

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：12612
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2011～2012
課題番号：23656211
研究課題名（和文） ニッケル酸化物を活用した超高周波トンネルダイオードの作製：太陽光発電をめざして
研究課題名（英文） Fabrication of ultra-high frequency diodes made of nickel oxide: Aiming for a photovoltaic application
研究代表者 野崎 眞次 (NOZAKI SHINJI) 電気通信大学・情報理工学研究科・教授 研究者番号：20237837

研究成果の概要（和文）：

NiO_x を Ni 金属間に挟んだトンネルダイオードの研究は最近数多く報告されているが、その I-V 特性において整流性は全く得られていない。本研究では、理論的に整流性が得られない理由を明らかにし、整流性を得るための金属を同定した。また、NiO_x が P 形半導体であることに注目し、そのキャリア濃度の制御により一方がショットキー、他方がオーミック接合を形成することを示した。さらにキャリア制御には Ni 金属の UV 酸化が有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

Although there were many reports on the tunnel diode with NiO between two metals, they did not show good rectification in their I-V characteristics. This project analyzed the reason why the reported diodes did not show good rectification and recommended the suitable structure. In the structure, the NiO semiconductor was formed by UV oxidation of Ni and sandwiched between Pt and Al to form a Schottky diode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：レクテナ、整流器、酸化ニッケル、光酸化、全空乏、太陽光発電、ショットキー

1. 研究開始当初の背景

原子力発電による電力供給は、安価であるため国策として我が国は電力会社とともに原発を推進してきたが、東日本大震災により、我が国のエネルギー政策は大幅に見直されなければならないことを政府、国民が初めて痛感した。サンシャインプロジェクト以来、環境にやさしいクリーンなエネルギー源として注目されてきた太陽光発電は、長年多額の国費を費やし、産学官で研究開発がなされ、一部実用化されたものの、原発の代替えにできるとは、正直我が国を含め先進国では誰もが思っていない。その根本的な理由は、太陽光発電の主流である太陽電池の効率は、太陽

電池を作る半導体材料のバンドギャップによって利用できる太陽光の波長範囲が限られてしまうため、もっとも高くてもせいぜい 30%程度と低いことである。

米国の National Renewable Energy Laboratory の報告書 (NREL/SR-520-33263(2003))によると、レクテナアレーにより太陽光を直接電気に換える画期的な試みが紹介されている。レクテナは RF 信号を受信し、それを DC に変換し、負荷に供給するアンテナとダイオードの組み合わせた素子として 1960 年に航空機への電力の遠隔供給を目的に提案され、その後 RF から DC へのパワー変換効率 85%が達成

された(IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques **MTT-32**, 1230 (1980)).その後、RFではなくIRや可視光に対応する光用レクテナが提案された。しかし、光用としては150 THz以上の周波数応答のダイオードが必要となり従来のショットキー接合ダイオードではなく、金属・絶縁体・金属の積層構造からなるMIMトンネルダイオードの開発が不可欠となる。MIMトンネルダイオードで、異なる二種類の電極だけでは、非対称性が得られていない。

2. 研究の目的

本研究では、アンテナにより高周波電気信号として受信した光をDC信号に変換する超高速整流器を開発する。アンテナにより受信したマイクロ波信号を金属と半導体接触のショットキーダイオードにより整流するアンテナとダイオードの組み合わせは、Rectennaとして知られているが、ショットキーダイオードが対応できる周波数は最高5 THzと言われている。周波数が150 THz以上の赤外光用のRectennaに必要な整流器は、金属・絶縁体・金属の積層構造からなる非対称で非線形I-V特性を有する容量が 10^{-18} F以下の面積100 nm x 100 nm以下の微小MIMトンネルダイオードであり、本研究でそれを作製する。その非対称、非線形特性が確認された微小MIMトンネルダイオードの作製は、赤外線そして更に周波数が高い可視光用Rectennaの作製を可能とし、それによる超高効率の太陽光発電を実現させる。

3. 研究の方法

上記の研究目標を達成するために、非対称I-V特性を有するMIMトンネルダイオードの作製・評価、微小MIMトンネルダイオード二次元アレーの作製・評価の研究開発から本研究は構成される。次にそれぞれ実施した研究開発内容を示す。

非対称I-V特性を有するMIMトンネルダイオードの作製・評価：石英基板上にTiを蒸着し、その上にPt、Niの順に蒸着する。TiはPtと石英基板の密着性を良くするために、Ptは下部電極として堆積する。次にNi表面を紫外光照射下で酸化して NiO_x を形成した。 NiO の酸化度は、ラマン散乱でのピーク位置により行う。酸素過多になるにつれピーク位置は高波数側にシフトすることが文献や我々のこれまでの研究より明らかになっており、UV酸化で Ni_2O_3 が形成される条件もこれまでの研究より確立している。ニッケル酸化膜上にAuを蒸着し、上部電極とする。Auと NiO_x がショットキー接合を形成しない問題が発生し、比較的ショットキー接合になりやすい金属を検討した。作製された積層構造では、 NiO_x がNiとショットキー接合を形成す

