 膜や ZnO 膜へのアルカリ元素添加が効果的という報告がなされている^[3,4]。そこで本研究では、その両方を含むアルカリ水酸化物である NaOH、KOH の添加による高感度化を試みた。

In, Ga, 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。In: Ga: Zn = 6: 1: 3 の比率で調製した IGZO 前駆体溶液に NaOH, KOH 溶液を 1-15 mol% 混合した。これらを SiO_2 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 電極を蒸着しボトムゲート・トップコンタクト型の TFT を作製した。ソースを接地し、ゲート、ドレイン電圧を 40 V に固定し、オン状態を維持したまま、 O_3 暴露・非暴露の各場合で室温かつ暗所で I_D の時間変化を 900 秒間測定した。

フーリエ変換赤外分光測定で測定した OH 基濃度とアルカリ水酸化物添加量との関係を図 1 に示す。いずれの溶液も添加量 1-9 mol% では OH 基が増加する一方、11 mol% 以上では減少した。図 2 には、7 mol% の NaOH 添加試料と未添加試料に対し、60~300 秒の間に濃度 1 ppm の O_3 を暴露させた時の I_D の時間変化を示す。添加試料の I_D は O_3 暴露直後から急速に減少し、未添加試料より顕著に速い応答を示す。さらに興味深い現象は、 O_3 の排出後、添加試料の I_D は加熱を行わずとも直ちに回復することである。図 3 に示す反応活性 ΔI_D は、 O_3 暴露・非暴露下における 1 分間の I_D 減衰率 (図 3 挿入図の ΔI_{Dg} , ΔI_{Da}) から $\Delta I_D = -\log(\Delta I_{Dg}/\Delta I_{Da})$ として算出された。添加量 9 mol% 以下では ΔI_D と OH 基濃度は正に相関し、アルカリ水酸化物添加により反応活性が向上することが確認された。応答速度および回復特性については当日発表する。

参考文献:

- [1] H. Sasajima, et. al., Appl. Phys. A 130, 826 (1)-(14) (2024).
- [2] 笹島宏青 他, 第 71 回応用物理学会(春), 24a-61A-4 (2024).
- [3] M. A. Basyooni, et. al., Sci. Rep. 7, 41716 (2017).
- [4] A. Rossi, et. al., ACS Appl Mater Interfaces 15, 33732-33743 (2023).

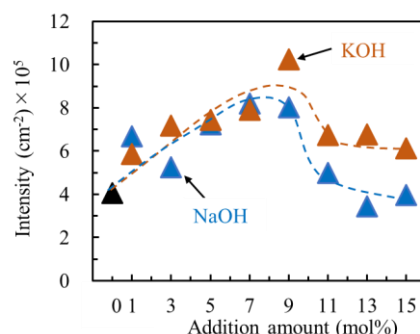


Fig. 1 Intensity of the IR absorption band due to OH groups as a function of addition amount of alkali hydroxide.

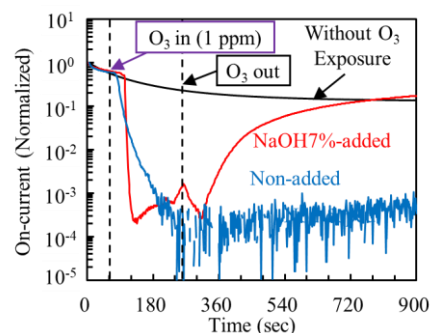


Fig. 2 Time decay curve of on-current without ozone (black line), with ozone at a concentration of 1 ppm exposure measured for sample doped with 7% of NaOH (red line), and Non-added sample (blue line).

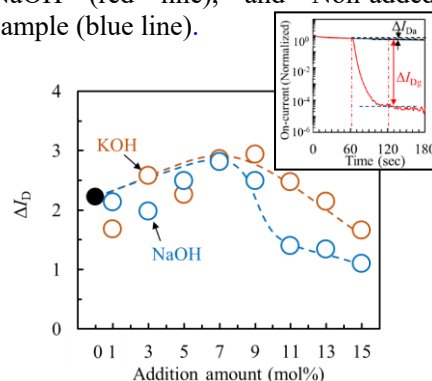


Fig. 3 Effect of addition amount on reaction activity ΔI_D calculated by the equation $\Delta I_D = -\log(\Delta I_{Dg}/\Delta I_{Da})$. Inset: definition of I_{Dg} and I_{Da} , which are the decrease in on-current with and without ozone exposure 60 s after the introduction of ozone.

極性 In₂O₃(100)比向上による TFT ガスセンサーの CO₂ 高感度化

Improvement of CO₂ sensitivity of TFT gas sensors
based on increasing the polar In₂O₃(100) ratio

工学院大¹, 全南大² ◯(M1)海老澤 雄一郎¹, 車 振赫², 山口 智広¹, 相川 慎也¹

Kogakuin Univ.¹, Chonnam National Univ.², ◯Yuichiro Ebisawa¹, JinHyeok Cha²,
Tomohiro Yamaguchi¹, Shinya Aikawa¹

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

CO₂ ガスのモニタリングは日常生活において重要な役割を担っている。その一般的な検知手法として、赤外分光方式が知られている。しかし、この方式は湿度コントロールが必要であるため、装置の大型化や高コスト化などの課題がある。一方、小型化や低コスト化に優れる別の方式として、酸化物薄膜トランジスタ(TFT)ガスセンサーが提案されている。In₂O₃ 系半導体は活性な表面を有しているため、室温で動作可能な高感度 NO_x ガスセンサーが実証されている[1]。また弱酸性な CO₂ は、相互作用のある塩基性酸化物 CaO や La₂O₃ などを半導体層に添加することで、さらなる高感度化が期待できる。我々の研究グループでは、In₂O₃ と CaO とのコスパッタにより In₂O₃(100)面が優先成長し、CO₂ 感度が向上したことを報告した[2]。極性表面である In₂O₃(100)面は非極性表面と比べ表面に酸素や水分子が多く吸着し、電子トラップとして働く。この極性表面に、水分子と反応性が高い CO₂ が吸着すると、トラップ電子が放出され、電流変化が大きくなることで、センシングが可能となる。しかしながら極性表面が CO₂ 感度向上に寄与した直接的な結果は得られていない。先行研究では Ca 混入による効果も疑われるためである。そこで本研究では In₂O₃ のみで形成した極性 In₂O₃ と CO₂ 感度との関係を明らかにすることを目的とする。

In₂O₃(100)面を成長させるため、RF マグネトロンスパッタリングを用いて背圧の關係に着目した。背圧を高くすると残留ガスが成膜時の核成長に影響を与え、結晶構造に影響を及ぼす[3]。これにより、In₂O₃(100)面成長が期待できるからである。洗浄した SiO₂ 200 nm 付き Si 基板上に In₂O₃ を成膜した。成膜前の背圧を 1.0 × 10⁻³ および 3.0 × 10⁻⁴ Pa に調整し、成膜圧力 1.5 Pa, RF 電力 50 W, Ar/O₂ 比 25%で固定し、20 nm 成膜した。

Fig. 1 に背圧を変えて成膜した In₂O₃ の典型的 XRD パターンを示す。背圧を高くした結果、期待通り In₂O₃(100)面が確認できた。Fig. 2 に異なる背圧で製作した In₂O₃ TFT の N₂ および CO₂ 雰囲気下での TFT 特性を示す。また、Table 1 に In₂O₃(100)面と In₂O₃(111)面のピーク強度比、N₂ および CO₂ 雰囲気下での最大ドレイン電流値、それらから算出した CO₂ 感度を示す。これらより、In₂O₃(100)面が形成しやすい背圧条件下では、ヒステリシスの増大と CO₂ 感度向上が確認できた。ヒステリシスの増大は表面吸着物の増加を示しており、表面における In₂O₃(100)面の割合が増加したことに起因する。したがってより大きな電流変化が生じ、CO₂ 高感度化につながったと考えられる。

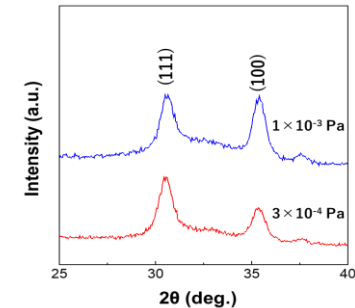


Fig. 1 XRD patterns of In₂O₃ thin films deposited with different back pressures.

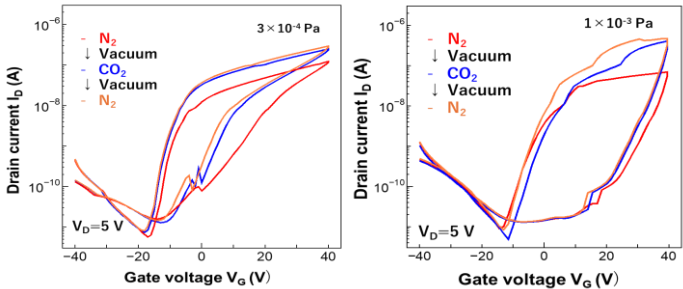


Fig. 2 TFT characteristics under N₂ and CO₂ atmospheres: (a) back pressure of 3.0 × 10⁻⁴ Pa, and (b) 1.0 × 10⁻³ Pa.

References

[1] M. T. Vijjapu, et al., Sens. Actuators, B, 221, 1-8 (2021).
[2] A. Nodera, et al., Mater. Sci. Eng. B, 299, 117024 (2024).
[3] T. Koida, et al., J. Appl. Phys., 107, 5-6 (2010).

Table 1 Various parameters according to the back pressure before deposition.

Back pressure (Pa)	(100)/(111) ratio	$I_{D,max}$ under N ₂ (A)	$I_{D,max}$ under CO ₂ (A)	CO ₂ sensitivity
3.0 × 10 ⁻⁴	0.6	1.3 × 10 ⁻⁷	2.4 × 10 ⁻⁷	1.8
1.0 × 10 ⁻³	1.0	6.8 × 10 ⁻⁸	4.1 × 10 ⁻⁷	6.0

ZnGa₂O₄ 多結晶薄膜におけるインピーダンスの温度依存性に基づく 光励起キャリア伝導の評価

Evaluation of photoexcited carrier conduction based on the temperature
dependence of impedance in ZnGa₂O₄ polycrystalline thin films

東京電機大¹, 千葉大院工² ○(M2) 加瀬 伶也¹, 飯塚 知己¹, 小熊 佑弥¹, 小曾根 崇¹,
山本 和貴², 石井 聡¹

Tokyo Denki Univ.¹, Chiba Univ.², °Reiya Kase¹, Tomoki Iitsuka¹, Yuya Oguma¹,
Takashi Kosone¹, 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, ソーラーブラインド光 (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 ナノ粒子から作製した薄膜において交流インピーダンスを測定し, 作製時のアニール温度が結晶粒及び粒界の結晶構造を介して電気伝導機構に及ぼす影響を検討してきた. 本研究では, インピーダンスの温度依存性に着目し, 等価回路解析により電気抵抗の温度依存性を導出することで光励起キャリアの伝導機構を調査した.

【実験と結果】 はじめに, 200 °C, 10 時間で水熱合成した ZGO ナノ粒子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 (500~800 °C) することで, 厚さ 5 μm の ZGO 薄膜を作製した. インピーダンス測定は, 薄膜表面に作製した楕円 Au 電極を用い, 真空中 (~10⁻² Pa) で深紫外線 (254 nm) を照射しながら, 90~450 K の温度範囲で実施した. 測定条件は, 振幅 0.5 V, 周波数範囲 1~5 MHz とした. その結果, Fig. 1 に示すように, 450 K における薄膜のインピーダンスの Cole-Cole プロットにおいて, 円弧の半径は 500~700 °C ではアニール温度の上昇に伴い減少したが, 800 °C では再び増加した. また, Fig 1 の挿入図に示した等価回路モデルを用いてフィッティング解析を行い, バルクと粒界の電気抵抗を測定温度ごとに算出し, Fig. 2 にプロットした. その結果, 500~700 °C でアニールした薄膜では, 測定温度が減少すると結晶粒及び粒界の抵抗値が増加したが, 800 °C アニールではほとんど依存しなかった. この

薄膜は酸素欠損の多い系であることが確認されており, 通常は低温側で Hopping 伝導が支配的になるが, 本薄膜ではキャリア散乱が顕著なため Hopping 伝導が抑制され, 温度依存性が現れにくくなったと考えられる.

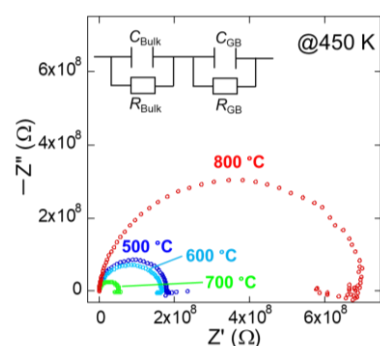


Fig. 1 Cole-Cole plots of ZGO thin films under UV irradiation at 450 K.

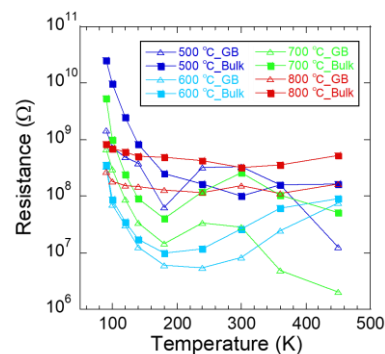


Fig. 2 Temperature dependence of electrical resistance for each annealing temperature.

謝辞: 本研究の一部は, JSPS 科研費 23K07116 及び高橋産業経済研究財団の助成を受けたものです.

In₂O₃:H のギャップ内状態密度の直接観察と 薄膜トランジスタ不安定性の起源 II



Direct observation of the density of in-gap states of In₂O₃:H and
the origin of instability in thin film transistor II

分子研¹, 高知工科大², 北大電子研³

○(PC)中澤 遼太郎¹, 曲 勇作^{2,3}, 福谷圭祐¹, 太田 裕道³, 解良 聡¹

IMS¹, Kochi Univ. Tech.², RIES - Hokkaido Univ.³

○(PC)Ryotaro Nakazawa¹, Yusaku Magari^{2,3}, Keisuke Fukutani¹, Hiromichi Ohta³, Satoshi Kera¹

E-mail: nakazawa@ims.ac.jp

文字や画像、映像を表示するディスプレイは情報化社会において欠かせないデバイスであり、ディスプレイ性能はそれを駆動する薄膜トランジスタ (TFT) の性能に依存している。透明酸化物半導体は非晶質 InGaZnO₄ (a-IGZO) を皮切りに TFT のチャネル層への応用が進められ、とりわけ水素ドープ多結晶 In₂O₃ (In₂O₃:H) は高電界移動度 ($\sim 100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を有することから注目を集めている[1]。一方、In₂O₃:H は成膜・ポストアニール条件によって電子輸送特性が敏感に変化し、さらに、電界などのストレスで TFT 特性が不安定化する課題を持つ。半導体の電気物性や TFT のストレス劣化の起源として、乱れや欠陥で生じるバンドギャップの微小な電子状態 (ギャップ内準位) が提案されている。ところが、ギャップ内準位は微小ゆえ実測が容易でなく、その理解は十分に進んでいない。これまで透明酸化物半導体のギャップ内準位の計測法として主に硬 X 線光電子分光 (HAXPES) が活用されてきた。発表者は以前、HAXPES の高エネルギー測定光が a-IGZO を劣化させ、ギャップ内準位を過大評価させることを実証してきた[2]。そこで本研究では、試料劣化を抑えつつ平均自由行程が長くなる低エネルギー高感度紫外光電子分光 (HS-UPS) により In₂O₃:H の本質的なギャップ内状態密度のエネルギー分布を決定した。さらに、光照射ストレスで生じる光誘起ギャップ内準位を実測し、光誘起ギャップ内準位や TFT 不安定性の起源を検討した。

In₂O₃:H はパルスレーザー堆積法で成膜され、大気中 300 度でポストアニールされた。図 1 は低エネルギー HS-UPS ($h\nu = 8.4 \text{ eV}$) でギャップ領域の微小信号を捉えた結果である。横軸は価電子帯上端 (E_{VBM}) を 0 eV とした結合エネルギーであり、フェルミ準位 (E_{F}) を矢印で示した。一般的な UPS ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$) や X 線光電子分光 ($h\nu = 1253 \text{ eV}$) では測定光により光誘起ギャップ内準位が生成されることが判明し、低エネルギー HS-UPS の有用性が示された。また、この光誘起ギャップ内準位は試料の酸素暴露や大気アニールで減少・消失することがわかった。当日は光誘起ギャップ内準位の起源や TFT 特性との関連について最近の進捗を含めて議論する。

[1] Y. Magari *et al.*, Nat. Commun., 13, 1078 (2022)

[2] R. Nakazawa *et al.*, J. Appl. Phys., 135, 085301 (2024)

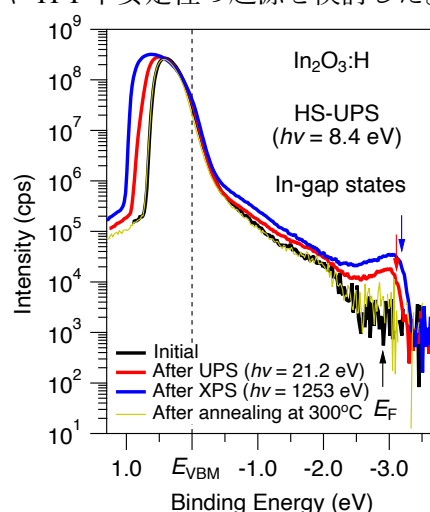


Figure 1 The density of in-gap states of a In₂O₃:H thin film determined by high-sensitivity ultraviolet photoemission spectroscopy ($h\nu=8.4 \text{ eV}$)

原子層堆積法で成膜した多結晶 In_2O_3 および Ga 添加 In_2O_3 チャネル 電界効果トランジスタにおける電界効果移動度の支配要因に関する考察

Discussion on dominant factors of field-effect mobility in atomic layer deposited

polycrystalline In_2O_3 and Ga-doped In_2O_3 channel field effect transistors

奈良先端大¹, 東京科学大², 出光興産³ ○高橋 崇典¹, 星井 拓也², 霍間 勇輝³, 砂川 美佐³,
笈井 重和³, 朴 鍾鎬², 玉元 海樹², 角嶋 邦之², 浦岡 行治¹

NAIST¹, Science Tokyo², Idemitsu Kosan Co., Ltd.³ ○Takanori Takahashi¹, Takuya Hoshii²,

Yuki Tsuruma³, Misa Sunagawa³, Shigekazu Tomai³, Jongho Park², Hiroki Tamamoto²,

Kuniyuki Kakushima², and Yukiharu Uraoka¹

E-mail: t.takahashi@ms.naist.jp

【はじめに】 In_2O_3 系多結晶酸化半導体は集積回路や半導体メモリにおける能動素子への応用が期待されている^[1, 2]。現在、 In_2O_3 や Ga 添加 In_2O_3 (IGO)^[3] をチャネルに用いた電界効果トランジスタ (FET) からは $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い電界効果移動度 (μ_{FE})^[2, 4-6] が報告されている。しかし、 μ_{FE} はチャネルの成膜方法や各種作製プロセス、チャネル膜厚等にも依存しており、 μ_{FE} の支配要因は不明瞭である。 μ_{FE} の支配要因として多結晶構造に由来する粒界散乱が考慮されるが、Hall 効果測定の結果から In_2O_3 系多結晶酸化半導体の粒界障壁高さは十分に低く、FET の ON 領域に相当する高キャリア密度領域においては主要因にはなり得ないことが指摘されている^[7]。以上より、 In_2O_3 系多結晶酸化半導体の μ_{FE} における支配要因の統一見解は得られていない状況であり、FET の性能向上と伝導機構の解明には更なる議論が求められる。本研究では主に原子層堆積 (ALD) 法で成膜した多結晶 IGO チャネルにおいて、 μ_{FE} にチャネル膜厚依存性が存在する要因を考察した。

【実験方法】 プラズマ支援 ALD 法によって非晶質 IGO 薄膜を成膜した。また、大気雰囲気中にて熱処理を行い、非晶質 IGO 膜を結晶化させた。図 1 (a) に示すトップコンタクト/ボトムゲート型 FET を試作し、電気的特性を評価した。本研究では FET の寄生抵抗成分とチャネル長偏差を補正するために、伝送長モデル解析を用いることで真性電界効果移動度 (μ_{FEi})^[6] を算出して議論した。

【実験結果】 図 1 (b, c) に試作した IGO-FET の伝達特性、 μ_{FE} と μ_{FEi} の計算結果を示す。図 1 (b, c) より、 μ_{FE} と μ_{FEi} はチャネル膜厚の薄膜化によって増加することが確認された。前述のチャネル膜厚が異なる各 IGO 薄膜の物性評価を実施することで、 μ_{FEi} と相関関係が認められる要因が存在していることを見出した^[2]。発表では多結晶 In_2O_3 および IGO における μ_{FEi} のチャネル膜厚依存性に関する詳細な実験結果を報告し、移動度の律速モデルを議論する。

【参考文献】 [1] A. Chen et al., 2025 VLSI symposium, T6-3 (2025). [2] T. Takahashi et al., 2025 VLSI symposium, T12-2 (2025). [3] K. Ebata et al., *Appl. Phys. Express* **5**, 011102 (2012). [4] Y. Magari et al., *Nat. Commun.* **13**, 1078 (2022). [5] H. Y. Lee et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 51399 (2023). [6] T. Takahashi et al., *Appl. Phys. Express* **18**, 014001 (2025). [7] Y. Tsuruma et al., *MRM2023/IUMRS-ICA2023/TCM-TOEO2023*, S2-O202-02, (2023).

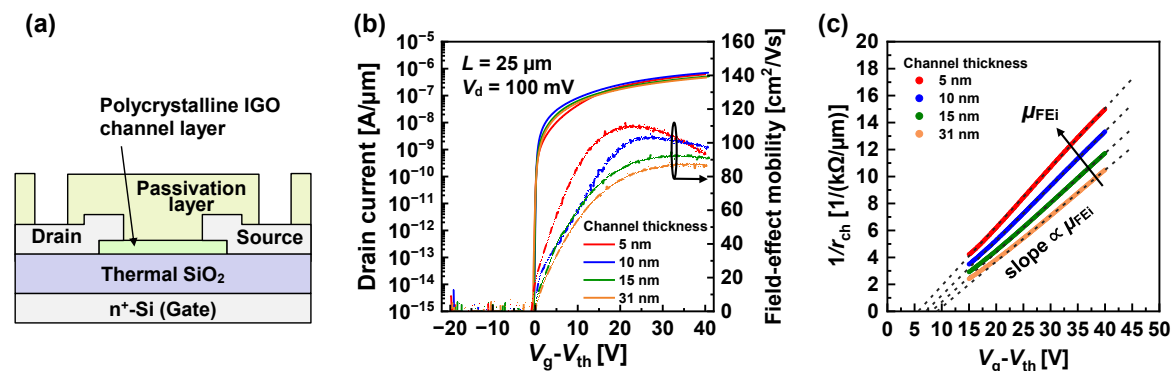


Fig.1 (a) Schematic of device structure of the IGO-FETs. (b) Normalized transfer characteristics with calculated μ_{FE} of IGO-FETs varying channel thickness. (c) Calculated channel resistivity $1/r_{\text{ch}}$ as a function of overdrive voltage based on transfer length method for μ_{FEi} estimation.

Investigation on channel thickness and annealing condition on PBS and NBS instability in AlO_x -passivated ultrathin InO_x FETs

[○] C.-T. Chen¹, K. Toprasertpong², T. Irisawa¹, W. H. Chang¹, S. Migita¹, Y. Morita¹, H. Ota¹, and T. Maeda¹

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

²The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

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

1. Introduction

ALD-based ultrathin InO_x channels have received much attention for BEOL transistors to realize monolithic 3D integration [1]. However, the amount of subgap state strongly affects the current and instability behavior of InO_x FETs [2]. To understand the impact of intrinsic subgap state on electrical characteristics, we have investigated the PBS and NBS instability of AlO_x -passivated InO_x FETs with and without annealing down to channel thickness (T_{ch}) of 1.8-nm.

2. Experiment

The heavily doped Si substrate with a 20-nm-thick SiO_2 layer was cleaned using a standard wet process. Then, the ultrathin InO_x channel and AlO_x passivation layer were sequentially deposited by PEALD at 200 °C. After the active area definition, some samples were annealed in N_2 or O_2 ambient at 300°C. To form the S/D contact, the AlO_x layer was selectively etched, and 50-nm-thick Ni pads were formed by a lift-off process. Finally, Al was deposited at the back side of Si substrate to form a better bottom-gate control. Note that the constant positive and negative bias stress (PBS and NBS) was applied to investigate the device reliability.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the V_{th} shift of pristine AlO_x -passivated InO_x FETs with different T_{ch} under PBS and NBS for 1 hour. It has been reported that PBS instability behavior of InO_x FETs highly depends on the T_{ch} , attributed to the larger influence from the interface trap and a higher amount of band tail state within the ultrathin InO_x channel [3]. As a result, the monotonic positive V_{th} shift is generally observed during PBS analysis. In the case of NBS analysis, I_d - V_g curves will negatively shift as applying negative stress and gradually shift positively for a long-term NBS. Since the minority carrier of hole is much lower in InO_x channels, the negative V_{th} shift at the initial stage might be due to the electron de-trapping and the V_o ionization [4]. The abnormal positive V_{th} shift as further applying negative stress can be explained by the acceptor-like defect generation near the conduction band edge due to the negative-U defect properties [5]. The 1.8-nm InO_x channels suffer from severe defect generation, leading to a larger positive V_{th} shift

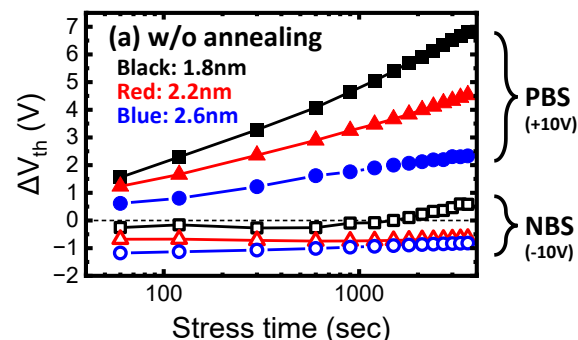


Fig.1: PBS and NBS instability results of AlO_x -passivated InO_x FETs with channel thicknesses of 1.8 nm, 2.2 nm, and 2.6 nm. Note that solid and hollow symbols represent the V_{th} result under a constant PBS and NBS, respectively.

compared to devices with a thicker channel thickness. Furthermore, the degradation in overdrive current is also observed in 1.8-nm InO_x FETs after long-term NBS, which will be discussed during the presentation.

Fig. 2(a) shows the PBS and NBS results on V_{th} shift of AlO_x -passivated 2.6-nm InO_x FETs with N_2 or O_2 annealing at 300°C. As we previously reported that excess oxygen will transfer to deep level state when applying positive stress [3], leading to a larger positive V_{th} shift for InO_x FETs with O_2 annealing [6]. On the other hand, the negligible V_{th} shift under NBS might be attributable to the suppression of negative-U defect by O_2 annealing. In the N_2 annealing case, electron releasing from the ionized oxygen vacancies results in the negative V_{th} shift, though a severe oxygen disorder causes acceptor-like defect generation near conduction band edge, leading to a positive V_{th} shift. As a result, the subthreshold characteristics and the overdrive current are degraded in the device with N_2 annealing (Fig. 2(b)), whereas the one with O_2 annealing shows no degradation in electrical properties (Fig.2(c)).

4. Conclusions

The impact of channel thickness and annealing condition on PBS and NBS instability in ultrathin InO_x FETs has been investigated. For 2.6-nm InO_x FETs, O_2 annealing greatly improves NBS stability as compared to the one with N_2 annealing. On the other hand, N_2 annealing provides better PBS stability attributed to lower amount of excess oxygen within InO_x channels.

Acknowledgements This work was supported by JST-ALCA-Next Program Grant Number JPMJAN23E4, Japan, and JSPS KAKENHI Grant Number JP24K17328. 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] M. Si et al., *Nature Electron.*, 5, 3, 164, 2022. [2] G. W. Yang et al., *IEEE TED*, 69, 1, 166, 2022. [3] C.-T. Chen et al., *IEEE VLSI-TSA*, T13-2, 2025. [4] Y.-K. Liang et al., *IEEE TED*, 70, 3, 1067, 2023. [5] C.-K. Chen et al., *IEEE IEDM*, 1-4, 2023. [6] A. D. J. D. Meux et al., *Phys. Status Solidi A*, 214, 6, 1600889, 2017.

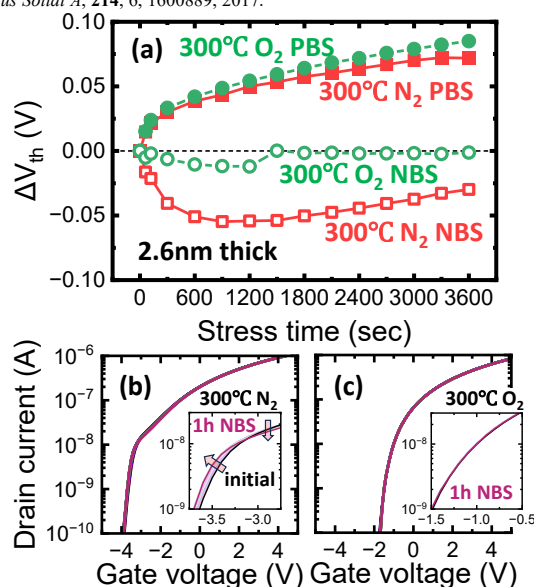


Fig.2: (a) PBS and NBS instability results of AlO_x -passivated 2.6-nm InO_x FETs with N_2 or O_2 annealing at 300°C. The I_d - V_g evolution of corresponding devices with (b) N_2 annealing and (c) O_2 annealing under a constant NBS for 1 hour.

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

[8p-N105-1~8] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

[8p-N105-1]

Nonvolatile Resistive Switching Memory Characteristics and Interfacial Structure of AlO_x/SiC Heterojunctions

○Yumeng Zheng¹, Tomohiro Baba¹, Kentaro Kinoshita¹ (1.Tokyo Univ. of Sci.)

[8p-N105-2]

Mechanism of high-quality AlO_x thin film formation at 350°C in mist CVD I

○Toshiyuki Kawaharamura¹, Miyabi Fukue¹, Li Liu¹, T. Giang DANG¹, Toshinobu FUJIMURA²
(1.Kochi Univ. of Tech., 2.NOFC Corporation)

[8p-N105-3]

Mechanism of high-quality AlO_x thin film formation at 350°C in mist CVD II

○Toshiyuki Kawaharamura¹, Miyabi Fukue¹, Li Liu¹, T. Giang DANG¹, Hirotaka ITO¹, Toshinobu FUJIMURA² (1.Kochi Univ. of Tech., 2.NOFC Corporation)

[8p-N105-4]

Fabrication of Oxide Semiconductor Thin Films by Mist-CVD Method and Improvement of Transistor Performance²

○KEIGO EBATO¹, SIMIZU KOUSAKU¹ (1.Nihon Univ.)

[8p-N105-5]

Thin-Film Stabilization of Orthorhombic ITO

○Hiroyuki Yamada¹, Yoshiaki Toyosaki¹, Akihito Sawa¹ (1.AIST)

[8p-N105-6]

Fabrication and Characterization of Metal Oxide Films Using Mist CVD

○Kaoru Hamada¹, Yoshihiro Ichinohe¹ (1.HUS Grad.Eng.Elect.Eng)

[8p-N105-7]

Influence of Annealing Atmosphere on Property of Nitrogen Doped ZnO Films

○Yumika Yamada^{1,2}, Haruki Ohmori², Abrarul Haque², Shuhei Funaki², Yasuji Yamada²
(1.Kobelco Res. Inst. Inc., 2.Shimane Univ.)

[8p-N105-8]

Carrier Transport of Ultra-Thin W-doped In_2O_3 Films

○Tetsuya Yamamoto¹, Hisashi Kitami², Yugo Okada² (1.Kochi Univ. Tech., Res. Inst., 2.SHI)

AlO_x/SiC ヘテロ接合における不揮発性抵抗変化メモリ特性と界面構造解析

Nonvolatile Resistive Switching Memory Characteristics and Interfacial Structure of AlO_x/SiC Heterojunctions

東理大先進工, °鄭 雨萌, 馬場 智大, 木下 健太郎

Tokyo Univ. of Sci., °Yumeng Zheng, Tomohiro Baba, Kentaro Kinoshita

E-mail: yuzheng@rs.tus.ac.jp

【序論】シリコンカーバイド (SiC) は、広いバンドギャップ (約 3.2 eV)、高い熱伝導率、優れた機械的安定性を備え、高温・高電圧環境における電子デバイスに適した有望なパワー半導体材料である。これまでに SiC の CMOS、イメージセンサ、JFET などに関する研究は多数報告されているが、SiC を用いたメモリデバイス(ReRAM)に関する研究例は極めて少ない[1-3]。既存の多くの研究では、非晶質 a-SiC 薄膜を用いた ReRAM に焦点が当てられており、主にフィラメント型のメカニズムを有する。本研究では、4H-SiC/AlO_x ヘテロ接合に基づく新規な ReRAM を初めて実現した。本デバイスはアナログ抵抗変化特性および非揮発性特性を示し、SiC を用いた ReRAM の新たな作製手法を示唆する。

【実験方法】n 型 4H-SiC 単結晶基板を用い、スパッタリングにより図(a)のデバイス構造を作製した。

【結果及び考察】図(b)に本デバイスの I - V 特性を示す。逆八字型の連続的な抵抗変化が観察され、従来の Pt/酸化物系 ReRAM とは異なり、本デバイスでは負電圧印加時に低抵抗状態 (SET)、正電圧印加時に高抵抗状態 (RESET) へのスイッチングが生じる。図(c)は 80 回連続で行った I - V 測定結果であり、繰り返し動作における抵抗変化の安定性を示している。さらに、図(d)および(e)は、それぞれ抵抗状態の保持特性と書き込み動作の安定性を示しており、本デバイスが優れた不揮発性記憶特性を有することが確認された。

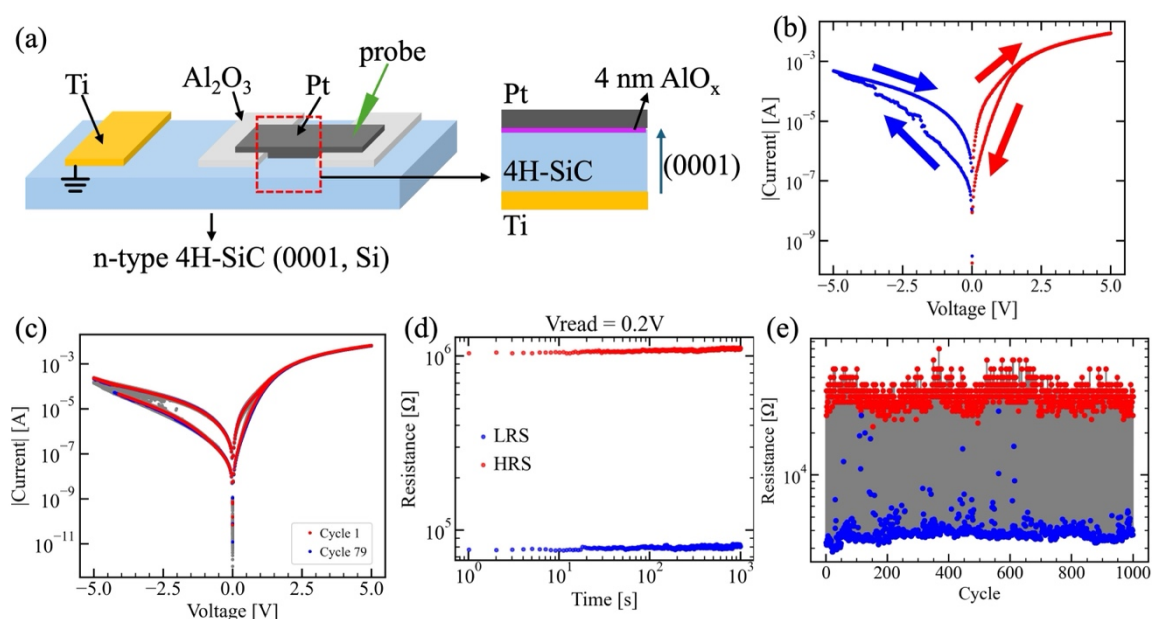


Figure (a) Device structure. (b) I - V characteristics. (c) Cycle dependency of the I - V characteristics. (d) The retention properties with a reading voltage at 0.2 V. (e) 1000 cycles of set and reset by pulse at a reading voltage of 0.2 V.

【参考文献】[1] T. Kimoto, J. A. Cooper, Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications, 2014. [2] J. Fan, et al., Microelectron Eng., 174 1-5 (2017). [3] O. Kapur, et al., 14(1) sci. rep.14008 (2024)

ミスト CVD において高品質な AlOx 薄膜を 350°C で形成できる機構 I

Mechanism of high-quality AlOx thin film formation at 350°C in mist CVD I

高知工大¹, 日油(株)² °川原村 敏幸¹, 福江 雅¹, 劉 麗¹, ダン タイ ジャン¹, 藤村 俊伸²

Kochi Univ. of Tech.¹, NOF Corporation², °Toshiyuki KAWAHARAMURA¹, Miyabi FUKUE¹,
Li LIU¹, T. Giang DANG¹, Toshinobu FUJIMURA²

E-mail: kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

酸化アルミニウム(Al_2O_3)は、優れた電気絶縁性($E_{\text{BD}} \sim 9 \text{ MV/cm}$)、誘電率($\epsilon_r \sim 9$)、大きな禁制帯幅($E_g \approx 8.8 \text{ eV}$)、高い透過性を有し、また、高温でも安定した化学的性質を持ち[1-4]、放射線耐性を備え[5]、Na イオン等の不純物をブロックする能力も優れている[6]ため、電子デバイスの絶縁体や誘電体、不動態層としてよく利用される。我々が主体的に開発を進めているミスト CVD でも Al_2O_3 薄膜を作製することができ、論文 7 では MeOH と H_2O の 9:1 の混合溶媒に $\text{Al}(\text{acac})_3$ 前駆体を溶解した溶液を出発源として成膜したところ、400°C 以上で $E_{\text{BD}} \sim 7 \text{ MV/cm}$ 、 $\epsilon_r > 6$ を有する AlOx 薄膜を得られることを、論文 8 では、MeOH+ H_2O 混合溶媒+ O_3 支援により、340°C で $E_{\text{BD}} \sim 8 \text{ MV/cm}$ 、 $\epsilon_r > 7$ を有する AlOx 薄膜を成膜し、論文 7 よりも強い酸化力で高品質な AlOx 薄膜の成膜温度を 60°C も低下させることを報告した。しかしながらこれらの論文では、このような特性が得られる理由を教えてくれない。そこで、AlOx の成膜に際し、溶媒や酸素源が AlOx 薄膜の特性に与える影響、溶媒中の酸素(O)原子の数の影響が AlOx 薄膜の特性に与える影響、また溶液中における前駆体の状態に関して調査し、MeOH+ H_2O 混合溶媒+ O_3 支援により優れた特性を有する AlOx 薄膜を得られるメカニズムの解明に取り組んだ。本稿では、溶媒や酸素源が AlOx 薄膜の特性に与える影響について簡潔に触れる。解析の続きと機構の説明は II にて行う。

前駆体として $\text{Al}(\text{acac})_3$ を、溶媒としてメタノール(MeOH)、アセトニトリル(MeCN)などを選択し、前駆体を有機溶媒のみに溶解した溶液を用意して N_2 ガスで搬送する場合(cST)を基準として、cST に O_3 ガスを支援する場合(cST+ O_3)、前駆体を有機溶媒と H_2O の混合溶媒に溶解した溶液を用意して N_2 ガスで搬送する場合(c H_2O)、c H_2O に O_3 ガスを支援する場合(c H_2O + O_3)の 4 条件下で成膜したサンプルの電気(I - V)特性を測定した。電流密度が $J = 1.0 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)}$ となったときの電界強度 $E \text{ (V/cm)}$ を破壊電界強度 E_{BD} とし、各条件で形成した AlOx 薄膜の E_{BD} の代表値を図 1 にまとめた。cST および c O_3 の場合、いずれの溶液を用いて AlOx 薄膜を作製しても、1 MV/cm 未満の低電界域でも容易に $1 \mu\text{A/cm}^2$ 以上の電流が流れてしまっていることがわかる。一方、溶媒に H_2O を混合した c H_2O や c H_2O + O_3 では、 H_2O を混合しなかった場合(cST や c O_3)に比べ、明らかに絶縁特性が向上していることがわかる[9]。

[1] J. Robertson, Eur. Phys. JAP **28** (2004) 265, [2] P.D. Lomer, Nature **166** (1950) 191, [3] Millard G. Mier, et al., JVST **6** (1969) 727, [4] C.-F. Yeh, et al., JJAP **32** (1993) 2803, [5] K.H. Zaininger, et al., IEEE T-ED **16** (1969) 333, [6] R.A. Abbott, et al., Solid State Electron. **13** (1970) 565, [7] T. Kawaharamura, et al., AIP Advances **3** (2013) 032135, [8] T. Kawaharamura, et al., Phys. Status Solidi C **10** (2013) 1565, [9] T. Kawaharamura, et al., JJAP **64** (2025) accepted

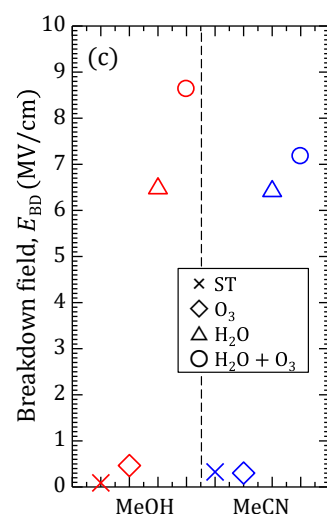


図1 各条件で作製したAlOx 薄膜の破壊電界強度。

ミスト CVD において高品質な AlOx 薄膜を 350°C で形成できる機構 II

Mechanism of high-quality AlOx thin film formation at 350°C in mist CVD II

高知工大¹, 日油(株)² °川原村 敏幸¹,

福江 雅¹, 劉 麗¹, ダン タイ ジャン¹, 伊藤 亮孝¹, 藤村 俊伸²

Kochi Univ. of Tech.¹, NOF Corporation², °Toshiyuki KAWAHARAMURA¹, Miyabi FUKUE¹,
Li LIU¹, T. Giang DANG¹, Akitaka ITO¹, Toshinobu FUJIMURA²

E-mail: kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

ミスト CVD による酸化アルミニウム(Al₂O₃)薄膜の作製に際し、Al(acac)₃ 前駆体を MeOH+H₂O 混合溶媒に溶解した溶液を用いて、O₃ 支援を行う事で、340°C の成膜温度で、E_{BD}~8 MV/cm、ε_r > 7を有する優れた絶縁膜を作製することが出来る[1,2]。I にて、溶媒や酸素源が AlOx 薄膜の特性に与える影響に関して調査し、

- P0. 気相下に存在する酸素(O)源よりも溶液中に存在する酸素(O)源の方が AlOx 薄膜の絶縁特性を向上させるには効果的であり、溶液中に酸素(O)源が存在する場合は、気相下に存在する酸素(O)源も活性化するもしくは有効化する
- P1. 溶媒中の酸素(O)原子の数を増やすことは、AlOx 薄膜の形成において、成膜温度の低下に対する絶縁特性の悪化の影響を抑制するのに効果的である出発源(Al(acac)₃)が溶解する溶媒によって異なった状態として存在していて、AlOx 薄膜の形成や膜特性に影響を与えている可能性があり、
- P2. MeOH 溶媒中における特異な Al(acac)₃ の状態が、特性の良い AlOx 薄膜の形成に効果的である

ことを確認した。本稿では、溶媒中における出発源の状態に関して言及し、ミスト CVD で優れた特性を有する酸化アルミニウム(Al₂O₃)を作製できる機構について解き明かす。

飛行時間型質量分析(TOF-MS)測定により溶液中における出発源(Al(acac)₃)の状態を調査した。MeOH 溶媒、MeCN 溶媒、MeOH+H₂O (9:1)混合溶媒、MeCN+H₂O (9:1)混合溶媒、MeCN+H₂O (1:1)混合溶媒の 5 種類の溶媒に対して出発源である Al(acac)₃ を 20 μmol/L 溶解させた溶液を準備した。どの溶液であっても、ピークの見られるイオンの質量数は大体類似しており、主に $m/z > 200$ であるため、いずれも原料である Al(acac)₃ 錯体(324.12 g/mol)に由来するイオンであると推定できる。解析の結果、出発源(Al(acac)₃)はそれぞれの溶液中で、6 配位状態の他にも、4 配位や 5 配位状態として存在している事が判明した。また MeOH 系溶媒では 5 配位の錯体の存在が確認されるが、MeCN 系溶媒では 5 配位の錯体の存在は確認されない事が分かった[3]。

これまでの結果を踏まえると、前駆体が MeOH 系溶媒に溶解して生じた中間体である 5 配位の錯体が O₃ と反応し、特性の優れた AlOx 薄膜を得られるということが判明した。

各詳細に関しては当日報告する。

また本稿等に関する内容は、論文 3 にまとめた。

[1] T. Kawaharamura, et al., AIP Advances **3** (2013) 032135, [2] T. Kawaharamura, et al., Phys. Status Solidi C **10** (2013) 1565, [3] T. Kawaharamura, et al., JJAP **64** (2025) accepted

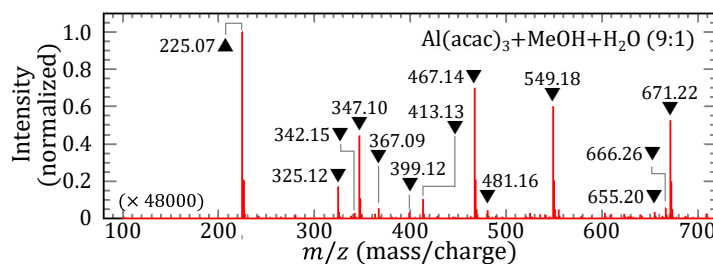


図1 MeOH+H₂O (9:1)溶媒にAl(acac)₃を溶解した溶液の質量分析結果。

Mist-CVD 法を用いた、酸化物半導体薄膜の作製とトランジスタ性能の向上 2 Fabrication of Oxide Semiconductor Thin Films by Mist-CVD and Improvement of Transistor Performance II

日大(院)^{1,2} ○(M1)江波戸 慶吾⁽¹⁾, 清水 耕作²

Nihon Univ.^{1,2}, ○Keigo Ebato ⁽¹⁾, Kousaku Shimizu⁽²⁾

E-mail:cike24022 @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^{[1],[2]}。今回は、成膜後にオゾン処理または原子状酸素処理をした際の TFT 特性、CPM 法を用いてバルク内のバンドギャップ内準位について報告する。

【実験方法】 ITZO を成膜する際、キャリアガスにオゾンを加える。成膜後オゾンを 30 分と 60 分噴霧した。その後処理時間 10 分,流量 6ccm,Hot-Wire 温度 600℃の条件で Hot-Wire CVD 法を用いて原子状酸素処理をおこなった。そして、TFT のバルク内の欠陥準位を CPM 法を用いて評価した。

【結果および考察】 図 1 に XPS での測定結果を示す。図 1 から成膜後、オゾン処理することでカルボキシ基が減少していることがわかった。図 2 に成膜後、オゾン処理をした TFT 特性の変化を示す。図 2 より、成膜後オゾン処理をした TFT 特性は SS と移動度ともに向上することができた。図 1、図 2 からキャリアガスだけの成膜では不純物が除去しきれていないが、成膜後オゾン処理をし、その後原子状酸素処理をおこなった TFT では適切に不純物を除去できていると考えられる。図 3 にバルク内のバンドギャップ内準位を示す。成膜後オゾン処理した ITZO は欠陥が小さくなり、スパッタリング法で作製した ITZO に近づいたことを確認した。

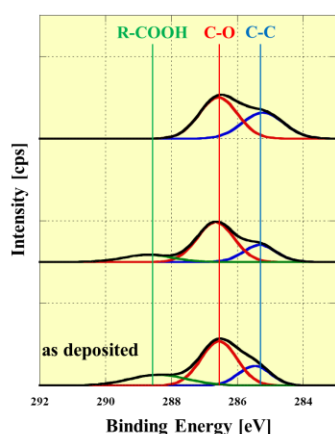


図 1 XPS (C 1s)

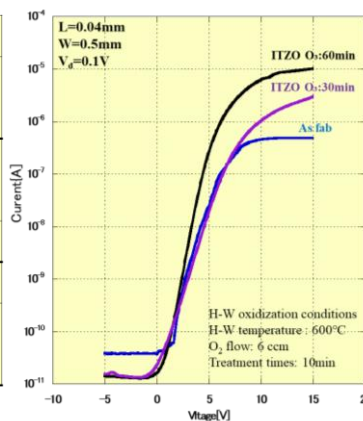


図 2 成膜後に O₃を加えた TFT 特性

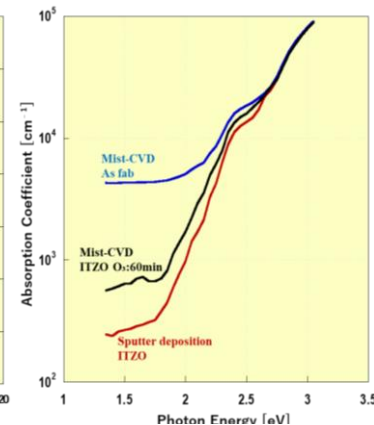


図 3 バルク内の
バンドギャップ内準位

[参考文献]

[1]江波戸慶吾,清水耕作,第 72 回応用物理学会春季学術講演会 16a-Y1311-5

斜方晶 ITO の薄膜安定化

Thin-Film Stabilization of Orthorhombic ITO

産総研 ○山田 浩之, 豊崎 喜精, 澤 彰仁

AIST ○Hiroyuki Yamada, Yoshikiyo Toyosaki, Akihito Sawa

E-mail: hiroyuki-yamada@aist.go.jp

ITO (Sn ドープ In_2O_3) 薄膜は、これまで透明電極として利用されてきた実用材料である。最近では、ITO をはじめとする酸化インジウム系薄膜は、薄膜トランジスタのチャネル材料として DRAM への応用も検討されている。

ITO (または In_2O_3) の最安定相は、立方晶の Bixbyite 型構造 (空間群 $Ia-3$) である。準安定相として、菱面体晶の Corundum 型構造 ($R-3c$) も知られているが、研究例は少ない。総じて、In 系酸化物半導体の応用ではアモルファス膜の活用が前提とされることが多いため、結晶性膜に対する関心は必ずしも高くはないが、アモルファスより高い移動度・伝導度に基づくデバイス機能向上が期待できる。そこで我々は、もう一つの Polytype で、高移動度が理論予測されながら、高压科学以外では殆ど知られていない $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ 型斜方晶構造 ($Pbna$) に着目し、その Epitaxial ITO (o-ITO) 薄膜の作製と、電子伝導特性の評価に初めて成功した [1]。

$\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ 型斜方晶構造は、Corundum 型構造を有する Sesquioxide ($M_2\text{O}_3$, $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Rh}$, etc.) の静水圧下での安定相である [2]。顕著な特徴は、Perovskite 型構造との類似性であり、特にカチオンの配列構造は、 GdFeO_3 型斜方晶構造 ($Pnma$) を有する Perovskite とほぼ同じである [図上]。そこで o- In_2O_3 と格子定数が近く [3]、斜方晶 Perovskite である DyScO_3 (110) を基板として選択し、PLD による o-ITO 薄膜作製を実施した。その結果、350 °C 程度の低温で Epitaxial 成長することを見出した。その Hall 移動度は、理論予測通り [4]、YSZ 基板上に同じ成長条件で堆積した Bixbyite 型 ITO (c-ITO) 薄膜より高い値を示した。また o-ITO// DyScO_3 薄膜の結晶構造は、斜方晶よりも僅かに低対称化しており [図下]、o-ITO が圧縮歪を受けていることが分かった。このようなストレス効果に基づく高压相の安定化は、 SiO_2/Si 等の基板上でも実現可能と考えている。

本研究は、JST-CREST (No.JPMJCR20C3) の支援を受けて実施された。

[1] H. Yamada, *et al*, *Appl. Phys. Lett.* 126, 142103, Selected as *Featured Article* (2025). [2] Yusa, *et al*, *Phys. Rev. B* 77, 064107 (2008). [3] Bekheet, *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6531 (2013). [4] King, *et al*, *Phys. Rev. B* 79, 205211 (2009).

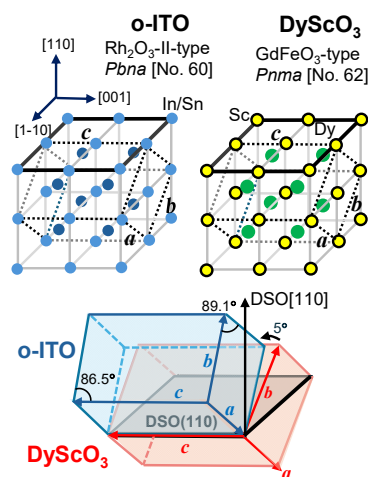


図: 斜方晶 ITO (o-ITO) および斜方晶 DyScO_3 基板の結晶構造の模式図と o-ITO の Epitaxial 薄膜構造。

ミスト CVD を用いた金属酸化物半導体の作製と評価

Fabrication and Characterization of Metal Oxide Films Using Mist CVD

北海道科学大学大学院¹

○濱田 薫¹, 一戸 善弘¹

Graduate School, Hokkaido University of Science¹, °Kaoru Hamada¹, Ichinohe Yoshihiro¹

E-mail: 9241205@hus.ac.jp

【はじめに】

両面受光型太陽電池や次世代ディスプレイの発展により、高性能な透明電極の需要が高まっている。中でも広く用いられる ITO（インジウムスズ酸化物）は高い透明性と導電性を持つが、インジウム使用によるコストや供給面の課題がある。本研究では、バンドギャップの広い Al_2O_3 （酸化アルミニウム）を部分的に導入し、光学特性の向上とインジウム使用量の低減を目指した。成膜には大気圧ミスト CVD 法を用い、ITO および Al_2O_3 膜の構造評価を行った。

【実験方法】

成膜装置は、大気圧型のミスト CVD 装置であり、超音波振動子でミスト化した前駆体溶液を空気 (5 L/min) で搬送する。ITO 前駆体溶液は塩化インジウムと塩化スズをモル比 9:1、濃度 0.1 mol/L でエタノールに溶解した。 Al_2O_3 前駆体溶液はアルミニウムアセチルアセトナートを高純度精製水 (KYK Clean&Clean) とエタノール (1:9) の混合溶媒に 0.01 mol/L で溶解した。基板はケイ酸塩ガラスを用い、成膜温度は ITO で 400°C、 Al_2O_3 で 500°C、成膜時間は各 1.5 時間とした。

【実験結果】

構造評価は X 線回折法により行った。図 1 に測定結果を示す。上段はホウケイ酸ガラス基板、下段は ITO を成膜した基板の XRD 測定結果である。ITO 薄膜については、約 30°付近に顕著な回折ピークが観察され、他にも弱いピークが観測されたことから、ITO 薄膜が多結晶性を有していることが確認された。一方、 Al_2O_3 薄膜については、明瞭な回折ピークは観察されなかった。これは Al_2O_3 が非晶質状態で存在している、あるいは膜厚が極めて薄く X 線が散乱されなかった可能性が考えられる。今後は Al_2O_3 を成膜するため、基板としてシリコン (Si) を用いて成膜を行う予定である。

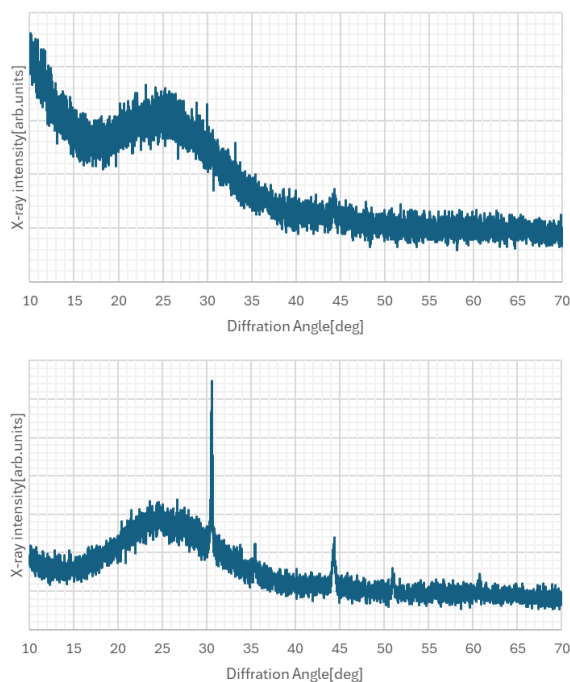


図 1 XRD 測定結果

アニール雰囲気が N 添加 ZnO 膜の特性に及ぼす影響

Influence of Annealing Atmosphere on Property of Nitrogen Doped 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, ハク アブラウル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, Abrarul Haque², Shuhei Funaki², Yasuji Yamada²

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

【背景】ZnO は O 空孔や格子間 Zn といったドナー性欠陥の生成により n 型導電性の制御が容易である一方、p 型導電性は自己補償効果によりアクセプター性欠陥の制御が困難である。我々は ZnO に対して、N 添加や真空雰囲気下でアニールすることで n 型キャリア密度が減少することを報告した^[1]。ZnO 系膜ではアニール雰囲気や温度が特性に大きく寄与することが知られており、これらのアニール条件を制御することで ZnO 結晶中の欠陥を制御することが可能と考えられる。そこで本研究では、雰囲気や温度といったアニール条件が N 添加 ZnO 膜に及ぼす影響を明らかにするため、O₂ および N₂ 雰囲気のアニール温度依存性を評価した。

【実験方法】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 ガス流量が 100 に対して、N₂ ガス流量 x を 0, 5, 10, 20 とした。成膜後、O₂ および N₂ 雰囲気下で 450, 800°C でアニールした。各膜の結晶性を XRD、電気特性を Hall 効果測定により評価した。

【実験結果】図 1 に O₂ および N₂ 雰囲気下でアニールした ZnO 膜における c 軸長の N 添加量依存性を示す。as-depo.では、N 添加により c 軸長が伸長し、Hall 効果測定による n 型キャリア密度は減少した。このことから、N 添加により、N アクセプター性欠陥が増加したことが推測される。アニールすると、雰囲気に関わらず、温度上昇に伴い、全ての N 添加量で c 軸長が収縮する傾向を示した。ZnO 系膜は 350°C 以上の高温アニールにより Zn 脱離が生じる^[2]ことから、 c 軸長の収縮は Zn 脱離が主要因と推測される。450°C においては、N 添加していない膜は雰囲気による c 軸長の差はみられなかったが、N 添加した膜は O₂ に比べて N₂ アニールの方が c 軸長は伸長していた。一方、800°C では雰囲気に関わらず、N 添加量による c 軸長の差はみられなかった。450°C ではアニール雰囲気が結晶構造に影響を及ぼすが、800°C では成膜時に生じた結晶歪みの緩和や、成膜時に添加した N 原子などが脱離したことで、N 添加量による c 軸長の差が小さくなったと考えられる。

【参考文献】

[1]山田 他, 2024 年 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会
講演予稿集 19p-P05-19

[2] T.Yamada, et al, Thin Solid Films, 517 (2009) pp. 3134-3137

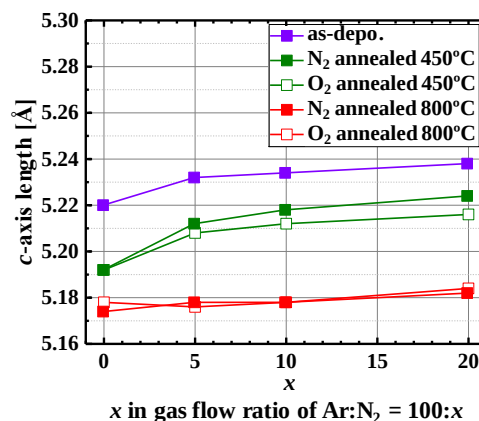


Fig. 1 Dependence of c -axis length of Zn added ZnO films with O₂ or N₂ annealing on N₂ gas flow ratio.

極薄膜 W 添加 In_2O_3 薄膜におけるキャリア輸送

Carrier Transport of Ultra-Thin W-doped In_2O_3 Films

高知工科大総研¹, 住友重機² [○]山本哲也¹, 北見尚久², 岡田悠悟²

Kochi Univ. Tech. Res. Inst.¹, SHI.², [○]Tetsuya Yamamoto¹, Hisashi Kitami², Yugo Okada²

E-mail: yamamoto.tetsuya@k.ochi-tech.ac.jp

【緒言】われわれは膜厚 (t) 2–50 nm W 添加 In_2O_3 (IWO と略称) 薄膜を反応性プラズマ蒸着法 (RPD) により室温成膜し, その後の熱アニールで得られる多結晶透明導電膜のキャリア輸送特性について議論している¹⁻⁴). キャリア電子の平均自由行程 (λ_{MFP}) と膜厚とが同程度となる $t=10$ nm 以下では t 減少と共にホール移動度 (μ_{H}) の低下を原因とする電気抵抗率の増大 (サイズ効果) が観察される. 最近では $t=7\text{--}10$ nm の極薄膜で $\mu_{\text{H}} \approx 80 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ 前後が実現される. 本発表では構造と物性の解明と共に IWO 薄膜を特徴付ける有効 Bohr 半径 (a_{B}^*), Thomas-Fermi 遮蔽長 (λ_{TF}) 及び電子間距離 (r_{s}) の観点から金属系とは異なる高い導電性をもたらす機構を理論付ける.

【実験と理論】RPD (住友重機製) を用い, 全圧 0.45 Pa でガラス基板上に室温成膜した. 熱アニールは大気圧或いは真空条件下で 30 分, 250 °C で実施した¹⁻³). 構造は in-plane X 線回折 (XRD: リガク製 SmartLab), Urbach Tail は分光光度計 (Hitachi U-4100), 電気特性は Hall 効果を用いた. モデル Hamiltonian は Thomas-Fermi 近似とし, 秩序特性はオーダーパラメータ⁵)を用いた.

【考察】成膜後 IWO 膜の Out-of-plane Grazing-Incidence 及び in-plane XRD データ解析から $t \geq 20$ nm では多結晶状態, $t \leq 10$ nm ではアモルファス状態であることが判った. 大気圧下熱アニールは $t=10$ 及び $t=7$ nm 極薄膜を多結晶化 (空間群: Ia-3) させる一方, 真空条件下では $t=5$ nm まで多結晶状態 (空間群: Ia-3) へと結晶化させた. 光吸収係数のデータ解析から得られる Urbach Tail の大きさ (E_{U}) は前記2つの異なる条件下では共通点として t 減少と共に E_{U} が減少する傾向が挙げられる一方, 各 t での E_{U} に大きな相違が判明した. 加えて真空条件は t に依らず E_{U} を大きく減少させた. これは酸素種 (主に O) の拡散機構の相違に因ると推測され, モデル化した. Hall 効果評価は下記の通りである. 真空条件下熱アニールは t に依らず, 成膜後でのキャリア密度 (n_{e}) を増大させると共に格子秩序形成⁵) により μ_{H} も増大させた. $t=5, 7, 10$ nm において各々, $\mu_{\text{H}}=65.4, 78.7$ 及び $81.7 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, ここで $n_{\text{e}}=1.64\text{--}1.67 \text{ cm}^{-3}$ であった. 大気圧下での場合, n_{e} は結晶化の有無に拘わらず大きく減少した. 結晶化した $t=7, 10$ nm においては μ_{H} は増大した. これら結果は前記モデルを用いることで説明が可能と判断した. 長さの次元をもつ量では λ_{MFP} , a_{B}^* , Fermi 波長 ($\lambda_{\text{F}}=2\pi/k_{\text{F}}$: k_{F} は Fermi 波数), λ_{TF} 及び r_{s} が挙げられ, それらの順序が導電性を特徴付ける (Fig. 1: 図中では a_{B}^* 及び λ_{TF} 省略). それらの議論を通し, 金属系とは異なる機構が導電性を支配することを実証する.

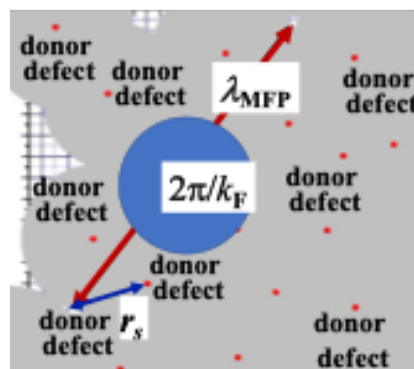


Fig. 1 Schematic diagram of the three relevant length scales that characterize the conductive properties of polycrystalline IWO films.

参考文献

- (1) T. Yamamoto, R. Palani, H. Kitami, H. Makino, JSAP Rev. (2024) 240404-1–240404-5.
- (2) R. Palani, M. Maehara, Y. Okada, K. Kinoshita, T. Yamamoto, Surf. Coat. Technol. **496** (2025) 131607-1–131697-9.
- (3) H. Furubayashi, M. Maehara, T. Yamamoto, J. Phys. D: Appl. Phys. **53** (2020) 375103-1–375103-7.
- (4) 山本哲也, パラニラジャセカラン, 北見尚久, 牧野久雄, 金属(アグネ技術センター), **94** (2024) 31–38.
- (5) A. F. Ioffe, A. R. Regel. Prog. Semicond. **4** (1960) 237–291.

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

[8p-P10-1~49] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

[8p-P10-1]

Temperature dependence on crystal growth of ZnO by mist CVD using tube furnace

○Koki Kawabata¹, Reira Hirota¹, Tetsuya Kouno¹ (1.Shizuoka Univ.)

[8p-P10-2]

Citric acid addition to raw material solution on ZnO crystal growth by mist CVD

○Reira Hirota¹, Koki Kawabata¹, Tetsuya Kouno¹ (1.Shizuoka Univ.)

[8p-P10-3]

Effect of deposition conditions on the crystal growth of NiO by Electrostatic Spray Deposition

○Keisuke Shibata¹, Kanata Tanaka¹, Mutsumi Sugiyama^{1,2} (1.Tokyo Univ. Sci., 2.RIST)

[8p-P10-4]

Effect of composition control on InGaZnO₄ thin films by Electrostatic Spray Deposition

○Hiroki Maruyama¹, Kanata Tanaka¹, Mutsumi Sugiyama^{1,2} (1.Tokyo Univ. Sci., 2.RIST)

[8p-P10-5]

Development of a Mist CVD system for fabrication of uniform thin film at high temperatures under atmospheric pressure

○Toshiyuki Kawaharamura¹, Masahiko KOMATSU¹, Tatsuya YASUOKA¹, Htet Su WAI¹, Abhay Kumar MONDAL¹, Ryosuke OHASHI¹, Tatsuki OKADA¹, Yuya SATO², Hiroshi OHKUBO² (1.Kochi Univ. of Tech., 2.Toyo Tanso Co., Ltd.)

[8p-P10-6]

Mist CVD Growth of κ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ on (111) 3C-SiC/Si templates

○(M1)Misaki Nishikawa¹, Shunsuke Enoki¹, Yuma Tanaka¹, Masatoshi Koyama¹, Akihiko Fujii¹, Toshihiko Maemoto¹ (1.Osaka Inst. of Tech.)

[8p-P10-7]

Effect of deionized water mist mixture on In₂O₃ deposition using Mist CVD

○Haruki Ishikawa¹, Tomohiro Yamaguchi¹, Ryo Ishikawa¹, Taro Izuka¹, Sinya Aikawa¹, Takeyoshi Onuma¹, Tohru Honda¹ (1.Kogakuin univ.)

