

# 修士学位論文

論文題目 Post-Deposition Annealing を用いた  
p 型 SnO<sub>x</sub> 薄膜の探索

ふりがな わたなべ こうたろう  
氏名 渡辺 幸太郎

専攻 電気電子工学専攻

指導教授 相川 慎也

修了年月(西暦) 2023 年 3 月

工学院大学大学院

# 修士学位論文概要書

一般に, n 型酸化物薄膜トランジスタ(Thin-film transistor, TFT)は優れた電気特性を示すが, 酸化物半導体の正孔輸送経路と価電子帯最大値(VBM)は, 異方的で強く局在した O 2p 軌道で構成されているため, p 型 TFT には大きな制約がある. NiO, Cu<sub>2</sub>O, および SnO は, p 型酸化物半導体の有望な候補である. その中でも SnO は, 空間的に広がった Sn 5s 軌道が O 2p 軌道に近いエネルギーレベルを持つ分散型 VBM (Valence band maximum, VBM)を形成しているため, 高い正孔移動度を示すことが分かっている. さらに, O との結合状態によって, n 型と p 型の両方の

挙動が可能である. これまでの研究では, 30cm<sup>2</sup>/V s の高いホール移動度, 両極性 SnO TFT, 10.8cm<sup>2</sup>/V s の電界効果移動度を持つ p 型 TFT などが報告されている. p 型伝導を得るための成膜プロセスでは, 構造乱れと酸素空孔(V<sub>o</sub>)による高密度のサブギャップ欠陥に起因する正孔の局在化が課題として残されている. このような欠陥を低減するために, スパッタリング条件やアニール条件の最適化やパッシベーション層の形成が行われてきた. また, 欠陥密度を低減する別のアプローチとして, 三価の金属アクセプタドーパントの添加が試みられている. このようなカチオンドーパは, アクセプタイオンが V<sub>o</sub> に隣接している場合, 意図しない電荷補償が起こり, 高機能デバイスへの応用に問題がある. カチオンドーパには限界があるため, 我々は N アニオンドーパに着目した. N のイオン半径および電気陰性度は O と近いいため, O サイトへの置換により V<sub>o</sub> 密度が低下する. さらに, N ドーピングによって形成される N 2p/O 2p 混成軌道は, O 2p の VBM を増加させる. したがって, SnO<sub>x</sub> への N ドーピングによって p 型動作への変換が可能である. N<sub>2</sub> プラズマまたは NH<sub>3</sub> 環境下で N ドーピングが行われることが一般的である. プラズマ処理は, イオン衝撃により薄膜表面に損傷を与える可能性がある. 一方, NH<sub>3</sub> 中でのアニールは, 水素由来の不純物の混入を防ぐことができない. Lee らは, 結合長の伸長により, 強く結合した N<sub>2</sub> 分子が比較的低温(600°C)での熱処理で解離し, 活性な原子状 N を形成し, 窒化ゲルマニウムが得られると報告した(Lee, et al., J. Appl. Phys., 2011). したがって, N<sub>2</sub> アニール条件の最適化により, 表面損傷やバルク不純物の少ない N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の形成が可能となり, p 型伝導への変換を実現することができると考えられる. 本研究では, RF マグネトロンスパッタリング法により成膜した SnO<sub>x</sub> を用いて, N<sub>2</sub> 雰囲気中での成膜後アニール(Post-Deposition Annealing, PDA)処理による SnO<sub>x</sub> の N ドープ条件について検討した. また, これまでの研究で詳しく検討されていなかった, SnO<sub>x</sub> にドーパされた N 原子の役割についても考察した.

本論文は 4 章からなり, 以下に各章の概要を端的にまとめる. 第 1 章では, 本論文の序論として本研究の目的について述べた. 第 2 章では, 本研究で使用した装置, 製作手順, 評価法について述べた. 第 3 章では, 本研究で製作した N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の製作条件及びドーパされた N の役割について述べた. 具体的には, 600°C での N<sub>2</sub> PDA 処理を施すことによって N がホスト格子に取り込まれることを明らかにし, N の役割としてアクセプタ機能, 酸素空孔のパッシベート, 還元作用, VBM の上昇などがあることが分かった. 第 4 章は本論文の結論とし, PDA による薄膜へのマイル

ドなNドーピングは、従来のプラズマ処理による手法では難しい平坦な表面を保つことができるとも、水素由来の不純物混入を防ぐことも可能である。そのため、二次元原子膜のN終端に対しても有用な手法であると期待できることについて述べた。

基板には、熱酸化 SiO<sub>2</sub> 付き ( $t_{ox} = 200 \text{ nm}$ ) n<sup>+</sup>-Si ウエハ及び石英基板を用いた。SnO<sub>x</sub> 薄膜は、反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置 (CANON ANELVA L-332S-FH) を用いて、ターゲット-基板間距離 30mm, 出発材料として 3 インチ SnO<sub>2</sub> ターゲット (純度 4N) を用いて製作した。SnO<sub>x</sub> 薄膜は、Ar と O<sub>2</sub> の混合ガス中で成膜した。スパッタリング成膜中、O<sub>2</sub> 濃度 ( $O_2/(Ar + O_2)$ ) のガス流量比として定義) は 2%~10% の範囲で変化させた。RF パワー、全圧、膜厚はそれぞれ 100 W, 0.12 Pa, 100 nm に固定した。その後、as-deposited SnO<sub>x</sub> 薄膜を急速加熱アニール装置 (ULVAC MILA-3000) を用いて、純 N<sub>2</sub> 雰囲気中、大気圧で 150-600°C の温度範囲で 30 分間アニール処理を行った。薄膜の結晶構造は、X 線回折 (X-Ray Diffraction, XRD) (Rigaku SmartLab) を用いて、Cu K $\alpha$  線を用いた  $\theta/2\theta$  モード ( $\lambda = 0.154 \text{ 06 nm}$ ) で特性評価した。結合状態は、MgK $\alpha$  線 (1.2536 keV) を用いた X 線光電子分光測定 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) (JEOL JPS-9000MC) で解析し、XPS スペクトルは、試料表面の非晶質炭化水素汚染からの C1s ピーク (284.6 eV) を用いて校正された。電気特性はホール効果測定装置 (ACCENT HL5500PC-SK) を用い、van der Pauw 法により室温で測定した。光学特性は UV-Vis-NIR 分光測定 (Shimadzu UV-3600) を用いて、反射率及び透過率測定を行った。薄膜のモルフォロジーについては、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) (OLYMPUS OLS4500) を用い、表面粗さを測定した。

第三章では、N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の製作条件およびドープされた N の役割について調査した実験結果及び考察である。具体的な各項での実験についてはそれぞれ下記にまとめる。

第一項では、アニール条件とキャリア密度及びキャリアタイプ依存性について調査した。アニール温度依存性の調査では、150°C から 500°C までの範囲においてすべて n 型挙動であると示された。そして 600°C において p 型挙動へ変化したことが確認された。キャリアタイプの試料間変動は、連続または不連続の正孔伝導経路の形成に依存すると推測される。N<sub>2</sub> 分子の拡散係数は限られており、活性化率もそれほど高くないにもかかわらず、600 °C で N<sub>2</sub> 分子が原子状 N に解離し、SnO<sub>x</sub> の V<sub>o</sub> を充填してホールが発生したことを示している。これらの結果より、600°C での PDA 処理が膜内への N の拡散が期待されることからこの条件が最適であると断定した。

第二項では、N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の評価を行った。実際に、PDA のみによる N ドーピングが行われた根拠について N1s XPS スペクトル及び XRD パターンから確認した。N1s スペクトルから、PDA 後に N のピークが確認できた。これは、N ドーピングが行われ、N 原子が SnO<sub>x</sub> 格子に取り込まれたことを示している。一方、N ドープ前後の正方晶 SnO<sub>2</sub> の XRD スペクトルから、(211)面の面間距離 ( $d_{211}$ ) を算出した結果、PDA 後の面間距離は拡張していた。これは、N のイオン半径が O のイオン半径より大きいため、N が取り込まれた根拠となる。また、SnO<sub>x</sub> 薄膜における N 原子の役割について三つ分かったので下記に示す。初めに、XPS の O1s スペクトルと Tauc's Plot の両方から、V<sub>o</sub> の状態を分析し、N が V<sub>o</sub> をパッシベートする機能について述べる。O1s スペクトルのピーク分離から、PDA 前後での V<sub>o</sub> のピーク面積比を算出し、N ドーピングにより、12.8% から 8.3% に

減少することが示された。一方, PDA 前後での Tauc's Plot から, アニール処理した試料の吸収係数は, as-depo.膜よりも低いことが分かり, N 原子は  $V_O$  を抑制することができることが分かった。二つ目に, アニールした試料は 485.9eV にダウンシフトを確認した。これは, N をドーピングしたときに, 自由電子が N に捕獲され, 電荷移動が起こったことを示している。そして, その電子の移動により,  $N_2$  PDA 処理後に VBM がフェルミレベルに近づいたことを示唆している。つまり,  $SnO_x$  の部分窒化は, p 型転移のドーピングにつながった。これは, N がアクセプターとして働いていることを意味する。三つ目に,  $N_2$  PDA による還元作用である。O1s スペクトルでは, As-depo 状態での SnO 成分が 21.4%にもかかわらず  $N_2$  PDA 後には 36.8%まで増加していた。この結果から, 我々は弱結合酸素の還元反応が作用していると推測した。その理由として, 結合解離エネルギーに着目すると Sn-O 結合よりも N-O 結合のほうが高いことから, 600°C で解離した N が格子内の O と結合し  $NO_2$  ガスとして還元している可能性が示唆された。更に, as-depo.膜はアモルファス成分が強く, マーデルングポテンシャル等の影響を受けて局所的な結合状態がランダムになるためと推測された。

第三項では, 異なるアニール雰囲気( $N_2, O_2, Ar/H_2$ )で処理した  $SnO_x$  薄膜と N ドーピングの変化について調査した。初めに, 異なる雰囲気での XRD パターンから, 現れているすべてのピークが正方晶  $SnO_2$  に由来するピークで, SnO に由来するピークはどの雰囲気においても確認されなかった。また, (211)面から見積もられた面間距離は  $O_2$  PDA が 1.745 Å で  $N_2$  PDA が 1.748 Å であった。このことから, O サイトへの N の置換による拡張であることがわかる。一方で,  $Ar/H_2$  PDA 処理膜の面間距離は 1.756 Å と算出され,  $N_2$  PDA 膜よりも格子が拡張していることを示唆している。これは, Xue らの報告から (Xue, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2022), O サイトに二つ以上の水素原子が混入したことに起因すると推測している。次に, 異なる PDA 処理膜の  $Sn3d_{5/2}$  と O1s スペクトルの比較から,  $O_2$  PDA 及び  $Ar/H_2$  PDA 処理膜における  $Sn3d_{5/2}$  と O1s スペクトルのピーク位置が  $N_2$  PDA 処理膜より高エネルギー側にシフトしていることが共通している。これは, 電荷移動シフトではなく  $SnO_2$  成分が支配的になったことを示すケミカルシフトに由来すると考える。実際,  $N_2$  PDA 処理膜の XPS スペクトルにおける  $SnO_2$  成分のピークトップとそれぞれのピークのピークトップの位置と一致している。更に, O1s スペクトルにおいては  $O_2$  PDA と  $Ar/H_2$  PDA のピークを分離した。この結果, 両者ともに  $SnO_2$  成分が支配的であることが明らかになった。更に,  $Ar/H_2$  PDA 膜に SnO 成分が確認されなかった。これにより,  $N_2$  PDA 処理膜で SnO 成分の形成が確認されたことから p 型伝導及び  $NO_2$  ガスとして弱結合酸素の還元に参加している可能性がある。更に,  $O_2$  PDA と  $Ar/H_2$  PDA の O1s スペクトルのピーク分離から,  $V_O$  ピークのピーク面積比を見積もった。 $N_2$  PDA の  $V_O$  ピークの面積比は 8.3% に対して  $O_2$  PDA は 9.8% と同程度の面積比が算出された。この結果から,  $N_2$  PDA は  $O_2$  PDA 同様に  $V_O$  を除去することがわかる。しかし,  $Ar/H_2$  PDA の  $V_O$  のピーク面積比は 27.7% と大幅に増加した。この原因としては  $H_2$  の還元作用により  $V_O$  等の内在ドナー欠陥の生成に参加していることがわかる。また, Tauc's Plot の 2.6eV 付近の吸収係数から,  $N_2$  PDA と  $O_2$  PDA 処理膜の吸収係数がほとんど同じ値を示し,  $Ar/H_2$  PDA の吸収係数より低く現れた。ホール効果測定から,  $O_2$  PDA と  $N_2$  PDA の電気特性での明確な差はキャリアタイプのみだった。また,  $Ar/H_2$  PDA 処理膜のキャリア密度は  $N_2$  PDA と比較したとき二桁ほど高い

値になっていた。次に、Tauc's Plot から見積もられた光学バンドギャップの値に着目すると、O<sub>2</sub> PDA に比べ N<sub>2</sub> PDA 処理膜のバンドギャップが狭いことがわかる。これは、O2p 軌道よりも高くに位置する N2p 軌道による VBM の上昇を示唆している。また、算出されたバンドギャップは N<sub>2</sub> PDA が 4.15eV、Ar/H<sub>2</sub> PDA が 4.12eV と現れた。バンドギャップが N<sub>2</sub> PDA 処理膜より狭い原因としては水素混入に伴うテールバンドの影響であると推測している。

第四項では、更なる V<sub>o</sub> 低減に向けたアプローチとして硫黄ドーピングに着目し、研究室で自作した管状炉を用いて N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜に硫化処理を施した。今回製作した膜では硫化処理による N の脱着は起こらず、S2p<sub>3/2</sub> のピークが確認されたことから SnO<sub>x</sub> 薄膜への N 及び硫黄のコープは行われたことが分かった。ホール効果測定による電気特性の評価から、硫化後の試料においても p 型伝導が確認された。

本論文で提案した PDA による薄膜へのマイルドな N ドーピングは、従来のプラズマ処理による手法では難しい平坦な表面を保つことができるとともに、N 源としてアンモニアなどの窒化水素化合物を使用しないため水素由来の不純物混入を防ぐことも可能である。このため、酸化物薄膜の V<sub>o</sub> 欠陥の不動態化のみならず、二次元原子膜の N 終端に対しても有用な手法である。

# 目次

第一章 序論.....	1
1.1 半導体と主なアプリケーション.....	1
1.2 真性半導体と不純物半導体.....	3
1.2.1 真性半導体.....	3
1.2.2 n型半導体.....	4
1.2.3 p型半導体.....	5
1.2.4 格子内欠陥によるキャリア生成.....	6
1.3 半導体薄膜.....	8
1.3.1 薄膜とは.....	8
1.3.2 薄膜の特徴・性質.....	9
1.3.3 薄膜トランジスタ (TFT).....	10
1.4 主な半導体材料.....	12
1.4.1 元素半導体.....	12
1.4.2 化合物半導体.....	12
1.4.3 酸化物半導体.....	13
1.4.3.1 n型酸化物半導体の特徴.....	14
1.4.3.2 p型酸化物半導体の特徴.....	15
1.4.3.3 酸化物半導体と TFT 特性.....	17
1.5 SnO <sub>x</sub> 系材料の有用性と近年の動向.....	18
1.5.1 SnO <sub>x</sub> 系材料の有用性と解決すべき問題点.....	18
1.5.2 サブギャップ欠陥の低減への主なアプローチ.....	20
1.5.2.1 アニール法.....	20
1.5.2.2 ドーピング法.....	23
1.5.2.3 その他のアプローチ.....	25
1.6 窒素雰囲気下アニールによる SnO <sub>x</sub> 薄膜への窒素ドーピング.....	26
1.7 本研究の目的.....	30
第二章 実験方法.....	31
2.1 SnO <sub>x</sub> 薄膜の成膜.....	31
2.1.1 基板洗浄.....	31
2.1.2 RF マグネトロンスパッタリング法.....	32
2.1.2.1 原理.....	32
2.1.2.2 成膜条件.....	33
2.1.2.3 留意事項.....	33

2.2	SnO <sub>x</sub> 薄膜への後処理	34
2.2.1	急速熱アニール装置(RTA)	34
2.2.1.1	原理	34
2.2.1.2	アニール条件	34
2.2.1.3	留意事項	34
2.3	N ドープ SnO <sub>x</sub> 薄膜の評価法	35
2.3.1	XRD	35
2.3.1.1	原理	35
2.3.1.2	留意事項	37
2.3.2	XPS	38
2.3.2.1	原理	38
2.3.2.1.1	原理	38
2.3.2.1.2	留意事項	39
2.3.2.2	解析手法	40
2.3.2.2.1	デコンポリューション解析	40
2.3.2.2.2	留意事項	42
2.3.3	UV-Vis-NIR 分光法	43
2.3.3.1	原理	43
2.3.3.2	留意事項	44
2.3.3.3	解析手法	46
2.3.3.3.1	Tauc's Plot	46
2.3.3.3.2	留意事項	47
2.3.4	原子間力顕微鏡(AFM)	48
2.3.4.1	原理	48
2.3.4.2	留意事項	49
2.3.5	ホール効果測定装置	51
2.3.5.1	原理	51
2.3.5.2	留意事項	52
第三章	実験結果及び考察	53
3.1	アニール条件とキャリア密度及びキャリアタイプ依存性	53
3.1.1	アニール温度特性	53
3.1.2	スパッタ成膜時の酸素濃度条件と電気特性の評価	55
3.1.3	まとめ	56
3.2	N ドープ SnO <sub>x</sub> 薄膜の評価	57
3.2.1	XRD	57
3.2.1.1	アニール温度特性	57

3.2.1.2	窒素導入による格子拡張.....	57
3.2.2	XPS.....	59
3.2.2.1	N1s.....	59
3.2.2.2	O1s.....	61
3.2.2.3	Sn3d <sub>5/2</sub> .....	62
3.2.2.4	N2p.....	64
3.2.3	UV-Vis-NIR 分光計.....	65
3.2.3.1	透過率と反射率.....	65
3.2.3.2	Tauc's Plot によるサブギャップ状態の評価.....	66
3.2.4	AFM.....	67
3.2.5	まとめ.....	68
3.3	異なるアニール雰囲気処理した SnO <sub>x</sub> 薄膜と窒素ドーピングの変化.....	70
3.3.1	XRD.....	70
3.3.2	XPS.....	72
3.3.2.1	N1s.....	72
3.3.2.2	O1s.....	72
3.3.2.3	Sn3d <sub>5/2</sub> .....	74
3.3.2.4	N2p.....	75
3.3.3	UV-Vis-NIR 分光法.....	76
3.3.3.1	透過率と反射率.....	76
3.3.3.2	Tauc's Plot によるサブギャップ状態の評価.....	78
3.3.4	AFM.....	79
3.3.5	ホール効果測定.....	81
3.3.6	まとめ.....	82
3.4	酸素空孔低減に向けた更なるアプローチ.....	84
3.4.1	N ドープ SnO <sub>x</sub> 薄膜のサブギャップ欠陥の低減と課題.....	84
3.4.2	硫黄ドーピング.....	84
3.4.3	S,N コドープ SnOX 薄膜の製作.....	84
3.4.4	S,N コドープ SnOX 薄膜の評価.....	85
3.4.5	まとめ.....	86
第四章	結論.....	87
第五章	参考文献.....	90
5.1	第一章.....	90
5.2	第二章.....	93
5.3	第三章.....	94
	謝辞.....	95





# 第一章 序論

## 1.1 半導体と主なアプリケーション

まず、半導体の物性についての理解を簡単にするためエネルギーバンド図について説明する。エネルギーバンド図は各エネルギー準位が幅を持つようになるエネルギー構造のことを示唆した図である[1.1]。エネルギーバンドには、価電子帯、禁制帯、伝導帯の三つのバンドがある。価電子帯は、原子核の束縛などにより価電子が存在することが許容されたバンドである。伝導帯とは、その価電子が外部からのエネルギーを受けると伝導電子となり、その伝導電子が許容されるバンドのことを指す。禁制帯(バンドギャップ)は、電子の存在を許容されないバンドである。次に、エネルギーバンドを用いて金属、半導体、絶縁体についてそれぞれ説明を行う。

Fig.1-1 に材料(金属、半導体、絶縁体)ごとの理想的な各エネルギーバンドを示す。金属は Fig.1-1(a)のようにバンドギャップがない材料である。金属は、あらかじめ伝導帯に伝導電子が存在している。また、外部電界により運動エネルギーを電子に与えられると、電子が自由に移動を始める。これらのことから、金属の特徴は比抵抗が低いところである[1.2]。

絶縁体の大きな特徴は、Fig.1-1(c)に示すように大きなバンドギャップである。絶縁体中の価電子は隣接原子間の強い結合を担っている。これらの結合は容易に切断できないため室温近傍では、価電子帯はすべて電子で埋め尽くされ、伝導帯は空である。つまり、絶縁体の比抵抗はとても高い[1.2]。

そして半導体は、 $T = 0 \text{ K}$  ですべての電子は価電子帯に存在し、熱が加えられると価電子帯から伝導帯へ励起するような材料である。すなわち、価電子帯に正孔が存在し熱等のエネルギーにより電子の運動エネルギーへ転換され励起される。これにより、抵抗率が下がり電流が流れるようになる[1.2]。

また、バンドギャップの広さとその材料自身の透過性に相関があることが広く知られている。Fig.1-2 に主な材料が有するバンドギャップと導電率の相関図[1.3]を示す。この図では、横軸に抵抗率及び導電率を、縦軸にバンドギャップで表されている。この図より、典型的な金属材料は導電率が $10^4$ - $10^6 \text{ S/cm}$  程度と高く、バンドギャップを有していないことがわかる。これは、Fig.1-1(a)で示したようにあらかじめ伝導帯に伝導電子が存在しており、外界からの些細なエネルギーを受けた伝導電子は容易に移動することを示している。さらに、バンドギャップが存在しないことから、い

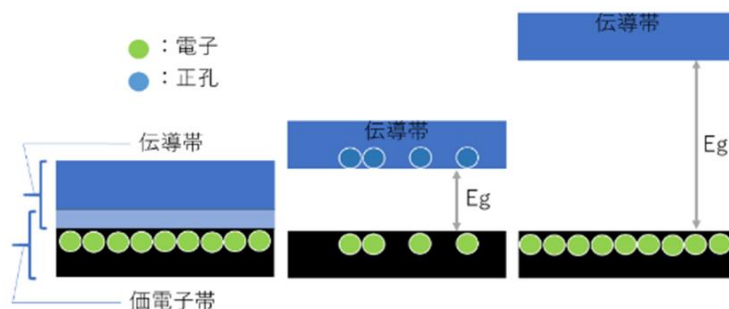


Fig.1-1 典型的な金属、半導体、絶縁体のバンドギャップ

かなる波長を有する光も吸収するため、材料自身の透過性も存在しないことを示す。

一方で、典型的な絶縁体材料は導電率が $10^{-12}$  S/cm 未満と著しく低い。また、4eV 以上の広いバンドギャップを有する。通常、1.65-3.1eV のエネルギーを有する波長の光は可視光として認識されており、3.1eV を超えるエネルギーを有する材料は可視光領域における透過性が非常に高い。これは、価電子帯にいる電子が可視光を受けても電子が価電子帯に励起されることがなく導電性が低いことを示す。

典型的な半導体材料は導電率が、 $10^3$ - $10^8$  S/cm の範囲に位置し、バンドギャップが 0.8-3.0eV の範囲に位置している。これは、3.1eV 以下のエネルギーを有する可視光領域で価電子帯に存在する電子が伝導体へ励起することにより比較的高い導電性を得ることが可能であることを示している。さらに、半導体材料はすべての可視光領域を吸収するわけではないので、多少の透過性を有する。

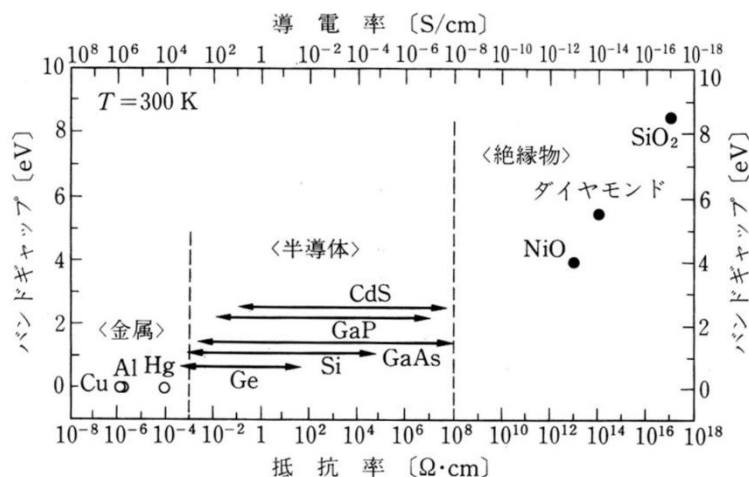


Fig.1-2 主な材料が有するバンドギャップと導電率の相関図[1.3]

半導体材料はある程度の透過性と導電率を得ることができるため様々な応用がなされている。例えば、高い透過性(80%以上)でかつ高い導電率( $10^3$  S/cm 以上)を併せ持つ透明導電材料の開発がなされておりタッチパネルや主なディスプレイなどで使用されている。さらに、光電効果を利用した半導体レーザーや太陽電池やLEDなどに用いられている[1.2]。

上記の応用以外に半導体材料は後述する不純物添加による導電型の制御によりダイオードやトランジスタなどの非線形素子の製作を可能にしている[1.2]。これら非線形素子を使った集積回路(IC)を構成し、我々の私生活で使用する様々なデバイスに用いられている。

## 1.2 真性半導体と不純物半導体

### 1.2.1 真性半導体

半導体の種類には 2 つ存在する. 俗に, 真性半導体と不純物半導体とに分けられる. ここでは, Si を例に説明をする. Fig.1-3(a) に Si の結合状態とキャリアの状態の概要図[1.4]を示す. Fig.1-3(a)は, Si の結晶に対して不純物がほとんど存在しない. この状態を真性半導体と称する. 低温では価電子はそれぞれの原子核に縛られている. しかし, 外部のエネルギーによって一部の共有結合の結合手が切れて, 伝導電子が生成される. また, この時の価電子帯から励起した電子の抜け穴が正孔(ホール)となる. 故に, 真性半導体においては伝導電子と正孔の数が常に同数となる. また, Fig.1-3(b)に, 典型的な真性半導体の有するバンドギャップの図[1.4]を示す. 真性半導体はバンドギャップ  $E_g$  以上の外界からのエネルギーにより価電子帯から伝導体へと電子が遷移する. 真性半導体の特徴としては, 室温程度では励起される伝導電子が少ないためキャリア密度が低く, 電気抵抗値が高い値を取る.

また, 自由電子として価電子帯から飛び出た電子が再度価電子帯に再結合することもある. この現象により, ホールと自由電子は消滅する. 消滅に際し, 光や熱などのエネルギーが発生する. この現象を利用し LED などに応用されている. キャリアの再結合は, 結晶欠陥, 金属等の不純物があると起き易く, PN 接合の特性不良になり易い. 又 PN 接合が酸化膜等に接している界面で再接合し易い[1.4].

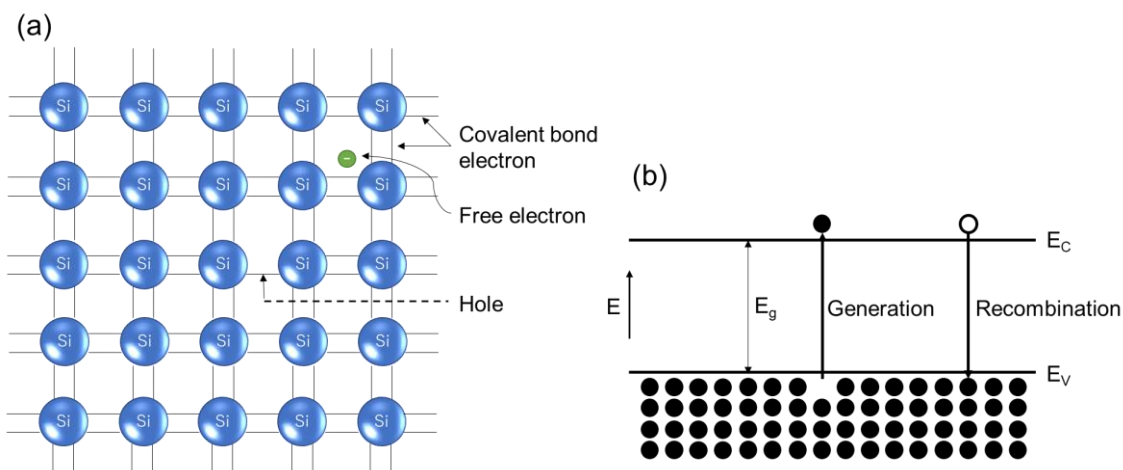


Fig.1-3 (a)Si 中のキャリアの状態の概要図と (b)主な真正半導体のバンギャップ図

### 1.2.2 n型半導体

Fig.1-4(a)に Si 格子内に不純物をドーピングした時の概要図[1.4]を示す。n 型半導体は伝導電子が多数キャリアとなる半導体である。Si を例にすると、Si が 4 族の材料に対し 5 族の材料をドーピングする。主に P が用いられているため Fig.1-4(a)に例として使用する。Si と共有結合されるため、実質価電子が一つ余ることになる。この余った価電子は原子からの束縛が弱く、少ないエネルギーで伝導電子となる。

また、Fig.1-4(b)にドナーを添加した際のバンドギャップ図[1.4]を示す。真性半導体の場合では価電子帯最大値 (Valence Band Maximum, VBM) と伝導帯最小値 (Conduction Band Minimum, CBM) の間の禁制帯には電子が存在できないため、理想的な場合は中間帯が存在しないが、意図的にドーピングしたドナーが禁制帯の中で CBM 直下の位置に新しい準位を形成する。この準位をドナー準位といい、ドナー原子がイオン化することによって伝導帯へ自由電子が供給される。

Fig.1-4(c)にドナーによるキャリアの移動の概要図[1.4]を示す。イオン化した原子の周りを漂う自由電子やホールは移動する際にイオン化したドナー原子から影響を受ける。ドナー原子はイオン化すると陽イオンとなるため、ホールとの間に斥力が働く。この斥力によってホールはドナー原子から離れるように偏向される。一方で、自由電子はドナー原子との間に引力が働く。この引力によってドナー原子に向かって偏向される。

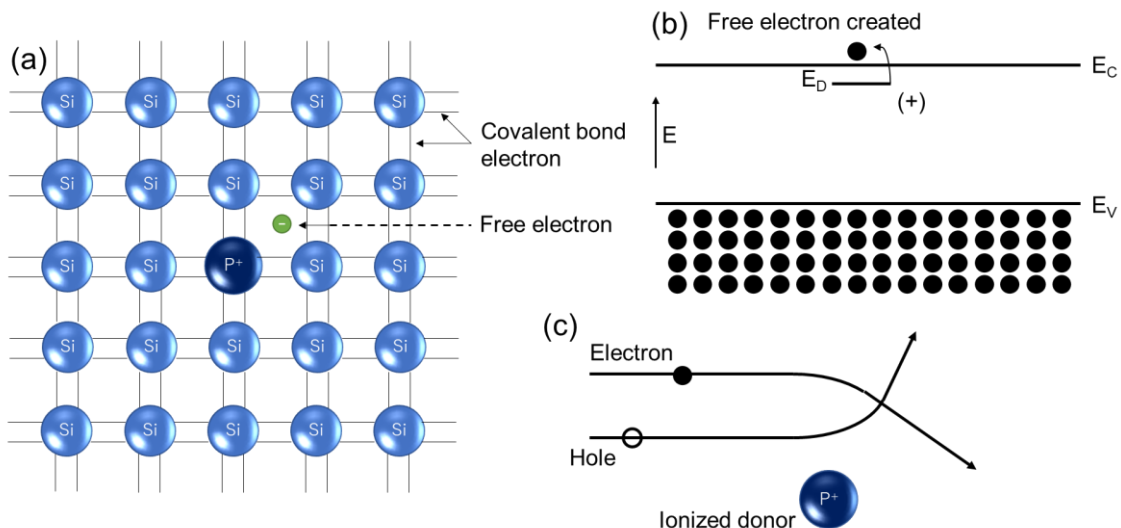


Fig.1-4 Si 格子中にドナーを添加した時の(a)格子の概要図および(b)バンドギャップ図(c)ドナーによるキャリアの移動の概要図

### 1.2.3 p型半導体

Fig.1-5(a)にSi格子内に不純物をドーピングした時の概要図[1.4]を示す。p型半導体はホールが多数キャリアとなる半導体である。Siを例にすると、Siが4族の材料に対し3族の材料をドーピングする。主にBが用いられているためFig.1-5(a)に例として使用する。Siと共有結合されるため、実質価電子が一つ不足することになる。この不足した価電子は原子からの束縛が弱く、少ないエネルギーで伝導帯に励起される。

また、Fig.1-5(b)にアクセプタを添加した際のバンドギャップ図[1.4]を示す。n型半導体と同様に禁制帯の中に意図的にドーピングしたアクセプタがVBM直上の位置に新しい準位を形成する。この準位をアクセプタ準位といい、アクセプタ原子がイオン化することによって伝導帯へホールが供給される。

Fig.1-5(c)にアクセプタによるキャリアの移動の概要図[1.4]を示す。n型半導体同様、アクセプタ原子の周りを漂う自由電子やホールは移動する際にイオン化したアクセプタ原子から影響を受ける。アクセプタ原子はイオン化すると陰イオンとなるため、自由電子との間に斥力が働く。この斥力によって自由電子はアクセプタ原子から離れるように偏向される。一方で、ホールはアクセプタ原子との間に引力が働く。この引力によってアクセプタ原子に向かって偏向される。

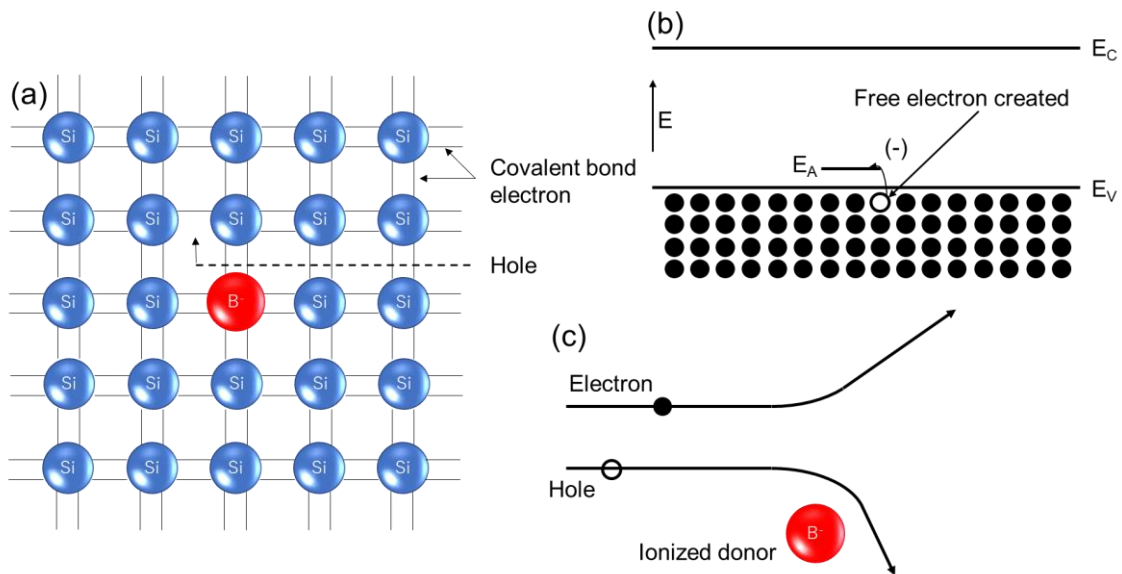


Fig.1-5 Si格子中にアクセプタを添加した時の(a)格子の概要図および(b)バンドギャップ図 (c)アクセプタによるキャリアの移動の概要図

## 1.2.4 格子内欠陥によるキャリア生成

ここでは、不純物のドーピングによらず半導体材料中に存在する欠陥によってキャリアを生成することが広く知られているため簡潔にその概要を説明[1.5]する。通常、真性半導体には不純物が存在せず禁制帯での中間帯も存在しない。しかし、Fig.1-6(a)に示すように欠陥が存在することによってキャリアを意図せずに生成する。欠陥の種類は大きく三種類ある。一つ目は格子間に原子がはい行ってしまう欠陥である。この欠陥を侵入型欠陥またはインタースティシャル欠陥と称する。二つ目はもともと格子の一部だった原子が格子間に入り込み格子に空きを作りインタースティシャルと格子の空きで一对をなす欠陥である。この欠陥をフレンケル欠陥と称し、この格子の空きを空孔という。三つ目はフレンケル欠陥同様、もともと格子の一部だった原子が格子から抜け出す格子間ではなく何らかの影響によって結晶外に飛び出してしまい格子内に空孔のみを残す欠陥である。これをショットキー欠陥と称する。これらの欠陥が生じることによって、結晶が歪み移動度などの電気特性に影響を及ぼす。また、これらの点欠陥が形成されたことによって生成された空孔は電荷バランスの中立のために新たなキャリアを生成する。例えば、Fig.1-6(a)のような格子では、Si は価電子を4つの共有結合で構成される。この Si が空孔になると、本来であれば4つの電子で共有結合しているため、4つの電子が不足している状態となる。つまり、Si 空孔は4価の陽イオンになったとみなすことができる。また、不用意に形成された4価のイオンが存在することによって結晶内の電荷バランスは中性ではなくなるためこの陽イオンを補償する必要がある。そのために、結晶格子は自由電子を4つ生成する。これらの反応によってドーピングを行わずともキャリアが生成される。また、これら一連の流れを電荷補償効果という。この電荷補償は欠陥形成に伴い飛び出た原子の電荷状態によって補償するキャリアが異なる。また一方で、欠陥の生成に伴いバンドギャップも変化する。真性半導体の場合、禁制帯には電子が存在せず中間帯なども存在しないが点欠陥がキャリアを生成し疑似的にイオン化することで禁制帯の中に新しい準位を形成する。この準位を欠陥準位という。欠陥準位は電荷補償で生成するキャリアの種類によってドナー準位にもアクセプタ準位にも成りえる。下記に Si 結晶中に一つのショットキー欠陥が形成された場合にける関係式を示す。



ここでは、クレーガー＝ビソクの記号法[1.6]を基に欠陥を伴う化学式を表す。クレーガー＝ビソクの記号法では、基本的に $M_S^C$ の形を用いる。M は次の四つの要素を用いる。①格子を構成する元素、②空孔:V、③電子:e、④ホール:h である。S は本来その格子に位置する元素を示す。すなわち、空孔を生成した原子または置換された原子を表す。式(1-1)では、Lを採用しているがこれは格子に位置している状態を表すことを意味する。C は結晶を構成する元の原資と比較した相対的な電荷すなわち有効電荷を表す。今回の場合は、中性:×, 正電荷:+, 負電荷:-をそれぞれ使用している。

次に、真性半導体中に不純物が混入した場合の欠陥の生成についてその概要を簡潔に説明す

る. Fig.1-6(b)に Si 格子中にドナー原子(P)が混入した場合の欠陥の生成について示す. 不純物が混入する場合は主に二つの欠陥の生成が行われる. 一つ目に侵入型欠陥である. 侵入型欠陥は不純物がインターステシヤルに侵入する場合である. もう一方は置換型欠陥である. これは, 元々格子を構成していた原子のサイトに不純物が置換しそのサイトに入り込む場合である. また, 置換型欠陥のことをショットキー欠陥と称す. 不純物混入型に対しても電荷バランスによりキャリアを生成することが知られている. ドナーを添加した場合は置換した原子の持つ価電子が一つ余るため格子に置換されイオン化した際に余分に余った電子を自由電子として手放す. また同様に, アクセプタ原子を添加した場合は元々格子を構成していた原子に対して価電子が一つ不足するため置換した原子がイオン化するとともに電子を一つ受け取りホール生成する. これらの関係式を下記に示す.



ここで,  $P_{Si}^{+}$ は Si のサイトに置換した P イオンを示す. この場合は価電子を一つ手放すため電荷は正を表し自由電子を一つ生成する.

