

令和元年6月21日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05431

研究課題名(和文) フラックス制御スパッタによる高品質酸窒化物の創製と新概念光スイッチへの応用

研究課題名(英文) Sputter Epitaxy of high-quality oxynitride semiconductors for optical switching devices

研究代表者

板垣 奈穂 (Itagaki, Naho)

九州大学・システム情報科学研究所・准教授

研究者番号：60579100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,800,000円

研究成果の概要(和文)：電子-正孔がクーロン相互作用で結合した準粒子エキシトンをキャリアとするトランジスタを、代表者オリジナル材料  $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$  (以下ZION) により作製し、高い動作速度と高い集積性を兼ねそそえたE/O変換デバイスを実現することを目的としている。ZIONは熱平衡下では合成困難であったが、本研究では、代表者が発見した「逆Stranski-Krastanovモード」を利用し、さらに高精度フラックス制御スパッタを用いて化学組成を制御することで、世界初となる単結晶膜の作製に成功した。またZION/ZnO量子井戸に用いたエキシトントランジスタを試作し、ゲートへの光照射によるスイッチングに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、E/O変換の小型化と高速化を同時に達成するエキシトントランジスタの室温動作可能性を示したものである。これが実用化されれば、光電子集積回路の実現を可能にし、従来エレクトロニクスでは達成し得ない高速・低消費電力LSIに発展すると期待される。また、本研究で用いた単結晶成長法は、代表者が発見した「逆SKモード」の成長機構に立脚した斬新な手法である。薄膜材料と基板の組み合わせ自由度を飛躍的に高める、従来にはない革新材料・デバイスの創出につながるものである。これが普遍化すれば、今後様々な薄膜形成に革新をもたらすと期待される。

研究成果の概要(英文)：We developed new semiconducting materials,  $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$  (hereafter called ZION) for exciton transistors, synthesized by sputter epitaxy. The large exciton binding energy enables excitonic devices that are operational at room temperature. The large piezoelectric constant enhances the spatial separation of electrons and holes in quantum wells and thus elongates exciton lifetime. Fabrication of single crystalline ZION films, however, has been challenging because no bulk crystals of ZION exist. In this project, we succeeded in the growth of world's first single crystalline ZION on 18%-lattice-mismatched sapphire substrate, in which the films grew in a new mode of heteroepitaxy, "inverse Stranski-Krastanov mode", where high-density three dimensional (3D) islands initially form and two-dimensional (2D) layers subsequently grow on the 3D islands. Furthermore, we succeeded in optical switching of exciton transistors with ZION/ZnO QWs.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：スパッタリング エキシトントランジスタ 酸窒化インジウム亜鉛 量子井戸 逆Stranski-Krastanovモード 格子不整合 エピタキシー

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

「光配線」を LSI 内に導入する動きが始まっている。電気配線では高速化とともに伝送損失が増大することに加え、LSI の微細化に伴い、配線抵抗・配線間容量による信号遅延や電力消費が無視出来なくなっているためである。伝送損失の小さい光配線に置き換えることで、2 桁の高速化と 2 桁の低消費電力化が可能になる。LSI において、演算・記憶は電子回路により行われるため、光配線化のためには電気信号(E)を光信号(O)に変換する必要がある。しかし従来の E/O 変換では、集積度と動作速度がトレードオフの関係にあり、LSI 内の光通信に対応した E/O 変換デバイスの開発が急務となっている。

エキシトントランジスタは、半導体量子井戸内に生成されたエキシトンをキャリアとする新しい原理の E/O 変換デバイスである(図 1)。光励起により生成したエキシトンをソース領域からドレイン領域に輸送し、その流れをゲート電圧によりスイッチングする。最終的には、ドレイン領域でのエキシトン再結合により光として信号出力を行う。既存の E/O 変換器では不可能であった小型化と高速化の同時達成が可能となるため、LSI 内光配線化のブレークスルーをもたらすと期待される。しかし従来報告のエキシトントランジスタは、i)エキシトン束縛エネルギーが低く、125 K 以下でしか動作しない、ii)エキシトン再結合確率が高く、多くのキャリアがドレインに到達する前に消滅する、という課題があり、実用化の目途は立っていない。

