

# 光化学堆積法によるCu添加p型 $\text{AlO}_x$ 薄膜の作製・評価

名古屋工業大学  
梅村将成, 市村正也

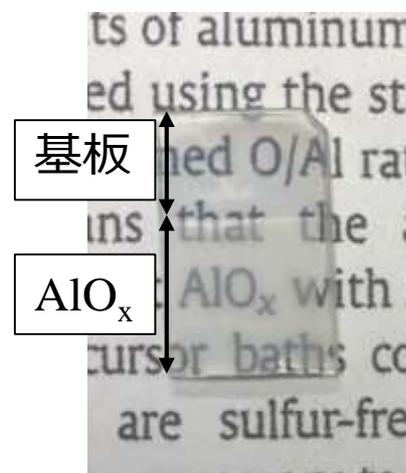
# 目次

1. 背景
2. 実験方法 (d-PCD法, アニール条件)
3. 実験結果 ( $\text{AlO}_x$ ,  $\text{Cu-AlO}_x$  薄膜の評価)
4. 結論

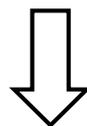
# 背景

## 酸化アルミニウム ( $\text{AlO}_x$ )

- バンドギャップ：  $\sim 8.8$  eV ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [1]
- 絶縁破壊電界：  $6.0\text{-}8.0$  MV/cm ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )
- 化学的、熱的に安定な物質
- 原料が豊富に存在 (Al：クラーク数第3位)
- コランダム構造 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )



類似した結晶構造を持つ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  は透明n型半導体  
(酸素欠陥や不純物添加による導電性)



### ○目的

酸素欠陥や不純物添加の導入による、**導電 $\text{AlO}_x$ 薄膜**の実現

# 実験目的

## AIO<sub>x</sub> 作製報告例

化学気相成長法	[2]
プラズマ加速化学気相成長法	[3]
原子相成長法	[4]
パルスレーザー堆積法	[5]
<u>光化学堆積(PCD)法</u>	[6, 7]

ドロップ光化学堆積(d-PCD)法によって作製したAIO<sub>x</sub>薄膜より, 微弱な **n型** 導電性を観測 [7].

d-PCD法を用いた, Cu添加によるp型導電性の実現  
→ 半導体としての応用可能性を検討

[2] A. R. Chowdhuri, C. G. Takoudis, R. F. Klie, and N. D. Browning, Appl. Phys. Lett, 80, 4241 (2002)

[3] Y. C. Kim, H. H. Park, J. S. Chun, W. J. Lee, Thin Solid Films, 237, 57-65 (1994)

[4] L. Patsiouras, E. Skotadis, N. Gialama, C. Drivas, S. Kennou, K. Giannakopoulos, and D. Tsoukalas, Nanotechnol, 29, 465706 (2018)

[5] R. Boidin, T. Halenkovič, V. Nazabal, L. Beneš, and P. Němec, Ceram. Int, 42 1177 (2016)

[6] S. Sato, M. Ichimura, Mater. Res. Express, 4, 046405 (2017)

[7] 梅村将成、市村正也 第64回春季応用物理講演会, 17p-419-4 (2017)

# 添加物としてのCuの特徴

■ Cu...Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>

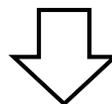
→AlO<sub>x</sub> 薄膜中でAl<sup>3+</sup>との置換により,  
accepterとして働くと考えられる [8]

族, 周期	11	12	13
2			B
3			Al
4	Cu	Zn	Ga

Cu添加により...

① p型の光応答性の実現

② 導電性の向上

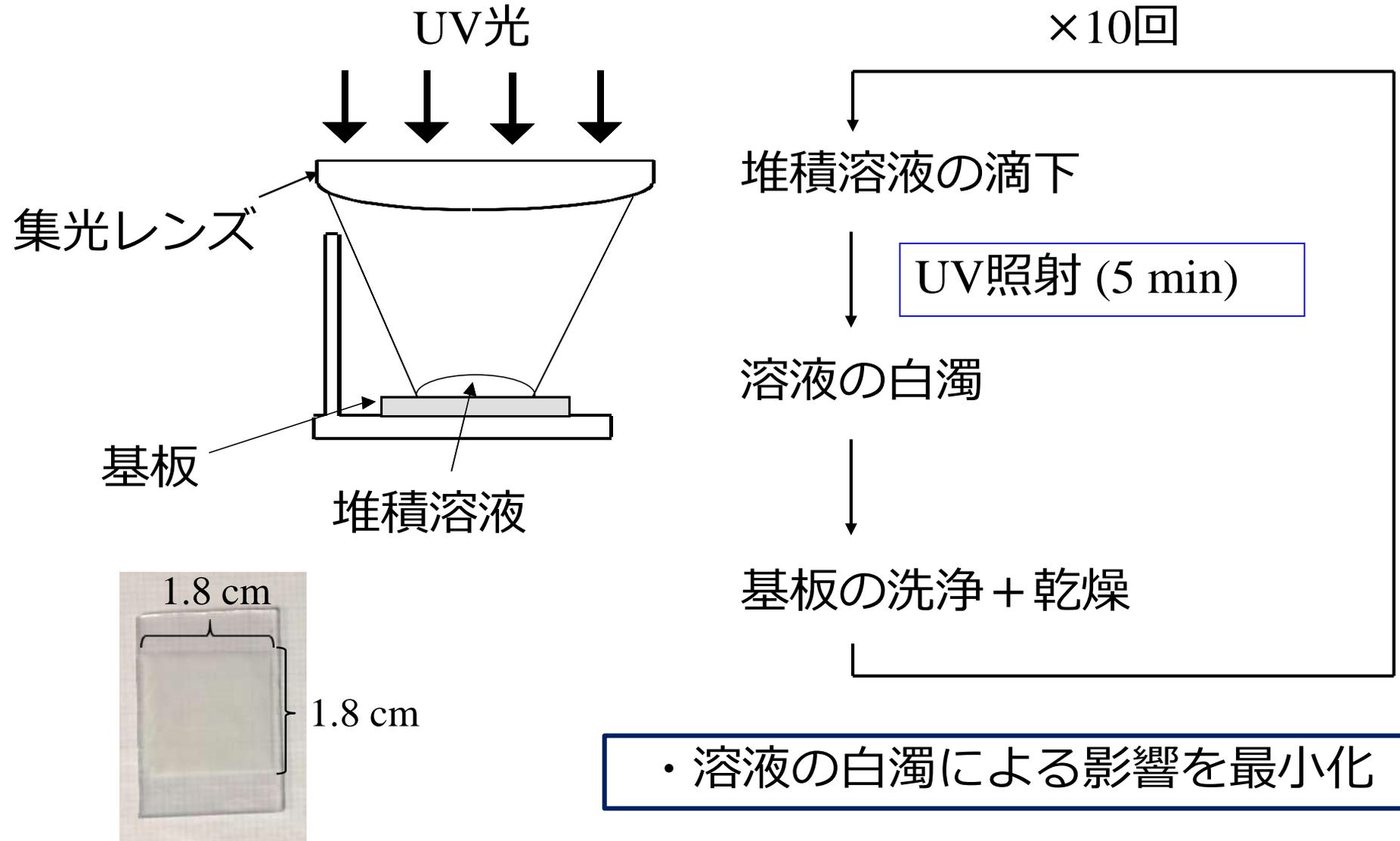


AlO系p, n型半導体の実現

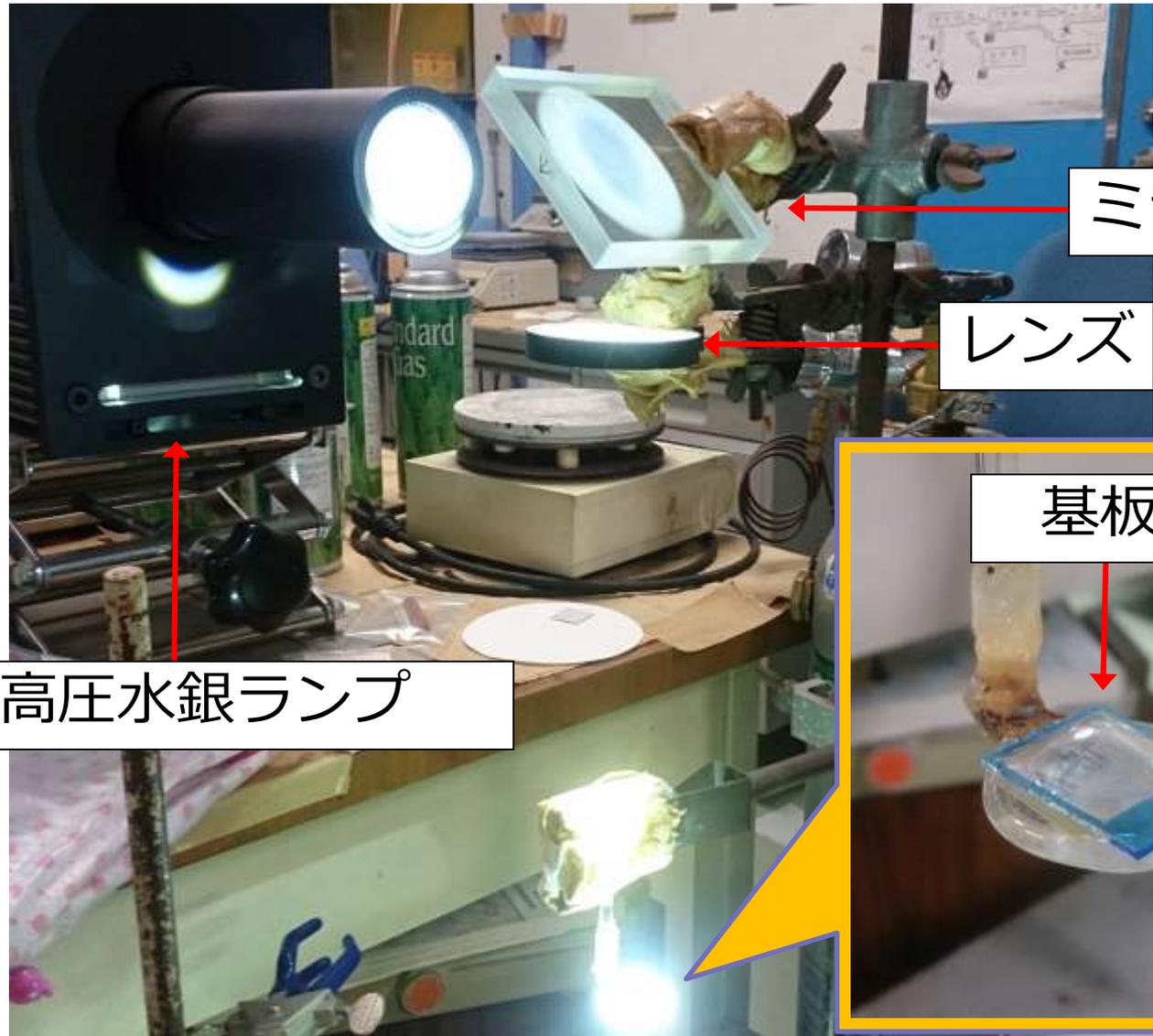
# 目次

1. 背景
2. 実験方法 (d-PCD法, アニール)
3. 実験結果 ( $\text{AlO}_x$ ,  $\text{Cu-AlO}_x$  薄膜の評価)
4. 結論

