

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02427

研究課題名（和文）窒化物半導体薄膜の両極性伝導制御と太陽電池への応用

研究課題名（英文）Bipolar conduction control of nitride semiconductor thin film and its application to solar cells

研究代表者

松崎 功佑（Matsuzaki, Kosuke）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：40571500

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：アンモニアによる後熱処理を用いて、太陽電池や薄膜トランジスタの高性能化に必要なギャップ内準位を低減できる高品質結晶作製法を考案する。これにより高品質な銅窒化物結晶を用いた半導体デバイスの動作実証を行い、太陽電池の作製に必要な基盤技術の習得を目指した。Cu薄膜の直接窒化法により得られる窒化銅薄膜は、残留電子濃度の観点から十分にキャリア濃度の抑制できること、またCu₃N多結晶チャンネルTFTはpチャンネルとnチャンネルが共存するアンバイポーラ型動作が確認され、また酸化物半導体を用いたCMOSインバーター特性と同等の性能が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物や窒化物に代表されるイオン性半導体は、アモルファスの形態でも高電子移動度を示し、様々なディスプレイの駆動用薄膜トランジスタ(TFT)として実用化されている。しかし、これらの素子はnチャンネルTFTで構成され、良好なpチャンネル特性を示すTFTがないため、CMOSへの応用は十分に進んでいない。本研究の成果では、銅と窒素の単純組成のみで容易に高性能な酸化物半導体と同等のデバイス特性が得られることから、酸化物だけでなく窒化物を用いた素子開発の可能性が示された。また窒化銅薄膜の半導体デバイスとしての性能が実証されたことから今後は薄膜太陽電池への応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Using post heat treatment with ammonia, we have developed a high-quality crystal fabrication method that can reduce the in-gap levels required for high performance solar cells and thin-film transistors. The copper nitride thin film obtained by direct nitridation of Cu thin film can sufficiently suppress carrier concentration in terms of residual electron concentration, and Cu₃N polycrystalline channel TFTs have been confirmed to have an ambipolar operation in which p-channel and n-channel coexist. The Cu₃N polycrystalline channel TFTs exhibited ambipolar operation with p-channel and n-channel coexistence, and the performance was equivalent to that of CMOS inverters using oxide semiconductors.

研究分野：半導体材料

キーワード：窒化物 ドーピング トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

単一接合型太陽電池の研究は、結晶 Si に匹敵する高変換効率と長期安定性、安価・大面積に形成できる製造工程が必須となっている。実用化された CIGS (Cu(In,Ga)Se₂) や CdTe 薄膜太陽電池、近年では溶液から製造できる Pb ペロブスカイト (CH₃NH₃PbI₃) 太陽電池が注目され、いずれも 22~23% の高い変換効率が達成されている。従来の光吸収層材料は、構成元素に希少 (In, Se, Te) ・有毒 (Cd, Pb) 金属を用い、光吸収効率のよい直接遷移型、少数キャリア寿命の長い p 型半導体を中心に探索されてきた。また従来の光吸収層材料は p/n 極性制御が難しいためヘテロ接合型太陽電池が採用され、変換効率低下の要因となる接合界面の最適化に時間を要する。これらの理由から、ありふれた元素で pn 極性制御が可能な光吸収層材料の探索が急務となっている。

Cu(I)半導体は CIGS に代表されるように、価電子帯上部の Cu3d 反結合性軌道に由来する優れた p 型伝導と p-d 遷移による高い光吸収係数を特徴とする。両極性伝導制御の観点から、窒化銅 (Cu₃N) は、ありふれた元素のみで構成され、Cu(I)半導体では珍しく n 型伝導体である。①太陽光スペクトルに適したバンドギャップ (1.0~1.4eV)、②間接遷移型でありながら高い光吸収係数 (>10⁵cm⁻¹, 1.8eV)、③pn 極性制御性の可能性の観点から、Cu₃N は希少・有毒金属を含まない薄膜太陽電池の光吸収層材料として有望と考えられる。

2. 研究の目的

窒化銅は生成エンタルピー +84kJ/mol の熱力学的に準安定物質であり、半導体デバイスに必要な高品質結晶だけでなく粉末の合成自体が難しい。従来のスパッタリング法では、Cu₃N 薄膜の合成には高周波 RF プラズマで解離した活性窒素種 (窒素ラジカル、イオン) が用いられ、活性化効率が極めて低いいため高品質薄膜は得られていない。本研究では、アンモニアによる後熱処理を用いて、太陽電池や薄膜トランジスタの高性能化に必要なギャップ内準位を低減できる高品質結晶作製法を考案する。これにより高品質な銅窒化物結晶を用いた半導体デバイスの動作実証を行い、太陽電池の作製に必要な基盤技術の習得を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、Cu 金属の触媒機能に着目し、NH₃ 分子の酸化反応により得られる、反応性の高い活性窒素種 (NH や NH₂ など) を窒素源とし、銅薄膜の直接窒化反応を用いて窒化銅薄膜を形成する (図 1 a)。この反応では、銅表面で酸素分子が活性となり、アンモニア分子を酸化し

