

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13788

研究課題名(和文) ミストCVD法によるワイドバンドギャップp型酸化物半導体の実現とデバイス応用

研究課題名(英文) Realization of wide bandgap p-type oxide semiconductor by mist CVD method and device application

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代のパワーデバイス応用に不可欠なp型酸化物半導体として酸化ニッケル(NiO)に注目し、低環境負荷で高品質な成膜が可能なミストCVD法を用いた成膜を行った。結果として、-Al₂O₃基板及びMgO基板上に高品質なNiO薄膜の成長を実現した。また、p型の導電性制御として、Liドーピングを試み、広い範囲にわたるキャリア濃度制御を実現した。次に、デバイス応用を見据えて、-Ga₂O₃(100)基板上にNiO:Li(100)を成長させ、双晶の生じない単結晶NiO:Liの成長条件を見出した。高い整流比と絶縁破壊電圧を示すヘテロ接合ダイオードを試作した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、SiCやGaNを超えたパワーデバイスを実現できる可能性のあるワイドバンドギャップ酸化物半導体の中でも稀少なp型伝導を示すNiOの高品質な結晶成長技術を確立した。特にLiをドーパントとして広範なキャリア濃度制御を実現したことは、デバイス応用研究を加速させることに直結する意義の大きい成果である。さらに、Ga₂O₃とのヘテロ接合ダイオードを試作し、本研究がさらに発展することで、将来的にはSiCやGaNを超えるパワーデバイスを実現して、省エネルギーなどの社会に貢献する可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we focus on nickel oxide (NiO) as a p-type oxide semiconductor that is indispensable for next-generation power device applications, and performed thin film growth via the mist CVD method that enables high-quality film growth. As a result, high quality NiO thin films were grown on -Al₂O₃ and MgO substrates. In addition, we tried p-type Li doping and realized carrier concentration control over a wide range. Next, with a view to device application, NiO:Li(100) was grown on a -Ga₂O₃(100) substrate, and the growth conditions of single crystal NiO:Li without twin formation were found. Heterojunction diode with high rectification ratio and dielectric breakdown voltage was prototyped.

研究分野：電気電子材料

キーワード：ワイドバンドギャップ半導体 p型酸化物半導体 酸化ニッケル ミストCVD法

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ワイドバンドギャップ半導体は高耐圧・高周波・高耐熱・短波長を実現できることから注目を集めており、SiC (Eg: 3.3 eV) や GaN (Eg: 3.4 eV) は既に実用化されつつある。ワイドバンドギャップ酸化物半導体は Ga₂O₃ (Eg: 4.8 ~ 5.2 eV) を筆頭に、そのバンドギャップの大きさを活かした高い性能と高い生産性を両立するものとして研究が進められている。このような酸化物半導体の実用化への課題の1つが p 型導電性の実現である。Ga₂O₃ の p 型化は困難であることが予想されるため、本研究では、大きなバンドギャップと生産性などの酸化物半導体のメリットを併せ持つ材料として NiO に注目した。NiO はバンドギャップ 3.7 eV であり、酸化物半導体では珍しく p 型伝導性を示す材料である。デバイス応用には p 型の材料が必要となるにも関わらず、その研究が不十分であることから、p 型伝導性を示すワイドバンドギャップ酸化物半導体である NiO の研究が重要であると考えられる。また、Ga₂O₃ などの成膜と高性能なショットキーバリアダイオード実現しているミスト CVD 法を用いて NiO が成膜可能となれば、低環境負荷・低コストかつ高い生産性でのデバイス実現が可能になる。

そこで、本研究課題ではワイドバンドギャップ酸化物半導体を用いたパワーデバイスの実現を見据えて、ミスト CVD 法による NiO の成長とドーピングによる導電性制御について研究し、パワーデバイス応用の可能性を検討した。

2. 研究の目的

本研究ではワイドバンドギャップ酸化物半導体を用いた高耐圧デバイスの実現に向けて以下の目的を掲げる。

1. p 型伝導性を示すワイドバンドギャップ酸化物半導体である NiO の単結晶薄膜成膜技術の確立
2. Liドーピングによる NiO 薄膜の広範な電気特性制御
3. NiO:Li 薄膜を用いたデバイス応用に関する検討
4. 上述1-3.の内容を低環境負荷かつ産業応用に適したプロセスであるミスト CVD 法を用いて行う

