

令和 3 年 5 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01870

研究課題名(和文) コランダム構造をもつ超ワイドバンドギャップp型酸化物半導体に関する研究

研究課題名(英文) Study on corundum-structured ultra-wide band gap oxides with p-type conductivity

研究代表者

金子 健太郎 (Kaneko, Kentaro)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：50643061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、優れた省エネルギー特性と低環境負荷性能を示す新しい半導体を開拓し、究極の省エネルギーデバイスの作製とその未知の物性を研究する事を目的としたものです。その材料の一つとして、酸化イリジウムという新しいp型の酸化物半導体に注目しました。この材料は作製が非常に難しいのですが、本研究で良質な薄膜を作製する手法を確立しました。そしてn型層に酸化ガリウムを用いて整流素子を作製したところ、パワーデバイスとして優れた整流特性を示しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

省エネルギー・低環境負荷な持続可能社会の実現のためには、これまで無駄に放出されていたエネルギーを低減する事が重要です。電気自動車やPC、発電所や変電所では電圧や電流を変化させる際に熱や光が無駄なエネルギーとして放出されます。本研究は、この電力の無駄を極限まで低減させる新しい材料として酸化イリジウムに注目し、その作製手法の確立と電力変換素子の作製に成功しました。今研究で開発に成功した素子を応用する事で、社会全体で消費される電力を大幅に低減させる事が可能となります。また、新素材による新しい学術領域の開拓が期待できます。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to develop a new semiconductor that exhibits excellent energy-saving characteristics and low environmental load performance, to manufacture the ultimate energy-saving device, and to study its unknown physical properties. As one of the candidate materials, I focused on a new p-type oxide semiconductor of iridium oxide. This material is very difficult to synthesize, but fabrication method of high-quality thin films was established by this research budget. Then, when a device was manufactured using gallium oxide, a semiconductor that exhibits excellent energy-saving performance, as the n-type layer, it showed excellent rectification characteristics.

研究分野：酸化物半導体

キーワード：p型酸化物 超ワイドギャップ 酸化イリジウム コランダム 新規半導体 混晶 ミストCVD 酸化ガリウム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

社会全体のエネルギー消費量の増加に伴い、持続可能な低省エネルギー技術の開拓が盛んに行われています。例えば発電所や変電所、自動車や携帯電話、パソコンに用いられる電力変換素子は、従来のシリコン(Si)を用いたものから、より高性能・低損失な炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)へ置き換わるために多くの研究が行われています。

しかしながら、本研究では、SiC や GaN よりも理論上は高い電力変換効率を示す酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )に着目しました。この  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  は n 型の半導体であり、ドーピングによる p 型化が困難であるため、ショットキーダイオードなどのユニポーラデバイスのみ応用が考えられていました。しかしながら、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の中でも準安定相であるコランダム構造酸化ガリウム( $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ )には、全く同じ結晶構造で p 型特性を示す酸化イリジウム( $\alpha\text{-Ir}_2\text{O}_3$ )が存在し、本研究実施者はこれらの物性開拓を行って参りました。本研究はこの  $\alpha\text{-Ir}_2\text{O}_3$  を用いて、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と混晶化する事で超ワイドギャップ(4.0 eV 以上)の p 型層を実現し、さらに n 型層である  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  との接合によってその特性評価を行い、酸化物による高性能パワーデバイス実現の端緒となる事、そして超ワイドギャップ p 型酸化物の物性評価から、その基礎学理を開拓し、これまで困難であったワイドバンドギャップ p 型酸化物の新しい学問分野開拓を目指した研究です。

## 2. 研究の目的

本研究課題は、本研究実施者が世界で初めて薄膜の作製に成功した新しい p 型伝導を示す半導体、酸化イリジウムの未知の物性の解明と、酸化イリジウムを基にする新しい p 型酸化物の混晶を作製して、これまで実現出来なかった大きなバンドギャップ(超ワイドギャップ)をもつ p 型酸化物を用いたバイポーラデバイスの作製を行い、低消費電力でクリーンな電子デバイスの実現を目指し、超低消費電力社会の実現に貢献する事を目的とします。