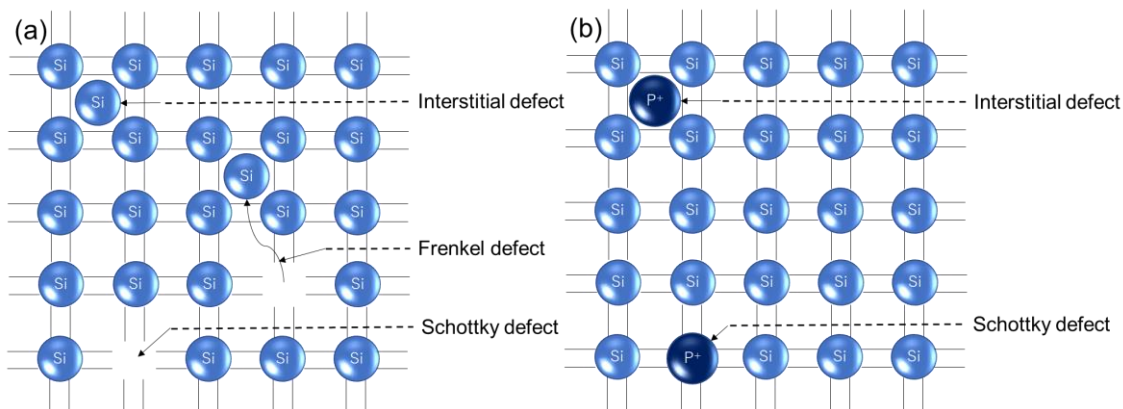


Fig.1-6 (a)Si 結晶中での欠陥生成の概要図(b)Si 結晶中に混入した不純物による欠陥生成の概要図



### 1.3 半導体薄膜

#### 1.3.1 薄膜とは

薄膜とは2次元状に広がった膜状のものの総称である。薄膜ではバルク(Bulk)と対比してその形態と性質が議論されている。バルクとは3次元的にマクロなサイズをもつ塊の意味で、薄膜は膜厚方向がミクロ(目に見えるサイズ)なサイズ、ほか2方向がマクロ(直接目で感じられないサイズ)なサイズのものである[1.7]。薄膜が使われている理由として4つの理由が考えられる。1つ目は薄くても機能が発揮できる点だ。資源の節約や軽量化などの理由で薄膜が使われる。また薄い方が機能向上する場合があり、Si LSIの多くはSiウェハラの表面から数 $\mu\text{m}$ 厚の薄膜部分しか素子動作に関与していない。このため、薄層部分を剥がし、他のものと貼り合わせ機能の向上に関与している。2つ目として薄膜の形態が適しているからだ。表面の保護やガスバリア、着色や光沢などを目的する場合、表面形状やサイズを変えないという意味で薄膜が適している。特にガラスのように平滑な表面に金属の薄膜をコートすることによって容易に得ることができる。3つ目として積層して機能をつくり込むことができる点だ。半導体デバイスでは伝導型やキャリア濃度の異なる層を積層することにより電気の流れを制御している。異なる物質を積層するヘテロ構造の製作には薄膜の堆積法が適している。4つ目として薄膜にしてはじめて再現する機能を利用する点だ。薄膜では薄いゆえに光の干渉、半導体におけるサイズ効果など、薄膜形成過程に起因して結晶構造、ひずみ・応力内在層などが考えられる[1.7]。これらの現象より薄膜に期待する機能を適したものを製作することが可能である。

また、厚さによって特別な名称で呼ぶ場合もある。10 nm以下の厚さを持つものは極超薄膜、10~100 nmの厚さを持つものを超薄膜、100 nm~数10  $\mu\text{m}$ までを薄膜と分類している[1.8]。(Fig.1-1)

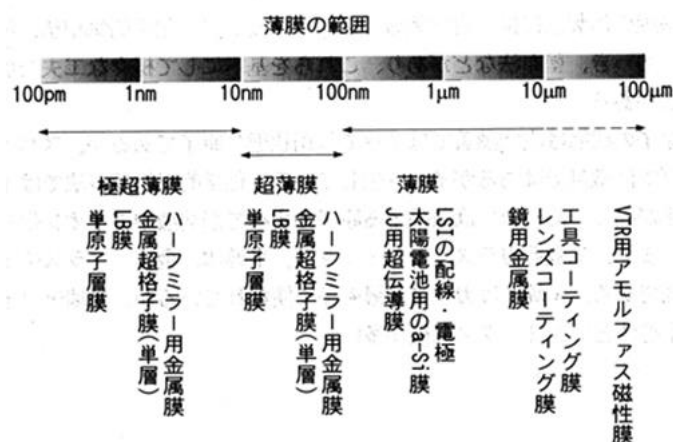


Fig.1-7 薄膜の寸法と応用例[1.8]

### 1.3.2 薄膜の特徴・性質

薄膜は上記で述べたようにその薄さから様々な用途で使用されている。薄膜は機能が発現する最も少ない量で資源材料の使用を済ませることが原理的に可能である。更には、加工することによってさらに不要な部分を取り除くことが可能であり、取り除いた部分に含まれる元素は再利用できる場合もあり、特に希少な元素には欠かせない技術である。

薄膜を用いるうえで、その薄膜の持つどのような特性を利用するのかについて、以下にまとめた。下記に示す特性の利用例については文献[1.7]を参照されたい。

- a 薄い効果
  - (1) 材料そのままの特性を使う
  - (2) 加工による有限性を使う
  - (3) 薄膜材料の光学物性を活かす
  - (4) 量子サイズ効果や局所歪を使う
- b プロセスの効果
  - (1) 低温作成プロセスの利用
  - (2) 非平衡プロセスの利用
  - (3) プロセス中の粒子エネルギーや表面エネルギーの利用
- c 表面効果と界面効果
  - (1) 表面効果の利用
  - (2) 界面効果の利用
- d 薄膜特有の構造を利用する
  - (1) 表面構造の利用
  - (2) バルク構造の利用

### 1.3.3 薄膜トランジスタ (TFT)

上記で説明した薄膜の応用例の一つを紹介する。薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor, TFT)は主にディスプレイのスイッチング素子として広く用いられている[1.9]。(Fig.1-8(c))液晶ディスプレイであれば液晶子の配向制御に、有機 LED ディスプレイであれば LED のスイッチングに一画素ごとに用いられる。構成としては Fig.1-8(a)に示すようなボトムゲート型や Fig.1-8(b)に示すようなトップゲート型の二種類が用途によって別々に採用される。今回は、トップゲート型を用いてそれぞれの薄膜の役割を説明する。基板の上にチャンネル層といわれる半導体薄膜を堆積させる。この層がスイッチングの主な役割を担い TFT の特性を大きく左右する。主に、薄膜の持つバンドギャップやフェルミ準位の位置や多数キャリアの密度により特性を左右する。もちろん、多数キャリアが自由電子であれば n 型挙動を示しゲートバイアスが正の時低抵抗となる。対称的に、多数キャリアがホールであれば p 型挙動を示しゲートバイアスが負の時低抵抗となる。この抵抗変化がスイッチング特性として利用される。スイッチとしては、ゲートバイアスの正負の変化に伴い抵抗変化が急峻であればあるほど特性が良いとされる。主なパラメーターとしてここでは 3 個示す。一つ目に、電界効果移動度  $\mu_{FE}$  である。電界効果移動度は下記に示す式により与えられる[1.9]。

$$\mu_{FE} = \frac{L}{WC_iV_{DS}} \frac{\partial I_D}{\partial V_G} = \frac{\Delta g L}{WC_iV_{DS}} \quad \dots (1-3)$$

ここでは、L:チャンネル長, W:チャンネル幅,  $C_i$ :ゲート絶縁膜の有する静電容量,  $V_{DS}$ :印加しているドレイン電圧,  $I_D$ :ドレイン電流,  $V_G$ :印加しているゲート電圧としている。また、コンダクタンス  $g$  はドレイン電流とゲート電圧の比である。これらから得られた電界効果移動度の値が高いほど良好な特性を有する TFT として示される。二つ目に、オン/オフ比である。オン/オフ比は低抵抗状態と高抵抗状態の増幅の比率を表しこの値も基本的には高ければ高いほど良好とされる。また、高抵抗状態の  $I_D$  がある程度低い電流であると尚良好とされる。理由としては、 $I_D$  が高いということはスイッチがオフにもかかわらずリーク電流が生じており意図しない電力消費が伴い省電力に適

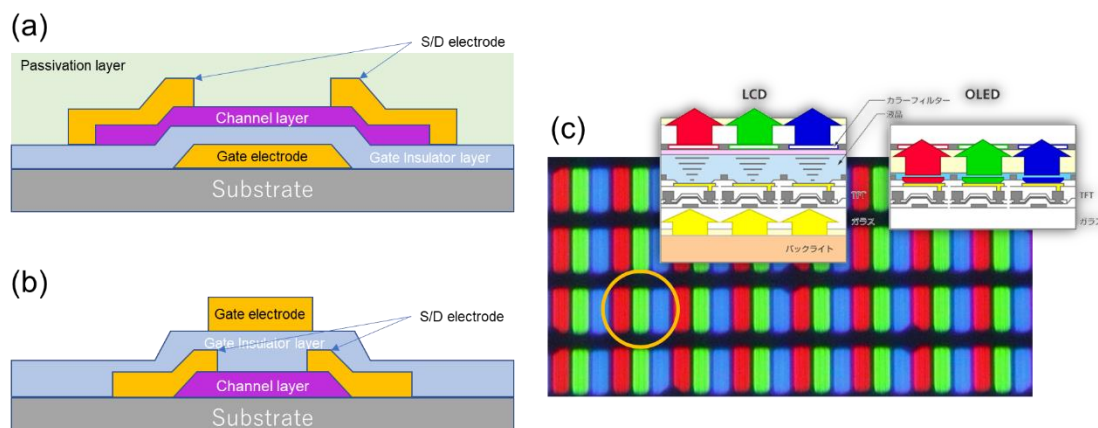


Fig.1-8 TFT の構造(a)ボトムゲート構造(b)トップゲート構造の概要図及び(c)TFT の応用例

していないと考えられる。さらに、本来であればゲート電極から流入しないはずの電流が微弱に流れ込んでいると懸念される。いずれにせよ、高抵抗時の  $I_D$  の値の低減が要求される。三つ目に、スレッショルド電圧である。スレッショルド電圧とは TFT におけるスイッチングの切り替わりのゲート電圧、すなわち、高抵抗状態から低抵抗状態への切り替わりのゲート電圧を示す。この電圧は通常 0V に近ければ近いほど良好とされる。これらのパラメータを TFT の電気特性として表される。また、チャンネル層に堆積される薄膜の多数キャリア濃度は  $10^{13}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  程度の範囲で要求される[1.9]。チャンネル層の次にソースドレイン電極(S/D 電極)が堆積される。これらの電極の選定としてチャンネル層との接触界面がオーミックであるといよい[1.10]。余分な電力損失を考慮する必要がないためである。尚、S/D 電極/チャンネル層界面での自己酸化形成によるデバイス特性の影響[1.11]も考慮する必要があるが本論文では割愛する。S/D 電極の次はゲート絶縁層、ゲート電極の順に堆積する。ゲート絶縁層はゲート電極からの電流の流入を防ぐことが主に求められる。しかし、式(1-3)で示したようにゲート絶縁層の静電容量によって電界効果移動度が左右するため、この材料の選定[1.12]も必要不可欠である。さらに、このゲート絶縁膜は 1.5.2.3 項で後述するパッシベーション層として機能することも考慮しなければならない。チャンネル層とゲート絶縁膜の界面での反応により良好な電気特性が得られることも広く知られている。また、Fig.1-8(a)で示すトップゲート構造ではチャンネル層が大気環境に曝される構造となっているためパッシベーションが別に必要となることを示している。尚、TFT の構造は主にスタガ型、逆スタガ型、コプレナ型、逆コプレナ型、ダブルゲート型の五種類[1.13-14]あるが本論文ではこれらの説明は割愛する。

TFT の応用は、高性能アクティブマトリクス(AM)やフラットパネルディスプレイのバックプレーンドライバ技術に実装されているがその用途にとどまらず、低消費電力 IoT デバイス、エネルギーハーベスティング、バイオメディカルセンシング技術などの幅広い応用分野へ急速に拡大している[1.15]。

## 1.4 主な半導体材料

### 1.4.1 元素半導体

半導体材料として使用される材料はいくつかの種類として分類されている。主にここでは二種類に分類する。一つ目に化合物ではない材料を用いた半導体である。これらの総称を元素半導体と称し主に Table.1-1 に示すようなIV族元素がメインで使用される。代表的な元素半導体は Si と Ge である。これらの半導体はイオン注入法などの不純物ドーピングを行い n 型か p 型に分けている。

Table.1-1 半導体材料として使用される材料[1.2]

period	Column II	III	IV	V	VI
2		B ボロン	C 炭素	N 窒素	O 酸素
3	Mg マグネシウム	Al アルミニウム	Si シリコン	P リン	S 硫黄
4	Zn 亜鉛	Ga ガリウム	Ge ゲルマニウム	As ヒ素	Se セレン
5	Cd カドミウム	In インジウム	Sn 錫	Sb アンチモン	Te テルル
6	Hg 水銀		Pb 鉛		

### 1.4.2 化合物半導体

化合物半導体は元素半導体とことなり二つ以上の元素で構成された化合物での半導体材料である。化合物半導体からさらに広く分類することができる。GaAs や InP などのIII-V属半導体や CdTe や ZnS などのII-VI族半導体が主流である。これらの材料は化学的安定性が高く構成する原子の含有量などによりバンドギャップの制御が可能で結晶構造も様々なので、用途に応じた材料の選択がされる。さらに、二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>) [1.16-18], ニセレン化タングステン(WSe<sub>2</sub>) [1.19-21], テルル化モリブデン (MoTe<sub>2</sub>) [1.22-23]などの遷移金属ジカルコゲニド(TMDC)ファミリーを主材料としたカルコゲナイド半導体は優れた電気特性を示すため注目されている。また、これらの材料は、電子とホールを効率よく伝導できることから太陽電池等に応用されている[1.24]。近年は、毒性のない材料で構成される酸化物半導体や窒化物半導体が特に注目されている。窒化物半導体としては主に GaN, InGaN, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, W<sub>2</sub>N, InN などが広く知られている [10.1039/C5TA07364B]。これらの窒化物半導体は優れた触媒特性、電気特性、光学特性を有しているため光触媒および光電極の研究が注目されている。中でも GaN は、インジウム(In)の導入により、紫外、可視、近赤外のスペクトルで 3.4 ~ 0.65 eV に調整できる直接エネルギーバンドギャップを持ち、それによって、ほぼすべての太陽スペクトルを利用できる独自の機会を提供している[1.25-26]。酸化物半導体の詳細は後述する。

### 1.4.3 酸化物半導体

酸化物半導体は、アモルファスシリコンと比較して、低コスト、低温プロセス、可視光透過性、などのユニークな利点を多く持っているため広く研究されている[1.28]. また、酸化物半導体は構成元素が酸素であるため地球上に豊富なこともメリットである. 上記のユニークな特徴を持つため酸化物半導体は透明導電膜[1.29]や TFT などに頻繁に利用される. 近年、酸化物 TFT は今後の更なる応用展開として、n チャンネルとpチャンネルのトランジスタで構成される相補型集積回路(CMOS回路)の実現が強く望まれている[1.15, 28, 30, 31]. 酸化物TFTによる構成であることにより、低コストで低消費電力・高歩留まり、高ノイズマージン、高信頼性を有するCMOS回路が実現できる. しかし、現在に至るまでに酸化物半導体の最大の欠点である高性能なpチャンネル型酸化物半導体が存在しないために用途が限られたままである. nチャンネル型酸化物半導体に匹敵する性能を有するpチャンネル型酸化物半導体の開発が実現すれば、all 酸化物 CMOS 回路の設計だけでなく、透明な p-n 接合を形成による完全な透明オプトエレクトロニクス、整流、サージ保護、発光、高周波信号の受信・発生、温度計、光検出器、放射計などのセンサーなどへの応用が可能となる[1.32-33]. 次項以降で代表的な n 型及び p 型酸化物半導体の研究動向を説明する.

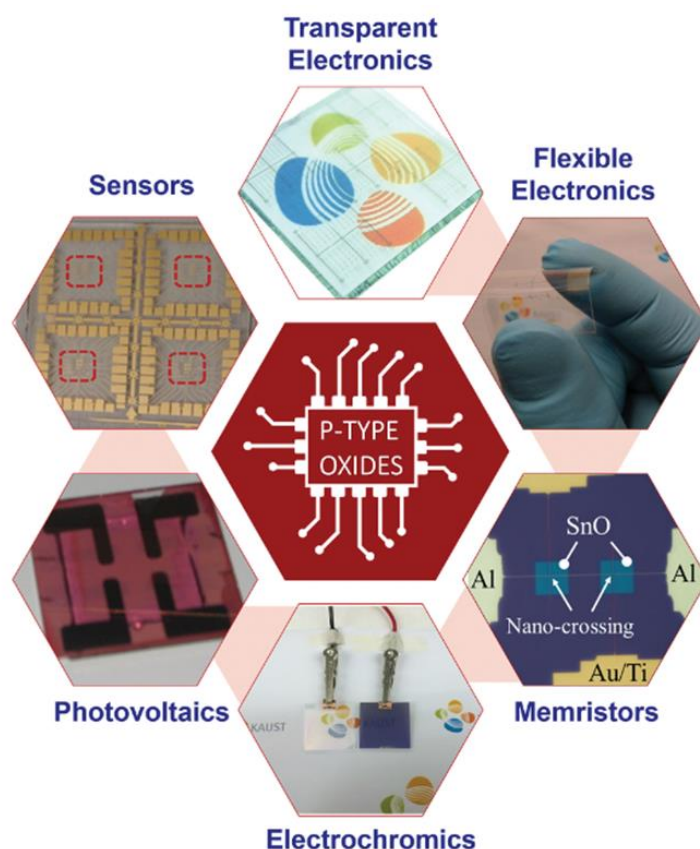


Fig.1-9 酸化物半導体の応用展開先

### 1.4.3.1 n 型酸化物半導体の特徴

Fig.1-10(a)に  $\text{SnO}_2$  のバンド構造[1.34]を示す。n 型酸化物半導体は Fig.1-10(a)のようなバンドを形成する。基本的に酸化物半導体のバンドは CBM が金属材料の価電子帯の軌道で構成され、VBM は  $\text{O}2p$  軌道で構成される。今回は  $\text{SnO}_2$  を例にして説明する。 $\text{SnO}_2$  は、4 価の Sn イオンと 2 価の O イオンでのイオン結合で構成されている。また、Sn の有する電子配列は  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$  であり、O の有する電子配列は  $1s^22s^22p^4$  である。これらがイオン化することによってそれぞれ次のように変化する。 $\text{Sn}^{4+}$  は  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^05p^0$ 、 $\text{O}^{2-}$  は  $1s^22s^22p^6$  となる。 $\text{SnO}_2$  は一つの Sn に対して二つの O が結合するため、一つの O イオンは Sn イオンの  $5s$  と結合し、もう一方は  $5p$  と結合する。この時、どちらの O イオンも電子を占有しているため占有軌道となる。対称的に結合した Sn イオンの  $5s$  軌道も  $5p$  軌道も電子が存在しないため非占有軌道となる。そして、エネルギー準位の高い占有軌道とエネルギー準位の低い非占有軌道がそれぞれ VBM と CBM になる。この場合においては VBM が  $2p$  軌道、CBM が  $5s$  軌道となる ( $5p$  軌道よりも  $5s$  軌道がより深い準位に位置しているため)。尚、VBM が  $\text{O}2p$  軌道で構成されている材料のほとんどはバンドギャップが  $3.1\text{eV}$  以上と広いため透過性に優れている[1.34]。

代表的な n 型酸化物半導体としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO (Tin doped Indium Oxide) [1.35]、IGZO (Indium Gallium Zinc Oxide) [1.36]、 $\text{ZnO}$  [1.37] などが挙げられる。中でも、ITO は透明導電膜として液晶ディスプレイの液晶子の電極として使用されている。一方で、IGZO はアモルファスにもかかわらず非常に高い電界効果移動度を有していることから n 型酸化物 TFT として利用されている[1.36]。更に、IGZO TFT はフレキシブル応用に向けて研究が進められている[1.38]。Fig.1-10(b)に Gwang らが報告[1.38]している n 型 IGZO フレキシブル TFT の電気特性を示す。この TFT では、スレッショルド電圧がほとんど  $0\text{V}$  でかつ急峻で On/Off 比も  $10^5$  程度にもかかわらず 1000 回の曲げに対して特性の劣化が確認されていない。このように、n 型酸化物 TFT の開発は急速に発展している。

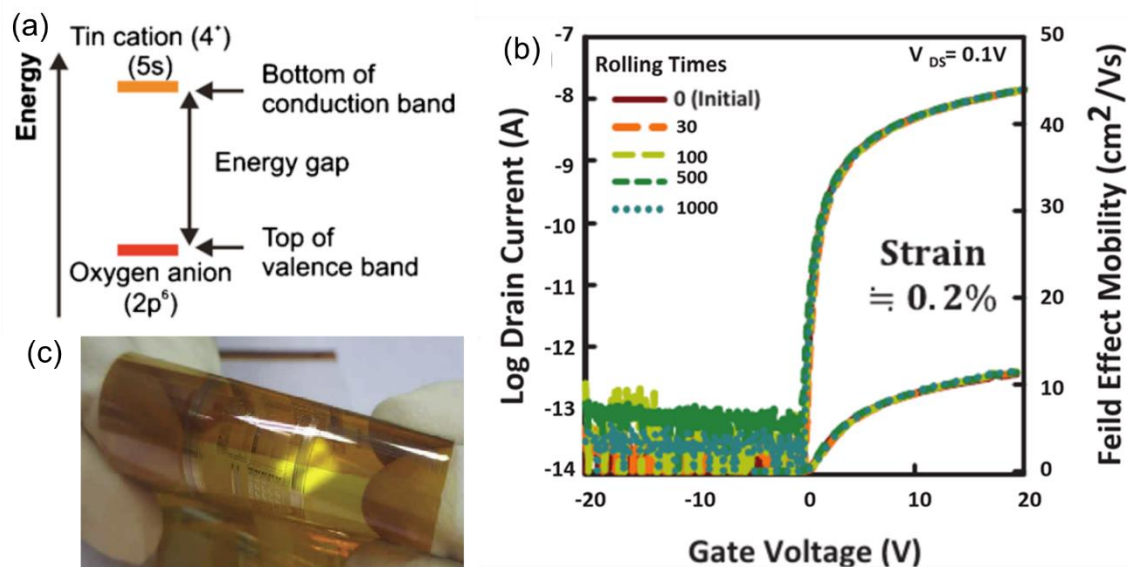


Fig.1-10 (a) $\text{SnO}_2$  の持つバンドギャップ及び(b)n 型 IGZO TFT のフレキシブル特性と(c)報告されている n 型 IGZO フレキシブル TFT

### 1.4.3.2 p 型酸化物半導体の特徴

Fig.1-11(a)にSnOのバンド構造[1.34]を示す. 前述のとおり, n型酸化物半導体のバンドはCBMが金属材料の価電子帯の軌道で構成され, VBMはO2p軌道で構成される. しかし, p型酸化物半導体は異なる. 今回はSnOを例に説明する. SnOは, 2価のSnイオンと2価のOイオンでのイオン結合で構成されている. また,  $\text{Sn}^{2+}$ は $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^0$ ,  $\text{O}^{2-}$ は $1s^22s^22p^6$ となる. SnOにおいてもOイオンの2pとSnイオンの5pと結合する. しかし, 結合に際して安定した準位に移動したO2p軌道はSnの5s軌道とエネルギー準位が近いいため両者間で混成する. 両者のみで混成した軌道では浅い位置に5s軌道が位置する. さらに, これらの混成軌道では占有軌道も非占有軌道も電子で満たされているためこの5s軌道がVBMとなる. そして, 元のイオン結合によって位置していた非占有軌道であるSn5p軌道がCBMとなる. 尚, VBMがO2p軌道で構成されていない材料のほとんどはバンドギャップが3.1eV未満と狭いため透過性が劣っており, いわば半透明のような薄膜となる.

代表的なp型酸化物半導体としてはNiO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , SnO等が挙げられる[1.31]. NiOはNi  $3d^8$ はO  $2p^6$ 軌道と強く混成する. NiOのp型伝導性は, 酸素過剰環境で形成されるNi空孔( $V_{\text{Ni}}$ )またはLiの意図的なドーピングによって誘起される正孔キャリアに起因すると考えられている. しかし, 正孔の移動度と伝導機構については議論が残っている. (i)従来のバンド伝導と  $25\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える高いp型ホール移動度が報告されており[1.39-40], n型酸化物半導体に匹敵する. (ii)対照的に, キャリアが周囲の格子と強く相互作用して重いポーラロンを形成する小ポーラロンホッピング(SPH), あるサイトから別のサイトに熱的に活性化されて移動し, むしろ小さなホール移動度( $< 0.1$ )でホール電導するモデルが提案されてきた.  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  が報告されている[1.41-43]. これらの議論にもかかわらず, NiOは太陽電池の正孔輸送層, TFTのp-チャンネル材料, p-nヘテロ接合ダイオードなど, p型酸化物半導体として最も広く使用されていると思われる.

Cu系酸化物は, p型の挙動を示すことが実証されている[1.44-45]. 充填されたd軌道によってVBが変調されたP型酸化物. 細野らが提唱する「価電子帯の化学的変調」(CMVB)とは, O2p

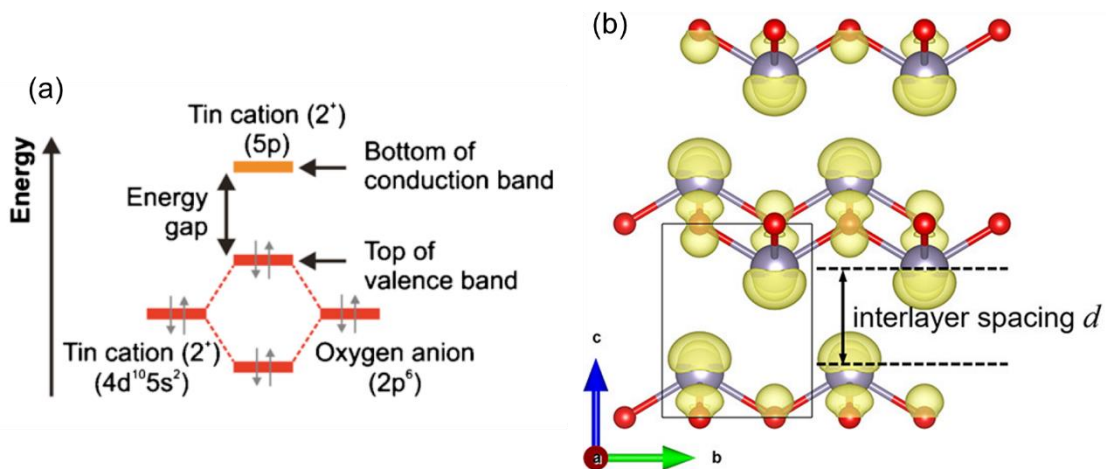


Fig.1-11 (a)SnOの持つバンドギャップ及び(b)SnOの結晶構造とVBMの空間密度分布



軌道を閉殻の  $\text{Cu}3d^{10}$  軌道と混成させることで局在する価電子帯を緩和する方法である[1.46].  $\text{Cu}3d^{10}$  は  $\text{O}2p^6$  と強い共有結合を形成することができ、価電子帯においてより局所的でない正孔輸送経路を提供することができる. この戦略により、 $\text{Cu}_2\text{O}$  は  $90\text{cm}^2/\text{Vs}$  を超える高いホール移動度を持つ有望な p 型酸化物として知られるようになった[1.47]. 理論バンド構造計算では、 $\text{Cu}3d$  軌道と  $\text{O}2p$  軌道の混成状態からなる、より分散的な VBM が示されている[1.48].  $\text{Cu}_2\text{O}$  における p 型キャリアの供給源は、 $\text{Cu}$  空孔 ( $V_{\text{Cu}}$ ) の形成と関連している[1.49-50]. しかし、 $\text{Cu}_2\text{O}$  TFT は通常、ホール移動度よりはるかに低い移動度を示していた. この原理に従って、 $\text{Cu}^+$  を含むデラフォサイト  $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Cr}$ ) や関連する  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  酸化物も確認されているが、 $\text{Cu}_2\text{O}$  よりもはるかに低いホール移動度 (最高  $7\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) を示している[1.31]. 最も優れた性能 ( $\mu_{\text{FE}} = 4.3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) は、 $\text{Cu}_2\text{O}$  を  $500^\circ\text{C}$  で堆積させたときに発揮された(15).  $\text{Cu}_2\text{O}$  系酸化物は正孔移動度が高いにもかかわらず、 $2.2\text{eV}$  という低い光学バンドギャップのために光学的透明性が阻害され、用途が限定されている[1.51].

一酸化スズ ( $\text{SnO}$ ) は  $\text{O}2p$  軌道に近い類似のエネルギーレベルを持ち、強い混成を形成する金属カチオンの擬似的に閉じた  $ns^2$  軌道を有する材料として高性能な p 型酸化物を実現させるアプローチとして注目されている[1.32]. また  $\text{Sn}^{2+}$  の準閉殻した  $\text{Sn}5s$  軌道はカチオンローンペアライクな軌道として機能する. ローンペアとは、非共有電子対のことを指し孤立電子対とも呼ばれることがある. カチオンの  $s$  軌道は一般に  $d$  軌道よりも空間的に拡張されているため、 $\text{O}2p$  状態との混成により有効質量が軽くなると予想される[1.52]. ローンペアを持つ半導体材料のうち、特に、金属カチオンの  $ns^2$  のローンペアを有する材料 ( $\text{Sn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ ) で構成される半導体は p 型材料として注目されている.  $\text{Sn}5s^2$  は結晶学的に  $[001]$  方向に沿って  $\text{Sn}_{1/2}$  層の間の空隙にファンデルワールスギャップ (一对の電子) が存在する. さらに、 $ns^2$  軌道は球状の広がりを示すため層間ギャップ内の平面上に VBM の広がりを示しアモルファスのような格子歪による VBM がいかなる角度でも重なりを保つことが期待される. 実際、 $\text{Sn}^{2+}5s^2$  状態が  $\text{O}2p$  と混成して分散型 VBM を形成するため  $\text{SnO}$  は  $30\text{cm}^2/\text{Vs}$  までの高いホール移動度を示す[1.53].  $10.8\text{cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を持つ TFT が実現されており[1.54],  $\text{SnO}$  は現在最も有望な p 型チャネル材料である[1.31]. さらに、 $\text{SnO}$  は比較的高いホール移動度を持ちながらスズが豊富で無毒であることから、ますます注目されている[1.32].

### 1.4.3.3 酸化物半導体と TFT 特性

本項では, p 型及び n 型酸化物半導体で構成された TFT の特性を比較する. Fig.1-12 に cheng らが報告[1.55]した IGZOTFT 及び SnOTFT のトランスファ特性をそれぞれ(a)及び(b)に示す. 彼らが報告した TFT の諸特性は IGZO TFT の電界効果移動度は  $8.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , しきい値電圧は  $5.2 \text{ V}$ , サブスレッショルド振幅は  $0.15 \text{ V/decade}$ , 高いオン/オフ電流比は  $10^7$  以上であることが確認された. しかし, SnO TFT では, それぞれ  $1.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.8 \text{ V}$ ,  $2.3 \text{ V/decade}$  および  $>10^3$  となった. スイッチング特性としては 1.3.3 項に示すように IGZOTFT に比べ SnOTFT は大幅に劣っていることが分かる. このように, 現在の p 型酸化物半導体は良好な特性を示す材料でも代表的な n 型酸化物半導体に対して非常に遅れを取っており, 早急な改善が求められる[1.15, 28, 30, 31, 52, 56, 57].

代表的な p 型酸化物半導体で構成された TFT は低オン/オフ比, 低ホール移動度, 高サブギャップトラップ密度などの理由で, 大きく遅れをとっている[1.28]. この原因について次項で説明する.

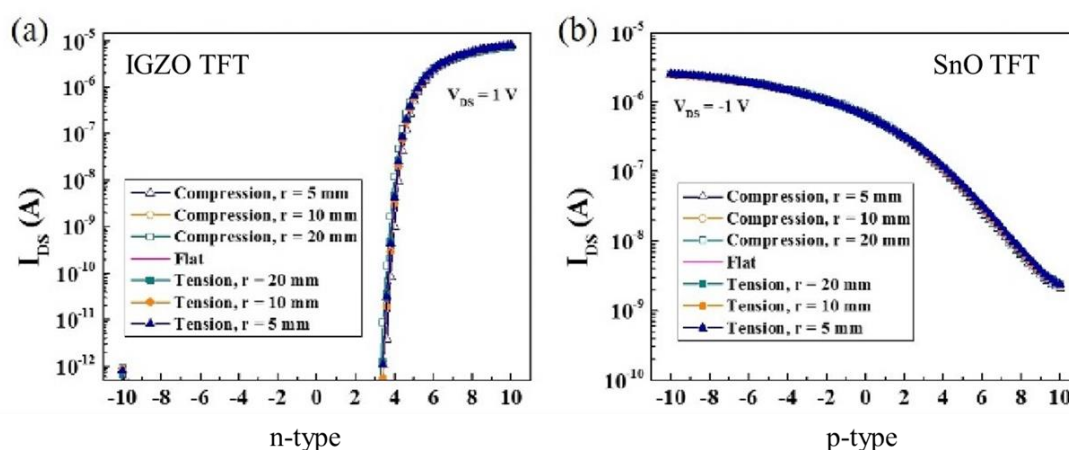


Fig.1-12 様々な曲率半径で測定した(a)IGZOTFT 及び(b)SnOTFT のトランスファ特性 [1.55]

## 1.5 SnO<sub>x</sub>系材料の有用性と近年の動向

### 1.5.1 SnO<sub>x</sub>系材料の有用性と解決すべき問題点

本項では 1.4.3.3 項で取り上げた p 型酸化物半導体材料の欠点について言及する。酸化物半導体の p 型伝導を妨げる要因のうちの一つとして高密度なサブギャップ欠陥の存在が挙げられる。Fig.1-13 に Ide らが報告したサブギャップ欠陥のある a-IGZO の既知の電子構造を示す。彼らの報告によると、a-IGZO は a-Si:H に比べて伝導帯(CB)テールがほとんどなく[1.58]，サブギャップ状態密度が低いことが報告されており、これが AOS TFT が高い移動度を示し、低電圧で動作する重要な理由になっている。Fig.1-13 に示されているVBM直上の深い準位がサブギャップ密度とし、これの存在によってフェルミピンングが生じほとんどの酸化物半導体はフェルミ準位が価電子帯の届かず p 型伝導を示すことはない。サブギャップ準位は酸素空孔、弱結合酸素、ヒドロキシル基、水素イオンによって形成される。Lee らの報告[1.15]によると、SnO や Cu<sub>2</sub>O を用いた p チャネル酸化物 TFT の開発には多くの努力が払われているが、サブギャップ欠陥が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上と非常に高い密度で存在していることが示されている。更に、Jeong らの報告[1.59]によると、サブギャップ DOS を計算することに成功し、比較的大きなサブギャップ DOS ( $E_v$  近傍で約  $2 \times 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ) をエネルギーに指数分布を持つように抽出することに成功し、抽出されたサブギャップ DOS は n 型 a-IGZO TFT に比べて 2 桁程度大きく、p 型 SnO TFT の電気特性を向上させるためには、さらにサブギャップ DOS を低減する必要があることが報告されていた。そのため、サブギャップ欠陥の低減は、高性能な p チャネル型酸化物 TFT を実現するための鍵となる。また、高性能な p チャネル型酸化物 TFT の開発が困難なのは、主に金属酸化物の価電子帯最大(VBM)の

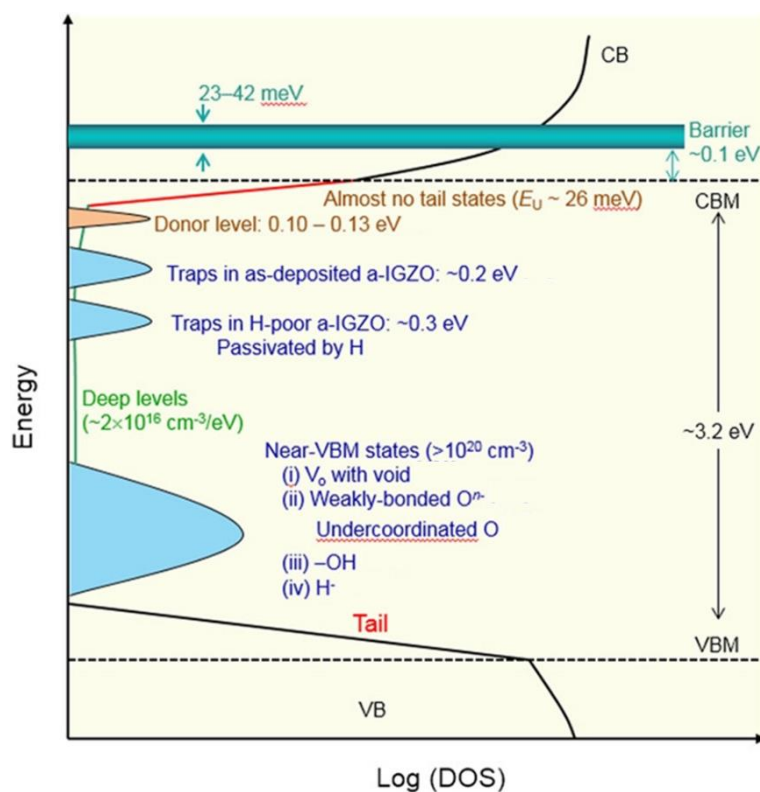


Fig.1-13 サブギャップ欠陥のある a-IGZO の既知の電子構造[1.58]

性質に起因する。VBM は、強い指向性を持つ酸素 2p 軌道の局在から構成されている[1.60]。そのため、構造欠陥や不純物によって、正孔キャリア輸送が阻害されやすい[1.15]。

更に、SnO には基本的に安定性の問題があり、単相の薄膜として堆積させることは非常に困難であることが知られている。それに対して、通常 n 型伝導を示す SnO<sub>2</sub> から p 型伝導を得るための研究も広く行われている。SnO<sub>2</sub> は 3.6eV という大きなバンドギャップと 130meV という高い励起子結合エネルギーにより、紫外発光ダイオード、レーザーダイオード、太陽光・可視光検出器、透明薄膜トランジスタなどの短波長光電子デバイスを構成する有望な候補の一つと考えられている[1.61-63]。また、優れた光学的・電気的特性を持ち、過酷な環境下での化学的・物理的安定性にも優れている[1.64]。具体的なアプローチとして、Al [1.65]、Ga[1.66-67]、Zn [1.68-69]、B[1.70]、In [1.71]などの金属をドーピングした p 型 SnO<sub>2</sub> 膜が開発されている[1.33]。このような金属をドーピングした p 型 SnO<sub>2</sub> 膜が良好な特性を示すことが報告されている。しかし、Menzel らの報告[1.72]によると、p 型金属ドーピング SnO<sub>2</sub> 中に存在する酸素空孔(V<sub>o</sub>)と金属アクセプタとの間に不要な電荷補償効果が生じる。Fig.1-14 に Menzel らが報告した SnO<sub>2</sub> へ Co をドーピングした際の電荷補償の概要図を示す。これにより、p 型金属ドーピングにより生成した正孔が打ち消されてしまうため正孔移動度の向上に制限される課題がある。

上記より、p 型 SnO<sub>x</sub> 系材料の特性向上のためにはサブギャップ欠陥密度の低減、かつ、電荷補償効果の生じない材料の選定が要求される。

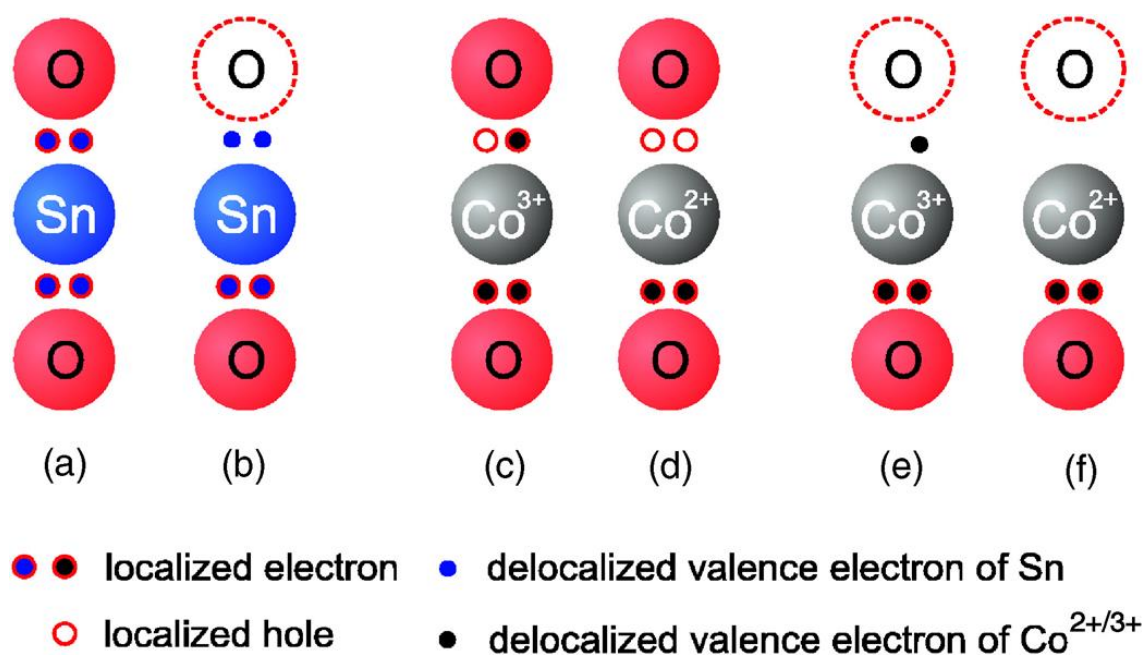


Fig.1-14 SnO<sub>2</sub> へ Co をドーピングした際の電荷補償の概要図[1.72]

\_\*

## 1.5.2 サブギャップ欠陥の低減への主なアプローチ

### 1.5.2.1 アニールリング法

サブギャップ欠陥低減のアプローチとして様々な手法が挙げられる。本項ではそのうちの一つであるアニールリング処理によるサブギャップ欠陥の低減のアプローチについて取り上げる[1.73].