[8p-P10-8]

Solid phase epitaxy of Sb-doped rutile GeO₂ thin films

○(M1)Shohei Osawa¹, Yo Nagashima², Daichi Oka¹, Yasushi Hirose¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ., 2.Univ. of Tokyo)

[8p-P10-9]

Rock salt Ni_{1-x}Zn_xO thin films grown by sol-gel method

○Takashi Yasuda¹, Ryuto Miyakoshi¹, Shinji Nakagomi¹ (1.ISU)

[8p-P10-10]

Sputtering deposition of SnO thin films on Si substrate: Dependence on Si crystal orientation

○(M1C)Yoshikazu Shin¹, Aikawa Shinya¹ (1.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-11]

Annealing treatment of a stacked film for the fabrication of p-type amorphous TaSnO_x

○(M1C)Yoshikazu Shin¹, Takahashi Tsukasa¹, Aikawa Shinya¹ (1.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-12]

Basic research on the formation and annealing of gallium oxide on sapphire substrates

○Fuminobu Imaizumi¹, Takumi Morita¹ (1.NIT, Oyama)

[8p-P10-13]

Mist CVD Growth of Cu-doped α-In₂O₃ and Its Electrical characterization

○(M1)Tarou Iizuka¹, Ryo Ishikawa¹, Haruki Ishikawa¹, Hiroki Nagai¹, Takeyoshi Onuma¹, Tohru Honda¹, Tomohiro Yamaguchi¹ (1.Kogakuin university)

[8p-P10-14]

Theoretical investigation for structural stability of Ga₂O₃ on α-Al₂O₃(0001) substrate

○oki Ishida¹, Akiyama Toru¹, Kawamura Takahiro¹ (1.Mie Univ.)

[8p-P10-15]

Evaluation of Phase Transition and Crystal Orientation of Wurtzite Structure in Rocksalt-structured MgZnO Alloys

○Kyosuke Tanaka¹, Kotaro Ogawa¹, Tomohiro Yamaguchi¹, Tohru Honda¹, Takeyoshi Onuma¹ (1.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-16]

SIMS Analysis of Homoepitaxial MgO Films Grown by Mist CVD Method

○Kotaro Ogawa¹, Kyosuke Tanaka¹, Tomohiro Yamaguchi¹, Tohru Honda¹, Takeyoshi Onuma¹ (1.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-17]

Investigation of buffer layers for the Growth of ε (κ)-Ga₂O₃ thin films by Mist CVD

○Ryosuke Ohashi¹, Tatsuki Okada¹, Abhay Kumar Mondal¹, Htet Su Wai¹, Toshiyuki Kawaharamura^{1,2} (1.Sys. Eng, 2.Res. Inst)

[8p-P10-18]

Influence of Sb and Al doping on the crystal structure of ZnO thin films

○Yutaka Adachi¹ (1.NIMS)

[8p-P10-19]

Growth of single-crystalline ZnO layer by UHV sputter epitaxy method (III)

○Haruto Ikeda¹, Kaito Horikoshi¹, Keisuke Yoshida¹, Hiroyuki Shinoda¹, Nobuki Mutsukura¹ (1.Tokyo Denki Univ.)

[8p-P10-20]

Electrical properties of β-Ga₂O₃ homoepitaxial films grown by PLD

○Kazuki koreishi¹, Takuto Soma¹, Kohei Yoshimatsu¹, Akira Ohtomo¹ (1.Science Tokyo, Dept. Chem. Sci. Eng.)

[8p-P10-21]

Structural changes of ZnO films on amorphous quartz glass by anneal at high temperatures

○Keigou Maejima¹, Issa Kominato¹ (1.Kagoshima Univ.)

[8p-P10-22]

NiO Growth on Different-Oriented β -Ga₂O₃ and Glass Substrates

○(M1)Sunao Tateishi¹, Arihumi Okada¹ (1.Kyoto Inst. Tech.)

[8p-P10-23]

Investigation of the effects of initial crystalline state during sputter-deposition and annealing temperature on the electrical and optical properties of Li-doped NiO thin films

○Taisei Hattori¹, Mutsumi Sugiyama^{1,2} (1.Tokyo Univ. Sci., 2.RIST)

[8p-P10-24]

Change in conduction type of NiO films by thermal annealing

○Harunobu Yasuda¹, Takayuki Akiba¹, Hironobu Miyamoto², Kohei Sasaki², Tomohiro Yamaguchi¹, Tohru Honda¹, Takeyoshi Onuma¹ (1.Kogakuin Univ., 2.Novel Crystal)

[8p-P10-25]

Deep-level traps in β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ Schottky barrier diodes studied by deep level transient spectroscopy

○(DC)Yun Jia¹, Hironori Okumura¹, Aboulaye Traore², Yui Sasaki¹, Kota Nakano¹, Takeaki Sakurai¹ (1.Univ. of Tsukuba, 2.Sorbonne Paris Nord Univ.)

[8p-P10-26]

Effects of Hydroxyl Groups in Thermal Diffusion of Indium into ZnO Particles

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

[8p-P10-27]

Study on the Li⁺ ion diffusion mechanism in mist-CVD α -TiO_x films

○(M1)Fumiya Kobayashi¹, Koumei Yamamoto⁵, Kaiken Ka⁵, Hajime Shirai^{2,3}, Hideki Kurihara⁴, Hirotaka Sone⁴, Tomomasa Sato², Toshinori Ohno⁵ (1.Kanagawa Univ., 2.Kanagawa Univ. RIE., 3.Saitama Univ. RIE, 4.SAITEC, 5.AMAYA CO., LTD)

[8p-P10-28]

Characterization of SnSO₄ thin films (<10 nm) by an etch-back process

○(M2)Kento Moriya¹, Sokichi Naganawa¹, Yukihiro Kudoh¹, Taiju Takahashi¹, Tomohiro Yamaguchi¹, Shinya Aikawa¹ (1.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-29]

Annealing Effect on Carrier Conduction of Nitrogen-Doped ZnO Nanoparticle layers

○(D)Shrestha Dey Monty¹, Yoshida Toshiyuki¹, Fujita Yasuhisa¹ (1.Shimane University)

[8p-P10-30]

TEM observation of β -Ga₂O₃ grown by the OCCC method

○Naoki Higuchi¹, Kazuki Ohnishi¹, Yongzhao Yao¹, Taketoshi Tomida², Koichi Kakimoto³, Masanori Kitahara², Kei Kamada^{2,3}, Kazuaki Akaiwa⁴, Akira Yoshikawa^{2,3} (1.Mie Univ., 2.C&A Corporation, 3.Tohoku Univ., 4.Tottri Univ.)

[8p-P10-31]

Observation of OCCC β -Ga₂O₃ single crystal by synchrotron X-ray topography

○Koki Mizuno¹, Kazuki Ohnishi¹, Yongzhao Yao¹, Taketoshi Tomida², Koichi Kakimoto³, Masanori Kitahara², Kei Kamada^{2,3}, Kazuaki Akaiwa⁴, Akira Yoshikawa^{2,3} (1.Mie Univ., 2.C&A Corporation, 3.Tohoku Univ., 4.Tottori Univ.)

[8p-P10-32]

Measurement of Electric Properties of NiO/ β -Ga₂O₃ Using Ga-In Electrodes

○(M2)Yuto Nishi¹, Okada Arifumi¹ (1.Kyoto Inst. Tech)

[8p-P10-33]

Thickness Dependence of Electronic States of Nanosheet Oxide Semiconductors at the Electrode-Oxide Interface

○SUNBIN HWANG¹, Kota Sakai³, Takanori Takahashi², Mutsunori Uenuma¹, Shinji Migita¹, Yukiharu Uraoka², Masaharu Kobayashi³ (1.AIST, 2.NAIST, 3.IIS The Univ. Tokyo)

[8p-P10-34]

The Enhancements of p-Type Semiconductor trends of Nitrogen-Doping ZnO: Role of Nitrogen and Oxygen Annealing

○(M2)Abrarul Haque¹, Yumika Yamada¹, Shuhei Funaki¹, Yasuji Yamada¹ (1.Shimane University)

[8p-P10-35]

Effect of Na Ion Addition on Ozone Reactivity of Solution-processed IGZO-TFTs

○Kansai Yamako¹, Sasajima Hiroharu¹, Morimoto Takaaki¹, Keisuke Ishii¹ (1.NDA)

[8p-P10-36]

Fabrication and optical transmittance properties of UV-transparent conductive films based on In-Al-O

○Masaki Yasuda¹, Daichi Takeya¹, Kotaro Murata¹, Jumpei Kamikawa¹, Hiroko Kominami¹, Kazuhiko Hara¹, Akihiro Yamaji², Shunsuke Kurosawa² (1.Shizuoka Univ., 2.Tohoku Univ.)

[8p-P10-37]

Fabrication of low-resistivity ZnO:Al films on glass substrates using Solid-Phase-Crystallized ZnON seed layers: Effects of crystallization degree of as-deposited seed layers

○Yoshiharu Wada¹, Wenrui Xie¹, Naoto Yamashita¹, Takamasa Okumura¹, Kunihiro Kamataki¹, Kazunori Koga¹, Masaharu Shiratani¹ (1.Kyushu Univ.)

[8p-P10-38]

Effect/Improvement of annealing transparent temperature conductivity on of Zr-doped ZnO transparent conducting thin films

○kosuke Matsumoto¹, Ichiro Takano² (1.Grad School, Kogakuin Univ., 2.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-39]

Vacuum Annealing Time Dependence of the Properties of Zn + N co-doped ZnO Films

○Haruki Ohmori¹, Abrarul Haque¹, Yumika Yamada^{1,2}, Shuhei Funaki¹, Yasuji Yamada¹ (1.Shimane Univ., 2.Kobelco Res. Inst. Inc.)

[8p-P10-40]

Charging effect of ZnO and Ga₂O₃ particles on Ga thermal diffusion into ZnO particles

○(M2)Yuusuke Kawai¹, Toshiyuki Yoshida¹, Yasuhisa Fujita¹ (1.Shimane Univ Natural science)

[8p-P10-41]

Fabrication and characterization of top-gate InGaO thin-film transistors using aqueous precursor solutions with an excimer light irradiation processing

○Hideya Ochiai¹, Kazuki Ueda¹, Takuya Nomura¹, Akira Fujimoto¹, Hideo Wada¹, Masatoshi Koyama¹, Akihiko Fujii¹, Akihiro Shimizu², Noritaka Takezoe², Hiroyasu Ito², Toshihiko Maemoto¹ (1.Osaka Inst. of Tech., 2.Ushio Inc.)

[8p-P10-42]

Effect of Oxidation Annealing on Amorphous p-type TeO_x Thin-Film Transistors

○Kazuho Ishi¹, Yoshikazu Shin¹, Shinya Aikawa¹ (1.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-43]

Effect of Electroforming on Switching Behavior in SiO_x ReRAM with ITO Electrodes

○(M1C)Yuito Makishima¹, Kento Moriya¹, Shinya Aikawa¹ (1.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-44]

Effect of RF power and deposition pressure on crystallinity and leakage current properties of HfO₂ thin films

○Taiyo Shinoda¹, Hidenori Kawamura^{1,2}, Mutsumi Kimura¹ (1.Ryukoku Univ., 2.IMPR Center)

[8p-P10-45]

Dependence of Electrical Characteristics on the Thickness of the Resistive Switching Layer in Ga-Sn-O Memristors

○Ryusei Hagihara¹, Tokiyoshi Matsuda^{1,2}, Hidenori Kawanishi², Mutsumi Kimura^{2,3} (1.Kindai Univ., 2.IMPR Center, 3.Ryukoku Univ.)

[8p-P10-46]

Characteristics comparison between Ti and ITO electrodes in n-type α-Ga₂O₃

○Yugo Yamaguchi¹, Kotono Yamada¹, Soma Nishio¹, Ryuma Iida¹, Shinya Aikawa¹, Takeyoshi Onuma¹, Tohru Honda¹, Tomohiro Yamaguchi¹ (1.Kogakuin Univ.)

[8p-P10-47]

Fabrication and characterization of deep ultraviolet photodetectors using amorphous GaO_x thin-films deposited on quartz glass substrates

○Shunsuke Enoki¹, Iori Yamasaki¹, Misaki Nishikawa¹, Masatoshi Koyama¹, Akihiko Fujii¹, Toshihiko Maemoto¹ (1.Osaka Inst. of Tech.)

[8p-P10-48]

Effect of Applying Voltage to the Back of the Substrate on Current Flow in ZnGa₂O₄ Polycrystalline Thin Films

○(M1)Yuya Oguma¹, Reiya Kase¹, Tomoki Iitsuka¹, Yasuharu Ohgoe¹, Kazunuki Yamamoto², Satoshi Ishii¹ (1.Tokyo Denki Univ., 2.Chiba Univ.)

[8p-P10-49]

Impact of non-thermal post-processes on NiO-based transparent TFTs on flexible substrates

○Yoshiki Matsubayashi¹, Taisei Hattori¹, Yuna Koide¹, Mutsumi Sugiyama^{1,2} (1.Tokyo Univ. Sci., 2.RIST)

管状炉を用いたミスト CVD 法による ZnO 結晶成長の温度依存性

Temperature dependence on crystal growth of ZnO by mist CVD using tube furnace

静岡大工 °川端 浩揮, 廣田 怜良, 光野 徹也

Shizuoka Univ., °Koki Kawabata, Reira Hirota, Tetsuya Kouno

E-mail: kono.tetsuya@shizuoka.ac.jp

はじめに: ミスト CVD 法は、低環境負荷・低メンテナンスコストが期待できる結晶成長として注目され、ZnO, MgO, Ga₂O₃ などの酸化物結晶など報告がなされている。本手法では、原料物質が溶解した溶媒（水など）に超音波によって原料物質を含んだミストを生成し、これを窒素ガス等によって高温の反応炉へと輸送し熱的反応により結晶成長させる。従来の、MBE や MOCVD などの手法において分子やガス状原料を供給するように、ミスト CVD ではミストによって様々な原料を供給できるメリットがある。このミスト CVD 法には様々なバリエーションがあるが、結晶成長用基板の加熱方法によって分類が考えられる。一つは雰囲気全体を加熱しつつ基板を加熱する手法、そして基板のみを加熱する手法である。前者の典型的な例である管状炉を用いた場合、溶媒は高温の管状炉にミストが突入した際に管状炉の熱（温度）によっては、ミストが速やかに気化するなど原料供給態様が管状炉温度により大きく作用され得る。そこで本研究では、管状炉温度を 50-900°C と広いレンジで変化させこの影響を考慮しつつ ZnO 結晶成長へ与える影響を検討したので報告する。

実験方法: 結晶成長は、管状炉を用いたミスト CVD 法による。[1] 管状炉の概要を Fig. 1 に示す。原料溶液としては 0.05 mol kg⁻¹ の酢酸亜鉛水溶液を用いた。これを超音波（2.4 MHz）によってミスト化し、窒素ガス(4 l min⁻¹)によって結晶成長用基板（c-面サファイア基板）を設置した管状炉（高温部）へと輸送し結晶成長させた。結晶成長温度（炉の温度）は、50-900°C のそれぞれについて検討した。成長時間は概ね 30 分とした。実験結果としては、50-900°C の間の一定の温度にて基板への堆積物 or 結晶がほとんど生成しない温度条件があることが明らかとなった。これは、ミストが基板へとどのような様態で到達するのかと密接に関わると予想している。当日は、我々が提案するミスト供給モデルと管状炉温度との関係についてその詳細を報告する。

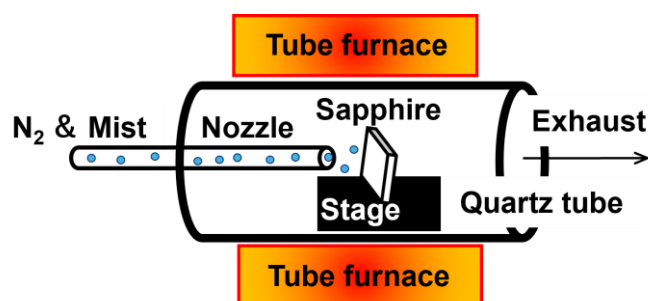


Fig. 1. Schematic of tube furnace for mist-CVD.

引用文献: [1] J. Iwata, T. Kouno et al., Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 100901 (2021).

ミスト CVD 法による ZnO 結晶成長における くえん酸の原料溶液への添加効果の検討

Citric acid addition to raw material solution on ZnO crystal growth by mist CVD

静岡大工 °廣田 怜良, 川端 浩揮, 光野 徹也

Shizuoka Univ., °Reira Hirota, Koki Kawabata, Tetsuya Kouno

E-mail: kono.tetsuya@shizuoka.ac.jp

はじめに：近年、低環境負荷・低コストが期待できるミスト CVD 法による結晶成長が注目されている。本手法では、原料物質を溶媒（水など）に溶解させミスト化させ、このミストを窒素ガス等によって高温炉へと輸送し熱的反応により結晶成長を実現している。ZnO, MgO, Ga₂O₃ などの酸化物で多くの報告がなされている。

一般に結晶成長においては、成長する結晶の形状をコントロールすることは重要な関心事である。これに対し様々な結晶成長パラメータ探索を要するが、その 1 つとして結晶成長原料に一定の物質を添加する手法が挙げられる。例えば、クエン酸三ナトリウムを添加することによって ZnO マイクロ結晶の c 軸方向の結晶成長を抑制しマイクロ結晶形状を変化させる報告がなされている。[1] ここで、ミスト CVD 法では、目的とする結晶成長の主たる原料物質以外にも、溶媒に可溶な物質はミストに包含され輸送できるため、溶解可能な一定の物質を結晶成長へ寄与させることが期待できる。そこで本研究では、高品質・平坦な ZnO 結晶薄膜の成長を目的としてミスト CVD 法による ZnO 結晶成長へくえん酸を原料溶液に添加が与える影響について検討した。

実験方法：結晶成長は、管状炉を用いたミスト CVD 法による。[2] ZnO 結晶成長の原料溶液として 0.05 mol kg⁻¹ の酢酸亜鉛水溶液を用いた。この水溶液にくえん酸を加えた。これを超音波によってミスト化し窒素ガスによって結晶成長用基板（c-面サファイア基板）を設置した管状炉（高温部）へと輸送し結晶成長させた。結晶成長温度（炉の温度）は、600-900℃前後で検討し、成長時間は概ね 30 分とした。実験結果としては、一定量以上のくえん酸を原料溶液に加えると結晶成長そのものを大きく抑制する作用があった。詳細は当日報告する。

引用文献：[1] P. Rai et al., Cerm. Int. **39**, 8287 (2013).

[2] J. Iwata, T. Kouno et al., Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 100901 (2021).

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP23K04610 の助成を受けた。

静電スプレー法における堆積条件が NiO の結晶成長に与える影響

Effect of deposition conditions on the crystal growth of NiO by Electrostatic Spray Deposition

東京理科大学 創域理工¹/総研²,

○柴田 圭亮¹, 田中 哉多¹, 杉山 睦^{1,2}

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

○K. Shibata¹, K. Tanaka¹, 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 のバンドギャップを有する酸化物半導体であり、可視光透過型デバイスへの利用が報告されている[1]。NiO 薄膜は溶液プロセスでも堆積可能であり、我々は静電スプレー法(Electrostatic Spray Deposition : ESD)に着目してきた。ESD はノズル-基板間に高電圧を印加することで、溶液をスプレー状にして基板上に堆積し、熱分解によって薄膜を形成するプロセスである。ESD では、帯電した液滴がクーロン力によって反発するため、均一な液滴供給が可能であり、結果として、基板全面にわたって均一な薄膜の堆積が期待できる[2]。これまで我々は、ESD を用いて堆積した NiO 薄膜について、Li 添加や溶媒が NiO 薄膜の諸特性に与える影響を検討してきた[3]。ESD を用いて堆積した NiO 薄膜の諸特性を理解する上では、結晶成長メカニズムの解明が重要である。しかし、ESD における NiO の結晶成長メカニズムは明らかになっていない。そこで本研究では、ノズル-基板間距離、印加電圧、基板表面温度といった堆積条件が NiO の結晶成長に与える影響を検討した。

【実験方法】 アルカリフリーガラス基板上にスパッタ法を用いて $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ 導電性薄膜を堆積した。続いて、ESD を用いて NiO 薄膜を堆積した。堆積条件として、ノズル-基板間距離 3.5–17.5 cm、印加電圧 3.0–9.0 kV、基板表面温度 200–300 °C、溶液流速 0.5–5.0 mL/h として 1–30 min. 堆積を行った。その後、大気下 500 °C で 10 min. アニールを行った。得られた NiO 薄膜に対し、レーザー顕微鏡を用いて表面を観察した。さらに、ラマン分光法及び XRD 測定等による評価を行った。

【結果及び考察】 倍率 100 倍のレーザー顕微鏡による観察では、ESD で堆積した NiO 薄膜について、粒子が島状に成長している様子が観察された。図 1 に、ESD で堆積した NiO 薄膜における直径 5 μm 程度の微細粒子、直径 20 μm 程度の粒子、及び粒子間の平坦な面についてのラマンスペクトルを示す。微細粒子、粒子については NiO 由来のピークが観測された。さらに、微細粒子では 2LO モード由来のピークが明瞭に確認でき、微細粒子は NiO 薄膜の結晶成長が活発に進行していることが示唆された。これらの結果から NiO の結晶成長はまず平坦面に粒子が形成され、その後に微細粒子が形成されるという過程を経て進行すると推測した。特に、直径 20 μm 程度の粒子は、結晶成長過程における中間的な状態である可能性が示唆された。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, Appl. Phys. Lett. **110** (2017) 181102. [2] Our group, Jpn. J. Appl. Phys. **63** (2024) 025504. [3] Our group, Jpn. J. Appl. Phys. **63** (2024) 111006.

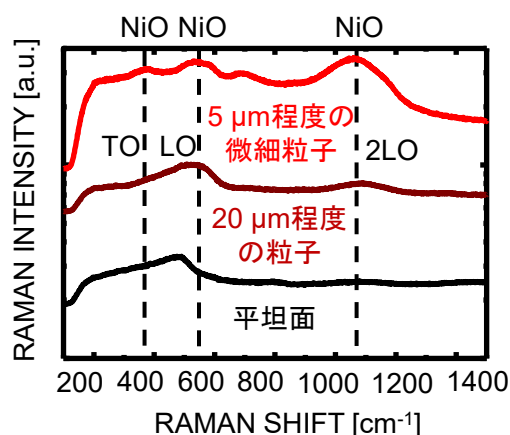


図 1. ESD 堆積した NiO 薄膜におけるサイズの異なる粒子及び平坦面についてのラマンスペクトル

静電スプレー法における組成制御が InGaZnO₄ 薄膜に与える影響

Effect of composition control on InGaZnO₄ thin films by Electrostatic Spray Deposition

東京理科大学 創域理工¹/総研²

○丸山 大貴¹, 田中 哉多¹, 杉山 睦^{1,2}

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

○H. Maruyama¹, K. Tanaka¹, M. Sugiyama^{1,2} E-mail: optoelec@rs.tus.ac.jp

【はじめに】 amorphous-InGaZnO₄(α -InGaZnO₄)は、高い電子移動度と可視光透過性を併せ持つ酸化半導体であることから、太陽電池をはじめとする各種 n 型層材料として用いられている[1]。また、 α -InGaZnO₄ は組成によりバンド構造や電気特性が変化[2]するため、図 1 に示すような太陽電池の p 型層との伝導帯不連続量を制御する上でも有効であると考えられる。しかし、 α -InGaZnO₄ を太陽電池の n 型層として応用するためには、薄膜の組成および膜厚を安価・簡便に制御可能で大面積に堆積可能な手法が求められる。従来広く用いられているスパッタ法は、組成がターゲットに依存し、堆積には高真空環境を必要とする。本研究では、低コストかつ大気圧下での堆積が可能な静電スプレー法(Electrostatic Spray Deposition: ESD)に着目した。ESD は、ノズル-基板間に高電圧を印加することで溶液をスプレー化して堆積、熱分解によって薄膜を形成する手法である。前駆体溶液で組成の制御が容易であり、さらに溶液濃度、溶液流速、堆積時間により膜厚の制御も可能である。本研究では、ESD を用いた α -InGaZnO₄ 薄膜の形成および組成制御によるバンド構造への影響について検討を行った。

【実験方法】 Mo/SLG 上に ESD 法にて α -InGaZnO₄ 薄膜を堆積した。前駆体に InCl₃、Ga(NO₃)₃、Zn(CH₃COO)₂ を用いて 0.2 M の溶液を調製した。溶液流速を 0.5 mL/h、噴霧中の基板表面温度を 300 °C、印加電圧を 8.0 kV として 10 min. の ESD 堆積後、大気中 400 °C で 10 min. のアニール処理を行った。成膜した試料に対し、ラマン分光測定および光電子収量分光法(PYS)測定等を行った。

【結果及び考察】 図 2 に、ESD 成膜した試料のラマンスペクトルを示す。 α -InGaZnO₄ 由来のピークが確認された。また、ESD 成膜した α -InGaZnO₄ の価電子帯上端を PYS 測定により算出し、図 1 にその結果と過去の報告を基に推定した p 型層とのバンドアライメントを示す。 p 型層との伝導帯不連続量が 0.4 eV 以下であることから太陽電池の n 型層として適切なバンド構造を有することが示唆された。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] K. Lee, *et al.*, Thin Solid Films **520.10** (2012) 3808. [2] H. Ahn, *et al.*, Nanotechnology **34.15** (2023) 155301.

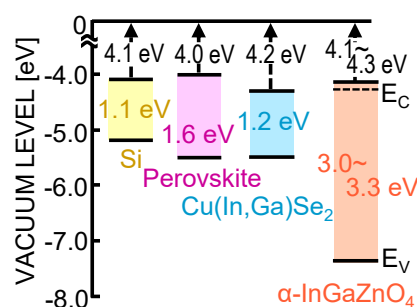


図 1. α -InGaZnO₄ と太陽電池 p 型層とのバンドアライメントの推定

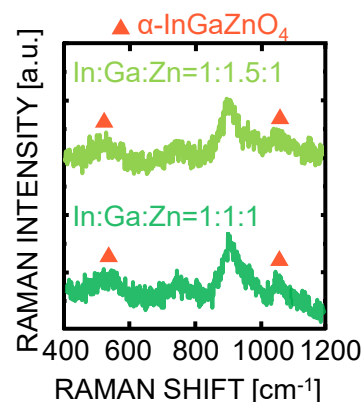


図 2. 前駆体溶液の比率を変化させ ESD 成膜を行った α -InGaZnO₄ 薄膜のラマンスペクトル

大気圧高温下で均質膜を作製することの出来るミスト CVD 装置の開発

Development of a Mist CVD system
for fabrication of uniform thin film at high temperatures under atmospheric pressure

高知工大¹, 東洋炭素(株)², °川原村 敏幸¹, 小松 正彦¹, 安岡 龍哉¹, ワイス テッ¹,
モンダル アバイ クマール¹, 大橋 亮介¹, 岡田 達樹¹, 佐藤 裕也², 大久保 博²

Kochi Univ. of Tech.¹, Toyo Tanso Co., Ltd.², °Toshiyuki KAWAHARAMURA¹,
Masahiko KOMATSU¹, Tatsuya YASUOKA¹, Htet Su WAI¹, Abhay Kumar MONDAL¹,
Ryosuke OHASHI¹, Tatsuki OKADA¹, Yuya SATO², Hiroshi OHKUBO²
E-mail: kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

機能膜の合成は、原料を反応させる必要がありエネルギーの供給を行わなければならない。各種エネルギーの中でも熱は反応誘発のためによく用いられ、成膜したい材料にも依るが、大半の機能膜合成装置において、数百℃~千数百℃もの成膜環境を整える必要がある。また成膜過程において高温のまま大気開放する様な行程や、高温箇所を大気にさらすような仕様を求められることもある。さらにもし大気圧下で機能膜の合成が求められたなら原料流の制御が必要となり、特に基板全面に対して均質な膜形成が求められる場合、流れを整流できる構造を持つ反応炉が必要不可欠となる。すなわち、反応炉に適した材料は、高い耐熱性を有し、熱伝導率が高く、原料や雰囲気に対する反応の低さ等の特性を有するのは勿論、機械加工性に優れた材料でなければならない。また大面積基板に対して機能膜の合成が求められる様な事も考えれば、充分な大きさ(容量)を確保できるという条件も必要となる。これらの条件を満たす材料の1つに炭素(C)材が上げられる。この反応炉の材料選択の基本思想は、著者の開発している大気圧下溶液系機能膜合成手法「ミスト CVD」であっても同様である。そこで、炭素(C)系材料を用いて、大気圧下の高温域でも大面積に均質な薄膜を作製することの出来る整流機構付きミスト CVD システム(cFHM)を試作してみた。装置仕様の詳細は当日話すが、炭素材は大気圧雰囲気 600℃ で徐々に昇華が始まるため、SiC コートされ 800℃ でも昇華しにくい炭素材を選択した。また 30 mm 角の基板に対して均質な膜を形成できるように狭差二平板(FC)構造を採用した。

ところで、炭素(C)材の全輻射率(全放射率)は 0.6 以上である。特に、水や有機溶媒に最も吸収され易い波長 1.6 μm の近赤外線に関しては放射率 0.8 と高く、SiO₂ 系セラミック材 : 0.5、ステンレス材 : 0.55、鉄材 : 0.3 等と比較しても高いことがわかる。すなわち、炭素(C)材の反応炉を用いると、その高い放射率の恩恵により、反応炉に供給された原料中の水や有機溶媒等の加熱が促進され、それに伴い原料成分の熱分解も加速されるため、高い成膜速度での薄膜合成を期待できる。そこで、従来型のアルミニウム(Al)材反応炉式ミスト CVD (FCM)と、新調した炭素(C)材反応炉式ミスト CVD (cFHM)のそれぞれを用いて作製した薄膜の成膜速度について調査した。実験条件は表 1 の通りであるが、酢酸亜鉛(Zn(ac)₂)を超純水に対して 50 mmol/L 溶解した溶液を出発源として、それぞれの反応炉内に設置した石英基板上に 10 分間供給し、酸化亜鉛(ZnO)薄膜を成膜した。得られた薄膜の写真と成膜速度をそれぞれ図 1 に示す。反応炉以外の条件を揃えているにもかかわらず、用いた反応炉により成膜速度は顕著に異なり、炭素(C)材反応炉(cFHM)を用いて作製した方が、明らかに高速成膜していることが確認された。

Table 1 Growth condition	
240821	Solution Chamber
Solute	ZnAc ₂ ^{*1}
Concentration (mM)	50.0
Solvent	H ₂ O ^{*2} (250 ml)
Growth Temp. (°C)	400, 450
Gas species	N ₂ ^{*3}
Substrate	Quartz ^{*4} , Si ^{*5}
Growth system	cFH type mist CVD system ^{*6} , FC type mist CVD system ^{*7}
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V・0.6 A, 3 ^{*8}

^{*1} ZnAc₂ | Zinc acetate dihydrate: 99.9%, Wako
^{*2} Deionized water | D.I.W, MillPore
^{*3} N₂ tank | 99.999%, Takamatsu teisan
^{*4} Ichikawa Glass, 30×30 mm, t=0.5 mm
^{*5} Si, 30×15 mm, t=0.7 mm, Si <111>
^{*6} 2nd G mist CVD system, Homemade, combined fine channel hot wall model
^{*7} 2nd G mist CVD system, Homemade, Fine-channel type Reactor; 2023-v1
^{*8} Honda Electronics, HM-2412, (Frequency, Power, Number)

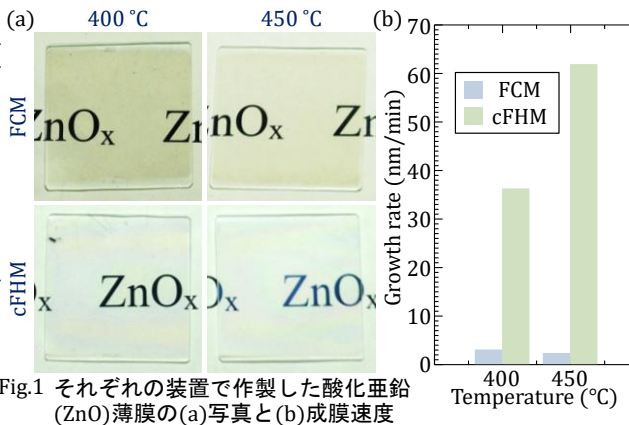


Fig.1 それぞれの装置で作製した酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の(a)写真と(b)成膜速度

ミスト CVD 法による (111) 3C-SiC/Si テンプレート上 κ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ の成長

Mist CVD Growth of κ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ on (111) 3C-SiC/Si templates

大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター

[○](M1)西川未咲, (M1)榎駿介, 田中悠馬, 小山政俊, 藤井彰彦, 前元利彦

NMRC, Osaka Inst. of Tech., [○](M1)Misaki Nishikawa, (M1)Shunsuke Enoki, Yuma Tanaka,

Masatoshi Koyama, Akihiko Fujii, Toshihiko Maemoto

E-mail: m1m02510429@oit.ac.jp, masatoshi.koyama@oit.ac.jp

はじめに Ga₂O₃ の結晶多形の一つである κ -Ga₂O₃ は、orthorhombic 構造をとり、自発分極を有することが知られている^{[1][2]}。この分極特性をヘテロ構造デバイスに応用するためには、 κ -Ga₂O₃ と Al₂O₃ や In₂O₃ を混晶化しバンドギャップエンジニアリングを行う必要がある。これまで *c* 面サファイア基板や GaN エピ層上などさまざまな基板上でこれらの材料と混晶化の検討がなされてきた^[3-6]。本研究では、ミスト CVD 法を用いて、(111) 3C-SiC/Si テンプレート上に κ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の結晶成長を試み、その薄膜の評価を行った結果について報告する。

実験と結果 ファインチャネル式ミスト CVD 装置を用いて(111) 3C-SiC/Si テンプレート上に基板温度 450℃で(In_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜を 1 h 成長した。原料となる前駆体溶液は、Ga アセチルアセトナート (Ga(acac)₃) を超純水（体積比 0.5 %の塩酸を含む）に 0.02 mol/L の濃度で溶解させた後、In アセチルアセトナート (In(acac)₃) を添加し、Ga(acac)₃ のモル濃度 ([Ga]) に対して In(acac)₃ のモル濃度 ([In]) の比 ([In]/([Ga]+[In])) が 0 ~ 0.2 となる溶液を用いた^[7]。この前駆体溶液を超音波でミスト化し、窒素を搬送ガスと希釈ガスとしてそれぞれ 2.0 L/min, 0.5 L/min の流量で流し、(In_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜を成長した。

Fig. 1 に (In_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の XRD 2 θ / ω スキャンの結果を示す。いずれの薄膜も *c* 軸に配向した κ -Ga₂O₃ 薄膜が成長され、前駆体溶液のモル濃度の比が増加するに連れて κ -Ga₂O₃ (004) 回折のピークは低角度側にシフトし、In 原子と Ga 原子の置換が生じることで面間隔が広がったためと考えられる。モル濃度の比 0.05 の前駆体溶液で成膜した薄膜を用いて、XRD ϕ スキャンによって κ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ と 3C-SiC の面内配向関係を調べた結果、 κ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜においても κ -Ga₂O₃ 同様^[8]、直方晶の orthorhombic 構造が面内で 120°ずつ回転した回転ドメインを有する構造であることがわかった。SEM-EDS 測定によって求めた In 組成 *x* を前駆体溶液のモル濃度の比に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。モル濃度の比が 0 ~ 0.20 の範囲では、(In_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜は κ 相の orthorhombic 構造を維持し、その In 組成は 0 ~ 0.14 で変化することがわかった。当日は、結晶構造、In 組成の成長温度依存性についても報告する。

References [1] F. Mezzadri *et al.*, Inorg. Chem. 55, 12079 (2016). [2] M. B. Maccioni *et al.*, Appl. Phys. Express 9, 041102 (2016). [3] H. Nishinaka *et al.*, CrystEngComm 20, 1882 (2018). [4] C. Krannert *et al.*, J. Appl. Phys. 116, 013505 (2014). [5] A. Ardenghi *et al.*, APL Mater. 12, 101103 (2024). [6] S. Stepanov *et al.*, Physica Status Solidi (a) 218, 2000442 (2021). [7] H. Nishinaka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 115601 (2018). [8] M. Koyama *et al.*, Compound Semiconductor Week (CSW) 2019 (2019).

謝辞 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP20K04506, JP21K04204 および、公益財団法人天野工業技術研究所の助成を受けて行われたものである。

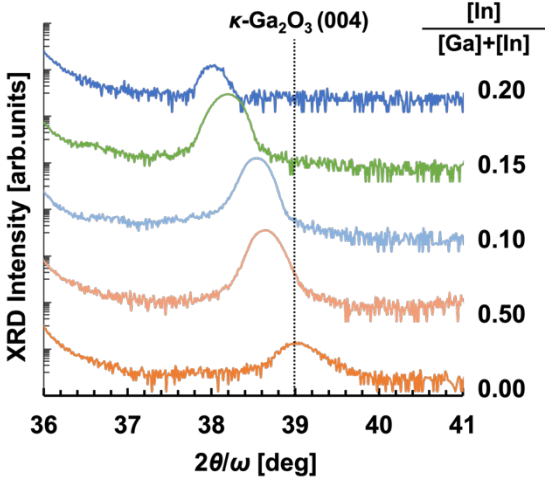


Fig. 1 XRD patterns of the (In_xGa_{1-x})₂O₃ thin films on 3C-SiC/Si templates.

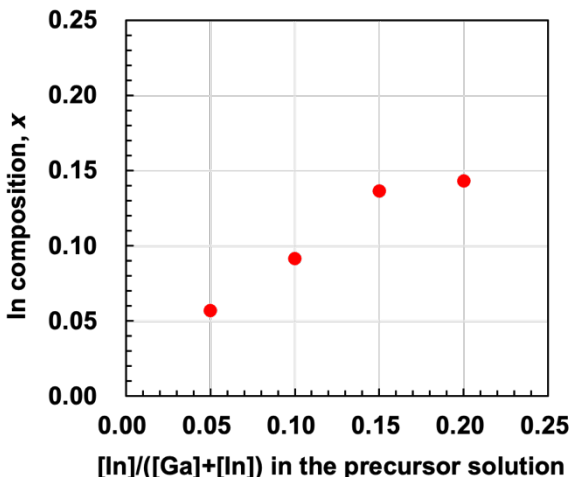


Fig. 2 In composition *x* of the films as a function of the In concentration in the precursor solution.

Mist CVD 法を用いた In_2O_3 薄膜成長における純水ミスト混合の効果
Effect of deionized water mist mixture on In_2O_3 deposition using Mist CVD

工学院大学¹, °(M1)石川 治樹¹, 山口 智広¹, (M2)石川 諒¹,
(M1)飯塚 太郎¹, 相川 慎也¹, 尾沼 猛儀¹, 本田 徹¹
Kogakuin Univ.¹, °H. Ishikawa¹, T. Yamaguchi¹, R Ishikawa¹, T. Izuka¹,
S, Aikawa¹, T. Onuma¹, and T. Honda¹
E-mail: ct13354@ns.kogakuin.ac.jp

In_2O_3 は可視光領域において透明かつ、高い導電性を持つ酸化物半導体であり TFT のチャネル層などへの応用が期待される^[1]. In_2O_3 はスputタリング法や原子層堆積法など真空中での成膜報告が多い一方、当研究室では原料は水溶液を用い、大気圧下で成膜を行う Mist CVD 法により SiO_2/Si 基板上への多結晶 In_2O_3 の成膜に成功している^[2]. 原料溶液は金属粉末を塩酸で溶かし、純水を用いて調製している. これまで、溶液中の In 濃度と膜厚は比例関係にあることを明らかにしている^[2]. デバイス製作を想定すると、成長速度の制御は魅力的な効果であり、Mist CVD 法において純水ミストを混合することでミスト粒の合体を及ぼし疑似的に成長速度を制御することが可能ではないかと考えた.

本実験では発生筒を 2 つ、混合筒 1 つを用いた原料ミスト混合機により SiO_2/Si 基板に対して In_2O_3 を成長させた. 発生筒 A には、 InCl_3 が濃度 0.025 mol/L になるように純水を用いて調製した原料溶液を加え、発生筒 B には超純水のみを加え、両発生筒から霧状にしたミストを、混合筒を通じて炉内に搬送した. 供給仕様は Table1. に示す. その際、設定温度を 450°C、キャリアガス(O_2)は発生筒 A, B に対して 2.5 L/min., 希釈ガス(O_2)は混合筒に対して 0.5 L/min.で成長時間は 60 min.とした. 各条件における面内の上流側、中間、下流側の膜厚を Fig. 1 に示した. Fig. 1 より成長中に純水を供給することで膜厚が減少することを確認した. これは成長速度を原料溶液の濃度を変えずに成長速度が制御できることを示していると考ええる. また、膜厚の面内分布に着目し各薄膜の基板上流側における基板下流側の割合を均一比と定義し評価した. 各条件における均一比は、条件 2 および条件 4 では 14 %, 21 %であるのに対し、条件 1, 3, 5 では 38 %, 28 %, 35 %であった. これより、成長中に純水を供給することで、面内の膜厚差が改善されることを確認した. よって、Mist CVD 法において成長中における純水ミスト混合は成長速度を制御できる可能性が示唆され、面内の膜厚差の改善が見込めることを確認した.

Table 1. Timing of deionized water supply (Deionized water supply is indicated by ○).

	成長前	成長中	成長後
条件1	-	-	-
条件2	○	○	○
条件3	○	-	-
条件4	-	○	-
条件5	-	-	○

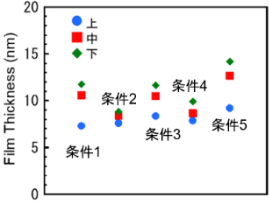


Fig. 1. Film Thicknesses of the upper, middle, and lower films in the plane.

[1] A. Taguchi, *et al.*, Japanese Journal of Applied physics 62, SF1023(2023).
[2] R. Ishikawa, *et al.*, The 72 JSAP Spring Meeting, 16-Y1311-6(2025).

固相エピタキシー法による Sb 添加ルチル型 GeO₂ 薄膜の合成

Solid phase epitaxy of Sb-doped rutile GeO₂ thin films

都立大院理¹, 東大院理² ○(M1)大澤 翔平¹, 長島 陽², 岡 大地¹, 廣瀬 靖¹

Tokyo Metropolitan Univ.¹, Univ. of Tokyo², ○S. Osawa¹, Y. Nagashima², D. Oka¹, Y. Hirose¹

E-mail : osawa-shohei@ed.tmu.ac.jp

【はじめに】ルチル型 GeO₂(r-GeO₂)は、GeO₂の多形の一つで、バンドギャップが約 4.7 eV の超ワイドバンドギャップ半導体である。r-GeO₂は熱伝導率が高く、n 型/p 型両方のドーピングが可能なが理論的に予測されていることから、パワーエレクトロニクスへの応用が期待されている¹。バルク単結晶では、ドナー不純物である Sb 添加による n 型電気伝導性の発現が報告された²が、電気輸送特性の詳細は明らかでない。また、pn 接合をはじめとするデバイスの作製に不可欠な薄膜では、六方晶相や非晶質相とのエネルギー的な競合や蒸気圧の高い GeO の再蒸発によって高品質な単結晶薄膜の合成が難しく、ドーピングによる電気伝導性制御の報告は極めて少ない³。我々は最近、低温で堆積した非晶質前駆体薄膜をアニールして結晶化させる固相エピタキシー法により、r-GeO₂の単結晶薄膜を合成することに成功した⁴。本研究では、Sb 添加 r-GeO₂薄膜を固相エピタキシー法により合成し、Sb が固相結晶化や電気伝導性に与える影響を調べた。

【実験方法】成膜にはパルスレーザー堆積法を用いた。ルチル型 TiO₂単結晶の(001)面上に、r-GeO₂のエピタキシャル成長を促進させるためのシード層³として、ルチル型 Sn_{0.6}Ge_{0.4}O₂(SGO)薄膜を 500 °C でエピタキシャル成長した後、250 °Cまで冷却してノドープおよび 1 at.%Sb 添加 GeO₂の非晶質薄膜を堆積した。プロセスガスとして、電子サイクロトロン共鳴プラズマソースで活性化した酸素ガスを 5.0×10⁻⁵ Torr の分圧で導入した。作製した非晶質薄膜は、大気中での水分との反応を防ぐため、成膜チャンバー内で雰囲気を保ったまま 1 時間アニールして結晶化した。得られた薄膜の結晶構造を X 線回折(XRD)測定により評価した。

【結果と考察】アニール後の GeO₂薄膜の θ -2 θ XRD パターンを図 1 に示す。ノドープ GeO₂薄膜は、チャンバー内で 750 °C でアニールすることで、先行研究と同様に(001)配向 r-GeO₂のエピタキシャル成長が確認された。一方、同じ条件でアニールした Sb 添加 GeO₂薄膜は非晶質のままであった。また、非晶質 GeO₂薄膜をチャンバー内で 800 °C でアニールしたところ蒸発した。そこで、Sb 添加 GeO₂薄膜をチャンバー内で 750 °C でアニールした後、800 °Cの大気中でさらにアニールしたところ、(001)配向 r-GeO₂のエピタキシャル成長が確認できた。以上の結果は、Sb 添加により結晶化温度が上昇したことを示す。講演では、Sb 添加量や合成条件を変えて作製した Sb 添加 r-GeO₂薄膜の構造や物性についても議論する。

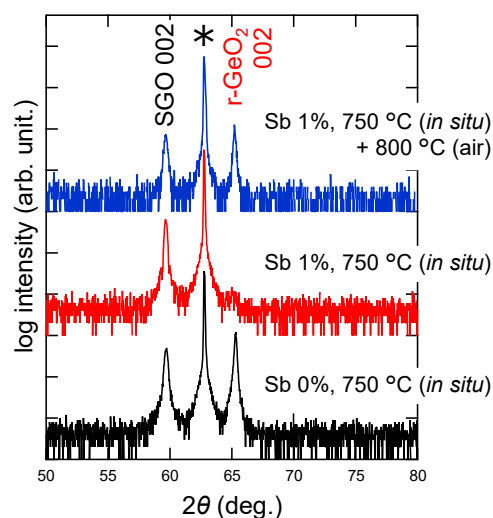


Fig. 1 XRD θ -2 θ patterns of the non-doped and Sb-doped GeO₂ thin films after the annealing. Asterisk denotes the diffraction from the TiO₂ substrate.

- 1) Chae *et al.*, Appl. Phys. Lett. **114**, 102104 (2019)
- 2) Galazka *et al.*, Phys. Stat. Sol. B, 2400326 (Early View)
- 3) Shimazoe *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 050903 (2025).
- 4) 長島他、2023 年度秋季応用物理学会

岩塩構造 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 薄膜のゾル・ゲル成長Rock salt $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ thin films grown by sol-gel method

石巻専修大学 ○ 安田 隆, 宮腰竜翔, 中込真二

Ishinomaki Senshu Univ. ○Takashi Yasuda, Ryuto Miyakoshi, Shinji Nakagomi

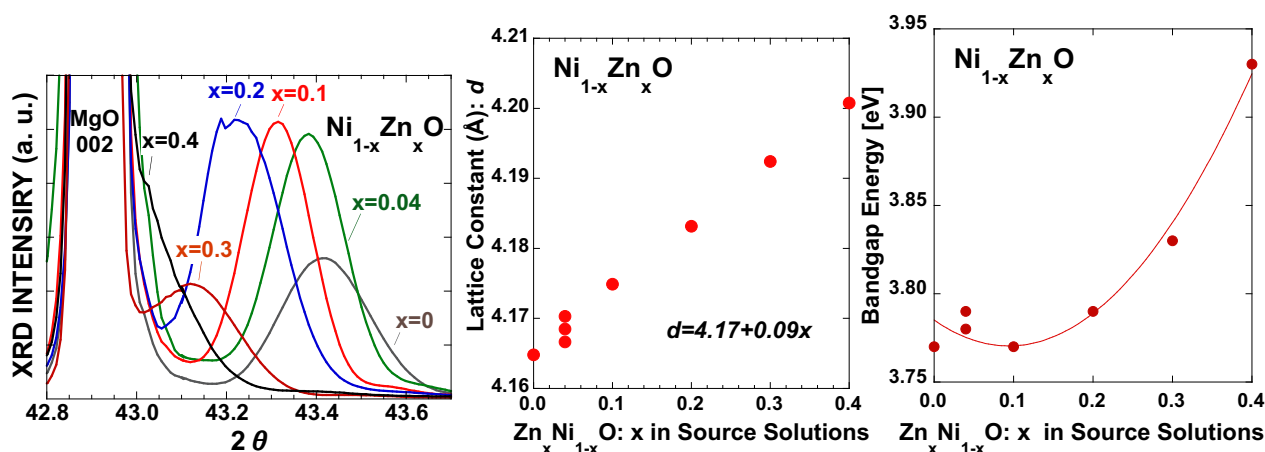
E-mail: yasuda@isenshu-u.ac.jp

はじめに: NiO は, 3.7 eV のバンドギャップ (E_g) を有する岩塩型 (rs) 結晶であり, p 型伝導を示す数少ない酸化物材料として知られている。一方, ZnO は, $E_g: 3.3\text{ eV}$ のウルツ鉱型 (w) 結晶であり, n 型伝導は制御できるが, p 型は難しい酸化物材料である。高効率デバイスの実現には, pn 接合が不可欠なために, p- NiO /n- ZnO pn ヘテロ接合の研究が進められているが, NiO と ZnO の混晶の物性には, 不明な点が多い。近年, rs- ZnO が p 型伝導を示すという計算結果が報告されているが*, rs- ZnO の合成には, 高压 ($\sim 9\text{ GPa}$) が必要である。しかし, MgO などの rs-結晶との混晶化により, 常圧でも rs 構造を保つことが知られている。本研究の目的は, rs- NiO と w- ZnO の混晶 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ を作成し, 結晶構造, 格子定数, E_g の Zn 組成 x 依存性を明らかにすることにある。

実験: 試料は, ゾル・ゲルディップコート法を用いて, rs- $\text{MgO}(001)$ 基板上に成膜した。ゾル・ゲル原料は, 酢酸ニッケル四水和物 (Ni) と酢酸亜鉛二水和物 (Zn) を混合して ($\text{Zn}/(\text{Ni}+\text{Zn})=0\sim 0.4$), 2-メトキシエタノール+アミノエタノールの溶液中に攪拌して調合した。原料溶液は, ディップコート法で基板に塗布したのち, 大気中 500°C で乾燥する。このプロセスを繰り返して膜厚を調整して (15~20 回), 最後に大気中 700°C で 1h 焼成して結晶化した。作成した試料は, XRD($2\theta-\omega$ スキャン) により, 結晶性, 格子定数を評価し, 可視・紫外透過測定から E_g を決定した。

結果: 原料中の Zn 組成 $x=0\sim 0.4$ で作成した試料の XRD($2\theta-\omega$ スキャン) を図 1 に示す。 $\text{NiO}(x=0)$ で観測される 002 反射ピークは, x の増大に伴い, 低角度側へ滑らかにシフトする。ピーク角度より求めた格子定数は, Zn 組成 x に対して, 線形に増大しており (図 2), $x=0.4$ までは, rs 構造を保って変化していると考えられる。透過スペクトルより求めた E_g の Zn 組成 x 依存性 (図 3) は, bowing パラメータ: b を用いて, $E_g = xE_{\text{ZnO}} + (1-x)E_{\text{NiO}} - bx(1-x)$ ($E_{\text{NiO}} = 3.79$, $E_{\text{ZnO}} = 5.11$, $b = 1.65$) と表すことができる。

* Phys. Rev. Mater. 2, 084603(2018).

図 1: XRD($2\theta-\omega$) スキャン.図 2: 格子定数: d の x 依存性.図 3: E_g の x 依存性.

Si 基板上への SnO スパッタ成膜: Si 結晶方位依存性

Sputtering deposition of SnO thin films on Si substrate: Dependence on Si crystal orientation

工学院大, °(M1)辛 佳和, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Yoshikazu Shin, Shinya Aikawa

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

p 型伝導を示す SnO は、価電子帯端が Sn 5s 軌道で構成されバンド分散が大きく、有効質量が軽い。そのため、高い正孔移動度を持つ p 型酸化物が期待できる。しかしながら、スループットの高いスパッタ成膜では多結晶化に伴う結晶粒界での移動度低下が顕著となる[1]。そのため、高移動度を示す結晶成長制御が望まれている。これまでに、結晶成長のテンプレートとして γ -plane Al_2O_3 および MgF_2 を用いたものが報告されているが[2,3]、それぞれ格子ミスマッチが-12% および 4.7%と大きく、より整合性の高い基板上への SnO 成膜が求められている。

我々の過去の研究では、熱酸化 SiO_2 付き Si 基板の SiO_2 厚によって品質の異なる SnO が形成される結果が得られていた。これが Si 基板によるものなのかを確かめるため、今回、表面 SiO_2 をエッチング処理した Si 基板上に SnO をスパッタ成膜し、その特性を評価した。

基板としては、熱酸化 SiO_2 付き (200 nm) Si 基板、Si<111>および Si<100>を用いた。熱酸化膜付き Si 以外は表面の自然酸化膜を取り除くため、RIE で CHF_3 プラズマにてエッチング処理した。SnO の成膜は RF マグネトロンスパッタリング装置を用い、Ar: O_2 比 = 86:16, RF 電力 100 W にて行った。100 nm を成膜後、大気中 250 °C, 45 分間アニール処理した。

Fig. 1 に、3 種の基板上に成膜した SnO の典型的 XRD θ -2 θ スキャンを示す。

熱酸化 SiO_2 付き Si 基板および Si(111)面上 SnO は(101)面が支配的となったのに対し、Si(100)面上では(110)面が支配的となった。つまり、Si 結晶方位により成長する SnO に明らかな違いが観測された。Si(100)面に対しては、SnO(100)の格子ミスマッチングが最も小さくなるが (0.778%), (110)面が支配的な結晶配向となったのはスパッタ粒子の高いエネルギーに起因すると考える。したがって、成膜条件の調整により Si(100)面上への SnO(100)エピタキシャル成長が可能と考えられる。その他の特性については、当日議論したい。

References

- [1] M. Minohara, *et al.*, J. Phys. Chem. C, 124, 1755-1760 (2020).
- [2] A. B. Mei, *et al.*, Phys. Rev. Materials, 3, 105202 (2019).
- [3] M. Barone, *et al.*, Cryst. Growth Des., 22, 7248-7254 (2022).

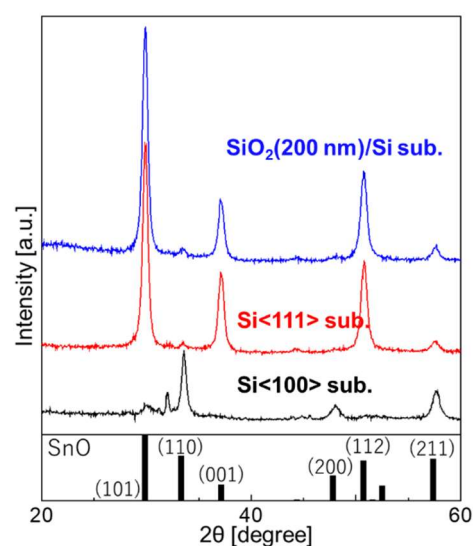


Fig. 1 XRD θ -2 θ scan of SnO films deposited on different Si substrates. Standard peaks of tetragonal SnO are shown at the bottom.

p 型アモルファス TaSnO_x 薄膜の製作に向けた積層膜のアニール処理

Annealing treatment of a stacked film for the fabrication of p-type amorphous TaSnO_x

工学院大, °(M1)辛 佳和, 高橋 司, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Yoshikazu Shin, Tsukasa Takahashi, Shinya Aikawa

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

p 型伝導を示す SnO は、価電子帯端が Sn 5s 軌道で構成されバンド分散が大きく、有効質量が軽い。そのため、高い正孔移動度を持つ p 型酸化物が期待できる。しかし、Sn²⁺の酸化状態を安定させることが難しく、製作ウィンドウが非常に狭い課題がある[1]。一方、Ta₂SnO₆は、Sn²⁺を含む三元化合物として、熱力学的に安定であり、室温での理論的な正孔移動度が 32.5 cm²/Vs と予測されており、有望な高移動度 p 型酸化物半導体の候補となっている[2,3]。特に、アモルファス Ta₂SnO₆ は非常に浅い価電子帯端を持つため、高いホールドーピングが可能であることから高性能な p 型素子が期待されている[4]。これまでに実験的に製作されたアモルファス Ta₂SnO₆ の報告例は非常に少なく、ALD では絶縁的であった[5]。本研究では、電子ビーム蒸着によってアモルファス Ta₂SnO₆ の製作を検討した。成膜にあたって、混合ペレットでは原料の分解により目的の組成調整が困難なため、SnO₂ および Ta₂O₅ を交互に積層成膜し、堆積後アニールによる拡散を活用することで p 型アモルファス Ta₂SnO₆ 膜の製作を目指した。

電子ビーム蒸着法により Si 基板(SiO₂ 200 nm 付き)上に SnO₂ (4 nm)および Ta₂O₅ (7 nm)を交互に Fig. 1 のように成膜後、O₂ 雰囲気中、1 atm で 500 °C、1 分間アニール処理を行った。

Fig.2 に SnO₂/Ta₂O₅ 積層膜の XRD パターンを示す。アニールを施した膜は 500 °C までアモルファスであった。この状態での原子拡散による成分混成を確認するため XPS による評価を行った。Fig. 3 は、SnO₂ と Ta₂O₅ をそれぞれ 16nm ずつ成膜し、最表面層を Ta₂O₅ とした試料についての角度分解 XPS による Sn 3d スペクトルを示す。測定角度は、表面から 2 nm 付近の情報が得られる 60°に設定した。成膜直後の膜については最表面層が Ta₂O₅ であるため Sn 由来のピークは観測されなかった。一方アニール後の試料においては、その成分が検出され、16 nm の厚さにもかかわらずアニール処理により Sn が表面付近まで拡散したことを示唆している。つまり、Fig. 1 の積層サンプルにおいても Sn 拡散による混合が生じ、アモルファス Ta₂SnO₆ の形成が期待できる。

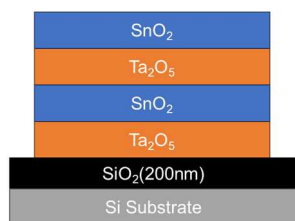


Fig. 1 Schematic diagram of the stacked SnO₂/Ta₂O₅ film.

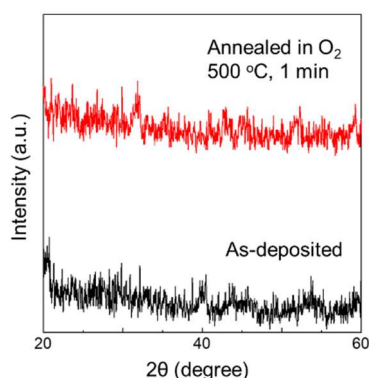


Fig. 2 XRD θ - 2θ scan of the stacked film before and after annealing treatment.

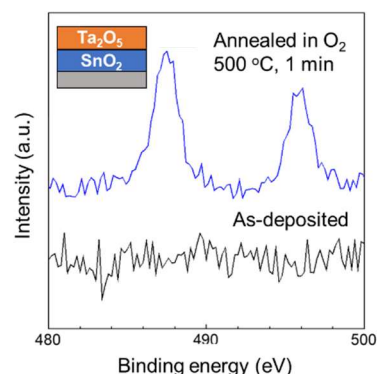


Fig. 3 XPS Sn 3d spectra of the 60°-tilted sample.

References

- [1] J. A. Caraveo-Frescas, *et al.*, ACS Nano 7, 5160-5167 (2013).
- [2] Y. Hu, *et al.*, J. Appl. Phys. 126, 185701 (2019).
- [3] Y. Hu, *et al.*, Chem. Mater. 33, 212 (2021).
- [4] Y. Hu, *et al.*, Appl. Surf. Sci. 613, 155981 (2023).
- [5] M. Barone, *et al.*, J. Phys. Chem. C 126, 3764-3775 (2022).

サファイア基板上への酸化ガリウム形成とアニールに関する基礎研究

Basic research on the formation and annealing of gallium oxide on sapphire substrates

小山高専 今泉文伸, 森田拓海

NIT, Oyama College

○Fuminobu Imaizumi, Takumi Morita

E-mail: fuminobu.imaizumi@oyama.kosen-ac.jp

高耐圧かつ低損失なパワーデバイスの開発が強く求められている現状において、SiC や GaN といったワイドバンドギャップ材料が大きな注目を集めている。なかでも酸化ガリウム (Ga_2O_3) は、非常に広いバンドギャップを有することから、将来性の高いパワーデバイス材料として期待されている。現在はバルク材料を用いたデバイス作製に関する研究が主流である^[1]。本研究では a 面および c 面サファイア基板上に酸化ガリウム薄膜を成膜し、熱処理後の結晶配向性について詳細に検討した。実験では、RF スパッタリング法を用いてサファイア基板上に酸化ガリウム薄膜を成膜した。プロセスガスにはアルゴンと酸素を用い、それぞれ 40 sccm および 20 sccm の流量とした。成膜圧力は①4.0 Pa と②20 Pa の 2 種類を設定し、基板温度は常温または 400°C とした。成膜後には 600°C または 800°C でアニール処理を施し、得られた薄膜の結晶配向性を X 線回折 (XRD) により評価した。実験結果を Fig.1 に示す。まず、c 面サファイア基板上に成膜した酸化ガリウム薄膜について検討した結果、基板温度を 400°C まで上昇させても薄膜の配向性には明確な変化が見られなかった。このことから、薄膜の結晶化を促進するには 400°C を超える基板温度が必要であると考えられる。成膜後のアニール処理に関しては、600°C での処理では酸化ガリウムに由来する明瞭な回折ピークは観察されなかったが、800°C までアニール温度を上昇させることで、 Ga_2O_3 の (402) 面に起因するピークが明確に現れることが確認された。このピークは、さらに高温である 1000°C でアニールを行った場合にも同様に観測されており、800°C 以上のアニール処理が結晶化に有効であることが示唆された。一方、a 面サファイア基板上で同様のプロセスを適用した場合、XRD 測定において Ga_2O_3 に特有の回折ピークは検出されなかった。このことから、a 面基板上で形成された酸化ガリウム薄膜はアモルファス構造である可能性が高いと考えられる。以上の結果から、c 面サファイア基板上では 800°C 以上のアニール処理によって Ga_2O_3 薄膜の結晶化および配向性の向上が認められた一方、a 面基板上では同様の結晶化が得られなかった。基板面方位や熱処理条件が薄膜の結晶成長挙動に大きく影響することが明らかとなった。今後は、さらなる高温アニールや異なる基板材料の検討を通じて、酸化ガリウム薄膜の結晶性およびデバイス特性の最適化を目指す必要がある。

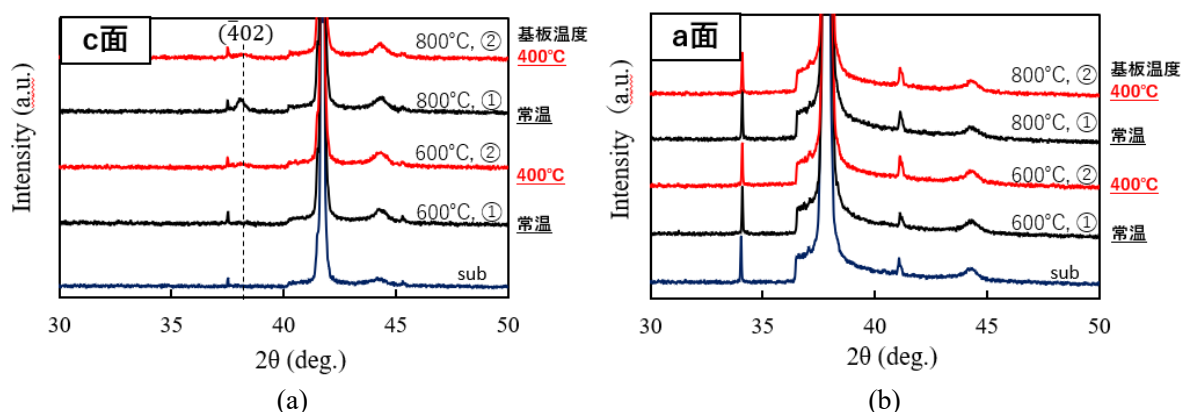


Fig.1 XRD measurements of gallium oxide on sapphire substrate. (a) c-plane, (b) a-plane.

[1] Higashiwaki, M. β - Ga_2O_3 material properties, growth technologies, and devices: a review. AAPPS Bull. 32, 3 (2022).

Cu ドープ α - In_2O_3 の Mist CVD 成長と電気的特性評価

Mist CVD Growth of Cu-doped α - In_2O_3 and Its Electrical characterization

工学院大学, °(M1)飯塚 太郎, (M2)石川 諒, (M1)石川 治樹,

永井 裕己, 尾沼 猛儀, 本田 徹, 山口 智広

Kogakuin Univ., °T. Iizuka, R. Ishikawa, H. Ishikawa,

H. Nagai, T. Onuma, T. Honda, and T. Yamaguchi

E-mail: cm25005@ns.kogakuin.ac.jp

準安定相コランダム構造酸化インジウム(α - In_2O_3)は 3.7 eV のワイドバンドギャップを有することが報告されており^[1], α - In_2O_3 は Mist CVD 法により成長が可能である. その原料溶液には $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$: $\text{In}(\text{acac})_3$ と塩酸, 超純水で調製されたものが広く用いられる^[1,2]. 我々は, 原料溶液中の塩酸濃度を制御することで α - Al_2O_3 基板上への α - In_2O_3 直接成長に成功している^[2]. また, 炭素を含まない In_2O_3 パウダーを出発原料にすることで, as-grown でキャリア濃度を $10^{17}/\text{cm}^3$ 台まで減少させることに成功している^[3,4]. 一方で, パワーデバイス応用に向けてキャリア濃度をさらに低減することが求められる. 本研究では, キャリアの補償効果を狙い Cu ドープ α - In_2O_3 の Mist CVD 成長を行い, その電気的特性を評価した.

溶液は In 原料, Cu 原料を HCl で溶解し, 超純水で溶液量 100 mL になるように調整した. この時, Cu/In 割合を 0.5 %とした. 成長条件は In 濃度を 0.10 mol/L, HCl 濃度を 2.3 mol/L, 成長温度を 550°C, キャリアガス(O_2)流量 5.0 L/min., 希釈ガス(O_2)流量 0.50 L/min., 成長時間を 60 min.とした. また比較のため, アンドープ α - In_2O_3 の成長を同条件で行った.

成長した膜厚は, アンドープ In_2O_3 が 3.7 μm に対し, Cu ドープ In_2O_3 は 3.4 μm であった. Fig. 1 に XRD θ -2 θ の測定結果を示す. Cu ドープ In_2O_3 は, アンドープ In_2O_3 同様, α 相構造を有する単相膜が得られていることを確認した. Fig. 2 にホール効果測定により求めた電子移動度とキャリア濃度を示す. アンドープ α - In_2O_3 のキャリア濃度が $10^{18}/\text{cm}^3$ 程度であったのに対し, Cu ドープ In_2O_3 のキャリア濃度は $10^{16}/\text{cm}^3$ 台まで減少したことを確認した. 一方で, 電子移動度の大幅な減少も確認された.

[1] N. Suzuki *et al.*, J. Cryst. Growth **401**, 670 (2014). [2] T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Express **13**, 075504 (2020). [3] A. Taguchi *et al.*, Phys. Status Solidi B **259**, 2100414 (2021). [4] A. Taguchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SF1023 (2023).

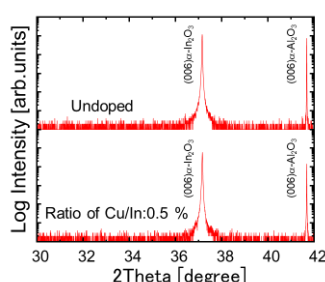


Fig. 1. XRD θ -2 θ patterns of un-doped and Cu-doped In_2O_3 .

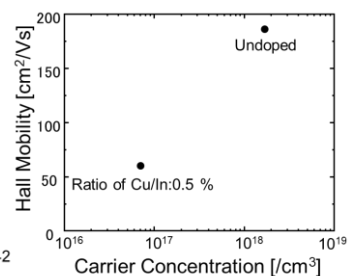


Fig. 2. Hall mobility and carrier concentration of un-doped and Cu-doped In_2O_3 .

