

# 酸化ガリウム系半導体の機能とデバイス応用に関する研究

大島孝仁

2010 年



# Study on Characterization and Application of Gallium Oxide and Related Semiconductors

By Takayoshi Oshima

This thesis summarizes the study that has been conducted while the author has been in the doctoral course of the Graduate School of Engineering in Kyoto University, and was submitted for the Doctor of Engineering degree in Kyoto University.

In the thesis, a systematic study on a novel oxide semiconductor of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  is presented by exploiting its functional properties, device processes, and applications. The thesis is divided into six chapters.

In chapter 1, a brief introduction of oxides and their applications are given. Especially, emphasis is made on the importance of oxide semiconductors and their promising optical and electronic applications. In order to expand research fields concerning oxide semiconductors, a relatively unexplored oxide semiconductor of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , which is the most stable form in the  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  polytypes, was focused on as a research object. After describing some characteristics and very few applications of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , the purpose of the study is described as to explore new features, and device-fabrication processes of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  for useful  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -based devices.

In chapter 2, after describing the molecular beam epitaxy (MBE) system used in this study, properties of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films grown on *c*-plane sapphire substrates and photodetectors using them are shown and discussed. Through an optimization of growth conditions, almost single  $(\bar{2}01)$ -oriented  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films were obtained. However, an in-plane X-ray diffraction technique found that even the optimized film had two-fold rotational domains and  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  phase, which is one of the metastable phases of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . These polycrystalline problems have their origin in a corundum structure of *c*-plane sapphire substrate. The optimized film showed a bandgap of 5.0 eV and can be applied in the deep ultraviolet photodetector. The fabricated photodetector using comb electrodes showed 254-nm light detection from a low pressure mercury lamp almost without responding to 300–400-nm light from a black lamp.

In chapter 3, properties of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) single crystal substrates are investigated, and useful device processes for the substrates are invented. The substrates showed good electrical conductivity; the carrier concentration and the mobility were  $10^{17}\text{--}10^{18}\text{ cm}^{-3}$  and  $40\text{--}100\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectively. Two strong cleavage planes were confirmed, one is along (100) and the other is along (001). The optical bandgap was 4.8 eV which corresponds to the wavelength of approximately 260 nm. The substrate also had absorption coefficients in the  $10^5\text{ cm}^{-1}$  range for 260 nm and shorter wavelength. These optical properties mean that  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  has solar-blind photosensitivity and may be applied to solar-blind photodetectors. Thermal annealing is very useful for the device processes. Ohmic In electrodes were obtained by the thermal annealing at  $800^\circ\text{C}$  or higher temperatures in both oxygen or nitrogen atmospheres. Clear step edges and flat terraces were made with the annealing process at approximately  $1000^\circ\text{C}$  in the oxygen atmosphere. Thermal annealing at this condition also formed a semi-insulating layer beneath the surface because of the reduction of oxygen vacancies working as donors, which was clarified by the double Schottky capacitance-voltage (*C-V*) measurement.

This measurement was also effective to understand their band diagrams near the Schottky contacts. From the reverse bias current-voltage characteristics and the investigation of the band diagram for the Schottky contact on the semi-insulating layer, relatively high breakdown electric field higher than 2.2 MV/cm was revealed. This high resistance properties against the large electric field may lead to  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based power devices such as power diodes and power hetero-junction field-effect transistors (HJFETs). Wet etching for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates was also tried and succeeded using phosphoric acid. The etching rate were several–several hundreds nm/min at 100–200°C, and several  $\mu$ m order patterns can be made.

In chapter 4, solar-blind photodetectors using  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates are discussed. The technical term of solar-blind means the region of wavelength less than 280 nm, where sun and room lights cannot exist but flame and low pressure mercury lamp (using for sterilization) lights exist. The photodetector was fabricated without using epitaxy and vacuum processes. Instead, a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate was thermally annealed at 1100 °C in oxygen atmosphere for 2 h, which simultaneously formed In ohmic electrodes, flat surfaces, and a semi-insulating layer of around 400 nm. From the calculation using absorption coefficient, almost all solar-blind light was absorbed in this layer. A transparent conductive polymer of PEDOT-PSS was spin-coated onto the surface. The 80-nm PEDOT-PSS film had high transparency of over 90% at a short wavelength of 250 nm and conductivity of 250 S/cm, and worked as a Schottky contact. The detector exhibited solar-blind photosensitivity at a zero bias condition, and the rejection ratio of 250 nm to 300 nm was  $1.5 \times 10^4$ . The external quantum efficiency was 18% at 250 nm. Both rise and fall times of the detector were 9 ms. These characteristics enable flame detection, and for this purpose the detector was mounted in a simple current multiplication system. The flame detection was successfully demonstrated under strong room light illumination. In other words, the detector distinguished nW/cm<sup>2</sup> order solar-blind light under room illumination. On the other hand, the photodetector using an Au Schottky electrode showed strong durability for strong 254 nm light (40 mW/cm<sup>2</sup>) from a low pressure mercury lamp. These results support the idea of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based solar-blind photodetectors for monitoring flames or low pressure mercury lamps.

In chapter 5, thin films growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\beta$ -Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by MBE is described. Homoepitaxial step-flow growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was achieved at 700°C under higher temperatures and a wide range of Ga beam equivalent pressures. However, the surface structures exhibited anisotropy and some bunching of steps. The comparatively easiness of the step-flow growth and the surface anisotropy were attributed to (100) and (001) cleavage planes, respectively. In the  $\beta$ -Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> growth, since the crystal structures of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> differ from each other, single crystalline films were obtained up to  $x = 0.61$ . In contrast, step-flow growth was succeeded up to  $x = 0.39$ . An X-ray reciprocal space mapping scan showed that the film with the highest Al content ( $x = 0.61$ ) was grown almost coherently. This coherent growth is essential for high performance hetero devices. Moreover, the existence of energy barrier at the hetero interface between  $\beta$ -Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0.29$ ) and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was confirmed by the normal  $C$ - $V$  measurement that showed the carrier accumulation phenomenon. Although the further studies are necessary, these results and a large breakdown electric field lead to the idea of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based power HJFETs.

In chapter 6, this thesis is summarized and suggestions for further works are given.

# Study on Characterization and Application of Gallium Oxide and Related Semiconductors

Author:

Handwritten signature of Takayoshi Oshtine in black ink.

Examining Committee:

Professor Shizuo Fujita, Chairperson

Handwritten signature of Shizuo Fujita in black ink.

Professor Gikan Takaoka

Handwritten signature of Gikan Takaoka in black ink.

Professor Jun Suda

Handwritten signature of Jun Suda in black ink.

Kyoto University

February 2010



# 目次

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 第 1 章 | 序論   | 1  |
| 1.1   | はじめに   | 1  |
| 1.2   | 酸化物の応用分野   | 1  |
| 1.3   | 酸化物半導体の光・電子応用                                      | 2  |
| 1.4   | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 半導体の現状              | 3  |
| 1.5   | 本論文の目的と構成  | 5  |
|       | 参考文献   | 6  |
| 第 2 章 | サファイア基板上に成長した Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 薄膜の特性 | 9  |
| 2.1   | はじめに   | 9  |
| 2.2   | 結晶成長方法   | 9  |
| 2.2.1 | MBE 法  | 9  |
| 2.2.2 | 本研究で用いた MBE 装置構成                                   | 11 |
| 2.2.3 | 原料   | 12 |
| 2.2.4 | 成長手順   | 13 |
| 2.3   | c 面サファイア基板上への Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 薄膜成長  | 15 |
| 2.3.1 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 薄膜成長                | 15 |
| 2.3.2 | 面内の結晶構造解析  | 18 |
| 2.3.3 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 薄膜を用いた深紫外光検出器       | 21 |
| 2.4   | まとめ  | 23 |
|       | 参考文献   | 24 |
| 第 3 章 | $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基板の特性      | 25 |
| 3.1   | はじめに   | 25 |
| 3.2   | 基板の基本特性  | 25 |
| 3.3   | 劈開性  | 29 |
| 3.4   | 熱処理特性  | 30 |
| 3.4.1 | オーミック電極形成  | 30 |
| 3.4.2 | 熱処理による表面平坦化  | 32 |
| 3.4.3 | 酸素雰囲気下における熱処理の効果                                   | 34 |
| 3.5   | 基板の逆方向電流特性   | 39 |
| 3.6   | 基板のウェットエッチング                                       | 43 |
| 3.7   | まとめ  | 46 |

|  |    |
|--|----|
| 参考文献   | 47 |
| 第 4 章 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基板を用いたソーラーブラインド光検出器              | 49 |
| 4.1 はじめに   | 49 |
| 4.2 ソーラーブラインド光検出素子の作製  | 51 |
| 4.3 ソーラーブラインド光検出素子の評価  | 54 |
| 4.4 炎検出器への展開   | 61 |
| 4.5 殺菌ランプ監視用検出器への展開  | 63 |
| 4.6 まとめ  | 64 |
| 参考文献   | 64 |
| 第 5 章 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基板上的薄膜成長                         | 67 |
| 5.1 はじめに   | 67 |
| 5.2 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 薄膜ホモエピタキシー                         | 68 |
| 5.2.1 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 薄膜のステップフロー成長                     | 68 |
| 5.2.2 結晶異方性の影響   | 72 |
| 5.3 $\beta$ -Al <sub>2x</sub> Ga <sub>2-2x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜ヘテロエピタキシー    | 74 |
| 5.3.1 $\beta$ -Al <sub>2x</sub> Ga <sub>2-2x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜のステップフロー成長 | 74 |
| 5.3.2 界面におけるエネルギー障壁の確認   | 77 |
| 5.4 まとめ  | 79 |
| 参考文献   | 79 |
| 第 6 章 結論   | 81 |
| 6.1 本研究で得られた知見   | 81 |
| 6.2 今後の期待  | 82 |
| 付録 A In <sub>2x</sub> Ga <sub>2-2x</sub> O <sub>3</sub> 薄膜成長                   | 83 |
| A.1 はじめに   | 83 |
| A.2 薄膜作製と評価  | 84 |
| A.3 まとめ  | 87 |
| 参考文献   | 87 |
| 付録 B SnO <sub>2</sub> 薄膜を用いた簡易 UV-B 検出器  | 89 |
| B.1 はじめに   | 89 |
| B.2 薄膜成長と熱処理   | 90 |
| B.3 簡易 UV-B 検出器  | 92 |
| B.4 まとめ  | 94 |
| 参考文献   | 94 |
| 謝辞   | 97 |
| 業績一覧   | 99 |



# 第1章

## 序論

### 1.1 はじめに

2009年、戦後初めて日本国の税収が新規国債発行額を下回った。世界的な金融危機の結果であり、一時的であろうと楽観したい。しかしながら、少子高齢化、産業空洞化による高い失業率、国内の乏しい需要、新興国の台頭などを考慮すれば、楽観できるものではない。日本は、総人口に対する労働者の割合が減り続ける中、勢いに乗る巨大な海外勢と競争し、国内の社会福祉を維持しつつ、860兆円を超え今なお増え続けるであろう借金を返済しなければいけない。それには、おのおのが自分の分野で知恵を絞る必要があるだろう。

著者は工学研究科に所属している。ここで工学とは、「科学を人間の役に立てる学問」である。研究とは、「新しい何かの発見と検証」である。つまり工学研究者は、「科学において新たな発見をし、それを検証して人間の役に立てる」ことを至上命題としなければならない。この新規性と有用性の2つの要求を同時に満たすことは難しい。前者には突出したアイデアが求められ、後者には厳しい現実社会の淘汰がある。非常に困難であるがその命題から離れることは許されないだろう。

1人では困難であるが我々は数の力を使うことができる。工学研究者は大学に限定したとしても約5万人もいる。5万の研究者がそれぞれ新規性の高いテーマを設定し、産官学で手を取り合って研究すれば、たとえ淘汰が行われたとしてもかなりの成功を収められるはずである。そして、日本の産業界を活性化させることができるであろう。工学研究者は、常にその道筋を意識しなければならない。

さて、5万分の1の可能性である本研究は、厳しい淘汰に生き残るかどうかは時間を経ねば分からないが、新規性が高い。これは、豊富な可能性をもつ酸化物に新たな選択肢を追加したことによる。次節以降でそれを説明したい。

### 1.2 酸化物の応用分野

我々は空と地と海に囲まれて暮らしている。ここで、空気、地殻、海水の元素組成比を図1.1に示す。この結果は、空気、地殻、海水が、それぞれ $N_2$ と $O_2$ 、 $SiO_2$ 、 $H_2O$ によって主に構成されていることを表しているが、いずれにおいてもOが多く含まれていることが分かる。すなわち、我々は酸素または酸化物に囲まれて暮らしていると言い換えることができる。

さて、そのような場で暮らしている我々は、必然的に酸化物を主とするものを沢山作製し、その恩恵を

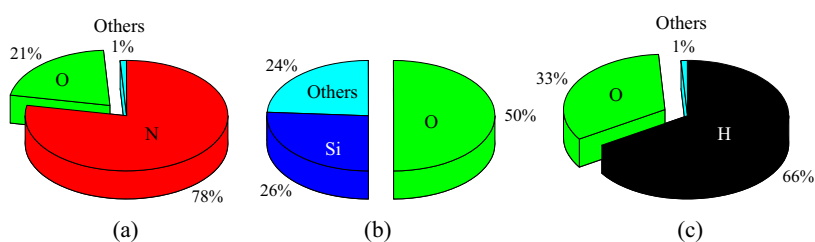


図 1.1 (a) 空気, (b) 地殻, (c) 海水の元素組成比．上位 2 位までの元素を表記した．地殻はクラーク数を参考にした．

受けて暮らしている．例えば，現代の建物に使われるコンクリートは，主に酸化物で構成されている．送電線の碍子や断熱材料は，ほとんど酸化物である．窓，瓶，装飾品や液晶テレビ，薄膜太陽電池の基板に用いられるガラスは， $\text{SiO}_2$  が主成分の酸化物である．有害物質分解に有効な光触媒は， $\text{TiO}_2$  が代表で様々な場所に塗布されている．錆にくいステンレス表面には Cr 系酸化物が，アルミ製品にはアルマイト加工で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が形成されている．安価なモーターやスピーカーなどには， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で主に構成されたフェライト磁石が使用されている．家庭用ガスセンサの一部は，ガス吸着により電気抵抗が変化する  $\text{SnO}_2$  を用いている．蛍光灯の蛍光体母材には， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ， $\text{LaPO}_4$ ， $\text{Y}_2\text{O}_3$  などが，固体レーザーの母材には， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  結晶などが用いられており，波長変換に用いる非線形光学結晶も酸化物結晶がほとんどである．圧電体の代表格である PZT は， $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  であり，他の圧電体も主に酸化物である．誘電体としても酸化物は有名であり，コンデンサとして， $\text{BaTiO}_3$  などが用いられている．超伝導の転移温度を飛躍的に上昇させたのは，銅系酸化物である．情報通信に欠かせない光ファイバーは， $\text{SiO}_2$  や屈折率変化のために  $\text{GeO}_2$  が添加された  $\text{SiO}_2$  である．燃料電池や，リチウムイオン電池は，安全性の面から固体イオン伝導性酸化物が有望である．半導体のゲート絶縁膜は  $\text{SiO}_2$  が主であり，高誘電率の材料として注目を浴びている  $\text{HfO}_2$  も酸化物である．次世代メモリとして有望な抵抗変化型メモリは， $\text{NiO}$ ， $\text{TiO}_2$  などが研究の中心である．その他，我々は数え切れないほどの酸化物を，それぞれの特徴を活かして利用し，よりよい暮らしに役立てている．このように，硫化物，燐化物，窒化物，炭化物，砒化物，セレン化物などとは比較にならないほど多様な応用を有している無機化合物は酸化物の他にないであろう．

酸化物の多様性の背景には，以下の理由が挙げられる．(1) 先に述べたように一方の原料である酸素が無尽蔵に存在する．(2) O は F の次に電気陰性度が大きく，ほぼ全ての元素と簡単に結合し，多種多様な機能を持つ酸化物が作製できる．(3) 一度酸化物を形成してしまうと還元するのに大きなエネルギーを要するため安定である．これらの理由是非酸化物にとっては大きな懸念材料であり，酸化防止や酸化物除去に苦勞する場合が多い．しかし，酸化物はそのような懸念をそもそも意識する必要はなく，いまだ未開拓な部分が多い可能性豊かな材料である．

### 1.3 酸化物半導体の光・電子応用

前節で述べたように，酸化物には多くの応用が存在する．本研究は特に京都大学グローバル COE プログラム「光・電子理工学の教育拠点育成」にも関わっており，酸化物の光・電子応用が望まれている．酸

化物半導体の光・電子応用に注目すれば、透明導電膜や TFT (thin film transistor) など魅力的な応用がある。<sup>1)</sup>

透明導電膜は、安く大面積に作製しなければならないため、簡便プロセスが適応できる酸化物薄膜が最も相応しい。<sup>2)</sup> 特に ITO (indium tin oxide) は技術がほぼ成熟しており、 $10^{-4} \Omega\text{cm}$  位の薄膜が簡単に作製できることからタッチパネル、各種薄型ディスプレイ、太陽電池などに盛んに応用されている。現在は、高騰する In を敬遠して ITO 代替としての ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 透明導電膜が注目されている。これらの低比抵抗化に関する研究は活気があり、太陽電池の透明電極として採用されてきている。<sup>3)</sup>

酸化物 TFT は、ZnO に代表される多結晶系と a-IGZO (アモルファス InGaZnO<sub>4</sub>) に代表されるアモルファス系に大まかに区分できる。均一性、劣化特性、低温作製を考えればアモルファス系により注目が集まっている。<sup>4)</sup> 特に、a-IGZO はフレキシブル基板上で TFT 移動度  $\sim 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を持つことが示された。<sup>5,6)</sup> これは、a-Si TFT 移動度  $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  や有機物であるペンタセン TFT 移動度  $\sim 5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超える値であり、多くの研究者に衝撃を与えた。その後の研究の進展も目覚ましく、フレキシブル有機 LED (light emitting diode) や次世代液晶駆動用 TFT として実用化が大いに期待できる。

その他にも酸化物半導体は光・電子応用を目指して様々な期待がされている。最も注目されている材料は、3.37 eV の直接遷移型バンドギャップを持つ ZnO である。<sup>7)</sup> 透明導電膜や TFT の他に、紫外 LED<sup>8,9)</sup> 紫外検出器<sup>10,11)</sup> が作製された。特に紫外検出器は、MgO との混晶により感度波長を調節することができ実用化に最も近い。<sup>12,13)</sup> また、MgZnO/ZnO 界面において二次元電子ガス発現や高い移動度が確認されており、HEMT (high-electron mobility transistor) への応用が期待されている。<sup>14,15)</sup>

他にも、数え切れないほどの酸化物半導体材料が存在し、<sup>16)</sup> または生み出され、<sup>17)</sup> おおのが精力的に研究を行っている。酸化物半導体の研究において、新たな材料や応用に着目し未知の分野を開拓することは、非常に魅力的な宝探しである。

## 1.4 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導体の現状

無機化合物半導体において III-V 族半導体は有名である。特に、Ga と As, P, N の化合物である GaAs, GaP, GaN, およびその混晶系は盛んに研究され、各種発光受光デバイス、高周波デバイスなどが作製されてきた。一方、Ga と O の化合物である Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、GaAs, GaP, GaN よりも安全性や作製上の優位性があるはずである。しかしながら、図 1.2 の統計から読み取れるように、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 関連の研究発表は酸化物半導体の中ではかなり少数である。私が想像するに、以下のような理由で Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の研究が少ないのではないだろうか。(1) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が半導体になり得ることがあまり知られていない。(2) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 2:3 の化合比が敬遠される。(3) 単斜晶系の歪な構造が敬遠される。(4) Ga はレアメタルで高価である。(5) 研究者が少なく、飛び込むのが不安である。(6) 酸化物には他にも魅力的な材料が沢山ある。

このように、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は化合物半導体で有名な Ga を含んだ半導体に分類されるにもかかわらず研究規模がかなり小さい。つまり、研究材料としては 1.1 節で述べた新規性の要件を満たしやすい。そこで、本研究では Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を研究対象とした。以下 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について説明する。

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  の結晶多形を持つことが知られている。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみが安定であり、他の準安定相は 870°C 以上の高温加熱により最終的に  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となる。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 自身の融点は、1800°C 付近である。<sup>18,19)</sup> それゆえ、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関する文献はほとんど  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を扱っている。他の相では  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が比較的報告例が多い。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造は、単斜晶系に属し  $\beta$ -gallia 構造と呼ばれる。単位格子は図

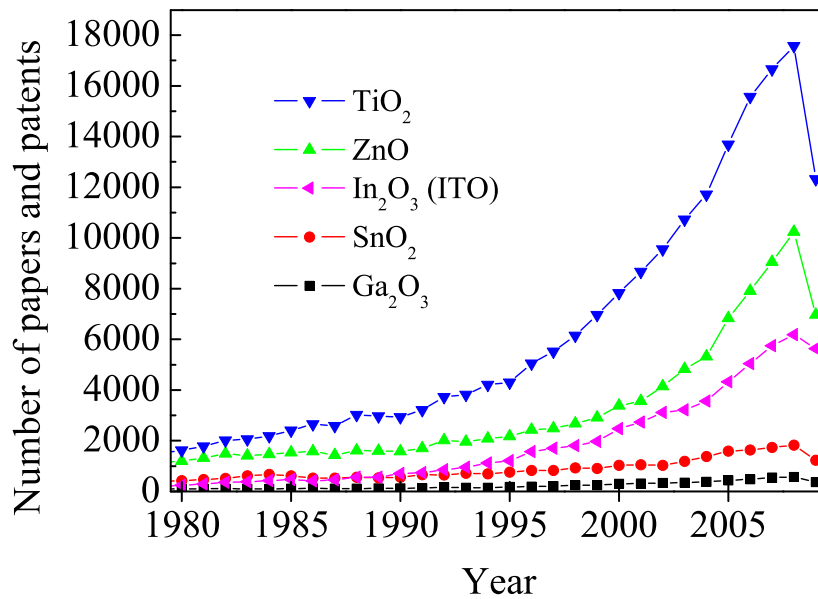


図 1.2 1980–2009 年に発表された TiO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO 含む), SnO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関連した論文や特許の総数．SciFinder を用いて集計した．半導体が主題でない発表もあるが，どの材料に研究者が集まっているかおおよその傾向が分かる．2009 年は集計途中である．

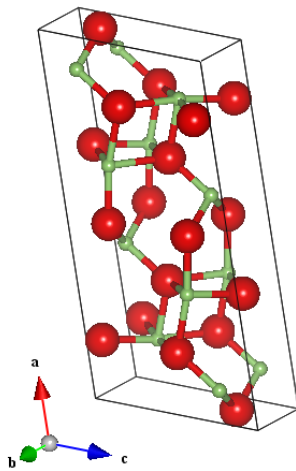


図 1.3  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単位格子．大きな球が酸素．

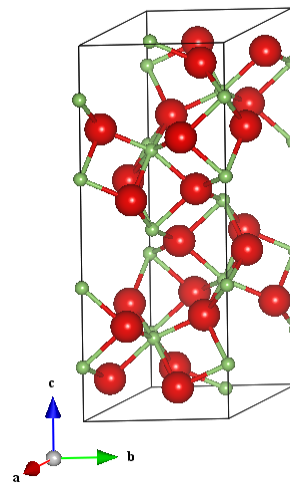


図 1.4  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単位格子．大きな球が酸素．

1.3 に示すようになり，各格子定数は， $a = 1.2214$  nm,  $b = 0.30371$  nm,  $c = 0.57981$  nm,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.83^\circ$  である<sup>20,21)</sup>  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造は，三方晶系に属する corundum 構造である．単位格子は図 1.4 に示すようになり，各格子定数は， $a = b = 0.49825$  nm,  $c = 1.3433$  nm,  $\alpha = \beta = 60^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  である<sup>22)</sup>  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 600°C 付近で  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になるものの<sup>18,23,24)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の最安定構造と同じ corundum 構造であることから，それらとの混晶による新機能創成が期待されている<sup>25,26)</sup>

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップは，おおよそ 4.7–4.9 eV である<sup>27–30)</sup> バンドギャップ 5.3 eV の準安定

$\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>25)</sup> や 10 eV の有毒 BeO<sup>16)</sup> を除けば、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は二元酸化物半導体において最大のバンドギャップを持つ。遷移型は、吸収係数が大きいことから直接であるとの報告もあれば、<sup>29)</sup> 計算により間接であるとの予想もある。<sup>31-33)</sup>

電気的特性として、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は III 族酸化物の中でも絶縁体の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と強い n 型伝導性を示す In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の間にある。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、酸素空孔がドナーとなるが、酸化雰囲気で作製すれば絶縁性が強く、還元雰囲気で作製すれば n 型伝導性が強くなる。<sup>28,34,35)</sup> 例えば、n 型の場合は、キャリア密度 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 台、移動度約 100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、抵抗率約 0.1 Ωcm、絶縁性の場合は、抵抗率 10<sup>6</sup> Ωcm 以上という報告がある。<sup>35)</sup> ドナーのイオン化エネルギーは、室温に近く 0.02–0.04 eV 程度である。<sup>28,34)</sup> また、n 型ドーピングとして、Sn<sup>29,30,36-38)</sup> や Si<sup>39-41)</sup> などが試みられている。電子の有効質量は、0.1–2.0 *m*<sub>0</sub> の範囲にあると報告されている。<sup>31-33,42)</sup> 比誘電率は約 10、<sup>43,44)</sup> 屈折率は 1.9–2.1 程度<sup>45,46)</sup> である。

デバイス応用に関しては、高温動作できるガスセンサ、<sup>47-52)</sup> 300 nm 弱の深紫外光まで透過できる透明電極、<sup>29,37)</sup> および深紫外光検出器、<sup>53-55)</sup> FET (field effect transistor)、<sup>56,57)</sup> Eu を添加した赤色 EL 発光素子、<sup>58-60)</sup>  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotube の中の Au の熱膨張を利用したナノ温度計<sup>61)</sup> などが報告されている。

ここで、単結晶基板に注目したい。ワイドバンドギャップ半導体の主流である SiC, GaN, diamond, ZnO の単結晶基板はそれぞれ、昇華法 (SiC)、ハイドライド気相成長法、Na フラックス法、安熱法 (GaN)、高圧下での温度差法 (diamond)、水熱合成法 (ZnO) などで作製されているが、単結晶成長装置、基板サイズ、成長速度に何かしら問題を抱えている。<sup>62)</sup> 一方、それらに対して研究が小規模である  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、大口径単結晶基板を成長速度が大きく量産向きの FZ (floating zone)<sup>63,64)</sup> や EFG (edge defined film-fed growth) 法<sup>65)</sup> などで作製可能であることが示されている。これは半導体の研究にとっては好ましいことであり、有利な位置から研究を開始することができる。しかしながら、私が研究を開始した当時、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板が作製されていた最大の目的は GaN 系 LED の透明導電性基板であった。<sup>66)</sup> これはある意味興味深いが、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主体となるデバイスではない。理由は不明だが、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体とし基板を用いたデバイスは当時報告例がなかった。

## 1.5 本論文の目的と構成

本研究は、酸化物の新たな選択肢を開拓するため、半導体としての研究が浅い  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を研究対象とした。そして、主に  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板を用いて、酸化物、ワイドバンドギャップなど材料の特徴を活かしたプロセスや機能探索を行い、それが主体となるような光・電子応用を目指した。それゆえ、研究材料も研究内容も高い新規性を持つ。

本論文の構成は、以下に示す通りである。

### 第 1 章 序論

本章である。本研究の背景、および研究対象とした Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について述べた。

### 第 2 章 サファイア基板上に成長した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の特性

本研究で用いた分子線エピタキシー装置の概要について説明した。研究の取りかかりとして、c 面サファイア基板上に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を成長させ、その詳細な結晶構造解析を通して課題を明らかにする。さらに、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を用いた深紫外光検出器について述べる。

### 第3章 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の特性

より高度な研究のためには、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板が必要である。そこで、日本軽金属株式会社との共同研究により  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を入手した。そして、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップ、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の構造に由来する劈開性、酸化物であるがゆえの熱処理特性、ワイドバンドギャップに起因する高い耐電界特性などの特徴的性質について議論する。また、オーミック電極、ウェットエッチングについて検討する。

### 第4章 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を用いたソーラーブラインド光検出器

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の特徴的なバンドギャップ約 5 eV は、ソーラーブラインド光検出機能を有する。そこで、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を用いてソーラーブラインド光検出素子を簡便なプロセスで作製し、熱処理が重要な役割を果たすことを説明する。また、この検出器で半導体では困難な炎検知を実演する。

### 第5章 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上的薄膜成長

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の応用の幅を広げるには、単結晶基板上的薄膜成長が必要となる。そこで、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上的ホモエピタキシーを行い、劈開性が成長に与える影響などを議論する。さらに、基板上に  $\beta$ -Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> のヘテロエピタキシーを行い、Al 組成と結晶構造の関係について述べる。

### 第6章 結論

本論文を総括し、本研究で得られた知見についてまとめる。また、今後の期待について述べる。

### 付録 A In<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜成長

本論文とは関連性が低いが、c 面サファイア基板上的 In<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 成長を行い、バンドギャップ制御を行った結果について述べる。

### 付録 B SnO<sub>2</sub> 薄膜を用いた簡易 UV-B 検出器

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の酸化物として、比較的研究規模が小さな SnO<sub>2</sub> に注目した。そして SnO<sub>2</sub> の新たな応用である UV-B 検出器について述べる。

## 参考文献

- 1) 細野 秀雄, 神谷 利夫: 透明金属が拓く驚異の世界 (ソフトバンク クリエイティブ, 2006)
- 2) 日本学術振興会, 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会 編: 透明導電膜の技術 (オーム社, 1999) .
- 3) 桑野 幸徳, 近藤 道雄 監修: 図解最新太陽光発電のすべて (工業調査会, 2009).
- 4) 薄膜材料デバイス研究会 編: 薄膜トランジスタ (コロナ社, 2008) .
- 5) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: Nature **432** (2004) 488.
- 6) K. Nomura, A. Takagi, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono: Jpn. J. Appl. Phys. **45** 4303.
- 7) Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç: J. Appl. Phys. **98** (2005) 041301.

- 
- 8) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki: *Nat. Mater.* **4** (2005) 42.
  - 9) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L643.
  - 10) H. Endo, M. Sugibuchi, K. Takahashi, S. Goto, S. Sugimura, K. Hane, and Y. Kashiwaba: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 121906.
  - 11) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 123309.
  - 12) H. Endo, M. Kikuchi, M. Ashioi, Y. Kashiwaba, K. Hane, and Y. Kashiwaba: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 054502.
  - 13) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, Y. Nishimoto, S. Akasaka, D. Takamizu, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 121201.
  - 14) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, and M. Kawasaki: *Science* **315** (2007) 1388.
  - 15) A. Tsukazaki, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, A. Ohtomo, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 055004.
  - 16) D. P. Norton: *Mater. Sci. Eng., R* **43** (2004) 139.
  - 17) H. Hosono: *Thin Solid Films* **515** (2007) 6000.
  - 18) R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn: *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 719.
  - 19) M. Zinkevich and F. Aldinger: *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 683.
  - 20) S. Geller: *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 676.
  - 21) J. Åhman, G. Svensson, and J. Albertsson: *Acta Crystallogr., Sect. C* **52** (1996) 1336.
  - 22) M. Marezio and J. P. Remeika: *J. Am. Chem. Phys.* **46** (1967) 1862.
  - 23) J. P. Remeika and M. Marezio: *Appl. Phys. Lett.* **8** (1966) 87.
  - 24) G. Sinha, K. Adhikary, and S. Chaudhuri: *J. Cryst. Growth* **276** (2005) 204.
  - 25) D. Shinohara and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 7311.
  - 26) K. Kaneko, T. Nomura, I. Kakeya, and S. Fujita: *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 075501.
  - 27) H. H. Tippins: *Phys. Rev.* **140** (1965) A316.
  - 28) M. R. Lorenz, J. F. Woods, and R. J. Gambino: *J. Phys. Chem. Solids* **28** (1967) 403.
  - 29) M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 4166.
  - 30) N. Suzuki, S. Ohira, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, and T. Shishido: *Phys. Status Solidi C* **4** (2007) 2310.
  - 31) K. Yamaguchi: *Solid State Commun.* **131** (2004) 739.
  - 32) H. He, R. Orland, M. A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, and M. Rérat: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 195123.
  - 33) H. He, M. A. Blanco, and R. Pandey: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 261904.
  - 34) H. J. Kümmerer and G. Denninger: *Magn. Reson. Chem.* **43** (2005) S145.
  - 35) E. G. Villora, M. Yamaga, T. Inoue, S. Yabashi, Y. Masui, T. Sugawara, and T. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L622.
  - 36) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3561.
  - 37) M. Orita, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono: *Thin Solid Films* **411** (2002) 134.

- 38) J. Zhang, C. Xia, Q. Deng, W. Xu, H. Shi, F. Wu, and J. Xu: *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1656.
- 39) E. G. Villora, K. Shimamura, T. Ujiie, and K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 201914.
- 40) E. G. Villora, K. Shimamura, T. Ujiie, and K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 202118.
- 41) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, and K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 202120.
- 42) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 933.
- 43) M. Passlack, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. N. G. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schunoes, and G. J. Zydzik: *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 686.
- 44) S. Pal, S. K. Ray, B. R. Chakraborty, S. K. Lahiri, and D. N. Bose: *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4103.
- 45) M. Rebien, W. Henrion, M. Hong, J. P. Mannaerts, and M. Fleischer: *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 250.
- 46) E. G. Villora, K. Shimamura, K. Kitamura, and K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 031105.
- 47) T. Schwebel, M. Fleischer, H. Meixner, and C. D. Kohl: *Sens. Actuators, B* **49** (1998) 46.
- 48) M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka: *Appl. Surf. Sci.* **175** (2001) 721.
- 49) A. Trinchì, W. Wlodarski, and Y. X. Li: *Sens. Actuators, B* **100** (2004) 94.
- 50) M. Bartic, Y. Toyoda, C. I. Baban, and M. Ogita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 5186.
- 51) Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, and Y. Li: *Sens. Actuators, B* **129** (2008) 666.
- 52) S. P. Arnold, S. M. Prokes, F. K. Perkins, and M. E. Zaghloul: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 103102.
- 53) P. Feng, J. Y. Zhang, Q. H. Li, and T. H. Wang: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 153107.
- 54) Z. Ji, J. Du, J. Fan, and W. Wang: *Opt. Mater.* **28** (2006) 415.
- 55) Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 031912.
- 56) K. Matsuzaki, H. Yanaggi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 092106.
- 57) Z. Li, B. Zhao, P. Liu, Y. Zhang: *Microelectron. Eng.* **85** (2008) 1618.
- 58) J. Hao, Z. Lou, I. Renaud, and M. Cocivera: *Thin Solid Films* **467** (2004) 182.
- 59) P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, and J. F. Muth: *Mater. Sci. Eng., B* **146** (2008) 252.
- 60) P. Wellenius, A. Suresh, and J. F. Muth: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 021111.
- 61) N. W. Gong, M. Y. Lu, C. Y. Wang, Y. Chen, and L. J. Chen: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 073101.
- 62) 高橋 清 監修, 長谷川 文夫, 吉川 明彦 編著: ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス (森北出版, 2009)
- 63) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, and N. Ichinose: *J. Cryst. Growth* **270** (2004) 420.
- 64) S. Ohira, M. Yoshioka, T. Sugawara, K. Nakajima, and T. Shishido: *Thin Solid Films* **496** (2006) 53.
- 65) H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, and Y. Yaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 8506.
- 66) K. Shimamura, E. G. Villora, K. Domen, K. Yui, K. Aoki, and N. Ichinose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L7.



