

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02611

研究課題名（和文）層状金属/半導体結晶界面で実現するIoT向け耐環境エレクトロニクス

研究課題名（英文）Layered metallic material/semiconductor heterostructures for harsh-environment electronics

研究代表者

原田 尚之（HARADA, Takayuki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：90609942

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：金属性デラフォサイト型酸化物の高い電気伝導性と表面分極に着眼し、スパッタリング法による薄膜化と半導体デバイスへの応用に向けた基礎研究を行った。ワイドギャップ半導体Ga₂O₃との接合において、高温で高速動作可能なショットキーダイオードを作製した。また、代表的な金属性デラフォサイト型酸化物であるPdCoO₂のスパッタリング法による薄膜作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属性デラフォサイト型酸化物とGa₂O₃を接合し、350℃で逆回復時間11nsで動作するショットキーダイオードを作製した。高温で高速動作が求められるパワーエレクトロニクスなどへの応用が期待できる優れた特性を実証することができた。半導体デバイスへの応用には金属性デラフォサイト型酸化物の大面积薄膜を作製する方法が必要である。本研究ではスケールアップに適したスパッタリング法を用いて、金属性デラフォサイト型酸化物を作製することに成功した。これらは、応用研究に繋がる成果だと位置づけている。

研究成果の概要（英文）：We have thin film growth by sputtering and application to semiconductor devices, focusing on the high electrical conductivity and surface polarization of metallic delafossites. We have fabricated a high-speed Schottky diode with wide-gap semiconductor Ga₂O₃. In addition, we succeeded in growing a thin film of a representative metallic delafossite PdCoO₂ by a sputtering technique.

研究分野：応用物理学

キーワード：薄膜 界面 酸化物 ヘテロ構造 半導体 電気特性 デバイス

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

情報通信技術の進歩により、産業・社会・個人の生活環境が大きく変化してきた。現在の大きな変革の波は、「モノのインターネット IoT」である。あらゆるモノにセンサーと通信機器を取り付け、インターネットで繋ぐことで、膨大なビッグデータの収集、システムの最適制御や自動化が可能になる。こうした、IoT社会のセンシング・通信・制御を支えるのは半導体デバイスである。

これまで、半導体デバイスは室温・大気中で用いられることが前提だった。一方で、IoT社会では半導体デバイスの動作環境は必ず多様化する。例えば、電気自動車、工業プラントのセンサーや制御系では、半導体デバイスは数 100°C の高温にさらされ、この過酷な温度環境下で安定に動作する必要がある。海底や地中などの自然環境では、腐食せず長期間動作しなければならない。原子炉や航空宇宙用途では強力な放射線に曝される。

しかしながら、現在主流のシリコンデバイスでは、シリコンのバンドギャップ 1.1 eV に由来して、200°C を超える温度での動作は原理的に不可能である。加えて、高温や放射線下ではデバイスの重要な構成要素である金属電極の酸化や原子拡散・欠陥生成による劣化が深刻な問題となる。したがって、過酷な環境での安定動作を実現するには、シリコンに代わるバンドギャップの大きな半導体（ワイドギャップ半導体）に、高温で安定な金属電極を結合してデバイスを構築する必要がある。IoT で急速に多様化する用途に対応するために、「耐環境デバイス」の開発が急務である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属と半導体が原子レベルで強固に結合した結晶界面で、IoT 社会を支える耐環境デバイスを実現することである。

3. 研究の方法

本研究では、優れた耐熱性・化学的安定性を持つデラフォサイト型酸化物と Ga_2O_3 などのワイドギャップ半導体を積層し、界面での分極を利用したダイオードなど、過酷な環境でも動作可能なデバイスの開発に取り組んだ。また、デラフォサイト型酸化物の薄膜を大面積で作製する方法を開発した。

パルスレーザー堆積法やスパッタリング法によりデラフォサイト型酸化物 PdCoO_2 および PdCrO_2 の薄膜を各種半導体基板上に作製した。作製した薄膜をリソグラフィーでデバイスに加工し、室温～高温（350°C）でのデバイス特性を測定した。

4. 研究成果

$\text{PdCoO}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を作製し、ダイオードのスイッチング速度の指標である逆回復時間を評価した。動作温度が室温の場合と 350°C の場合のいずれにおいても、逆回復時間 $\tau=11$ ns と高速でのスイッチングを実証した [T. Harada *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 232104 (2020)]。また、極薄の PdCoO_2 を単体金属と積層して用いることで、 PdCoO_2 の膜厚を制御パラメータとして、図 1 に示すように界面でのショットキー障壁高さを変化できることを明らかにした [T. Harada *et al.*, APL Mater. **8**, 041109 (2020)]。今後、既存のデバイスに対して素子特性として優位性を持たせるのに必要な、 Ga_2O_3 部のキャリア密度最適化や素子構造の最適化が必要である。また、 PdCrO_2

