

機関番号：11401
 研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20560003
 研究課題名 (和文) ナノインプリント的手法による非単結晶基板上への連続単結晶テンプレート層作製と応用
 研究課題名 (英文) Preparation and application of crystalline template layers on noncrystalline substrates by a quasi-nanoimprinting method
 研究代表者
 佐藤 祐一 (SATO YUICHI)
 秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授
 研究者番号：70215862

研究成果の概要 (和文)：

本研究では当該研究期間に単結晶テンプレート層として相応しい材料を探索し、それらの各材料の単結晶成長の条件について検討を行った。また、各種のテンプレート層材料と半導体薄膜との組み合わせを検討した。In 薄膜に関しては、熱処理時の温度に応じてその雰囲気を変性から酸素が存在するものへ変えることで In_2O_3 薄膜を形成すると同時に、その結晶成長の制御ができることを明らかにした。その他の金属薄膜に関しても、狭い条件範囲ではあるが単結晶成長が可能であることを明らかにした。 In_2O_3 薄膜に関しては、いくつかの化合物半導体薄膜に対してテンプレート層として用いることが可能であることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Materials and growth conditions for the crystalline template layers were investigated. Matching between materials of the template layers and semiconductors were also investigated. Heat-treatment atmosphere of In thin films was varied from inactive to oxygen included one in preparation of In_2O_3 template layers and their crystallization was controlled by it. Other crystalline metal films could be also obtained in narrow windows of their crystallization conditions. The In_2O_3 films were possible to be applied as template layers for several compound semiconductor films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物性・結晶工学

キーワード：薄膜, 単結晶, 非単結晶基板

1. 研究開始当初の背景

高性能半導体デバイス形成のために不可欠な単結晶の半導体薄膜を成長する場合には、同系統の結晶構造の単結晶材料を基板とするエピタキシャル成長技術が用いられる。

しかし、単結晶基板にはその種類や大きさなどをはじめとし、種々の制約が存在する。

一方、非単結晶基板は多種多様なものが存在し、用途に合わせ幅広い選択が可能である。しかし、非単結晶材料を基板とした場合には、その上に成長する薄膜が単結晶となるため

に必要な単結晶配列の拘束力が存在しない。したがって、薄膜が単結晶成長するような何らかの工夫を施すことが必要であり、その技術を開発することを目指し、本研究を開始した。

2. 研究の目的

少なくとも非単結晶基板の表面に、単結晶配列の拘束力を有する薄い層（単結晶テンプレート層）が存在していれば、その上に単結晶半導体薄膜をエピタキシャル成長技術により得ることが可能であると考えられる。

したがって、当該研究期間においては、まず単結晶テンプレート層を形成できる材料を探索し、また、それらの材料の単結晶化の条件について明らかにする。さらに、テンプレート層の上に半導体薄膜を形成し、それらのエピタキシャル成長に対する有効性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

はじめに、同一の半導体薄膜材料を単結晶基板上およびアモルファス基板上へ同時に形成し、結晶性や諸特性の比較を半定量的に行った。このことにより、単結晶のテンプレート層を用いることの必要性について確認した。

つぎに、単結晶テンプレート層を得るための材料およびその熱処理条件に関する検討を行った。すなわち、テンプレート層を形成するための薄膜材料についてどのようなものが良いか、また、熱処理の温度・パターン・雰囲気などについて実験により得られた結果を照らし合わせそれらに対する依存性を調べた。

いくつかの材料について検討を行ったが、その中で、In 薄膜に関してはそれを酸素の存在する雰囲気において熱処理することで、酸化および結晶化することを試みた。また、Cu 薄膜に関しては、それを不活性な雰囲気において熱処理することで、結晶化の様子を調べた。さらに、Al 薄膜に関する検討も行った。なお、In 薄膜に関しては、酸素のない雰囲気での低温熱処理を行った後、酸素を導入した状態で高温熱処理を行う二段階熱処理等についても試みた。

