

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04580

研究課題名（和文）ミストCVD法による岩塩構造ワイドバンドギャップ半導体パワーデバイスの実現

研究課題名（英文）Development of power device with rock salt structure wide bandgap semiconductor grown by mist CVD method

研究代表者

池之上 卓己（Ikenoue, Takumi）

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：00633538

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：岩塩構造を有するNiO-MgO-ZnOの三元系酸化物半導体について、以下の3点を達成した。1)NiO-MgO-ZnOの組成と格子定数の関係を明らかにした。結果として、NiとZnの比が約2:1のときMgO基板と格子整合することがわかった。2)MgOと格子整合するNiO-MgO-ZnO薄膜をMgO基板上に成長させた。環境負荷の小さなミストCVD法を用いて、MgO基板上に格子整合するNiO-MgO-ZnO薄膜の成長技術を確認した。また、Mg組成によらず、全組成域でMgO基板上では岩塩構造単相となることがわかった。3)格子整合NiO-MgO-ZnO薄膜の種々の物性を評価し、ドーピングに取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SiやGaAsに代表される半導体技術は、材料のバンドギャップを大きくすることで、高耐圧、低損失、短波長化などの性能を向上させている。なかでも、GaN-InNは優れた特性を有し、最も期待される材料の一つであるが、バンドギャップの拡大に従って、格子定数が大きく変化してしまう。そこで、広範なバンドギャップの制御を行っても格子定数の変化しないNiO-MgO-ZnO系を提案する。この材料系は、環境負荷の小さな手法で成膜できることやNiO-MgO系でp型伝導性が実現されていることも魅力である。すなわち、性能の向上と環境に優しい半導体技術の期待できる研究課題である。

研究成果の概要（英文）：We have achieved the following three points for NiO-MgO-ZnO ternary oxide semiconductors with rock salt structure. 1) The relationship between the composition and the lattice constant of NiO-MgO-ZnO was clarified. As a result, it was found that the NiO-MgO-ZnO films were lattice-matched with the MgO substrate when the Ni:Zn ratio was approximately 2:1. 2) lattice-matched NiO-MgO-ZnO thin films were grown on MgO substrates via mist CVD which is an environmental friendly method. In addition, regardless of the Mg composition, single phase rock salt structure NiO-MgO-ZnO films was formed on the MgO substrate over the entire composition range. 3) Various properties of lattice-matched NiO-MgO-ZnO thin films were evaluated, and doping was attempted.

研究分野：半導体工学、結晶工学、ワイドバンドギャップ半導体

キーワード：酸化物半導体 岩塩構造 ミストCVD法

1. 研究開始当初の背景

様々な機能を発現する半導体材料は、バンドギャップを大きくすることでデバイスとしたときの耐圧を大きくしたり、損失を小さくしたりできるだけでなく、高周波や短波長のデバイスにも応用できるなどの利点がある。なかでも炭化ケイ素 SiC や窒化ガリウム GaN は優れた物性を有し、実用化の段階にある半導体材料である。図 1 はこれらの材料の平均格子長とバンドギャップの関係を示した図である。GaN は AlN や InN との混晶とすることで、バンドギャップを約 1-6 eV の範囲で制御できる。SiC は、バンドギャップ制御はされないものの、デバイス応用に不可欠な pn 両導電性が高品質で実現されている。更なる機能の発現のために、より大きなバンドギャップを有する材料が注目を集めており、

その筆頭が Ga₂O₃ およびその混晶系である。バンドギャップが Ga₂O₃ 単体でも約 5 eV あるだけでなく、Al₂O₃ との混晶とすることで、約 9 eV まで制御できるのが最大の魅力であるといえる。ただ、Ga₂O₃ の p 型伝導性の実現は困難とされる。そこで、本研究課題では、新たなワイドバンドギャップ半導体材料として 岩塩構造の NiO-MgO-ZnO 系の可能性を探索する。NiO はワイドバンドギャップ酸化物半導体の中でも希少な p 型伝導性を示す材料である。MgO-ZnO は n 型伝導性を示すため、これらの混晶である NiO-MgO-ZnO 系では、pn 両導電性の制御が期待できる。バンドギャップも約 3-8 eV の範囲で制御できることが見込まれる。さらに、格子不整合度は全体で約 2% しかなく、14% を超える格子不整合を有する GaN や Ga₂O₃ と比較しても結晶成長に有利である。このような背景を踏まえて、岩塩構造 NiO-MgO-ZnO 系のワイドバンドギャップ半導体としての諸物性を評価した。

2. 研究の目的

ワイドバンドギャップ半導体として期待できる岩塩構造 NiO-MgO-ZnO について、未知の格子定数などの物性について明らかにしながら結晶成長技術の確立を目指す。また、pn 双方の導電性の制御に取り組み、デバイス応用の可能性を示す。また、以上のような半導体材料の機能拡大に関する研究課題を、産業応用にも直結する技術として期待できるミスト CVD 法を用いて遂行する。