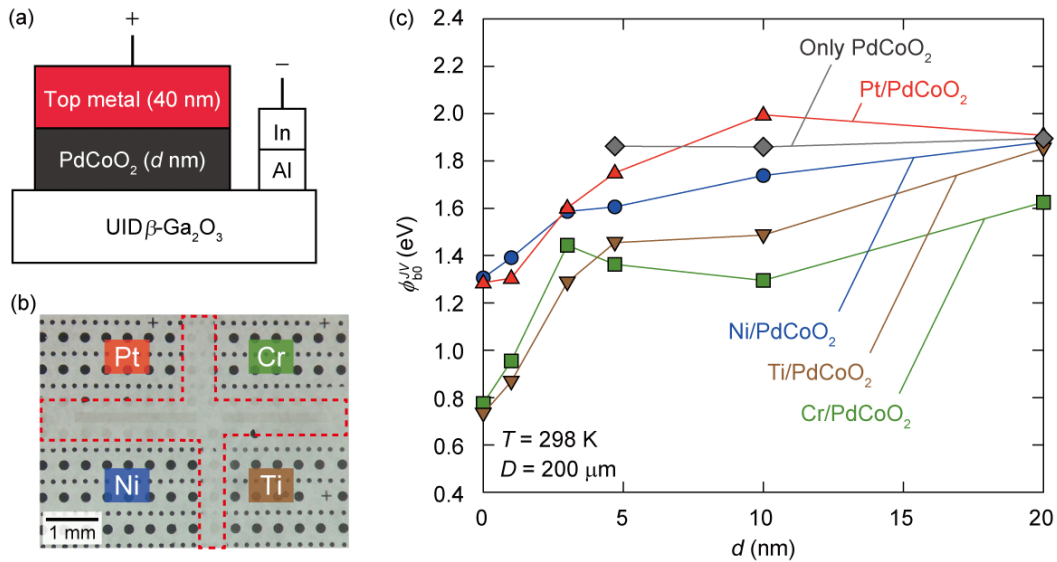


図 1 (a) 金属/PdCoO₂ 積層電極と Ga₂O₃ の接合デバイスの構造. (b) 試料の光学顕微鏡像. (c) PdCoO₂ の膜厚 d を制御した際の金属/PdCoO₂/Ga₂O₃ 接合のショットキー障壁高さ $\phi_{JV_{b0}}$ の変化. [T. Harada *et al*, APL Mater. **8**, 041109 (2020)]

薄膜のパルスレーザー堆積法による薄膜作製に成功した [T. Miyakawa *et al*, J. Appl. Phys. **128**, 025302 (2020)]. デラフォサイト型金属は、薄膜結晶成長方法が PdCoO₂ 以外未開拓であったが、今後の進展につながる成果と考えている。

また、薄膜の大面积化に向け、スパッタ法での薄膜作製技術の開発を行った。様々な条件下で薄膜を作製することにより、サファイヤ基板上に c 軸配向した薄膜を作製することができた。薄膜の物性・構造は、室温から低温での電気特性評価、X 線回折、原子間力顕微鏡で評価した。従来は、パルスレーザー堆積法による薄膜作製であったが、応用上重要な大面积化には向いていなか

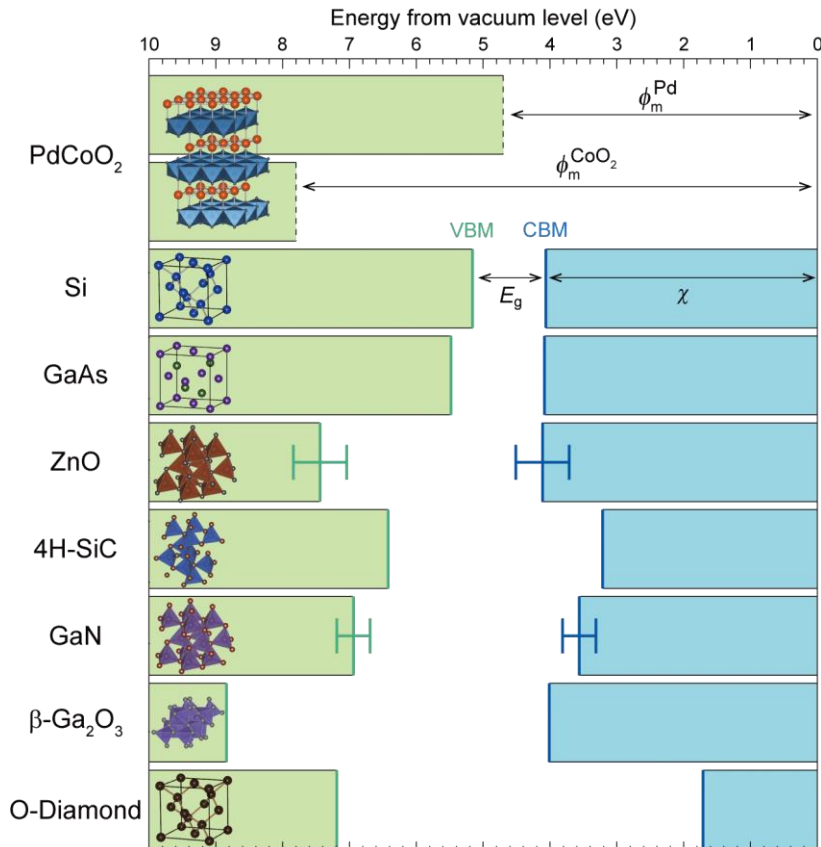


図 2 PdCoO₂ の終端面に依存した仕事関数と様々な半導体のバンドアライメントの比較. ϕ_m^{Pd} , $\phi_m^{CoO_2}$ は Pd および CoO₂ 終端された PdCoO₂ の仕事関数. 半導体の伝導帯下端 (CBM)、価電子帯上端 (VBM)、バンドギャップ E_g 、電子親和力 χ を示した. [T. Harada and Y. Okada, APL Mater. **10**, 070902 (2022)]