## 第 2 章

# サファイア基板上に成長した $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜 の特性

### 2.1 はじめに

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  の研究を開始した当初，単結晶基板が入手できず  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を得るために自分で作製する必要があった．そこで，研究の取りかかりとして c 面サファイア基板上で  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜成長を試みた.<sup>1)</sup> 結晶成長には分子線エピタキシー (MBE: molecular beam epitaxy) 法を用いた．そして，得られた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜について解析し，それが今後研究を継続するにあたり好ましいかどうか検討した．また， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の応用例として深紫外光検出器を作製したので，それについても述べた．

### 2.2 結晶成長方法

#### 2.2.1 MBE 法

MBE 法は，単体あるいは化合物の固体をセルと呼ばれる蒸発源で加熱し，分子線として基板表面に供給する結晶成長方法である．ガスセルを用いて各種の気体や有機金属を原料として導入することも可能である．それらは，それぞれ GSMBE (gas source MBE) , MOMBE (metal organic MBE) 法と呼ばれる．本研究では，金属固体原料の他に酸素プラズマ源を用いているため，PAMBE (plasma-assisted MBE) 法や RSMBE (radical source MBE) 法などと呼ばれることもある．

MBE 法の長所としては，(1) 極端に低蒸気圧の物質，例えば単体の金属などの固体原料が使用可能である．(2) 機械的シャッタで分子線を遮ることで急峻なヘテロ界面の作製が可能である．(3) 不純物の混入を極力避けることができる．(4) RHEED (reflection high-energy electron diffraction) により，表面形状のその場観察が可能である．などが挙げられ，短所としては，(1) 成長速度が小さく，低生産性である．(2) ビームを使用しているため，大口径の基板が使用できない．(3) 基本的には蒸着であるため，選択成長が困難である．(4) 超高真空機器であるため，装置が高価である．また管理に労力を要する．などが挙げられる．すなわち，研究向きの装置である．

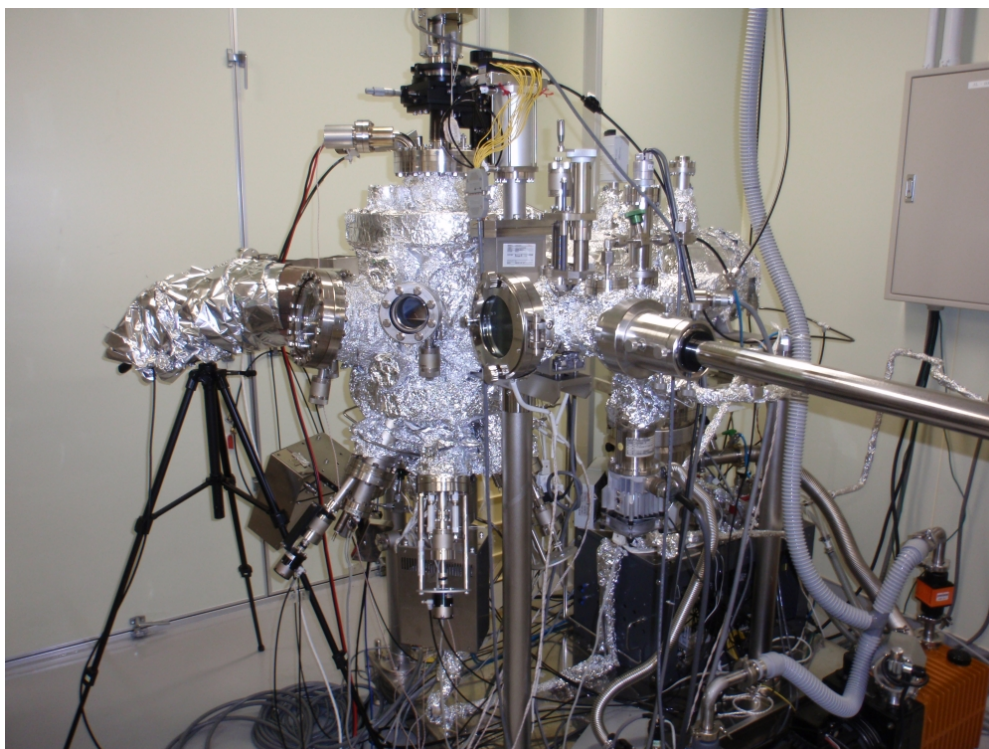


図 2.1 MBE 装置外観 .

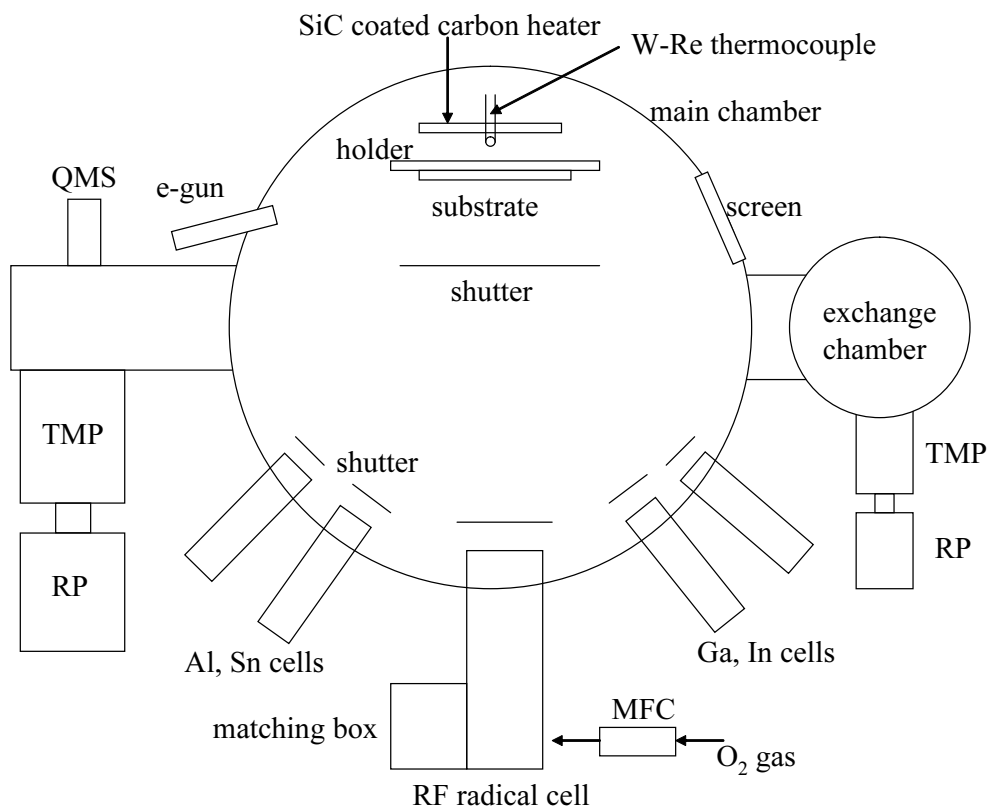


図 2.2 MBE 装置構成 .

### 2.2.2 本研究で用いた MBE 装置構成

本研究で使用した MBE 成長装置 (エイコーエンジニアリング EW-100) の外観を図 2.1 に構成を図 2.2 に示す。成長装置は、成長室と基板交換室の 2 室構成であり、成長室を大気にさらすことなく基板交換を行うことができる。成長室は、TMP (turbo molecular pump) と RP (rotary pump) によって常時排気されている。ベーキング後における成長室の到達圧力は  $10^{-10}$  Torr 台後半から  $10^{-9}$  Torr 台前半になる。また、シュラウドおよび酸素プラズマセル冷却のために約  $15^{\circ}\text{C}$  の冷却水を循環させている。基板や成長膜表面のその場観察のために RHEED 装置も備えている。交換室も TMP と RP により常時排気されており、乾燥窒素でリークしてから基板交換作業を行うことで、基板交換後 1 h 程度で  $10^{-7}$  Torr 台の真空度に到達する。基板はホルダに固定して交換室に導入される。成長室における基板の加熱は、SiC コートカーボンヒータからの輻射熱がホルダに達し、ホルダからの熱伝導により行われる。ホルダ部は図 2.3 に示す構成となる。基板は、ホルダに落とし込まれ保持用の爪で支えられる。その背に熱伝導率に優れた熱分解グラファイト (PG: pyrolytic graphite) とスペーサーを乗せ、スナップリングで固定する。PG は黒色であり、ヒータからの輻射熱を効率よく吸収し基板に伝える。そのため基板温度は図 2.4 のように周囲の Mo ホルダーよりも高温になる。なお、ホルダーに爪が存在するが、この爪によって膜が成長しなかった基板表面と膜表面を図 2.5 のように段差計で走査することにより膜厚が計測できる。これは、ホモエピタキシー膜の厚み計測に特に有効である。

セルや基板のヒータはそれぞれ独立した直流電源に接続し、温調計により制御している。なお、各制御温度は、W-Re 熱電対により計測している。制御温度に対して基板表面の実温度は異なると考えられる。そこで、Au-Si ( $370^{\circ}\text{C}$ )、Al-Si ( $577^{\circ}\text{C}$ ) の共晶点を利用した温度較正を行った。方法は、HF で自然酸化膜を除去した Si 基板に、Au と Al を蒸着し成長室で  $10^{\circ}\text{C}$  刻みで加熱した。金属が基板と共晶化したら、その制御温度が実温度である共晶点温度に対応することになる。結果、Au-Si では制御温度  $300^{\circ}\text{C}$  のとき実温度  $370^{\circ}\text{C}$ 、Al-Si では  $540^{\circ}\text{C}$  のとき  $577^{\circ}\text{C}$  であった。制御温度と実温度には極端に大きな差は無いことが分かる。以後、便宜上制御温度を基板温度または成長温度と呼ぶことにする。

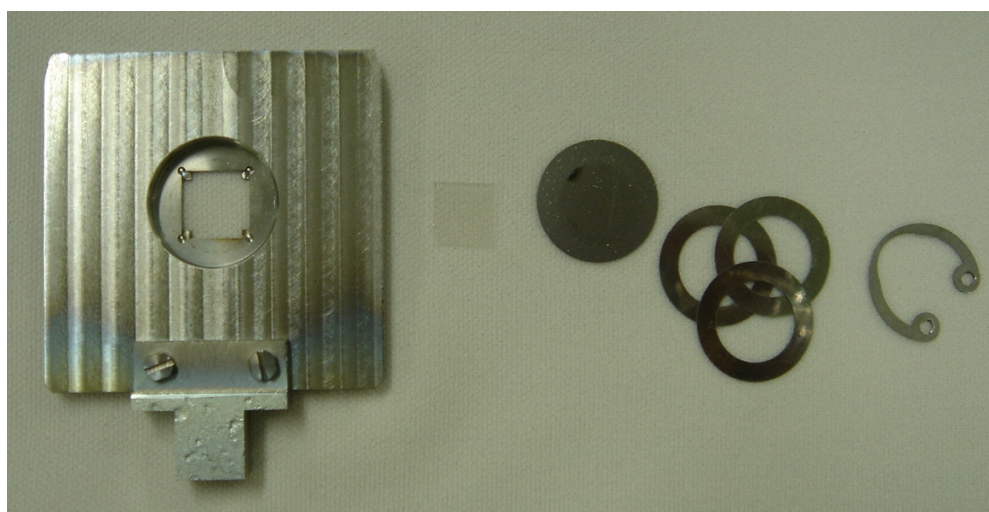


図 2.3 ホルダー部，左より Mo ホルダー，基板，PG ディフューザ，Ta スペーサ，W スナップリング。

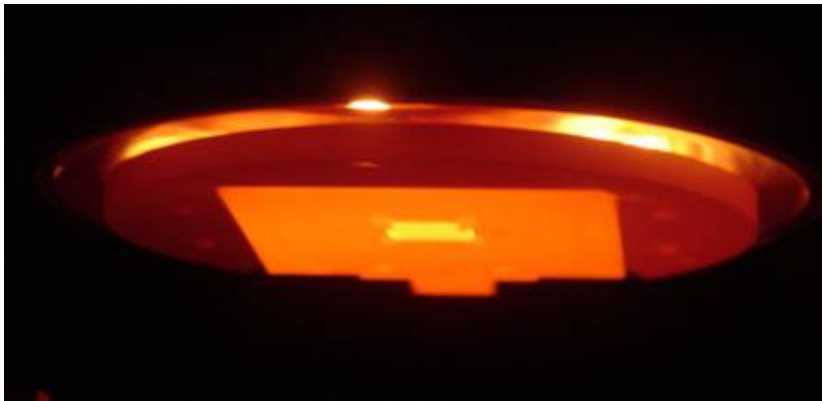


図 2.4 加熱中ホルダの様子，中央の明るく四角い部分が基板部分．

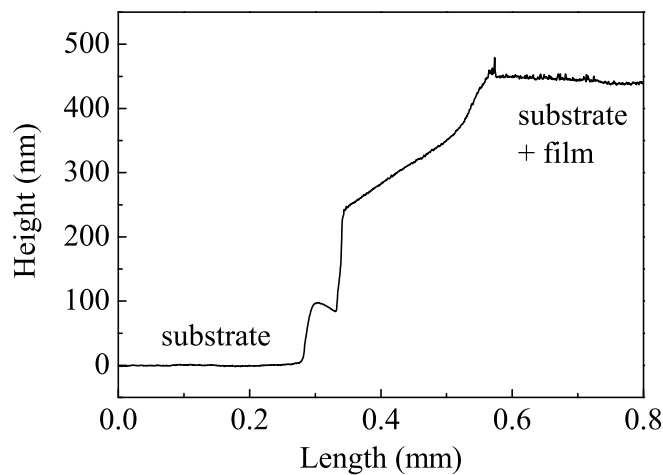


図 2.5 段差計による走査例．

### 2.2.3 原料

#### 金属源

金属原料は，Ga (レアメタリック 6N shot)，In (フルウチ化学 6N shot)，Al (ニラコ 5N shot)，Sn (ニラコ 5N shot) を用いた．これらの金属は熱分解窒化ホウ素またはアルミナ製のつぼに入れ，セルの加熱により分子線として供給した．なお，分子線量はセル温度によって制御し，その量は圧力の計測により見積もった．これは，測定前にヌードイオンゲージにより，測定圧力値から背圧値を引いて求めた．本論文中では，その目安量を BEP (beam equivalent pressure) と表現している．

#### 酸素ラジカル源

酸素源には，金属との反応性を高めるためラジカル酸素を用いた．ラジカル酸素は，13.56 MHz の高周波 (RF: radio frequency) が印加された石英製励起室内に，酸素ガス 5N を導入して誘導容量結合型プラズマを発生させて得た．生成したラジカルは，中心に直径 1 mm の穴を持つオリフィスを通したのち

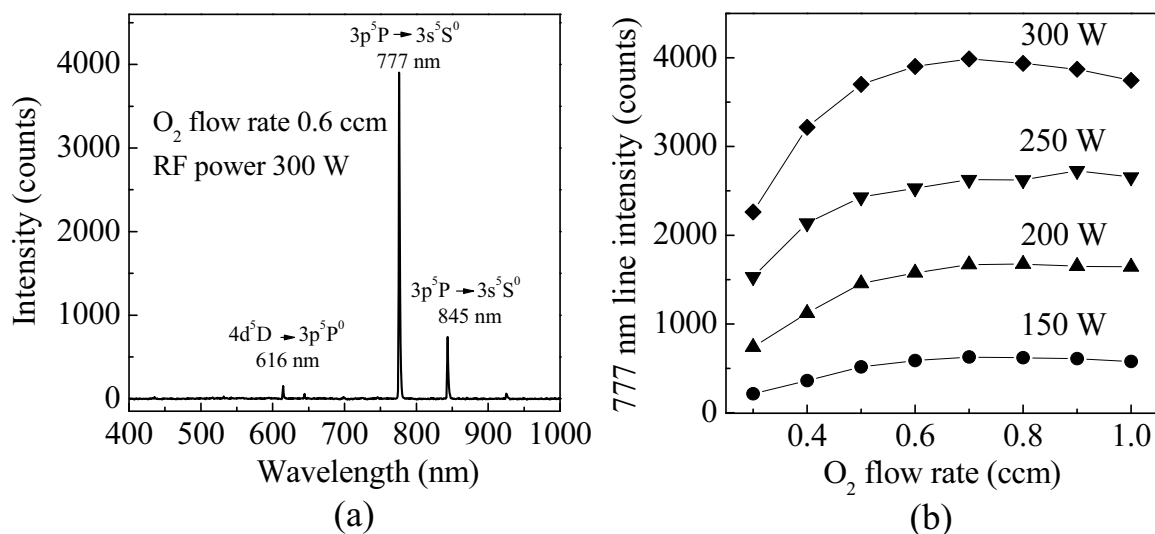


図 2.6 (a) 印加 RF 電力 300 W, 導入酸素流量 0.6 cc cm 時のプラズマ分光スペクトル. (b) 印加電力, 導入酸素流量に対する 777 nm 発光ピーク強度.

基板上に供給される．しかし，プラズマにはラジカルと比較してエネルギーの高い酸素イオンも含まれ，膜に損傷を与える可能性がある．それを防ぐために，オリフィス後段に設置した直流電圧 600 V が印加された電極により酸素イオンを除去した．なお，オリフィスから基板までの距離は 85 mm である．

酸素ラジカルセル動作時のパラメーターは RF 電力と導入酸素流量である．これを調整することにより酸素ラジカルの生成率を制御できる．RF 電力は RF 発生器によりセルの定格 300 W まで，導入酸素流量はマスフローコントローラにより 1 cc cm まで制御できる．そこで，成長速度増大のため生成率が最大の条件をプラズマ分光により探索した．典型的なプラズマ分光スペクトルを図 2.6(a) に示す．これら 616, 777, 845 nm の発光ピークは，酸素ラジカルに由来する<sup>2)</sup>．そして，最も強度の強い 777 nm のピーク強度をラジカル生成率の判定に用いた．RF 印加電力および流量変化における 777 nm の発光強度を図 2.6(b) に示す．入力電力 300 W で最も大きな発光強度が得られた．また，その電力において酸素ガス流量 0.6 cc cm 以上で発光強度が飽和した．よって，入力電力 300 W，導入酸素流量 0.6 cc cm をプラズマ生成条件とした．

以上を踏まえ，本研究では，酸素プラズマ生成条件を入力 RF 電力 300 W，導入酸素流量 0.6 cc cm とし，酸素イオンを除去させて成長を行った．本論文では特に断りがない限りこの条件で酸素ラジカルセルを動作させた．

#### 2.2.4 成長手順

基板は，アセトン，メタノール，純水（電気抵抗率 18 M $\Omega$ cm 以上）の順に各 5 min 超音波洗浄し，窒素ブローで水分を吹き飛ばした．その後，基板を交換室に導入して真空引きし，交換室の真空度が  $10^{-7}$  Torr 台前半になってから成長室に導入した．成長直前には，基板表面の吸着物を除去する目的で，サーマルクリーニングを 800°C で 10 min 行った．本研究における典型的な成長シーケンスを図 2.7 に示す．今後，特に断らない限りはこれに従うものとする．

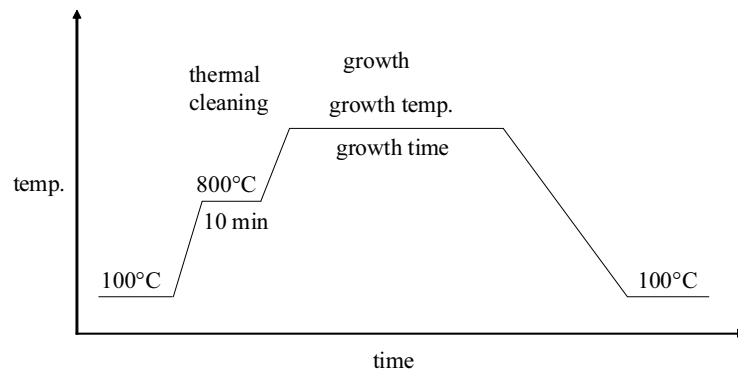


図 2.7 典型的な成長シーケンス。

基板温度が設定温度に達し安定すると、すでに安定化させていた酸素ラジカルセルと各セル前のシャッタを開き、成長開始とした。なお、成長時の成長室の真空度は、 $10^{-6}$  Torr 程度であり、RHEED によるその場観察が可能である。

## 2.3 c 面サファイア基板上への Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜成長

### 2.3.1 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜成長

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜は c 面サファイア,<sup>3-10)</sup> YSZ (yttria-stabilized zirconia),<sup>5)</sup> MgO,<sup>8,11)</sup> GaAs,<sup>9,12)</sup> 石英<sup>13,14)</sup> などの基板上に, PLD (pulsed laser deposition),<sup>4-7)</sup> PAMBE,<sup>8)</sup> MOMBE,<sup>12)</sup> MOCVD (metal organic chemical vapor deposition),<sup>9,14)</sup> スパッタ,<sup>11)</sup> ソルゲルプロセス,<sup>10)</sup> スプレー<sup>13)</sup> などの方法で作製されてきた。

基板として最も報告例が多いのは c 面サファイアである。これは, 基板が比較的安価であり, 図 2.8 の原子配置が示すように,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [010] || sapphire [10 $\bar{1}$ 0] のとき  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{2}$ 01) と sapphire (0001) の酸素の配置が非常に似ており, c 面サファイア基板上に ( $\bar{2}$ 01) 配向の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜が成長しやすいからである。<sup>3)</sup> そこで, 我々も, 基板に両面研磨 c 面サファイアを用いて Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜成長を試みた。

成長は MBE 装置で行った。成長条件は, 以下の通りである。

- Ga BEP  $3 \times 10^{-8}$ – $1.5 \times 10^{-7}$  Torr
- 成長温度 500–1000°C
- 成長時間 3 h

まず成長温度を 800°C に設定し, Ga BEP に対する膜厚依存性を調べた。図 2.9 はその結果である。膜厚は, Ga BEP の増大とともに増加するが, Ga BEP が  $1.1 \times 10^{-7}$  Torr 以上では飽和の傾向が見られる。この傾向は ZnO の成長でも見られることであるが,<sup>15)</sup> 成長速度が化学量論比に満たない原料で律速されることを示している。つまり, O rich の領域は Ga が足りず, Ga rich の領域は O が足りない。化学量論比通りの原料供給で成長することが理想であるので,<sup>15)</sup> 最適 Ga BEP を  $1.1 \times 10^{-7}$  Torr とした。

次に Ga BEP を  $1.1 \times 10^{-7}$  Torr に固定し, 500–1000°C で薄膜成長し成長温度依存性を調べた。膜厚は, 成長温度上昇につれてわずかに減少するが, 約 270 nm でほぼ一定である。図 2.10 に示す成長後の表面 AFM 像より, 成長温度が上昇するにつれて, その結晶粒径が大きくなっていることが分かる。これは, 高温成長ほど供給原子のマイグレーションが促進されたためであると考えられる。

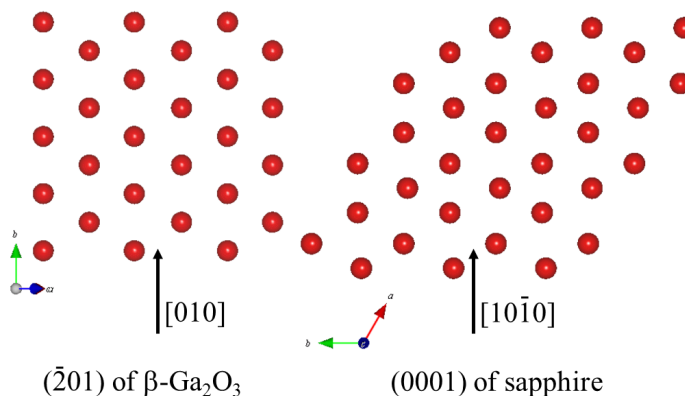


図 2.8  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [010] || sapphire [10 $\bar{1}$ 0] の場合の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{2}$ 01) と sapphire (0001) の酸素原子配置。

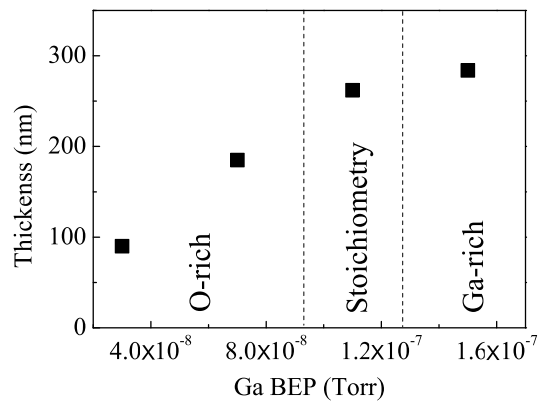


図 2.9 Ga BEP に対する  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の厚さ .

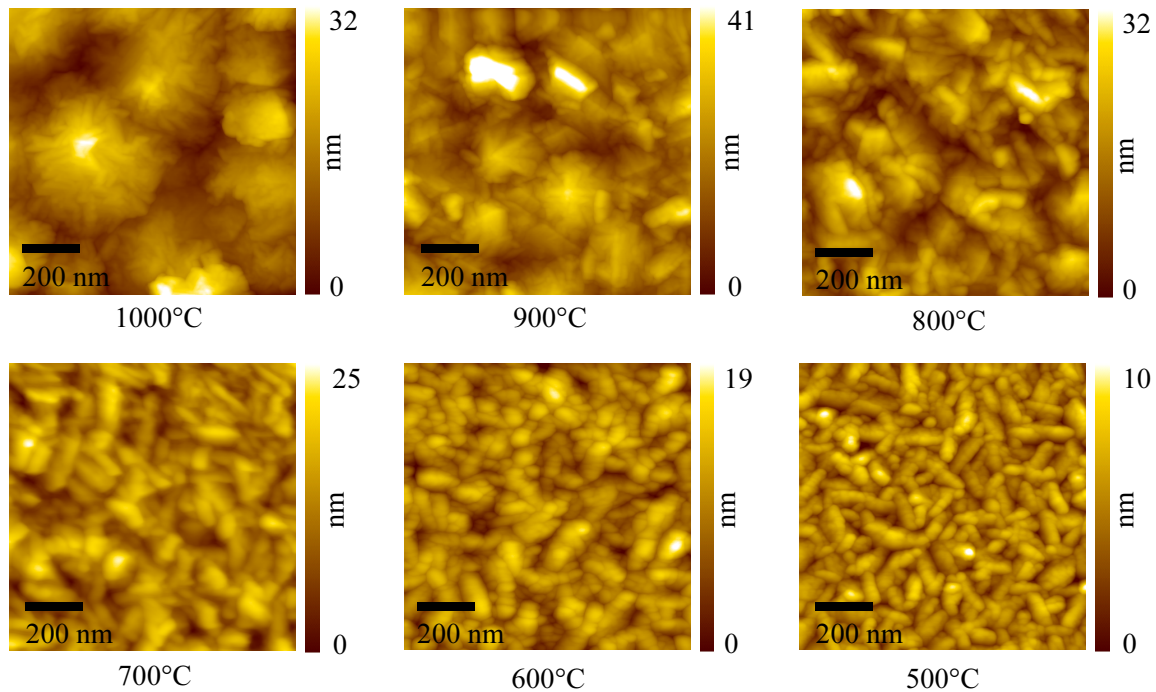


図 2.10 各成長温度で作製した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の表面 AFM 像 .

図 2.11 に各成長温度で作製した薄膜の XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果を示す．幾つかの回折ピークがあるが，すべての薄膜において  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\bar{2}01)$  とその高次のピークが確認できる．このことから，薄膜は主に  $(\bar{2}01)$  配向した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  であると考えられる．また， $800^\circ\text{C}$  で成長した薄膜が最も配向性が高く，それ以外の成長温度では他の配向性を示す回折ピークが見られる．よって， $800^\circ\text{C}$  を最適成長温度とし，以後最適成長条件を Ga BEP  $1.1 \times 10^{-7}$  Torr, 成長温度  $800^\circ\text{C}$  とする．ただし，最適成長条件であるとはいえ膜厚増加とともに表面は荒れていく．図 2.12 は，成長開始 10 min, 30 min, 3 h 後の RHEED 像を示す．パターンがストリークからスポットに，すなわち，2次元から3次元成長になっていることが分かる．よって， $c$  面サファイア基板上  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の成長は，異種基板上の成長でよく見られる Stranski-Krastanov 成長モードに従うことが分かる．



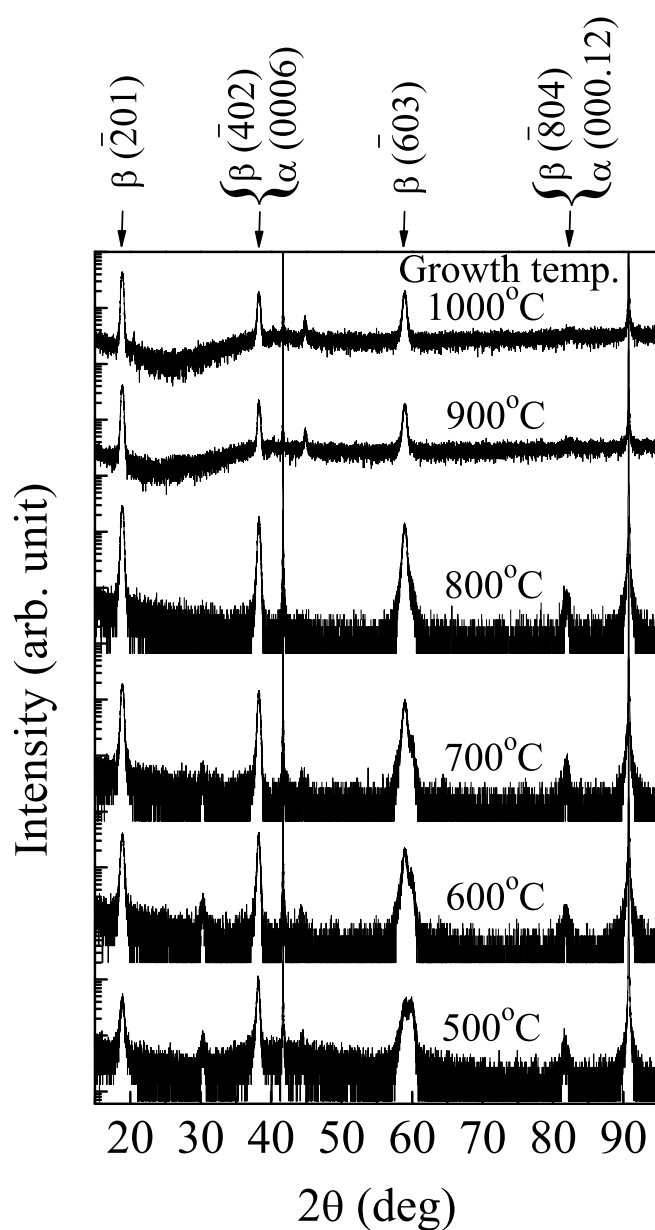


図 2.11 各成長温度で作製した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果.  $2\theta = 42, 91^\circ$  付近の鋭いピークは基板由来のピークである.  $\alpha$  と  $\beta$  はそれぞれ,  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を表す.  $2\theta = 38, 82^\circ$  付近のピークは,  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のピークが重なっている.

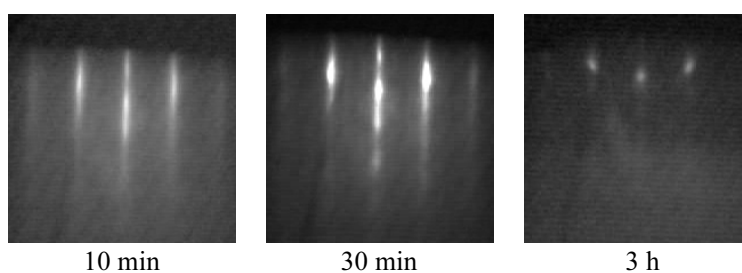


図 2.12 800°C 成長薄膜の各経過時間における RHEED 像. 電子線入射方位は  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [010] である.

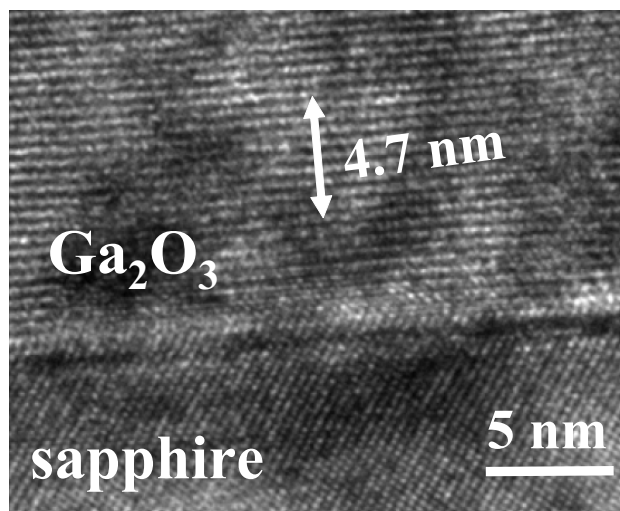


図 2.13 最適成長条件で作製した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜とサファイア基板の界面 TEM 像 .

図 2.13 は、最適条件における薄膜の TEM (transmission electron microscopy) 像であるが、基板との界面で原子がきれいに格子状に並んでいることがうかがえる。図中の 4.7 nm は薄膜の 10 層分の厚みであるが、これは  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\bar{2}01)$  の面間隔 0.47 nm の 10 倍にきちんと対応している。

### 2.3.2 面内の結晶構造解析

先ほど示した図 2.11 の XRD 回折測定結果に再度注目する。図 2.14 は、図 2.11 の中でも 500, 800°C 成長させた薄膜の  $2\theta = 19, 38^\circ$  の回折ピークに注目し、 $2\theta = 19^\circ$  のピークで強度を規格化した結果である。この図より、 $2\theta = 19^\circ$  の  $38^\circ$  に対するピーク強度が、成長温度 500°C では 0.48, 800°C では 1.7 と大きく異なることが分かる。もし、これらのピークがどちらも  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\bar{2}01)$ ,  $(\bar{4}02)$  だけに由来するものであれば、強度比はどちらも理論値 2.2 に近くなるはずである。<sup>16)</sup> しかし、500°C の低温で成長させた薄膜の強度比は理論から大きくずれている。これは、低温成長により  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の他に  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が成長したと考えることができる。つまり  $2\theta = 38^\circ$  には、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\bar{4}02)$  ピークの他に  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(0006)$  のピークが重なって現れており、特に低温成長させた薄膜で強度比が理想からずれたと予想される。

ここで、800°C の最適成長条件においても  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が混入しているか確かめる必要がある。しかしながら、 $\theta$ - $2\theta$  測定では  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の回折ピークが重なり分析しづらい。そこで、in-plane XRD 測定を行い成長面と垂直の結晶面を評価した。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\bar{2}01)$ ,  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(0001)$  に垂直な面は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(010)$ ,  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(10\bar{1}0)$  または  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  である。なお、図 2.8 より、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(010)$  と平行な面は  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(10\bar{1}0)$  となる。

図 2.15(a) は、800°C の最適成長条件で作製した薄膜に対する in-plane XRD  $2\theta_\chi/\phi$  スキャン結果である。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(020)$  と  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(30\bar{3}0)$  の回折ピークが分離でき、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の存在が明らかになった。よって、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は、成長温度 800°C でも混入することが判明した。なお、図 2.15(b) より成長温度 1000°C においても  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が確認できた。このように  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が高温成長においても混入する理由は、サファイア基板上にエピタキシャル成長させたことにあると考えられる。つまりサファイア基板上では、基板と同じ corundum 構造である  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  がたとえ準安定であっても成長しやすいと思われる。

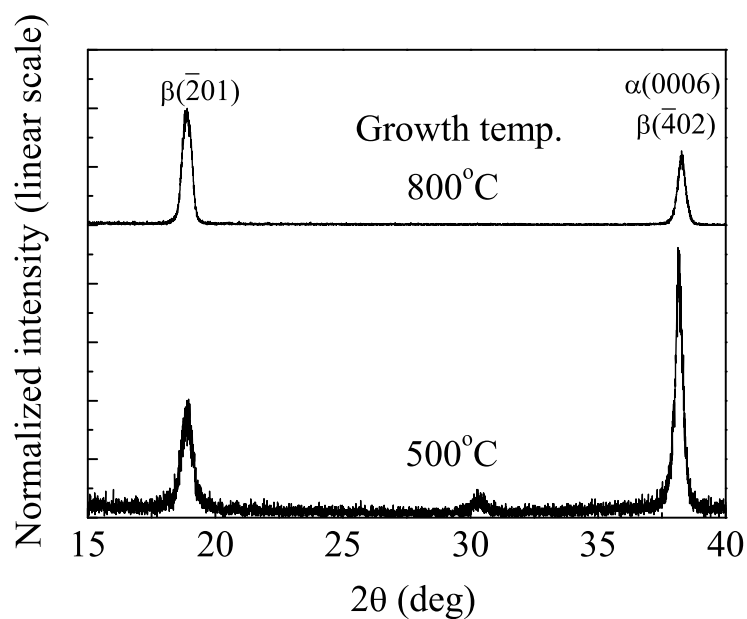


図 2.14 500, 800°C 成長における XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果.  $2\theta = 19, 38^\circ$  の回折ピークに注目し,  $2\theta = 19^\circ$  のピークで強度を規格化した.

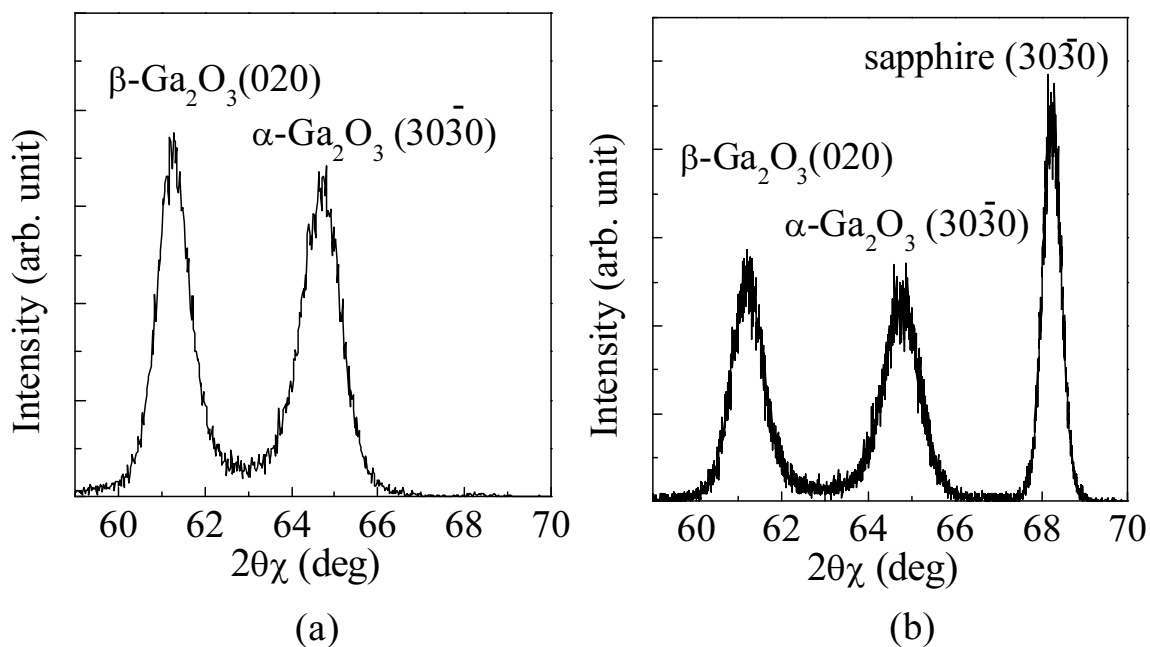


図 2.15 (a) 成長温度 800°C の最適成長条件, および (b) 成長温度 1000°C で作製した薄膜の in-plane XRD  $2\theta_\chi/\phi$  スキャン結果. (b) では, 爪の裏で薄膜が成長しなかった部分に X 線が入射したため sapphire(3030) が確認できる.