Scire'らの研究は, MoO<sub>x</sub> は良好な正孔選択性を示し, その大きなエネルギーギャップ(約 3eV)により, 標準的な a-Si:H(p) に対して光学的利得を得ることができていることが知られている[1.74]. 一方, MoO<sub>x</sub> の正孔収集能力は, その仕事関数と伝導帯近傍のトラップ状態密度に従属する[1.75]. どちらの特性も, 蒸着パラメータやアニールなどの蒸着後処理に依存する[1.76]ことが示されていた. そこで, モリブデン酸化物の欠陥状態密度に関する現在の理解を広げ, このトピックに関する理解を拡大し, 正確で信頼性の高いシミュレーションのための情報を提供することを目的としている. そして, DOS に関する正確な結果を得るために, 我々はいくつかの MoO<sub>x</sub> サンプルの組成および形態分析, ならびに成膜後の熱処理の影響を分析した電気光学特性評価を行った. 実際, アニールリング研究は, TMO の光電気特性の理解を深めるために以前から利用されており[1.77-79], 我々は最終的に, 材料の吸収係数と DOS の関連性を利用して, そのような試料の状態密度を推定した[1.80-82].

Fig.1-15 及び Fig.1-16 に彼らの典型的な結果を示す. Fig.1-15 に大気, 水素及びアルゴン雰囲気アニール処理を施した厚さ 20nm の MoO<sub>x</sub> 層の吸収スペクトルをそれぞれ(a), (b), (c)に示す. 基本的に, 各スペクトルにおける吸収は低エネルギーから成長し, 1.5eV 付近にピークを持つ. その後, 2.5-3eV 付近に谷ができ, 最後に指数関数的に上昇する. これらの吸収測定は, 文献[1.78-79]に記載されている他の結果と一致する. 一方, Vis-NIR 領域で観測されたピークは, アニール温度の上昇に伴い増加する傾向にある. この吸収の増加は, アニールされた試料における MoO<sub>x</sub> の還元によると思われる. 唯一の例外は, 250 °C の空气中でアニールされた試料(Fig. この飽和現象は, MoO<sub>x</sub> の酸化反応によって説明でき, 酸素が存在する雰囲気でのアニールは, 酸素空孔の生成を遅らせるという証拠となる. 実際, アルゴンや水素を用いたアニールでは, 酸化反応が起こらず, 図 3(b), (c)で顕著なように, 200°Cでアニールした試料よりも 250°Cの方が吸収スペクトルが高くなる.

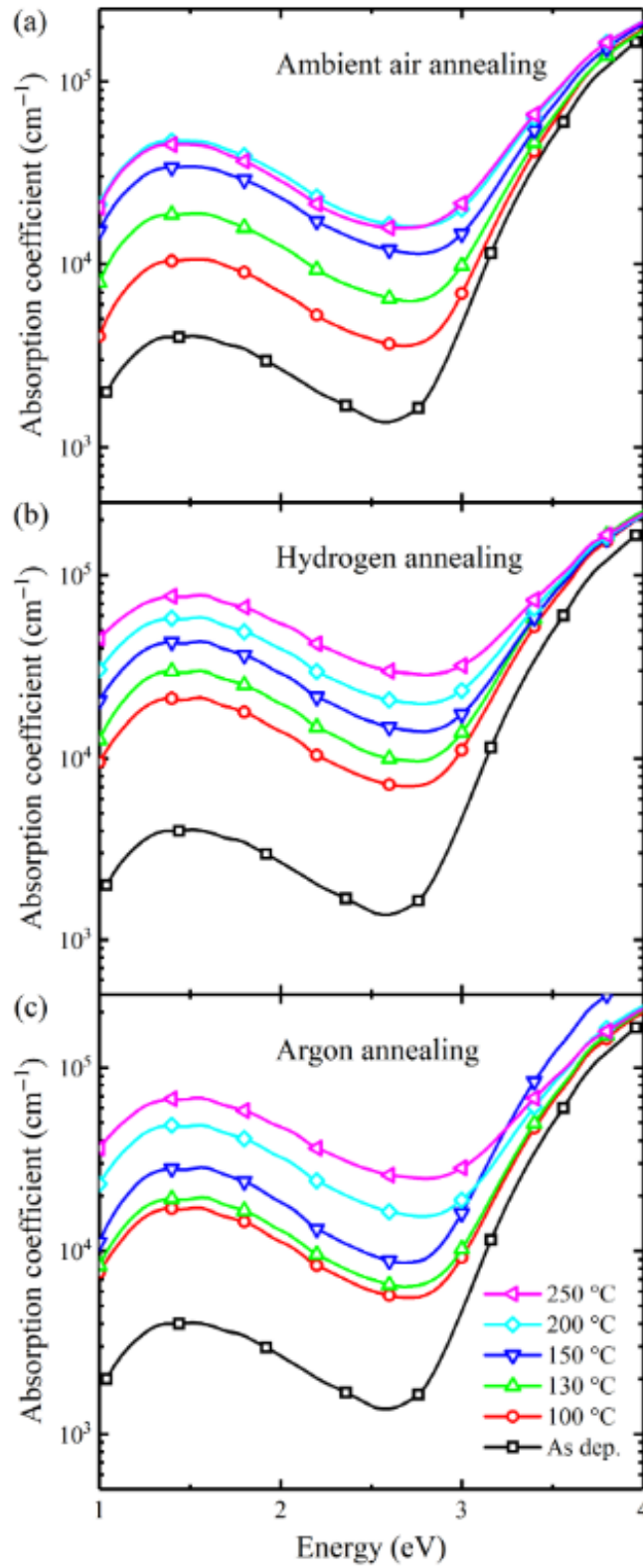


Fig.1-15 (a)大気, (b)水素及び(c)アルゴン雰囲気にてアニール処理を施した厚さ 20nm の  $\text{MoO}_x$  層の吸収スペクトル[1.73]

Fig.1-16 に, Tauc's Plot に対しデコンボリューション解析により算出された欠陥密度とアニール温度の相関を示す. Tauc's Plot に対しデコンボリューション解析については文献[1.73]を参照されたい. Fig.1-16 では, 異なる雰囲気で行った場合, 欠陥の面積は温度に対して直線的に増加することが示されていた. 更に, 酸素リッチな雰囲気でのアニールが, 酸素空孔の発生を遅くしている証拠をもたらす. 特に, 250°Cの水素雰囲気と空気雰囲気でアニールした試料の欠陥面積は, それぞれ 13 倍と 7 倍であった. 他のガウスパラメータは, アニールの影響を受けません. ED は伝導帯端から約 1.10eV のところに固定され, 標準偏差は 20-30meV の間で変化している. このエネルギー位置は, 密度汎関数理論[1.83]で報告された結果と一致する. また, Fig.1-16 は, ポーラロン吸収の前指数  $A_p$  に関するデータも示している. この傾向は, バンド間欠陥の面積について観察されたものと同様である. また, この場合, アニール後のポーロン吸収に関連するパラメータは, 参考としてあげた As-deposit の場合よりも常に高い値を示している. 最後に, EP と Eop はアニール条件によって変化せず, それぞれ平均値で 1.57 eV と 30 meV という結果になった.

以上の結果より, アニール処理に伴うサブギャップ密度の低減のアプローチが報告されていた. 彼らのほかにも, a-IGZO にアニーリング処理を施した際のサブギャップ状態について調査した文献を Jia らが報告[1.84]し, 温度依存による SnOTFT のサブギャップ状態について Jeong らが報告[1.59]していた.

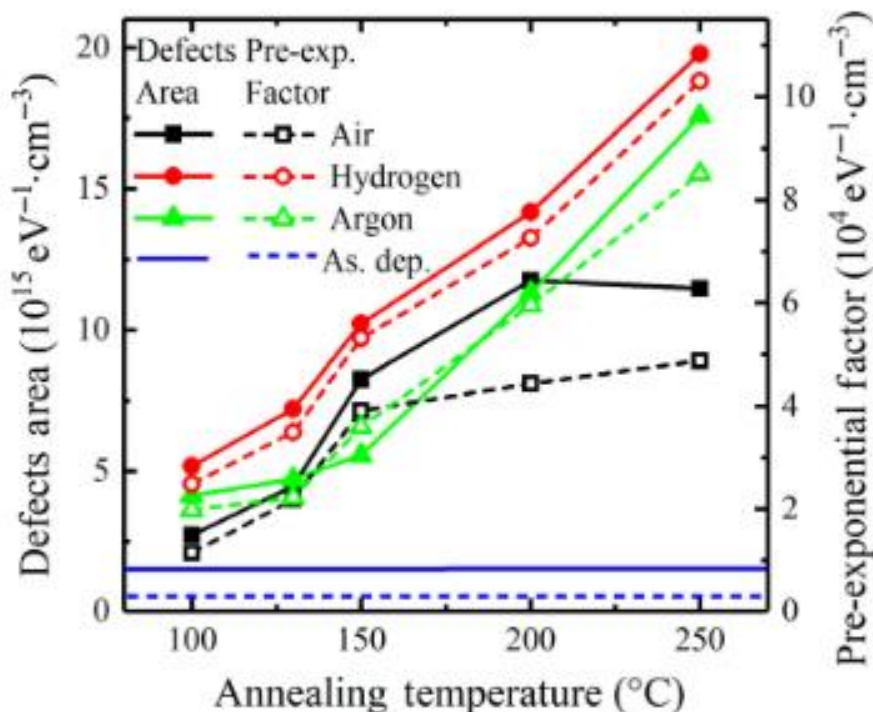


Fig.1-16 Tauc's Plot に対しデコンボリューション解析により算出された欠陥密度とアニール温度の相関[1.73]

### 1.5.2.2 ドーピング法

本項では、半導体材料の特性向上やサブギャップ欠陥密度の低減のアプローチとして広く用いられているドーピング法について紹介する。

半導体材料にドーピングする材料の選定としていくつか条件がある。一つ目にイオン半径である。ホスト材料の置換させるサイトのイオン半径と近いことが求められる。二つ目に電気陰性度である。置換させるサイトの原子が有する電気陰性度はイオンの極性が近いことが求められる。様々なイオンのイオン半径及び電気陰性度については文献[1.85-86]を参照されたい。ドーピングを行う主な目的としては多数キャリアのキャリア密度のコントロール[1.35]、結晶格子の縮小及び拡張による特性向上[1.87]、サブギャップ欠陥密度の低減[1.88]などが挙げられる。本項では、ドーピングによるサブギャップ欠陥状態密度の相関の調査についての報告を例に取り上げる。

Liao らの報告[1.88]では、PbO も SnO と同様に  $ns^2$  ( $n = 6$ ) 電子配置を持ち、ホール移動度を高めて SnO の VBM に貢献すると期待されているため、ZnO や BiCuSeO などの酸化物半導体への Pb ドープが報告されているが[1.89-90]、Pb ドープ SnO 膜の電子輸送特性の調査を行った。更に、SnO 膜の微細構造、光学特性、正孔輸送特性に及ぼす Pb ドーピングの影響を調べ、 $Sn_{1-x}Pb_xO$  膜を用いた p 型 TFT の実証も行っている。その特性は、結晶構造、電子構造、正孔トラップに基づいて議論されている。さらに、SnO 中の  $Pb^{2+}$  と  $Sn^{2+}$  の電子構造について、価電子帯構造および正孔輸送との関連で議論も行っていた。

Fig.1-17 及び Table.1-2 に彼らの典型的な結果を示す。Fig.1-17(a)~(c)に  $x_f=0, 0.008, 0.028$  の  $Sn_{1-x}Pb_xO$  TFT のアウトプット ( $I_D$ - $V_D$ ) 特性を示す。ゲートバイアス  $V_G$  を負にすることでドレイン電流  $I_D$  が変調されることが明らかであり、製作した  $Sn_{1-x}Pb_xO$  TFT が p 型挙動を示すことが示唆される。Fig.1-17(d)は、 $Sn_{1-x}Pb_xO$  TFT のトランスファー特性を示す。報告されている SnO 系 TFT の一般的な特徴に従って、今回の  $Sn_{1-x}Pb_xO$  TFT は空乏モードで動作している[1.91-94]。Table.1-2 は、 $x_f=0, 0.008$ 、および  $0.028$  の  $Sn_{1-x}Pb_xO$  TFT の電気パラメータをまとめたものです。 $Sn_{1-x}Pb_xO$  TFT の  $I_{off}$  は、Pb 含有量の増加とともに減少していることが分かる。また、 $Sn_{1-x}Pb_xO$  TFT の  $V_{th}$  は、Pb 含有量の増加とともに負方向にシフトしている。しかし、 $\mu_{lin}$  は Pb 含有量の増加とともに急激に減少し、TFT の  $I_{on}/I_{off}$  比は Pb ドーピングによって効果的に改善されることはない。

これらの挙動は、正孔トラップを考慮することでおおよそ説明できる。サブギャップ正孔トラップ密度  $D_{sg}$  は SS から推定される。これは、SnO 系 TFT で報告されている値と同程度の大きさです。ゲートバイアス  $V_G$  を印加すると、 $N_{tot} = C_i|V_G - V_{th}|/q$  の正孔密度が誘起され、誘起された正孔の一部は正孔トラップに捕獲され、残りは  $I_{on}$  と  $\mu_{lin}$  に寄与するので、次のような大まかな関係が与えられる。

$$\mu_{lin} = \mu_d(N_{tot} - N_{sg})/N_{tot} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (1-4)$$

ここで、 $\mu_d$  はドリフトホールの移動度、 $N_{sg} = (E_F(V_G) - E_F(0)) D_{sg}$  はホールトラップに捕獲されるホールである。ここでは、 $C_i = 2.4 \times 10^{-8} \text{ Fcm}^{-2}$  (150 nm  $\text{SiO}_2$ , 比誘電率 3.9) を用い、 $E_F(0)$  は  $x_f =$



0, 0.008, 0.028 の  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}$  膜におけるホール濃度およびホール移動度の温度依存性の  $E_a$  で与えられ、 $E_F(V_G)$  は VBM に近くほぼ 0,  $\mu_d$  は  $\mu_{\text{Hall}}$  に近いと仮定している。この単純なモデルでは、 $x_f = 0$  と 0.008 の場合、それぞれ  $\mu_{\text{lin}}(\text{cal}) = 0.89$  と 0.15 が得られる。 $x_f = 0.028$  の場合、 $N_{\text{sg}}$  の値 ( $1.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) は  $N_{\text{tot}} = 1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  を超えており、価電子帯に余計な正孔が誘導されないこと、 $\mu_{\text{lin}}$  はホッピングホールによって支配されていて非常に小さいはずであることが示された。これらの値は、Table.1-2 の実験値 ( $x_f = 0$  と 0.008 に対してそれぞれ  $0.34$  と  $0.049 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) よりも大きい、Pb ドープによる  $\mu_{\text{lin}}$  の急落をよく説明している。 $I_{\text{on}}$  は TFT の  $\mu_{\text{lin}}$  に正比例するので、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}$  TFT の低  $I_{\text{on}}$  についても同じ説明が成り立つ。一方、 $x_f = 0$  の  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}$  TFT の  $I_{\text{off}}$  は約  $2 \times 10^{-7} \text{ A}$  で平準化されており、同じ  $V_G$  範囲でのゲートリーク電流  $|I_G|$  は  $5 \times 10^{-9} \text{ A}$  とはるかに小さくなっている。正電圧の場合、上記の単純なホールトラップモデルを適用すると、 $E_F$  は  $\Delta E_F = N_{\text{tot}}/D_{\text{sg}} \sim 0.1 \text{ eV}$  だけ上昇することが知られている。これは、大きな  $D_{\text{sg}}$  により  $E_F$  が VBM に近い  $E_F(0)$  付近に強く固定され、 $I_{\text{off}}$  がホール電流に支配され、その結果  $I_{\text{off}}$  が  $\exp(-\Delta E_F/(k_B T)) \sim 1/47$  のファクターで減少し、観測された  $I_{\text{off}}$  をほぼ説明できることを示している (すなわち、Fig.1-17(d) の  $I(+80 \text{ V})/I(0)$  比)、および高密度トラップ状態によるフェルミレベルピニングに起因する高  $I_{\text{off}}$  をほぼ説明することができる [1.91-92]。

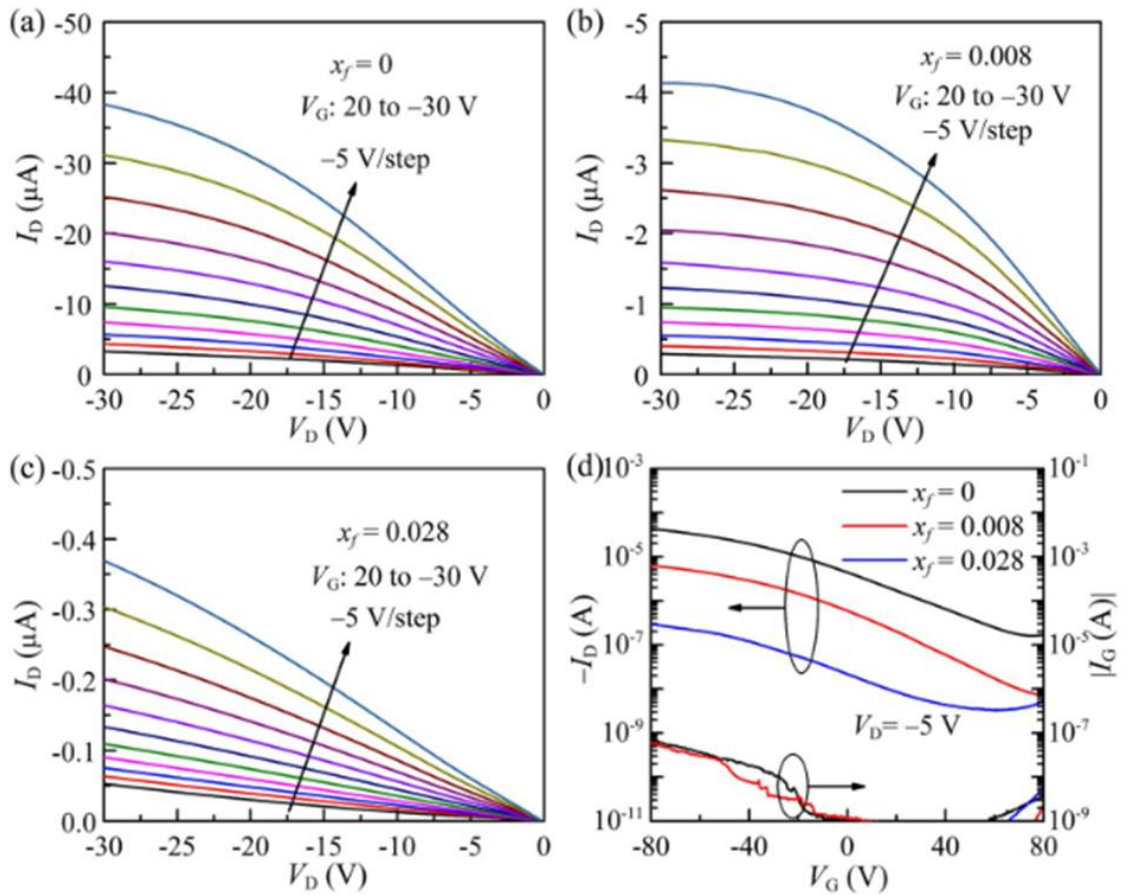


Fig.1-17 (a)-(c)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}$  TFT ( $W/L = 1500/100 \mu\text{m}$ ) の  $x_f = 0, 0.008, 0.028$  のアウトプット特性および(d)トランスファ特性[1.88]

Table.1-2  $x_f=0, 0.008, 0.028$  の  $\text{Sn}_{1-x_f}\text{Pb}_{x_f}\text{O}$  TFT ( $W/L=1500/100 \mu\text{m}$ ) の電氣的パラメータ [1.88]

$x_f$ in $\text{Sn}_{1-x_f}\text{Pb}_{x_f}\text{O}$ TFTs	0	0.008	0.028
$I_{\text{off}}$ (nA)	160	7.02	3.19
$V_{\text{th}}$ (V)	-6.3	-6.4	-11.3
$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	266	888	92
$SS$ (V/decade)	47.6	37.7	47.4
$D_{\text{sg}}$ ( $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ )	$1.1 \times 10^{14}$	$9.1 \times 10^{13}$	$1.1 \times 10^{14}$
$\mu_{\text{lin}}$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	0.34	0.049	0.0024

以上のことから、ドーピング材料の選定及び含有量によってサブギャップ欠陥密度へ影響することが述べられる。最適化を行うことで良好な p 型伝導を示すことが期待される。

### 1.5.2.3 その他のアプローチ

サブギャップ欠陥密度の低減のアプローチは上記に示し手法のみならず、パッシベーション層の導入、成膜条件の最適化なども行われている。パッシベーション層としては  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [1.95], SU-8[1.96]などが使用されている。成膜条件の最適化として、スパッタリング時の高い RF パワーでのスパッタリングによるサブギャップ欠陥状態密度の調査[1.97]を行っていた。

## 1.6 窒素雰囲気下アニールによる SnO<sub>x</sub> 薄膜への窒素ドーピング

1.5 項に示したような意図しない電荷補償効果やサブギャップ欠陥密度の存在によって p 型半導体の製作及び特性向上に限界がある。そこで、近年では比較的低コストで環境に優しい p 型半導体を製作するために、窒素をドーピングした SnO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>:N)薄膜が検討されている。SnO<sub>2</sub> は、電気抵抗が低く、可視域で高い光学的透明度を持つ優れた n 型半導体であるため、透明電極、(1)n 型薄膜トランジスタ(TFT)、(2)太陽電池、(3)ガスセンサーなどさまざまな用途で広く探求されている[1.98]。しかし、SnO<sub>2</sub> は内在欠陥の存在により n 型伝導を示す。SnO<sub>2</sub> を p 型伝導に変換するアプローチが多くの研究グループで研究がなされており、具体的な例としては、SnO<sub>2</sub> に対してリチウム[1.99]、インジウム[1.71]、アルミニウム[1.65]、ガリウム[1.66-67]、亜鉛[1.68-69]、ボロン[1.70]などのカチオン金属元素のドーピングが行われている。しかしこれらの報告は、酸素空孔由来の内在ドナーの成分を打ち消すことができないため意図しない電荷補償が生じ良好な p 型伝導を得ることが困難である。そこで我々は、カチオンドーピングではなくアニオンドーピングによる n 型 SnO<sub>x</sub> 薄膜の伝導型変換に着目した。SnO<sub>2</sub> へのアニオンドーピングとして窒素が選定される。なぜなら、窒素の有するイオン半径及び電気陰性度が酸素に比べ近く酸素サイトに置換するアクセプターとして注目されている[1.33, 64, 100-104]。窒素は、電子不足の不純物(窒素は酸素より電子数が 1 個少ない)により、浅いアクセプター状態が形成され、p 型伝導性の発現の引き金となる可能性がある。ほとんどの酸化物半導体は n 型半導体であるため、この性質は安定な酸化物系ホモ接合の設計に不可欠であると考えられる[1.102]。浅いアクセプターとして現れる原因についてバンドギャップの観点から紹介すると、価電子帯は酸化物(O<sup>2-</sup>)イオンに属する完全占有 2p 軌道の重ね合わせに由来し、空の伝導帯は金属カチオンの軌道に基づくものである。N と O の原子価軌道のエネルギー差により、酸化物のアニオン副格子に窒素が挿入されると、通常は価電子帯端からそれほど離れていないバンドギャップ内に位置する新しい電子状態が形成される[1.102]。すなわち、窒素の p 状態が酸素の p 状態と混合することによってバンドギャップの狭小化に寄与するため、酸化物への置換的窒素ドーピングはバンドギャップの再調整に最も効果的な方法である[1.104]。

通常、N<sub>2</sub> プラズマまたは NH<sub>3</sub> 環境下で窒素ドーピングが行われることが一般的である。しかし、プラズマ処理は、イオン衝撃により薄膜表面に損傷を与える可能性がある。一方、NH<sub>3</sub> 中でのアニールは、水素由来の不純物の混入を防ぐことができない。そのため、TFT 応用に向けた薄膜の製作を行う上ではこれらの外乱の防ぐ手法が求められる。この課題に対して、Lee らの文献[1.105]では、結合長の伸長により、強く結合した N<sub>2</sub> 分子が比較的低温(600°C)での熱処理で解離し、活性な原子状窒素を形成し、窒化ゲルマニウムが得られると報告している。本項では Lee らの代表的な結果をいくつか紹介し N<sub>2</sub> 分子が比較的低温での熱処理で解離する原因の詳細を紹介する。

Fig.1-18 及び Fig.1-19 に彼らの報告した典型的な結果を示す。Fig.1-18 に HRXPS データ(Ge 3d, N 1s 内殻準位および価電子帯スペクトル)を示す。Ge3d 内殻準位では、Ne<sup>+</sup>スパッタリング後、Ge3d<sub>5/2</sub> のピーク位置 29.0 eV に純粋な Ge 3d ピークが観測された [Fig.1-18(a)] [1.106]。N<sub>2</sub><sup>+</sup>注入後は、Ge と Ge 窒化物の混合状態 (GeN<sub>x</sub> 等) が生成し、Ge 3d 内殻準位のピークが大きく広がった。また、N<sub>2</sub><sup>+</sup>注入時間の増加に伴い、Ge 3d 内殻準位スペクトルは高結合エネルギー側へ

シフトした。これらの HRXPS データは、N 原子が Ge 原子に結合していることを示す。RTA 単純工程では、純 Ge 3d ピークの高結合エネルギーに 31.0eV ( $\Delta G_{\text{epure}} = 2.0 \text{ eV}$ , 化学シフト)の新しいピークを示し、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の生成を示唆した[1.106]。Fig.1-18(b)の N 1s 内殻準位スペクトルから、 $\text{Ne}^+$  スパッタリング後、基板表面の初期窒化物がほぼ消滅している。 $\text{N}_2^+$  の注入時間を 10 分、30 分、60 分と変えて検討した。N 1s 内殻準位ピークの結合エネルギーは、窒化物の典型的な結合エネルギーである 397.1 eV であることがわかった[1.107]。同時に、N 1s 内殻準位スペクトルは、404.0 eV に現れるはずの窒素分子 ( $\text{N}_2$ ) を非常に弱く示していた[1.108]。HRXPS と NEXAFS の測定では、試料処理は同様であった。しかし、この強い分子状窒素ピークの存在の違いは、プロービングの深さの違いに起因するものである。HRXPS のプロービング深さは 1 nm 以下であったが、NEXAFS のそれは 20 nm 程度と比較的に深かった。これらのデータから、Ge 窒化物は表面で形成されるが、窒素分子( $\text{N}_2$ )は基板のより奥に閉じ込められていると推測された。N1s 内殻準位ピークの強度は、 $\text{N}_2^+$ 注入時間の増加に伴って大きく増加することはなかった。RTA 後、N 1s 内殻準位のピークの強度と半値全幅が増加し、ブロード化した。これは、バルクに捕捉された  $\text{N}_2$  分子が熱処理中に表面に拡散し、Ge 原子と化学結合したことを示している。RTA 後の N 1s 内殻準位ピークは、Ge 窒化物( $\text{GeN}_x$ )と  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の両方の化学状態が混在していると推測された。

価電子帯スペクトルを Fig.1-18(c)に示す。 $\text{Ne}^+$ スパッタリング後、Ge 酸化物の状態は存在しなかった。 $\text{N}_2^+$ 注入後、価電子帯の特徴は著しく広がり、価電子帯の最大値はより高い結合エネルギー ( $\Delta = 0.05 \text{ eV}$ )に向かってシフトしている。一般に、ドーパされた半導体の XPS 測定では、化学ポテンシャルが価電子スペクトルに現れる[1.109]。価電子ピークの幅と位置は、 $\text{N}_2^+$ 注入時間が長くなるとほとんど変化せず、10、30、60 分後の試料の N1s 内殻準位スペクトルと一致した。単純な RTA プロセスでは、6.5eV のエネルギーにブロードな新しいピークが生じ、窒素の表面拡散と化学反応による  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の生成を示唆する。

スペクトルを詳細に分析するために、Ge 3d 内殻準位スペクトルは、Fig. 1-18(d) に示すように、曲線をフィッティングした[1.110]。異なる化学状態、Ge(0)、Ge-N(I)、Ge-N(II)、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$  の 3 成分による曲線フィットの結果を示している。 $\text{Ne}^+$ スパッタリング後、Ge(0)ピークの  $d_{5/2}$  成分の結合エネルギーは 29.0eV に観測され、純ゲルマニウムを表している[1.106]。 $\text{N}_2^+$ を 60 分間注入した場合の Ge 3d 内殻準位ピークでは、Ge-N(I)、Ge-N(II)、Ge(0) の 3 成分の化学状態が観測された。新たにフィットした 2 つのピーク[Ge-N(I)、Ge-N(II)]の結合エネルギーは、いずれも形成される Ge 窒化物の範囲にあることが確認された。この結果、600°Cの RTA プロセスにおいて、Ge(0)、Ge-N(I)、Ge-N(II)ピークの相対強度が変化し、31.0eV にもう一つの幅広いピークがはっきりと形成された[1.111]。これらの観察と一致するように、フィットした Ge(0)ピークの結合エネルギー(29.0 eV)は変化していない。最後に、室温で 1 kV のイオンビームエネルギーで  $\text{N}_2^+$ ガス注入したことにより、 $\text{N}_2$  分子が Ge(001)基板にトラップされ、試料表面に  $\text{GeN}_x$  が形成されたことを確認した。 $\text{Ge}_3\text{N}_4$  は 600°Cの低温でアニールすることにより化学的に安定な状態で生成された。低温で  $\text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}$  の解離が起こる理由は、捕捉された  $\text{N}_2$  分子の電子配置が真空状態とバルク状態で異なるためと推測された。

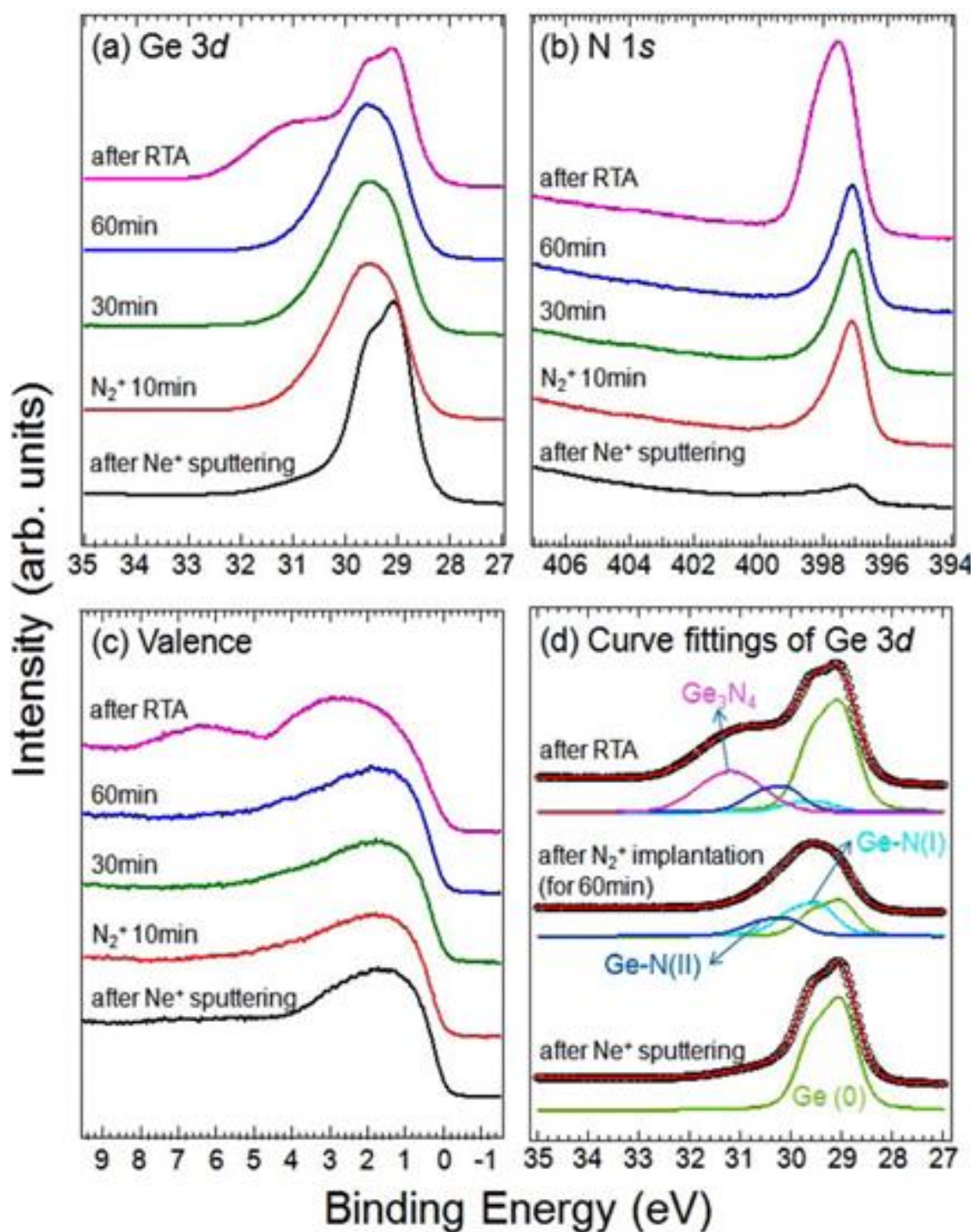


Fig.1-18 (a) Ge 3d, (b) N 1s 内殻準位, (c) 価電子帯, (d) Ge 3d HRXPS スペクトルのカーブフィッティング[1.105]

上記までに挙げられた仮説を立証するために彼らは Fig.1-19(a)及び(b)に示すように表面に吸着した  $N_2$  及びバルク内部に拡散した  $N_2$  の結合距離におけるエネルギーの関係を計算し議論していた. Fig.1-19(c)に Ge(001)表面上と表面下の  $N_2$  の結合距離の関数として, 彼らの計算した全エネルギーを示す. 計算されたデータポイントは 2 次曲線にかなりよくフィットし, 今回の計算の精度の高さを示している.  $N_2^{on}$  系は  $N_2^{under}$  系よりも 2.529eV のエネルギー差でより安定であると計算された.  $N_2$  結合に対する Ge 環境の影響を議論する前に, 参考として自由な  $N_2$  分子( $N_2^{free}$ )の結合長を計算した. この長さは 1.114Å と決定され, 実験的に得られた  $N_2$  分子の三重結合長(1.098Å)と一致した. Fig.1-19(c)と彼らの計算結果から,  $N_2^{on}$  の結合長は 1.117Å と計算され,  $N_2^{free}$  の結合長よりわずかに長くなった. しかし,  $N_2^{under}$  の結合長(1.205Å)は,  $N_2^{free}$  の結合長よりも 8.17% も長く計算された. この結合長の増加は, イオンビーム注入中に捕捉された  $N_2$  分子が低温で解離することが観測された理由の一つであると考えられる. また,  $N_2^{under}$  系での N-Ge 原子間の結合長(2.154Å)は  $N_2^{on}$  系での結合長(3.008Å)よりはるかに短く計算されたことは注目に値する.

以上の報告より,  $N_2$  アニール条件の最適化により, 表面損傷やバルク不純物の少ない窒素ドーピング SnOx 薄膜の形成が可能となり, p 型伝導への変換を実現することが期待される.

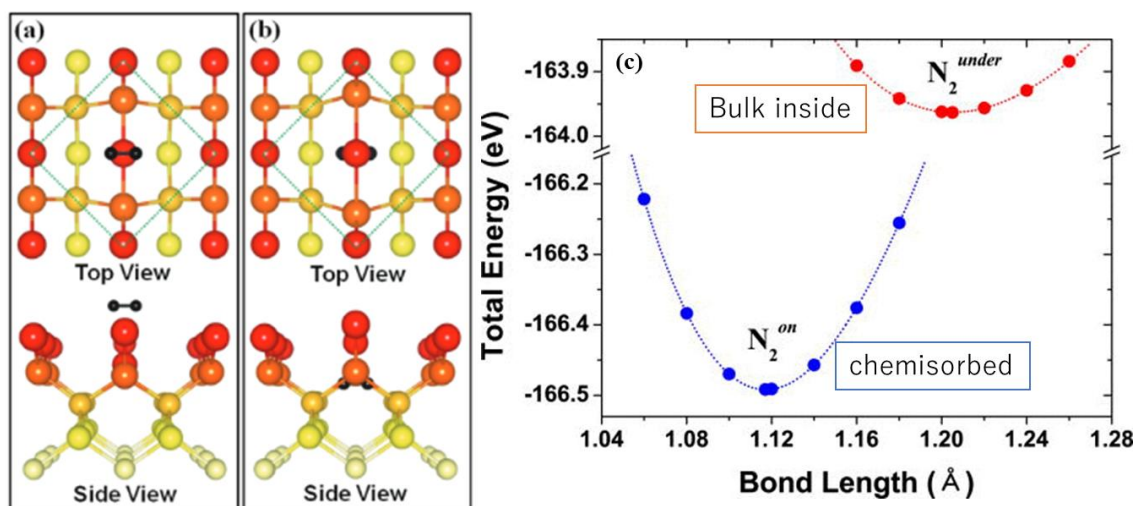


Fig.1-19 (a)  $N_2^{on}$  系と (b)  $N_2^{under}$  系の原子構造の上面図と側面図及び(c) Ge(001)表面上および Ge(001)表面下の  $N_2$  分子の結合長の関数としての全エネルギー [1.105]

## 1.7 本研究の目的

一般に, n 型酸化物薄膜トランジスタ(TFT)は優れた電気特性を示すが, 酸化物半導体の正孔輸送経路と価電子帯最大値(VBM)は, 異方的で強く局在した O 2p 軌道で構成されているため, p 型 TFT には大きな制約がある[1.31, 32, 34]. NiO, [1.112-114] Cu<sub>2</sub>O, [1.47, 115-116] および SnO[1.15,51,117-118] は, p 型酸化物半導体の有望な候補である. その中でも SnO は, 空間的に広がった Sn 5s 軌道が O 2p 軌道に近いエネルギーレベルを持つ分散型 VBM を形成しているため, 高い正孔移動度を示すことが分かっている. さらに, 酸素との結合状態によって, n 型と p 型の両方の挙動が可能である. これまでの研究では, 30cm<sup>2</sup>/V s の高いホール移動度[1.53], 両極性 SnO TFT[1.60], 10.8cm<sup>2</sup>/V s の電界効果移動度を持つ p 型 TFT(文献 1.54)などが報告されている. p 型伝導を得るための成膜プロセスでは, 構造乱れと酸素空孔(V<sub>o</sub>)による高密度のサブギャップ欠陥に起因する正孔の局在化が課題として残されている. このような欠陥を低減するために, スパッタリング条件やアニール条件の最適化[1.51,94,97]やパッシベーション層の形成[1.15,95]が行われてきた. また, 欠陥密度を低減する別のアプローチとして, Al, [1.65] B, [1.70] Ga, [1.67] In, [1.71] Li, [1.99] Zn, [1.69] などの様々な金属アクセプタドープの添加が試みられている. このようなカチオンドープは, アクセプタイオンが V<sub>o</sub> に隣接している場合, 意図しない電荷補償が起こり[1.72], 高機能デバイスへの応用に問題がある.