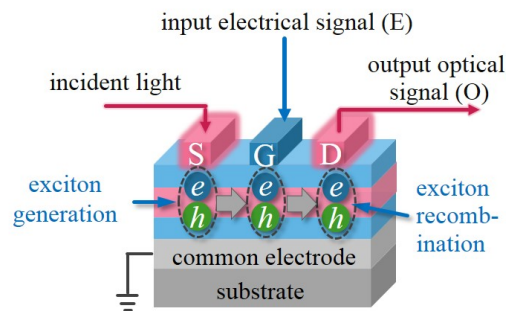


図 1. エキシトントランジスタ模式図

### 2. 研究の目的

本研究では、上記課題を一挙に解決する新材料「 $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$ 」(以下 ZION) の高品質製膜を「高精度フラックス制御スパッタリング」により実現し、既存材料・プロセスでは実現されていない室温動作型エキシトントランジスタを、世界に先駆けて創出することを目的としている。

ZnO と InN は非混和性が高く、熱平衡下ではそれら混晶である ZION の形成は不可能であったが、低温非平衡プラズマを用いることでその作製に成功している(板垣他、特許 5213507 号等)。ZION は以下 3 つの点でエキシトンデバイス材料としての優位性を持つ。1) 高いエキシトン束縛エネルギー: 30–60 meV の高い束縛エネルギーを有し、室温でも安定してエキシトンが存在できる。2) 大きな圧電定数:  $e33 \sim 1 \text{ C/m}^2$  の圧電定数を有し、量子井戸には数 MV/cm の強いピエゾ電界が発生する。これによりエキシトン寿命は  $\mu\text{sec}$  オーダーへと飛躍的に増加する。3) 可視—近赤外域をカバーするバンドギャップ: 組成比により、バンドギャップを遠距離通信用の近赤外域から近距離通信用の可視域まで変調可能であり、全ての波長帯域に対応した E/O 変換が実現する。  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  の高い光吸収係数を有するため、エキシトン生成効率も高い。本研究では、高精度フラックス制御スパッタを用いて、新材料 ZION の高品質製膜を行うとともに、ZION/ZnO 歪量子井戸からなるエキシトントランジスタの試作を行う。

### 3. 研究の方法

オリジナル材料 ZION を用いた室温動作型エキシトントランジスタの創成を目的とし、以下の方法で研究を行った。

#### 3-1. 高精度フラックス制御スパッタリングによる ZION の高品質成膜

エキシトンの室温輸送のためには、結晶完全性の高い ZION を形成する必要がある。結晶欠陥はエキシトンの散乱中心となるだけでなく、非輻射再結合中心として振るまうからである。本研究ではまず、代表者が発見した新規結晶成長モード「逆 Stranski-Krastanov (逆 SK) モード」を用いて ZnO の単結晶テンプレートをサファイア基板上に形成し、次に、化学組成を高精度に制御した ZION を単結晶テンプレート上に形成することで、結晶欠陥の発生を最小化する。

##### 3-1-1. 「逆 SK モード」を利用した単結晶 ZION 膜の作製

ZION は熱平衡下では合成不可能であり、単結晶基板は存在しない。そこで本研究では、逆 SK モードを利用して 18% の格子不整合が存在するサファイア基板上に ZnO 単結晶膜を形成し、これをテンプレートとすることで ZION 膜の高品質成膜を行う。格子不整合度の大きいヘテロエピタキシーでは、従来、SK モードと Volmer-Weber モードの 2 つの結晶薄膜成長モードが報告されていた。これらモードは、どちらも最終的に 3 次元島状(3D)成長となるため、単結晶薄膜の作製は困難であった。代表者らが発見した「逆 SK モード」は、SK モードとは逆に、結晶成長が 3D 成長から 2 次元(2D)成長に遷移するモードである。このモードではまず、薄膜結晶内部に蓄積される歪みエネルギーが超微小 3D 島の粒界で解放され、転位発生が抑制される。その後、3D 島を起点にした 2D 成長が開始することで、最終的に単結晶膜が形成される。本研究では、この逆 SK モードを利用することで、サファイア基板上への単結晶 ZnO 成長を行う。