# d-PCD法概要



# d-PCD法 装置写真



超高圧水銀ランプ

ミラー

レンズ



基板

# 実験方法



...基板洗浄

...溶液作製

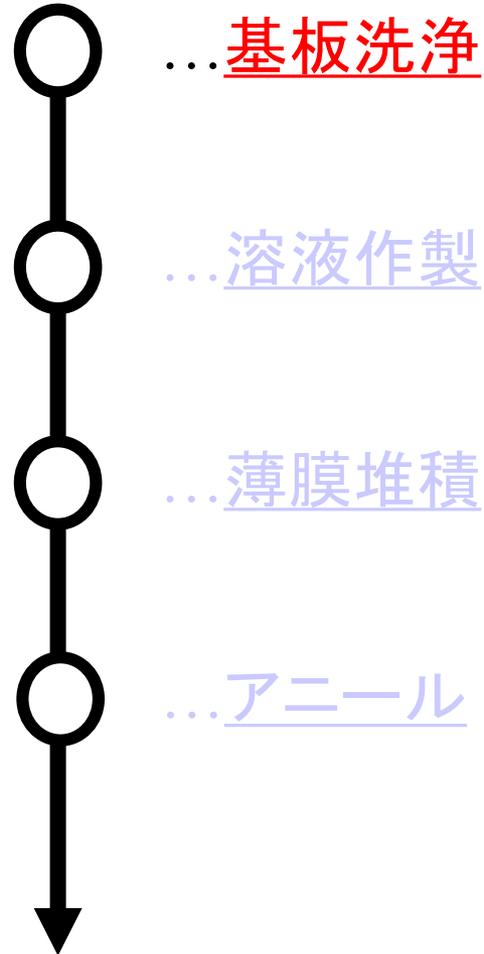
...薄膜堆積

...アニール

特性評価

(膜厚, 組成, 光学, 電気的特性)

# 実験方法



基板	FTO	無アルカリガラス
測定法	透過率 SEM AES PEC	透過率 I-V (抵抗率算出)
洗浄方法	アセトン 純水	で超音波洗浄 (5min)

## 特性評価

(膜厚, 組成, 光学, 電気的特性)

# 実験方法



...基板洗浄

...溶液作製

...薄膜堆積

...アニール

特性評価

(膜厚, 組成, 光学, 電気的特性)

## 混合溶液法

### 溶液

Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [mM]	10
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [mM]	1, 5, 10
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mM]	50
二次純水 [mL]	50

## 別溶液法

### 溶液 ① (Al層)

Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [mM]	10
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mM]	50
二次純水 [mL]	50

### 溶液 ② (Cu層)

Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [mM]	1, 5, 10, 15
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [mM]	50
二次純水 [mL]	50

別溶液法ではAl層とCu層を交互に堆積し、アニールによるCuの拡散を狙う

# 実験方法

...基板洗浄

...溶液作製

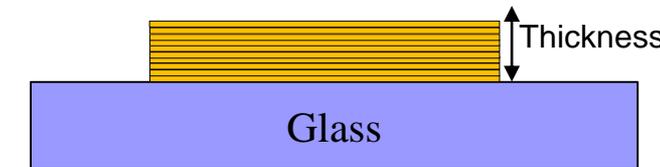
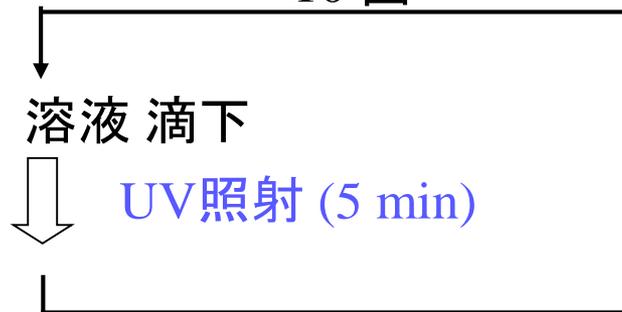
...**薄膜堆積**

...アニール

特性評価  
(膜厚, 組成, 光学, 電気)

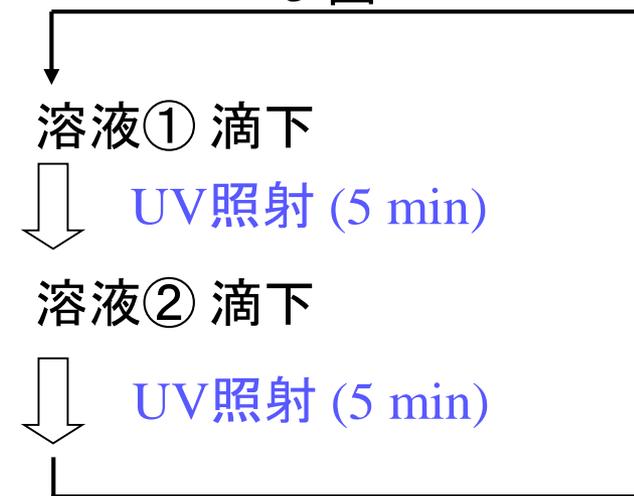
## 混合溶液法

× 10 回

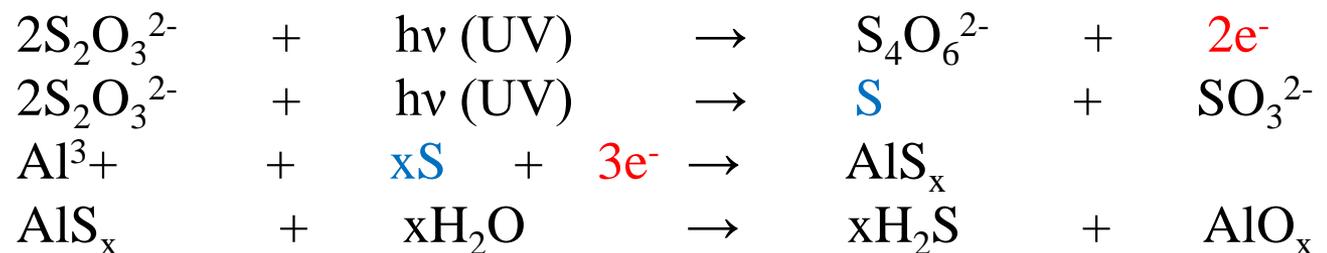


## 別溶液法

× 5 回



■ ...AlOx    ■ ...Cu compounds



# 実験方法



...基板洗浄

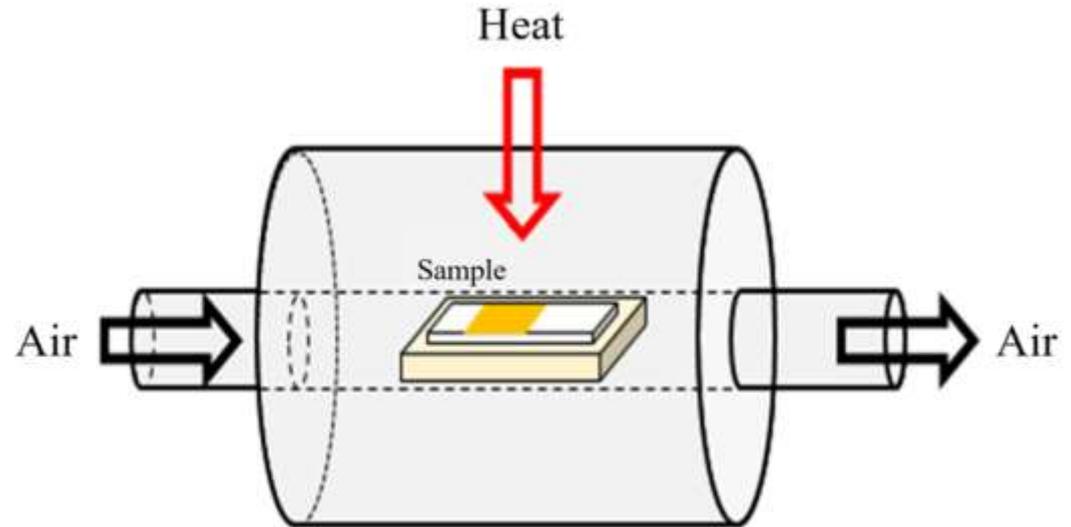
...溶液作製

...薄膜堆積

...アニール

特性評価

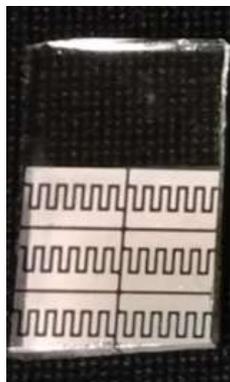
(膜厚, 組成, 光学, 電気的特性)



アニール雰囲気	大気 (Air)
加熱速度 [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	5
アニール温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]	400
アニール時間 [min]	60
冷却速度 [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	空冷