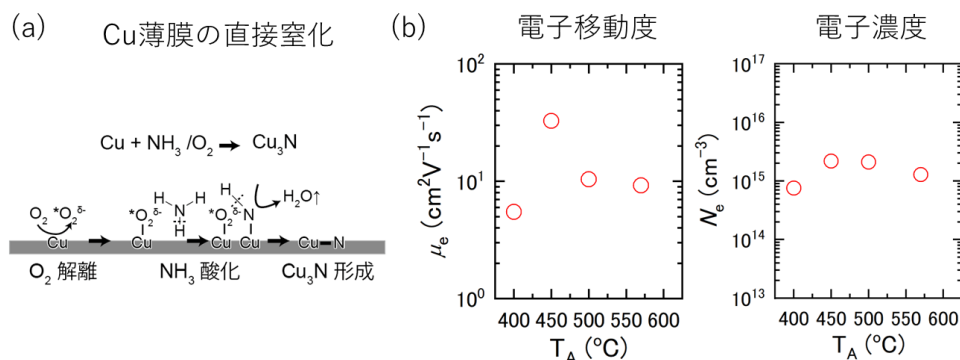


図 1 : (a) Cu 薄膜の直接窒化反応原理と (b) 得られた多結晶窒化銅薄膜の電子移動度と電子濃度。

表面に窒素が固定化されと考えられ、さらに 200-300°C以上では窒化物の形成されている。本反応を用いて、銅から直接窒化銅をガラス基板上に形成し、デバイスの高品質化を試み、またギャップ内の準位密度が反映されるトランジスタの動作を行う。

4. 研究成果

1. Cu 薄膜から直接窒化法による高品質窒化銅半導体の形成

はじめに、太陽電池などに採用される多結晶薄膜の高品質化を試みた。直接窒化法はエピタキシャル薄膜の形成後に NH_3/O_2 雰囲気での熱処理により高品質化が実証されている。しかし銅金属薄膜から窒化銅薄膜を形成する方法は、安価・大面積化における重要な技術と考えられるが、体積変化が大きいため密な薄膜形成が困難と考えられる。しかしながら Cu 薄膜を 0.1-1 μm 程度の膜厚であれば、窒化銅薄膜は平坦であった。直接窒化反応の温度を 400-550°Cまで変化させたところ、電子濃度は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であり、また電子移動度は 450°Cで $\sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となり 475°C以上では $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に減少する (図 1 b)。エピタキシャル薄膜 ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 移動度 $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) と比較し移動度は 1 桁程度減少するが、キャリア濃度は 1 桁低い。このことから Cu 薄膜の直接窒化法により得られる窒化銅薄膜は、残留電子濃度の観点から十分にキャリア濃度の抑制できることが実証され、主なドナー不純物である残留酸素の抑制が示唆される。またスパッタ法で得られる電子濃度 $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より低く、移動度は 1-2 桁以上大きい。したがって、Cu 薄膜から NH_3/O_2 雰囲気での熱処理により、高品質な多結晶 n 型窒化銅薄膜が得られることが分かった。

2. 高品質な多結晶窒化銅半導体のデバイス動作実証

NH_3/O_2 ガスを用いた新しい直接窒化法を適用することで、 $\sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高電子移動度を示す多結晶 Cu_3N 薄膜が得られている。本合成法により作製した Cu_3N 薄膜をチャネルに用いることで、アンバイポーラ型 TFT と CMOS インバーター動作実証を行った。(図 2)

【エピタキシャル薄膜を用いた電気二重層トランジスタ】

電気二重層トランジスタ (EDLT) 構造を用いて、電界効果による $\text{Cu}_3\text{N}(100)$ エピタキシャル薄膜の両極性キャリア変調を試みた。EDLT 構造では従来の固体絶縁膜を用いた TFT と比較し 1-2 桁高い $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のキャリア密度を誘起でき、チャネル層へのダメージを最小限に抑えたゲート絶縁体を容易に形成できることから、 Cu_3N 固有のトランジスタ特性を明らかにすることが期待される。直接窒化法を用いた熱処理 (NH_3/O_2 , 600°C) により高品質な $\text{Cu}_3\text{N}(100)$ 薄膜のチャネルを形成し、DEME-TFSI イオン液体をゲート絶縁体を用いた EDLT 構造を作製した。 $\text{Cu}_3\text{N}(100)$ 薄膜を用いた EDLT は、伝達特性より典型的なアンバイポーラ特性を示した。p チャネル、n チャネルともに On/Off 比は $10^4 \sim 10^5$ であり、出力特性から正孔および電子の電界効果移動度は $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積もられた。

【多結晶チャネル TFT と CMOS インバーター】

次に、多結晶チャネル TFT と CMOS インバーターを試作した。 Cu_3N 多結晶薄膜チャネルは、RF スパッタ法により Si/SiO₂ 基板上に形成し、熱処理 (NH_3/O_2 , 450°C) することで得られた。 Cu_3N は大気中の酸素が表面に負電荷吸着することで、表面のバンドベンディングが起こる。したがって TFT 特性と CMOS インバーター特性は真空中で評価した。 Cu_3N 多結晶チャネル TFT も伝達特性より p チャネルと n チャネルが共存するアンバイポーラ型動作が確認され、On/Off 比は $10^3 \sim 10^4$ であった。また出力特性の飽和領域より p チャネル、n チャネルの電界効