## 3. 研究の方法

これまでの研究ではコランダム構造をもつ厚い酸化イリジウムの作製は難しく、薄い単相膜ではミスト CVD 法による薄膜作製を報告しています[1]。結晶の成長機構もまだ未解明であり、成長速度が小さい事から、きれいな薄膜を安定的に成長させる事に課題がありました。そこで本研究では、結晶構造が同じで結晶の格子長もほとんど同じである酸化ガリウムをバッファ層に用いる事、そして反応部の温度を精密に制御できる新型ミスト CVD 装置を導入し、製膜を行いました。また、薄膜用 X 線回折装置(ATX)と原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)、X 線光電子分光法(XPS)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行い、得られた薄膜の結晶性評価を行いました。そして、p 型伝導性の評価として、Hall 効果測定装置と 4 端子抵抗値測定装置、そして自作のゼーベック効果測定装置を用いました。また、前駆体溶液の熱分解反応を評価するために熱重量示唆熱分析測定(TG-DTA)を行いました。

## 4. 研究成果

(1)本研究の目標の一つが、 $\alpha\text{-Ir}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を混晶化( $\alpha\text{-(Ir,Ga)}_2\text{O}_3$ )し、 $\alpha\text{-Ir}_2\text{O}_3$  のバンドギャップを増大させる事で超ワイドギャップをもつ p 型層の実現を行う事ですので、良質な  $\alpha\text{-(Ir,Ga)}_2\text{O}_3$  薄膜の合成を目指しました。これまでサファイア基板に成長した  $\alpha\text{-(Ir,Ga)}_2\text{O}_3$  薄膜の平坦性が低かったため、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  をバッファ層に用いて成長を行いました。成長温度は、バッファ層である  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の相転移を防ぐために  $600^\circ\text{C}$  にし、イリジウムアセチルアセトナートとガリウムアセチルアセトナートを超純水溶媒に溶解した混合溶液を用いました。

図 1 は、各 Ga 仕込み量サンプルにおける表面 SEM 画像です。Ga 仕込み量が増加するに従い、表面の析出物の濃度が増加している事が確認できます。また、析出している粒の直径は  $100\text{ nm}$  前後ではありますが、これまでの  $\alpha\text{-(Ir,Ga)}_2\text{O}_3$  混晶膜では表面に  $10\sim 20\mu\text{m}$  前後の粒が形成され、オーミック電極の形成自体が困難であったので、それらと比較すると表面平坦性を大幅に低減させる事に成功しました。この結果によって、 $\alpha\text{-(Ir,Ga)}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  積層の形成が出来る可能性が示されました。