上記の検討に加え、単結晶テンプレート層の上に形成する薄膜材料をある程度具体的に絞り、テンプレート層にどのような材料を用いることで、その上に形成する半導体薄膜の結晶性が良好なものに保たれるかということについて検討した。

単結晶テンプレート層の上に形成する半導体薄膜としては種々のものが考えられるが、はじめに II-VI 族化合物半導体である CdTe について検討を行った。この場合のテンプレート層の材料としては、Ni, Al, Mo, Ti, TiN,

ZnO, および In_2O_3 などについて検討した。これらのテンプレート層をエピタキシャル成長した後に、その上に CdTe 薄膜を形成した場合の諸特性の変化について比較検討を行った。

さらに、単結晶テンプレート層の上に形成する半導体薄膜の材料範囲を広げ、CdTe と同様の II-VI 族化合物半導体である CdS 薄膜、および III-V 族化合物半導体である InN や InGaN 薄膜について検討を行った。なお、この場合のテンプレート層の材料としては、主として In_2O_3 を用いた。

4. 研究成果

はじめに、同一の半導体薄膜材料を単結晶基板上およびアモルファス基板上へ直接形成し、その場合に得られる結晶性や諸特性の比較を行った。このことにより、単結晶のテンプレート層を用いることが半導体薄膜の諸特性にどの程度の差をもたらすかを半定量的に推測した。図 1 に各基板上に作製した CdTe 薄膜のフォトルミネセンス (PL) スペクトルを示す。

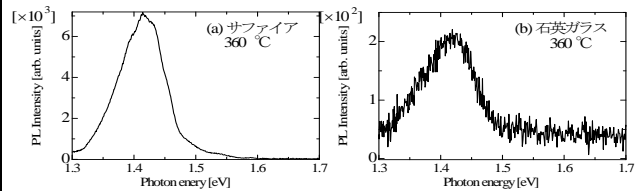
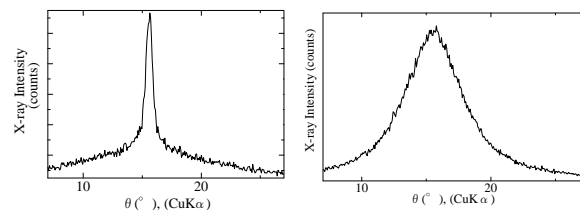


図 1 (a) サファイア上、(b) 石英ガラス上に作製した CdTe 薄膜のフォトルミネセンススペクトル

CdTe 薄膜の結晶性はサファイア単結晶上に作製した場合の方が明らかに優れていた。そのことが図に示す光学的特性にも明確に現れており、この場合は PL の発光強度が 30 倍程度異なっており、単結晶テンプレート層が是非とも必要であることが確認された。

つぎに、単結晶テンプレート層を得るための材料およびその熱処理条件に関する検討を行った。In 薄膜に関してはそれを酸素の存在する雰囲気において熱処理することで、酸化および結晶化することを試みた。図 2 に得られた In_2O_3 薄膜の X 線ロックアップカーブを示す。

結果として、熱処理時の酸素分圧を適度に調整することでその結晶化が促進されるこ



(a) 二段階熱処理 (サファイア上) (b) 通常熱処理 (サファイア上)

図 2 In_2O_3 薄膜の(222)X線ロックアップカーブ

とが確認された。すなわち、酸素のない雰囲気での低温熱処理を行った後、酸素を導入した状態で高温熱処理を行う二段階熱処理によりその結晶性が大幅に向上することが明らかになり、金属材料の酸化・結晶化による単結晶テンプレート層の形成に関して一つの指針を得た。

