

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13350

研究課題名(和文)還元反応による酸化制御に基づく酸化物半導体の伝導性制御

研究課題名(英文) Conductivity control of oxide semiconductors with reduction-reactions introduced to control oxidation processes

研究代表者

藤田 静雄 (Fujita, Shizuo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：20135536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物半導体のp/n伝導型およびキャリア密度を制御する方法として、酸化物の生成反応と同時に還元反応を誘起する方法を開発した。ミストCVD法での成長時に、原料溶液にアンモニアやグルコース等の還元剤を付加したり、還元性の成長条件をとることで、p型伝導の実現が困難な酸化物半導体へのアクセプタ形成を目指した。この結果、p型酸化スズを制御して成長でき、酸化インジウムや酸化ガリウムにおいてアクセプタの形成を確認し、今後のデバイス化に向けた萌芽となる結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In order for controlling p/n conduction types and carrier concentrations in oxide semiconductors, efforts were given to produce reduction reactions in parallel with oxidation processes. By adding reducing agents such as ammonia and glucose in source solutions or applying reducible growth conditions in mist CVD, we aimed at forming acceptors in oxide semiconductors for which p-type conductivity has been limited. Successful growth of p-type tin oxide as well as formation of acceptors in indium oxide and gallium oxide encourages future evolution of the current technology for device applications.

研究分野：半導体工学，結晶工学

キーワード：酸化物半導体 伝導性制御 酸化還元反応 酸化スズ 酸化ガリウム

1. 研究開始当初の背景

酸化物半導体は金属元素の酸化物 MO (M=金属で、M の価数により MO_2 、 M_2O_3 などの化学式を取る) であり、安全・安定な酸素元素から構成されるとともに、多くの金属元素にとって酸化物は最も安定な化合物であることから、As や Cd を用いる半導体に比べて、その原料生産から廃棄までのプロセスで環境に優しい材料であると言える。多くのものが可視光をすべて透過するような広い禁制帯幅を持つことから、透明のデバイス、電力制御用のパワーデバイス、紫外~深紫外光デバイス、透明導電膜等、これまでの半導体とは異なった分野での応用展開が期待されている。液晶ディスプレイ駆動用のトランジスタとして優れた特性を持っている InGaZnO 半導体は酸化物半導体が活かされた一つの例である。

酸化物が半導体としての機能を持つことについては 1990 年頃までは注目されていなかった。酸化物と言えば、粉体としての用途が主であった。しかし、半導体の成長に用いられる高度な技術での成長を行うことで、酸化物が半導体としての機能を持つことが明確になってきた。しかしまだ応用に向けての開発途上であり、とくに n 型、p 型の伝導型およびキャリア密度の制御という伝導性制御が不十分である。

2. 研究の目的

酸化物半導体のさまざまな特性は、酸素元素の結合状態に大きく支配されると考えられている。例えば酸素の空孔は n 型伝導の要因となるが、酸化反応を制御して適度な空孔を作るといことは難しい。また、酸素はさまざまな価数を持つことが多く、これを制御する必要がある。さらに、伝導性制御のためのドナ、アクセプタとなる不純物を添加すると、母体元素との酸化性の違いで結晶中に取り込まれない、酸素との不完全な結合を作る、といった現象が起こる。本研究では、酸化反応が主体な酸化物半導体成長の過程に、還元剤を加えて還元反応を付加し、酸化反応を制御することによって伝導性制御につなげてゆくことを目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に酸化スズ半導体を対象に、本研究開発の基本的な考え方を示す。酸化スズは、 SnO_2 と SnO の 2 種類があり、前者は Sn が四価、後者は二価をとって酸素と結合している。この結果、 SnO_2 は n 型、 SnO は p 型を示す。しかしながら、通常の成長方法では SnO_2 が得られ、p 型の SnO を得ることは困難である。しかし、 SnO_2 と SnO を自由に作り分けることができれば、pn 接合の形成も可能である。通常の成長方法では SnO_2 が得られやすいのは、成長過程において酸化反応が主体であるためと考えられる。そこで、原料に還元剤を添加して Sn の価数を制御することで、 SnO