α -Al₂O₃(0001)基板上の Ga₂O₃ の構造安定性の理論解析：表面および歪みの影響

Theoretical investigation for structural stability of Ga₂O₃ on α -Al₂O₃(0001) substrate

三重大院工, [○](M2)石田宏樹, 秋山亨, 河村貴宏

Mie University, [○]Koki Ishida, Toru Akiyama, Takahiro Kawamura

E-mail: 424m202@m.mie-u.ac.jp

【はじめに】 Ga₂O₃ は、大きなバンドギャップ (4.8~5eV) を持つことで高耐圧化や低損失化を実現できる次世代パワー半導体材料として注目されている[1]。また、最安定相である β -Ga₂O₃に加え、準安定相である α -Ga₂O₃の作製も報告されており、パワーデバイス材料として期待が高まっている[2,3]。しかし、 α -Al₂O₃(0001)基板上で Ga₂O₃を成長させると、成長条件によっては安定相である β -Ga₂O₃が形成されることが知られている[4]。また、形成される α -Ga₂O₃の形成は成長方法によって異なり、ミスト化学気相成長(mist-CVD)法では比較的厚い α -Ga₂O₃を得られるのに対し[3]、分子線エピタキシャル成長(MBE)では数層の α -Ga₂O₃が形成された後に、 β -Ga₂O₃へと移行することが報告されている[4]。これまでに我々は、界面エネルギーを計算することで、界面構造安定性の観点から α -Al₂O₃(0001)基板上 Ga₂O₃の安定性を検討し[5]、界面の安定性のみでは α -Ga₂O₃の形成は起こり難いことを見出した。そこで本研究では、表面および歪みの影響を考慮して α -Al₂O₃(0001)基板上 Ga₂O₃の構造安定性を議論する。

【結果および考察】 Fig. 1 は α -Ga₂O₃(0001)および β -Ga₂O₃($\bar{2}01$)表面における表面エネルギーの H₂O 化学ポテンシャル依存性を示したものである。なお本研究では mist-CVD 法[3]において OH 基が表面に付着することを想定しているこの図から、 α -Ga₂O₃と β -Ga₂O₃ともに OH 基により表面エネルギーが低くなり、安定化していることが解る。また、最表面 Ga 原子あたりに 1つの OH 基が結合した場合(Ga₂O₃-OH)と比較して、3つの OH 基が付加された場合(Ga₂O₃-3OH)の方がより低くなることも解る。さらに、 α -Ga₂O₃と β -Ga₂O₃の表面エネルギーを比較すると、 β -Ga₂O₃の方が OH 基により安定化しており、H₂O 過剰条件においてエネルギーが約 0.23 eV/Å²も低下している。以上の結果は、 α -Al₂O₃(0001)基板上の Ga₂O₃薄膜の構造安定性において、表面の寄与が重要であることが示唆している。講演では、表面の寄与および Ga₂O₃における歪みの影響について自由エネルギーを用いて議論する。

【参考文献】 [1] M. Higashiwaki *et al.*, Appl. Phys. Lett.**100**, 013504 (2012). [2] D. Shinohara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys.**47**, 7311 (2008). [3] H. Takane *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 055501(2021). [4] R.Schewski *et al.*, Appl. Phys. Express **8**, 01101(2016). [5] 石田 他, 第 72 回春季応物学会, 15p-P12-6 (2025).

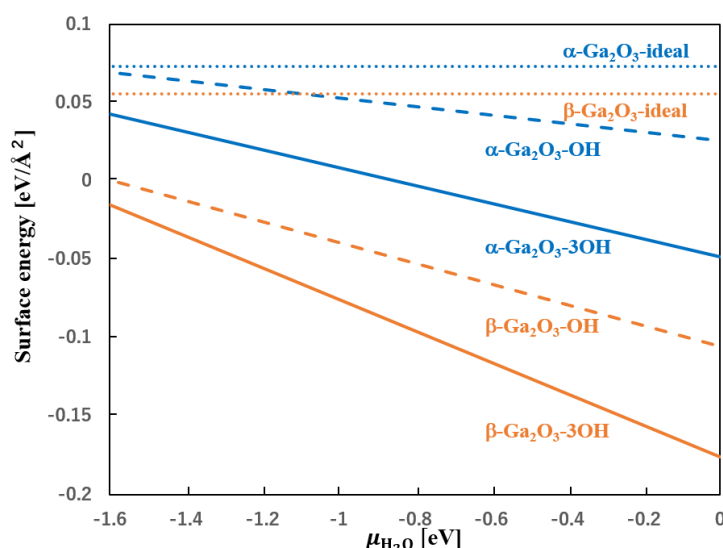


Fig. 1 Relationship between calculated surface energy and chemical potential of H₂O (μ_{H_2O}) for Ga₂O₃(0001) and β -Ga₂O₃($\bar{2}01$) surfaces. α -Ga₂O₃-ideal is a model with an ideal surface, Ga₂O₃-OH is a model with one OH group bonded per topmost surface Ga atom, and Ga₂O₃-3OH is a model with three OH group bonded per topmost surface Ga atom.

岩塩構造 MgZnO におけるウルツ鉱構造への相転移と配向性の評価

Evaluation of Phase Transition and Crystal Orientation of Wurtzite Structure

in Rocksalt-structured MgZnO Alloys

工学院大¹, °田中 恭輔¹, 小川 広太郎¹, 山口 智広¹, 本田 徹¹, 尾沼 猛儀¹

Kogakuin Univ.¹, °K. Tanaka¹, K. Ogawa¹, T. Yamaguchi¹, T. Honda¹, and T. Onuma¹

E-mail: cm25051@g.kogakuin.jp

[はじめに] 岩塩(RS)構造酸化マグネシウム亜鉛(RS-MgZnO)は、深紫外・真空紫外領域での発光材料として期待される[1,2]。前回の発表[3]では、準安定相組成域を含む RS-Mg_xZn_{1-x}O(0.36≤x≤0.71)薄膜のミスト CVD 成長において、試料表面に観られる異常成長がウルツ鉱(WZ)構造への相転移を示唆することを報告した。本講演では、準安定相組成域の RS-Mg_xZn_{1-x}O 薄膜表面で観られる異常成長に関して、岩塩構造との配向関係やその起源について検討した結果を報告する。

[実験] 前駆体溶液の溶媒には酢酸を超純水で 5 倍希釈したものを用い、溶質には酢酸マグネシウム四水和物と酢酸亜鉛二水和物を用いた。Mg モル比([Mg]/([Mg]+[Zn]))が 0.5、0.4 となるように調整し、溶液中の金属イオン濃度は 0.04~0.05 mol/L とした。成長温度は 675°C、または 625°C とし、MgO(100)基板上に 30 分間成膜した。顕微 PL 測定では、LabRAM HR800 システムを用い、励起光に 325 nm の cw He-Cd レーザを用い、ウルツ鉱構造への MgZnO を選択的に励起した。倍率 40 倍、スポット径 1 μm の対物レンズを用い、ステップ間隔を 2 μm で変化させた。測定は室温で行った。

[結果と考察] 図 1 に XRD θ-2θ パターンを示す。逆格子空間マッピングより決定した MgO モル分率 x は、0.47、0.36 であり、単相の岩塩構造配向が示唆された。しかし、カソードルミネッセンス測定からは、ウルツ鉱構造由来の発光が観測され[3]、この発光波長で PL マッピング測定を行ったところ、異常成長部との相関が観られた。異常成長の配向を評価するために極点図測定を行った結果を図 2 に示す。MgO(100)に対して WZ-ZnO{101}が $\psi=54^\circ$ 付近に 4 回対称で配向していることが分かった。この結果から、異常成長は岩塩構造の{111}ファセットから成長した<101>配向の WZ-MgZnO であると考えられる。{111}ファセットは成長途中で発生するピットに起因すると考えられるが、ピットの起源は現状では不明である。従って、準安定相組成域における RS-Mg_xZn_{1-x}O 薄膜成長においてウルツ鉱構造への相転移を抑制するためには、ピットの起源の解明とその低減が重要な課題となる。

[謝辞] 本研究の一部はキャノン財団及び科研費(25K08495)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] 田中他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-Y1311-7 (2025).

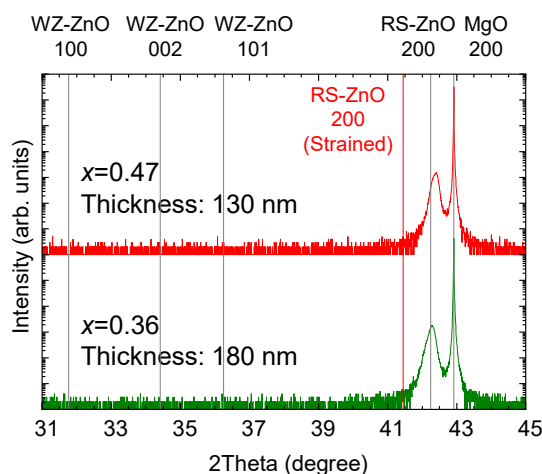


Fig. 1. XRD θ -2 θ patterns of RS-Mg_xZn_{1-x}O films grown on MgO(100) substrates.

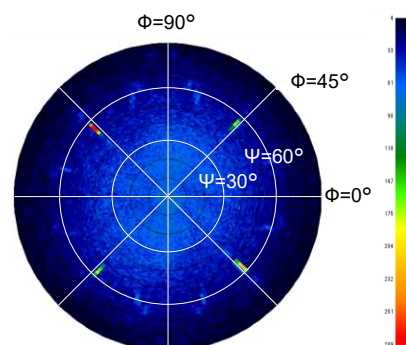


Fig. 2. XRD pole figure for WZ-MgZnO {101} of RS-Mg_{0.36}Zn_{0.64}O film. $\psi=0^\circ$ and $\phi=2^\circ$ correspond to [100] and [001] of MgO(100), respectively.

ミスト CVD 法により成長した MgO ホモエピタキシャル薄膜の SIMS 分析

SIMS Analysis of Homoepitaxial MgO Films Grown by Mist CVD Method

工学院大¹, [○]小川 広太郎¹, 田中 恭輔¹, 山口 智広¹, 本田 徹¹, 尾沼 猛儀¹

Kogakuin Univ.¹, [○]K. Ogawa¹, 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(RS-Mg_xZn_{1-x}O)は、バンドギャップ 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ることから、真空紫外域における発光材料として期待される[1,2]。当研究グループではこれまでに、ミスト CVD 法を用いて MgO 基板上に原子層レベルで平坦な RS-Mg_xZn_{1-x}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)測定により、波長 187-223 nm にわたる真空紫外～深紫外線領域のピーク発光を観測してきた[3]。本講演では、将来的な EL デバイスへの応用を見据えた不純物ドーピング技術の構築に向けて、ミスト CVD 法による MgO ホモエピタキシャル薄膜の成長において、意図せず混入する不純物の評価を行った結果について報告する。

〔実験〕Hot-wall 方式ミスト CVD 装置を用いて、MgO(100)基板上へ MgO 薄膜を成長させた。Mg の前駆体には、酢酸系原料 Mg(CH₃COO)₂・4H₂O と、塩化物原料 MgCl₂・4H₂O を使用し、いずれも 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 0.09 mol/L とした。この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(O₂) 4.0 L/min、希釈ガス(O₂) 0.5 L/min の流量条件で、700°Cに加熱された反応管へ供給して、1 時間の結晶成長を行った。成長した MgO 薄膜中の不純物濃度を定量評価するために、2 次イオン質量分析(SIMS)測定を用いて、水素(H)、炭素(C)、シリコン(Si)、塩素(Cl)について、試料表面から深さ方向へのプロファイル分析を実施した。SIMS 測定には 1 次イオン種として Cs⁺を用い、1 次加速電圧は 5.0 kV、測定領域は 60 × 60 μm² とした。

〔結果と考察〕図 1 に SIMS 測定による不純物濃度プロファイルの結果を示す。図 1(a)に示すように、酢酸系原料を用いて成長した MgO 薄膜中では、H、C、Cl の各元素はすべて検出限界以下であり、Si 濃度は 2.1×10¹⁸/cm³であった。特に、C の混入が認められないことから、成長温度 700°C では、前駆体が基板に到達する以前の輸送過程で完全に燃焼していることが示唆される。一方、図 1(b)に示す塩化物系原料を用いて成長した MgO 薄膜中では、C は検出限界を上回る濃度で検出された。ただし、これらの濃度は MgO 基板との界面に向かって減少しており、表面吸着物の影響により高く見積もられた可能性があると考えられる。H、Si および Cl の濃度はそれぞれ 1.9×10¹⁸/cm³、5.0×10¹⁸/cm³、9.0×10¹⁵/cm³程度であった。H 濃度、Cl 濃度は微増し、特に、Si 濃度は酢酸原料を使用した場合に比べて約 2 倍高く、この上昇は前駆体原料に起因する可能性が高いと考えられる。また、いずれの前駆体原料を用いた場合でも、薄膜と基板の界面において、H、C、Si のピークが検出された。これらは、成長前処理からミスト輸送開始までの過程において、大気中から付着した不純物に由来すると推察される。

〔謝辞〕本研究の一部はキャノン財団及び科研費(#25K08495, 25KJ2089)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).

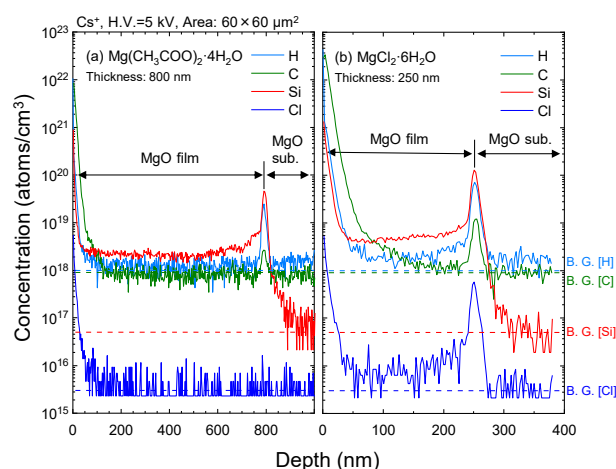


Fig. 1. SIMS depth profiles of impurities in MgO homoepitaxial layers grown on MgO (100) substrates using (a) acetic acid precursor and (b) chloride precursor.

ミスト CVD 法による $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ 薄膜作製に向けたバッファ層の検討Investigation of buffer layers for the Growth of $\epsilon(\kappa)$ -Ga₂O₃ thin films by Mist CVD高知工科大学 シスエ¹, 総合研究所² °(M1)大橋 亮介¹, (M2) 岡田 達樹¹,(P)Mondal Abhay Kumar¹, (P)Htet Su Wai¹, 川原村 敏幸^{1,2}Sys. Eng.¹, Res. Inst.², Kochi Univ. of Tech. °Ryosuke Ohashi¹, Tatsuki Okada¹,Mondal Abhay Kumar¹ and Toshiyuki Kawaharamura^{1,2}

E-mail: 295005a@gs.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溶液を超音波などの方法により、ミスト化し、基板上で熱分解することで機能性薄膜を合成する手法である. 大気圧下での成膜のため、酸化物半導体薄膜の成膜に適している. 酸化物半導体の中でも、酸化ガリウム (Ga₂O₃)はバンドギャップが 4.5 eV 以上の次世代のパワー半導体として期待されている材料である. Ga₂O₃は α , β , γ , δ , $\epsilon(\kappa)$ の5つの結晶構造を有している. 特に、六方晶系の結晶構造を安定とする ϵ -Ga₂O₃は、結晶内部に自発分極を生じることから、高電子移動度トランジスタへの応用が期待されている[2].

高品質な ϵ -Ga₂O₃ 薄膜作製のためには、エピタキシャル成長の際、格子定数が近い結晶基板を用いることが望ましい. Fig1.に示す各結格子において、それぞれ、格子長 d1, d2 を図のように定義すると、d1 について、SiC <111>は 5.34 Å, 酸化ニッケル (NiO)の(111)面は 5.12 Å, ϵ -Ga₂O₃の(004)面は 5.03 Å 程度である. このことから、NiO を SiC<111>上で(111)面成長させ、バッファ層として用いることにより、 ϵ -Ga₂O₃ の格子不整合を緩和する効果が期待できる.

そこで、まず ϵ -Ga₂O₃ 薄膜を合成するためのバッファ層としてミスト CVD を用いて SiC <111>基板上に NiO 薄膜を成膜した後、続けてミスト CVD を用いて ϵ -Ga₂O₃ 薄膜を成膜し、作製できたサンプルの特性の評価を行った. 本研究では特にバッファ層である NiO 薄膜の成膜時に EDA 仕込み濃度を変化させることで、作製したサンプルの特性がどのように変化するか調査することとした.

実験方法

はじめに、ミスト CVD 法により NiO 薄膜を作製した. Ni(acac)₂ を出発原料とし、H₂O, EDA が 99.8:0.2, 99:1 の混合溶媒に溶解して二つの原料溶液を調合した. 原料仕込み濃度はどちらも 20 mmol/L とし、SiC <111>基板上に成膜温度 500 °C~600 °C で 50 °C 刻みに成膜を行った. 作製した NiO 薄膜上に同様の成膜手法で Ga₂O₃ 薄膜を作製した. 出発原料には Ga(acac)₂ を使い、H₂O, HCl (99:1)の混合溶液に溶解して原料溶液とした. 原料仕込み濃度を 20 mmol/L とし、成膜温度 600 °C で成膜を行った. 作製したサンプルに XRD 等の測定を行い、NiO, Ga₂O₃ 薄膜の特性を調査した.

結果と考察

Fig2 に EDA0.2%, 1%支援した際の成膜温度 600 °C で作製した NiO 薄膜上に成膜した Ga₂O₃ 薄膜の XRD 測定結果を示す. 600 °C で成膜した NiO 上における GaO 薄膜の XRD 測定結果を見ると、EDA0.2%, 1%支援時ともに ϵ -Ga₂O₃ (004)面由来のピークが確認された. EDA の支援濃度が 1%になると、 ϵ -Ga₂O₃ (004)面由来のピーク強度が増加するが、 α -Ga₂O₃ (0006)由来のピークも増加することが確認された. また、EDA 支援が 0.2%の時は 1%の時に比べ、NiO (111)面由来のピーク強度は大きくなった. これは EDA の支援濃度が高くなることにより、反応が活性化されたことにより原料供給が間に合わなかったことが原因であると考えられる. また、 ϵ -Ga₂O₃ の成長が確認されたことから、立方晶系の結晶から、六方晶系の結晶の成長が可能であることが確認できた. 発表当日は、他の条件の結果に加え、NiO 薄膜の膜品質向上への取り組みについて報告を行う.

参考文献

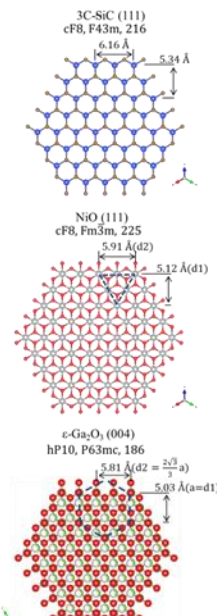
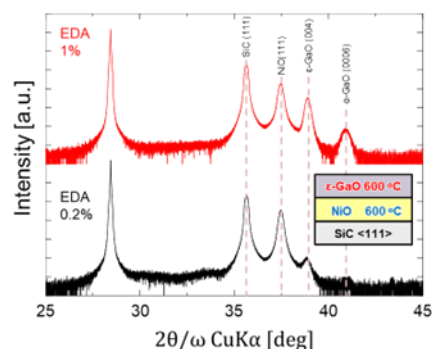
[1] T. Kawaharamura, JJAP **53** 05FF08 (2014).[2] P. Ranga, et al, Appl. Phys. Express, **13** 061009 (2020)

Fig1. Lattice image of each crystal viewed from selected orientation

Fig.2 XRD spectra of ϵ -Ga₂O₃/NiO thin films grown on SiC <111> substrate under the temperature of 600 °C.

Sb および Al を添加した ZnO 薄膜の結晶構造

Influence of Sb and Al doping on the crystal structure of ZnO thin films

物質・材料研究機構¹ ○安達 裕¹

NIMS¹, Yutaka Adachi¹

E-mail: adachi.yutaka@nims.go.jp

【背景】ZnO への Sb の添加は、バリスタ素子の作製などで行われており、Sb の添加により ZnO の極性が反転した界面が形成されることが報告されている。その界面は、Zn 原子で終端された Zn 面が向かい合う構造になっている。一方、Al をヘビー・ドープすると、O 原子で終端された O 面が向かいあった極性反転界面が形成されることが見出されている¹⁾。Sb の添加によって生成する Zn 面が対向した界面と、Al 添加による O 面が対向した界面が秩序を持って生成すれば、極性が交互に反転した層状構造が成長する可能性がある。本研究では、Sb と Al を添加した ZnO をサファイヤ基板上に蒸着することにより、自然超格子を有する薄膜の作製を試みた。

【実験方法】Sb および Al を添加した ZnO セラミックスターゲットを用いて、c 面サファイヤ基板に PLD 法で薄膜を作製した。酸素分圧 1.0×10^{-5} Torr、基板温度 450 および 550°C で蒸着した。作製した薄膜の結晶構造は薄膜 XRD 装置(PANalytical : X'Pert PRO MRD)を用いて評価した。

【結果】図 1 に、Al を 1 at.%、Sb を 22 at.% 添加した ZnO セラミックスターゲットを用いて作製した薄膜の XRD 測定結果を示す。基板温度 450°C で蒸着した薄膜の $2\theta/\omega$ スキャン・プロファイルには、スピネル構造を持つ $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ の 111 および 222 面由来と考えられる回折ピークが観察された。一方、550°C で蒸着した薄膜の XRD プロファイルには、 $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ の 111 および 222 面からの回折ピークは観察されず、 $2\theta = 34.08^\circ$ のメインピークとその両側のサテライトピークが明瞭に観察された。図 1 中に矢印で示されたこれらの回折ピークは、超格子構造を有する薄膜の成長を示唆している。図 2 に、550°C で蒸着した薄膜の XRD 極点測定結果を示す。図 2(a)は、 $2\theta = 36.25^\circ$ (ZnO [10 $\bar{1}$ 1]に相当)で測定した結果で、6 回対称を示す回折ピークが観察された。図 2(b)は、 $2\theta = 17.86^\circ$ ($\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ [111]に相当)で測定した結果で、回折ピークは観察されなかった。この結果は、550°C で作製した薄膜中には $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ は成長しておらず、薄膜面内に 6 回対称性を有する超格子薄膜がエピタキシャル成長していることを示唆している。

【謝辞】本研究の一部は科研費(21K04647)の援助を受けた。 【参考文献】

1) Adachi Y, et al, *J. Mater. Res.* **23** (2008) 3269.

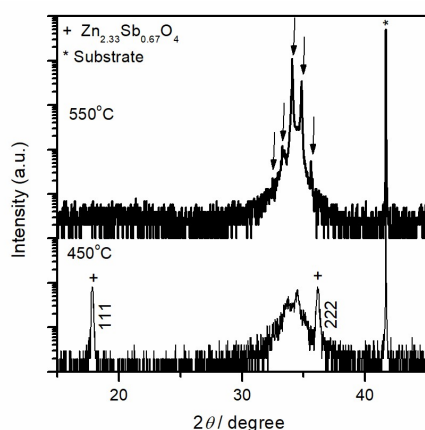


Fig.1 XRD profiles for the films grown using Sb 22 at.% and Al 1 at.% added ZnO target at 450 and 550 °C, respectively.

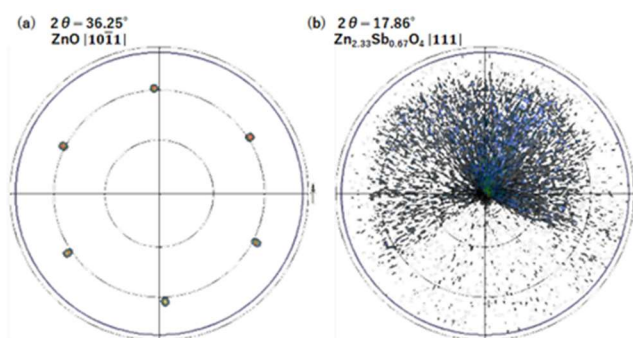


Fig. 2 XRD pole figures of ZnO [10 $\bar{1}$ 1] and $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ [111] poles for the film grown at 550 °C.

UHV スパッタエピタキシー法による ZnO 単結晶層の成長 (III)

Growth of single-crystalline ZnO layer by UHV sputter epitaxy method (III)

東京電機大工, °池田 陽登, 堀越 快人, 吉田 圭佑, 篠田 宏之, 六倉 信喜

School of Engineering, Tokyo Denki University

°Haruto Ikeda, Kaito Horikoshi, Keisuke Yoshida, Hiroyuki Shinoda, Nobuki Mutsukura

E-mail:24kmh02@ms.dendai.ac.jp

はじめに

我々は、超高真空 (UHV) スパッタリング装置を用いて、サファイア基板上に ZnO 層のエピタキシャル成長を行っている。前回、 O_2/Ar 混合ガスを用いて、 O_2 ガス混合比 0, 2 及び 4% において成長した ZnO 層について検討を行った。その結果、 O_2 ガス混合比 2% で成長した ZnO 層の表面において平坦性の向上が見られ、膜厚の増加に伴い、結晶性の向上も見られた^[1]。そこで今回は、膜厚を更に増加させて ZnO 層の成長を行い、得られた結晶性等について検討を行ったので報告する。

実験方法

ZnO 層の成長には、ターゲットに ZnO 焼結体 (4-N) を、基板に 2 インチ径 $\alpha-Al_2O_3(0001)$ を使用した。反応ガスには $O_2(6-N)$ ガスと $Ar(6-N)$ ガスの混合ガスを使用し、 O_2 ガス混合比 2% で成長を行った。成長した ZnO 層は、X 線回折や走査電子顕微鏡 (SEM) 等により評価を行った。

実験結果

O_2 ガス混合比 2% で成長した膜厚の異なる ZnO 層の表面 SEM 像を Fig.1 に示す。膜厚が $0.5\ \mu m$ の ZnO 層では、表面にピットが見られるが、膜厚が $7.0\ \mu m$ の ZnO 層では、ピットがなく、非常に平坦な表面であることが解る。また、XRC FWHM 値の膜厚依存性を Fig.2 に示す。膜厚の増加に伴い、ZnO(0002)面における XRC FWHM 値は増加しているが、ZnO(10-12)面における XRC FWHM 値は減少することが解る。これらの結果から、膜厚の増加に伴いコアレッセンスが進行し、二次元的な成長が促進

され、面内配向性が向上していることが言える。尚、その他の結果については当日報告する予定である。

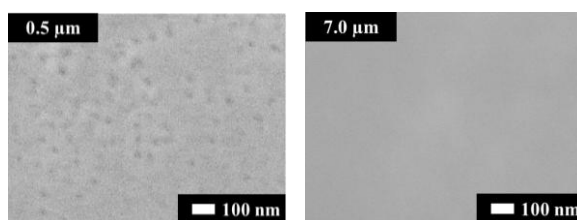


Fig.1 Surface SEM images of 0.5 and 7.0 μm thick ZnO layers grown at 900°C.

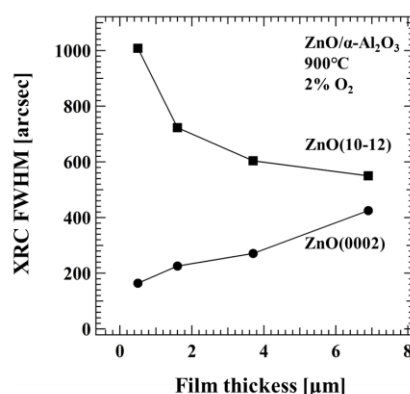


Fig.2 XRC FWHM values of ZnO layers grown at 900°C, depending on film thickness.

謝辞

本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号：JPMXP1225UT0028）の支援を受けて実施されました。また、東芝デバイス&ストレージ株式会社学術奨励制度の支援を受けて実施されました。

参考文献

- [1] 池田 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-P07-3 (2023).

PLD 法により成長した β -Ga₂O₃ ホモエピタキシャル薄膜の電気特性

Electrical properties of β -Ga₂O₃ homoepitaxial films grown by PLD

科学大物質理工¹, ○是石 和樹¹, 相馬 拓人¹, 吉松 公平¹, 大友 明¹

Science Tokyo, Dept. Chem. Sci. Eng., ○Kazuki Koreishi¹, Takuto Soma¹,

Kohei Yoshimatsu¹, Akira Ohtomo¹

E-mail: koreishi.k.5412@m.isct.ac.jp

【緒言】ドーピングされた混晶とアンドープ Ga₂O₃ の界面には高移動度の 2 次元電子ガス(2DEG)が形成される[1]. 我々はパルスレーザ堆積(PLD)法を用いて, β -Ga₂O₃ と格子整合する (Al_xSc_yGa_{1-x-y})₂O₃ 混晶薄膜を作製し[2], さらにこの混晶薄膜を利用した低抵抗な電子輸送の実現を目指している. しかし大気暴露された Ga₂O₃ の表面には高濃度の Si 不純物が付着するため[3], 界面における輸送特性の解明には大気暴露せずに混晶/アンドープ Ga₂O₃ 界面を作製する必要がある. 市販のエピタキシャルウエハは使用できない. そこで本研究では, β -Ga₂O₃ ホモエピタキシャル薄膜の PLD 成長条件を, 意図的に Si をドーピングした Ga₂O₃ 薄膜の電気特性に基づいて検討したので報告する.

【実験】バルク単結晶を原料とする酸素ラジカル支援 PLD 法により, Fe ドープ Ga₂O₃ を 5 分間, さらに Si ドープ Ga₂O₃ ([Si] = $4.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を 60 分間, 半絶縁性の Fe ドープ Ga₂O₃ (010) 基板上に積層した. 基板温度を 750 °C にて一定とし, レーザ強度 F を $0.3\text{--}1.0 \text{ J cm}^{-2}$, 酸素分圧 p_{O_2} を $0.3\text{--}1.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の範囲で変化させた. 触針式段差計により膜厚を計測し, Ti/Au Ohmic 電極を用いた 4 端子法により導電率 σ を, Hall 効果測定よりキャリア濃度 n と移動度 μ を測定した.

【結果】Fig. 1 に薄膜の成長速度 R_g と導電率 σ の p_{O_2} および F 依存性を示す. R_g は p_{O_2} , F 双方とともに単調に増加し, $p_{\text{O}_2} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$, $F = 1.0 \text{ J cm}^{-2}$ にて $0.9 \mu\text{m/h}$ に達した. p_{O_2} に伴う R_g の増加は, 酸素ラジカル供給が成長反応を律速することを示唆している. 一方で F に伴う増加は, 単結晶原料からの Ga, O 供給量が増加した結果と解釈できる. σ は $p_{\text{O}_2} = 7 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $F = 0.7 \text{ J cm}^{-2}$ にて 40 S cm^{-1} の極大を示し, $n = 5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた. この μ は, 同じく $n \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を持つ薄膜と比較すると, プラズマ支援分子線エピタキシー法で得られる値 ($\sim 90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [4]) には及ばないものの, O₂ 雰囲気下の PLD 法で得られる値 ($20.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [5]) よりは高かった. 発表では, 同条件で作製したアンドープ Ga₂O₃ 薄膜の電気特性についても述べる.

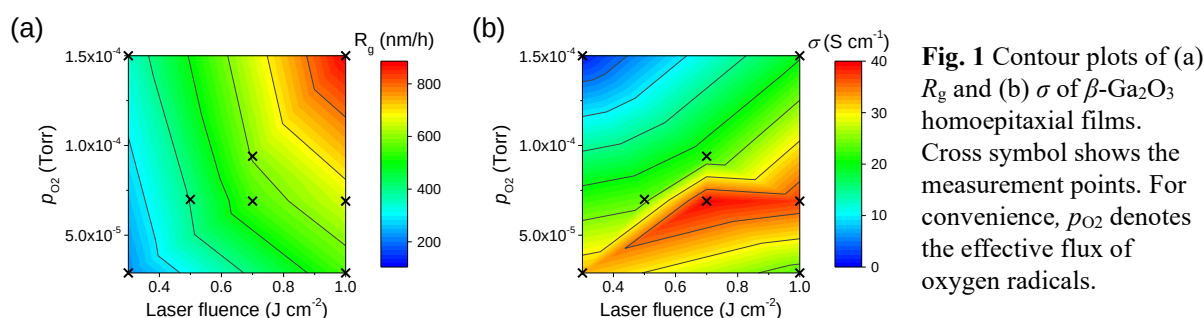


Fig. 1 Contour plots of (a) R_g and (b) σ of β -Ga₂O₃ homoepitaxial films. Cross symbol shows the measurement points. For convenience, p_{O_2} denotes the effective flux of oxygen radicals.

- [1] Y. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 173502 (2018). [2] 是石他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Y1311-8 (2025). [3] J. P. McCandless *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **124**, 111601 (2024). [4] J. P. McCandless *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **121**, 072108 (2022). [5] J. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **106**, 205305 (2022).

合成石英基板上 ZnO 薄膜の高温アニールによる構造変化

Structural changes of ZnO films on amorphous quartz glass by anneal at high temperatures

鹿児島大院理工 °前島 圭剛, 小湊 一颯

Kagoshima Univ., °Keigou Maejima, Issa Kominato

E-mail: maejima@eee.kagoshima-u.ac.jp

はじめに：酸化亜鉛（ZnO）は様々な用途での実用・応用がされており、電子デバイスでの応用も期待されている。電子デバイスでの応用を目指す場合、欠陥の少ない ZnO 薄膜を作製する必要があり、高温での成膜が求められることがある。単結晶基板としてサファイア（ Al_2O_3 ）が多く用いられるが、高温下では ZnO と Al_2O_3 の反応や Al の ZnO への拡散が起こり、ZnO の成長においてこれらが薄膜の品質低下につながる可能性がある。そのため、ZnO と反応が起こりにくい基板が求められることになる。本研究では、合成石英（ SiO_2 ）基板に注目し、ZnO 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング法で作製したのちに、高温アニールを行い、ZnO の構造変化を評価した。

実験方法： ZnO 薄膜を合成石英基板上に RF マグネトロンスパッタリングで 300°C 、2 時間、RF 電力 80W の条件で作製した。その後、ZnO 薄膜を大気雰囲気中で 30 時間のアニールを行った。アニール温度は $500\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で変化させ、アニールによる変化を X 線回折（XRD）、走査電子顕微鏡（SEM）などで評価した。

実験結果： Fig. 1 に θ - 2θ 法による XRD 測定の結果を示す。Fig. 1 より、c 軸配向した ZnO 薄膜が形成されているのが確認できる。その膜をアニールすると 900°C までは XRD の結果に大きな変化は見られず、ZnO からの回折ピークしか確認できない。 1000°C のアニールでは、ZnO からの回折ピークのほかに、オルト珪酸亜鉛（ Zn_2SiO_4 ）からと見られる回折ピークが現れた。 900 、 1000°C でアニールした膜の表面 SEM 像（Fig. 2）を見ると、粒形が大きく変化していることが分かる。 900°C から 1000°C のアニールで、ZnO 層やその周辺で大きな構造的な変化が示唆される。

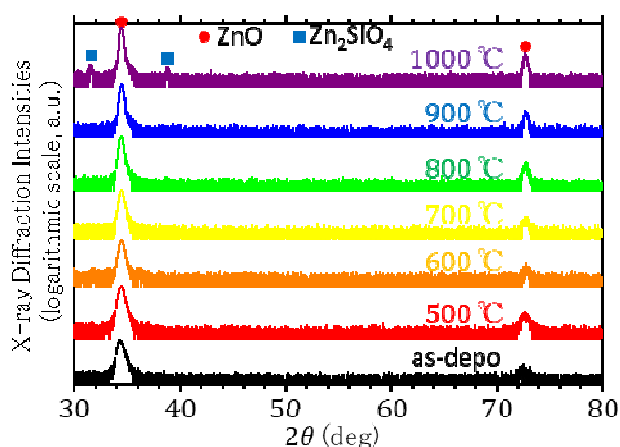


Fig. 1 XRD patterns of ZnO/SiO₂ annealed at various temperatures.

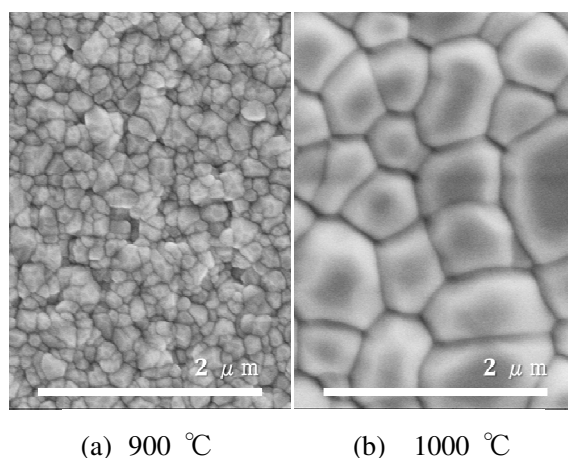


Fig. 2 Plane SEM images of ZnO/SiO₂ annealed at 900 or 1000°C .

異なる面方位の β -Ga₂O₃ およびガラス表面における NiO の成長NiO Growth on Different-Oriented β -Ga₂O₃ and Glass Substrates

京工織大工芸 ○(M1)立石 廉, 岡田 有史

Kyoto Institute of Technology ., ○Sunao Tateishi ., Arihumi Okada

E-mail: aokada@kit.ac.jp

β -Ga₂O₃ は次世代のパワーデバイス材料として注目されているが、p 型にするのが困難である。そのため、デバイス構造作製のアプローチとして NiO などの材料を成長させ pn 接合を実現させる方法がある。成長する結晶の形態や欠陥密度などは基板の結晶方位に大きく依存する。本研究では異なる面方位の β -Ga₂O₃ 基板およびガラス基板上に NiO を成長させ、結晶のモルフォロジーや物性に及ぼす基板の影響を比較した。

NiO の成長はミスト化学気相析出 (CVD) 法[1]で行った。NiO の原料はニッケルアセチルアセトナートとし、超純水に溶解させ 0.01 M とした。基板には Sn ドープ β -Ga₂O₃ ($\bar{2}01$)、(001)ウエハ (ノベルクリスタル) および石英ガラス基板 (大興製作所) をカット・洗浄後、サセプターに設置し、管状炉内に配置した。炉内の温度は 600°C に設定し、成長時間は 30 min とした。キャリア・希釈ガスは窒素、酸素を用いた。作製された試料のモルフォロジーは主として原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察し、結晶性は X 線回折法 (XRD) で評価した。試料の電子構造は光透過スペクトルおよび X 線光電子分光法 (XPS) を用いて測定した。

Fig. 1 に、各基板上に作製した NiO 試料の AFM 像を示す。そして Fig. 1(a)はガラス基板上、Fig. 1(b)は β -Ga₂O₃ ($\bar{2}01$)面上、そして Fig. 1(c)は(001)面上にそれぞれ成長させた試料である。いずれの基板上でも生成物が見られた。

($\bar{2}01$)面上では生成物は正三角形となっており、NiO(111)面が底面となっていることが示唆された。(001)面上に成長させた試料では方向の揃った長方形の生成物が観察された。(001)面上の成長では報告されている NiO(133) [2]から予想される形状と合致していた。XRD パターンから、ガラス上での成長においても粒子の配向性あることが示唆された。

[1] G. Yasui et al., Phys. Status Solidi B 2400442 (2024); [2] S. Nakagomi et al., Phys. Status Solidi B 257, 1900669 (2020).

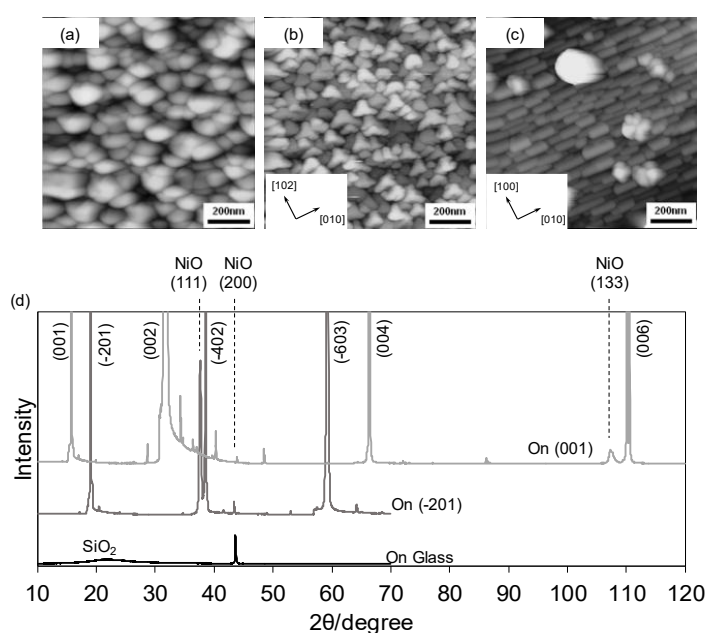


Fig. 1 (a-c) AFM images of NiO grown on fused-silica glass, (-201)- and (001)-oriented β -Ga₂O₃ substrates, respectively. (d) XRD patterns of the samples.

Li 添加 NiO 薄膜のスパッタ成膜時の初期結晶状態とアニール温度が電気・光学的特性に与える影響

Investigation of the effects of initial crystalline state during sputter-deposition and annealing temperature on the electrical and optical properties of Li-doped NiO thin films

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* 型導電性を示す酸化物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抵抗率が制御可能であり、伝導体下端が真空準位に近いことからCu(In,Ga)Se₂(CIGS)系太陽電池[2]、ペロブスカイト太陽電池[3]等の正孔輸送層(HTL)に用いられる材料として注目されている。一般に、CIGS 及びペロブスカイト太陽電池等の光吸収層の成膜には基板加熱を必要とする。そのため、HTL 層の初期結晶状態とその後の HTL 層への加熱が電気・光学的特性へ与える影響を考慮する必要がある。よって、これらの影響を考慮した低い抵抗率及び高い透過率を満たすアモルファス及び多結晶 NiO:Li 薄膜の作製が期待される。しかし、NiO:Li 薄膜の結晶性と電気・光学的特性の関係性には未解明な点が多い。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:Li 薄膜の堆積を行い、NiO:Li 薄膜の初期結晶状態とその薄膜に対するアニールが電気・光学的特性へ与える影響の検討を行った。

【実験方法】 ターゲットに NiO:Li(1 at.%)を用い、基板温度を非加熱及び 300 °C で RF リアクティブマグネトロンスパッタ法により無アルカリガラス(AFG)基板上に NiO:Li 薄膜を約 50 nm 堆積した。堆積した NiO:Li 薄膜に対してオゾン処理及び酸素アニール処理を行い、XRD 測定、ホール測定等を行った。

【結果及び考察】 図 1 に AFG 基板上に非加熱及び基板温度 300 °C で堆積した NiO:Li 薄膜に対して酸素アニール処理を行い、室温ホール測定を行った結果を示す。非加熱堆積を行った NiO:Li 薄膜の抵抗率に関しては、酸素アニール処理の温度上昇に伴い増加した。一方、基板温度 300 °C で堆積した NiO:Li 薄膜の抵抗率に関しては、酸素アニール処理による影響が確認されなかった。また、XRD 測定において非加熱堆積 NiO:Li 薄膜は回折を観測することができなかったが、酸素アニール処理により回折が観測された。一方、基板温度 300 °C で堆積した NiO:Li 薄膜に関しては as depo.時点で(111)面に NiO 由来の回折が観測された。よって、NiO:Li 薄膜の結晶化に伴い抵抗率が変化したことから、NiO:Li 薄膜の結晶化と電気特性の関係が示唆された。

詳細は当日報告する。

【謝辞】 NiO 薄膜堆積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] S. M. Youn, *et al.*, J. Alloys Compd. **836** (2020) 154803. [3] W. Chen, *et al.*, Adv. Energy Mater. **8** (2018) 1703519.

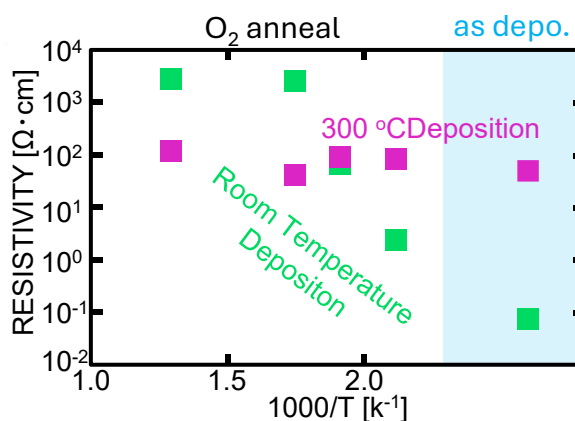


図 1. それぞれ別の基板温度で堆積した NiO:Li 薄膜のアニール温度と抵抗率の関係

アニール処理による NiO 薄膜の導電型変化

Change in conduction type of NiO films by thermal annealing

工学院大¹, ノベルクリスタルテクノロジー², °安田 晴信¹, 秋葉 隆行¹, 宮本 広信²,
佐々木 公平², 山口 智広¹, 本田 徹¹, 尾沼 猛儀¹

Kogakuin Univ.¹, Novel Crystal Technology², °H. Yasuda¹, T. Akiba¹, H. Miyamoto²,
K. Sasaki², T. Yamaguchi¹, T. Honda¹, and T. Onuma¹

E-mail: cm25084@g.kogakuin.jp

β 相酸化ガリウム(β -Ga₂O₃) は既存の SiC や GaN を凌ぐバンドギャップと耐圧を示すことから次世代パワーデバイス材料として期待されている^[1]。しかし、p 型伝導が難しい。Ar+O₂ 混合雰囲気での O₂ 比率[O₂/(Ar+O₂)]制御により酸化ニッケル(NiO)のキャリア密度制御が可能となる^[2]。これを採用することで、高耐圧 pn ヘテロ接合ダイオードの製作が実現されている^[3]。デバイスの実装時には高温下で動作する場合を想定し、耐熱性評価を行う必要性が考えられるが、報告例が少ない。本研究では、RF マグネトロンスパッタ法にて O₂ 比率を 50~100%と変化させた NiO 薄膜を成膜し、アニール処理による電気的特性の変化に注目し検討を行った。

RF マグネトロンスパッタ装置(Canon-Anelva:L-332-FH)により、純度 99.9 mol%の NiO ターゲット用いて c 面サファイア基板上に成膜した。成膜圧力は 0.75 Pa、RF 電源出力は 150 W、Ar+O₂ 混合雰囲気における O₂ 比率は、50, 60, 76, 100%とした。アニールは、管状炉を用いて 100~400°C を 100°C 刻みで施した。流量 0.5 L/min の酸素雰囲気中で 20 分間行った。試料は、ホール効果測定装置(Nanometrics 社、HL5500PC-SK)用いて van der Pauw 法 (4 端子法) により室温にて抵抗率を測定した。また、ゼーベック効果測定で導電型の判別を行った。

図 1(a)に O₂ 比率と室温抵抗率の関係を示す。O₂ 比率低下並びに 300°C 以上のアニール処理にて抵抗率の増加が観られた (400°C は高抵抗により測定不可)。図 1(b)に O₂ 比率と導電型の関係を示す。挿入図は、400°C アニール前後の表面写真を示す。アニール温度増加に伴い p 型から n 型への変化が観られた。また O₂ 比率減少並びにアニール温度増加に伴い可視光の透明度の増加が観られた。これについて、導電性の高い NiO 薄膜での黒い着色には、アクセプター型の欠陥である Ni 空孔(V_{Ni})が関連していると考えられている^[4]。V_{Ni} は Ni²⁺から電子を捕獲し Ni³⁺と自由ホールを生成する。このとき、O 2p 軌道から Ni³⁺ 3d 軌道への電荷移動遷移による可視光吸収が起きるとされている^[5,6]。そのため、O₂ 比率減少並びにアニール温度増加に伴う抵抗率の増加及び可視光透明度の増加は、V_{Ni}濃度の減少が関与していることが示唆される。また、アニール温度増加に伴い p 型から n 型への変化が観られた。先行研究^[7]によると、酸素空孔が形成されると余剰な電子を Ni²⁺イオンが受け取ることで、ドナー型の Ni⁰ 欠陥が生成される。そのため、アニール温度増加により酸素空孔と同時にドナー型の Ni⁰ 欠陥が生成され、n 型伝導に変化したと考えられる。実際、XPS スペクトルにはドナー型の Ni⁰ 欠陥の生成を示唆する結果が得られた。

本研究の一部は、NEDO の委託業務 (JPNP22007) の援助を受けた。

[1] M. Higashiwaki, AAPPS Bull. **32**, 3 (2022). [2] H. Sato *et al.*, Thin Solid Films **236**, 27 (1993). [3] H. H. Gong *et al.*, Appl. Phys. Lett. **117**, 022104 (2020). [4] S. Lany *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 241203 (2007). [5] H. H. Tippins, Phys. Rev. B **1**, 126 (1970). [6] M. Warasawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 021102 (2013). [7] P. Gupta *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 013706 (2012).

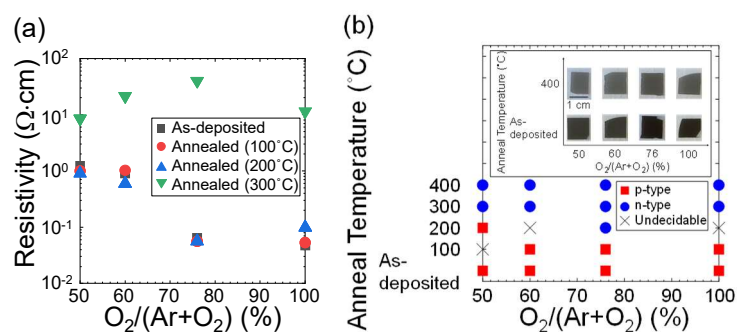


Fig. 1. (a) Resistivity vs O₂ ratio for as-deposited and annealed films. (b) Conductivity type vs O₂ ratio for as-deposited and annealed films. Inset shows pictures of the films.



Deep-level traps in β -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ Schottky barrier diodes studied by deep level transient spectroscopy

Tsukuba Univ.¹ Sorbonne Paris Nord Univ.² ^{○(DC)}Yun Jia¹, Hironori Okumura¹,
Aboulaye Traoré², Yui Sasaki¹, Kota Nakano¹, and Takeaki Sakurai¹
E-mail: s2236001@u.tsukuba.ac.jp

β -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$, an alloy of the ultra-wide bandgap semiconductor β - Ga_2O_3 , holds immense promise for next-generation high-power and radio-frequency electronics due to its exceptional intrinsic material properties [1]. However, fully realizing this potential is currently hampered by complex and pervasive material defects, including point defects (e.g., vacancies, impurities), extended defects (e.g., phase inclusions, twin boundaries, dislocations), and critical interface defects [2].

In this work, we fabricated vertical Schottky Barrier Diode (SBD) devices based on β -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ and analyzed defect information within the material through various electrical characterization techniques, including current-voltage (J-V) and Deep-Level Transient Spectroscopy (DLTS). As shown in the inset of Figure 1, depicting the basic cross-section structure of the fabricated SBD, we successfully grew a Si-doped ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) β -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ layer with 22% Al content via PAMBE on a Sn-doped β - Ga_2O_3 (010) substrate.

Figure 1 presents the fundamental J-V curves of the fabricated devices, revealing ideality factors consistently exceeding 2. This strongly suggests the presence of significant defect-assisted carrier transport mechanisms within the devices [3]. Consequently, we proceeded with DLTS measurements. To ensure that we probed defect information specifically within the β -($\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}$) $_2\text{O}_3$ layer, we selected a pulse condition ranging from -0.5 V to 0.5 V. The results, shown in Figure 2, indicate the presence of two electron traps, E1 and E2, peaking at around 310K and 330K, respectively. Notably, E1 exhibits a broader peak compared to E2, suggesting it could be related to interface trap states. By fixing the t_1/t_2 ratio at 10 and varying t_1 and t_2 , we constructed Arrhenius plots. This analysis yielded energy levels of $E_C - 0.71 \text{ eV}$ for E1 and $E_C - 0.86 \text{ eV}$ for E2. The precise physical origin of these defects remains an ongoing area of discussion. Additionally, we have prepared samples with lower Al composition, and the corresponding results will be discussed and analyzed in future work.

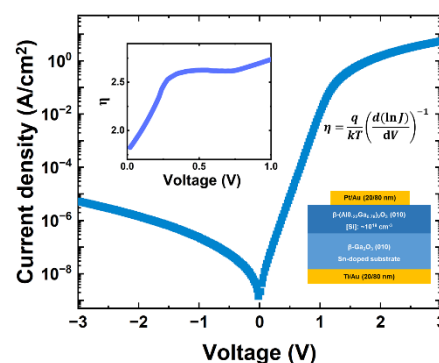


Fig 2. JV characteristic of fabricated SBD.

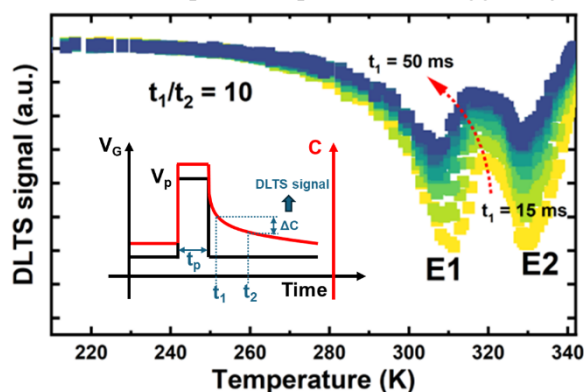


Fig 1. DLTS results of fabricated SBD.

- [1] Anhar Uddin Bhuiyan, *et al.*, APL **115**.12 (2019).
- [2] Kaun, Stephen W *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **33**.4 (2015).
- [3] Zhang, Jingyan, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **21**.2 (2003).

Effects of Hydroxyl Groups in Thermal Diffusion of Indium into ZnO Particles

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

°(D3) Md Abdul Halim, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita

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

In contrast to conventional semiconductor thin films, employing nanoparticle-based coating techniques offers significant advantages in terms of flexible substrate selectivity and cost reduction in device fabrication. This approach enables the use of a broader range of substrate materials, including those incompatible with traditional semiconductor devices. In our laboratory, ZnO nanoparticle layers via spray coating and their application as channels in thin-film transistors (TFTs) [1,2] have been developed. While these particle-based layers demonstrate inherent semiconducting behavior, they suffer from exceedingly high sheet resistance ($G\Omega/\text{sq}$ order), which severely limits device performance. To address this challenge, we previously explored the thermal diffusion of gallium (Ga) and observed a significant improvement in electrical conductivity [3,4]. Building on this progress, the present study focuses on the thermal diffusion of indium (In) as an alternative dopant. This time, the effects of adding water vapor on the thermal diffusion on In into ZnO particles are reported.

ZnO nanoparticles were synthesized by arc-discharge-mediated gas evaporation method (30 A, 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). Then thermal diffusion of In was carried out at 800°C for 60 min with various ambient gases. Here, to investigate the effect of hydroxyl group in thermal diffusion of In, dry gases were mixed with water bubbled ones with changing the flow rate. ZnO particle layers were formed on the quartz substrate using spray method described in Ref [3] and [4].

Figure 1 shows the comparison of sheet resistance values of obtained ZnO particle layers. “As-synthesized” and “thermally treated” (in open-air w/o In_2O_3) ZnO particles resulted high resistivity in the order of $10^7 \Omega/\text{sq}$, while it succeeded in lowering resistivity after thermal diffusion of indium using the ambient atmosphere of open-air. **Figure 2** shows the results of experiment in which water vapor was added to the gas during thermal diffusion process. In both air and N_2 , the increase of water vapor resulted in the decrease of sheet resistance. Water vapor can provide OH^- and H^+ . From the result of “ N_2+H_2 ” in **Fig. 1**, adding hydrogen had no effect on resistivity lowering, thus the existence of OH-group can be one of important conditions for effective In-doping by thermal diffusion process. It is known that OH-group can remove Zn ions from ZnO crystals. **Figure 3** shows photoluminescence (PL) spectra. The condition providing the lowest sheet resistance (open-air) resulted in higher UV emission and suppressed defect signals, indicating that the generation of V_{Zn} and diffusion of In were in balance. On the other hand, too much water vapor at “water-bubbled air 100%” cause excess V_{Zn} , resulting compensation of free electrons, and decrease of UV emission. This condition is corresponding to 12.8 g/m^3 in **Fig. 2**, indicating the increase of the minimum value of sheet resistance. The electrical and optical properties of In-doped ZnO were strongly influenced by the interplay between indium diffusion and defect formation during annealing.

[1] T. Yoshida et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 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.

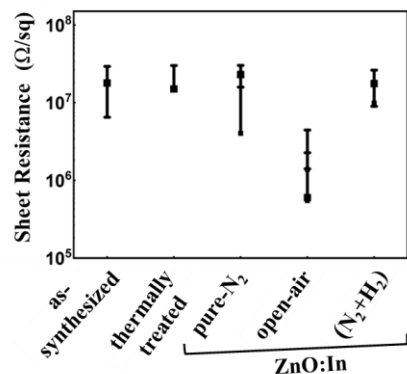


Figure 1 : Sheet Resistance.

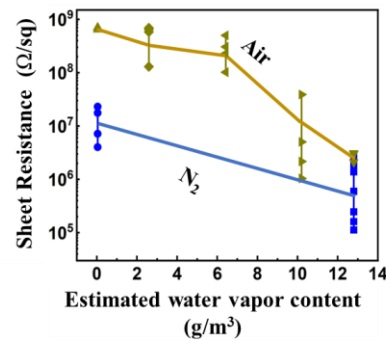


Figure 2 : Sheet resistance vs. water vapor contents during thermal diffusion.

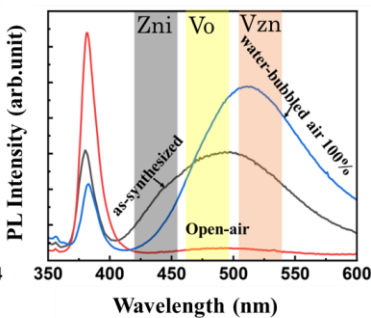


Figure 3 : PL Spectra.

ポスト LiPF₆ ミスト照射による Li⁺イオン注入のアモルファス TiO_x ネットワークへの影響

Study on the Li⁺ ion diffusion mechanism in mist-CVD a-TiO_x films

¹神奈川大工, ²神奈川大工研, ³埼玉大理工, ⁴埼玉県産業技術総合センター, ⁵(株)天谷製作所

¹Kanagawa Univ., ²Kanagawa Univ. RIE, ³埼玉大理工研, ⁴SAITEC, ⁵AMAYA CO., LTD

小林史弥¹, 山本孔明⁵, 何海燕⁵, 白井肇^{2,3}, 栗原英紀⁴, 曾根宏隆³, 佐藤知正^{1,2}, 大野俊典⁵

F. Kobayashi, Y. Yamamoto, Haiyan He, H. Shirai, H. Kurihara, H. Sone, T. Sato, T. Ohno

1.はじめに：先行研究でミスト CVD 法により Cu, Al 上に作製したアモルファス(a-)TiO_x が LIB 負極材料, 固体電解質として機能する可能性を示した[1,2]。しかし LiPF₆ (EC:DMC)電解質からのリチウム拡散機構は不明な点も多い。今回はミスト CVD 法で作製した a-TiO_x に LiPF₆ ミストを種々の条件で照射させ, 膜厚方向の Li 拡散に対する a-TiO_x の微細構造変化を GD-OES, XPS, 分光エリプソメトリー (SE) により評価した。

2.実験：a-TiO_x 成膜は 0.015M Ti(acac)₃/CH₃OH 希釈溶液から Si, Cu, Al 上に基板温度 (120-250°C)で行った(50 nm)。その後 Ar をキャリアガスとして電解液: 100 mM:LiPF₆ ミストを a-TiO_x 膜厚, 基板ステージ掃引回数(5 mm/s), ノズル-基板ステージ間に印加する直流バイアス: V_sおよび基板の種類を変化させて照射し (図 1), Li の深さ方向プロファイルを GD-OES, 膜厚および(n, k)を分光エリプソメトリーによる多層光学モデルにより解析した。

3.結果：図 2 は Si 上 a-TiO_x に LiPF₆ ミスト照射を室温で 20 回掃引した膜の GD-OES 深さ方向プロファイルを示す。Li はミスト照射のみで裏面の Si 界面まで到達していることがわかる。図 3 は a-TiO_x に対して解析で決定した LiPF₆ ミスト照射前後のバルク層の複素屈折率 ($N = n - ik$) を示す。成膜直後の a-TiO_x はバルクと表面層からなる 2 層モデルで解析可能であるが, LiPF₆ ミストを照射した膜の n, k 値は 0.6-6.5 eV 領域で減少し, 膜厚は増大した。また V_s印加により a-TiO_x 裏面への Li の拡散, a-TiO_x 中のボイド分率は増大し, 且つ a-TiO_x 層の膜厚は増大した。以上の結果は, 電場遮蔽効果による Li⁺イオン拡散の促進, Ti-O 歪の増大(体積膨張), 酸素欠損による原子密度の減少に伴う膜厚の増大を示唆する。当日は LiPF₆ ミスト照射による Li イオンの a-TiO_x 中への注入とその後の拡散過程について議論する。

[1] 福島他: 2024 年第 71 回春季 24a-12G-7, [2] 豊嶋他, 2025 年第 72 回春季 15p-P12-22

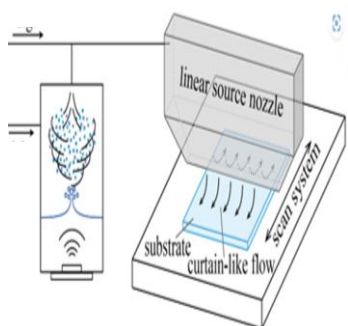


FIG. 1 Mist CVD set up for the LiPF₆ mist exposure to a-TiO_x.

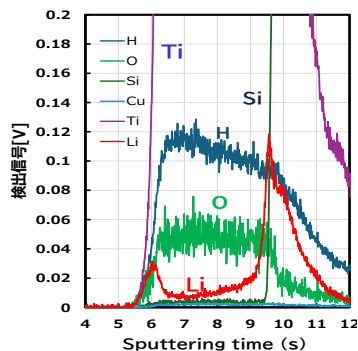


FIG. 2 GD-OES depth profile in LiPF₆-mist exposed a-TiO_x.

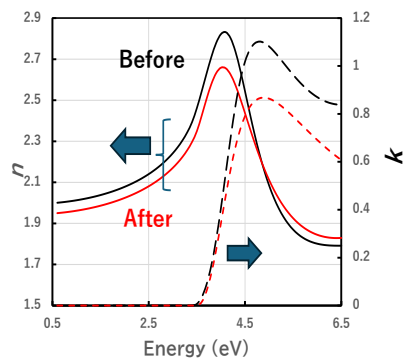


FIG. 3 n and k -spectra of a-TiO_x before/after LiPF₆ mist exposure.

エッチバックにより 10nm 以下に薄膜化した SnSO₄ の特性評価Characterization of SnSO₄ thin films (<10 nm) by an etch-back process

工学院大 °(M2)守屋 賢人, 永縄 創吉, 工藤 幸寛, 高橋 泰樹, 山口 智広, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Kento Moriya, Sokichi Naganawa, Yukihiro Kudoh, Taiju Takahashi,

Tomohiro Yamaguchi, and Shinya Aikawa

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

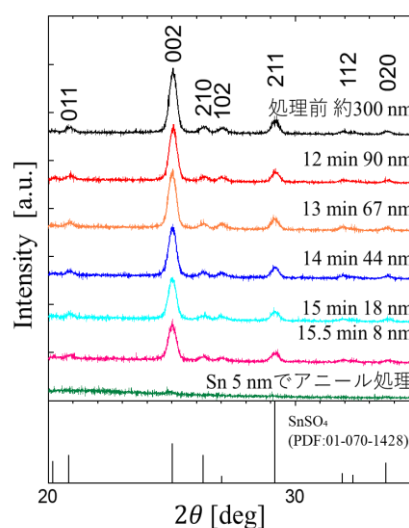
酸化物半導体は導電性と可視光透明性を併せ持つ特徴を持ち、透明太陽電池などの画期的な透明デバイス実現が期待されている[1]. しかし、価電子帯端が局在性の強い酸素 2p 軌道で構成されており、ホール有効質量が重く移動度が低いため、可視光透明性と高キャリア移動度を兼ね備えた p 型透明酸化物半導体の開発が遅れている[2]. このことは pn 接合を用いるデバイス応用の大きな課題となっている. 軽いホール有効質量を持つ Sn²⁺系 p 型酸化物半導体が探索される中で、SnSO₄ はバンドギャップ 3.9 eV, ホール有効質量 0.88 の理論物性値を示す p 型透明半導体として理論計算上、有力な候補となっている[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 薄膜に対し酸素雰囲気での硫化アニールを施すことで作製した薄膜は、ホール有効質量が最も軽い方向とされる(002)面が優先成長した多結晶 SnSO₄ の結晶構造を確認してきた[4]. しかし、現状 p 型伝導は確認されていない. その要因として、我々が考案した成膜方法では、Sn と SnSO₄ の密度が異なり、化学反応時に密度を合わせようとするため、膜が膨張し、バルク結晶によるキャリア散乱が考えられる. 本研究では、バルク結晶により起因するキャリア散乱を抑制するために薄膜化を行った.

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 5 nm と 100 nm 蒸着した. その後、硫黄粉末と酸素ガスを導入し、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, 酸素ガス圧力 51 kPa 条件でアニール処理した. Sn 100 nm 条件でアニールした膜には、RIE で Ar ガスを使用し、流量 10 sccm, プロセス圧力 1.3 Pa, パワー 100 W を固定し、時間変化させて処理した. 作製した薄膜は XRD による結晶構造評価を行った. また、膜厚測定は、接触式表面形状測定装置を使用して測定した.

Fig. 1 に成膜した硫酸スズ薄膜の結晶構造を示した. Sn 5 nm でアニール処理した膜は、80 nm まで膜厚増加したが、結晶化は確認できなかった. 一方、Sn 100 nm でアニール処理した膜は約 300 nm まで膜厚増加し、RIE で Ar エッチングすると、結晶性を維持したまま、最大 8 nm まで薄膜化することができた. これらの結果より、アニール前の Sn 膜厚が SnSO₄ 成長に影響を与えることが明らかになった. また、エッチングしても結晶性が維持されたことから、膜内部まで Sn が硫酸化されていると考えられる.

[1] K.Tonooka *et al.*, Thin Solid Films. 445, 327-331 (2003).[2] S.Juelli *et al.*, Adv. Mater.33, 1-30 (2021).[3] H.Yaoqiao *et al.*, Chem. Mater. 33, 212-225 (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 XRD patterns of SnSO₄ thin film.

Annealing Effect on Carrier Conduction of Nitrogen-Doped ZnO Nanoparticle layers

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

(D1) Shrestha Dey Monty, Yoshida Toshiyuki, Fujita Yasuhisa

E-mail: n25d103@matsu.shimane-u.ac.jp

The use of semiconducting particle layers instead of thin films is gaining attention in the field of semiconductor processing because of its large area compatibility, low processing costs, and wider selectivity on substrates such as flexible and/or bendable materials. Both n-type and p-type conduction in particle channel layers are necessary for the implementation of CMOS logic circuits employing thin film transistors (TFTs). The previous studies in our lab demonstrated both n- and p-channel TFT operations using ZnO particle layers on quartz substrates [1]. However, degradation of device performance by extremely high sheet resistance has been preventing their practical use. For p-type conduction, our lab has developed a unique synthesis technique to produce p-type ZnO nanoparticles (NPs) by nitrogen doping [2]. It has already been reported that thermal annealing can improve the p-type conductivity [3]. In this study, the effect of thermal annealing on p-type ZnO NPs under different gases atmosphere was observed.

Using an arc-discharge-mediated gas evaporation method, nitrogen(N)-doped ZnO NPs were synthesized with enhanced N-doping mode (50 A, 150 Torr) [3]. The particles were annealed by 800 °C for 1 hr. After ultrasonic homogenization (150 W, 3 min) and centrifugation (3000 rpm, 1 min) dispersion liquids were prepared using 0.2 g of annealed ZnO NPs and 15 g of ultrapure water. NP-layers were formed on the 0.5 mm-thick quartz substrates on a hotplate which was set to 500 °C using an automatic spray gun and 7 ml of dispersion liquid was used for forming the particles layer on the quartz substrate.