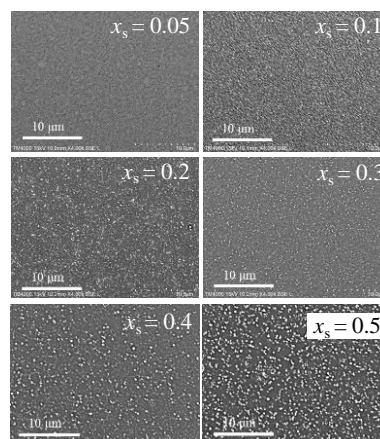


図 1 各 Ga 仕込み量( $x_s$ )での  $\alpha\text{-(Ir,Ga)}_2\text{O}_3$  薄膜の表面 SEM 像。

さらに、得られた薄膜における Ga 組成を評価するために XPS 測定を行いました。図 2 は前駆体溶液中における Ga 仕込み量のモル比(%)と XPS 測定における Ga 2p ピークと Ir 4f ピークの積分強度から原子数密度比を算出し、 $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の膜中 Ga 濃度を算出した結果の相関図です。溶液中の Ga 仕込み濃度が 30%までの領域では、Ga 仕込み量の増加に伴い、 $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の膜中 Ga 濃度が向上しましたが、Ga 仕込み量が 30%を超えると、膜中 Ga 濃度は 60%前後(バンドギャップ: 4.2~4.3 eV: 図 3 参照)で飽和してしまうという結果が得られました。その原因として図 1 の表面 SEM 像で観察された析出物の組成を SEM-EDS を用いて測定しました。Ga 仕込み量が 40%の $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜においてマッピング測定を行ったところ、析出物はほとんど酸化イリジウムであると確認されました。しかしながら、Ga 仕込み量の増加に伴い、薄膜表面に析出する酸化イリジウム濃度が増加する事は矛盾します。これは溶液の仕込み量総量に対して薄膜の形成量がもともと小さいため、酸化イリジウムが薄膜表面で成長し易くなった事が考えられますが、この酸化イリジウム析出物の解決が今後の課題となります。

そして、各 Ga 仕込み量の $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜において Hall 効果測定とゼーベック効果測定を行いました。すると、Ga 仕込み量が 10,20,30%にサンプルにて p 型特性が確認され、Ga 仕込み量の増加に伴い比抵抗値は上昇しました。しかしながら、ホール係数は仕込み量にもかわからず 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/C と小さく、その原因として Ga 組成の増加に伴い、正孔濃度が低下して $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が絶縁体に近づいている事が考えられます。そこで、アクセプタドープントとして Mg を用いたドープングサンプルを作製しました。その時の Ga 仕込み量は 40,50%のサンプルを選択しました。それらのサンプルの Hall 効果測定を行ったところ、ホール係数が 10~100 倍となり、Hall 起電力が大幅に増大しました。ノンドープ時には Ga 仕込み量は 40,50%のサンプルでは p 型特性が得られませんでした。Mg 仕込み組成が 0.75%と 1.0%のサンプルにおいて 18 乗から 19 乗台の正孔濃度をもつ明瞭な p 型サンプルが得られました。これらの成果は、ノンドープ  $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と異なり、高 Ga 組成領域においても明瞭な p 型特性が得られた事を示し、4.2~4.3 eV の超ワイドギャップ p 型酸化物の合成に成功しました。さらに、この Mg ドープ  $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を n 型層に用いた pn 接合デバイスを作製したところ、60V 前後の絶縁破壊電圧をもつダイオード特性が得られました。

(2)このように、超ワイドギャップでありながら p 型特性を示す酸化物半導体の作製を行い、さらに整流特性も確認出来ましたが、高耐圧化のためには p 型層の膜厚を厚くする必要があります。高い平坦性を保ちつつ成長速度が大きい酸化イリジウム薄膜の作製のために、水溶性の塩化イリジウムを用いて実験を行いました。すると、1~2  $\mu$ m/h の大きな成長速度が得られましたが、再現性に乏しく、かつ薄膜表面の平坦性が著しく低いという結果になりました。その原因を探るために TG-DTA を行い、原料の分解過程を評価しました。水蒸気雰囲気において TG-DTA では、234.4  $^{\circ}$ C、472.7  $^{\circ}$ C、717.4  $^{\circ}$ C、858.5  $^{\circ}$ C、992.7  $^{\circ}$ C と 200~1000  $^{\circ}$ C の間に 5 つの重量変化点があり、調整ガス(空気組成)雰囲気中でも 234.2  $^{\circ}$ C、517.2  $^{\circ}$ C、726.4  $^{\circ}$ C、1012.7  $^{\circ}$ C、1050.4  $^{\circ}$ C、1199.3  $^{\circ}$ C と 200~1200  $^{\circ}$ C の間に 6 点の重量変化点を確認されました。これら各点において、分解反応が起きており、熱分解点が拾い範囲で多く存在し、分解過程が不安定である事から、再現性が低いと推察されます。そこで原料を臭化イリジウムに変更して、同様に熱重量示唆熱分析測定を行ったところ、熱分解点が少なく、特定の温度で分解されやすい事が判明しました。この原料を用いて製膜実験を行ったところ、高い再現性でかつ表面平坦性が高い酸化イリジウム薄膜が形成できました。