カチオンドープには限界があるため, 我々は窒素アニオンドープに着目した. 窒素のイオン半径および電気陰性度は酸素と近いいため, 酸素サイトへの置換により V<sub>o</sub> 密度が低下する. さらに, 窒素ドーピングによって形成される N 2p/O 2p 混成軌道は, O 2p の VBM を増加させる. [1.119] したがって, SnO<sub>x</sub> への窒素ドーピングによって p 型動作への変換が可能である. [1.33,64,102-103] N<sub>2</sub> プラズマまたは NH<sub>3</sub> 環境下で窒素ドーピングが行われることが一般的である. プラズマ処理は, イオン衝撃により薄膜表面に損傷を与える可能性がある. 一方, NH<sub>3</sub> 中でのアニールは, 水素由来の不純物の混入を防ぐことができない. Lee らは, 結合長の伸長により, 強く結合した N<sub>2</sub> 分子が比較的低温(600°C)での熱処理で解離し, 活性な原子状窒素を形成し, 窒化ゲルマニウムが得られると報告している[1.105]. したがって, N<sub>2</sub> アニール条件の最適化により, 表面損傷やバルク不純物の少ない窒素ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の形成が可能となり, p 型伝導への変換を実現することができた.

本研究では, RF マグネトロンスパッタリング法により成膜した SnO<sub>x</sub> を用いて, N<sub>2</sub> 雰囲気中での成膜後アニール(Post-Deposition Annealing, PDA)処理による SnO<sub>x</sub> の窒素ドープ条件について検討した. 窒素導入による結合状態と結晶構造への影響をそれぞれ X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)と X 線回折(X-Ray Diffraction, XRD)分析によって評価し, ホール効果測定の結果から p 型伝導への変換収率を見積もった. また, これまでの研究で詳しく検討されていなかった, SnO<sub>x</sub> にドープされた窒素原子の役割についても考察した.

## 第二章 実験方法

### 2.1 SnO<sub>x</sub> 薄膜の成膜

#### 2.1.1 基板洗浄

基板には、熱 SiO<sub>2</sub> 膜厚( $t_{ox} = 200 \text{ nm}$ )の n<sup>+</sup>-Si ウエハを用いた。成膜前に基板をアセトンとイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、UV 照射( $\lambda = 172 \text{ nm}$ )して有機物残渣を除去した。また、使用した基板については後述する UV-Vis-NIR 分光法を用いた測定では石英ガラス基板に成膜し、測定を行った。



Fig.2-2 UV 照射器の外観



## 2.1.2 RF マグネトロンスパッタリング法

### 2.1.2.1 原理

直流二極スパッタリングはターゲットが絶縁体になると追突する陽イオンや二次電子放出のためターゲットが帯電してスパッタリングを継続的に行うことができない。そのため RF (Radio frequency) 放電を利用し絶縁体をスパッタするために開発されたのが RF マグネトロンスパッタリングである。RF スパッタにおいて高周波の代わりに直流電源を用いると絶縁体の表面は入ってくるイオンが保持している正の電荷で覆われ、ターゲット(絶縁体)表面はプラズマ準位と同じになり放電は停止しスパッタができない[2.1] [2.2]。RF は通常 13.56 MHz で、高周波電場を希ガスに印加すると電子と希ガス原子の大きな質量比の違いから電子のみが高周波電場を通して加速度運動するのに対し、希ガスはほとんど運動することができない[2.2]。そのため電離した陽イオンが陰極と衝突する二次電子が減少し、電子が電場方向に加速され中性原子に衝突し中性原子を電離させる  $\alpha$  作用が放電の開始・維持に関与することになる[2.1] [2.2]。本研究では室温に近い温度で成膜を行える RF マグネトロンスパッタリングを使用した。Fig.2-3 に示したのは RF マグネトロンスパッタリングの概略図であり、Fig.2-4 は本研究で使用した RF マグネトロンスパッタリングの外観である。

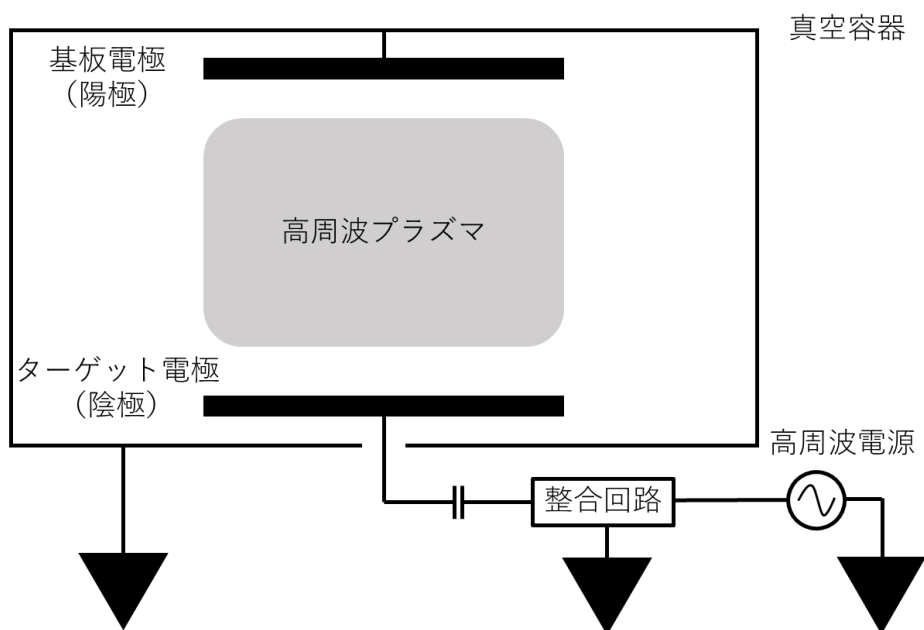


Fig.2-3 RF マグネトロンスパッタリング装置の構成図[2.1]



Fig.2-4 本研究で使用した RF マグネトロンスパッタリング装置

#### 2.1.2.2 成膜条件

成膜条件は、著者が卒業論文で最適化した成膜条件を基に条件を設定した[2.3]. SnO<sub>x</sub> 薄膜は、反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置(CANON ANELVA L-332S-FH)を用いて、ターゲット-基板間距離 30mm, 出発材料として 3in.SnO<sub>2</sub> ターゲット(純度 4N)を用いて製作した. RF パワー:100W, 成膜圧力:0.12Pa, 膜厚:100nm, Ar/O<sub>2</sub> ガス流量は合計 10sccm でそれぞれ固定した. 3.1.2 項での議論では、スパッタリング成膜中、O<sub>2</sub> 濃度(O<sub>2</sub>/(Ar + O<sub>2</sub>))のガス流量比として定義)は 2%~10%の範囲で変化させた.

#### 2.1.2.3 留意事項

スパッタリング成膜を行うにあたりチャンバー室の真空廃棄をターボ分子ポンプを用いて行うがその背圧は  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下とした. また, 成膜前にターゲットに付着した化学結合酸素等の除去のためプリスパッタを 1 分間行った後成膜を行った.

## 2.2 SnO<sub>x</sub> 薄膜への後処理

### 2.2.1 急速熱アニール装置(RTA)

#### 2.2.1.1 原理

スパッタリング法で得られる膜は基本的にランダムな配向のアモルファスな膜が得られる。この状態では、移動度やほかの物質パラメータが低く実際の応用には適さない場合がある。そのため、基板に堆積した原子を活性化させ、適切な時間、適切な温度で半導体をアニール(熱処理)する[2.4]。本研究では、通常の炉を用いず、急速熱アニール(RTA: rapid thermal annealing)が可能な炉を用いた。この炉を用いることで、昇温速度が高くサイクル時間が短いのがメリットである。また、アニールを行う際に特定のガスで充満させておくことでガスと薄膜で電子のやり取りが起こる。反応性ガスで満たした状況をアニール雰囲気と称する。本実験では、O<sub>2</sub> ガス、N<sub>2</sub> ガス、Ar/H<sub>2</sub> ガス、真空、大気でのアニールが行えるため、どの雰囲気で行うかも重要な指標となる。

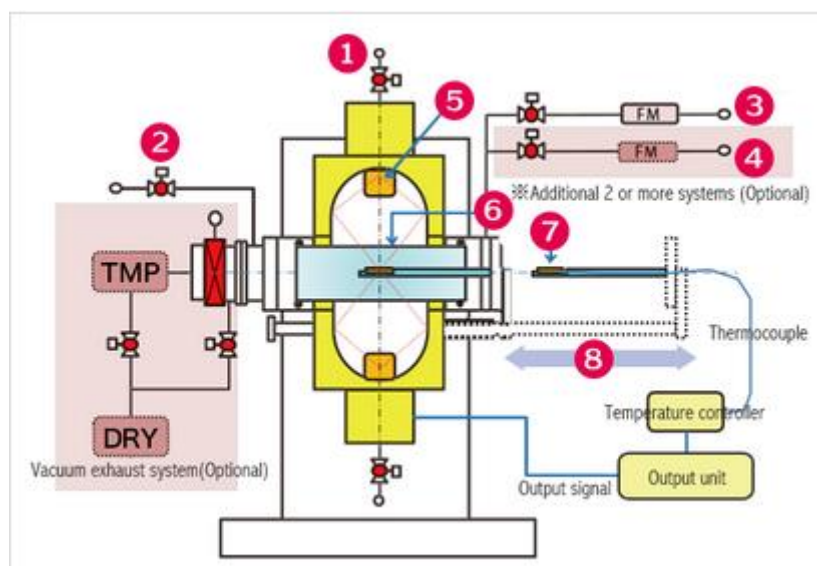


Fig.2-5 RTA 装置の概要図[2.5]

#### 2.2.1.2 アニール条件

アニール条件は、著者が卒業論文で最適化した成膜条件を基に条件を設定した[2.3]。アニール雰囲気は N<sub>2</sub>、アニール時間は 30 分、アニール温度は 600°C でそれぞれ固定して行った。3.1.1 項では、アニール温度を 150°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C でそれぞれ行った。3.3 項以降では、アニール雰囲気を N<sub>2</sub> のほかに Ar/H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 雰囲気それぞれ行った。

#### 2.2.1.3 留意事項

本実験では、MILA-3000 を用いて実験を行った。アニール雰囲気のガス圧力は大気圧(およそ 10000-11000hPa)で行った。ガス導入に当たりチャンバー室の真空廃棄を拡散ポンプを用いて行うがその背圧は 5.0-7.0×10<sup>-2</sup>Pa 程度とした。

## 2.3 N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の評価法

### 2.3.1 XRD

#### 2.3.1.1 原理

本実験では、結晶性の構造、配向、相を解析することのできる X 線回折装置(XRD: X-ray diffraction)を用いて解析を行った。粉末 X 線回折装置では、管球によって生成された X 線は、一次光学系を通過してサンプルを照射する。そして、サンプル相によって回折され、二次光学系を通過して検出器に入る。管球またはサンプルと検出器を動かして回折角度(2θ, 入射ビームと回折ビーム間の角度) を変化させることで強度が測定され、回折データが作成される。回折装置の配置とサンプルのタイプに応じて、入射ビームとサンプル間の角度は固定または可変のいずれかになり、通常は回折ビーム角度と対になっている。動作原理の概要図を Fig.2-6 に示す。本実験で用いた装置は、SmartLab.である。

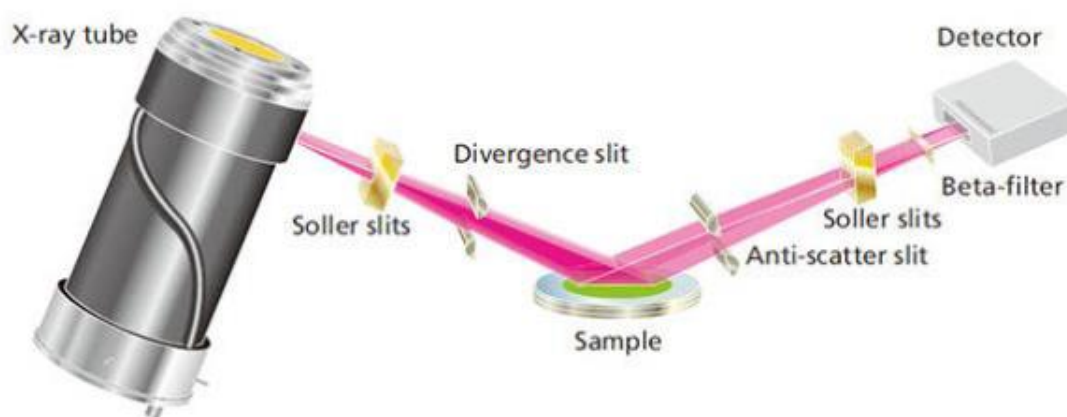


Fig.2-6 XRD の概要図[2.6]

回折結晶学においてブラッグの関係式による X 線の回折現象を理解することが重要となる。[2.7]Fig.2-7 に結晶内に X 線が回折する際の模式図を示す。この図では、波数  $k$  を持った X 線の入射と回折後に  $k'$  の方向に波が発生した例を示す。回折に対して発生した逆格子ベクトル  $G$  と波数  $k$  との間に以下の関係式が成り立つ状況であると仮説する。

$$\Delta k = k' - k = G \quad \cdot \cdot \cdot (2-1)$$

この式を変形したのち両辺を自乗する。なお、 $|k|=|k'|=k$  を用いると下記の式に変形することができる。

$$\begin{aligned} (k' - G)^2 &= k^2 \\ (k' - G) \cdot (k' - G) &= k \cdot k \\ k - 2G \cdot k' + G^2 &= k^2 \end{aligned}$$

$$2Gk\cos\varphi = G^2$$

$$2k\cos\varphi = G \quad \dots (2-2)$$

となる。ただし  $\varphi$  は  $\mathbf{k}$  と  $\mathbf{G}$  の間の角度である。ここで、波数  $k=2\pi/\lambda$  とし、 $\mathbf{G}=\mathbf{h}\mathbf{a}^*+\mathbf{k}\mathbf{b}^*+\mathbf{l}\mathbf{c}^*$  は、結晶面(hkl)と1対1に対応付けることができ、その時  $\mathbf{G}$  の大きさは面間隔  $d_{hkl}$  を使って  $G=2\pi/d_{hkl}$  である。これらの関係を用いて(2-2)式を変形すると以下の関係が成り立つ。

$$2\frac{2\pi}{\lambda}\cos\varphi = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$2d_{hkl}\cos\varphi = \lambda \quad \dots (2-3)$$

となる。最後に本研究で用いた格子定数と面間隔の関係式を(2-4)に示す。後述するが本研究で用いた結晶構造は正方晶である。故に、他の結晶構造の関係式とは異なる。

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots (2-4)$$

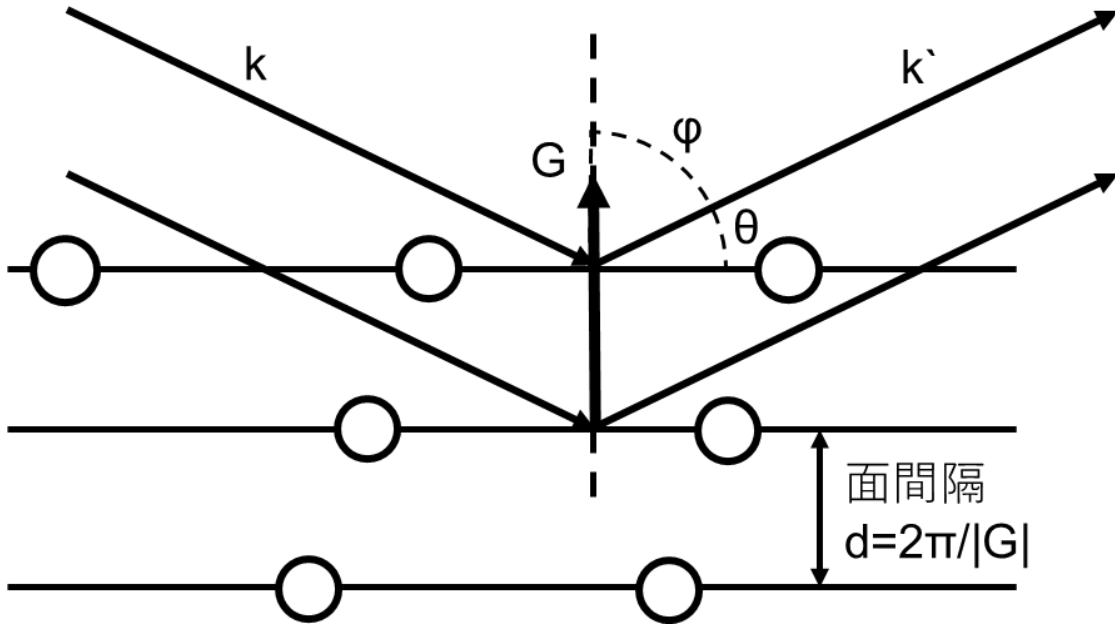


Fig.2-7 結晶内に X 線が回折する際の模式図

### 2.3.1.2 留意事項

本実験では, Rigaku 社の SmartLab.を用いて実験を行った(Fig.2-8). X 線源は  $\text{CuK}\alpha$ (波長  $\lambda$ :  $1.2536\text{keV}$ )を使用した. X 線回折測定を行う際の測定モードは“粉末定性・構造評価:簡易広角測定(集中法)”を使用した. また, 本研究で測定した試料のメインピークは  $33^\circ$ ,  $51.5^\circ$ 付近に現れる[2.8]ため, 測定範囲は  $20\text{-}60^\circ$ の範囲のみで測定した. 測定時間は 1 サンプル当たり 1 時間 40 分費やし, より高精度なピークの測定を行った.



Fig.2-8 本研究で使用した XRD 装置

## 2.3.2 XPS

### 2.3.2.1 原理

#### 2.3.2.1.1 原理

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)は本研究において成膜した薄膜の組成及び化学結合状態を測定した。XPS は金属材料, 無機材料, 有機材料, 半導体材料などほとんどの固体物質のキャラクタリゼーションに広く用いられ, オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy : AES)に比べて適用物質の範囲は広く, 試料のダメージやチャージアップが電子線照射に比べてX線照射の方が小さいため当研究室で使用する人は多い。また, XPS の概略図を Fig.2-9 に示す。XPS はX線を試料に照射し, 各準位にある電子を真空中に放出させ, その運動エネルギーを測定する分光法である。照射する X 線エネルギー $h\nu$ , 放出電子の運動エネルギー $E_{kinetic}$ と束縛エネルギー $-E_{Binding}$ には(2-5)式のような関係がある[2.9]。

$$E_{Binding} = h\nu - E_{kinetic} - \phi_{analyzer} \quad \cdot \cdot \cdot (2-5)$$

ここで $\phi_{analyzer}$ はエネルギー分析器の仕事関数である。実際の測定に当たっては, 試料から電子が放出されても試料が帯電しないように試料をアースに接続し, 電子のエネルギーを分析するための基準電位としてアース電位をとる。このことによりエネルギー基準としては試料とエネルギー分析器のフェルミ準位が共通となる。これが, 束縛エネルギーが通常フェルミ準位を基準に測定される源である。電子に与えられたエネルギー $h\nu$ はエネルギーの基準の取り方に依らず一定であるから, 束縛エネルギーは基準をフェルミ準位に取ることによりエネルギー分析器の中で運動エネルギーを測定すれば(2-5)式から求めることができる<sup>3)4)</sup>。測定される値は電子の運動エネルギーであるが, XPS の場合には束縛エネルギーをエネルギー軸として表示することが通常なので,

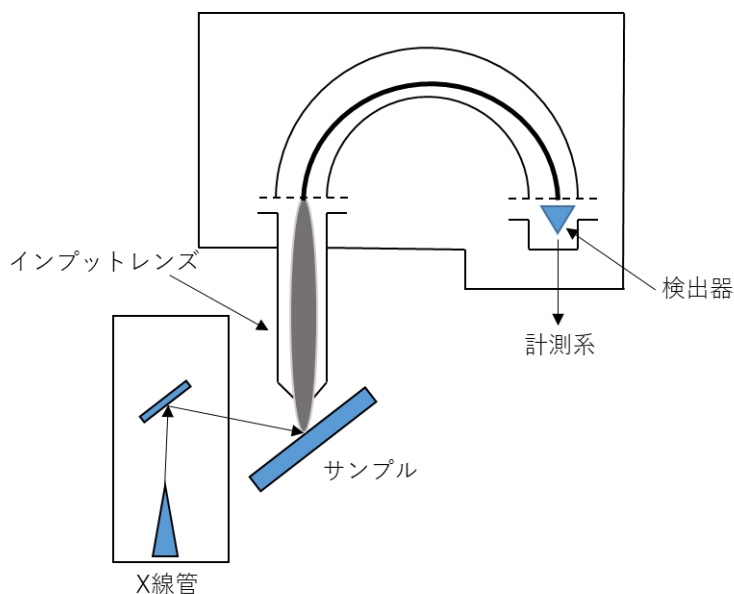


Fig.2-9 XPS の概要図[2.9]

表示される値は高エネルギーから低エネルギーへと向かっていることに注意する[2.2] [2.10]. 束縛エネルギーの値は, 元素と電子の準位によりほぼ決まった値をとるが, 原子のおかれている化学的環境により値が変化する. これを用いて元素の種類と化学状態の同定を行う[2.2] [2.10].

#### 2.3.2.1.2 留意事項

本実験では, Fig.2-10 に示す JEOL 社の JPS-9000MC を用いて結合状態の解析を行った. また, 本実験で用いた X 線源は  $MgK\alpha$  である. XPS 測定に当たり測定室の真空度は  $3.0 \times 10^{-7} Pa$  以下になるように保たれている. 本実験において, 電子の検出器とサンプルとの間の角度は垂直に保つことにより試料表面から一番深い領域の電子を励起させる状況で測定を行った. 測定データは,  $C1s$  の表面吸着した炭化水素のピークを用いてすべてのサンプルで  $284.6eV$  の位置にキャリブレーションした. 更に, ノイズ除去を行うことにより光電子のピーク強度を正確に決定するためにバックグラウンドを差し引いた. 本研究におけるバックグラウンドの引き方は shirley 法を用いて行った.



Fig.2-10 本研究で使用した XPS 装置



## 2.3.2.2 解析手法

### 2.3.2.2.1 デコンボリューション解析

XPS 測定は、注目している原子とその周囲の局所的な電子状態を反映している。このことを利用して表面に存在する元素の化学結合状態を判別できることは、XPS の最も重要かつ魅力的な特徴である。元素の化学結合状態の変化は、スペクトル上で内殻準位ピークやオージェ電子ピークの化学シフト、サテライトピークの形成、あるいは価電子帯スペクトルの変化として現れる。本項では、主に化学シフト(ケミカルシフト)を基に理論的な説明を行う[2.11]。

二つの異なる状態間の内殻準位の結合エネルギー差である化学シフト( $\Delta E_B$ )は、基底状態における一電子軌道エネルギーの差( $\Delta \epsilon$ )と、光電子放出に伴う緩和エネルギーの差( $\Delta E_R$ )の和で表される。

$$\Delta E_B = -\Delta \epsilon - \Delta E_R \quad \cdot \cdot \cdot (2-6)$$

一電子軌道エネルギーの変化は静電ポテンシャルモデルにより定性的に理解することができる。このモデルでは、内殻軌道のエネルギーが、注目している原子の核の正電荷による引力作用とほかのすべての電子の負電荷による反発作用、及び周囲の原子の作る静電ポテンシャルのバランスにより決まると考える。そして内殻軌道のエネルギー変化を次式で表す。

$$-\Delta \epsilon = k\Delta q + \Delta V \quad \cdot \cdot \cdot (2-7)$$

ここで、 $q$  は注目原子の価電荷、 $k$  は価電荷と内殻順位の軌道電子との相互作用係数で、右辺第一項は軌道エネルギーの差が価電荷(価数)の差に比例することを示している。内殻準位の主量子数が価電子帯を形成する準位のそれより小さい場合は、 $k$  の内殻準位依存性は小さく[2.12]、 $q$  を古典的に平均半径  $r_v$  の球面に分布した電荷として取り扱うことができる。この場合、電荷ポテンシャルは球内のどの点においても等しく  $q/r_v$  となる。したがって化学シフトの大きさは、内殻軌道が異なってもあまり変わらず、電荷の差が同じであればイオン半径が小さい原子ほど大きくなる。

$V$  は、固体ではしばしばマードルングポテンシャルと呼ばれているもので、周囲の原子の価電荷が注目している原子の位置に及ぼす静電ポテンシャルの総和である。式(2-7)の右辺第二項は、状態間のマードルングポテンシャルの差が内殻準位の結合エネルギー変化に与える効果を示している。周囲の原子の価電荷の変化は中心原子のそれと逆符号であるので、この効果は多くの場合、価電荷による化学シフトを打ちける方向に働く。

以上のように、物質の価電子状態、及び光電子放出に対するその応答の違いが内殻準位の結合エネルギーに反映される。そのため、結合に直接関与しない内殻準位の高電子ピークが化学シフトを示すのである。

我々が XPS に大きな期待を寄せるものの一つに価電荷(価数)の決定がある。Ni 化合物の有効電荷に対する  $Ni2p_{3/2}$  の化学シフトを Fig.2-11 に示すが、両者にはよい相関関係がある。同様の

効果がモリブデン錯化合物などについても得られている[2.13]. これらの例は, 配位状態や結晶構造の類似した一連の化合物に対する効果である(Niの例では, すべて六配位化合物で陰イオンの大きさの類似した化合物である). 注目元素の局所的な構造がほぼ等しい一連の標準物質について電荷と結合エネルギーとの間に Fig.2-11 のような関係が得られれば, 同じ範疇に含まれる資料の価数(有効電荷)を評価することが可能である.

結合エネルギーが隣接した複数の状態を調べる場合や, ほかの元素ピークが目的とするピークに重なる場合には, これを分離することが必要である. この分離法をデコンボリューション解析やピーク分離法という. またピーク形状や予備的な知識から, オーバーラップした成分の数やおおよその位置を決定する. 類似した物質のスペクトルと比較したり, 角度を変えて測定したスペクトルと比較することから, 成分の数や位置を明らかにできる場合が多い.

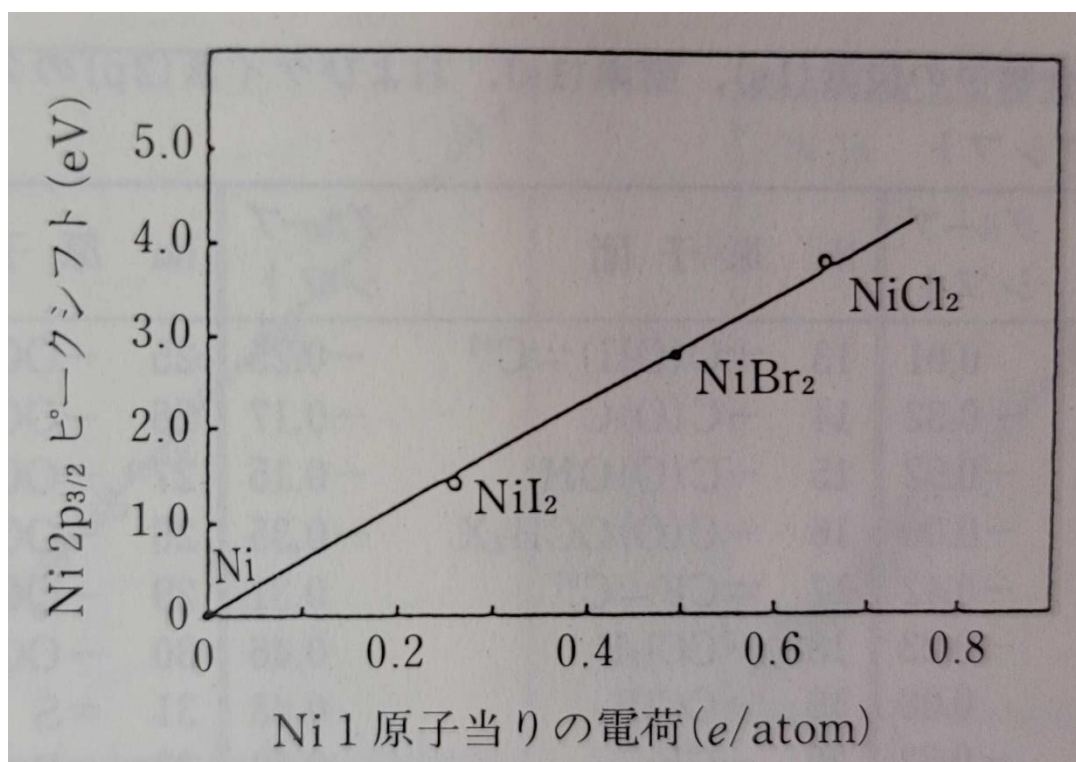


Fig.2-11 Ni 2p<sub>3/2</sub>の化学シフトと Ni 1 原子あたりの電荷との関係[2.13]

このピークの分離には, 非線形最小二乗法を用いたカーブフィッティング法を用いるのが常套手段である. これは, 関数と用いて測定スペクトルを再現するように最小二乗法でピークの位置, 強度, 半値幅などを決定する方法である. 任意性をなくし妥当な結果を導くためには, 事前に得られている元素情報などから意味のある初期条件を見出し, これを出発点にすることが重要である. また, 可能な限り多くのパラメーターを固定することは任意性を抑えるうえでは効果がある. アルゴリズムの詳細は文献[2.14]を参照されたい.

#### 2.3.2.2.2 留意事項

本研究で用いたソフトは JEOL 社の SpecSurf 2.0.1 を用いてバックグラウンドの差し引き,  $C1s$  を用いたピーク位置のキャリブレーション, デコンボリューション解析を行った. 本研究でのカーブフィッティングには, ガウス-ローレンツ複合関数を用いた. デコンボリューション解析を行うにあたり, ピーク強度と半値幅の関係性や半値幅の値をできうる限り等しくなるような解析を行う必要があるので留意されたい. 本研究では,  $O1s$  では, 酸素空孔に由来するピークとして 531.5eV 付近のピークに分離したが XPS での酸素空孔の定量的な推定や酸素空孔としての位置づけは極めて困難であるため, 単一装置だけの決めつけは避ける必要がある. 本研究では, UV-Vis-NIR 分光法での Tauc's Plot を用いたサブギャップ密度との相関やホール効果測定の結果との妥当性を議論したうえで酸素空孔に由来するピークとして扱っていることに留意されたい. この詳細は文献を参照されたい[2.15].

また, ピーク強度を用いた議論を行うにあたり, 我々はピーク強度の規格化を行った. 規格化には  $C1s$  を使用した. 初めに, 規格化した試料での  $C1s$  のピークトップの値で係数を算出した. その係数ですべての領域の各値にその係数の積を示した. その値を規格化強度とした.

### 2.3.3 UV-Vis-NIR 分光法

#### 2.3.3.1 原理

UV-Vis-NIR 分光法は、紫外 (Ultra Violet : UV), 可視 (Visible : Vis), 及び近赤外 (Near Infrared : NIR) 領域の光を照射して吸収を測定する分光法である。本研究では、成膜した膜の透過率スペクトルを測定した。

光学的分析法には、電磁波の波長に応じて多くの方法がある。Fig.2-12 に示す広い電磁波の波長域で、人間の肉眼に感じるのは 400~800nm のごく狭い範囲である。溶液(または固体)による光の吸収を利用する分析法は、大変広く利用されている。永年肉眼で色の濃さを比べていたので、一般に比色分析法 (colorimetry) とよばれたが、分光光度法, 吸光光度分析法 (absorption spectrophotometry) というのがより一般的となった[2.16]。

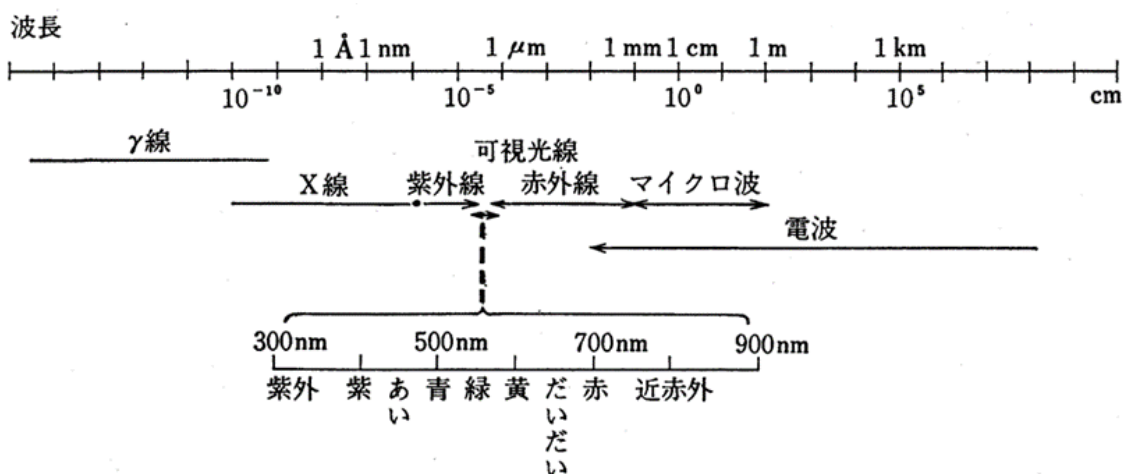


Fig.2-12 広い電磁波の波長域[2.16]

光のエネルギー $E$ と振動数  $\nu$  との間には  $E = h\nu$  の関係があるが、一方波長 $\lambda$ と光速 $C$  , および  $\nu$  の間には  $\nu = C/\lambda$  となり(2-8)式が成り立つ。

$$E = h \frac{C}{\lambda} \text{ eV} \quad \dots (2-8)$$

すなわち、電磁波は波長の短いほど、エネルギーが大きい。可視光線でいえば、赤い光より紫の光の方が、光量子あたりのエネルギーは大きい。たとえば 500 nm の光(青緑色)では、 $C = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  とすると(2-9)式が成り立つ。

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{5 \times 10^{-5}} = 6 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1} \quad \dots (2-9)$$

$\nu$  はこのように大きい数なので、 $\nu$  に比例する  $1/\lambda$  を用いる。

500 nm の光では  $1/\lambda = 1/(5 \times 10^{-5}) = 20000 \text{ cm}^{-1}$  であり、 $\lambda = 500 \text{ nm}$  の光の 1 光電子のエネルギーは、 $h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$  とすると(2-10)式が成り立つ。

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 3.97 \times 10^{-12} \text{ erg} = 3.97 \times 10^{-19} \text{ J} \quad \dots (2-10)$$

(2-11)式に1モル光量子に対してはアボガドロ数をかけると

$$E = 3.97 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.39 \times 10^{-5} \text{ J} = 57.1 \text{ kcal/mol}$$

可視光線では、380 nm の光で 315 kJ, 780 nm で 153 kJ になる[2.16].

本研究では透過率スペクトルより, 吸収係数  $\alpha$  を(2-7)式で求めた[2.17].

$$\alpha = \ln(100T)^{-1}/d \text{ cm}^{-1} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2-11)$$

ここで T は透過率,  $d$  はフィルム膜厚である.

### 2.3.3.2 留意事項

本研究で使用した石英ガラス基板を本装置で測定を行った. ガラス基板の波長 220~2600 nm における透過率スペクトルを Fig.2-13 に示す.

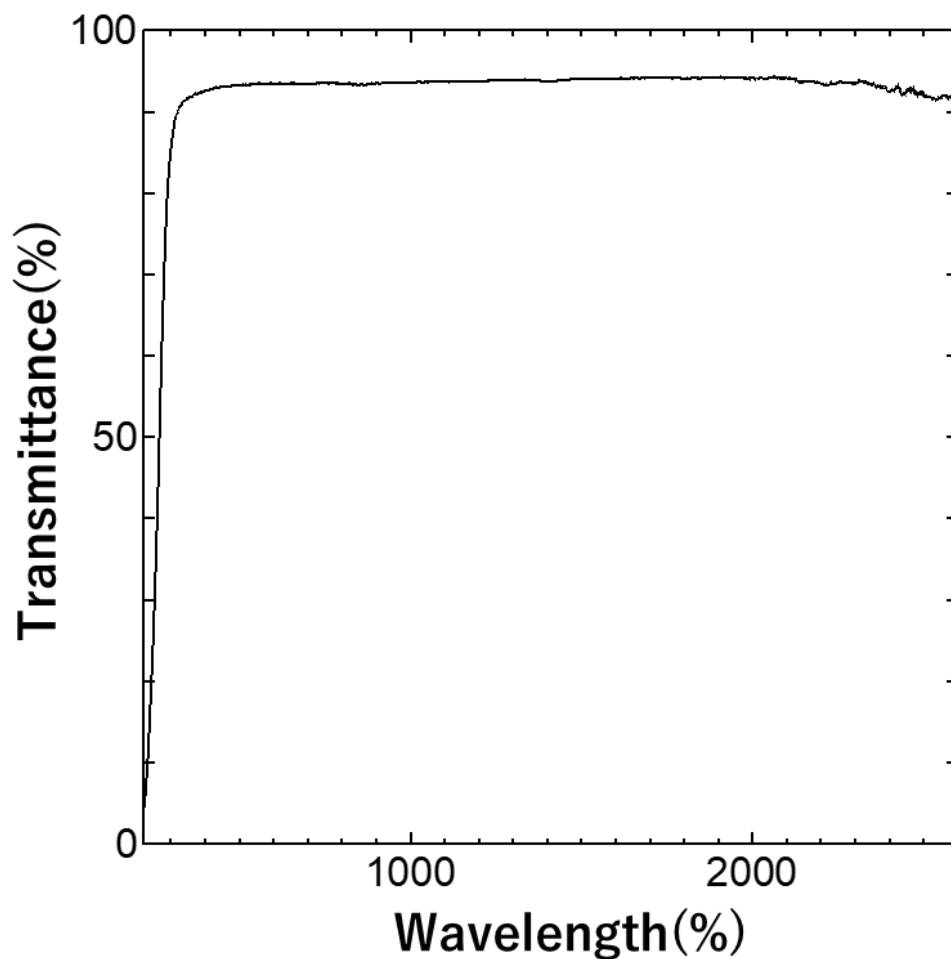


Fig.2-13 ガラス基板の透過率スペクトル[2.18]

その結果, 200 ~350 nm での透過率の減少を確認することができた. 次に本研究で成膜した膜を使用し, サンプルングピッチを変化させ, 測定を行った. サンプルングピッチとは UV-Vis-NIR 分光法における 1 秒間にどれくらいの波長を計測するものである. 今回はサンプルングピッチが 0.5nm, 1.0 nm, 2.0 nm でスペクトルの比較を行い, 結果を Fig.2-14 に示す. その結果, 0.5nm と 1.0 nm ではスペクトルの重なりを確認することができた. ただ, 2.0nm では他のスペクトルと比べ透過性が低いスペクトルになった. この結果より本研究ではサンプルングピッチを 1.0 nm と設定し計測をした.