# In蒸着、二端子I-V測定

In電極図



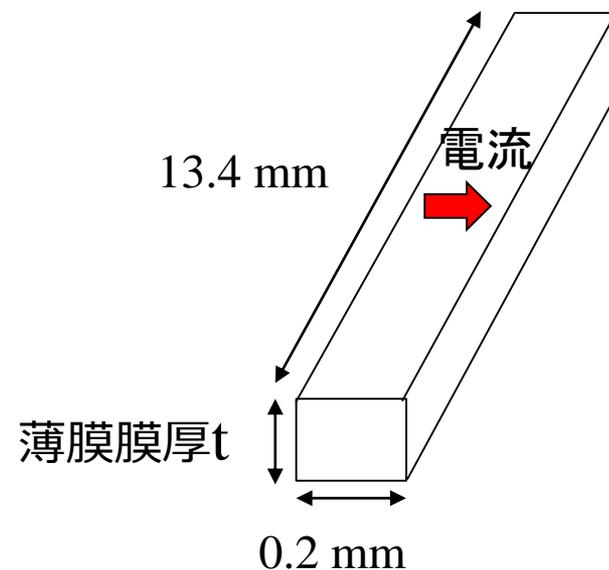
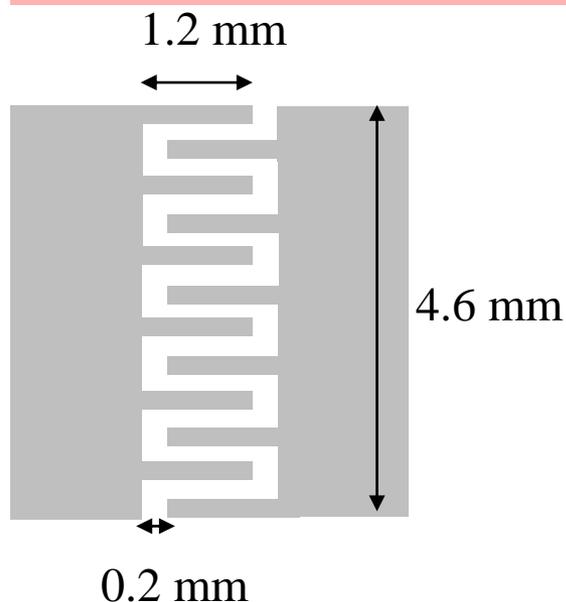
電極金属

In

電極パターン

楕形

In電極パターン、電流経路図



$$\rho = R \cdot \frac{S}{l} = R \cdot \frac{13.4 \times 10^{-1} \times t}{0.2 \times 10^{-1}} [\Omega \cdot cm] \quad (1)$$

※S: 電流経路面積 [cm<sup>2</sup>], l: 電流経路長, t: AlO<sub>x</sub>薄膜の膜厚

I-V測定により、薄膜の抵抗率を算出

# 目次

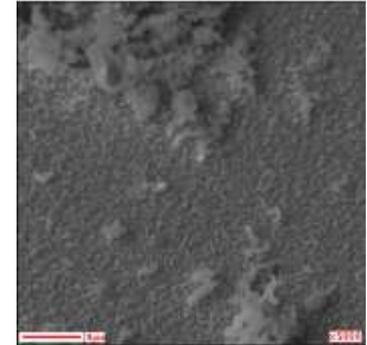
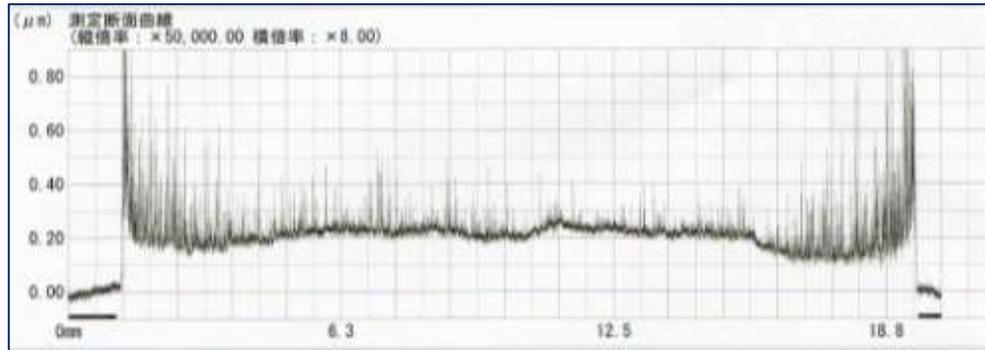
1. 背景
2. 実験方法 (d-PCD法, アニール)
3. 実験結果 ( $\text{AlO}_x$ ,  $\text{Cu-AlO}_x$  薄膜の評価)
4. 結論

混合溶液法と別溶液法を比較しながら評価

# 表面粗さ測定結果, SEM像 (FTO基板, Air400°C)

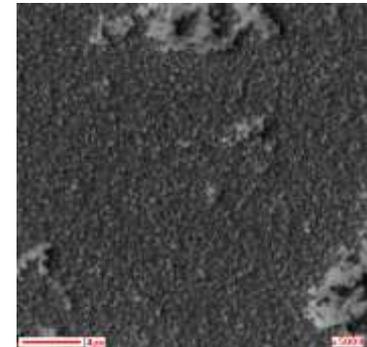
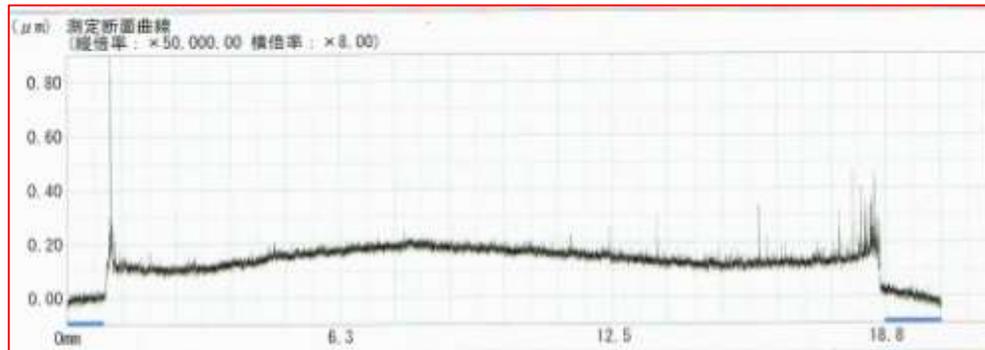
混合溶液法  
(Cu : 5 mM)

0.1 - 0.2  $\mu\text{m}$



別溶液法  
(Cu : 10 mM)

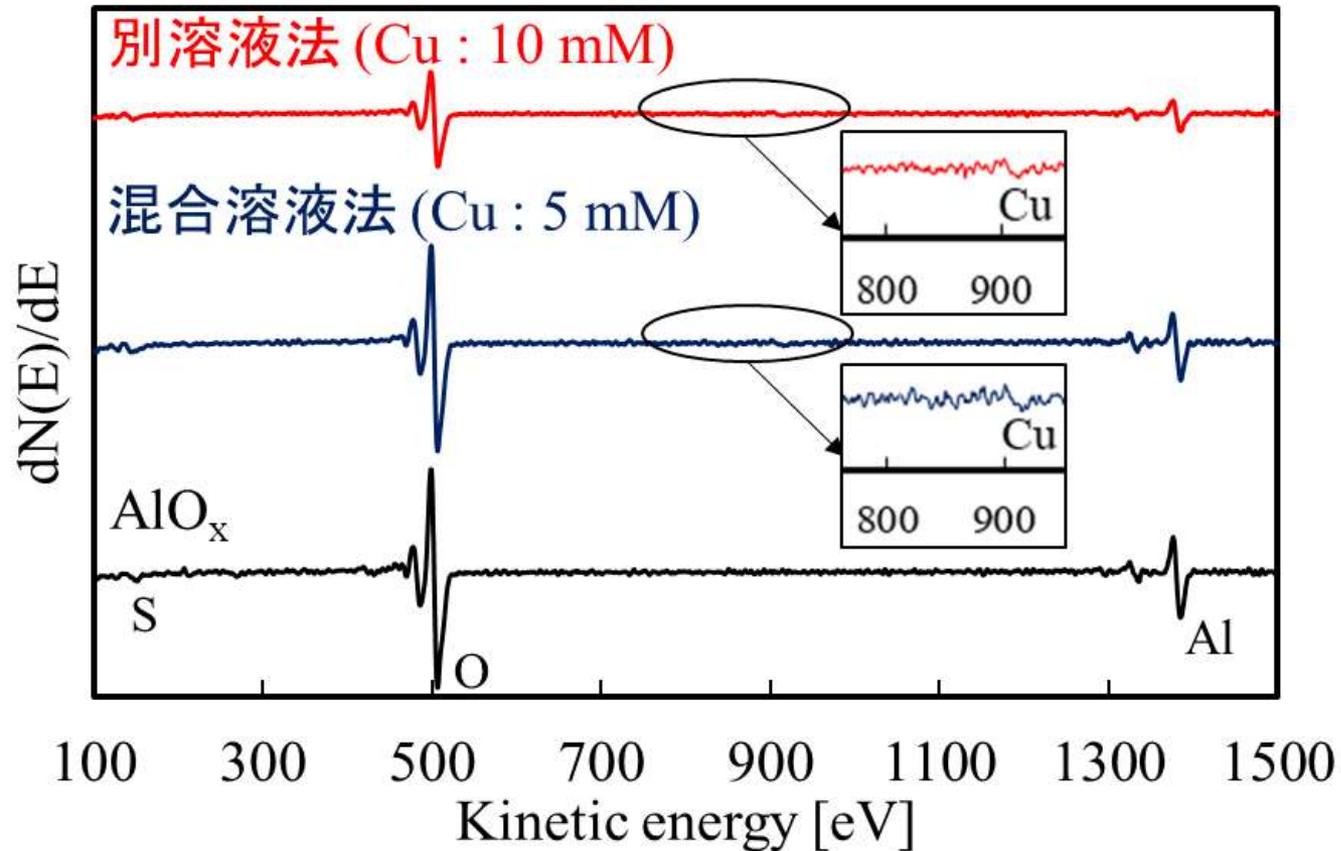
0.1 - 0.2  $\mu\text{m}$



別溶液法で作製した薄膜は, 混合溶液法に比べて表面が均一

# AES spectrum

(FTO基板, Air 400°C)

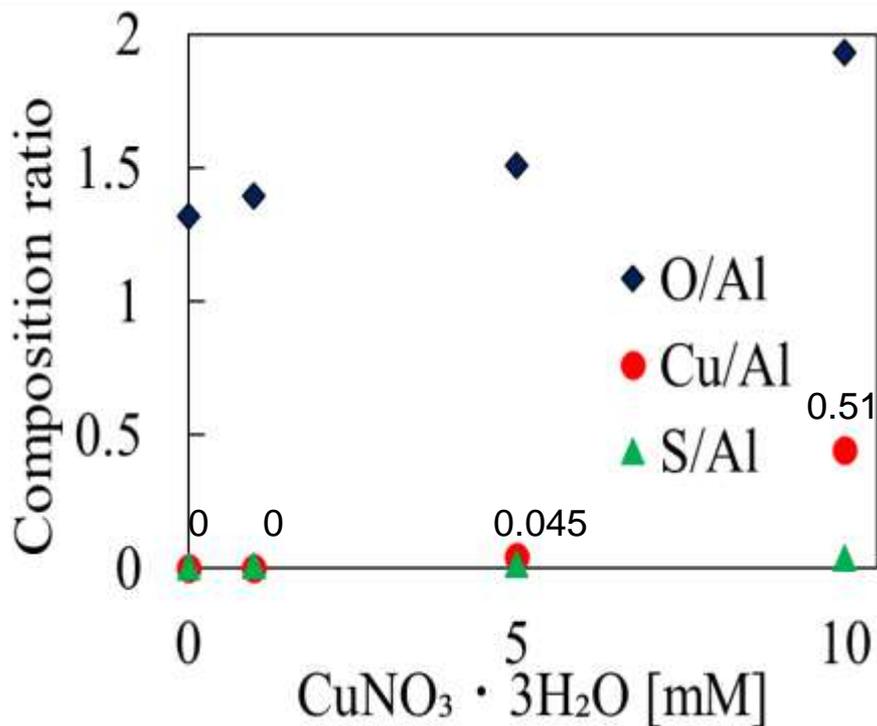


薄膜よりS, O, Al, Cuを確認.