<引用文献>

- [1] S. Kan, S. Takemoto, K. Kaneko, I. Takahashi, M. Sugimoto, T. Shinohe, and S. Fujita, "Electrical properties of  $\alpha$ -Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pn heterojunction diode and band alignment of the heterostructure" Applied Physics Letters, Vol.113, Iss.21, 212104 (1-5) (2018).
- [2] Kentaro Kaneko, Yasuhisa Masuda, Shin-ichi Kan, Isao Takahashi, Yuji Kato, Ryohei Kanno, Masahiro Sugimoto, Takashi Shinohe, and Shizuo Fujita "P-type  $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a band gap of more than 4 eV" 第 39 回電子材料シンポジウム (2020 年).

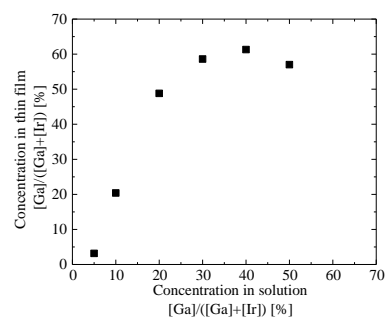


図 2  $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜、膜中 Ga 組成における前駆体溶液中 Ga 仕込み量の依存性。

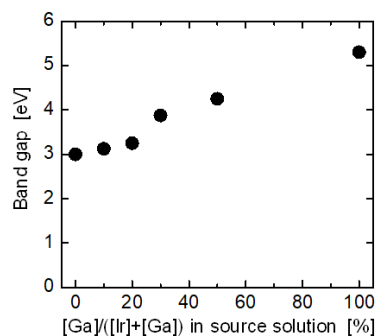


図 3  $\alpha$ -(Ir,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の、Ga 仕込み量とバンドギャップの相関[2]。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 金子 健太郎, 藤田 静雄
2. 発表標題 準安定相および非平衡系材料の合成と新規機能開拓
3. 学会等名 第68回 応用物理学会 春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kentaro Kaneko, Yasuhisa Masuda, Shin-ichi Kan, Isao Takahashi, Yuji Kato, Ryohei Kanno, Masahiro Sugimoto, Takashi Shinohe, and Shizuo Fujita
2. 発表標題 P-type $-(\text{Ir,Ga})\text{2O}_3$ with a band gap of more than 4 eV
3. 学会等名 第39回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金子健太郎, 増田泰久, 高橋勲, 菅野亮平, 四戸孝, 藤田静雄
2. 発表標題 バンドギャップ4 eV以上のp型 $-(\text{Ir,Ga})\text{2O}_3$ の作製
3. 学会等名 第81回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kentaro Kaneko, Shin-ichi Kan, Takashi Shinohe, and Shizuo Fujita
2. 発表標題 P-type Semiconductor Oxides in Gallium Oxide Electronics
3. 学会等名 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Kaneko, Takashi Shinohe, and Shizuo Fujita
2. 発表標題 P-type $-(\text{Ir,Ga})\text{2O}_3$ thin films in Gallium Oxide Electronics
3. 学会等名 13th Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子健太郎、四戸孝、藤田静雄
2. 発表標題 -Ga2O3のデバイス実用化とp型層の魅力
3. 学会等名 日本結晶成長学会ナノエピ分科会 第11回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Kaneko, Shin-ichi Kan, Shu Takemoto, Isao Takahashi, Masahiro Sugimoto, Takashi Shinohe, and Shizuo Fujita
2. 発表標題 Novel P-type Oxide Semiconductors of $-\text{Ir2O}_3$ in Gallium Oxide Electronics
3. 学会等名 Material Research Society Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子健太郎、藤田静雄
2. 発表標題 酸化ガリウムおよびそのp型層となる材料の開拓
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会 部品内蔵技術研究委員会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子健太郎、藤田静雄
2. 発表標題 酸化ガリウムエレクトロニクスにおける p型作製の手法
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会 パワーエレクトロニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019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

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