

称号及び氏名	博士（工学） 笥 芳治
学位授与の日付	平成 21 年 12 月 20 日
論文名	「Study on Structural, Optical and Electrical Properties of CuScO ₂ Thin Films as p-type Transparent Oxide Semiconductors (p 型透明酸化物半導体 銅－スカンジウム－酸化物薄膜の結晶構造、光学、電気特性に関する研究)」
論文審査委員	主査 藤村 紀文 副査 内藤 裕義 副査 河村 裕一

論文要旨

In₂O₃ や ZnO に代表される n 型透明酸化物半導体 (Transparent Oxide Semiconductor: TOS) は、可視光透明性とドーピングによる高導電率を実現できるため、フラットパネルディスプレイや太陽電池等のオプトエレクトロニクス分野において主に透明電極として幅広く使用されている。一方 p 型 TOS は、酸化物の価電子帯を構成する酸素の 2p 軌道の深いエネルギー準位によってホールドーピングが難しく、また酸素の大きな電子親和力によって比較的局在性が強くなるため一般的に価電子帯の分散は小さくなり、長い間実現されなかった。しかし、1997 年川副らのグループによって、酸素の 2p 軌道に近いエネルギー準位を持つ 3d¹⁰ 配位の Cu⁺ イオンとの間で混成軌道を作ることによって、価電子帯上端のエネルギー準位の上昇と価電子帯の分散の向上を実現させる新しい p 型 TOS の設計指針とその応用としてのデラフォサイト (CuFeO₂) 構造が提案された。そして、Cu 系デラフォサイトである CuAlO_{2+x} 薄膜が p 型 TOS であることが報告され、TOS を用いた透明エレクトロニクス応用が注目された。しかし、CuAlO₂ の p 型伝導性は主に組成のノンストイキオメトリーによって発現しており、Al サイトへの 2 価のカチオンの置換や Cu⁺ レイヤー中への過剰酸素の挿入によるホールドーピングによってキャリア密度の制御が困難であったため、Cu⁺ イオンをベースとした酸化物、オキシカルコゲナイド等の新規 p 型 TOS 材料の探索が活発に行われている。

Cu 系デラフォサイトである CuScO₂ は、Sc サイトへの 2 価のカチオンの置換や Cu⁺ レイヤー中への過剰酸素の挿入によるホールドーピングによってキャリア密度を制御できる可能性がある。ま

た、Cu⁺レイヤー中へ過剰酸素を挿入できる Cu 系デラフォサイト材料の中で a 軸長が最も小さい CuScO₂ は、比較的高いホール移動度を有する可能性があり、新規 p 型 TOS 材料として期待されている。しかし、これまで p 型 TOS として利用できる CuScO₂ 薄膜の作製は報告されていない。

本研究では、CuScO₂ 薄膜の結晶構造、光学、電気特性に及ぼす過剰酸素挿入や Sc サイトへの Mg ドーピングの効果を明らかにするために、薄膜作製方法として組成比の制御性に優れ、複合酸化物のエピタキシャル薄膜の作製に多く使用されているレーザーアブレーション法を用いた。また、膜厚の増加に伴う膜の組成変化や多結晶化を抑制するために、蒸気圧の高い成分を含む複合酸化物薄膜のエピタキシャル成長に有効な固相エピタキシャル法を利用して、a 面サファイヤ基板上に膜厚数 100nm の undoped および Mg-doped CuScO₂[3R](0001)エピタキシャル薄膜を作製し、その特性評価を行った。その結果、p 型 TOS として利用できる可視光透明性とホールドーピングによりキャリア密度の制御可能な CuScO₂[3R](0001)エピタキシャル薄膜の作製に成功した。本論文はそれらの研究成果をまとめたもので、以下の 7 章から構成されている。