Figure 1 shows the sheet resistance values of p-type (ZnO:N) particle layers. A clear reduction of sheet resistance values was observed for all samples using annealed ZnO:N particles compared to the “As prepared” sample, indicating improved carrier transport following thermal treatment, and the nitrogen gas annealing led to the lowest sheet resistance. **Figure 2** shows the variation in the relative area of zinc vacancies (V_{Zn}) and oxygen vacancies (V_O) in defect-related region from photoluminescence (PL) spectra. In all cases, clear reduction of V_O (donor-type defect) was observed by annealing, which can cause improved p-type characteristic and overall lowering of resistivity. On the other hand, a notable increase in the V_{Zn} (acceptor-type defect) was observed in the N_2 annealed ZnO:N particles, which can contribute to enhancing p-type conductivity. A small increase in V_{Zn} was also observed in the water-bubbled O_2 annealed ZnO:N particles. **Figure 3** shows the crystallite size variation estimated from XRD spectra. Overall, there was an increasing trend by annealing process, and the increase was particularly large by N_2 annealing. In the condition of N_2 -gas annealing, both generation of V_{Zn} and increase of crystallite size had occurred, resulting in the lowest sheet resistance value among ZnO:N particle layers formed in this study.

[1] D. Itohara et al., J. Nanomaterials, **2016** (2016) 8219326.
[2] Y. Fujita et al., Physical Dtatus Solidi C, **11** (2014) 1260.
[3] R. Deep et al, Nanomaterials, **2024** (2024) 977.

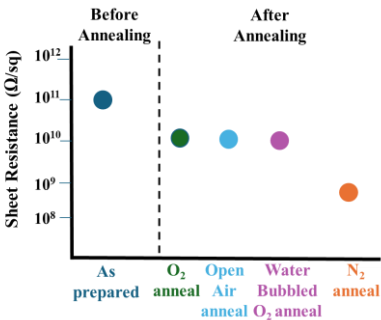


Fig.1 Sheet resistance variation

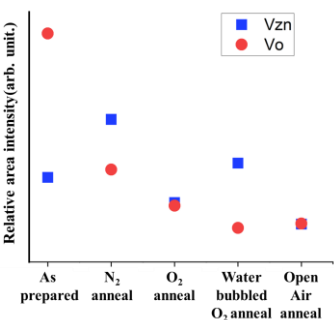


Fig.2 Variation of defects in PL

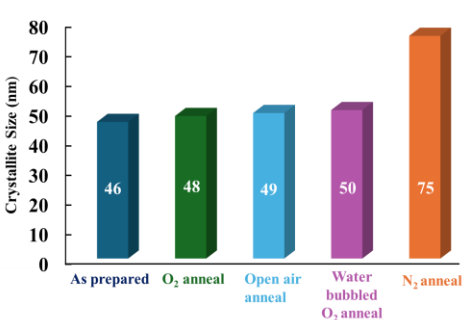


Fig.3 Crystallite size variation

OCCC 法 β -Ga₂O₃ 結晶の TEM 観察

TEM observation of β -Ga₂O₃ grown by the OCCC method

三重大¹, (株)C&A², 東北大金研³, 鳥取大⁴

○(M1)樋口 直輝¹, 大西 一生¹, 姚 永昭¹, 富田 健稔², 柿本 浩一³,

北原 正典², 鎌田 圭^{2,3}, 赤岩 和明⁴, 吉川 彰^{2,3}

Mie Univ.¹, C&A Corporation², Tohoku Univ.³, Tottori Univ.⁴

Naoki Higuchi¹, Kazuki Ohnishi¹, Yongzhao Yao¹, Taketoshi Tomida², Koichi Kakimoto³,

Masanori Kitahara², Kei Kamada^{2,3}, Kazuaki Akaiwa⁴, Akira Yoshikawa^{2,3}

E-mail: 425m611@m.mie-u.ac.jp

β -Ga₂O₃は広いバンドギャップと高い絶縁破壊電界強度を有することから、次世代のパワー半導体材料として注目されている。現在、 β -Ga₂O₃基板の主な作製法としては EFG 法が用いられている。しかし、EFG 法では高価な貴金属るつぽを使用する必要がある、さらに、るつぽ由来の不純物が結晶欠陥の原因となることが課題とされている。こうした課題を解決する手法として、近年ではるつぽを用いない新しい結晶成長法である OCCC (Oxide Crystal Growth from Cold Crucible) 法が提案されている[1]。本研究では、OCCC 法により作製された β -Ga₂O₃結晶を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、結晶性の評価および転位密度の上限推定を行った。

[010]方向に引き上げて作製した OCCC 法 β -Ga₂O₃バルク結晶から、(010)面に沿って基板を切り出して使用した。試料の作製には集束イオンビーム (FIB) 装置を用い、横幅 5 μ m、深さ約 4 μ m の無作為な位置から断面サンプルを抽出し、約 100 nm まで薄片化した。FIB 加工中における試料の SEM 像を Fig. 1 に示す。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察では、複数の視野において明視野像および暗視野像を取得し、転位の有無を確認した。

Fig. 1 に示す位置 A および位置 B において取得した明視野像を、それぞれ Fig. 2 の A、B に示す。いずれの視野においても、FIB 加工中に形成されたと考えられる点状のコントラストが多数観察されたが、転位は確認されなかった。この結果から、試料中の転位密度は $2.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 未満であると推定される。発表当日は、これらの点状コントラストの原因についての考察に加え、エッチピット法と TEM 観察を併用した転位評価の結果についても報告する。

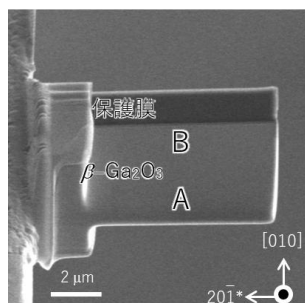


Fig. 1. SEM image of the β -Ga₂O₃ specimen used for TEM observation.

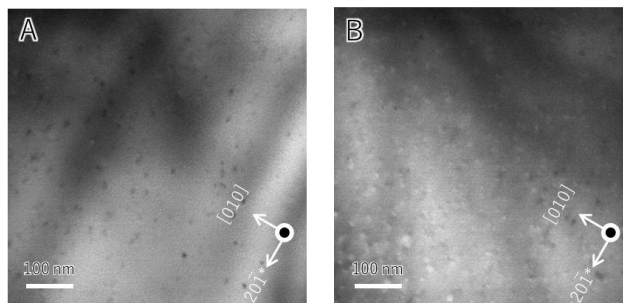


Fig. 2. Bright-field TEM images obtained at position A and position B, as indicated in Fig. 1.

謝辞 本研究は、文部科学省革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777、および科研費 25H00725 の助成を受けたものである。

参考文献 [1] A. Yoshikawa *et al.*, *Sci. Rep.*, **14**, 14881 (2024).

放射光 X 線トポグラフィによる OCCC 法 β -Ga₂O₃ 単結晶基板の観察Observation of OCCC β -Ga₂O₃ single crystal by synchrotron X-ray topography三重大¹, (株)C&A², 東北大金研³, 鳥取大⁴ ○(M1)水野 公貴¹, 大西 一生¹, 姚 永昭¹,富田 健稔², 柿本 浩一³, 北原 正典², 鎌田 圭^{2,3}, 赤岩 和明⁴, 吉川 彰^{2,3}Mie Univ.¹, C&A Corporation², Tohoku Univ.³, Tottori Univ.⁴Koki Mizuno¹, Kazuki Ohnishi¹, Yongzhao Yao¹, Taketoshi Tomida², Koichi Kakimoto³,Masanori Kitahara², Kei Kamada^{2,3}, Kazuaki Akaiwa⁴, Akira Yoshikawa^{2,3}

E-mail: 425m613@m.mie-u.ac.jp

次世代の半導体材料として注目されている β -Ga₂O₃ は、広いバンドギャップと高い絶縁破壊電界を有することに加え、Si と同様に融液からの結晶成長が可能であることから、省エネルギーかつ低コストなパワーデバイス用材料として期待されている。現在、市販されている β -Ga₂O₃ 基板の多くは EFG 法によって製造されているが、この方法では高価な Ir ルツボの使用が不可欠であり、成長時の酸素分圧が制限されるほか、製造コストの大幅な低減が困難であるなど、ルツボに起因する EFG 法特有の課題が残されている。これらの課題を解決する手法として、近年、貴金属ルツボを必要としない新たな結晶成長法である OCCC (Oxide Crystal Growth from Cold Crucible) 法が提案されている[1]。

本研究では、OCCC 法により作製した β -Ga₂O₃ 結晶の結晶品質、特に結晶方位の均一性および転位密度に着目し、放射光 X 線トポグラフィ (XRT) を用いてバルク結晶を評価した。試料には、[010] 方向に引き上げて作製された OCCC 法 β -Ga₂O₃ バルク結晶から切り出した(100)面基板を用いた。放射光 XRT 実験は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光施設フォトンファクトリー (PF) の BL-3C ビームラインにて実施した。波長 0.166 nm に単色化した X 線を、試料の(100)面に対して 5 度の入射角で照射し、反射配置で複数の g ベクトルを用いて観察を行った。XRT 像の撮影には、CCD カメラおよび X 線フィルムを併用した。

図 1 に、 $g = 710$ で取得した XRT 像を示す。(100)面内に沿った転位および(100)面に対して概ね垂直な転位が、それぞれ線状コントラストおよびスポット状コントラストとして観察された。得られた XRT 像から、転位密度は $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ と見積もられた。当日の発表では、入射角 ω を連続的に変化させて取得した ω ロッキング XRT 像 (X-ray Diffraction Imaging : XRDI 像) や、複数の g ベクトルによる XRT 観察の詳細についても紹介する予定である。

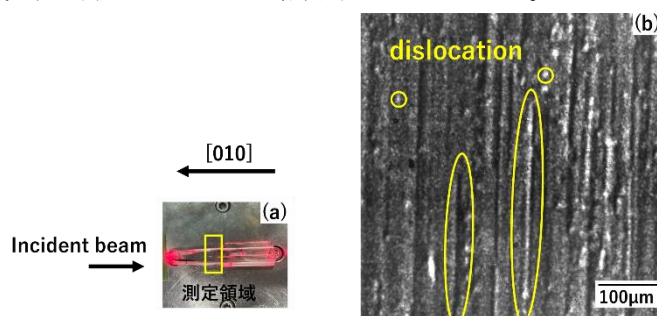


Fig. 1 X-ray topograph of a β -Ga₂O₃ single crystal substrate (OCCC-grown, $g = 710$).

(b) is a magnified view of the yellow-boxed area in (a).

謝辞 本研究は、文部科学省革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777、および科研費 25H00725 の助成を受けたものである。

参考文献 [1] A. Yoshikawa *et al.*, *Sci. Rep.* **14**, 14881 (2024).

Ga-In 電極を用いた NiO/ β -Ga₂O₃ の物性評価Measurement of Electric Properties of NiO/ β -Ga₂O₃ Using Ga-In Electrodes

京工織大工芸 ○ (M1)西 悠登, 岡田 有史

Kyoto Inst. Tech., °Yuto Nishi, Arifumi Okada

E-mail: aokada@kit.ac.jp

β -Ga₂O₃は次世代のパワーデバイス材料として注目されているが、p 型半導体にならないという課題がある。さらに、デバイス構造の性質の発現において、オーミック接触となる電極が必要である。本研究では、p 型の層として NiO を用い、NiO/ β -Ga₂O₃ を作製した。電極には常温付近で液体であり、ハンドリング性にすぐれた物質として Ga-In を選定した。電極の In/Ga 比を共晶組成付近で変化させることで、オーミック接触の可能性を調べた。

片面研磨された Sn ドープ β -Ga₂O₃($\bar{2}01$)ウエハをカット・洗浄し、大気中で 400°C、10 h の条件でアニールして、表面にステップ-テラスを作製した。基板の裏側は CeO₂ を用いて光学研磨を行った。ゾルゲル法による NiO 作製の前駆体には酢酸ニッケルを用い、2-メトキシエタノール及びエチレングリコールを溶媒として 0.2 M 溶液とした。この溶液にモノエタノールアミンを加え、攪拌した後、基板表面に 3000 rpm でスピコートした。溶媒蒸発後、酸素雰囲気下で 500°C、20 min アニールした。スピコートから酸素中アニールまでの手順を繰り返した後、種々の温度で 1 h アニールした。試料表面の形状は原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。電流-電圧 (I - V) 特性は共晶組成[1]付近で調製した異なる組成の Ga-In を試料両面に塗布し、コンタクトプローブを接触させて測定した。NiO 側は別種の金属数種類も併せてテストした。

NiO 成長前の基板において、In 26.5 wt%のときに I - V は線形となり、オーミック接触となることが示唆された。Fig. 1(a)に、 β -Ga₂O₃($\bar{2}01$)上に生成した NiO の AFM 像を示す。Fig. 1(b)で断面プロファイルを示すように、基板表面は直径約 20 nm の粒子で覆われていることが見て取れる。この表面では Ga-In の濡れ性が低下した。Fig. 1(c)に、試料の I - V 曲線の一例を示す。図に見られるように、試料は整流特性を示していた。しかしながら、測定ごとの抵抗のばらつきが大きく、Ga-In 合金の低い濡れ性の影響が出ているものと考えられる。

[1] D. Morales et al., Appl. Phys. Lett., **109**, 091905 (2016).

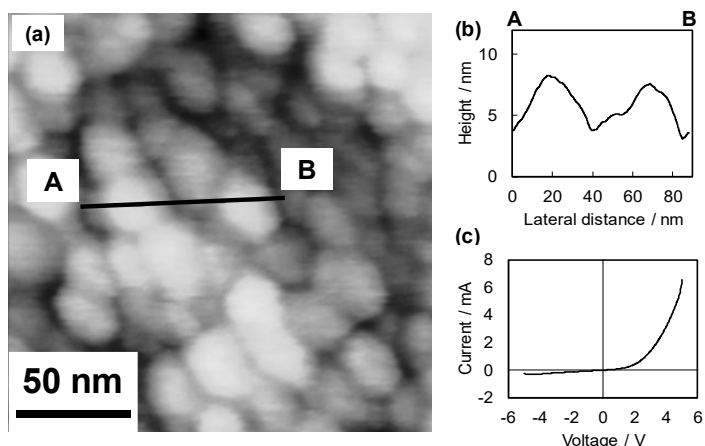


Fig. 1 (a) AFM image of NiO formed on β -Ga₂O₃($\bar{2}01$) substrate with 20 cycles of deposition procedure. (b) Cross-sectional profile along the AB line in the AFM image. (c) I - V curve measured on the NiO/ β -Ga₂O₃($\bar{2}01$) sample using a home-built probe system.

ナノシート酸化物半導体—電極界面における電子状態の膜厚依存性

Thickness Dependence of Electronic States of Nanosheet Oxide Semiconductors at the Electrode-Oxide Interface

産総研¹, 奈良先端大², 東大生産研³

○黄 善彬¹, (D) 坂井 洸太³, 高橋 崇典², 上沼 睦典¹, 浦岡 行治², 小林 正治³

AIST¹, NAIST², IIS The Univ. Tokyo³

○S. Hwang¹, (D) K. Sakai³, T. Takahashi², M. Uenuma¹, Y. Uraoka² and M. Kobayashi³

E-mail: sunbin.hwang@aist.go.jp

[背景・目的]

先端半導体の微細化が進む中で、ナノシート化による半導体材料の電子状態変化がデバイス特性に与える影響は極めて大きい^{[1][2]}。そのため、ナノスケールにおける電子状態を精密に把握し、それをデバイス設計に反映させることが、Sub-nano スケールのトランジスタ開発において重要な課題である。本研究では、実デバイスに使用される電極材料と酸化物ナノシート半導体との界面に着目し、極表面複合分析装置群を用いて電子状態の膜厚依存性を評価することを研究目的にした。あわせて、電子構造に基づいたバンドダイアグラムの作成・分析と、それに対応するトランジスタの電気特性との因果関係を明らかにし、設計指針の構築を目指す。

[実験方法]

ナノシート半導体材料の電子状態評価には、光電子分光法(UPS)・逆光電子分光法(IPES)・反射エネルギー損失分光法(REELS)を使用し、価電子帯・伝導帯・バンドギャップを測定した。試料には、高移動度を示しディスプレイ用途で実用化されている $\text{InGa}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ (IGZO) 系非晶質酸化物の一種である InGa_xO_y (InGaO , $\text{In}:\text{Ga}=3:2$)を選定し、原子層堆積法 (ALD) により膜厚 0.5–15.0 nm の範囲で TiN 電極基板上に成膜したものを利用した。

[結果・考察]

図 1 に示すように、 InGaO ナノシートの膜厚に対するバンド構造の変化をバンドダイアグラムとしてまとめた。その結果、膜厚の減少に伴い、量子効果に起因するバンドギャップの拡大が観測された。また、TiN 電極界面においては、 InGaO の伝導帯下端 (E_c) に対してショットキー障壁が形成されており、電極界面から離れるに従いフェルミ準位 (E_f) は E_c より浅い準位に位置することが明らかとなった。これらの結果は、 n 型 InGaO を用いた MOSFET が Depletion 型として動作する物理的根拠を提供するものであり、本研究で得られた知見は、 InGaO ナノシートデバイスの性能最適化に資するものであり、今後のデバイス設計指針の構築に貢献する。

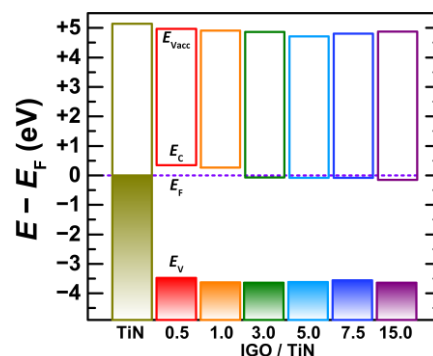


図 1: InGaO ナノシート電子状態の膜厚依存性

[謝辞] 本研究は、JST CREST (23830112)の助成を受けたものです。

[1] A. Chen et al., 2025 Symposium on VLSI Technology and Circuits, T6-3, (2025)

[2] K. Hikake et al., IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, Vol. 71, No. 4, p2373-2379 (2024)

The Enhancements of p-Type Semiconductor trends of Nitrogen-Doping ZnO: Role of Nitrogen and Oxygen Annealing

Shimane Univ. 1, ○ “Abrarul Haque1, Yumika Yamada1, Shuhei Funaki1, Yasuji Yamada1”

Email: n24m217@matsu.shimane-u.ac.jp

Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a promising wide-bandgap semiconductor for optoelectronic applications, but achieving stable p-type conductivity remains a challenge due to self-compensating native defects. Nitrogen doping is considered one of the most viable solutions, as nitrogen can substitute oxygen and create acceptor states. However, nitrogen incorporation is difficult under standard conditions. Annealing in nitrogen or oxygen atmospheres significantly influences nitrogen activation and lattice stability. This study explores how nitrogen and oxygen annealing affect the *c*-axis lattice parameter of nitrogen-doped ZnO thin films.

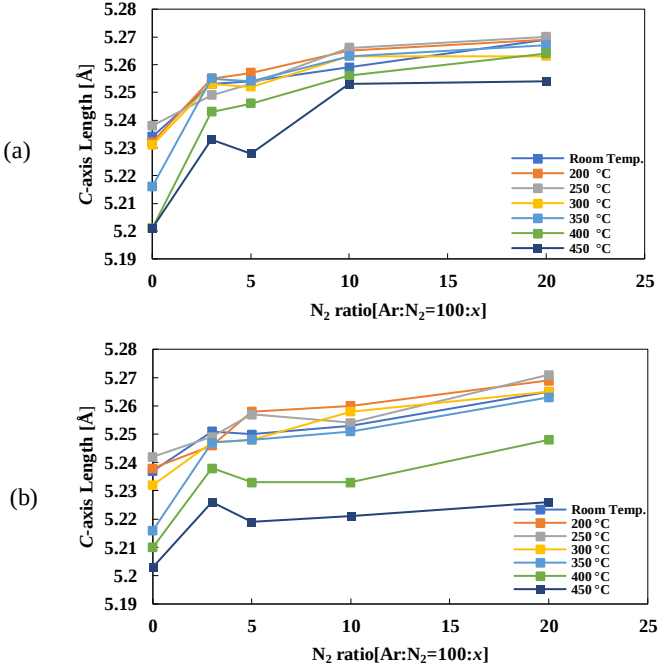
Experimental

RF sputtering was applied in the experimental setup to the synthesis of p-type semiconductors utilizing nitrogen-doped ZnO. Using a combination of Argon (Ar) and Nitrogen (N₂) in proportions of 100:0, 100:3, 100:5, 100:10, and 100:20 without heating procedures, the pressure within the sputtering chamber was controlled at 1 Pa and the sputtering process was run for 146 seconds at a power of 200 W. This methodical approach was meant to find a way to nitrogen into ZnO to enhance its semiconducting characteristics as a p-type material for optoelectronic and electrical devices. Each annealing process was maintained for a duration of 30 minutes. The temperature was increased at a controlled rising rate of 20°C/min.

Result and Discussion

Figure 1(a) shows the *c*-axis lattice parameter of the nitrogen-doped ZnO films nitrogen-annealed at various temperatures. The data show that as the nitrogen substitution increases, the *c*-axis length increases, particularly between 0% and ~10%, indicating that nitrogen incorporation into the ZnO lattice likely causes lattice expansion. This expansion can be attributed to nitrogen atoms substituting for oxygen (N_O), which disrupt the crystal structure and stretch the lattice along the *c*-axis. The annealing temperature also plays a crucial role: moderate annealing temperatures (200–300°C) show increase in the *c*-axis. At higher temperatures (400–450°C), the *c*-axis length tends to plateau or slightly decrease. Additionally, annealing in nitrogen may also promote the partial healing of defects and lattice relaxation.

Figure 1 (b) the *c*-axis length of ZnO films increases gradually with higher nitrogen substitution. Indicating that nitrogen atoms are incorporating into the ZnO lattice likely by substituting oxygen atoms (N_O) or forming defect that expand the crystal structure. For all annealing temperatures, the *c*-axis length increases as the nitrogen substitution ratio increases. At 350 °C, the increase is similar, with a slight deviation at mid-range substitution levels. At higher temperatures, such as 400 °C and 450°C, the *c*-axis values are lower compared to the mid-range temperatures



Conclusion

Future work will focus on advanced characterization methods such as photoluminescence (PL) to better understand nitrogen incorporation and defect states in ZnO films. Electrical studies, including temperature-dependent Hall and C–V measurements, are needed to evaluate carrier activation and doping efficiency.

References

[1] Chavillon, B., et al. *P-type nitrogen-doped ZnO nanoparticles stable under ambient conditions*, J. Am. Chem. Soc. 133(6), (2011) 2092–2099.

溶液法 IGZO-TFTs のオゾン反応に対する Na イオン添加の効果

Effect of Na Ion Addition on Ozone Reactivity of Solution-processed IGZO-TFTs

防衛大, ○(B) 山子 莞齊, 笹島 宏青, 森本 貴明, 石井 啓介

National Defense Academy

○Kansai Yamako, Hiroharu Sasajima, Takaaki Morimoto, and Keisuke Ishii

E-mail: ed23010@nda.ac.jp

我々は溶液法 In-Ga-Zn-O(IGZO)薄膜トランジスタ (TFT) のドレイン電流(I_D)の減少を利用し、濃度 1 ppm のオゾン(O_3)を検出可能であることを報告した^[1]。 O_3 検出感度を向上させるため、原料溶液に NaOH 添加^[2]を試みた結果、 O_3 暴露で一旦減少した I_D を回復させるため、素子の再利用には従来不可欠であった加熱をせずとも I_D が自然回復の様子が観測された。一方、この回復機能は OH 基付与、Na 添加のどちらが寄与しているか不明であった。本研究では、この切り分けのため、OH 基を含まない硝酸ナトリウム ($NaNO_3$) 添加効果との比較を行った。

In, Ga, Zn, Na 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。In: Ga: Zn = 6: 1: 3 の比率で調製した IGZO 前駆体溶液に NaOH, $NaNO_3$ の溶液をそれぞれ添加量 1-9 mol% で混合した。TFT 素子の作製法は既報^[2]と同様である。ソースを接地し、ゲート、ドレイン電圧を 40 V に固定し、オン状態を維持した。室温かつ暗所環境下でオン電流の時間変化を O_3 暴露・非暴露の各場合で 900 秒間測定した。

フーリエ変換赤外分光測定で測定した OH 基起因の吸収ピーク強度と NaOH, $NaNO_3$ 溶液各添加量との関係を図 1 に示す。NaOH 添加では OH 基が増加する一方、 $NaNO_3$ 添加では増加しないことが確認できる。図 2 に O_3 暴露・非暴露下における 1 分間の I_D 減衰率 (ΔI_{Dg} , ΔI_{Da}) より算出された反応活性 $\Delta I_D = -\log(\Delta I_{Dg}/\Delta I_{Da})$ を示す。 ΔI_D はどちらの添加試料でも向上した。図 3 に NaOH を 7 mol%, $NaNO_3$ を 9 mol% 添加した試料で観測されたオン電流の時間依存性を示す。 $NaNO_3$ と NaOH 添加試料間で、破線で示す非暴露時のオン電流時間曲線が異なっているが、これは物性的な要因ではなく作製試料毎のバラツキに起因する。どちらの添加試料でも、オン電流は O_3 導入直後に即座に減少し、300 秒時の O_3 排出後、非暴露時のオン電流値まで 500 秒以内に自然回復する。以上の結果より、この回復機能は、OH 基付与ではなく Na 添加に起因することが明らかとなった。

参考文献:

- [1] 笹島宏青 他, 第 71 回応用物理学会(春), 24a-61A-4 (2024).
[2] 笹島宏青 他, 第 86 回応用物理学会(秋), 発表予定 (2024).

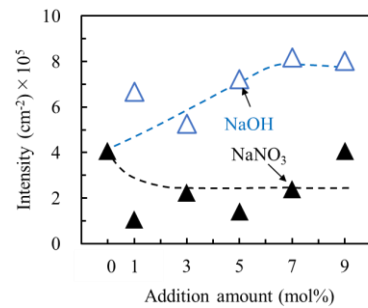


Fig. 1 Intensity of the IR absorption band due to OH groups as a function of addition amount.

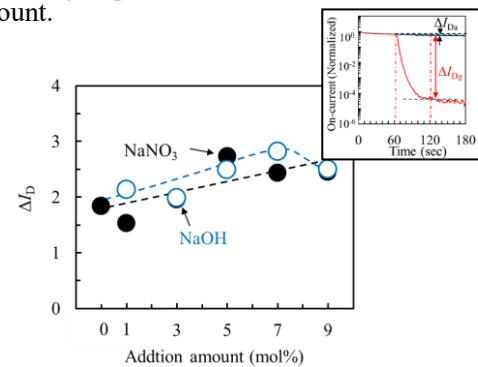


Fig. 2 Effect of addition amount on reaction activity ΔI_D calculated by the equation $\Delta I_D = -\log(\Delta I_{Dg}/\Delta I_{Da})$. Inset: definition of I_{Dg} and I_{Da} , which are the decrease in on-current with and without ozone exposure 60 s after the introduction of ozone.

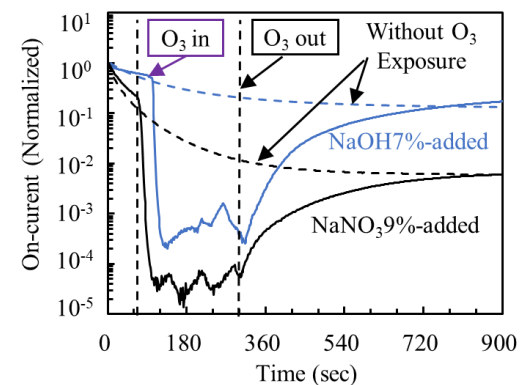


Fig. 3 Time decay curve of on-current without ozone for NaOH-added (blue dashed line) and $NaNO_3$ -added (black dashed line), with ozone at a concentration of 1 ppm exposure for NaOH-added (blue solid line) and $NaNO_3$ -added (black solid line) samples.

In-Al-O 系紫外透過導電膜の作製及び透過特性

Fabrication and optical transmittance properties of UV-transparent conductive films based on In-Al-O

静岡大院¹, 静岡大電子研², 東北大多元研³ ○(M2)保田 将希¹, 竹舎 大智¹,
(M1)村田 滉太郎¹, (D)上川 純平¹, 小南 裕子¹, 原 和彦^{1,2}, 山路 晃広³, 黒澤 俊介³
Grad.School, Shizuoka Univ.¹, Res.Inst.Electron., Shizuoka Univ.², IMRAM Tohoku Univ.³,
°Masaki Yasuda¹, Daichi Takeya¹, Kotaro Murata¹, Jumpei Kamikawa¹,
Hiroko Kominami¹, Kazuhiko Hara^{1,2}, Akihiro Yamaji³, Shunsuke Kurosawa³
E-mail: yasuda.masaki.20@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

我々の研究室では新規紫外発光デバイスについて研究を行っており、本研究では、発光層として ZnAl_2O_4 を用いた EL ランプの開発を目指している。 ZnAl_2O_4 は材料が安価で環境負荷が低く、更に殺菌効率が高い 250 nm 付近の発光を有する。デバイス化に向けて 250 nm 付近の光を透過可能な導電膜が必要であるが、現在そのような材料は実用化されていない。そこで、既存の透明導電材料である In_2O_3 にワイドギャップ半導体構成元素である Al を置換することにより、深紫外領域での透過率向上を試みた。混晶材料の組成比及びアニール温度の最適化を行い、その特性を評価した。

2. 実験方法

組成の異なる $(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ ペレットを作製し、次に電子ビーム蒸着法により石英基板上への成膜を行った。蒸着は室温において実施し、電子ビームの加速電圧は 4kV、電流は 3.8mA とし、膜厚は 300 ~ 600 nm とした。成膜後大気中アニールを施し、透過特性及び結晶構造及び組成比の評価を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に $(\text{In}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_2\text{O}_3$ 薄膜を異なる温度で熱処理したものの透過スペクトルと、250 nm 及び 300 nm における透過率を示す。すべての温度において In_2O_3 の特性が強く表れ 300 nm 付近で透過率が大幅に低下した。これは Al の置換が不十分であったことが原因と考えられる。熱処理温度 400℃及び 450℃では、薄膜が十分に酸化されず Metal-like なものが得られ、温度が不十分であったと考えられる。一方 600℃以上では白濁し、結晶粒の成長が認められた。以上より、500 ~ 550℃程度の熱処理が最適であると考えられる。より透過率を向上させるために試料作製の方法を検討する必要がある。

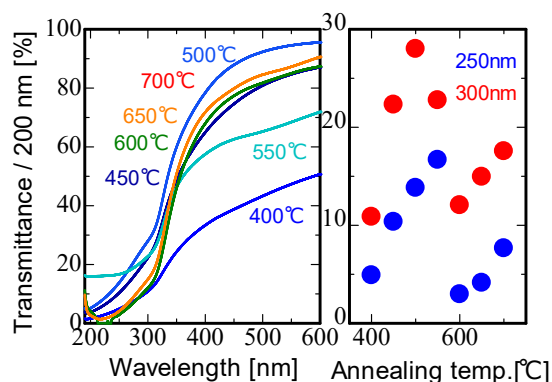


Fig.1 Transmittance of $(\text{In}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_2\text{O}_3$ thin films annealed at different temperatures.

固相結晶化 ZnON シード層を用いたガラス基板上への低抵抗 ZnO:Al 膜の作製： as-deposited シード層の結晶化度の影響

Fabrication of low-resistivity ZnO:Al films on glass substrates using Solid-Phase-Crystallized ZnON
seed layers: Effects of crystallization degree of as-deposited seed layers

九大シス情, [○]和田義晴, 謝文叡, 山下尚人, 奥村賢直, 鎌滝晋礼, 古閑一憲, 白谷正治

Kyushu Univ., [○]Y. Wada, W. Xie, N. Yamashita, T. Okumura, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani

E-mail: wada.yoshiharu.872@s.kyushu-u.ac.jp

可視光に対して透明かつ導電性に優れた透明酸化物半導体 (TCO) としての ZnO は、ディスプレイや太陽電池等の透明電極として盛んに研究されてきた。しかし、現在市場に出回っている TCO の殆どが $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) である。これは、ITO が低抵抗なものを大面積に高速で成膜する技術が確立されている一方で、ZnO は依然として高い抵抗率や成膜位置依存性が大きいといった課題を克服できていないためである。しかし近年、ペロブスカイト型太陽電池の大規模な普及が見込まれ、TCO の需要増加とともに ITO に含まれる希少金属である In の価格・供給リスク及び環境負荷が予想される。そこで代替材料として安価で毒性が少なく環境低負荷な ZnO が注目される。本研究室では、ZnO 系 TCO の産業利用を阻む課題の一つである低抵抗化に対して、著しく低い結晶化度を有する ZnON 膜の固相結晶化により作製した ZnO シード層を開発し、これにより膜厚 50 nm 以下において $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 台の抵抗率を有する ZnO:Al 膜の作製に成功した [1,2]。また最近、結晶化度が増加した ZnON 膜を固相成長させたシード層を用いることで、抵抗率をさらに低減できることを発見した [3]。そこで本研究では、スパッタ成膜時に結晶化度を制御した ZnON 膜を固相成長したシード層を作製し、ZnON 膜の熱処理前後の結晶化度や表面モフォロジーが最終的に形成される ZnO:Al 膜に及ぼす影響を調べた。

シード層の作製は、石英ガラス基板上に室温にて膜厚 10 nm の ZnON 膜をスパッタ成膜し、それらを 300°C にて 12 時間大気アニール (固相成長) することで行った。成膜雰囲気は Ar/N_2 とした。次に、上記シード層上に 200°C にて膜厚 30 nm の ZnO:Al 膜を作製した。成膜雰囲気は Ar とした。

スパッタ成膜時の基板ターゲット間の幾何学的位置関係の制御により、ZnON 膜の結晶化度 ($I_{\text{XRD-BASL}}$) を 15–380 の範囲で制御した。 $I_{\text{XRD-BASL}}$ は、x 線回折測定から求めた ZnON 膜 (膜厚 100 nm) からの ZnO 0002 反射積分強度により定義した。Fig. 1 に異なる $I_{\text{XRD-BASL}}$ で作製したシード層上の ZnO:Al 膜の抵抗率を示す。 $I_{\text{XRD-BASL}} < 50$ のシード層上ではシード層による低抵抗化の効果は小さいことが確認されたが、 $I_{\text{XRD-BASL}} > 50$ のものではシード層無しに比べて大きく低抵抗化しており、 $I_{\text{XRD-BASL}} = 150$ あたりのものでは $5.23 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い抵抗率を得た。これは粒径の違いによるものと考えられる。Fig. 1 挿入図に $I_{\text{XRD-BASL}} = 15$ 及び 150 のシード層上に作製された ZnO:Al 膜の断面 TEM 画像を示す。(b) では (a) に比べてシード層及び ZnO:Al 膜が大粒径化しており、大きく低抵抗化していることが確認された。このことは、非エピタキシャル基板上の多結晶 ZnO 膜の結晶品質は大粒径化することで向上することを示唆しており、適切な $I_{\text{XRD-BASL}}$ を有するシード層を用いることで大粒径なシード層が得られ、その結晶粒を起点に ZnO:Al 膜が成長した結果として大粒径化し高品質化したと考えられる。講演では、成膜位置で $I_{\text{XRD-BASL}}$ 及び粒径が変化するメカニズムや ZnO:Al 膜の電気特性の詳細などについて併せて報告する。

本研究の一部は JSPS 科研費 25KJ1915 の助成を受けた。

[1] N. Itagaki, et. al., Appl. Phys. Express **4**, 011101 (2011).

[2] I. Suhariadi, et. al., ACS Appl. Nano Mater. **3**, 2480 (2020).

[3] Y. Wada, et. al., Int'l Symp. Sputtering & Plasma Processes, Kyoto, Japan, July, 2024, P4-31.

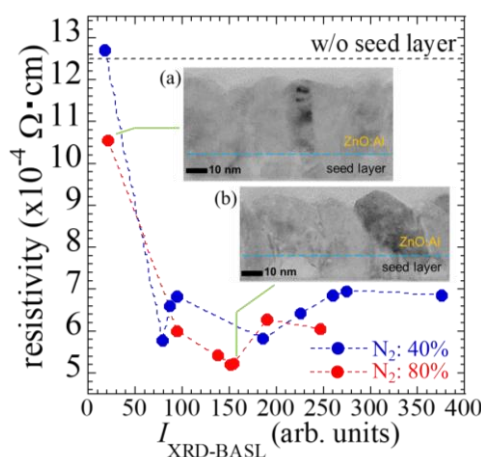


Fig. 1. The resistivity of ZnO:Al films vs. $I_{\text{XRD-BASL}}$ of seed layers. Insets show TEM images of ZnO:Al films w/ seed layers of $I_{\text{XRD-BASL}} = 15$ (a) and 150 (b).

Zr 添加 ZnO 透明導電膜におけるアニール温度の影響

Effect of annealing temperature on Zr-doped ZnO transparent conducting films

工学院大院¹, 工学院大工² ○(M2) 松本 幸祐¹, 鷹野 一朗²

Kogakuin univ., Graduate school of engineering¹, Kogakuin univ., School of engineering²

○Kosuke Matsumoto¹, Ichiro Takano²

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、特に透明電極材料として不可欠な物質となっている。現在、透明導電膜として多用されている材料は、ITO が主流となっているが、In 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⁾。代替物質としては、ZnO や SnO₂ が候補として挙げられているが、単体の場合抵抗率の高さが課題となっている²⁾。本研究では、ZnO を室温形成すると同時に、ZnO と同様の結晶構造及び電気陰性度を持つ Zr をドーブした。さらに、成膜後にアニーリングすることで、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 Slide Glass: 松浪硝子工業㈱) と Si 基板は、エタノールで 10 分間超音波洗浄した。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基板を配置し真空排気した。その後、中間室で表面清浄を目的として、10 分間 Ar 逆スパッタリングを行った。成膜室に移動後、酸素雰囲気下で Zn と Zr を Ar スパッタし、室温で厚さ 100 nm の Zr 添加 ZnO 膜を作製した。その際のスパッタレートはそれぞれの入力電力で制御した。成膜後、真空中で赤外線ランプにより 30 分間 100℃、200℃で加熱処理を行った。また、大気アニールでは卓上マuffle 炉により 30 分間 100℃、200℃、300℃で処理を行い、真空アニールとの比較を行った。

2.2 評価方法

作製試料の 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, ㈱島津製作所) を用いて測定した。光透過率 (UV-Vis) は、紫外可視分光光度計 (UV-2550, ㈱島津製作所) を用いて測定した。電気抵抗率、キャリ

ア密度及び移動度は、ホール効果測定 (HMS-3000, ECOPIA Corp.) により決定した。結晶構造は、薄膜 X 線回折装置 (SmartLab, Rigaku Co. Ltd.) を用いて X 線入射角 0.4° で測定した。

3. 実験結果

ここでは真空アニーリングについて述べる。Fig.1 に Zr ドープ ZnO 薄膜のアニーリング温度に対する電気抵抗率を示す。Zr を 1.05 % ドープした試料を 300℃で加熱処理したところ、抵抗率は $7.73 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ まで低下した。透過率は、アニーリング温度を上昇させることで改善し、80%を超える結果が得られた。

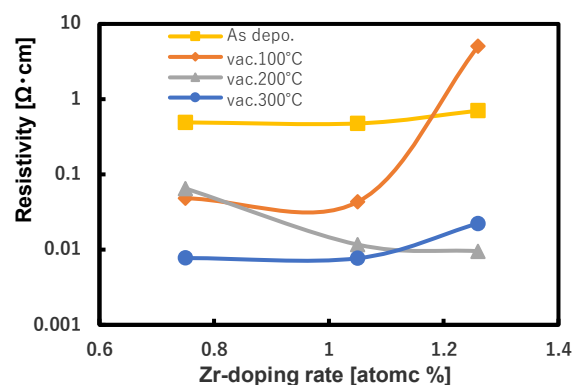


Fig.1 Zr ドープ量に対する電気抵抗率の真空アニール温度による変化

4. 結言

本研究では反応性スパッタリング法により室温成膜した Zr ドープ ZnO 薄膜を真空加熱処理することで電気抵抗率を低下させることができた。真空アニーリングによる再配列と酸素欠陥が増加したことが原因だと考えられる。

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) Qingyu Hou, et al.; Chemical Physics Letters, 658, pp.336-342 (2016)

Zn+N 共添加 ZnO 膜の特性における真空アニール時間依存性

Vacuum Annealing Time Dependence of the Properties of Zn + N co-doped ZnO Films

島根大自然¹, (株)コベルコ科研²

○大森 陽生¹, ハク アブラウル¹, 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, Abrarul Haque¹, Yumika Yamada^{1,2}, Shuhei Funaki¹, Yasuji Yamada¹

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

【背景】ZnO をpn 接合デバイスに応用するには、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(自己補償効果)が発生するため、安定して p 型の ZnO を得るのは困難である。そこで、p 型 ZnO の作製法として提案されたのが、アクセプターとドナーを ZnO へ共添加する同時ドーピング法である^[3]。我々は、アクセプター性不純物として N、ドナー性不純物として Zn を ZnO へ添加した Zn+N 共添加 ZnO を作製した^[4]。しかし、得られた膜の n 型キャリアは減少したが、p 型 ZnO は得られなかった。この結果を経て我々は、同時ドーピング法で作製した ZnO 膜に真空アニール処理を施すことで、キャリア数を制御し、p 型 ZnO 膜を作製できるのではないかと考え、Zn+N 共添加 ZnO 膜に真空アニール処理を施すことによって、膜特性がどのように変化するかを調査した。

【実験方法】ZnO と金属 Zn の粉末原料を金属モル比で ZnO : Zn = 90 : 10 の割合に秤量、混合して Zn 添加 ZnO ターゲットを作製した。作製した粉末ターゲットを用い、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。さらに、成膜後の Zn+N 共添加 ZnO 膜に真空雰囲気下でアニール処理を施し、処理前後の特性の評価を行った。

【結果・考察】図 1 に、350°C の真空アニールを施した Zn+N 共添加 ZnO 膜の抵抗率と c 軸長のアニール処理時間依存性を示す。600 分の真空アニールによって ZnO 膜の抵抗率は上昇し、 c 軸長は収縮した。また、as-depo の ZnO 膜において、N 添加していない ZnO 膜よりも N 添加した ZnO の方が c 軸は長く、長時間の真空アニール後でもこの関係は変わらなかった。これらのことから、真空アニールによってドナー性欠陥である格子間 Zn が脱離し、N 添加によって生成した欠陥は緩和しなかった可能性があると考えられる。この結果より、適正な温度で長時間のアニールを行うことで、N 添加による欠陥を ZnO 膜内に留めたまま、ドナー性欠陥を脱離させられる可能性があると考えている。

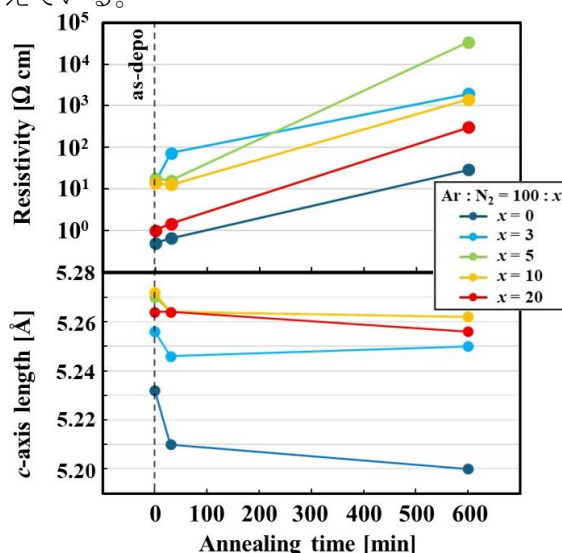


Fig. 1 Resistivity and c -axis length of Zn and N co-doped ZnO films as a function of vacuum annealing time.

[1] L. Svilainis, "LED brightness control for video display application", Displays, 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

[3] T. Yamamoto, "Codoping for the fabrication of p-type ZnO", Thin Solid Films, 140-141 (2002) pp. 100-106

[4] 大森 他, 2025 年 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 15p-P12-14

ZnO 微粒子への Ga 熱拡散における ZnO/Ga₂O₃ 粒子の帯電効果

Charging effect of ZnO and Ga₂O₃ particles on Ga thermal diffusion into ZnO particles

島根大学 自然科学研究科 ○(M2)川合 悠介, 吉田 俊幸, 藤田 恭久

Graduate School of Science and Engineering, °Yusuke Kawai, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita

E-mail: n24ma03@matsu.shimane-u.ac.jp

トランジスタのチャネル層を従来の薄膜から粒子層へ置き換えることで、基板選択の自由度が広がり、低コスト化も実現するなど様々なメリットが期待されている。本研究室では ZnO 微粒子層を形成し、TFT 動作[1-2]も確認しているが、粒子層の高抵抗化 (GΩ/sq 台) が問題である。これに対し、ZnO 粒子と Ga₂O₃ 粒子を混合・熱処理することで熱拡散型の Ga ドーピングを試み、ある程度の低抵抗化を達成してきた[2-3]。効果的な Ga 熱拡散のためには、粒子同士の均一な混合により両者の接触頻度を増やすことが重要であり、これまで最適な混合条件を調べてきた。本発表では粒子が持つ静電気の影響に着目し、混合前の各粒子の帯電効果を検証した。

ZnO (FINEX-30, 堺化学工業(株)製, 一次粒径 35nm) 0.3 g と Ga₂O₃ (高純度化学製) 0.09 g の各微粒子をイオンガンで+または-に帯電させてから (表 1)、ボルテックスミキサー (3000 rpm,10min) で混合し、Ga 熱拡散 (大気, 800 °C, 1h) を行った。その後、Ref [2]の条件で石英基板へスプレー法により粒子層を形成し、シート抵抗を測定した。また、フォトルミネッセンス (PL)測定からドナー・アクセプタ対(DAP)発光強度を、エネルギー分散型 X 線分光(EDS)測定から Ga/Zn at%比をそれぞれ評価した。

図 1 より、ZnO/Ga₂O₃ 各粒子の帯電状態がシート抵抗に大きく影響することが分かった。両方を負に帯電させた Group C は、シート抵抗値と DAP 発光共に Ga 熱拡散を行っていない As-prepared とほぼ同じ特性となり、Ga ドーピングの効果は見られなかった。クーロン斥力の影響と思われる。一方、異符号に帯電させた Group D は劇的なシート抵抗の低下が見られ、今回の条件では D3 が最適となった。DAP 発光および図 2 の Ga/Zn (at%)比がシート抵抗の変化に対応していることから、異符号に帯電させることは Ga ドーピングの効果向上に貢献することが確認できた。

参考文献：[1] D. Itohara et al., J. Nanomaterials, **2016**, 8219326 (2016), [2] M. M. Islam et al., coatings, **2022**, 57 (2022), [3] T. Yoshida et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., **18**, 12 (2020).

表 1 表面電位計で測定された各粒子の表面電位(V).

	Group B	Group C	Group D				
			D1	D2	D3	D4	D5
ZnO	-0.2	-50.2	0.0	4.0	4.7	5.4	6.7
Ga ₂ O ₃	0.1	-46.8	-5.8	-5.8	-5.6	-5.7	-5.8

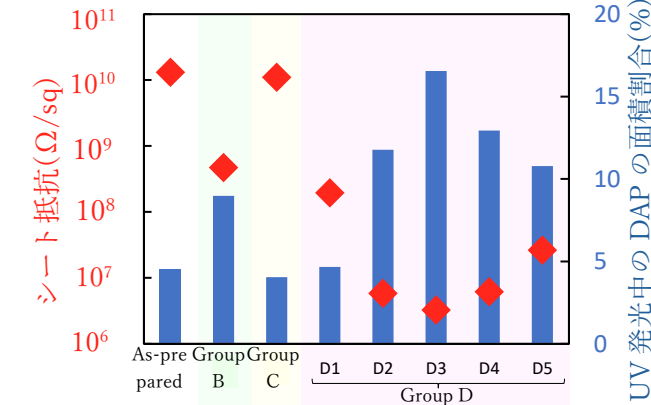


図 1 各シート抵抗と DAP 発光割合.

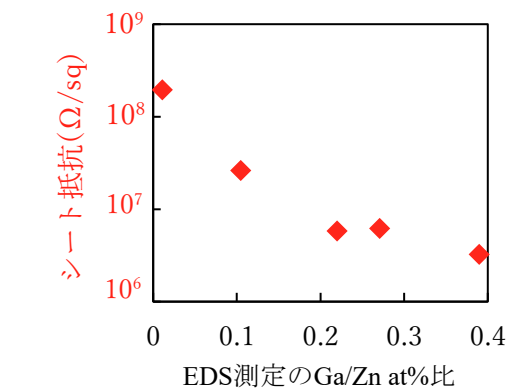


図 2 Group D のシート抵抗と Ga/Zn at%比.

水系前駆体溶液とエキシマ光照射プロセスを用いた トップゲート型 InGaO 薄膜トランジスタの作製と特性評価 Fabrication and characterization of top-gate InGaO thin-film transistors using aqueous precursor solutions with an excimer light irradiation processing

大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター¹

ウシオ電機株式会社 Industrial Process 事業部 光プロセス GBU²

○(M2)落合 秀哉¹, 上田 一輝¹, 野村 卓矢¹, 藤元 章¹, 和田 英男¹, 小山 政俊¹,
藤井 彰彦¹, 清水 昭宏², 竹添 法隆², 伊藤 寛泰², 前元 利彦¹

Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology¹

Optical Process GBU, Industrial Process Division, Ushio Inc.²

○Hideya Ochiai¹, Kazuki Ueda¹, Takuya Nomura¹, Akira Fujimoto¹, Hideo Wada¹, Masatoshi Koyama¹,
Akihiko Fujii¹, Akihiro Shimizu², Noritaka Takezoe², Hiroyasu Ito², Toshihiko Maemoto¹

E-mail: m1m24308@st.oit.ac.jp, toshihiko.maemoto@oit.ac.jp

【はじめに】近年、次世代の半導体材料として高移動度酸化物半導体 (HMO) が注目されている [1]. 中でも酸化インジウム (In_2O_3) は単結晶で $160 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [2] の高い移動度を有することから、有望な HMO 材料として関心を集めている. しかし、酸化物半導体においては、移動度と動作安定性との間にトレードオフの関係があるため、我々は In_2O_3 にガリウム (Ga) を添加することで、閾値電圧 (V_{th}) の制御性およびデバイスの安定性の向上が期待できる InGaO (IGO) [3] に着目した. これまでに我々は、炭素を含まない水系前駆体溶液と深紫外線のエキシマ光を組み合わせた溶液法によって薄膜トランジスタ (TFT) を作製し、その特性評価を通じてエキシマ光アシストプロセスの優位性を実証してきた [4]. 今回は、Ga 添加量および熱処理温度を変化させながら、同プロセスで作製した In_2O_3 TFT および IGO TFT の特性評価について報告する.

【実験方法】硝酸インジウム三水和物 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を超純水に溶解させ、モル濃度 0.3 mol/L の In_2O_3 前駆体溶液を作製した. さらに、硝酸インジウム三水和物と硝酸ガリウム水和物 ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を用いて、In/Ga のモル比が 75/25 mol% になるように調合したモル濃度 0.3 mol/L の IGO (25 mol%) 前駆体溶液も同時に作製した. 次に、親水化処理を施したイーグル XG ガラス基板上に、各前駆体溶液をスピコート法により塗布し、回転数 2000 rpm で 30 秒間回転させ薄膜を形成した. 溶液塗布後、エキシマ光を 90 分間照射したのち、 300°C または 500°C で熱処理を行った. 薄膜の膜厚は、 $20 \sim 40 \text{ nm}$ であった. 薄膜形成後、トップゲート-トップコンタクト型 TFT を作製し、伝達特性の評価を行った.

【結果と考察】微小角入射 X 線回折法 (GI-XRD) による構造解析結果を図 1 に示す. 熱処理温度 (H.T.) 300°C で作製した In_2O_3 は多結晶構造を示した一方、IGO (25 mol%) は H.T. 500°C においてもアモルファス構造を維持していた. これは、Ga が In に比べてイオン半径が小さく、In サイトに置換されることで格子に歪みが生じ、結晶成長が抑制されたためと推察される. また、作製したゲート長 $20 \mu\text{m}$ をもつトップゲート-トップコンタクト型 In_2O_3 および IGO (25 mol%) TFT の伝達特性を図 2 に示す. H.T. 300°C の In_2O_3 TFT では、On/Off 比が約 1.9×10^5 と明瞭なスイッチング動作が確認された. 一方、同条件下の IGO (25 mol%) TFT では動作が得られなかったが、H.T. 500°C まで上昇させることで、On/Off 比は約 2.0×10^7 、電界効果移動度は $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた. さらに、ドレイン電流密度は $10 \mu\text{A}/\mu\text{m}$ を達成し、ヒステリシス幅の改善傾向も確認された. これは Ga の酸素親和性の高さにより酸素欠損が抑制され、キャリア密度と安定性のバランスが改善されたことを示唆している. なお、ゲート長依存性、Ga 添加量や熱処理温度を変化させた各試料の特性については当日報告する.

【参考文献】[1] M. Tsubuku, *et al.*, SID 2023 DIGEST 8-1, 78 (2023). [2] Y. Magari, *et al.*, Nature Communications 13, 1078 (2022). [3] K. Nomura, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 45, (2006) 4303. [4] 笠原他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-P16-30 (2024).

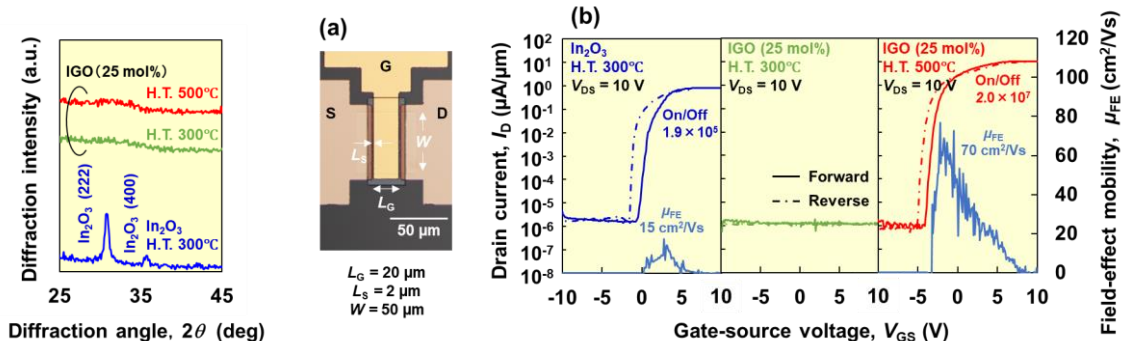


Fig. 1 GI-XRD measurement results. Fig. 2 Microphotograph of a TFT (a) and Transfer characteristics for TFTs (b).

酸化アニール処理がアモルファス p 型 TeO_x 薄膜トランジスタに及ぼす影響

Effect of Oxidation Annealing on Amorphous p-type TeO_x Thin-Film Transistors

工学院大, °(M2) 石井 和歩, 辛 佳和, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Kazuho Ishi, Yoshikazu Shin, Shinya Aikawa

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

p 型酸化物における正孔の輸送経路は局所的な異方性を持つ $\text{O}2p$ 軌道で構成されているため、正孔の有効質量が大きくなり移動度が低下してしまう。一方、元素 Te を含むアモルファス TeO_x では、価電子帯上端(VBM)が $\text{O}2p$ と $\text{Te}5p$ の欠陥バンドで構成されている。元素 Te に由来する $\text{Te}5p$ 状態が浅いアクセプターを形成し、正孔輸送チャネルとして機能することでアモルファスでありながら、平均正孔移動度 $4.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 約 10^4 を報告している[1]。しかしながら、TFT 特性において、依然として低い移動度やヒステリシスなどの問題を抱えており、信頼性の高い TFT を実現するためには欠陥種を明らかにし、制御することが求められる。酸化物半導体では一般的に VBM 近傍に酸素空孔由来の深いドナー準位を形成し、正孔キラーとして作用することが知られている[2,3]。 TeO_x においても、Te が複数の価数状態(Te^0 , Te^{4+} など)をとることから同様のドナー準位を形成し、正孔輸送を阻害することが予想される[4]。しかし、 TeO_x 系における酸素空孔の存在やその電気特性への影響については、これまで十分な報告がなされていない。そこで本研究では、大気アニール処理による酸素導入が TFT 伝達特性に及ぼす影響を酸素空孔隣接酸素に着目し、調査したので報告する。

基板として熱酸化 SiO_2 100 nm 付き Si ウェハを用いた。出発材料として、粉末 TeO_2 (98.0+%)を用いた。 TeO_x の成膜は、抵抗加熱式真空蒸着装置を用いて行った後、大気中 15 分間、100~300 °C の範囲でアニール処理を行った。薄膜の化学組成、および電気特性は、それぞれ X 線光電子分光測定(XPS, JEOL JPS9030), およびホール効果測定装置(Accent HL5500PC)と半導体パラメータアナライザ (Agilent 4156A)を用いて評価を行った。 TFT はチャネルとして TeO_x (20 nm), ソース/ドレイン電極には Ni (50 nm) を用い、Si 基極をボトムゲートとした TFT を製作した。

Fig. 1 に大気中 100 から 300 °C でアニールした TeO_x 膜の $\text{Te}3d_{5/2}$ と $\text{O}1s$ 軌道の XPS ピーク面積比を示す。 $\text{O}1s$ スペクトルは 530.5, 531.4, 532.7 eV の 3 つのピークに分解され、それぞれ O_L (格子酸素), V_O (酸素空孔隣接酸素), O_C (OH 種)に由来する。 $\text{Te}3d_{5/2}$ スペクトルは 573.3, 576.4 eV の 2 つのピークに分解され、それぞれ Te^0 , Te^{4+} に由来する成分である。アニール処理温度上昇と共に V_O と Te^0 の減少、また O_L と Te^{4+} の増加が確認された。これは温度上昇に伴う酸化反応の促進により説明できる。 O_L の増加は酸素空孔とそれに隣接する酸素の結合が強まったことから説明でき、それに伴い V_O が減少したと考えられる。また、酸化物の酸素空孔形成時では、陽イオンの価数低下を伴うことが多く、Te の価数上昇は酸素空孔の減少に関連する可能性がある。 Fig. 2 に大気中 100 から 300 °C でアニールした TeO_x TFT の伝達特性を示す。100 から 250 °C にかけての V_O の低下に伴い、Deep ドナーが減少したと考えられる。これによって I_{on} が増加し、250 °C にかけて電界効果移動度 μ_{FE} が上昇した(250 °C の時、 $\mu_{\text{FE}} = 1.84 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)が、300 °C では絶縁特性となった。Kim らによると、 TeO_x ($x \leq 1.8$) のとき $\text{Te}-p$ 軌道が VB 端で支配的であるため p 型特性を示すことができるのに対して、 TeO_x ($x > 1.8$) では VB 端の $\text{O}2p$ 軌道が支配的になることから p 型特性が乏しい事が理論的に示されており、300 °C での絶縁特性の実験結果は一致する[5]。また、いずれの条件でも反時計回りのヒステリシスが確認された。これは、 TeO_x /絶縁体界面や TeO_x バルク領域のトラップサイトにおけるキャリアトラッピングに起因する。ヒステリシスの減少は V_O 低下に伴う、バルクトラップサイトの減少と関連付けられる。温度上昇に伴う I_{off} の上昇は、電子密度の減少による、正孔密度の増加によりフェルミ準位が価電子帯側へシフトした事に起因すると考えられる。

Reference

- [1] A. Liu, *et al.*, Nature 629, 306–312 (2024).
- [2] M. J. Mattsson, *et al.*, Adv. Electron. Mater. 10, 2400929 (2025).
- [3] B. Ryu, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 97, 022108 (2010).
- [4] Y. Xu, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 126, 033502 (2025).
- [5] T. Kim, *et al.*, npj 2D Mater. Appl. 6, 4 (2022).

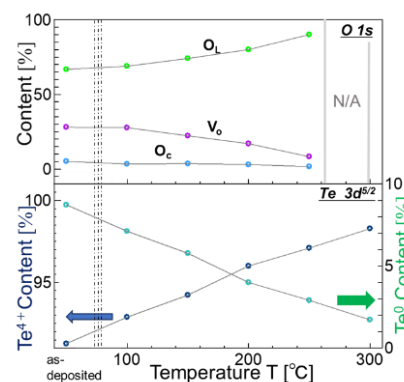


Fig. 1 Dependence of XPS peak area ratio on annealing temperature.

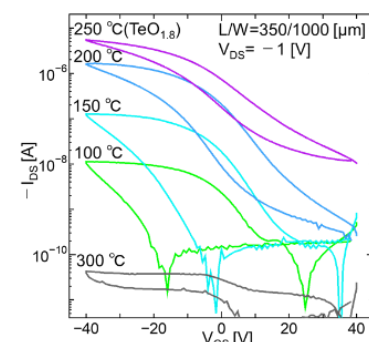


Fig. 2 Transfer characteristics of TFT annealed at different temperatures.

ITO 電極を用いた SiO_x ReRAM におけるエレクトロフォーミングの影響

Effect of Electroforming on Switching Behavior in SiO_x ReRAM with ITO Electrodes

工学院大, °牧島 唯斗, 守屋 賢人, 相川 慎也

Kogakuin Univ., °Yuito Makishima, Kento Moriya, Shinya Aikawa

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

SiO_2 は従来ゲート絶縁膜など集積回路の多くの部分に用いられてきたため, これを用いた ReRAM は CMOS 技術と互換性を持ちながら, 微細化や高速化に最適である[1]. SiO_x を抵抗変化層として用いた ReRAM はエレクトロフォーミング後に動作することが報告されているが[2], フォーミングによって何が生ずるのか詳細は分かっていない. HfO_2 などの金属酸化物ベースの ReRAM では, エレクトロフォーミングによって酸素空孔フィラメントが形成されるが[3], SiO_2 のような酸素結合解離エネルギーが高い酸化物において容易に酸素空孔が形成されるとは考えられず, 何が導電性フィラメントの源となっているのか, そしてエレクトロフォーミングがどのような影響をもたらす ReRAM 動作を引き起こしているか明らかにする必要があると考える. そこで本研究では, ITO/ SiO_x /ITO 構造の ReRAM を作製し, エレクトロフォーミングが電気特性に及ぼす影響を調査した.

Fig. 1 に作製した ReRAM の概略図を示す. まず, Si 基板(SiO_2 200 nm 付き)上に下部電極の ITO 20 nm を電子ビーム蒸着法にて蒸着し, 大気下で 300 °C, 60 分アニールを行った. 続いて, 抵抗変化層の SiO_x 70 nm を RF マグネトロンスパッタリング装置にて Ar 雰囲気下で成膜後, 340 °C で 60 分間大気中アニールを行った. 最後に, 上部電極の ITO 20 nm を再び電子ビーム蒸着法によって成膜し, 下部電極と同様の方法でアニールした. 電気特性は半導体パラメータアナライザを用いて測定した.

Fig. 2 にエレクトロフォーミング前後の I - V 特性を示す. コンプライアンスとして 10 μA を設定した. フォーミング前は抵抗変化せず, 導通状態の特性であった. 電極間に ± 40 V 印加しフォーミングした後の I - V 特性では, 抵抗が大きくなり ReRAM 動作が見られるようになった. これは, 高電圧を印加によるジュール加熱によって SiO_x の酸化が促進されると同時に (酸素は ITO から供給), ITO が還元され In フィラメントが生成されたためだと考えられる. そのため, Fig. 3 に示すように ITO 電極表面に多孔質状の亀裂が形成された. これが酸素供給源と推察される. 多孔質部分の詳細については当日報告する.

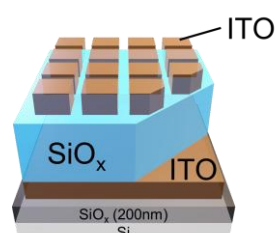


Fig. 1 Schematic illustration of fabricated ReRAM.

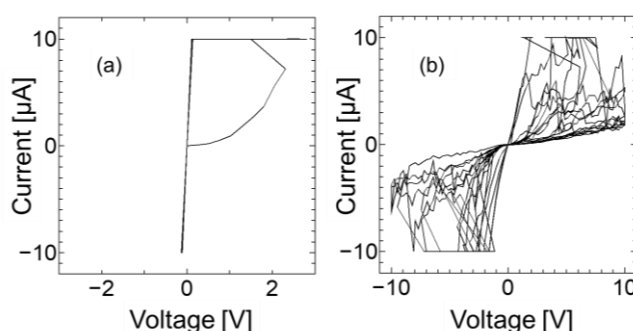


Fig. 2 I - V characteristics of fabricated ReRAM: (a) before and (b) after electroforming.

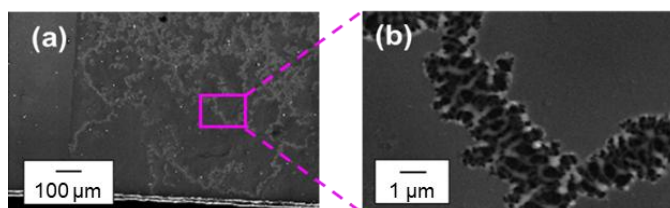


Fig. 3 SEM images of the electrode after electroforming.

References

- [1] L. Zhang, *et al.*, IEEE Electron Device Lett. 30, 870-872 (2009).
- [2] K. Qian, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12, 4579-4585 (2020).
- [3] S. Jin, *et al.*, Adv. Electron. Mater. 8, 5, 2101083 (2022).

