

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18814

研究課題名（和文）アモルファス酸化物半導体を用いた低温作製可能な超高感度光センサの創出

研究課題名（英文）Sensitive optical sensors using amorphous oxide semiconductors

研究代表者

井手 啓介（Ide, Keisuke）

東京工業大学・元素戦略MDX研究センター・助教

研究者番号：70752799

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：アモルファスIn-Ga-Zn-O(a-IGZO)に代表されるアモルファス酸化物半導体（AOS）は、室温プロセスで作製しても良好な半導体特性を得られることが知られている。応募者はこれまで、AOSのなかでもa-Ga-Oの元素を使うと、バンドギャップが4 eVを超える超ワイドギャップの半導体を室温で作れることを明らかにしてきた。また最近の研究では、超ワイドギャップAOSを使った新規発光ダイオードの作製に成功している。本研究ではそのa-GaOダイオードを発展させ、高耐圧ダイオードの作製を行い、光応答特性を評価した。-20Vを超える耐圧のAOS基のダイオードを実現し、100を超える量子効率を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で高い量子効率の光センサをアモルファス半導体でも実現できることを示した。アモルファス半導体は、大面積に作ることが容易であるため、例えば超高感度なフラットパネルディテクタの実現につながる可能性がある。またメカニズムの詳細な検討から、さらに理想的なデバイスを作る指針も得ており学術的な意義のある研究となった。

研究成果の概要（英文）：Amorphous oxide semiconductors (AOS), such as amorphous In-Ga-Zn-O (a-IGZO), are known to have good semiconductor properties even fabricated at room temperature. We previously demonstrated that ultra-wide-gap amorphous semiconductors exceeding 4 eV can be fabricated at room temperature using gallium oxide. In a recent study, we have also succeeded in fabricating novel light-emitting diodes using ultra-wide-gap AOS. In this study, the a-GaO diodes were extended to fabricate high-voltage diodes and their photoresponsive characteristics were evaluated. AOS-based diodes with breakdown voltages exceeding -20V were realized, and quantum efficiencies exceeding 100 were observed.

研究分野：アモルファス酸化物半導体

キーワード：アモルファス酸化物半導体 ショットキーバリアダイオード フォトダイオード

### 1. 研究開始当初の背景

アモルファス酸化物半導体(AOS: Amorphous Oxide Semiconductor)は、アモルファスシリコンと比較して 10 倍以上の高い電子移動度を持ち、またスパッタリング等によって大面積ガラス基板上にも均一に薄膜を室温作製できることからフラットパネルディスプレイ向けの半導体材料として注目されてきた。<sup>[1]</sup>特に、a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO)の組成を持つ AOS を用いることで高性能な薄膜トランジスタ (Thin-film transistor: TFT) を室温作製できることが 2004 年に報告され、その後 2012 年には液晶ディスプレイの駆動用 TFT として実用に至っている。このように AOS は 1) 高移動度、2) 室温・低温形成可能、3) 低欠陥密度、4) 大面積均一形成、5) キャリア濃度の幅広い制御性などといったユニークで優れた特徴をもつ半導体材料群である。そのため最近では、TFT 以外への応用研究も盛んに行われており、例えばガスセンサ・電圧履歴センサ・光センサ・pH センサなどの様々なセンサ応用<sup>[2,3]</sup>や、メモリー、蛍光体、発光ダイオード、キャリア輸送層などへの様々な応用が提案されている。<sup>[4,5]</sup>

本研究では超高感度フォトダイオードをそのようなアモルファス酸化物半導体を利用して実現することを目指す。アモルファス半導体は大面積作製に有利なため、例えば超高感度のフラットパネルディテクタを実現できるなどの応用が考えられる。これまでの研究では、アモルファス半導体の中でも、a-Se と a-Si でアバランシェ増幅が観測されており、特に a-Se は High-gain avalanche rushing photoconductor tube (HARP 管)といった有名なアバランシェ現象を利用した超高感度撮像素子が知られる。しかしながら、この a-Se は低移動度であるためにフォトダイオードのような薄膜固体素子に向かず、フラットパネル上に作製できる薄膜デバイスに到達していない。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では高移動度かつ低温形成可能なアモルファス酸化物半導体を用いることで、ガラスやプラスチックのような大面積基板上にも集積できるような、超高感度光センサを実現することを目指した。特に本研究では、私たちが独自に開発してきたアモルファス酸化ガリウムを用いることを特色とする。この材料は 4eV を超える超ワイドギャップを持ち、また IGZO に匹敵する程の高い電子移動度を示すことを報告してきた。<sup>[6,7]</sup>また最近の研究では発光ダイオードの n 型層にも使える可能性なども見出ししてきた。<sup>[4]</sup>まず超ワイドギャップ酸化物半導体と同様に超ワイドギャップ AOS も高耐圧ダイオードが得られるかを検証し、最後に高バイアス印加時のフォトダイオード特性を評価する。

