

高耐圧デバイス実現に向けたバンドギャップ 5eV 以上の 透明酸化物半導体の開発

東京工業大学 国際先駆研究機構 元素戦略 MDX 研究センター 片瀬貴義

Development of New Oxide Semiconductors with Ultra-Widegap > 5 eV
for High-Voltage Power Devices

Takayoshi Katase

MDX Research Center for Element Strategy, International Research Frontiers Initiative,
Tokyo Institute of Technology

超ワイドギャップ酸化物半導体はパワーデバイスへの応用が期待されているが、バンドギャップ 5eV 以上の酸化物の殆どは絶縁体として認識されており、候補材料が非常に少なく、材料探索の例は皆無であった。本研究では、第一原理計算から水素置換によって半導体化すると予測した、バンドギャップ 5.9eV の酸化ストロンチウム (SrO) をエピタキシャル薄膜化し、水素ドーピングを行って半導体特性を明らかにすることを目的とした。水素ガス中での直接成膜では SrO 膜中に水素を導入できなかったが、CaH₂ 粉末を用いた熱処理によって水素濃度 $1.50 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の SrO:H エピタキシャル薄膜を作製することに成功した。その結果、SrO:H 薄膜はキャリア濃度が $1.86 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の n 型伝導性を示し、室温での移動度は $18.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

Ultra-widegap oxide semiconductors have been expected for power device applications. Ga₂O₃ with the bandgap (E_g) of 4.9 eV is widely studied as a most promising next candidate, while wider E_g oxides are desirable to realize high-performance power devices operated under higher voltages, but such oxides are considered to be typical insulators. In this study, we succeeded to convert an ultra-widegap oxide SrO with $E_g = 5.9 \text{ eV}$ to a semiconductor by topochemical hydrogen (H) doping with CaH₂. The H-doped SrO epitaxial film showed n-type conduction with carrier concentration of $1.86 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and carrier mobility of $18.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature.

1. はじめに

近年、電力利用の増大に伴い、大きな電力をより効率的に制御可能なパワーデバイスに注目が集まっている。高性能なパワーデバイスを実現するためには、バンドギャップ (E_g) が大きい半導体材料が必要不可欠で、電力変換時のエネルギー損失を低減させるのと同時に、絶縁破壊電界強度が大きくなるため、より大きな電圧に耐える半導体デバイスを実現可能である。 E_g が 4eV 以上の超ワイドギャップ酸化物半導体として Ga₂O₃ ($E_g = 4.9 \text{ eV}$) [1] や ZnGa₂O₄ ($E_g = 4.3 \text{ eV}$) [2]、SrSnO₃ ($E_g = 4.2 \text{ eV}$) [3] が知られており、さらに E_g が大きい酸化物半導体として 12CaO · 7Al₂O₃ : e⁻ ($E_g = 5.5 \text{ eV}$) [4] がある。しかし、 E_g が 5eV 以上の酸化物の殆どは絶縁体として認識されており、どれだけ大きな E_g を持つ酸化物を半

導体化できるかは挑戦的な研究テーマである。

そこで我々は第一原理計算により、 E_g が5eV以上の酸化物を対象にして、電子構造と欠陥生成を網羅的に探索・解析したところ、アルカリ土類酸化物 SrO (5.9eV) に水素をドーピングすることで、電子ドーピングされた半導体になる予想した(図1)。酸素不足条件下において、H が O^{2-} 位置を置換した H_o 生成エネルギーが低く、 H_o の電荷遷移準位 (1+/0) が伝導帯端から0.05eVと非常に浅く、ドナーとして働き、n型化し易いと予測された。特に、岩塩型構造の SrO は配位数が高く、伝導帯は Sr の s 軌道(+d 軌道)で構成されており、高い電子移動度も実現できると期待できる。