果移動度はそれぞれ $\sim 0.10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $\sim 0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。これら二つの多結晶チャンネル TFT を用いた CMOS インバーターは、100 以上の高いゲインを示し、酸化物半導体を用いた CMOS インバーター特性と同等の性能であった。

酸化物や窒化物に代表されるイオン性半導体は、アモルファスの形態でも高電子移動度を示し、様々なディスプレイの駆動用薄膜トランジスタ(TFT)として実用化されている。しかし、これらの素子は n チャンネル TFT で構成され、良好な p チャンネル特性を示す TFT がないため、CMOS への応用は進んでいない。銅と窒素の単純組成のみで容易に高性能な酸化物半導体と同等のデバイス特性が得られることから、酸化物だけでなく窒化物を用いた素子開発の可能性が示された。また銅から直接窒化により得られる窒化銅薄膜の半導体としての性能が実証されたことから今後は薄膜太陽電池への応用が期待される。

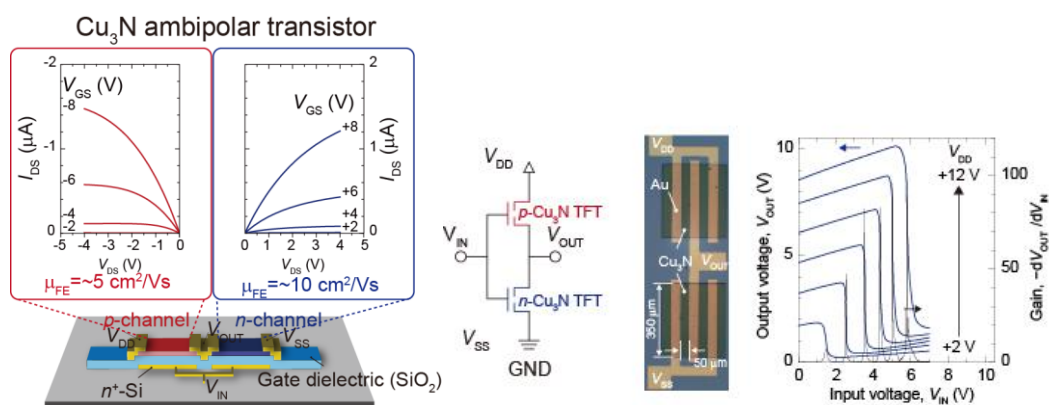


図 2：多結晶窒化銅薄膜をチャンネルに用いたアンバイポーラ型 TFT と CMOS インバーター

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lee Alex W., Le Dong, Matsuzaki Kosuke, Nomura Kenji	4. 巻 2
2. 論文標題 Hydrogen-Defect Termination in SnO for p-Channel TFTs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1162 ~ 1168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Huang Chi-Hsin, Tang Yalun, Matsuzaki Kosuke, Nomura Kenji	4. 巻 117
2. 論文標題 Resistive switching memory effects in p-type hydrogen-treated CuO nanowire	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 043502 ~ 043502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0010839	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chang Hsuan, Huang Chi-Hsin, Matsuzaki Kosuke, Nomura Kenji	4. 巻 12
2. 論文標題 Back-Channel Defect Termination by Sulfur for p-Channel Cu ₂ O Thin-Film Transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 51581 ~ 51588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaami.0c11534	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsuzaki Kosuke, Katase Takayoshi, Kamiya Toshio, Hosono Hideo	4. 巻 11
2. 論文標題 Symmetric Ambipolar Thin-Film Transistors and High-Gain CMOS-like Inverters Using Environmentally Friendly Copper Nitride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 35132 ~ 35137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaami.9b12068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiraishi Akihiro, Kimura Shigeru, He Xinyi, Watanabe Naoto, Katase Takayoshi, Ide Keisuke, Minohara Makoto, Matsuzaki Kosuke, Hiramatsu Hidenori, Kumigashira Hiroshi, Hosono Hideo, Kamiya Toshio	4. 巻 61
2. 論文標題 Design, Synthesis, and Optoelectronic Properties of the High-Purity Phase in Layered AETMN ₂ (AE = Sr, Ba; TM = Ti, Zr, Hf) Semiconductors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6650 ~ 6659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00604	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Kaiwen, Shimizu Atsushi, He Xinyi, Ide Keisuke, Hanzawa Kota, Matsuzaki Kosuke, Katase Takayoshi, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo, Zhang Qun, Kamiya Toshio	4. 巻 4
2. 論文標題 Low Residual Carrier Density and High In-Grain Mobility in Polycrystalline Zn ₃ N ₂ Films on a Glass Substrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2026 ~ 2031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c00181	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Kosuke Matsuzaki, Yaluhn Tang, Naoki Tsunoda, Yu Kumagai, Kenji Nomura, Fumiyasu Oba, Hideo Hosono
2. 発表標題 Isovalent hole doping in p-type copper iodide semiconductor for earth abundant hole transport layers
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------