Cu薄膜に関しては、不活性な雰囲気において熱処理を行い、その結晶化の様子を調査した。図3に、得られたCu薄膜のX線ロックイングカーブを示す。

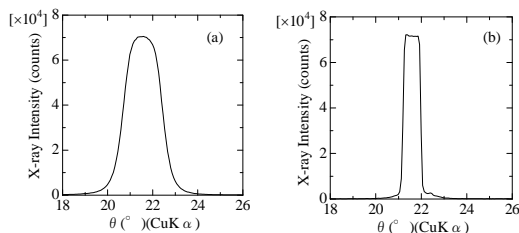


図3 Cu薄膜(サファイア上)の、(a) 熱処理前、(b) 900°C熱処理後の Cu (111) X線ロックイングカーブ

結果として、Cu薄膜の場合は結晶性が良好となるような熱処理の条件が極めて狭い範囲にあることが確認された。

金属材料による単結晶テンプレート層の形成としてAl薄膜に関する検討も行った。その結果を図4に示す。

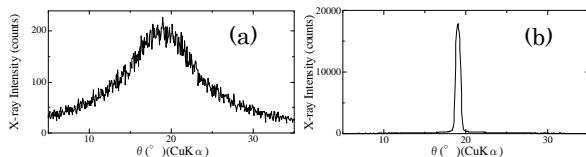


図4 Al薄膜(サファイア上)の、(a) 熱処理前、(b) 600°C熱処理後の Al (111) X線ロックイングカーブ

Al薄膜の場合はCu薄膜の場合に比べ幅広い条件でその結晶性が向上しやすいことが確認された。

上述の実験に加え、単結晶テンプレート層の上に形成する半導体薄膜材料をある程度具体的に絞り、テンプレート層にどのような材料を用いた場合にその上に形成する半導体薄膜の結晶性が良好なものに保たれるかを検討した。

単結晶テンプレート層の上に形成する半導体薄膜としては種々の材料が考えられるが、一つはII-VI族化合物半導体であるCdTeを例として検討を行った。なお、この場合にはテンプレート層の材料として、Ni, Al, Mo, Ti, TiN, ZnO, およびIn₂O₃について検討した。これらのテンプレート層をエピタキシャル成長した後、その上にCdTe薄膜を形成した場合の諸特性の変化について比較検討を行った。図5にPLスペクトルの例を示す。

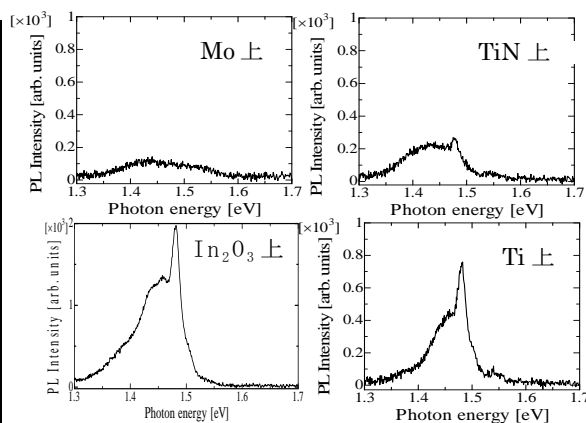


図5 各テンプレート層上に作製したCdTe薄膜のPLスペクトル

上記の検討を行った中でTi, TiN, およびIn₂O₃などをテンプレート層とした場合にその上に形成したCdTe薄膜の結晶性が良好なものとなり、また、それに伴いCdTe薄膜の諸特性も良好なものとなることを確認した。したがって、例えばCdTe薄膜を形成するための単結晶テンプレート層の材料としては、少なくとも上記の材料が含まれているべきである。

単結晶テンプレート層の上に形成する半導体薄膜の材料の範囲をさらに広げ、先に検討したCdTe薄膜と同様のII-VI族化合物半導体であるCdS薄膜、およびIII-V族化合物半導体であるInNやInGaN薄膜についても検討を行った。なお、この場合のテンプレート層の材料としては、主としてIn₂O₃を用いた。図6にCdS薄膜に関する実験結果を示す。