3. 研究の方法

(1) NiO 薄膜の成長

NiO 薄膜の成長にはミスト CVD 法を用いた。ニッケルアセチルアセトナート (Ni(C₅H₇O₂)₂) の水溶液を原料溶液とした。c 面 Al₂O₃ 基板および MgO 基板上に 600-800°C の温度帯で成膜した。得られた薄膜については、XRD や TEM による結晶構造解析を中心に評価を行った。

(2) Li ドーピングの検討

Li ドーピングについても同様に、ミスト CVD 法を用いて行った。原料溶液であるニッケルアセチルアセトナート (Ni(C₅H₇O₂)₂) の水溶液にリチウムアセチルアセトナート (Li(C₅H₇O₂)) を Ni に対して 10⁻¹ - 10⁻³ の濃度で添加して Li をドーピングした。

(3) Ga₂O₃ とのヘテロ接合ダイオードの試作

MgO 基板上への NiO:Li の成膜条件を基に β-Ga₂O₃ (100)基板上に NiO:Li (100)の成長について検討し、NiO/β-Ga₂O₃ ヘテロ接合ダイオードの試作と評価を行った。

4. 研究成果

まず、ミスト CVD 法を用いて c 面 Al₂O₃ 基板に NiO のエピタキシャル成長を検討した。最適な成長温度がおおよそ 700°C であることを明らかにし、ラウエフリンジの観測される高品質な NiO(111) が成長することがわかった (図 1(a))。さらに、極点測定の結果、NiO(111)[$\bar{1}$ 10]||α-Al₂O₃(0001)[01 $\bar{1}$ 0] または NiO(111)[1 $\bar{1}$ 0]||α-Al₂O₃(0001)[01 $\bar{1}$ 0]の結晶方位でエピタキシャル成長していることを明らかにした(図 1(b))。このエピタキシャル成長を TEM 観察すると図 2 に示すように、上述の 2 つのエピタキシャル方位が規則的に配列していることが明らかとなり、図 3 に示す模式図のように、c 面 Al₂O₃ 基板の最表面の原子配列によって、成長する

NiO の結晶方位が決定され、双晶が存在するものの、部分的には単結晶成長していることがわかった。

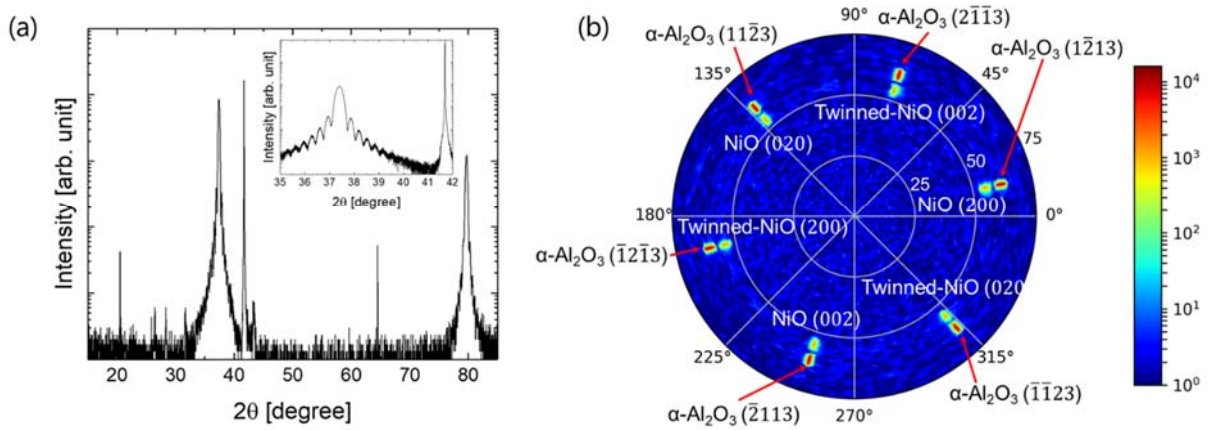


図1 ミスト CVD 法を用いて c 面 Al_2O_3 基板上に成長した NiO 薄膜の (a) XRD $\theta/2\theta$ スキャンおよび (b) NiO {002} 極点図