RF パワーおよび成膜圧力が HfO_2 薄膜の結晶性とリーク電流特性に与える影響

Effect of RF power and deposition pressure on crystallinity and leakage current properties of HfO_2 thin films

龍谷大先理¹, 革材プロ研センター², [○](M2)篠田 太陽¹, 河西 秀典^{1,2}, 木村 睦¹

Ryukoku Univ.¹, IMPR Center², [○](M2) Taiyo Shinoda¹, Hidenori Kawanishi^{1,2}, Mutsumi Kimura¹

E-mail : y24m028@mail.ryukoku.ac.jp

【はじめに】近年、低消費電力化・高性能化・微細化を両立する次世代トランジスタの開発が求められている。中でも、ゲート絶縁膜に高誘電率 (High-k) 材料を用いた薄膜トランジスタ (TFT) は、従来の SiO_2 ゲート絶縁膜に代わる材料として注目されている。特に酸化ハフニウム (HfO_2) は、高い誘電率と CMOS プロセスとの高い互換性を兼ね備えており、スケーラビリティやしきい値電圧の制御の面から有望な候補とされているが、 HfO_2 薄膜は成膜条件によりリーク電流の増大や強誘電性の消失といった課題が生じるため、低リーク電流かつ強誘電相を安定に得るための成膜プロセスの最適化が重要である。本研究では、Si 基板上に直接 HfO_2 を RF マグネトロンスパッタ法により成膜し、成膜圧力および RF パワーを系統的に変化させた条件下で、急速熱処理 (RTA) 処理後の表面形態や結晶性、リーク電流を評価した。

【実験方法】 p^+ Si 基板上に圧力勾配式 RF マグネトロンスパッタリング法で HfO_2 を 5 通りの条件で同じ膜厚になるように成膜した。次に、 HfO_2 膜を結晶化させるために Ar 雰囲気中で 800°C , 60 秒の条件で RTA を行った。表面形態と結晶性の評価はそれぞれ走査型電子顕微鏡 (SEM) と X 線回折 (XRD) を用い、リーク電流特性は $\text{Au}/\text{HfO}_2/p^+\text{Si}$ 構造における J-V 測定により評価した。

【結果と考察】まず、各成膜条件における HfO_2 膜の SEM 像を Figure. 1 に示す。成膜条件によって表面形態が大きく変化しており、特に高 RF パワー (100 W) かつ低成膜圧力 (0.3 Pa) 条件では最も連続的な膜が得られた。一方、低 RF パワー (40 W) かつ同じく低成膜圧力 (0.3 Pa) の条件では結晶粒径が小さい膜が形成されることが確認された。これは、低 RF パワー条件下ではスパッタ粒子の運動エネルギーが不足し、基板表面での原子移動が制限されるため、局所的な結晶成長が顕著になることを示している。次に、各成膜条件において 800°C , 60 秒の RTA を行った後の XRD パターンを Figure. 2 に示す。いずれの条件でも 28° および 32° 付近にピークが確認された。また RF パワーの増加により XRD ピークの強度が増加する傾向が見られ、結晶性が向上していることが明らかとなった。さらに、Figure 3 に 100W, 0.3 Pa で成膜された HfO_2 サンプルの J-V 特性を示す。電圧範囲 $-5\sim 5\text{ V}$ においてリーク電流密度が $4\text{ nA}/\text{cm}^2$ 以下に抑えられており、TFT 動作に求められる低リーク特性を達成している。スイープ回数の増加 (1 回 $\rightarrow$ 30 回 $\rightarrow$ 50 回) に伴ってリーク電流密度が低下し、デバイス安定性が向上していることも確認された。以上より、RF スパッタ成膜における成膜圧力と RF パワーを最適化することで、 HfO_2 薄膜におけるリーク電流特性を低減させることが可能であり、(High-k) 材料を用いた薄膜トランジスタ (TFT) 応用に適した特性が得られることを示した。

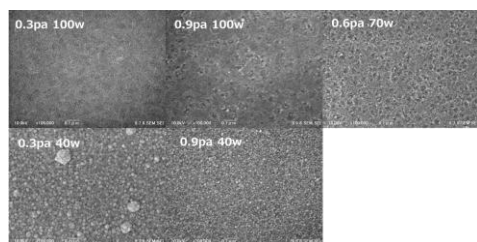


Fig. 1 Comparison of SEM images of HfO_2 films under different film deposition conditions

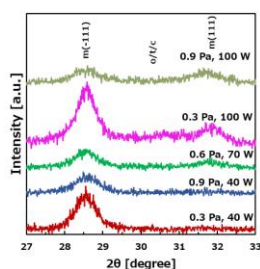


Fig. 2 Comparison of XRD patterns results for HfO_2 films under each film deposition condition

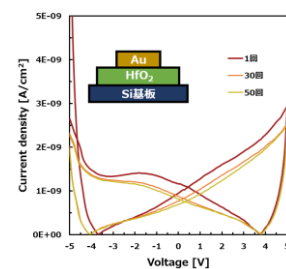


Fig. 3 J-V Characteristics of $\text{Au}/\text{HfO}_2/p^+\text{Si}$ Structures as a Function of Voltage Sweep Repetition

Ga-Sn-O メモリスタにおける電気的特性への抵抗変化層膜厚依存性

Dependence of Electrical Characteristics on the Thickness of the Resistive

Switching Layer in Ga-Sn-O Memristors

近大院総理工¹, 龍大革新的材料・プロセス研究センター², 龍大³○(M2) 萩原 瑠星¹, 松田 時宜^{1,2}, 河西 秀典², 木村 睦^{2,3}Graduate School of Science and Engineering, Kindai Univ.¹, IMPR Center², Ryukoku Univ.³°Ryusei Hagihara¹, Tokiyoshi Matsuda^{1,2}, Hidenori Kawanishi², Mutsumi Kimura^{2,3}

E-mail: 2433340452p@kindai.ac.jp

【緒言】

Ga-Sn-O (GTO) は透明酸化半導体であり、薄膜トランジスタ(TFT)、メモリスタをはじめとする各デバイスの特性に合わせた薄膜が採用されている[1, 2].

メモリスタは半導体薄膜を上下の金属電極で挟むことにより形成され、上下の電極に電圧を印加すると挟まれた半導体薄膜の抵抗が変化するものである。抵抗変化の原理は素子内の酸素イオン、及び酸素空孔の拡散によるものと考えられている[2]。しかし、GTO メモリスタのオンオフ特性は改善の余地がある。

本研究では GTO 層の膜厚を増加させる事によって、抵抗変化層内の酸素イオン、及び酸素空孔が増加し、メモリスタ特性が向上するという仮説を立て、メモリスタの電気的特性の膜厚依存性を報告する。

【実験】

石英基板上に下部電極として Al を真空蒸着法によって形成し、抵抗変化層である GTO 薄膜は Ar, O₂ 雰囲気下で 1 Pa の条件下で RF マグネトロンスパッタリングによって形成した。膜厚は 100nm, 300nm, 500nm とした。その後、下部電極と同様に上部電極を形成した。電気的特性は半導体パラメータアナライザーによって上 - 下電極間に電圧を印加し、測定した。

【結果と考察】

図 1 に GTO メモリスタの電流電圧特性(I-V 特性)を示す。GTO 薄膜の膜厚が、100nm, 300nm, 500nm のとき、メモリスタ特性を得ることが出来た。電気的特性は+4V までの電圧印加によって低抵抗状態(LRS)に、-4V までの電圧印加によって、高抵抗状態(HRS)にそれぞれ遷移することが確認できた。

図 2 に抵抗変化率の測定サイクル依存性を示す。GTO の膜厚が 500nm のときに、最も大

きな抵抗変化率が得られた。発表では GTO 薄膜の分析結果と共に、この特性に対する考察を行う。

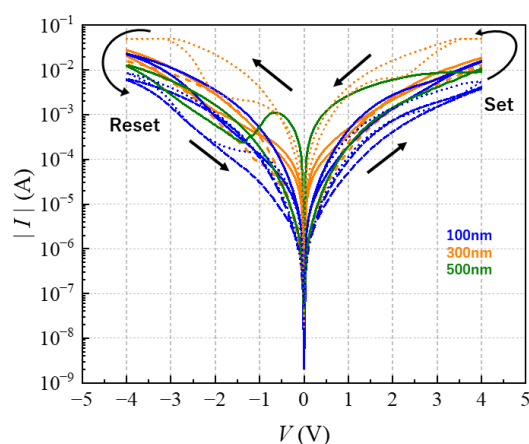


図 1 I-V characteristics of GTO memristor

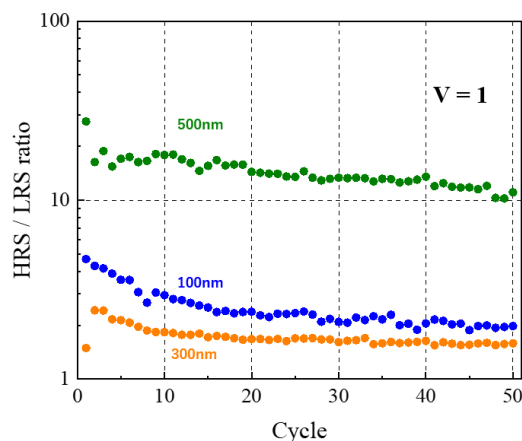


図 2 HRS / LRS ratio of GTO memristor

【謝辞】

本研究は、JST, CRONOS, JPMJCS24K5 および、近畿大学 大学院総合理工学研究科競争的資金獲得支援基金、JST 日台 JPMJKB2102 の助成を一部受けています。

【参考文献】

- [1] Matsuda et al., Sol.Stat. Electron., 134, 19 (2017)
- [2] Sugisaki et al., Sci. Rep., 9, 2757 (2019)

n 型 α -Ga₂O₃における Ti 電極および ITO 電極の特性比較

Characteristics comparison between Ti and ITO electrodes in n-type α -Ga₂O₃

工学院大学, °(M2) 山口 勇豪, 山田 琴乃, 西尾 宗真, 飯田 隆真,

相川 慎也, 尾沼 猛儀, 本田 徹, 山口 智広

Kogakuin Univ., °Y. Yamaguchi, K. Yamada, S. Nishio, R. Iida

S. Aikawa, T. Onuma, T. Honda., And T. Yamaguchi

E-mail: cm24055@g.kogakuin.jp

[背景] 近年、 α -Ga₂O₃ はワイドバンドギャップ半導体材料であるため、パワーデバイスへの応用に期待されている^[1]. 現在、n 型 α -Ga₂O₃ のオーミック電極材料として一般的に Ti が用いられているが、その界面における振る舞いの理解は十分に進んでいない. β -Ga₂O₃ においては、Ti/Ga₂O₃ 界面での Ti の酸化が電子輸送効率を低下させることが報告されている^[2]. これに対し、電気的特性改善を試みるため透明電極として広く応用されている ITO 電極を β -Ga₂O₃ 界面に挿入することで、電気的特性を改善できることも報告されている^[3]. これらの報告例を参考に、本研究では、n 型 α -Ga₂O₃ 薄膜に Ti 電極と ITO 電極を形成することで、その電気的特性の比較を行った.

[実験方法] Mist CVD 法を用いて(0001) α -Al₂O₃ 基板上に Sn-doped α -Ga₂O₃ 薄膜の成膜を行った. 原料溶液は、Ga(C₅H₇O₂)₃, 塩化スズ(II)水和物 SnCl₂·2H₂O を Ga 量に対し 1% 添加し、超純水、少量の塩酸を用いた. 成長温度を 460°C, 成長時間を 60min., キャリアガスおよび希釈ガスには O₂ ガス、各ガス流量を 3.0 L/min., 0.5 L/min. として成長を行った. X 線回折(XRD) θ -2 θ 測定による α -Ga₂O₃ 薄膜の結晶構造解析を行った後、n 型 α -Ga₂O₃ 薄膜上に Ti/Au 電極、ITO/Au 電極を形成し、アニールを行わず I-V 測定を行った.

[実験結果と考察] Fig.1 に、XRD θ -2 θ 測定結果を示す. θ -2 θ 測定結果から、 α -Ga₂O₃ 単一相成長を確認した. Fig.2 に、(a) Ti 電極を用いた場合、および、(b) ITO 電極を用いた場合の I-V 測定結果を示す. I-V 測定結果から、Ti 電極を用いた場合にはショットキー特性を示したのに対し、アニール処理を行わなくても ITO 電極を用いるだけで、オーミック特性に近づけることができることを確認した. β -Ga₂O₃ 同様、Ti/ α -Ga₂O₃ 界面に TiOx が形成され、キャリア輸送が阻害されることが考えられる.

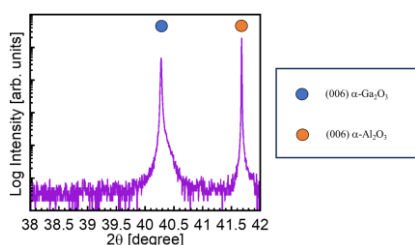


Fig.1: XRD θ -2 θ profile.

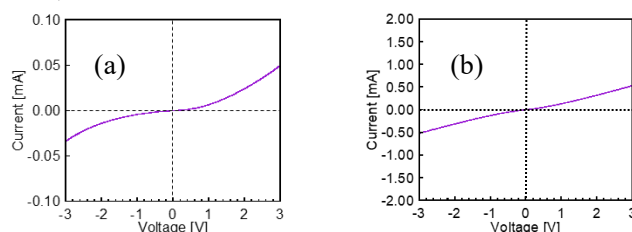


Fig.2: I-V characteristics of α -Ga₂O₃ films with (a) Au/Ti (b) Au/ITO electrodes.

参考文献

- [1] D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7311 (2008).
- [2] M. H. Lee and R. L. Peterson, APL Mater. **7**, 022524 (2019).
- [3] P. H. Carey *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **35**, 061201 (2017).

合成石英基板上に成膜した非晶質 GaO_x 薄膜を用いた
深紫外線検出器の作製と特性評価

Fabrication and characterization of deep ultraviolet photodetectors
using amorphous GaO_x thin-films deposited on quartz glass substrates

大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター

°(M1)榎駿介, (M2)山崎伊織, (M1)西川未咲, 小山政俊, 藤井彰彦, 前元利彦

NMRC, Osaka Inst. of Tech., °(M1) Shunsuke Enoki, (M2) Iori Yamasaki, (M1) Misaki Nishikawa

Masatoshi Koyama, Akihiko Fujii and Toshihiko Maemoto

E-mail: m1m02510407@oit.ac.jp, masatoshi.koyama@oit.ac.jp

【はじめに】 Ga₂O₃ は約 5.0 eV のエネルギーバンドギャップを有しており、深紫外線の受光デバイスとしての応用が期待されている。これまでに我々は、*c* 面サファイア基板上にミスト CVD 法で成膜した非晶質 GaO_x (a-GaO_x) 薄膜に対して成膜後アニール (Post-Deposition Annealing, PDA) 処理を実施し、結晶化による検出光の波長選択性や応答時間の改善について報告してきたが、PDA 処理温度が高温の場合、基板からの Al 原子の拡散によって光学バンドギャップ ($E_{g,opt}$) が増加し、深紫外線照射に対する光電流が減少する問題があった^[1,2]。そこで本研究では、Al 原子を含まず、他の不純物濃度も低い合成石英基板上に a-GaO_x をミスト CVD 法で成膜し、PDA 処理による光学特性への影響を調べた。また、これらの薄膜を用いて光検出器を作製し、紫外線応答特性を評価した。

【実験方法と結果】 合成石英基板上にファインチャンネル式ミスト CVD 装置で a-GaO_x 薄膜 (膜厚 160 nm) を 260°C で成膜した。前駆体溶液は Ga アセチルアセトナート粉末を超純水 (体積比 0.6 % の塩酸含む) に 0.05 mol/L の濃度になるように溶解したものを用いた。a-GaO_x 薄膜と 800°C で PDA 処理した薄膜の XRD 2θ/ω スキャンの結果、PDA 処理した薄膜でも結晶化に伴った回折ピークは観測されず、非晶質状態のままであった。Fig. 1 にこれらの薄膜の透過スペクトルと透過スペクトルから求めた Tauc プロットを示す。800°C で PDA 処理後の a-GaO_x 薄膜の $E_{g,opt}$ は、4.72 eV であり、サファイア基板上で同様の PDA 処理を行った場合に見られた $E_{g,opt}$ の増加は見られなかった。これらの試料にメタルマスクを用いて楕形のショットキー電極 (Ni/Au = 20/80 nm) を蒸着し、MSM 型光検出器を作製した。楕形電極の電極間距離は 200 μm、電極幅 35.6 nm、受光面積は 7.1 μm² である。これらの a-GaO_x 薄膜に波長 255 nm, 310 nm, 365 nm の紫外線 LED (100 μW/cm²) を照射し、紫外線応答特性を評価した結果を Fig. 2 に示す。PDA 処理を行っていない薄膜に作製した光検出器は各波長の紫外線に応答したが、PDA 処理された薄膜を用いた光検出器は、暗電流が約 3 桁減少し、UV-C 光のみを選択的に検出した。PDA 処理によって a-GaO_x 薄膜の欠陥準位が減少し、ギャップ内準位を介した光吸収が減少したと考えられる。当日は、300°C ~ 1000°C で PDA 処理を行った試料についても、光学特性、紫外線応答特性を報告する。

【謝辞】本研究の一部は、JP20K04506, JP21K04204 および公益財団法人天野工業技術研究所の助成を受けて行われたものである。

【参考文献】 [1] 宮崎ほか, 第 71 回春季応用物理学会, 24p-P16-35 (2024). [2] 小山ほか, 材料, in press.

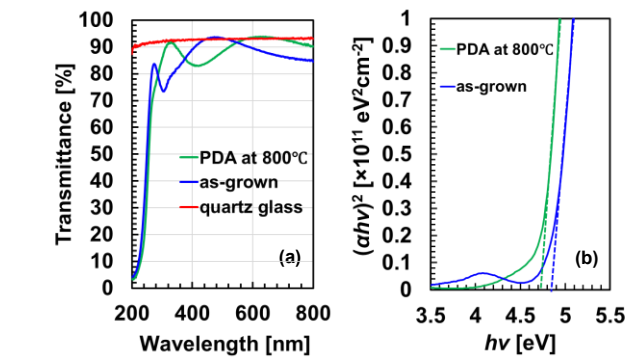


Fig. 1 (a) Transmission spectra and (b) $(ahv)^2$ versus $h\nu$ spectra of as-grown and annealed a-GaO_x thin films.

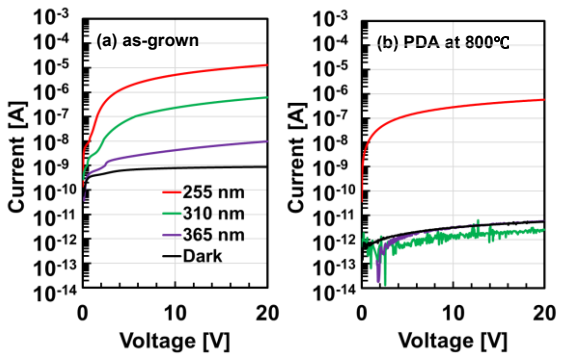


Fig. 2 The I - V characteristics of photodetectors fabricated on as-grown (a) and annealed (b) a-GaO_x thin films.

基板裏面への電圧印加が ZnGa₂O₄ 多結晶薄膜を流れる電流に及ぼす影響

Effect of Applying Voltage to the Back of the Substrate on Current Flow in ZnGa₂O₄ Polycrystalline Thin Films

東京電機大¹, 千葉大院工² ○(M1) 小熊 佑弥¹, 加瀬 伶也¹, 飯塚 知己¹, 大越 康晴¹,
山本 和貴², 石井 聡¹

Tokyo Denki Univ.¹, Chiba Univ.², °Yuya Oguma¹, Reiya Kase¹, Tomoki Iitsuka¹,
Yasuharu Ohgoe¹, 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, ソーラーブラインド光 (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, これまでに水熱合成 ZGO ナノ粒子から作製した多結晶薄膜の電気特性を評価してきた. その中で, SB 光の照射に対して電流応答を観測し, 光半導体材料としての物性を確認してきた[*]. そこで本研究では, ZGO 薄膜の FET への技術応用を視野に入れ, 基板裏面に印加した電場が薄膜中を流れる電流に及ぼす影響を調査した.

【実験と結果】 はじめに ZGO ナノ粒子を水熱合成し (200 °C, 10 時間), バインダと混合したものを石英ガラス基板の表面にスピンコートした. 続いて, 電気炉を用いて基板を大気中にて 700 °C で 1 時間アニールすることで, 厚さ約 5 μm の ZGO 多結晶薄膜を作製した. 最後に, 薄膜表面にメタルマスクを用いて楕形の Au 薄膜電極をスパッタ蒸着によりパターンニングすることで, 電気測定用の試料を作製した. Fig. 1 に試料の構造と測定回路の概要を示した. 測定では, 電極間に +10 V の電圧 (V_{Ele}) を印加した状態で, 基板裏側に印加する電圧 (V_{Back}) を掃引しながら, 薄膜中を流れる電流 (I_{Ele}) を測定した. V_{Back} は, -60 V, -40 V, -20 V から, それぞれ対応する正電圧 (+60 V, +40 V, +20 V) まで掃引した後, 再び元の負電圧まで戻す往復掃引を行った.

その結果, Fig. 2 に示したように薄膜中を流れる I_{Ele} は, V_{Back} に応じて変化することが確認できた. さらに, 往復掃引においては, 復路の方が I_{Ele} が大きくなり, ヒステリシスが観測された. このヒステリシスは, V_{Back} の掃引幅が増加するにつれて顕著になった. これらの結果は, 基板裏面への電圧印加によって, ZGO 薄膜と基板あるいは電極との界面近傍に存在する電荷が移動し, それに伴って ZGO 薄膜内の電位が変化している可能性を示唆している.

[*] 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 及び高橋産業経済研究財団の助成を受けたものです.

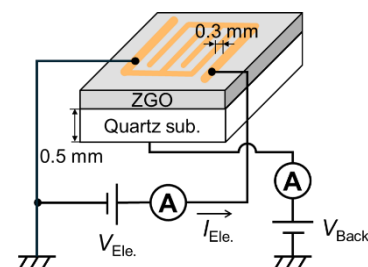


Fig. 1 Sample and electrical measurement circuit.

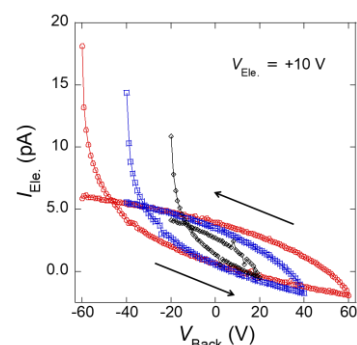


Fig. 2 Current between electrodes vs. backside substrate voltage.

フレキシブル基板上に作製した NiO 系可視光透過型薄膜トランジスタに 非加熱でのポストプロセスが与える影響

Impact of non-thermal post-processes on NiO-based transparent TFTs on flexible substrates

東京理科大学 創域理工¹/総研²

○松林 芳樹¹, 服部 汰星¹, 小出 祐菜¹, 杉山 睦^{1,2}

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

○Y. Matsubayashi¹, T. Hattori¹, 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、*p* 型伝導性を示す数少ない酸化物半導体であり、4.0 eV の禁制帯幅を有する[1]。そのため、可視光透過型薄膜トランジスタ(TTFT)や可視光透過型太陽電池[1]等の可視光透過型デバイスへの応用が期待されている。これまで我々は、ガラス基板上に堆積した NiO 系 TTFT の電気特性について報告してきた[2]。TTFT を他のデバイスと組み合わせることで、「インテリジェントビルハウス」や「ウェアラブルデバイス」を実現させることが可能である。さらに、TTFT をプラスチック等のフレキシブル基板上に作製可能となれば、湾曲面に設置可能となり、さらなる用途拡大が期待される。しかし、耐熱性を有するポリイミド系フレキシブル基板の耐熱温度は 300 °C 程度であり、デバイス特性向上を目的としたアニール処理等の加熱を伴うポストプロセスを行うことは困難である。そこで、非加熱ポストプロセスである UV 処理と水素イオン注入に着目した。NiO に対して UV 処理を行うことで抵抗率が減少することが報告されており[3]、電気特性の改善が期待される。一方で、水素イオン注入が NiO 系 TFT に与える影響は未解明である。本研究では NiO 系フレキシブル TTFT の実現に向け、UV 処理および水素イオン注入等のポストプロセスが NiO 系 TTFT の電気特性等に与える影響を検討した。

【実験方法】 スパッタ法を用いて Au 電極、チャンネル層として NiO を無アルカリガラス(AFG)基板および、ポリイミド系フレキシブル基板上に非加熱堆積した。次に、絶縁層として Al₂O₃、電極として Ag を蒸着し、図 1 に示す構造の NiO 系 TTFT を作製した。この TTFT に対して、UV 処理および、水素イオン注入を行った。その後、得られた試料に対し電気特性等の評価を行った。

【結果及び考察】 図 2 に AFG 基板上に作製した NiO 系 TTFT の V_{GS} を 0 ~ -10 V までの範囲で 2 V ごとに变化させた際の出力特性を示す。V_{GS} 印加による I_{DS} の変調を確認した一方で、絶縁層からのリーク電流 I_{GS} によって I_{DS} の飽和領域は確認されなかった。この要因として、Al₂O₃ 蒸着時に Al₂O₃/NiO 界面欠陥の形成や、Ni 原子の Al₂O₃ 膜への拡散等が推測される。作製した NiO 系 TTFT とポストプロセス前後の電気特性については、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, APL **110** (2017) 181102. [2] Our group, JSAP Spring Mtg. (2019) 10p 6411. [3] R. Islam, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **9** (2017) 17201.

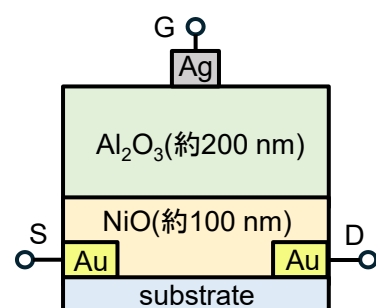


図 1. 作製した TTFT の構造

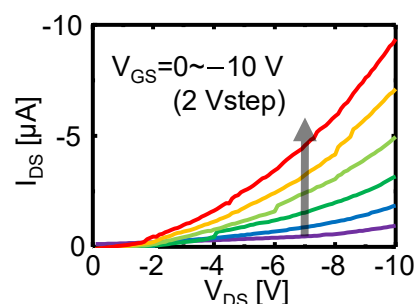


図 2. AFG 基板上に作製した NiO 系 TTFT の V_{DS}-I_{DS} 特性

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

[9a-N105-1~10] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

[9a-N105-1]

Evaluation of electrical transport properties of large single crystals of $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_4$

○(M2)Momoka Hirai¹, Ryotaro Kokai¹, Takumi Takahashi¹, Taiki Kouyama¹, Tadahito Inoue¹, Naoki Kase¹, Ryoto Yanagisawa¹, Nobuaki Miyakawa¹ (1.Tokyo Univ. of Sci)

[9a-N105-2]

Depth profiling of the electronic structure of Bulk single-crystalline InGaZnO_4 using hard X-ray photoemission spectroscopy

○Gimpei Tabata¹, Ryoya Yamagishi¹, Yasutaka Sawata¹, Yusuke Kawamura¹, Yuto Uruma¹, Tadahito Inoue¹, Kento Ishigaki¹, Naoki Kase¹, Akira Yasui², Jiayi Tang², Nobuaki Miyakawa¹, Tomohiko Saitoh¹ (1.Tokyo Univ. of Sci., 2.JASRI)

[9a-N105-3]

Hard X-ray photoemission spectroscopy of $\text{InGaZn}_2\text{O}_5$ bulk single crystals

○Ayumi Kobayashi^{1,2}, Ryoya Yamagishi², Yasutaka Sawata², Kento Ishigaki^{1,2}, Yusuke Kawamura¹, Yuto Uruma¹, Tadahito Inoue¹, Momoka Hirai², Naoki Kase^{1,2}, Akira Yasui³, Jiayi Tang³, Nobuaki Miyakawa^{1,2}, Tomohiko Saitoh^{1,2} (1.Tokyo Univ. of Sci.B, 2.Tokyo Univ. of Sci.AP, 3.JASRI)

[9a-N105-4]

Micro-focused angle-resolved photoemission spectroscopy on single-crystalline InGaZnO_4

○Yoichi Nambu¹, Kosuke Otani¹, Yasutaka Sawata¹, Yusuke Kawamura¹, Yuto Uruma¹, Tadahito Inoue¹, Kento Ishigaki¹, Naoki Kase¹, Kenichi Ozawa², Nobuaki Miyakawa¹, Tomohiko Saitoh¹ (1.Tokyo Univ. of Sci., 2.KEK PF)

[9a-N105-5]

Oxygen Partial Pressure Dependence on Properties of p-type SnO Thin Films by Sputtering Deposition

○Tomoki Otani¹, Masaki Ando¹, Yuta Ito^{1,2}, Tappei Nishihara^{3,4}, Atsushi Ogura^{1,3} (1.School of Sci and Technol., Meiji Univ., 2.JSPS Fellow Research, 3.MREL, 4.JASRI)

[9a-N105-6]

Investigation of Carrier Transport Mechanism of Rare Metal-Free Oxide Thin-Film Transistors

○Keizo Kashiba¹, Juan Paolo S. Bermundo¹, Yusaku Magari^{2,3}, Candell Grace P. Quino¹, Hiromichi Ohta³, Yukiharu Uraoka¹ (1.NAIST, 2.Kochi Tech, 3.RIES-Hokudai)

[9a-N105-7]

Rare-Metal-Free Solution-Processed Source-Gated Transistors via Argon Plasma-induced Contact Optimization

○(D)Mark Denusta Ilasin¹, Juan Paolo Soria Bermundo¹, Pongsakorn Sihapitak¹, Candell Grace Paredes Quino¹, Magdaleno Jr. Rigodon Vasquez², Senku Tanaka³, Hidenori Kawanishi¹, Yukiharu Uraoka¹ (1.NAIST, 2.UPD, 3.Kindai Univ.)

[9a-N105-8]

ALD-Based Sn-Doped InGaZnO FETs with Reliability Enhancement

○(D)Sunghun Kim¹, SunHong Choi¹, Kota Sakai¹, Takuya Saraya¹, Toshiro Hiramoto¹, Masaharu Kobayashi^{1,2} (1.IIS, The Univ. of Tokyo, 2.d.lab, The Univ. of Tokyo)

[9a-N105-9]

Small Data Machine Learning for Deposition Condition of Mo-doped In₂O₃ Transparent Conducting Films

○(M1)Oga Hayashi¹, Naoomi Yamada¹ (1.Chubu Univ.)

[9a-N105-10]

Suppression of optical absorbance of transparent electrode for semi-transparent perovskite solar cells by changing deposition process

○Shohei Ryo¹, Hirotaka Sano¹, Yayoi Nemoto¹, Ryo Sato¹, Xiao Liu¹ (1.Kyocera Corp.)

InGaO₃(ZnO)₄ 大型単結晶の電気輸送特性

Evaluation of electrical transport properties of large single crystals of InGaO₃(ZnO)₄
東理大先進工, °(M2) 平井 萌々香, 小海 稜太郎, 高橋 拓海, 光山 大樹, 井上 禎人,
加瀬 直樹, 柳澤 亮人, 宮川 宣明

Tokyo Univ. of Sci, °Momoka Hirai, Ryotaro Kokai, Takumi Takahashi, Taiki Kouyama,
Tadahito Inoue, Naoki Kase, Ryoto Yanagisawa, Nobuaki Miyakawa

E-mail: 8424533@ed.tus.ac.jp

【序論】透明導電性酸化物半導体の一種である(InGaO₃)_m(ZnO)_n、通称 IGZO,(IGZO-mn)は優れた光学的透明性と高い電子移動度をもつ特性より、ディスプレイやタッチパネルに用いられる電子デバイス材料として広く利用されている。一方、大型(cm オーダー)単結晶の育成が困難であるため、バルクにおける基礎物性の解明が遅れていた。そこで当研究室では Pressurized Optical Floating Zone (POFZ)法を用いることで、世界で初めて IGZO-11 の大型単結晶作製に成功して以来、IGZO-12,13 の良質な大型単結晶育成条件の確立及びその物性評価を報告してきた[1,2]。本研究では POFZ 法により作製された IGZO-14 の大型単結晶の電気特性を報告する。

【結果及び考察】IGZO-14 大型単結晶の育成条件において、空気雰囲気 9 気圧下で原料比 In:Ga:Zn=1:1:9 の Feed rod を使用し、Zn の揮発を抑えるため結晶成長速度を速め、且つ高品質化に向け種結晶を利用した積み重ね育成が有効になることを見出した。図 1 は作製した IGZO-14 の XRD であり、IGZO-14 の単相であることを示す。ab 面内の電気特性において、各試料の as grown では、電気抵抗の温度依存性は金属的な振る舞いを見せた。これは酸素欠陥が形成するドナーバンドが伝導帯に入り込み、縮退型半導体となった為である。これに対し、試料を酸素雰囲気下でアニール処理を施すことで、酸素欠陥の減少に伴いキャリア密度が低下し、半導体的な振る舞いを見せた。キャリア密度と移動度の関係は先行研究で報告された IGZO-1n 系と同様の傾向を示した。当日は酸素アニールの温度・時間条件を変えた場合のキャリア密度の変動量や ab 面と c 軸の電気伝導異方性についても報告を行う予定である。

【参考文献】 [1] Yusuke Tanaka *et al. Cryst Eng Comm* **21** (2019) 2985-2993
[2] Naoki Kase *et al. Cryst Eng Comm* **24** (2022) 4481-4495
[3] Naoki Kase *et al. APL Mater.* **12** (2024) 081122
[4] Goro Shibata *et al. Appl. Phys. Lett.* **126** (2025) 241902

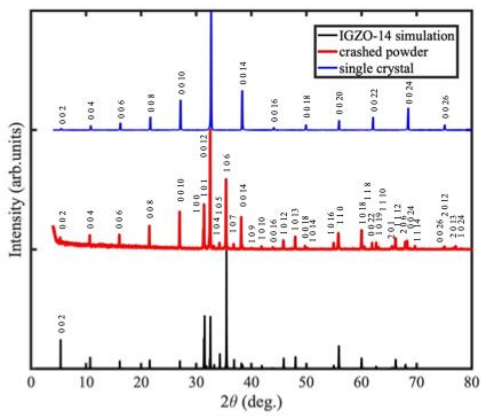


図 1 IGZO-14 の XRD (青：単結晶 XRD, 赤：単結晶を
播潰した粉末 XRD 黒：IGZO-14 シミュレーション)

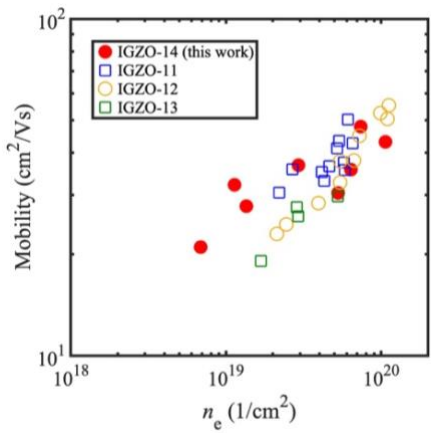


図 2 室温におけるキャリア密度と移動度

硬 X 線光電子分光による InGaZnO₄ バルク単結晶の電子構造の深さ分析

Depth profiling of the electronic structure of bulk single-crystalline InGaZnO₄ using hard X-ray photoemission spectroscopy

東理大¹, JASRI² °田畑銀平¹, 山岸稜也¹, 澤田晏伯¹, 河村優介¹, 漆間由都¹,
井上禎人¹, 石垣賢卯¹, 加瀬直樹¹, 保井晃², 唐佳藝², 宮川宣明¹, 齋藤智彦¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, JASRI², °Gimpei Tabata¹, Ryoya Yamagishi¹, Yasutaka Sawata¹,

Kento Ishigaki¹, Yusuke Kawamura¹, Yuto Uruma¹, Tadahito Inoue¹, Naoki Kase¹,

Akira Yasui², Jiayi Tang², Nobuaki Miyakawa¹, Tomohiko Saitoh¹

E-mail: 8425519@ed.tus.ac.jp

InGaZnO₄ は、酸素欠陥に伴う電子ドーピングにより高い電気伝導性および可視光領域を透過しうるバンドギャップの両性質を併せ持つ透明導電性酸化物の一つである。近年合成に成功したバルク単結晶では ab 面と c 軸の間で 30 倍程度以上の電気伝導度の異方性が報告されているが[1]、最近の我々の ARPES 測定によれば有効質量の異方性は 6 倍程度であり[2]、バンド構造以外の要素が異方性に寄与している可能性がある。一方、InGaZnO₄ と同様の透明導電性酸化物 In₂O₃ 薄膜においては、バルクから表面にかけて高結合エネルギー側へのバンドベンディングが確認されており、表面の電子蓄積層が原因であるとされている[3]。従って、InGaZnO₄ においても表面電子蓄積層が生じているならば、表面 (ab 面) 内方向の伝導に大きく関与していると考えられ、電気伝導度の異方性を説明できる可能性がある。

そこで本研究では、InGaZnO₄ バルク単結晶の as-grown 試料に対して、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) による電子構造の深さ方向分析を行った。測定は SPring-8 BL09XU において、光電子放出角度 (TOA) 10°–60°で行い、内殻準位のピーク位置を各 TOA で決定して、ピークシフトを評価した。Figure 1 に In 3d_{5/2} と O 1s 内殻 HAXPES スペクトルを示す。いずれもバルク (TOA = 60°) から表面 (TOA = 10°) に向かって高結合エネルギー側へのシフトが観測され、バンドベンディングを確認した。講演では、他の実験結果も含めて報告し、表面電子蓄積層を仮定した場合の異方性の評価を検討する。

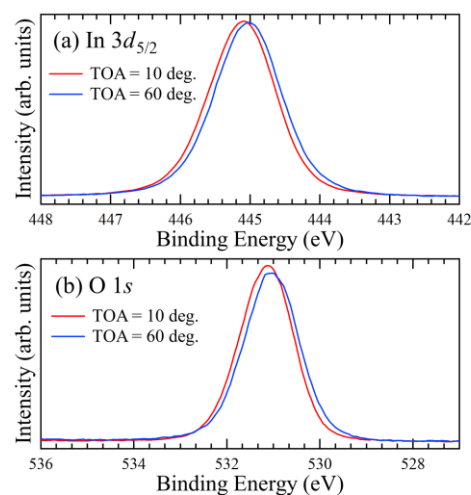


Fig. 1 HAXPES spectra of (a) In 3d_{5/2} and (b) O 1s core levels of an InGaZnO₄ single crystal.

[1] Tanaka *et al.*, CrystEngComm **21**, 2985 (2019); Kase *et al.*, APL Mater. **12**, 081122 (2024).

[2] 山岡 他、日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年 9 月)

[3] Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett **110**, 056803 (2013).

InGaZn₂O₅ バルク単結晶の硬 X 線光電子分光

Hard X-ray photoemission spectroscopy of InGaZn₂O₅ bulk single crystals

東理大理¹, 東理大先進工², JASRI³ ◦小林愛結^{1,2}, 山岸稜也², 澤田晏伯², 石垣賢卯^{1,2},

河村優介¹, 漆間由都¹, 井上禎人¹, 平井萌々香²,

加瀬直樹^{1,2}, 保井晃³, 唐佳藝³, 宮川宣明^{1,2}, 齋藤智彦^{1,2}

Tokyo Univ. of Sci.^A, JASRI^B, ◦Ayumi Kobayashi^A, Ryoya Yamagishi^A, Yasutaka Sawata^A,

Kento Ishigaki^A, Yusuke Kawamura^A, Yuto Uruma^A, Tadahito Inoue^A, Momoka Hirai^A,

Naoki Kase^A, Akira Yasui^B, Jiayi Tang^B, Nobuaki Miyakawa^B, and Tomohiko Saitoh^A

Email: 1224521@ed.tus.ac.jp

InGaZnO₄ に代表される In-Ga-Zn-O (IGZO) シリーズは、(InGaO₃)_m(ZnO)_n で表される様々なホモロガス構造 (以後 IGZO-mn と表記) をもつ透明導電性酸化物であり、高い電気伝導性および可視光領域を透過しうるバンドギャップの両性質を併せ持つ。IGZO-mn は、近年、大型単結晶の合成が成功して基礎物性の解明が進められており、電気伝導度の大きな異方性や、キャリア密度と移動度の正の相関などが報告されている[1,2]。さらに最近、我々は硬 X 線光電子分光 (HAXPES) スペクトルを詳細に解析することで、IGZO-11 中の酸素欠陥が In サイト周りに多いことを明らかにしたが[3]、同様の解析を行うと、IGZO-13 においては Zn サイト周りに多いことを見出した[4]。一方、これらとは空間群の異なる IGZO-12 の電子構造は未解明であり、特に酸素欠陥の分布やその電子構造への影響については全く分かっていない。従って、上記の酸素欠陥分布の違いの起源の解明のためには IGZO-12 との比較研究が重要である。

そこで本研究は、IGZO-12 バルク単結晶の as-grown 試料及び酸素雰囲気下でアニールした annealed 試料に対し、SPring-8 BL09XU において、

硬 X 線光電子分光 (HAXPES) による電子構造の測定を行った。Figure 1 に as-grown 試料の In 3d_{5/2} 内殻スペクトルを示す。ピークフィッティングによりメインピークと肩構造に分離できるが、肩構造の強度は IGZO-11 に比べてずっと弱いことが分かる[3]。当日は annealed 試料も含めた他内殻スペクトルの解析結果、及び IGZO-11, 13 との比較等を報告する。

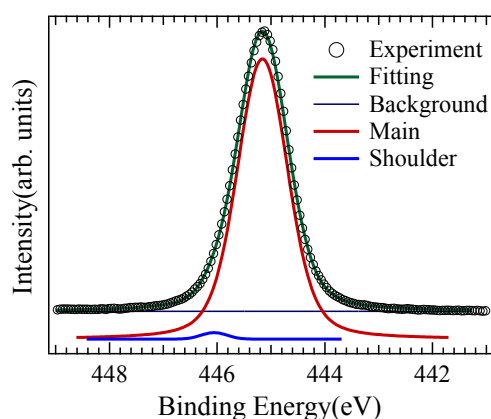


Fig. 1: In 3d_{5/2} core-level HAXPES spectrum with a two-component fitting result.

[1] Y. Tanaka *et al.*, CrystEngComm **21**, 2985 (2019).

[2] N. Kase *et al.*, APL Mater. **12**, 081122 (2024).

[3] G. Shibata *et al.*, Appl. Phys. Lett., in publication.

[4] 山岸稜也 他、日本物理学会第 79 回年次大会 (2024 年 9 月)

InGaZnO₄ 単結晶の顕微角度分解光電子分光

Micro-focused angle-resolved photoemission spectroscopy on single-crystalline InGaZnO₄

東理大¹, KEK PF², °南部 耀一¹, 大谷 康介¹, 澤田 晏伯¹, 河村 優介¹, 漆間 由都¹,

井上 禎人¹, 石垣 賢卯¹, 加瀬 直樹¹, 小澤 健一², 宮川 宣明¹, 齋藤 智彦¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, KEK PF², °Yoichi Nambu¹, Kosuke Otani¹, Yasutaka Sawata¹,

Yusuke Kawamura¹, Yuto Uruma¹, Tadahito Inoue¹, Kento Ishigaki¹,

Naoki Kase¹, Kenichi Ozawa², Nobuaki Miyakawa¹, and Tomohiko Saitoh¹

E-mail: 8425525@ed.tus.ac.jp

InGaZnO₄ は、酸素欠陥に伴う電子ドーピングにより高い電気伝導性および可視光領域を透過するバンドギャップの両性質を併せ持つ透明導電性酸化物の一つである。本系は既に応用されている実用材料である一方、その基礎物性は明らかになっていなかった。しかし近年、バルク単結晶の合成の成功により、基礎物性研究に大きな進展がみられている[1]。InGaZnO₄ は、1つの In 層と 2つの Ga/Zn 層が交互に積層する構造を持つが[2]、最近、我々は酸素欠陥が均一ではなく、In 周辺に偏在することを明らかにした[3]。これは、ミクロな物性や電子構造が試料内で不均一となっている可能性を示唆している。

そこで本研究では InGaZnO₄ 単結晶の as-grown 試料に対して顕微角度分解光電子分光による電子構造測定を行った。測定は Photon Factory BL-28A において、10 (H) × 12 (V) μm² のビームサイズを用いて、試料位置を走査することでスペクトルの試料上位置依存性を調べた。クラスタリングにより合計 256 本の測定スペクトルを 6 本に集約し、各グループの平均スペクトルを比較した。Figure 1 に、(a) Ga 3d と In 4d の内殻、および (b) フェルミ準位近傍の角度積分スペクトルを示す。In 4d と伝導帯の強度が連動していることから、伝導電子の空間分布は In 原子の空間分布と強い相関があることがわかった。これは In サイト周辺に酸素欠陥が多く、電子密度が相対的に大きくなっていると解釈でき、我々の結果[3]とも整合する。

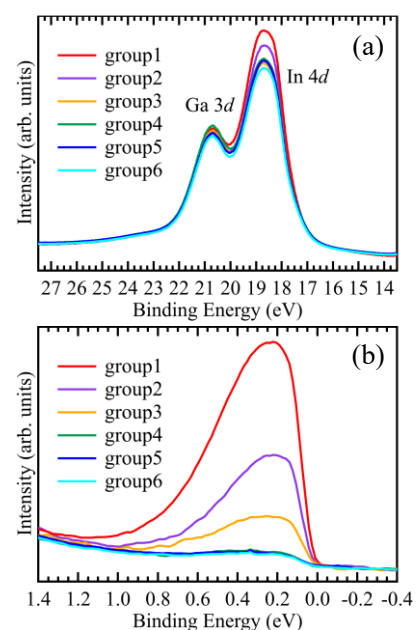


Fig. 1 (a) Core-level and (b) near Fermi level angle-integrated spectra of InGaZnO₄ single crystal.

[1] Y. Tanaka *et al.*, CrystEngComm. **21**, 2985 (2019).

[2] For review, see N. Kase *et al.*, CrystEngComm **24**, 4481 (2022).

[3] G. Shibata *et al.*, Appl. Phys. Lett., in publication.

p 型 SnO 薄膜特性のスパッタリング成膜時酸素分圧依存 Oxygen Partial Pressure Dependence on Properties of p-type SnO Thin Films by Sputtering Deposition

○大谷 知輝¹、安藤 昌輝¹、伊藤 佑太^{1,2}、西原 達平^{3,4}、小椋 厚志^{1,3}

(1. 明治大理工、2. 学振特別研究員 DC、3. 明大 MREL、4. JASRI)

○T. Otani¹, M. Ando¹, Y. Ito^{1,2}, T. Nishihara^{3,4}, and A. Ogura^{1,3}

(1. School of Sci and Technol., Meiji Univ., 2. JSPS Fellow Research, 3. MREL, 4. JASRI)

E-mail: ce251039@meiji.ac.jp

【序論】一般に、酸化物半導体は局在化した O 2p 軌道により p 型半導体の作製は困難であるが、SnO は価電子帯上端が空間的に広がった Sn 5s 軌道により構成されており、p 型酸化物半導体の中でも高いホール移動度を有し[1]、n 型酸化物半導体を補完する p 型材料として次世代デバイスへの応用が期待されている。p 型 SnO を用いた CMOS 等デバイスの実用化に向けて、安定かつ優れた電気特性を持つ SnO 薄膜の成膜を可能にすべく、成膜条件の最適化が必要である。本研究では、大面積かつ均一な成膜が可能なスパッタリング法を用い、成膜時の酸素分圧をパラメータとして化学結合や結晶性、電気特性への影響を評価した。

【実験】1 元ターゲット SnO_x($x < 1$)を用いたスパッタリング法により Si 基板上に SnO 薄膜を堆積した。本研究ではスパッタリング成膜中の酸素分圧が p 型 SnO 膜質へ与える影響を評価すべく Ar に対して異なる酸素流量比で SnO/Si を計 3 試料(流量大、流量中、流量小)用意した。結合状態の評価は、XPS と比べ深い領域の測定が可能な HAXPES 測定を SPring-8 の BL09XU で実施し、励起 X 線エネルギーは 7.93 keV とした。結晶性の評価は、ラマン分光測定を用い、励起光源に波長 532 nm の可視光レーザー、焦点距離 1,000 mm の分光器を用いた。

【結果・考察】Fig. 1 に酸素分圧が異なる 3 水準におけるキャリア密度及び移動度を示す。Fig. 1 より、流量大(High)では n 型半導体としての特性であるのに対し、流量小(Low)および流量中(Mid)では p 型半導体としての特性を確認した。次にラマンスペクトル及び Sn 3d_{5/2} の光電子スペクトルを Fig. 2, Fig. 3 にそれぞれ示す。Fig. 2 より、流量小および流量中では SnO 由来の振動モードの B_{1g}, A_{1g}[2]が観測されたが、流量大では観測されなかった。また、Fig. 3 より流量大では高結合エネルギー側へシフトを確認した。結晶 SnO から非晶質 SnO への変化に伴い、スペクトル全体が高結合エネルギー側へシフトすることが報告されており[3]、酸素分圧の増加に伴い c-SnO から a-SnO への相転移が生じたと考えられる。以上より、過剰な酸素分圧は結晶構造を変化させ、キャリア密度の低下や p 型から n 型への変化を引き起こしたことが明らかとなった。本研究から、HAXPES やラマン分光法を用いた結合状態や結晶性に着目した評価により、適切な酸素分圧を導入することで、結晶状態を制御できることが明らかとなった。

【謝辞】本研究は東京エレクトロン株式会社の支援により実施した。

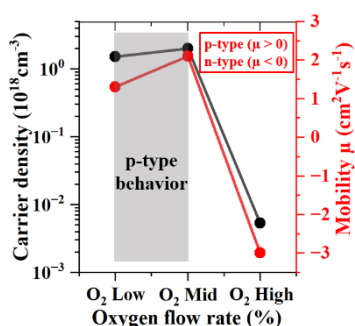


Fig. 1 Carrier transport of SnO thin films deposited with different oxygen flow rate.

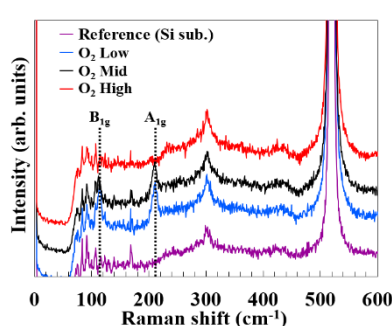


Fig. 2 Raman spectra of SnO thin films deposited with different oxygen flow rate.

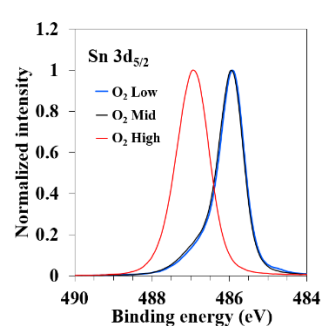


Fig. 3 The Sn 3d core level of SnO thin films deposited with different oxygen flow rate.

【参考文献】

- [1] Y. Ogo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 032113 (2008).
- [2] J. Geurts *et al.*, Thin Solid Films **121**, 217 (1984).
- [3] M. J. Wahila *et al.*, Chem. Mater. **28**, 4706 (2016).

レアメタルフリー酸化物薄膜トランジスタのキャリア輸送機構の調査 Investigation of Carrier Transport Mechanism of Rare Metal-Free Oxide Thin-Film Transistors

奈良先端大¹, 高知工大², 北大電子研³, [○]榎葉 圭蔵¹, Juan Paolo S. Bermundo¹, 曲 勇作^{2,3},
Candell Grace P. Quino¹, 太田 裕道³, 浦岡 行治¹

NAIST¹, Kochi Tech², RIES-Hokudai³, [○]Keizo Kashiba¹, Juan Paolo S. Bermundo¹,
Yusaku Magari^{2,3}, Candell Grace P. Quino¹, Hiromichi Ohta³, Yukiharu Uraoka¹

E-mail: b-soria@ms.naist.jp, kashiba.keizo.kl4@naist.ac.jp

【背景】二酸化スズ(SnO_2)は、地球上に豊富に存在することから安価で、毒性が低いことから持続可能性の高い物質として知られ、薄膜トランジスタ(TFT)の活性層として、フラットパネルディスプレイや電子皮膚、スマート織物への応用が期待されている。しかし、自然に導入される酸素欠陥のためキャリア濃度を低く抑えられず、閾値電圧が大きく負電圧側になるという弱点がある^[1]。 SnO_2 の酸素欠陥生成を抑制するためには、例えば酸素と強い結合を作る Si を添加するなどの方法がある。本研究では、溶液燃焼合成(SCS)法^[2]により Si 添加 SnO_2 ($\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{O}$)薄膜を作製し、TFT化した後、熱電能電界変調法^[3]により有効チャネル厚さを計測した。

【実験方法】Si 添加率を変化させた複数の $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{O}$ 薄膜と $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{O}$ TFT を作製した。作製した TFT にゲート電圧を印加してチャネルを形成した後、チャネルに温度差を付与して熱電能を計測した。熱電能のシートキャリア濃度(n_{2D})依存性と、様々なキャリア濃度の SnO_2 薄膜の熱電能計測から求めた熱電能の体積キャリア濃度(n_{3D})依存性を比較することで、有効チャネル厚さ($t_{\text{eff}} = n_{2D}/n_{3D}$)を求めた。

【実験結果】Fig. 1 に作製した TFT の伝達特性を示す。Si 添加率を 3%w/w に固定し、SCS 成膜時の溶液中 Sn 濃度を 0.15 M から 0.25 M へ増加させると、移動度(μ)が $0.45 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ から $0.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ へと増加した。また、閾値電圧(V_{th})は -2.20 V から -1.98 V と増加した。SCS 成膜時の Sn 濃度の増加は酸素欠陥由来のキャリア濃度の増加に繋がることが分かった。また、SCS 成膜時の Sn 濃度を 0.25 M に固定し、Si 添加率を 3%w/w から 5%w/w へ増加させたところ、 V_{th} が -1.98 V から -0.98 V に増加した。次に、熱電能電界変調法を用いて t_{eff} の変化を計測した(Fig. 2)。Sn 0.15 M の溶液を用いて SCS 成膜した場合、 n_{2D} の増加に伴い t_{eff} が厚くなる傾向を示した。ゲート電圧印加により、ゲート絶縁体/ SnO_2 界面におけるバンドベンディングによりキャリア蓄積が起こったことを裏付ける結果である。一方、Sn 0.25 M の溶液を用いて SCS 成膜した場合は n_{2D} の増加に伴い t_{eff} が薄くなる傾向が見られた。酸素欠陥が多いため SnO_2 薄膜全体がチャネルになっていて、ゲート電圧印加によりゲート絶縁体/ SnO_2 界面の寄与率が上昇することを示していると考えられる。以上の結果から、SCS 成膜時の Sn 濃度と Si 添加率を最適化することで、酸素欠陥によるキャリア生成を制御することができることが分かった。

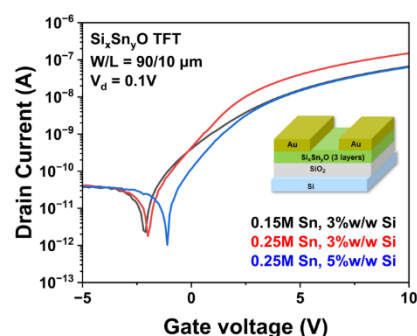


Fig. 1 Transfer characteristics of the $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{O}$ TFTs.

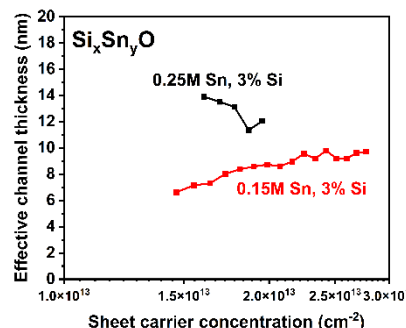


Fig. 2 Change in the t_{eff} as a function of sheet carrier concentration.

[1] K. Jenifer et al., *J. Electron. Mater.* 49, 7098-7111 (2020).

[2] C.G.P. Quino et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* 6, 505-513 (2024).

[3] H. Ohta et al., *Adv. Sci.* 5, 2198-3844 (2018).

Rare-Metal-Free Solution-Processed Source-Gated Transistors via Argon Plasma-induced Contact Optimization

Nara Inst. of Sci. and Tech.¹, Univ. of the Philippines Diliman², Kindai Univ.³

°Mark D. Ilasin¹, Juan Paolo S. Bermundo^{1,*}, Pongsakorn Sihapitak, Candell Grace P. Quino,
Magdaleno R. Vasquez Jr.², Senku Tanaka³, Hidenori Kawanishi¹, and Yukiharu Uraoka¹

*E-mail: b-soria@ms.naist.jp

As demand grows for sustainable, energy-efficient solutions in Society 5.0's ubiquitous systems, as well as in healthcare and agricultural applications, conventional thin-film transistors (TFTs) face scalability and performance limitations. Source-gated transistors (SGTs) overcome these challenges by utilizing Schottky diodes for rapid current saturation, enabling stable low-voltage operation with reduced signal distortion, making them ideal for real-time monitoring and IoT applications [1], [2]. This study revealed a novel structure and method for producing alternative and effective Schottky-gated transistors (SGTs). This was achieved by selectively tuning the tin oxide (SnO₂) semiconductor channel beneath the source region through argon (Ar) plasma treatment. Ar plasma treatment adjusts the channel's Fermi energy, altering the semiconductor's work function to create an appropriate Schottky barrier at the metal-semiconductor interface. This approach eliminates the requirement for replacing ohmic source electrodes with specialized Schottky source electrodes used in conventional SGTs.

SnO₂-based channel layers were deposited via solution combustion synthesis at 300°C. Ar plasma treatment using ICP-RIE (vacuum) and a custom-built atmospheric plasma system were implemented to selectively treat the channel layer near the source edge region, followed by electrode deposition of gold (Au) through a resistive heating technique.

Compared to reference TFTs with zero Schottky contact length (SCL) shown in Fig. 1(a), plasma-induced SGTs (P-SGTs) exhibited abrupt current saturation (Fig. 1(b)) versus the linear, conductive behavior of untreated devices. XRD measurements (data not shown) confirmed that the deposited film remained amorphous SnO₂ (a-SnO₂) even after Ar plasma exposure. AFM measurements showed a smooth topography of the semiconductor channel before and after the Ar plasma treatment at < 1.0 nm of roughness. XPS measurement revealed an increase in the non-stoichiometric bonds, which can be indirectly attributed to oxygen vacancies (V_o), confirming the generation of V_o due to Ar ion bombardment on the surface of the a-SnO₂ films. UPS and optical band gap measurements also revealed Fermi energy shifts closer to the conduction band in plasma-treated a-SnO₂, indicating V_o formation. Au deposition created dual contacts: an ohmic contact with as-fabricated a-SnO₂ where its work function (Φ) is higher than that of Au (Fig. 2(a)), leading to an efficient electron movement and a Schottky contact at the plasma-treated regions, where reduced Φ created band bending and depletion region that impede electron flow when bias is applied as shown in Fig. 2(b).

This novel approach of selective Ar plasma treatment beneath the source region enables SGT fabrication with standard ohmic contacts for both electrodes, demonstrating early current saturation and simplified processing compared to conventional methods requiring specialized Schottky source metals.

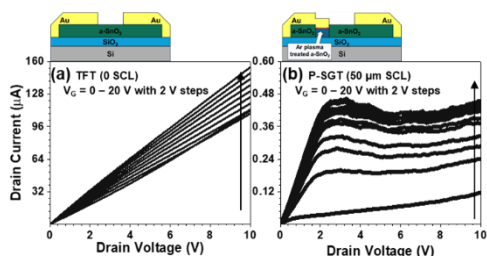


Fig. 1. Output characteristics of (a) non-treated and (b) Ar plasma-treated SGT.

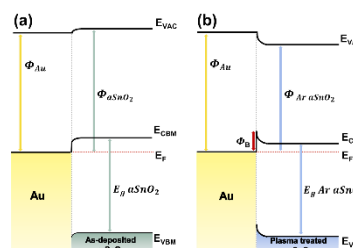


Fig. 2. Energy band diagrams of (a) Au/non-treated a-SnO₂ and (b) Au/Ar plasma-treated a-SnO₂ interface.

References:

1. J.M. Shannon, et al., IEEE Trans. Electron Devices, 54, 354 (2007).
2. R. A. Sporea et al., Sci. Rep., 4, 4295, (2014).
3. D.K. Hwang et al., Appl. Surf. Sci., 405, 344 (2017).



ALD-Based Sn-Doped InGaZnO FETs with Reliability Enhancement

IIS, The University of Tokyo¹, d.lab, The University of Tokyo²

°Sung-Hun Kim¹, Sun Hong Choi¹, Kota Sakai¹, Takuya Saraya¹, Toshiro Hiramoto¹,
and Masaharu Kobayashi^{1,2}

E-mail: sh-kim@nano.iis.u-tokyo.ac.jp

Introduction: As monolithic 3D (M3D) integration emerges as a compelling alternative to conventional 2D scaling for high-performance and energy-efficient computing systems, the demand for low-temperature (<400 °C) fabrication processes has grown to preserve BEOL integrity [1]. Oxide semiconductor (OS) FETs offer high mobility, excellent thermal stability, and low leakage, making them suitable candidates [2]. Atomic layer deposition (ALD) further enables precise compositional control and conformal growth, particularly beneficial for 3D architectures. Although Sn-doped IGZO has shown superior characteristics over IGZO in sputtering process [3, 4], its realization in ALD process has not yet been reported.

Experimental Methods: We developed an ALD process for IGZTO using alkyl-based precursors and ozone at 250 °C, enabling sub-nanometer level control of composition. bottom-gate FETs with device dimensions of W/L=50 μm/50 μm were fabricated as shown in **Fig. 1**. The resulting IGZTO films were amorphous and exhibited excellent surface smoothness, suitable for nanoscale 3D integration.

Results and Discussion:

(1) Thermal Stability: Post-deposition annealing (PDA) confirmed film stability up to 600°C as shown in **Fig. 2**, and device stability up to 400 °C (limited by gate oxide crystallization), ensuring compatibility with BEOL processes.

(2) Composition Engineering: By varying the ratios of In, Ga, Zn, and Sn from reference IGZO (2:1:1), we systematically investigated the trade-offs in field-effect mobility and threshold voltage (V_{th}). Among various compositions, Zn-Sn substituted IGZTO (8:4:3:1) offered the optimal balance, exhibiting enhanced mobility at the same V_{th} or high V_{th} at the same mobility. Sn-doping can improve percolation pathways via 5s orbital overlap with In [4].

(3) Thickness Scaling: IGZTO maintained favorable device characteristics down to 5 nm channel thickness, with increased V_{th} due to thin pinch-off layer and quantum confinement, without degradation in subthreshold swing (SS) and mobility as shown in **Fig. 3 and 4**.

(4) Bias Stress Reliability: As shown in **Fig. 5**, the ALD IGZTO FET exhibited markedly reduced threshold voltage shift (ΔV_{th}) under positive bias stress (PBS) over the IGZO FET, attributed to Sn-induced the suppression of oxygen vacancy and thus sub-gap state traps such as V_o^+ , V_o^{2+} . IGZTO FETs demonstrated over 30% improvement in ΔV_{th} stability compared to IGZO counterparts.

Summary: This work presents the fabrication and characterization of Sn-doped IGZO FETs using ALD. By leveraging precise compositional and thickness control, we achieve both enhanced mobility and reliability over conventional IGZO devices. These findings establish IGZTO as a promising candidate for next-generation OS channel materials in monolithic 3D integrated systems.

References: [1] Bishop, M.D. et al, IEEE Micro 39, no. 6, 16-27, (2019), [2] Datta, S. et al, IEEE VLSI. pp. 1-2, (2024), [3] Liu, G. et al, IEEE VLSI. pp. 1-2, (2024), [4] Wu, J. et al, IEEE TED. 68 (12), pp.6617-6622, (2021).

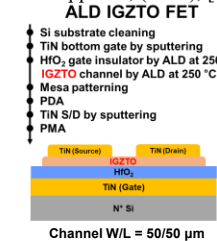


Fig. 1. Fabrication flow and schematics ALD IGZTO FETs.

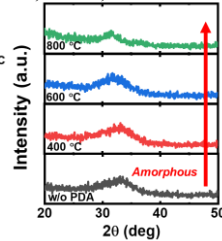


Fig. 2. GI-XRD spectra of 10 nm thick IGZTO films after 1h annealing.

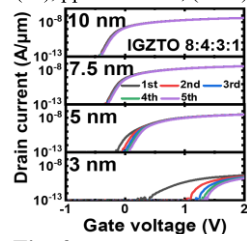


Fig. 3. Measured I_d - V_g curves of the IGZTO FETs by multiple V_g sweeps with different IGZTO thickness for In:Ga:Zn:Sn=8:4:3:1.

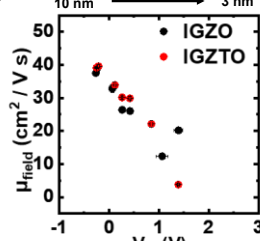


Fig. 4. Trade-off trend of IGZTO vs IGZO FETs from 10 to 3 nm-thick.

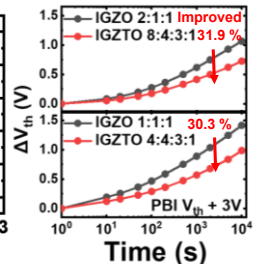


Fig. 5. Reliability of IGZTO vs IGZO FETs at 7.5 nm-thick.

Mo ドープ In₂O₃透明導電膜の成膜条件に関するスモールデータ機械学習

Small Data Machine Learning for Deposition Condition of Mo-doped In₂O₃ Transparent Conducting Films

中部大院工 ○林鷹河, 山田直臣

Chubu Univ. ○O. Hayashi and N. Yamada

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

【緒言】

Mo ドープ In₂O₃ (IMO) は、高い電子移動度と近赤外域での高透過率を併せ持つ透明導電膜として注目されており、抵抗率も Sn ドープ In₂O₃ (ITO) と同程度に低く抑えられる¹⁾。IMO の移動度 (μ) は、スパッタ成膜時の基板温度 (T_s)、全圧 (P)、酸素流量比 (f_{O_2}) に依存するとされているが、どの因子が支配的かは明確ではない^{2,3)}。そこで本研究では、機械学習を用いて μ を予測する回帰モデルを構築し、高移動度化に有効な因子と成膜条件の抽出を試みた。

【実験】

スパッタ法にて、無アルカリガラス基板上に 36 通りの条件で IMO (In₂O₃ : Mo = 98:2 at%) 薄膜を成膜した。その後、室温下の Hall 効果測定により、キャリア輸送特性 (キャリア濃度と移動度) を測定した。

【結果と考察】

μ を回帰するための最も適した回帰法を検討した。検討した回帰法は、通常の線形回帰(OLS)、LASSO 回帰、主成分回帰 (PCR)、部分的最小二乗回帰 (PLS)、ランダムフォレスト回帰 (RFR)、サポートベクトル回帰 (SVR)、ガウス過程回帰 (GPR) の 7 種類である。スモールデータのため、過学習の懸念がある。そこで、Nested cross-validation (nested CV) と y-randomization テスト⁴⁾で回帰スコアを比較して回帰法を選択した。なお、y-randomization テストとは、目的変数 μ をシャッフルした後に回帰を行う方法である。図 1 に各回帰モデルの評価結果を示す。検討したモデルのうち、RFR が nested CV と y-randomization テスト間で決定係数 R^2 値の差が最も大きかった。そこで、RFR をモデルとして選択した。

図 2 に、RFR により得られた μ の予測値 (μ_{pred}) を実測値 (μ_{actual}) に対してプロットした。データポイントがグラフの対角線上に集中しており、スモールデータを用いても良好な予測性能が得られた。RFR で得られた特徴量重要度を図 3 に示す。 T_s の重

要度が最も高く、次いで P が続き、これら 2 つが μ に対する主要因子であることが示された。また、 μ と T_s は正の相関、 μ と P は負の相関をもつことを確認した。これらの相関は μ の増加は結晶性の向上によるものであることを示唆している。高 T_s および低 P の成膜条件はスパッタ粒子のマイグレーションを促進し、結晶性を向上させる。その結果、高い移動度が得られると考えられる。

現在、RFR からの予測を実験的に検証し、回帰モデルの妥当性を検討している。この取り組みについては、当日報告する。

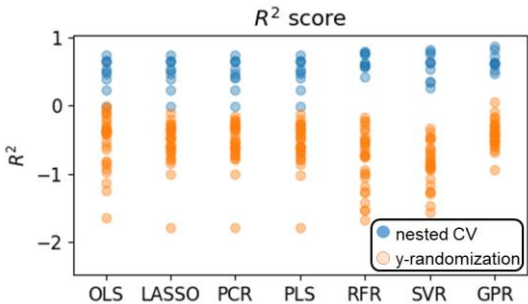


図 1 各種回帰法の R^2 スコア。青色は nested CV で得られたスコア、橙色はテストで得られたスコア

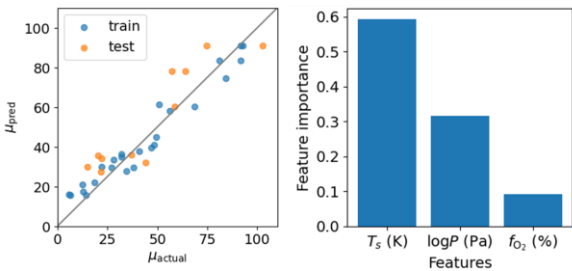


図 2. RFR モデルによる予測値 μ_{pred} と実測値 μ_{actual} の比較

図 3. T_s , $\log P$, f_{O_2} の特徴量重要度

【参考文献】

1. Y. Meng et al., Thin Solid Films **394**, 218 (2001).
2. N. Yamada et al., Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L1179 (2006).
3. N. Yamada et al., Thin Solid Films **626**, 46 (2017).
4. C. Rücker et al., J. Chem. Inf. Model. **47**, 2345 (2007).