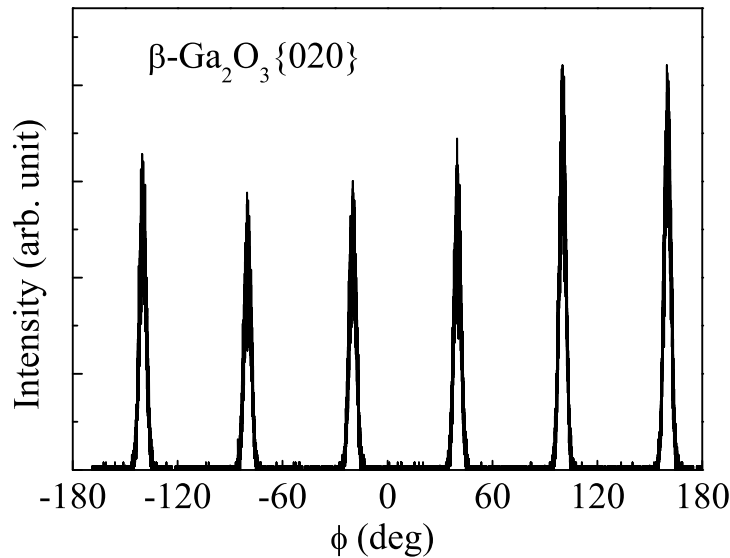


図 2.16 最適成長条件で作製した薄膜に対する in-plane XRD  $\phi$  スキャン結果 .

次に, in-plane XRD  $\phi$  スキャンを用いて  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の面内回転対称性を調べた. もし  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が単結晶であれば, この測定において 2 回回転対称の回折ピークが  $180^\circ$  ごとに 1 本ずつ計 2 本確認できるはずである. 図 2.16 は測定結果を示すが,  $60^\circ$  ごとに計 6 本のピークが確認できる. これは,  $120^\circ, 240^\circ$  の回転ドメインの混入を表している. これらの回転ドメインは,  $c$  面サファイア基板が  $c$  軸を回転軸として 3 回回転対称であることを反映して混入したと考えられる. つまり, 3 回回転対称の基板に成長する薄膜は回転ドメインを導入してでも 3 回回転対称になるのである. 結局,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶粒は  $120^\circ$  ごとに 3 等分されて面内で配向していると考えられることができる.

ここで, 最適条件で成長させた  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜中の  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の体積  $V_\beta$  と  $V_\alpha$  の比を求めてみる.  $I_{\beta(020)}$  と  $I_{\alpha(30\bar{3}0)}$  を  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (020) と  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $30\bar{3}0$ ) の X 線結晶構造因子,  $|F_{\beta 020}|$  と  $|F_{\alpha 30\bar{3}0}|$  を図 2.15(a) における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (020) と  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $30\bar{3}0$ ) の積分強度とし,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が 3 等分されていることを考慮すれば, 以下の式より体積比が分かる. 結果, 最適成長条件で作製した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜は, その約 9 割が  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  で構成されていることが分かった.

$$\frac{V_\beta}{V_\alpha} \simeq 3 \frac{I_{\beta(020)}}{I_{\alpha(30\bar{3}0)}} \cdot \frac{|F_{\alpha 30\bar{3}0}|^2}{|F_{\beta 020}|^2} \simeq 3 \frac{97000}{100000} \cdot \frac{|298|^2}{|208|^2} \simeq 6. \quad (2.1)$$

以上面内 XRD 解析により,  $c$  面サファイア基板上的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  成長において,  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  や回転ドメインの混入の問題があり  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の単結晶薄膜を得ることが非常に困難であることが示された. また, 2.3.1 節で取り上げたその他の基板を用いても単結晶薄膜は得られたという報告はない. これは,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は唯一の結晶構造である  $\beta\text{-gallia}$  構造を持つが, それとうまく整合する異種基板がいまだ見いだされていないためである. よって,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶薄膜を得る場合は, 現在試作段階であるが生産性の高い  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶基板の使用が望ましいと思われる.

2.3.3 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を用いた深紫外光検出器

最適条件で作製した膜厚 260 nm の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜は、図 2.17 に示すように 270 nm まで透過率が 90 % 以上あり、その吸収も急峻である。また下式の吸収係数  $\alpha$  と光子エネルギー  $h\nu$  依存性より見積もったバンドギャップ  $E_g$  は、5.0 eV であった。

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g) \quad (2.2)$$

よって、この Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜は深紫外光検出機能を持ち、その光検出器に応用可能であると考えられる。この研究当時、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光検出器はナノワイヤ<sup>17)</sup> と薄膜型<sup>18,19)</sup> がすでに報告されていた。薄膜型の方が実用上重要であるが、暗電流が大きい<sup>18)</sup> 感度が  $8 \times 10^{-5}$  A/W と低い<sup>19)</sup> などの問題を抱えていた。特に、どちらの薄膜も我々が作製した薄膜より配向性が多様な多結晶性であった。そこで、我々の比較的配向性の良い  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が支配的な薄膜で深紫外光検出器を作製し評価を行った。

最適成長条件で作製した膜厚 260 nm の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜に、櫛形電極を形成し図 2.18 に示す光検出器を作製した。櫛形電極は Au (100 nm)/Ti (50 nm) を真空蒸着した。12 対の電極は、長さ 3 mm、幅 100  $\mu$ m、間隔 100  $\mu$ m である。電極間の電流電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性は線形であり光導電型検出器となる。抵抗値は約 6 G $\Omega$  であった。

光感度測定の光源には、ブラックライトと低圧水銀灯を用いた。ブラックライトは図 2.19(a) に示すようにおおよそ 300–400 nm にブロードな光強度を持ち、低圧水銀灯は図 2.19(b) に示すように 254 nm に輝線を持つ。検出器への照射強度はどちらも 1.3 mW/cm<sup>2</sup> である。図 2.20 に暗電流とそれぞれの光源照射時の光電流を示す。暗電流は、10 V のとき 1.4 nA であった。ブラックライト照射時はわずかに電流

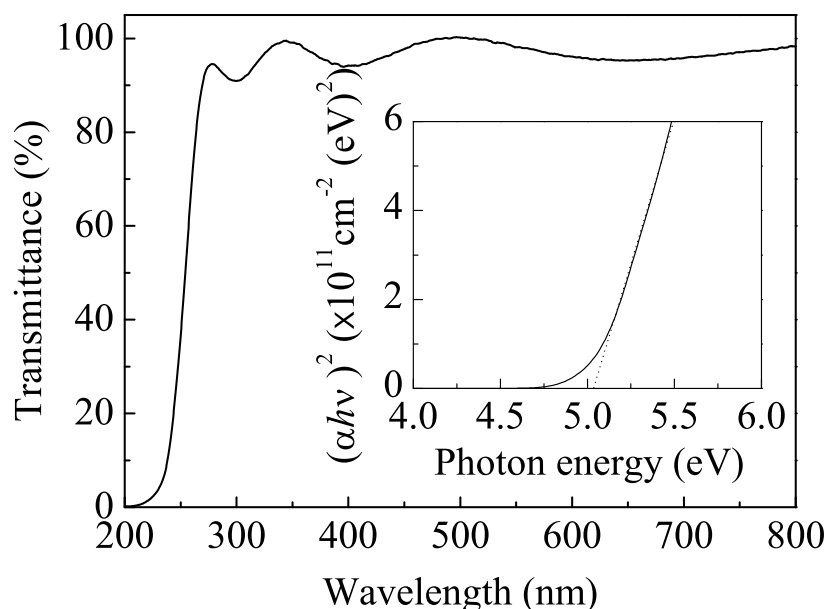


図 2.17 最適成長条件で作製した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の透過率。測定において、参照試料には成長に用いたものと同じ両面研磨基板を用いた。内挿図では、光子エネルギー  $h\nu$  に対する吸収係数  $\alpha$  の特性の漸近線切片から光学バンドギャップを見積もっている。

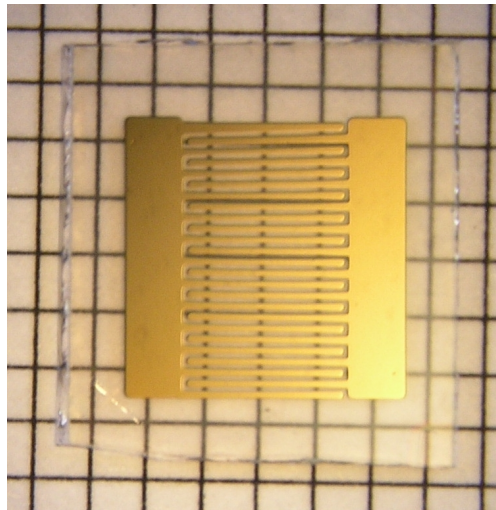


図 2.18 作製した光検出器の写真 .

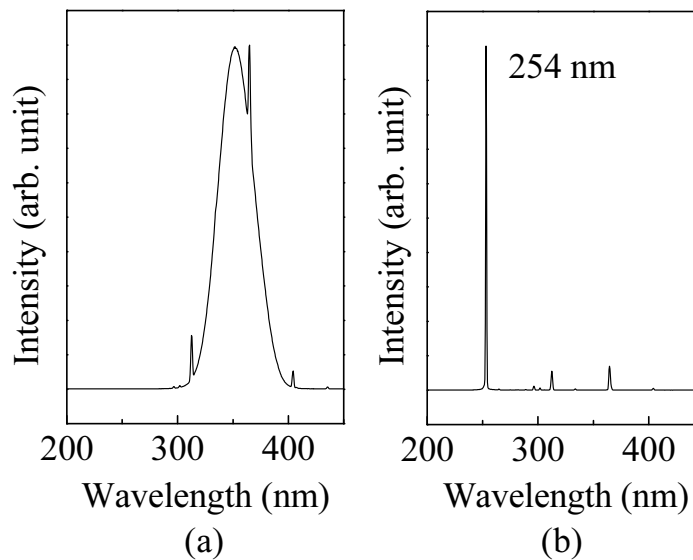


図 2.19 (a) ブラックライトと (b) 低圧水銀灯のスペクトル .

が増大し、10 V のとき 48 nA 流れた . この小さな反応は、図 2.19(a) のスペクトルの裾にある 300 nm 未満のわずかな深紫外光に反応したためであると考えられる . 一方、深紫外の低圧水銀灯の輝線を照射するとリニアスケールでも極端な電流の増加が見られ、10 V のとき  $3.7 \mu\text{A}$  流れた . このときの光感度  $R$  は  $0.037 \text{ A/W}$  であり、次式より外部量子効率  $\eta_{\text{ext}}$  は 18 % であった . なお、 $e$  は素電荷である .

$$\eta_{\text{ext}} = R \cdot \frac{h\nu}{e} . \quad (2.3)$$

この結果より、検出器が 300 nm 以上の光にはほとんど感度を持たず、254 nm の光に感度を持つことが確認できた . また、配向性の高い膜に櫛形電極を形成することによって光感度も報告値より改善された . より詳細な波長感度特性の測定は必要であるが、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜が深紫外検出器として有望であることが示された .

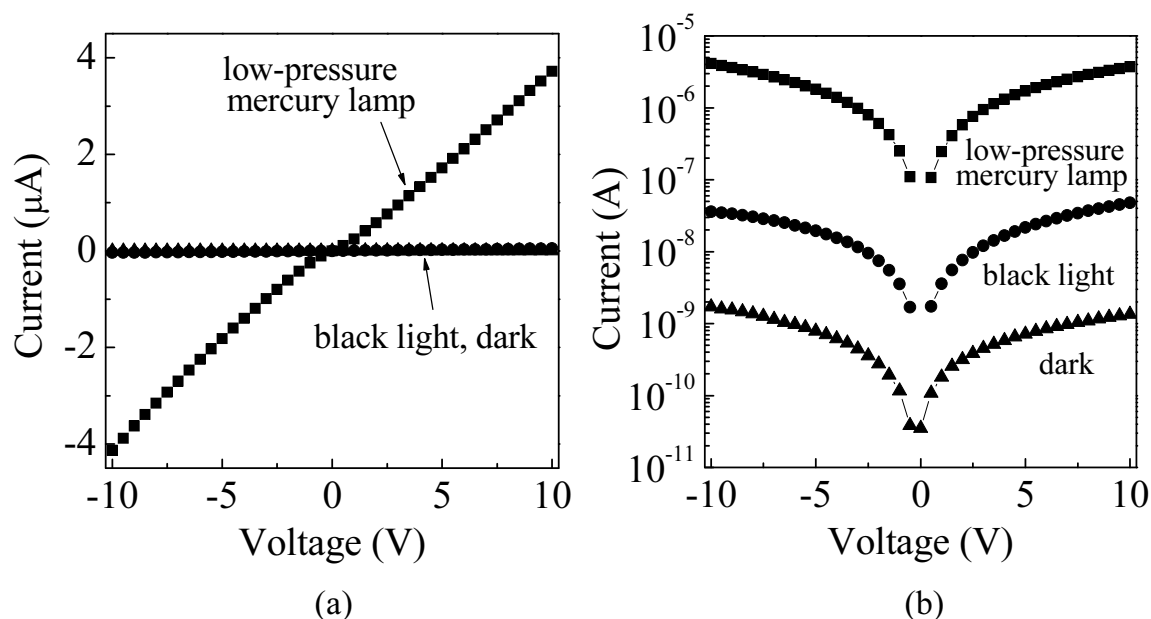


図 2.20 (a) 均等, (b) 対数目盛でプロットした暗室下, ブラックライトまたは低圧水銀灯照射下の  $I$ - $V$  特性.

## 2.4 まとめ

本章では,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を得るために異種基板上的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜成長を行った. はじめに薄膜成長に用いた MBE 装置を説明した. そして, 過去の報告例を参考にして  $c$  面サファイア基板上に  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜作製を試みた.

成長条件の最適化を行い, 最適成長条件において成長方向に  $(\bar{2}01)$  配向する  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  が支配的な薄膜を得た. しかし, in-plane XRD 測定および解析により, 実際には最適成長条件においても  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  や回転ドメインが膜中に混入していることが判明した. また, それらの原因は  $c$  面サファイア基板にあることが分かった. その他報告されている異種基板上的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜も多結晶であると報告されていることから, 単結晶  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜を得るためには, 単結晶  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板の使用が望まれる. これについては, 5 章で述べる.

なお, in-plane XRD 測定を用いて  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  と  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の回折ピークを明確に分離して解析する手法は本研究で初めて提案した. これは,  $c$  面サファイア上の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の重要な評価方法となり, 実際  $c$  面サファイア基板上的  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の評価に用いられ有用性が示されている.<sup>20)</sup>

単結晶ではないものの  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜はバンドギャップが 5.0 eV あった. これは, 深紫外光にのみ感度を有するという機能を持ち, その光検出器に応用できる. そこで, 楕形電極を形成し深紫外光検出器を作製した. 光検出器は, 300 nm 以上の光にはほとんど感度を持たず, 254 nm の輝線に強く反応した. 10 V 印加時に感度は 0.037 A/W, 外部量子効率 は 18 % であった. これは研究当時,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の光導電型検出器では最大の感度であった. 今後, 単結晶基板を用いた光検出器作製やその詳細な波長感度特性の測定が望まれる. これについては, 4 章で述べる.

## 参考文献

- 1) T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 7217.
- 2) M. A. L. Johnson, S. Fujita, W. H. Rowland, JR., W. C. Hughes, J. W. Cook, JR., and J. F. Schetzina: J. Electron. Mater. **25** (1996) 855.
- 3) G. V. Chaplygin and S. A. Semiletov: Thin Solid Films **32** (1976) 321.
- 4) K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 092106.
- 5) K. Matsuzaki, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: Thin Solid Films **496** (2006) 37.
- 6) P. Gollakota, A. Dhawan, P. Wellenius, L. M. Lunardi, J. F. Muth, Y. N. Saripalli, H. Y. Peng, and H. O. Everitt: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 221906.
- 7) R. Huang, H. Hayashi, F. Oba, and I. Tanaka: J. Appl. Phys. **101** (2007) 063526.
- 8) E. G. Villora, K. Shimamura, K. Kitamura, and K. Aoki: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 031105.
- 9) V. Gottschalch, K. Mergenthaler, G. Wagner, J. Bauer, H. Paetzelt, C. Sturm, and U. Teschner: Phys. Status Solidi C **206** (2009) 243.
- 10) Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 031912.
- 11) T. Takeuchi, H. Ishikawa, N. Takeuchi, and Y. Horikoshi: Thin Solid Films **516** (2008) 4593.
- 12) K. Ozasa, T. Ye, and Y. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L329.
- 13) Z. Ji, J. Du, J. Fan, and W. Wang: Opt. Mater. **28** (2006) 415.
- 14) H. W. Kim and N. H. Kim: J. Alloys Compd. **389** (2005) 177.
- 15) H. J. Ko, T. Yao, Y. Chen, and S. K. Hong: J. Appl. Phys. **92** (2002) 4354.
- 16) <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/index.html/>  
CCP14 のホームページにある Powder Cell を計算に使用した .
- 17) P. Feng, J. Y. Zhang, Q. H. Li, and T. H. Wang: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 153107.
- 18) Z. Ji, J. Du, J. Fan, and W. Wang: Opt. Mater. **28** (2006) 415.
- 19) Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 031912.
- 20) D. Shinohara and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 7311.



## 第3章

# $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の特性

### 3.1 はじめに

2.3 節で示したように，異種基板上で単結晶  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を得ることは難しい．そこで，研究進展のために単結晶  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の利用を考えた．単結晶基板を用いるということは，薄膜の結晶品質が改善されるに留まらず，デバイス設計の自由度が飛躍的に向上することを意味する．実際，商用化されている多くの高性能半導体デバイスは単結晶基板を使用している．

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は酸化物であり比較的結晶育成しやすく，FZ,<sup>1-4)</sup> EFG,<sup>5)</sup> Verneuil,<sup>6)</sup> Czochralski,<sup>7)</sup> flux,<sup>8,9)</sup> chemical vapor transport<sup>10)</sup> 法などで単結晶育成が試みられた．特に FZ と EFG 法では，1–10 mm/h の比較的速い速度で 1–2 インチの大口径  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板が育成でき，<sup>2,5)</sup> ワイドバンドギャップ半導体単結晶のなかでも生産性が高い．よって， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の使用を前提にして  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 半導体デバイスの研究を検討してもよいと考えられる．しかしながら，このような単結晶基板を用いた応用研究は，GaN 系 LED の透明導電性基板に限定されていた．<sup>11-13)</sup> つまり， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の大きなバンドギャップなど魅力的な特徴を直接活用したデバイスは未開拓であり，研究の余地が大いにあった．

そこで，我々は日本軽金属株式会社と共同研究を行い，そこで GaN 系 LED 用基板として試作されていた  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の提供を受けることにした．共同研究の内容としては，日本軽金属側が単結晶基板を提供し，基板を用いた研究の提案から実験まで全てを我々京都大学側が行うというものであった．そして，ワイドバンドギャップ半導体  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主体となるデバイス応用を目指して研究を行った．本章では， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の幾つかの特徴的性質，および有用なプロセスについて述べ，その機能を発揮できるように研究の土台を固めた．

### 3.2 基板の基本特性

提供された基板はすべて  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) である．サイズは 6–10 mm 角，厚みは 0.4–0.5 mm であり，外観は図 3.1 のようになる．基板に対して XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定を行った結果を図 3.2(a) に示す．基板面のピークが確認でき，その他のピークは見られない．ただし，基板の結晶性はある程度ばらつき，図 3.2(b) に示すように  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400) に対する  $\omega$  スキャンの FWHM (full width at half maximum) は数 10 arcsec の場合もあれば 10 数 arcmin の場合もあった．図 3.3(a) は，in-plane XRD  $2\theta_{\chi}/\phi$  スキャン結果であるが，図 2.15 で現れたような  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 $\bar{3}$ 0) のピークはみられず  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混入がないことが分

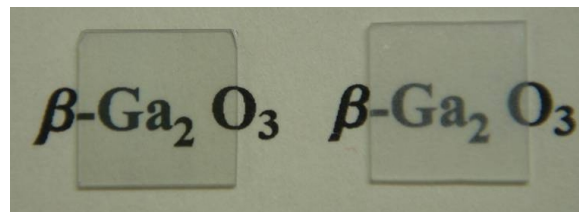


図 3.1  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(100)$  基板の外観．左が両面研磨，右が片面研磨．

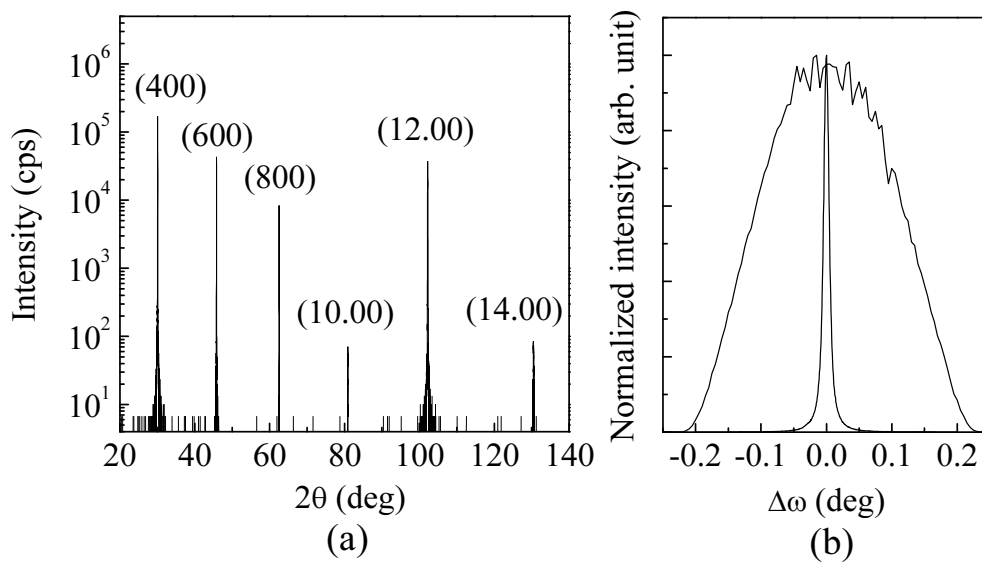


図 3.2 (a)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(100)$  基板の XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果．(b)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(400)$  に対する  $\omega$  スキャン結果．シャープピークの FWHM は 38 arcsec, ブロードなものは 15 arcmin.

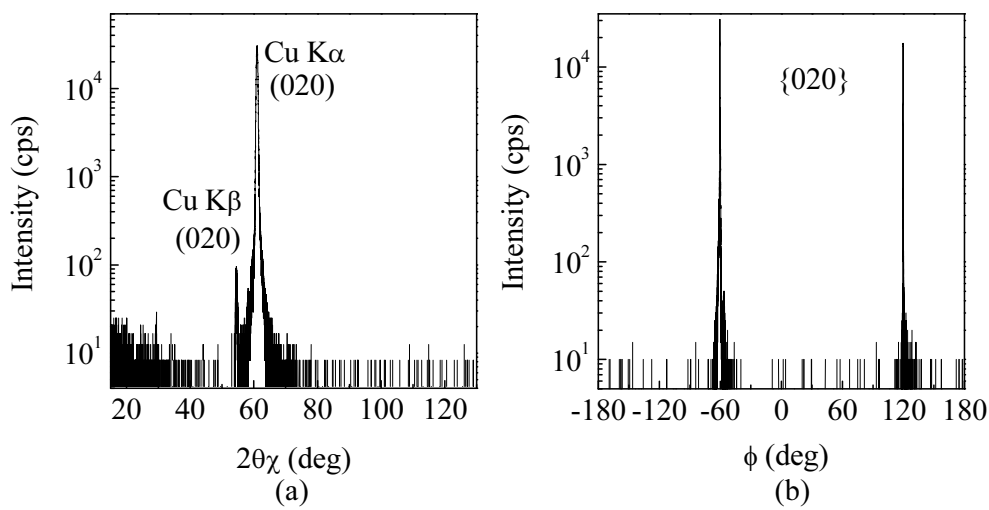


図 3.3  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(100)$  基板に対する in-plane XRD (a)  $2\theta_\chi/\phi$ , (b)  $\phi$  スキャン結果．

かる．また，図 3.3(b) に示す in-plane XRD  $\phi$  スキャン結果からも，図 2.16 のような回転ドメイン由来のピークは確認できない．よって，基板は結晶性にばらつきはあるものの単結晶であると言える．

図 3.4 は，基板に対する EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) と XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) の結果であるが，どちらからも表面のカーボン系の汚れ以外の不純物は検出されなかった．

電気的特性として，アンドープ  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板は酸素欠損によって n 型伝導性を示し，キャリア密度は  $10^{17}$ – $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  台，移動度は  $40$ – $100$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度であった．よって電気伝導性は比較的良く，縦型デバイスの作製も可能であると考えられる．

図 3.5(a) は，両面研磨基板の透過率，およびバンドギャップ導出を表している．吸収端は，図 3.5(b) から分かるように  $285$ – $255$  nm にかけて 2 つ存在している．これは， $b$ ,  $c$  方向による価電子帯の構造を反映した偏光特性を示している．バンドギャップは，電界ベクトルを  $E$  とすれば， $E \parallel c$  に対しては  $4.52$ – $4.7$  eV， $E \parallel b$  に対しては  $4.79$ – $5.0$  eV との報告があり<sup>10,14,15</sup> 実験結果と対応する．なお，これらをひとくくりにしたバンドギャップは，図 3.5(a) の内挿図から求まるように約  $4.8$  eV である．ただし，透過率から求めた吸収係数  $\alpha$  は，基板の厚み約  $0.5$  mm を反映して計算上非常に小さくなってしまふ．例えばバンドギャップ付近では， $\alpha$  が  $10^2$   $\text{cm}^{-1}$  台であり非常に小さく現実の値を反映しない．そこで，反射を利用したエリブソメトリにより  $\alpha$  を求めた．図 3.6 は測定より求めた屈折率  $n$ ，消衰係数  $k$ ，そして  $\alpha$  である． $\alpha$  はバンドギャップ付近で  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  台であり，こちらが現実を反映した吸収係数であると考えられる．

この  $4.8$  eV というバンドギャップの値は，ワイドバンドギャップ半導体のなかでも非常に大きく，半導体として  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を捉えたときの最大の特徴である．

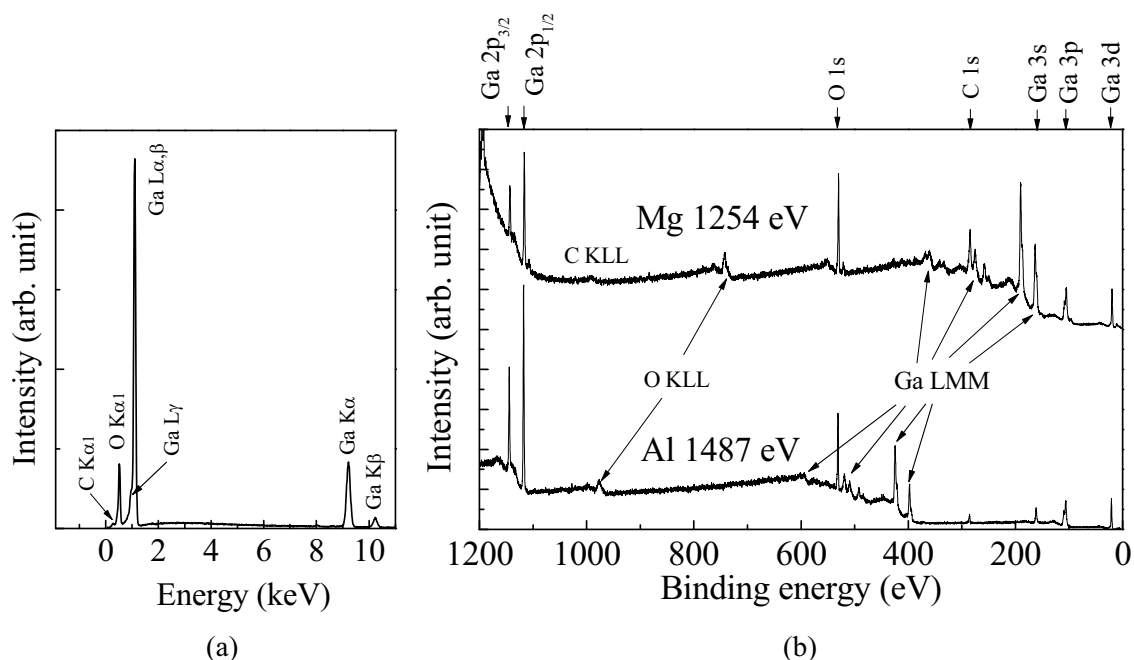


図 3.4  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板に対する (a)EDS および (b)XPS 結果．XPS において，X 線源には Al K $\alpha$  または Mg K $\alpha$  を用いた．

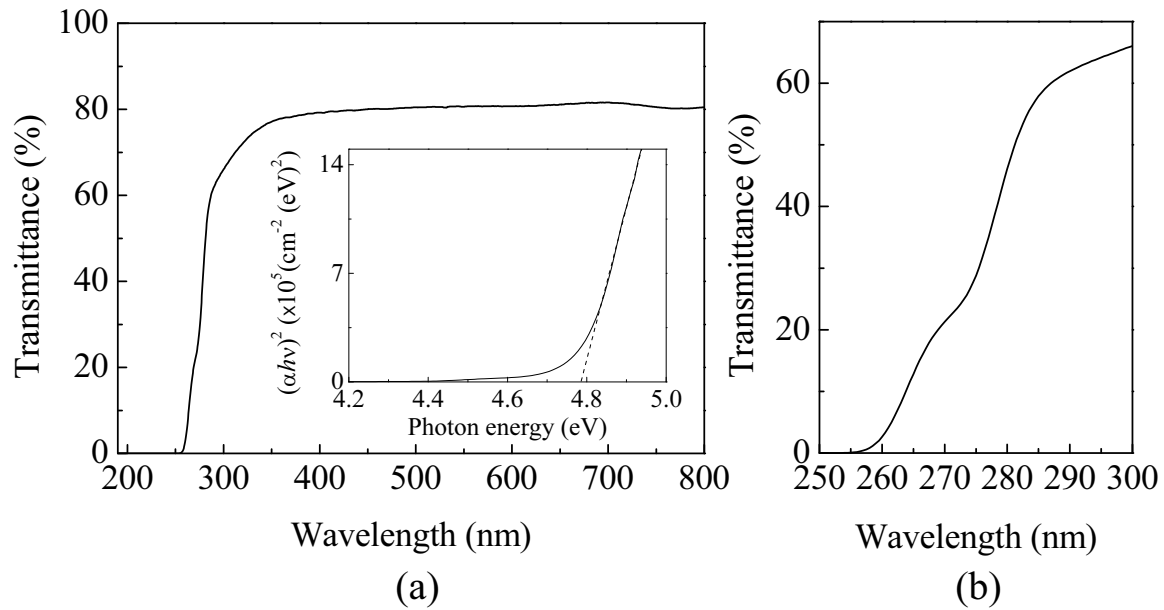


図 3.5 (a) 両面研磨  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) 基板の透過率 . (b) は (a) の短波長領域の拡大図 . 測定において, 参照試料には空気を用いた . (a) の内挿図は, フォトンエネルギー  $h\nu$  に対する吸収係数  $\alpha$  の特性の漸近線から光学バンドギャップを見積もった図である .

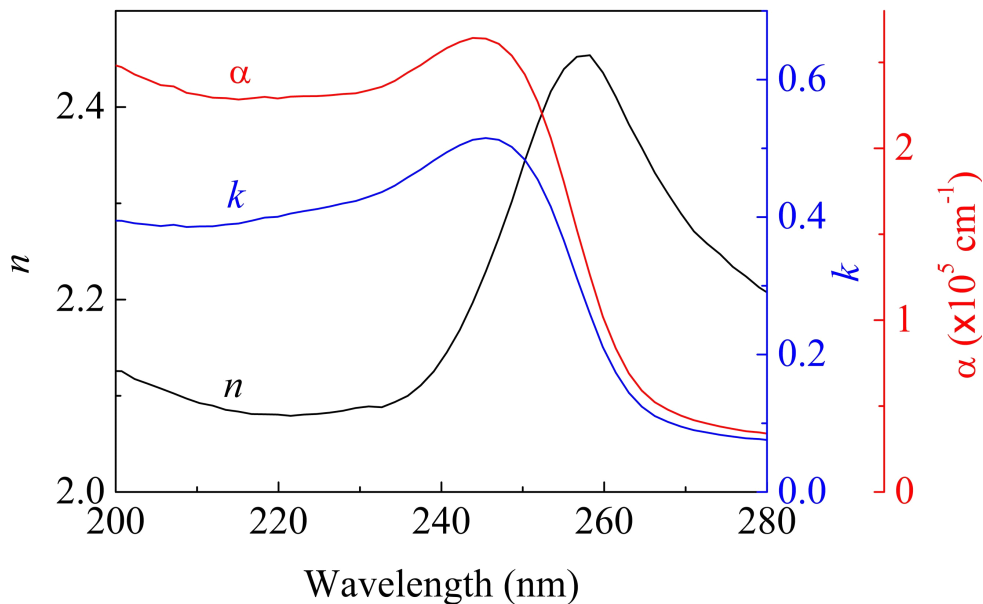


図 3.6 エリブソメトリより求めた屈折率, 消衰係数, 吸収係数 . ただし, 法線からの入射角は  $55^\circ$  である . また,  $E$  の基板表面への射影と  $c, b$  の間の角度がそれぞれ  $\pm 45^\circ$  になるようにした .

### 3.3 劈開性

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、半導体材料としては珍しく劈開性が強い。しかも、劈開性を示す方位が2つあることが知られている。<sup>2,16)</sup> 図3.7の模型に追加した面で示すように、1つは(100)に平行な面であり対称性から単位格子に2面存在する、もう1つは(001)に平行な面である。以後前者を(100)劈開面、後者を(001)劈開面と呼ぶ。<sup>17)</sup>

この劈開性ゆえに、もし単結晶基板を切り出す場合、その面方位は、(100)または(001)にしたほうがよい。本研究では、(100)基板を用いた。この(100)劈開面の間隔は、

$$\frac{1}{2}a \sin \beta \simeq 0.59 \text{ nm}. \quad (3.1)$$

である。これは、(100)基板の1ステップ高さが0.59 nmになることを示しており、AFMでも観測されている。<sup>18-20)</sup>

基板は劈開性が強いため、ピンセットで劈開面に沿って力を加えると簡単に劈開する。ただし、(001)劈開面に沿って綺麗に大面積の劈開面が得られるわけではなく、ほぼ垂直の(001)劈開面の影響を受けて図3.8の写真のように短冊状になる。ここで、比較的綺麗に劈開できた表面と、そうでない表面をAFMにて詳細に観測すると、図3.9(a), (b)のようになる。綺麗に劈開できた表面は、図3.9(a)のようにスキャン範囲が $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ であっても、表面がたった1つのテラス((100)劈開面)だけで構成されている。一方、比較的荒れて劈開した表面では、図3.9(b)のように(100)および(001)劈開面だけがテラスおよびステップとして確認できる。1ステップ高さも、図3.9(c)より約0.6 nmと理論と合致し他の面が現れていないことを示す。このことから、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は(100), (001)劈開面の影響が非常に強いと言える。これは、基板の加工を考えた場合不利である。例えば、(010)に平行に割ろうと試みても、(100), (001)劈開面が優先的に割れようとする。また、これは基板表面に異方性があるということであり、薄膜成長に影響を与えると予想できる。

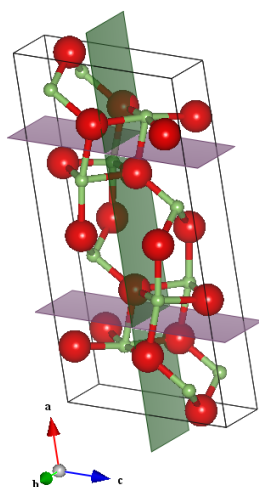


図 3.7  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単位格子中で劈開性が高い面の位置。

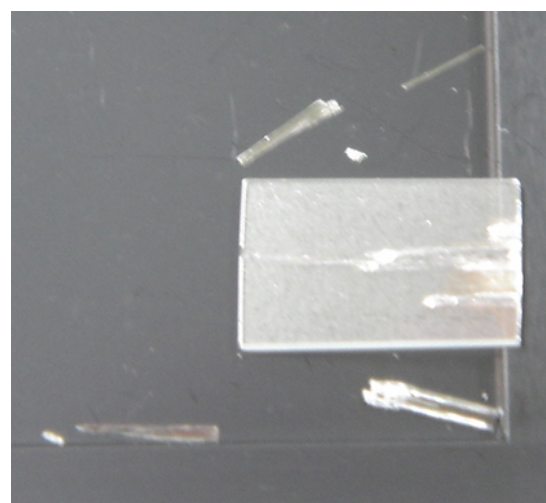


図 3.8 (100) 基板を劈開したときにできる結晶欠片の様子。

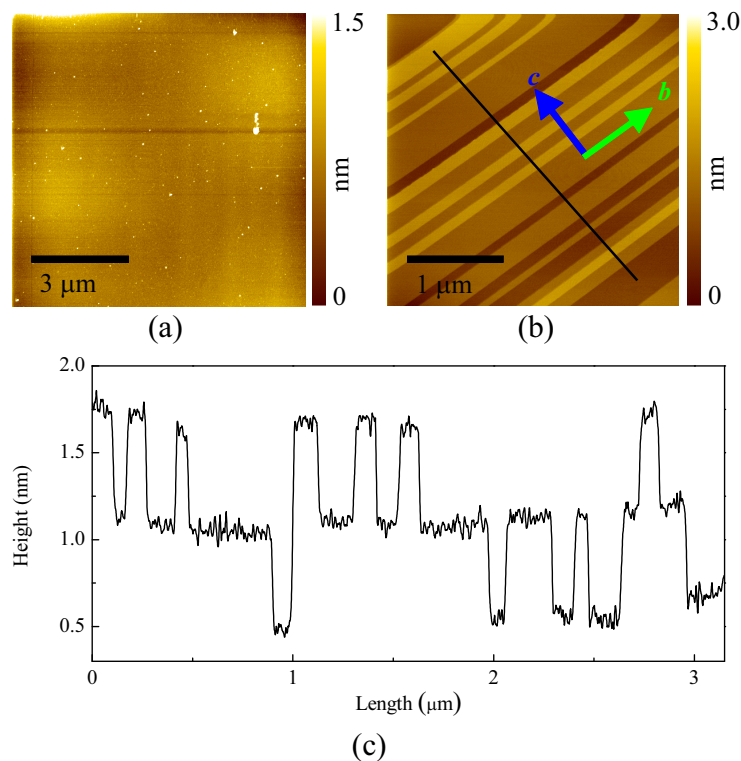


図 3.9 (a) 比較的綺麗に劈開できた表面と, (b) 比較的荒れて劈開された表面の AFM 像. (c)(b) 上の直線部の高さプロファイル. 図中の矢印は, 面内の  $b$  軸,  $c$  軸方位を示す.