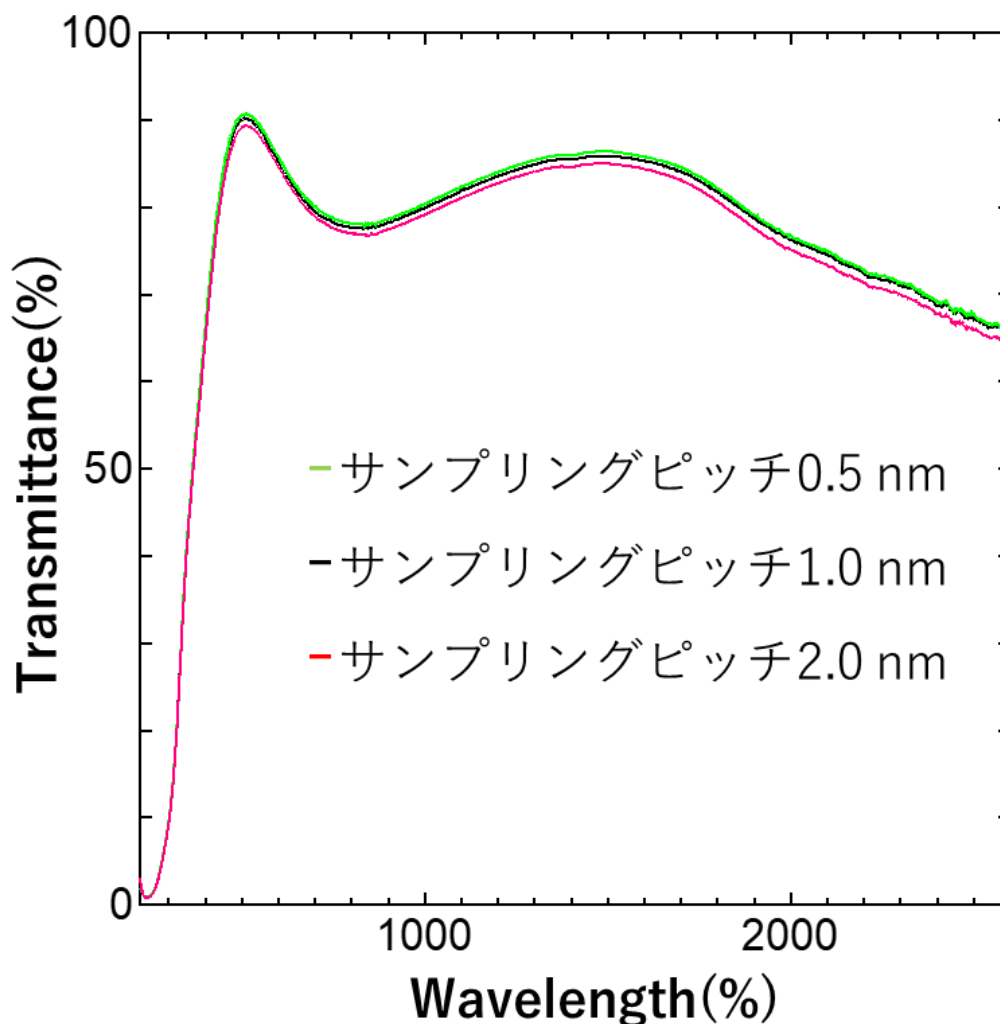


Fig.2-14 サンプルングピッチが 0.5, 1.0, 2.0 nm でスペクトルの比較[2.18]

本研究では, Fig.2-15 に示す Shimadzu 社の UV-3600 を用いて測定を行った. 測定範囲は 220-2600nm で測定した. 光学系はダブルビーム方式である.

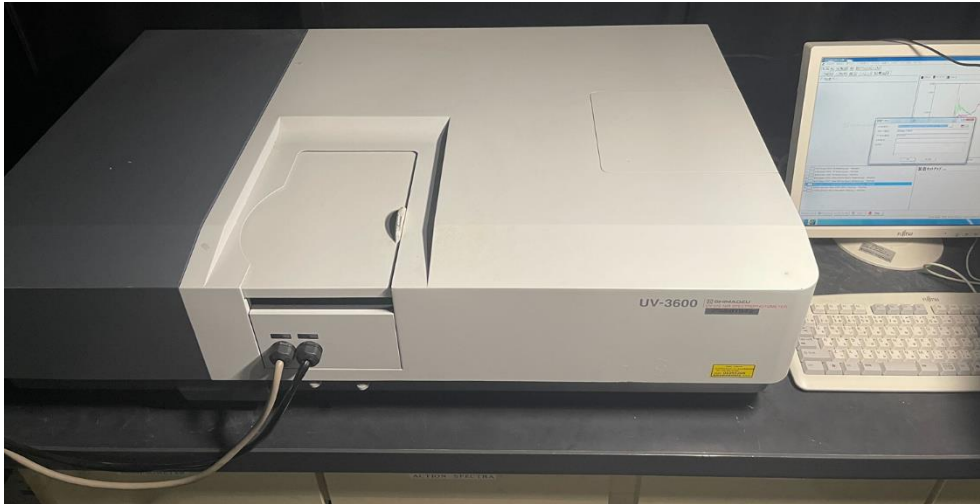


Fig.2-15 本研究で使用した UV-Vis-NIR 分光装置

### 2.3.3.3 解析手法

#### 2.3.3.3.1 Tauc's Plot

光吸収スペクトルや光反射スペクトル, 発光スペクトルの解析から伝導帯の最低エネルギーと価電子帯の最高エネルギーの差である禁制帯幅(バンドギャップエネルギー)を精密に求める事が出来る. 一般に半導体の光学スペクトルは, 運動量空間におけるエネルギー帯構造に多くの情報を含んでおり, スペクトルを解析する事によりバンドギャップのみにならずエネルギー帯構造に対してかなり詳しい描像を得る事が出来る. 光学測定より半導体のバンドギャップを求める場合の基本は, 吸収スペクトルの解析である[2.19].

半導体のバンドギャップエネルギーは, 電子を価電子帯から伝導帯に励起するために必要なエネルギーを表します. バンドギャップエネルギーを正確に決定することは, 半導体の光物理学および光化学的特性を予測する上で極めて重要である. 特に, 半導体の光触媒特性を議論する際には, このパラメータがしばしば参照される. 1966 年, Tauc は光吸収スペクトルを用いてアモルファス半導体のバンドギャップエネルギーを推定する方法を提案した[2.20]. 彼の提案は, Davis と Mott によってさらに発展させられた. [2.21] [2.22]

Tauc 法は, エネルギー依存の吸収係数  $\alpha$  が以下の式(2-12)で表せるという仮定に基づいている.

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad \dots (2-12)$$

ここで,  $h$  はプランク定数,  $v$  は光子の周波数,  $E_g$  はバンドギャップエネルギー,  $B$  は定数である.  $\gamma$  因子は電子遷移の性質に依存し, 直接遷移と間接遷移のバンドギャップではそれぞれ 1/2 または 2 に等しい[2.23]. バンドギャップエネルギーは, 通常, 拡散反射スペクトルから決定される. 1931 年に発表された P. Kubelka と F. Munk の理論[2.24]によれば, 測定された反射スペクトルは, Kubelka-Munk 関数( $F(R_\infty)$ , 式(2-13))を適用することにより, 対応する吸収スペクトルに変換する

ことができます。

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \cdot \cdot \cdot (2-13)$$

ここで、A は無限に厚い試料の反射率、K と S はそれぞれ吸収係数と散乱係数である[2.25]。α の代わりに F(R<sub>∞</sub>)を式(2-12)に入れると、式(2-14)の形になる。

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad \cdot \cdot \cdot (2-14)$$

Kubelka-Munk 変換したスペクトルの横軸(波長 nm)と縦軸(F(R<sub>∞</sub>)値)の値をそれぞれ hν 値、(hνF(R<sub>∞</sub>))<sup>1/2</sup> 値に変換する。横軸 hν, 縦軸(hνF(R<sub>∞</sub>))<sup>1/2</sup> のグラフ上に(hν, (hνF(R<sub>∞</sub>))<sup>1/2</sup>)の値をプロットした曲線を描く。ここで、hν の単位は eV(エレクトロン・ボルト)であり波長 λ(nm)との関係は、hν = 1239.7/λ となる。この曲線における変曲点の位置で接線を引き、横軸と接線が交わる点の hν 値がバンドギャップ E<sub>g</sub> 値となる。[2.26]

#### 2.3.3.3.2 留意事項

本実験における横軸は式(2-15)を用いて波長 λ から格子エネルギーに変換した。

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \cdot \cdot \cdot (2-15)$$

ここで、c は光速を示し、299792458m/s で計算を行った。また、縦軸は式(2-16)を用いて透過率 T から吸収係数 α に変換した。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad \cdot \cdot \cdot (2-16)$$

ここで、d は試料の膜厚、R は反射率をそれぞれ示す。更に、この吸収係数と光子エネルギーの積を算出し自乗した値で縦軸を設定した。

通常、バンドギャップの算出を行う際は縦軸をリニアスケールにして値を算出するため干渉フリッジ等[2.27]の影響を大きく受けないため無視する場合がある。しかし、本研究では、縦軸をログスケールで示すことで吸収係数の増減を比較したため干渉フリッジ等の影響を取り除く必要がある。そのために反射率の値を用いることに留意されたい。



## 2.3.4 原子間力顕微鏡(AFM)

### 2.3.4.1 原理

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM) を本研究では, 表面粗さを算出するため使用した. Fig.2-16 に原子間力顕微鏡装置図を示す. まず, カンチレバーと呼ばれる窒化シリコンの探針がついたものの背面にレーザーを当てる. カンチレバーの背面には金箔が付いており, これにレーザー光を当てることで反射させて, 4分割フォトダイオードを用いたPSD(光変位検出器, 入射光により生じた光電流を対に置かれた電極に流すことで位置を電圧に変換する)で検出することにより, カンチレバーが試料との相互作用によりどれだけたわんだのかを検出する[2.16] [2.17].

AFM の大きな特徴としては導体, 半導体, 絶縁体の区別なく測定できる点, 測定力が極めて小さいため, ほとんど非破壊で測定できる点, 大気中や真空中など多様な環境で測定できる点, 原子分解能で三次元の形状情報が得られる点がある<sup>5)</sup>.

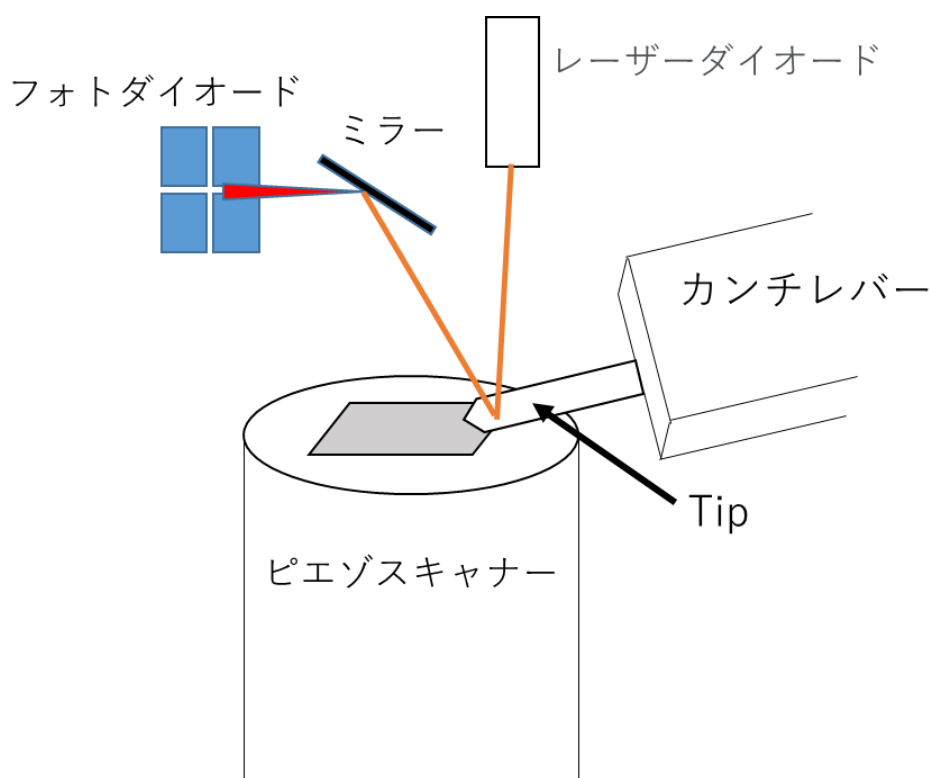


Fig.2-16 原子間力顕微鏡装置図[2.16]

#### 2.3.4.2 留意事項

本研究では Fig.2-17 に示す OLYMPUS 社の OLS4500 を使用した。また測定及び解析ソフトは OLS4500 を使用した。測定条件は走査範囲  $5.0\mu\text{m}$ 、走査速度  $1.00\text{Hz}$ 、画素数  $256\times 256$ 、走査モードはカー一定とした。測定データのキャリブレーションとして、傾き補正、ノイズライン除去、周波数フィルタの順で行った。傾き補正は面フィット(自動)で処理した。また、本研究で使用したパラメータを紹介する。

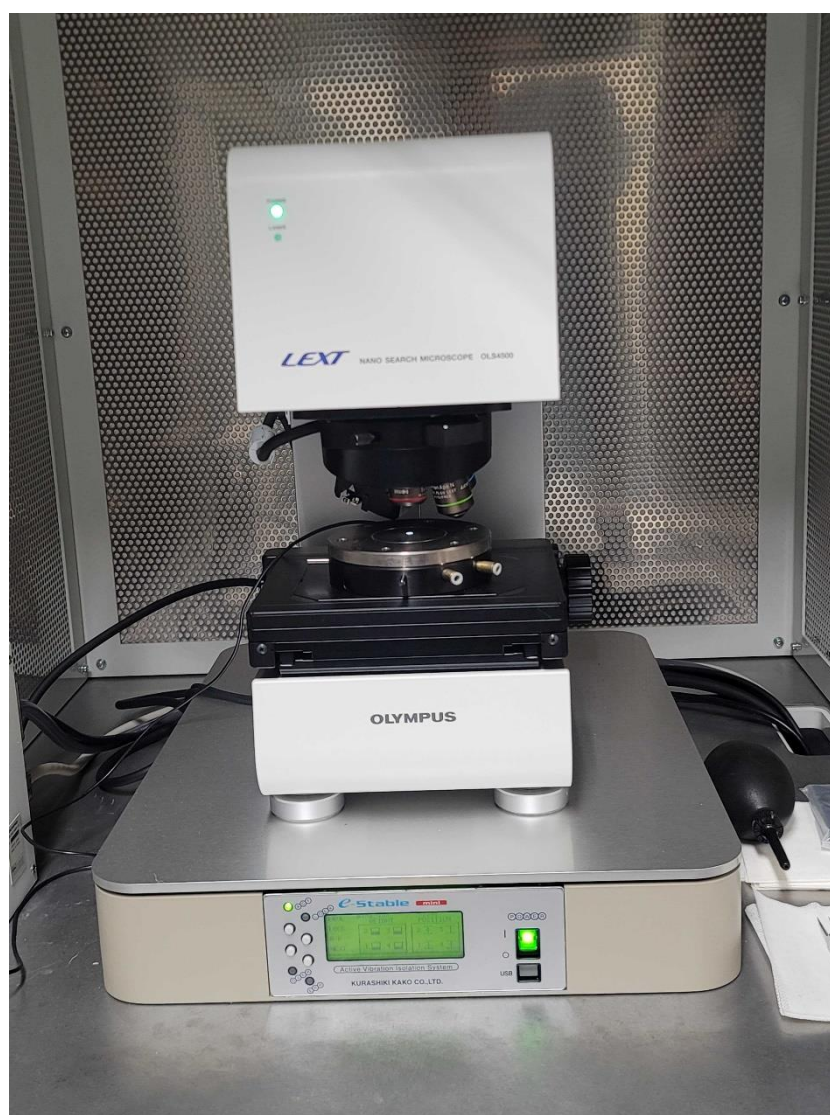


Fig.2-17 本研究で使用した原子間力顕微鏡

二乗平均平方根高さ (Rq) (Fig.2-18)

算術平均高さに二乗平均平方根を示す.

Rq は高さ分布の標準偏差になる. 統計的な扱いが容易でゴミ, キズ, ノイズなどの外乱の影響を受けにくいため, 安定した結果を得ることが可能であり本研究ではこの数値を使用した.

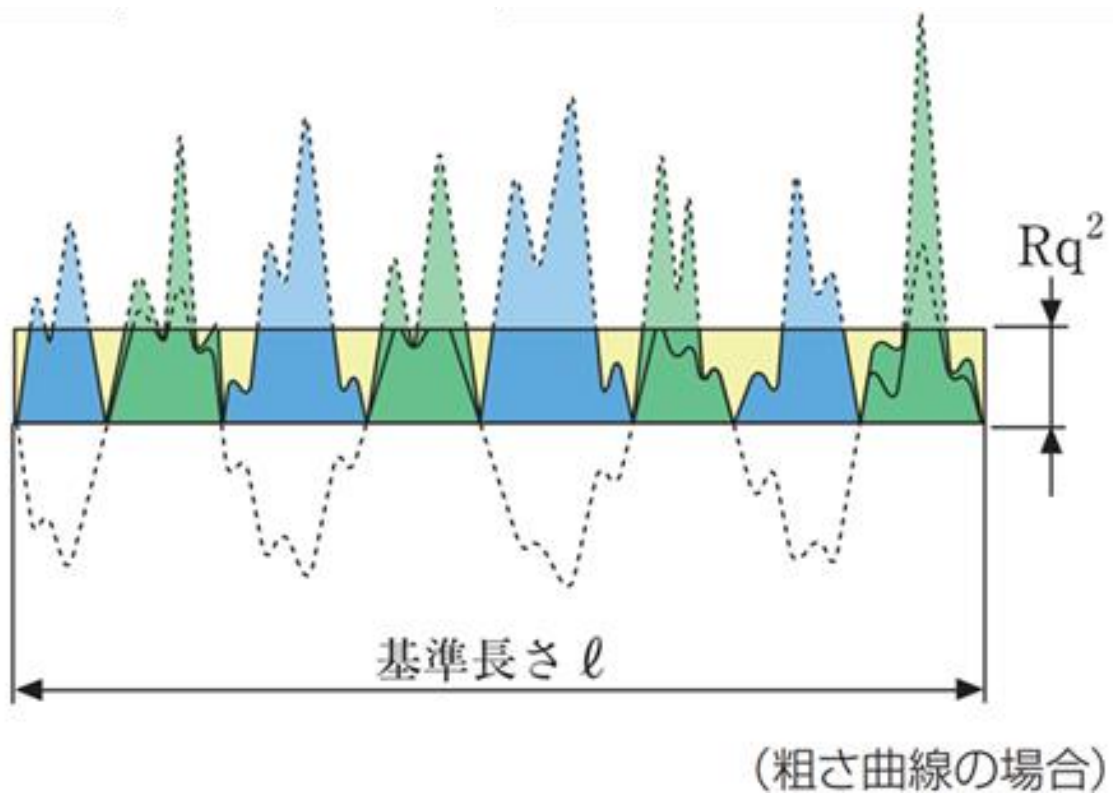


Fig.2-18 算術平均高さ [2.16]

## 2.3.5 ホール効果測定装置

### 2.3.5.1 原理

有効質量が  $m$  の自由電子は電場  $E$  によって加速され、素電荷を  $e$  とした時、電子の運動方程式は(2-17)式となる。

$$m \frac{dv}{dt} = -eE \quad \dots (2-17)$$

これに対し、結晶中の電子は格子振動や不純物などによる散乱の効果が加わり、その効果は緩和時間  $T$  を導入することにより記述され、(2-17)式は(2-18)式のように書き換えられる。

$$m \left( \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T} \right) = -eE \quad \dots (2-18)$$

定常状態では  $\frac{dv}{dt} = 0$  であり、(2-18)式は、(2-19)式のようになる。

$$v = -\mu E \quad \dots (2-19)$$

ここで  $\mu = \frac{eT}{m}$  は移動度で、電子の動き易さを表している。一方、電流密度  $J$  は単位時間面積あたりに流れる電荷量であり、(2-20)式で与えられる。

$$J = -nev = ne\mu E = \sigma E = \frac{1}{\rho} E \quad \dots (2-20)$$

ここで  $n$  は電子濃度、 $\sigma$  は電気伝導度、 $\rho$  は比抵抗である。次に電流と垂直方向に磁場  $B$  を印加すると、電子の運動方程式は(2-21)式で表される。

$$m \left( \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T} \right) = -e(E + v \times B) \quad \dots (2-21)$$

定常状態では(2-22)および(2-23)式のようになる。

$$v = \frac{eT}{m} (E + v \times B) \quad \dots (2-22)$$

$$J = -nev \quad \dots (2-23)$$

となり、磁束密度が  $z$  方向に向いているとすると、その成分を  $B_z$  とし、 $y$  方向の電場  $E_y$  は  $x$  方向の電流  $J_x$  を用いて(2-22)および(2-23)式から(2-24)式に導出させる。

$$E_y = \frac{1}{ne} J_x B_z = R_H J_x B_z \quad \dots (2-24)$$

キャリアとして電子と正孔とが混在している場合には電気伝導度、Hall 係数は(2-25)、(2-26)式のようになる<sup>42)</sup>。

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad \dots (2-25)$$

$$R_H = \frac{\gamma(p\mu_h^2 + n\mu_e^2)}{e(n\mu_e + p\mu_h)} \quad \dots (2-26)$$

$\mu_e$  と  $\mu_h$  は電子と正孔の移動度である。

これらから求まるホール定数を用いてキャリア密度  $n$  と移動度が(2-27)、(2-28)式より求まる[2.28].

$$n = \frac{1}{q|R_H|} = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad \dots (2-27)$$

$$\mu_h = |R_H|\sigma = \frac{|R_H|}{\rho} \quad \dots (2-28)$$

### 2.3.5.2 留意事項

本実験では, Fig.2-19 に示す Accent 社の HL5500PC を使用した. 測定方法は Van der Pauw 法を使用し室温にて測定した. 測定データの信頼性を高めるためにサンプルごとに 5 回の測定を行いエラーデータやばらつきの少ないデータを使用した. Van der Pauw 法の詳細については文献[2.7]を参照されたい.



Fig.2-19 本研究で使用したホール効果測定装置

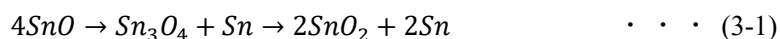
### 第三章 実験結果及び考察

#### 3.1 アニール条件とキャリア密度及びキャリアタイプ依存性

##### 3.1.1 アニール温度特性

Fig.3-1 及び Table.3-1 に異なる温度で N<sub>2</sub> アニール処理を施した SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)を示す. 横軸は試料に対して施したアニール温度, 縦軸はそれぞれホール効果測定により得られたキャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値を表す. 300°C以下の範囲におけるキャリア密度は増加傾向にあるがシート抵抗値は減少傾向にある. なお, 300°C以下の範囲ではすべて n 型挙動であった. 一方で, 300°C以降の範囲におけるキャリア密度は減少傾向があるがシート抵抗値は増加傾向にある. そして, 600°Cにおいて p 型挙動が確認されたがそのほかの領域ではすべて n 型が確認された. キャリア移動度については, 200°Cで最大値を取りそれ以降の温度では著しく減少した.

キャリア密度の増加及びシート抵抗値の減少は, SnO<sub>x</sub> 薄膜の結晶化に伴う影響であると推察している. また, アニール処理を施したことにより薄膜表面に残存していた化学吸着酸素や薄膜内の弱結合酸素の解離に由来していると考えられる[3.1]. 一方で 300°C以降のキャリア密度の低下及びシート抵抗値の増加は吸着した N<sub>2</sub> 分子による電子トラップによるものと考えられる[3.2]. 更に, 通常 SnO は 270°C以上の高温を加えると下記に示す不均化反応が起こることが知られている[3.3].



この時, 成膜時に生成した局所的な SnO が 270°C以上の熱処理に伴い SnO<sub>2</sub>と金属 Sn に変化するを意味している. この反応も相まって, 300°C以降では, 欠陥がより減少し SnO<sub>2</sub> の格子が形成されていると推察する. また, この格子が生成されるとともに膜内に浮遊する自由電子がトラップされるためキャリア密度が減少している. 加えて, キャリア移動度が 200°Cで最大値を取り, それ以降減少したことも不均化反応が生じたためと考えられる. また一方で, シート抵抗値はキャリア密度の減少に伴い増加することが式(3-2)から説明される[3.4].

$$\delta = \frac{1}{\rho} = q\mu N \quad \cdot \cdot \cdot (3-2)$$

この式では, 導電率 $\delta$ は電荷素量  $q$  とキャリア移動度 $\mu$ とキャリア密度  $N$  の積で表される. また導電率は抵抗率 $\rho$ の反比例であることから抵抗率 $\rho$ とキャリア密度  $N$  の関係は反比例である. 従って, キャリア濃度の増加に伴うシート抵抗値の減少は妥当である.

600 °Cで p 型伝導が得られたのは, 主に V<sub>o</sub> サイトを満たす原子状窒素によって発生したホールによるものである. さらに, キャリア密度の減少に伴う移動度の劣化は, 加工された SnO<sub>x</sub> 薄膜がパーコレーション伝導に基づくことを示唆している[3.5].

Table.3-1 異なる温度で N<sub>2</sub> アニール処理を施した SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値, キャリアタイプ)

Annealing	n/p (cm <sup>-3</sup> )	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω/sq.)	type
150	2.41 × 10 <sup>20</sup>	3.58	1.44 × 10 <sup>3</sup>	n
200	8.26 × 10 <sup>20</sup>	6.5	2.91 × 10 <sup>2</sup>	n
300	2.25 × 10 <sup>21</sup>	4.21	1.32 × 10 <sup>2</sup>	n
400	3.71 × 10 <sup>20</sup>	1.68	2.00 × 10 <sup>3</sup>	n
500	1.22 × 10 <sup>20</sup>	1.14	9.01 × 10 <sup>3</sup>	n
600	5.40 × 10 <sup>19</sup>	0.418	3.45 × 10 <sup>4</sup>	p

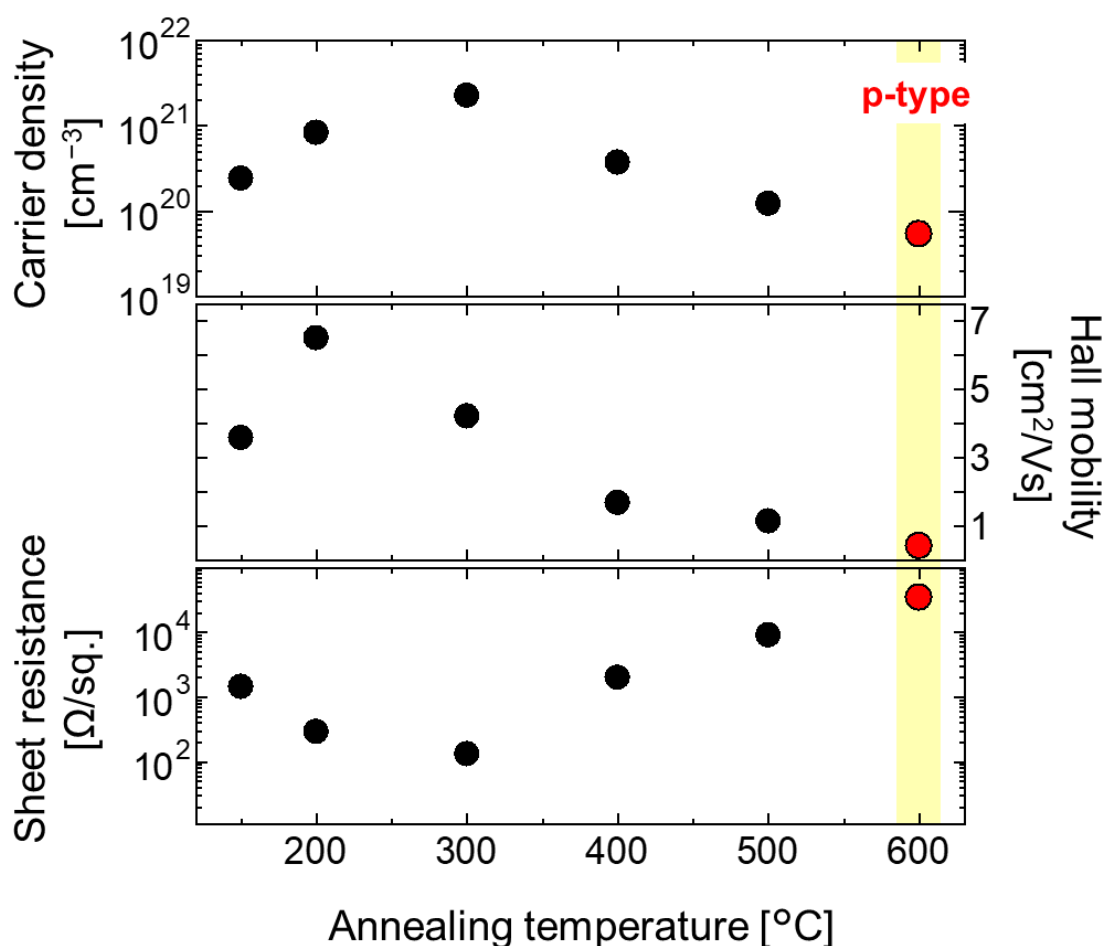


Fig.3-1 異なる温度で N<sub>2</sub> アニール処理を施した SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)

### 3.1.2 スパッタ成膜時の酸素濃度条件と電気特性の評価

Fig.3-2(a)に異なる酸素濃度で成膜したサンプルへ 600°Cで窒素アニール処理を施した時の電気特性を示す。横軸は試料成膜時の酸素濃度、縦軸はそれぞれホール効果測定により得られたキャリア密度、キャリア移動度、シート抵抗値を表す。酸素濃度に変化に対してキャリア密度、キャリア移動度、シート抵抗値のそれぞれが大きな相関が確認されなかった。キャリア密度はデータのばらつきが大きく傾向を読み取ることができない。シート抵抗値はおよそ4乗オーダーで一定を保つことがわかる。シート抵抗値も大きな変化は確認されなかった。これは、キャリア密度のばらつきの大きさが移動度の計算に影響を及ぼしていると考えられる。

また、Fig.3-2(a)では p 型挙動が最も安定して得られた条件は酸素濃度 4%の時で成膜した試料も多くは窒素アニール後に p 型挙動を得られた。しかし、そのほかの条件では p 型挙動が得られつつも n 型挙動も確認できるような再現性の悪さが際立つ。4%において p 型挙動の再現性が高いことについては直接的な根拠が得られていないが成膜時に形成する酸素空孔の量が窒素の取り込みやすさに関係している可能性が示唆される。本実験では、酸素濃度 4%の条件が最適条件とし、この試料に対して様々な評価を施す。また、4%成膜した試料における 600°C N<sub>2</sub> PDA 後の試料を N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜と称する。

図 1(b)は全 SnO<sub>x</sub> 膜のキャリアタイプのヒストグラムである。Opp2%から 10%の範囲で蒸着した 40 サンプルについて、600°Cの N<sub>2</sub> アニール前と後を比較したものである。蒸着したままの膜では p 型の挙動は 5%に過ぎないが、N<sub>2</sub> PDA 処理した膜では p 型の収率が 45%に増加した。キャリアタイプの試料間変動は、連続または不連続の正孔伝導経路の形成に依存すると推測される。N<sub>2</sub> 分子の拡散係数は限られており、活性化率もそれほど高くないにもかかわらず、600°Cで N<sub>2</sub> 分子が原子状窒素に解離し、SnO<sub>x</sub> の V<sub>O</sub> を充填してホールが発生したことを示している[3.2]。

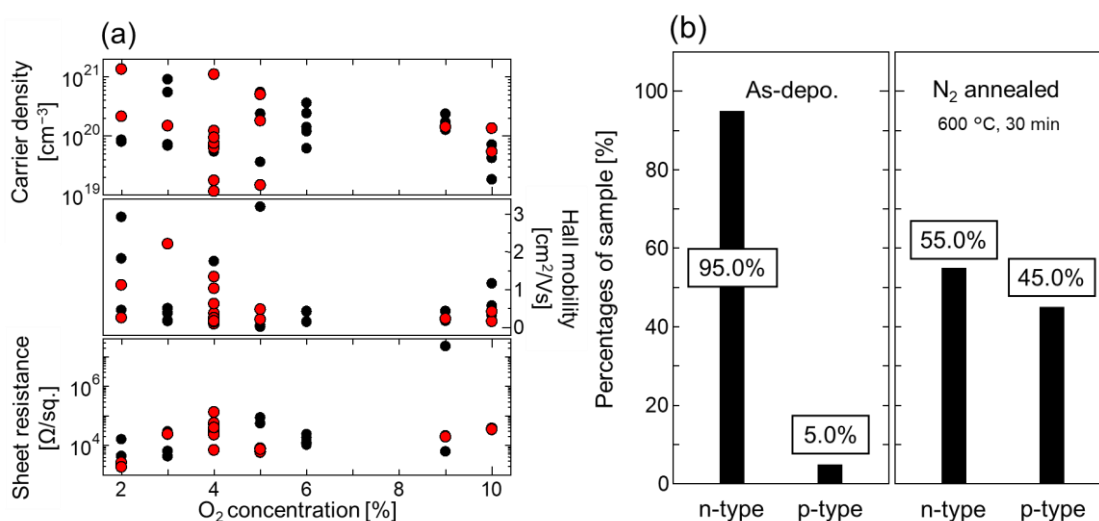


Fig.3-2 (a)600°C窒素アニール後における異なる酸素濃度で成膜した SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性及び(b)アニール前後における 40 サンプルのキャリアタイプの収率のヒストグラム



### 3.1.3 まとめ

本項では、アニール条件とキャリア密度及びキャリアタイプ依存性について調査した。具体的には、成膜後のアニール温度特性と  $\text{SnO}_x$  薄膜成膜時の酸素濃度条件の違いによる電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)の調査を行った。

アニール温度特性調査では、成膜後の薄膜に対し  $\text{N}_2$  PDA を 30 分で固定し、150~600°C の範囲で変化させて処理を施した。調査の結果、300°C 以降の範囲におけるキャリア密度は減少傾向があるがシート抵抗値は増加傾向にある。そして、600°C において p 型挙動が確認されたがそのほかの領域ではすべて n 型が確認された。キャリア移動度については、200°C で最大値を取りそれ以降の温度では著しく減少した。300°C 以降のキャリア密度の低下及びシート抵抗値の増加は吸着した  $\text{N}_2$  分子による電子トラップによるものと考えられる。また、600°C で p 型伝導が得られたのは、主に  $\text{V}_o$  サイトを満たす原子状窒素によって発生したホールによるものである。さらに、キャリア密度の減少に伴う移動度の劣化は、加工された  $\text{SnO}_x$  薄膜がパーコレーション伝導に基づくことを示唆された。これらの結果より、600°C での PDA 処理が膜内への窒素の拡散が期待されることからこの条件が最適であると断定した。

スパッタ成膜時の酸素濃度条件と電気特性の評価では、 $\text{N}_2$  PDA を 600°C 30 分で異なる酸素分圧条件で成膜した試料に処理した。p 型挙動が最も安定して得られた条件は酸素濃度 4% の時で成膜した試料も多くは窒素アニール後に p 型挙動を得られた。しかし、そのほかの条件では p 型挙動が得られつつも n 型挙動も確認できるような再現性の悪さが際立つ。4% において p 型挙動の再現性が高いことについては直接的な根拠が得られていないが成膜時に形成する酸素空孔の量が窒素の取り込みやすさに関係している可能性が示唆される。本実験では、酸素濃度 4% の条件が最適条件とし、この試料に対して様々な評価を施す。また更に、as-depo.膜における p 型挙動の収率は 5% に過ぎないが、 $\text{N}_2$  PDA 処理した膜では p 型の収率が 45% に増加した。キャリアタイプの試料間変動は、連続または不連続の正孔伝導経路の形成に依存すると推測される。 $\text{N}_2$  分子の拡散係数は限られており、活性化率もそれほど高くないにもかかわらず、600°C で  $\text{N}_2$  分子が原子状窒素に解離し、 $\text{SnO}_x$  の  $\text{V}_o$  を充填してホールが発生したことを示している。

以上の結果を踏まえ、成膜時の酸素濃度条件は 4%、 $\text{N}_2$  PDA 条件は 600°C 30 分が最適であると断定した。次項では、実際に上記の条件で処理を施した試料で窒素が拡散されているのかについて詳細な調査を行う必要があるためそれについての調査結果を示す。

## 3.2 N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の評価

### 3.2.1 XRD

#### 3.2.1.1 アニール温度特性

Fig.3-3(a)は、150-600 °Cの範囲での as-deposit と N<sub>2</sub> PDA 処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜の XRD パターンを示している。4%で製作した薄膜の Opp は、ホール効果特性評価で試料に用いたものと異なり、最も p 型収率の高い Opp を選択して膜製作を行ったためである。300 °Cまでは明確なピークは観測されなかった。したがって、膜の性質はアモルファスであると判断した。400°C以上の結晶化では、正方晶ルチル構造の SnO<sub>2</sub> に由来するピークが 26.566°, 33.852°, 51.741° に確認され、それぞれ (110)面, (101)面, (211)面に相当する[3.6-7]。一方で、SnO や Sn に由来するピークは一切確認されなかった。

#### 3.2.1.2 窒素導入による格子拡張

窒素導入による結晶構造への影響を考察するために、500°Cと 600°Cでアニールした SnO<sub>x</sub> 薄膜の(211)面付近の XRD スペクトルを Fig.3-3(b)に拡大表示した。600°Cの N<sub>2</sub> PDA 処理膜の(211)ピークの位置は、500°Cのものに比べて 0.25°低角度側にシフトしていることがわかる。また、半値全幅は 1.38°から 1.11°と熱処理温度の上昇とともに鋭くなり、シエラー関係から SnO<sub>x</sub> 結晶のドメインサイズが大きくなっていることがわかった。さらに、ブラッグの法則を用いて見積もった(211)面の面間距離( $d_{211}$ )は、600°Cの熱処理後に 1.751 から 1.759Å へとわずかに変化していることがわかった。窒素のイオン半径 (1.414 Å) は酸素のイオン半径 (1.328 Å) より大きいので、この d 間隔の拡大は窒素が酸素サイトを置き換えていることを示唆している。Jiang らは、ノンドープ SnO<sub>2</sub> と窒素ドープ SnO<sub>x</sub> の格子定数の差が約 0.046 Å であることを報告している[3.8]。彼らの結果から推定した  $d_{200}$  値は 0.023 Å で、本研究で得られた値より約 2.9 倍大きくなっている。これは、(200)面および(211)面に存在する酸素原子の数と、置換された窒素原子の数に起因すると考えられる。実際、(200)面間は単位セルあたり 3 個の酸素原子を持つのに対し、(211)面間は 2 個の酸素原子を持つ。 $d_{211}$  の収縮は、600°Cの N<sub>2</sub> PDA 処理で得られた SnO<sub>x</sub> 膜が酸素サイトに窒素原子を部分的に取り込んでいることを示唆している。

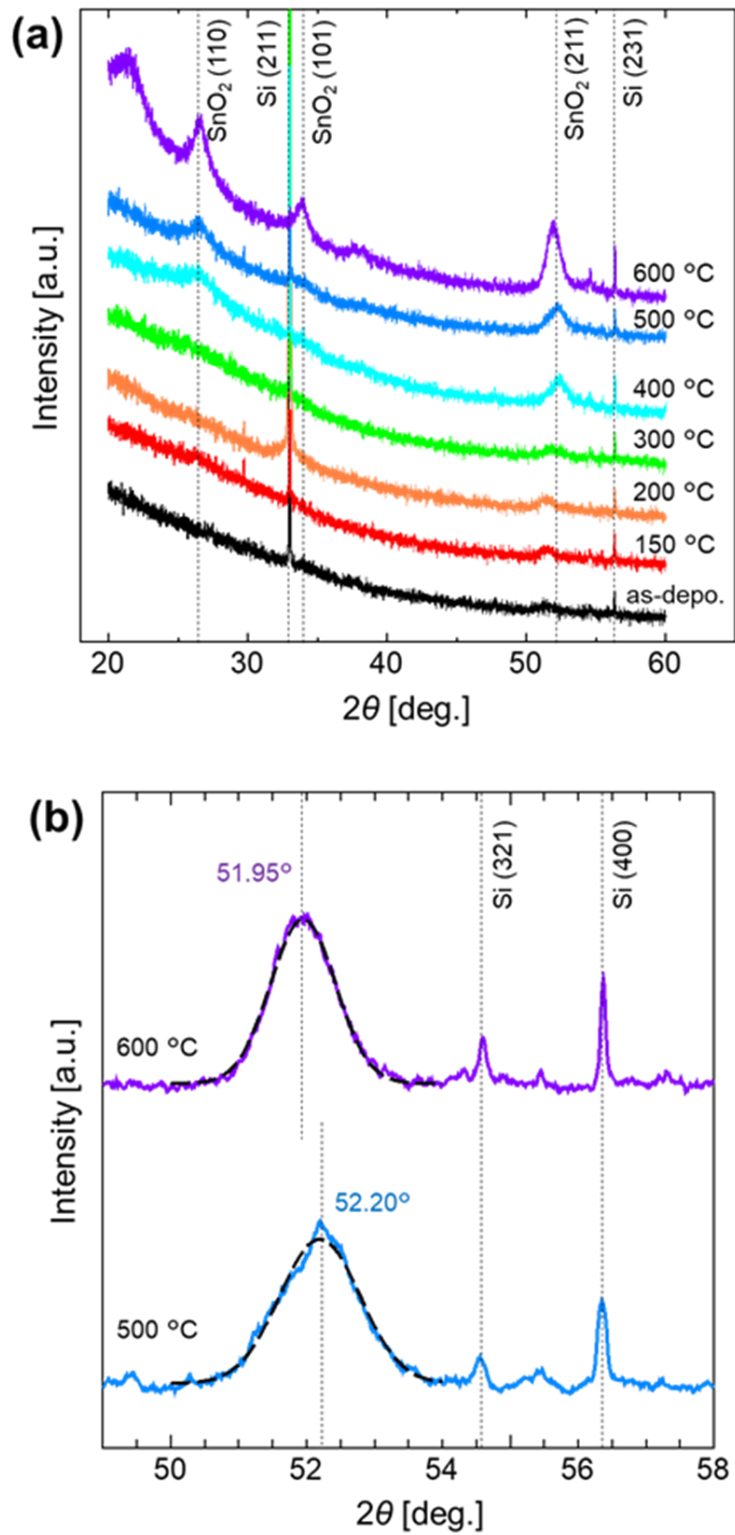


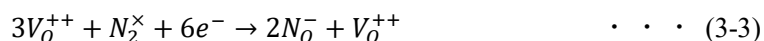
Fig.3-3 (a)異なるアニール温度で処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜の XRD パターン図及び(b)500°Cと 600°Cでアニールした SnO<sub>x</sub> 膜の SnO<sub>2</sub>(211)面の拡大図

## 3.2.2 XPS

### 3.2.2.1 N1s

Fig.3-4(a)に、150-600 °Cの範囲での as-deposit と N<sub>2</sub> PDA 処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜の N1s XPS スペクトルを示している. as-deposit および 400°C以下の範囲では目立ったピークが確認されなかった. これは、as-deposit 時点では窒素は薄膜ないに存在せずにアニールによってドーピングされたことを示唆している. 更に、400°C以下の範囲ではピークが検出されていないため、ドーピングされていたとしても XPS の検出限界以下であることがわかる. また、500°Cの試料においてはピークが確認できるがこのピークはおよそ 401eV 程度であることから膜内に寄与する窒素は限りなく少なくおよそは化学吸着成分が支配的であると考えられる. これらの詳細は後述する. つまり、500°Cでは窒素が膜内へ拡散することがないということが示された. 一方で、600°Cの試料では、窒素のピークが大きく膜内に窒素が確認されたと推察される.

