

博士（理 学） 金 泳 浩

学 位 論 文 題 名

# Electrochemical Study of Wide Bandgap Semiconductors

(ワイドバンドギャップ半導体の電気化学的研究)

## 学位論文内容の要旨

Semiconductors are indispensable for the electronic industry in the modern society and extensive research has been and is carried out worldwide to obtain semiconductors of more developed properties. Therefore, the control of new semiconducting substances possessing specific characteristics is one of the most important goals in various research fields.

The wide bandgap semiconductors present great potential and special challenges due to new physical properties and problems associated with material fabrication, electronic application, and device design. In this thesis, two kinds of wide bandgap semiconductors, i.e., boron-doped diamond and tantalum pentoxide were studied.

The boron-doped diamond possesses many outstanding electrochemical properties such as wide potential window in aqueous solution with nominal background currents, extreme surface stability in severe environment, and possibility of changing conductivity depending on boron doping density. Consequently, the relationship of electrochemical characteristics with the physical and chemical properties of diamond is very important subject nowadays.

Tantalum pentoxide is a promising material for its superior electronic properties, for example, high dielectric constant, low dielectric loss, low leakage current, suitability for ultra-large-scale-integrated (ULSI) processing, and chemical and thermal stability.

The objective of the present study is to investigate the surface modification of the boron-doped diamond, and semiconducting and optical properties of the tantalum pentoxide.

The present thesis consists of 5 Chapters.

Chapter 1 describes the fundamental knowledge on semiconductors and the basic concepts of techniques used in this study.

In Chapter 2, surface modifications of boron-doped diamond using both electrochemical anodization and photochemical pathway are described. The electron transfer kinetics can be controlled by electrochemical anodization and the cause of this difference is attributed to the removal of hydrogen-induced states on the boron-doped diamond surface. Photochemical chlorination followed by several surface reactions is proved to be a useful method for the surface modification of boron-doped diamond through covalent bond.

In Chapter 3, physicochemical characteristics of Ta anodic oxide prepared in citric acid solutions are studied. Effects of solution pH, citric acid concentration and applied bias are investigated by cyclic voltammetry, AC impedance technique, spectroscopic ellipsometry, and X-ray photoelectron spectroscopy. The capacitance of Ta anodic oxide showed frequency dispersion possibly due to defect states. The higher the citric acid concentration, the higher the dielectric constant of Ta anodic oxide is obtained, suggesting that the states are due to the citrate anion incorporated during the Ta oxide formation. The optical properties of the Ta anodic oxide prepared in citric acid electrolyte are comparable to the values found in literature.

In Chapter 4, by applying potential pulse by current sensing atomic force microscopy, the fabrication of tantalum anodic oxide nano-patterns on a sputtered tantalum film is demonstrated. The dimension of nanosized Ta oxide dot can be controlled by bias and pulse duration. The formation mechanism of the Ta oxide nano-structure is electrochemical anodization. Current-voltage characteristics of the nanosized Ta oxide dots measured immediately after the preparation shows that the charge transfer mechanism of nanosized Ta oxide is Poole-Frenkel type conduction and the quality of the dots is equivalent to that of the Ta oxide formed electrochemically.

In Chapter 5, the present results were summarized and the future prospects were presented.

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 日 夏 幸 雄

副 査 教 授 大 谷 文 章

(触媒化学研究センター (大学院地球環境科学研究科))

副 査 教 授 村 越 敬

学 位 論 文 題 名

## Electrochemical Study of Wide Bandgap Semiconductors

(ワイドバンドギャップ半導体の電気化学的研究)

半導体は現代社会に不可欠の材料であり、より高度な機能を求めて基礎・応用の両面で活発に研究が行われている。現在の電子素子のほとんどはシリコンに依存しているが、革新的な特性の導入のためには新しい半導体材料の利用が必要である。中でもエネルギーギャップの広い半導体は大きな可能性を秘めている。本研究ではダイヤモンドと酸化タンタルについて化学的立場から検討を加えている。

本論文は5章で構成されている。

第1章では研究の背景、半導体の基礎、および用いた手法の基本的概念について述べている。

第2章ではホウ素をドーピングしたダイヤモンドの、電気化学的および光化学的表面修飾について検討している。前者については、陽極酸化により電子移動速度が制御できることを、また後者については光塩素化とそれに引き続く表面反応により表面機能化が可能であることを実証している。

第3章ではクエン酸水溶液中で陽極酸化法により形成したタンタル酸化皮膜の物理・化学的特性と形成条件(クエン酸濃度、pH、印加バイアス)との関係を調べ、形成時に酸化皮膜中に取り込まれたクエン酸イオンが不純物準位として働き、電気特性に影響を与えることを示した。

第4章では電流検出型原子間力顕微鏡を用いて、タンタル表面に電位パルスを印加することでタンタル酸化物のナノメートルサイズのドットが形成されることを示している。また、ドット形成後その場で電流検出型原子間力顕微鏡を用いて電流-電位関係を測定し、このドットと金属探針との界面での電子移動がPoole-Frenkel型の機構で起こること、また、この様に形成されたドットが陽極酸化皮膜と同程度の電気特性を示すこと明らかにしている。さらにこの手法でドットのみならず、ナノメートルサイズのパターン形成が可能であることを実証している。

第5章では本研究を総括し、将来を展望している。

本研究は、ダイヤモンドと酸化タンタルという2つのエネルギーギャップの広い半導体について、今後電子材料としての利用を図る上で不可欠な基本的特性を明らかにし、表面修飾による特性制御の可能性を示し、さらにはナノ構造形成を実証したものであり、大きな価値を有する。関連原著論文は2編あ

り、いずれも英文で国際誌に掲載されている。

以上、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。