

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686061

研究課題名（和文） p型酸化物半導体の欠陥制御とデバイス応用

研究課題名（英文） Defect control in p-type oxide semiconductor for device application

研究代表者

柳 博 (YANAGI HIROSHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：30361794

研究成果の概要（和文）：スパッタリング法ならびに PLD 法により製膜した  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜表面と  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_x$  界面の電子状態を X 線光電子分光法により明らかにした。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_x$  界面に存在する Cu の価数は  $\text{Al}_2\text{O}_x$  を製膜した瞬間に 1 価から 2 価に酸化されることが明らかとなった。 $\text{Al}_2\text{O}_x$  上に  $\text{Cu}_2\text{O}$  を製膜した場合においても Cu は製膜初期において 2 価で成長しており、界面の Cu は 2 価であった。界面の Cu の価数制御にはアニールが有効であることを明らかにしたが、膜厚が厚くなると十分に還元できないことも明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Cu valency at the  $\text{Cu}_2\text{O}$  film surface and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_x$  interface were studied by X-ray photoelectron spectroscopy. We revealed that Cu valency at the interfaces is always  $\text{Cu}^{2+}$  and this result was not affected by deposition order. We also revealed that vacuum annealing was effective to reduce  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^+$  at the interface, but it does not work when thick film was deposited on the interface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	18,700,000	5,610,000	24,310,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	21,600,000	6,480,000	28,080,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：p型酸化物半導体、価数制御、界面制御

## 1. 研究開始当初の背景

透明酸化物半導体の殆どは n 型半導体であったが 1997 年に研究代表者らが  $\text{CuAlO}_2$  を報告して以降様々な透明 p 型半導体が見出され半導体としての応用が進展することが期待された。n 型酸化物半導体についてはアモルファス In-Ga-Zn-O を活性層に用いた TFT がアモルファス Si を遙かにしのぐ特性を示したことから(Nomura et al. Nature 2004)

一気に実用化に向けた研究が進展し、駆動回路としてこれを用いたフラットパネルディスプレイの試作品が日本や韓国のメーカーから次々と発表されるまで来ている。一方透明 p 型酸化物半導体を用いたデバイスの研究の進展は遅々として進んでおらず、透明 pn 接合や発光ダイオードは実験室レベルでの試作に止まっている。これまでに TFT 実現に向けてキャリア濃度を  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  程度まで低減した高品位薄膜は実現しているの

だが、デバイスとしては殆ど機能していない。この結果より半導体/ゲート絶縁体界面に多量の欠陥が存在している可能性が考えられ、単独の薄膜と併せて界面の電子状態の直接観察がデバイス動作阻害要因の解明に必要である。

## 2. 研究の目的

本申請課題で明らかにしようとしたことは以下の通りである。

- (1) Cu系p型酸化物半導体を用いたデバイスの動作を阻害している欠陥準位を直接観察し、その起源を解明する。
- (2) Cu系p型酸化物半導体中の欠陥準位を低減する手法を確立する。
- (3) Cu系p型酸化物半導体を用いたTFTや太陽電池などの低キャリア濃度で動作するデバイスを試作し動作確認する。

## 3. 研究の方法

- (1) RFマグネトロンスパッタリング法によるCu<sub>2</sub>O薄膜、Cu<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>界面の製膜とCu<sub>2</sub>O表面並びに界面におけるCuの価数を*in-situ*XPS測定により明らかにする。製膜装置とXPS測定装置は超高真空を介して接続されており*in-situ*測定が可能である。製膜槽の背圧は $\sim 10^{-6}$  Pa、XPS測定槽の背圧は $\sim 10^{-8}$  Paである。製膜槽には基板加熱機構が備わっており、基板を加熱しての製膜やアニール処理が行える。
- (2) 製膜/界面作製条件の最適化や事後処理(例えば真空アニール)による界面におけるCuの価数制御を行う。真空アニールなども測定槽と超高真空を介して接続されている真空層内で行い、試料は大気暴露することなく*in-situ*XPSそく手により評価できる。

## 4. 研究成果

- (1) RFマグネトロンスパッタ法でCu<sub>2</sub>O薄膜上へAl<sub>2</sub>O<sub>x</sub>を製膜し作製したCu<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>界面におけるCuの価数変化を図.1に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>をわずか2秒製膜しただけでCuの価数がほぼ完全に2価になっていることが分かる。60秒後製膜し完全にCu<sup>2+</sup>した後真空アニールを行ったところ、完全にCu<sup>+</sup>に還元で

きた。しかしAl<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の製膜を引き続き行ったところ再び界面のCuは2価となり、その後のアニールの効果も弱まっていることが明らかになった。