る金属に挟まれたトンネルダイオードとなるが片側はショットキー、Ni電極側はオーミック接触となり、非対称I-V特性が期待される。ダイオードは $300\mu m$ 直径とし、整流特性においてできるだけON電圧を小さくするために NiO_x の膜厚を薄くするが、その際、容量が、 $100nm \times 100nm$ の微小ダイオードにしたときの 10^{-18} F以下になるよう膜厚を調整する。ON電圧を0近くにするには、 NiO_x の膜厚を数nm以下にし、容量が高くないようにした。対策としては微小ダイオードの面積を $100nm \times 100nm$ よりも小さくしていく必要があるかもしれないが、それについては実験を進めていく中でどこまでON電圧を小さくできるか検討することになる。

微小MIMトンネルダイオード二次元アレーの作製・評価：第一の研究開発課題により最適化されたMIM構造を電子ビーム露光により微細化し、 $100nm \times 100nm$ のダイオードの二次元アレーを作製した。アレーの大きさは、つなぎ精度を考慮して電子ビーム露光のフレームサイズの $500\mu m \times 500\mu m$ が限度となる。個々のダイオードの容量にもよるが、二次元アレーの容量が十分測定できるかは、 NiO_x の膜厚にも依存する。しかし、 NiO の誘電率を用いて数nmの厚さの場合を計算した結果、十分測定可能なことが分かっているので問題はないと考えた。二次元アレーの作製では、電子線描画および金属のリフトオフにより微細化し、 $500\mu m$ 角に $100nm$ 間隔で並べたトンネルダイオードのアレーを作製した。 $100nm$ 幅のストライプの下部Ti/Pt/Ni電極と $100nm$ のストライプの上部ショットキー電極が NiO_x をはさんで直行しており、上部、下部電極はそれぞれ電極パッドに接続している。Ni酸化物は下部電極ストライプ状にのみ選択的に形成されることになる。したがって、両電極が重なる $100nm \times 100nm$ の部分がそれぞれトンネルダイオードとなる。

4. 研究成果

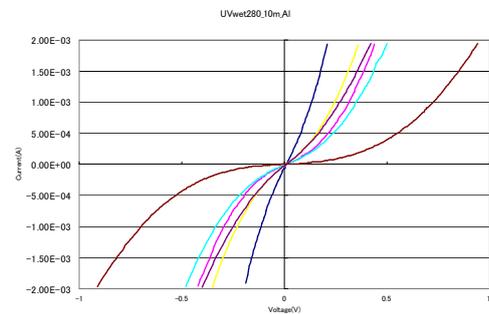
本研究の実施内容の第一項目においては、真空蒸着したNiのUV酸化により再現性よく Ni_2O_3 を均一に作製することが重要である。Niの酸化物は高温では、化学両論比 $x=1$ の NiO になり、低温でも Ni_2O_3 に完全にはならず、 NiO_x となる傾向がある。また、高温での酸化では膜厚をトンネルダイオード用に十分薄くするには酸化速度が速すぎ、低温では、温度の均一性が悪く、I-V特性のばらつきが多く、再現性も悪かった。よって、トンネルダイオード用の NiO_x を作製するには、本研究では $300^\circ C$ で10分程度が適当であることが明らかになった。しかし、作製された NiO_x が完全な Ni_2O_3 であることをX線光電子分光から明らかにすることはできなかった。 Ni_2O_3 の存在は古い文献では述べられているが、最近では、