Fig.3-4(b)は、SnO<sub>x</sub> 薄膜の N<sub>2</sub> PDA 処理前後の N1s XPS スペクトルを示している. as-deposit された薄膜には明らかな窒素のピークは現れないが、N<sub>2</sub> PDA 処理した SnO<sub>x</sub> からはピークが観測された. これは、XPS 装置の測定誤差を超えて、SnO<sub>x</sub> に窒素が取り込まれたことを示している. 結合状態の詳細な解析のために、N 1s ピークをデコンボリューションした. 397.8, 399.6, 401.9 eV に位置する 3 つのピークに分解することができる. 397.8 eV のピークに関しては、窒素ドーピング TiO<sub>2</sub> (文献 [3.9-10]) と Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (文献 [3.11]) がそれぞれ 396.0, 396.5, 397.1 eV に窒素に由来するピークを持つことが報告されている. さらに、3 価の金属元素を含む AlN や GaN は 397.35~397.8eV に窒素結合に由来するピークを持つ[3.12-13]. したがって、今回の分析で得られた 397.8eV のピークは N-Sn 結合に由来すると結論づけられる. つまり、N<sub>2</sub> PDA 処理後の SnO<sub>x</sub> 薄膜では、600°C で窒素分子が原子状物質に解離し、上記の SnO<sub>x</sub> の還元に伴って V<sub>O</sub> 充填が起こっているものと思われる. このことから、N<sub>2</sub> PDA 処理における窒素の役割は、以下のように考えられる. まず、弱く結合していた O が解離し、SnO<sub>x</sub> が還元される. もう一つは、VO が充填され、ホール生成でパッシベーションすることである. 図 4 の挿入図は、パッシベーションプロセスの模式図であり、原子状窒素が VO に充填される様子を示している. V<sub>O</sub> サイトに原子状窒素が取り込まれると、自由電子が捕獲されて結合する. その反応は以下のように記述される.



N<sub>O</sub><sup>-</sup>は Kröger-Vink 記法に基づき、酸素部位に置換された窒素を示す. 窒素ドーピング SnO<sub>x</sub> において N<sub>O</sub><sup>-</sup>がアクセプターとして働くのは、酸素サイトに窒素が置換されている場合、電荷バランスから 1 価のアニオンと見なすことができるためである. この反応は、N<sub>2</sub> 中 600°Cの PDA 処理によって n 型 SnO<sub>x</sub> 薄膜が p 型伝導に変換された上記の結果と一致する. p 型の収率をより高めるには、N<sub>2</sub> の拡散係数が限られているため、XPS の深さ方向分布が部分的な窒化の判定に有効である [3.14-15].

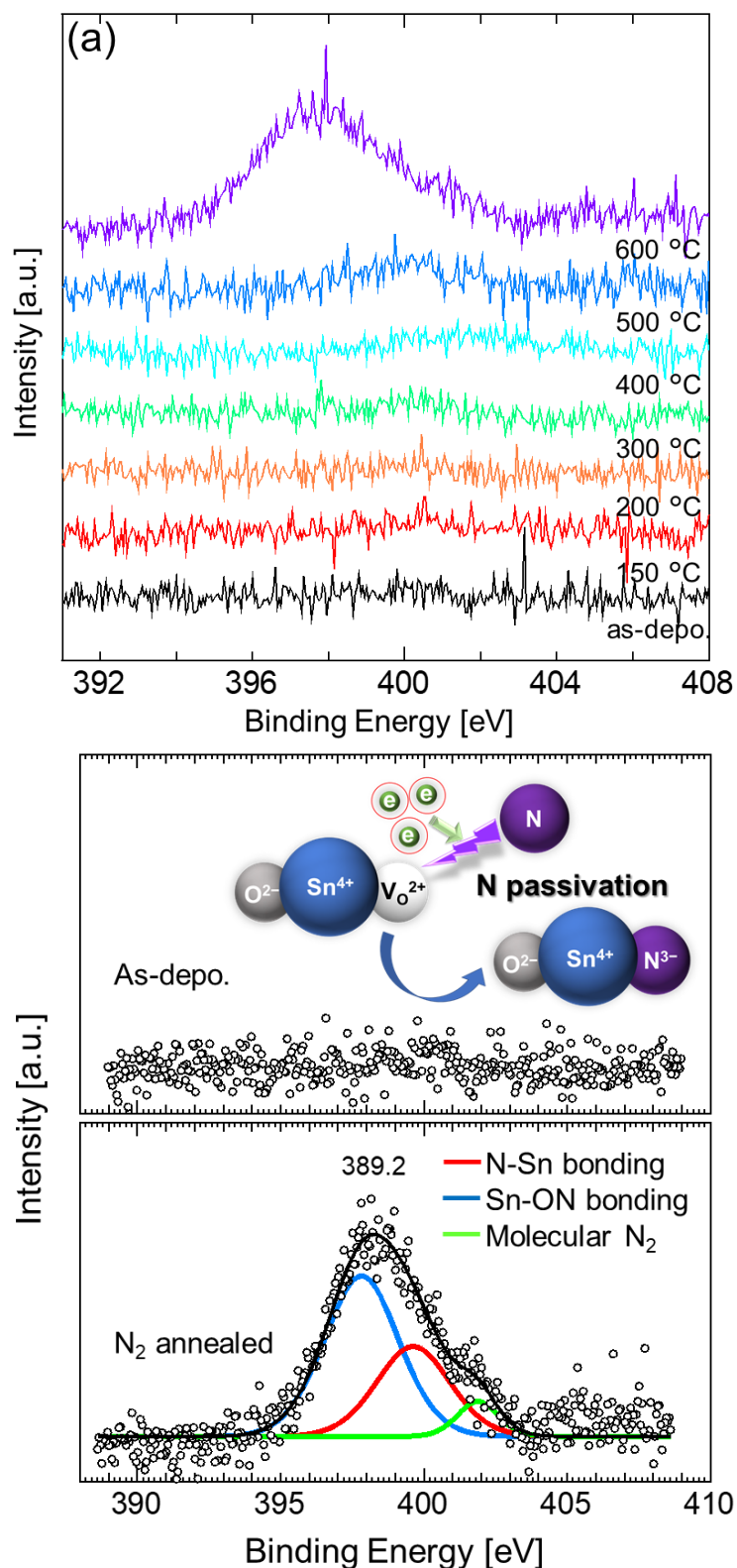


Fig.3-4 (a) 異なるアニール温度で処理した  $SnO_x$  薄膜の XPS  $N1s$  スペクトラム及び(b)as-depo.膜と 600°Cでアニールした  $SnO_x$ 膜の  $N1s$ スペクトラム. 挿入図は,  $N_2$  アニール後に窒素原子がVOサイトを埋め尽くすパッシベーション反応の模式図である.

### 3.2.2.2 O1s

Fig.3-5 は 600°C, 30 分間の N<sub>2</sub> PDA 処理前後の SnO<sub>x</sub> 薄膜中の O 1s の XPS スペクトルを示す。この薄膜は X 線回折試料と同じ 4%Opp で成膜されたものである。非弾性散乱電子によるバックグラウンドは Shirley 法により減算した。アニール前の O 1s スペクトルは 529.8, 530.4, 531.4, 532.5 eV の 4 つのピークに分解され、それぞれ SnO, SnO<sub>2</sub>, V<sub>O</sub> および化学吸着酸素に由来する成分である[3.16-17]。O1s のピークフィッティングパラメーターと推定ピーク面積比を Table.3-2 に示す。V<sub>O</sub> ピークと O1s スペクトルの全成分の面積比から推定した V<sub>O</sub> 由来成分は、N<sub>2</sub> PDA 処理後 12.8% から 8.3% に減少していた。これは、600°C で解離した原子状窒素によって V<sub>O</sub> が不動態化したためと考えられる。さらに、O1s(530.3-529.8 eV) のスペクトルにおいてピーク位置のダウンシフトが観測された。結合エネルギーの減少(0.5eV)は、SnO<sub>x</sub> から窒素ドープ SnO<sub>x</sub> への電子移動が起こり、N<sub>2</sub> PDA 処理後に VBM がフェルミレベルに近づいたことを示唆しています[3.18-20]。つまり、蒸着したままの SnO<sub>x</sub> 中の自由電子が V<sub>O</sub> 充填時に移動し、N2p 軌道に捕捉されていることが分かる。このような電子遷移エネルギーは、フォトルミネッセンス分光法を用いて決定することができる。V<sub>O</sub> に窒素原子を取り込んだ場合、VBM の上方に約 0.38 eV の欠陥準位が形成されることが報告されています[3.16]。その結果、600°C アニールの SnO<sub>x</sub> 薄膜からホールが生成し、p 型伝導が発生しました。これは、600°C の N<sub>2</sub> PDA 処理によって p 型挙動サンプルが著しく増加したホール効果の特性評価結果とも一致する。

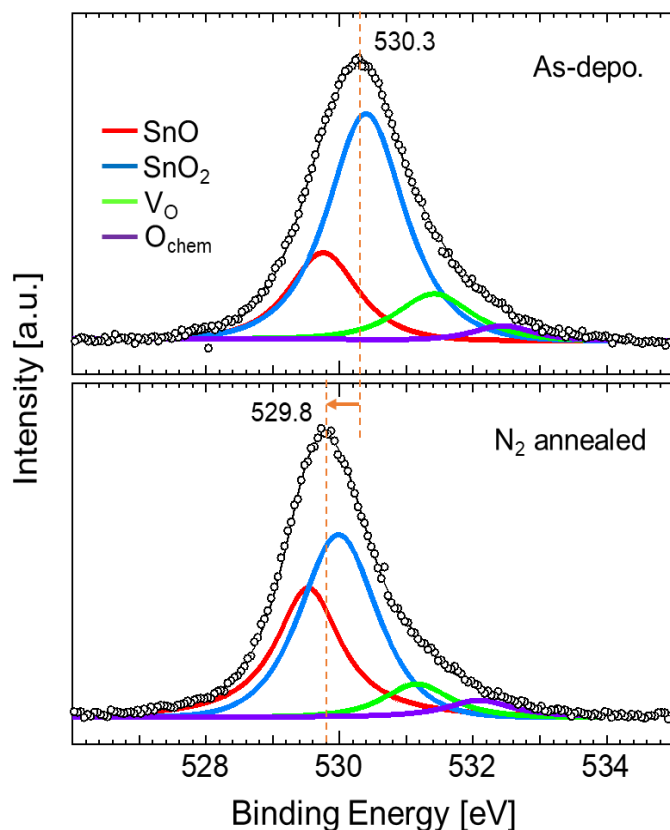


Fig.3-5 N<sub>2</sub> PDA 処理前後の SnO<sub>x</sub> 薄膜中の O 1s の XPS スペクトル

### 3.2.2.3 Sn3d<sub>5/2</sub>

Fig.3-6は 600°C, 30 分間のN<sub>2</sub>PDA 処理前後のSnO<sub>x</sub> 薄膜中のSn3d<sub>5/2</sub>のものである. Sn3d<sub>5/2</sub> スペクトルは 484.5, 486.2, 486.7eV に分解され, それぞれ Sn<sup>0</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>に対応する. [3.21] Sn 3d<sub>5/2</sub> のピークフィッティングパラメーターと推定ピーク面積比は Table.3-2 に示す. Sn 3d<sub>5/2</sub> (486.4-485.9 eV) の両スペクトルにおいてピーク位置のダウンシフトが観測された. 結合エネルギーの減少(0.5eV)は, O1s の項で言及したように, SnO<sub>x</sub> から窒素ドーパド SnO<sub>x</sub> への電子移動が起こり, N<sub>2</sub>PDA 処理後に VBM がフェルミレベルに近づいたことを示唆しています.

ここでは, 他の成分の影響を排除するために, O1s と Sn3d<sub>5/2</sub> スペクトルから推定した SnO 由来と SnO<sub>2</sub> 由来のピーク面積比の比較に着目した. その結果, N<sub>2</sub> アニール後の SnO 由来の成分はほぼ同じ約 45%であることがわかった. これは, 図 2(a)に示すように, XRD スペクトルで SnO<sub>2</sub> 相が観察できるにもかかわらず, SnO の化学組成が表面に高い割合で存在することを示している. これは, Sn-O と N-O の結合解離エネルギーがそれぞれ 528 と 631.62 kJ/mol であることから [3.22], 弱く結合していた Sn-O がランダムアモルファス構造により解離し, SnO<sub>2</sub> から SnO へ化学結合状態が変化した可能性が高いためである. SnO 成分の存在は p 型伝導と一致するが, 結晶相は正方晶の SnO<sub>2</sub> ルチル構造であった. また, 蒸着膜では, O1s と Sn 3d<sub>5/2</sub> の SnO 由来成分に矛盾が見られた. O1s の SnO 成分は, N<sub>2</sub> PDA 処理した試料よりも小さくなっている. これは, 窒素還元前に形成された膜であり, SnO<sub>2</sub> の典型的な n 型挙動を示すため, 合理的である. 一方, Sn3d<sub>5/2</sub> の Sn<sup>2+</sup>濃度は N<sub>2</sub> アニールのものよりも高く, これは構造障害に起因すると思われる. 基本的に, アモルファス構造は発光原子のマーデルングポテンシャルの影響を受け, 化学結合エネルギーの広がり誘発する[3.23-24]. したがって, 我々は, O1s の妥当な SnO ピークと Sn3d<sub>5/2</sub> の大きな Sn<sup>2+</sup>成分である, as-depo.膜の SnO 由来のピーク間の不一致の原因は, 構造歪みに基づくものと推測している.

Table.3-2 Sn3d<sub>5/2</sub> 及び O1s のピークフィッティングパラメーターと推定ピーク面積比

		Energy [eV]	Normalized intensity	FWHM [eV]	Peak area ratio [%]
O 1s: as-deposited	SnO	529.76	0.38	1.19	21.4
	SnO <sub>2</sub>	530.40	1.00	1.33	62.6
	V <sub>O</sub>	531.42	0.21	1.33	12.8
	O <sub>chem</sub>	532.45	0.07	1.05	3.2
O 1s: N <sub>2</sub> annealed	SnO	529.53	0.65	1.15	36.8
	SnO <sub>2</sub>	529.99	0.92	1.33	50.5
	V <sub>O</sub>	531.16	0.16	1.15	8.3
	O <sub>chem</sub>	532.09	0.07	1.15	4.5
Sn 3d <sub>5/2</sub> : as-deposited	Sn <sup>0</sup>	484.49	0.06	1.51	3.5
	Sn <sup>2+</sup>	486.17	0.86	1.41	44.4
	Sn <sup>4+</sup>	486.72	1.00	1.44	52.2
Sn 3d <sub>5/2</sub> : N <sub>2</sub> annealed	Sn <sup>0</sup>	484.06	0.07	1.46	3.1
	Sn <sup>2+</sup>	485.64	0.85	1.11	43.7
	Sn <sup>4+</sup>	486.15	1.00	1.20	53.2

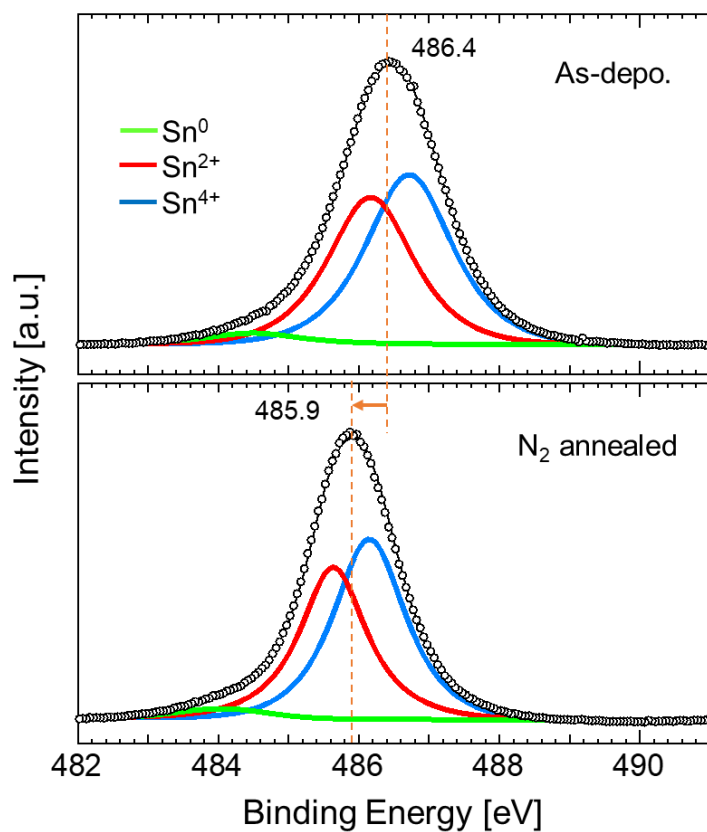


Fig.3-6 N<sub>2</sub> PDA 処理前後の SnO<sub>x</sub> 薄膜中の Sn3d<sub>5/2</sub> の XPS スペクトル

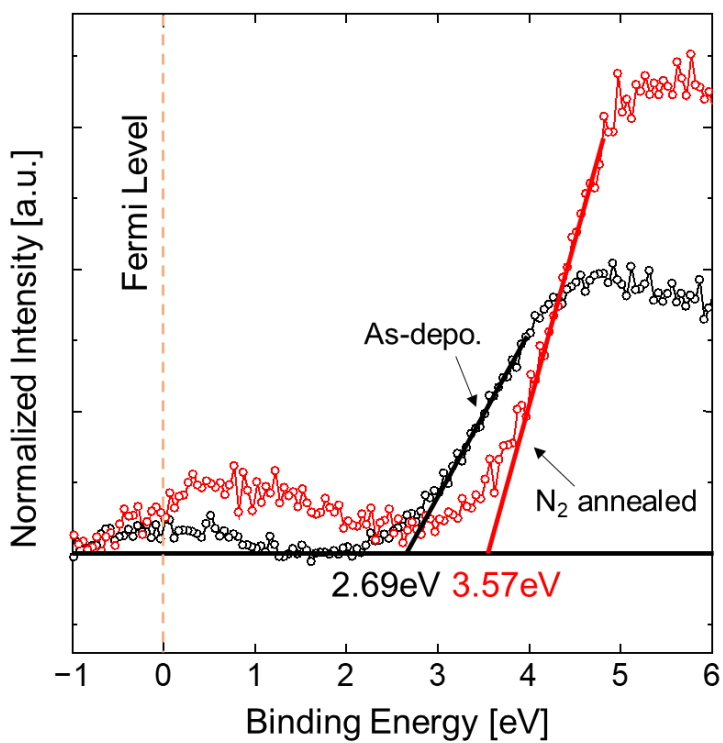


Fig.3-7 アニール前後における SnO<sub>x</sub> 薄膜の価電子帯スペクトル



### 3.2.2.4 N2p

Fig.3-7 に、アニール前後における SnO<sub>x</sub> 薄膜の価電子帯スペクトルを示している。ここでは、N2p 軌道での XPS スペクトラムがこの材料の有する価電子帯のスペクトラムとなることから価電子帯スペクトラムと称する。また、このスペクトルでは 0eV をフェルミレベルとし、ピークエッジが価電子帯を示す。したがって、ピークエッジ端の示すエネルギー位置を価電子帯最大値 VBM である。Fig.3-7には、フェルミレベルから VBM までのエネルギーの値を図中に記載した。また、本実験において、ピークの正確な評価を行うため、2.3.2.2.2 項で示したように C1s のピークを用いてピーク強度のノーマライゼーションを行った。Fig.3-7 では、as-depo.膜時点の VBM の位置は 2.69eV と示され、N<sub>2</sub> PDA 処理後の薄膜では 3.57eV と示された。このデータでは、フェルミレベルの位置が N<sub>2</sub> PDA 前のほうが VBM に近く比較的 p-type 挙動が得られやすい結果となっている。これは、as-depo.膜における非晶質性が影響していると考えられる。as-depo.膜は、Fig.3-3(a)に示されているように結晶構造を示すピークが確認できなかったことからアモルファスであると断定した。さらに、アモルファスは構造欠陥が多くこれらの結晶歪みによるテールバンドの影響[3.25]を受けていると推察される。従って、見せかけ上フェルミレベルがバンド端に近いように見えるので、N<sub>2</sub> PDA 前後における単純な比較が行えないことから N2p 軌道によるバンドの縮小は確認できなかったと考察する。また、N<sub>2</sub> PDA 処理後の試料ではおよそ 0~2eV の領域で as-depo.膜で現れなかったブロードなピークが確認された。このピークは、N<sub>0</sub> 欠陥の生成に伴う禁制帯内の不純物ピークであると想定している。Nguyen らの報告では、スパッタリング中の混合ガスを Ar/N<sub>2</sub> を用いてスパッタ条件の最適化による p 型 N ドープ SnO<sub>2</sub> の製作を報告[3.16]していた。その報告の中で、彼らはフォトルミネッセンス(PL)法を用いて、自分たちが製作した試料の欠陥準位について述べており、N<sub>0</sub> 準位はフェルミ準位から 1.5eV 程のところと現れると示されていた。ここで、我々の試料におけるブロードなピークは N<sub>0</sub> レベルであると想定した。また、このブロードなピークが N<sub>0</sub> レベルでないとホール生成の起源について説明ができない。このレベルやフェルミレベルから VBM の調査のために、我々は更なる調査を行う必要がある。具体的には、異なる雰囲気でのアニール処理を施し N<sub>2</sub> PDA 以外で N<sub>0</sub> レベルが現れるかどうか、かつ、VBM の値はどのように変化するかどうかを調査する必要が見いだされたのでこれらの内容は 3.3.2.4 項にて後述する。

### 3.2.3 UV-Vis-NIR 分光計

#### 3.2.3.1 透過率と反射率

Fig.3-8 に  $N_2$  PDA 前後における(a)透過率及び(b)反射率スペクトラムを示す。また、挿入図に 370~540nm の範囲における透過率スペクトラムの拡大図を示す。Fig.3-9(a)では、高波長側における透過率スペクトラムの違いはほとんど現れなかった。透過率スペクトラムにおける試料間の違いはおよそ 560nm 以下の可視光及び紫外領域において顕著に現れた。二つの試料間における透過率の最大値は  $N_2$  PDA 前後でそれぞれ 89%と 91%と示した。よって、PDA 後の透過率が高い結果となった。さらに、560nm 以下の可視光及び紫外領域では全領域において PDA 後の試料のほうが高い結果となった。また挿入図に示す領域ではそれぞれのスペクトルの最大値の波長が確認できるが、PDA 後の試料に比べ PDA 前の試料の最大値が高エネルギー側に位置している。これは、光学バンドギャップが as-depo.膜のほうが狭いことを示唆している。一方で、この挿入図に示す波長は光子エネルギーに変換すると(変換手順は 2.3.3.3.2 項を参照)、2.30eV~3.35eV の領域の吸収係数を現すことが知られている。この領域では、PDA 後の試料に比べ PDA 前の試料のほうが透過率が低いことから吸収係数が高いことが推測される。kamiya らの報告[3.26]によると、3eV 以下の範囲でサブギャップ欠陥密度の吸収を現すことが述べられていた。また、Nguyen らの研究[3.16]での PL 法を用いた実験結果では 2.67eV 程度に酸素空孔に由来するピークが確認されていた。そのため、挿入図に示されている領域での透過率スペクトラムから  $N_2$  PDA 後の試料のほうが酸素空孔等に由来する高密度なサブギャップ欠陥が少ないことが予測される。この詳細

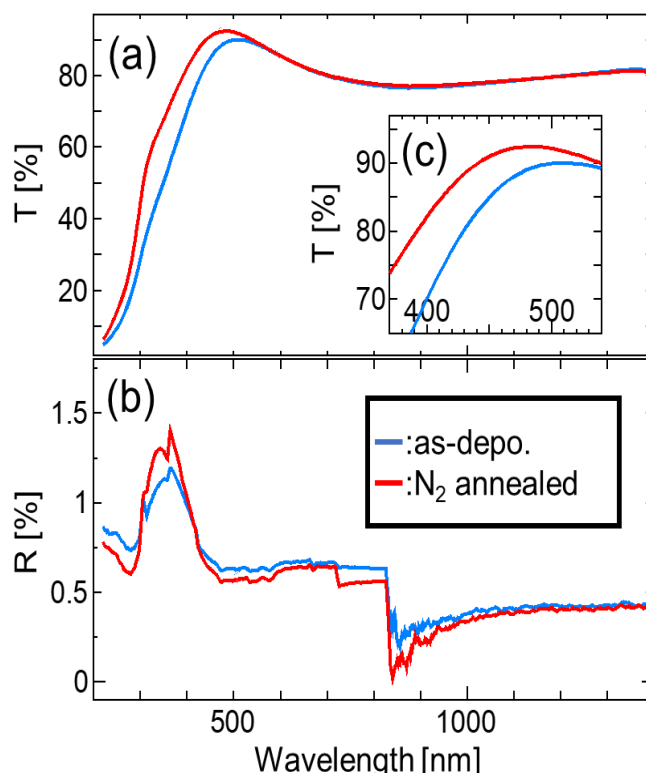


Fig.3-8  $N_2$  PDA 前後における(a)透過率及び(b)反射率スペクトラム。(c)挿入図は可視光領域における透過率スペクトラムの拡大図

な調査については次項で説明する。Fig.3-8(b)は、PDA 前後の試料における反射率の変化は少ないことを示している。反射率の結果はほとんどの領域で as-depo.膜のほうが若干高かった。

### 3.2.3.2 Tauc's Plot によるサブギャップ状態の評価

Fig.3-9 に透過率及び反射率スペクトラムから算出した Tauc's Plot を示す。横軸は波長から算出した光子エネルギーを示す。縦軸に透過率及び反射率から算出した吸収係数の(a)ログスケール、(b)リニアスケールをそれぞれ示す。Fig.3-9(a)では、前項の透過率と反射率で述べたように N<sub>2</sub> PDA 後の試料ではサブギャップ欠陥密度が減少していること示唆された。それを明らかにするためログスケールで Tauc's Plot をログスケールで表した。2.50eV~2.70eV の領域では予想通り PDA 後の試料のほうが低い吸収係数を示したことから酸素空孔の減少が明らかになった。この結果は O1s スペクトラムのデコンボリューション解析の結果と一致する。一方で、Fig.3-9(b)はリニアスケールで示すことによって吸収端の位置がわかることから材料の持つ光学バンドギャップが得られる。PDA 前後における光学バンドギャップはそれぞれ 4.04eV と 4.15eV となった。PDA 前の試料のほうが PDA 後の試料に比べバンドギャップが狭い結果となった。この結果は、XPS N2p スペクトラムの結果と一致している。as-depo.試料のアモルファス構造の持つ格子欠陥によるテールバンドの影響により疑似的にバンドギャップが狭く見えると推察する。

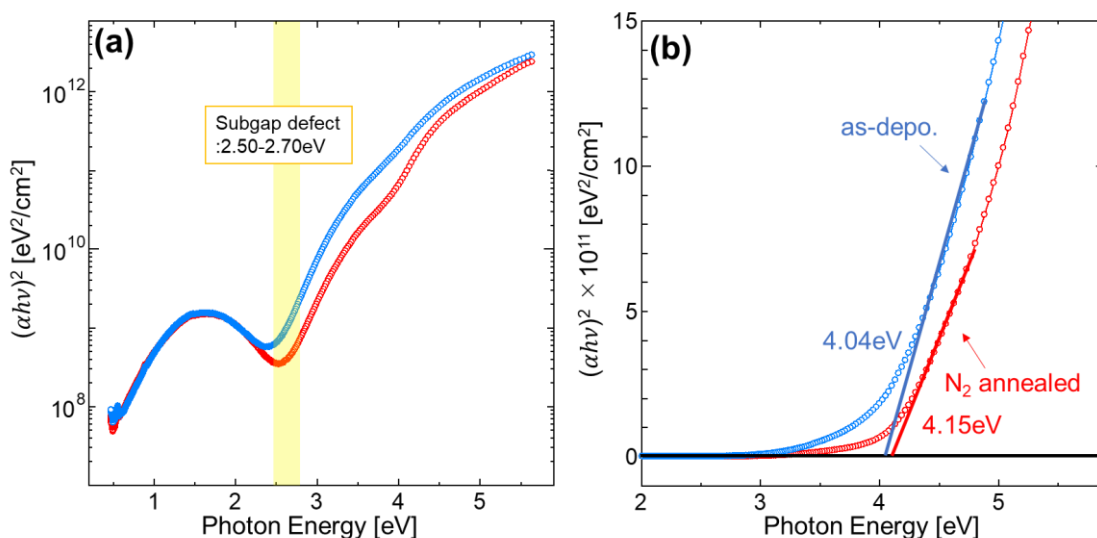


Fig.3-9 (a)ログスケール及び(b)リニアスケール表示で示された N<sub>2</sub> PDA 前後における Tauc's Plot

### 3.2.4 AFM

Fig.3-10(a)および(b)に  $N_2$  PDA 前後の AFM 像を示す。Fig.3-10(a)は、AFM 像に数か所のパーティクルの存在が確認された。これは、成膜後の試料の有機物由来の汚れが AFM 像に表れていると推察する。このパーティクル成分を除いた時の薄膜表面は平滑な膜であることがわかる。このことから、成膜直後の薄膜は結晶化を伴わずグレインが確認されなかいことがわかる。この結果は XRD 測定の結果に対し妥当である。一方で、Fig.3-10(b)に示す  $N_2$  PDA 処理後の試料では、as-depo.膜と同様に平滑な表面を有していることが分かった。また、as-depo.膜で確認されたパーティクル成分はほとんど確認されなかった。これは、カーボン由来のコンタミが  $600^\circ\text{C}$  アニール処理による蒸発に伴うコンタミの除去が行われたと推察する。 $N_2$  PDA 処理膜においてグレインの確認ができなかったことは XRD の結果で示唆された正方晶  $\text{SnO}_2$  に由来するブロードなピークが現れたことによる多結晶化の結果と整合性が得られない。また、今回測定した  $N_2$  PDA 前後での AFM 像から算出した最小二乗平均粗さ  $S_q$  はそれぞれ  $1.696\text{nm}$  及び  $1.281\text{nm}$  であった。Wu らの報告 [3.27]では、TFT などのデバイス応用を行う上で表面粗さの増加が臨界電圧や応答時間が低下につながることを示唆している。そのため、これらの AFM 像から  $N_2$  PDA 処理膜は平坦な膜となっていることから TFT 等のデバイスへの応用においてデバイス特性の劣化が生じない薄膜であることが期待される。

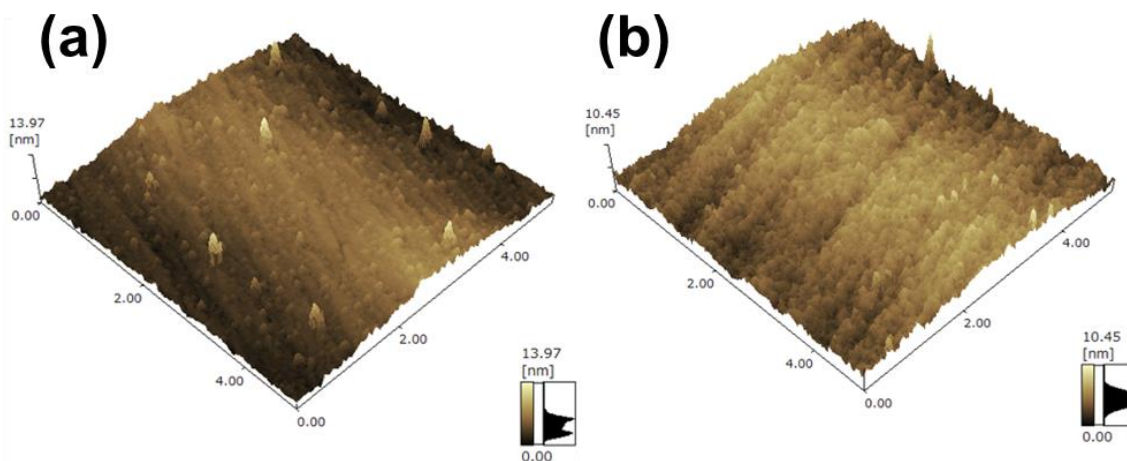


Fig.3-10 (a)as-depo.膜と(b) $N_2$  PDA 処理膜の AFM 像

### 3.2.5 まとめ

本項では、N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の評価を行った。

初めに、窒素ドープの有無について XRD と XPS の両面から調査した。XRD パターンから、600°C の N<sub>2</sub> PDA 処理膜の(211)ピーク的位置は、500°Cのものに比べて 0.25°低角度側にシフトしていることがわかる。また、半値全幅は 1.38°から 1.11°と熱処理温度の上昇とともに鋭くなり、シェラー関係から SnO<sub>x</sub> 結晶のドメインサイズが大きくなっていることがわかった。さらに、ブラッグの法則を用いて見積もった(211)面の面間距離( $d_{211}$ )は、600°Cの熱処理後に 1.751 から 1.759Å へとわずかに変化していることがわかった。窒素のイオン半径 (1.414 Å) は酸素のイオン半径 (1.328 Å) より大きいので、この  $d$  間隔の拡大は窒素が酸素サイトを置き換えていることを示唆している。一方で、XPS N1s スペクトラムから、as-deposit および 400°C以下の範囲では目立ったピークが確認されなかった。これは、as-deposit 時点では窒素は薄膜ないに存在せずにアニールによってドーパされたことを示唆している。更に、400°C以下の範囲ではピークが検出されていないため、ドーパされていたとしても XPS の検出限界以下であることがわかる。また、500°Cの試料においてはピークが確認できるがこのピークはおよそ 401eV 程度であることから膜内に寄与する窒素は限りなく少なくおおよそは化学吸着成分が支配的であると考えられる。これらの詳細は後述する。つまり、500°Cでは窒素が膜内へ拡散することがないということが示された。一方で、600°Cの試料では、窒素のピークが大きく膜内に窒素が確認されたと推察される。また、600°Cの試料での N1s スペクトラムをデコンボリューション解析した結果、検出された窒素の大半はホスト格子内に取り込まれていることを示唆した。以上の結果より、N<sub>2</sub> PDA により窒素のドーパがきちんと確認された。

次に、酸素サイトに取り込まれた窒素の役割について XPS と透過率及び反射率測定から調査した。O1s 及び Sn3d<sub>5/2</sub> スペクトラムの両者で、PDA 後の試料での 0.5eV のダウンシフトが確認された。このダウンシフトは窒素ドーパされた際の自由電子の電荷移動に基づくシフトであるとわかった。さらに、透過率測定と O1s スペクトラムによるサブギャップ欠陥状態の評価の結果から N<sub>2</sub> PDA 後の試料のサブギャップ欠陥密度は PDA 前の試料に比べ減少したことが明らかになった。上記の結果から窒素をドーパすることにより酸素空孔のパッシベーションを行うアクセプターとして働くことが示唆された。

AFM の評価では、as-depo.膜において AFM 像に数か所のパーティクルの存在が確認された。また、パーティクル成分を無視した時の薄膜表面は平滑な膜であることがわかる。一方 N<sub>2</sub> PDA 処理後の試料では、as-depo.膜と同様に平滑な表面を有していることが分かった。また、as-depo.膜で確認されたパーティクル成分はほとんど確認されなかった。これは、カーボン由来のコンタミが 600°Cアニール処理による蒸発に伴うコンタミの除去が行われたと推察する。さらに、今回測定した N<sub>2</sub> PDA 前後での AFM 像から算出した最小二乗平均粗さ S<sub>q</sub> はそれぞれ 1.696nm 及び 1.281nm であった。N<sub>2</sub> PDA 後の試料における表面粗さが減少したことからこの処理は TFT デバイスに適した薄膜が得られることが分かった。

しかし、今回の調査で幾点の課題が現れた。一つ目に、窒素ドーパ後のバンドギャップの変化である。これは、XPS N2p スペクトラムと Tauc's Plot から算出されたバンドギャップの値が PDA 前

後で正確な比較ができないことが課題である。二つ目に、 $O1s$  スペクトラムで得られた PDA 前後でのデコンボリューション解析の結果  $N_2$  アニール処理は弱結合酸素の還元反応を促進させている可能性の示唆である。XRD パターンからは  $SnO$  の生成が確認されていないが、XPS  $O1s$  スペクトルでは PDA 後の試料に  $SnO$  成分の増加が確認された。XPS 測定は非常に表面敏感であるため、表面での部分的な  $SnO$  の生成を行っているとすると p 型伝導に寄与している可能性がある。しかし、還元反応についての研究は過去に報告がないため  $N_2$  アニール処理を施すことによって還元反応が生じるのかどうかを調査する必要がある。三つ目に、式(3-3)に示されたように窒素ドーピング後においても酸素空孔が残存することが仮説の式から明らかになっていることである。これはアニール条件の最適化や窒素ドーピング量の増加で解決する問題ではないのでこれについては改めて解決策を示す必要がある。

上記三点の課題に対して、次項で  $N_2$  雰囲気以外での別の雰囲気でアニールを施すことによる  $N_2$  アニールで生じている現象の調査を行った。具体的には、酸素空孔等のサブギャップ欠陥密度の低い純粋な  $SnO_2$  の製作が期待される  $O_2$  雰囲気下アニールと強い還元反応による  $SnO$  の生成が期待される  $Ar/H_2$  雰囲気下アニールをそれぞれ施すことによる  $SnO_x$  薄膜への影響と  $N_2$  アニールを施した N ドープ  $SnO_x$  薄膜での違いの比較から  $N_2$  アニールで生じている現象の詳細を調査した。さらに次々項では、N ドープで抑制しきれない酸素空孔の低減に向けた更なるアプローチを示す。

### 3.3 異なるアニール雰囲気処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜と窒素ドーピングの変化

#### 3.3.1 XRD

Fig.3-11(a)に異なるアニール雰囲気(Ar/H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)でアニール処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜の XRD パターンを示す. 成膜条件はすべて酸素濃度 4%の試料を製作した. アニール条件は, 温度が 600°C, 時間が 30 分でそれぞれ固定して行った. Fig.3-11(a)は, すべてのピークにおいて正方晶ルチル構造の SnO<sub>2</sub> に由来するピークが 26.566°, 33.852°, 51.741° に確認され, それぞれ(110)面, (101)面, (211)面に相当するピークが確認された. なお, SnO に関するピークは一切現れなかった. 前項の N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の評価の実験から, N<sub>2</sub> PDA の還元性が予測された. これを踏まえ, 本実験では Ar/H<sub>2</sub> 混合雰囲気中での PDA 処理膜と比較することで還元性について検討することを試みたが SnO の生成が確認されなかったことから Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理との比較は XRD から行うことは困難であることが分かった.