半透明ペロブスカイト太陽電池用透明電極の 成膜プロセス改善による光吸収率抑制について

Suppression of optical absorbance of transparent electrode

for semi-transparent perovskite solar cells by changing deposition process

京セラ株式会社 ○梁 生平, 佐野 浩孝, 根本 弥生, 佐藤 諒, 劉 瀟

Kyocera Corporation, °Shohei Ryo, Hirotaka Sano, Yayoi Nemoto, Ryo Sato, Xiao Liu

E-mail: shohei.ryo.zs@kyocera.jp

現在、シリコン系太陽電池の性能を超えるためにペロブスカイト-シリコンタンデム太陽電池の研究が盛んに行われている。タンデム太陽電池では光を透過させるために、通常は金属電極を用いる上部電極を透明電極にする必要がある。そこで我々は上部電極として ITO（スズドープ酸化インジウム）を室温にてスパッタリング法で成膜した半透明ペロブスカイト太陽電池の開発を行っている。本研究では、成膜プロセスが ITO 膜の光吸収率へ及ぼす影響について調査を行った。

本研究では、半透明ペロブスカイト太陽電池の上部電極として使用している ITO について成膜プロセスを変更して、ITO 単膜の評価を行った。評価手法は光吸収率測定である。ここで、ペロブスカイト太陽電池において発電への寄与が大きい波長領域は 500nm~700nm であり、光吸収率については該当波長領域で太陽光スペクトルと光吸収率を用いて太陽電池の短絡電流密度の低下量へ変換して評価を行った。Figure1 に成膜回数と光吸収率（短絡電流密度の低下量）の関係を示す。この図の赤線から分かるように、成膜回数が増加すると、光吸収率は増加することが分かった。尚、ここでは成膜のたびに毎回チャンバーを大気開放している。一方で、それぞれの成膜バッチの間にチャンバー内を加熱すると光吸収率が急激に減少することも分かった（Figure1 内(a)から(b)）。これらの現象から、成膜バッチ間にチャンバーを開放することでチャンバー内に水分が付着し、その水分の影響で ITO 膜の光吸収量が増加すると推定した。

以上の結果から、ITO をスパッタリング法で成膜する際には、事前にチャンバー内を加熱してチャンバー内の水分を除去する必要があることが分かった。更に、Figure1 の青線のように毎バッチ、チャンバー内を加熱することで ITO 膜の光吸収率の増加を抑制できることが分かった。

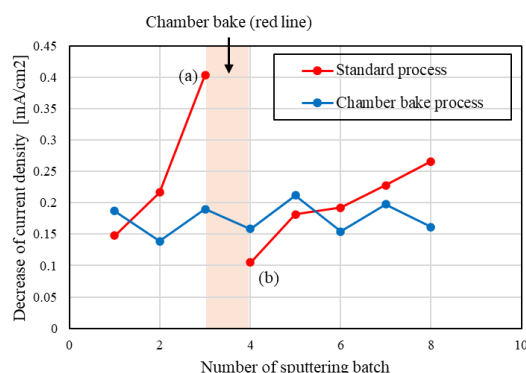


Figure1
Relationship between number of sputtering batch and decrease of current density

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

[9p-N105-1~21] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

[9p-N105-1]

Si concentration dependence of crystallinity and electrical properties of Si-doped β -Ga₂O₃ homoepitaxial layers grown by low-pressure hot-wall MOVPE

○Yoshiki Iba¹, Junya Yoshinaga^{1,2}, Kakeru Kubota¹, Yuma Terauchi¹, Takeyoshi Onuma³, Masataka Higashiwaki^{4,5}, Yuzaburo Ban⁶, Yoshinao Kumagai¹ (1.Tokyo Univ. of Agric. and Tech., 2.TAIYO NIPPON SANZO CORPORATION, 3.Kogakuin Univ., 4.Osaka Metropolitan Univ., 5.NICT, 6.TAIYO NIPPON SANZO ATI CORPORATION)

[9p-N105-2]

Photocapacitance Measurement of Ga₂O₃ Thin Films Grown by Low-Pressure Hot-Wall MOVPE

○(M2)Jun Morihara¹, Tsukasa Kakio¹, Junya Yoshinaga^{2,3}, Takafumi Kamimura⁴, Yoshinao Kumagai², Masataka Higashiwaki^{1,4} (1.Osaka Metropolitan Univ., 2.Tokyo Univ. of Agric. and Tech., 3.TAIYO NIPPON SANZO CORPORATION, 4.NICT)

[9p-N105-3]

Thermal Diffusion of Nitrogen Atoms in Nitrogen-Doped Ga₂O₃ Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy

○(M2)Jin Inajima¹, Tomoki Uehara¹, Kohki Tsujimoto¹, Yusuke Teramura¹, Satoko Honda¹, Masataka Higashiwaki^{1,2} (1.Osaka Metropolitan Univ., 2.NICT)

[9p-N105-4]

Structural and Electrical Characterization of *n*-Ga₂O₃ (010) Substrate doped with Nitrogen by Reactive Ion Etching

○(M2)Akimasa Mineyama¹, Masataka Higashiwaki^{1,2} (1.Osaka Metropolitan Univ., 2.NICT)

[9p-N105-5]

GaCl etching of β -Ga₂O₃ substrates and its effect on homoepitaxial growth by HVPE

○(M2)Kentaro Chukudaaru Kakuta¹, Takatoshi Kikawa¹, Takumi Ohtsuki², Takafumi Kamimura², Masataka Higashiwaki^{2,3}, Yoshinao Kumagai¹ (1.Tokyo Univ. of Agric. and Tech., 2.NICT, 3.Osaka Metropolitan Univ.)

[9p-N105-6]

Fabrication of nitrogen doped Ga₂O₃ thin films by rf plasma-assisted ALD and the electrical characterization

○Shodai Ata¹, Katsuhiro Furukawa¹, Hisashi Soma¹, Takeshi Yoshimura¹, Norifumi Fujimura¹ (1.Osaka Metro. Univ.)

[9p-N105-7]

Analysis of electronic structure of Hf-based ferroelectric/ β -Ga₂O₃ interface

○Katsuhiro K Furukawa¹, Shodai Ata¹, Takeshi Yoshimura¹, Norifumi Fujimura¹ (1.Osaka Metro. Univ.)

[9p-N105-8]

Structure analysis by S/TEM for β -Ga₂O₃ epitaxial films deposited on diamond substrates

○(M2)Itsuki Misono¹, Sho Nekita¹, Hongye Gao², Yuto Ikegami¹, Sreenath M. V.¹, Yixin Wang¹, Yuki Katamune³, A. Zkria¹, Tsuyoshi Yoshitake¹ (1.IGSES, Kyushu Univ., 2.URC, Kyushu Univ., 3.Kyushu Inst. Technol.)

[9p-N105-9]

Effect of Si-doping on crystallinity of β -Ga₂O₃ films deposited on single crystalline diamond (111) substrates

○Yuto Ikegami¹, Sreenath M. V.¹, Yixin Wang¹, Itsuki Misono¹, Yuki Katamune², Hiroshi Naragino¹, Shinya Ohmagari³, Taisuke Kageura³, A. Zkria¹, Tsuyoshi Yoshitake¹ (1.IGSES, Kyushu Univ., 2.Kyushu Inst. Technol., 3.AIST)

[9p-N105-10]

Fabrication of rutile-type GeO₂ films on glass substrates under high pressure

○Keiji Shibata¹, Fumio Kawamura², Masahi Miyakawa², Hitosi Yusa², Naoomi Yamada¹ (1.Chubu Univ., 2.NIMS)

[9p-N105-11]

Phase stabilization and growth mechanism of rutile-type GeO₂ by pulse laser deposition

○Tomoya Suzuki¹, Kaname Sakaban¹, Keisuke Ide^{1,2}, Takayoshi Katase^{1,2}, Hidenori Hiramatsu^{1,2}, Hideo Hosono¹, Toshio Kamiya^{1,2} (1.MDXES, Science Tokyo, 2.MSL, Science Tokyo)

[9p-N105-12]

Crystal Growth Dynamics of κ -Ga₂O₃ Thin Film on ϵ -GaFeO₃ Substrate with Mist-CVD

○(M2)Misuzu Sugimoto¹, Taisei Kano¹, Osamu Ueda², Hiroyuki Nishinaka¹ (1.Kyoto Inst. Tech., 2.Meiji Univ.)

[9p-N105-13]

Controlling the Conductivity of F-doped β -Ga₂O₃ by Mist CVD

○Ichiro Seike¹, Hiroki Miyake^{1,2}, Hiroyuki Nishinaka¹ (1.Kyoto Inst. Tech, 2.MIRISE Corp.)

[9p-N105-14]

Epitaxial Growth and Structural Characterization of Nb-Doped (Ga_xIn_{1-x})₂O₃ Solid Solutions by Pulsed Laser Deposition

○(M1)Masaharu Watanabe^{1,2}, Atsushi Ogura^{1,3}, Toyohiro Chikyow², Takahiro Nagata^{2,1} (1.Meiji Univ., 2.NIMS, 3.MREL)

[9p-N105-15]

High temperature growth of rs-MgO thin films on sapphire substrates.

○Kosuke Kimura¹, Shigeharu Kawabata¹, Kohei Shima², Kouichi Matsuo³, Kouji Uchida³, Atsushi Oono³, Isao Takahashi⁴, Tsutomu Araki¹, Shigefusa Chichibu², Kentaro Kaneko^{4,5} (1.Col. of Sci. & Eng. Ritsumeikan Univ., 2.IMRAM-Tohoku Univ., 3.IWASAKI ELECTRIC Co., Ltd., 4.ROST, 5.RISA)

[9p-N105-16]

Investigation of α -Ga₂O₃ Optical Waveguides Fabricated by Selective Area Growth using Mist-CVD

○(M1)Keidai Toyoshima¹, Riena Jinno¹, Natthajuks Pholsen², Satoshi Iwamoto^{1,2} (1.RCAST, Univ. of Tokyo, 2.IIS, Univ. of Tokyo)

[9p-N105-17]

Vertical Schottky barrier diodes with r-GeO₂ epilayers grown on graded (Ge_xSn_{1-x})O₂ buffer layers on TiO₂ substrate

○Kazutaka Kanegae¹, Kazuki Shimazoe², Ichiro Seike¹, Hiroyuki Nishinaka¹ (1.Kyoto Inst. of Tech., 2.Nagoya Inst. of Tech.)

[9p-N105-18]

Carrier trapping energy levels in β-Ga₂O₃ observed by carrier lifetime measurements

○Takuma Ishihara¹, Kazuki Shimazoe¹, Kohei Sasaki², Masashi Kato¹ (1.NITech, 2.Novel Crystal Technology, Inc.)

[9p-N105-19]

Killer Defects, a Combination of Stacking Faults, Microcracks, and Dislocation Networks in (001)HVPE-grown Ga₂O₃ Schottky Barrier Diodes

○(M1)Makoto Sato¹, Masanori Eguchi², Saha Niloy Chandra¹, Rao Badari³, Chia Hon Lin³, Kohei Sasaki³, Makoto Kasu¹ (1.Dept.Sci.and Eng.,Saga Univ, 2.Saga Univ Synchrotron, 3.NCT,Inc.)

[9p-N105-20]

Aqueous Solution Derived Nb-Doped Anatase TiO₂ Coatings for Fuel Cell Separators

○(M2)Ayaka Nakamura¹, Rento Naito¹, Megumi Ariga¹, Tomohito Sudare², Ryo Nakayama², Ryota Shimizu³, Kentaro Kaneko⁴, Taro Hitosugi², Naoomi Yamada¹ (1.Chubu Univ., 2.Univ. Tokyo, 3.Inst. Mol. Sci., 4.ROST Ritsumeikan Univ.)

[9p-N105-21]

Li ion injection and diffusion into amorphous TiO_x by mist CVD and LIB characteristics

○(M1)Fumiya Kobayashi¹, Hajime Shirai^{2,3}, Hideki Kurihara⁴, Koumei Yamamoto⁵, Kaiken Ka⁵, Hirotaka Sone⁴, Tomomasa Sato², Toshinori Ohno⁵ (1.Kanagawa Univ., 2.Kanagawa Univ. RIE., 3.Saitama Univ. RIE, 4.SAITEC, 5.AMAYA CO., LTD)

減圧ホットウォール MOVPE 成長した Si ドープ β -Ga₂O₃ ホモエピタキシャル層の結晶性・電気的特性の Si 濃度依存性

Si concentration dependence of crystallinity and electrical properties of Si-doped β -Ga₂O₃ homoepitaxial layers grown by low-pressure hot-wall MOVPE

東京農工大院工¹, 大陽日酸株式会社², 工学院大学³, 大阪公立大院工⁴, 情通機構⁵,
大陽日酸 ATI 株式会社⁶ ○(M1)伊庭 義騎¹, (D)吉永 純也^{1,2}, (M2)窪田 翔海¹,
(M2)寺内 悠真¹, 尾沼 猛儀³, 東脇 正高^{4,5}, 伴 雄三郎⁶, 熊谷 義直¹

Tokyo Univ. of Agric. and Tech.¹, TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION², Kogakuin Univ.³,
Osaka Metropolitan Univ.⁴, NICT⁵, TAIYO NIPPON SANSO ATI CORPORATION⁶

○Yoshiki Iba¹, Junya Yoshinaga^{1,2}, Kakeru Kubota¹, Yuma Terauchi¹, Takeyoshi Onuma³,

Masataka Higashiwaki^{4,5}, Yuzaburo Ban⁶, and Yoshinao Kumagai¹

E-mail: s258015v@st.go.tuat.ac.jp

次世代パワーデバイス材料として β -Ga₂O₃ が注目されている。デバイス実用化には n 型ドリフト層のキャリア密度制御が必須で、最近我々は減圧ホットウォール有機金属気相成長(MOVPE)法を用い、Si が $2.1 \times 10^{15} \sim 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ドープされた n 型 β -Ga₂O₃ ホモエピタキシャル層の高速成長を報告した¹⁾。今回、成長層の結晶性及び電気的特性の Si 濃度依存性を検討したので報告する。

減圧ホットウォール MOVPE 炉（大陽日酸 FR2000-OX）を用い、半絶縁性 β -Ga₂O₃(010)基板上にトリメチルガリウムと酸素を原料ガスとして 1.0 μm 厚のアンドープ β -Ga₂O₃ 層を 1000°C で成長した。次に、同温度でテトラメチルシラン(TMSi)を同時供給し、Si 濃度([Si]) $1.8 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の Si ドープ層を 4.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ で 5.0 μm 成長した 4 試料を準備した。

Si 濃度 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の試料では表面モロロジーの劣化が見られたが、X 線回折{111}極点図測定から全試料が双晶フリーであることが確認された。Fig. 1 は van der Pauw 法によるホール効果測定で得られたキャリア密度の温度依存性である。室温では[Si]にほぼ等しいキャリア密度が得られた。さらに、[Si]が $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下の 2 試料では低温でキャリアの凍結が見られたが、[Si]が $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の 2 試料では測定温度に依らずキャリア密度がほぼ一定で金属的な振る舞いが見られた。

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（第一期、第二期）（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 **18**, 055503 (2025).

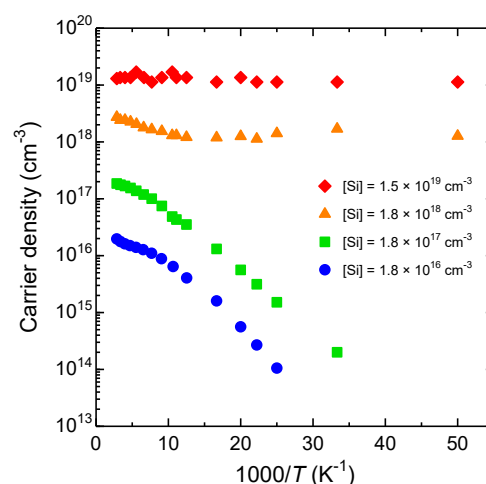


Fig. 1. Temperature-dependent carrier density for β -Ga₂O₃ layers with different Si concentrations ([Si]).

減圧ホットウォール MOVPE 成長した Ga_2O_3 薄膜のフォトキャパシタンス測定 Photocapacitance Measurement of Ga_2O_3 Thin Films Grown by Low-Pressure Hot-Wall MOVPE

大阪公立大院工¹, 東京農工大院工², 大陽日酸³, 情通機構⁴ °(M2)森原 淳¹, (B)垣尾 宗¹,
吉永 純也^{2,3}, 上村 崇史⁴, 熊谷 義直², 東脇 正高^{1,4}

Osaka Metropolitan Univ.¹, Tokyo Univ. of Agric. and Tech.²,
TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION³, NICT⁴

°Jun J. Morihara¹, Tsukasa Kakio¹, Junya Yoshinaga^{2,3}, Takafumi Kamimura⁴,
Yoshinao Kumagai², and Masataka Higashiwaki^{1,4}

E-mail: sj24817v@st.omu.ac.jp

現在、 Ga_2O_3 エピタキシャルウエハー大量生産法の有力候補として有機金属気相成長(MOVPE) 法に期待が寄せられている。最近、東京農工大学 熊谷研究室から減圧ホットウォール MOVPE 法による Ga_2O_3 薄膜の高速成長に関する報告があった[1, 2]。また、我々はこれまで、同 MOVPE 成長した Ga_2O_3 薄膜の優れた電気的特性、そして成長後の高温アニール処理 (PDA) により薄膜の電気的特性が向上することを報告してきた [3, 4]。今回、高温 PDA による電気的特性への影響を詳細に調査するべく、フォトキャパシタンス (PHCAP) 測定を実施した。

Figure 1 に、本実験で使用したショットキーバリアダイオード (SBD) の断面構造模式図を示す。2 枚の Sn ドープ n^+ - Ga_2O_3 (010) 基板の上に、Si ドープ Ga_2O_3 薄膜[ドナー濃度 (N_d) = $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$]を減圧ホットウォール MOVPE 装置で同時成長した。成長後、一方のエピ基板は高温 PDA (窒素雰囲気中、1150°C、60 分間) を施し (PDA 有り)、もう一方は PDA を行わず as-grown 状態 (PDA 無し) とした。そして、それら 2 枚のエピ基板の上に SBD を作製し、PHCAP 評価を行った。

今回実施した PHCAP 法の測定手順は次の通りである。(1) 順方向バイアスを 60 秒間印加し、 Ga_2O_3 薄膜中に存在するトラップに電子を捕獲させる。(2) 光照射およびアノード電圧 $V = 0 \text{ V}$ において容量-時間 ($C-t$) 測定を同時に開始する。この過程で、照射光の光子エネルギー ($h\nu$) に応じて、空乏層に存在するトラップが電子を放出することで C が増加する。光照射中の C が飽和したら光照射を停止する。(3) 照射停止後、 C が減少し飽和したことを確認し、 $C-t$ 測定を終了する。(4) 照射光の $h\nu$ を変更し (1) へ戻る。これら手順を複数の $h\nu$ において実施した。 $C-t$ 測定結果の一例を Fig. 2 に示す。(2) $t = 0 \text{ s}$ の C 値と (4) の C 飽和値の差分 ΔC から、 $h\nu$ 毎のトラップ密度 (N_t) を導出した [5]。

PHCAP 測定より算出した N_t を、 $h\nu$ に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。PDA 無し SBD は、どの $h\nu$ においても $N_t < 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と非常に小さい。対して、PDA 有り SBD は $h\nu = 3.5 \text{ eV}$ 付近に最大で $N_t \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と、PDA 無し SBD と比較して一桁以上大きな N_t が観測された。以上の結果は、高温 PDA により、 $E_c - 3.5 \text{ eV}$ 付近に $N_t \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のトラップが新たに生成されたことを示唆している。

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 (第二期) (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). [2] J. Yoshinaga *et al.*, Appl. Phys. Express **18**, 055503 (2025). [3] J. J. Morihara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 080901 (2024). [4] 森原他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Y1311-9 (2025). [5] H. Takane *et al.*, Phys. Status Solidi B **258**, 2000622 (2021).

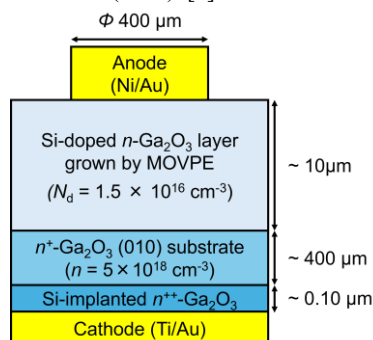


Fig. 1 Cross-sectional schematic of Ga_2O_3 (010) SBD structure.

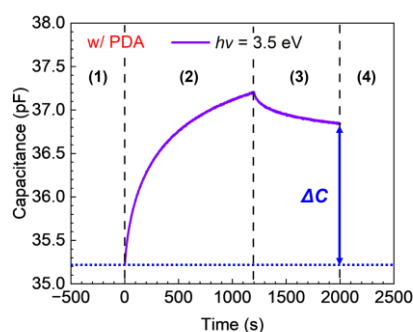


Fig. 2 Typical $C-t$ curve obtained from PHCAP measurement.

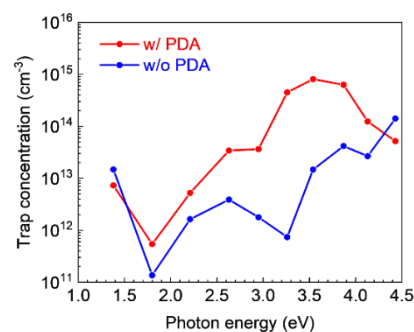


Fig. 3 $h\nu$ dependence of N_t in Si-doped Ga_2O_3 SBDs fabricated with and without PDA.

MBE 成長した窒素ドーパ Ga₂O₃ 薄膜中の窒素原子の熱拡散 Thermal Diffusion of Nitrogen Atoms in Nitrogen-Doped Ga₂O₃ Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy

大阪公立大院工¹, 情通機構² ○(M2)稲嶋 仁¹, (M2)上原 知起¹, (M1)辻本 晃基¹,
(M1)寺村 祐輔¹, 本田 智子¹, 東脇 正高^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, NICT² ○Jin Inajima¹, Tomoki Uehara¹, Kohki Tsujimoto¹,
Yusuke Teramura¹, Satoko Honda¹, Masataka Higashiwaki^{1,2}

E-mail: sk24068w@st.omu.ac.jp

窒素 (N) は、Ga₂O₃ 中でディープアクセプタとして振る舞うことが知られており、N ドープ Ga₂O₃ 薄膜は多様なデバイスへの応用が期待される。前回我々は、高い結晶性、表面平坦性を保ったまま、 $N = 3.0 \times 10^{18} - 4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と幅広い濃度の N ドープ Ga₂O₃ 薄膜を分子線エピタキシー (MBE) 成長可能であることを報告した [1]。今回、得られた N ドープ Ga₂O₃ 薄膜中の N 原子が、Ga₂O₃ 結晶に取り込まれ結合に寄与しているのか、もしくは格子間に留まっているのかを確認するため、高温アニール前後での N 濃度プロファイルを比較したので報告する。

本研究で使用したサンプルは、*n*-Ga₂O₃ (010) 基板 ($n \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 上に、厚さ 200 nm 狙いで N ドープ Ga₂O₃ 薄膜を MBE 成長した構造である。アニール前の二次イオン質量分析 (SIMS) で、 $N = 3.0 \times 10^{18}, 3.8 \times 10^{19}, 4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の 3 種類の N ドープ Ga₂O₃ 薄膜を用いた。アニールは、赤外線ランプ加熱装置を用いて、N₂ 雰囲気中、1000°C、20 分間行った。なお、大気中に存在するシロキサン等による Ga₂O₃ 基板表面汚染により、今回使用したサンプルの MBE 薄膜/基板界面に、高濃度 Si ドープ領域 ($\text{Si} = 1 - 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) が存在することを確認している。

Figure 1(a), (b) に、それぞれアニリング前後の N ドープ Ga₂O₃ 薄膜および *n*-Ga₂O₃ 基板中の N 濃度の深さ方向 SIMS プロファイルを示す。アニール後、MBE 薄膜中の N 濃度は、アニール前と比較して 60% - 70% となっている。これは、Ga₂O₃ 薄膜中の N 原子の半分以上が O サイトへ取り込まれ、結晶結合へ寄与したことを示す。一方残りの N 原子は格子間に存在し、それらが高温アニール中に基板側へ拡散したと考えられる。N = $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルでは、拡散した N 原子が、MBE 薄膜/基板界面の高濃度 Si ドープ領域に凝集したことを示すピークが見て取れる。これは、拡散した N 原子の分布が、電荷中性条件に強く依存していることを示唆している。N = $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の場合も同様に、界面に N 凝集に伴う小さなピークが観察されるが、*n*-Ga₂O₃ 基板中にも拡散している。N = $2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合、MBE 薄膜中の N 濃度は、界面の Si 濃度より一桁大きい場合 N ピークは存在せず、*n*-Ga₂O₃ 基板中での単調な熱拡散に伴う N 濃度プロファイルが観察された。この基板中 N 濃度プロファイルから、拡散方程式に基づき算出した N 原子の拡散係数は $D = 5.88 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ となった。

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 (第二期) (環境省連携事業)」の委託を受け実施したものである。

[1] 稲嶋他、第 72 回応用物理学会春季学術講演会予稿集、16p-Y1311-1 (2025).

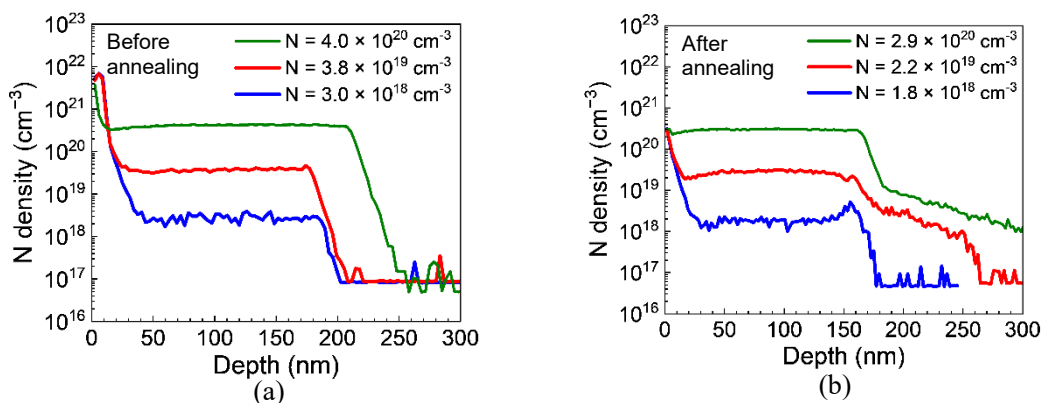


Fig. 1 SIMS depth profiles of N densities in MBE-grown Ga₂O₃ thin films and *n*-Ga₂O₃ substrates (a) before and (b) after annealing at 1000°C.

反応性イオンエッチングにより窒素ドーピングした $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) 基板の構造および電気的特性評価

Structural and Electrical Characterization of $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) Substrate doped with Nitrogen by Reactive Ion Etching

大阪公立大院工¹, 情通機構² ◯(M2)峰山 滉正¹, 東脇 正高^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, NICT², ◯Akimasa Mineyama¹, Masataka Higashiwaki^{1,2}

E-mail: sj24911y@st.omu.ac.jp

以前、我々の研究室では、窒素 (N) ラジカル照射を用いた Ga_2O_3 基板への N ドーピングを試みた。結果、表面近くに高濃度の N が取り込まれていることが確認されたが、その分布は表面極近傍に限定されており、N ドーピング手法としては期待した効果が得られなかった [1]。今回、窒素反応性イオンエッチング (N_2 RIE) による Ga_2O_3 基板への N ドーピングを試みたので報告する。

$n\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) 基板表面に対して、① N_2 RIE 無し、② N_2 RIE $\Rightarrow$ バッファードフッ酸 (BHF) 処理、③ N_2 RIE $\Rightarrow$ BHF 処理 $\Rightarrow$ アニール、④ N_2 RIE $\Rightarrow$ アニール $\Rightarrow$ BHF 処理した 4 種類の試料を用意した。 N_2 RIE 条件は RF パワー 200 W、 N_2 流量 100 sccm、30 分間、アニールは N_2 雰囲気中 1000°C 、20 分間行った。なお BHF 処理は、 N_2 RIE 中にチャンバー内で石英製のトレイがスパッタされたことで、基板表面に堆積した SiO_x 除去を目的として実施した。以上 4 条件の試料について、構造評価を行った後、ショットキーバリアダイオード (SBD) を作製し、電気的特性評価を実施した。

二次イオン質量分析法 (SIMS) による、4 種類の試料それぞれの N 濃度の深さプロファイルを Fig. 1 に示す。試料①と比較して、試料②は表面から深さ 30–50 nm まで N 濃度が 1 桁程度大きくなっていることから、 N_2 RIE プロセスによって Ga_2O_3 基板表面付近に高濃度 N ドーピングが実現していることが分かる。また、試料③、④については、試料②と比較して、共に表面から 170 nm 程度の深さまで濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の N が検出された。これは、 N_2 RIE によって基板表面近傍にドーピングされた N が、アニール処理により熱拡散したためであると考えられる。

作製した SBD の静電容量–電圧 ($C\text{-}V$) 特性を Fig. 2 に示す。試料①と比較して、試料②は C が大きく減少していることから空乏層幅が増加していることが分かる。これは、 N_2 RIE によって Ga_2O_3 基板表面付近にドーピングされた N が電氣的に活性であるためと考えられる。また、試料③、④については、試料②よりもさらに C が減少しており、アニール処理によって拡散した N が $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板中のドナーを補償したことで、空乏層幅が更に増加したことが伺われる。以上の結果より、 N_2 RIE が Ga_2O_3 に対する N ドーピング手法として有効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 (第二期) (環境省連携事業)」の委託を受け実施したものである。

[1] 谷口他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 20p- A302-15 (2023).

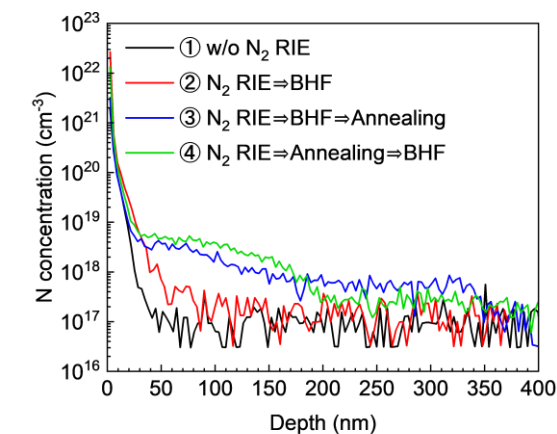


Fig. 1 SIMS depth profile of N concentrations in Ga_2O_3 substrates with and without N_2 RIE.

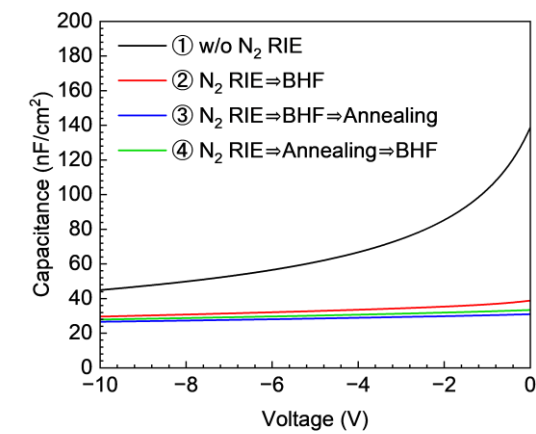


Fig. 2 $C\text{-}V$ characteristics of Ga_2O_3 SBDs with and without N_2 RIE.

β -Ga₂O₃ 基板表面の GaCl エッチングと HVPE ホモエピタキシャル成長への影響

GaCl etching of β -Ga₂O₃ substrates and its effect on homoepitaxial growth by HVPE

東京農工大院工¹, 情通機構², 大阪公立大院工³

°(M2)角田 健太郎¹, (M1)木川 孝俊¹, 大槻 匠², 上村 崇史², 東脇 正高^{2,3}, 熊谷 義直¹

Tokyo Univ. of Agric. and Tech.¹, NICT², Osaka Metropolitan Univ.³

°Kentarō Kakuta¹, Takatoshi Kikawa¹, Takumi Ohtsuki², Takafumi Kamimura²,

Masataka Higashiwaki^{2,3}, and Yoshinao Kumagai¹

E-mail: s246355t@st.go.tuat.ac.jp

β -Ga₂O₃ はその高い絶縁破壊電界強度から次世代パワーデバイス材料として期待され、デバイス作製のためにホモエピタキシャル層成長が各種手法で検討されている。当グループでは、ハロゲン化物気相成長(HVPE)法を用いた高純度層の高速成長[1]及び n 型導電性制御[2]を報告してきた。しかし、 β -Ga₂O₃ には適当な化学エッチャントがなく、成長法に依らず基板表面に Si 汚染や加工傷が残留してしまう問題がある。そこで今回、HVPE 成長における Ga 源である GaCl による基板表面の *in situ* エッチングの可否を熱力学解析および実験により検討し、GaCl エッチングによってホモエピタキシャル成長層の結晶性が向上することが分かったので報告する。

β -Ga₂O₃ 基板表面に不活性ガス (IG) をキャリアガスに用いて GaCl を供給した際に同時に生じる 7 つの平衡反応に關与する 10 ガス種の平衡分圧を基板温度に対して算出した。Fig. 1 に常圧下、GaCl 供給分圧 1.0×10^{-3} atm、反応温度 400 ~ 1600°C において β -Ga₂O₃ 基板直上に存在するガス種の平衡分圧の温度依存性を示す。反応温度の増加に伴って GaCl₂ 及び Ga₂O の平衡分圧が増加することからエッチングの進行が示唆され、それらの分圧比から正味のエッチング反応は β -Ga₂O₃ (s) + 8 GaCl (g) = 4 GaCl₂ (g) + 3 Ga₂O (g) と考えられる。実際に SiO₂ マスクパターン付き β -Ga₂O₃(010) 基板を作製し、1000°C において GaCl を供給後に段差測定したところ、0.92 nm/min のエッチング速度が確認された。また 30 s の GaCl エッチング後に HVPE 成長させたホモエピタキシャル層の結晶性は GaCl エッチングを行わなかった場合に比べて向上することが分かった。

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(第二期)(環境省連携事業)の委託を受け実施したものである。この研究の一部は NICT 先端 ICT デバイスラボで実施された。

[1] H. Murakami *et al.*, Appl. Phys. Express **8**, 015503 (2015).

[2] K. Goto *et al.*, Thin Solid Films **666**, 182 (2018).

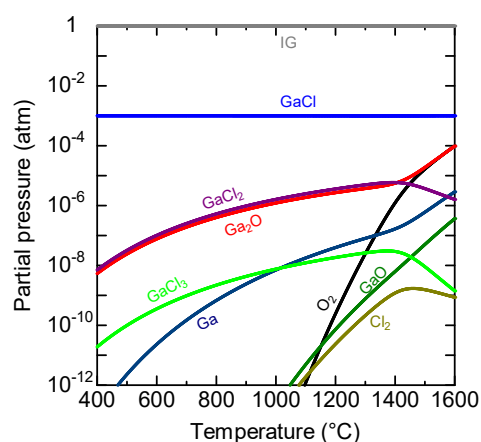


Fig. 1. Temperature dependence of equilibrium partial pressures of gaseous species over β -Ga₂O₃ under a GaCl supply of 1.0×10^{-3} atm.

Ga₂O₃ 薄膜の rf 窒素プラズマ支援 ALD 成長とその電気特性評価

Fabrication of nitrogen doped Ga₂O₃ thin films by rf plasma-assisted ALD and the electrical characterization

阪公大工¹ °阿多 翔大¹, 古川 勝裕¹, 相馬 永¹, 吉村 武¹, 藤村 紀文¹

Osaka Metropolitan Univ.¹, °S. Ata¹, K. Furukawa¹, H. Soma¹, T. Yoshimura¹, N. Fujimura¹

E-mail : fujim@omu.ac.jp

【はじめに】ワイドバンドギャップ半導体 β -Ga₂O₃ の p 型制御に向けたアクセプタドーピングの候補として窒素が検討されているが、そのアクセプタ準位は約 1.3 eV 程度であり、室温での電気活性化は困難である[1]。一方で、N ドープ Ga₂O₃ と n 型 Ga₂O₃ の接合により、およそ 3 eV のビルトインポテンシャルが形成すると考えられる。本研究室では、窒素ドーピングプロセスとして、基板近傍の制限された極めて狭い空間（約 130 cm³）において放電および ALD 原料導入が可能な独自の ALD 装置を開発し、装置内に設置した rf プラズマの評価を進めてきた。発光分光分析により、当該 rf 窒素プラズマからは Si や Ge の室温窒化が可能な高反応性窒素種 N₂ second positive system [2] が生成されていることを確認した。この活性種を β -Ga₂O₃ 基板に照射して作製したショットキーダイオードにおいては、表面窒化が確認され、さらに、空乏層幅の増加とドナー濃度が減少した[前回応物]。本報告では、rf 窒素プラズマ支援 ALD 成長による N ドープ Ga₂O₃ の薄膜成長を試みた結果を報告する。

【実験方法及び結果】900°C窒素雰囲気アニールを施した(010) Ga₂O₃ 単結晶基板上に N ドープ Ga₂O₃ の ALD 成長を行った。Ga プリカーサーとして TMG を用い、酸化源として酸素/窒素混合ガスを用いた rf プラズマを用いた。ここでは、酸素と窒素の導入比 1:9 の混合プラズマを用いた plasma-ALD 成膜を行った結果を示す。プラズマ照射時の RF 電力を 50 W, 100 W, 150 W と変化させて 700 サイクル成膜した。その時の AFM 画像を Fig.1 に示す。RF 電力の増加に伴い RMS は 0.71~1.3 nm へと増加し、粒状形状の形成が確認された。また、RF 電力 150 W で 100 サイクル成膜した試料について SIMS 分析を行った結果を Fig.2 に示す。N 濃度は約 2×10^{20} cm⁻³ で約 5 nm 程度の膜厚の Ga₂O₃ 膜が形成されており、Ga および O の組成比には大きな変化は確認できなかった。当日は ALD で成長させた窒化膜の電気的特性の評価も含めて議論を行う。

【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（第二期）」の委託を受け実施した。

【参考文献】 [1] L. Dong et al., J. Alloys Compd. 712, 379 (2017). [2] R. Hayakawa et al., Thin Solid Films, 506-507, 423 (2006).

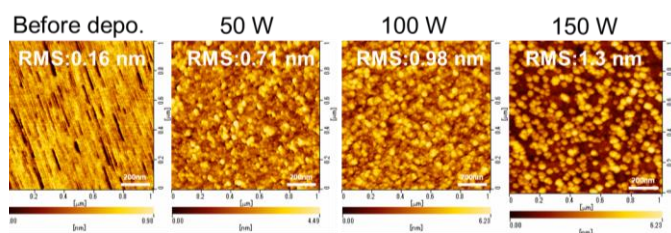


Fig.1 AFM images of Ga₂O₃ films grown at different rf powers

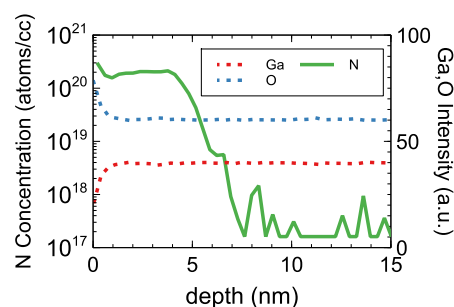


Fig. 2 SIMS depth profiles of Ga, O and N in Ga₂O₃ ALD films

Hf 系強誘電体/WBG 半導体 β -Ga₂O₃ 界面電子構造の解析

Analysis of electronic structure of Hf-based ferroelectric/ β -Ga₂O₃ interface

阪公大工 °古川 勝裕, 阿多 翔大, 吉村 武, 藤村 紀文

Osaka Metro. Univ., °K. Furukawa, S. Ata, T. Yoshimura, N. Fujimura

E-mail: fujim@omu.ac.jp

【はじめに】 β -Ga₂O₃ は、4.7–4.9 eV の大きなバンドギャップを有し、8 MV/cm もの高い絶縁破壊電界と優れたバリガの性能指数を示すことから、次世代パワー半導体として注目されている [1]。また、Hf 系強誘電体は、3 nm 程度の極薄膜で強誘電性を示すことから [2]、高集積強誘電体ゲートトランジスタ (FeFET) への応用が期待されている。Hf 系強誘電体は準安定相である Orthorhombic (O) 相のみが強誘電性を示すため、Y や Si などの不純物ドーピング、酸素欠陥の導入、キャップアニール等の手法による O 相の安定化に関する研究が推進されている [3–5]。これらを積層することによる酸化物絶縁体/酸化物半導体 MOS 構造において、Hf 系強誘電体がもつ 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ にもおよぶ巨大な自発分極が界面の急峻なバンドベンディングを誘起し、 β -Ga₂O₃ にドーピングされた窒素によって形成する約 1.2 eV の深さのディープアクセプタが活性化される可能性が考えられる。今回は、同一チャンバー内で β -Ga₂O₃ 上への N₂ 照射を行うことのできる新たな ALD 装置を用いて HfO₂/ β -Ga₂O₃ 構造を作製し、裏面電極や界面窒化、および HfO₂ の相形成が界面電子構造に及ぼす影響について、電気的測定を用いて解析した結果について報告する。

【実験方法および結果】N₂ 照射を行っていない (010) β -Ga₂O₃ 基板上に、約 10 nm の HfO₂ 薄膜を成長温度 250 °C の熱 ALD 法で作製した。前駆体には TEMA Hf、酸化源には H₂O を用いた。成長後、N₂ 雰囲気中で 800 °C の結晶化アニールを行った。結晶性は微小角入射 X 線回折 (GIXRD) により評価した。その結果を Fig. 1 に示す。この試料には強誘電相である O 相形成のためのドーピング等を施していないため、M 相、T 相、O 相の混相が成長している。ピーク面積を計算すると、66 % が M 相、34 % が O/T 相と見積もられた。この試料の誘電特性評価に向け、 β -Ga₂O₃ 基板下部への Ohmic 接触のため、Si イオン注入を行った後に Ti/Au 電極を EB 法により作製した。この試料に対し C-V 測定を行った結果を Fig. 2 に示す。MOS 構造の良好な C-V 特性が得られており、蓄積容量から HfO₂ の誘電率は 19 と求められた。また、強誘電性由来のヒステリシスはほとんど見られず、GIXRD 測定結果と合わせて常誘電体相が支配的に成長していることが示唆される。当日は、強誘電相形成や界面窒化も含めて、誘電体/ β -Ga₂O₃ 界面の電子状態に関して議論する。

【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 (第二期)」の委託を受け実施した。

【参考文献】 [1] M. Higashiwaki et al., *Semicond. Sci. Technol.* **2016**, *31*, 034001 [2] M. E. McBriarty et al., *Phys. Status Solidi B* **257**, 1900285 (2020). [3] L. Xu, et al., *J. Appl. Phys.* **122**, 124104 (2017). [4] Y. Zhou, et al., *Comput. Mater. Sci.* **167**, 143-150 (2019). [5] K. Takada, et al., *Adv. Electron. Mater.* **7**, 2100151 (2021).

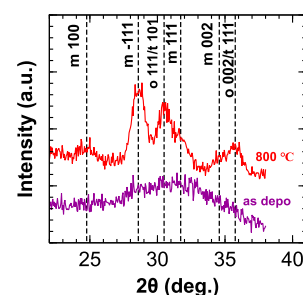


Fig. 1 GIXRD patterns of HfO₂ annealed at 800 °C on (010) β -Ga₂O₃ substrate.

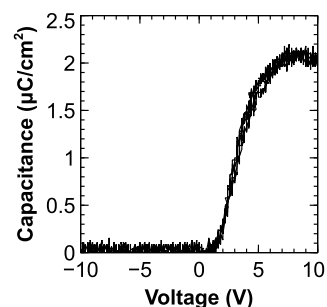


Fig. 2 Result of C-V measurement of HfO₂ on (010) β -Ga₂O₃.

ダイヤモンド基板上に成膜したエピタキシャル成長 β -Ga₂O₃ の S/TEM による構造解析Structure analysis by S/TEM for β -Ga₂O₃ epitaxial films

deposited on diamond substrates

九大院総理工¹, 九大超顕微², 九工大工³ ○(M2)御園 樹¹, 根北 翔¹, 高 紅葉²,
池上 悠登¹, Sreenath M. V.¹, 王 毅心¹, 片宗 優貴³, 檜木野 宏¹, A. Zkria¹, 吉武 剛¹

IGSES, Kyushu Univ.¹, URC, Kyushu Univ.², Kyushu Inst. Technol.³ :

○I. Misono¹, S. Nekita¹, H. Gao², Y. Ikegami¹, Sreenath M. V.¹, Y. Wang¹,

Y. Katamune³, H. Naragino¹, A. Zkria¹, T. Yoshitake¹

E-mail: itsukimisono_1114@kyudai.jp

β -Ga₂O₃ はワイドバンドギャップ(4.9 eV)や高い絶縁破壊電界(6.5 MV/cm)を有し、次世代パワーデバイスへの応用が期待される^[1]。一方、 β -Ga₂O₃ は熱伝導率が極めて低く、デバイス動作時の自己発熱による破壊が懸念されている。そこで、当研究室では熱伝導率が物質中最高ダイヤモンドとのヘテロ構造を用いることで、課題解決に取り組んできた。ダイヤモンドと β -Ga₂O₃ は格子不整合率が-1.6~2.2%と小さく、p-n 接合ではスパイクのない連続的なヘテロバンド構造を持つ。このことから理想的なヘテロ構造のペアとして期待されており^[2]、近年では RF マグネトロンスパッタリング(RFMS)を用いて、ダイヤモンド(111)基板上への β -Ga₂O₃ ヘテロエピタキシャル成長に成功している^[3]。既報では界面のエピタキシャル構造を X 線回折や結晶構造モデルから予想していたが、その詳細は明らかになっていない。また、結晶性低下や表面粗さ増加の要因となる 3 次元成長の存在も確認された。そこで本研究では、走査/透過電子顕微鏡(S/TEM)を用いた、 β -Ga₂O₃/ダイヤモンド界面構造の解析や、3 次元成長抑制に向けた成長様式の詳細調査を目的とする。

β -Ga₂O₃ 薄膜は RFMS を使用し Ar ガス、Ga₂O₃ 焼結体ターゲットを用いてダイヤモンド(111)基板上に基板温度 700°C で成膜した。得られた薄膜の一部を収束イオンビームにより電子線が透過可能な 100 nm 以下に薄膜化し、S/TEM 観察を実施した。

Figure 1 に β -Ga₂O₃/ダイヤモンド界面における High Resolution(HR)-TEM 像を示す。電子線入射方位はいずれもダイヤモンド[1-10]である。 β -Ga₂O₃ 膜の HR-TEM 像においては β -Ga₂O₃<010>と β -Ga₂O₃<132>の原子配置が確認されたことから、既報で予想された β -Ga₂O₃<010>//ダイヤモンド[1-10]と β -Ga₂O₃<132>//ダイヤモンド[1-10]のエピタキシャル関係が認められた。また、成長様式解明を目的とした電子線回折マッピングでは、成長様式の違いは成長ドメインの違いに由来することが示唆された。This work is partially

financially supported by Joint Development Project between TSMC and Kyushu University.

[1] M. Higashiwaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 013504.,

[2] P. Sittimart *et al.*, *AIP Adv.* **11** (2021) 10, [3] T. Kusaba *et al.*, *Appl. Phys. Express* **16** (2023) 10.

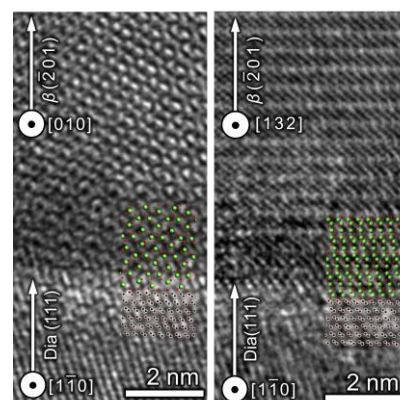


Figure 1 HR-TEM image of β -Ga₂O₃/diamond interface.

Si ドーピングが単結晶ダイヤモンド(111)基板上に成膜した β -Ga₂O₃ 膜の結晶性に与える影響

Effect of Si-doping on crystallinity of β -Ga₂O₃ films deposited on single crystalline diamond (111) substrates

九大総理工¹, 九工大工², 産総研³ ○(M1)池上 悠登¹, Sreenath M. V.¹, 王 毅心¹,
御園 樹¹, 片宗 優貴², 檜木野 宏¹, 大曲 新矢³, 蔭浦 泰資³, A. Zkria¹, 吉武 剛¹
IGSES, Kyushu Univ.¹, Kyushu Inst. Technol.², AIST³ ○Y. Ikegami¹, Sreenath M. V.¹, Y. Wang¹,
I. Misono¹, Y. Katamune², H. Naragino¹, S. Ohmagari³, T. Kageura³, A. Zkria¹, T. Yoshitake¹
E-mail: yuto_ikegami@kyudai.jp

β -Ga₂O₃はウルトラワイドバンドギャップや高絶縁破壊電界強度、熱的・化学的安定性を有し、極環境パワーデバイスや光学デバイスへの応用が期待されている。しかし、熱伝導率が極めて低く、p型伝導の実現が困難であるといった課題がある。そこで、p型伝導の制御が容易で、物質中最高の熱伝導率を持つダイヤモンドとのpnヘテロ構造により本問題解決に取り組んできた。近年、pnヘテロ接合のエネルギーバンド構造にスパイクが存在しないことや^[1]、アンドープ β -Ga₂O₃焼結体ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタリング(RFMS)法によるエピタキシャル膜の成長を報告している^[2]。本研究では、n型 β -Ga₂O₃薄膜の作製に向け、Siドーパターゲットを用いた際の β -Ga₂O₃薄膜の結晶構造変化について議論する。

基板温度をアンドープ β -Ga₂O₃エピタキシャル膜が得られた700°Cに制御し、SiO₂を0.1-2.0 wt%添加したGa₂O₃焼結体ターゲットを用いてRFMSにより β -Ga₂O₃薄膜を成膜した。得られた薄膜の結晶構造はX線回折(XRD)により評価した。

Figure 1(a)に2 θ / θ スキャン測定結果を示す。0.1 wt%添加ターゲットを用いて成膜した β -Ga₂O₃膜では β -Ga₂O₃{-201}とダイヤモンド(111)に帰属されるピークのみが確認された。また0.5 wt%と2.0 wt%ではピークが確認されず、特に2.0 wt%ではアモルファスを示すハローパターンを確認した。加えて、2 θ スキャンでは0.5 wt%で複数の多結晶成分に起因する回折ピークを確認した一方、2.0 wt%ではピークを確認できなかった(Fig.1(b))。これらのXRDパターンから0.5 wt%以上では、ヘビードーピングによる顕著な結晶性低下が引き起こされたと推定される。一方、0.1 wt%では明確な結晶性の低下は確認されず、エピタキシャル成長を示す極点図が得られた。これより、低濃度SiO₂添加ターゲットを用いた成膜により、エピタキシャル成長への悪影響を抑えつつ、Siドーピングが実現できることが示唆された。

This work is partially financially supported by Joint Development Project between TSMC and Kyushu University.

[1] P. Sittimart *et al.*, *AIP Adv.* **11**, 105114 (2021). [2] T. Kusaba *et al.*, *Appl. Phys. Express* **16**, 105503 (2023).

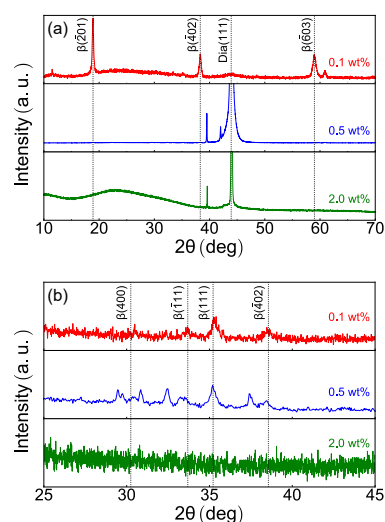


Figure 1 (a) XRD patterns of 2 θ / θ scans and (b) 2 θ scans of β -Ga₂O₃ films on single crystalline diamond (111) substrates.

高圧を活用したルチル型 GeO₂ 薄膜のガラス基板上への作製

Fabrication of rutile-type GeO₂ films on glass substrates under high pressure

中部大院工¹, 物質・材料研究機構²

○柴田敬司¹, 川村史朗², 宮川仁², 遊佐齊², 山田直臣¹

Chubu Univ.¹, NIMS²

°K. Shibata¹, F. Kawamura², M. Miyakawa², H. Yusa², N. Yamada¹

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

【緒言】ルチル型 GeO₂(r-GeO₂)は優れたパワー半導体になり得ると期待されている[1]。しかし、GeO₂は石英型、非晶質、ルチル型の生成エネルギーが近接しており、薄膜形成時に混相薄膜となることが多い[2]。そのため、単相の r-GeO₂ 薄膜を成長させるにはエピタキシャル安定化が不可欠であった[3, 4]。エピタキシャル安定化なしで r-GeO₂ 薄膜を得た報告はない。r-GeO₂はGeO₂のうち、最も密度が高い相 (6.26 g/cm³) であり、高圧で安定化することが予想される。我々は、圧力として GPa 級の高温高圧熱処理(HPHT)により高密度相の薄膜を得る技術を確立している[5, 6]。この技術を応用し、エピタキシャル安定化なしで r-GeO₂ 薄膜を得ることに取り組んだ。

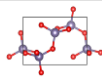
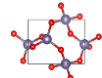
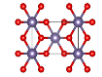
【実験】非晶質 GeO₂ 前駆体薄膜を HPHT あるいは大気下での熱処理(APHT)で結晶化させた。非晶質前駆体は、Ge ターゲットを用いた反応性スパッタ法で無アルカリガラス基板上へ作製した。全圧 0.5 Pa、Ar+O₂ 雰囲気中(Ar : O₂=1 : 9)の混合ガス中で基板を加熱せずに成膜を行った。得られた非晶質前駆体薄膜を高圧セルに封入し、ベルト型高圧装置を用いて HPHT を行った。HPHT の条件は、圧力 6.5 GPa、温度 700 °Cとした。APHT の熱処理温度も同じである。対照実験として、500 °Cに加熱した基板へ結晶性の GeO₂ 薄膜を直接成膜することも試みた。基板温度以外の条件は、非晶質前駆体の成膜条件と同じである。得られた薄膜の結晶構造を X 線回折法(XRD)により評価した。

【結果と考察】HPHT では狙い通り単相の r-GeO₂ 薄膜が得られた。そのバンドギャップを光学的に求め

たところ、4.6 eV であった。この値は文献値 4.7 eV[1] とほぼ一致した。一方、APHT では、六方晶の石英型 GeO₂ (qz-GeO₂) が生成した。qz-GeO₂ は GeO₂ のうち、密度が中程度の相 (4.65 g/cm³) である。直接成長実験では、クリストバライト型 GeO₂(cr-GeO₂)が得られた。cr-GeO₂ は多形のなかで最も低密度な相 (3.95 g/cm³) である。その他の成膜条件を検討したが、ルチル型の GeO₂ が生成することはなかった。

以上の実験で得られた結果をまとめると、表 1 のようになる。つまり、作製プロセスの圧力が高くなるにつれて、密度が高い相が優先的に生成する傾向が掴めた。エピタキシャル安定化なしで r-GeO₂ を得るためには、高圧プロセスが有利であることがわかった。

表 1. プロセス圧力と生成する相の関係

	圧力	構造	密度
直接成長	0.5 Pa		3.95 g/cm ³
APHT	0.1 MPa		4.65 g/cm ³
HPHT	6.5 GPa		6.26 g/cm ³

【謝辞】

本研究は NIMS 連携拠点制度の支援により実施された。

【参考文献】

1) K. Bushick et al., *Appl. Phys. Lett.* **117**, 182104 (2020).
2) S. Chae et al., *Appl. Phys. Lett.* **117**, 072105(2020).
3) H. Takane et al., *Appl. Phys. Lett.* **119**, 062104 (2021).
4) T. Suzuki et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **8**, 7796 (2025).
5) K. Makiuch et al., *Cham Mater.* **35**, 2095 (2023).
6) K. Makiuch et al., *Mater Lett.* **358**,135830 (2024).

パルスレーザー堆積法によるルチル型 GeO_2 の 安定条件と成長メカニズム

Phase stabilization and growth mechanism of rutile-type GeO_2 by pulse laser deposition

科学大元素¹, 科学大フロ研², °鈴木 朝也¹, 坂番 要¹,

井手 啓介^{1,2}, 片瀬 貴義^{1,2}, 平松 秀典^{1,2}, 細野 秀雄¹, 神谷 利夫^{1,2}

MDXES, Science Tokyo¹, MSL, Science Tokyo², °Tomoya Suzuki¹, Kaname Sakaban¹,

Keisuke Ide^{1,2}, Takayoshi Katase^{1,2}, Hidenori Hiramatsu^{1,2}, Hideo Hosono¹, and Toshio Kamiya^{1,2}

E-mail: suzuki.t.dv@m.titech.ac.jp

【はじめに】

次世代の高耐圧パワーデバイス用半導体として、超ワイドギャップ酸化物半導体への関心が高まっており、特に、酸化ガリウム (Ga_2O_3) の研究開発が進められている。しかし、 Ga_2O_3 をはじめとする多くの酸化物半導体では p 型伝導の実現が困難であり、実用化に向けた大きな課題となっている。このような中、ルチル型酸化ゲルマニウム (r-GeO_2) が新たな有望材料として注目を集めている。 r-GeO_2 は $E_g = 4.68 \text{ eV}$ を有するワイドバンドギャップ酸化物であり、第一原理計算により p 型・n 型の両方のキャリアドーピングが可能であることが予測されている [1]。特異的に短い酸素間距離に起因する $\text{O } 2p$ 軌道間の強い反結合相互作用により、価電子帯上端のエネルギーが上昇し、正孔ドーピングが容易になる [2]。すでに様々な成長法による r-GeO_2 エピタキシャル薄膜の作製が報告されているが、高品質な単相薄膜の作製は依然として確立されていない。これは、 GeO_2 には平衡相である α 石英相やアモルファス相といった競合相が存在し、成長相の制御が難しいためである。これらの相の形成が異原子価イオンを用いたドーピングを妨げている。

本研究では、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて、成長温度 (T_g) と酸素分圧 (P_{O_2}) が GeO_2 薄膜の成長に与える影響を系統的に調べた。これらを制御することで、成長相の制御に成功した。

【研究内容】

PLD 法により c 面サファイア基板上に GeO_2 薄膜を成長させ、X 線回折法により相同定を行うことで、 T_g と P_{O_2} を軸とした GeO_2 薄膜の成長相図を構築した (右図)。その結果、 $T_g = 500 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ かつ $P_{\text{O}_2} \leq 10^{-1} \text{ Pa}$ の限られた条件下で r-GeO_2 エピタキシャル薄膜が得られた。 α 石英相はいずれの成長条件においても確認されなかった。しかし、低温・高酸素圧下 ($T_g = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} \geq 10^{-2} \text{ Pa}$) では成長速度が急激に増加し、アモルファス相の共存が見られ、 $T_g = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下ではルチル相は成長せずアモルファス相が支配的であった。一方、高温・低酸素圧条件下では、薄膜の再蒸発が顕著となり、 $T_g = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ では薄膜は成長しなかった。これらの結果より、アモルファス相の形成を抑えて r-GeO_2 の単相薄膜を得るには低 P_{O_2} 条件が不可欠であるが、この条件は GeO_2 薄膜の再蒸発と競合する領域であることが明らかとなった。 r-GeO_2 の成長と再蒸発の競合は、成長相の制御を複雑にするだけでなく、ドーパント濃度の制御も困難にしている。当日は GeO_2 薄膜の成長メカニズムについて詳細に議論する。

[1] S. Chae, et al., *Appl Phys Lett*, **114**, 102104, (2019).

[2] C. Niedermeier et al. *J.Phys.Chem.*, **124**, 25721, (2020).

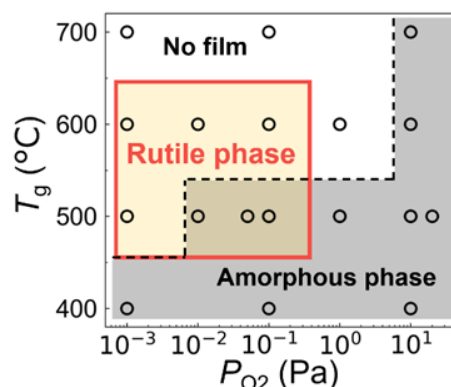


Figure. Growth Phase diagram of GeO_2 film deposited by PLD at different T_g and P_{O_2} .

ミスト CVD 法を用いた ϵ -GaFeO₃ 基板上に成膜する κ -Ga₂O₃ 薄膜の結晶成長メカニズム

Crystal Growth Dynamics of κ -Ga₂O₃ Thin Film on ϵ -GaFeO₃ Substrate with Mist-CVD

京工繊大¹, 明治大学² [○]杉元 実鈴¹, 加納 大成¹, 上田 修², 西中 浩之¹

Kyoto Inst. of Tech.¹, Meiji Univ.²

[○]Misuzu Sugimoto¹, Taisei Kano¹, Osamu Ueda² and Hiroyuki Nishinaka¹

E-mail: m4621020@edu.kit.ac.jp

κ 相酸化ガリウム(κ -Ga₂O₃)はパワー半導体として注目を集める酸化ガリウムの結晶多形の一つであり, 約 5eV の広いバンドギャップと強誘電体特性を持つことから次世代半導体材料として多くの研究が行われている。 κ -Ga₂O₃ の自発分極は GaN の約 10 倍であり^[1], 従来よりも高濃度の 2 次元電子ガス(2DEG)の形成が予測され, より高効率なパワーデバイスの実現が期待される。そのような中, 我々は κ -Ga₂O₃ の課題であった回転ドメインを ϵ -Ga₂O₃ 基板を用いることで単一ドメイン化に成功した^[2]。この κ -Ga₂O₃ のデバイス応用に向けて, ϵ -GaFeO₃ 基板上における成長機構の理解や結晶性の向上は不可欠である。そのため本研究は, ミスト CVD 法による κ -Ga₂O₃ 単結晶薄膜の成膜において膜厚と基板のオフ角の有無が結晶に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

本研究では先行報告^[2]を参考にし, (001) ϵ -GaFeO₃ 基板上に 1)基板のオフ角の有無, 2)薄膜の膜厚の 2 点を変化させた κ -Ga₂O₃ 薄膜試料を複数作製し, パラメーターが結晶の微細構造に及ぼす影響について調査した。まず逆空間マッピング(RSM)により格子構造の考察を行い, 格子緩和によって欠陥が生じ始める膜厚(臨界膜厚)を特定した。さらに, 走査型電子顕微鏡(SEM), 透過型電子顕微鏡(TEM), X 線回折法(XRD)を用い表面状態や結晶状態について詳細な調査を行った。

その結果, κ -Ga₂O₃ の臨界膜厚と格子緩和プロセスはいずれも基板のオフ角の有無に依存していることが判明した。1°オフ基板上の検討では, RSM より臨界膜厚は 118nm 以上 141nm 以下であると特定できた(Fig.1)。一方, 平坦な基板を用いた試料では, 格子緩和はより薄い 100 nm 付近から始まっていた。さらに, SEM を用いて成膜時間が同一の試料に対し基板のオフ角の有無の影響を比較調査した結果, オフカット基板上においてのみ, 転位だけでなくクラックによる格子緩和の発生が確認できた。これらの現象は基板オフ角の有無が薄膜の成長機構を変化させることが原因と考えられる。この結果は, κ -Ga₂O₃ 単体の成長機構の理解を深め, 成膜条件の最適化につながり, 今後のデバイス応用に寄与することが期待できる。当日はこれらの結果を詳細に報告予定である。

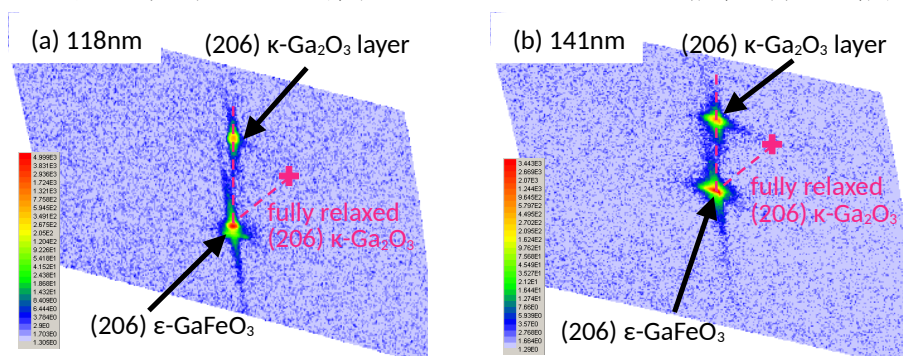


Fig.1. RSM around (206) reflection of κ -Ga₂O₃/ ϵ -GaFeO₃ at growth times of (a) 118 and (b) 141 min

[1] F. Mezzadri et al., Inorg. Chem. 55, 22, 12079–12084(2016).

[2] H. Nishinaka et al., ACS Omega, 5, 29585–29592 (2020).

