

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13939

研究課題名(和文) 高速キャリア分離を実現するワイドギャップ半導体ヘテロバレント界面の作製

研究課題名(英文) Instantaneous separation of carriers using heterovalent interfaces of wide-band-gap semiconductors

研究代表者

小林 篤 (Kobayashi, Atsushi)

東京大学・生産技術研究所・特任助教

研究者番号：20470114

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では太陽電池構造作製を目指して、ワイドギャップ半導体ヘテロバレント界面を原子レベルでコントロールすることを目的としている。まず、電子輸送層となる窒化物半導体を酸化物単結晶基板上に成長させ、その電気特性の評価を行った。安定化ジルコニア基板上良質なInGa_N薄膜を得るためには、基板温度を480℃以下に低減する必要があり、また、低温成長させたInGa_N薄膜の電子移動度はIn組成に強く依存することが明らかになった。さらに、窒化物/酸化物界面の不連続性を制御する目的で、酸窒化物混晶半導体の作製を行い、その基礎的な電気特性・構造特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to fabricate artificial heterovalent interfaces of wide-band-gap semiconductors for high-efficiency solar cells. First, we investigated electrical properties of nitride semiconductors grown on oxide materials. We found that high-quality InGa_N films are grown on yttria-stabilized zirconia substrates below 480 °C. We also found that the electrical properties of the InGa_N films strongly depended on the In composition. Next, we investigated the structural and electrical characteristics of oxynitride semiconductors, which would modify electrical properties of the heterovalent interfaces of nitride and oxide semiconductors.

研究分野：窒化物半導体

キーワード：窒化物半導体 酸化物半導体

1. 研究開始当初の背景

全発電量における太陽光発電の割合を押し上げていくためには、革新的なアイデアに基づいた新しい太陽電池の創出が求められる。無機半導体をベースとした物質群は変換効率 50%を超える次世代型高効率太陽電池材料として期待されている。

最近になり、可視光から紫外線を吸収できるワイドギャップ半導体が新規太陽電池用材料として注目を集め始めている。しかしながら、これらのワイドギャップ半導体はキャリアの分離効率が著しく低いことが問題であり、電子正孔対を効率良く分離するためには新しい原理に基づいたデバイス設計が必須である。

本研究では光励起によって生成した電子・正孔対を効率良く空間的に分離する手法の1つとして、伝導帯と価電子帯がエネルギー的に交互に接合する半導体界面(タイプII)に注目している。一部の酸化物半導体と窒化物半導体では、価電子帯を構成するアニオンの価電子数が異なる、「ヘテロバレント」な関係にあるためワイドギャップ半導体でありながらタイプII接合を実現できる。しかしながら、現状ではワイドギャップ半導体のヘテロバレント界面についての物理的・化学的知見は少なく、太陽電池機能を発現させるためには、基礎的な諸物性を検討する必要がある。また、素子の高効率化には、界面の精密制御技術の確立が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では太陽電池構造作製を目指して、ワイドギャップ半導体ヘテロバレント界面を原子レベルでコントロールし、ヘテロバレント界面を利用した太陽電池の動作実証を行うことを目的としている。ワイドギャップ半導体のヘテロバレント界面が太陽電池として機能することを示すことで、同時に高品質な界面形成技術に関する知見を得ることが出来る。これによって、既存の電子正孔分離技術とは異なる原理による太陽電池の高効率化がすすむことが期待される。

3. 研究の方法

(1) 酸化物単結晶上への窒化物半導体薄膜の作製

本研究の目的を達成させるためには、酸化物単結晶基板上に、高品質な窒化物単結晶薄膜を得る必要がある。電子移動度の高い窒化物半導体として、In組成の高いInGa_xNに着目し、結晶成長用基板としては、格子整合性が比較的小さい、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)を採用した。InGa_xNはその格子極性によって成長最適温度が変化し、電子移動度が高くなると考えられるIn/Ga極性はN極性に比較し、平均で100°C程度成長温度低くなる。このような低温成長を実施するために、パルススパッタ堆積(PSD)法を採用した。PSD法は瞬間的に高密度な窒素プラズマが