3. 研究の方法

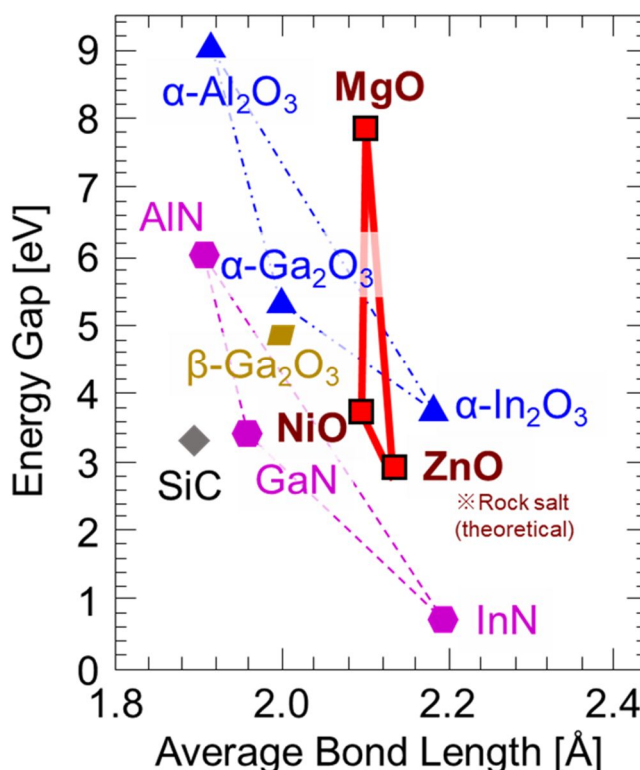


図 1 様々なワイドバンドギャップ材料のバンドギャップと平均格子長の関係

NiO-MgO-ZnO の結晶成長にはミスト CVD 法を用いる。ミスト CVD 法は安全な材料を利用して、簡便な装置かつ大気圧下で高品質な結晶成長が実現できる手法である。そのため、安全かつ省エネルギーだけでなく、生産性にも優れた手法で、持続可能な社会実現にも寄与できる。

このミスト CVD 法を用いて、まずは NiO-MgO-ZnO の結晶成長に取り組む。NiO および MgO は常温常圧で岩塩構造が最安定である。一方で、ZnO は常温常圧でウルツ鉱構造が最安定であるために、これらの混晶である NiO-MgO-ZnO 系では特に ZnO 組成の大きな領域で相分離が生じることが懸念される。また、岩塩構造の ZnO の格子定数は高压環境で得られたものなどに限られている。そこで、様々な組成の NiO-MgO-ZnO 薄膜を成長し、その相と格子定数を評価して、組成と格子定数の関係を求めた。

次に、安価な単結晶基板としても利用可能な MgO 基板上に MgO 基板と格子不整合のない NiO-MgO-ZnO 薄膜を成長させた。基板と格子不整合がないことは、得られる薄膜にエピタキシャル歪みが生じないことに繋がる。この格子整合 NiO-MgO-ZnO の成長とその評価を行った。

4. 研究成果

まず、ミスト CVD 法を用いて、石英基板上に NiO-MgO-ZnO 成長させた。石英基板を用いることで、歪みのない多結晶膜を得ることができ、格子定数の評価が可能になった。様々な組成の NiO-MgO-ZnO を成長させたところ、ZnO 組成が約 30% を超えると、岩塩構造とウルツ鉱構造に相分離することがわかった。

これは、これまでに研究されてきた、MgO-ZnO 系と同様で、NiO-MgO が岩塩構造で全率固溶することを考えれば、妥当な結果である。これらの結果は、図 2 (a) にまとめている。図中の

が岩塩構造単相であった組成、 が岩塩構造+ウルツ鉱構造であった組成である。なお、MgO-ZnO では、ウルツ鉱構造の ZnO に MgO もそれなりの組成まで固溶することが知られているが、NiO-ZnO では、かなり高い ZnO であっても、ウルツ鉱単相にはならなかった。これは、NiO がウルツ鉱構造の ZnO にほとんど固溶しないことを示唆している。次に、岩塩構造単相であった NiO-MgO-ZnO 薄膜の格子定数を XRD を用いて評価した。

