

岩塩構造酸化物半導体 p-NiMgO/n-ZnMgO の ヘテロエピタキシャル成長

京都大学 大学院エネルギー科学研究科 池之上卓己

Epitaxial Growth of Rock Salt Structure Oxide Semiconductor
p-type NiMgO and n-type ZnMgO

Takumi Ikenoue

Graduate School of Energy Science, Kyoto University

ワイドバンドギャップ半導体は、高耐圧・高周波・短波長などの優れた特性を有するデバイスを実現するとして注目を集めている。本研究では、岩塩構造を有する酸化物半導体である、NiO-ZnO-MgO 系に注目して研究を行った。ミスト CVD 法を用いて、様々な組成の岩塩構造 NiO-ZnO-MgO 薄膜の成長を実現しただけでなく、その組成を制御することで、MgO 基板と完全に格子整合する NiO-ZnO-MgO 薄膜のエピタキシャル成長を実現した。

Wide bandgap semiconductors are attracting attention because they enable various devices with excellent characteristics such as high breakdown voltage, high frequency, and short wavelength. In this study, we focused on the NiO-ZnO-MgO system, which is an oxide semiconductor with a rock salt structure. We demonstrated the growth of NiO-ZnO-MgO thin films with a rock salt structure of various compositions via mist CVD method. In addition, we also realized epitaxial growth of NiO-ZnO-MgO thin films which are completely lattice matched with the MgO substrate by controlling the composition.

1. はじめに

炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)に代表される大きなバンドギャップを有するワイドバンドギャップ半導体は、低損失で高耐圧なデバイスを実現できることから研究が進められている。さら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半導体材料が注目されており、そのうちの1つが Ga₂O₃ とその混晶系である。Al₂O₃ との混晶で、約 9eV までのバンドギャップ制御が可能なが最大の魅力である¹⁾が、p 型が困難とされている。そこで本研究課題では、ワイドバンドギャップかつ p 型伝導性を示す、岩塩構造の NiO に MgO や ZnO を加えた、NiO-ZnO-MgO 混晶半導体に注目した。図 1 には、前述の SiC や GaN、Ga₂O₃

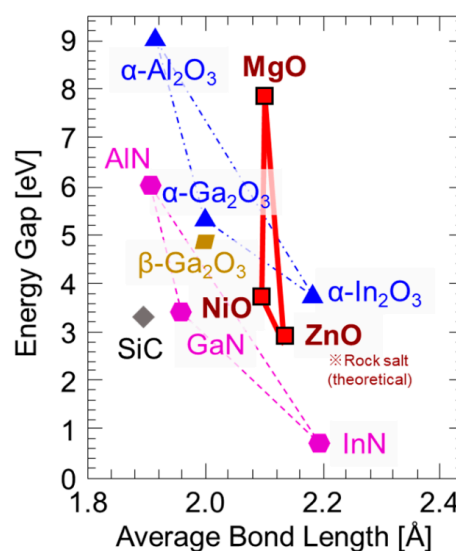


図 1 様々なワイドバンドギャップ半導体の平均格子長とバンドギャップの関係

やその混晶材料の平均格子長とバンドギャップの関係を示してある²⁾。AlN-GaN-InNの混晶系は1-6eVの範囲でバンドギャップが制御できるだけでなく、pn両導電性が実現されているため、様々なデバイスに応用されている。前述のAl₂O₃-Ga₂O₃-In₂O₃と併せて、広範なバンドギャップ制御が可能ではあるが、バンドギャップの変化とともに平均格子長が大きく変化するため、エピタキシャル歪みなどの影響が避けられないことが想定される。一方、NiO-ZnO-MgO混晶半導体は、全組成範囲でほとんど平均格子長が変わらないことが図から見て取れる。バンドギャップも3-8eVの範囲で制御できるだけでなく³⁾、NiO-MgOでp型^{4,5)}、ZnO-MgOがn型を示すため⁶⁾、pn両導電性の制御が期待できる。この、NiO-ZnO-MgOの結晶成長を、産業応用に直結する成膜手法であるミストCVD法を用いて行った。

