

氏名	たはら だいすけ 田原 大祐
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第957号
学位授与の日付	令和2年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 電子システム工学専攻
学位論文題目	ミスト CVD 法による準安定相強誘電体酸化物の薄膜形成技術に関する研究
審査委員	(主査)教授 吉本昌広 教授 野田 実 教授 一色俊之 高知工科大学 教授 川原村敏幸 助教 西中浩之

論文内容の要旨

情報化社会は大きく進展し、現実世界（フィジカル空間）とサイバー空間が密接に結びつく新たな段階に入りつつある。この状況の中で、半導体デバイスの利用が爆発的に増大し、半導体デバイスそのものの省エネが必須となりつつある。本研究では、高周波かつ大電流での制御が低消費電力で可能な次世代型ヘテロ接合パワーデバイスの実現を目指して、準安定相強誘電体酸化物に焦点を当てた。具体的には、準安定相強誘電体酸化物をミスト CVD 法により薄膜形成し、その基礎物性を評価した。

本論文の第1章では、研究背景の詳細と、準安定相で強誘電性を発現する酸化物である $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と HfO_2 に着目した理由についてまとめ、本研究の目的と課題を示した。

第2章では、ミスト CVD 法による $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜のヘテロエピタキシャル成長技術について述べた。ヘテロ接合デバイスを製作するには、急峻なヘテロ接合界面の実現が重要である。このためにはまず、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の表面が十分に平坦であることが必須である。本検討では、結晶成長におけるストイキオメトリ制御により、薄膜表面の平坦化に成功した。また、本検討を通じて、簡易な装置構成のミスト CVD 法が薄膜成長技術として高い制御性を有することを示した。

第3章では、ミスト CVD 法により成長した $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の強誘電性を実証した。先行研究では試料構造に問題があり、強誘電性の標準的な測定からはかけ離れた条件で測定しているため、強誘電性の十分な検証といえなかった。この問題を解決するため、新しい試料構造を提案し、先行研究に比べて十分低い最大印加電圧 (10 V) および高い測定周波数 (1 kHz) で、強誘電体ヒステリシスループを観察することに成功し、その強誘電性の確証を得た。さらに、改善された薄膜表面の平坦性と結晶品質が良好なヒステリシスループの観察につながることを示し、将来のデバイス応用にとって重要となる結晶学的特性と強誘電性の関係を明らかにした。

第4章では、ミスト CVD 法により $\epsilon\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の結晶成長し、Al 組成を $x = 0 \sim 0.395$ の範囲で変化し、光学バンドギャップを 5.0~5.9 eV の範囲で制御することに成功した。また、 $\epsilon\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3/\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ヘテロ接合のバンド不連続がタイプ I であることを明らかにした。さらに、このヘテロ接合では、デバイス応用に十分な伝導帯バンドオフセットが得られる組成設計

が可能であることを明らかにした。本成果により、このヘテロ接合をデバイスに応用する際の設計指針を示した。

第 5 章では、準安定相 Ga_2O_3 系薄膜の形成技術に焦点を当て、混晶化や不純物添加が容易にできるというミス CVD 法の特長を生かした二種類の検討を実施した。第一の検討は Ga_2O_3 薄膜成長における Bi 添加の効果の検証である。400°C で成長した Bi ドープ $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜において、光学的特性評価により、バンド内の新たな準位形成を示唆する光吸収が観察された。本成果は、先行研究の理論計算による予測に対応するものであり、これまで困難とされてきた Ga_2O_3 の p 形化の実現に向けた大きな進展である。また、700°C で成長した $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜においては、前駆体原料として Bi を使用することで、先行研究と比較して高い結晶品質と表面平坦性を有する薄膜を得ることができた。第二の検討として、準安定相 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ をベースとする新しい完全格子整合系 $\alpha\text{-(In}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ HEMT の実現に向けて $\alpha\text{-(In}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜結晶の成長を実現した。さらに、 $\alpha\text{-(In}_{0.21}\text{Al}_{0.79})_2\text{O}_3/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ヘテロ接合のバンドアライメントがタイプ II となり、1.4 eV という大きな伝導帯バンドオフセットが得られることを解明した。