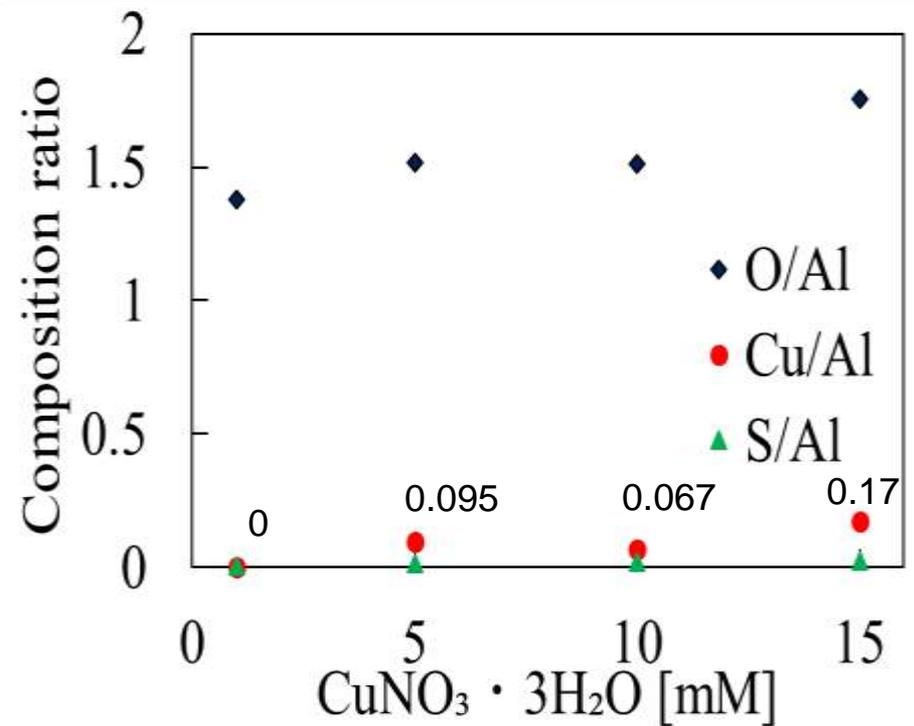
# 各元素の組成比

## (FTO基板, Air 400°C)

### 混合溶液法



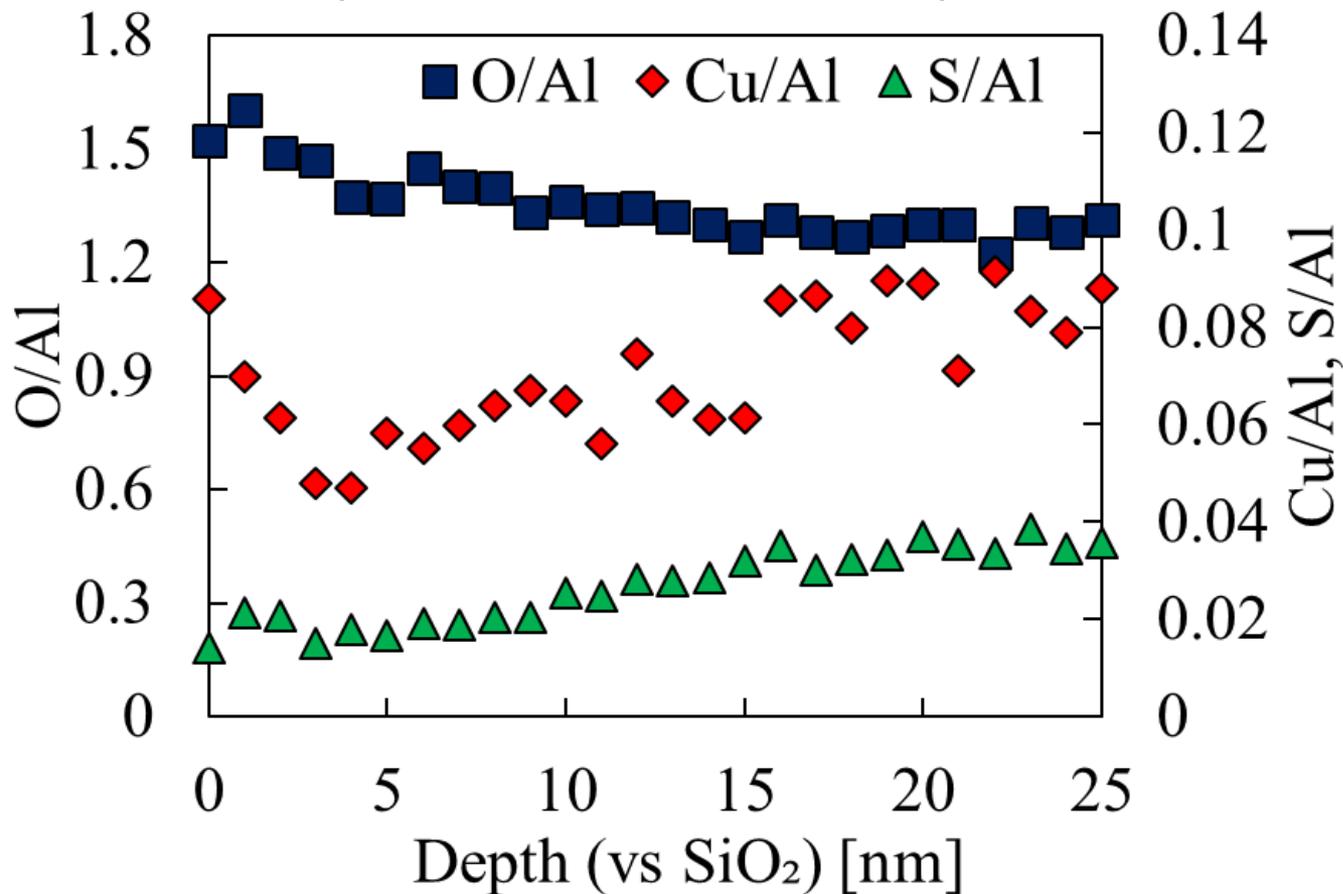
### 別溶液法



Cu増加に伴い, Oも増加する傾向を確認

# 別溶液法の組成比深さ依存性

(FTO基板, Cu : 10 mM, Air 400°C)