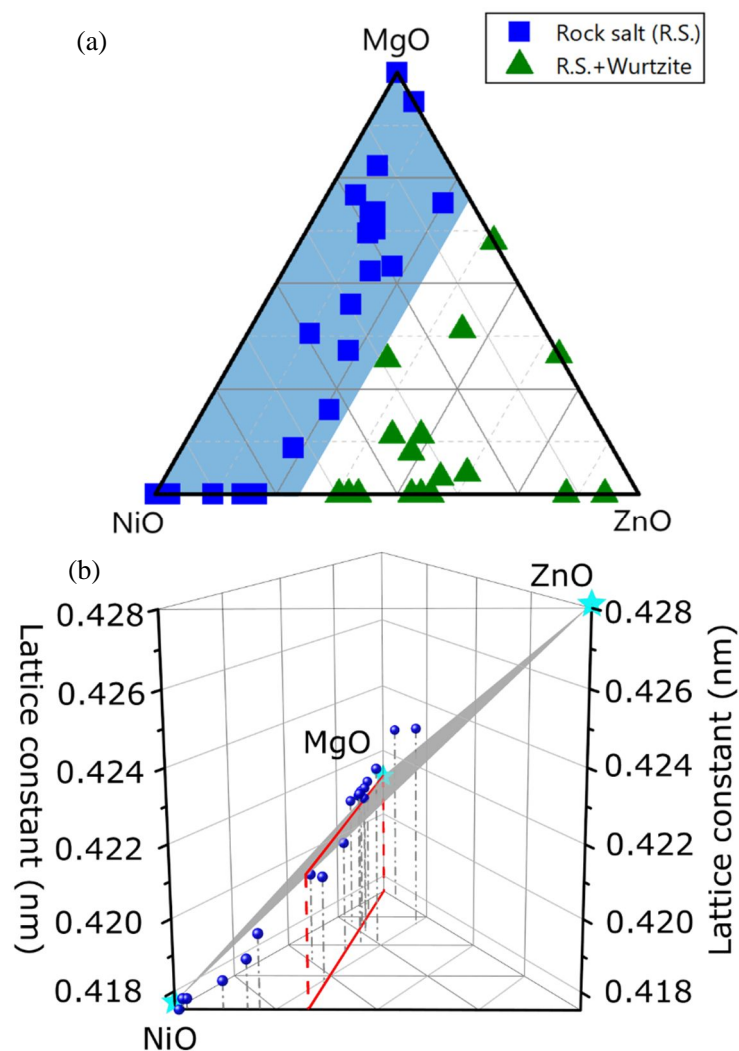


図 2 ミスト CVD 法で成長した NiO-MgO-ZnO の組成と (a) 相 および (b) 格子定数の関係

図 2 (a) にまとめている。図中の

図 2 (b) に結果を示すように、NiO-MgO-ZnO 薄膜の格子定数は、その組成に応じて線形に変化していることを示唆する平面でよく近似されることがわかる。すなわち、NiO, MgO, ZnO 単体の組成を用いてヴェガード則により格子定数を求められることを意味する。この格子定数が、基板となる MgO と等しいとして式を解けば、格子整合する NiO-MgO-ZnO 薄膜の組成が求まる。図 2 (b) 中に赤い線で示したこの組成は、MgO の組成によらず、NiO と ZnO の比がほぼ 2:1 である。このことから、 $\text{Ni}_{2x}\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-3x)}\text{O}$ とすれば、MgO に格子整合させることができる。

以上の結果を踏まえて、MgO 基板上に格子整合する $\text{Ni}_{2x}\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-3x)}\text{O}$ 薄膜を成長させた。基板と薄膜の格子定数が完全に一致するため、通常の XRD 2 θ スキャンや逆格子マップ測定では基板のピークのみが観察されるように見受けられるが、基板と膜には密度の差があることから、X 線反射率測定などで膜の存在を確認することができた。また、これらの膜に Li をドーピングすることで、NiO と同様に比抵抗の低下が観察され、p 型導電性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ikenoue Takumi, Yoneya Satoshi, Miyake Masao, Hirato Tetsuji	4. 巻 5
2. 論文標題 Epitaxial Growth and Bandgap Control of Ni _{1-x} Mg _x O Thin Film Grown by Mist Chemical Vapor Deposition Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 1705 ~ 1712
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1557/adv.2020.219	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上野 暢路、池之上 卓己、三宅 正男、平藤 哲司
2. 発表標題 ミストCVD法を用いた NiO 成長における成長温度の影響
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 孫 芸華、池之上 卓己、三宅 正男、平藤 哲司
2. 発表標題 ミスト CVD 法による高 Mg 組成 Ni _{1-x} Mg _x O 薄膜のエピタキシャル成長
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飯田 真太郎、池之上 卓己、三宅 正男、平藤 哲司
2. 発表標題 MgO 基板と格子整合する MgO-NiO-ZnO 混晶半導体
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Iida, T. Ikenoue, M. Miyake, and T. Hirato
2. 発表標題 The relationship between the composition and lattice constant of MgO-NiO-ZnO semiconductors
3. 学会等名 41st Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	三宅 正男 (Miyake Masao) (60361648)	京都大学・エネルギー科学研究科・准教授 (14301)	
研究分担者	平藤 哲司 (Hirato Tetsuji) (70208833)	京都大学・エネルギー科学研究科・教授 (14301)	

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
---------	---------