第 1 章は、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、固相エピタキシャル法でエピタキシャルレイヤーとして使用する膜厚約 10nm の CuScO₂(0001)エピタキシャル薄膜の作製条件を検討した。X 線回折(XRD)解析から、レーザーの入射エネルギー密度によって、a 面サファイヤ基板上に面内配向性の異なる 2 種類の CuScO₂[3R](0001)薄膜のエピタキシャル成長が確認された。これは、デラフォサイト構造固有の積層構造によって CuScO₂ の(0001)面は Cu⁺レイヤーあるいは (ScO₂)⁻レイヤーの 2 種類が存在でき、Cu⁺レイヤーの場合は基板の酸素原子と、(ScO₂)⁻レイヤーの場合は基板の Al 原子と結合するためであると予想される。前者の場合、Cu 原子間距離(a 軸長)の 4 倍の長さ(1.2864nm)はサファイヤ(11 $\bar{2}$ 0)面の[0001]方向に向かって隣接する酸素原子間の距離(c 軸長:1.2991nm)とほぼ一致(格子不整合率は 0.98%)し、その面内配向関係は CuScO₂[3R][1 $\bar{1}$ 20]//sapphire[0001]となる。一方、後者の場合、(ScO₂)⁻レイヤーを構成する酸素原子間の距離(a 軸長)の 3 倍の長さ(0.9648nm)は、サファイヤ(11 $\bar{2}$ 0)面の[2 $\bar{2}$ 01]方向に向かって隣接する Al 原子間の距離(0.9743nm)とほぼ一致(格子不整合率は 0.98%)し、その面内配向関係は CuScO₂[3R][1 $\bar{1}$ 20]//sapphire[2 $\bar{2}$ 01]となる。従って、a 面サファイヤ基板上に成長した CuScO₂[3R](0001)エピタキシャル薄膜の面内配向は、薄膜の成長開始面の原子配列(Cu⁺レイヤーあるいは (ScO₂)⁻レイヤー)に影響を受けていると推測される。

第 3 章では、膜厚を数 100nm まで増加させても CuScO₂[3R](0001)エピタキシャル薄膜を得るために、厚膜レイヤーとして使用する膜厚約 100nm の CuScO₂[3R]多結晶薄膜の作製条件および固相エピタキシャル成長時のアニール処理条件を検討した。XRD 解析から、レーザーの入射エネルギー密度が減少するにつれ CuScO₂[3R][1 $\bar{1}$ 20]//sapphire[0001]の面内配向関係を示す 6 回対称成分の優先

成長が、またアニール温度 1423K、処理時間 1 時間、100Pa~1kPa の酸素圧範囲でアニール処理を行うことによって面外配向性が改善され、c 軸配向膜が得られることが確認された。これらの結果をふまえて、固相エピタキシャル法によって $\text{CuScO}_2[3\text{R}][1\bar{1}20]//\text{sapphire}[0001]$ の面内配向関係を示す $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ 単相薄膜の (0001) エピタキシャル成長に成功した。膜厚 250nm であるエピタキシャル薄膜の可視光領域での透過率は 60%以上であり、光学エネルギーギャップは約 3.7eV となった。一方、室温におけるホール効果測定によって、膜の導電率、キャリア密度、ホール移動度を求めることに初めて成功した。ホール係数およびゼーベック係数の符号はいずれも正を示し、p 型電気伝導性が確認された。また、温度の減少とともに導電率およびキャリア密度は指数関数的に減少し、ホール移動度は緩やかに増加した。キャリア密度の対数と温度の逆数の間には良好な直線関係が得られ、その傾きから求められた活性化エネルギーは 0.62eV であった。

第 4 章では、 $\text{CuScO}_2[3\text{R}](0001)$ エピタキシャル薄膜のキャリア密度を制御する方法として、酸素ラジカル源を用いたアニール処理による膜中への過剰酸素挿入の効果を検討した。膜全体に過剰酸素を挿入するために、膜厚 40nm のエピタキシャル薄膜を試料として用いた。室温におけるゼーベック係数の値は $+14\mu\text{VK}^{-1}$ となり、p 型電気伝導性と膜中の多数キャリアとしてのホールの存在が示唆された。その結果、生成したホールによって膜中の Cu^{2+} の割合が増加するため、400nm 以上の波長で膜の光学透過率の減少が、そして室温における導電率の著しい増加 ($1.4 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ から 2.7 Scm^{-1}) が観察された。しかし、140K~300K の温度範囲における膜の導電率およびゼーベック係数の温度依存性は、電気分極を伴ってホールが結晶中を移動するポーラロン伝導を表す式と良い一致を示し、過剰酸素だけで膜中のキャリア濃度の広範囲な制御を実現することは困難であることが示唆された。