第 6 章では、高集積で省エネの不揮発性メモリデバイスへの応用を目指して、強誘電体相 HfO_2 薄膜をミス CVD 法で作製し評価した。ミス CVD 法は従来の ALD 法と比較して、低装置コストで環境負荷が小さく、成膜速度が ALD 法の 10 倍以上とハイスループットが期待できるという優位性がある。本研究では、結晶化のためのポストアニールを必要とせず、ノンドープ HfO_2 薄膜の強誘電性を示すヒステリシスループを観察することに成功した。ポストアニールせずに強誘電性が発現した報告例はほとんどなく、ミス CVD 法における低酸化状態が準安定相形成に優位なものとなっている可能性を示した。

論文審査の結果の要旨

本学位申請論文では、準安定相強誘電体酸化物、特に結晶多形である Ga_2O_3 と HfO_2 の準安定相に着目し、ミス CVD 法によるその薄膜形成技術に関してまとめている。具体的には、結晶成長のストイキオメトリ制御により $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜成長とその表面平坦化を実現し、ヘテロ接合デバイスへの応用で必要となる急峻な界面の実現につながる成果を実証した。また、新しい試料構造を考案し、先行研究よりも改善した条件下で $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の強誘電性を実証した成果や、 $\epsilon\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 混晶薄膜の結晶成長に成功し、その基礎物性をまとめた成果は、将来の強誘電体特性を生かしたデバイス応用に向けた重要な研究成果であるといえる。さらに、従来技術と比較した際のミス CVD 法の優位性に着目し、作製した HfO_2 がアニール処理なしで強誘電性を発現することを見出している。その諸特性をまとめた成果は、当該研究分野に新しい知見を与えたと評価できる。関連する準安定相 Ga_2O_3 系材料の成長技術として、 $\alpha\text{-(In}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜成長に成功し、完全格子整合系 HEMT の実現に寄与する基礎物性を明らかにしている。また、Bi ドープ $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の基礎物性評価においては、理論計算で予測された結果と一致する実験結果を得ており、困難とされている $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜 p 形導電性制御の実現に寄与する重要な成果であると評価できる。

本論文の内容は、以下に示すように、申請者が筆頭著者であり、査読を経て掲載された 4 報の論文をもとに構成されている。

1. **Daisuke Tahara**, Hiroyuki Nishinaka, Shota Morimoto, and Masahiro Yoshimoto, “Stoichiometric control for heteroepitaxial growth of smooth ϵ -Ga₂O₃ thin films on c-plane AlN templates by mist chemical vapor deposition”, Japanese Journal of Applied Physics, **56**, 078004, (2017). (3 pages).
2. **Daisuke Tahara**, Hiroyuki Nishinaka, Minoru Noda, and Masahiro Yoshimoto, “Use of mist chemical vapor deposition to impart ferroelectric properties to ϵ -Ga₂O₃ thin films on SnO₂/c-sapphire substrates” Materials Letters, **232**, 47-50, (2018).
3. **Daisuke Tahara**, Hiroyuki Nishinaka, Shota Morimoto, and Masahiro Yoshimoto, “Heteroepitaxial growth of ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ alloy films on c-plane AlN templates by mist chemical vapor deposition”, Applied Physics Letters, **112**, 152102, (2018). (5 pages).
4. **Daisuke Tahara**, Hiroyuki Nishinaka, Shota Sato, Liu Li, Toshiyuki Kawaharamura, Masahiro Yoshimoto, and Minoru Noda, “Mist chemical vapor deposition study of 20 and 100 nm thick undoped ferroelectric hafnium oxide films on n⁺-Si(100) substrates” Japanese Journal of Applied Physics, **58**, SLLB10, (2019). (5 pages)

以上により、本学位申請論文では、研究全体を通じて、ミスト CVD 法による準安定相強誘電体酸化物薄膜の結晶成長技術に対して広く検討しており、これまで未解明であった基礎物性を明らかにしたことは、将来の次世代半導体デバイス作製の基盤技術となり得ると評価できる。本研究は、当該研究分野の学術的かつ産業的価値を有するものであると評価できる。