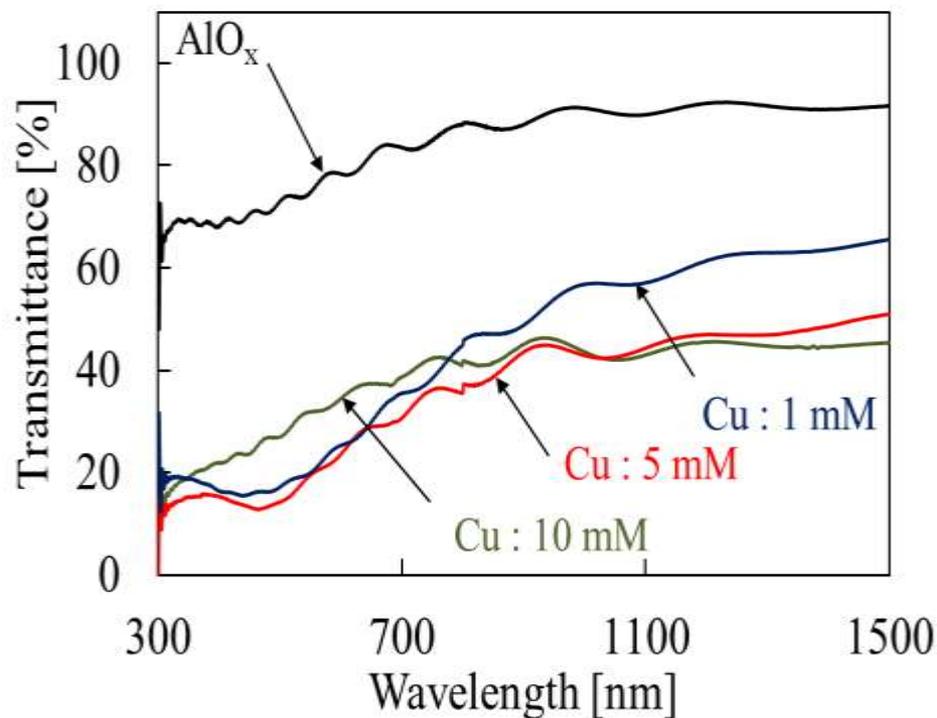


明確なAl層とCu層の交互構造は確認できず。

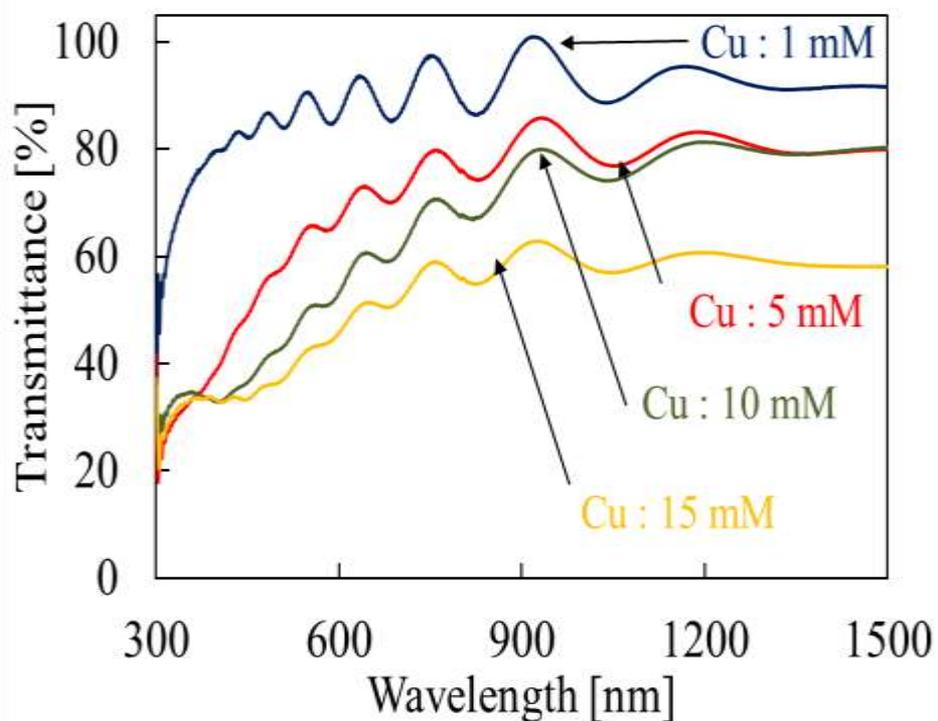
# 光透過率測定結果

## (FTO基板, As-deposited)

混合溶液法



別溶液法

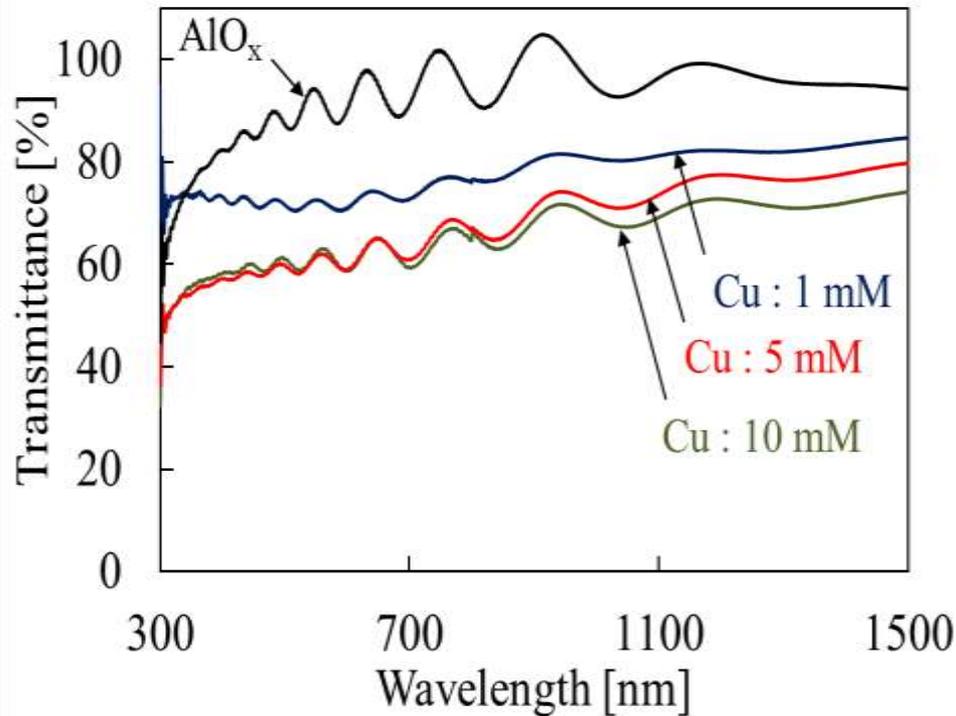


Cu添加により, 透過率は大幅に減少.