具体的には成膜初期に不純物として窒素を微量に導入することで、表面エネルギーを低減し、粒径 10 nm 以下のナノ結晶粒を高密度に形成する。その後、不純物の供給を停止し、表面エネルギーを増加させることで結晶粒の横方向の融合を促進する。これにより、成長モードは最終的に 2D 成長となり、単結晶膜を得ることができる。

### 3-1-2. 高精度フラックス制御スパッタリングによる単結晶テンプレート上への高品質成膜

ZION の高い結晶完全性を得るためには、上述の単結晶成長技術に加え、化学組成の精密制御が必須である。本研究では、マグネトロンスパッタリング装置に ECR(電子サイクロトロン共鳴)プラズマを重畳し、ターゲットから飛来するスパッタ粒子 (Zn, In, O) とラジカル (N,O) のフラックスを独立して制御を行う。さらに気相中のラジカル密度の絶対値計測を行い、O 原子・N 原子供給量を精緻に制御することで、化学量論組成を有する ZION を実現する。具体的には、真空紫外吸収分光法により成膜雰囲気中の酸素・窒素原子密度の絶対密度を計測するとともに、プラズマ中の発光分光分析を行い、酸素・窒素原子の生成レートおよびそれらの膜成長表面での反応確立を導出することで化学組成の精密制御を実現する。

### 3-2. ZION/ZnO エキシトントランジスタの試作:

ZION/ZnO 歪量子井戸を用いてエキシトントランジスタを作製し、ゲートへの電圧印加およびレーザー光スポット照射によりエキシトン流のスイッチングを行う。ZnO より格子定数の大きい ZION を ZnO に対してコヒーレントに成長させ、井戸層にピエゾ電界を発生させることでエキシトンの長寿命化を図り、これにより、エキシトントランジスタのスイッチング動作を実現する。

## 4. 研究成果

### 4-1. 逆 SK モード&高精度フラックス制御スパッタリングによる単結晶 ZION 膜の実現

逆 SK モードを利用したサファイア基板(格子不整合率 18%)上への単結晶 ZnO 膜の作製に成功し、さらにこの ZnO 膜をテンプレートとすることで、世界初となる単結晶 ZION の作製に成功した。この単結晶 ZnO 膜の成長において表面モフォロジーの時間発展を観察したところ、以下の状態で結晶成長が起きていることが分かった。まず成長初期(窒素導入時)に粒径 10 nm 以下のナノ結晶粒が成長する。次に、窒素の導入を停止すると、短期間で結晶粒同士の融合が起こり、最終的に膜が 2D モードにて成長する。結晶粒径は、格子不整合に起因した薄膜結晶内部の歪みエネルギーと、表面・界面エネルギーとの競合により決まるため、通常、上述のようなナノ結晶粒を得ることは困難である。しかし、ZnO に対して固溶率の低い窒素を製膜雰囲気中に導入すると、それらが膜表面や粒界に偏析し、表面エネルギーが低減する。これにより歪エネルギーの解放に有利な微小粒径を有する結晶粒が成長したと考えられる。このナノ結晶粒の生成は、結晶粒表面での格子緩和を促進するとともに、歪みエネルギーの蓄積による転位発生を抑制し、結晶欠陥密度の低減をもたらす。また、3D 成長から 2D 成長へのモード遷移は、不純物である窒素の導入停止がトリガーになっていると考えられる。膜表面や粒界からの窒素の脱離が、表面エネルギーの急激な増加をもたらし、これが結晶粒の融合ならびに 2D 成長へのモード遷移を促したと考えられる。以上の結果は、格子不整合基板上においても表面エネルギーを精緻に制御することで、単結晶膜が得られることを示している。