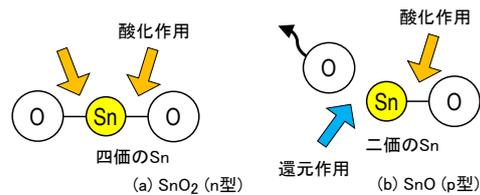


図 1 還元反応による価数制御の考え方

もしくは SnO_x ($x < 2$) という組成で表される p 型化合物を得ることができると考えた。つまり、酸化反応が主体の時には(a)のように SnO_2 型の結合を形成し、Sn は四価をとり、ここに還元反応を付加すると、(b)のように SnO 型の結合を形成して、Sn が二価を取りやすくなると考えた。このように、酸化反応と還元反応のバランスによって伝導型の制御、およびドーピングによるキャリア密度制御を行うという新しい技術に関して研究開発を行った。酸化物半導体は n 型を取るものが多いため、還元反応によるアクセプタの形成を本研究の主眼とした。

4. 研究成果

(1) 結晶成長方法

結晶成長には、本研究室で開発しているミスト CVD 法を用いた。この技術では、原料に水またはアルコール溶液を用いるため、ここに還元剤を同時に溶解させることが可能である。これは、他の半導体成長法である MBE や MOCVD では不可能な、本技術の特徴である。還元剤としては、原料溶液に可溶性、アンモニアやグルコース等を選んだ。

(2) 酸化スズ (SnO_2)

SnO_2 は一般に n 型伝導を示す。これは先に述べたように Sn が四価をとるためである。そこで、還元剤としてアンモニア (NH_3) を溶液中濃度 28%程度混入させ、還元反応によって SnO 、もしくは SnO_2 に比べて一部酸素が欠損した SnO_x ($x < 2$) という組成を持ち、二価

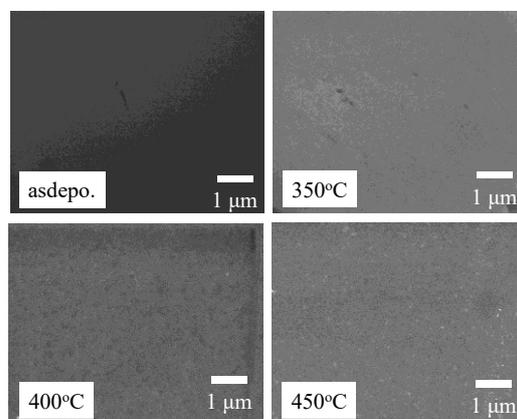


図 2 成長後 (as-depo) および FG 中でのアニール後の酸化スズ膜表面モフォロジー (SEM 像)

の Sn を形成してアクセプタの形成、p 型伝導の実現を目指した。成長温度は 300°C とし、後処理として、 $H_2:N_2 = 5:95$ のフォーミングガス (FG) 雰囲気化 350~450°C において熱アニール処理を行った。

得られた膜は、組成分析の結果 SnO に近い組成のものであった。試料の表面モフォロジー (SEM 像) を図 2 に示す。成長直後 (as-depo) の膜は非常に平坦なモフォロジーを示し、熱アニールによって結晶粒が増大するような傾向が見られる。次いで、X 線光電子分光測定 (XPS) を行って Sn の価数に関して調べた。XPS スペクトルを熱アニール温度に対して示したのが図 3 である。(a) は Sn 3d 軌道、(b) は O 1s 軌道の結合エネルギーを示し、四価の Sn (Sn^{4+}) および二価の Sn (Sn^{2+}) に由来するピーク位置を図中に示した。また、XPS スペクトルの破線は試料の表面処理を行わずに測定した場合、実線は試料表面を Ar でスパッタリング処理してから測定した結果である。Ar スパッタリングを行わずに測定した場合 (破線) には、四価の Sn (Sn^{4+}) に由来するピークが主であったが、Ar スパッタリングを行うことでピークが低エネルギー側 (グラフの右側) にシフトして、二価の Sn (Sn^{2+}) に由来するピークが現れていることを示唆する。つまり、得られた膜は二価の Sn (Sn^{2+}) を持っており、表面ではそれが酸化されて四価の Sn (Sn^{4+}) になったと解釈できる。このように、二価の Sn (Sn^{2+}) を持つに至ったのは、還元雰囲気における制御によるもので、同時に FG の還元雰囲気がそれを助長し