窒素導入による結晶構造への影響を考察するために, 異なる雰囲気での PDA 処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜の(211)面付近の XRD スペクトルを Fig.3-11(b)に拡大表示した. N<sub>2</sub> PDA 処理膜の(211)ピークの位置は, 52.28°に位置しており, ほかの試料と比較すると O<sub>2</sub> PDA 処理膜の(211)ピークの位置から低角度側へ 0.09°, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜の(211)ピークの位置から高角度側へ 0.14°シフトしていた. また, O<sub>2</sub> PDA 処理膜と N<sub>2</sub> PDA 処理膜の半値全幅を比較すると 1.98°から 1.78°と熱処理温度の上昇とともに鋭くなり, シェラー関係から SnO<sub>x</sub> 結晶のドメインサイズが大きくなっていることがわかった. さらに, ブラッグの法則を用いて見積もった(211)面の面間距離( $d_{211}$ )は, O<sub>2</sub> PDA 処理膜と N<sub>2</sub> PDA 処理膜で比較すると 1.745 から 1.748Å へとわずかに変化していることがわかった. O<sub>2</sub> PDA 処理後の試料は, 酸素による酸素空孔のパッシベーションがより活性化すると考えられる. よって, 仮説として, より堅牢な SnO<sub>2</sub> 薄膜になることが期待された. しかし, 半値幅やピーク強度は大きく変化しなかったため N<sub>2</sub> PDA 処理膜との結晶性は大きく変化しないことが示唆された. この二者間での違いは(211)面のピーク位置である. N<sub>2</sub> PDA 処理膜のほうが O<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べて低角度側に位置している. これは, 窒素のイオン半径 (1.414 Å) は酸素のイオン半径 (1.328 Å) より大きいので, この  $d$  間隔の拡大は窒素が酸素サイトを置き換えていることを示唆している. しかし一方で, ブラッグの法則から Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜の格子定数を見積もると N<sub>2</sub> PDA 処理膜の試料よりも格子定数が低角度側に位置しているため格子の拡張が検討される. Xue らの実験[3.28]では, 一つの酸素空孔に対して三つの水素原子が取り込まれることを報告していた. さらに, その三つの水素原子どうしが反発するため格子が歪み結晶性が低下することを示唆していた. よって我々の実験で得られた Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は, 還元反応による SnO の生成は XRD パターンから確認することができずに, 水素原子の取り込みにつながっている可能性が示唆された. また, ピーク強度や半値幅は N<sub>2</sub> PDA 処理膜と比較して鋭くなっている. シェラー関係から SnO<sub>x</sub> 結晶のドメインサイズが大きくなっていることがわかった. これは水素ドーピングによる格子歪の生成と整合性がなく矛盾する結果となっている. これらの関係をほかの測定・解析から明らかにする必要がある.

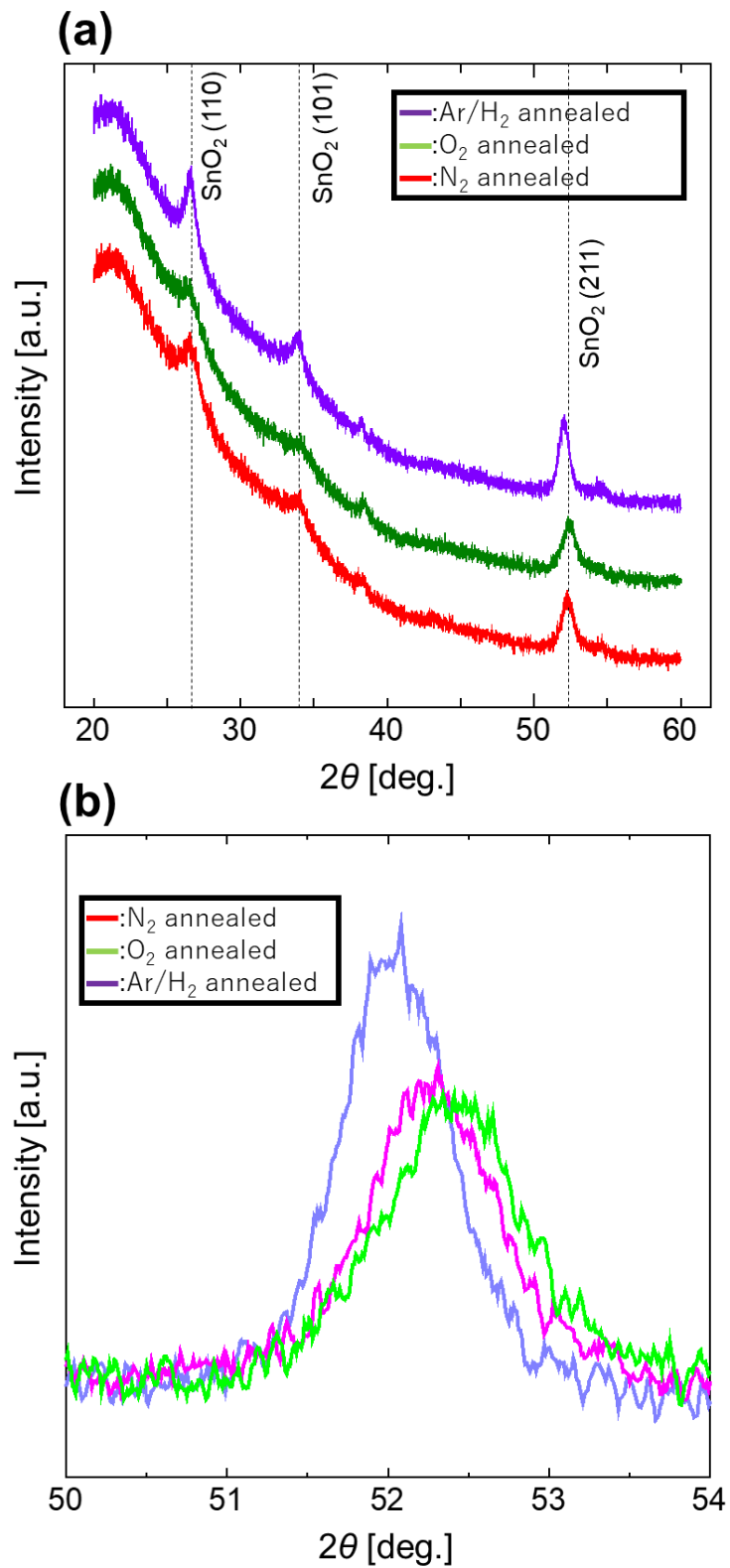


Fig.3-11 (a) 異なるアニーリング雰囲気(Ar/H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)でアニール処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜の XRD パターン及び(b) 異なる雰囲気での PDA 処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜の(211)面付近の XRD スペクトルの拡大図



### 3.3.2 XPS

#### 3.3.2.1 N1s

本実験では、XPS 測定を用いて N<sub>2</sub> PDA 処理膜での還元反応を調査するために XPS 測定を行った。N1s XPS スペクトラムでは 3.2.2 項で述べた as-depo.膜と N<sub>2</sub> PDA 処理膜に加えて Ar/H<sub>2</sub> PDA 及び O<sub>2</sub> PDA 処理膜の評価を行った。測定の結果、Ar/H<sub>2</sub> PDA 及び O<sub>2</sub> PDA 処理膜での N<sub>2</sub> に由来するピークは現れなかった。スパッタリング成膜及びアニール処理中における窒素の混入がないため妥当な結果である。

#### 3.3.2.2 O1s

Fig.3-12(a)に 600°C、30 分間の N<sub>2</sub> PDA 及び O<sub>2</sub> PDA 処理後の SnO<sub>x</sub> 薄膜中の O 1s の XPS スペクトルを示す。O<sub>2</sub> PDA 処理膜のピークトップは 530.1eV に現れ、N<sub>2</sub> PDA 処理膜と比較したときに 0.3eV ほど高エネルギー側にアップシフトしていた。これは、電荷移動によるシフトではなくケミカルシフトによるものと予想している。O<sub>2</sub> PDA 処理膜では欠陥密度の比較的低い堅牢な SnO<sub>2</sub> 薄膜の製作が期待されるため N<sub>2</sub> PDA 処理膜で確認された SnO 成分の割合の低い試料となっていると予想される。また、N<sub>2</sub> PDA 処理膜の O1s スペクトラムのデコンボリューション解析結果である SnO<sub>2</sub> 成分のピークトップと近い値が得られていることからそれが期待できる。O<sub>2</sub> PDA 処理膜の O1s スペクトラムに対しデコンボリューション解析を行った結果、仮説の通りに O1s スペクトラムを SnO<sub>2</sub> 成分が支配する結果となった。また、酸素空孔を示すピークのピーク面積比は 9.8% と N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べ増加していた。

一方で、Fig.3-12(b)に 600°C、30 分間の N<sub>2</sub> PDA 及び Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理後の SnO<sub>x</sub> 薄膜中の O 1s の XPS スペクトルを示す。また、Table.3-3 に O1s から見積もった酸素空孔ピークのピーク面積比を示す。Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜のピークトップは 530.1eV と O<sub>2</sub> PDA 処理膜と一致する結果となった。この結果から、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜においても SnO<sub>2</sub> 成分のほうが支配的であることが予測される。また、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜では N<sub>2</sub> PDA 処理膜と比較して 531.0eV より高エネルギー側でのブロードなピークの重なりが確認される。これは、酸素空孔や化学吸着成分に由来するピーク強度が増加している可能性を示唆する。このピークに対してデコンボリューション解析を行った結果、SnO に由来するピークはほとんど現れることなく SnO<sub>2</sub> 成分が支配的な結果が得られた。また、酸素空孔を示すピークの面積比が 27.7% と N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べ大幅に増加した。これは、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜による還元反応により宿主格子中の酸素を還元していることが示唆され、SnO への還元反応は確認されなかったことを意味している。直接的な根拠はないが、我々の仮説としては 600°Cにおける Ar/H<sub>2</sub> PDA の強力な還元反応により SnO の生成は困難であると考察する。また、酸素空孔に由来するピークの大幅な面積比の増加から自由電子のキャリア濃度も大幅に増加した n 型挙動の薄膜であることが予想される。対照的に、N<sub>2</sub> PDA 処理の O1s スペクトラムの低エネルギー側へのダウンシフトやピーク分離の結果からも N<sub>2</sub> PDA 処理による SnO の生成は行われていることは明らかである。この現象は 600°Cで解離した窒素原子による還元反応でないと説明できない。この現象についてはさらなる調査が求められる。

また、一方で 531.16eV に位置する酸素空孔由来のピークが大幅に増加したことは、単に酸素空孔の増加ではないことが文献に示されている。Wang らの報告[3.29]によると、およそ 531.1eV に位置するピークはいくつかのピークの重なりが示唆されている。このピークは、酸素空孔、ヒドロキシル基(-OH),  $O^-$ などに由来するピークが今までに報告されている。今回の場合では、 $H_2$ を使用していることから  $SnO_2$  内に意図しない H 混入や表面での OH 基の形成が行われた可能性が検討される。さらに、期待したような SnO 成分の生成が確認されなかったことから、Ar/ $H_2$  アニーリングでの還元は充分に行われず、弱結合酸素の還元に伴う酸素空孔の生成およびヒドロキシル基として形成した意図しない不純物混入の両者が検討していく必要がある。

Table.3-3 O1s から見積もった酸素空孔ピークのピーク面積比

	$V_O / O_{all}$ [%]
as-depo.	12.8
$N_2$ annealed	8.3
$O_2$ annealed	9.8
Ar/ $H_2$ annealed	27.7

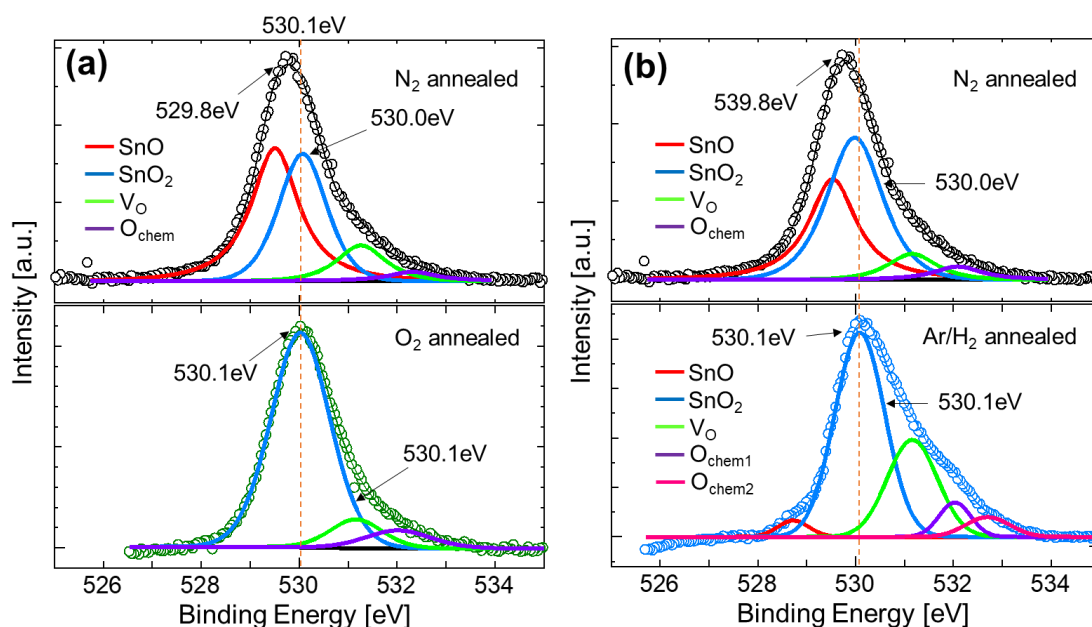


Fig.3-12 (a)  $N_2$  PDA 及び  $O_2$  PDA 処理後の  $SnO_x$  薄膜中の O 1s の XPS スペクトル及び (b)  $N_2$  PDA 及び Ar/ $H_2$  PDA 処理後の  $SnO_x$  薄膜中の O 1s の XPS スペクトル

### 3.3.2.3 Sn3d<sub>5/2</sub>

Fig.3-13 に 600°C, 30 分間の N<sub>2</sub> PDA 及び (a)O<sub>2</sub> PDA, (b)Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理後の SnO<sub>x</sub> 薄膜中の O 1s の XPS スペクトルを示す. O 1s スペクトルの結果と同様に O<sub>2</sub> PDA と Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜の両者ともに N<sub>2</sub> PDA 処理膜のピークトップに比べて高エネルギー側にアップシフトしていた. また, N<sub>2</sub> PDA 処理膜に対し行ったデコンボリューション解析の結果と照らし合わせると, SnO<sub>2</sub> 成分に由来するピークのピークトップ位置とほとんど一致しておりこの評価からも O<sub>2</sub> PDA と Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜の両者ともに SnO<sub>2</sub> 成分が支配的であることが分かった. また, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜での SnO 生成が確認されなかったことから Ar/H<sub>2</sub> アニーリングでの還元反応に関する議論が行えない結果も O 1s スペクトルの結果と整合性を示した.

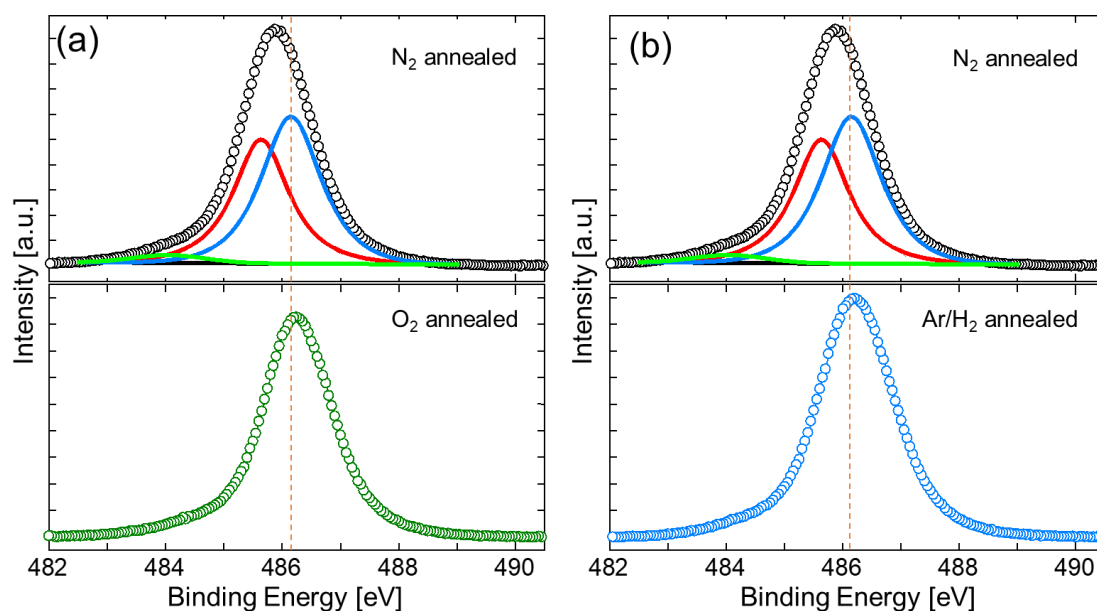


Fig.3-13 (a) N<sub>2</sub> PDA 及び O<sub>2</sub> PDA 処理後の SnO<sub>x</sub> 薄膜中の Sn3d<sub>5/2</sub> の XPS スペクトル及び (b) N<sub>2</sub> PDA 及び Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理後の SnO<sub>x</sub> 薄膜中の Sn3d<sub>5/2</sub> の XPS スペクトル

### 3.3.2.4 N<sub>2</sub>p

Fig.3-14 に as-depo.膜, N<sub>2</sub> PDA, O<sub>2</sub> PDA, Ar/H<sub>2</sub> PDA における SnO<sub>x</sub> 薄膜の価電子帯スペクトルを示す. Fig.3-14 では, C1s を用いてピーク強度をそれぞれ規格化したもので統一している. この図から, 各アニール処理を施した試料におけるそれぞれのバンド端がほとんど一致しており明確な差は現れなかった. これは, 雰囲気毎の影響の違いではなく 600°C30 分でのアニール処理の影響として共通していることが分かる. 更に, Fig.3-7 で, N<sub>2</sub> PDA 処理膜において N<sub>o</sub> 準位に由来するブロードなピークが 1.5eV に示唆された. この領域に着目すると O<sub>2</sub> PDA, Ar/H<sub>2</sub> PDA の両者においてピークが現れておらずこの領域での欠陥準位等の深い準位は確認されなかった. 従って, 窒素ドーピングに由来するピークであることが明らかとなり, このブロードなピークが N<sub>o</sub> レベルである可能性が強まった. 後述するホール効果想定の結果からも p 型伝導が得られたアニール処理は N<sub>2</sub> PDA 処理のみであることからこの準位が外乱等のエネルギーを受けることによってホール伝導に寄与していると期待する. しかし, 通常 deep acceptor がホール伝導に寄与するには膨大なエネルギーを必要とするためこの準位がホール伝導に寄与するとは考えにくい. そのため, ホール生成の起源及びホール伝導パスについて更なる調査が必要である.

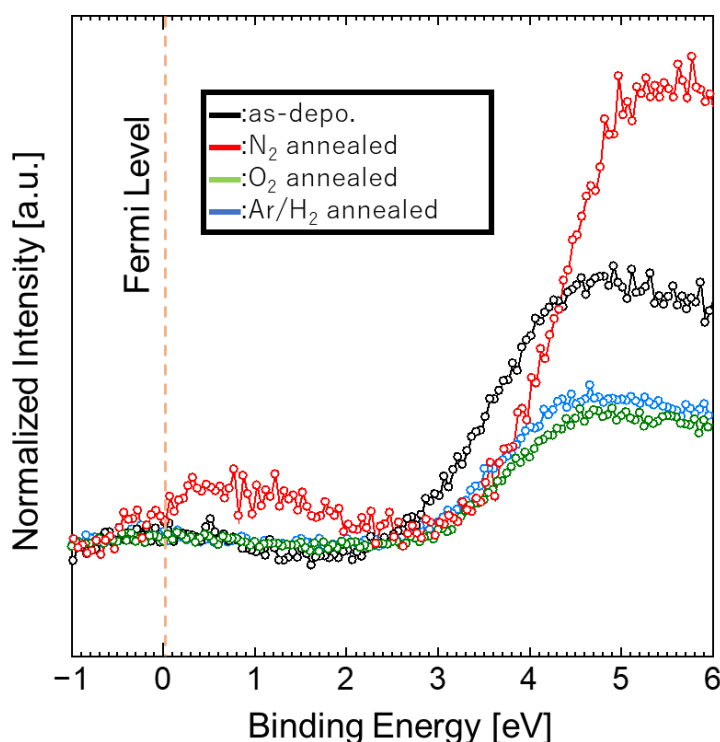


Fig.3-14 as-depo.膜, N<sub>2</sub> PDA, O<sub>2</sub> PDA, Ar/H<sub>2</sub> PDA における SnO<sub>x</sub> 薄膜の価電子帯スペクトル

### 3.3.3 UV-Vis-NIR 分光法

#### 3.3.3.1 透過率と反射率

Fig.3-15 に as-depo.膜, N<sub>2</sub> PDA, O<sub>2</sub> PDA, Ar/H<sub>2</sub> PDA における(a)透過率及び(b)反射率スペクトラムを示す。また, 挿入図に 370~540nm の範囲における透過率スペクトラムの拡大図を示す (Fig.3-15(c)). N<sub>2</sub> PDA 前後のスペクトルの違いは 3.2.3 項に記載している。本項では N<sub>2</sub> PDA と O<sub>2</sub> PDA および Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜との比較について言及する。初めに, O<sub>2</sub> PDA と N<sub>2</sub> PDA 処理膜との比較を行う。透過率スペクトルでは, すべての領域で透過率がほとんど一致している。また, 反射率測定においても目立った違いは現れなかった。次に, Ar/H<sub>2</sub> PDA と N<sub>2</sub> PDA 処理膜での比較を行う。透過率測定では, ほとんどすべての領域で N<sub>2</sub> PDA 処理膜と異なる透過率を示した。およそ 600nm より大きい範囲での透過率は N<sub>2</sub> PDA に比べて若干高く現れた。一方で, 410nm から 600nm の間の範囲での透過率では N<sub>2</sub> PDA に比べて若干低く現れた。最後に 410nm 以下の範囲では, ほかのアニール条件で処理した膜では現れなかったような凹凸が確認できる。また反射率測定では, ほかのアニール雰囲気での条件と大きく変わることなかった。挿入図に示した 370~540nm の範囲における透過率スペクトラムの拡大図でも O<sub>2</sub> PDA と N<sub>2</sub> PDA の透過率の差はほとんど確認されず Ar/H<sub>2</sub> PDA よりも透過率の最大値が高いことが分かった。このことから, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜の有するサブギャップ欠陥密度はほかのアニール雰囲気アニールした試料に比べ多いことが推察される。これらの考察を兼ねて次項で tauc's plot に変換し議論する。

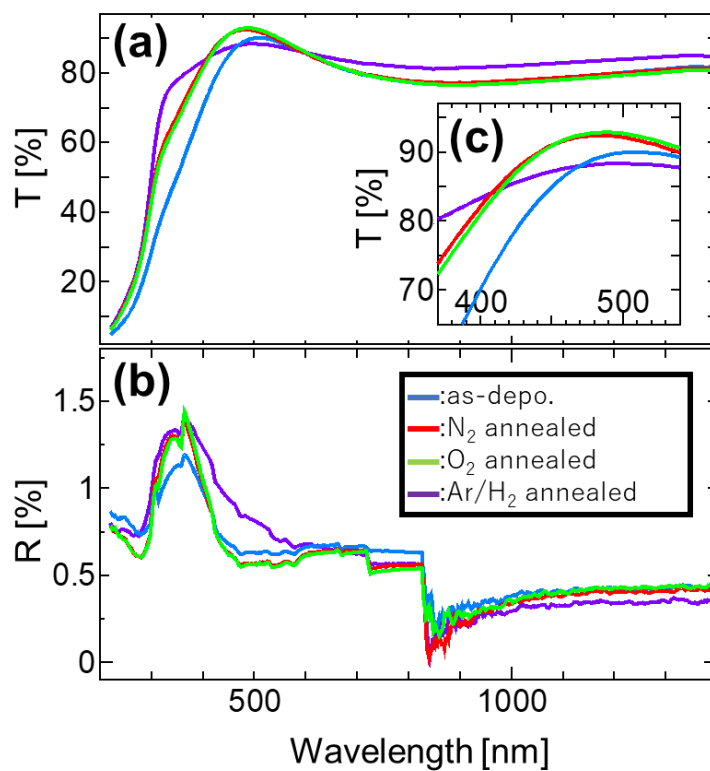


Fig.3-15 as-depo.膜, N<sub>2</sub> PDA, O<sub>2</sub> PDA, Ar/H<sub>2</sub> PDA における(a)透過率及び(b)反射率スペクトラム及び(c)370~540nm の範囲における透過率スペクトラムの拡大図

### 3.3.3.2 Tauc's Plot によるサブギャップ状態の評価

Fig.3-16 に透過率及び反射率スペクトラムから算出した Tauc's Plot を示す。横軸は波長から算出した光子エネルギーを示す。縦軸に透過率及び反射率から算出した吸収係数の(a)ログスケール、(b)リニアスケールをそれぞれ示す。Fig.3-15(a)では、前項の透過率と反射率で述べたように Ar/H<sub>2</sub> PDA 後の試料ではサブギャップ欠陥密度が増加していると示唆された。それを明らかにするためログスケールで Tauc's Plot をログスケールで表した。2.50eV~2.70eV の領域では予想通り Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜の試料のほうが高い吸収係数を示したことから酸素空孔等のサブギャップ欠陥密度の増加が明らかになった。この結果は O1s スペクトラムのデコンボリューション解析の結果と一致する。一方で、Fig.3-16(b)はリニアスケールで示すことによって吸収端の位置がわかることから材料の持つ光学バンドギャップが得られる。各 PDA 処理膜における光学バンドギャップはそれぞれ Fig.3-16(b)に外挿した表に示す。また、3.2.3.2 項に示した N<sub>2</sub> PDA 前後の試料ではテールバンドの影響により光学バンドギャップの比較が行えていないと考察した。そのため、アニール雰囲気以外がすべて同条件の処理を施した膜の間で比較を行えば光学バンドギャップの同程度の評価ができると予想される。そのため、本項では 3.2 項で明らかにできなかった光学バンドギャップに着目する。挿入している表に示しているように、N<sub>2</sub> PDA 処理膜では 4.15eV の光学バンドギャップが示された。これに対して、O<sub>2</sub> PDA 処理膜のバンドギャップは 4.18eV とバンドギャップが広がったかことが分かった。これにより、同条件で成膜、アニールを行った比較的純度の高い SnO<sub>2</sub> 薄膜より N<sub>2</sub> PDA 処理の薄膜のほうが 0.03eV 縮小することが明らかとなった。しかし一方で、

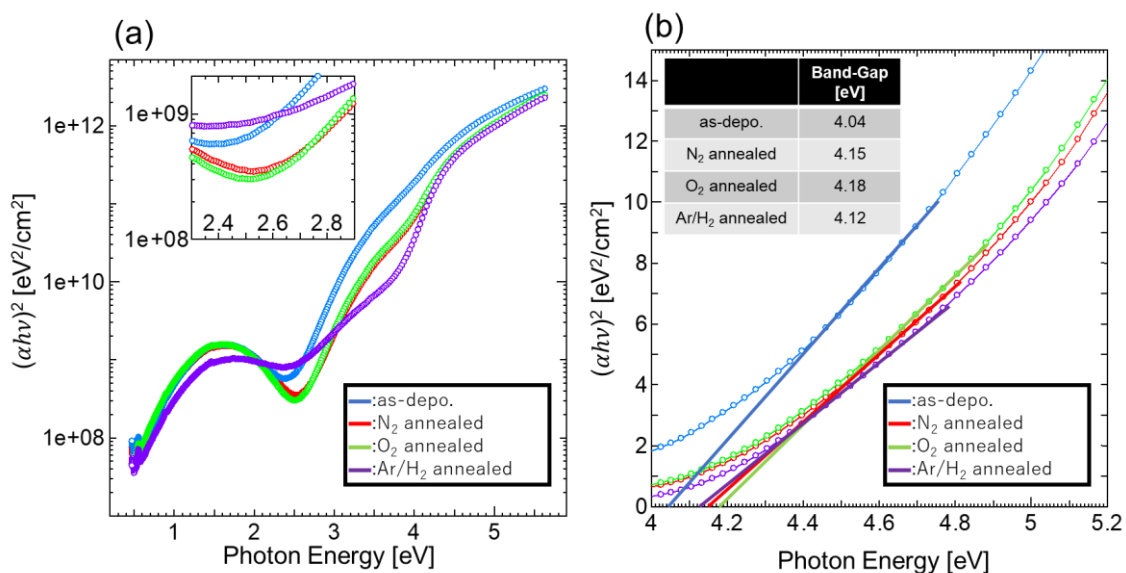


Fig.3-16 (a)ログスケール及び(b)リニアスケール表示で示された N<sub>2</sub> PDA 前後における Tauc's Plot. 挿入図はサブギャップ欠陥密度付近の Tauc's Plot の拡大図。挿入した表は Tauc's Plot から見積もった光学バンドギャップ

Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA に比較して 4.12eV と縮小している。これについては、サブギャップの存在による構造欠陥や格子歪みに由来するテールバンドの影響[3.25]が残っていると推測することができる。また、XRD の結果では N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べて Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜のピーク位置が低角度側に現れたことにより水素混入に伴う格子の拡張について言及した。また、Kataoka らの報告[3.30]によると、水素の混入に伴い結晶性の劣化が伴うと言及していた。さらに、O1s XPS スペクトラムでは、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜において 531.1eV の緑色のピークが大幅に増加したことから酸素空孔の生成とヒドロキシル基の生成が示唆された。これらの結果と透過率測定の結果は整合性が得られ、透過率測定においても Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜での弱結合酸素の還元反応は確認されなかった。しかし、XRD の結果では N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べて Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜のピーク強度が高くなっており結晶性が改善されていると考察することが可能のため XRD の結果と整合性が得られない。これらの詳細についてはさらなる測定や調査が求められる。

### 3.3.4 AFM

Fig.3-17 に(a)as-depo.膜, (b)N<sub>2</sub> PDA, (c)O<sub>2</sub> PDA, (d)Ar/H<sub>2</sub> PDA の AFM 像及び(e)AFM 像から算出された最小二乗平均粗さのヒストグラムを示す。Fig.3-17(a)及び(b)の比較については 3.2.4 項にて紹介しているためそちらを参照されたい。O<sub>2</sub> PDA では、欠陥状態密度の少なく SnO<sub>2</sub> 成分の純度の高い試料の製作が行えることが O1s XPS スペクトルから示唆されている。この試料の AFM 像においてもパーティクル成分がほとんど確認されていないことからアニール処理前に存在したコンタミがアニール処理で除去されていることがわかる。更に、N<sub>2</sub> PDA 処理膜と同様に薄膜表面の AFM 像からは多結晶化に伴うグレインの形成は確認されなかった。このことから、N<sub>2</sub> PDA 処理はパーティクル成分の除去を行いつつ、薄膜への表面ダメージやグレインバウンダリーの影響によるデバイス特性の阻害を起こさず窒素をドーピングすることが可能であることが示唆された。これにより、従来の窒素ドーピングの手法として位置付けされることが期待される。一方で、Fig.3-17(d)に示す Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜の AFM 像では他の試料に比べ非常に粗い表面となっていることがわかる。また、Fig.3-17(e)に示す試料別の粗さのヒストグラムでは、as-depo.膜が 1.696nm, N<sub>2</sub> PDA 処理膜が 1.281nm, O<sub>2</sub> PDA 処理膜が 1.469nm, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜が 12.861nm とそれぞれ示された。そのため、我々の試料において O<sub>2</sub> PDA 処理膜よりも N<sub>2</sub> PDA 処理膜のほうが平坦であることが示され、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA 処理膜の 10.04 倍程度の粗さを有していることが明らかになった。また、as-depo.膜での粗さが 1.696nm だったことから Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理に由来する粗さの増加であることは明らかである。この結果から、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜が結晶化かつグレインの生成が明らかとなり XRD のピーク強度の増加とコンシステントである。しかし、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理による還元性の寄与や粗さの急激な増加についてはいまだ明らかになっていない。これらはアニール雰囲気及ぼす影響の違いとしてさらなる調査が必要であるが本研究の目的から逸脱するため割愛する。



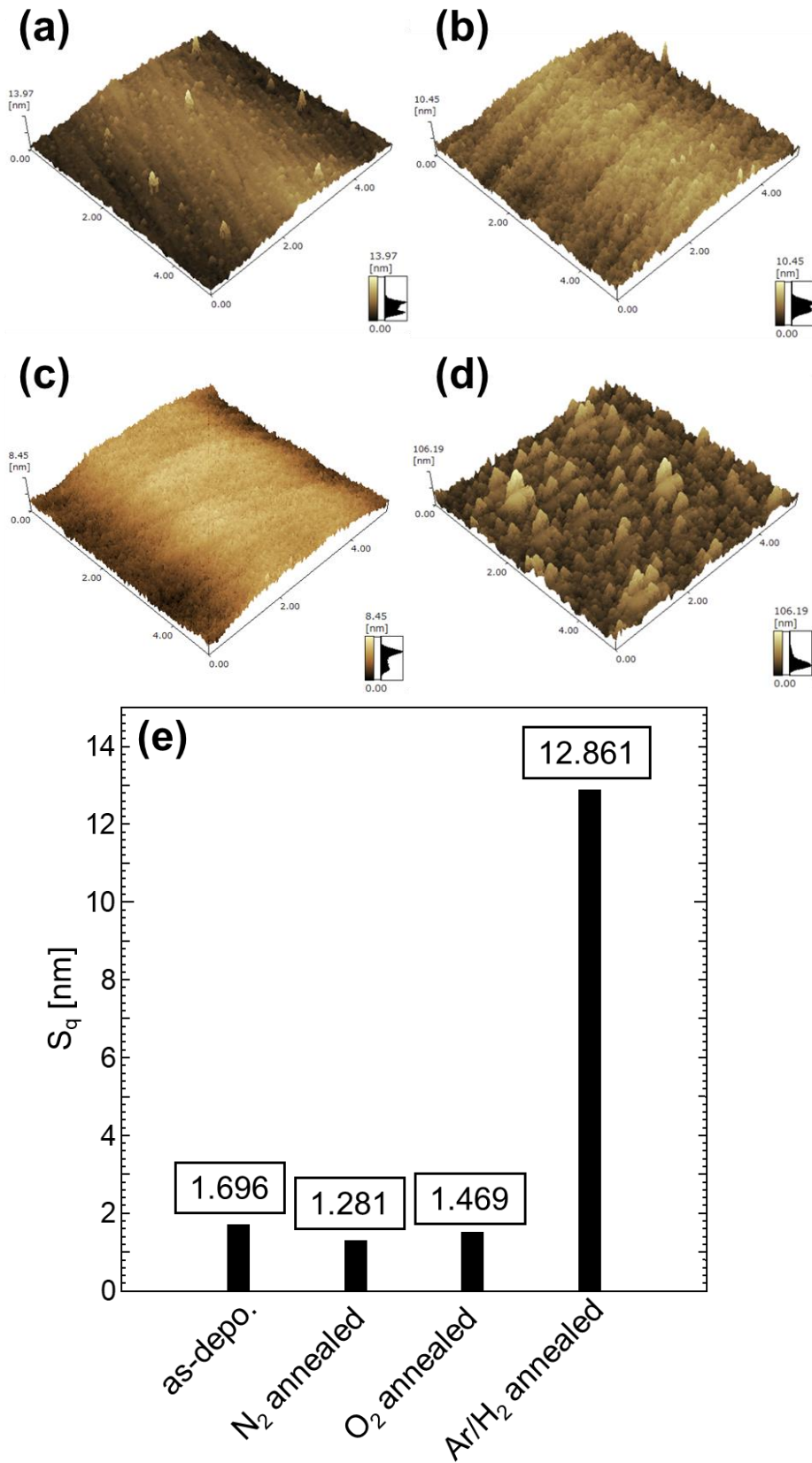


Fig.3-17 (a)as-depo.膜, (b)N<sub>2</sub> PDA, (c)O<sub>2</sub> PDA, (d)Ar/H<sub>2</sub> PDA の AFM 像及び(e)AFM 像から算出された最小二乗平均粗さのヒストグラム

### 3.3.5 ホール効果測定

本項では、アニール雰囲気の違いによる電気特性の変化について議論する。Fig.3-18 及び Table.3-4 に異なる雰囲気(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>)でアニール処理を施した SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)を示す。横軸は試料に対して施したアニール雰囲気, 縦軸はそれぞれホール効果測定により得られたキャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値を表す。O<sub>2</sub> PDA と N<sub>2</sub> PDA のキャリア密度とシート抵抗値はそれぞれ非常に近い値となっている。O<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べキャリア密度は微量に低く, シート抵抗は高い結果となっていた。この結果から, O<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA によりもキャリアの生成が少ないことがわかり欠陥準位などの内在ドナー状態密度が減少していることが示唆される。この結果は XPS の結果及び XRD の結果と整合性が得られる。一方で, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べ, キャリア密度はおよそ二桁ほど増加し, シート抵抗値も大幅に減少した。さらに, p 型挙動が確認されたのは N<sub>2</sub> PDA 処理膜のみとなっており Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜では n 型伝導が確認された。この結果から, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は内在ドナーの状態密度が大幅に増加し SnO の生成が確認されなかった。この内在ドナーの要因として O 1s XPS スペクトラムで言及した酸素空孔, ヒドロキシル基(-OH), O<sup>1-</sup>などに由来するピークの増加から説明できる。さらに, キャリア移動度に注目すると, N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べ Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜はおよそ 0.5 倍であり劣化していることがわかる。この結果からも, 薄膜の結晶構造に欠陥を生成していることが示唆される。その結果, キャリア密度が大幅に増加し, キャリア移動度が劣化したと考えられる。また, この結果は XRD のピーク位置のシフトの裏付

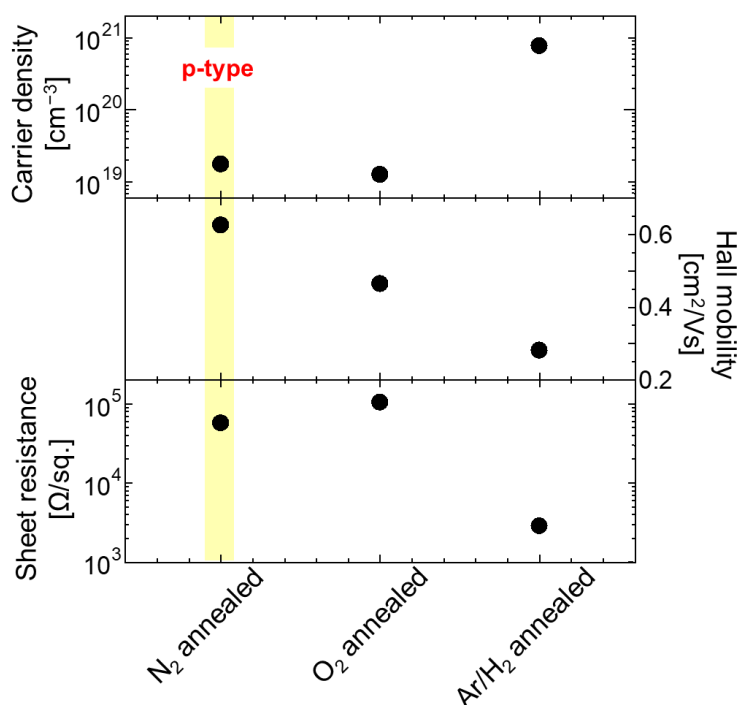


Fig.3-18 異なる雰囲気(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>)でアニール処理を施した SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)

けとなり水素混入であると断定できる。

Table.3-4 異なる雰囲気(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>)でアニール処理を施した SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値, キャリアタイプ)

Annealing	n/p (cm <sup>-3</sup> )	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω/sq.)	type
N <sub>2</sub> annealed	1.76 × 10 <sup>19</sup>	0.625	5.69 × 10 <sup>4</sup>	p
O <sub>2</sub> annealed	1.26 × 10 <sup>19</sup>	0.464	1.04 × 10 <sup>5</sup>	n
Ar/H <sub>2</sub> annealed	7.64 × 10 <sup>20</sup>	0.281	2.85 × 10 <sup>3</sup>	n

### 3.3.6 まとめ

本項では異なるアニール雰囲気(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>)で処理した SnO<sub>x</sub> 薄膜と窒素ドーピングの変化について調査した。