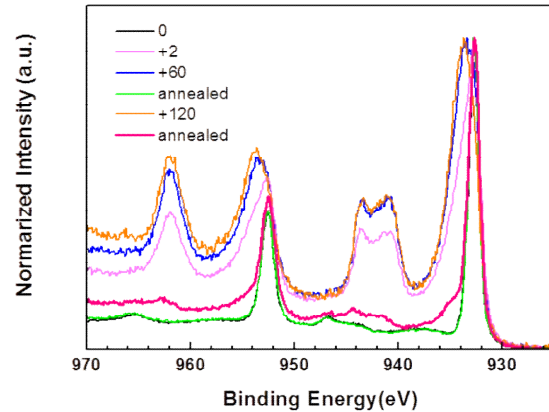


図.1 Cu<sub>2</sub>O薄膜上へAl<sub>2</sub>O<sub>x</sub>を製膜した際のCu 2p領域の*in-situ*XPSスペクトル

- (2) Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>薄膜上へCu<sub>2</sub>Oを製膜した場合の結果を図.2に示す。

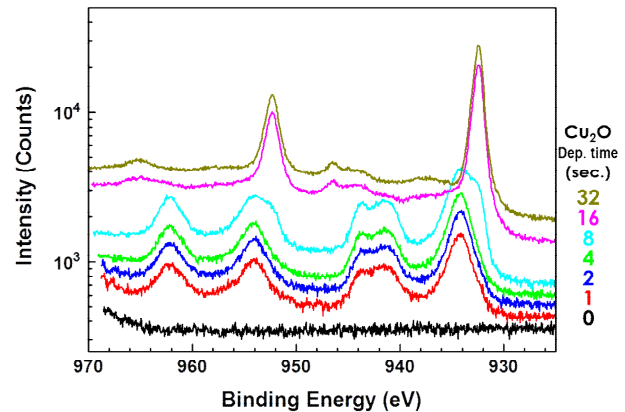


図.2 Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>上へCu<sub>2</sub>Oを製膜した際のCu 2p領域の*in-situ*XPSスペクトル

Cu<sub>2</sub>O単相膜が成長する条件で製膜したにもかかわらず、製膜初期のCuの価数は2価であり、製膜時間の増加と共に1価へ変化した。このことから製膜順序を逆にしても界面におけるCuの価数は2価であることが明らかとなった。

- (3) Cu<sub>2</sub>O薄膜上へ新たにCu<sub>2</sub>Oを製膜した際のXPSスペクトルを図.3に示す。

図から明らかのように観察されたCuの価数はほぼ完全に2価であることから、新たに製膜したCu<sub>2</sub>O中のCuだけではなく下地のCu<sub>2</sub>O中のCuも2価に酸化されたことが明らかとなった。このことから、Cu<sub>2</sub>O製膜初期でのCu<sup>2+</sup>の存在は、

スパッタリング法による製膜の際に生じるプラズマによる影響と考えられる。

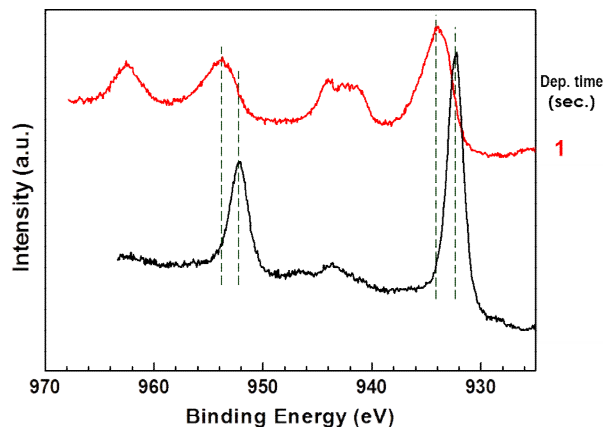


図.3 Cu<sub>2</sub>O 上へ Cu<sub>2</sub>O を製膜した際の Cu 2p スペクトル

- (4) 以上の結果より、Cu<sup>+</sup>を含む p 型酸化物半導体を用いたデバイスを良好にどう支えるためには、より酸化力の弱いマイルドな製膜手法を選ぶか、更なる事後処理方法の最適化が不可欠であることが明らかとなった。またこれらの結果から、当初想定していたように Cu<sup>+</sup>を含む酸化物半導体デバイスが良好な特性を示さない主たる原因が界面における Cu<sup>2+</sup>にあることが強く示唆される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Kyeongmi Lee, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Hideo Hosono, "Photovoltaic properties of n-type amorphous In-Ga-Zn-O and p-type single crystal Si heterojunction solar cells: Effects of Ga content", *Thin Solid Films*, **520**, 3808-3812 (2012). 査読有
- ② Hiroshi Yanagi, Toshifumi Kuroda, Ki-Beom Kim, Yoshitake Toda, Toshio Kamiya, Hideo Hosono, "Electron injection barriers between air-stable electrified with low work function, C12A7:e<sup>-</sup>, and pentacene, C60 and copper phthalocyanine", *J. Mater. Chem.*, **22**, 4278-4281 (2012). 査読有
- ③ Kyeongmi Lee, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, Hideo Hosono, "Electronic Structure and Photovoltaic