ミスト CVD を用いた F ドープによる β -Ga₂O₃ の導電性制御

Controlling the Conductivity of F-doped β -Ga₂O₃ by Mist CVD

京工繊大¹, ミライズテクノロジーズ², °清家 一朗¹, 三宅 裕樹^{1,2}, 西中 浩之¹

Kyoto Inst. Tech¹, MIRISE Technologies Corp.², °Ichiro Seike¹, Hiroki Miyake^{1,2}, Hiroyuki Nishinaka¹

E-mail: m4621021@edu.kit.ac.jp

高い絶縁破壊電界を有し、融液法により大口径単結晶バルクが低コストに作成可能なことから β -Ga₂O₃ は次世代の低損失パワーデバイス材料として盛んに研究されている。デバイス応用に向けては、高品質な薄膜成長に加えてドーピングによるキャリア濃度制御が重要である。 β -Ga₂O₃ に関しては、Ga 側と置換する n 型ドーパントである Si, Ge, Sn によるキャリア濃度制御が報告されている[1-3]。その一方で、O 側と置換する n 型ドーパントである F に関しては第一原理計算で浅いドナー準位を取ることが示唆されているにもかかわらず[4]、実験的報告例は少ない。ZnO[5]や SnO₂[6]等の他の酸化物半導体ではデュアルドーピングにより、導電性が向上する報告がなされており、 β -Ga₂O₃ においても O 側のドーピングの確立は重要である。そこで本研究では NH₄F を F ドーパント原料として用い、ミスト CVD により F ドープ β -Ga₂O₃ 薄膜を成長させ、その評価を行った。

Fig.1 は F ドープ率が 30%の時の F ドープ β -Ga₂O₃ の AFM 像である。いずれのサンプルにおいても Fig.1 のような[100]方向にストライプ状の表面モフォロジーが見られており、RMS roughness においても 1nm 以下と非常に表面平坦性の高い薄膜が得られていることが確認された。Fig.2 は前駆体溶液中の F ドープ率とキャリア濃度の関係を示したものである。F ドープ率が増加するにつれてキャリア濃度が増加する傾向にあり、キャリア濃度は $1.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ から $2.3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の範囲で制御可能であった。またキャリア濃度 $1.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のとき最も高い移動度 $83.7 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となった。

[1] K.D. Leedy et al., APL Mater. 111, 012103 (2017). [2] E.Ahmadi et al., APEX Mater. 10, 041102 (2017). [3] A. Mauze et al., APL Mater. 8, 0211104 (2020). [4] J.B. Varley et al., Appl.Phys. Lett. 97, 142106 (2010). [5] K. Kang et al., Appl. Sur. Sci., 535, 147734 (2021). [6] K. Ravichandran. et al., Physica. B, 404, 4299-4302 (2009)

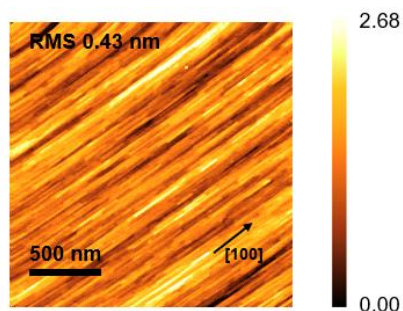


Fig1. AFM images of F-doped β -Ga₂O₃ with F30%

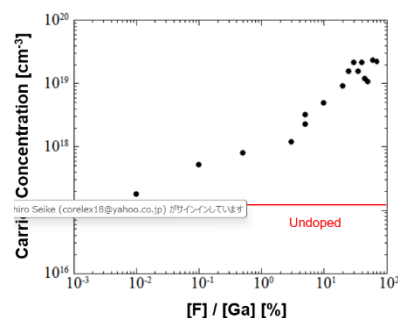


Fig2. Relationship between F doping ratio and carrier concentration of β -Ga₂O₃

PLD 法による Nb ドープ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 固溶体の結晶成長及び構造評価

Epitaxial Growth and Structural Characterization of Nb-Doped ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ Solid

Solutions by Pulsed Laser Deposition

明大理工¹, 物質・材料研究機構², 明大 MREL³

○(M1)渡邊 允晴^{1,2}, 小椋 厚志^{1,3}, 知京 豊裕², 長田 貴弘^{2,1}

Meiji Univ.¹, NIMS², MREL³

○Masaharu Watanabe^{1,2}, Atsushi Ogura^{1,3}, Toyohiro Chikyow², Takahiro Nagata^{2,1}

E-mail: ce251025@meiji.ac.jp, NAGATA.Takahiro@nims.gp.jp

【はじめに】 Ga_2O_3 は広いバンドギャップや高い絶縁破壊電界、その他優れた特性から次世代のワイドギャップ半導体として注目されている。しかし、純粋な Ga_2O_3 は酸化物半導体でありながら酸素空孔のイオン化エネルギーが高く、電気伝導への寄与が小さいとされている。このため、キャリア制御にはドーピングが一般的に用いられており、Si、Sn、Ge など、効果的な n 型ドーパントが多数報告されている。一方で、Ga-O 結合は強いイオン性を有しており、Fröhlich の相互作用により電子-極性光学型フォノン散乱がキャリア移動の妨げになると考えられている。我々はこれまでに、($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 固溶体化により Ga サイトを In で置換することによって、 $x = 0.7$ 以上の範囲において β - Ga_2O_3 構造を維持したまま n 型ドーピングに適した構造を作れることを報告した[1]。本研究は、 $x = 0.7$ 以上の($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 固溶体に Nb をドープしたときの($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ の結晶構造及びアニーリングによる結晶構造への影響について検討した。

【実験方法】0.5 wt.% - Nb:SrTiO $_3$ (111)基板(STO 基板)上にコンビナトリアルパルスレーザー堆積法を用いて、($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ ($x = 0.9, 0.75$)の Nb 濃度組成傾斜試料(0-10 wt.% Nb)を基板温度 500°C で作製した。結晶構造は 2 次元 X 線回折手法(2D-XRD)の $2\theta/\omega$ スキャンを用いて評価し、結晶相の同定に極点図による解析を実施した。また、 N_2 雰囲気下で 900°C、2 時間のアニーリングによる結晶化処理を行った。

【実験結果】Fig.1(a)に示す成膜後の試料の 2D-XRD の測定結果より、Nb 濃度が約 0-2 wt.% の範囲では、($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ ($x = 0.9, 0.75$)は 18.7° 付近に(-201)面由来のピークが確認され、 β 構造が維持されていることがわかった。一方、Nb 濃度がそれ以上になると同ピークが消失し、結晶性が劣化していることが明らかとなった。また、この試料に対してアニーリング処理を行

った結果、Nb 0-2 wt.% 領域での STO 基板のピークで規格化し評価すると、 β -($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ (-201)面由来のピーク強度が増加し、結晶性の向上が確認された。さらに、アニーリング前にはピークが現れていなかった高 Nb 濃度領域でも回折ピークが確認され、Nb 濃度増加に対して高角度側にシフトした。Ga と Nb のイオン半径の関係から、Nb が Ga サイトを置換する場合、Bragg 条件により回折ピークは格子定数の増加により Nb 濃度の増加に伴って低角側にシフトすると予想される。しかし、実際には高 Nb 濃度領域で高角側へのシフトが確認された。これは β -($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ の(-201)面ピークよりも僅かに高角側に(002)面のピークが現れる κ -($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ の存在による可能性が考えられる。すなわち、Nb 濃度の増加により、結晶相が β 相から κ 相へと転移している可能性が示唆された。発表では、より詳細な結晶構造解析と電気特性への影響について議論する。

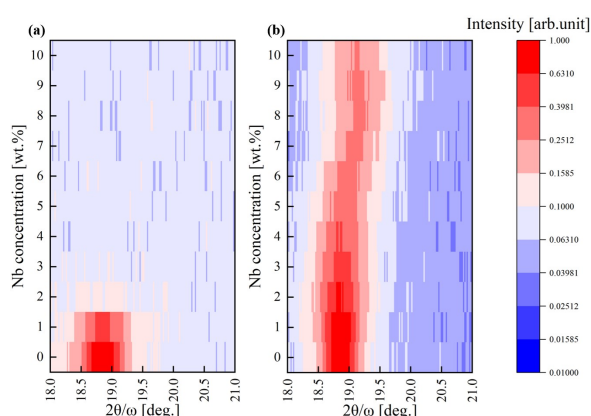


Fig.1. Heat map of XRD $2\theta/\omega$ scan profiles for the (a) as grown and (b) annealed ($\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}$) $_2\text{O}_3$ films.

参考文献

[1] 成 他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 21p-B203-12 (2022).

サファイア基板上 rs-MgO 薄膜の高温成長

High temperature growth of rs-MgO thin films on sapphire substrates.

立命館大理工¹, 東北大多元研², 岩崎電気(株)³, 立命館大総研⁴, 立命館大半導体応用研⁵

○木村航介¹, 川端重温¹, 嶋紘平², 松尾浩一³, 内田浩二³, 大野篤史³, 高橋勲⁴, 荒木努¹,

秩父重英², 金子健太郎^{4,5}

Col. of Sci. & Eng. Ritsumeikan Univ.¹, IMRAM-Tohoku Univ.²,

IWASAKI ELECTRIC Co., Ltd.³, ROST⁴, RISA⁵,

○K. Kimura¹, S. Kawabata¹, K. Shima², K. Matsuo³, K. Uchida³, A. Oono³, I. Takahashi⁴, T. Araki¹,

S. F. Chichibu², and K. Kaneko^{4,5}

E-mail: re0185ks@ed.ritsumei.ac.jp

岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛(rs-MgZnO)は真空紫外領域での発光が確認されており[1], 低圧水銀灯の代替材料として有望である. しかしながら, 発光素子として実用化を目指した場合, サファイアのような真空紫外領域で光吸収が少ない基板を用いる必要がある[2]. この時の課題は, サファイアと rs-MgZnO の結晶構造が異なる点であり, 高品質な薄膜を成長させるためにはバッファ層の導入が重要となる. 岩塩構造酸化マグネシウム(rs-MgO)は *c* 面サファイア基板上で<111>方向に配向成長し[3], rs-MgZnO 膜のバッファ層として利用することで格子歪を緩和することが出来る. 本研究では成長温度(T_g)と前駆体材料を変化させ, ミスト CVD 法により *c* 面サファイア基板上に rs-MgO 薄膜を成膜し, バッファ層としての有用性を評価した. T_g は 600°C から 1100°C まで 100°C 毎に変化させた. 原料溶液には $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を選択し, それぞれの前駆体濃度を 0.05 mol/L として 20 vol% の酢酸水溶液に溶解させた.

図1にX線回折測定による $2\theta/\omega$ プロファイルを示す. $T_g = 600^\circ\text{C}$ から 1000°C までの試料は rs-MgO 薄膜が<111>方向に配向成長したが, $T_g = 1100^\circ\text{C}$ では<001>方向へ配向した. rs-MgO 薄膜の(111)面回折のロックングカーブ測定では, T_g 上昇に伴い半値幅が増加し, 900°C で一度減少した後再び増加する傾向がみられた. また, 表面 AFM 観察では, T_g 上昇に伴い結晶粒サイズの減少が確認され, 900°C 前後において結晶粒の形状変化と RMS 値の急激な増加が確認された. 以上の結果から 900°C 成長において核形成の様式が変化し, その後の成長様式も変化したと考える. 当日は断面 TEM 観察の結果についても報告する.

[1] K. Ishii *et al.*, APEX **12**, 052011 (2019). [2] 木村航介他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Y1311-11 (2025). [3] S. Choopun *et al.*, APL **80**, 1529–1531 (2002).

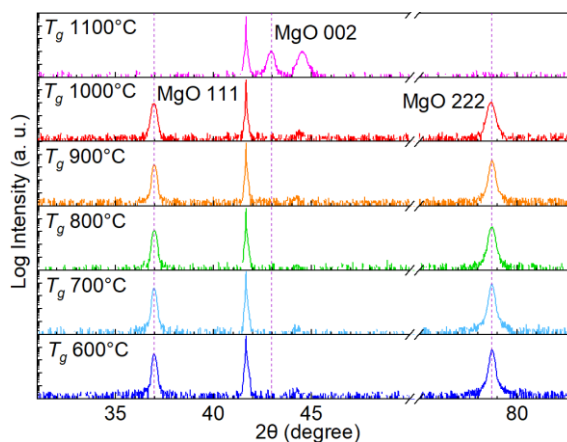


Fig. 1: X-ray $2\theta/\omega$ scanning profiles of rs-MgO film on *c*-plane sapphire substrate depending on T_g .

ミスト CVD 法による選択成長を用いた α -Ga₂O₃ 光導波路の検討

Investigation of α -Ga₂O₃ Optical Waveguides

Fabricated by Selective Area Growth using Mist-CVD

東大先端研¹, 東大生研² (M1) 豊島 慶大¹, 神野 莉衣奈¹, Pholsen Natthajuks², 岩本 敏^{1,2}

RCAST, Univ. of Tokyo¹, IIS, Univ. of Tokyo²

[○]Keidai Toyoshima¹, Riena Jinno¹, Natthajuks Pholsen², Satoshi Iwamoto^{1,2}

E-mail: keidai@iis.u-tokyo.ac.jp

α -Ga₂O₃ は、約 5.4 eV という非常に大きなバンドギャップを有する超ワイドギャップ半導体であり、予想される高い絶縁破壊電界強度から、次世代パワーデバイス材料として注目されている[1]。一方、そのフォトンクス応用については十分に検討が進んでいないが、広い波長帯域で透明で、屈折率の小さい sapphire 基板上にエピタキシャルに成長可能であることから[2]、可視～近赤外領域のフォトリックプラットフォームとしても活用できる可能性がある。我々のグループでは、ドライエッチングを用いた sapphire 基板上 α -Ga₂O₃ 光導波路の作製し、可視域での光伝搬を実証している[3]。しかし、ドライエッチングを用いた手法では、プロセス由来の側壁のラフネスにより光損失が生じることが課題となっている。本研究では、選択成長によるファセット面の形成[4]を利用して高品質な側壁を持つ導波路形成の可能性を検討した。

実際の α -Ga₂O₃ 導波路構造は、SiO₂ をマスクとしてミスト CVD 法を用いて選択成長により作製した。作製された導波路の断面構造は、導波路の伝搬方向と sapphire の *c* 面基板の結晶軸の関係に応じて変化した。*a* 軸方向の導波路ではファセット面として *r* 面と *s* 面が現れ断面形状が六角形となり (Fig. 1(a))、*m* 軸方向の導波路は *a* 面がファセット面として現れ長方形の断面形状となった (Fig. 1(b))。また、図中の幅 *w* と高さ *h* は今回作製した導波路では、*a* 軸方向で *w* = 2.3 μ m, *h* = 0.79 μ m となり、*m* 軸方向では *w* = 2.9 μ m, *h* = 0.80 μ m となった。それぞれの構造について電磁界シミュレータ Tidy3D を用いて伝搬モード解析を行い、通信波長帯の 1.3 μ m で光導波が可能であることを確認した (Fig. 1(c), (d))。さらに、幅 *w* が 2 μ m の条件では、高さ *h* を 0.48 μ m から 0.77 μ m の範囲にすることで、どちらの断面形状でもシングルモード導波路となることを数値解析で確認している。当日は、作製した α -Ga₂O₃ 導波路の構造評価および光学特性評価の結果について報告する予定である。

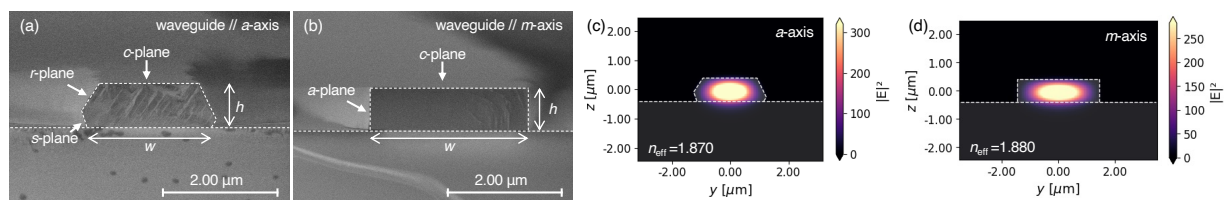


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of waveguides on *c*-plane sapphire substrates along the (a) *a*-axis and (b) *m*-axis. Simulated field distributions of the fundamental mode for waveguides along the (c) *a*-axis and (d) *m*-axis. The simulation wavelength is 1.3 μ m.

[1] Y. Oshima *et al.*, Appl. Phys. Lett. **121**, 260501 (2022). [2] D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 070203 (2012). [3] 飯嶋他、第 85 会秋季応物講演会, 20p-A22-12 (2024). [4] R. Jinno *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 120912 (2019).

[謝辞] 本研究の遂行にあたりご協力いただいた石田悟己氏、西岡政雄氏に深く感謝申し上げます。また、本研究は科学研究費補助金 (22H00298, 22H04962, 25K17958)、上廣 UTokyo 先端研支援プログラムの支援を受けて実施されました。

傾斜バッファ層/TiO₂ 基板上的 ルチル構造酸化ゲルマニウムエピタキシャル成長層を用いた 縦型 Schottky 障壁ダイオード

Vertical Schottky barrier diodes with r-GeO₂ epilayers
grown on graded (Ge_xSn_{1-x})O₂ buffer layers on TiO₂ substrate

○鐘ヶ江 一孝¹, 島添 和樹², 清家 一朗¹, 西中 浩之¹
(京都工繊大¹, 名工大²)

○K. Kanegae¹, K. Shimazoe², I. Seike¹, H. Nishinaka¹
E-mail: kanegae@kit.ac.jp

ルチル構造酸化ゲルマニウム(r-GeO₂)は、酸化ガリウムと同等の広いバンドギャップを有し、両極性ドーピングが可能であると理論予想されているため[1]、次世代パワーデバイス材料として注目を集めている。一方で、高品質な r-GeO₂ エピタキシャル成長層を得ることが難しく、これまで、電子デバイス応用に向けた検討は限定的であった[2]。我々のグループでは、r-GeO₂ エピタキシャル成長層と TiO₂ 基板の間に(Ge_xSn_{1-x})O₂ 傾斜バッファ層を導入することで、r-GeO₂ と TiO₂ の格子ミスマッチを段階的に緩和し、単相の r-GeO₂ エピタキシャル成長層を得ることに成功した[3]。本研究では、r-GeO₂ エピタキシャル成長を用いて縦型 Schottky 障壁ダイオード(SBD)を作製し、r-GeO₂ エピタキシャル成長層の電気的特性と SBD のデバイス特性を評価したので報告する。

ミスト CVD により、成長温度 850℃にて、Sb ドープ(Ge_xSn_{1-x})O₂ 傾斜バッファ層と r-GeO₂ エピタキシャル成長層を Nb ドープ TiO₂ 基板上に成長した。r-GeO₂ エピタキシャル成長層は、UID のもの[4]と Sb をドーピングした試料を作製した。r-GeO₂ エピタキシャル成長層表面に Ni Schottky 電極を、TiO₂ 基板裏面に Ohmic 電極を形成し、縦型 Schottky 障壁ダイオードを作製した。作製した Schottky 障壁ダイオードに対して、室温にて電流-電圧($I-V$)特性と容量-電圧($C-V$)特性を評価した。

SBD の $I-V$ 特性結果を Fig. 1 に示す。いずれの SBD においても明瞭な整流性が確認された。これらの SBD に対して、 $C-V$ 特性を評価し、実効ドナー密度の深さ分布を求めた。結果を Fig. 2 に示す。UID 試料については、傾斜バッファ層にドーピングした Sb が結晶成長中に拡散し、一部がドナーとして働いた結果、Fig. 2 に示すような指数関数的な実効ドナー密度の分布を示したと考える[4]。Sb をドーピングした試料については、比較的均一に実効ドナー密度が分布していることが確認された。より詳細な評価・解析結果について、当日議論する。

【謝辞】本研究は JST FOREST Program (JPMJFR222M)と科研費 若手研究 (JP24K17308)の支援を受けたものです。

- [1] S. Chae, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 102104 (2019).
[2] H. Takane, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **17**, 011008 (2024).
[3] K. Shimazoe, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **17**, 105501 (2024).
[4] K. Kanegae, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **18**, 041001 (2025).

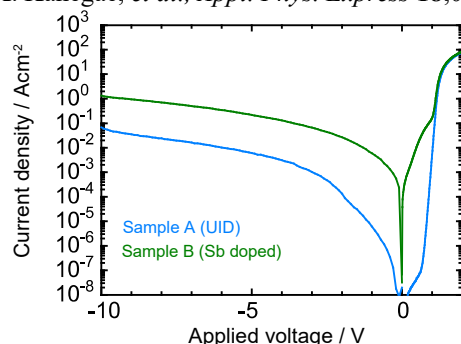


Fig. 1. $I-V$ characteristics of r-GeO₂ SBDs.

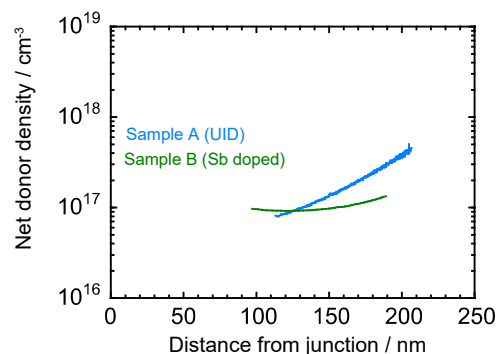


Fig. 2. Depth profiles of net donor density in r-GeO₂ epilayers obtained by $C-V$ characteristics of r-GeO₂ SBDs.

キャリア寿命測定を用いた β 酸化ガリウムのキャリア捕獲準位の評価 Carrier trapping energy levels in β -Ga₂O₃ observed by carrier lifetime measurements

名工大¹, (株)ノベルクリスタルテクノロジー²

○(M2)石原 拓真¹, 島添 和樹¹, 佐々木 公平², 加藤 正史¹

NITech¹, Novel Crystal Technology, Inc.², °T. Ishihara¹, K. Shimazoe¹, K. Sasaki², M. Kato¹

E-mail: cmj13014@ict.nitech.ac.jp

β 型酸化ガリウム (β -Ga₂O₃) は 4.8 eV という広いバンドギャップを持つことから、高耐圧なパワーデバイスに向けた材料として注目を集めている。 β -Ga₂O₃ の実用化に向けて、結晶欠陥の理解が重要である。キャリアライフタイム測定は欠陥を評価する一般的な方法の一つであり、 β -Ga₂O₃ においてもヘテロ pn 接合デバイスの活用が進むに従い、報告例が出始めている[1]。本研究では、時間分解フォトルミネッセンス (TR-PL) を用いて β -Ga₂O₃ 中のキャリア捕獲準位を評価した。

試料には n+ β -Ga₂O₃ 基板上 n- β -Ga₂O₃ エピ膜 (膜厚: 15 μ m) を用い、エピ側と基板側それぞれに測定を行った。波長 266 nm のパルスレーザ (パルス幅: 1 ns) を基板側から照射し、キャリアライフタイムの温度依存性を室温から 250°C まで測定した結果を図 1 に示す。減衰初期に現れる時定数の小さな速い減衰成分 (信号強度: $1 \sim 1/e^4$) と減衰途中から現れる時定数の大きな遅い減衰成分 (信号強度: $1/e^4$ 以下) が現れ、遅い減衰の時定数は温度が上がるにつれて小さくなった。この遅い減衰成分は価電子帯側の深いトラップ準位に起因することが示唆される。遅い減衰成分として TR-PL 信号強度が $1/e^4 \sim 1/e^5$ となる範囲で時定数を抽出し、キャリアの捕獲、放出確率の速度方程式を用いた数値解析を行った。図 2 に、実験的に得られた時定数と数値計算で得られた時定数の温度依存性を比較した結果を示す。実験値は白抜き四角で、トラップ準位 (E_T) を変化させた計算値は線で表されている。トラップ準位は価電子帯上端の上 0.65 eV の位置にあることがわかった。この値は β -Ga₂O₃ の欠陥ではなく、自己束縛正孔 (STH) のエネルギー準位として既に報告されている値とほぼ一致する[2]。以上の結果より、本研究ではキャリアライフタイム測定によって STH のエネルギー準位を実験的に定量することに成功した。

この成果は、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) の委託業務 (JPNP22007) の結果得られたものです。

[1] V. Grivickas et al, ACS Appl. Electron. Mater. 7, 1829-1841 (2025)

[2] T. Gake et al, Phys. Rev. Mater. 3, 044603 (2019)

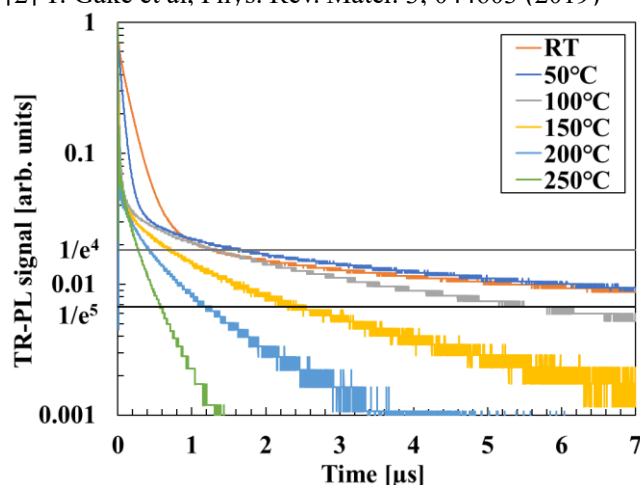


Fig. 1. Temperature dependence of TR-PL decay curve on the substrate side.

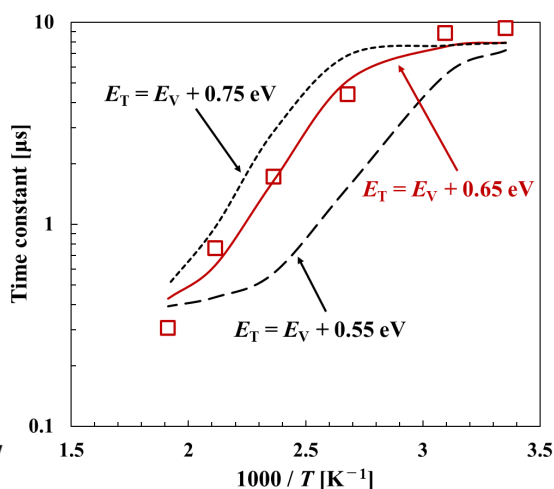


Fig. 2. Temperature dependence of the time constant of the slow decay component.

積層欠陥・マイクロクラック・転位網組み合わせの(001)面方位 HVPE β 型酸化ガリウムショットキーバリアダイオードキラ欠陥

Killer Defects, a Combination of Stacking Faults, Microcracks, and Dislocation Networks in (001) HVPE-grown Ga_2O_3 Schottky Barrier Diodes

佐賀大院理工¹, 佐賀大シンクロトロン², (株)ノベルクリスタルテクノロジー³

(M1) [○]佐藤 誠¹, 江口 正徳², ニロイ サハ チャンドラ¹, ラオ バダリ ナラヤナ³, 林 家弘³,
佐々木 公平³, 嘉数 誠¹

Dept. Sci. and Eng., Saga Univ.¹, Saga Univ. Synchrotron.², Novel Crystal Technology, Inc.³

M. Sato¹, M. Eguchi², N. C. Saha¹, R. Badari³, C-H. Lin³, K. Sasaki³, M. Kasu¹

E-mail: 25730015@edu.cc.saga-u.ac.jp

1. はじめに

我々はこれまでに、高感度エミッション顕微鏡およびシンクロトロン X 線トポグラフィを用いて EFG (Edge-defined Film-fed Growth) 基板に HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy) 成長した β - Ga_2O_3 縦型ショットキーバリアダイオード (SBD) のキラ欠陥の同定やリーク電流のメカニズムを明らかにしてきた。本報では、SBD のエミッション顕微鏡、シンクロトロン X 線トポグラフィを用いて、キラ欠陥を同定し、さらに走査電子顕微鏡 (SEM) および走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察により、その欠陥が HVPE 膜中に発生した積層欠陥、マイクロクラック、転位網の組み合わせであることを見出したので報告する。

2. 実験方法

縦型 SBD は、EFG 法で育成した (001) 面 β - Ga_2O_3 基板に HVPE エピ成長し、基板表面に Ni/Au ショットキー電極、裏面に Ti/Au オーミック電極を形成した構造である。電極幅 3200 μm の SBD に、逆方向電圧を印加し、リーク電流による微弱な発光を超高感度 CCD カメラ搭載のエミッション顕微鏡で裏面から観察した。さらにそのキラ欠陥をシンクロトロン X 線トポグラフィ、SEM および STEM により観察し、キラ欠陥となった各種欠陥を解析した。

3. 結果と考察

エミッション顕微鏡で観察した SBD (電極幅 3200 μm) は、逆方向バイアス-80 V 印加時において、-896 nA のリーク電流が流れ、微弱な発光が観察された。エMISSIONスポット周辺の HVPE 膜表面の SEM 像を図 1 に示す。

図 1 より、HVPE 膜表面に、積層欠陥 (SF#13-1 から#13-3) および転位網を伴ったマイクロクラック (MC#13-4 から#13-8) が観察された。積層欠陥は、(001) 表面では、[110]または[1 $\bar{1}$ 0]方向に延伸しており、断面 STEM 観察から HVPE 膜中に生じていることがわかった。また、表面 STEM 観察から積層欠陥およびマイクロクラックの周辺には、転位網が形成されていることがわかった。以上の結果から、逆バイアス印加時のリーク電流は、積層欠陥、マイクロクラック、転位網の組み合わせによる欠陥が起因することがわかった。

4. おわりに

本研究では、(001)面 HVPE β - Ga_2O_3 縦型 SBD のキラ欠陥をエミッション顕微鏡およびシンクロトロン X 線トポグラフィを用いて調査し、SEM および STEM 観察より、積層欠陥、マイクロクラック、転位網の組み合わせがキラ欠陥であることを見出した。

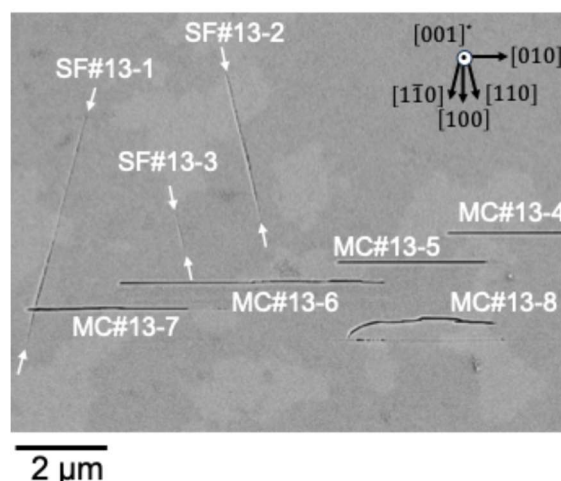


Fig.1 SEM image of SBD (#C0732). Staking faults (SFs) and micro-cracks (MC) were observed.

燃料電池セパレータ用の水溶液出発 Nb ドープ TiO₂ 薄膜

Aqueous Solution Derived Nb-Doped Anatase TiO₂ Coatings for Fuel Cell Separators

中部大院工¹, 東大院理², 分子科学研究所³, 立命館大総研⁴

○中村彩夏¹, 内藤蓮人¹, 有賀恵美¹, 篠智仁², 中山亮², 清水亮太³, 金子健太郎⁴,
一杉太郎², 山田直臣¹

Chubu Univ.¹, Univ. Tokyo², Inst. Mol. Sci.³, ROST Ritsumeikan Univ.⁴

○A. Nakamura¹, R. Naito¹, M. Ariga¹, T. Sudare², R. Nakayama², R. Shimizu³, K. Kaneko⁴,
T. Hitosugi², N. Yamada¹

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

【はじめに】我々は、燃料電池用のステンレス鋼 (SUS304) 製セパレータの保護膜として、導電性のアナターゼ型 Nb ドープ TiO₂ (TNO) 薄膜を検討している¹⁾。実用的な観点から、水溶液を前駆体とするミスト化学気相堆積法 (mist-CVD) での作製に取り組んできた。しかし、水溶液出発で成膜した TNO 薄膜は不連続な繊維状集合構造を示し (図 1a)²⁾, 保護機能が期待できない。不連続性の解決が重要な課題である。本研究では水溶液出発の mist-CVD で連続構造の TNO 薄膜を SUS304 上に形成することに取り組んだ。

【実験】非晶質の TNO 薄膜を SUS304 箔上へ基板温度 200 °C で mist-CVD により成膜した。その後、結晶化させるために非晶質 TNO 薄膜を 700 °C で 1 時間、真空アニールした。前駆体溶液は (NH₄)₄[Ti₂(C₆H₄O₇)₂(O₂)₂] と C₄H₄NNbO₉ の水溶液である。そこへ少量の過酸化水素を添加した。TNO 薄膜と炭素繊維紙間の接触抵抗 (R_c) は、1 MPa の圧力を印加して電流電圧 (I - V) 測定により評価した。また、TNO 薄膜の表面形態と組成は、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) で評価した。

【結果と考察】水溶液出発の mist-CVD で作製された TNO 薄膜の構造は、前駆体溶液のミスト生成速度 (r_{mist}) に敏感であった。 r_{mist} は単位時間あたりの溶液質量の減少量として定義した。 r_{mist} は超音波発生器表面と溶液表面の距離 (d) により変化した。 $d = 14$ mm (条件 A) のとき $r_{\text{mist}} = 1.2$ g/min であったが、 $d = 20$ mm (条件 B) に拡張すると $r_{\text{mist}} = 1.6$ g/min に増加した。この r_{mist} の差はわずかであったが、薄膜構造に大きな変化をもたらした。条件 A で得た TNO 薄膜は、従来報告されている不連続な繊維状集合構造を示したが (図 1a), 条件 B では連続膜が得られた (図 1b)。この連続構造は EDS マッピング測定でも確認した。

図 2 に、条件 B で作製した試料の I - V 特性を示す。 R_c はこの傾きと炭素繊維との接触面積から求めた。その結果、 $R_c = 7.9$ mΩ cm² が得られた。この値は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が 2030 年までに目標とする 3.0 mΩ cm² に達していない。しかし、初期の段階で $R_c < 10$ mΩ cm² が得られたことは水溶液出発の TNO 薄膜の高いポテンシャルを有することを示唆している。成膜条件の最適化により、NEDO の目標値を達成できることが期待される。

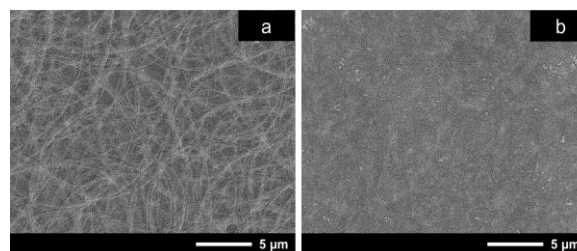


図 1 水溶液出発の TNO 薄膜の表面構造
(a: 条件 A の TNO 薄膜, b: 条件 B の TNO 薄膜)

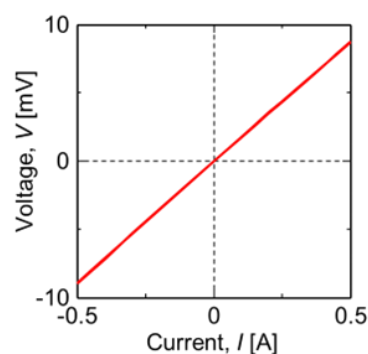


図 2 条件 B で作製した試料の I - V 特性

【謝辞】本研究は、NEDO 助成事業 (JPNP20003, JPNP25002) の支援を受けて実施された。

【参考文献】

1. T. Sudare et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* **7**, 2785 (2025).
2. R. Naito et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 045504 (2024).

ミスト CVD 法によるアモルファス TiO_x への Li イオン注入・拡散と LIB 特性

Li ion injection and diffusion into amorphous TiO_x by mist CVD and LIB characteristics

¹神奈川大工, ²神奈川大工研, ³埼玉大理工研, ⁴埼玉県産業技術総合センター, ⁵(株)天谷製作所

¹Kanagawa Univ., ²Kanagawa Univ. RIE, ³Saitama Univ., ⁴SAITEC, ⁵AMAYA CO., LTD

小林史弥¹, 白井肇^{2,3}, 栗原英紀⁴, 山本孔明⁵, 何海燕⁵, 曾根宏隆³, 佐藤知正^{1,2}, 大野俊典⁵

F. Kobayashi, H. Shirai, H. Kurihara, Y. Yamamoto, H. He, H. Sone, T. Sato, T. Ohno

1.はじめに：先行研究でミスト CVD 法により Cu 箔上に作製したアモルファス(a-) TiO_x が LIB 負極材料, 固体電解質として機能する可能性を示した[1,2]。しかし、そのサイクル特性は低い。この原因の1つが a- TiO_x への Li 注入機構によると推測された。今回はミスト CVD 法で作製した a- TiO_x に電気化学的に Li を注入し、これが LIB 充放電特性に与える影響を評価した。また、 LiPF_6 ミスト照射による a- TiO_x への Li イオン拡散について分析した。

2.実験：a- TiO_x は 0.015M $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{O}i\text{Pr}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 希釈溶液から、基板温度：200°C、30 nm 厚でグラファイト電極上に成膜した。a- TiO_x に対して、Ar 雰囲気中 200°C で 3-6h 脱水処理後、正極： LiCoO_2 電極、電解液：1M LiPF_6 , EC-DMC(1:2), セパレータ：cell-guard2320 から電池を構成した。電気化学的 Li 注入（還元電流：25 μAcm^{-2} , 1 時間）、を行った後、定電流充放電試験を行った。a- TiO_x を充放電前後の a- TiO_x および Li-a- TiO_x/Cu 界面の評価は SEM, EDX, SE により行い、a- TiO_x 膜中 Li^+ イオンの拡散プロファイルは電解液：1M LiPF_6 (EC:DMC=1:2) ミストを様々な条件で a- TiO_x に照射し、GD-OES 分析した。

3.結果：図 1 は Li 注入有無での充放電レート特性およびサイクル特性を示す。Li 注入は 50 μA で 2.5V まで行った。明らかに Li 注入により各レートにおける容量が増大し、サイクル特性が向上した。この結果から Li-a- TiO_x の形成が電池性能に大きく影響することが示された。

図 2 は Cu 上 a- TiO_x (60-70 nm 厚) に室温で LiPF_6 ミスト照射後の Li 元素の深さ方向プロファイルを示す。大気中のミスト照射にも関わらず Li が a- TiO_x 裏面まで到達していることがわかる。同様の結果は Si, Al 上でも確認された。以上の結果は、初期の Li 注入による a- TiO_x 界面の Li^+ イオン注入に対するエネルギー障壁の低減がレート/サイクル特性の向上可能であることを示唆する。Li 注入条件による LIB 特性及び Li イオン拡散について議論する。

[1]福島他：第 71 回応物春季予稿集 24a-12G-7, [2]豊嶋他：第 72 回応物春季予稿集 15p-P12-22

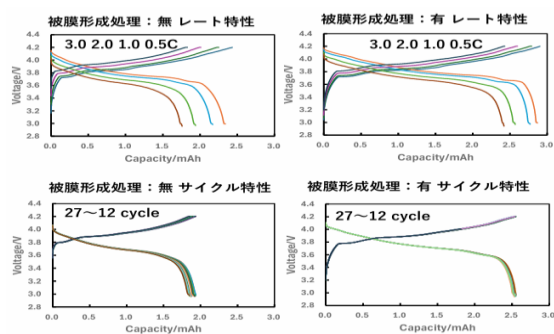


FIG. 1 Rate and Cycle characteristic of a TiO_2 / graphite - LiCoO_2 , (a) without and (b) with current injection treatment

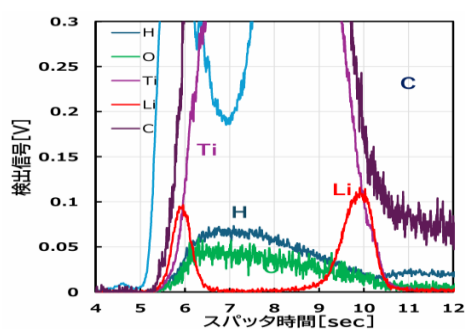


FIG. 2 GD-OES depth profile of Li element in LiPF_6 mist exposed a- TiO_x/Cu

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

[10a-N105-1~9] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

[10a-N105-1]

Effect of substrate surface oxidation on ϵ -Ga₂O₃/GaN by THVPE method

○Haruki Kitagawa¹, Kousuke Taguchi², Qiu Ping², Hisashi Murakami^{1,2} (1.AIS, Tokyo Univ. Agri. Tech, 2.BASE, Tokyo Univ. Agri. Tech)

[10a-N105-2]

Microstructural Characterization of β -Ga₂O₃ on Off-Axis ScAlMgO₄ Substrate Using TEM

○Taiki Kusayama¹, Soma Kato¹, Trang Nakamoto², Kentaro Kaneko³, Makoto Matsukura⁴, Takahiro Kojima⁴, Tsutomu Araki¹ (1.Ritsumeikan Univ., 2.R-GIRO, 3.ROST, 4.OXIDE Co.)

[10a-N105-3]

Measurement of the diffusion coefficient of n-type dopants in β -Ga₂O₃

○Sasuga Hasegawa¹, Ryusuke Nakamura¹, Takeyuki Suzuki² (1.Univ. of Shiga Pref., 2.SANKEN Osaka Univ.)

[10a-N105-4]

Investigation of Al solubility in β -Ga₂O₃ using the floating zone method

○Kazune Anai¹, Masanori Nagao¹, Yuki Maruyama¹, Satoshi Watauchi¹ (1.Univ. Yamanashi)

[10a-N105-5]

Influence of Point Defects on the Electronic Structure of β -Ga₂O₃

○Takahiro Kawamura¹, Toru Akiyama¹, Akira Kusaba², Yoshihiro Kangawa² (1.Mie Univ., 2.RIAM, Kyushu Univ.)

[10a-N105-6]

Evaluation of impurities in Ga₂O₃ thin films by IR and Raman spectroscopy

○(P)Shun Ukita¹, Hironori Okumura¹ (1.Univ. Tsukuba)

[10a-N105-7]

Reduction of Impurities in β -Ga₂O₃ Grown by Liquid Phase Epitaxy

○Hiroaki Tadokoro¹, Zhijin Chen¹, Taro Takakura¹, Miyuki Miyamoto¹, Kousuke Namiki¹, Makoto Sasaki¹ (1.Mitsubishi Gas Chemical)

[10a-N105-8]

Distribution and shape of line shaped voids in β -Ga₂O₃ grown by the vertical Bridgman method

○Ukyo Miyagi¹, Toshinori Taishi¹, Keigo Hoshikawa¹ (1.Shinshu Univ.)

[10a-N105-9]

Evaluation of in-plane anisotropy of β -Ga₂O₃ single crystals grown by VB method using nanoindentation

○(M2)Ryuta Ogawa¹, Taishi Toshinori¹ (1.Shinshu Univ.)

THVPE 法による GaN 基板上 ϵ -Ga₂O₃ 成長における基板表面酸化の影響

Effect of substrate surface oxidation on ϵ -Ga₂O₃/GaN by THVPE method

東京農工大学先進学際科学府¹, 東京農工大学生物システム応用化学府²

○(M1) 北川晴輝¹, 田口幸佑², 邱萍², 村上尚^{1,2}

AIS, Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, BASE, Tokyo Univ. Agri. Tech.²,

°Haruki Kitagawa¹, Kousuke Taguchi², Qiu Ping², Hisashi Murakami^{1,2}

E-mail: s255538y@st.go.tuat.ac.jp

酸化ガリウム(Ga₂O₃)は様々な結晶多形を持ち、中でも準安定相である ϵ 相は約 4.8 eV の大きなバンドギャップのほかに 0.26 C/m² の大きな誘電率を有することから、高電子移動度トランジスタへの応用が期待されている。 ϵ -Ga₂O₃ は化学気相成長法(CVD)を用いた c-sapphire 基板上成長が多く報告されている¹⁾。我々はこれまでにトリハライド気相成長(THVPE)法を用いたサファイア基板上の ϵ -Ga₂O₃ 成長により、既存の方法に比べ高い成長速度が得られることを報告した²⁾一方、デバイス作製に用いるためには結晶品質に課題がある。本研究では、高い成長速度および結晶品質向上を目的として、GaN 基板上成長を検討した。c-sapphire 基板よりも ϵ -Ga₂O₃ との格子不整合度の小さい GaN 基板を用いることで成長結晶へかかる歪みを低減し、結晶品質の向上が期待される。今回、GaN 基板表面の酸化状態が結晶性や相変化に与える影響を調査したので報告する。

III 族原料に GaCl₃、VI 族原料に O₂ を用いて Ga₂O₃ 成長を行った。原料部において金属 Ga と Cl₂ との二段階反応により GaCl₃ を選択的に生成し、成長部において O₂ と反応させた。原料供給比(VI/III 比)を 1920 に固定し、成長温度を 600~700 °C にて変化し、昇温時の系内雰囲気 O₂ および N₂ として -c 面 GaN 基板上への Ga₂O₃ 成長を行った。キャリアガスには窒素を用いた。

Fig. 1 に N₂ 雰囲気下昇温と O₂ 雰囲気下昇温にて成長した際の Ga₂O₃ 結晶の X 線回折 2 θ - ω プロファイルを示す。N₂ 雰囲気下昇温で ϵ 相、O₂ 雰囲気下昇温で ϵ 相と β 相が混在した成長層が得られることがわかった。-c 面 GaN では表面の N 原子が O 原子と置き換わることで、成長初期の相に影響を与えることがわかり、表面酸化の有無で成長層を相制御ができる可能性が示唆された。X 線ロッキングカーブ測定から、O₂ 雰囲気下昇温にて成長した Ga₂O₃ では、相混在により面内歪みが増加し、結晶品質が悪化した。N₂ 雰囲気下昇温で成長した Ga₂O₃ は GaN 基板との格子不整合が小さい ϵ 相単相での成長となり、比較的高品質な結晶を得た。

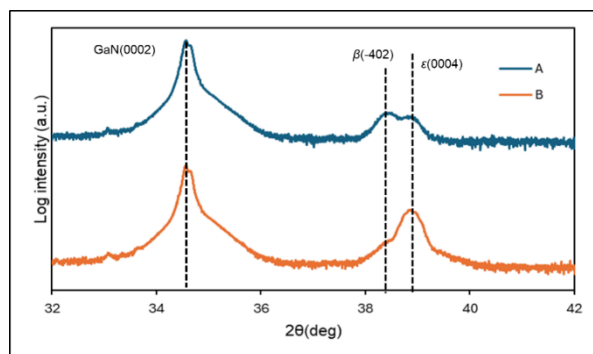


Fig.1 2 θ - ω mode XRD profiles of Ga₂O₃ layers grown on -c-GaN. A: heating with O₂, B: heating with N₂

- 1) X. Li *et al.*, *Ceramics International*, **50**, 22829 (2024).
- 2) 竹川 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-234A-3 (2018).

TEMによるScAlMgO₄オフ基板上 β -Ga₂O₃の極微構造評価

Microstructural Characterization of β -Ga₂O₃ on Off-Axis ScAlMgO₄ Substrate Using TEM

立命館大理工¹、R-GIRO²、立命館大総研³、(株)オキサイド⁴

○草山大生¹、加藤颯真¹、中本トラン²、金子健太郎³、松倉誠⁴、小島孝広⁴、荒木努¹

Ritsumeikan Univ.¹, R-GIRO², ROST³, OXIDE Co.⁴

○T. Kusayama¹, S. Kato¹, T. Nakamoto², K. Kaneko³, M. Matsukura⁴, T. Kojima⁴, and T. Araki¹

E-mail: re0169ix@ed.ritsumei.ac.jp

Ga₂O₃はパワーデバイスへの応用が期待されている一方で、熱伝導率が小さいため、サファイア基板や Ga₂O₃ バルク単結晶基板上に作製した際は放熱対策が必要になる。そこで強い c 面劈開性を持ち、基板剥離が容易な ScAlMgO₄ (SAM) 基板を使用することで、この問題の改善が期待される。このため我々は、ミスト CVD 法による SAM 基板上への単相 β -Ga₂O₃ 薄膜の成長を行ってきた。しかし成長した β -Ga₂O₃ 薄膜は面内回転ドメインをもつことが確認された[1]。この課題に対して、SAM 基板にオフ角を設けることで β -Ga₂O₃ 薄膜の回転ドメインが抑制できることを明らかにした[2]。今回は、SAM 基板上における β -Ga₂O₃ 薄膜の回転ドメインがオフ角によって抑制される傾向を評価すべく、透過電子顕微鏡(TEM)による断面観察を行った。

観察対象は 0°、11°のオフ角を持つ SAM 基板上にミスト CVD 法で成長させた β -Ga₂O₃ であり、1 cm 角の c 面 SAM 基板を用いている。Ga 原料溶液は、原料前駆体の Ga(acac)₃ と HCl を超純水に加え、Ga イオン濃度が 0.05 mol/L となるように調製されている。断面 TEM 試料は FIB JEOL4000 で作製し、JEOL2010 を用いて、加速電圧 200 kV で TEM 観察を行った。Fig. 1 は 50 分間成長させた β -Ga₂O₃ 薄膜を<11-20>から観察した断面明視野と、 β -Ga₂O₃/SAM 基板界面付近の SAD 像である。(a)、(b)はそれぞれ 0°、11°のオフ角基板のサンプルとなる。0°上のサンプルでは(a₁)より、界面からの回転ドメインによる高密度の欠陥が確認でき、SAD 像では(a₂)より 4 種類の回折パターンが確認できた。一方で 11°では(b₁)より膜厚が小さくなり、同様に界面から発生している欠陥が成長方向に伝搬していることが確認できる。しかし SAD 像では(b₂)より、確認できる回折パターンの種類が減少しており、この変化はオフ角基板による回転ドメインの抑制に起因するものだと考えられる。

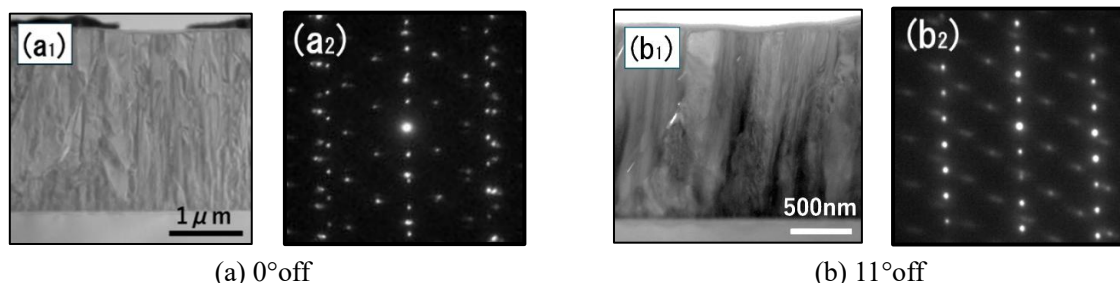


Fig. 1 Cross sectional TEM images and corresponding SAD patterns of β -Ga₂O₃ thin films grown on c-plane ScAlMgO₄ substrates with different off-angles toward <11-20>.

[1] S. Yamashita, T. Araki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SF1012 (2023).

[2] 加藤颯真、荒木努他、2025 年春季第 72 回応用物理学学会 17a-Y1311-9

β -Ga₂O₃ における n 型ドーパントの拡散係数の測定

Measurement of the diffusion coefficient of n-type dopants in β -Ga₂O₃

滋賀県大工¹, 阪大産研² ◯(M1)長谷川 流石¹, 仲村 龍介¹, 鈴木 健之²

Univ. of Shiga Pref.¹, SANKEN Osaka Univ.²,

◯Sasuga Hasegawa¹, Ryusuke Nakamura¹, Takeyuki Suzuki²

E-mail: to21shasegawa@ec.usp.ac.jp

【背景と目的】次世代のパワー半導体として有望な酸化ガリウム (β -Ga₂O₃) の基礎から応用にあたる研究が国内外で活気を帯びている。半導体性能の制御において、n 型および p 型ドーパントの拡散挙動の基礎的知見は必須である。これまでに自己拡散係数[1], そして、n 型ドーパントのシリコン (Si) [2-4], ゲルマニウム (Ge) [4,5]そして錫 (Sn) [2,4]の拡散係数が報告されている。p 型ドーパントの窒素, マグネシウムや鉄の測定例は見当たらない。我々は、これらドーパントの拡散係数の網羅的な測定を進めている。拡散源の薄膜層を β -Ga₂O₃に堆積した試料を用意し、加熱によって元素が拡散浸透するプロファイルを二次イオン質量分析法 (SIMS) で追跡する。本研究では、比較の対象となる報告値が多い n 型ドーパントの Si, および Ge と Sn の測定をした。

【実験方法】ノーベルクリスタルテクノロジーから単結晶 β -Ga₂O₃ ($\bar{2}01$ 配向, undoped) を購入した。その試験片 ($5 \times 10 \times 0.7$ mm³) に、高周波スパッタリング装置を用いて拡散源の Si 層を 70 nm 堆積させた。出力を 50W, アルゴン圧力を 0.7 Pa とし、成膜中の基板温度を 20 ± 5 °C に維持した。試料を真空中 (1.6×10^{-4} Pa) に保持し、600–1000 °C で 1–48 h の拡散アニールをした。SIMS により、Si および成分元素の深さ方向 x の二次イオン強度を測定した。

【結果】Fig. 1 に非加熱試料 (点線) と 800 °C で 48 h 加熱した試料 (実線) の ⁶⁹Ga, ¹⁶O および ²⁸Si の二次イオン強度プロファイルを示す。Si の強度が一定 (1×10^5) である $x=0-70$ nm の範囲が Si 層である。非加熱試料では、 $x=70$ nm の Si / Ga₂O₃ 界面での強度 5×10^2 から Ga₂O₃ 内部へ緩やかに低下する。スパッタ堆積により、一定量の Si が Ga₂O₃ に侵入している。800 °C で 48 h 加熱すると、 $x=70$ nm での強度 5×10^4 から $x=300$ nm での 1 まで緩やかに低下する。加熱による Si の拡散浸透の形跡が明瞭である。強度分布に対して誤差関数型の式を適用し拡散係数を決定した。その温度依存性を講演会で発表する。また、Ge と Sn の測定結果も併せて発表する予定である。

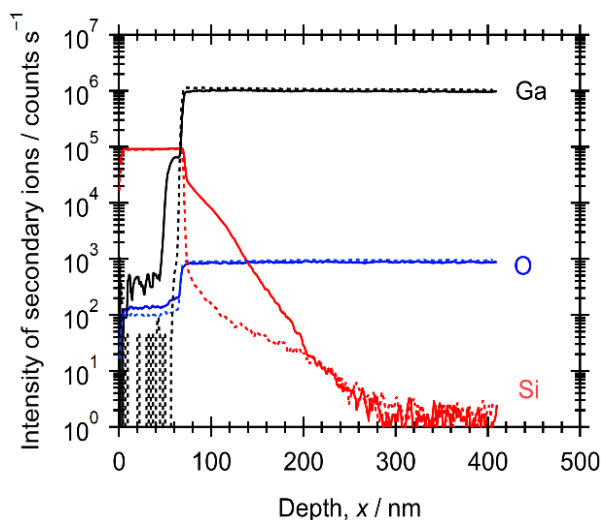


Fig. 1. Depth profiles of secondary ions, ⁶⁹Ga, ¹⁶O, and ²⁸Si in a non-annealed sample (dotted lines), and a sample annealed at 800 °C for 48 h (solid lines) under 1.6×10^{-4} Pa.

【文献】

- [1] Unlendorf et al., Phys. Rev. Mater., 7, 093402 (2023).
- [2] Tadjer, et al., ECS J. Solid State Sci. Technol. 8, Q3133 (2019).
- [3] Sharma et al., AIP Advance 9.8 (2019).
- [4] Sharma et al., J. Vac. Sci. Technol. A 39, 060801 (2021).
- [5] Hommedal et al., Phys. Status Solidi B, 2400355 (2025).

浮遊帯域溶融法を用いた β -Ga₂O₃ への Al 固溶に関する研究

Investigation of Al solubility in β -Ga₂O₃ using the floating zone method

山梨大¹ °(M1)穴井 和音¹, 丸山 祐樹¹, 長尾 雅則¹, 綿打 敏司¹

Univ. Yamanashi¹, °Kazune Anai¹, Yuki Maruyama¹, Masanori Nagao¹, Satoshi Watauchi¹

E-mail : g25tz002@yamanashi.ac.jp

[緒論]

β 型酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は、大きなバンドギャップ(4.5 eV¹⁾)を持つワイドバンドギャップ半導体であり、低損失・高耐圧な次世代パワーデバイス材料として注目されている。しかし、熱伝導率の低さ(0.11~0.27 W/cm・K¹⁾)が問題となっており、放熱の困難さはデバイスの性能や信頼性に悪影響を及ぼす。その中、理論計算において β -Ga₂O₃ への Al 添加によって熱伝導率の向上が示唆された²⁾。特に Ga サイトを Al で半分置換した β -(Al_{0.5}Ga_{0.5})₂O₃ の熱伝導率は β -Ga₂O₃ の 2 倍以上になることが、計算によって予測されている³⁾。そこで、本研究では Al 添加 β -Ga₂O₃ 結晶の育成を不純物混入の少ない浮遊帯域溶融法(FZ 法)によって行い、 β -Ga₂O₃ 結晶への Al の固溶について調べた。

[実験方法]

β -Ga₂O₃(4N)と α -Al₂O₃(4N)をモル比 β -Ga₂O₃ : α -Al₂O₃ = 1-x : x (0.01 ≤ x ≤ 0.30)となるように秤量し、エタノール中で湿式混合後、大気中にて 700℃および 1000℃で 10 h 焼成を行った。この粉末を 160-300 MPa で静水圧プレス(CIP)し棒状に成型したものを 1450℃で 10 h 焼結した。得られた棒状の焼結体は、長さ 40-50 mm、直径 ϕ 6.2 mm- ϕ 8.5 mm となり、これを原料棒として、上シャフトに設置した。下シャフトには、原料棒と同組成の焼結体を設置した。1.5 kW のハロゲンランプ 4 灯による赤外線集光加熱 FZ 装置により、結晶育成を行った。シャフト回転速度(上/下) 14/18 rpm、育成速度 5 mm/h とし、育成雰囲気は合成空気を用いた。育成した結晶は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて異相の有無、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)を用いて組成分析、X 線回折法(XRD)を用いて結晶構造の評価を行った。

[実験結果]

Al 添加量増加に伴い β -Ga₂O₃ の融点が上昇することから⁴⁾、x = 0.30 とした原料棒は融解することができなかった。**Fig.1.**に育成した Al 添加 β -Ga₂O₃ 結晶(x = 0.12)の外観を示す。各 Al 仕込み量(0.01 ≤ x ≤ 0.12)の原料棒から育成した結晶において異相は確認されなかった。**Fig.2.**に各 Al 仕込み量(0.01 ≤ x ≤ 0.12)の原料棒によって育成した結晶中の Al 置換量 x_c = [Al]/([Ga]+[Al])を示す。育成結晶の育成初期部および中間部では、Al 仕込み量と育成結晶中の Al 置換量が概ね一致した。一方、育成終端部では、Al 置換量が減少する傾向が見られた。これは固相中の Al 固溶量が液相中の Al 固溶量を上回ることから、育成結晶を熔融帯(液相)から切り離す際に偏析現象が生じ、熔融帯中の Al 濃度が減少したためであると考えられる。**Fig.3.**に x = 0, 0.05, 0.12 の原料棒から育成した結晶の中間部付近の粉末 XRD パターンを示す。すべての試料において β -Ga₂O₃ 構造と一致し、異相は確認されなかった。また、Al 仕込み量 x の増加に伴って XRD パターンが高角側にシフトしていることから、イオン半径が Ga と比べて小さい Al が置換していることが示唆された。 β -Ga₂O₃- α -Al₂O₃ 系状態図⁴⁾では Al 置換量が約 5 at%，即ち (Ga_{0.95}Al_{0.05})₂O₃ 以上では、GaAlO₃ 相が生成されることが報告されている。しかし、本研究では、これを上回る 12 at%の Al が Ga サイトを置換した β -Ga₂O₃ 結晶が得られた。

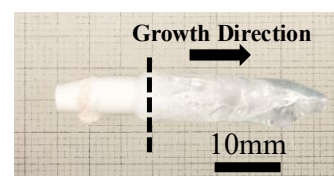


Fig.1. Al-doped β -Ga₂O₃ crystal.

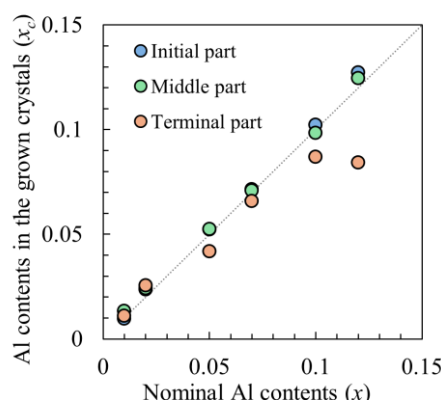


Fig.2. Relation between nominal and grown crystals in Al contents.

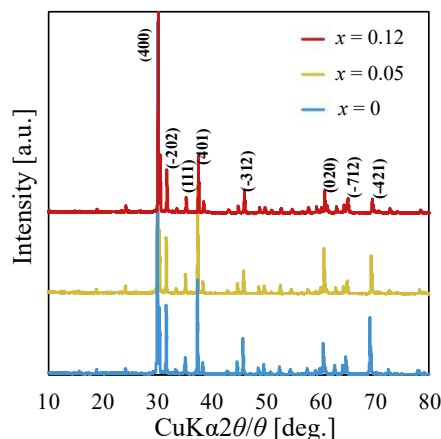


Fig.3. Powder XRD patterns of the Al-doped β -Ga₂O₃ crystal grown by x = 0, 0.05, 0.12 feed rods.

- 1) 東脇正高, 応用物理(2021) **90**, 5, pp. 283-289,
- 2) S. Mu, et al., Appl. Phys. Lett (2019) **115**, 242103
- 3) K. Wu, et al., J. Appl. Phys. (2025) **137**, 105701
- 4) V. G. Hill, et al., J. Am. Ceram. Soc. (1952) **35**, 135-142.

β -Ga₂O₃ 中の点欠陥による電子構造への影響

Influence of Point Defects on the Electronic Structure of β -Ga₂O₃

三重大院工¹, 九大応力研² ○河村 貴宏¹, 秋山 亨¹, 草場 彰², 寒川 義裕²

Mie Univ.¹, RIAM, Kyushu Univ.² ○Takahiro Kawamura¹, Toru Akiyama¹, Akira Kusaba²,
Yoshihiro Kangawa²

E-mail: tkawamura@mach.mie-u.ac.jp

はじめに β -Ga₂O₃ は約 5 eV の広いバンドギャップを有しており、高出力デバイス用材料として期待されている。デバイス開発においては伝導性の制御が不可欠であるが、Ga₂O₃ は n 型化は比較的容易である一方、p 型化が非常に困難であることが知られている。n 型ドーパントには Si, Sn, Ge などが一般的に用いられ、p 型ドーパントとしては Mg, Zn, N などが検討されている [1]。さらに、空孔や侵入型欠陥といった真性欠陥も物性に影響を及ぼすため、期待される伝導性制御を実現するには、これらの点欠陥の影響を明らかにすることが重要である。そこで本研究では、第一原理計算を用いて、 β -Ga₂O₃ 中の点欠陥が電子構造に与える影響について検討を行った。

計算方法 計算には第一原理計算プログラム Quantum ESPRESSO [2] を用いた。 β -Ga₂O₃ の格子定数 (計算値: $a=12.18$ Å, $b=3.03$ Å, $c=5.77$ Å) に基づき、primitive cell を $2 \times 2 \times 2$ 倍した 80 原子のスーパーセルを使用した。格子ベクトルを固定した状態で、点欠陥を含むモデルの原子座標の最適化し、その後バンド構造および状態密度 (Density of states, DOS) の解析を行った。この時、DFT+U 法によるバンドギャップの補正を適用し、 $U_{\text{Ga-3d}}=13.0$ eV, $U_{\text{O-2p}}=7.5$ eV とした。

結果および考察 ここでは、O 原子 1 個を N 原子に置換した点欠陥構造に関する結果を示す。 β -Ga₂O₃ 中には、図 1 に示すように、O(I), O(II), O(III) の 3 種類の O サイトが存在するが、N 点欠陥の電荷を中性とした場合、O(II) サイトへの置換が最も安定であった。そこで、本研究では O(II) サイトに N を導入した欠陥構造と、完全結晶の場合のバンド構造および状態密度を比較した結果を図 2 に示す。N 点欠陥を導入した場合、フェルミレベルと価電子帯上端付近に N 不純物に由来するエネルギー準位が現れ、これに伴って価電子帯上端のバンド構造にも変化が見られた。逆格子空間における Γ -Y, Γ -X, Γ -Z 方向はそれぞれ実空間の a 軸, b 軸, c 軸方向に概ね対応している。 Γ -X 間における価電子帯上端の曲率が大きくなっていることから、b 軸方向におけるホールの有効質量が減少していることが示された。この結果は先行研究 [3] と一致している。

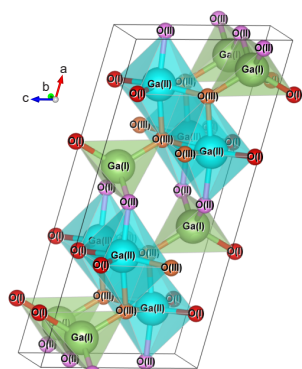


図 1: β -Ga₂O₃ の conventional cell。

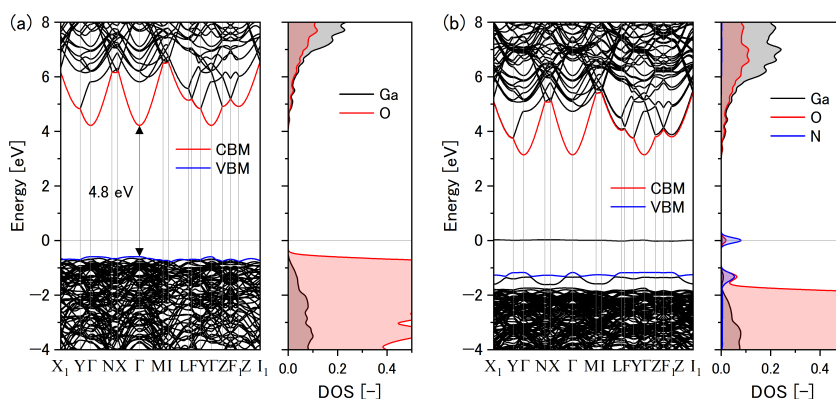


図 2: (a) pure β -Ga₂O₃ と (b) N-doped β -Ga₂O₃ のバンド構造と状態密度。フェルミレベルをエネルギーゼロとしている。

[1] R. Sharma et al., J. Vac. Sci. Technol. A **39**, 060801 (2021). [2] P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017). [3] C. Ma et al., J. Mater. Chem. C **10**, 6673 (2022).

赤外・ラマン分光測定による酸化ガリウム薄膜の不純物評価

Evaluation of impurities in Ga₂O₃ thin films by IR and Raman spectroscopy

筑大数理 浮田 駿, 奥村 宏典

University of Tsukuba, S. Ukita and H. Okumura

E-mail: ukita.shun.gp@u.tsukuba.ac.jp

ベータ型酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は、高い絶縁破壊電界強度を持ち、融液成長法による大口径バルク結晶が成長可能であることから、低価格パワーデバイス用半導体として注目を集めている [1]。有機金属気相成長(MOCVD)法による β -Ga₂O₃の成長は、高速・大面積成長と急峻な界面の形成が両立可能であるが、原料である有機金属由来の C 原子および反応管に用いられる石英由来の Si 原子が、不純物として意図せず取り込まれる [2,3]。 β -Ga₂O₃ 層中の不純物評価において、非破壊かつ大気中で測定できることが好ましい。本研究では、MOCVD 法で成長した Ga₂O₃ 薄膜に対し、成長温度変化およびモノメチルシラン(MMSi)の導入によって C および Si のドーピングを行い、フーリエ変換赤外分光装置(FTIR)および顕微ラマン分光装置を用いて薄膜内の不純物検出を試みた。

MOCVD 法を用いて c 面サファイア基板上に Ga₂O₃ 膜を 20 分間成長した。Ga 原料にトリエチルガリウム(TEGa)、酸素原料に酸素ガス、キャリアガスに Ar ガス、ドーパントに Ar 希釈した 1%MMSi を用いた。成長圧力を 2.6 kPa、TEGa 流量を 9.9 μ mol/min、VI/III 比 2234 とした。成長温度および MMSi と TEGa 流量のモル比(Si/Ga 比) を制御することで C と Si 濃度を調節した。

図 1 に c 面サファイア基板と(a)異なる Si/Ga 比で成長した Ga₂O₃ 薄膜のラマンスペクトルおよび(b)異なる温度で成長した Ga₂O₃ 薄膜の赤外吸収スペクトルを示す。サファイア基板と Ga₂O₃ 薄膜のスペクトルおよび文献値 [4]を比較した結果、図 1(a)より β -Ga₂O₃ に由来するラマン活性のピークが 201 cm⁻¹、322 cm⁻¹、351 cm⁻¹、479 cm⁻¹、640 cm⁻¹および 663 cm⁻¹に現れた。Si/Ga 比が増加するにつれて β -Ga₂O₃ 由来のピーク強度が低下したことから、高濃度の Si ドーピングによる結晶性の悪化が示唆される。また、(b)より赤外活性のピークが 447 cm⁻¹、665 cm⁻¹、718 cm⁻¹、768 cm⁻¹に現れたほか、成長温度の低下に伴い 780 cm⁻¹ および 800 cm⁻¹ のピーク強度比が逆転しており、膜中への C の取り込みによってピーク位置が高波数側へ移動したと予想される。

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託業務(JPNP22007)で得られたものです。

参考文献: [1] K. Sasaki, Appl. Phys. Express **17**, 090101 (2024). [2] H. Okumura and J. B. Varley, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 075502 (2024). [3] K. Goto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 045505 (2021). [4] D. Dohy *et al.*, J. Solid State Chem. **45**, 180–192 (1982).

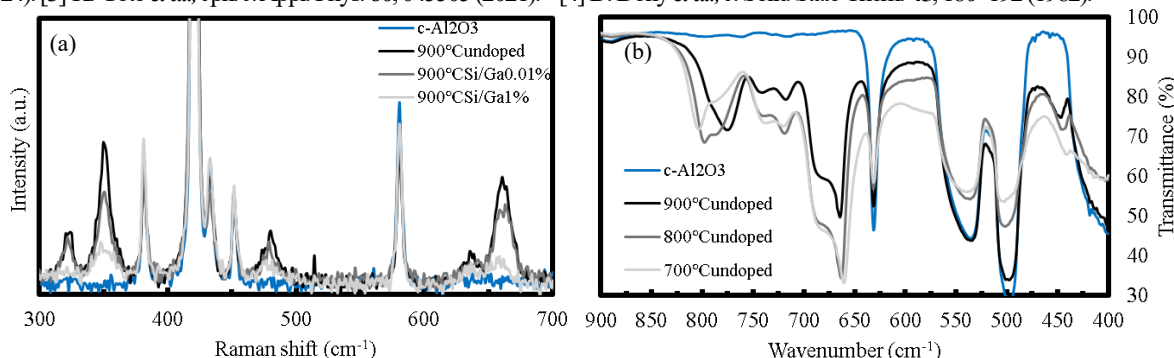


Fig.1 (a) Raman and (b) Infrared spectra of c-plane sapphire substrate and Ga₂O₃ thin films.