第 5 章では、 $\text{CuScO}_2[3\text{R}](0001)$ エピタキシャル薄膜のキャリア密度を制御する方法として、Sc サイトの Mg ドーピングの効果を検討した。XRD 解析から、Mg を 1at% ドーピングした $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ 単相薄膜の (0001) エピタキシャル成長、および undoped エピタキシャル薄膜と比べて膜の a 軸長の増加および c 軸長の減少が確認された。このエピタキシャル薄膜の光学エネルギーギャップは約 3.7eV であり、undoped エピタキシャル薄膜とほぼ同等であった。一方、室温におけるホール効果測定によってキャリア密度の増加が観察され、Sc サイトにドーピングされた Mg はアクセプターとして働いていることが確認された。このエピタキシャル膜の導電率、キャリア密度およびホール移動度は undoped エピタキシャル薄膜と同様な温度依存性を示し、キャリア密度の温度依存性から求められた活性化エネルギーは 0.55eV となった。

第 6 章では、第 4 章および第 5 章の結果をふまえて、 $\text{CuScO}_2[3\text{R}](0001)$ エピタキシャル薄膜のキャリア密度の制御方法として過剰酸素と Mg の共ドーピングを提案した。作製方法としては、厚

膜レイヤーとして使用する $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ および Mg を 1at% ドーピングした $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ 多結晶膜を製膜する時の酸素圧を 4.5Pa から 13Pa まで増加させ、その後アニール処理を行った。XRD 解析の結果、作製した全ての膜が (0001) エピタキシャル成長していた。これらの膜の光学エネルギーギャップは約 3.7eV であり、undoped エピタキシャル薄膜とほぼ同等であった。一方、室温におけるホール効果測定の結果から、過剰酸素と Mg を共ドーピングすることによって、 $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ (0001) エピタキシャル薄膜のキャリア密度が $1.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ から $9.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲で制御できることが確認された。酸素圧 10Pa 下で作製された Mg を 1at% ドーピングした $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ (0001) エピタキシャル薄膜は、可視光透明性を示した。また、この膜の導電率、キャリア密度およびホール移動度は undoped エピタキシャル薄膜と同様な温度依存性を示し、キャリア密度の温度依存性から求められた活性化エネルギーは 0.50eV となった。

第 7 章では、本研究で得られた主要な結果を総括して結論をまとめた。

審査結果の要旨

本論文は、透明エレクトロニクス応用に必要な、ホールドーピングによるキャリア密度の制御が可能な p 型透明酸化物半導体薄膜の実現を目的として、銅—スカンジウム—酸化物 (CuScO_2) 薄膜のエピタキシャル成長、およびホールドーピングによるエピタキシャル薄膜の結晶構造、光学、電気特性について基礎的な評価を行ったものであり、以下の成果を得ている。

(1) レーザーアブレーション法を用いて、a 面サファイヤ基板上に膜厚約 10nm の CuScO_2 (0001) エピタキシャル薄膜、そして続いて膜厚数 100nm の CuScO_2 多結晶膜からなる積層膜を作製し、所定の酸素雰囲気下でアニール処理を行うことで、数 100nm の膜厚を有する $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ 単相薄膜の (0001) エピタキシャル成長に成功した。

(2) 上記 (1) の方法によって作製された膜厚 250nm を有するエピタキシャル薄膜は、可視光領域で 60% 以上の透過率を有し、その光学エネルギーギャップは 3.7eV であった。また、室温におけるホール効果測定によって、膜の導電率、キャリア密度、ホール移動度を求めることに初めて成功し、膜のホール係数およびゼーベック係数の符号はいずれも正を示し、p 型電気伝導性を確認した。さらに、ホール効果測定の温度依存性の結果から、キャリア密度の対数と温度の逆数の間には良好な直線関係が得られ、その傾きから求められた活性化エネルギーは 0.62eV であった。

(3) $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ (0001) エピタキシャル薄膜のキャリア密度を制御する方法として、過剰酸素と Mg の共ドーピングを検討した。室温におけるホール効果測定によって、過剰酸素と Mg の共ドーピングを調節することで、 $\text{CuScO}_2[3\text{R}]$ (0001) エピタキシャル薄膜のキャリア密度が $1.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ から $9.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の範囲で制御できることに初めて成功した。

以上の諸成果は、p 型透明酸化物半導体である CuScO_2 薄膜のエピタキシャル成長、そしてホー

ルドーピングによるキャリア密度の制御方法について明らかにするものであり、現在透明エレクトロニクスに関する研究が急激に増加する中、透明酸化物半導体を用いた新しい応用分野の開拓に貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。