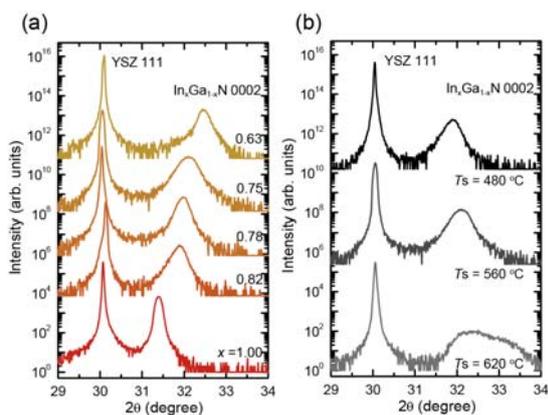


図1 InGa_xN 薄膜の XRD パターン

生成され、熱力学的に実現しづらい結晶成長が可能になる手法である。PSD法は特にInGa_xNの低温成長の実績があり、本手法を採用した。得られた薄膜の結晶品質、電気的特性を総合的に判断し、デバイス品質の薄膜が成長する条件の探索を行った。高品質薄膜を利用した電界効果デバイスを試作し、酸化物/窒化物界面における電気特性制御の可能性を検証した。

(2) 窒化物半導体と酸化物半導体の混晶化
本研究では、窒化物半導体と酸化物半導体の界面不連続性を積極的に利用したデバイスを作製することを目指している。界面の不連続性は、それらの混晶半導体を挿入することで緩和され、キャリアの輸送分離特性に大きく影響をおよぼすことが予想される。しかしながら、窒化物半導体と酸化物半導体の混晶に関する研究例は少なく、基礎的な特性も十分に理解されていない。本研究では、Inを共有カチオンとして、InNとIn₂O₃の混晶作成に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) YSZと基板上InGa_xN薄膜の諸特性

図1(a)にYSZ基板上に作製したInGa_xN薄膜のXRDパターンを示す。In組成63%~100%の範囲で、相分離のない単一組成の薄膜のエピタキシャル成長が実現していることが分かる。EBSDで解析した面内のエピタキシャル関係は[11-20]||[1-12]であり、これはInN/YSZの場合と同様で、格子不整を最も小さくするように成長していることになる。次に、InGa_xNの成長温度を変化させて結晶性の評価を行った。図1(b)の480°Cと560°Cを比較すると、560°Cで作製した試料ではピークがブロードになり、組成ゆらぎが大きくなっていることが分かる。さらに成長温度を上げた620°Cで作製した試料では、結晶品質が悪化し、よりブロードなピークになっている。すなわち、結晶品質の高いInリッチInGa_xNを得るためには、成長温度を下げる必要がある。また、480°Cから560°Cに成長温度を上げることで、回折ピークが広角側にシフトしていることが分かる。これは、XRDで検出できる結晶性の薄膜のGa組成が減って

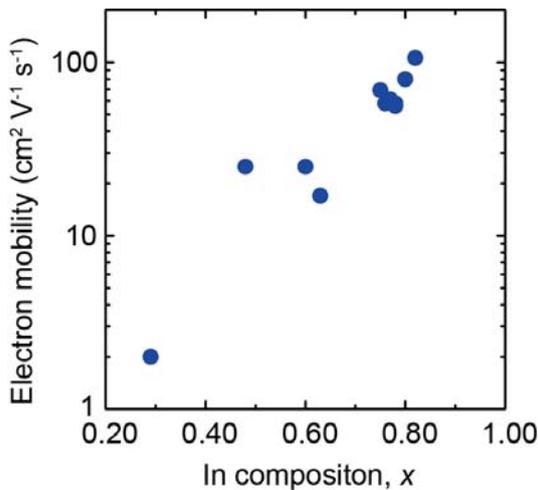


図2 InGa_N 薄膜の電子移動度

いることを示している。InGa_N は Ga 組成を減らすことで、YSZ との格子不整を小さくすることで出来るため、温度を上げる事で組成引き込み効果が顕著になる。それによって、ピーク位置のシフトと、ピークのブロードニングが起こっている。成長温度を下げることで、組成の均一化が実現することは、PLD 法で作製した ZnO 基板上的 InGa_N でも観測されており、InGa_N にユニバーサルな現象であるといえる。