次に、上記により得られた単結晶 ZnO 膜をテンプレートとし、且つ、膜へのラジカル供給量を精緻に制御することで、世界初となる単結晶 ZION 膜の作製に成功した。図 2 に、真空紫外吸収分光法により測定した、気相中の O 原子および N 原子の絶対密度を示す。横軸はスパッタリング装置へ導入した酸素流量であり、このときの窒素流量は 33.3 sccm と一定であった。興味深いことに、酸素流量の増加により気相中の窒素原子密度が増加し、酸素原子密度はほぼ一定という結果が得られた。これは、酸素の表面反応確率と窒素の表面確率の違いに起因していることが分かっている。またこのとき、酸素流量が 5sccm においてのみ、単結晶 ZION 膜が形成された。以上の結果は、表面反応確率も考慮

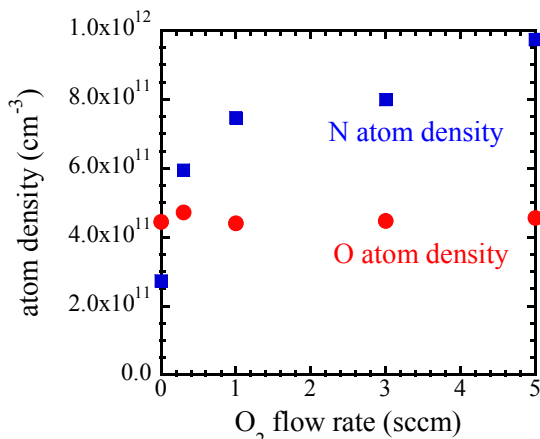


図 2. 真空紫外吸収分光法により求めた気相中の N 原子および O 原子の絶対密度。

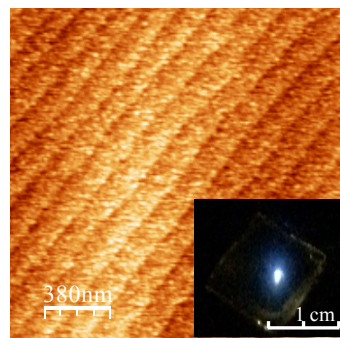


図 3. 逆 SK モードによりサファイア上に形成した ZION 単結晶膜。挿入図はフォトルミネッセンス画像。

に入れたラジカルの高精度フラックス制御が高品質製膜の鍵であることを示している。図3に、上述の単結晶 ZION 膜の表面 AFM 像を示す。この図から、ZnO テンプレート上に作製した ZION 膜は2次元成長しており、原子レベルで平坦な表面を有していることが分かる。RMS ラフネスも 0.3 nm と小さく、この値は、サファイア基板直上に形成した ZION 膜の約 1/50 の値であった。x 線回折  $\phi$  スキャンにより、上記 ZION 膜はサファイア基板に対しエピタキシャル成長していることが確認され、(002)面および(101)面のロッキングカーブ半値幅はそれぞれ  $0.1^\circ$  および  $0.15^\circ$  と、高い面外および面内配向性を有することが分かった。なお、今回作製した ZION 膜はいずれも n 型を示し、ホール効果測定によりそのキャリア移動度の値は約  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度であることを確認した。またフォトルミネッセンス測定を行ったところ、バンド端起因の強い青色発光が確認された。

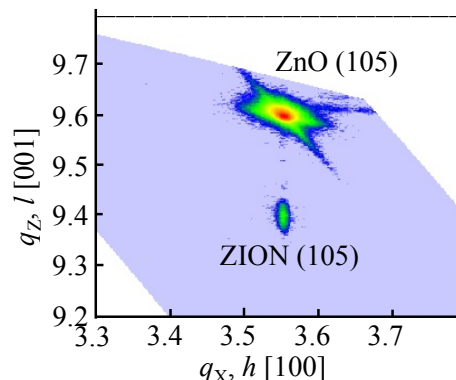


図4. ZION/ZnO 量子井戸における(105)面近傍 X 線回折逆格子マップ。

#### 4-2. ZION/ZnO エキシトントランジスタの試作

4-1 で得られた知見を元に、サファイア基板上に ZnO/ZION 量子井戸を形成し、エキシトントランジスタを試作した。このときの ZnO(105)面ならびに ZION(105)面近傍における逆格子マップを図4に示す。ZION 量子井戸は ZnO 障壁層に対してコヒーレントに成長しており、そのため、量子井戸内には、数 MV/cm の強いピエゾ電界が発生していると考えられる。また、この量子井戸を用いて作製したエキシトントランジスタにおいて、ゲート領域への光照射による室温スイッチングに成功した。具体的には、ソース領域に連続光を照射し、ゲート領域に連続信号光を重畳照射したときの、ドレイン領域での光電流の変化を観測した。ゲートへの信号光重畳により光電流が二桁増加し、On/Off 比  $10^2$  のスイッチング動作が確認された。一方、ZION が完全に格子緩和した量子井戸を用いた場合、信号光重畳の有無で光電流の変化は見られなかった。従ってピエゾ電界によるエキシトンの長寿命化が、エキシトントランジスタ実用化への鍵であるといえる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