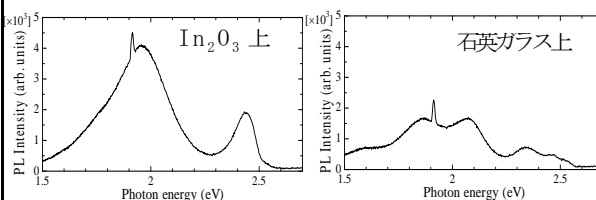


図6 CdS薄膜のPLスペクトル

CdS薄膜に関しては、In₂O₃テンプレート層の上に形成した場合、CdTe薄膜の場合と同様に結晶性が大幅に劣化するという事はなく、またそれに伴い光学的特性の大幅な劣化は見られず、単結晶テンプレート層用の材料として用いることが可能なことが確認された。

III族窒化物半導体薄膜に関しては、In₂O₃テンプレート層の上に形成した場合、CdTeやCdSなどのII-VI族化合物半導体薄膜の場合と比べて、より結晶性が良好となる傾向があり、この場合も単結晶テンプレート層の材料としてIn₂O₃を用いることが可能であることが確認された。実験結果の例を図7に示す。

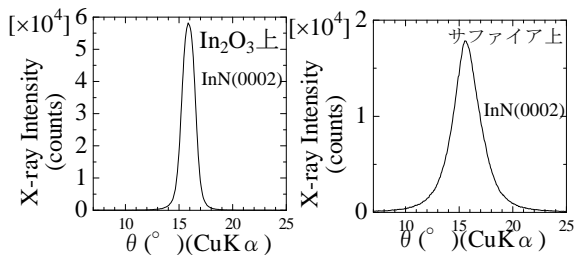


図7 InN薄膜のInN(0002) X線ロックングカーブ

Ⅲ族窒化物半導体薄膜は直接遷移型バンド構造を維持したまま、そのバンドギャップを広い範囲に制御できることから、高効率の太陽電池への応用が期待されている。In₂O₃は高い透明性と適当なドーピングなどにより高い導電性を兼ね備えることが可能なため、Ⅲ族窒化物半導体薄膜を用いる太陽電池の効率を高めるために極めて有用であり、今後の進展が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① Yuichi Sato, Fumito Otake and Hiroto Hatori, A Dependence of Crystallinity of In₂O₃ Thin Films by a Two-Step Heat Treatment of Indium Films on the Heating Atmosphere, J. Mod. Phys., 査読有, Vol.1, 2010, pp.360-363.
- ② Yuichi Sato, Hiroto Hatori, Suguru Igarashi, Manabu Arai, Kazuki Ito and Syota Kikuchi, Vacuum Evaporation of CdTe Thin Films on Ni, Mo, Ti and TiN-Deposited Sapphire Single-Crystal Substrates, Cur. Appl. Phys., 査読有, Vol.10, 2010, pp.S499-S501.
- ③ Yuichi Sato, Tatsushi Kodate and Manabu Arai, Thin Film Depositions of CdTe Semiconductors on Amorphous and Single Crystal Substrates and Comparisons of Their Properties, Materials Science Forum, 査読有, Vol.638-642, 2010, pp.2909-2914.

[学会発表] (計15件)

- ① 伊藤一樹, 原田康平, 船木昂介, 竹本皓樹, 岩城雅人, 佐藤祐一, In₂O₃下地層を有するサファイア基板へのⅢ族窒化物薄膜の成長, 2011年電子情報通信学会総合大会, 2011年3月14日, 東京都市大学, 東京都
- ② Kazuki Ito, Kohei Harada, Kosuke Funaki, Hiroki Takemoto, Masato Iwaki and Yuichi Sato, An Improvement of Crystal Quality of Group III-Nitride Thin Films on Sapphire by Using In₂O₃ Under Layer, 3rd Int. Sympo. On Advanced Plasma Sci. and its Application for Nitrides and Nanomaterials,