### 3. 研究の方法

本研究では、パルスレーザー堆積法 (PLD) を使用しアモルファス酸化ガリウムを堆積した。ターゲットには  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  粉末を超硬ダイス・冷間静水等方圧プレスを用いてペレット状に成形し 1450°C 5 時間焼結させたものを用いた。成膜条件の最適化のためにレーザーパワーを 60-90 mJ、酸素分圧を 3-6 Pa と変えて検討を行った。基板は無水石英基板を使用し室温で成膜した。デバイス作製には 1x1 cm<sup>2</sup> ガラス基板 (コーニング社製 EAGLE XG) を使用した。基板上にアノード電極として Pt を成膜し、その上に半導体層としてアモルファス酸化ガリウムを成膜し、ショットキー接合を形成した。その上部にカソード電極として  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) を成膜した。各層のパターニングには、金属マスクを使用した。Pt とアモルファス酸化ガリウム界面の状態がデバイス特性に影響することから、Pt 層の成膜方法を電子線蒸着、PLD、スパッタリングと方法を変えて試作した。電流電圧特性の評価は半導体パラメータアナライザを使って室温で行った。光応答評価は、キセノンランプと分光器を使って単色光照射を行った。Si ダイオードを使ってフロンフラックスの校正を行い、量子効率を求めた。

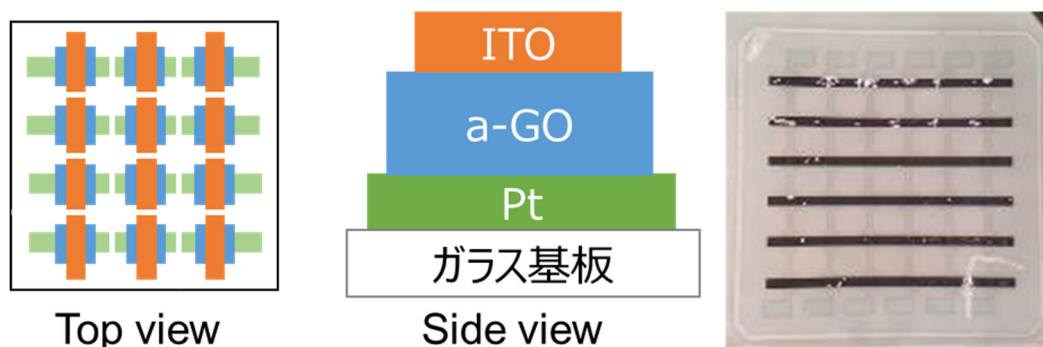


図 1. デバイス構造と室温作製したデバイスの写真

#### 4. 研究成果

まず、アモルファス酸化ガリウム層を 50 nm とした試料の特性を示し、既報の a-IGZO ショットキーダイオード<sup>[8]</sup>の特性と比較する。この試料は、アモルファス酸化ガリウムの比誘電率を算出するために、完全空乏化モデルのショットキーダイオードを得ることを目的として作製した。図 2 から、理想因子 1.25、ショットキー障壁 0.97 eV を得た。また C-V 曲線の x 切片から求めた内蔵電位は、a-IGZO は 0.38 eV、アモルファス酸化ガリウムは 0.42 eV であった。これらの測定から算出した値をもとに書いた a-IGZO 及びアモルファス酸化ガリウムのショットキー接合図を示す。これより、Pt/アモルファス酸化ガリウム接合の方がショットキー障壁及び内蔵電位が大きい値を示すことが判明した。また、C-V 評価から、アモルファス酸化ガリウムの比誘電率  $\epsilon_s=11.8$  を得た。