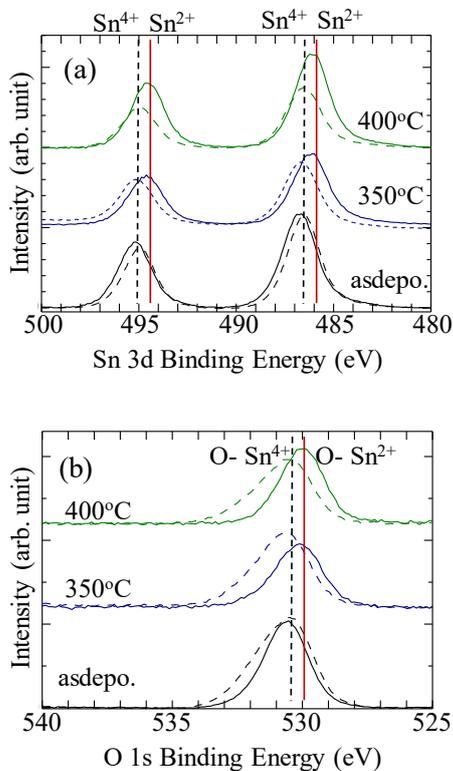


図 3 成長した酸化スズの XPS スペクトル

たものといえる。

ゼーベック効果により伝導型を調べたところ、FG 雰囲気化での熱アニールを行わなかった試料、および 350°C で熱アニールを行った試料は、測定不能であった。これらの試料はホール測定も不可能で、抵抗の高い膜になっているのではないと思われる。他方、400°C および 450°C で熱アニールを行った試料は、ゼーベック効果により p 型と判定された。これらの試料のホール測定を行ったところ、400°C で熱アニールを行った試料は、正孔密度 $2.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $0.26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の p 型を示した。450°C で熱アニールを行った試料は、ホール測定による伝導型の判断はできなかったが、キャリア密度 $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $0.76 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

以上、p 型 SnO の成長が困難な酸化スズに対して、還元反応の付与によってこれを制御して成長することができた。今後は pn 接合を作製するために、 SnO_2 のストイキオメトリに近い組成で p 型伝導を実現する条件を探索する必要がある。しかしながら、本研究の手法が p 型伝導の実現に対して効果的であることが明らかになった。

(3) 酸化インジウム (In_2O_3)

In_2O_3 はバンドギャップが 3.7 eV 程度と大きく、いため。移動度も比較的大きいため、パワーデバイス応用の可能性がある。われわれはすでに、サファイア基板の上にコランダム構造の単結晶 In_2O_3 薄膜を得て、ホール測定の結果、アンドープの膜は n 型で、電子密度は 10^{18} cm^{-3} 台、移動度は $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の値が得られた。この膜に対して、還元反応によりアクセプタを形成することを試みた。

アクセプタとしては Mg を選び、オゾンを用いて酸化反応を高めて酸素の空孔形成を抑えるとともに、還元反応を生じる条件を選択して成長を行った。図 4 に原料中の Mg 濃度に対して電子密度、移動度の変化を示す。Mg ドーピングにより電子密度、移動度ともに減少し、Mg がアクセプタとして作用していることが明らかになった。しかしながら、もともと電子密度が高いため、p 型伝導を得