- 2011年3月6日, 名古屋工業大学, 名古屋市
- ③ 荒井 学, 伊藤一樹, 佐藤祐一, 下地導電層を有するサファイア基板へのCdS薄膜の作製, 2010年電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会, 2010年9月14日, 大阪府立大学, 堺市
- ④ 五十嵐 傑, 伊藤一樹, 羽鳥裕俊, 佐藤祐一, サファイア基板上Al薄膜の固相エピタキシャル成長, 2010年電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会, 2010年9月14日, 大阪府立大学, 堺市
- ⑤ Manabu Arai, Kazuki Ito, Hiroto Hatori, Suguru Igarashi and Yuichi Sato, Properties of CdS and CdTe Thin Films Vacuum Evaporated on Several Epitaxially Grown Under Layers, 5th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion, 2010年9月7日, Valencia, Spain.
- ⑥ Yuichi Sato, Fumito Otake and Hiroto Hatori, Crystallinity of In₂O₃ Thin Films on Sapphire Substrates Obtained by a Two-Step Heat Treatment of Metal Indium Thin Films, 16th Int. Conf. on Crystal Growth, 2010年8月9日, Beijing, China.
- ⑦ 羽鳥裕俊, 荒井 学, 五十嵐 傑, 伊藤一樹, 菊池翔太, 佐藤祐一, 各種導電層を有するサファイア基板へのCdTe薄膜の作製, 2010年電子情報通信学会総合大会, 2010年3月16日, 東北大学, 仙台市
- ⑧ Hiroto Hatori, Suguru Igarashi, Manabu Arai and Yuichi Sato, Vacuum Evaporation of CdTe Thin Films on Ni-deposited Sapphire Single Crystal Substrates and Effects of the Cd/Te Ratio on Their Properties, 19th Int. Photovoltaic Sci. and Eng. Conf., 2009年11月9日, Jeju, Korea.
- ⑨ Yuichi Sato, Thin Film Depositions of Several Compound Semiconductors on Amorphous and Single crystal Substrates and Comparisons of Their Properties, Int. Conf. on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, 2009年8月25日, Berlin, Germany.
- ⑩ 小館 達, 荒井 学, 佐藤祐一, 真空蒸着法により作製したInドープCdTe薄膜のPL特性, 2009年電子情報通信学会総合大会, 2009年3月17日, 愛媛大学
- ⑪ 羽鳥裕俊, 小坂井啓一, 五十嵐 傑, 佐藤祐一, サファイア単結晶基板を用いたCu薄膜の固相エピタキシャル成長, 2009年電子情報通信学会総合大会, 2009年3月17日, 愛媛大学
- ⑫ 小館 達, 荒井 学, 佐藤祐一, 真空蒸着法によるサファイアおよびガラス基板上へのCdTe薄膜の作製とその諸特性, 2008年電子情報通信学会エレクトロニ

クスソサイエティ大会, 2008年9月16日,
明治大学生田キャンパス

- ⑬ 大竹文人, 羽鳥裕俊, 小坂井啓一,
佐藤祐一, In薄膜の熱酸化・再結晶化に
よる In_2O_3 薄膜の作製, 2008年電子情報通
信学会エレクトロニクスソサイエティ大
会, 2008年9月16日, 明治大学生田キャン
パス
- ⑭ Tatsushi Kodate, Manabu Arai and Yuichi
Sato, Comparisons of Properties of
CdTe Thin Films Deposited on Glass
and Sapphire Substrates by a Vacuum
Evaporation Method, 18th Int.
Photovoltaic Sci. and Eng. Conf., 2009
年1月19日, KOLKATA, INDIA.
- ⑮ Fumito Otake, Hirotoishi Hatori, Koya
Muyari, Keichi Kosakai and Yuichi Sato,
Preparations of Indium Oxide Thin
Films by an Oxidation and
Recrystallization Method of Metal
Indium Thin Films, 18th Int.
Photovoltaic Sci. and Eng. Conf., 2009
年1月19日, KOLKATA, INDIA.

6. 研究組織

研究代表者

佐藤 祐一 (SATO YUICHI)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・

准教授

研究者番号 : 7 0 2 1 5 8 6 2