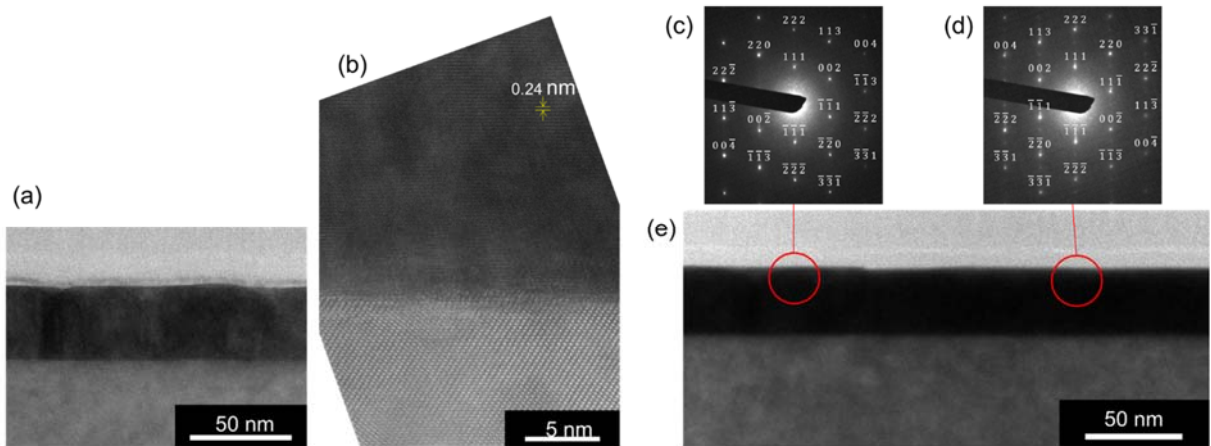


図2 ミスト CVD 法を用いて c 面 Al_2O_3 基板上に成長した NiO 薄膜の (a) TEM 像、(b) 高倍率 TEM 像および(e) 中の各位置で測定した (c) (d) 制限視野電子線回折像

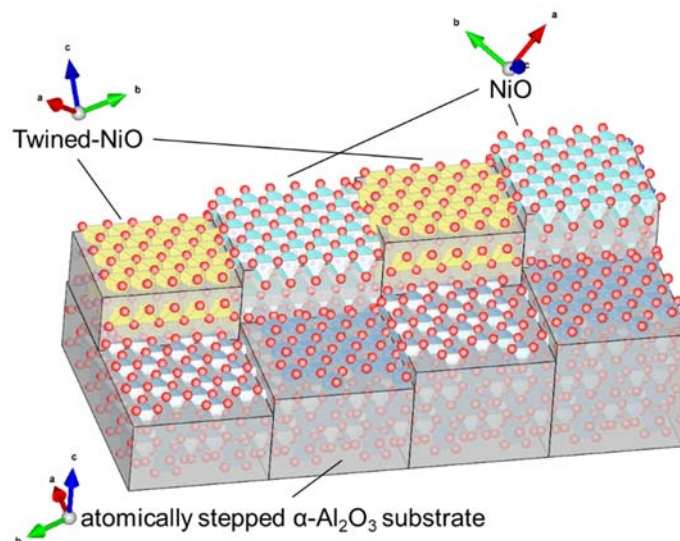


図3 ミスト CVD 法を用いて c 面 Al_2O_3 基板上に成長した NiO 薄膜の成長模式図

このように、 Al_2O_3 基板では双晶の発生が避けられないので、 NiO と同じ結晶構造を有する MgO 基板について検討した。同様の成膜条件で、 $\text{MgO}(100)$ 基板上に $\text{NiO}(100)$ がエピタキシャル成長することを確認した。図 4 に MgO 基板上的 NiO 薄膜の XRD $\theta/2\theta$ スキャンおよび $\text{NiO}(311)$ 逆格子マップを、図 5 にその TEM 像を示す。ミスト CVD 法を用いて高品質な NiO 薄膜を MgO 基板上に成長するに至った。