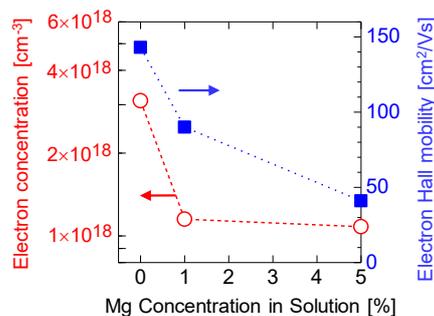


図 4 酸化インジウムへの Mg ドープによる電気的特性の変化

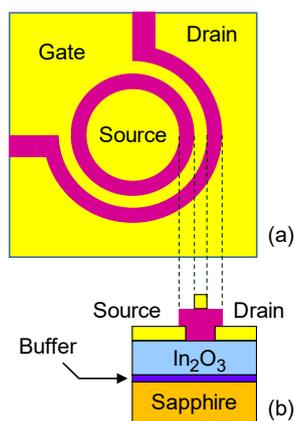


図5 Mgドープ酸化インジウムを用いたMOSトランジスタの構造

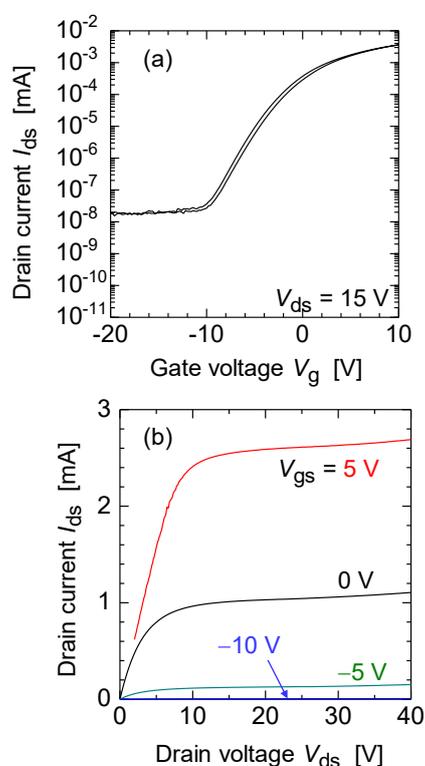


図6 Mgドープ酸化インジウムを用いたMOSトランジスタの特性

ることはできなかった。この膜を用いて試作したMOSトランジスタ(図5)のゲート特性およびドレイン特性をそれぞれ図5(a),(b)に示す。ドレイン電流のオンオフ比は 10^5 、電界効果移動度は $187 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ といずれも大きく、デバイス品質の薄膜が得られたことを示唆する。Mgがアクセプタとして補償しているものの、電子密度を低減させたことがデバイス動作に対して有利に働いたと言える。p型伝導を得ることはもちろん重要であるが、アクセプタとしての機能を活かすことでも応用上の利点につながりうると言えよう。

(4) 酸化ガリウム (Ga_2O_3)

Ga_2O_3 はバンドギャップが5 eV程度と大きく、SnやSiのドーピングにより $10^{17}\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の電子密度を持つn型半導体として動作するため、パワーデバイス応用が期待されて最近になって研究開発が加速している。将来のデバイス応用には、p型の薄膜が必要で、本研究において検討の対象とした。

アクセプタとしてはMgを選び、成長条件において還元反応が生じやすくなるようにした。しかしながら、 Ga_2O_3 はアンドープで高抵抗であり、Mgドーピングを行っても高抵抗のままであった。また、容量変化も確認できなかった。そこで、Snをドーピングしてドナを形成した状態でMgを同時にドーピングした。その結果、Snドーピングで得られた電子密度が減少した。このことから、Mgがアクセプタとして働いていることが確認された。Mgは深い準位を作ることから、ホール測定や容量測定で確認できなかったものの、Mgを単独でドーピングした場合にはp型になっていたことも否定できないと考えられる。今後、フェルミ準位の測定などを通じて検討を行う必要がある。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計1件)

- ① Shizuo Fujita, Masashi Kitajima, and Kentaro Kaneko
 "Corundum-structured $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ as a wide-bandgap semiconductor"
 Materials Research Society Fall Meeting,
 Boston, USA (Nov. 27-Dec. 2, 2015)
 # EM11.3.09

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

名称: 燃料電池用セパレータ及びその製造方法

発明者: 藤田静雄、高木良輔、金子健太郎、田中孝、人羅俊実

権利者: 京都大学、アイテック(株)、(株)FLOSFIA

種類: 特許

番号: 特願 2016-088917

出願年月日: 平成 28 年 4 月 27 日

国内外の別: 国内

名称: 導電性部材

発明者: 藤田静雄、小野雅史、内田貴之、金子健太郎、田中孝、人羅俊実

権利者: 京都大学、アイテック(株)、(株)FLOSFIA

種類: 特許

番号: 特願 2017-089170

出願年月日: 平成 29 年 4 月 28 日

国内外の別: 国内

名称：導電性部材の製造方法
発明者：藤田静雄、小野雅史、内田貴之、金子健太郎、田中孝、人羅俊実
権利者：京都大学、アイテック(株)、(株)FLOSFIA
種類：特許
番号：特願 2017-089171
出願年月日：平成 29 年 4 月 28 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤田 静雄 (FUJITA, Shizuo)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号：20135536

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

金子 健太郎 (KANEKO, Kentaro)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号：50643061