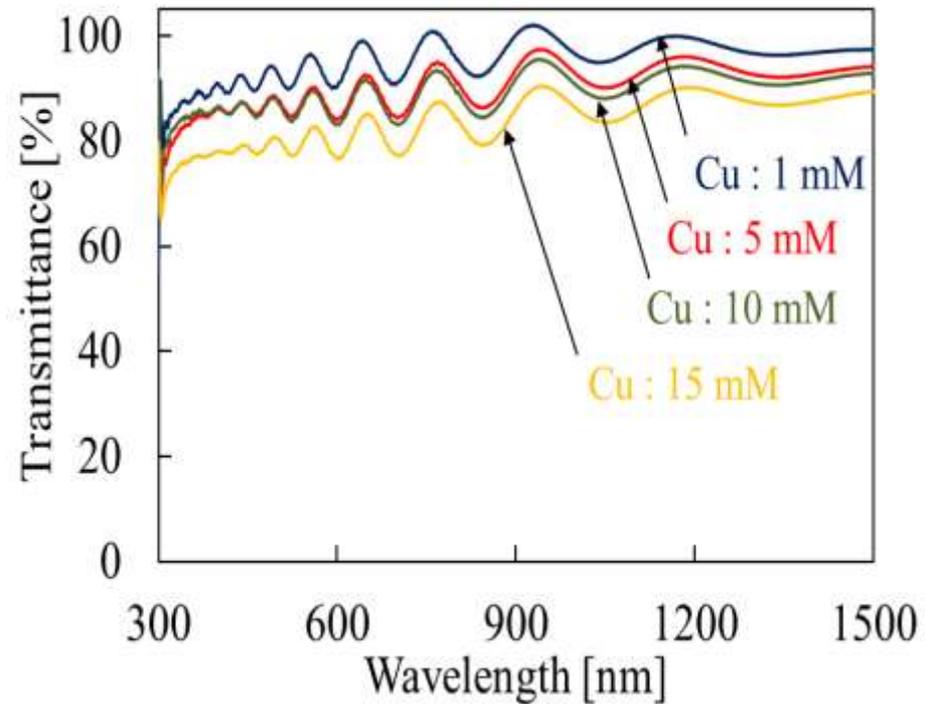
# 光透過率測定結果

## (FTO基板, Air 400°C)

### 混合溶液法

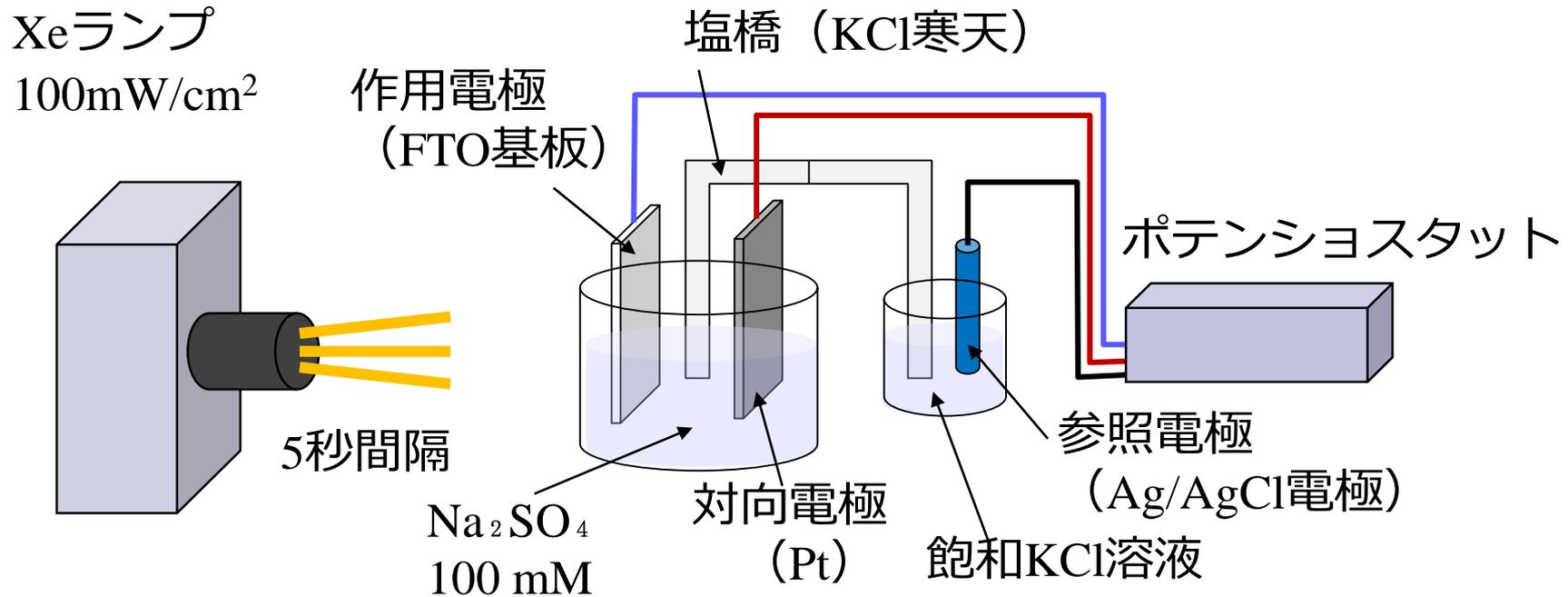


### 別溶液法

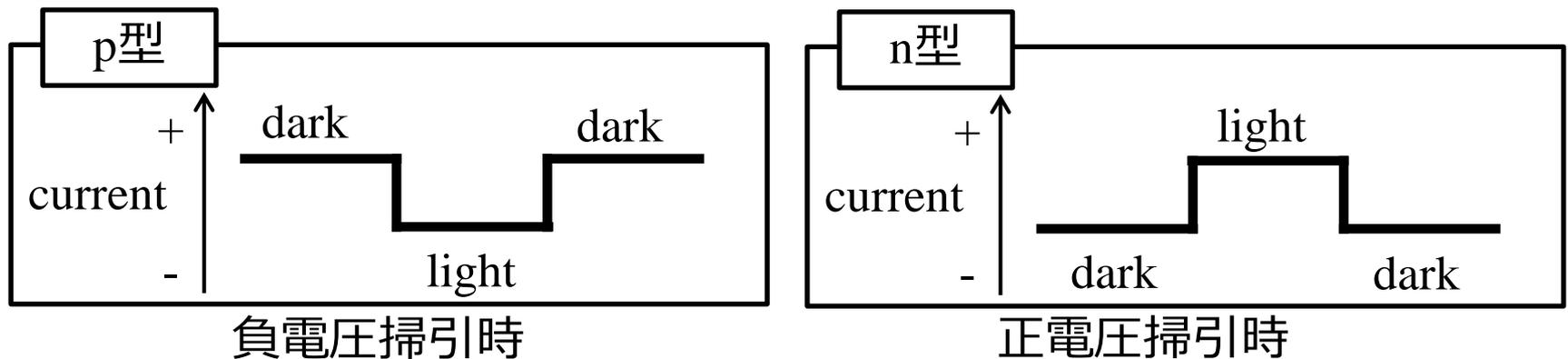


別溶液法のアニール後では, AlO<sub>x</sub> 薄膜と同程度の透過率を示した

# 光電気化学 (PEC) 測定



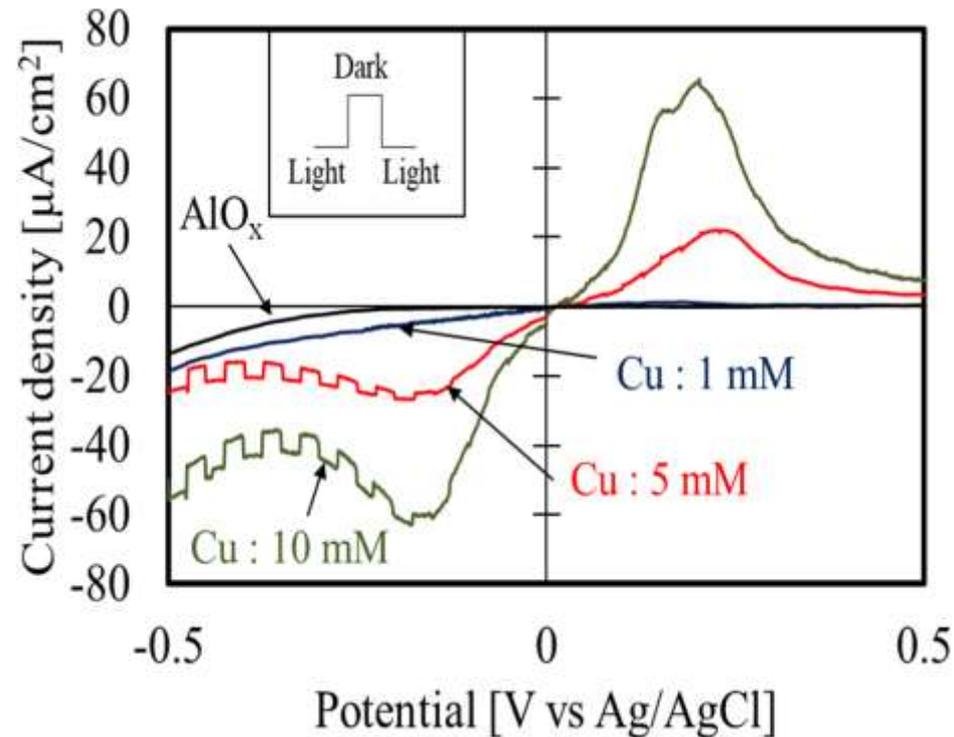
光照射時の少数キャリア濃度変化を光電流として観測



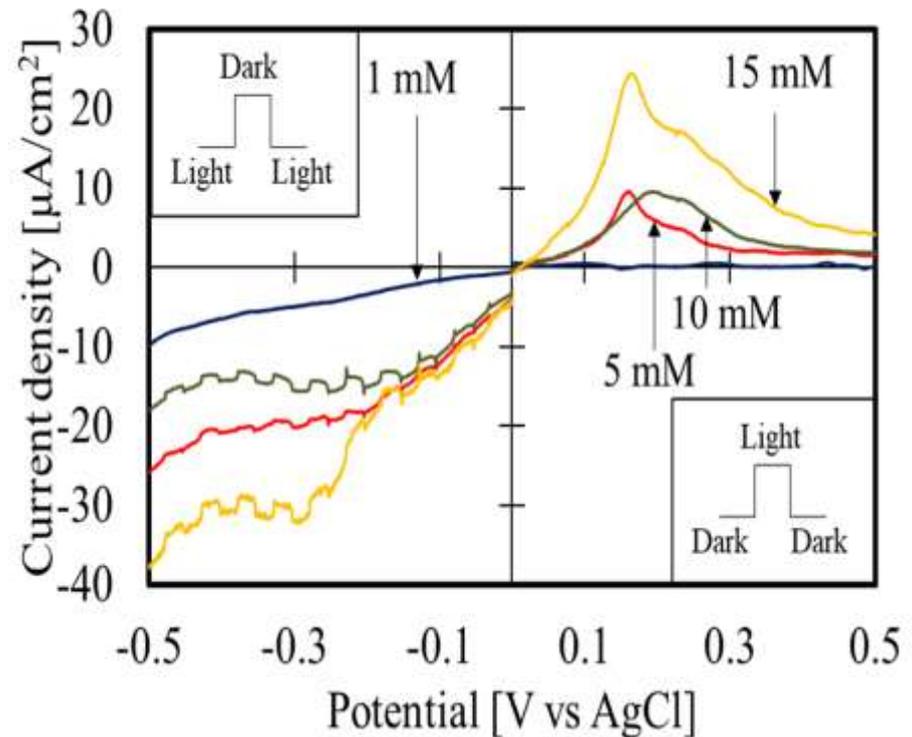
# PEC測定

## (FTO基板, Air 400°C)

### 混合溶液法



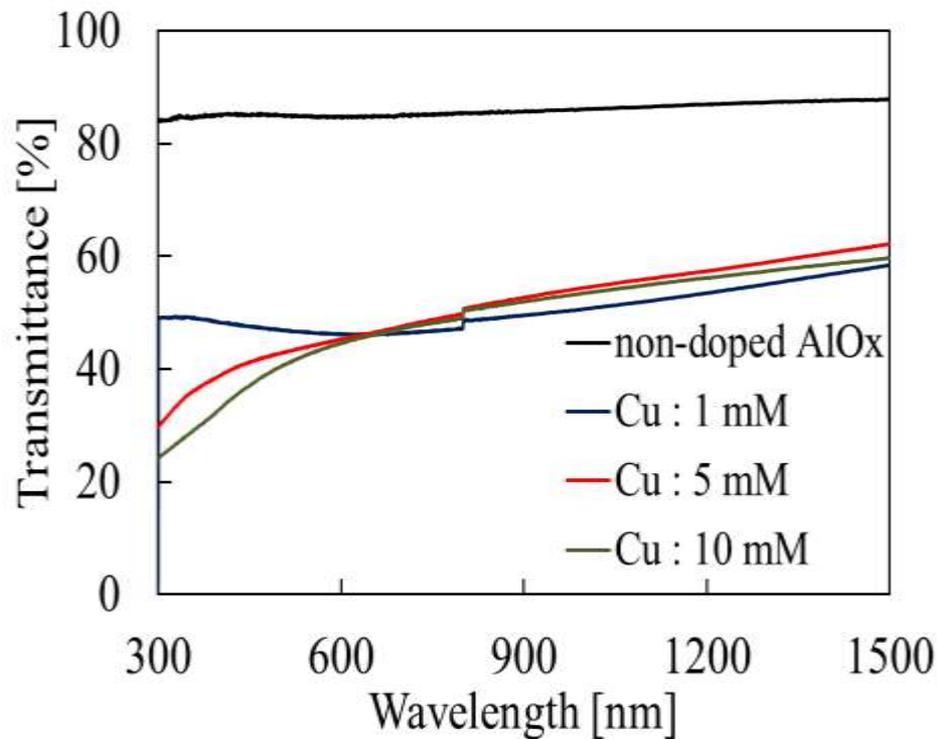
### 別溶液法



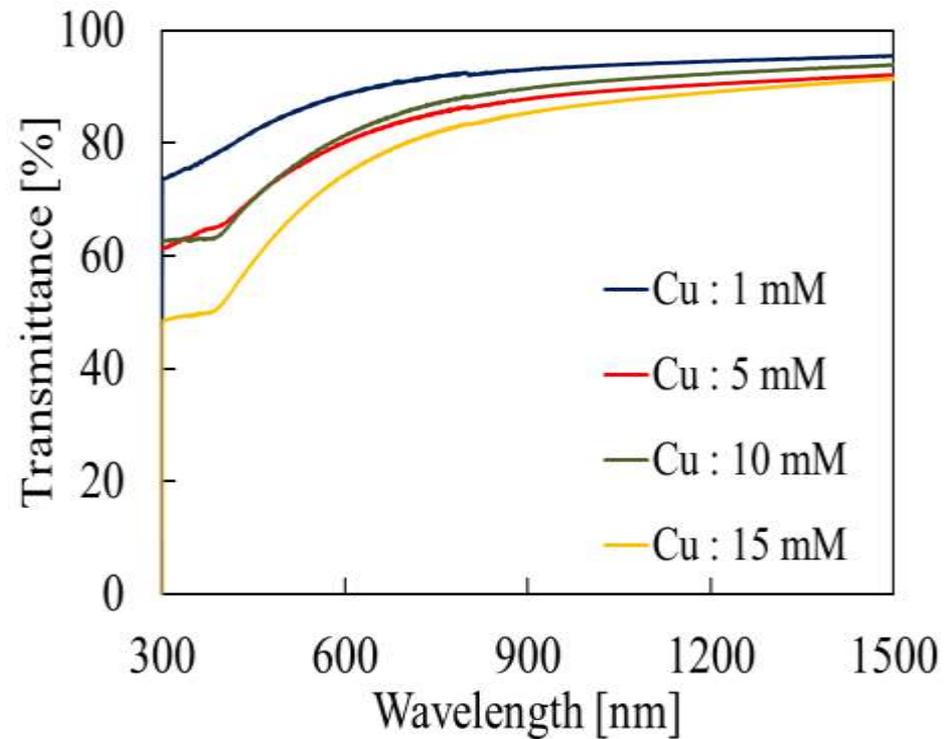
Cuを添加する事で, p型の応答性を確認.