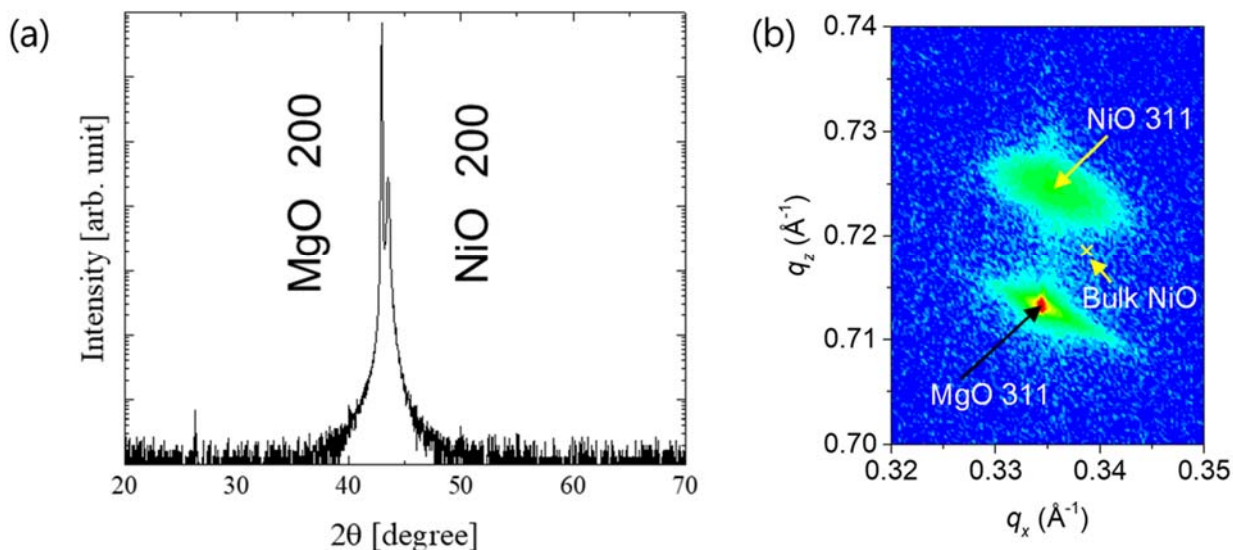


図 4 ミスト CVD 法を用いて MgO 基板上に成長した NiO 薄膜の
(a) XRD $\theta/2\theta$ スキャンおよび (b) $\text{NiO}(311)$ 逆格子マップ

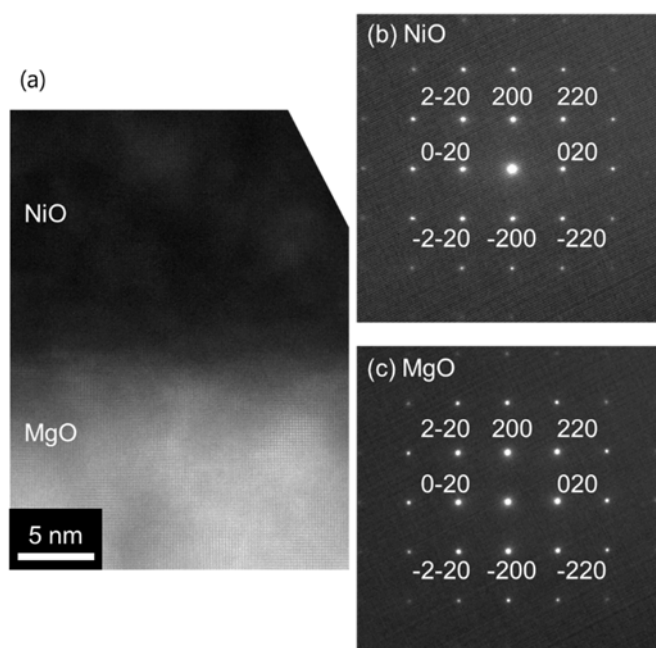


図 5 ミスト CVD 法を用いて MgO 基板上に成長した NiO 薄膜の
(a) 高倍率 TEM 像および NiO 薄膜 (b) と MgO 基板 (c) の制限視野電子線回折像

高品質な NiO 薄膜が成長できたので、次に Li ドーピングについて検討した。 Ni に対して様々な濃度の Li 前駆体を添加した原料溶液で同様に成膜するだけで、簡易にドーピングが可能なのがミスト CVD 法の利点である。図 6 は、 c 面 Al_2O_3 基板上および MgO 基板上に種々の Li 仕込み量で得られた Li ドープ NiO ($\text{NiO}:\text{Li}$) 膜の比抵抗を示す。 Li 仕込み量が増えるにしたがっ

て、比抵抗が減少していることから、Li が効果的にドーピングされていることが示唆された。また、単結晶が成長する MgO 基板上的 NiO は双晶が生じる c 面 Al₂O₃ 基板上的 NiO と比較して 2 桁程度高い比抵抗を示しているが、これは主に結晶粒界があることによるものと考えられ、同等程度のドーピングを実現したものと考えている。