### 3.4 熱処理特性

酸化物は熱処理と相性が良い. 非酸化物では, 熱処理雰囲気中にわずかでも酸素が混入すれば表面が酸化されてしまう. そのため, 熱処理炉は酸素が混入しないように高い気密性を確保しなければならない. 一方, 酸化物はすでに酸化されているので, 酸素を含む空気中で加熱することが許される. またその場合は安価な炉で熱処理を行うことができ, 簡便プロセスとなる. これは, 酸化物の大きな強みである. さらに,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の他の準安定相とは異なり 1000°C を超える熱処理に耐える.

以下  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の熱処理が有用なプロセスであることを, オーミック電極形成, 表面平坦化, 半絶縁層形成などいくつかの例を挙げて解説する.

#### 3.4.1 オーミック電極形成

半導体デバイスにオーミック電極は必須である. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のオーミック電極としては Ti が報告されているが,<sup>21-23)</sup> 我々は In を用いてオーミック電極形成を試みた. In は, 融点が 157°C の適度に柔らかい金属であり研究段階では重宝する.

まず,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板に真空蒸着ではなく直接 In 球を 2 つ張り付け, その  $I$ - $V$  特性からオーミック性の判断を行った. 特性はばらつくものの, 幾つかの基板に張り付けた In 電極は全てショットキー性を示した. そこで, この試料に熱処理を施した. この熱処理によって  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板と In 金属が混じり合う

と考えられる．そして，その界面において基板側から  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  混晶, In と徐々に変質し，バンドギャップが連続的に小さくなるとともにキャリア密度も増加してショットキー障壁が出来にくくなると考えられる．熱処理条件は以下の通りである．

|         |            |       |
|---------|------------|-------|
| • 雰囲気   | 酸素         | 窒素    |
| • 熱処理温度 | 400–1000°C | 800°C |
| • 熱処理時間 | 30 min     | 30 s  |

ここで，酸素雰囲気の熱処理は既製品の電気炉を用いた．一方，窒素雰囲気は既製品の気密性が悪いので図 3.10 のような小型のボード加熱型の炉を作製して用いた．この炉は RTA (rapid thermal annealing) が可能であり，窒素雰囲気の実験は RTA を想定して行った．なお，実験温度 800°C は NaCl の融点 801°C より温度較正した．

熱処理の結果，どちらの雰囲気でも 800°C 以上の熱処理で，図 3.11 に示すように  $I$ - $V$  特性が線形になり良好なオーミック特性が得られた．ここで注目すべきは，酸素雰囲気中 1000°C の高温熱処理に電極が耐えるという点である．真空蒸着などで形成した薄膜電極であれば確実に全て酸化されてしまうが，今回用いた In 球は体積が大きく酸化が内部まで届かないため強い酸化雰囲気でも電極を維持した．従来の不活性ガス中の RTA だけでなく，酸素雰囲気の熱処理においてもオーミック電極が可能であるということは，プロセスの自由度が広がることを意味する．

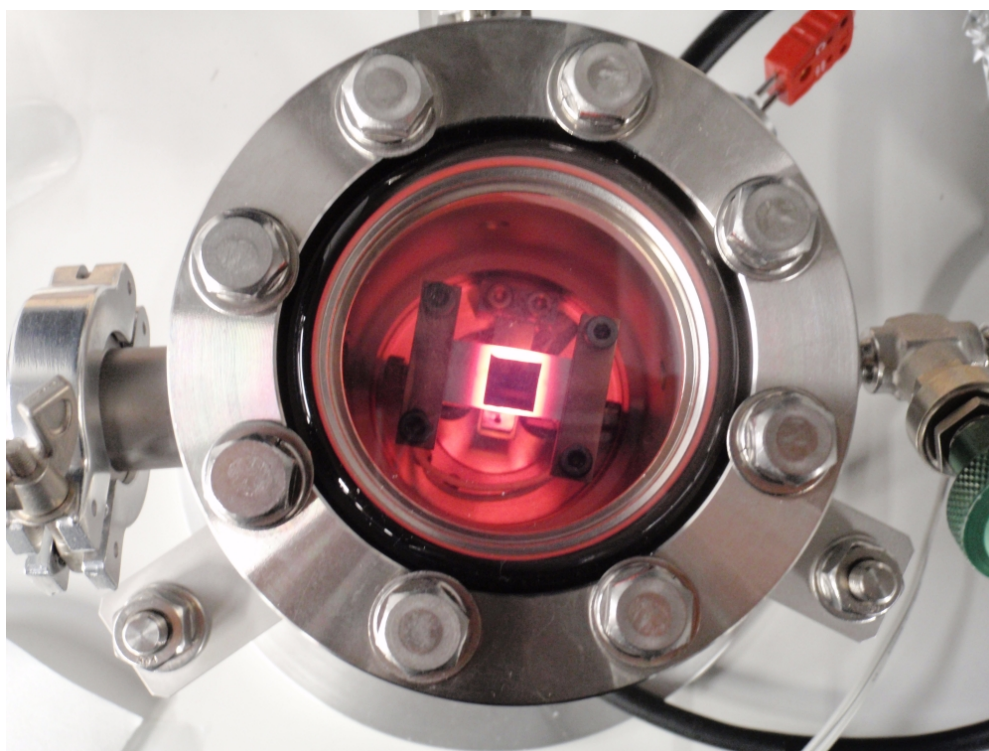


図 3.10 ボード加熱炉の様子．加熱されているのは Si 基板．

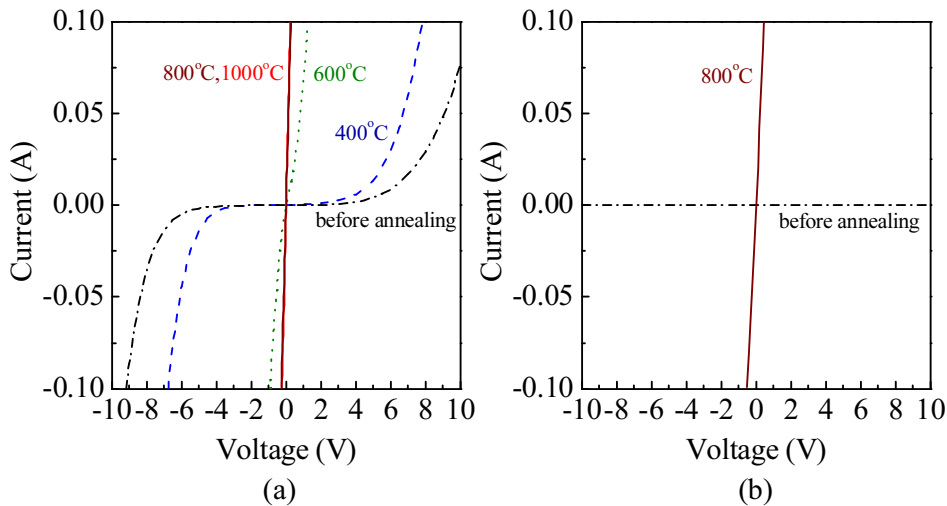


図 3.11 (a) 酸素雰囲気中 30 min 熱処理前後, および (b) 窒素雰囲気中 30 s 熱処理前後の In 電極間の  $I$ - $V$  特性.

### 3.4.2 熱処理による表面平坦化

一般的に CMP (chemical mechanical polishing) 後の基板は, 表面が荒れている. これは,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板においても同じであり, 図 3.12 の as-polished の AFM 像のように平坦ではあるものの表面に荒れが見られる. このような荒れは, 表面準位などとして表面に過敏なデバイス例えば電界効果トランジスタやショットキーダイオードに悪影響を与える. また薄膜成長にとっても望ましくない. そのため, 基板表面の荒れを整え, 綺麗に並んだステップエッジを形成する必要がある.

非酸化物基板の場合は, 酸化を防ぐために完全に酸素と隔離された状態で熱処理やガスエッチングを行なわねばならない. 一方, 酸化物基板の場合は, 大気中など酸素分圧下の熱処理という簡便な方法によって荒れを回復させることができる<sup>24,25)</sup> そこで,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板において酸素中の熱処理により表面のステップエッジを整えようと試みた.<sup>18)</sup> 熱処理条件は, 以下に示すとおりである.

- 酸素雰囲気
- 熱処理温度 600–1100°C
- 熱処理時間 3 h

図 3.12 に, 熱処理後の表面 AFM 像を示す. 熱処理温度が比較的低い 600°C では, テラス上に二次元島が複数散在していることが確認できる. これらの二次元島は, 熱処理温度が高くなるにつれて熱エネルギーによりテラス上を移動し, テラスよりもダングリングボンド密度が大きく原子を吸着しやすいステップやキンクに取り込まれていく. そして, 1000°C 付近でほとんどの二次元島が取り込まれステップエッジが綺麗に整えられている. これらは, 大気中における熱処理でも同様に達成でき, 簡便な方法であるため有用である.

ところで, ときどき図 3.13 の as-polished のように研磨剤が表面に残留している基板があったが, 図の annealed に示すように, 高温熱処理を用いれば研磨剤を除去することができた. よって, 研磨剤を除去



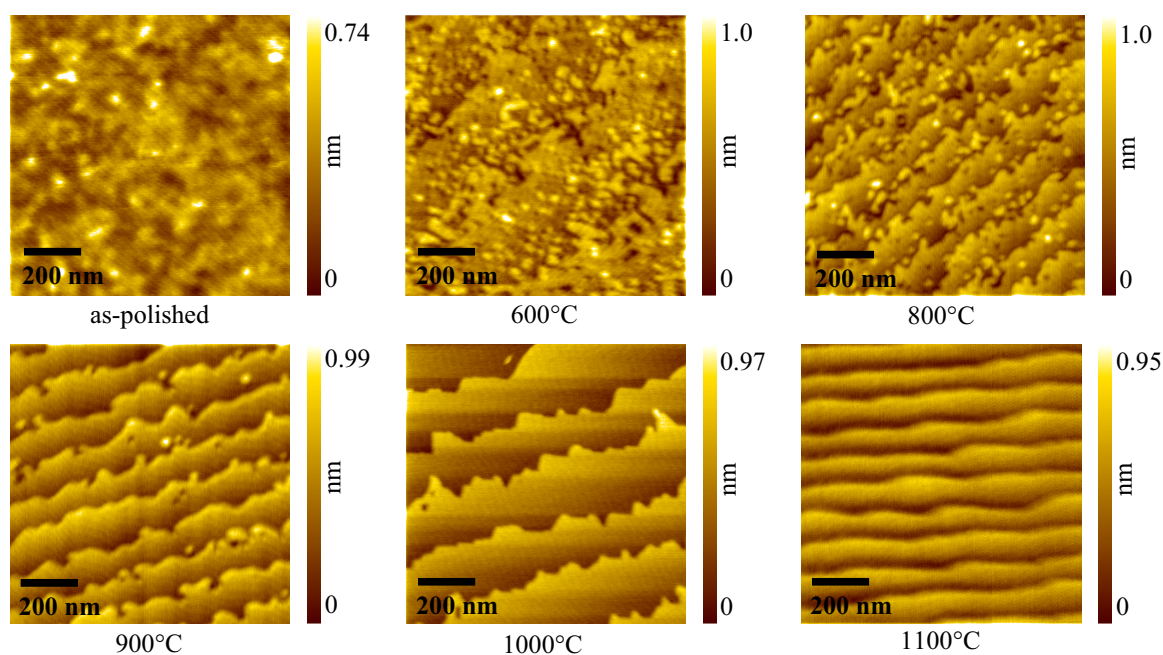


図 3.12 各熱処理温度における熱処理後の表面 AFM 像

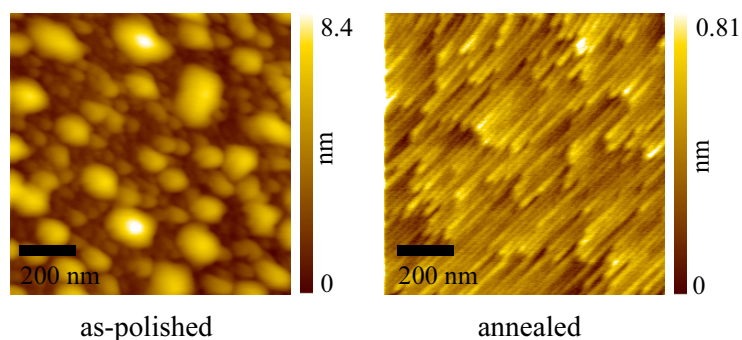


図 3.13 研磨剤が残留している場合の熱処理前後の表面 AFM 像．熱処理条件は，酸素雰囲気中 1100°C, 3h である．熱処理後の表面はオフ角が大きくステップがたくさん見えている．

する手段としても熱処理は有用である．

酸化物基板で綺麗にステップが並んだ表面は，AFM の高さ較正試料として用いることができる．これは，Si 基板の較正試料と比較して大気中で長期間安定，高温下でも測定可能，表面の最クリーニング可能という利点を持つ．すでに，c 面サファイア基板を用いた較正試料が並木精密宝石株式会社から販売されており，c 軸の  $1/6$  の 1 ステップ分の高さである 0.22 nm で較正が可能である．そしてここに，新たな選択肢として  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) の 1 ステップ分 0.59 nm が加わることも可能であろう．例えば，図 3.14(a) は 1100°C で 6 h 熱処理した後の表面の様子である．この図の直線上の高さプロファイルは図 3.14(b) のようになり，直線上にステップが 13 存在している．また，最高，最低のテラスはそれぞれ 7.87, 0.17 nm であり，平均ステップ高さは， $(7.87 - 0.17)/13 \approx 0.59$  nm となる．傾き補正にもよるが，この値と式 (3.1) の値のずれを調べることにより，AFM の要である高さ計測の信頼度が分かるだろう．

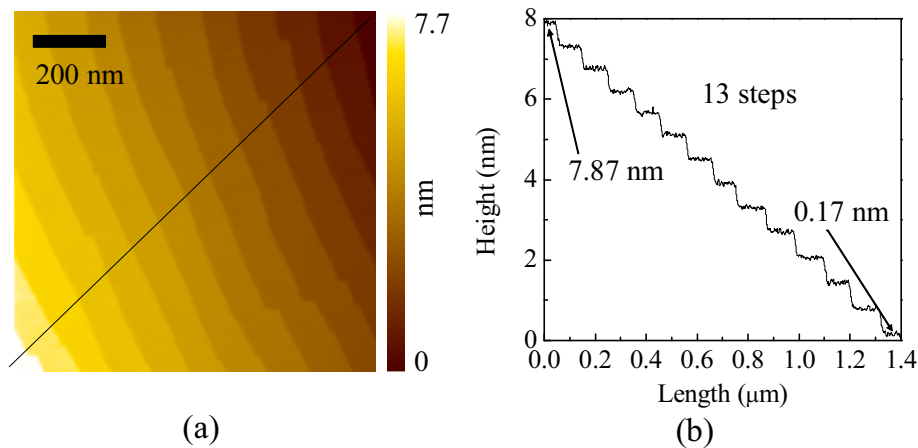


図 3.14 (a) テラスが平坦となるように傾き補正をしたステップエッジの整った表面．(b)(a) 上の直線部の高さプロファイル．

### 3.4.3 酸素雰囲気下における熱処理の効果

#### 半絶縁層の形成

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板は主に不純物ではなく酸素欠損により n 型伝導性を示す．つまり，酸素欠損を低減すれば，真性半導体に近づいていく．そして基板表面付近であれば，酸素雰囲気中の高温熱処理により酸素欠損の低減が期待できる．そして，半絶縁層が基板表面下に形成できると考えられる．もしもこの考えが正しいのであれば興味深い．

これは，すこし内容は異なるが Si の熱酸化による  $\text{SiO}_2$  形成と同じ考え方である．Si 上の  $\text{SiO}_2$  は，その存在や厚みを光干渉や  $C\text{-}V$  (capacitance-voltage) 測定の順方向電圧印加時の飽和容量値で認識できる．しかし，n 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  上の半絶縁  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  層は，その界面で光反射せず干渉が起こらない．さらに，界面にバンドオフセットが無いため通常の  $C\text{-}V$  測定では，順方向電圧印加時に直流の漏れ電流が大きく容量測定できない．

そこで，半絶縁層があると仮定して面積の異なる電極を用いたダブルショットキー  $C\text{-}V$  測定を行うことを考えた．これは，図 3.15 に示すように半絶縁層の表面に面積の異なるショットキー電極を形成し，その電極間で  $C\text{-}V$  測定を行う手法である．ここで，大小の電極面積を  $S_L, S_S$  とし，それぞれの電極下の空乏層幅 (半絶縁層も含む)  $d_L, d_S$  に対応する容量を  $C_L, C_S$  とすれば，測定される合成容量  $C_{\text{exp}}$  は  $C_L$  と  $C_S$  の直列接続であるので以下の式のようになる．

$$\frac{1}{C_{\text{exp}}} = \frac{1}{C_L} + \frac{1}{C_S} = \frac{d_L}{\varepsilon_r \varepsilon_0 S_L} + \frac{d_S}{\varepsilon_r \varepsilon_0 S_S}. \quad (3.2)$$

ここで， $\varepsilon_r, \varepsilon_0$  は， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の比誘電率約 10，真空中の誘電率である．この式において，電極面積比が大きく  $S_L \gg S_S$  であれば，

$$\frac{1}{C_{\text{exp}}} \simeq \frac{d_S}{\varepsilon_r \varepsilon_0 S_S} = C_S. \quad (3.3)$$

と近似でき，小さい方の電極に対してのみ  $C\text{-}V$  測定を行っていることになる．そして，ダブルショットキーであるので，順方向電圧印加時にも直流の漏れ電流がほとんどなく容量の飽和値が測定できる．

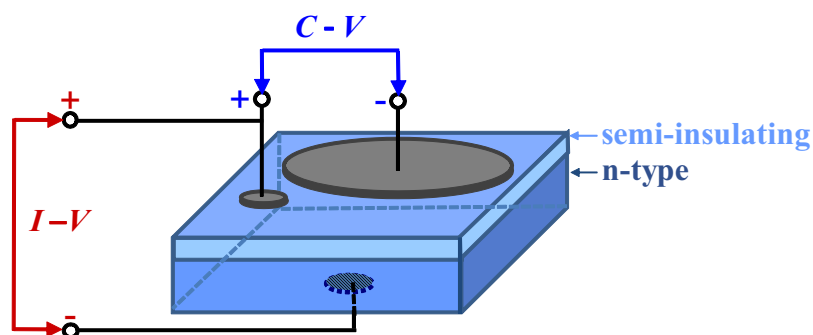


図 3.15  $I$ - $V$  およびダブルショットキー  $C$ - $V$  測定端子図．小さな電極は  $\phi = 200 \mu\text{m}$ ，大きな電極は  $\phi = 1 \text{ mm}$ ．

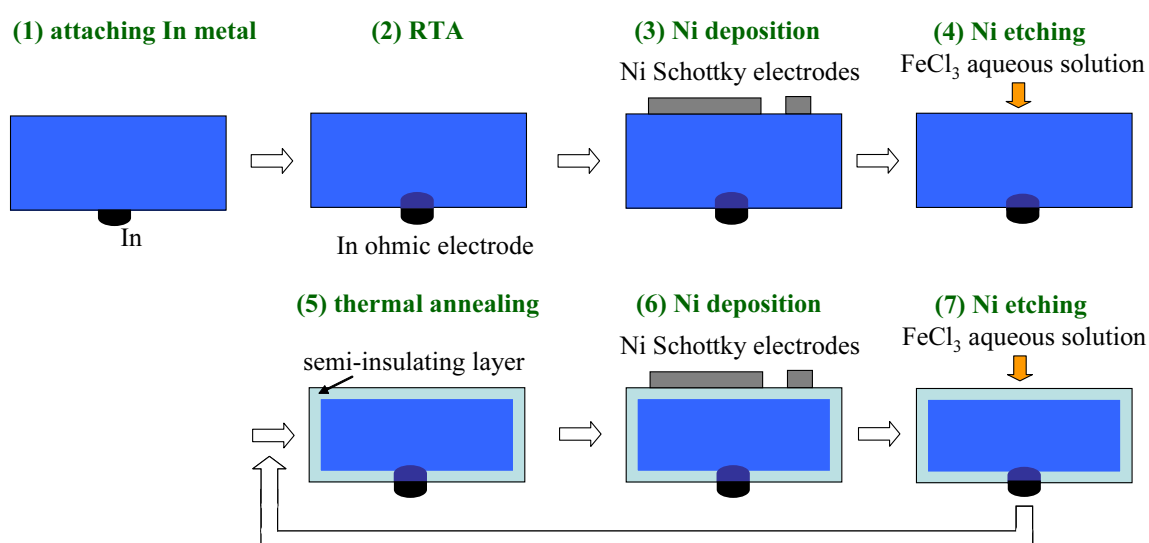


図 3.16 熱処理と Ni 電極形成除去プロセス．熱処理は最初の 1 回のみ (2) の窒素雰囲気中の RTA であり，その後は (5) の酸素雰囲気中の高温熱処理である．(7) のあとは (5) に戻る．

このダブルショットキー  $C$ - $V$  測定の手法を用いて酸素雰囲気中の高温熱処理による半絶縁層形成の証明するため，図 3.16 の一連のプロセスを同一の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板に対して行った．まず，3.4.1 節で示したように基板の裏に In を張り付け，窒素雰囲気中で  $800^\circ\text{C}$ , 30 s の RTA によりオーミック電極とした．そして，基板表面に Ni の円形電極を 50 nm 真空蒸着した．電極の直径  $\phi$  は 1 mm と  $200 \mu\text{m}$  であり，面積比は 25 : 1 である．その後，ダブルショットキー  $C$ - $V$  測定と  $I$ - $V$  測定を行い，塩化鉄 (III) 水溶液によって Ni 電極を除去した．そして次は酸素雰囲気中で熱処理を行い，電極形成，測定，電極除去を行った．その後，再び熱処理の工程に戻り作業を繰り返した．このようにして，以下の熱処理条件を経た基板に対して， $I$ - $V$ ， $C$ - $V$  測定を行い結果を比較検討した．

- 酸素雰囲気
- 熱処理温度  $1000^\circ\text{C}$
- 合計熱処理時間 0, 3, 9, 27 h      0 h は窒素中で RTA を行った試料を意味する．

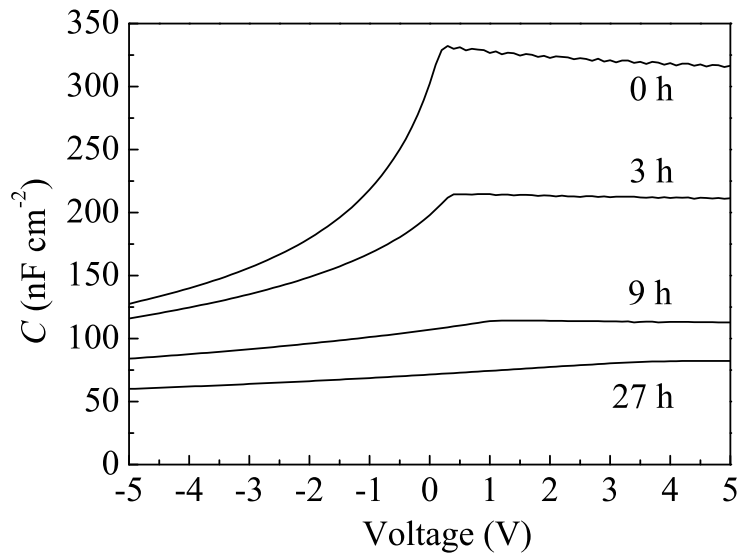


図 3.17 各時間熱処理した試料のダブルショットキー  $C$ - $V$  測定結果．測定周波数は 1 MHz．測定端子は，図 3.15 のとおり．

図 3.17 に各時間熱処理した試料のダブルショットキー  $C$ - $V$  測定結果を示す．ここで， $C$  は  $\phi = 200 \mu\text{m}$  の電極の単位面積あたりの容量と見なすことができる．ダブルショットキーであるので， $C$  は順方向電圧印加時にも測定でき飽和特性が観測できる． $C$  の飽和値を  $C_i$  とすれば，これは半絶縁層厚み  $d_i$  の容量に対応し，次式の関係がある．

$$C_i = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d_i}. \quad (3.4)$$

そして， $C_i$  が酸素雰囲気中の熱処理時間の増加に伴い単調に減少しているのので， $d_i$  が単調に増加していることが分かる．各熱処理時間 0, 3, 9, 27 h に対応する  $d_i$  は，それぞれ 26, 41, 78, 108 nm であった．つまり，酸素雰囲気中の高温熱処理により半絶縁層が形成され，その厚みが熱処理時間とともに大きくなることが示された．

ところで，酸素雰囲気中でまだ熱処理を行っていない 0 h の試料において， $d_i$  は 0 nm であるべきだがわずかに厚みがあるように見えてしまう．これは， $C_i$  測定時に  $\phi = 200 \mu\text{m}$  の電極下に空乏層がほとんど存在せず， $\phi = 1 \text{ mm}$  の電極下の空乏層広がりによる容量の方が小さくなり，それが反映されたものと解釈できる．つまり，式 (3.2) において  $d_S \simeq 0$ ， $d_L = \text{有限値}$  の状態に対応し，電極面積比による式 (3.3) の近似が成り立たない状況である．よって，式 (3.3) は半絶縁層が形成され， $d_S$  が有限値を持つ場合のみ有効である．

さて，その種々の厚みの半絶縁層が存在する基板に対して  $I$ - $V$  測定を行った結果を図 3.18 に示す．0 h の試料は半絶縁層のない普通のショットキーダイオードであるが，図 3.18(a) から明かなように，順方向の電流の上昇率が最も大きい．その電流密度  $J$  は，素電荷  $e$ ，印加電圧  $V$ ，熱エネルギー  $kT$ ，理想因子  $n$  より，次式で表される．

$$J \propto \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right). \quad (3.5)$$

この式にフィッティングして求めた  $n$  値は 1.1 であり，再結合電流が少ない比較的良好なショットキーダイオードであることが示された．しかしながら，半絶縁層が形成されそれが厚くなるにつれて直列抵抗が

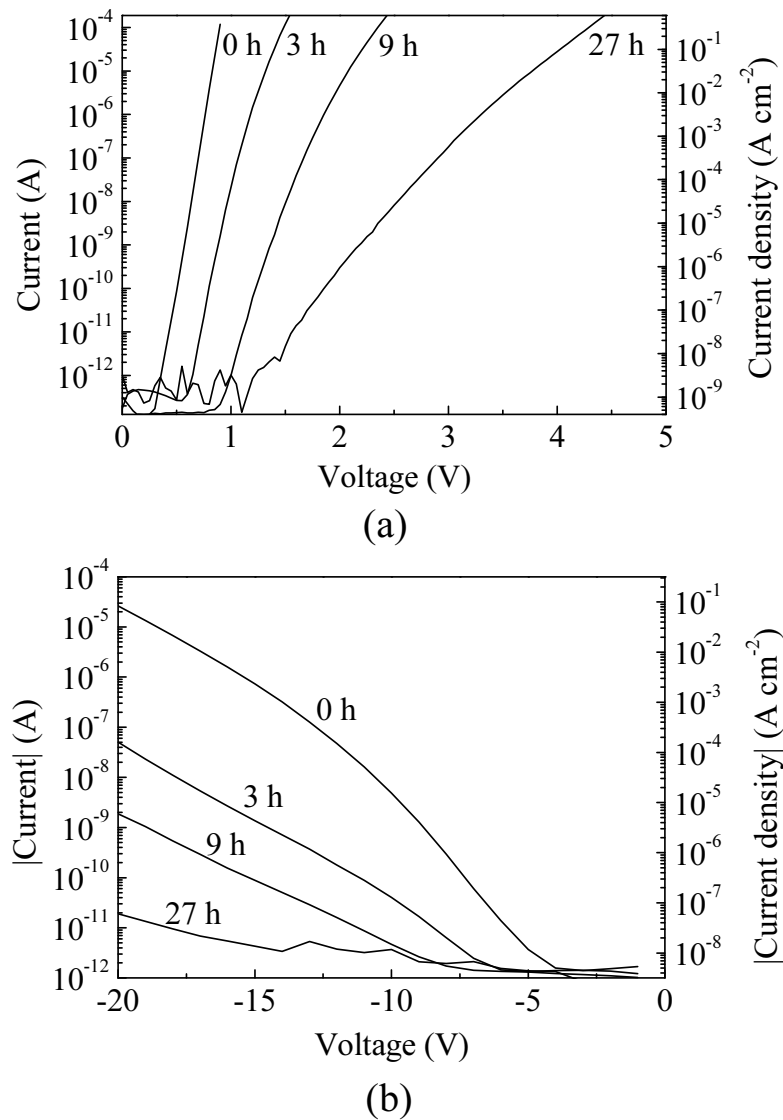


図 3.18 各時間熱処理した試料の *I-V* 測定結果．(a)，(b) はそれぞれ順方向，逆方向測定結果．測定端子は，図 3.15 のとおり．

大きくなり順方向電流の上昇率が下がっていく．これは普通のショットキーダイオードの順方向特性には従わないが，あえて *n* 値を求めると，熱処理時間 3, 9, 27 h のときそれぞれ 1.4, 2.1, 5.8 となり特性は悪化していく．一方，逆方向特性は図 3.18(b) に示すように半絶縁層厚みが大きくなるにつれて漏れ電流が小さく特性は良好になっていく．

以上，酸素欠損で *n* 型伝導性を示す酸化物単結晶基板の特徴を活用して，酸素雰囲気中の高温熱処理により，半絶縁層が形成されることについて述べた．なお，この基板表面は 3.4.2 節で示したようにステップエッジが揃った理想的な結晶面である．ゆえにこの構造は，*n* 型半導体基板上に単結晶半絶縁膜をレイヤーバイレイヤーかステップフロー成長させたものと同等と見なすことができる．それが，熱処理という簡便な方法で作製できることは， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の大きな利点である．次節では，ダブルショットキー *C-V* 測定結果を用いて，この構造のバンドダイヤグラム解析について詳細に説明する．

## 半絶縁層の解析

熱処理により、半絶縁  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と n 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の接合 (便宜上 i-n 接合と呼ぶ) が作製できることが示された。この接合は、 $\text{SiO}_2$ -n 型 Si などの i-n 接合とはことなり、以下の特徴を持つ。(1)i-n 界面に蓄積電荷がない。(2)i-n 界面にバンドオフセットが存在しない。(3)i, n 層の誘電率が同じ。(4)i 層の電界が n 層の空乏層により決定され、その値は接合面で一致する。それゆえ、その半絶縁層に電極を形成したバンドダイヤグラムは通常の MIS (metal insulator semiconductor) 構造と異なり図 3.19 のようになる。ここで、 $E_C$ ,  $E_V$ ,  $d_n$ ,  $\Psi_n$ ,  $V_d$ ,  $F$ ,  $N_d$  は、それぞれ導電帯底、価電子帯頂上、n 層に広がる空乏層厚、n 層の空乏層に印加された電圧、拡散電位、半絶縁層内の電界強度、イオン化ドナー密度を表す。

このバンドダイヤグラムを前節で述べたダブルショットキー  $C$ - $V$  測定で解析できれば有用である。そこで、解析式を導出する。まず、 $C_n$  を n 層の空乏層の単位面積あたりの容量とすれば、 $C$  は  $C_i$  と  $C_n$  の直列接続であるので、以下の式が成立する。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_n}, \quad (3.6)$$

$$C_n = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d_n}. \quad (3.7)$$

また、n 層の空乏層において、教科書などでよく知られた以下の式が成り立つ。

$$\frac{1}{C_n^2} = -2 \frac{\Psi_n}{e \epsilon_r \epsilon_0 N_d}, \quad (3.8)$$

$$F = -\frac{e N_d}{\epsilon_r \epsilon_0} d_n. \quad (3.9)$$

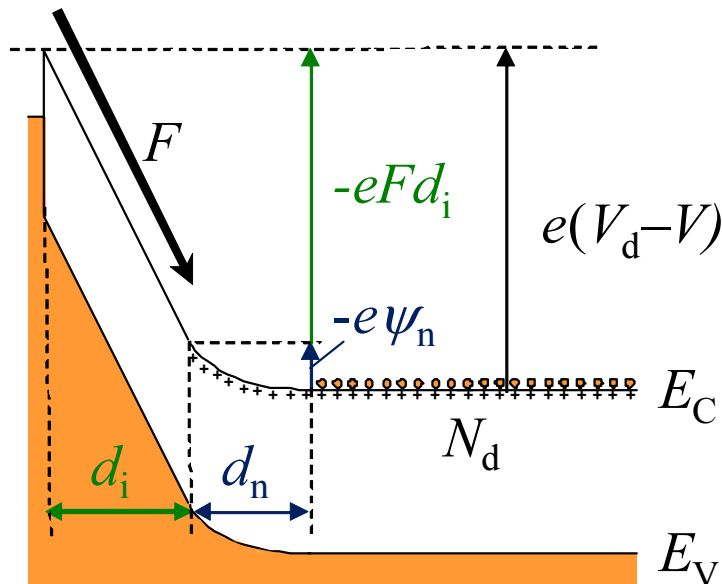


図 3.19 同一材料の i-n 接合上にショットキー電極を形成した場合のバンドダイヤグラム。

式 (3.6) を 2 乗して，上に挙げた (3.4), (3.6), (3.7), (3.8), (3.9) 式を適応し変形していくと，

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_i^2} + \frac{1}{C_n^2} + 2\frac{1}{C_i C_n}, \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_i^2} = -2\frac{\Psi_n}{e\varepsilon_r\varepsilon_0 N_d} + 2\frac{d_n d_i}{\varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2}, \quad (3.11)$$

$$= -2\frac{\Psi_n}{e\varepsilon_r\varepsilon_0 N_d} - 2F\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0}{eN_d d_n} \frac{d_n d_i}{\varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2}, \quad (3.12)$$

$$= -2\frac{\Psi_n + Fd_i}{e\varepsilon_r\varepsilon_0 N_d}. \quad (3.13)$$

となる．ここで， $V_d - V = -(\Psi_n + Fd_i)$  であるので，

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_i^2} = 2\frac{V_d - V}{e\varepsilon_r\varepsilon_0 N_d}. \quad (3.14)$$

となる．さらに式 (3.6), (3.7), (3.9), (3.14) より，

$$F = -\frac{eN_d}{C_n}, \quad (3.15)$$

$$= -eN_d \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_i} \right), \quad (3.16)$$

$$= -eN_d \left( \sqrt{\frac{1}{C_i^2} + 2\frac{V_d - V}{e\varepsilon_r\varepsilon_0 N_d}} - \frac{1}{C_i} \right). \quad (3.17)$$

なる式が導出できる．また，この式 (3.17) に式 (3.4), (3.7), (3.9) を代入すれば，

$$d_i + d_n = \sqrt{d_i^2 + 2\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0 (V_d - V)}{eN_d}}. \quad (3.18)$$

となる．

以上導出した解析式により  $C$ - $V$  測定結果を分析すれば， $C_i$ ,  $d_i$ ,  $V_d$ ,  $N_d$  が分かり， $F$  と  $d_i + d_n$  の電圧依存性を推定することができる．そして，それらの値からバンドダイヤグラムを描くことができる．なお，この  $C$ - $V$  測定の結果から各値を導出する具体的手法は次節で述べる．