酸化物半導体への電子ドーピングの方法として、還元処理によって酸素空孔を導入し、空孔から電子を2つ発生させることが一般的であるが、最近の第一原理計算により、高い伝導性をもつ酸化物半導体として知られる ZnO などの多くの酸化物において、酸素空孔のドナー準位は深く、電子の生成にほとんど寄与しないことが知られている。SrO の場合にも同様に、酸素空孔から発生した電子2つが、酸素空孔の空隙にトラップされて電子ドーピングが効かないことが第一原理計算で確認できている。そのため、従来方法では超ワイドギャップ酸化物半導体への電子ドーピングが難しかった。一方で、水素を新しいドープメントとして利用することで、超ワイドギャップ透明酸化物半導体の探索・設計指針の確立に繋がると期待される。

本研究では、理論計算から半導体化すると予測した SrO をエピタキシャル薄膜化し、水素ドーピングを行って半導体特性を明らかにすることを目的とした。具体的には、水素ガス中での直接成膜と強還元性の CaH_2 粉末を用いた SrO 薄膜の水素化を検討し、膜中の水素濃度と半導体特性の相関を調べた。

2. 実験方法

SrO 薄膜は、パルスレーザー堆積法(KrF, $\lambda = 248\text{nm}$)により、 $LaAlO_3$ (001)単結晶基板上に作製した。まず、水素ガスを真空チャンバー内に導入して、集光させたエキシマレーザーを SrO 焼結体に照射し、加熱した $LaAlO_3$ 単結晶基板上に SrO 膜を成長させた。成膜温度と H_2 ガス圧力を大きく振って SrO 薄膜の水素化を検討した(図2左)。次に、酸素ガ

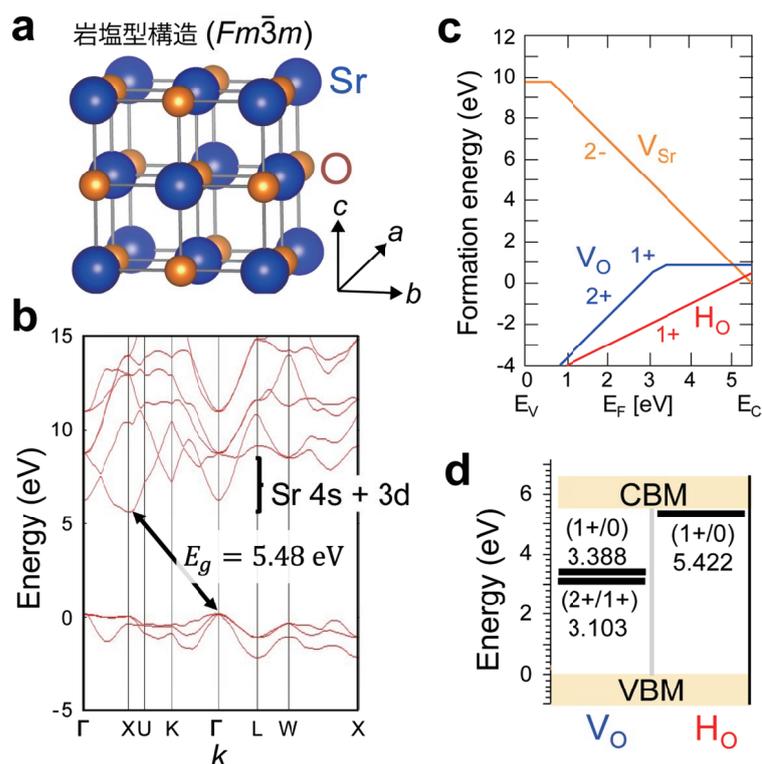


図1: (a) SrO の結晶構造、(b) SrO のバンド構造、(c) 欠陥生成エネルギー-vs. フェルミ準位、(d) 酸素欠損 V_o と酸素位置を置換した水素 H_o の電荷遷移準位。

スの圧力を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ に調整し、加熱した LaAlO_3 基板上に、膜厚 80 nm の SrO 薄膜を堆積した。 SrO 薄膜は大気中の水分を吸水して水酸化物になってしまうため、膜厚 30 nm のアモルファス SiO_2 膜を保護層として、 SrO 膜上に室温で成膜した。その後、 SrO 薄膜を CaH_2 粉末と一緒に石英ガラス管中に真空封入し、温度 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ で加熱して水素化させた(図2右)。