った。スパッタ法は産業界でも広く用いられている手法であり、デラフォサイト型金属薄膜の応用に向けた重要な進展である [T. Harada *et al*, J. Appl. Phys. **133**, 085302 (2023); 特許申請：特願 2022-111428、国際出願 PCT/JP2023/12315]。

本研究課題を通して、ドイツの Max Planck Institute およびフランスの CNRS と国際共同研究を実施した。前者は PdCoO₂ の擬二次元伝導チャネルを利用したメゾスコピック輸送現象の観測、後者は表面分極によって誘起される特異な表面磁性状態の電気的な検出である。いずれも論文発表に繋がった [T. Harada *et al*, Phys. Rev. B **103**, 045123 (2021); J. H. Lee *et al*, Nano Lett. **21**, 8687 (2021)]。

また、デラフォサイト型酸化物の優れた電極特性について、レビューとパースペクティブ論文を依頼執筆した [T. Harada, Mater. Today Adv. **11**, 100146 (2021); T. Harada and Y. Okada, APL Mater. **10**, 070902 (2022); 原田尚之, 応用物理 **91**(7), 406 (2022)]。デラフォサイト型酸化物の表面分極による大きな仕事関数 (図 2) や表面状態など、特徴的な物性とそのデバイス応用について議論した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 T. Harada, P. Bredol, H. Inoue, S. Ito, J. Mannhart, A. Tsukazaki	4. 巻 103
2. 論文標題 Determination of the phase coherence length of PdCoO ₂ nanostructures by conductance fluctuation analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 45123
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.103.045123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 T. Harada	4. 巻 11
2. 論文標題 Thin-film growth and application prospects of metallic delafossites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Today Advances	6. 最初と最後の頁 100146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtadv.2021.100146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Jin Hong Lee, Takayuki Harada, Felix Trier, Lourdes Marcano, Florian Godel, Sergio Valencia, Atsushi Tsukazaki, Manuel Bibes	4. 巻 21
2. 論文標題 Nonreciprocal Transport in a Rashba Ferromagnet, Delafossite PdCoO ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 8687-8692
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.1c02756	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Harada T., Tsukazaki A.	4. 巻 116
2. 論文標題 Dynamic characteristics of PdCoO ₂ / -Ga ₂ O ₃ Schottky junctions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 232104 ~ 232104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0008137	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyakawa T., Harada T., Ito S., Tsukazaki A.	4. 巻 128
2. 論文標題 Inhomogeneous interface dipole effect at the Schottky junctions of PdCrO ₂ on -Ga ₂ O ₃ (201) substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 025302 - 025302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0011783	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takayuki Harada, Yoshinori Okada	4. 巻 10
2. 論文標題 Metallic delafossite thin films for unique device applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 70902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0097269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 原田 尚之	4. 巻 91
2. 論文標題 擬二次元金属酸化物の表面・界面を利用した電子・磁気機能の開拓	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 406-410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.91.7_406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takayuki Harada	4. 巻 7
2. 論文標題 Surface and interface properties of quasi-two-dimensional metallic oxides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JSAP Review	6. 最初と最後の頁 220303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/jsaprev.220303	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Harada, T. Nagai, M. Oishi, Y. Masahiro	4. 巻 133
2. 論文標題 Sputter-grown c-axis-oriented PdCoO ₂ thin films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 85302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0136749	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Takayuki Harada
2. 発表標題 Delafossite electrodes for harsh-environment semiconductor devices
3. 学会等名 The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takayuki Harada
2. 発表標題 Polar interfaces of a high-conductivity layered oxide PdCoO ₂ and wide-bandgap semiconductors
3. 学会等名 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 パラジウムコバルト酸化物薄膜、デラフォサイト型酸化物薄膜、デラフォ サイト型酸化物薄膜を有するショットキー電極、パラジウムコバルト酸化物薄膜の製造方法及びデラフォ サイト型酸化物薄膜の製造方法	発明者 原田尚之、政広泰	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構, 田中貴
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-111428	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 パラジウムコバルト酸化物薄膜、デラフォサイト型酸化物薄膜、デラフォ サイト型酸化物薄膜を有するショットキー電極、パラジウムコバルト酸化物薄膜の製造方法及びデラフォ サイト型酸化物薄膜の製造方法	発明者 原田尚之、政広泰	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構, 田中貴
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2023/12315	出願年 2023年	国内・外国の別 国内・外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Max Planck Institute			
フランス	CNRS			