### 3.5 基板の逆方向電流特性

ワイドギャップ半導体研究分野の 1 つにパワーデバイスを目指したものがある．ワイドギャップ半導体は，基本的にイオン化率が小さく，高い絶縁破壊電界を持つとされている．現在，研究の主流となる材料は (4H-)SiC (3.3 eV), AlGaN (3.4–6.1 eV), diamond (5.5 eV) である．SiC は，高品質大口径基板の入手性，伝導型制御性，Si プロセス適応可などの優位点から最も発展している．AlGaN 系は，GaN 基板に難があるものの，ヘテロエピタキシー技術などの発展により，バンドオフセットを必要とする高周波デバイスの進歩が目覚ましい．diamond は，究極の半導体ではあるが，大口径単結晶が得られないという問題を抱える<sup>26–28)</sup> 一方，酸化物ワイドギャップ半導体は，一般的に上記の半導体よりも安定であり単結晶基板も容易に作製できるのにもかかわらずこの分野であまり注目されない．

そこで我々は， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が酸化物半導体の中でも最大級のバンドギャップ 4.8 eV を持ち，大口径単結晶基板も高速成長できることに注目した．もし， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板が高い絶縁破壊電界を持つのであれば，

将来  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を用いたパワーデバイスの研究が生まれ、かなりの速度で発展するのではないだろうか。その動機付けのため、我々は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶基板にショットキー性電極を形成した簡単な構造を作製した。そして、そのバンドダイアグラムを解析し、逆方向電圧電流特性を調べ、どの程度の電界に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板が耐えうるか調べた。<sup>29)</sup>

実験には、アンドープ n 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) 基板を用いた。通常のパワーショットキーダイオードは、n もしくは  $n^+$  型基板上に  $n^-$  型のドリフト層を薄膜成長させ、ショットキー電極終端処理として  $\text{SiO}_2$  などの絶縁体でフィールドプレート<sup>30)</sup>を形成している。しかし、 $n^-$  型の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の成長条件は探索できていなかった。そこで、 $n^-$  型薄膜の代わりに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板を酸素雰囲気中で高温加熱し 3.4.3 節で述べた半絶縁層を形成して利用することにした。この半絶縁層表面は、3.4.2 節で示したようにステップエッジが整い、逆方向漏れ電流の少ないショットキー電極形成には最適である。ただし半絶縁層は、図 3.18 で示したように、測定したい逆方向電圧電流特性を向上させるが、順方向特性は劣化させる。よってこの構造はあくまで逆方向特性の評価にしか用いることができない。なお、フィールドプレートは省略した。

素子作製プロセスを図 3.20 に示す。はじめに In 金属を基板の裏に張り付けた。そして、酸素雰囲気中で  $1000^\circ\text{C}$ 、3 h 熱処理を行った。3.4.1、3.4.2、3.4.3 節で説明したように、この熱処理で、In はオーミック電極化し、表面は原子レベルで平坦化され、半絶縁層が形成された。その後、ショットキー電極として Au を 300 nm 真空蒸着した。なお、ダブルショットキー  $C\text{-}V$  測定が可能となるように、電極は  $\phi = 1$  mm と  $200\ \mu\text{m}$  の面積が異なる円形とした。

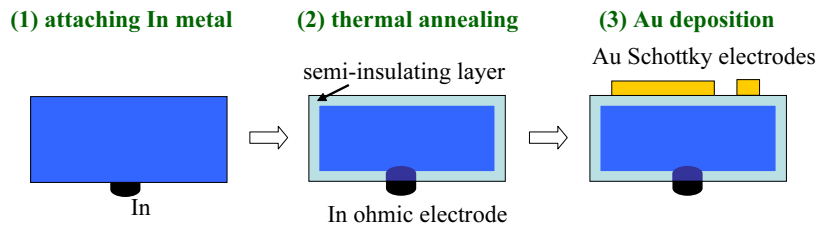


図 3.20 評価用素子作製プロセス。

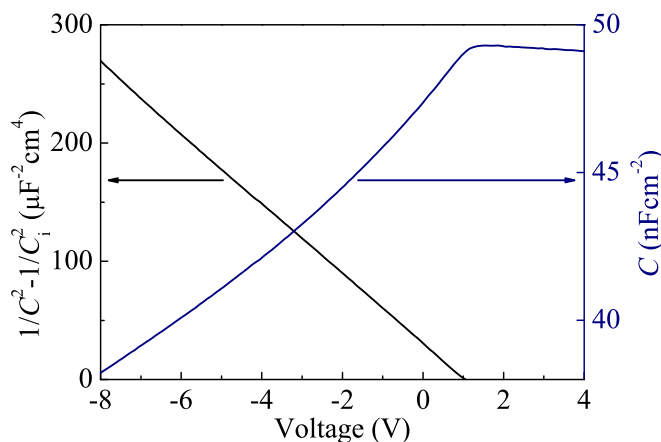


図 3.21  $C$  と  $1/C^2 - 1/C_i^2$  の電圧依存性。測定周波数は、100 kHz。測定端子は、図 3.15 のとおり。



まず、ダブルショットキー  $C-V$  測定を行った。図 3.21 の  $C$  はその結果である。これを解析し、図 3.19 に示したバンドダイアグラムの各値を具体的に求める。図より  $C$  は拡散電位以上の順方向電圧を印加したときに飽和特性を示すが、その飽和値は  $C_i = 4.9 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$  と読み取れる。 $C_i$  を式 (3.4) に代入すれば、半絶縁層厚み  $d_i = 180 \text{ nm}$  が得られる。次に、式 (3.14) の左辺  $1/C^2 - 1/C_i^2$  を図 3.21 のようにプロットする。このプロットは拡散電位以下の電圧印加時に線形になり、傾きと切片を式 (3.14) の右辺と対応させれば、イオン化ドナー密度  $N_d = 4.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と拡散電位  $V_d = 1.0 \text{ V}$  が得られる。ここで、式 (3.17) および式 (3.18) から、半絶縁層内の電界  $F$  および合計空乏層厚み  $d_i + d_n$  の逆方向電圧依存性の関係式が得られる。また、それらの関係を図示すると図 3.22 のようになる。このように、ダブルショットキー  $C-V$  測定を解析すれば、逆方向電圧から電界強度を求めることができ、耐電界特性を調べることができる。

次に、図 3.15 に示す端子配置で  $I-V$  測定を行った。図 3.23 は、印加電圧が小さな領域での電流電圧特性を表す。整流特性は確認できるが、半絶縁層が直列抵抗となり順方向特性は良くない。しかしながら、逆方向特性は良好である。

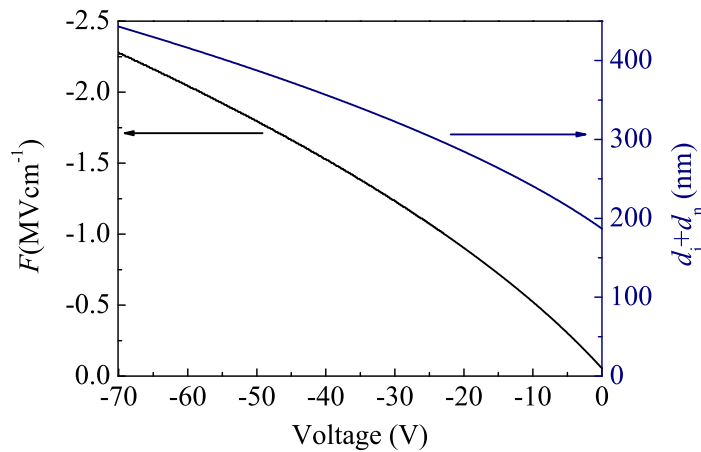


図 3.22  $F$  と  $d_i + d_n$  の逆方向電圧に対する理論計算結果。

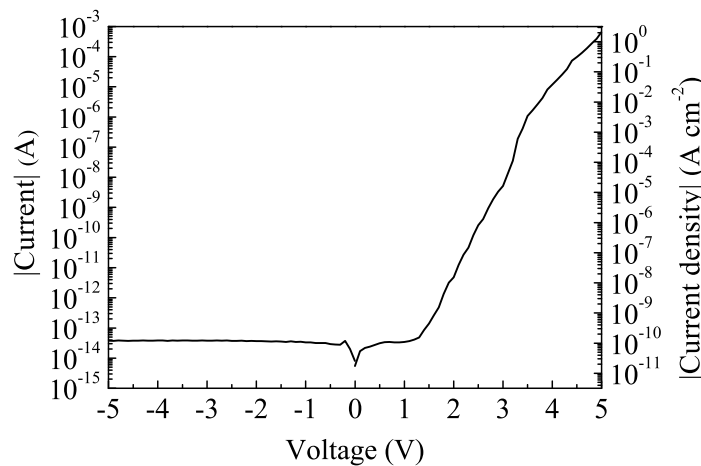


図 3.23 低バイアス領域での電流電圧特性。

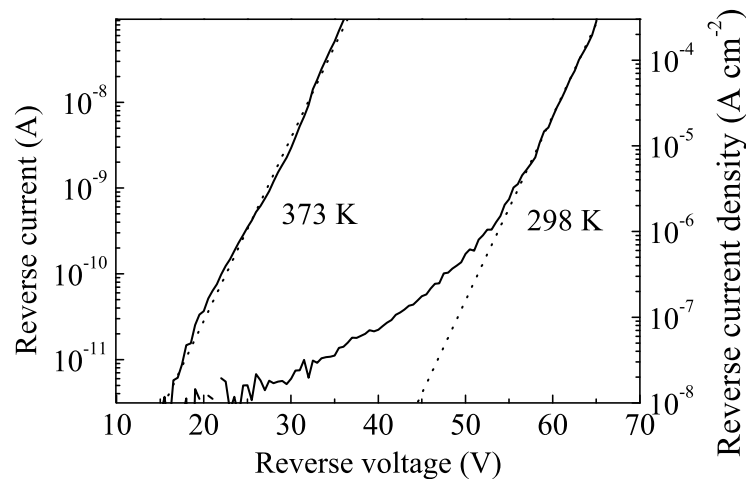


図 3.24 測定温度 298, 373 K における，逆方向電圧印加時の逆電流特性．実線は実験値，点線は実験値を式 (3.19) にフィッティングした結果．

より大きな逆方向電圧を印加した時の特性は，図 3.24 に示すようになる．室温 298 K において，逆方向電圧の増加と共に逆方向電流も増加している．しかしながら， $-65$  V 印加時においても，逆電流密度が  $2.9 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> であり絶縁破壊していない．\*1このときの半絶縁層内の電界強度と合計空乏層厚みは，図 3.22 より 2.2 MV/cm と 430 nm であった．すなわち，2.2 MV/cm まで素子は絶縁破壊しなかった．

ここで，逆方向電流特性について検討する．図 3.24 より，室温よりも 373 K で測定した方が明らかに逆方向の漏れ電流が大きい．この温度依存性から，雪崩増幅ではなくトンネル効果によって逆電流が増加し破壊すると考えられる．さらに，大きな逆方向電圧印加時に電流密度が片対数目盛において線形である．このことから，他のワイドギャップ半導体同様<sup>31-33</sup> 逆方向電流はトンネル効果の中でも TFE (thermionic field emission) に支配されていると思われる．この TFE 理論では，ショットキー電極にある電子が，熱エネルギーの力を借りてショットキー障壁のより薄い部分をトンネルすることにより逆方向電流が流れる．その理論によれば，逆方向電圧  $V_R$  と逆方向電流密度  $J_R$  の間に以下の式が成り立つ<sup>34</sup>

$$J_R = J_S \exp \left\{ \left( \frac{1}{kT} - \frac{1}{E_{00} \coth(E_{00}/kT)} \right) eV_R \right\}. \quad (3.19)$$

ここで， $J_S$  は指数関数を含まず  $V_R$  の依存性が小さな項である． $E_{00}$  はトンネル確率の指標であり，この式と実験結果とのフィッティングにより，298 K のときは  $E_{00} = 5.0$  meV，373 K のときは  $E_{00} = 6.6$  meV であった．これらの値は室温のエネルギーに近く，TFE 理論を支持している<sup>34</sup>

以上，ショットキー電極の逆方向特性から，2.2 MV/cm においても  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は絶縁破壊しないことが示された．また，その逆方向電流はトンネル効果が主であり TFE 理論で記述できることが分かった．ただし，この実験で使用した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の (400) 回折での XRD  $\omega$  スキャン FWHM は 212 arcsec と大きい．さらに，電極をフィールドプレートで終端していないため， $C$ - $V$  で解析した電界強度よりも強い電界が電極端に印加されている可能性がある．すなわち，これらのトンネル性，Si や SiC に比べて劣る結晶品質，電極未終端などを考慮すれば， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 本来の絶縁破壊電界は 2.2 MV/cm よりもかなり

\*1 本研究では，逆方向電流密度が  $1 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> に達したとき破壊すると定義した．

大きく、SiC の  $3 \text{ MV/cm}^{28)}$  に勝るとも劣らないと予想できる．よって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  でパワーデバイスを  
目指した研究は非常に有望であり、今後開拓していくべき分野であると言える．

### 3.6 基板のウェットエッチング

半導体デバイス作製においてエッチング技術は重要である．それは素子分離や構造作製に有効な手段で  
あり、よく知られている半導体には有効なエッチング手法が示されている． $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に関しては室温で  
HF 水溶液を用いたエッチングが報告されているものの、そのエッチング速度は数  $10 \text{ nm/h}$  と遅く実用  
上問題がある．<sup>35)</sup> それゆえ、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に対する有効なエッチング手法を示す必要がある．

エッチングにはドライエッチングとウェットエッチングがあるが、ここでは簡単な設備で取り組める後  
者を試みた．まず、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と同じ III 族酸化物であるサファイアのウェットエッチングが参考になると  
考えた．サファイアは GaN 成長用基板として十分な研究がなされており、ウェットエッチャントも加熱  
した  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が有効であることが調べられている．<sup>36)</sup> そこで我々は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に対して加熱し  
た  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  によるエッチングを試みた．<sup>37)</sup>

ウェットエッチングを詳細に調べるため、図 3.25 に示す工程で実験を行った．まず、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(100)$  基  
板の表面に  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に不溶の  $\text{SiO}_2$  マスクを形成した． $\text{SiO}_2$  は、スピンオンガラス (東京応化工  
業 T2 Si-59000-SG) を用いて作製した．基板表面にスピンコートで塗布し、 $150^\circ\text{C}$  で  $2 \text{ min}$  硬化させ、  
 $900^\circ\text{C}$  で  $30 \text{ min}$  焼成した．この焼成により、密度の高い膜厚  $200 \text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  マスクが形成できた．そ  
の後、リソグラフィと HF エッチングにより  $\text{SiO}_2$  マスクにパターンを形成し、レジストは除去した．

エッチャントには、 $85 \text{ wt}\%$  の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  と  $97 \text{ wt}\%$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いた．室温では  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  はほとん  
どエッチングされないため、シャーレにそれらの酸を注ぎ、ホットプレートで約  $100^\circ\text{C}$  以上に加熱した．  
酸の温度は放射温度計で計測し、温度が安定したら試料を浸した．エッチング後、HF エッチングで  $\text{SiO}_2$   
マスクを除去した．エッチング深さは段差計により計測した．

ここで、ウェットエッチングの反応について簡潔に述べる．基板表面の原子数は常に一定であるため、  
エッチング速度は次の一次反応式で表すことができる．

$$r = kC = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C. \quad (3.20)$$

$k$ ,  $C$ ,  $A$ ,  $E$ ,  $R$ ,  $T$  は、速度係数、エッチャントのモル濃度、定数、活性化エネルギー、ガス定数、ケルビ  
ン温度である．エッチング反応は、エッチャントを消費するが、全体量に対しては無視できるので、 $C$  は

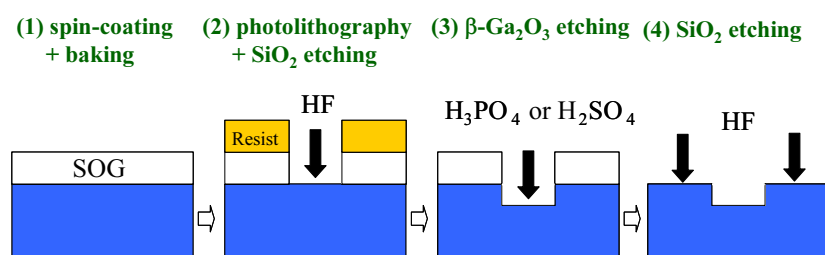


図 3.25 エッチングの工程図．

一定とみなせる．結局， $r$  は  $k$  に比例し以下のアレニウス式に従う．

$$r \propto k \propto \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3.21)$$

図 3.26 に，アレニウス表記した各温度における  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のエッチング速度を片対数目盛で示す．一見して分かる通り，100°C 台の比較的低温で数～数 100 nm/min の十分なエッチング速度が得られている．なお，図中の温度でエッチングした試料の表面には，SEM や EDS で確認する限り硫酸塩や燐酸塩などの残留物は見られず正常なウェットエッチングであることを確認した．また，対数目盛で直線近似できることからエッチング速度が，式 (3.21) で示したアレニウス式に従い，この温度範囲で特異なことが起きていないことが分かる．エッチング速度自体は H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中の方が，図 3.26 に示す範囲の温度では大きい．一方，H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> エッチングにおける活性化エネルギーは，それぞれ 84.5, 110 kJ/mol であり，温度上昇に対するエッチング速度増加率は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中の方が大きい．

しかしながら，190°C 以上の高温 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> エッチングは，基板表面に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に不溶の多結晶膜が形成してうまく進まないことが判明した．図 3.27(a), (b) は，190°C の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に基板を 10 min 浸したときの表面，断面 SEM 像である．基板表面が抉れ，表面に多結晶堆積物があることが確認できる．図 3.27(c) に示す XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果からも，新たに出現した回折ピークとしてその存在が確認できる．EDS による組成分析では，この堆積物には，Ga, S, O が含まれており，それぞれ 8.9 : 12.5 : 78.6 の比率であった．このことから，この多結晶堆積物は高温 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の反応によって形成した硫酸塩 Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> と Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ·  $x$ H<sub>2</sub>O の混合物であることが示された．これは，高温 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> とサファイアの反応で Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> や Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 17H<sub>2</sub>O などの硫酸塩が形成することと同様であると考えられる．<sup>36)</sup> 結局，エッチング速度および堆積物の有無を考慮すれば， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対するウェットエッチャントは H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> が好ましいと示された．

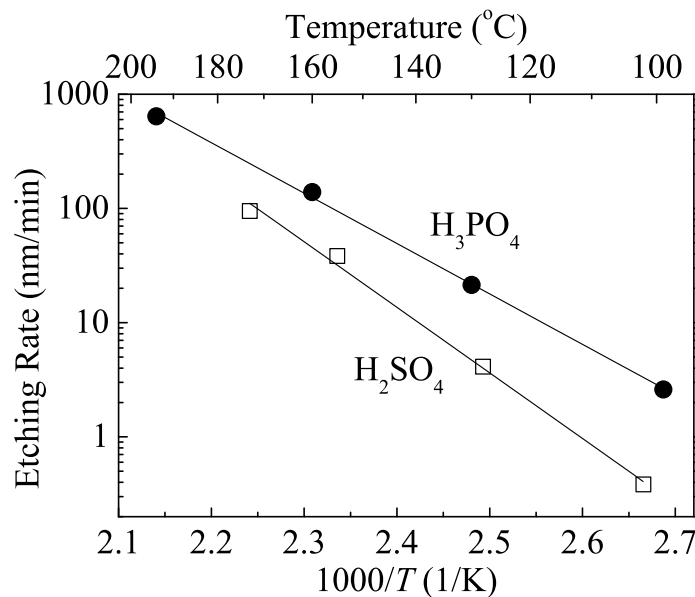


図 3.26 各温度に対する H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> による  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) のエッチング速度．直線は，各点をアレニウス式に近似して得た．

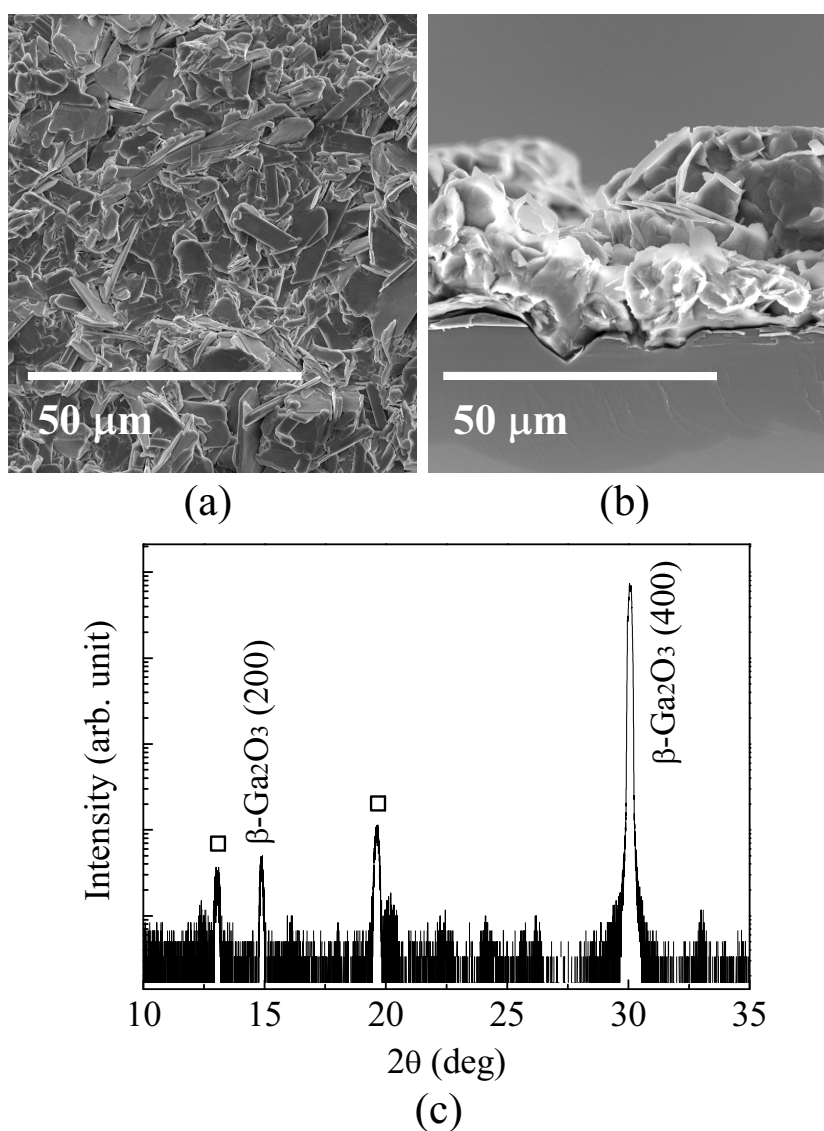


図 3.27  $190^\circ\text{C}$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に基板を 10 min 浸したときの (a) 表面, (b) 断面 SEM 像. (c) その試料に対する XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果.  $\square$  は, 表面を覆う多結晶薄膜からの回折ピークを示す.

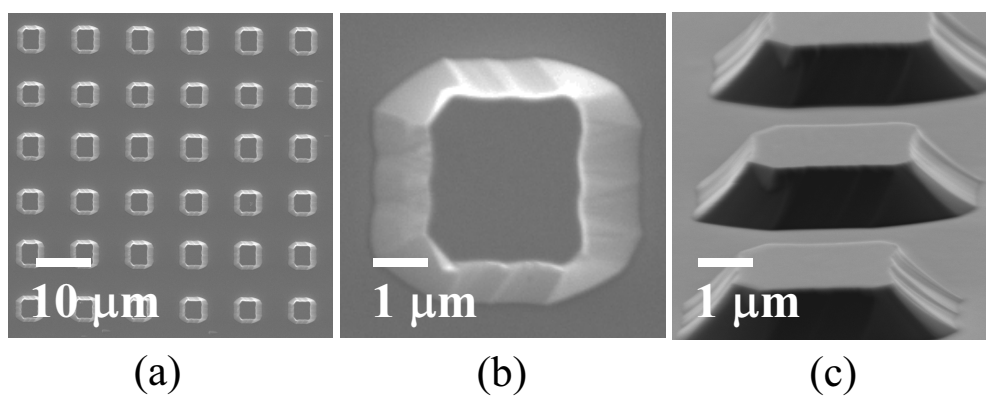


図 3.28 格子状エッチングパターン of SEM 像. (a) と (b) は異なる縮尺の表面像, (c) は斜めから見た像.

次に、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を用いた  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のウェットエッチングが等方性か、それとも結晶面に対して異方性であるかを調べた。基板上に一边 5  $\mu$ m の正方形を格子状に配列した SiO<sub>2</sub> マスクを形成し、150°C の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> に 15 min 浸した。図 3.28 はエッチング後の SEM 像であるが、基板表面はマスクパターン通り格子状にエッチングされていることがわかる。これより、数  $\mu$ m 程度のパターンは、本プロセスで作製可能であることが示された。段差計によるエッチング深さは 1.07  $\mu$ m であった。ここで、図 3.28(b) よりサイドエッチング深さを見積もると、おおよそ 1.0  $\mu$ m であった。エッチング深さとサイドエッチング深さの比率はほぼ 1:1 である。さらに、図 3.28(c) からエッチングされた側面が湾曲していることが分かる。これらの結果より、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を用いたエッチングは等方性であることが示唆された。

以上まとめると、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対して加熱した H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> によるエッチングが有効であることを示した。また、200°C 以下で数-数 100 nm/min の実用的なエッチング速度が得られた。等方性エッチングであり、数  $\mu$ m のパターンングであれば形成可能であることを示した。今後、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の研究が発展すれば、素子分離や構造作製が必要となり、この結果が役に立つと思われる。

### 3.7 まとめ

本章では、提供された  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板について解析し、今後の研究を遂行するにあたり重要となる特徴的性質を明らかにし、有用なプロセスを開発した。以下それらの結果についてまとめる。

提供された  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板は単結晶であった。酸素欠損が n 型ドナーとなり、キャリア密度は 10<sup>17</sup>-10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 台、移動度は 40-100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 程度であった。つまり基板は導電性で縦型デバイスも可能となり、デバイス設計の自由度が高い。また基板には、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造を反映した異方性があり、(100)、(001) と平行な劈開面が存在するが、その劈開性が非常に強いことを確認した。この強い劈開性は、薄膜成長やデバイス特性に異方性として反映されると考えられるので注意が必要である。

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の最大の特徴であるバンドギャップは、4.8 eV とワイドバンドギャップ半導体のなかでも大きく、吸収係数も 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> 台と大きいことが判明した。これに着目すれば、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板はソーラーブラインド光検出機能を持つことが示唆される。しかも、導電性基板を利用すれば縦型ソーラーブラインド光検出器が作製できると予想できる。本章ではこの検出器作製などに有用となるいくつかの熱処理プロセスについても検討した。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で最安定構造をとる酸化物であり、酸素雰囲気中などで熱処理が可能である。まず、In 電極を用いて、800°C 以上の熱処理によってオーミック電極が作製できることを示した。これは、通常の不活性ガス中 RTA でも、酸素雰囲気中の 1000°C 付近の熱処理においても可能である。さらに、酸素分圧下 1000°C 付近の熱処理によって、基板表面のステップエッジが綺麗に整列し、基板表面付近に半絶縁層が形成するという 2 つの効果を見だし検証した。また、ダブルショットキー C-V 測定を用いて半絶縁層を含む場合のバンドダイヤグラムの解析手法を示した。これらソーラーブラインド光検出機能、熱処理プロセスを活用したソーラーブラインド光検出器については、4 章で詳細に述べる。

一方で、この半絶縁層を利用した構造の逆方向電圧特性より、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板の絶縁破壊電界が 2.2 MV/cm よりかなり大きいことを示唆する結果を得た。この大きな絶縁破壊電界に着目すれば、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を用いたデバイスは高い耐圧機能を有することが示唆され、パワーデバイスの研究が期待される。例えば、AlGa<sub>x</sub>N/GaN に代表されるパワー HEMT が想定される。HEMT を実現するためには、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や  $\beta$ -Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜成長が必須であるが、先に述べた強い劈開性はその成長に影響に与えると予想さ

れる。これら薄膜成長については、5章で詳細に述べる。本章では、このようなデバイスを想定した場合、素子分離や加工が必要となることから、エッチングについて検討した。そして、熱リン酸によってウェットエッチングが可能であることを示した。ウェットエッチングは、200°C以下で数–数100 nm/minの実用的速度を示しアレニウス式に従った。なお等方性エッチングであり、数 $\mu\text{m}$ のパターンであれば形成可能であった。

## 参考文献

- 1) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3561.
- 2) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoi, and N. Ichinose: *J. Cryst. Growth* **270** (2004) 420.
- 3) S. Ohira, M. Yoshioka, T. Sugawara, K. Nakajima, and T. Shishido: *Thin Solid Films* **496** (2006) 53.
- 4) J. Zhang, B. Li, C. Xia, G. Pei, Q. Deng, Z. Yang, W. Xu, H. Shi, F. Wu, Y. Wu and J. Xu: *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 2448.
- 5) H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, and Y. Yaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 5806.
- 6) A. B. Chase: *J. Am. Ceram. Soc.* **47** (1964) 470.
- 7) Y. Tomm, P. Reiche, D. Klimm, and T. Fukuda: *J. Cryst. Growth* **220** (2000) 510.
- 8) G. Garton, S. H. Smith, and B. M. Wanklyn: *J. Cryst. Growth* **13/14** (1972) 588.
- 9) A. B. Chase and J. A. Osmer: *J. Am. Ceram. Soc.* **50** (1967) 325.
- 10) T. Matsumoto, M. Aoki, A. Kinoshita, and T. Aono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** (1974) 1578.
- 11) K. Shimamura, E. G. Villora, K. Domen, K. Yui, K. Aoki, and N. Ichinose: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L7.
- 12) E. G. Villora, K. Shimamura, K. Aoki, and K. Kitamura: *Thin Solid Films* **500** (2006) 209.
- 13) S. Ohira, N. Suzuki, H. Minami, K. Takahashi, T. Araki, and Y. Nanishi: *Phys. Status Solidi C* **4** (2007) 2306.
- 14) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 933.
- 15) Y. Zakharko, O. Tsvetkova, and A. Luchechko: *Radiat. Meas.* **38** (2004) 619.
- 16) T. Matsumoto, M. Aoki, A. Kinoshita, and T. Aono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** (1974) 737.
- 17) V. M. Bermudez: *Chem. Phys.* **323** (2006) 193.
- 18) S. Ohira, N. Arai, T. Oshima, and S. Fujita: *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 7838.
- 19) E. G. Villora, K. Shimamura, K. Aoki, and N. Ichinose: *J. Cryst. Growth* **270** (2004) 462.
- 20) T. C. Lovejoy, E. N. Yitamben, N. Shamir, J. Morales, E. G. Villora, K. Shimamura, S. Zheng, F. S. Ohuchi, and M. A. Olmstead: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 081906.
- 21) Y. Huang, S. Yue, Z. Wang, Q. Wang, C. Shi, Z. Xu, X. D. Bai, C. Tang, and C. Gu: *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 796.
- 22) E. G. Villora, K. Shimamura, T. Ujiie, and K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 202118.
- 23) R. Suzuki, S. Nakagomi, Y. Kokubun, N. Arai, and S. Ohira: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009)

- 222102.
- 24) Y. Yamamoto, K. Nakajima, T. Ohsawa, Y. Matsumoto, and H. Koinuma: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L511.
  - 25) A. Kobayashi, J. Ohta, and H. Fujioka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 5724.
  - 26) H. Okumura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 7565.
  - 27) J. Millan: *IET Circuits, Devices & Systems* **1** (2007) 372.
  - 28) 高橋 清 監修, 長谷川 文夫, 吉川 明彦 編著: *ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス* (森北出版株式会社, 2009)
  - 29) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita: *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conf.*, 2008, TuB I-3.
  - 30) M. C. Tarplee, V. P. madngarli, Q. Zhang, and T. S. Sudarshan: *IEEE Trans. Electron Devices* **48** (2001) 2659.
  - 31) K. J. Schoen, J. M. Woodall, J. A. Cooper, and M. R. Melloch: *IEEE Trans. Electron Devices* **45** (1998) 1595.
  - 32) S. Oyama, T. Hashizume, and H. Hasegawa: *Appl. Surf. Sci.* **190** (2002) 322.
  - 33) H. Umezawa, N. Tokuda, M. Ogura, S. G. Ri, and S. Shikata: *Diamond Relat. Mater.* **15** (2006) 1949.
  - 34) S. M. Sze and K. K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, 2006) 3rd ed., p. 165-166.
  - 35) S. Ohira and N. Arai: *Phys. Status Solidi C* **5** (2008) 3116.
  - 36) F. Dwikusuma, D. Saulys, and T. F. Kuech: *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) G603.
  - 37) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 040208.