SrO 薄膜の構造は高分解能 X 線回折によって評価し、薄膜の水素濃度は、二次イオン質量分析(SIMS)と昇温脱離ガス分析(TDS)により評価した。室温から 4 K まで電気抵抗率とホール効果を計測し、半導体特性を調べた。また薄膜の電子構造は、SPring-8 での硬 X 線光電子分光により評価した。

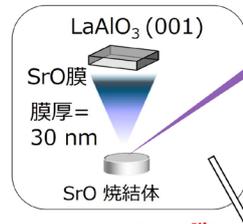
3. 研究成果

3.1 SrO 薄膜への水素ドーピングの検討

まず、 10^{-3} Pa から 10 Pa の水素ガスを導入して、 500°C に加熱した LaAlO_3 基盤上に成膜した SrO 薄膜の X 線回折パターンを図3(a)に示す。 SrO $00l$ 回折と LaAlO_3 の $00l$ 回折が観察され、どの圧力下でも SrO 薄膜を作製することができた。 SrO 薄膜の 002 回折ロッキングカーブの半値幅は 0.2° であり、 c 軸方向に強く配向していることが確認された。 SrO 薄膜は面内方向に 45 度回転して、 LaAlO_3 基板上にエピタキシャル成長しており、面内格子不整合性は $+3.7\%$ であった。最も高い圧力 10 Pa の水素ガスを導入して成膜した SrO 薄膜の TDS スペクトルを図3(b)に示す。 $m/z=2$ の水素のシグナルは検出されず、水素ガス中での直接成長では、 SrO 結晶格子中に水素を導入できないと結論した。なお、作製した薄膜の電気伝導度は 10^{-5} S/cm 程度でほぼ絶縁体であった。

方法1: H_2 -PLDによる $\text{SrO}:\text{H}$ 薄膜成長

パルスレーザー堆積法



H_2 ガス

成膜温度: $300 \sim 500^\circ\text{C}$
 H_2 ガス圧力: $10^{-3} \sim 10 \text{ Pa}$

方法2: CaH_2 熱処理による $\text{SrO}:\text{H}$ 薄膜作製

水素ドーピング CaH_2

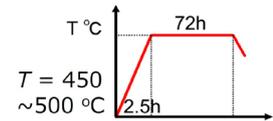
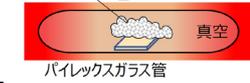


図2: (左)水素ガス中パルスレーザー堆積による $\text{SrO}:\text{H}$ 薄膜の作製方法、(右) CaH_2 熱処理による $\text{SrO}:\text{H}$ 薄膜の作製方法。