β -Ga₂O₃の液相エピタキシーにおける不純物の低減

Reduction of Impurities in β -Ga₂O₃ Grown by Liquid Phase Epitaxy

三菱ガス化学株式会社 研究統括部 東京研究所

○田所弘晃, 陳智璿, 大下倉太郎, 宮本美幸, 並木康佑, 佐々木誠

Tokyo Research Laboratory, Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.

○Hiroaki Tadokoro, Zhijin Chen, Taro Takakura, Miyuki Miyamoto, Kousuke Namiki and Makoto Sasaki

E-mail: hiroaki-tadokoro@mgc.co.jp

【はじめに】 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、高出力パワー半導体用途として注目されている。本研究ではデバイス製作に必要なエピタキシャル層の形成において、高品位な結晶を高速で得ることができる液相エピタキシー (LPE) 法に着目した。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やSnドープ挙動について既に報告している^{1,2}。 β -Ga₂O₃のパワー半導体材料への適用においては、精密にキャリア濃度を制御するために不純物濃度を十分低く抑える必要があるが、これまでLPE法で作製された β -Ga₂O₃エピタキシャル層には、育成に用いるるつぼや原料に由来する無視できない量の不純物が混入していることが報告されていた。そこで本研究では、るつぼに由来する不純物を低減するため、従来使用されていたPtるつぼをAuるつぼに置き換えることを検討した。

【実験】溶媒としてPbOおよびBi₂O₃、溶質としてGa₂O₃をAuるつぼ中に混合し、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(001) β -Ga₂O₃基板を接液させ、エピタキシャル成長を試みた。

【結果】Ptの融点 (約1768°C) と比較してAuのそれ (約1064°C) は大幅に低いため、育成温度の低減を試みた。PbOとBi₂O₃の原料比率を変化させた結果、PbO比率を増やすことで成膜温度が低減し、Auの融点を鑑みて実生産でも適用可能と考えられる温度 (原料溶解温度: 900°C, 育成温度: 800°C) でのエピタキシャル膜成長に成功した。二次イオン質量分析法 (SIMS) でエピタキシャル層中のPt濃度とAu濃度を測定したところ、Auるつぼを使用して作製したサンプルはPtるつぼを用いた際と比較してPt混入量を約1/1000に低減することができた一方で、Auの検出量はバックグラウンドレベルだった (Fig. 1)。以上のことから、LPE成長を用いた β -Ga₂O₃エピタキシャル層の育成では、従来のPtるつぼに代わり、Auるつぼを用いることで含有不純物を大幅に低減できることが示された。今後はダイオード特性評価や大口径化を進める予定である。

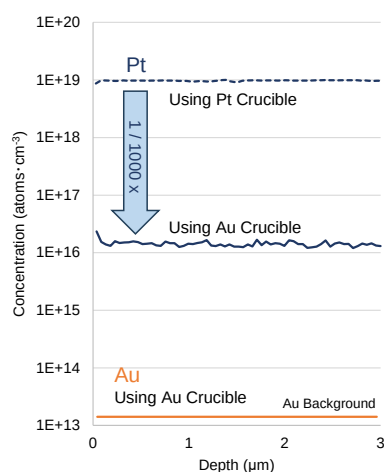


Fig. 1 SIMS result of β -Ga₂O₃ homoepitaxial layer

¹ 田所ら, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-31A-2 (2024).

² 陳ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A22-3 (2024).

VB 法で育成した β -Ga₂O₃ 単結晶中の線状ボイドの分布と形状

Distribution and shape of line shaped voids in β -Ga₂O₃ grown by the vertical Bridgman method

信大工¹, [○]宮城 右京¹ 太子 敏則¹, 干川 圭吾¹

Shinshu Univ. (Eng)¹ [○]Ukyo Miyagi¹, Toshinori Taishi¹, Keigo Hoshikawa¹

E-mail: 24w2032a@shinshu-u.ac.jp, taishi@shinshu-u.ac.jp

【はじめに】 β -Ga₂O₃ 単結晶中には、[010]方向に伸びる直線状の空洞欠陥が存在することが知られており[1,2]、この欠陥は、(001)基板表面に存在する場合にデバイス特性に影響することが報告されている[3]。前回、光波動場三次元顕微鏡[4]を用いることで、エッチングを行うことなく劈開面から β -Ga₂O₃ 単結晶中の線状ボイドの体積密度を評価できることを報告した[5]。本研究では、 β -Ga₂O₃ 単結晶中の観察位置を変化させたときの線状ボイドの分布と形状を評価した。

【実験方法】 VB 法で2mm/h で育成した1本の3inch-(010) β -Ga₂O₃ 単結晶から位置を変えて(100)劈開面の直方体試料を用意した。大塚電子の光波動場三次元顕微鏡 MINUK[4]を用いて深さ方向の情報から焦点位置を変えることで、線状ボイドの形状を観察し、体積密度を算出した[5]。

【結果と考察】

Fig.1(a)は単結晶中の位置、(b),(c)は(a)の④,②の位置の光波動場三次元顕微鏡写真である。(c)では[010]に約50 μ mの線状であるが、(b)では[010]に約2 μ mと点状の短いコントラストが観察された。これらを線状ボイドと判断したとき、増径部よりも定径部において線状ボイドの[010]の長さが短くなることが示唆された。Fig.2は、ボイドの体積密度及びボイドの平均長さから算出したボイド総体積と β -Ga₂O₃ 単結晶試料観察位置との関係を示している。これにより、結晶育成が進むにつれてボイドの密度は増加するが、ボイドの総体積は減少することがわかった。融液中に大小さまざまな気泡が存在し、融液表面に抜けていくと仮定すると、増径部のボイドは融液表面に抜ける前に結晶に取り込まれ、大きな気泡は固化の際に成長速度の速い〈010〉に引き伸ばされて長く線状になると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Nakai et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54 051103 (2015).
- [2] S. Sdoeung et al., Appl. Phys. Lett 117, 022106 (2020).
- [3] E. Ohba al., Jpn. J. Appl. Phys. 55 1202BF (2016).
- [4]光波動場三次元顕微鏡 MINUK, 大塚電子ホームページ, <https://www.otsuka-el.jp>.
- [5]宮城右京他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-Y1311-4

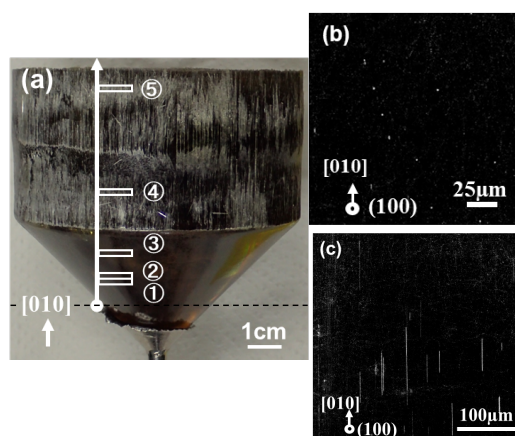


Fig.1 (a)単結晶中の位置関係と(b)④, (c)②の光波動場三次元顕微鏡写真

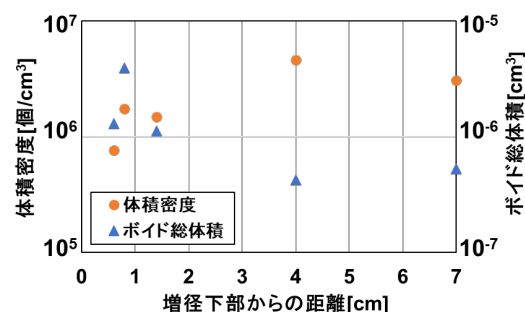


Fig.2 光波動場三次元顕微鏡で観察されたボイドの体積密度、ボイド総体積と観察位置の関係

ナノインデンテーション法によるVB法で育成した β -Ga₂O₃ 単結晶基板の面内異方性の評価

Evaluation of in-plane anisotropy of β -Ga₂O₃ single crystals grown by VB method using nanoindentation

信大工¹, ^{○(M2)}小川 颯大¹, 太子 敏則¹

Shinshu Univ. (Eng)¹, ^{○(M2)}Ryuta Ogawa¹, Toshinori Taishi¹

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

【背景】 パワーデバイス材料として注目される β -Ga₂O₃は融液からの結晶成長が可能である一方で、{100}、{001}に劈開面を有しており、割れやすく加工が難しいという課題がある。前回、 β -Ga₂O₃の(100)、(010)、(001)の結晶面の違いに注目してナノインデンテーション法で強度の比較を行い、(010)、(100)、(001)の順に、ヤング率が大きくなることが分かった[1]。本研究では、 β -Ga₂O₃単結晶の(100)、(010)、(001)面を面内で回転させて評価し、基板強度の面内異方性について検討した。

【実験方法】 VB法により育成した β -Ga₂O₃単結晶から、縦横10mm、厚さ1mmの(100)、(010)、(001)基板を得て鏡面研磨を行った。ヤング率や硬度を測定するためにナノインデントーター(TI-950 Triboindenter)を用いて評価を行った。最大荷重は10mNとし、三面バーコビッチ圧子を用いた。各表面に対してサンプルを0、30、60、90、120、および240度に回転させ、各条件で9回荷重変位曲線を取得した。

【結果と考察】 図1に最大荷重10mNにおける(010)基板を30度回転させた荷重変位曲線を示す。荷重変位曲線には矢印で示す荷重増加に対して急激に変化が大きくなる pop-in が見られ、荷重印加中に割れなどの変形が生じている[2]ことが示唆された。図2は、図1の結果に基づいて、10mNまでの荷重と変位差の関係を示している。(010)基板を30度回転させたときに、1nm以上の変位差が16回観察された。また、面内の回転角度によって、pop-inの回数は変わることが分かった。図3では{100}劈開面との角度とその面での最大となる回転角での pop-in 回数を示し、試料表面と{100}劈開面が垂直に近いほど、pop-inが多くなり、変形が起りやすくなると考えられる。

【参考文献】

- [1] 小川颯大他、第85回応用物理学会秋季学術講演会、19p-P05-13
[2] T. Hou et al., Materials Science in Semiconductor 158 (2023) 107357.

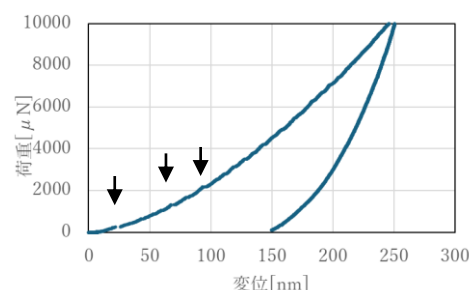


図1 (010)試料における荷重変位曲線(30度)

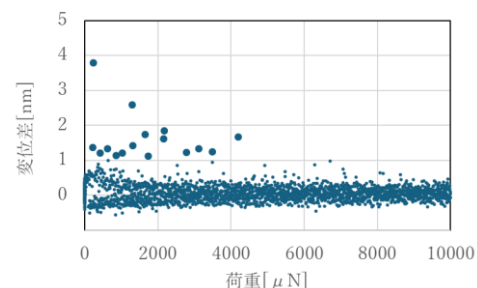


図2 荷重変位曲線から得た変位差と荷重の関係

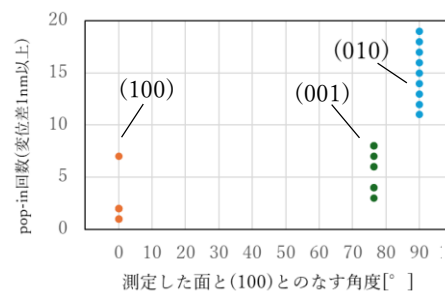


図3 {100}劈開面との角度と pop-in 回数の関係

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

[10p-N105-1~13] 21.1 Joint Session K "Wide bandgap oxide semiconductor materials and devices"

[10p-N105-1]

Formation of step-and-terrace surface morphology on (001) β -Ga₂O₃ by developer etching

○Takayoshi Oshima¹ (1.NIMS)

[10p-N105-2]

HCl gas etching of (001) β -Ga₂O₃ under oxygen supply

○Yuichi Oshima¹, Takayoshi Oshima¹ (1.NIMS)

[10p-N105-3]

Fabrication of β -Ga₂O₃/air-gap structures on (001) β -Ga₂O₃ substrates

○Takayoshi Oshima¹, Yuichi Oshima¹ (1.NIMS)

[10p-N105-4]

Application of mist CVD to fabricate β -Ga₂O₃ RF MESFETs

○Shizuo Fujita¹, Takeru Wakamatsu¹, Hikaru Ikeda¹, Yuji Ando², Takahashi Hidemasa², Ryutaro Makisako², Tetsuzo Ueda³, Jun Suda², Katsuhisa Tanaka¹, Hidetaka Sugaya³ (1.Kyoto Univ., 2.Nagoya Univ., 3.Panasonic)

[10p-N105-5]

Fabrication of gallium oxide photonic crystal nanobeam cavity structure

○Jewook Jeon¹, Natthajuks Pholsen², Hideo Otsuki², Riena Jinno¹, Satoshi Iwamoto^{1,2} (1.RCAST U-Tokyo, 2.IIS U-Tokyo)

[10p-N105-6]

Fabrication of (100) Thin Film β -Ga₂O₃ on Insulator towards Optical Applications

○(P)Natthajuks Pholsen¹, Jewook Jeon², Hideo Otsuki¹, Takayoshi Oshima³, Riena Jinno², Satoshi Iwamoto^{1,2} (1.IIS, UTokyo, 2.RCAST, UTokyo, 3.NIMS)

[10p-N105-7]

Structural Characterization of Filamentary Twins in (001) β -Ga₂O₃ Epitaxial Films

○(D)Hao Wen¹, Ce Tao², Zengyin Dong², Xiaoqing Huo², Kyoku Ihou¹ (1.Tsinghua Univ., 2.CETC 46th Inst.)

[10p-N105-8]

Dislocation analysis of β -Ga₂O₃ substrates and epitaxial layers using reflection and transmission synchrotron X-ray topography

○Yongzhao Yao^{1,2}, Daiki Katsube², Hirotaka Yamaguchi², Yoshihiro Sugawara², Yukari Ishikawa², Kohei Sasaki³, Akito Kuramata³ (1.Mie Univ., 2.JFCC, 3.Novel Crystal Technology)

[10p-N105-9]

Operando observation technique of dislocations in β -Ga₂O₃ power devices under actual operating conditions using synchrotron X-ray topography

○Yongzhao Yao^{1,2}, Daiki Katsube², Hirotaka Yamaguchi², Yoshihiro Sugawara², Yukari Ishikawa², Daiki Wakimoto³, Hironobu Miyamoto³, Kohei Sasaki³, Akito Kuramata³ (1.Mie Univ., 2.JFCC, 3.Novel Crystal Technology)

[10p-N105-10]

Operando X-ray topography observation of dislocation in β -Ga₂O₃(001) Schottky barrier diode during applying voltage

○Daiki katsube¹, Yongzhao Yao^{1,2}, Daiki Wakimoto³, Hironobu Miyamoto³, Kohei Sasaki³, Akito Kuramata³, Yukari Ishikawa¹ (1.JFCC, 2.Mie Univ., 3.Novel Crystal Technology Inc.)

[10p-N105-11]

Non-destructive detection of dislocations in β -Ga₂O₃(010) via phase-contrast microscopy

○Yukari Ishikawa¹, Daiki Katsube¹, Koji Sato¹, Yongzhao Yao^{1,2}, Kohei Sasaki³ (1.JFCC, 2.Mie Univ., 3.NCT)

[10p-N105-12]

Evaluation of the applicability of the LACBED method to structural analysis of dislocations introduced in β -Ga₂O₃

○Yoshihiro Sugawara¹, Yongzhao Yao^{2,1}, Kohei Sasaki³, Yukari Ishikawa¹ (1.JFCC, 2.Mie Univ., 3.NCT, Inc.)

[10p-N105-13]

First-principles calculations of vibrational spectra of β -Ga₂O₃ containing a point defect

○Takafumi Ogawa¹, Daiki Katsube¹, Yukari Ishikawa¹ (1.JFCC)

2.38 wt%TMAH 現像液エッチングによる(001)面 β -Ga₂O₃ のステップ&テラス表面形成 Formation of step-and-terrace surface morphology on (001) β -Ga₂O₃ by developer etching

○大島 孝仁, ○Takayoshi Oshima

NIMS, NIMS

E-mail: OSHIMA.Takayoshi@nims.go.jp

【背景】大きな期待が寄せられている β -Ga₂O₃ 縦型パワーデバイスの研究開発は、現在、主に(001)面上で精力的に進められている。そのため、(001)面に対する表面処理技術も盛んに検討されている。特に、メタルフリー有機アルカリの tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) 水溶液を用いたウェットエッチング処理では、残渣もなく、ドライエッチ後の表面平坦化、ショットキーおよびPN 接合ダイオードの特性向上などの有用性が示されている [1,2]。しかしながら、多くの先行研究では、比較的高濃度の TMAH (10–25 wt%) が使用され、かつ室温を大きく上回る温度 (70–90 °C) でエッチングが行われている。そこで本研究では、より実施が容易なプロセスとして、標準的なリソグラフィ現像液 (2.38 wt% TMAH) を用い、室温でウェットエッチングを行い、その際の表面様態の変化について検討した結果を報告する。

【実験】ノベルクリスタルテクノロジー製の(001) β -Ga₂O₃ 基板に対し、25 °C に保った前述の現像液を用いてウェットエッチングを行った。Fig. 1 に、原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した、表面様態のエッチング時間依存性を示す。エッチング前の最表面は、穴のあいたテラス 1–3 層から構成されていた。エッチングによりそれらのテラス層は、ステップが後退する層状エッチングにより除去され、さらに下層に存在していたテラス層が露出して、最終的に明瞭なステップ&テラス構造が形成された。また、*b* 軸に沿った形状が確認されたことから、面内では(100)面よりも(010)面の方がエッチングされやすいことが示唆される。このように、室温での現像液エッチングは、簡便であるが、原子レベルの表面平坦化に有用なプロセスであることが明らかとなった。

【謝辞】文科省 ARIM 事業 (JPMXP1225NM5079) を通じて、NIMS 微細加工ユニット設備を利用した。また、科研費 (JP24K01368) を使用した。

[1] Appl. Sur. Sci. 506, 144673 (2020). [2] J. Vac. Sci. Technol. A 43, 033210 (2025).

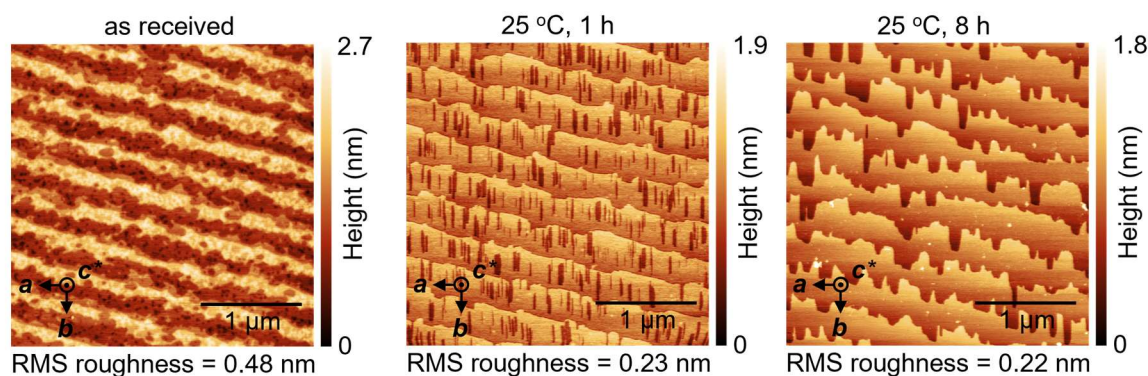


Fig. 1. AFM images of a (001) β -Ga₂O₃ substrate before and after 2.38 wt% TMAH etching at 25 °C.

O₂ 供給下における(001) β -Ga₂O₃ の HCl ガスエッチング

HCl gas etching of (001) β -Ga₂O₃ under oxygen supply

NIMS, °大島 祐一, 大島 孝仁

NIMS, °Yuichi Oshima and Takayoshi Oshima

E-mail: OSHIMA.Yuichi@nims.go.jp

【背景】 β -Ga₂O₃ はパワー半導体材料として有望であり、精力的な研究開発が進められている。近年、 β -Ga₂O₃ の SBD の高耐圧化や FinFET のノーマリーオフ動作のために、トレンチやフィンのような 3 次元構造を有するデバイスが開発されている。そのような 3 次元構造の作製には、エッチング技術が重要な役割を果たす。また、平坦面のエッチングも、基板表面のダメージや汚染の除去のために有用と考えられる。 β -Ga₂O₃ のエッチングには多くの場合 RIE が用いられるが、プラズマダメージがデバイス性能に悪影響を与えるという問題がある。そこで、我々はプラズマを用いない HCl ガスエッチング技術を開発してきた。本研究では、HCl ガスエッチングの制御性をさらに向上すべく、新たな制御パラメータとして O₂ 添加に着目し、O₂ 供給下でのエッチング挙動を調べたので報告する。

【実験と考察】エッチング実験には β -Ga₂O₃ (001)基板を用いた。HCl 供給分圧 $P^0(\text{HCl})$ は 63 Pa とした。O₂ 供給分圧 $P^0(\text{O}_2)$ は 0–2.50 kPa、基板温度は 645–1038 °C の範囲で変化させた。エッチング時間は 10 分である。Fig. 1 (a)に示すように、(001)面のエッチングレートは $P^0(\text{O}_2)$ の増加に対して穏やかに減少したが、表面粗さは少量の添加であっても大幅に低減できることがわかった。また、Fig. 1(b)に示すように、O₂ 供給下ではエッチングレートの温度依存性に O₂ 供給が無いときには見られなかったプラトーが現れた。表面粗さは、温度を概ね 850 °C 以下にすることで顕著に低減できることがわかった。当日は面内方向のエッチングについても報告の予定である。

【謝辞】本研究の成果の一部は、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) の委託業務 (JPNP22007) の結果得られた。また、文科省 ARIM 事業 (JPMXP1224NM5454 および JPMXP1225NM5075) を通じて、NIMS 微細加工ユニットを利用した。

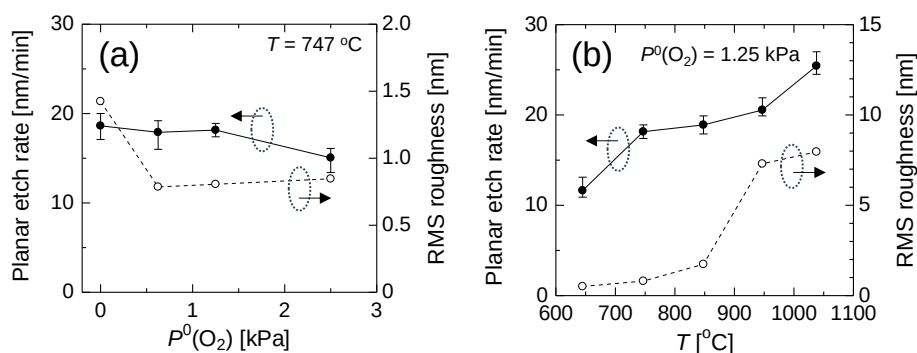


Fig. 1. Planar etching rate and surface roughness of (001) β -Ga₂O₃ as a function of

(a) partial pressure of O₂ supply and (b) substrate temperature

(001)面 β -Ga₂O₃ 基板上的 β -Ga₂O₃/エアギャップ構造作製Fabrication of β -Ga₂O₃/air-gap structures on (001) β -Ga₂O₃ substrates

○大島 孝仁, 大島 祐一, °Takayoshi Oshima and Yuichi Oshima

NIMS, NIMS

E-mail: OSHIMA.Takayoshi@nims.go.jp

【背景】 β -Ga₂O₃ は Si と同等の機械特性を有しており、MEMS 応用も期待されている[1]。しかし、これまでの MEMS 試作では、 β -Ga₂O₃ 小片を異種基板上に手作業で転写することで、カンチレバーやエアブリッジなどの機械振動子が作製されてきた。そのため、プロセスが煩雑であり、再現性に乏しいという課題があった。一方、我々は最近、HCl ガスを用いた結晶異方性エッチングを含む、簡便かつ再現性の高いプロセスにより、(100)基板上でのエアブリッジ形成に成功した[2]。しかし、(100)面は、ホモエピタキシャル成長時に双晶が発生しやすく、実際にはデバイス応用が困難な面方位である。そこで、本研究では、単相ホモエピタキシンが可能であり、大口径ウェハの入手も比較的容易な(001)面に着目し、同様のプロセスを適用することで、 β -Ga₂O₃/エアギャップ構造の作製に成功したので報告する。

【実験と結果】(001) β -Ga₂O₃ 基板に対して、Fig. 1.に示すプロセスを実施した。まず、一般的なドライエッチングによりメサ構造を形成し、その後 HCl ガスエッチングによりメサ構造下部を除去した。HCl ガスエッチングでは、横方向エッチングを促進するために、HCl 分圧を比較的大きな 250 Pa、プロセス温度を比較的小さな 650°C に設定した[3,4]。この条件では、(001)面鉛直方向に対する[010]面内方向の異方性エッチング速度比が約 7 倍であった。Fig. 2 には、作製したカンチレバーの SEM 像を示す。断面像からはエアギャップの存在が確認でき、カンチレバー構造が形成されていることがわかる。

【謝辞】文科省 ARIM 事業 (JPMXP1225NM5079) を通じて、NIMS 微細加工&電子顕微鏡ユニットを利用した。また、科研費 (JP24K01368) を使用した。

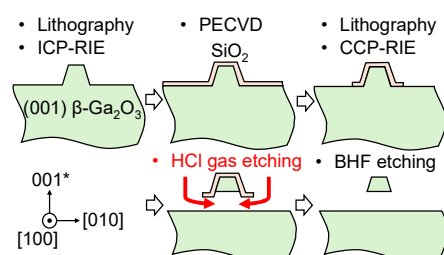
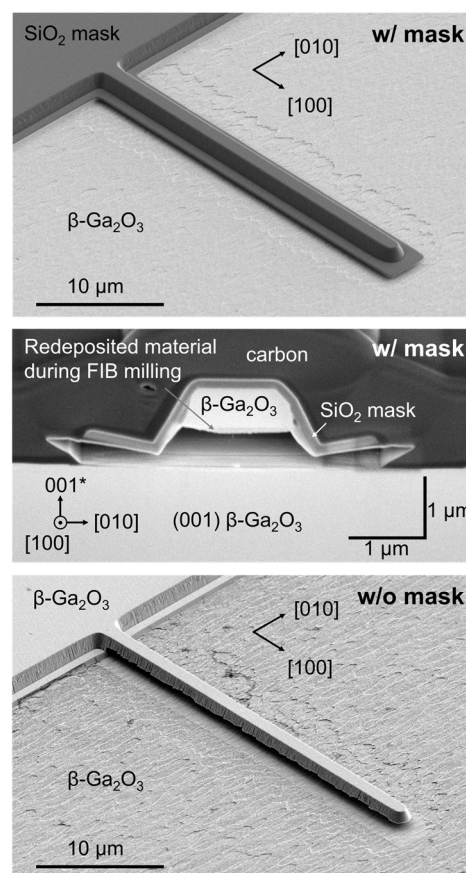
[1] X.-Q. Zheng et al., Appl. Phys. Lett. **120**, 040502 (2022).[2] T. Oshima et al., AIP Adv. **15**, 055207 (2025).[3] T. Oshima et al., Appl. Phys. Lett. **122**, 162102 (2023).[4] Y. Oshima et al., Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 080901 (2023).Fig. 1. Process sequence of β -Ga₂O₃/air-gap structures.

Fig. 2. SEM images of the fabricated cantilever.

β -Ga₂O₃ RF MESFET 作製へのミスト CVD の適用

Application of mist CVD to fabricate β -Ga₂O₃ RF MESFETs

京大¹, 名大², パナソニック³ °藤田 静雄¹, 若松 岳¹, 池田 光¹, 安藤 裕二², 高橋 英匡²,
牧迫 隆太郎², 上田 哲三³, 須田 淳², 田中 勝久¹, 菅谷 英生³

Kyoto Univ.¹, Nagoya Univ.², Panasonic³, °S. Fujita¹, T. Wakamatsu¹, H. Ikeda¹, Y. Ando²,
H. Takahashi², R. Makisako², T. Ueda³, J. Suda², K. Tanaka¹, H. Sugaya³

E-mail: sugaya.hidetaka@jp.panasonic.com

ミスト CVD 法は、安全・省エネルギー・低コストの成膜技術である。今回、半絶縁性(010) β -Ga₂O₃ 基板の上に、ミスト CVD 法により n 型 β -Ga₂O₃ のホモエピタキシャル成長を行い、RF MESFET の作製を試みたので報告する。

n 型 β -Ga₂O₃ のキャリア密度 $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ $d = 48 \text{ nm}$ とした。MESFET は名大 C-TEFs において試作した。デバイス構造を Fig. 1 に示す。ゲート長 $L_g = 0.45 \mu\text{m}$ 、ゲート幅 $W_g = 200 \mu\text{m}$ である。Fig. 2 にドレイン電流-電圧 ($I_{ds} - V_{ds}$) 特性を示す。耐圧は 20 V 以上であることを確認している。ゲート電圧 $V_{gs} = -4 \text{ V}$ においてほぼピンチオフし、これは n 型 β -Ga₂O₃ のキャリア密度と厚さから予想される値とよく一致した。電流利得遮断周波数 (f_T) と最大発振周波数 (f_{max}) は、 $f_T = 6.0 \text{ GHz}$ 、 $f_{max} = 14 \text{ GHz}$ を得た。これらの値は、MBE 成長により作製された MOSFET [1]と比較して遜色はない。なお、別サイズのデバイスにおいては、 $f_T = 8.4 \text{ GHz}$ 、 $f_{max} = 18.4 \text{ GHz}$ が得られた。さらに、入出力整合回路を付加した MESFET 増幅器を作製した。Fig. 3 に、 $V_{ds} = 10 \text{ V}$ 、 $V_{gs} = -0.8 \text{ V}$ 、 $I_{ds} = 8.5 \text{ mA}$ における S パラメータの周波数依存性を示す。2.42 GHz 付近で整合し、利得 6.7 dB が得られた。また、2.42 GHz で入出力特性を測定した結果、線形利得 6.5 dB、最大出力 12 dBm (16 mW)、最大付加効率 10%を得た。しかし、これら利得と出力はまだ小さく、これは Fig. 2 から推察されるように、デバイスのオン抵抗が高く、またドレイン電流が低いことが一因と思われる。今後、成長およびプロセスの最適化により、低コストの RF デバイスにつながることを期待される。

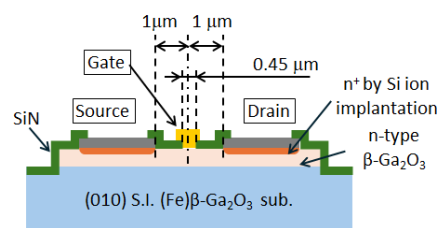


Fig. 1 MESFET device structure

[1] T. Kamimura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **117**, 253501 (2020)

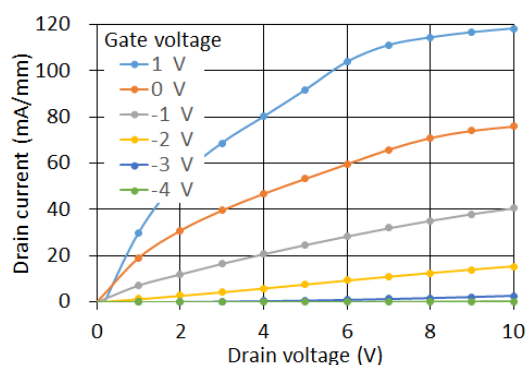


Fig. 2 $I_{ds} - V_{ds}$ characteristics of MESFET

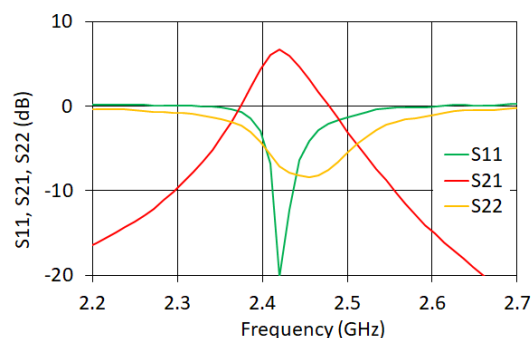


Fig. 3 Frequency dependence of S parameters of MESFET amplifier with matching circuits

酸化ガリウムフォトリック結晶ナノビーム共振器構造の作製

Fabrication of gallium oxide photonic crystal nanobeam cavity structure

東大先端研¹, 東大生産研²

○全濟旭¹、Pholsen Natthajuks²、大槻秀夫²、神野莉衣奈¹、岩本敏^{1,2}

RCAST U-Tokyo¹, IIS U-Tokyo² ○J. Jeon¹, N. Pholsen², H. Otsuki², 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、色中心が形成する準位がホスト材料の伝導帯や価電子帯から十分に離れて存在するため、熱励起による量子状態の乱れが抑制され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、通信波長帯である1.316μmで発光する色中心が報告された[2]。この色中心の起源はFeなどの遷移金属だと考えられている。我々は、フォトリック結晶共振器によりこの色中心の発光を増強し、量子光源として応用することを目指している。これまでに、β-Ga₂O₃ PhC ナノビーム共振器の設計を報告した[3]。今回、その実現に向けた第一歩として、β-Ga₂O₃へのPhC構造の作製を行ったので報告する。

Fig. 1(a)に示す作製プロセスに従い、β-Ga₂O₃ PhC構造を作製した。まず、Feドーパβ-Ga₂O₃バルク基板の上に電子線蒸着法によりCrハードマスクを形成し、その上に電子線レジストを塗布した。次いで、電子線リソグラフィによりレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとしてCrをエッチングすることでCrマスクを得た。得られたCrマスクを用いて、β-Ga₂O₃をエッチングし、最後にCrエッチング液によりCrマスクを除去することで、Fig. 1(b)に示すようなβ-Ga₂O₃ PhC構造が得られた。

β-Ga₂O₃のエッチングはBCl₃/Ar=20/5 sccm、ICP電力400 W、バイアス電力200 W、プロセス圧力0.66 Paの条件下で行い、Crとβ-Ga₂O₃の選択比は約1/27であった。β-Ga₂O₃のエッチングレートにおいて大きな結晶方位依存性は見られず、作製された構造において円形ホールが良好に形成されていることがわかる。この作製された円形ホールの半径は設計値の約1.25倍であった。また、エッチング後の側壁には一定のラフネスが認められ、側壁角はおおよそ79°であった(Fig. 1(c))。これは我々のグループが報告したα-Ga₂O₃導波路[4]の側壁角77°と同程度の値である。今後は中空構造の形成および高Q値共振器の作製に向けたプロセス最適化を検討する予定である。

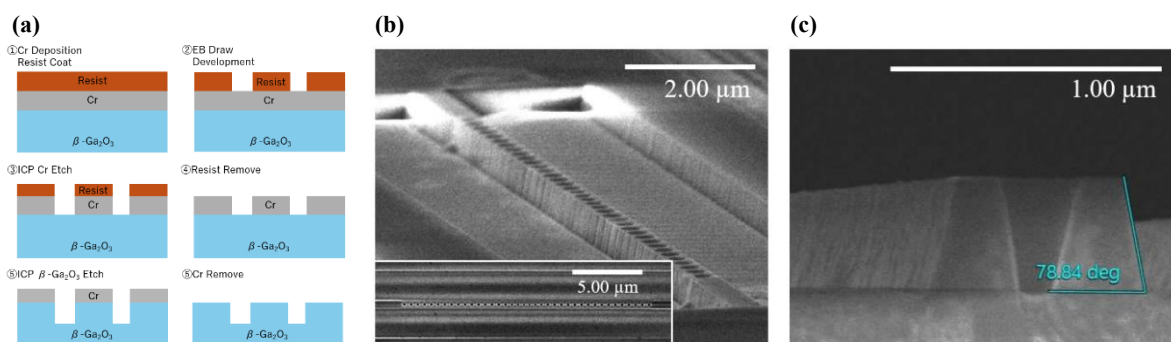


Fig. 1 (a) Process flow of the β-Ga₂O₃ photonic crystal nanobeam cavity structure. (b) Oblique view of the β-Ga₂O₃ photonic crystal nanobeam cavity structure. Inset: Top view of the β-Ga₂O₃ photonic crystal nanobeam cavity structure. (c) Cross-sectional view of the β-Ga₂O₃ photonic crystal nanobeam cavity structure.

謝辞：本研究は、科研費（22H00298、22H04962、25K17958）および上廣 UTokyo 先端研支援プログラムの助成を受けて実施されました。

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] 全濟旭他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A22-14 (2024). [4] 飯嶋航大他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A22-13 (2024).

Fabrication of (100) Thin Film β -Ga₂O₃ on Insulator towards Optical Applications

N. Pholsen¹, J. Jeon², H. Otsuki¹, T. Oshima³, R. Jinno², and S. Iwamoto^{1,2}

IIS¹, RCAST², The University of Tokyo

NIMS³

E-mail: besto@iis.u-tokyo.ac.jp

Gallium oxide (Ga₂O₃) is well known as a wide-bandgap semiconductor with strong potential for power electronic applications. In recent years, it has also attracted increasing interest in the field of optics, particularly for deep ultraviolet photodetectors and as a transparent conductive oxide¹. Beyond these, Ga₂O₃ holds promise for a range of photonic applications, including UV waveguiding, nonlinear optics, broadband luminescence, and quantum photonics with color centers². However, the realization of these applications, especially quantum photonics, depends on the availability of high-quality, single-crystalline Ga₂O₃ integrated on a low-index insulative layer to enable optical confinement and electrical isolation, similar to the silicon-on-insulator (SOI) platform widely used in silicon photonics. Despite progress in various deposition and epitaxial growth techniques, the fabrication of single-crystalline Ga₂O₃ on foreign substrates suitable for photonic applications remains a substantial challenge.

Here, we propose a method to fabricate (100) thin film β -Ga₂O₃ on a SiO₂ substrate for optical applications. β -Ga₂O₃ on a SiO₂ can be fabricated by bonding and peeling. (100) plane of β -Ga₂O₃ is a cleavage plane, and the crystal can be peeled along this plane. As illustrated in Fig. 1(a), we first bond cleaved β -Ga₂O₃ crystal with (100) surfaces on SiO₂ with benzocyclobutene (BCB), spin-coated on the surface of SiO₂. The bonding occurs under the pressure of around 1 MPa at 250°C in a vacuum chamber. The surfaces of the gallium oxide crystal are peeled when the glass substrates are separated. We could not control the thickness of the film yet, but the process can be repeated until several tens of microns of film remain. Figures 1(b) and 1(c) show optical and AFM images of the surface of a fortunate, thin sample after peeling. We will investigate thinning down with reactive ion etching (RIE) and report the details at the conference.

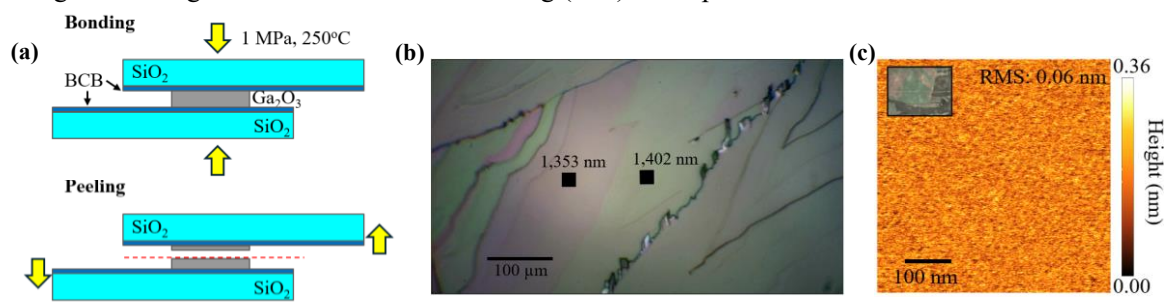


Figure 1 (a) Schematic of bonding and peeling processes for Ga₂O₃. (b) Optical image of a Ga₂O₃ sample after the peeling. The thicknesses were measured by spectroscopic reflectometry. (c) AFM image of the Ga₂O₃ sample after the peeling. The inset shows the area around the measurement spot.

Acknowledgement This work was supported by KAKENHI (22H00298, 22H04962, 25K17958) and 上廣 UTokyo 先端研 支援プログラム. The authors thank S. Gao, T. Taniguchi, and S. Ishida for fruitful discussions.

References [1] Jamwal, N. S. *et al. Nanomaterials* **12**, 2061 (2022). [2] Stehr, J. E. *et al. Applied Physics Letters* **124**, 42104 (2024).

Structural Characterization of Filamentary Twins in (001) β -Ga₂O₃ Epitaxial Films

Hao Wen¹, Ce Tao², Zengyin Dong², Xiaoqing Huo², Kyoku Ihou^{*1}

Tsinghua Univ.¹, CETC 46th Inst.²

E-mail: wenh24@mails.tsinghua.edu.cn

β -Gallium oxide (Ga₂O₃) is a highly promising ultra-wide band gap semiconductor gaining today much attention. In order to develop manufacture of a high-performance epitaxial structure, in-depth understanding of defect behaviors in epitaxial film is imperative. However, there are few published studies on the topic of nanoscale evolution of defects within the microsystem.

In this report, we combined the surface etching and TEM methods to uncover the microstructure of twin defects in β -Ga₂O₃ (001) epitaxial layers (Fig. 1). The twin defects show a length of approximately 2 μ m, a width of around 30 nm, and a thickness on the order of several tens of nanometers (Fig. 1 (a) and (b)). As shown in Fig. 1(c), the high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image presents the local crystal structure composed of two contacting parts mirroring each other. The angle is measured to be approximately 76° which is consistent with the β angle of β -Ga₂O₃ ($\beta \approx 180-76^\circ$). Based

on the reported twin rule, we indentified the twinning plane is the (100) plane and the morphology of twin structure is comparable to that reported by Ueda et al. (2016)¹. Before thinning the specimen, the twin defects extending deeper under the surface failed to be observed in the TEM due to the excessive thickness of the sample in that region. Hence, TEM investigation of the specimen by FIB thinning at the same site (Fig. 1(b)) showed that the previously visible twin defects near the surface disappeared, indicating that the defects extend only a short range along the [010] direction—on the order of several tens of nanometers. After thinning, the region lower than the original surface became accessible to TEM observation, revealing that the twin defects originated during the epitaxial growth and evolved from smaller initial twin domains, as shown in Fig. 1(d). Observation of the morphology evolution during the reduction of the specimen thickness, we speculate that the filamentary shape twin components share a common origin with (100) stacking faults.

In summary, we identified that the twin defects in β -Ga₂O₃ (001) epitaxial layers exhibits a filamentay morphology and we infer these defects are likely to stem from a common (100) stacking faults.

Refs: ¹Ueda, O. et al. (2016), *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(12), p. 1202BD.

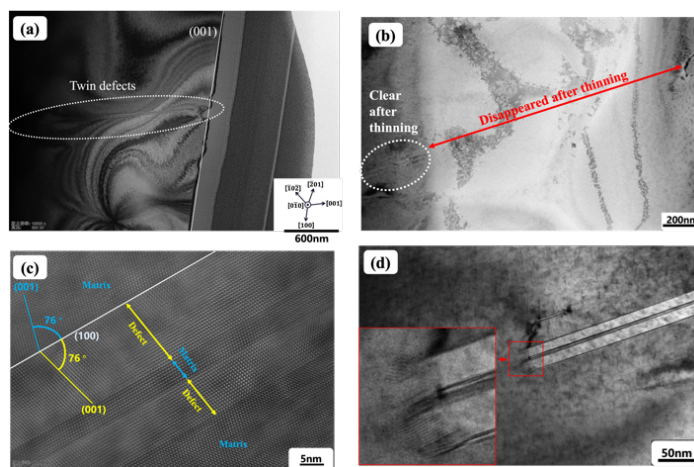


Fig. 1(a) Cross-sectional TEM image along the (010) plane before thinning; (b) TEM image at the same location after thinning; (c) HRTEM image of the filament-like twin nanoribbons.; (d) region showing the origin of the twin defects.

反射/透過配置放射光 XRT を用いた β 型 Ga_2O_3 基板とエピ層の転位解析

Dislocation Analysis of β - Ga_2O_3 Substrates and Epitaxial Layers Using Reflection and Transmission Synchrotron X-ray Topography

三重大¹, JFCC², ノベルクリスタルテクノロジー³ ○姚 永昭^{1,2}, 勝部 大樹², 山口 博隆², 菅原 義弘², 石川 由加里², 佐々木 公平³, 倉又 朗人³

Mie Univ.¹, JFCC², Novel Crystal Technology³, °Yongzhao Yao^{1,2}, Daiki Katsube²,
Hirotaka Yamaguchi², Yoshihiro Sugawara², Yukari Ishikawa², Kohei Sasaki³, Akito Kuramata³
E-mail: yao@icsdf.mie-u.ac.jp

結晶中の格子欠陥、特に転位は、 β 型 Ga_2O_3 のパワーデバイス性能に重大な影響を及ぼすことが知られている[1]。したがって、高性能デバイスの実現には、転位の種類および分布を正確に把握するとともに、それに基づく低転位化技術の開発が不可欠である。本研究では、非破壊、大面積かつリアルタイムでの観察が可能な手法として、放射光 X 線トポグラフィー (XRT) を用いた転位評価技術の開発に取り組んだ (図 1)。本発表では、反射配置および透過配置を用いた XRT 測定で得られた、バルク基板およびエピ層における転位の空間分布と種類の解析結果を報告する。

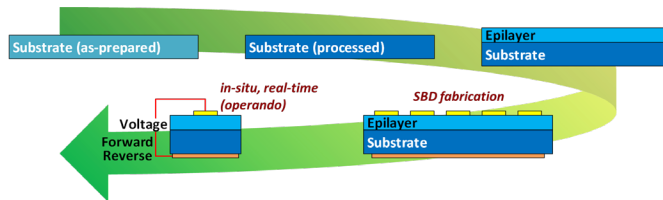


Fig. 1 Development of synchrotron XRT techniques for defect revelation in β - Ga_2O_3 crystals and power devices

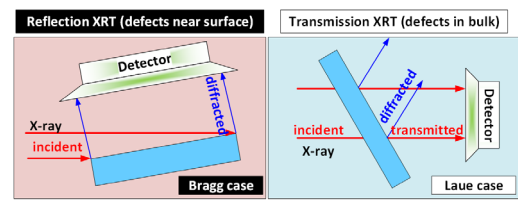


Fig. 2 Schematic diagram of the XRT optical setup for reflection and transmission configurations

基板とエピ層における同一位置での転位の相関解析 (生成、移動、消失など) を行うため、同一の EFG 法(001)面基板を用い、HVPE 法エピ成長の前後で反射および透過配置の XRT 測定を実施した。結晶の面方位、回折格子面のミラー指数、および入射角に応じて、X 線の波長を適切に選択する。反射配置には Berg-Barrett 法を、透過配置には動力学的 X 線回折現象である Borrmann 効果の Laue 法 (異常透過法) をそれぞれ適用する [2-4] (図 2)。観察対象の結晶から回折された X 線の二次元強度分布 (XRT 像) は、X 線フィルムまたはデジタル式二次元検出器を用いて記録する。

図 3 にエピ成長前後における同一位置付近の XRT 像を示す。エピ成長前には、基板内の [010] 方向に伸展する転位の端部付近から、複数の転位が集積した欠陥群が反射 XRT 像上にスポット状のコントラストとして確認され、これらは貫通転位を主成分とする転位のもつれであると推定される。エピ成長後には、[010] 方向の転位およびその転位もつれを起点とした転位の増殖が確認された。このように、XRT を用いた非破壊手法により、基板およびエピ層に特有の転位構造や伝搬挙動を明らかにすることができた。これにより、成長プロセスおよび基板品質が転位生成に与える影響についての知見が得られた。今後は、デバイス応用を見据えた転位制御技術への展開を予定している。

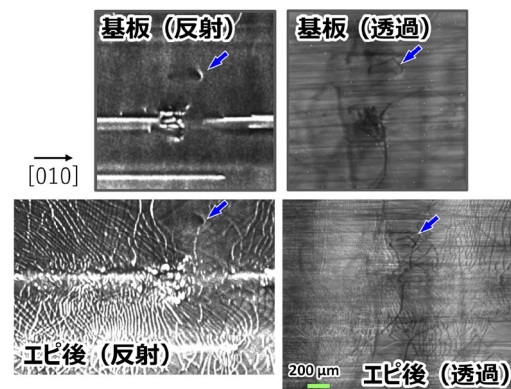


Fig. 3 R-XRT and T-XRT of substrate and sub/epi

【謝辞】 本研究は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けたものである。

【参考文献】 [1] O. Ueda, et al, JJAP, 61 (2022) 050101.
[3] Y. Yao, et al., APL, 121 (2022) 012105.

[2] Y. Yao, et al, JAP, 127 (2020) 205110.
[4] Y. Yao, et al., APL Mater., 10 (2022) 051101.

放射光 X 線トポグラフィーによる実動作中の β -Ga₂O₃ パワーデバイスにおける転位のオペランド観測技術

Operando Observation Technique of Dislocations in β -Ga₂O₃ Power Devices under Actual Operating Conditions using Synchrotron X-ray Topography

三重大¹, JFCC², ノベルクリスタルテクノロジー³ ○姚 永昭^{1,2}, 勝部 大樹², 山口 博隆², 菅原 義弘², 石川 由加里², 脇本 大樹³, 宮本 広信³, 佐々木 公平³, 倉又 朗人³

Mie Univ.¹, JFCC², Novel Crystal Technology³, °Yongzhao Yao^{1,2}, Daiki Katsube², Hirotaka Yamaguchi², Yoshihiro Sugawara², Yukari Ishikawa², Daiki Wakimoto³, Hironobu Miyamoto³, Kohei Sasaki³, Akito Kuramata³

E-mail: yao@icsdf.mie-u.ac.jp

β -Ga₂O₃結晶中の転位はパワーデバイスの性能に悪影響を及ぼすことが知られている。しかし、実際に動作しているデバイス内で、転位が電圧・電流や温度上昇などの各種外場に対してどのように振る舞うのかは、いまだ明らかになっていない。本研究では、デバイス中の転位の安定性評価およびキラ転位の特定を目的とし、従来の静的な転位観察手法である放射光 X 線トポグラフィー (XRT) [1]に時間分解を導入することで、転位の動的挙動を観察可能とする新たな手法の確立に取り組んできた。本発表では、XRT 法を基盤としたオペランド観測技術の構築について紹介する。

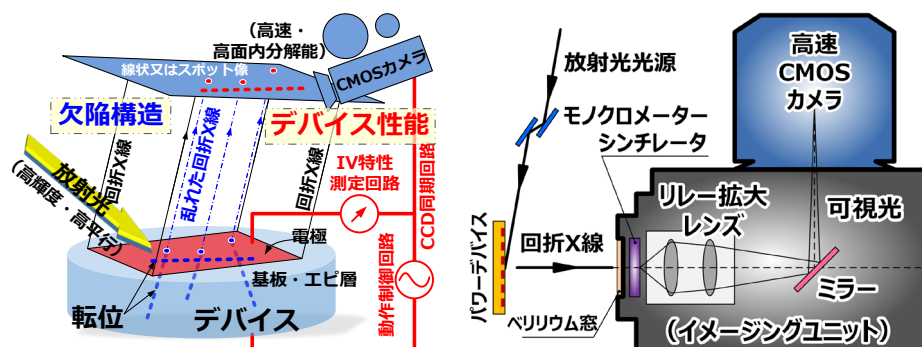


Fig. 1 Schematic illustration of dislocation operando observation using XRT and an overview of the imaging system

図 1 に、XRT 光学系と通電回路という 2 つの主要部分から構成されるオペランド観測システムの概要を示す。XRT 光学系は通常の反射配置を基にしており、通電のための配線やプローブなどが X 線の立体障害とならないよう、X 線の波長、入射・出射角度、回折ベクトルを適切に選定している。例えば、(001)面 SBD 素子[2]を観測する場合には、X 線の波長 λ を 1.1 Å、入射角および出射角をそれぞれ 21.2°および 61.3°、回折ベクトル g を 316 とする条件を用いる。XRT 像において線状コントラストとして検出される(001)面内転位を主な観察対象とする場合には、レンズ系を調整してイメージングシステムの実効空間分解能が 2.2 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ となるように構成する。一方、XRT 像ではスポットとして現れる貫通転位を観察する場合には、より高い空間分解能が必要となる。空間分解能と観察面積はトレードオフの関係にあるため、高分解能を選択した場合には視野が狭くなる。オペランド XRT 像 (静止画) を図 2 に示す。動的な転位観察の結果を会場で報告する。

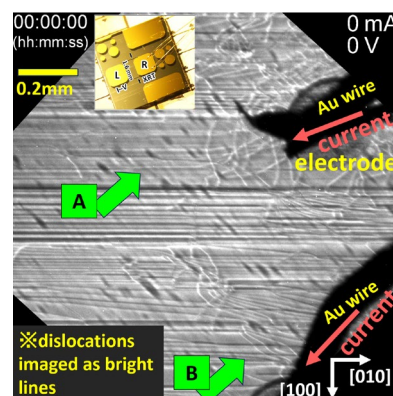


Fig.2 Operando XRT of β -Ga₂O₃ SBD

【謝辞】 本研究は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けたものである。

【参考文献】 [1] Y. Yao, et al, JAP, 127 (2020) 205110. [2] Y. Yao, et al., Scr. Mater., 226 (2023) 115216.

電圧印加中の β -Ga₂O₃ (001) ショットキーバリアダイオード内の 転位挙動のオペランド X 線トポグラフィ観察

Operando X-ray topography observation of dislocation in β -Ga₂O₃(001)

Schottky barrier diode during applying voltage

ファインセラミックスセンター¹, 三重大², ノベルクリスタルテクノロジー³

○勝部 大樹¹, 姚 永昭^{1,2}, 脇本 大樹³, 宮本 広信³, 佐々木 公平³,

倉又 朗人³, 石川 由加里¹

JFCC¹, Mie Univ.², Novel Crystal Technology, Inc.³

○Daiki Katsube¹, Yongzhao Yao^{1,2}, Daiki Wakimoto³, Hironobu Miyamoto³, Kohei Sasaki³,

Akito Kuramata³, Yukari Ishikawa¹

E-mail: daiki_katsube@jfcc.or.jp

次世代パワー半導体酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)において、デバイス中の転位がパワー半導体デバイスにどのような悪影響を及ぼすのが不明であり、デバイス動作中の転位挙動の理解が重要な課題となっている。本研究では、我々が独自に開発したオペランド X 線トポグラフィ(XRT)観察技術を用いて、 β -Ga₂O₃(001)ショットキーバリアダイオード(SBD)に電圧印加した状態での転位挙動のその場観察を行った。

単色化した X 線(11.27 keV、KEK-PF)を用いて、 β -Ga₂O₃(001)単結晶基板に作製した SBD の電圧印加オペランド XRT 観察を行った。SBD は表面電極と裏面電極で通電する縦型デバイス形状を取っており、オペランド XRT 観察は、SBD 表面電極側から反射配置で観察した。回折条件には、面内のほとんどの転位を観察可能な $g=316$ の回折条件を用いた。

Figure に SBD の XRT 画像を示す。SBD の電極は、デバイス内に存在する転位の反射 XRT 観察を可能にするために、通常の SBD より薄い 100 nm 厚さの電極(黄色の線で囲んだ領域)で作製しており、電圧印加部分(青丸で示す電圧印加用パッド電極)は通常の SBD と同様の厚さの電極を堆積している。この表面電極には、画像中で黒い影のような線で写っている配線を通して、青丸部分の電圧印加用パッドに電圧が印加される構成となっている。画像中に見える白色や黒色の線は SBD 内に存在する転位である。この SBD に電圧を印加しながら、転位観察を行ったところ、電圧印加下で転位が動く様子が観察された。会場では、動く転位において、デバイス内でどのような依存性を持っていたかについて報告する。

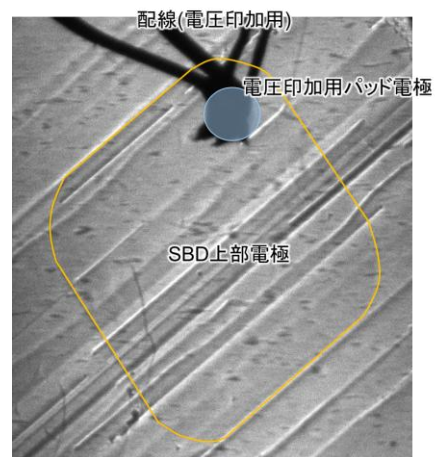


Figure: The XRT image of β -Ga₂O₃(001) Schottky barrier diode.

謝辞 本研究は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けたものである。放射光 XRT 実験は、KEK 放射光共同利用実験課題 G 型にて実施したものである。

位相差顕微鏡による β -Ga₂O₃(010) 結晶中転位の非破壊検出

Non-destructive detection of dislocations in β -Ga₂O₃(010) via phase-contrast microscopy

ファインセラミックスセンター¹, 三重大^{1, 2}, ノベルクリスタルテクノロジー³

○石川 由加里¹, 勝部 大樹¹, 佐藤 功二¹, 姚 永昭^{1,2}, 佐々木 公平³

JFCC¹, Mie Univ.², Novel Crystal Technology, Inc.³

Yukari Ishikawa¹, Daiki Katsube¹, Koji Sato¹, Yongzhao Yao^{1,2}, Kohei Sasaki³

E-mail: yukari@jfcc.or.jp

β -Ga₂O₃(010)結晶中の転位が位相差顕微鏡で検出可能なことを放射光反射X線トポグラフィ(XRT)の輝点との一対一対応で証明した。また、フォーカス深さを変えて観察することにより転位の3次元分布が取得可能なこともわかった。

【背景】 β -Ga₂O₃ 結晶中の転位や積層欠陥を非破壊で検出する唯一の方法は XRT に限られた。XRT 像は回折を利用して測定するため取得した像は変形を伴う。また、結晶内にドメインバウンダリー等があると XRT 像は意図しない変形を生じるため、検出した欠陥の正確な位置を知ることができない等の課題があった。近年、SiC 中の転位が変形の生じない位相差顕微鏡で非破壊検出できるとの報告[1]があるため β -Ga₂O₃ 中の転位検出の可否を検証した。

【実験方法】 EFG で成長した β -Ga₂O₃(010)結晶 (転位密度 $8 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$) の 10 x 15mmチップを測定に用いた。反射 XRT 像 ($g=-623$) を放射光施設 (KEK-PF) で取得した。本結晶を位相差顕微鏡 (Crystalline Tester[®] CP1, セラミックフォーラム株式会社) で観察した。深さ方向測定は対物レンズとコンデンサレンズを同期させて下方向へシフトし画像取得した。

【結果】

- ・検出精度 フォーカスを表面近傍に合わせて取得した位相差顕微鏡像と同一領域の XRT 像を比較した。XRT 像のスポット (貫通転位) のうち、約 95%について対応するコントラストが位相差顕微鏡で検出された。

- ・分解能 XRT のスポットのうち少しコントラストが強いもしくはコントラストサイズが大きなものの位置には位相差顕微鏡では 2~4 個の複数コントラストが検出され XRT より転位判別の分解能が高いことが分かった。

- ・深さ情報 転位の 3 次元分布を取得した。転位は概ね[010]方向に進展するものの傾斜やカーブしているものも多い。

位相差顕微鏡は大気中、室温で測定可能かつ広範囲の情報を一度に取り込めるため高速検査が可能であり、全数検査装置としてのポテンシャルを有する。

【謝辞】 この成果は、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) の委託業務 (JPNP22007) の結果得られたものである。放射光 XRT 実験は、KEK 放射光共同利用実験課題 G 型にて実施したものである。

[1] R. Hattori *et al*, *APEX* **11** 075501(2018).

β -Ga₂O₃に導入された転位の構造解析への LACBED 法適用性検証

Evaluation of the applicability of the LACBED method to structural analysis of dislocations introduced in β -Ga₂O₃

ファインセラミックスセンター¹, 三重大学², ノベルクリスタルテクノロジー³

菅原 義弘¹, 姚 永昭^{1,2}, 佐々木 公平³, 石川 由加里¹

Japan Fine Ceramics Center¹, Mie University², Novel Crystal Technology³

Yoshihiro Sugawara¹, Yongzhao Yao^{1,2}, Kohei Sasaki³, Yukari Ishikawa¹

E-mail: sugawara@jfcc.or.jp

【背景と目的】 β -Ga₂O₃は、優れた物性 (広いバンドギャップ、高い絶縁破壊強度) を有し、融液成長法による大口径単結晶基板の育成が可能であるため、次々世代のパワー半導体材料として有望視されている。しかし、ウェハ製造プロセスにおいて、結晶内には種々の結晶欠陥 (転位、積層欠陥など) が形成される。非直交座標での取り扱いが必要となる単斜晶構造の β -Ga₂O₃ においても、デバイス特性と密接な関係にある転位や積層欠陥の正確なバーガースベクトルの決定は必須である。しかし、一般に用いられるウィークビーム暗視野 (WBDF: TEM 技法の一つ) 法や X 線トポグラフィは、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ ($\mathbf{g}$: 逆格子ベクトル, $\mathbf{b}$: バーガースベクトル) という関係式を用いるイメージング法であるため、バーガースベクトルの方向と大きさを決定することは原理的に難しい。そこで本研究では、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ (n : 回折線の節の数) という関係式を用いてバーガースベクトルの方向と大きさを一意に決定できる大角度収束電子線回折 (LACBED: TEM 技法の一つ) 法を用いて、 β -Ga₂O₃ の転位構造解析への適用性の検証を目的とした。検証には、ナノインデンテーション試験により β -Ga₂O₃ 結晶内に導入された転位をモデル転位として用いた。また、WBDF 像と LACBED 解析結果との対応についても併せて検証を行った。

【実験方法】ナノインデンテーション試験は、 β -Ga₂O₃ (-201)ウェハを用いて、バーコビッチ (三角錐) 圧子により荷重条件 10~500 mN の範囲において実施した。観察試料は、圧痕中心を含み[102]方向に対する鉛直面で集束イオンビーム (FIB) による断面抽出を行った。LACBED パターンは、[102]晶帯軸入射周辺で計測を行い、WBDF 像は、 $\mathbf{g} = -201$ および $\mathbf{g} = 020$ の 2 条件で観察を行った。

【結果と考察】転位のバーガースベクトル $\mathbf{b}_{uvw}$ の決定には、前述の $\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{b}_{uvw} = n$ という関係式を用いた。ここで、 $\mathbf{g}_{hkl}$, $\mathbf{b}_{uvw}$ は hkl および uvw という空間座標を示す 3 つの指数により構成される。 $\mathbf{b}_{uvw}$ を決定するためには、一次独立な $\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{b}_{uvw} = n$ の関係式を 3 つ用意する必要がある。ここでは、実測の LACBED パターンより、 $\mathbf{g}_1 = 0-40$ 、 $\mathbf{g}_2 = -2-21$ 、 $\mathbf{g}_3 = 82-4$ および $n_1 = 4$ 、 $n_2 = 2$ 、 $n_3 = -2$ を用いて 3 つの関係式を用意し、連立 3 元 1 次方程式を解くことにより転位のバーガースベクトル $\mathbf{b} = [0-10]$ を曖昧さなく決定した。また、WBDF 像の転位コントラストについても、 $\mathbf{g} = 020$ で明瞭に観察され、 $\mathbf{g} = -201$ でほぼ消失する (両者は互いに直交関係) ことから、LACBED 解析結果と符合する。これらより、LACBED 法が β -Ga₂O₃ の未知の転位の構造解明に有用であることが実証された。

謝辞 この成果は、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) の委託業務 (JPNP22007) の結果得られたものである。

点欠陥を含む β -Ga₂O₃の振動スペクトルの第一原理計算

First-principles calculations of vibrational spectra of β -Ga₂O₃ containing a point defect

JFCC¹ [○]小川 貴史¹、勝部 大樹¹、石川 由加里¹

Japan Fine Ceramics Center¹, [○]Takafumi Ogawa¹, Daiki Katsube¹, Yukari Ishikawa¹

E-mail: t_ogawa@jfcc.or.jp

β -Ga₂O₃において、キャリア濃度の制御技術を高度化するためには、作製プロセスや熱処理により、安定な点欠陥種とその電子状態がどのように変化するかを把握する必要がある。赤外分光やラマン分光等の振動スペクトルを利用した測定方法は、濃度の高い点欠陥の分析に利用できる可能性があるが、その有用性は明らかではない。本研究では、真性点欠陥や不純物を含む β -Ga₂O₃結晶セルを用いて、赤外・ラマン分光理論スペクトルを第一原理計算により取得し、点欠陥の存在が振動スペクトルに与える影響を理論的に検討することを目的とした。

第一原理計算により Γ 点の振動モードを求めるため Phonopy ツールを用い[1]、赤外・ラマン分光スペクトルの計算には Phonopy-Spectroscopy ツールを用いた[2]。汎関数には PBEsol を用いた。点欠陥を含むセルの計算には、 $1\times4\times3$ セルサイズ (160 原子) を用いた (図 1)。真性点欠陥として O 空孔 (V_{O}^{2+})、Ga 空孔 (V_{Ga}^{3-})、格子間 Ga ($\text{Ga}_{\text{int}}^{3+}$)、不純物元素として Sn 等を対象とした。

図 2 に得られた理論振動スペクトルの例を示す。Ga サイトの置換型 Sn 欠陥では、全体的な形状については、バルクの場合からの変化が小さいが、ピークシフトが見られる。これはセルサイズが小さいことにより点欠陥周囲の格子が受けた歪みを反映しているものと考えられる。一方、格子間 Sn 欠陥の場合には、形状変化が大きく、幾つかバルクには見られないピークが現れている。

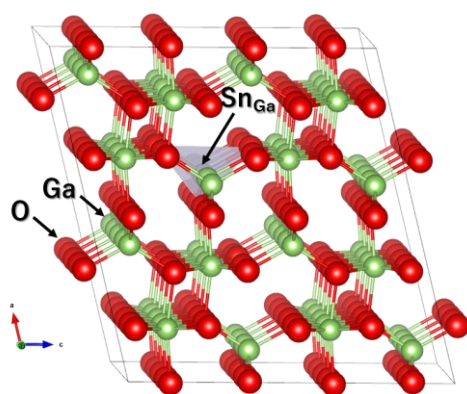


図 1 β -Ga₂O₃ 計算セル (四面体 Ga サイトの置換型 Sn 欠陥を含む場合)。

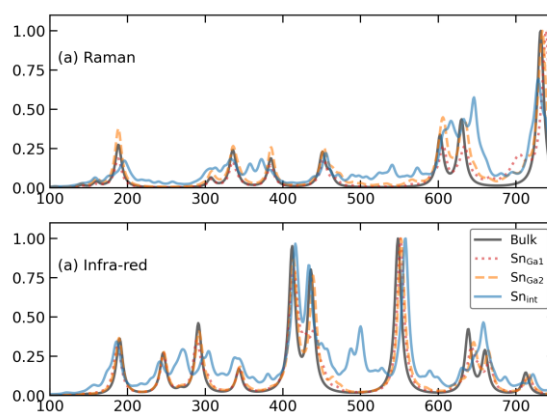


図 2 β -Ga₂O₃ の(a)ラマン・(b)赤外計算スペクトル (置換型 Sn 欠陥の例)。

【参考文献】 [1] A. Togo et al., J. Phys.: Condens. Matter 35, 353001 (2023). [2] J. M. Skelton et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 12452 (2017).

【謝辞】 この成果は、NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) の委託業務 (JPNP22007) の結果得られたものです。