## 第 4 章

# $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を用いたソーラーブラインド光検出器

### 4.1 はじめに

2.3.3 節では、サファイア基板上 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を用いた横型の光検出器を作製し、ランプ光源の光を直接照射して大まかに深紫外光検出器としての可能性を示した。また、3.7 節のまとめでは、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板のバンドギャップが 4.8 eV でありソーラーブラインド光検出機能を持つこと、さらに、縦型デバイスの選択肢や、素子作製に有望な熱処理プロセスを述べた。

そこで本章では、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板を用いてより高性能の縦型ソーラーブラインド光検出器を熱処理プロセスを利用して作製し、分光感度や時間応答測定などから詳細な議論を行うことを目的とする。そして、その具体的な応用例として炎検知器を作製し、炎検知に成功したことについて述べる。また、日本軽金属株式会社の実験により、光検出器の高い紫外線耐久性についても述べる。

はじめに、ソーラーブラインド光について説明する。紫外線は、UV-C (100–280 nm), UV-B (280–315 nm), UV-A (315–400 nm) に分類できる。ここで太陽光のスペクトルを図 4.1(a) に示す。太陽光スペクトルは大気圏外ではほぼ黒体輻射に従う。しかしながら、太陽光は大気圏を通り抜けるときに一部吸収され、特に 280 nm 未満の光はオゾン層により吸収されて地表には届かない。それゆえ、280 nm 未満の UV-C はソーラーブラインド光とも呼ばれる。一方、室内照明である蛍光灯や電球はガラスに覆われているが、ガラスは図 4.1(b) に示すように 280 nm 未満の光を透過させない。このことから、我々が浴びる太陽光や照明にはソーラーブラインド光は基本的に含まれない。

我々の生活でソーラーブラインド光を放射しているのは、主に炎や殺菌ランプである。炎は波長帯によって発光起源が異なるが、HCO から 251–409 nm のソーラーブラインド光を発する。<sup>1)</sup> よって、CH<sub>4</sub> などの一般的なガスやセルロースが主成分の材木を燃焼させたときはソーラーブラインド光が放射される。殺菌ランプは低圧水銀灯であるが、図 2.19(b) に示すように水銀の輝線 254 nm を発する。この波長に対する DNA の吸収係数が大きいことから殺菌作用がある。<sup>2)</sup> 水、空気、食品などの種々の殺菌に用いられ、薬品を用いないことから徐々に使用が増えている。

これらソーラーブラインド光を検知する、または強度を計測するソーラーブラインド光検出器も重要である。我々が利用する炎は、各種燃焼炉やガス給湯器などで燃焼や加熱に用いられており、それ自身の制御が非常に重要である。炎は熱で間接的に認識することも可能であるが、時間応答性に欠けたり炉の輻射

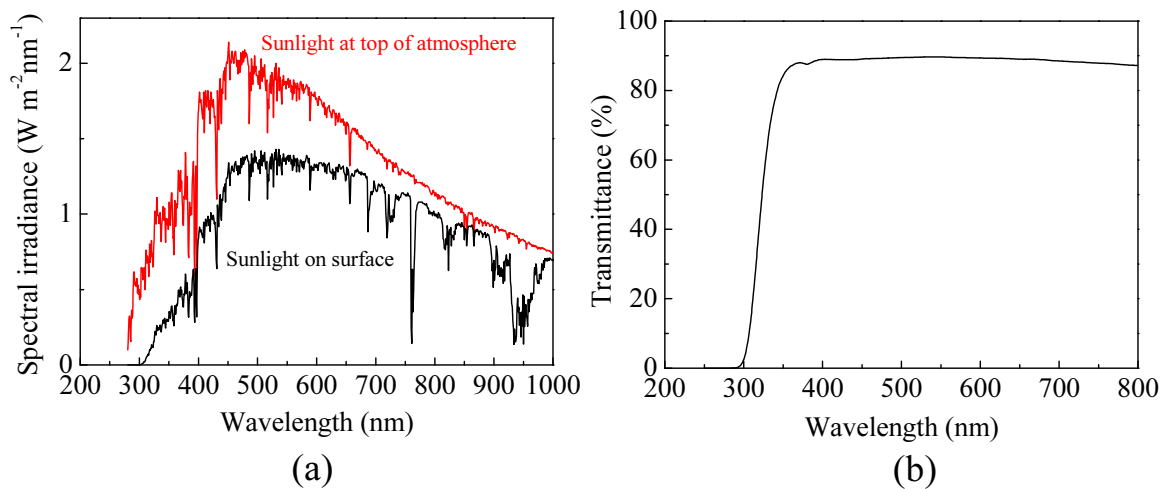


図 4.1 (a) 大気圏外と地表の太陽光スペクトル．データは 280 nm まで．ASTM G173-03 Reference Spectra より．(b) スライドガラスの透過率．一般的なガラスも 280 nm 未満の透過率はほぼゼロである．

熱と混同する可能性があるのでソーラーブラインド光で認識する方が信頼性が高い．この用途の光検出器は，太陽光や室内照明に反応せず，炎からの非常に微弱なソーラーブラインド光を検出しなければならない．たとえば， $1 \text{ nW/cm}^2$  のソーラーブラインド光を室内照明と区別して検知する必要がある<sup>3)</sup>．一方，殺菌ランプはその光強度に殺菌能力が依存するので，常にその強度を計測しなければならない．この用途の光検出器は，ソーラーブラインドのみに光感度を持つことも重要であるが，254 nm の強い光を長時間受光しても感度劣化しない耐久性が最も求められる．

最も高感度のソーラーブラインド光検出器は，光電管を利用したものであり，浜松フォトリソの UVtron が有名である<sup>4)</sup>．これは，Ni の仕事関数約 5 eV を利用してソーラーブラインド光選択性を満たし，光電子を増倍して高感度を実現してる． $1 \text{ pW/cm}^2$  の微弱なソーラーブラインド光も増幅し検知することができるので，5 m 離れた位置にあるライターの炎も検知することができ，炎の出現位置を予想できない火災の早期発見に最適である．しかしながら，衝撃に弱く，高電圧が必要，高価，寿命が短いなどの問題を抱えている．

それゆえ，半導体を用いた固体素子で，高電圧が不要，安価，寿命が長いソーラーブラインド光検出器を目指す動きがある<sup>5,6)</sup>．半導体光検出器は，光電管と比較すると低感度であり火災警報機には用いることは困難かもしれないが，先に述べた燃焼炉やガス機器の制御，殺菌ランプの監視に用いることができる．ソーラーブラインド光選択性を満たしつつ炎と殺菌ランプからの光に感度を持つには，半導体の吸収端はおおよそ 254–280 nm の範囲になければならない．これを実現するには，バンドギャップが 4.4–4.9 eV の半導体が必要である．

研究が盛んな半導体には，AlGa<sub>N</sub><sup>3,7)</sup> MgZnO<sup>8)</sup> diamond<sup>10)</sup> がある．AlGa<sub>N</sub> は最も研究が進んでいる材料であり，すでに AlGa<sub>N</sub> 光検出器で炎検出や，高い紫外線耐久性が報告されている<sup>3,7)</sup> MgZnO は最近注目を集めている材料である．MgZnO をソーラーブラインドに対応させるためには，Mg 組成を約 0.6 にすればよい．しかしながら，MgZnO は，ZnO と MgO の結晶構造が異なり，通常 Mg 組成が 0.3 を超えると相分離するので<sup>9)</sup> 相分離を押さえるために成長速度を極端に遅くするなど工夫が必要である<sup>8)</sup>

diamond は、バンドギャップが 5.5 eV と大きすぎるので、220 nm 付近の吸収端を 260–270 nm に長波長化するためにトラップを導入する必要がある。しかしトラップは応答速度の低下を招いてしまう。<sup>10)</sup>

これらの半導体に対して、我々はバンドギャップが 4.8 eV の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に注目した。このバンドギャップ値は上記の要請を満たすので、AlGa<sub>2</sub>N や MgZnO のように混晶技術を用いる必要がない。そしてこの利点を活かして、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を用いた光導電型光検出器が作製されてきた。<sup>11–13)</sup> しかし、これらの検出器は外部から電圧を印加しなければならず、暗電流が流れてしまう。これは、微弱なソーラーブラインド光を扱う炎検知では問題となり、電圧を印加せずとも動作する光起電力型の検出器が求められていた。ここで我々は、導電性単結晶基板を活用することを考えた。これを用いれば、縦型の光起電力型検出器が薄膜成長を用いない簡便な方法で実現できるであろうと予想できる。よって我々は、単結晶基板を利用して光検出器を作製し、半導体光検出器では困難な炎検知を試みた。<sup>14,15)</sup>

## 4.2 ソーラーブラインド光検出素子の作製

実験には、アンドープ n 型  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) 基板を用いた。目標は縦型ショットキーフォトダイオードである。これは、基板表に透明ショットキー電極、裏にオーミック電極を配置した簡単な構造である。

オーミック電極は、3.4.1 節に示したように、In を貼り付けたのちに熱処理を施すことにより形成できる。ここで、この熱処理を 1000°C 付近の酸素雰囲気中で行うことを考えた。それによって 3.4.3 節で示したように、表面近傍の受光部分に欠陥である酸素空孔が著しく低減した半絶縁層が形成され、電子と正孔の再結合抑制が期待できる。また、キャリア密度が例えば  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> 台と大きく空乏層がほとんど広がらない場合でも、強制的に有効な光受光層である半絶縁層を形成することができる。さらに、その結晶表面は 3.4.2 節で示したようにステップエッジが整い、半絶縁層の効果<sup>16)</sup> と併せて漏れ電流の小さなショットキー接触が達成しやすい。

透明ショットキー電極は、Ni, Au, Pt などの仕事関数の大きな金属を用いることもできるが、<sup>14)</sup> ここでは有機透明導電膜である PEDOT-PSS (poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))<sup>17)</sup> を検討した。PEDOT-PSS は、仕事関数が 5.0 eV あり有機 LED の正孔注入層の電極に用いられてきたが、最近 ZnO など n 型無機半導体のショットキー電極として注目を集めている。<sup>18–21)</sup> その導電率と透過率を調べるために、DMSO (dimethylsulfoxid) を 5 % 添加した高導電性 PEDOT-PSS (H.C.Starck BYTRON\*1 PH510) を両面研磨サファイア基板上にスピコートし、大気中で 150°C, 5 min ベークして 80 nm の薄膜を形成した。その PEDOT 薄膜の抵抗率は、 $4.1 \times 10^{-3}$  Ωcm であり電極としては十分である。透過率は、図 4.2 に示すように 250 nm 以上で 90 % 以上と高い。10 nm の Au 電極と比較すれば、その透過率が金属電極に比べて圧倒的に優れていることが分かる。このように高い仕事関数、導電性、透過率を持つ PEDOT-PSS を透明ショットキー電極として採用した。

以上の検討を踏まえて、ソーラーブラインド光検出素子を図 4.3 に示すプロセスで作製した。はじめに基板の裏に In 球を 2 つ張り付けた。そして、その試料を酸素雰囲気中で 1100°C, 2h 加熱した。この熱処理で、In をオーミック電極化し、表面のステップを整え、半絶縁層を形成した。次に、フォトリソグラフィで円形開口のレジストマスクを作った。DMSO が添加された PEDOT-PSS をその表面にスピコートで堆積し、大気中 150°C にて 5 min ベーキングを行い固めた。最後にアセトン中で軽く超音波洗

\*1 現在の商標は CLEVIOS に変更されている。なお、導電性を高めた PH1000 がサンプル出荷されている。

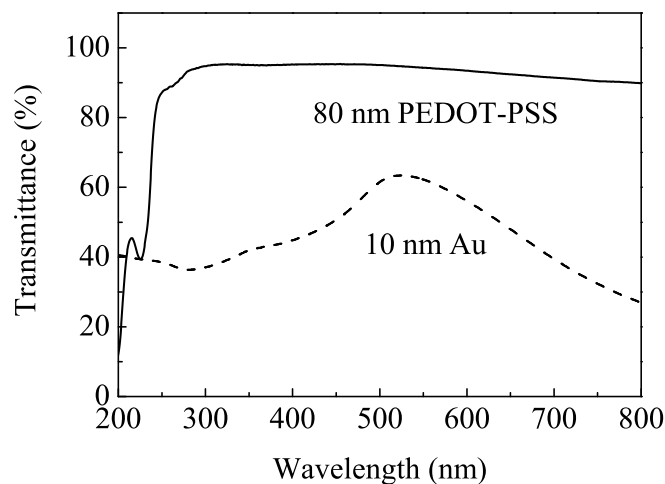


図 4.2 80 nm の PEDOT-PSS 薄膜と 10 nm の Au 薄膜の透過率．参照試料には，基板と同じ両面研磨サファイア基板を用いた．

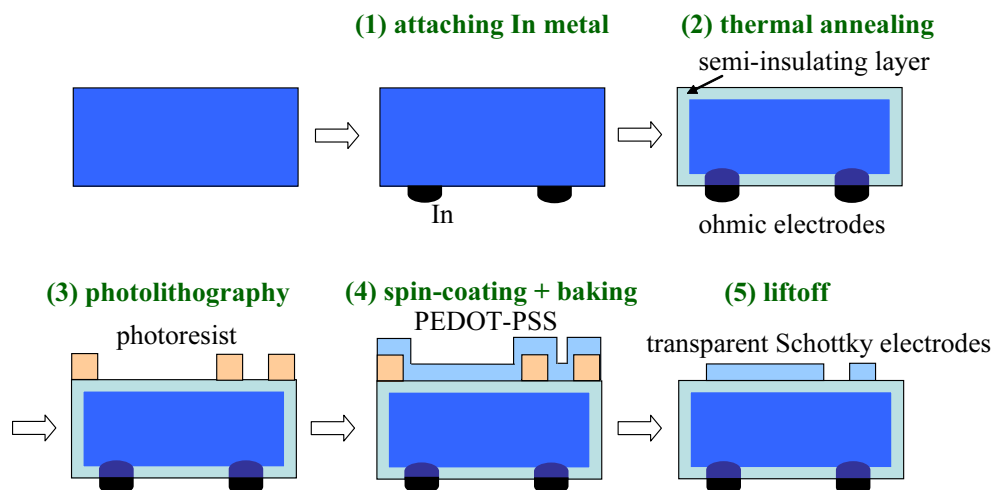


図 4.3 ソーラーブラインド光検出素子の作製プロセス．

浄してレジストを除去し，PEDOT-PSS 円形ショットキー電極を 2 つ残した．電極厚さは 80 nm，直径は 4 mm と 1 mm である． $\phi = 4$  mm の電極は光受光や  $I$ - $V$  測定に，それと  $\phi = 1$  mm の電極はダブルショットキー  $C$ - $V$  測定に用いる．電極面積比は，16:1 である．以上の作業において，薄膜や真空プロセスは一切使用していない．このように  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板，そのバンドギャップや熱処理特性，さらには有機透明導電膜を有効活用して，簡便にソーラーブラインド光素子が作製できた．これは作製コスト抑制につながり，実用化を考えた場合好ましい．

作製された素子の写真を図 4.4 に示す．点線に囲まれた部分に円形の PEDOT-PSS ショットキー電極がある．外観では， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板と見分けがつかないほどその透過率が高い．

ここで，素子に入射した光がどの程度 PEDOT-PSS を透過して基板に入射するか計算で求めておく．図 4.5 に示す空気，PEDOT-PSS， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のモデルで計算を行う．図中の  $d$ ， $n_0$ ， $n$ ， $n_m$ ， $k$ ， $k_m$  は，PEDOT-PSS の膜厚，空気，PEDOT-PSS， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の屈折率，PEDOT-PSS， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の消衰係数

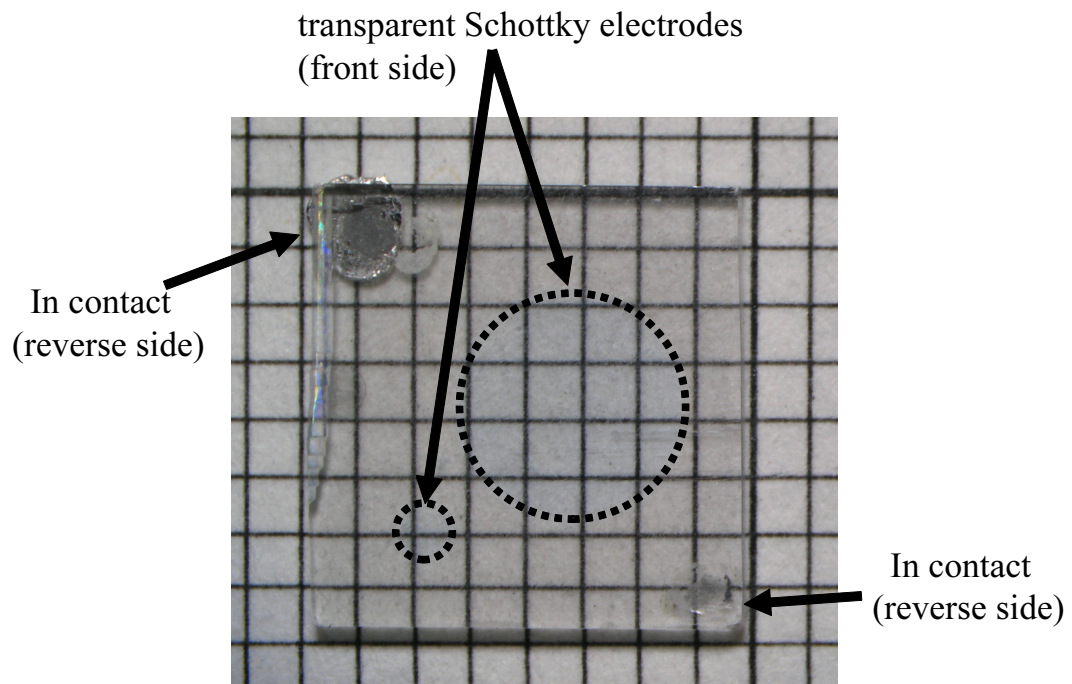


図 4.4 素子の写真．点線で囲まれた部分に膜厚 80 nm の PEDOT-PSS 電極がある．

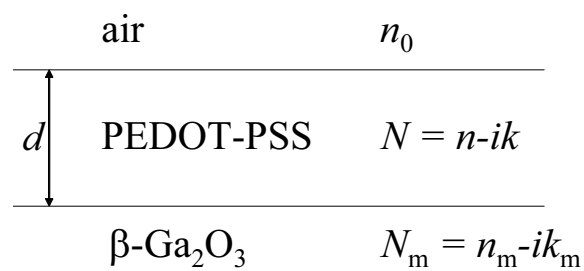


図 4.5 空気/PEDOT-PSS/ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  への垂直入射を解析するモデル．

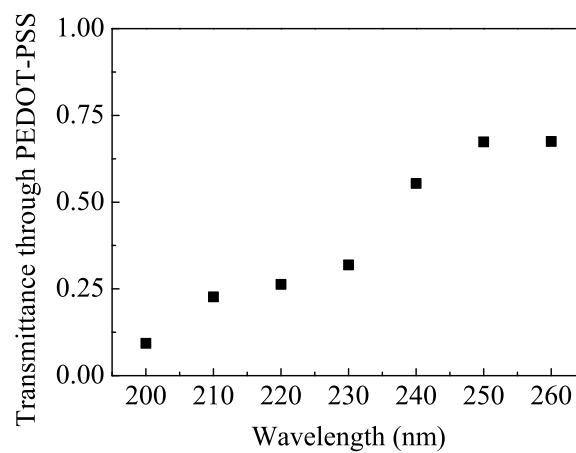


図 4.6 PEDOT-PSS を透過して基板に入射する光の割合．

である．この構成で垂直入射の場合，その基板への透過率  $T_{\text{gao}}$  は，空気と PEDOT-PSS，PEDOT-PSS と  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の多重反射および PEDOT-PSS 内の吸収を考慮して以下の式で表現できる<sup>22)</sup>

$$T_{\text{gao}} = \frac{n_m}{n_0} \frac{A^2 + B^2}{C^2 + D^2} \quad (4.1)$$

ただし，

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} nd, \quad (4.2)$$

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} kd, \quad (4.3)$$

$$A = 4n_0(n \cos \delta - k \sin \delta) \exp(-\gamma), \quad (4.4)$$

$$B = 4n_0(n \sin \delta + k \cos \delta) \exp(-\gamma), \quad (4.5)$$

$$C = (n_0 + n)(n + n_m) - k(k + k_m) + \{(n_0 - n)(n - n_m) + k(k - k_m)\} \cos 2\delta - \{(n_0 - n)(k - k_m) - (n - n_m)k\} \sin 2\delta \exp(-2\gamma), \quad (4.6)$$

$$D = (n_0 + n)(k + k_m) - (n + n_m)k + \{(n_0 - n)(k - k_m) - (n - n_m)k\} \cos 2\delta - \{(n_0 - n)(n - n_m) + k(k - k_m)\} \sin 2\delta \exp(-2\gamma). \quad (4.7)$$

である．

$d = 80$  nm,  $n_0 = 1$  とし,  $n$  と  $k$  を文献<sup>23)</sup> 図 4 から読み取り,  $n_m$  と  $k_m$  は図 3.6 のものを用いれば, 基板への透過率は図 4.6 に示すようになる．この結果より, 炎や殺菌ランプの検出に重要な 250–260 nm では, 素子に入射した光の 7 割以上が  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板まで透過することが分かる．この領域の減衰の主な理由は反射である．一方, 240 nm 以下では, 透過率は顕著に減少していることが見て取れる．この短波長領域での減少は, 反射と図 4.2 に見られるように PEDOT-PSS の吸収によるものである．このように, このソーラーブラインド光検出素子の電極部分は, 炎や殺菌ランプの検出を想定し 250–260 nm に限定すれば良好な透過特性を示す．

### 4.3 ソーラーブラインド光検出素子の評価

作製されたソーラーブラインド光検出素子の評価を行った．まず, 電気的特性を図 4.7 に示す端子配置で測定した．

図 4.8(a) は, 基板裏の In オーミック電極間の  $I$ - $V$  特性を表している．その特性は線形であり, 良好なオーミック特性が得られていることが分かる．In オーミック電極にエネルギー障壁が存在しないということは, 生成された光電流がバイアスを印加せずとも自由に流れることを意味する．

図 4.8(b) は,  $\phi = 4$  mm の PEDOT-PSS ショットキー電極と In オーミック電極間の  $I$ - $V$  測定結果を示す．その結果は整流特性を示し, PEDOT-PSS 電極がショットキー接触であることが確認できる．しかしながら, 光検出に関わる逆方向特性が良好とは言い難い．数 V の負電圧を印加しただけで, 数 100 pA の漏れ電流が流れている．これは電極面積が 12.6 mm<sup>2</sup> と大きく, ショットキー接触不良や界面付近の結晶欠陥などの影響を受ける確率が大きくなったため漏れ電流が流れやすくなったと考えることができる．それゆえ, 炎検出などで 1 pA オーダーの微小信号を扱う場合は, 電圧を印加しないゼロバイアス動

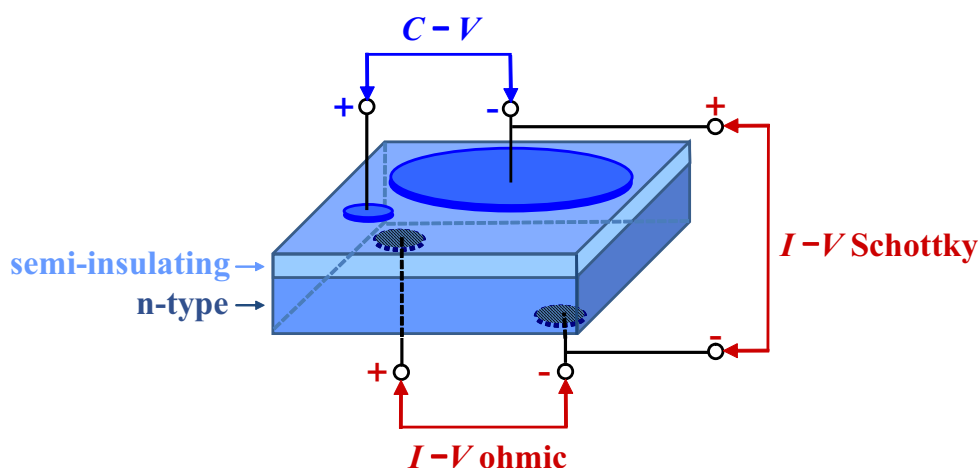


図 4.7  $I-V$  と  $C-V$  測定における端子接続図．小さな電極は  $\phi = 1$  mm，大きな電極は  $\phi = 4$  mm．

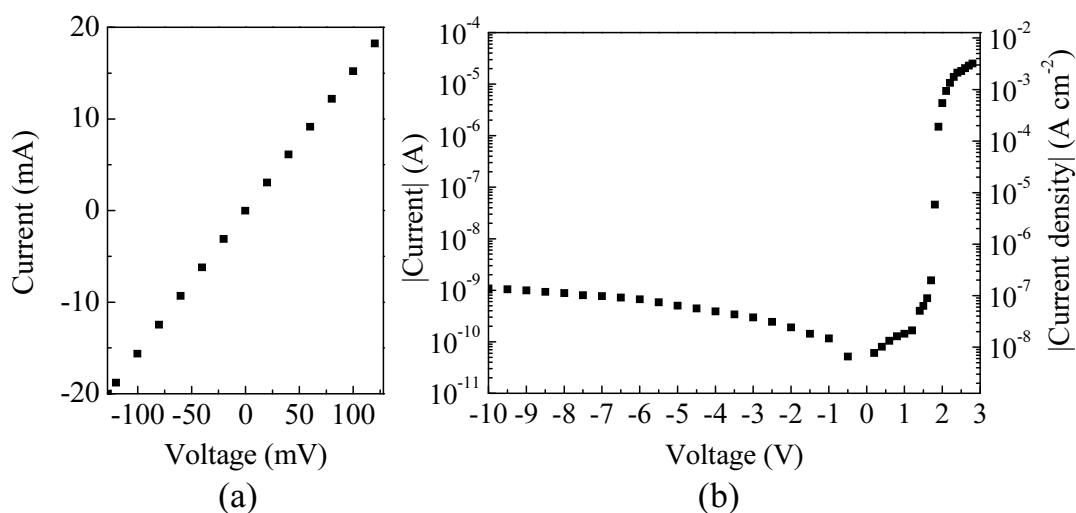


図 4.8 (a)In オーミック電極間，(b)PEDOT-PSS ショットキー電極と In オーミック電極間の  $I-V$  特性．

作が必要になる．ゼロバイアス動作は，光導電型検出素子では不可能であり，今回の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板を用いた光起電力型検出素子の優位性を示している．なお，AlGaIn, ZnMgO などの光起電力型ソーラーブラインド光検出素子のほとんどはゼロバイアス動作前提である<sup>3,7,8)</sup>

ショットキー電極付近のバンドダイヤグラムは，半絶縁層の存在により図 4.9 に示すようになっていると考えられる．そこで，図中の各値を求めるために，ダブルショットキー  $C-V$  測定を行った．図 4.10 はその結果を示す．この結果を 3.4.3 節で解説した手法を用いて解析すると， $C_i = 22.6$  nF/cm<sup>2</sup> から半絶縁層厚み  $d_i = 391$  nm が得られる．さらに， $1/C^2 - 1/C_i^2$  プロットから拡散電位  $V_d = 1.8$  V とイオン化ドナー密度  $N_d = 4.4 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> が得られる．ここでさらにゼロバイアス動作の条件において， $C = 22.3$  nF/cm<sup>2</sup> であるから，式 (3.6), (3.7) を用いて n 層に広がる空乏層深さ  $d_n = 5$  nm が得られ，合計空乏層幅は  $d_i + d_n = 396$  nm となる．電界強度  $F$  は， $d_n = 5$  nm を式 (3.9) に代入し  $F = 40$  kV/cm となる．

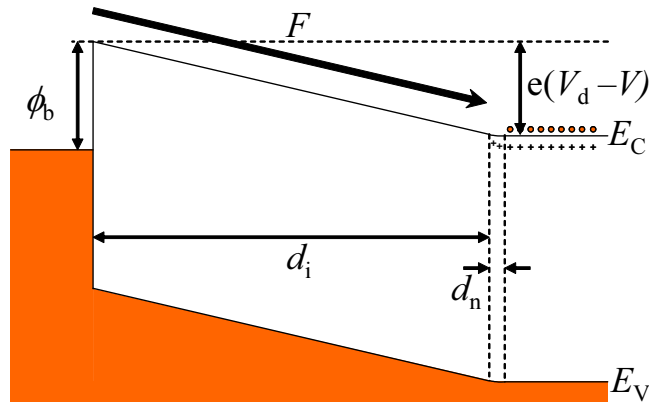


図 4.9 半絶縁層を含むショットキー電極付近のバンドダイアグラム .

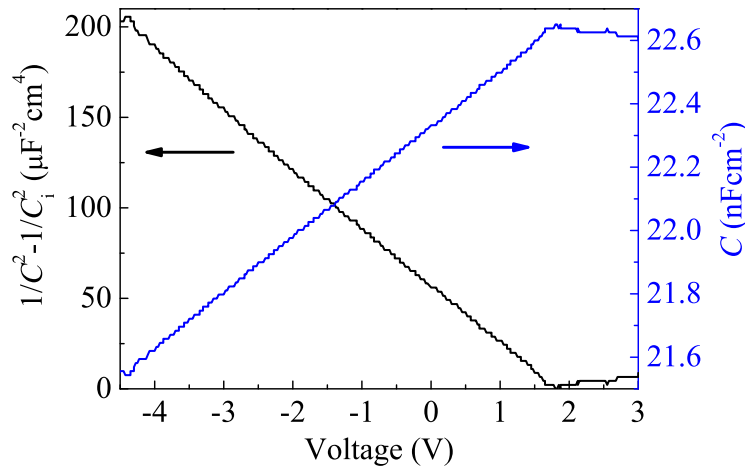


図 4.10  $C$  と  $1/C^2 - 1/C_i^2$  の電圧依存性 .

ソーラーブラインド光によって生成された電子正孔を分離できるのは、キャリアが空乏しバンドが曲げられている  $d_i + d_n$  の領域だけである．そこでゼロバイアス時、基板に達した光がどの程度この有効な光受光層で吸収できるか、以下の吸収の式より見積もった．

$$A = A_0 \exp \{-\alpha(d_i + d_n)\} \quad (4.8)$$

$A_0$  は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板表面直下に達した光強度、 $A$  はキャリアが存在する  $n$  層に達した光強度であり、吸収割合  $A_{ab}$  は

$$A_{ab} = 1 - A/A_0. \quad (4.9)$$

で算出できる．図 3.6 に示した吸収係数  $\alpha$  を用いれば、260 nm 以下においては図 4.11 に示すように基板に達した光を 98 % 以上この光受光層で吸収できることが分かった．よって、ゼロバイアスにおいても半絶縁層のおかげで光を有効に吸収でき、逆方向にバイアスを印加して  $d_n$  を増加させ光受光層を厚くする必要はない．図 4.9 中のショットキー障壁高さ  $\phi_b$  についても調べた． $\phi_b$  は、 $I$ - $V$  または  $C$ - $V$  測定結果を解析することで間接的に見積る場合が多い．しかしその解析式は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  では未だ確定していな



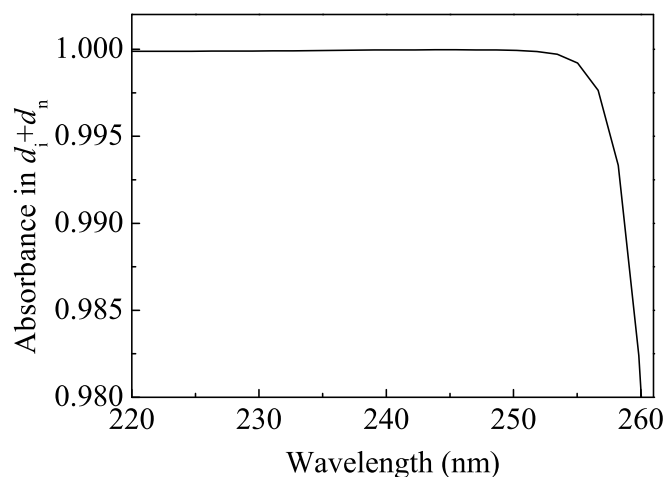


図 4.11  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に達した光が  $d_1 + d_n$  に吸収される割合 .

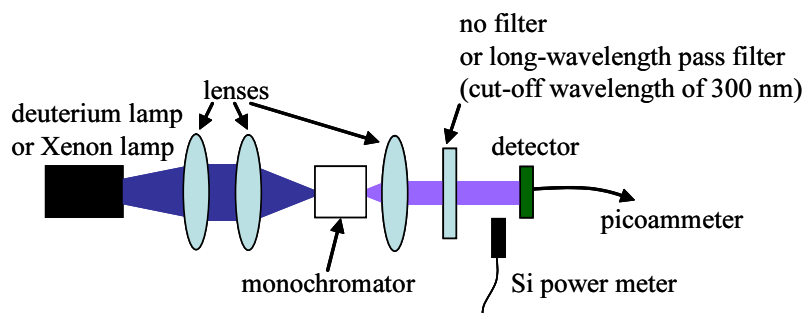


図 4.12 内部光電効果と波長感度測定的光学系 .

い有効質量などの物性定数を必要とする．それゆえ，ここでは物性定数を必要とせず，直接的に  $\phi_b$  を知ることができる内部光電効果法を用いた．これは，半導体のバンドギャップ以下障壁高さ以上のエネルギー  $h\nu$  の光を障壁部に照射すると，ショットキー電極にある電子が励起されて  $\phi_b$  を乗り越え，半導体側に光電流が流れる現象を利用したものである．そして，流れた光電子を入射されたフォトン数で割った  $Y$  は以下の式に従う.<sup>24)</sup>

$$Y \propto (h\nu - \phi_b)^2. \quad (4.10)$$

測定には，図 4.12 に示す光学系を用いた．光源にはキセノンランプを選択し，分光器で単色化した光を検出素子に照射した．単色光は強度を優先させたため半値幅は 10–20 nm と大きく裾も広い．さらに分光器は，目的の波長の光に微弱な高次光も重ねて分光する．よって単色光の裾や高次光が微弱であっても，そのエネルギーが  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップ以上であれば， $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンド間遷移による量子効率の方が内部光電効果の量子効率よりもはるかに大きいので測定に大きく影響する．よって，300 nm にカットオフ波長のある短波長カットフィルタを挿入し，バンドギャップよりエネルギーの大きな光を遮断した．分光された光のパワーは較正済み Si フォトダイオードで計測した．素子には電圧を印加せずゼロバイアス条件で測定した．なお，配線のため直径 1 mm 程度の In パッド電極を透明電極上に貼り付けたので，受光面積は約 12 mm<sup>2</sup> となる．

内部光電効果測定結果を図 4.13 に示す．このプロットを式 (4.10) にフィッティングさせて得られた直線の漸近線の切片から  $\phi_b = 2.1$  eV が得られる．これは，バンドギャップ 4.8 eV の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  がたとえソーラーブラインド光に選択的感度を持っていたとしても，ショットキー電極を用いる限りかならず  $\phi_b = 2.1$  eV より大きなエネルギーの光に対してもわずかに感度を持つことを意味する．この内部光電効果は，透明電極を用いない pn 接合型のフォトダイオードでは起こらないが，今回のような透明ショットキー電極を利用するフォトダイオードでは避けられない現象である．なお， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のバンド間遷移と内部光電効果の効率の比較は，次の波長感度特性より明らかになる．

波長感度測定も内部光電効果測定と基本的に同じであり，図 4.12 の光学系を用いて測定した．ただし，光源にはキセノンランプとソーラーブラインド領域で強度が比較的安定した重水素ランプを測定波長 300 nm で切り替えて使用した．さらに，内部光電効果測定で述べたように，単色光の裾や高次光の影響を無視するため，300 nm にカットオフ波長のある短波長カットフィルタを測定波長 300 nm 以下で挿入した．測定は，ゼロバイアスで行った．

各波長毎の光感度  $R$  を図 4.14 に示す．300 nm の点において，フィルタ無しと有りの場合でデータが一致しない．この 300 nm では，バンド間遷移の光吸収は無いはずであり，光電流は内部光電効果のみである．よって，フィルタ無しの場合は裾や高次光の影響を受けバンド間遷移が起こり，結果が現実を反映しないと考えられる．その影響は 270–300 nm で見られ誤差は最大で  $10^{-3}$  A/W 台程度であるが， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のバンド間遷移が起こる 260 nm 以下の  $10^{-2}$  A/W 台の結果に重大な誤差を与えるわけではない．さて，光検出素子は，内部光電効果の影響で可視光や UV-A, UV-B にわずかに反応するが，ソーラーブラインド領域である 260 nm 以下の光に強く反応する．例えば，素子の 250 nm に対する感度は，300 nm のその  $1.5 \times 10^4$  倍，500 nm のその  $3.4 \times 10^5$  倍あり，非常に大きな感度波長選択性を持つ．一方，250 nm の光感度は 0.037 A/W であり，その外部量子効率  $\eta_{\text{ext}}$  は，式 (2.3) より 18 % となった．これら大きな感度波長選択性，比較的高い外部量子効率は，室内照明下での炎検知の可能性を示唆している．

ここで，内部量子効率  $\eta_{\text{int}}$  を求めておく．内部量子効率は，基板に到達し空乏層  $d_i + d_d$  で吸収された

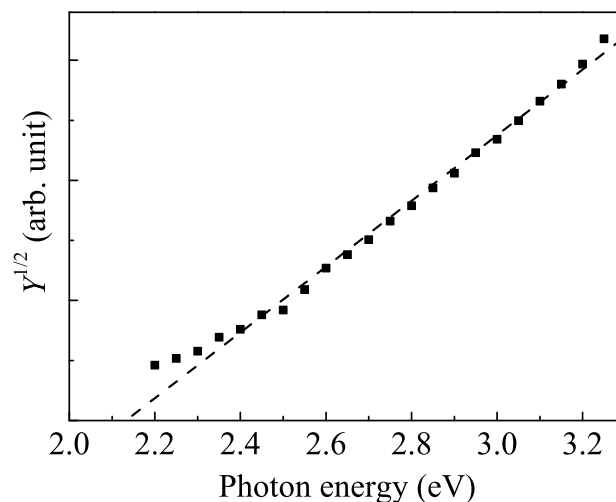


図 4.13 PEDOT-PSS と  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  界面における内部光電効果測定結果．直線は実験値を式 (4.10) にフィッティングさせた結果である．

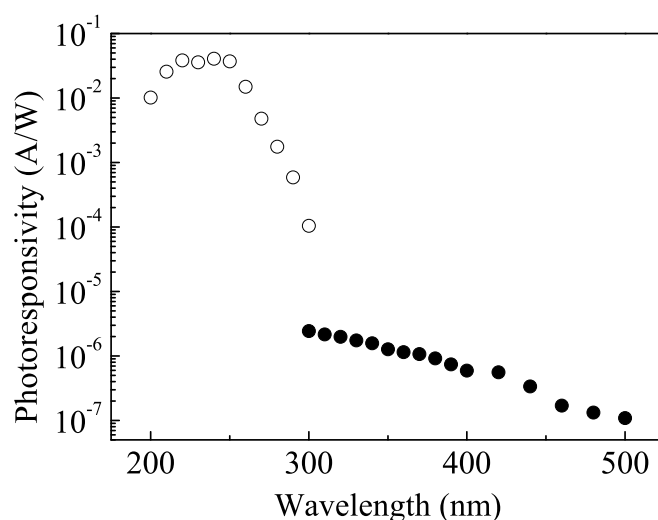


図 4.14 光検出素子の波長感度特性．●は 300 nm 付近にカットオフ波長を持つ短波長カットフィルタを挿入して計測し，○はフィルタ無しで計測した結果である．

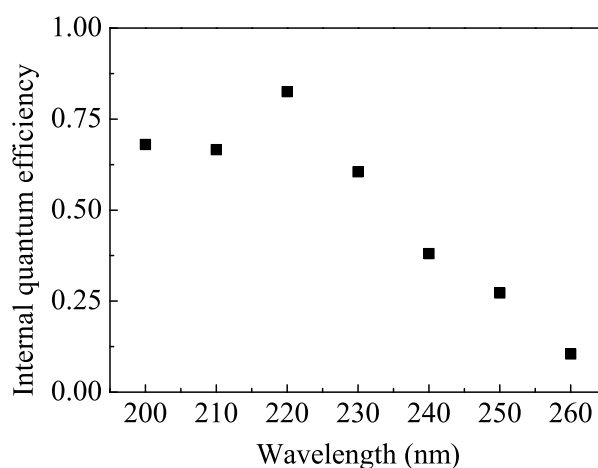


図 4.15 式 (4.11) より求めた内部量子効率．

光子に対してどれだけの光電流が取り出せたかを求めればよい．それは，式 (2.3) の  $\eta_{\text{ext}}$  に，式 (4.1)，(4.9) で示した  $T_{\text{gao}}$ 、 $A_{\text{ab}}$  を適用させ，次式で求めることができる．

$$\eta_{\text{int}} = \frac{\eta_{\text{ext}}}{T_{\text{gao}} A_{\text{ab}}} \quad (4.11)$$

この結果をプロットすると図 4.15 に示すようになる．先ほど示した 250 nm において  $\eta_{\text{int}} = 0.27$  である．すなわち，基板に入り込んだ光のうち 7 割程度は再結合などで光電流として取り出せなかったことを意味する．これは，実験に使用した基板の XRD  $\omega$  スキャン FWHM が図 3.2(b) に示すように 15 arcmin であり，結晶品質によるところが大きいと考えられる．また，波長の短い領域で内部量子効率が上昇している．この原因については不明であるが，1 つの考えられる原因として，分光感度測定のために照射した単色光の単色化が不十分であったことが挙げられる．200–230 nm 付近では PEDOT-PSS の吸収変化が大きく，裾の広い単色光では誤差が大きいと考えられる．内部量子効率に関しては，より結晶性

の良い基板を用いて素子を作製し、より正確な測定で議論する必要がある。

素子の時間応答性についても調べた。測定は図 4.16(a) に示す光学系で行った。光源には重水素ランプを用いた。光はチョッパで時間的に分断して 10 Hz の方形波として素子に照射し、その光電流を図 4.16(b) に示すインピーダンス変換回路を通してオシロスコープで観測した。なお、PEDOT-PSS の劣化を防ぐため、カットオフ波長約 250 nm の短波長カットフィルタを挿入した。測定結果を図 4.17 に示す。立ち上がり時間  $t_r$ 、立ち下がり時間  $t_f$  は、ともに約 9 ms であった。光通信用としては遅いが、炎検知には十分な速度であると言える。以上、素子は炎検知可能な性能を備えていることが示唆された。次節では炎検知への取り組みについて述べる。