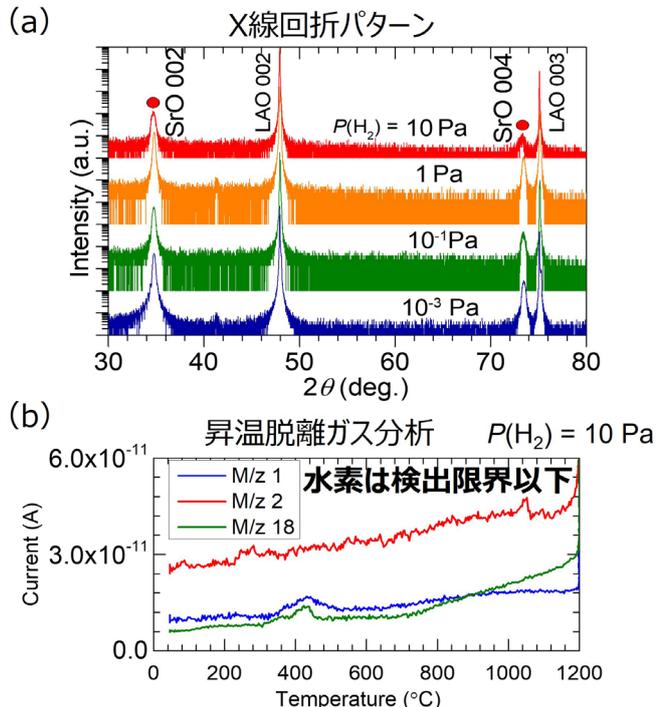


図3: 水素ガス中パルスレーザー堆積法により作製した SrO 薄膜の (a) XRD パターンと (b) TDS スペクトル。

なお、作製した薄膜の電気伝導度は 10^{-5} S/cm 程度でほぼ絶縁体であった。

次に、SrO 薄膜を CaH₂ 粉末と一緒に 450 度から 500 度で熱処理して水素化させた。水素化処理前は無色透明であったが、水素化処理後は SrO 薄膜部分が黒く着色した。TDS 分析を行ったところ、水素化処理前の SrO 薄膜では、 $M/z=2$ (H₂) のシグナルは検出限界以下であったが、水素化処理後の SrO:H 薄膜では、400℃ 付近で水素の脱離による $M/z=2$ (H₂) の大きなピークが見られた。SrO:H 薄膜内の水素分布と濃度を調べるために、SIMS 分析を行った結果を図 4 に示す。アモルファス SiO₂ 膜 / SrO:H 膜 / LaAlO₃ 基板の 3 層構造が確認される (図 4 下)。SrTiO_{3-x}H_x バルクを標準試料に用いて SrO:H 膜の水素濃度を定量したところ $1.50 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、SrO_{1-x}H_x の組成式で $x=0.021$ と見積もられた (図 4 上)。以上のことから、CaH₂ を用いた水素化処理によって、水素ドーピング SrO エピタキシャル薄膜を作製することに成功した。

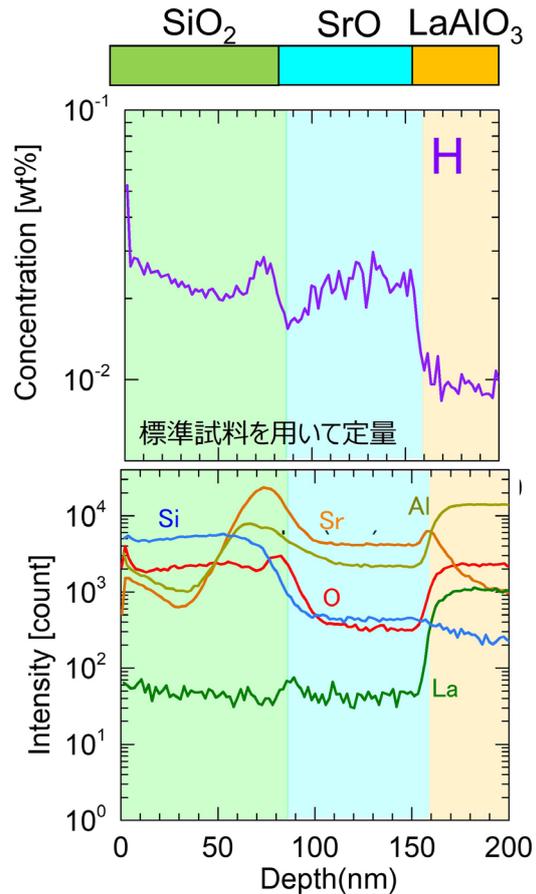


図 4 : CaH₂ 熱処理により作製した SrO:H 薄膜の SIMS プロファイル。

3.2 水素ドーピング SrO 薄膜の電気特性

水素ドーピング SrO 薄膜の電気特性を図 5 に示す。水素化処理前の SrO 薄膜の電気伝導率 σ は $5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ (2 端子抵抗で 4G Ω) 程度であったのに対して、水素化処理後 (500℃) の SrO:H 薄膜の σ は 50S/cm になり、 σ が 6 桁増加することが分かった。水素化処理温度を変えて作製した SrO 薄膜の室温の電気伝導度を図 5 (a) 示すが、水素化処理温度の増加に伴い、電気伝導度が向上する傾向が見られた。また 500℃ で熱処理した SrO 薄膜について、 σ の温度依存性から、室温付近の活性化エネルギー E_A は 3.1meV と小さく、殆ど縮退伝導を示していることが分かった。一方で、真空中で SrO:H 薄膜を加熱して水素を脱離させると、絶縁体 (2 端子抵抗で 4G Ω 以上)