Ni の酸化物は NiO_x としているものが多い。すなわち、 NiO を基本として、酸素が過剰に含まれているものが P 形半導体的な性質を示す。

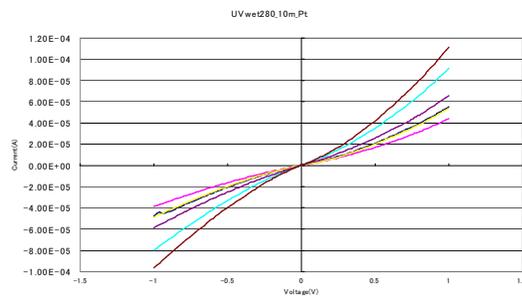
ダイオードとしての整流性を得るためには、MIM トンネルダイオードにおいて片側の金属電極とはショットキー接合を、もう一方の金属電極ではオーミック接合を形成する NiO_x を作製しなければならない。当初の計画では、Au をショットキー接合用、Ni をオーミック接合用としていたが、文献によるとともに 5.1eV 程度であり、大きな違いがないことがわかり、理論的にショットキー接合、オーミック接合用の金属を選定することを行った。 NiO_x が P 形半導体と仮定すると、(NiO_x のホール測定結果で P 形を確実に示した文献が最近はほとんどない) NiO_x の仕事関数が二種の金属の間になるような金属を選ばなければならない、P 形半導体とショットキー接合となるには、半導体の仕事関数が、金属の仕事関数よりも大きくなり、オーミック接合となるには、半導体の仕事関数が、金属の仕事関数よりも小さくならなければならない。文献によると NiO_x のバンドギャップは、3.6eV、電子親和力は 1.8eV 程度であるので、通常の真空蒸着で薄膜が作製可能な金属は、P 形の NiO_x のよりは仕事関数が大きいのでオーミック接触になりがちである。したがって、N 形半導体とショットキー接合になりがちな Pt でさえ、 NiO_x とは、オーミック接触となってしまう。よって、仕事関数が比較的低い Al をショットキー電極として選ぶことにした。Al の仕事関数は、4.1eV であるので、Ni をオーミック電極とした場合、 NiO_x の仕事関数は、4.1eV と 5.1eV との間になるように正孔濃度を制御しなければならないことが分かった。実際に計算してみると、正孔濃度は 0.07 から $3.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ にする必要があり、Ni の酸素過多の酸化物は通常、高濃度 P 形になりやすく、このキャリア濃度の範囲になることは難しい。しかしながら、図 1 に示すように直径 $300 \mu\text{m}$ の Al/ NiO_x /Ni の I-V 特性は、Pt/ NiO_x /Ni の I-V 特性に比べて 0V 付近で若干ながら整流性が見られており、流れる電流も電圧を大きくするにつれ高くなっていることより、Al/ NiO_x /Ni の場合は、リーク電流の多いダイオードとなっていることが分かる。Pt/ NiO_x /Ni がオーミック接合だとすると、抵抗が高い NiO_x が形成されていることになり、Al の仕事関数に近いものになっていると推定される。Al の仕事関数よりもより高い仕事関数をもつ NiO_x を作製すれば、ショットキー障壁を高め、リーク電流を下げるができること期待される。それには、キャリア濃度をさらに上げた NiO_x を作製しなければならない。

当初は、酸素過多の NiO すなわち Ni_2O_3 を作製すればショットキー接合を持つ MIM ダイ

オードが作製できると考えていたが、酸素過多の NiO は NiO_x であり、その正孔濃度は酸素濃度 x に大きく依存し、その酸素濃度を制御した NiO_x を作製しなければ、ショットキー接合を形成できないことが本研究を実施して、明らかになった。高速整流が可能なショットキー接合ダイオードを作製するには、 NiO_x 膜は全空乏するのに十分な薄さでなければならないので、低温でも安定した UV 酸化が行われるように UV 酸化装置を改造する必要性が見出された。本研究期間の後半では、これまでの O_2 を用いたドライ酸化ではなく、酸化力の強い酸化種である水蒸気を用いた UV 酸化を行えるように装置の改善を開始した。本研究期間ではその改造が完成しておらずその成果を示すことがまだできないのが現状である。



(a)



(b)

図 1 (a)Al/ NiO_x /Ni (a) と (b)Pt/ NiO_x /Ni の I-V 特性

研究実施内容の第二項目の微小 MIM トンネルダイオード二次元アレーの作製・評価においては、第一項目と並行して研究を実施した。Si 基板を熱酸化し、数ミクロンの SiO_2 を作製し、その上に電子ビーム露光、リフトオフで幅 100nm のストライプパターンの Ti、Pt の積層膜を作製する。この積層膜は下部電極となり、その上に Ni を堆積し、その上部を酸化し、作製された NiO_x 表面に下部電極と直交する Al/Pt の積層膜の幅 100nm のストライプパターンを電子ビーム露光、リフトオフで形成する。実際に作製したダイオードアレーの

一部の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図3に、そのI-V特性を図4に示す。図2では上部電極と下部電極が直行しているのが確認でき、ともに設計した100nmよりは、大きく200nmとなっている。図3のI-V特性では整流性が示されているものの電流が全体的に小さい。これは上部または下部電極が電流取り出しパッドと切断されていることによる。

作製プロセスの詳細な条件などは再考する必要があるもののダイオードの二次元アレーの作製プロセスはある程度確立されており、さらなる実験を繰り返すことにより、理想的なI-V特性が得られるダイオードの二次元アレーの作製が期待される。また、個々のダイオードの整流性も水蒸気によるUV酸化により向上することが予想され、本研究の実施によりある程度の研究目的の達成のめどはついたと言える。