2. 実験

図2にミストCVD法の概要を示す。Ni、Zn、Mgの各原料溶液を個別に霧化し、混合させて成膜炉に供給してNiO-ZnO-MgOを成膜した。Ni、Zn、Mgの前駆体として、各金属のアセチルアセトナート塩を用いた。これらの前駆体の水溶液が原料溶液である。ただし、Ni、Znの原料溶液には錯形成剤としてそれぞれエチレンジアミンと塩酸を添加した。NiO-ZnO-MgOの組成は各原料溶液ミスト

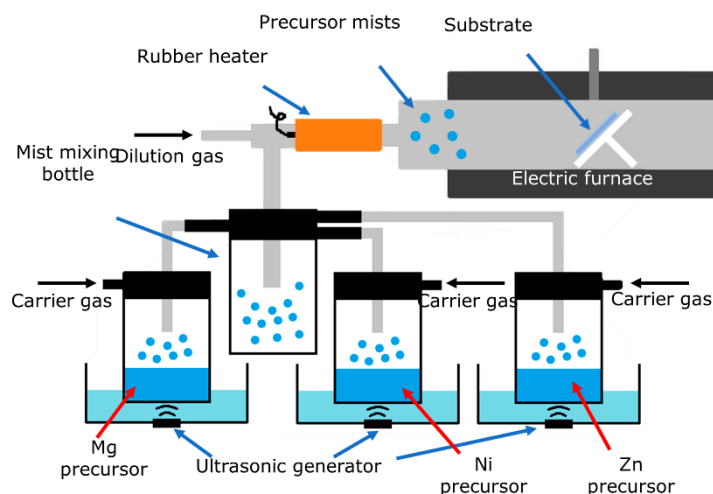


図2 ミストCVD法の装置概略図

の供給量をキャリアガス流量によって制御した。成膜ガスには乾燥空気を用い、成長温度は600℃とした。基板には石英またはMgO(001)基板を用いた。

3. 結果と考察

NiOとMgOは岩塩構造が常温常圧で安定であり、全率で固溶体を形成するが、ZnOは常温常圧でウルツ鉱構造が安定なため、ZnO組成の高い領域では岩塩構造とウルツ鉱構造に相分離すると考えられる。そこで、石英基板上に様々な組成のNiO-ZnO-MgO多結晶薄膜を成長させた。得られたNiO-ZnO-MgO薄膜の相を評価し、岩塩構造単相が得られる組成については、さらに格子定数を評価した。図3は、組成と相の関係を示した三元系状態図である。ZnO組成がおおよそ30%以下の領域で岩塩構造単相となることがわかる。また、格子定数について

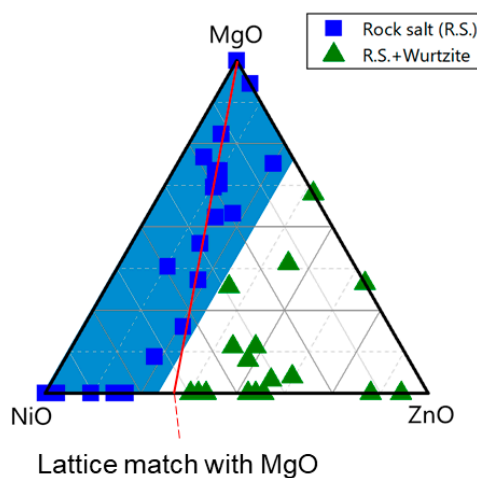


図3 NiO-ZnO-MgO多結晶薄膜の組成と相の関係

は、ベガード測に従い、NiO、ZnO、MgO の組成 [NiO]、[ZnO]、[MgO] を用いて、 $a = 0.418[\text{NiO}] + 0.421[\text{MgO}] + 0.428[\text{ZnO}]$ (nm) と表せることがわかった。この式から、MgO 基板と格子整合する NiO-ZnO-MgO 薄膜の組成を求めると、図 3 の赤線が得られる。この赤線の組成を有する NiO-ZnO-MgO 薄膜は MgO 基板と完全に格子整合した状態で結晶成長することが可能になるということである。