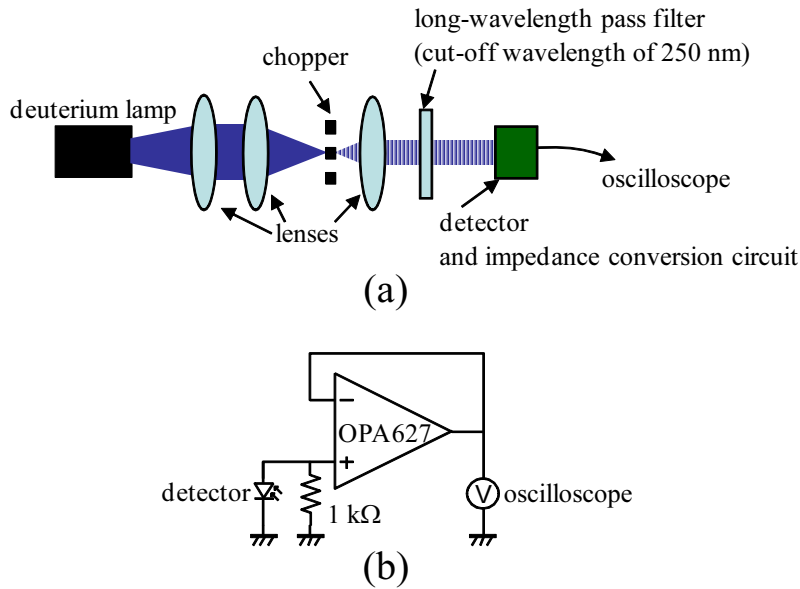


図 4.16 (a) 時間応答の測定光学系。(b) は (a) のインピーダンス変換回路である。

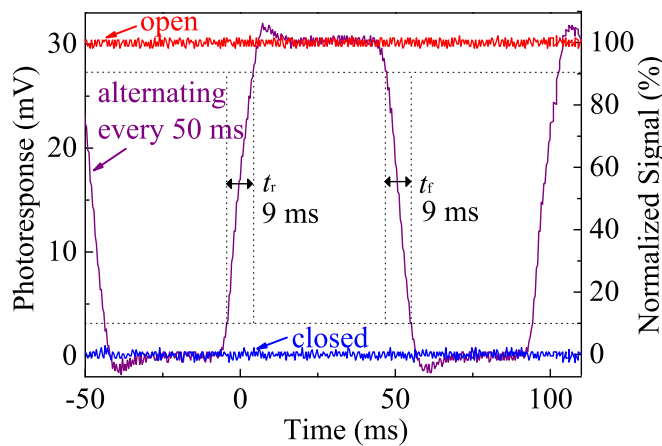


図 4.17 光検出素子の時間応答。open, alternating, closed はチョッパの羽の動きを表している。オーバーシュートとダウンシュートはオペアンプの特性である。

## 4.4 炎検出器への展開

炎検知においては、その微弱な光電流を増幅する必要がある。作製した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  素子は漏れ電流が大きくゼロバイス動作させる必要があるので、アバランシェフォトダイオードのような増幅は期待できない。そこで、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  素子に流れる光電流をオペアンプを用いた図 4.18 の増幅回路で増幅することを考えた。3つのオペアンプは、左から電流電圧変換、インピーダンス変換、反転増幅を担っている。抵抗により増幅率は制御できるが、図の構成の場合 10 pA の光電流が流れれば 100 mV の電圧が出力される。これは、テスターで十分に計測できる値である。図 4.18 は、素子とその回路上に組み込んだ炎検出器外観を示す。アルミケースはノイズ遮断のためのシールド機能を果たす。電池があるが、これはオペアンプ駆動用であり光検出素子には電圧は印加されていない。

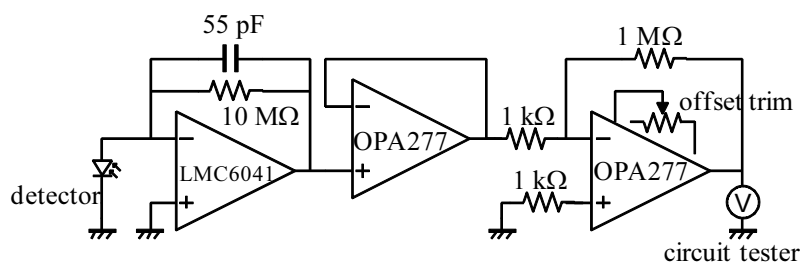


図 4.18 微小電流増幅回路。

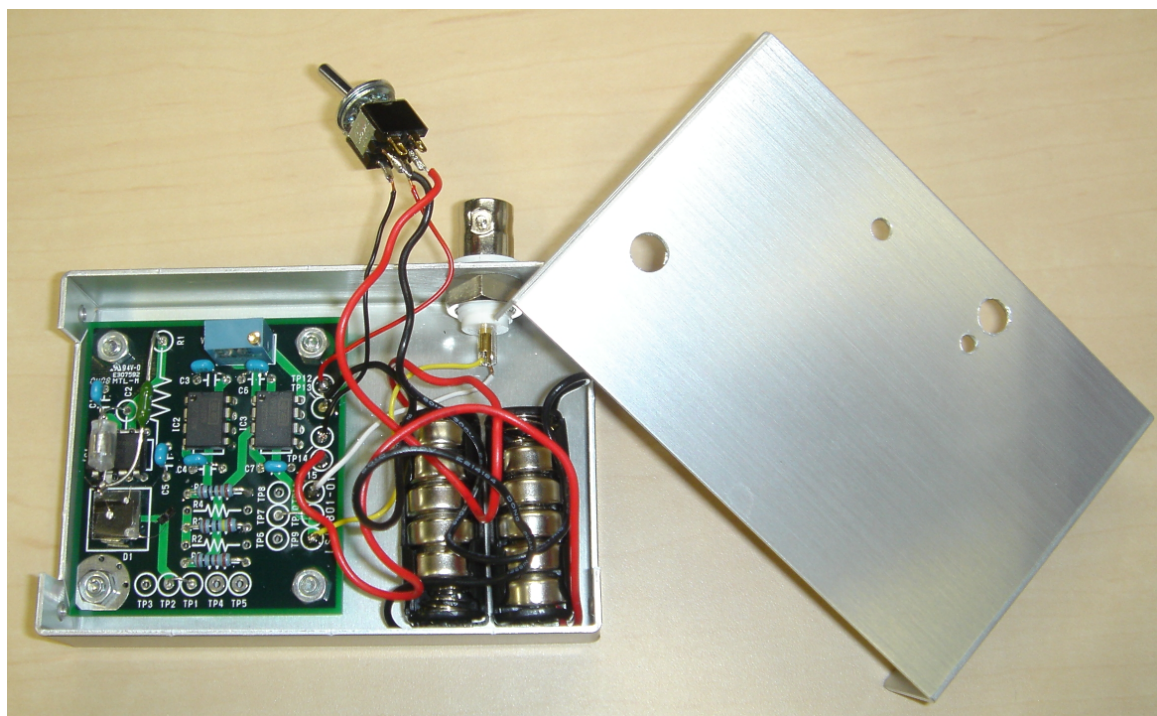


図 4.19 炎検出器の外観。

作製した炎検出器の性能を確認するため、室内照明下での炎検知を試みた。ここで、室内照明には蛍光灯、炎には点火用ライターを用い、信号はテスターで読み取った。図 4.20 は炎検知実演の様子を表しており、図 4.21 はテスターの信号電圧の変化を示している。写真の 3 つの状況の比較から、炎検出器は強い室内照明にはほとんど反応せず、炎のみに反応し、その応答速度も 1 s 以下であることが分かった。つまり、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ソーラーブラインド光検出器は、強い室内照明下でも炎検出可能であることが示された。ここで図 4.21 より、5 pA 程度光電流が流れれば十分に炎検知ができると考えられる。このとき素子に入射されるソーラーブラインド光は、透明電極上の有効な光受光面積約  $12\text{ mm}^2$ 、250 nm に対する光感度  $0.037\text{ A/W}$  を考慮すれば、約  $1.1\text{ nW/cm}^2$  となる。すなわち、この炎検出器は強い照明下であっても、約  $1\text{ nW/cm}^2$  の非常に微弱なソーラーブラインド光を分離検知する能力がある。

この成功は、半導体素子である  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光検出器が各種燃焼炉やガス給湯器などの制御や監視に使用できることを示唆しており、今後の進展が期待できる。

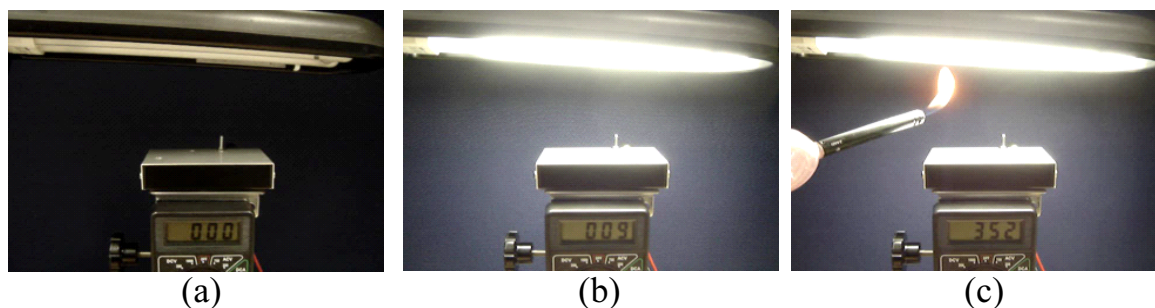


図 4.20 炎検出実演の様子。(a), (b), (c) はそれぞれ照明光も炎も無し、照明のみ点灯、照明点灯下で炎点火の状態に対応する。

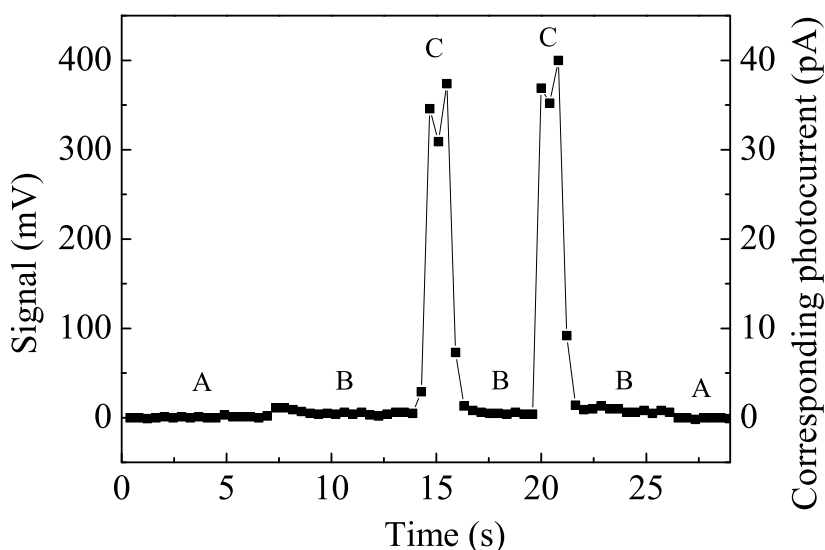


図 4.21 炎検出実演中の検出器信号の様子。A, B, C はそれぞれ図 4.20 中の (a), (b), (c) の状態に対応する。

## 4.5 殺菌ランプ監視用検出器への展開

4.1 節で述べたように、ソーラーブラインド光検出器は、254 nm の光を放射する殺菌ランプ監視に用いることができる。これによって、254 nm の光強度を常時監視すれば、殺菌能力を常に把握することができる安全な殺菌システムが実現する。この用途の検出器は、最大で数  $10 \text{ mW/cm}^2$  の強い紫外線照射に長時間耐えることが重要である。そこで、本節では  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光検出器の耐紫外線耐性について紹介する。なお、この用途に関する研究は、日本軽金属株式会社が行っている。

詳細は述べられないが、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光検出素子は半絶縁層を利用して作製されている。透明電極は耐紫外線を考え PEDOT-PSS ではなく Au を用いており、その素子は窒素封入した CAN パッケージに入っている。窓は合成石英である。図 4.22 はその外観である。

耐久性を調べるために、この  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  検出器と比較用の Si 検出器に対して殺菌ランプを照射した。経過時間と検出器感度の関係を図 4.23 に示す。図に示すように、Si 検出器は数時間で急速に特性が劣化するが、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  検出器は 100 時間経過しても劣化しないことが分かる。よって、殺菌ランプ常時監視用としても  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光検出器は期待できる。

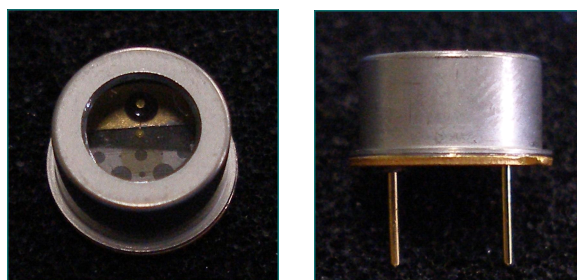


図 4.22 パッケージされた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ソーラーブラインド光検出器。日本軽金属提供。

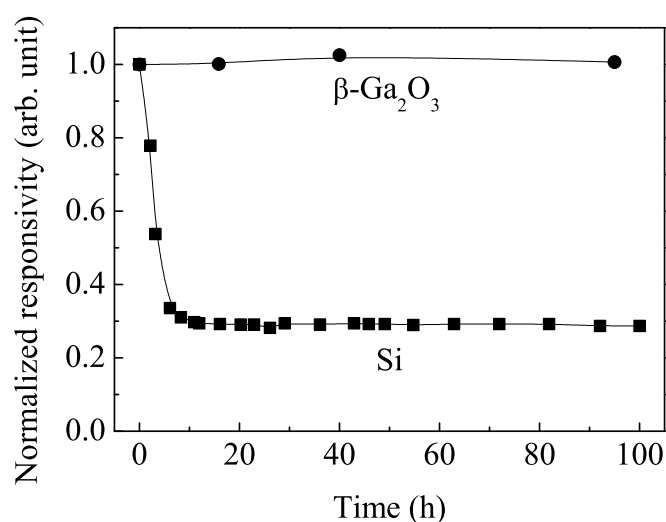


図 4.23  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と Si の光検出器の殺菌ランプに対する紫外線劣化特性。紫外線強度は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  検出器に対しては  $40 \text{ mW/cm}^2$ 、Si 検出器に対しては  $24 \text{ mW/cm}^2$  とした。日本軽金属提供。

## 4.6 まとめ

本章では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のバンドギャップに由来するソーラーブラインド光検出機能を応用するために、単結晶基板を用いて  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ソーラーブラインド光検出素子を作製した。この光検出素子の主な用途としては、炎や殺菌ランプの制御監視がある。

素子作製には、酸素雰囲気中の熱処理を利用した。この熱処理により、In オーミック電極、ステップエッジの整った表面、半絶縁層を同時に形成した。さらに、有機透明導電膜である PEDOT-PSS を塗布法で形成し透明ショットキー電極とした。このように、単結晶基板や、熱処理、PEDOT-PSS を活用して、素子作製には真空や薄膜成長プロセスを一切用いなかった。これは、実用化を考えた場合好ましい。

素子は、縦型ショットキーフォトダイオードに半絶縁層が挿入された構造である。光起電力型であるのでゼロバイアス駆動が可能であり、暗電流が流れず微弱な光電流も検出できる。また、このときの有効な光受光層である合計空乏層厚みは 396 nm であり、基板に達した 260 nm 以下の光を 98 % 以上吸収できる。

内部光電効果より求めたショットキー障壁高さは 2.1 eV であり、それよりもエネルギーの大きな可視光、UV-A、UV-B にわずかに反応する。しかしその影響は小さく、素子は良好なソーラーブラインド光感度特性を示した。例えば、250 nm の感度は 300 nm の感度の  $10^4$  倍であり、内部光電効果の影響はほとんど見られなかった。ソーラーブラインド領域の 250 nm の外部量子効率率は 18 % であった。応答速度は約 9 ms であった。この大きな波長選択性、比較的高い外部量子効率、比較的速い応答速度より炎検知が可能となることが予想された。

実際に検出素子を微小電流増幅回路に組み込んで炎検出器を作製したところ、この炎検出器は、室内照明の強い照射下においても、炎のソーラーブラインド光を分離検知した。また、おおよそ  $1 \text{ nW/cm}^2$  のソーラーブラインド光が素子に達すれば炎検知できることが分かった。

一方、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光検出器は、 $40 \text{ mW/cm}^2$  の殺菌ランプの強い照射を 100 h 受けても感度に変化は見られず高い耐久性を示した。

以上、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の特徴や機能を活用してソーラーブラインド光検出器を簡便な方法で作製し、実際に炎や殺菌ランプの制御監視に応用できることを示した。これは、ワイドギャップ酸化物半導体  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の光応用を開拓する成果である。

## 参考文献

- 1) Y. Ohta and M. Furutani: Pol. Acad. Sci. **11** (1991) 43.
- 2) <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/index.html/>  
岩崎電気株式会社のホームページにある紫外線殺菌を参照。
- 3) A. Hirano, C. Pernot, M. Iwaya, T. Detchprohm, H. Amano, and I. Akasaki: Phys. Status Solidi A **188** (2001) 293.
- 4) [http://jp.hamamatsu.com/products/sensor-etd/pd006/index\\_ja.html](http://jp.hamamatsu.com/products/sensor-etd/pd006/index_ja.html)  
浜松ホトニクス株式会社のホームページにある UV トロンを参照。
- 5) M. Razeghi: Proc. IEEE **90** (2002) 1006.



- 6) M. Razeghi and A. Rogalski: *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7433.
- 7) T. Saito, T. Hitora, H. Ishihara, M. Matsuoka, H. Hitora, H. Kawai, I. Saito, and H. Yamaguchi: *Metrologia* **46** (2009) S272.
- 8) H. Endo, M. Kikuchi, M. Ashioi, Y. Kashiwaba, K. Hane, and Y. Kashiwaba: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 054502.
- 9) A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2466.
- 10) Y. Koide, M. Liao, and J. Alvarez: *Diamond Relat. Mater.* **15** (2006) 1962.
- 11) Z. Ji, J. Du, J. Fan, and W. Wang: *Opt. Mater.* **28** (2006) 415.
- 12) Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 031912.
- 13) T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 7217.
- 14) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 011202.
- 15) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, H. Hino, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 011605.
- 16) K. Miyata, D. L. Dreifus, and K. Kobashi: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 480.
- 17) S. Kiruchmeyer and K. Reuter: *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 2077.
- 18) M. Nakano, A. Tsukazaki, R. Y. Gunji, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 142113.
- 19) R. Y. Gunji, M. Nakano, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Fukumura, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 012104.
- 20) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 123309.
- 21) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, Y. Nishimoto, S. Akasaka, D. Takamizu, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 121201.
- 22) 小檜山 光信: *光学薄膜の基礎理論* (オプトロニクス社, 2006)
- 23) L. A. A. Pettersson, S. Ghosh, and O. Inganäs: *Org. Electron.* **3** (2002) 143.
- 24) R. H. Fowler: *Phys. Rev.* **38** (1931) 45.



## 第 5 章

# $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上的薄膜成長

### 5.1 はじめに

薄膜成長は、半導体デバイス応用の裾野を広げるために必要である。特に単結晶薄膜は、多結晶やアモルファスに対して粒界や欠陥が少なく、高機能デバイスには必須である。しかしながら、2.3 節で議論したように異種基板上的単結晶  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜成長は困難である。そこで、我々は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板上的単結晶  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜成長を考えた。これについては、すでに  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) 基板上で PAMBE 法によるホモエピタキシーの報告がある。<sup>1)</sup> しかしながら、その薄膜は SEM 像で確認する限り非常に荒れており改善の余地がある。それゆえ我々は、良質な単結晶  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜を目指してホモエピタキシーに取り組んだ。<sup>2)</sup>

一方で、ヘテロ構造に必要となる混晶薄膜のヘテロエピタキシーも試みた。ここで、格子定数差が小さく良好な結晶系を維持できる AlGaAs, AlGaP, AlGaN 混晶系に倣い、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の混晶相手には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を選択した。しかしながら、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (正確には  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) の結晶構造は、図 5.1, 5.2 に示すように  $\beta\text{-gallia}$  と corundum であり互いに異なる。これは、 $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  混晶薄膜が高 Al 組成  $x$  において相分離することを示唆しており、粉末の場合  $x = 0.78$  で相分離したという報告がある。<sup>3)</sup>

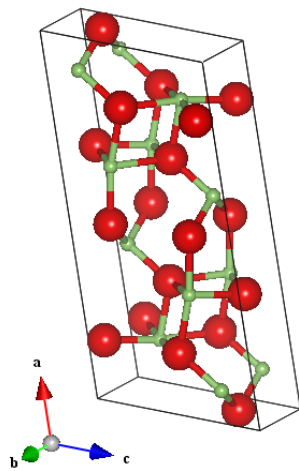


図 5.1  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の単位格子。大きな球が酸素。再掲。

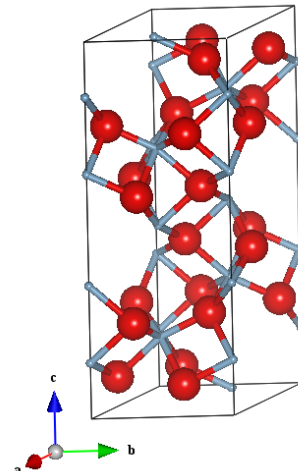


図 5.2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の単位格子。大きな球が酸素。

これに対して、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板上的  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  単結晶薄膜成長はそもそも試みられておらず、その Al 組成に対する結晶構造や成長様式などを確認する必要がある。よって、それらの確認を目的として  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  単結晶薄膜の作製を目指した。さらに、ヘテロ界面において  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  の価電子帯底が  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のそれよりも大きく、バンドオフセットが存在するのか  $C\text{-}V$  測定にて確認を試みた。<sup>4)</sup>

ところで、この  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ヘテロ構造の応用の1つとしてパワー HEMT が考えられる。これは、3.7 節のまとめで述べたように  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板が高い絶縁破壊電界を持つことから、耐圧において優れた特性を示すものと期待できる。さらに、歪んだ  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜は図 5.1 に示す  $\beta\text{-gallia}$  構造の対称性より、単位格子内でピエゾ分極が打ち消される。それゆえ、ゲートに電圧を印加しなくても二次元電子ガスが界面に存在しないノーマリーオフ動作が設計しやすいと予想される。これは、AlGaN 内で自発やピエゾ分極が打ち消されず基本的にノーマリーオン動作の AlGaN/GaN パワー HEMT と比べると有利である。<sup>5)</sup> 以上のことから  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜の研究には意義があると言える。

本章では、ホモエピタキシー、ヘテロエピタキシーの順に述べる。

## 5.2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜ホモエピタキシー

### 5.2.1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜のステップフロー成長

単結晶  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(100)$  基板上にホモエピタキシーを行った。成長条件は、以下のとおりである。

- Ga BEP  $1.1\text{--}2.4 \times 10^{-7}$  Torr
- 成長温度  $500\text{--}900^\circ\text{C}$
- 成長時間 5 h

はじめに成長温度依存性について検討する。図 5.3(a) は、Ga BEP を  $1.1 \times 10^{-7}$  Torr に設定し、各成長温度で作製した薄膜の表面 AFM 像である。500°C 成長の薄膜表面には、大きさが数 10 nm の結晶粒が堆積しており、成長温度が不十分であることが示唆される。膜厚は、吸着原子の再蒸発が少ないため約 600 nm あった。成長温度が 600°C では、結晶粒はやや大きくなるものの、結晶粒が積み重ねられた 3 次元成長をしており良好な薄膜とは言えない。膜厚は、再蒸発がやや促進され約 400 nm となった。これら低温で作製させた薄膜に対して、700–900°C の比較的高温で成長させた薄膜表面では明瞭なステップが観測され、二次元または三次元島は 1 つもみられなかった。これらのことから、700–900°C の高温成長ではマイグレーションや再蒸発がさらに促進され、ステップフロー成長することが分かった。これらの薄膜の厚みは、再蒸発の寄与が大きく 100–200 nm であった。なお、AFM から読み取れる 1 ステップ分の高さは、図 5.3(b) より約 0.6 nm であった。この値は、式 (3.1) で示した理論ステップ高さに一致する。以上より、700°C 以上の高温であれば比較的広い温度範囲でステップフロー成長が実現できることが示された。以後の成長では、余裕を持って成長温度を 800°C に定めた。

ところで、図 5.3(a) において、500, 600°C 成長した薄膜の表面は面内で等方的であるが、700–900°C でステップフロー成長した薄膜表面には異方性がみられる。しかも、その異方性は成長温度ではなくサンブルの方位に依存していることが分かった。この異方性の解析は、5.2.2 節で行う。

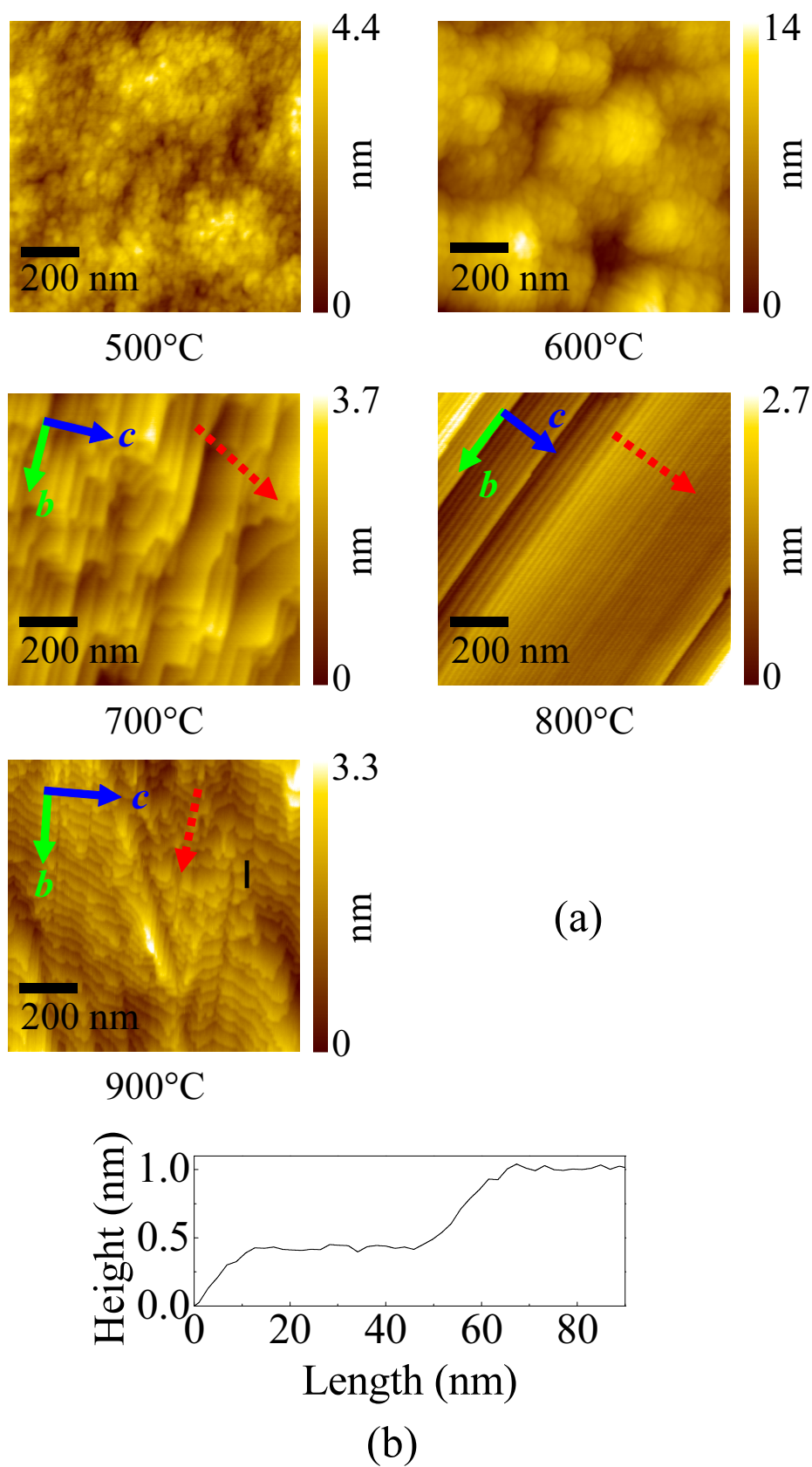


図 5.3 (a) Ga BEP を  $1.1 \times 10^{-7}$  Torr に設定し、各成長温度で成長させた  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の表面 AFM 像．実線の矢印 *b*, *c* はそれぞれ [010], [001] を表す．また、点線の矢印は基板のオフ方向を示す．(b) 成長温度 900°C の AFM 像中の直線部分の高さプロファイル．ただし、テラスが水平となるよう補正をした．

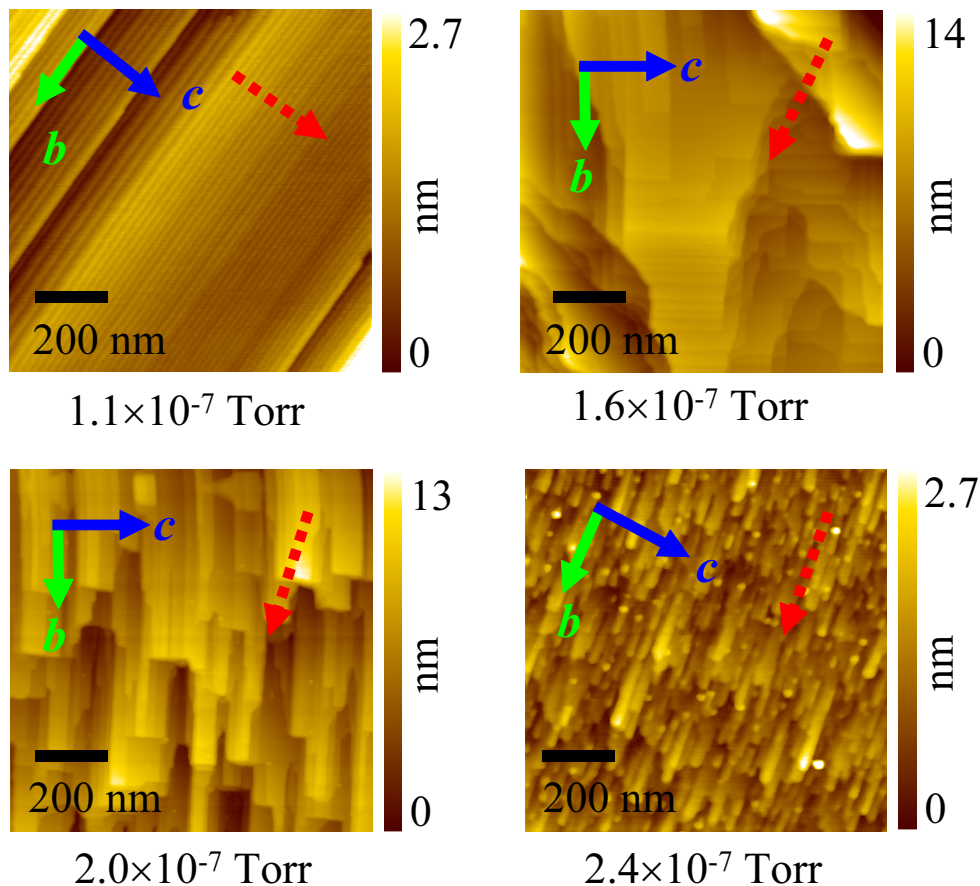


図 5.4 成長温度を  $800^\circ\text{C}$  に設定し、各 Ga BEP で成長させた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の表面 AFM 像。BEP  $2.0 \times 10^{-7}$  と  $2.4 \times 10^{-7}$  Torr で成長させた薄膜表面には、Ga ドロップレットが確認できる。

次に、Ga 供給量依存性を調べるため、成長温度を  $800^\circ\text{C}$  に設定し Ga BEP を制御して成長した。図 5.4 は各 Ga BEP で成長させた薄膜の表面 AFM 像である。 $800^\circ\text{C}$  では、異方性が存在するものの幅広い Ga BEP でステップフロー成長した。ただし、Ga BEP が  $2.4 \times 10^{-7}$  Torr で成長させた表面には、Ga ドロップレットのようなものが大量に確認できる。さらに、それが触媒のようになり、あたかも面内で VLS (vapor-liquid-solid) 成長しているかのような細かい結晶を無数に生やしていることが分かる。Ga ドロップレットは、Ga BEP が  $2.0 \times 10^{-7}$  Torr のときもわずかに確認でき、この条件まで Ga 供給過剰であることが分かった。よって、最適 Ga BEP を  $1.1\text{--}1.6 \times 10^{-7}$  Torr の間に定めた。

ステップフロー成長中の薄膜を RHEED で観察すると、図 5.5(a), (b) に示すように強い菊地線を伴った細いストリークが確認できた。このとき、 $[010]$ ,  $[001]$  各入射方位に対するストリーク線の間隔を読み取りその比を求めると、 $42 \text{ pixel} : 80 \text{ pixel} \simeq 1 : 1.90$  となった。これは、図 5.5(c) の表面の周期性の模型から、それぞれの入射方位と垂直な二次元逆格子の周期性  $c : b = 0.30371 \text{ nm} : 0.57981 \text{ nm} \simeq 1 : 1.91$  に対応した妥当な結果である。また、表面に敏感な in-plane XRD 測定でステップフロー成長した薄膜を解析しても、図 5.6 に示すように基板と同じ結果が得られ、他の結晶系や回転ドメインは見られない。これらの結果から、ステップフロー成長させた薄膜は単結晶  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  であると言える。

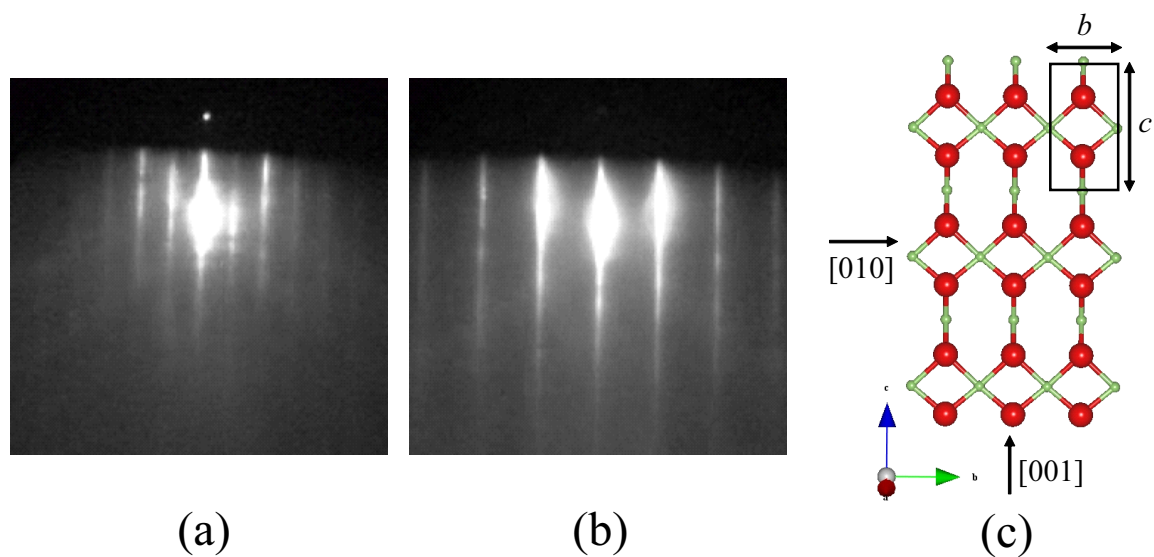


図 5.5 (a), (b) はそれぞれ,  $[010]$ ,  $[001]$  から電子線を入射したときの典型的なステップフロー成長中の RHEED 像. (c) は電子線入射方位と表面の周期性を示す.  $b$ ,  $c$  は  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の格子定数である.

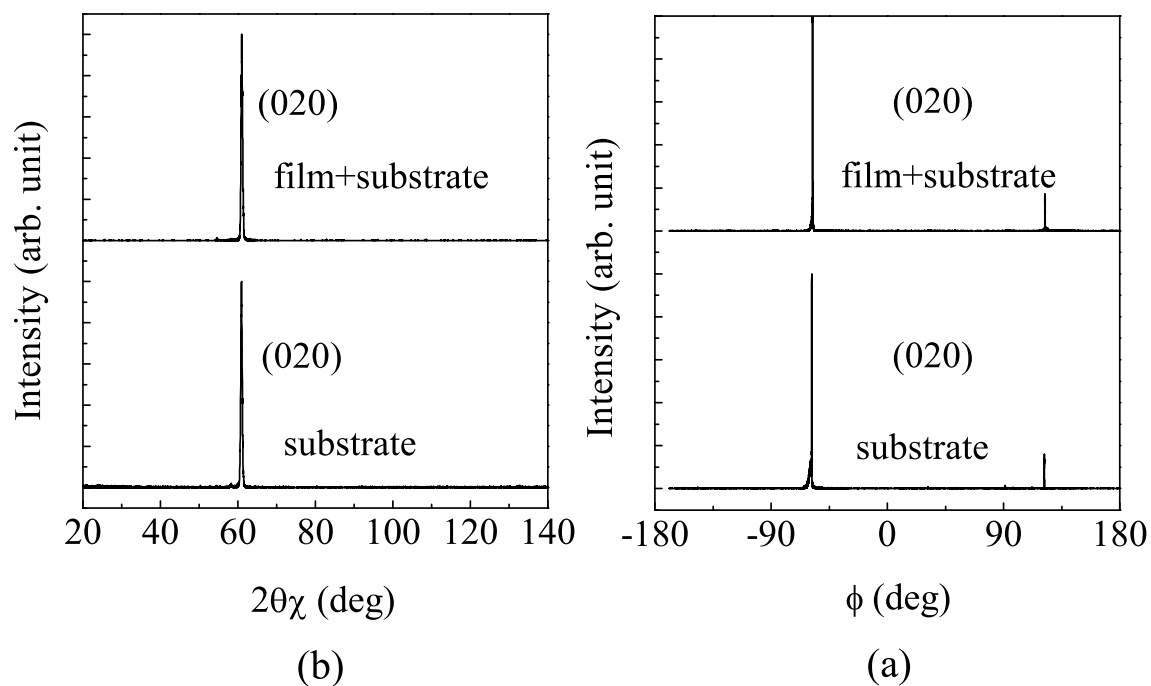


図 5.6 基板 (成長前) とその上にステップフロー成長した試料 (成長後) に対する in-plane XRD(a) $2\theta_\chi/\phi$ , (b) $\phi$  スキャン結果.