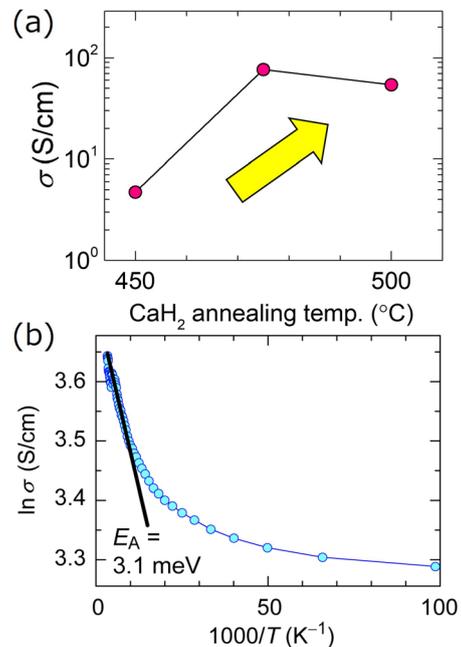


図 5 : (a) CaH₂ を用いて水素化処理にした SrO:H 薄膜の電気伝導度 σ と熱処理温度の相関。(b) 500℃ で加熱して作製した SrO:H 薄膜の σ のアレニウスプロット。

に戻ることが確認された。水素化処理後の SrO : H 薄膜において、室温のホール効果測定を行ったところ、ホール係数は負で電子伝導性を示し、移動度は $18.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、キャリア濃度は $1.86 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であった。以上のことから、水素ドーピングにより、超ワイドギャップ SrO を半導体化させることに成功した。

4. 結論

本研究では、第一原理計算から水素置換によって半導体化すると予測した、超ワイドギャップ酸化物 SrO をエピタキシャル薄膜化し、水素ドーピングと半導体特性の評価を行った。水素ガス中での直接成膜では SrO 膜中に水素を導入できなかったが、 CaH_2 粉末を用いた熱処理によって水素濃度 $1.50 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の SrO : H エピタキシャル薄膜を作製することに成功した。その結果、SrO : H 薄膜はキャリア濃度が $1.86 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ の n 型伝導性を示し、室温での移動度は $18.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。今後、水素濃度を変えた SrO:H 薄膜のキャリア輸送特性を詳細に調べるとともに、薄膜の微構造を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) によって観察する予定である。将来的には、Pt/SrO ヘテロ接合素子を作製し、高耐圧ショットキーダイオードを実証していく予定である。

5. 謝辞

本研究を実施するにあたり、日本板硝子材料工学助成会の研究助成から多大な支援を頂いた。また本研究成果は、東京工業大学国際先駆研究機構元素戦略 MDX 研究センターの神谷利夫教授、細野秀雄教授、ホシンイ博士研究員、中谷壮志氏、吉川桜良氏、東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所の平松秀典教授との共同研究によるものである。

6. 参考文献

- [1] S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, M. A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.* 5, 011301 (2018).
- [2] Z. Galazka, S. Ganschow, R. Schewski, K. Irmscher, D. Klimm, A. Kwasniewski, M. Pietsch, A. Fiedler, I. Schulze-Jonack, M. Albrecht, T. Schröder, M. Bickermann, *APL Mater.* 7, 022512 (2019).
- [3] T. Wang, L. R. Thoutam, A. Prakash, W. Nunn, G. Haugstad, B. Jalan, *Phys. Rev. Mater.* 1, 061601 (2017).
- [4] Y. Toda, H. Yanagi, E. Ikenaga, J.J. Kim, M. Kobata, S. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, K. Kobayashi, H. Hosono, *Adv. Mater.* 19, 3564 (2007).