次に、この MgO 基板と格子整合する組成を有する NiO-ZnO-MgO 薄膜を

MgO 基板にエピタキシャル成長させた。成長した薄膜は、基板と格子整合しているため XRD では、基板と同じ条件で回折を生じる。図 4 は得られた $\text{Ni}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{O}$ 薄膜の逆格子マップである。MgO 基板の (113) のピークと完全に重なっていることが見て取れる。このような基板と格子整合したエピタキシャル成長により高品質な結晶成長が期待できる。この、NiO-ZnO-MgO 薄膜のバンドギャップは MgO 組成により、3.7–5.7 eV の範囲で制御可能であった。MgO が 7.8 eV のバンドギャップを有するので、3.7–7.8 eV のバンドギャップが見込まれる。

最後に、pn 両型のドーピングについて検討した。NiO で行われる Li ドープにより NiO-ZnO-MgO 薄膜においても p 型導電性を示唆する比抵抗の低下が確認された。しかしながら、n 型導電性を得ることはできなかった。今後さらなる検討が必要である。

4. 結論

ミスド CVD 法を用いて、MgO 基板と格子整合する NiO-ZnO-MgO 薄膜のエピタキシャル成長を実現した。得られた NiO-ZnO-MgO 薄膜は MgO 組成に応じて 3.7–5.7 eV の範囲でバンドギャップが変化した。今後は導電性制御に取り組み、pn 接合デバイスへの応用に展開したいと考えている。

5. 謝辞

本研究は、令和 3 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものです。同助成会ならびに関係者の方々に深く感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) R. Jinno, C. S. Chang, T. Onuma, Y. Cho, S. T. Ho, D. Rowe, M. C. Cao, K. Lee, V. Protasenko, D. G. Schlom, D. A. Muller, H. G. Xing, and D. Jena, *Sci. Advances*, 7 eabd5891 (2021).
- 2) I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, *Appl. Phys. Rev.* 89 5815 (2001).
- 3) C. A. Niedermeier, M. Räsander, S. Rhode, V. Kachkanov, B. Zou, N. Alford, and M. A. Moram, *Sci. Rep.* 6 31230 (2016).

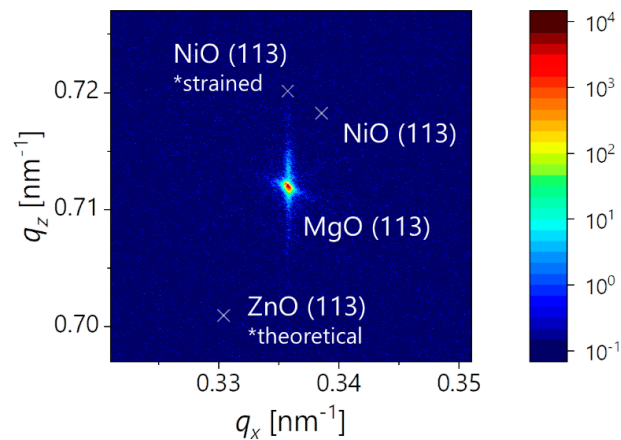


図 4 ミスト CVD 法により成長した $\text{Ni}_{0.67}\text{Zn}_{0.33}\text{O}$ 薄膜の (113) 逆格子マップ

NSG Found. Mat. Sci. Eng. Rep.

- 4) T. Ikenoue, S. Yoneya, M. Miyake, and T. Hirato, *MRS Advances.*, 5 1705 (2020).
- 5) T. Ikenoue, J. Inoue, M. Miyake, and T. Hirato, *J. Cryst. Growth*, 507 379 (2019).
- 6) J. W. Mares, R. C. Boutwell, A. Scheurer, and W. V. Schoenfeld, *J. Mater. Research* 25 1072 (2010).