# 光透過率測定結果 (ガラス基板, As-deposited)

## 混合溶液法



## 別溶液法

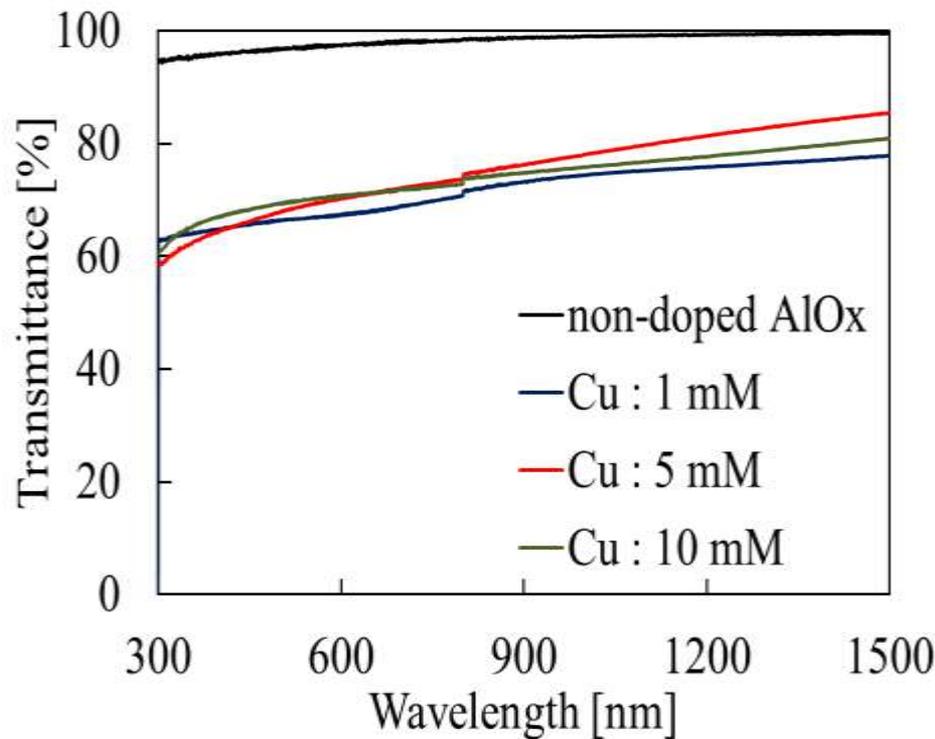


別溶液法による薄膜は混合溶液法に対し、高透過率

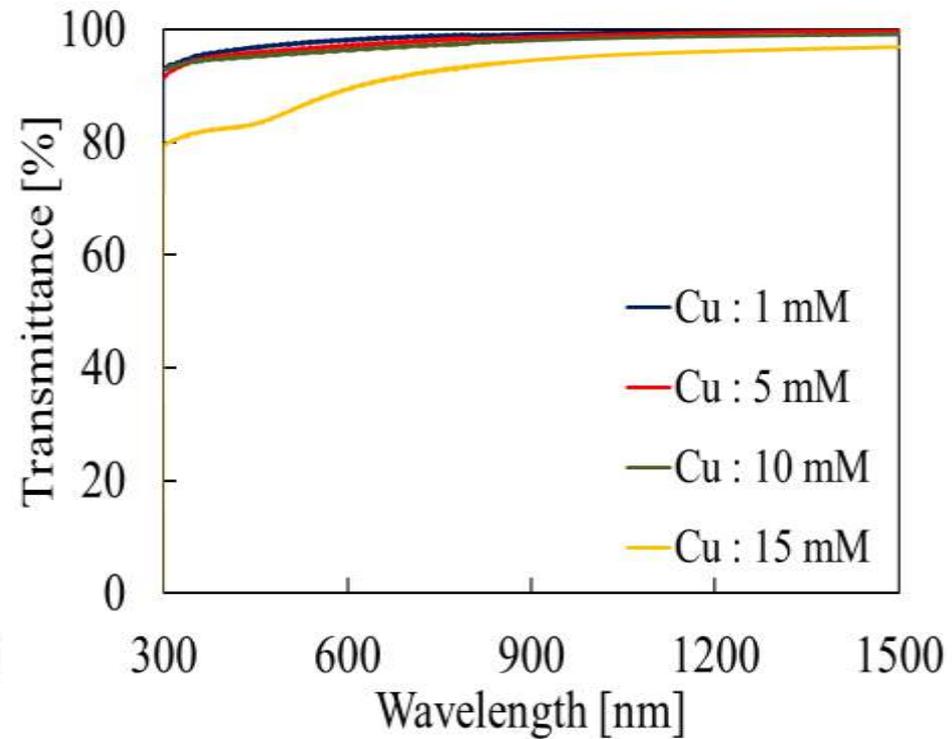
# 光透過率測定結果

## (ガラス基板, Air 400°C)

### 混合溶液法



### 別溶液法

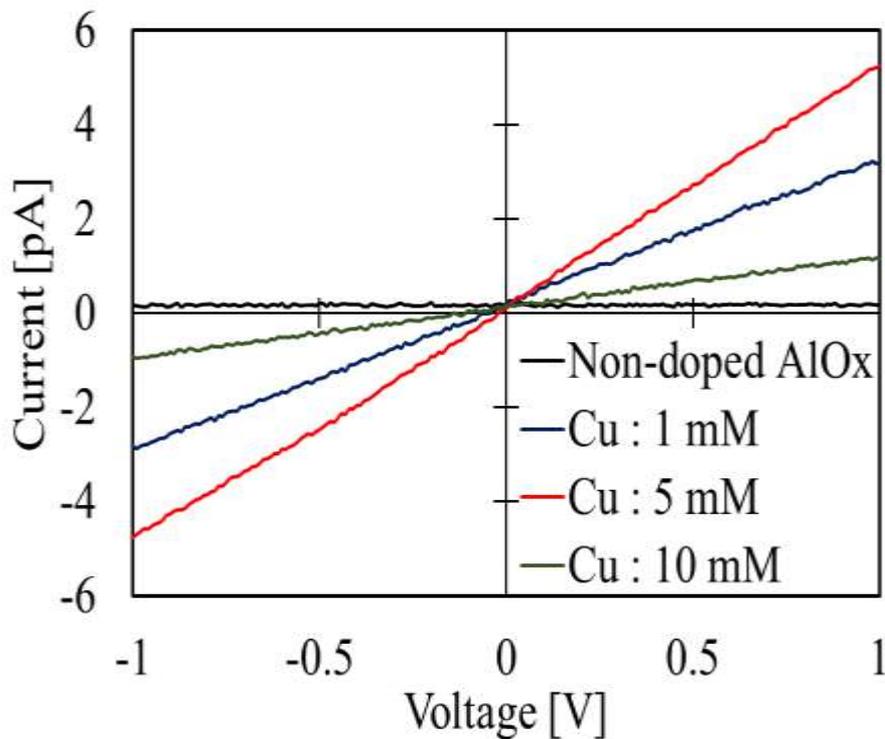


別溶液法による薄膜は, 可視光領域で80 %以上の透過率

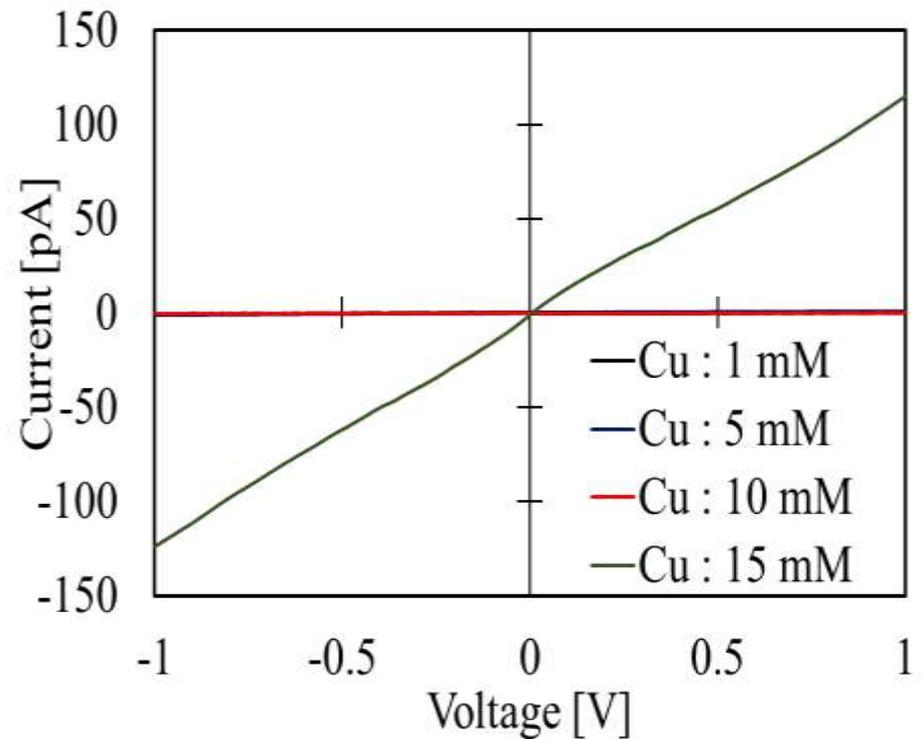
# I-V測定結果

## (ガラス基板, Air 400°C)

### 混合溶液法



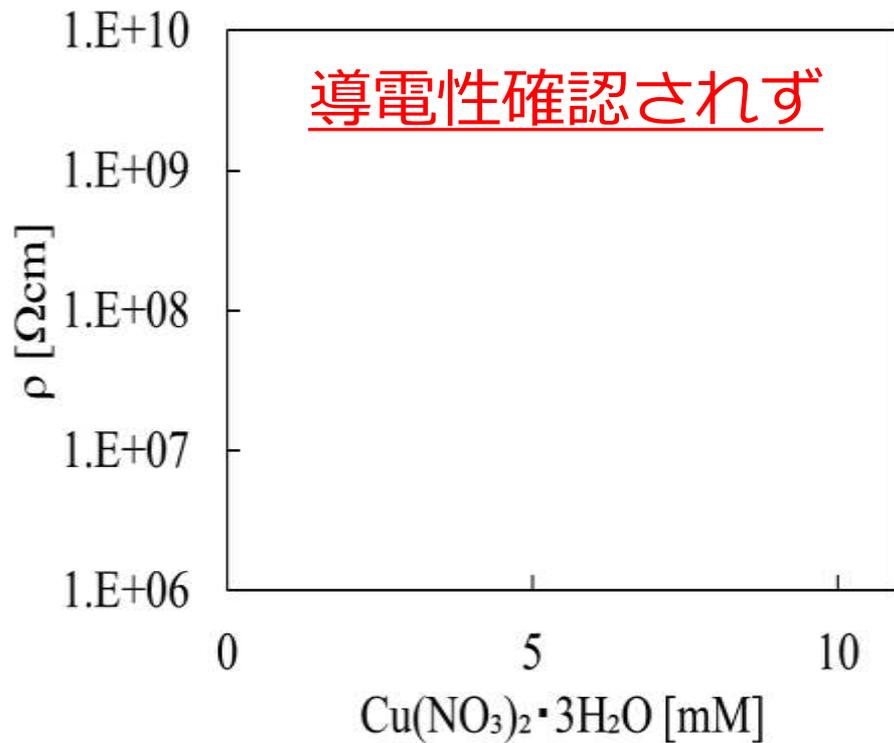
### 別溶液法



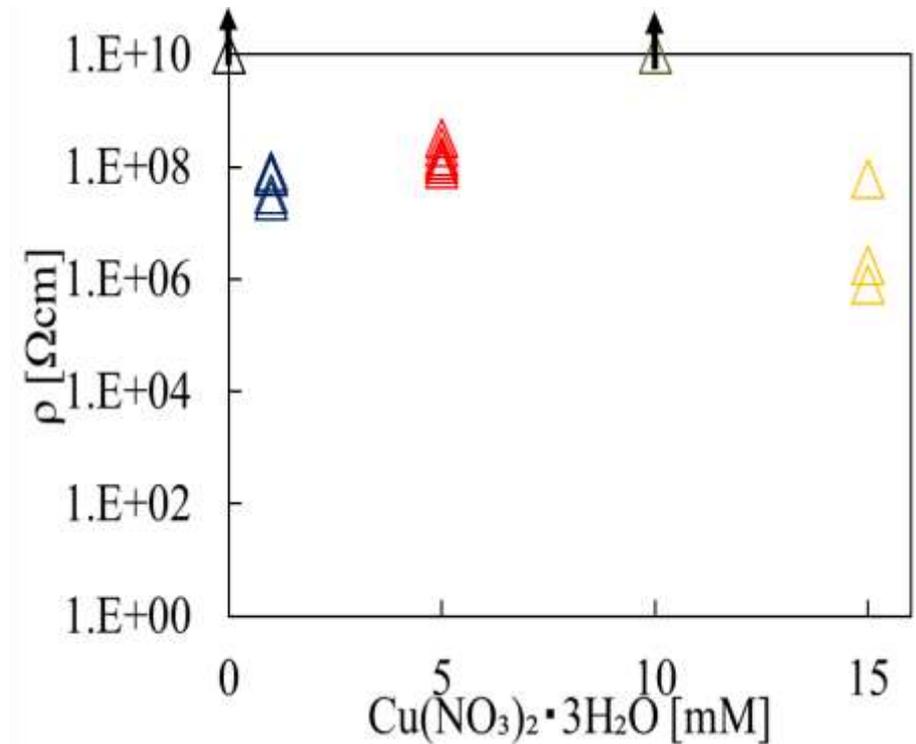
絶縁ガラス基板上でオーミック特性を確認。

# 電気抵抗率計算結果 (ガラス基板, As-deposited)

混合溶液法



別溶液法

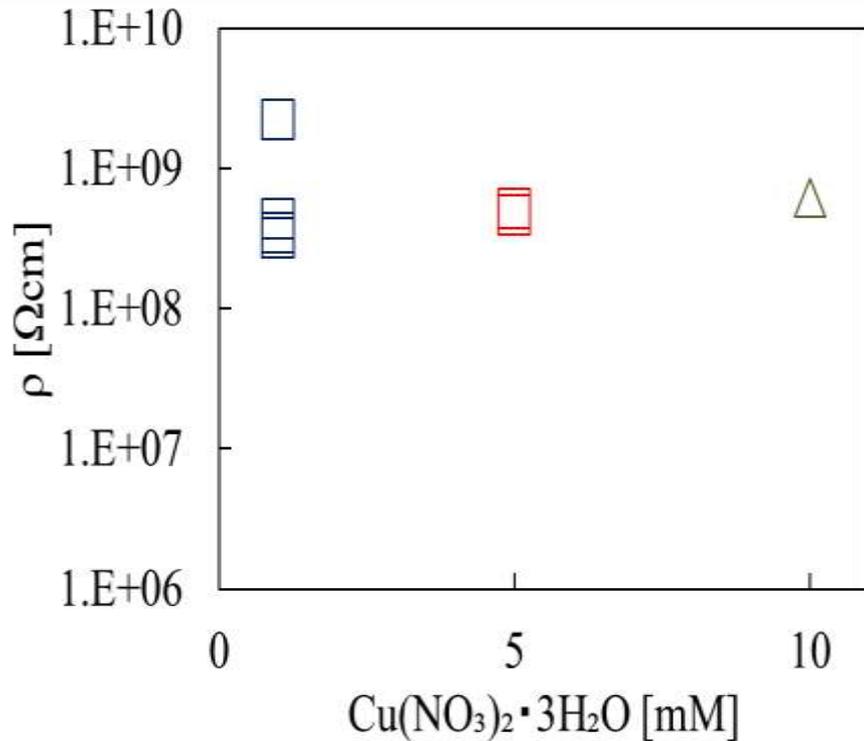


別溶液法による薄膜は、 $10^6 \sim 10^8 \text{ } \Omega\text{cm}$  台の抵抗率を示した。

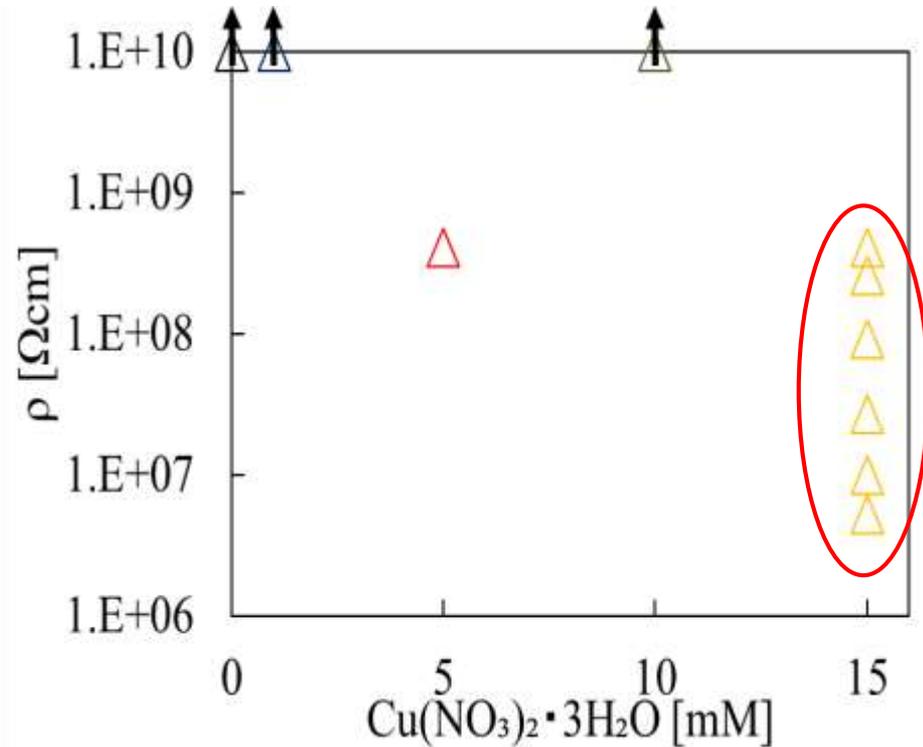
# 電気抵抗率計算結果

## (ガラス基板, Air 400°C)

混合溶液法



別溶液法

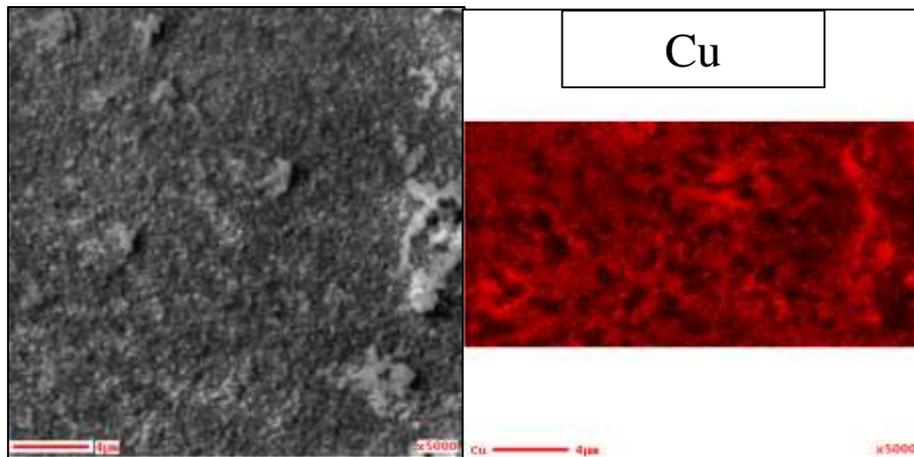