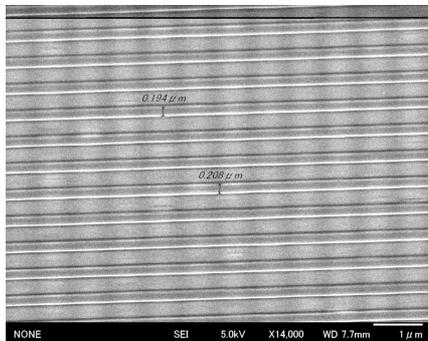


図2 作製したダイオードアレーのSEM写真

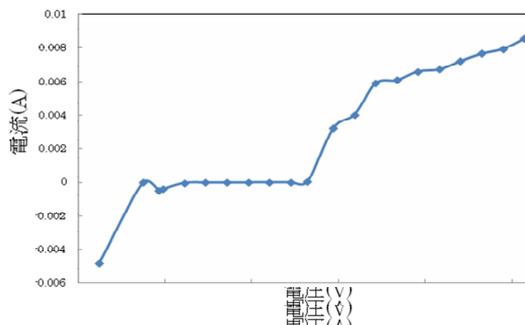


図3 作製したダイオードアレーのI-V特性

本研究の実施にあたって、光レクテナ用ダイオードに必要なオン電圧、オン抵抗、整流性などの情報をもとにAl/NiO_x/Ni超高周波ダイオードの開発を行った。NiO_xをNi金属間に挟んだトンネルダイオードの研究は最近数多く報告されているが、そのI-V特性において整流性は全く得られていない。本研究では、理論的に整流性が得られない理由を明らかにし、整流性を得るための金属を同定した。また、NiO_xがP形半導体であることに注目し、そのキャリア濃度の制御により一方がショットキー、他方がオーミック接合を形成する

ことを示した。さらにキャリア制御にはNi金属のUV酸化が有効であることを示したこれらの研究成果は、光レクテナの開発には重要と考える。今後はNiの効率的なUV酸化のためにUV酸化装置を改良し、均一にかつ再現性よくNiO_x作製を行い、実験的に鮮明な整流性が得られる直径300μmのAl/NiO_x/Niダイオードを作製する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

①Shijun Yu, Jae Sung Lee, Shinji Nozaki, Junghyun Cho, “Microstructure developments of F-doped SiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition,” Thin Solid Films 520, 査読有 1718 – 1723 (2012).

〔学会発表〕(計6件)

① Teuku Muhammad Roffi, Motohiko Nakamura, Kazuo Uchida and Shinji Nozaki, “Effect of O₂/Ni gas ratio on the epitaxial growth of NiO films by metalorganic chemical vapor deposition, 2013 MRS Spring Meeting, 2013年04月01日～2013年04月05日, San Francisco, CA, USA.

② Sachindra Nath Sarangi, Puratap Kumar Sahoo, Kazuo Uchida, Surendra Nath Sahu, Shinji Nozaki, and Dongyuan Zhang, “Intense ultraviolet photoluminescence observed at room temperature from NiO nano-porous thin films grown by the hydrothermal technique,” 2012 MRS Fall Meeting, 2012年11月25日～2012年11月30日, Boston, MA, USA.

③ Dongyuan Zhang, Kazuo Uchida, and Shinji Nozaki, “Fabrication of a p-NiO/n-Si heterjunction diode by UV oxidation of Ni deposited on n-Si,” 2012 MRS Fall Meeting, 2012年11月25日～2012年11月30日, Boston, MA, USA.

④野崎 眞次、「XPSによる低温シリコン酸化膜の評価—フレキシブル基板上の集積回路をめざして」、日本電子EPMA・表面分析ユーザーズミーティング 2011、2011年10月7日、東京大学武田先端知ビル。

⑤張 東元、小泉 淳、内田和男、Ramakrishnan Veerabahu、野崎眞次、「UV酸化による半導体ニッケル酸化物の作製」、第72回応用物理学会学術講演会、2011年9月1日、山形大学。

⑥張 東元、小泉 淳、小野 洋、内田和男、野崎眞次、「UV酸化による半導体ニッケル酸化物の作製」、電気通信大学・東京農工大学第8回合同シンポジウム、2011年12月10日、

東京農工大学.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：整流素子

発明者：野崎眞次、内田和男、黒川眞吾、古川 実、白土 正

権利者：日本電業工作株式会社、電気通信大学

種類：特許

番号：特願 2012-94148

出願年月日：2012 年 04 月 17 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.w3-4f5f.ee.uec.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野崎 眞次 (NOZAKI SHINJI)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：20237837