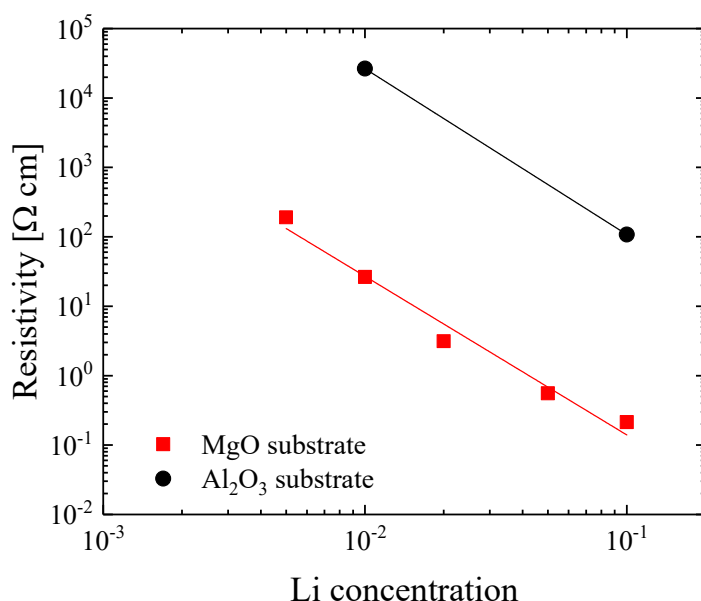


図 6 c 面 Al₂O₃ 基板上および MgO 基板上に成長した Li ドープ NiO 薄膜の比抵抗

これらの成果を基に、Ga₂O₃ 基板上に NiO を成長させることを検討した。β-Ga₂O₃ (100) 基板上には MgO (100) 基板上と同様に成長することが想定されるので、β-Ga₂O₃ (100) 基板上に Li ドープ NiO (100) 薄膜をエピタキシャル成長させ、図 7 に示すような NiO/β-Ga₂O₃ ヘテロ接合ダイオードを試作した。詳細な評価は研究期間内に完了しなかったが、10⁴ 以上の整流比を有し、40V 以上の逆バイアスでも絶縁破壊しないことを確認した。今後は、デバイス応用の研究を加速させたいと考えている。

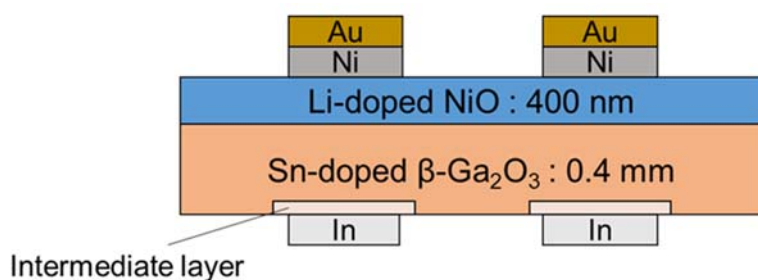


図 7 試作した NiO/β-Ga₂O₃ ヘテロ接合ダイオードの構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ikenoue Takumi, Inoue Junki, Miyake Masao, Hirato Tetsuji	4. 巻 507
2. 論文標題 Epitaxial growth of undoped and Li-doped NiO thin films on α -Al ₂ O ₃ substrates by mist chemical vapor deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 379 ~ 383
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2018.11.032	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 Ikenoue Takumi, Kawai Toshikazu, Wakashima Ryo, Miyake Masao, Hirato Tetsuji	4. 巻 12
2. 論文標題 Hole mobility improvement in Cu ₂ O thin films prepared by the mist CVD method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 055509 ~ 055509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab15b3	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8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Epitaxial growth of NiO thin films on α -Al ₂ O ₃ substrates by using mist CVD method
3. 学会等名 19th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Growth and conductivity control of epitaxial Li-doped NiO thin film by mist chemical vapor deposition method
3. 学会等名 37th Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米谷 怜, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 ミスド CVD 法による c面 Al2O3 基板への Ni1-xMgxO 薄膜のエピタキシャル成長とバンドギャップ制御
3. 学会等名 第 66 回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Ikenoue, Toshikazu Kawai, Ryo Wakashima, Junki Inoue, Satoshi Yoneya, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Growth and characterization of p-type oxide semiconductor thin films by using mist CVD method
3. 学会等名 20th International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Bandgap control of epitaxial Ni1-xMgxO thin film by using mist chemical vapor deposition method
3. 学会等名 38th Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Carrier density control of epitaxial NiO thin films grown using mist CVD method
3. 学会等名 The 9th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Epitaxial Growth and Band-Gap Control of Ni _{1-x} Mg _x O Thin Film by Using Mist CVD Method
3. 学会等名 Materials Research Symposium Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 滝野天琴、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 MgO 基板上への NiO 薄膜のエピタキシャル成長
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会令和元年度合同講演会
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
---------------------------	-----------------------	----