初めに, XRD の結果からすべての雰囲気で正方晶 SnO<sub>2</sub> に由来するピークのみが現れたことから Ar/H<sub>2</sub> PDA での還元や N<sub>2</sub> PDA 処理での還元性については議論することができなかった。しかし, 正方晶 SnO<sub>2</sub> の(211)面のピークから O<sub>2</sub> PDA に比べ N<sub>2</sub> PDA のピーク位置が低角度側に現れたことから窒素による格子拡張が明らかとなり窒素がドーピングされたことが分かった。一方で, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜はさらに低角度側に位置しているため水素混入が示唆された。しかし, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜のピーク強度が他のアニール処理よりも高く現れたため結晶性の改善が推測されたが水素混入の結果と妥当性が得られなかった。

次に XPS でそれぞれのアニール雰囲気での処理が薄膜に及ぼす影響について議論した。O<sub>2</sub> 及び Ar/H<sub>2</sub> アニール処理膜は SnO<sub>2</sub> 成分が支配的であり SnO 成分はほとんど確認されなかった。O<sub>2</sub> PDA 処理膜は過剰酸化しているためこの結果は妥当であるが, Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は還元作用が期待していたためこの結果は妥当性が得られなかった。しかし, O 1s スペクトルにおいて 531.1eV 付近の酸素空孔由来のピークに着目すると Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜では水素混入による表面でのヒドロキシル基の化学吸着または弱結合酸素の還元に伴いこのピーク面積が大幅に増加していた。従って, Ar/H<sub>2</sub> PDA での還元作用は SnO の生成よりも酸素空孔の生成に寄与していることが予測された。また, N<sub>2</sub> PDA 処理による SnO の形成をデコンボリューション解析により明らかにしたことから N<sub>2</sub> アニール中の NO<sub>2</sub> による還元性の可能性はより高まったが未だエビデンスが不十分であるため更なる調査が求められる。一方で O<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べ{増加・減少}したため N<sub>2</sub> PDA 処理による窒素ドーピングの酸素空孔の抑制機能が明らかとなった。また, 価電子帯スペクトルでは, N<sub>2</sub> PDA 処理膜において N<sub>0</sub> 準位に由来するブロードなピークが 1.5eV に示唆された。この領域に着目すると O<sub>2</sub> PDA, Ar/H<sub>2</sub> PDA の両者においてピークが現れておらずこの領域での欠陥準位等の深い準位は確認されなかった。従って, 窒素ドーピングに由来するピークであることが明らかとなり, このブロードなピークが N<sub>0</sub> レベルである可能性が強まった。

次に, UV-Vis-NIR 分光法における透過率及び反射率測定では, O<sub>2</sub> PDA と N<sub>2</sub> PDA で大きな差は確認できなかった。Ar/H<sub>2</sub> PDA 膜での透過率スペクトルでは, ほとんどの領域で他のアニール

雰囲気での透過率よりも低く現れた。加えて、およそ 370~540nm の範囲での透過率も他のアニール雰囲気での処理膜の透過率よりも低かったことからサブギャップ密度が多く存在していることが示唆された。これらを確認するため我々は透過率及び反射率スペクトルから Tauc's Plot に変換した。その結果、予測したように Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は他のアニールよりも 2.5~2.7eV の範囲の吸収係数が高いことがわかりサブギャップ欠陥状態密度が高いことが明らかになった。この結果は、XPS の結果と整合性が得られた。また、Tauc's Plot から算出した光学バンドギャップの値は O<sub>2</sub> PDA に比べ N<sub>2</sub> PDA 処理膜が狭く窒素ドーピングによる収縮が確認された。一方 Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜ではさらに格子が縮小している結果が得られた。この結果は、as-depo.膜で確認された構造欠陥に由来するテールバンドの影響によりバンドギャップが収縮しているように現れていると考察した。ここについては直接的な根拠や他の測定からエビデンスが得られていないので更なる調査が必要となる。

次に、AFM の測定から O<sub>2</sub> PDA 処理膜でコンタミやグレインの生成が確認されなかったことから、我々は N<sub>2</sub> PDA 処理膜のパーティクル成分の除去を行いつつ、薄膜への表面ダメージやグレインバウンダリーの影響によるデバイス特性の阻害を起さず窒素をドーピングすることが可能性から、窒素アニールリングが従来の窒素ドーピングの手法として位置付けされることを示した。一方で Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜では、他の試料に比べ 12.861nm の粗さと非常に粗い表面となっていることがわかる。現状、この原因については分かっていない。この粗さの増加がデバイス特性などにどのような影響するのかは本研究の目的から逸れるため今後の研究課題とした。

最後にホール効果測定による電気特性を評価した。O<sub>2</sub> PDA と N<sub>2</sub> PDA のキャリア密度とシート抵抗値はそれぞれ非常に近い値となっている。O<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べキャリア密度は微量に低く、シート抵抗は高い結果となっていた。この結果から、O<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA によりもキャリアの生成が少ないことがわかり欠陥準位などの内在ドナー状態密度が減少していることが示唆される。この結果は XPS の結果及び XRD の結果と整合性が得られる。一方で、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べ、キャリア密度はおおよそ二桁ほど増加し、シート抵抗値も大幅に減少した。さらに、p 型挙動が確認されたのは N<sub>2</sub> PDA 処理膜のみとなっており Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜では n 型伝導が確認された。この結果から、Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜は内在ドナーの状態密度が大幅に増加し SnO の生成が確認されなかった。この内在ドナーの要因として O1s XPS スペクトラムで言及した酸素空孔、ヒドロキシル基(-OH)、O<sup>1-</sup>などに由来するピークの増加から説明できる。さらに、キャリア移動度に着目すると、N<sub>2</sub> PDA 処理膜に比べ Ar/H<sub>2</sub> PDA 処理膜はおおよそ 0.5 倍と劣化していることがわかる。この結果からも、薄膜の結晶構造に欠陥を生成していることが示唆される。その結果、キャリア密度が大幅に増加し、キャリア移動度が劣化したと考えられる。また、この結果は XRD のピーク位置のシフトの裏付けとなり水素混入であると断定できる。

以上の結果を踏まえ、N<sub>2</sub> PDA 処理は不純物混入及び表面ダメージのない窒素ドーピング法として有効であることが分かった。しかし、NO<sub>2</sub> ガスとしての還元性についてのエビデンスはいまだ不十分ではある。そのため、薄膜表面での SnO の形成について H<sub>2</sub> 濃度をさらに高めた Ar/H<sub>2</sub> ガスでのアニールによる SnO への還元反応と N<sub>2</sub> PDA 処理の比較を行う必要がある。

### 3.4 酸素空孔低減に向けた更なるアプローチ

#### 3.4.1 N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜のサブギャップ欠陥の低減と課題

3.2.2.1 項に示した式(3-3)では、3つの酸素空孔に対して2つの窒素が酸素サイトに置換されるため、電荷補償効果を考慮すると1つの酸素空孔が残存することが明らかである。そのため、サブギャップを考慮し我々は更なる酸素空孔低減に向けたアプローチを行う必要がある。

#### 3.4.2 硫黄ドーピング

我々は更なる酸素空孔低減に向けたアプローチとして硫黄ドーピングに着目した。硫黄は、酸素と同様に周期表において第16族に属する元素であるカルコゲン材料に区別される。更に、酸素のイオン半径が1.328 Åに対して硫黄のイオン半径は1.772 Åと酸素サイトに置換可能な材料である。また、O2p軌道に比べS3p軌道は浅いため、SnO<sub>2</sub>にドーピングした際に酸素サイトを埋めつつVBMをさらに増加させることが可能であると期待される。実際、Walshらの報告[3.31-32]では、Sn5sとカルコゲン材料の有するアニオンp軌道のエネルギーはOからTeに向かって漸増する。Sn(5s)とアニオンp状態の分離が大きくなり、それによって相互作用が減少し、結合の組み合わせではアニオンpの性質が小さくなり、反結合の組み合わせではSn(5s)の性質が小さくなっていること示されていた。さらに、Choらの研究[3.33]では、RFマグネトロンスパッタリングにより成膜したZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>薄膜の硫黄濃度変化によるバンドギャップの変化について調査していた。調査の結果、硫黄をドーピングしていないときのZnOのバンドギャップが3.27eVであったのに対して、硫黄をドーピングしたとき2.86eVまでバンドギャップが縮小した。このように、我々の製作したNドープSnO<sub>x</sub>薄膜においても同様な結果が得られることが期待される。

本項では、N,SコドープSnO<sub>x</sub>を製作しp型伝導が得られるかどうかを実証したので報告する。

#### 3.4.3 S,NコドープSnOX薄膜の製作

手順は、2.2項までに紹介したNドープSnO<sub>x</sub>薄膜の製作手順の後、高機能デバイス研究室で自作した管状炉(Fig.3-19)を用いて硫黄のドーピングを試みた。実験条件や実験方法は下記にまとめる。まず初めに、成膜した基板をアルミナポートへ置き、硫黄粉末も同様に別途のアルミナポートへ入れた。その後、管状炉の中へ基板を搬送し、硫黄粉末はラバーヒーター上に設置した。ラバーヒーターの温度は、200°Cで固定した。硫化処理を施す前に、管状炉内の真空引きを行った。真空引きを終えた後、Ar/H<sub>2</sub>の流量を9sccmに固定しながらフローし、硫化処理を施した。硫化アニール温度は550°C、硫化時間は20分でそれぞれ固定して行った。また、本実験ではAr/H<sub>2</sub>を用いて実験を行った理由として、Ahnらの報告[3.34]にH<sub>2</sub>ガスとS<sub>2</sub>ガスの反応によりSnO<sub>2</sub>からSnSが形成されやすくなることが熱力学計算から示されていたためAr/H<sub>2</sub>ガスのフローを採用した。



Fig.3-19 本研究で使用した管状炉

#### 3.4.4 S,N コドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の評価

本項では、製作した S,N:SnO<sub>x</sub> 薄膜について XPS 測定による元素濃度比及びホール効果測定による電気特性の調査を行った。Table.3-5 に硫化処理前後における XPS 測定から算出した各ピークのピーク強度比を示す。この表からわかるように、今回製作した膜では硫化処理による窒素の脱着は起こらず、S2p<sub>3/2</sub>のピークが確認されたことから SnO<sub>x</sub> 薄膜への窒素及び硫黄のコドープは行われたことが分かった。更に、一つのスズ原子に対するアニオン原子の比率  $r$  を式(3-4)から見積もった。

$$r = \frac{I_{O1s} + I_{N1s} + I_{S2p_{3/2}}}{I_{Sn_{5/2}}} \quad \dots (3-4)$$

式(3-4)から見積もった比率  $r$  の値は 1.81 となった。この値から、今回形成された SnO<sub>2</sub> 由来の成分が支配的であることが分かった。

Table.3-5 硫化処理前後における XPS 測定から算出した各ピークのピーク強度比

	<b>O1s</b>	<b>Sn3d<sub>5/2</sub></b>	<b>N1s</b>	<b>S2p<sub>3/2</sub></b>
Peak Intensity Ratio [%]	46.11	35.55	7.93	10.41

Table.3-6 に硫化処理前後における SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)を示す. 硫化後の試料においても p 型伝導が確認された. また, 正孔キャリア密度が増加したことから膜内に残存する内在ドナー欠陥準位が減少したと考えられる. しかし, キャリア移動度が減少し, シート抵抗値が増加していることから正孔伝導パスの形成が行われていないことが分かる.

Table.3-6 硫化処理前後における SnO<sub>x</sub> 薄膜の電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)

Annealing	n/p (cm <sup>-3</sup> )	μ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω/sq.)	type
N:SnO <sub>x</sub>	1.76 × 10 <sup>19</sup>	0.625	5.69 × 10 <sup>4</sup>	p
S,N:SnO <sub>x</sub>	3.24 × 10 <sup>19</sup>	0.158	1.22 × 10 <sup>5</sup>	p

#### 3.4.5 まとめ

本項では, 更なる酸素空孔低減に向けたアプローチとして硫黄ドーピングに着目し, 高機能デバイス研究室で自作した管状炉を用いて N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜に硫化処理を施した. XPS 測定から, 今回製作した膜では硫化処理による窒素の脱着は起こらず, S2p<sub>3/2</sub> のピークが確認されたことから SnO<sub>x</sub> 薄膜への窒素及び硫黄のコドープは行われたことが分かった. 更に, 元素濃度比から硫化処理後の薄膜も SnO<sub>2</sub> 成分が支配的な膜であることが分かった. ホール効果測定による電気特性の評価から, 硫化後の試料においても p 型伝導が確認された. また, 正孔キャリア密度が増加したことから膜内に残存する内在ドナー欠陥準位が減少した. このことから, 硫黄ドーピングは酸素空孔の低減の手法として期待できる. しかし, キャリア移動度が減少したことから, 正孔伝導パスの形成に課題が残る. 将来展望として, p 型 N ドープ SnO<sub>x</sub> 薄膜の特性向上が求められる.

## 第四章 結論

本論文では、酸素サイトに置換可能なアニオンアクセプターとして窒素に着目し、表面損傷及び不純物混入のないアニーリング法により窒素分子を解離及び結合させNドーピング SnO<sub>x</sub> 薄膜を製作した。その後、アニーリング法による SnO<sub>x</sub> 薄膜内への窒素の拡散及び結合について XPS を用いて結合状態分析と XRD を用いた結晶構造解析から検討した。更に、SnO<sub>x</sub> 薄膜へ窒素ドーピングの際の窒素原子の役割について、上記の測定装置のほかに電気特性をホール効果測定装置、透過率及び欠陥準位の測定に UV-Vis-NIR 分光測定、表面のモルフォロジーを AFM でそれぞれ測定した。下記にそれらの測定から得られた SnO<sub>x</sub> 薄膜への窒素ドーピング及び窒素原子の役割について記載する。

第三章第一項では、アニール条件とキャリア密度及びキャリアタイプ依存性について調査した。具体的には、成膜後のアニール温度特性と SnO<sub>x</sub> 薄膜成膜時の酸素濃度条件の違いによる電気特性(キャリア密度, キャリア移動度, シート抵抗値)の調査を行った。アニール温度依存性の調査では、150°Cから 500°Cまでの範囲においてすべて n 型挙動であると示された。そして 600°Cにおいて p 型挙動へ変化したことが確認された。これらの結果より、600°Cでの PDA 処理が膜内への窒素の拡散が期待されることからこの条件が最適であると断定した。また、この条件を様々な酸素濃度で成膜した試料に適用した。その結果、多くの試料で n 型から p 型への導電型変換が確認された。実際に、as-depo.膜の状態では p 型挙動を示した試料は 5%程度であったが、600°Cでの N<sub>2</sub> PDA 後のホール測定の結果は p 型挙動を示す試料が 45%まで増加した。キャリアタイプの試料間変動は、連続または不連続の正孔伝導経路の形成に依存すると推測される。N<sub>2</sub> 分子の拡散係数は限られており、活性化率もそれほど高くないにもかかわらず、600°Cで N<sub>2</sub> 分子が原子状窒素に解離し、SnO<sub>x</sub> の V<sub>o</sub> を充填してホールが発生したことを示している。以上の結果から、成膜時の酸素濃度条件は 4%、N<sub>2</sub> PDA 条件は 600°C30 分が最適であると断定した。

第三章第二項では、上記で最適化した条件の試料を用いて、N ドーピング SnO<sub>x</sub> 薄膜の評価を行った。XRD パターンから、600°Cの N<sub>2</sub> PDA 処理膜の(211)ピークの位置は、500°Cのものに比べて 0.25°低角度側にシフトしていることがわかる。ブラッグの法則を用いて見積もった(211)面の面間距離( $d_{211}$ )は、600°Cの熱処理後に 1.751 から 1.759Å へとわずかに変化していることがわかった。窒素のイオン半径 (1.414 Å) は酸素のイオン半径 (1.328 Å) より大きいので、この d 間隔の拡大は窒素が酸素サイトを置き換えていることを示唆している。XPS N1s スペクトラムから、600°Cの試料では、窒素のピークが大きく膜内に窒素が確認されたと推察される。また、600°Cの試料での N1s スペクトラムをデコンボリューション解析した結果、検出された窒素の大半は宿主格子内に取り込まれていることを示唆した。以上の結果より、N<sub>2</sub> PDA により窒素のドーピングがきちんと確認された。次に、酸素サイトに取り込まれた窒素の役割について XPS と透過率及び反射率測定から N<sub>2</sub> PDA 後の試料のサブギャップ欠陥密度は PDA 前の試料に比べ減少したことが明らかになった。さらに、O1s 及び Sn3d<sub>5/2</sub> スペクトラムの両方で、PDA 後の試料での 0.5eV のダウンシフトが確認された。このダウンシフトは窒素ドーピングされた際の自由電子の電荷移動に基づくシフトであると



わかった。また、 $N_2$  PDA 前後での AFM 像から算出した最小二乗平均粗さ  $S_q$  はそれぞれ 1.696nm 及び 1.281nm であった。 $N_2$  PDA 後の試料における表面粗さが減少したことからこの処理は TFT デバイスに適した薄膜が得られることが分かった。一方で、 $O 1s$  スペクトラムで得られた PDA 前後でのデコンボリューション解析の結果  $N_2$  アニール処理は弱結合酸素の還元反応を促進させている可能性の示唆である。XRD パターンからは  $SnO$  の生成が確認されていないが、XPS  $O 1s$  スペクトルでは PDA 後の試料に  $SnO$  成分の増加が確認された。これを明らかにするために、我々は  $N_2$  雰囲気でのアニール処理と異なる雰囲気でのアニール処理を施した試料と比較した。その結果を次項にまとめた。

第三章第三項では、異なるアニール雰囲気( $N_2, O_2, Ar/H_2$ )で処理した  $SnO_x$  薄膜と窒素ドーピングの変化について調査した。XRD の結果からすべての雰囲気ですべての正方形  $SnO_2$  に由来するピークのみが現れたことから  $Ar/H_2$  PDA での還元や  $N_2$  PDA 処理での還元性については議論することができなかった。しかし、正方形  $SnO_2$  の(211)面のピークから  $O_2$  PDA に比べ  $N_2$  PDA のピーク位置が低角度側に現れたことから窒素による格子拡張が明らかとなり窒素がドーピングされたことが分かった。次に、XPS でそれぞれのアニール雰囲気での処理が薄膜に及ぼす影響について議論した。 $O_2$  及び  $Ar/H_2$  アニール処理膜は  $SnO_2$  成分が支配的であることが分かった。更に、 $O 1s$  スペクトルにおいて 531.1eV 付近の酸素空孔由来のピークに着目すると  $Ar/H_2$  PDA 処理膜では水素混入による表面でのヒドロキシル基の化学吸着または弱結合酸素の還元に伴いこのピーク面積が大幅に増加していた。従って、 $Ar/H_2$  PDA での還元作用は  $SnO$  の生成よりも酸素空孔の生成に寄与していることが予測された。価電子帯スペクトルでは、 $N_2$  PDA 処理膜において  $N_0$  準位に由来するブロードなピークが 1.5eV に示唆された。この領域に着目すると  $O_2$  PDA,  $Ar/H_2$  PDA の両者においてピークが現れておらずこの領域での欠陥準位等の深い準位は確認されなかった。従って、窒素ドーピングに由来するピークであることが明らかとなり、このブロードなピークが  $N_0$  レベルである可能性が強まった。UV-Vis-NIR 分光法における透過率及び反射率測定では、 $Ar/H_2$  PDA 処理膜は他のアニールよりも 2.5~2.7eV の範囲の吸収係数が高いことがわかりサブギャップ欠陥状態密度が高いことが明らかになった。この結果は、XPS の結果と整合性が得られた。また、Tauc's Plot から算出した光学バンドギャップの値は  $O_2$  PDA に比べ  $N_2$  PDA 処理膜が狭く窒素ドーピングによる収縮が確認された。一方  $Ar/H_2$  PDA 処理膜ではさらに格子が縮小している結果が得られた。この結果は、as-depo.膜で確認された構造欠陥に由来するテールバンドの影響によりバンドギャップが収縮しているように現れていると考察した。AFM の測定から、 $O_2$  PDA 処理膜でコンタミやグレインの生成が確認されなかったことから、我々は  $N_2$  PDA 処理膜のパーティクル成分の除去を行いつつ、薄膜への表面ダメージやグレインバウンダリーの影響によるデバイス特性の阻害を起さず窒素をドーピングすることが可能性から、窒素アニールが従来の窒素ドーピングの手法として位置付けされることを示した。最後にホール効果測定による電気特性の評価から、p 型挙動が確認されたのは  $N_2$  PDA 処理膜のみとなっていた。さらに、 $Ar/H_2$  PDA 処理膜は  $N_2$  PDA 処理膜に比べ、キャリア密度は二桁ほど増加し、シート抵抗値も大幅に減少した。この結果から、 $Ar/H_2$  PDA 処理膜は内在ドナーの状態密度が大幅に増加し  $SnO$  の生成が確認されなかった。この内在ドナ

一の要因として  $O1s$  XPS スペクトラムで言及した酸素空孔, ヒドロキシル基(-OH),  $O^-$ などに由来するピークの増加から説明できる. さらに, キャリア移動度に着目すると,  $N_2$  PDA 処理膜に比べ  $Ar/H_2$  PDA 処理膜はおよそ 0.5 倍と劣化していることがわかる. この結果からも, 薄膜の結晶構造に欠陥を生成していることが示唆される. 以上の結果を踏まえ,  $N_2$  PDA 処理は不純物混入及び表面ダメージのない窒素ドーピング法として有効であることが分かった. しかし,  $NO_2$  ガスとしての還元性についてのエビデンスはいまだ不十分ではある.

第三章第四項では, 更なる酸素空孔低減に向けたアプローチとして硫黄ドーピングに着目し, 高機能デバイス研究室で自作した管状炉を用いて N ドープ

$SnO_x$  薄膜に硫化処理を施した. XPS 測定から, 今回製作した膜では硫化処理による窒素の脱着は起こらず,  $S2p_{3/2}$  のピークが確認されたことから  $SnO_x$  薄膜への窒素及び硫黄のコドープは行われたことが分かった. ホール効果測定による電気特性の評価から, 硫化後の試料においても p 型伝導が確認された. また, 正孔キャリア密度が増加したことから膜内に残存する内在ドナー欠陥準位が減少した. このことから, 硫黄ドーピングは酸素空孔の低減の手法として期待できる. しかし, キャリア移動度が減少したことから, 正孔伝導パスの形成に課題が残る.

本手法による薄膜へのマイルドな窒素ドーピングは, 従来のプラズマ処理による手法では難しい平坦な表面を保つことができるとともに, 窒素源としてアンモニアなどの窒化水素化合物を使用しないため水素由来の不純物混入を防ぐことも可能である. このため, 酸化物薄膜の酸素空孔欠陥の不動態化のみならず, 二次元原子膜の窒素終端にも有効な手段となり得, 薄膜エレクトロニクスの分野に大きなインパクトを与える成果であると期待している.

## 第五章 参考文献

### 5.1 第一章

- [1.1] 大谷直毅:基礎から学ぶ半導体電子デバイス(2019)
- [1.2] S. M. ジー:半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術(1987)
- [1.3] 佐藤正勝他:応用電子物性工学(1989)
- [1.4] B. L. Anderson : Fndamentals of Semiconductor Devices Second Edition(2017)
- [1.5] W. D. Callister, Jr. et al., Materials Science and Engineering an Introduction(2013)
- [1.6] F. A. Kroger:The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam(1964)
- [1.7] 金原粲:薄膜工学, 第3版(2016)
- [1.8] 表面技術協会編:ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎(2013)
- [1.9] 薄膜材料デバイス研究会:薄膜トランジスタ(2008)
- [1.10] P.-C. Hsu. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 16, 13724–13729(2014)
- [1.11] X. Gao. et al., Appl. Phys. Lett. 105 , 023503 ( 2014 )
- [1.12] 佐々木啓介:工学院大学卒業論文(2020)
- [1.13] 堀田定吉他, 応用物理, 59 巻 10 号 p. 1294-1305(1990)
- [1.14] 鈴木 英一他, 応用物理, 74 巻 9 号 p. 1171-1177(2005)
- [1.15] A.-W. Lee. et al., ACS Applied Electronic Materials, 2, 4, 1162-1168(2020)
- [1.16] B. Radisavljevic. et al., Nature Nanotech. 6, 147–150 (2011).
- [1.17] S. Das. et al., Nano Lett. 13, 100–105 (2012).
- [1.18] H. Wang. et al., Nano Lett. 12, 4674–4680 (2012)
- [1.19] H. C. P. Movva. et al., ACS Nano 9, 10402–10410 (2015)
- [1.20] N. R. Pradhan. et al., Sci. Rep. 5, 8979 (2015)
- [1.21] H. Fang. et al., Nano Lett. 12, 3788–3792 (2012).
- [1.22] Y. -F. Lin. et al., Adv. Mater. 26, 3263–3269 (2014)
- [1.23] S. Nakaharai. et al., ACS Nano 9, 5976–5983 (2015)
- [1.24] G. Resta. et al., Sci Rep 6, 29448 (2016)
- [1.25] M. G. Kibria. et al., J. Mater. Chem. A, 4, 2801-2820(2016)
- [1.26] S. Arafin. et al., J. Nanophotonics, 7, 074599(2013)
- [1.27] J. Wu, J. Appl. Phys., 106, 011101(2009)
- [1.28] Y. Li. et al., IEEE Electron Device Letters, vol. 39, no. 2, pp. 208-211 (2018)
- [1.29] M. Ahmed. et al., Optical Materials, Volume 113, 110866(2021)
- [1.30] P.-C. Hsu. et al., Jpn. J. Appl. Phys., 52, 05DC07(2013)
- [1.31] J.-L. Shi. et al., SID Symp. Dig. Tech. Pap., 52, 92-95(2021):Invited Paper
- [1.32] Z. Wang. et al., Adv. Mater., 28, 3831-3892(2016)
- [1.33] T. T. Nguyen et al., Ceramics International, 45, 7, PP. 9147-9156(2019)

- [1.34] E. Fortunato et al., *Adv. Mater.*, 24, pp.2945-2986 (2012).
- [1.35] D. L. White. et al., *D.L., Electron. Lett.*, 6, 837–839.(1970)
- [1.36] K. Nomura. et al., *Nature*, volume 432, pages 488–492(2004)
- [1.37] K. Iwata. et al., *Thin Solid Films*, Volumes 480–481, Pages 199-203(2015)
- [1.38] J. Gwang, et al., *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 47, 872-875 (2016)
- [1.39] F. Shan. et al., *J. Mater. Chem. C.*, 4, 40(2016)
- [1.40] S. C. Chen. et al., *Thin Solid Films.*, 572, 51-55(2014)
- [1.41] E. Antolini., *Mater. Chem. Phys.*, 82, 3, 937-948(2003)
- [1.42] A. J. Mosman. et al., *Adv. Phys.*, 19, 77, 1-117(1970)
- [1.43] Y. J. Zhang. et al., *J. Mater. Chem. C.*, 6, 9,2275-2282(2018)
- [1.44] S. Sung. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 97, 222109–1– 222109–3(2010)
- [1.45] Z. Yao. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 101, 042114–1– 042114–4(2014)
- [1.46] H. Kawazoe. et al., *Nature.*, 389, 6654, 939-942(1997)
- [1.47] K. Matsuzaki. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 93, 20, 202107(2008)
- [1.48] M. Heinemann. et al., *Phys. Rev. B.*, 87, 11, 115111(2013)
- [1.49] H. Raebiger., *Phys. Rev. B.*, 76, 4, 26057-26064(2007)
- [1.50] D. O. Scanlon. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 103, 9, 096405(2009)
- [1.51] J.-A. Caraveo-Frescas. et al., *ACS Nano*, 7, 6, 5160-5167(2013)
- [1.52] K. H. L. Zhang. et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, 28, 383002(2016)
- [1.53] S.-A. Miller. et al., *J. Mater. Chem. C*, 5, 8854-8861(2017)
- [1.54] J.-A. Caraveo-Frescas. et al., *Appl. Phys. Lett.* 103, 222103 (2013)
- [1.55] I.-C. Cheng. et al., *Solid State Device and Materials 2021*, 2021, Sep.8, J-5-01.
- [1.56] K. Matsuzaki. et al., *Appl. Phys. Lett.* 93, 202107 (2008)
- [1.57] N.-N. Mude. et al., *J. Mater. Chem. C*, 9, 9188-9196(2021)
- [1.58] K. Ide. et al., *Phys. Status Solidi A*, 216, 1800372(2019)
- [1.59] C.-Y. Jeong. et al., *Semicond. Sci. Technol.*, 30, 085004(2015)
- [1.60] K. Nomura. et al., *Adv. Mater.*, 23, 3431– 3434(2011)
- [1.61] S. S. Pan. et al., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 85, 21 (2006)
- [1.62] S. S. Pan. et al., *J. Phys. D.*, 40, 4771 (2007).
- [1.63] S. S. Pan. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 89, 051911 (2006)
- [1.64] S. S. Pan. et al., *J. Appl. Phys.* 103, 093103 (2008).
- [1.65] K. Ravichandran. et al., *J. Mater. Sci. Technol.*, 30, pp. 97-102(2014)
- [1.66] C.-Y. Tsay. et al., *J. Alloy. Comp.*, 622, pp.644-650(2015)
- [1.67] H.P. Dang. et al., *J. Alloy. Comp.*, 687, pp. 1012-1020(2017)
- [1.68] J. Ni. et al., *Surf. Coating. Technol.*, 206, pp. 4356-4361(2012)
- [1.69] T. Le. et al., *J. Phys. Appl. Phys.*, 50, p. 145102(2017)

- [1.70] B. Zhang. et al., *Vacuum*, 85, pp. 986-989(2011)
- [1.71] T. Le. et al., *J. Alloy. Comp.*, 696, pp. 1314-1322(2017)
- [1.72] D. Menzel, et al., *Journal of Applied Physics*, 103, 07D106 (2008).
- [1.73] D.Scirè. et al., *Nano Res.* 13, 3416–3424 (2020).
- [1.74] J. Geissbühler. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 107, 081601(2015)
- [1.75] C. Messmer. et al., *IEEE J. Photovoltaics.*, 8, 456–464(2018)
- [1.76] R. A. Vijayan. et al., *IEEE J. Photovoltaics*, 8, 473–482(2018)
- [1.77] J. Werner. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 17260–17267(2016)
- [1.78] T. S. Sian. et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 82, 375–386(2004)
- [1.79] A. Lyubchyk. et al., *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 213, 2317–2328(2016)
- [1.80] J. Kočka. et al., Fritzsche, H., Ed.; World Scientific(1989)
- [1.81] M. Vaněček. *So. Energy Mater.*, 8, 411–423.(1983)
- [1.82] Z. Remes. et al., *Solid State Phenom.*, 213, 19–28(2014)
- [1.83] S. O. Akande. et al., *sJ. Mater. Chem. C*, 4, 9526–9531(2016)
- [1.84] J. Jia. et al., *Phys. Rev. Applied* 9, 014018(2018)
- [1.85] Jacek Ziołkowski, *J. Solid State Chem.*57.269-290(1985)
- [1.86] H. Tandon. et al., *Found Chem* 22, 335–346 (2020).
- [1.87] N. Mitoma. et al., *Appl. Phys. Lett.* 106, 042106 (2015)
- [1.88] M. Liao. et al., *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 4, Q26(2015)
- [1.89] M. Ahmad. et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 1950(2011)
- [1.90] C. R. Kagan. et al., *Thin-Film Transistors*(New York: Marcel Dekker), p. 36(2003)
- [1.91] Y. Ogo. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 97, 052105(2009)
- [1.92] Y. Ogo. et al., *Phys. Stat. Sol. A*, 206, 2187(2009)
- [1.93] E. Fortunato. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 97, 052105(2010)
- [1.94] H. Yabuta. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 97, 072111(2010)
- [1.95] H. Luo. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 31, 17023–17031(2015)
- [1.96] Y. -J. Han. et al., *IEEE Electron Device Letters*, vol. 35, no. 12, pp. 1260-1262(2014)
- [1.97] Y. Li. et al., *Appl. Phys. Lett.* 112, 182102(2018)
- [1.98] H. Luo. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 10, 5673-5677(2012)
- [1.99] Z. Ji. et al., *Mater. Lett.* 60, 1387(2006)
- [1.100] S. S. Pan. et al., *J. Appl. Phys.* 103, 093103(2008)
- [1.101] H.-J. Gwon. et al., *Chem. Mater.*, 28, 19, 7051-7057(2016)
- [1.102] M. chiesà. et al., *Chem. Sci.*, 11, 6623-6641(2020)
- [1.103] X. Sun. et al., *J. Phys. Chem. C*, 112, 26, 9861-9864(2008)
- [1.104] B. Zhou. et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 362, 14-19(2014)
- [1.105] Y.-M. Lee. et al., *J. Appl. Phys.*, 109, 124316 (2011)

- [1.106] J. F. Moulder. et al., Physical Electronics, Eden Prairie, MN, Vol. 93. (1995)
- [1.107] R. J. Kaiser. et al., Microelectron. Eng. 88, 499 (2011)
- [1.108] H. J. Song. et al., J. Appl. Phys. 97, 113711(2005)
- [1.109] S. Sriraman. et al., Nature, 418, 62(2002)
- [1.110] S. Doniach. et al., J. Phys. C 3, 285 (1970)
- [1.111] Y.-K. Choi. et al., IEDM Tech. Dig., 1, 421(2001)
- [1.112] H. Shimotani. et al., Appl. Phys. Lett. 92, 242107(2008)
- [1.113] S. Takami. et al., Nanotechnology 21, 134009(2010)
- [1.114] J. Jiang. et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 6875(2013)
- [1.115] P. Pattanasattayavong. et al., Appl. Phys. Lett. 102, 163505 (2013)
- [1.116] H. Chang. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 51581 (2020)
- [1.117] Y. Ogo. et al., Appl. Phys. Lett. 93, 032113 (2008)
- [1.118] C.-W. Zhong. et al., IEEE Electron Device Lett. 36, 1053 (2015)
- [1.119] K. Ueda. et al., J. Mater. Chem. A 1, 3667 (2013)

## 5.2 第二章

- [2.1] 金原 稔: 薄膜工学 第3版
- [2.2] 表面技術協会編: ドライブプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎(2016)
- [2.3] 渡辺 幸太郎: 工学院大学卒業論文(2021)
- [2.4] S. M. ジー: 半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術(1987)
- [2.5] <https://advance-riko.com/en/products/ht-rta59hd/>
- [2.6] <https://www.malvernpanalytical.com/jp/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>
- [2.7] 応用物理学会 結晶工学分科会: 結晶工学の基礎(2022)
- [2.8] K. Watanabe, et al., AIP Adv. Vol. 12, p.105102 (2022).
- [2.9] 東レリサーチセンター. “X 線回折”. TORAY Innovation by Chemistry. [https://www.toray-research.co.jp/technical-info/analysis/structure/str\\_006.html](https://www.toray-research.co.jp/technical-info/analysis/structure/str_006.html), ( 参照 2021-01-25)
- [2.10] OLYMPUS: 表面粗さ測定入門書
- [2.11] 日本表面科学会: X 線光電子分光法(1998)
- [2.12] C. S. Fabley. et al., j. Chem. Phys., 48, 3779(1968)
- [2.13] C. C. Kao. et al., surf. sci., 95, 1(1980)
- [2.14] 南茂夫: 波形データ処理(1987)
- [2.15] Z. Wang. et al., Adv. Funct. Mater., 32, 2109503(2022)
- [2.16] 城市 晃宏: 工学院大学大学院修士論文(2020)
- [2.17] Y. Shigesato. et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol.39, No.11, pp.6422-6426

(2000)

- [2.18] 大榮海斗:工学院大学大学院修士論文(2022)
- [2.19] P. Makuta. et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 23, 6814–6817(2018)
- [2.20] J. Tauc. et al., *Phys. Status Solidi B.*, 15, 627– 637(1966)
- [2.21] E. Davis. et al., *Philos. Mag.*, 22, 0903– 0922(1970)
- [2.22] N. Mott. et al., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*(2012)
- [2.23] J. I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*(1971)
- [2.24] P. Kubelka. et al., *Z. Technol. Phys.* 12, 593– 599(1931)
- [2.25] R. López. et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61, 1–7(2012)
- [2.26] M. Sugioka. SHIMADZU APPLICATION NEWS, A428B, LAAN-A-UV025B(2010)
- [2.27] T. Kamiya. et al., *Phys. Status Solidi A*, 206, No.5, 860–867(2009)
- [2.28] Y. Liu. et al., *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, Article ID 196521, 9 pages(2013)

### 5.3 第三章

- [3.1] S. Aikawa. et al., *Appl. Phys. Lett.* 106, 192103 (2015).
- [3.2] J. L. Gavartin. et al., *J. Appl. Phys.* 97, 053704 (2005).
- [3.3] P.-C. Hsu. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 16, 13724–13729(2014)
- [3.4] 小長井誠:電子・情報工学講座 8 半導体物性(1992)
- [3.5] K. Nomura. et al., *Appl. Phys. Lett.* 85, 1993 (2004).
- [3.6] Y. Xu. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 11RH02 (2011).
- [3.7] B. Zhou. et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 362, 14-19(2014)
- [3.8] J. Jiang. et al., *Phys. Status Solidi B* 253, 1087 (2016).
- [3.9] D. Li. et al., *J. Solid State Chem.* 178, 3293 (2005).
- [3.10] A. Braun. et al., *J. Phys. Chem. C* 114, 516 (2010).
- [3.11] Y.-M. Lee. et al., *J. Appl. Phys.*, 109, 124316 (2011)
- [3.12] D. Manova. et al., *Surf. Coat. Technol.* 106, 205 (1998).
- [3.13] M. Grodzicki. et al., *Vacuum* 167, 73 (2019)
- [3.14] N. T. K. Chung. et al., *J. Photochem. Photobiol., A* 418, 113436 (2021).
- [3.15] T. T. A. Tuan. et al., *Opt. Mater.* 111, 110665 (2021).
- [3.16] T. T. Nguyen et al., *Ceramics International*, 45, 7, PP. 9147-9156(2019)
- [3.17] V. X. Hien. et al., *Sens. Actuators, B* 194, 134 (2014).
- [3.18] J. Meyer. et al., *Sci. Rep.* 4, 5380 (2014).
- [3.19] C.-Y. Tsay. et al., *J. Alloys Compd.* 622, 644 (2015).
- [3.20] S. Fan. et al., *Nanoscale* 11, 15359 (2019).
- [3.21] S.-D. Bae. *Semicond. Sci. Technol.* 32, 075006 (2017).
- [3.22] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (CRC Press, New York,

2007).

- [3.23] S. Sallis. et al., *Appl. Phys. Lett.* 104, 232108 (2014).
- [3.24] M. J. Wahila. et al., *Chem. Mater.* 28, 4706 (2016).
- [3.25] K. Nomura. et al., *Adv. Mater.*, 23, 3431– 3434(2011)
- [3.26] T. Kamiya. et al., *J. Display Technol.* 5, 273 (2009).
- [3.27] G.M.Wu. et al., *Thin Solid Films*, 596, 5, 56-61(2015)
- [3.28] L. Xue. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, 19275(2022)
- [3.29] Z. Wang. et al., *Adv. Funct. Mater.*, 32, 2109503(2022)
- [3.30] T. Kataoka. et al., *Materials*, 15, 1, 187(2022)
- [3.31] A. Walsh. et al., *Chem. Soc. Rev.*, 40, 4455–4463(2011)
- [3.32] A. Walsh. et al., *Phys. Chem. B*, 109, 18868-18875(2005)
- [3.33] D.-H. Cho. et al., *Applied Surface Science*, 486, 555–560(2019)
- [3.34] J.-H. Ahn. et al., *Nano Lett.*, 15, 6, 3703–3708(2015)

## 謝辞

本論文を完成するにあたり多大なご指導をいただいた主査であります本学大学院電気・電子工学専攻 相川慎也准教授, 副査であります本学大学院電気・電子工学専攻 鷹野一朗教授, 本学大学院電気・電子工学専攻 本田徹教授に深く感謝いたします。そして, ホール測定装置, XPS, UV-Vis-NIR 分光測定装置の使用を快く快諾していただいた本学大学院電気・電子工学専攻 山口智広教授, 尾沼猛儀教授, 永井裕己准教授には装置の使用を通し測定データの深い議論もしていただきました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。また, 多方面にわたりご協力, ご助言をいただいた高機能デバイス研究室の皆様に感謝いたします。

## ■ 研究業績

- [1]. “技術委員会奨励賞”(電気学会 2021 年電子・情報・システム部門 電子材料研究会(オンライン) 2022/1/28)
- [2]. p-type conversion of distorted SnOx thin film by mild thermal annealing treatment in pure N<sub>2</sub> environment  
**K. Watanabe**, T. Kawaguchi, S. Aikawa, *AIP Adv.* 12, 105102 (2022).  
Received: Aug. 29, 2022, Accepted: Sep. 06, 2022, Published Online: Oct. 04, 2022.