Properties of n-Type Amorphous In-Ga-Zn-O and p-Type Single Crystal Si Heterojunctions", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **14**, H346-H349 (2011). 査読有

- ④ Kenji Nomura, Toshio Kamiya, Eiji Ikenaga, Hiroshi Yanagi, Keisuke Kobayashi, Hideo Hosono, "Depth analysis of subgap electronic states in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O, studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy", *Journal of Applied Physics*, **109**, 73726 (2011). 査読有
- ⑤ Hiroshi Yanagi, Katsutoshi Fukuma, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, "Electrical and magnetic properties of quaternary compounds LnMnPO (Ln = Nd, Sm, Gd) with ZrCuSiAs-type structure", *Materials Science and Engineering B*, **173**, 47-50 (2010). 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① H. Yanagi, K. Lee, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Low-temperature deposition of high mobility Cu<sub>2</sub>O thin films for a-IGZO / Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cell", *International Symposium on Innovative Solar Cells 2012*, Tokyo, Japan (5 March 2012).
- ② 吉原 理紗, 柳 博, 「Cu<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 界面作製時における Cu の価数変化」, 日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム, 札幌 (2011 年 9 月 7 日)
- ③ Kyeongmi Lee, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, "Growth of Highly-Oriented, High Mobility Cu<sub>2</sub>O for Heterojunction Amorphous-IGZO/Cu<sub>2</sub>O Solar Cell" *24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors: ICANS24*, Nara, Japan, (25 August, 2011).
- ④ Hiroshi Yanagi, Risa Yoshihara, Nobuhito Takagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, "Electronic Structures of p-type Cu<sub>2</sub>O and Delafossite-Type Oxides Studied by Photoelectron

- Spectroscopy”, 5th International Symposium on Science and Technology of Advanced Ceramics: STAC-5, Yokohama, Japan (24 June 2011).
- ⑤ R. Yoshihara, and H. Yanagi, “Photoelectron Spectroscopic Study of  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_x$  Interface”, 5th International Symposium on Science and Technology of Advanced Ceramics: STAC-5, Yokohama, Japan (22 June 2011).
- ⑥ Kyeongmi Lee, Kenji Nomura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, “Photovoltaic properties of n-type a-In-Ga-Zn-O / p-type c-Si heterojunction solar cells”, 7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics: TOEO-7, Tokyo, Japan (15 April 2011).
- ⑦ Kyeongmi Lee, 野村 研二, 柳 博, 神谷利夫, 細野 秀雄, 「n 型 a-In-Ga-Zn-O / p 型 c-Si ヘテロ接合型太陽電池の発電特性」, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎 (2010 年 9 月 16 日) .
- ⑧ H. Yanagi, K. Nomura, H. Hiramatsu, Y. Toda, T. Kamiya, H. Hosono, “Energy Band Alignment and Energy Structure of Transparent Conducting Materials”, 2010 Taiwan-Japan Bilateral Technology Interchange Project Workshop on Transparent Conductive Oxide Thin Films for Electronics and Optics in Green Energy, Hsinchu, Taiwan (18 August 2010) [Invited].
- ⑨ H. Yanagi, K. Nomura, H. Hiramatsu, Y. Toda, T. Kamiya, H. Hosono, “Electronic Structures and Energy Band Lineup of Transparent Conducting Materials Studied by Photoelectron Spectroscopy”, 5th Forum on New Materials, CIMTEC 2010, Montecatini Terme, Italy (17 June 2010) [Invited].
- ⑩ Hiroshi Yanagi, Ikue Koizumi, Ki-Beom Kim, Hidenori Hiramatsu, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, “ $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ : High-efficient hole injection electrode for organic semiconductors”, The Third International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials, Kurashiki, Japan (9 September 2009).
- ⑪ 柳 博, Shunyi Li, Andre Wachau, 松崎功佑, 神谷 利夫, Andreas Klein 細野 秀雄, 「光電子分光法による  $\text{Cu}_2\text{O} /$  酸化物絶縁体界面の電子状態の観察」, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山, (2009 年 9 月 9 日).
- ⑫ Hiroshi Yanagi, “Application of HAXPES to New Transparent Oxide Semiconductors: Transparent Amorphous Oxide Semiconductors & Room Temperature Stable Electride”, International Workshop for New Opportunities in Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES 2009, NY, USA (21 May 2009) [Plenary].

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

柳 博 (YANAGI HIROSHI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号 : 30361794

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし