

## 研究成果報告書

所属機関  
松江工業高等専門学校 電子制御工学科

職名  
准教授

氏名  
市川 和典

### 研究テーマ

グラフェンの合成技術を応用した新規ワイドギャップ半導体の開発

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

GaNやSiCやIGZOの実用化により小型化や省電力化が進み世の中が大きく発展した。これらの半導体は共通して禁制帯幅が広く、ワイドギャップ半導体として注目され世界中の研究者が競って研究を行っている。ワイドギャップ半導体は金属や半導体を窒化、炭化、酸化することにより形成され、未知の組み合わせにより既存の半導体を超越する性能のワイドギャップ半導体を作り出せる可能性がある。しかし、従来のMBE（分子線エピタキシー）法は高コストであり設備の充実した研究機関のみ研究ができる。そこで申請者は市販の熱CVD（化学気相堆積）装置を用いて長年研究してきたグラフェンの合成技術を応用することにより、新たなワイドギャップ半導体を作製することを提案している。

グラフェンはSiO<sub>2</sub>/Si基板にNi薄膜を蒸着し、800°Cに加熱したCVD炉に炭化水素ガスを流すことでNi中に炭素を注入し、冷却と同時に炭素がNi表面に析出することで合成される。その中で冷却速度が早くなるにつれて層数が薄くなる結果が得られた。Ni中に導入した炭素の密度は変わらないため、冷却によりNi中から炭素はすべて析出せず、一部Ni中に残留していることが明らかとなった。

本研究ではこの原理を応用し炭素をNiに固溶した後、酸素を導入することでNi内へ炭素を閉じ込め、新たな炭化物半導体の作製を試みる。（図1）この半導体は炭素を固溶する金属であれば応用でき、今回は炭素を固溶するNi, Ru, Feの3種類で研究を行った。物性をXRD（X線回折）、バンドギャップ測定、ホール測定により評価し、デバイス特性をMOS（Metal Oxide Semiconductor）キャパシタ、ショットキーダイオード、TFT（薄膜トランジスタ）により評価した。

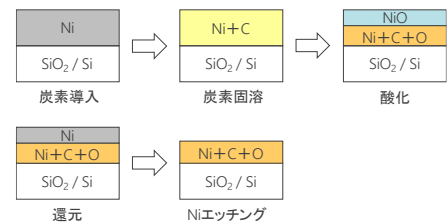


図 1. 新規ワイドギャップ半導体の作製方法

#### 2. 研究成果および考察

##### 1. Niへの最大炭素固溶量とキャリア密度

炭素導入時間1分とした場合、60分の酸化によりNiに炭素を閉じ込めることが可能である。また閉じ込めた後の薄膜を60分間水素20%の還元雰囲気中で加熱することにより還元することが可能であることが明らかとなった。（図2）

400 nmのNi薄膜に対して30分以上炭素を固溶させると60分の酸化を行っても炭素が析出し始め、この条件での閉じ込めることができる最大の炭素量は100 sccmの流量で20分である。MOSキャパシタを作製しC（容量）-V（電圧）特性から測定した1分、10分、20分のキャリア密度はそれぞれ $1.35 \times 10^{16}$ 、 $4.56 \times 10^{16}$ 、 $3.64 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。この値はホール測定の結果をほぼ一致している。更にキャリアの極性から今回作製した炭化物半導体はN型であることが明らかとなった。

##### 2. バンドギャップ測定

今回作製したNi炭化物半導体をUV-vis法により測定し、得られた反射率をTaucプロットした結果を図3に示す。最小二乗法によって算出した炭素導入時間1分、10分、20分のバンドギャップはそれぞれ2.43、2.60、2.86 eVである。更に縦軸を $(\alpha hv)^2$ で示した場合にのみ急峻に立ち上がる特性が現れたことから、

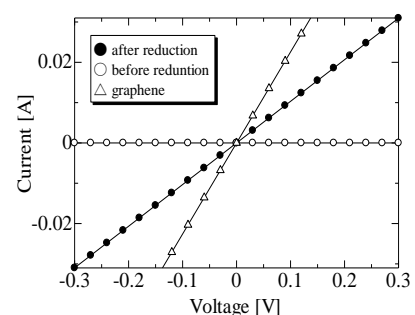


図 2. 還元前後での電気特性

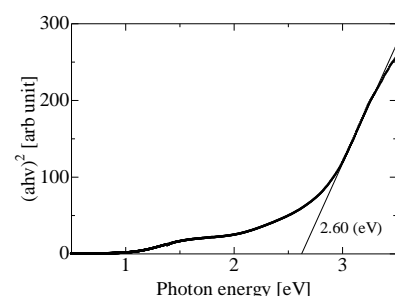


図 3. 炭素で導入時間 10 分の Tauc プロット

今回作製したNi炭化物半導体は直接遷移型半導体であることが明らかとなった。

### 3. 水素還元, Niエッチングを行った後のXRD測定

炭素導入時間1分, 10分, 20分で作製したNi炭化物半導体のXRDの結果を図4 (a), (b), (c)に示す。炭素導入時間1分ではNi<sub>3</sub>C, NiCO<sub>3</sub>, NiOに帰属するピークが現れていることから3種類のNi化合物で構成されていることが分かった。その中でもNiCO<sub>3</sub>の強度が高く, Niに固溶した炭素のほとんどが閉じ込め時の酸化によりNiCO<sub>3</sub>として存在することが明らかとなった。また炭素と結合していない酸素はNiOとして存在し, 還元によってNiとなりエッチングにより除去されるが, 本プロセス条件では完全には還元されておらず薄膜中にNiOが存在していると考えられる。

炭素導入時間10, 20分では, NiCO<sub>3</sub>のピークのみが大きく現れ, NiCO<sub>3</sub>の配向膜が得られた。最もピーク強度が高い10分の半値幅からシェラーの式を用いて結晶粒径を求めると104 nmであった。これはNi中の炭素の量が増えることでより多くNiCO<sub>3</sub>が合成され, 炭素と結合していないNiであるNiOの量が少なくなり, 還元によりNiOが取り除かれNiCO<sub>3</sub>の配向膜が合成されたと考えられる。また今後還元時間の最適化を行うことで, 更に結晶性の高い半導体を作製できる可能性があると考えられる。

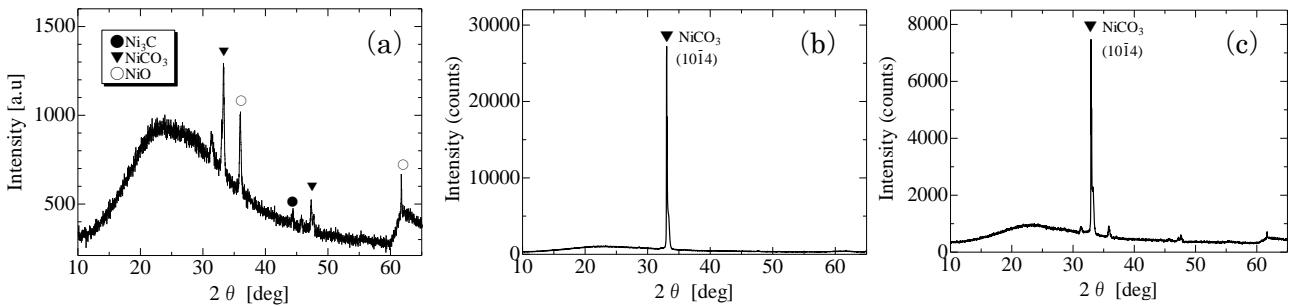


図4. 各炭素導入時間における XRD スペクトル (a) 1分 (b) 10分 (c) 20分

### 4. ショットキーダイオード特性

ショットキー電極にWを, オーミック電極にRuを用いた場合のショットキーダイオード特性を図5に示す。最も結晶性が良い10分で±5Vで動作しておりON/OFF比は約100, 理想係数が5.94のショットキーダイオード特性が得られた。1分では±5Vの電圧幅ではショットキーダイオード特性を示さず±20Vで整流性を示し, しきい値電圧で大きな差が現れた。また20分ではオーミックの特性を示し整流性が得られなかった。

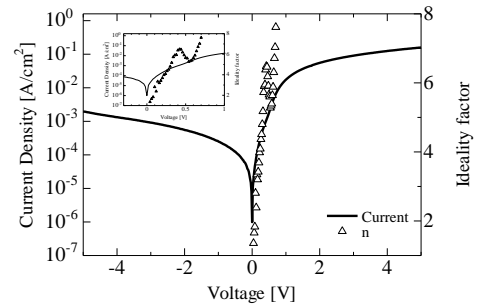


図5. 炭素導入時間10分のショットキーダイオード特性

### 5. 内部電位とNiCO<sub>3</sub>ショットキーダイオードのエネルギーバンド

炭素導入時間10分のMOSキャパシタを作製し逆バイアス側の1/C<sup>2</sup>特性から内部電位を測定した結果0.35Vであった(図6)。これまでの測定により得られたNiCO<sub>3</sub>ショットキーダイオードのエネルギーバンドを図7に示す。χs(電子親和力)はWの仕事関数からショットキー障壁を引いたものである。

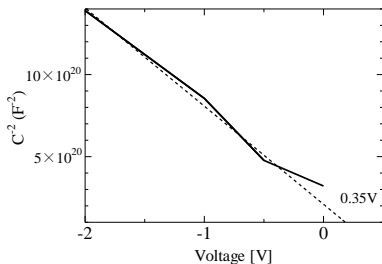


図6. 1/C<sup>2</sup>による内部電位

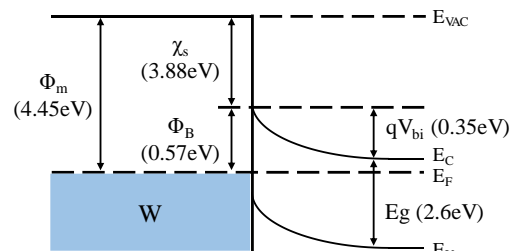


図7. NiCO<sub>3</sub>ショットキーダイオードのエネルギーバンド

### 6. NiCO<sub>3</sub> TFTの特性

オーミック電極であるRuを電極として作製したドレイン電圧100 mV, ゲート長20 μm, ゲート幅50 μmのバックゲート型TFTの入力特性を図8に示す。ゲート電圧によりドレイン電流が増加していることからTFTとして動作していることが分かる。またしきい値電圧は13.1V, 電界効果移動度1.43 cm<sup>2</sup>/Vsのトランジスタ特性が得られた。

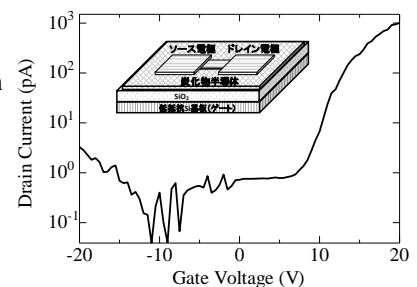


図8. NiCO<sub>3</sub> TFTの入力特性

## 7. Feについて

酸素を導入しない炭素導入時間1分において多層のグラフェンの合成を確認している。NiとFeは同じような性質を持ち、酸素60分で閉じ込めが可能となり、炭素導入時間30分で析出する。炭素導入時間10分でのキャリア密度は $4.54 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ でありNiとほぼ同じである。しかしFeの10分のTFT特性では正側と負電圧側にゲート電圧を印加すると両方ともドレイン電流が流れ始め、両極性の値を示している。

(図9) これはグラフェンのTFTに近い特性を示している。更にNiと同様にドレイン電圧100 mV、ゲート長20  $\mu\text{m}$ 、ゲート幅50  $\mu\text{m}$ のバックゲート型TFTから電界効果移動度を求めると500~1200  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示しており、グラフェンの特性を示していることから、デバイスプロセス中にわずかに析出している可能性がある。よってFeの場合、Niに比べて析出しやすいためよりプロセスの最適化が必要となる。

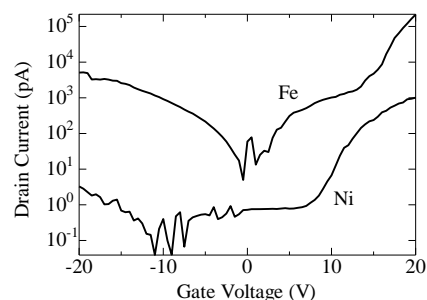


図9. Fe及びNi炭化物半導体のTFTの入力特性

## 8. Ruについて

Ruについても酸化を行わない炭素導入時間1分においてグラフェンの合成を確認している。しかしRuは貴金属であるため酸化しづらく、酸化を120分間行っても炭素が析出しグラフェンが合成されるためデバイス化には至らなかった。高温での酸化など酸化方法を検討する必要がある。

## 3. 将来展望

NiやFeについてグラフェンの合成技術を応用することで炭化物半導体を作製し、ショットキーダイオードやTFTの構造で動作することができ、本研究の当初の計画目標は達成できた。今後はより高性能化が必要であり、元となるNiやFeの結晶性の向上とTFTにイオン注入を行いトップゲート構造にすることで実現が可能である。また今回の研究で新たに明らかになったキャリア密度が高い20分ではキャパシタへの応用が期待できる。更にNiCO<sub>3</sub>の直接遷移型 2.6 eVのバンドギャップは太陽電池にも応用でき、更に3C-SiCのバンドギャップと近いパワードバイスやインバーターなどの応用が考えられる。この研究の結果からTFTだけではなく様々なデバイスへ応用を目指していく。また炭素固溶金属をこの方法で炭化した場合、MCO<sub>3</sub>の形(M=金属)となるため、次の候補となる金属は非貴金属でかつMCO<sub>3</sub>の形で半導体となる金属を選ぶ必要がある。

## 4. 研究発表

- 1.「グラフェンの合成技術を応用した新規 Ni 炭化物半導体の作製とショットキーバリアダイオード特性評価」 森岡 璃久 江角 卓哉 高橋 鐘瑛 市川 和典 大島多美子 第16回薄膜材料デバイス研究会 2019年11月 龍谷大学響都ホール
- 2.「グラフェンの合成技術により作製したNiCO<sub>3</sub>薄膜のダイオード特性と炭素固溶時間依存性」 市川和典 森岡凛久 江角卓哉 高橋鐘瑛 大島多美子 第67回応用物理学学会春季講演会 2020年3月 上智大学 (コロナウイルスの影響で発表済扱い)

## 招待講演

- 1.「グラフェン合成技術を応用した炭化物半導体の作製とデバイス応用」 市川和典 高知工科大学ナノテクノロジー研究センター討論会 高知工科大学 2020年3月 (コロナウイルスにより延期)