図2は膜厚100nm程度のInGa_Nの電子移動度である。In組成が高いほど、移動度は高く、In組成82%のInGa_Nでは、移動度が110 cm²/(V•s)であった。混晶に起因するディスオーダーを考慮すると、50%付近で最小値を与えるカーブが予想されるが、実験結果はそうではなく、In組成の減少に伴い、単調に移動度が低下している。通常、薄膜の電子移動度は、成長温度に敏感で、最適な成長温度において最大値を与える。今回作製したサンプルの成長温度はInリッチInGa_Nの最適成長温度に近いが、GaリッチInGa_Nの最適成長温度からは200~300°C程度低いと考えられる。そのため、GaリッチInGa_Nの移動度が低くなっていると考えられる。また、In組成が減ることで、YSZ基板との格子不整が大きくなり、結晶品質が悪くなっていることも、移動度低下の一因であると考えられる。また、電子濃度の組成依存性はみられず、10¹⁹cm⁻³台であった。

次にInGa_N極薄膜の伝導率の評価を行った。図3は、幅50μm、長さ10μmに微細加工したInGa_Nの抵抗を測定した結果で、薄膜の成長時間に対して、伝導率の変化を示したものである。薄膜はN極性とIn/Ga極性を用意した。成長温度は430°C、500°C、540°Cの3種類である。Ti/Al電極でオーミックコンタクトを形成していることを確認しており、InGa_N薄膜の原料供給速度は~100nm/hである。まず、430°Cで成長したIn/Ga極性のデータに注目したい。成長時間2分までは薄膜の電気伝導を確認できなかったのに対し、2.5分から急激にシート抵抗が向上し、3

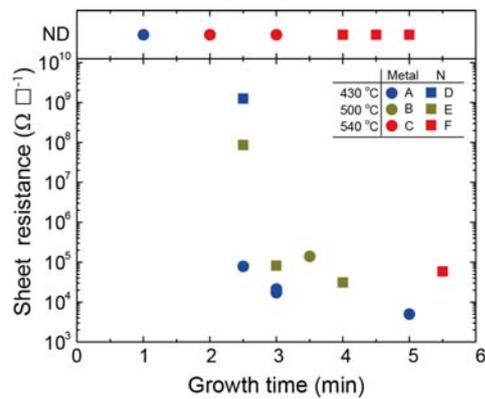


図3 InGa_N 薄膜のシート抵抗

分で~10⁴ Ω/□の値に達した。成長温度を500°Cまで上げると、シート抵抗がジャンプする時間が3~3.5分に変化している。さらに温度を上げて540°Cにすると、10分成長しても電気伝導を確認できなかった。N極性では、成長温度が430~500°Cの範囲では、In極性と同様に2.5分でのシート抵抗の急上昇が確認された。540°Cでは、5.5分の成長でシート抵抗6×10⁴ Ω/□の薄膜が得られた。成長の初期段階で、電気伝導が得られないのは、薄膜が島状に核形成し、個々の結晶核が電気的に絶縁されているためだと考えられる。ある特定の成長時間の後に大きくなった結晶が、お互いに結合しあい、連続膜となることで、急激にシート抵抗が上昇するものと考えられる。その時間が、成長温度や極性によって異なっていることが示唆される。成長温度が高い場合は、YSZ基板表面での結晶成長速度が遅く、連続膜になるまでの時間が長くなる。特にIn/Ga極性は540°Cでは分解速度が極めて高く、"電気的な"連続膜を得ることはできない。成長温度を低く(500°C以下)すると、分解速度が低くなり、In/Ga極性でも連続膜を得ることができるようになる。さまざまなシート抵抗を有するInGa_Nをチャンネルとして、MOSFETを作製したところ、シート抵抗が1×10⁴ Ω/□以下のInGa_NはHfO₂絶縁膜を介したゲート電圧による抵抗変調ができないことが分かった。すなわち、FETとして正常に動作するInGa_Nはシート抵抗がおおよそ10⁴ Ω/□程度でなければならない。そのようなInGa_Nは、図を見ると、非常に狭い成長ウィンドウに存在するため、精密な成長条件の制御が求められる。

図4は典型的なInGa_N-MOSFETの動作例である。シート抵抗は1×10⁴ Ω/□以下に抑えているため、ゲート電圧によってチャンネルを流れるドレイン電流が制御できている。ゲート電圧を印加していない状態で、電流が流れ、負バイアスに印加することで、電流が少なくなる、N型エンハンスメント型のFETである。オンオフ比は10²、線形領域から算出した、電界効果移動度は4.1 cm²/(V•s)であった。この値は、InN-MOSFETと大きく変わるものではない。InGa_NもInNと同様に、基板や絶縁膜との界面散乱の要因を克服で