- ① S. Muraoka, L. Jiahao, D. Yamashita, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Effects of nitrogen impurity on zno crystal growth on Si substrates, MRS Adv., 4, 2019, 1557-1563, DOI: 10.1557/adv.2019.28.
- ② N. Miyahara, S. Urakawa, D. Yamashita, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Sputter Epitaxy of  $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$  films on Lattice-mismatched Sapphire Substrate, MRS Adv., 4, 2019, 1551-1556, DOI: 10.1557/adv.2019.17.
- ③ N. Itagaki, K. Takeuchi, N. Miyahara, K. Imoto, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, Effects of sputtering pressure on  $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$  crystal film growth at  $450^\circ\text{C}$ , Mater. Sci. Forum, 941, 2018, 2093-2098, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.2093.
- ④ N. Miyahara, K. Iwasaki, D. Yamashita, D. Nakamura, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Photoluminescence of  $(\text{ZnO})_{0.82}(\text{InN})_{0.18}$  films -Incident light angle dependence-, Mater. Sci. Forum, 941, 2018, 2099-2103, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.2099.
- ⑤ K. Imoto, H. Wang, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Room-temperature fabrication of amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  films with high electron mobility via nitrogen mediated amorphization, J. Phys.: Conf. Ser., 2019, in press.
- ⑥ Matsushima K., Ide T., Takeda K., Hori M., Yamashita D., Seo H., Koga K., Shiratani M., Itagaki N., Densities and Surface Reaction Probabilities of Oxygen and Nitrogen Atoms during Sputter Deposition of  $\text{ZnInON}$  on ZnO, IEEE Trans. on Plasma Sci., 45, 2017, 323-327, DOI: 10.1109/TPS.2016.2632124.
- ⑦ Look D. C., Leedy K. D., Kiefer A., Claflin B., Itagaki N., Matsushima K., Suhariadi I., "Model for thickness dependence of mobility and concentration in highly conductive zinc oxide", Opt. Engineering, 56, 2017, 049801, DOI: 10.1117/1.OE.56.4.049801.
- ⑧ Iwasaki K., Matsushima Koichi, Yamashita D., Seo H., Koga K., Shiratani M., Itagaki N., Effects of sputtering gas pressure dependence of surface morphology of ZnO films fabricated via nitrogen mediated crystallization, MRS Adv., 2, 2017, 265-270, DOI: 10.1557/adv.2016.617
- ⑨ Matsushima K., Iwasaki K., Miyahara N., Yamashita D., Seo H., Koga K., Shiratani M., Itagaki N., Blue Photoluminescence of  $(\text{ZnO})_{0.92}(\text{InN})_{0.08}$ , MRS Adv., 2, 2018, 277-282, DOI: 10.1557/adv.2016.625.
- ⑩ K. Matsushima, T. Ide, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, Room Temperature Fabrication of  $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$  films with Step-Terrace Structure by RF Magnetron Sputtering, MRS Adv., 1, 2016, 115-119, DOI: 10.1557/adv.2015.59.