別溶液法(Cu : 15 mM)によるアニール後の薄膜の最小抵抗率：  
 $5.1 \times 10^6 \Omega\text{cm}$  ※透過率：82 – 93 % (可視光領域)

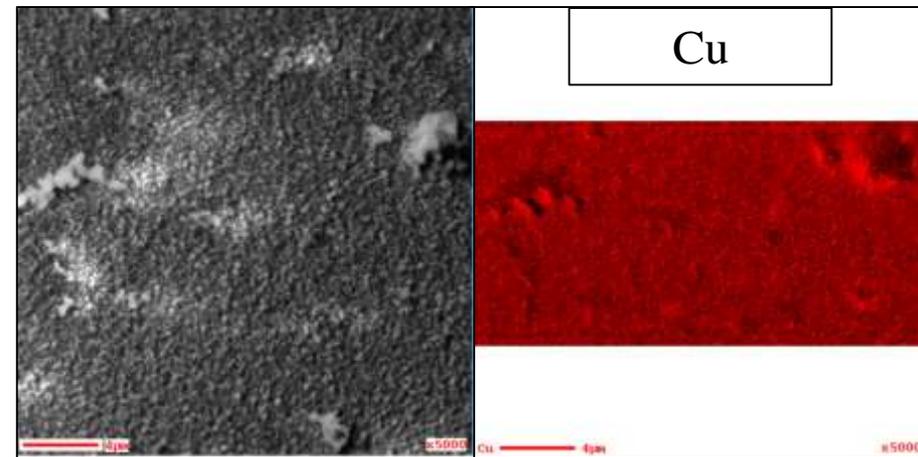
# 考察：電気導電性の違いの原因 (FTO基板, Air 400°C)

二次元AESマッピング測定結果

混合溶液法 (Cu : 10 mM)



別溶液法 (Cu : 15 mM)



別溶液法では, Cuは薄膜中に均一に存在→電流経路の確保

# 結論

- Cu添加によって,  $\text{AlO}_x$  薄膜はp型半導体としての特性を示した.
- 二種類の添加方法を行ったが, 別溶液によって作製した薄膜は混合溶液法に比べ, 表面均一性, 透明性, 電氣的抵抗の面で優位性を確認した.
- 別溶液法で作製したCu- $\text{AlO}_x$  薄膜は, 透明かつ低抵抗率を示した.

Table.1. The transmittance and resistivities of **air annealed** Cu-doped- $\text{AlO}_x$  on the glasses.

CuNO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Transmittance [%]	The least resistivities [MΩcm]
0	95~98	Too high (>10 <sup>4</sup> )
1	96~99	Too high (>10 <sup>4</sup> )
5	95~98	400
10	94~97	Too high (>10 <sup>4</sup> )
15	<b>82~93</b>	<b>5.1</b>