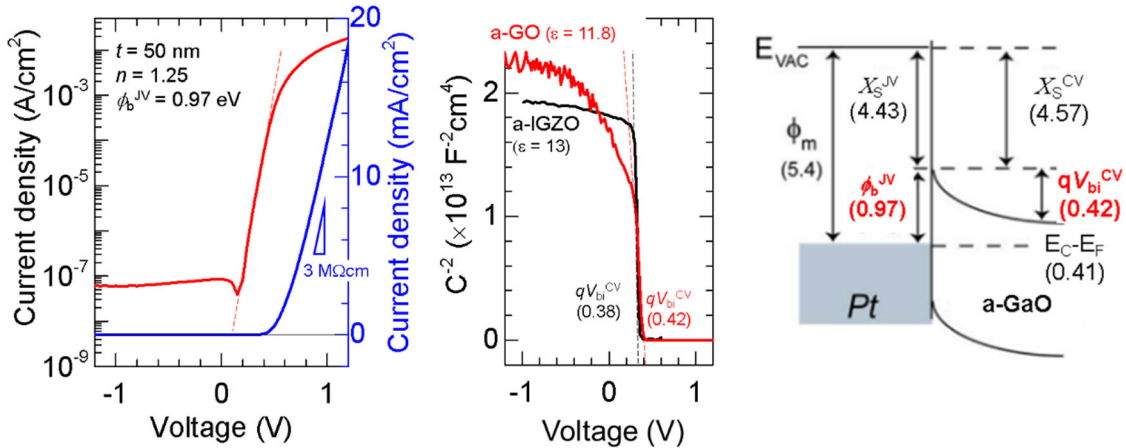


図 2. アモルファス酸化ガリウムのショットキーダイオード特性(I-V、C-V)とバンド図

また逆バイアスの耐圧向上を目的とし、UV オゾン処理の効果を検証した。処理温度を 100 °C と固定し、処理時間を 0、10、30 分と変えた。オゾン処理を行った試料のみ、電流の零点がずれヒステリシスを示しており、欠陥への電子のトラップ及び放電が行われている様子が見られた。一方、逆バイアス電流が安定化し、-20V 以上上印加しても破壊しないデバイスを得た。

最後に光応答と量子効率を求めるためにこれらのデバイスに対して単色光の照射試験を行った。ここではアモルファス酸化ガリウム層を 1000 nm とし、UV オゾン処理を 30 分適用したものをを用いた。暗電流試験後、まず白色光を照射すると、-12V あたりで 4 桁以上の電流上昇が見られた。光照射を止め、再度暗電流試験を行うと、徐々に始状態（暗電流）へと戻るような挙動が見られ、18 分で始状態へ回復した。また、回復時間に対し電流値をプロットし、緩和曲線から緩和時間を算出すると、3.05 秒であり、単膜での persistent photo conductivity の評価結果と一致した。量子効率を評価するために単色光の照射試験を行った。照射光は、キセノンランプ

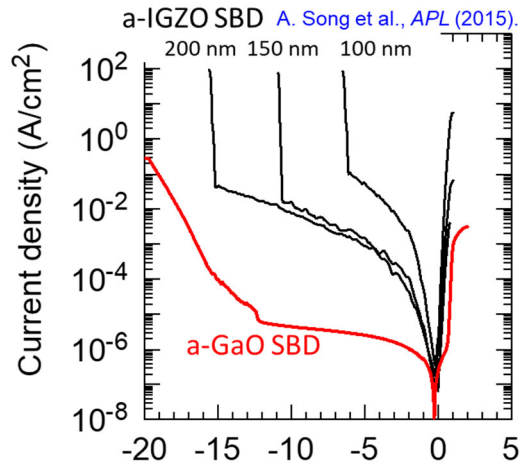


図 3. アモルファス酸化ガリウムのショットキーダイオードの逆バイアス特性

(MAX-302) を分光器 (OMS-100) で単色化し照射した。フォトンフラックスは  $8 \times 10^{14} - 3 \times 10^{15}$  photons/sec/cm<sup>2</sup> として測定した。暗電流状態から開始し、徐々にフォトンエネルギーを上げながら照射した。デバイス破壊を防ぐためにコンプライアンス電流を 0.1 mA に設定した。すべてのデバイスで光応答が見られ、3.4 eV で最も大きな光応答が見られた。図 4 に暗電流状態および