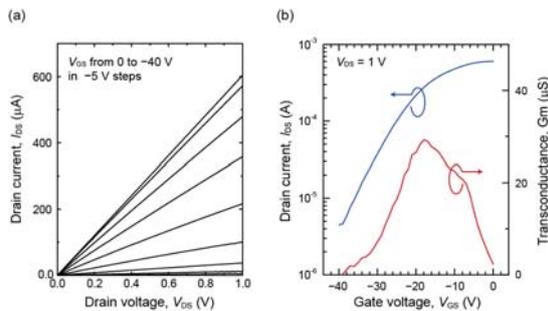


図4 InGaN トランジスタの動作例

されれば、高速電子輸送チャネルとして実用化出来る可能性がある。

(2) InON 混晶半導体の電気的評価

パルススパッタ法を用いて、InN と In₂O₃ の混晶半導体 InO_xN_y を作製したところ、全組成域にわたって均質な平坦膜が作製できることが分かった。作製した InON 薄膜は O/N 組成比に応じてバンドギャップが変化する様子が確認された。また、電子移動度および電子濃度も組成に応じて変化することも明らかになった。特に電子濃度の変化幅は大きく、成長条件によって、10¹⁵~10²⁰cm⁻³ の範囲で制御可能である。この混晶半導体の実現は、価電子帯と伝導帯のエネルギーを独立に制御できる可能性を示唆しており、キャリアが高速分離される界面形成技術につながるもの考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- High-current-density indium nitride ultrathin-film transistors on glass substrates
T. Itoh, A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka
Applied Physics Letters 109, 142104 (2016).
DOI: 10.1063/1.4964422
- Epitaxial growth of In-rich InGaN on yttria-stabilized zirconia and its application to metal-insulator-semiconductor field-effect transistors
A. Kobayashi, K. S. Lye, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka
Journal of Applied Physics 120, 085709 (2016).
DOI: 10.1063/1.4961876
- InN thin-film transistors fabricated on polymer sheets using pulsed sputtering deposition at room temperature
K. S. Lye, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, H. Fujioka
Applied Physics Letters 109, 032106 (2016).
DOI: 10.1063/1.4959777
- Fabrication of InGaN thin-film

transistors using pulsed sputtering deposition

T. Itoh, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, and H. Fujioka

Scientific Reports 6, 29500 (2016).

DOI: 10.1038/srep29500

[学会発表] (計6件)

- “高移動度窒化物半導体の薄膜トランジスタ応用”
小林篤, 上野耕平, 太田実雄, 藤岡洋
東北大学 多元物質科学研究所 若手研究者交流講演会 一機能性材料合成と特性計測一, 東北大学, 仙台市, (招待講演), 2017年2月15日
“窒化物半導体のガラス基板上への成長と薄膜トランジスタ応用” 小林 篤, 伊藤剛輝, 上野耕平, 太田実雄, 藤岡洋, 第8回 窒化物半導体結晶成長講演会, 京都大学桂キャンパス, 京都市, Mo-19 (ポスター発表/ショートプレゼンテーション), 2016年5月9日
- “アモルファス基板上に作製した InGaN 薄膜トランジスタの特性” 小林 篤, 伊藤剛輝, ライケーシン, 上野耕平, 太田実雄, 藤岡洋, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 目黒区, 21a-H121-8(口頭発表), 2016年3月21日
- “InGaN thin-film transistors on amorphous glass substrates” T. Itoh, A. Kobayashi, K. Ueno, J. Ohta, and H. Fujioka, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Hamamatsu, We-B62 (ポスター発表/ショートプレゼンテーション), 2015年11月11日
- “ガラス基板上窒化物半導体薄膜トランジスタの特性” 伊藤剛輝, 小林 篤, 上野耕平, 太田実雄, 藤岡洋, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(名古屋市), 15a-1D-7(口頭発表), 2015年9月15日
- “YSZ基板上に成長した高In組成InGaNの諸特性” 小林篤, ライケーシン, 上野耕平, 太田実雄, 藤岡洋, 第34回電子材料シンポジウム(EMS-34), ラフォーレ琵琶湖(滋賀県), We1-19 (ポスター発表/ショートプレゼンテーション), 2015年7月15日

[その他]

ホームページ等

<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~hfujioka/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 篤 (Kobayashi, Atsushi)

東京大学・生産技術研究所・特任助教
研究者番号：20470114