- ⑪ N. Itagaki, K. Matsushima, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, “ZnO-based semiconductors with tunable band gap for solar cell applications”, Proc. SPIE, 9364, 2015, DOI: 10.1117/12.2078114.
- ⑫ Matsushima K., Shimizu R., Ide T., Yamashita D., Seo H., Koga K., Shiratani M., Itagaki N., Fabrication of ZnInON/ZnO multi-quantum well solar cells, Thin Solid Films, 587, 2015, 106-111, DOI: 10.1016/j.tsf.2015.01.012.
- ⑬ T. Ide, K. Matsushima, R. Shimizu, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, “Effects of morphology of buffer layers on ZnO/sapphire heteroepitaxial growth by RF magnetron sputtering”, Proc. MRS, 1741, 2015, 41-46, DOI: 10.1557/opl.2015.87.
- ⑭ K. Matsushima, R. Shimizu, T. Ide, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, “Fabrication of p-i-n solar cells utilizing ZnInON by RF magnetron sputtering”, Thin Solid Films, 1741, 2015, 53-57, DOI: 10.1557/opl.2015.248.

他 4 件

〔学会発表〕（計 71 件）

- ① N. Itagaki, K. Imoto, N. Miyahara, D. Yamashita, K. Kamataki, K. Koga and M. Shiratani, Sputter Epitaxy of Compound Semiconductors via Inverse Stranski-Krastanov Mode: A Method of Single-Crystalline Film Growth beyond Lattice Matching Condition, 28th annual meeting of MRS-J, 2018 (基調講演).
- ② N. Itagaki, K. Imoto, N. Miyahara, D. Yamashita, K. Kamataki, K. Koga and M. Shiratani, Sputter Epitaxy of ZnO Based Compounds for Excitonic Devices, 28th annual meeting of MRS-J (Symposium C-3), 2018 (招待講演).
- ③ N. Itagaki, Sputter epitaxy of high quality (ZnO)<sub>x</sub>(InN)<sub>1-x</sub>: a new semiconducting material for excitonic devices, 2nd Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, 2018 (招待講演).
- ④ Naho Itagaki, M. Shiratani, Inverse Stranski-Krastanov Growth of Single Crystalline Films: A New Mode of Heteroepitaxy for Large Lattice Mismatched System, Int'l Conf. Processing Manufacturing Adv. Matter., 2018 (招待講演).
- ⑤ N. Itagaki, Excitonic devices for on-chip optical interconnects, Joint workshop btw SKKU and Kyushu University, 2018 (招待講演).
- ⑥ N. Itagaki, Fabrication of High-Mobility Nanocrystal-Free a-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn Films by Magnetron Sputtering with Impurity-Mediated Amorphization Method, 27th annual meeting of MRS-J, 2017 (招待講演).
- ⑦ N. Itagaki, Fabrication of High-Mobility Amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn Films by RF Magnetron Sputtering with Impurity-Mediated Amorphization Method, 15th Int'l Conf. Adv. Mater., 2017 (基調講演).
- ⑧ N. Itagaki, Inverse Stranski-Krastanov Growth of Single Crystalline ZnO-Based Semiconductors on Lattice Mismatched Substrates, 15th Int'l Conf. Adv. Mater., 2017 (招待講演).
- ⑨ 板垣奈穂, 格子整合条件を超えて原子平坦表面を実現する新規スパッタエピタキシー技術の開発, 第 65 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 (招待講演).
- ⑩ 板垣奈穂, 逆 SK モードを利用した超高品質スパッタエピタキシー, Plasma Conference 2017, 2017 (招待講演).
- ⑪ 板垣奈穂, 不純物添加スパッタリング法による高移動度アモルファス In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn 薄膜の作製, 日本学術振興会 153 委員会, 2017 (招待講演).
- ⑫ 板垣奈穂, スパッタエピタキシー法を用いた高品質単結晶薄膜の形成, プラズマ核融合学会第 29 回専門講習会「スパッタ技術の現状と展望」, 2017 (招待講演).
- ⑬ 板垣奈穂, 松島宏一, 山下大輔, 徐鉉雄, 古閑一憲, 白谷 正治, バンドギャップチューニング可能な ZnO 系新半導体材料の開発, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 (招待講演).
- ⑭ 板垣奈穂, 可視領域でバンドギャップチューニング可能な新材料 ZION の開発, 固体化学の新しい指針を探る研究会第 78 回定例研究会, 2015 (招待講演).

他 57 件

〔図書〕（計 1 件）

- ① 板垣奈穂 他, シーエムシー出版, 太陽光と光電変換機能, 2016, ISBN: 978-4-7813-1137-1.

## 6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。