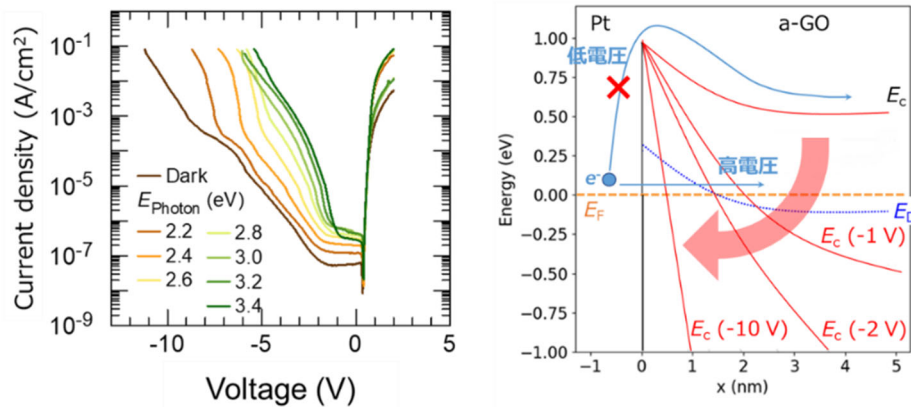


図 4. アモルファス酸化ガリウムのショットキーダイオードの光応答とそのメカニズム

3.4 eV 光照射下の I-V 曲線から求めた量子効率を示す。コンプライアンス電流のため最大 1000 までしか確認することが出来ないが、印加電圧が負に大きくなるにつれて量子効率が 100 を超える大きな値を示した。また、2.2 eV 程度の可視光にも応答することが判明した。ここで 1000 にも達する高い量子効率について考察した。-16 V までの低電圧では光励起された電子は n 側電極に収集されるが、Pt からはショットキー障壁にブロックされ、a-GO 層には注入されない。したがって、量子効率は 1 を超えない（一次光電流）。一方、-16 V よりも高い電圧を印加すると、光励起された電子は n 側電極に収集され、さらに Pt から電子がショットキー障壁をトンネル効果で通過し、a-GO 層に注入される（二次光電流）。このように当初予想したアバランシェ現象の発現とまではいかないものの、アモルファス酸化ガリウムの比較的長い緩和時間のために量子効率が大きくなったと考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **2004**, 432, 488.
- [2] M. Kimura, T. Hasegawa, K. Ide, K. Nomura, T. Kamiya, *Solid State Electron.* **2012**.
- [3] M. Kimura, T. Hasegawa, K. Ide, *IEEE Electron Device Lett.* **2012**.
- [4] K. Ide, N. Watanabe, T. Katase, M. Sasase, J. Kim, S. Ueda, K. Horiba, H. Kumigashira, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, *Appl. Phys. Lett.* **2022**, 121, 192108.
- [5] K. Ide, Y. Futakado, N. Watanabe, J. Kim, T. Katase, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, *Phys. Status Solidi (a)* **2019**, 216, 1800198.
- [6] J. Kim, T. Sekiya, N. Miyokawa, N. Watanabe, *NPG Asia* **2017**.
- [7] J. Kim, N. Miyokawa, T. Sekiya, K. Ide, Y. Toda, *Thin Solid Films* **2016**.
- [8] D. H. Lee, K. Nomura, T. Kamiya, H. Hosono, *IEEE Electron Device Lett.* **2011**, 32, 1695.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ide Keisuke, Watanabe Naoto, Katase Takayoshi, Sasase Masato, Kim Junghwan, Ueda Shigenori, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo, Kamiya Toshio	4. 巻 121
2. 論文標題 Low-temperature-processable amorphous-oxide-semiconductor-based phosphors for durable light-emitting diodes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 192108 ~ 192108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0115384	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 <sub>3</sub> N <sub>2</sub> 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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Kaiwen Li, Kota Hanzawa, Keisuke Ide, Kosuke Matsuzaki, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Zhang Qun, Toshio Kamiya
2. 発表標題 Transport properties of Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> investigated by ionic liquid gated electric-double-layer transistors
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tasuke Kadono, Keisuke Ide, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Toshio Kamiya
2. 発表標題 Fabrication and characterization of resistive random-access memory device using amorphous 12CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 Kaiwen Li, Kota Hanzawa, Keisuke Ide, Kosuke Matsuzaki, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Zhang Qun, Toshio Kamiya
2 . 発表標題 Room-temperature fabrication of ionic liquid gated Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> electric double layer transistors with non-degenerate channel electron density
3 . 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 Keisuke Ide, Yukari Kasai, Akihiro Kato, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Toshio Kamiya
2 . 発表標題 Effect of hydrogen doping on transport property of ultrawide bandgap amorphous oxide semiconductor, amorphous Ga-O
3 . 学会等名 The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC12) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 Kaiwen Li, Kota Hanzawa, Keisuke Ide, Kosuke Matsuzaki, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Qun Zhang, Toshio Kamiya
2 . 発表標題 Fabrication of Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub> electric double layer transistor by ionic liquid gating
3 . 学会等名 The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC12) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 K. Ide, H. Hosono, T. Kamiya
2 . 発表標題 Rare-earth and transition metal doping for amorphous oxide semiconductor
3 . 学会等名 Material Research Meeting 2021, (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Ide, H. Hosono, T. Kamiya
2. 発表標題 Present status of amorphous oxide semiconductor: Electronic defects and material development
3. 学会等名 ISPlasma/IC-PLANTS2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keisuke Ide
2. 発表標題 Electronic Structures and Defects Analysis of Amorphous Oxide Semiconductor toward IGZO Display Application
3. 学会等名 International Display Workshops, Fukuoka (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Linwei Li, Keisuke Ide, Takayoshi Katase, Hideo Hosono, Toshio Kamiya
2. 発表標題 Local bonding structures in amorphous oxide semiconductors studied by DFT and machine-learning potential
3. 学会等名 第60回日本セラミックス協会 セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井手 啓介, 笠井悠莉華, 片瀬貴義, 平松秀典, 細野秀雄, 神谷利夫
2. 発表標題 超ワイドギャップアモルファス酸化物半導体を用いたショットキーバリアダイオードの逆バイアス特性
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

神谷研究室HP  
<https://www.msl.titech.ac.jp/~tkamiya/>

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
---------	---------