### 5.2.2 結晶異方性の影響

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜は幅広い成長条件でステップフロー成長した。それに加えて、ステップフロー成長した薄膜表面には異方性が観測された。さらに、その異方性が成長温度や原料供給量などの成長条件によらないことを示した。これらホモエピタキシーにおける特徴的な振る舞いは、3.3節で説明した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板の持つ劈開性に起因する。

ステップフロー成長が容易である理由には、(100) 劈開面の影響が考えられる。成長に用いた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板は (100) 面であり、テラスは (100) 劈開面によって形成される。供給された原子のほとんどはテラスに着地し、滞在時間  $\tau$  の間テラス上を移動できる。この寿命とも呼ばれる  $\tau$  には次の関係がある。

$$\tau^{-1} \propto \exp\left(-\frac{E_{\text{ad}}}{kT}\right). \quad (5.1)$$

ここで、 $E_{\text{ad}}$  は吸着エネルギーであり、場所依存性がある。特に (100) 劈開面ではその値はステップやキンクに比べて非常に小さいと予想される。それゆえ高温 (今回の場合、成長温度  $700^\circ\text{C}$  以上) の成長によって  $\tau$  は非常に小さくなる。そして、図 5.7 のモデルに示すように、この  $\tau$  の間に  $E_{\text{ad}}$  が大きいキンクやステップに到達し取り込まれた吸着原子だけが成長に寄与する。一方取り込まれなかった不要な吸着原子は、テラス上に滞在できず再蒸発し二次核生成が抑制される。すなわち、ステップフロー成長が促進する。

この影響は成長速度にも反映されており、 $500, 600^\circ\text{C}$  の非ステップフロー成長では  $80\text{--}120\text{ nm/h}$ 、 $700\text{--}900^\circ\text{C}$  のステップフロー成長では  $20\text{--}40\text{ nm/h}$  と大きな差が見られる。一方、2.3.1 節で述べた c 面サファイア基板を用いた成長の場合、 $(\bar{2}01)$  では  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  の成長温度において再蒸発はほとんど起きず成長レートはほぼ  $90\text{ nm/h}$  で一定である。つまり、 $E_{\text{ad}}$  が他の面よりも非常に小さい (100) 劈開面がテラスとなる  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) 基板を用いることにより、再蒸発が活性化する温度を他の面よりも下げることができる。これがステップフロー成長が容易となる理由である。

表面異方性の理由には、(001) 劈開面の影響が考えられる。図 3.7 に示すように、(001) 劈開面は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) 基板面にほぼ垂直でありステップまたはキンクの壁を構成する。この (001) 劈開面も  $E_{\text{ad}}$  が非常に小さいと考えられるので、ステップ、キンクの (001) 劈開面部分には原子が取り込まれにくい。それに対して、ステップ、キンクを形成するもう一方の (010) は、(001) 劈開面よりも  $E_{\text{ad}}$  が大きいと考えられる。つまり、面内において  $[001]$  方向の成長は抑制され、 $[010]$  方向の成長が促進される。これらの方位と基板のオフ方向 (ステップが本来進むべき向き) の関係によって異方性が現れるのである。

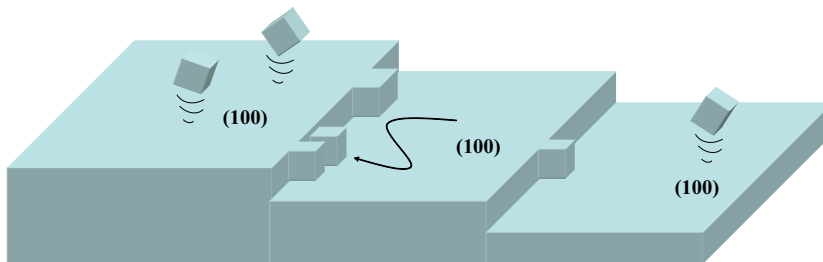


図 5.7 (100) 劈開面の影響を説明したモデル図。



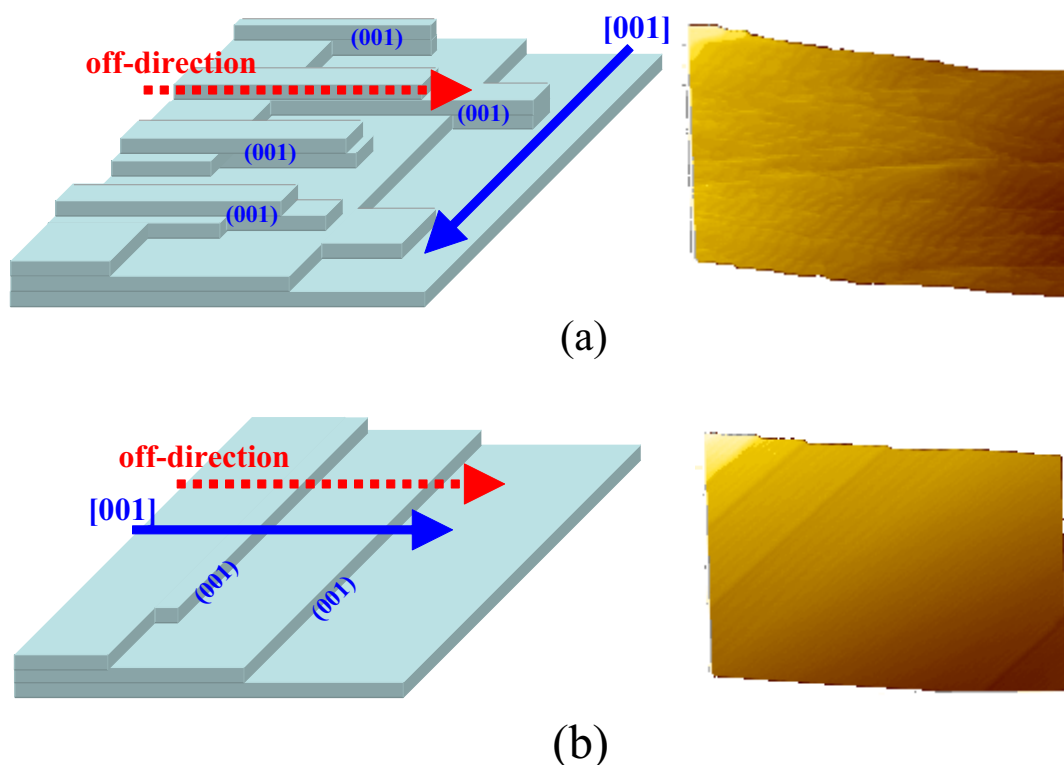


図 5.8 (001) 劈開面の影響を説明したモデル図と実際の AFM 像。モデル図において、実線の矢印は [001]，点線の矢印はオフ方向を示す。(a)，(b) はそれぞれ、その 2 つの方向が直交する場合，平行な場合に対応したモデルと実際の AFM 像を示す。

その異方性が現れる様子を図 5.8 に示す。図 5.8(a) のようにオフ方向と [001] 方向がほぼ直交している場合、理想的にはステップの壁は (010) のみになる。この面は原子を取り込みやすくキックが容易に生成する。しかし、キックのステップに沿う方向 ([001] 方向) の成長は遅く、ステップと垂直な方向 ([010] 方向) は速いため、吸着原子を取り込んでいくと図 5.8(a) のような蛇行したステップが形成される。他方、図 5.8(b) のように基板のオフ方向と [001] 方向がほぼ平行の場合、理想的にはステップの壁は (001) のみになる。そして、キックのステップに沿う方向 ([010] 方向) の成長は速く、ステップと垂直な方向 ([001] 方向) は遅いため、吸着原子を取り込んでいくと図 5.8(b) のような整ったステップが形成される。このように、面内異方性は (001) 劈開面の影響であり、それは基板のオフ方向に強く依存する。ところで、さらに (001) 劈開面の影響を強く受けた場合は、その劈開面でステップバンチングを形成する。例えば、図 5.4 の  $1.6 \times 10^{-7}$  Torr で作製された薄膜を参照するとステップバンチングが (001) 劈開面で形成されていることが分かる。これはステップフロー成長していてもバンチングが起きることを意味しており、その抑制が課題として挙げられる。

以上、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) ホモエピタキシーにおいて、(100) 劈開面の恩恵を受けステップフロー成長を広い成長条件で実現した。この結果は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の高品質薄膜作製が可能であることを示しており、デバイス応用の選択肢を広げることができる。また、ステップフロー成長した表面様態がオフ方向と (001) 劈開面の方位関係によって大きく変わることを示した。今後は、成長速度増大のため原料供給量の制御やサーファクタントの探索などが、異方性制御のため基板のオフ方向制御などが求められると考えられる。

### 5.3 $\beta$ -Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜ヘテロエピタキシー

#### 5.3.1 $\beta$ -Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜のステップフロー成長

成長に先立って、3.4.2 節で述べたように、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100) 基板を 1100°C で 3 h 酸素雰囲気中にて加熱しステップエッジを整えた。そして、その基板の上に各 Al 組成の Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を作製した。成長温度は、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ホモエピタキシーにおいてステップフロー成長となる 800°C とした。その他の成長の条件は以下の通りである。

- Ga BEP  $1.0\text{--}1.4 \times 10^{-7}$  Torr
- Al BEP  $3 \times 10^{-9}\text{--}2.0 \times 10^{-8}$  Torr
- 成長温度 800°C
- 成長時間 4 h

この成長によって得られた Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の膜厚は 75–150 nm であった。膜が薄いので、XPS で測定した Ga 3s と Al 2s のピークを分析して Al 組成を求めた。

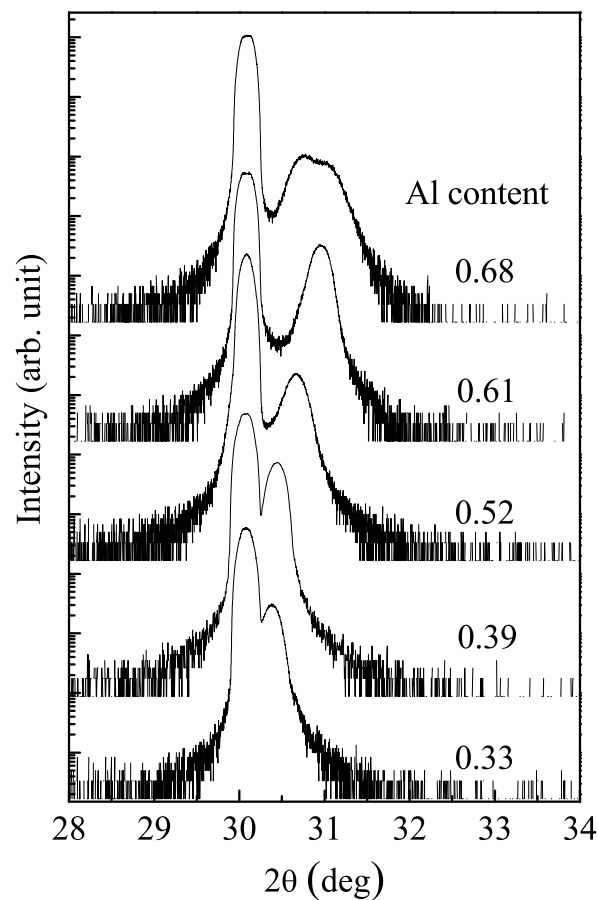


図 5.9 各 Al 組成の Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜に対する XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果。  $2\theta = 30.1^\circ$  のピークは、基板の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400) に由来する。

各 Al 組成の  $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜に対する XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果を図 5.9 に示す． $x = 0.61$  までは，基板の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (004) と薄膜の  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  (004) およびその高次の回折ピークのみ確認できた．また， $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜のピークは  $x$  が増加するにつれて， $2\theta$  の高角度側にシフトしていき混晶薄膜の (001) の面間隔が縮小していることが確認できた．よって，これらの組成において  $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  は，基板と同じ単一の  $\beta\text{-gallia}$  結晶構造を持つと考えられる．一方， $x = 0.68$  の回折結果には， $\beta\text{-gallia}$  以外のピークが新たに表れた．これらの結果から， $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  は， $x = 0.61$  まで単結晶  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜であり，それ以上の Al 組成では結晶構造が崩れ多結晶薄膜であることが分かった．

次に，単結晶を保った薄膜で最大の Al 組成  $x = 0.61$  を持つ  $\beta\text{-Al}_{1.22}\text{Ga}_{0.78}\text{O}_3$  に対して，XRD 逆格子マッピング測定を行った．測定は (910) 回折に対して行い，その結果を図 5.10 に示す．逆格子空間で  $\beta\text{-Al}_{1.22}\text{Ga}_{0.78}\text{O}_3$  薄膜の回折ピークは  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板のピークのほぼ真上にあり，両者はほぼ同じ  $Q_x$  座標上にある．これは，薄膜の格子定数  $b$  が基板によって引っ張られ，基板のそれとほぼ同じになっていることを意味している．この格子定数  $b$  のミスマッチは基板を基準にして 0.1 % と非常に小さく，薄膜が引っ張り歪みを受けてほとんどコヒーレント成長していたことが分かった．このコヒーレント成長は，ヘテロ界面における転位などの抑制に効果的であり，高性能ヘテロデバイスに必須の成長様式である．

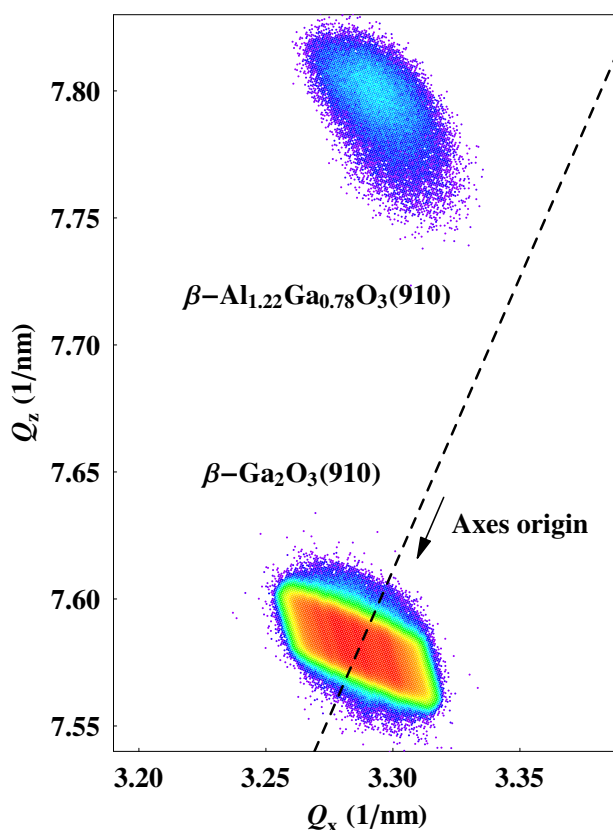


図 5.10 Al 組成  $x = 0.61$  の  $\beta\text{-Al}_{1.22}\text{Ga}_{0.78}\text{O}_3$  薄膜と基板に対する逆格子マッピング結果．観測した逆格子点は，(910) である． $Q_z$  と  $Q_x$  軸は，それぞれ (100) に垂直な方向と [010] 方向，すなわち成長方向と成長面内方向に対応する．点線は，逆格子原点と  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (910) を結んでいる．

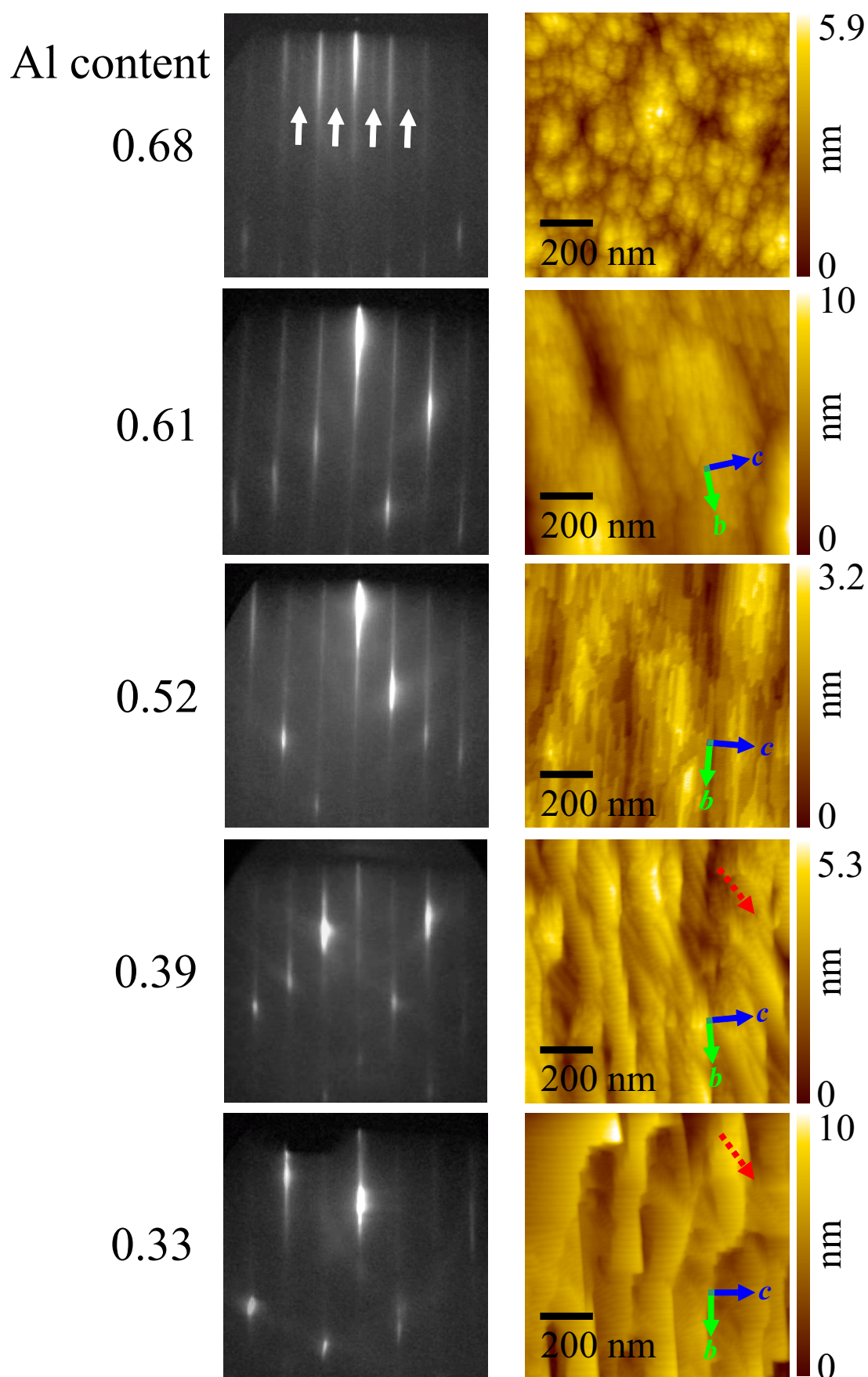


図 5.11 各 Al 組成  $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜の RHEED 像と表面 AFM 像 . RHEED は  $[001]$  入射 .

ここからは、薄膜の表面形態について議論する．図 5.11 は、各 Al 組成  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜の RHEED 像および表面 AFM 像である．まず RHEED 像に着目する．単結晶を保つ  $x = 0.61$  まで、RHEED 像から鋭いストリークと菊池線が確認でき、良好な結晶薄膜が得られていることが分かる．一方、 $x = 0.68$  の多結晶に対する RHEED 像では、結晶性の低下から菊池線がほとんど見えない．さらに、図中の矢印で示す位置に新たなストリークが確認できる．これは、表面再構成ではなく多結晶に起因するものであると考えられる．なお、この新たなストリークを利用すれば、 $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜が単結晶か多結晶かの判定を成長中に行うことができる．

次に AFM 像に注目すれば、Al 組成が増大するにつれ成長様態が悪化していくことが見て取れる． $x = 0.39$  までは、ステップとテラスが明瞭に確認でき、二次元三次元島は観測できない、さらに 5.2.2 節で議論した異方性が表れている．これらのことからステップフロー成長していると考えられる．Al 組成が増大した  $x = 0.52$  では、もはやステップフロー成長せず二次元三次元島が観測される三次元成長に移行していることが示唆される．単結晶で最も Al 組成の大きな  $x = 0.61$  では、ステップがぼやけているものの異方性が確認でき結晶粒も大きい．多結晶となった  $x = 0.68$  では、もはや  $\beta\text{-gallia}$  構造に特有の異方性は確認できず、結晶粒も小さいものが無数に集まっている．

以上より、高品質  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜をステップフロー成長させる必要があるのであれば、 $x = 0.4$  以下が好ましいと考えられる．ただし、表面の異方性も存在するのでその制御が重要である．

### 5.3.2 界面におけるエネルギー障壁の確認

本節では、ヘテロ構造で大切なバンドオフセットについて議論する．そのために、 $n$  型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板に半絶縁  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜を成長した  $i\text{-}\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3/n\text{-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  構造を考えた．この構造は、 $n$  型 Si 基板上的  $\text{SiO}_2$  ゲート酸化膜構造である  $\text{SiO}_2/n\text{-Si}$  に似ている．そして、そのバンドオフセットの存在を通常の MIS 構造の  $C\text{-}V$  測定からキャリアの蓄積という形で知ることができると予想できる．

そこで、図 5.12 に示すプロセスで  $C\text{-}V$  測定用の試料を作製した．まず、半絶縁  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜をアンドープ  $n$  型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板上に作製した．ここで、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は表面の半絶縁化を避けるために未熱処理のものを使用した．次に、試料の裏に In 金属を張り付け、窒素雰囲気、 $800^\circ\text{C}$ 、30 s の条件で RTA を行いオーミック電極化させた．最後に、表面に直径  $200\ \mu\text{m}$  の円形 Au 電極を  $200\ \text{nm}$  真空蒸着した．さらに比較のために、図中の  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  を  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜に置き換えて作製した試料も用意した．

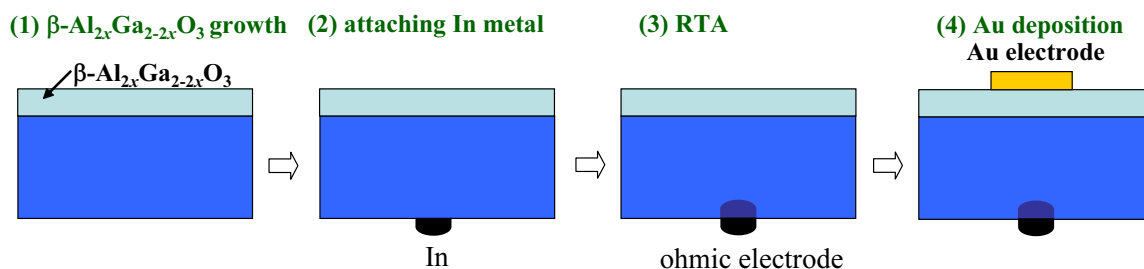


図 5.12 縦型  $C\text{-}V$  測定用サンプル作製図．

$\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜はともに成長温度  $800^\circ\text{C}$  でステップフロー成長させた。 $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜は組成  $x = 0.29$  であり、膜厚は  $110\text{ nm}$  である。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜は膜厚  $70\text{ nm}$  である。 $\beta\text{-Al}_{0.58}\text{Ga}_{1.42}\text{O}_3$  薄膜は、表面の Au 電極間に  $\pm 20\text{ V}$  印加しても  $\pm 2 \times 10^{-14}\text{ A}$  しか流れなかったのほぼ絶縁体とみなせる。

$C\text{-}V$  測定は、In 電極を負極、Au 電極を正極として図 5.13 のように縦に測定した。図 5.14(a) は、

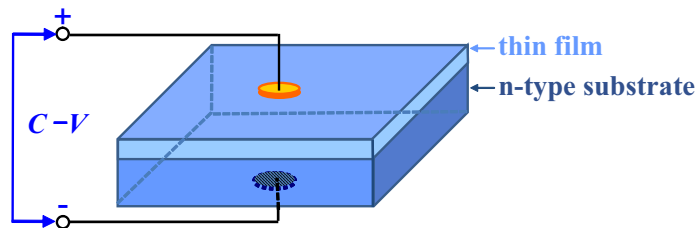


図 5.13  $C\text{-}V$  測定端子配置．裏の In 電極を負，表の Au 電極を正とした．

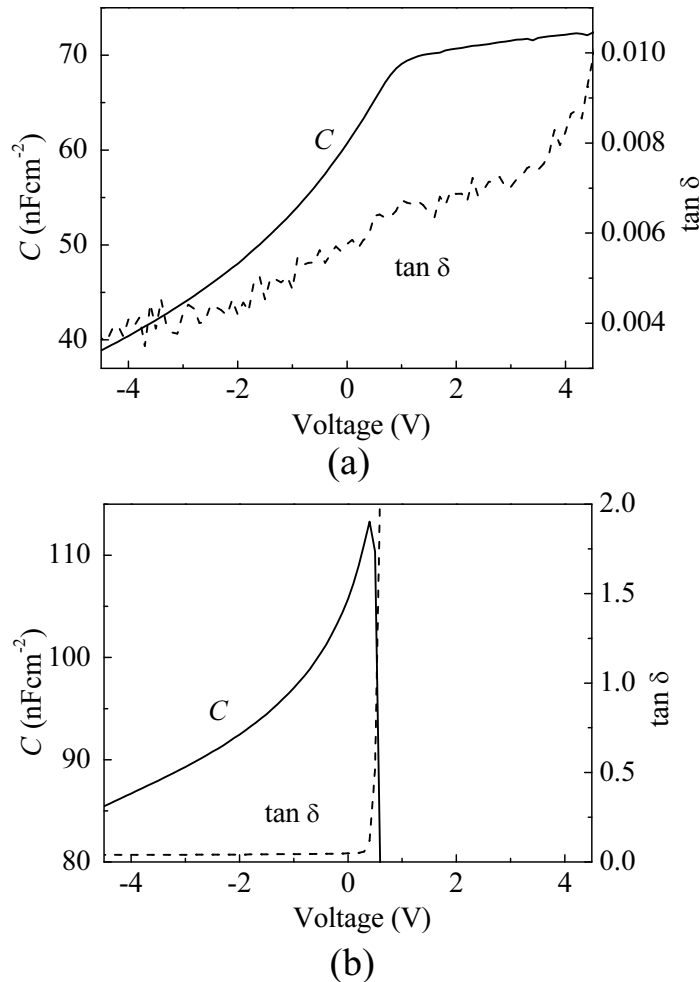


図 5.14  $n\text{-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板上 (a)  $110\text{ nm}$  の  $\beta\text{-Al}_{0.58}\text{Ga}_{1.42}\text{O}_3$  ヘテロエピタキシー薄膜および (b)  $70\text{ nm}$  の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ホモエピタキシー薄膜に対する  $C\text{-}V$ ,  $\tan\delta\text{-}V$  測定結果．測定周波数は  $1\text{ MHz}$ ．

$i\text{-}\beta\text{-Al}_{0.58}\text{Ga}_{1.42}\text{O}_3/\text{n-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  構造に対する結果である．単位面積あたりの容量  $C$  は，負電圧から電圧が増加するにつれて増加するが，正電圧の 1 V 付近から飽和の傾向が見られた．そしてこの飽和値は，110 nm の  $\beta\text{-Al}_{0.58}\text{Ga}_{1.42}\text{O}_3$  薄膜の容量  $80 \text{ nF/cm}^2$  にほぼ等しかった．ここで， $\beta\text{-Al}_{0.58}\text{Ga}_{1.42}\text{O}_3$  の比誘電率は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のそれで代用して計算した．さらに，散逸係数  $\tan \delta$  は，飽和領域においても 0.01 以下と小さい．これらの  $C\text{-}V$  特性は，通常の MIS 構造のものとはよく対応しており，飽和領域でキャリアの蓄積が起こっていると考えられる．すなわち， $i\text{-}\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3/\text{n-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  界面にバンドオフセットが存在し，その障壁でキャリアを蓄積できたことが分かった．

それに対して図 5.14(b) は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{n-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  構造に対する結果である．正電圧の 0.5 V 付近で大きな直流電流が流れ， $\tan \delta$  が 2 を超え， $C$  が計測できなくなった．これは， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{n-}\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  界面にバンドオフセットが存在せずキャリアを蓄積できないためである．

## 5.4 まとめ

本章では， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の応用の幅を広げるため， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (100) 基板上的ホモエピタキシーとヘテロエピタキシーに取り組んだ．そして，どちらにおいても単結晶薄膜をステップフロー成長させることに成功した．そして結晶成長に関して幾つかの情報を得た．

ホモエピタキシーでは，吸着エネルギーの小さな (100) 劈開面がテラスを構成するので，再蒸発が促進されステップフロー成長しやすいことが分かった．ただし，成長速度は再蒸発が盛んなため遅い．一方，基板とほぼ垂直である (001) 劈開面の影響で，表面には異方性が表れた．また，この (001) 劈開面はバンチングしやすい．よって今後基板のオフ方向の制御，成長条件の改善，サーファクタントの導入などを行い，成長速度，面内異方性，バンチングなどの問題を解決する必要があると考えられる．

ヘテロエピタキシーでは， $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜を作製し，結晶構造や表面様態の Al 組成依存性を調べた．結果， $x = 0.61$  まで単結晶  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  を維持し，しかもコヒーレント成長することが示された．ステップフロー成長の限界は  $x = 0.39$  であった．なお，この  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  界面にバンドオフセットが存在することを， $C\text{-}V$  測定のキャリアの蓄積によって示した．

この  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ヘテロ構造の応用の 1 つとして， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶対称性と大きな絶縁破壊電界機能を利用したノーマリーオフ型パワー HEMT が考えられる．本研究において，歪んだ単結晶  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜のステップフロー成長に成功し，界面のバンドオフセットを確認できたことは，その実現に大きく寄与する成果である．これは，ワイドギャップ酸化物半導体  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の電子応用を開拓する成果であると言える．

## 参考文献

- 1) E. G. Villora, K. Shimamura, K. Kitamura, and K. Aoki: Appl. Phys. Lett. **88** (2008) 5768.
- 2) T. Oshima, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita: Thin Solid Films **516** (2008) 5768.
- 3) A. L. Jaromin and D. D. Edwards: J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 2573.
- 4) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 070202.
- 5) O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L.

---

F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittemer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck: *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3222.



## 第 6 章

# 結論

### 6.1 本研究で得られた知見

本研究では、可能性豊かな酸化物のなかで、半導体としての研究が浅い  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に着目した。この材料は、半導体として捉えたとき非常に魅力的である。バンドギャップは、安全で安定な酸化物半導体で最大の 4.8 eV である。試作段階ではあるが、大口径単結晶基板が高速成長できている。しかしながら、他の酸化物半導体と比較して、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の研究は非常に小規模であった。この小規模な研究を開拓し拡大するためには、新規性の高い研究を行い有用な知見を示す必要がある。

以下、本研究で得られた知見を章ごとに分割して述べる。

#### サファイア基板上に成長した $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の特性

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の薄膜成長で一般的に用いられてきた c 面サファイア基板では、サファイア基板の corundum 構造が原因で、薄膜中に  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  や回転ドメインが混入することを in-plane XRD 測定によって示した。その評価の際、in-plane XRD 測定から  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のピークを分離する手法を提案した。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は特異な構造を持つため、単結晶薄膜が必要であれば、単結晶  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板に薄膜成長することが推奨される。

c 面サファイア基板上では、多結晶とはいえ配向性の揃った  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が支配的な薄膜が作製できた。その薄膜のバンドギャップは、約 5 eV あり深紫外光検出が可能となる。そこで、光導電型深紫外検出器を作製した。それは、10 V で外部量子効率 18 % を達成し、光導電型  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  検出器の中で最も良好な光感度を示した。

#### $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板の特性

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板のバンドギャップは 4.8 eV あり、吸収係数も  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  と大きいことが判明した。これは、薄膜でも示唆されていたが、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  がソーラーブラインド光検出機能を持つことを意味しており、ソーラーブラインド光検出器への応用が期待された。そのためのプロセスとして、熱処理効果について検討した。そして、熱処理によってオーミック電極、表面平坦化、半絶縁層形成が可能であることが分かった。これらの熱処理は、酸素を含む大気雰囲気でも行えるため簡便である。半絶縁層に関しては、その存在をダブルショットキー  $C\text{-}V$  測定で証明した。また、そのバンドダイヤグラムの解析式を導出した。

一方,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が  $2.2 \text{ MV/cm}$  よりも大きな絶縁破壊電界を持つことが示唆された。これは,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が高耐圧機能を持つことを意味し, 例えばパワー HEMT への応用が期待できる。そのためのプロセスとして, 素子分離に必要となるであろうウェットエッチングを行った。そして, ウェットエッチングには熱燐酸が有効であった。また, 今後薄膜成長をする際に異方性が表れると考えられるので異方性の特徴について調べ, 異方性の影響力が強いことを実際に表面観察より確かめた。

### $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板を用いたソーラーブラインド光検出器

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のソーラーブラインド光検出機能を応用する場合, 炎や殺菌ランプの制御監視用光検出器が考えられる。そこで, 高いブラインド比が求められる炎検出素子を熱処理効果と有機透明導電膜 PEDOT-PSS を利用して簡便なプロセスで作製した。PEDOT-PSS は, 炎や殺菌ランプの検知に有効な  $250\text{--}260 \text{ nm}$  の光透過率が高く有用であることが分かった。得られた素子は, ゼロバイアス駆動で高いソーラーブラインド光検知能力を示した。また, 作製した炎検出器は,  $1 \text{ nW/cm}^2$  のソーラーブラインド光を蛍光灯の照射下でも分離検知でき, 炎検知を実証した。一方,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  検出素子は照射光密度  $40 \text{ mW/cm}^2$  の殺菌ランプの長時間照射にも耐え, 高い紫外線耐性を持つことが明らかになった。以上より, 炎や殺菌ランプの制御監視用光検出器として, 小型の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光検出器は有望な選択肢である。

### $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 基板上的薄膜成長

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の高耐圧機能を発現するデバイスの一例としてパワー HEMT を想定した。そして, その作製に必須であるホモエピタキシー, ヘテロエピタキシーを行った。どちらにおいても広い成長条件のもとで成長様式として好ましいステップフロー成長を実現した。また,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の持つ劈開性が成長に与える影響を議論し, 表面形状が基板のオフ方向に依存することを明らかにした。

$\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜は,  $x = 0.61$  までコヒーレント成長し,  $x = 0.39$  までステップフロー成長した。さらに,  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  界面においてコンダクションバンドオフセットが存在することを  $C\text{-}V$  測定のカリヤの蓄積によって確認した。これらの結果は,  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  HEMT の研究を大きく前進させるものである。

## 6.2 今後の期待

以上,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のソーラーブラインド光検出機能を有効活用するため, 素子作製プロセスに必要な熱処理などの手法を考え出し, ソーラーブラインド光検出器を作製した。そしてその有用性を実際に炎を検出することによって示した。また,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の高耐圧機能を有効活用するため,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  のステップフロー成長を行った。そして, その界面にバンドオフセットがあることを示した。これは, 今後さらなる研究が必要であるが, 高耐圧 HEMT として非常に有望である。

これら  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の光・電子応用を目指した本研究によって, 多様な研究者が  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に関心を持っていただければありがたい。そして, 光検出器やトランジスタに限らず  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に関連した種々の研究が次々に生み出され, 社会に役立つことを願う。

## 付録 A

# In<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜成長

### A.1 はじめに

本付録では、サファイア基板上的 In<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 混晶薄膜について述べる。

半導体のバンドギャップを制御する混晶技術は非常に重要である。バンドギャップ制御によって対応波長の異なる光機能を持つデバイスが、バンドオフセットの生成によりヘテロ構造を利用したデバイスが作製可能となる。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は III 族酸化物であり、バンドギャップを縮小する場合は他の III 族半導体と同様の考えでバンドギャップ 3.75 eV の<sup>1)</sup>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との混晶が考えられる。ただし、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造は図 A.1 に示すように立方晶系 bixbyite 構造であり、<sup>2)</sup> 図 1.4 に示す β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単斜晶系 β-gallia 構造と異なる。それゆえに、高 In 組成では相分離すると考えられる。実際、粉末 In<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> においては  $x = 0.4$  で相分離したという報告がある。<sup>3-5)</sup> しかし、薄膜において In<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> を成長させた例は少なく<sup>6)</sup>、最大 In 組成については触れられていない。そこで、我々は種々の In 組成の In<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を成長させて測定を行い、In 組成と膜の状態について議論した。<sup>7)</sup>

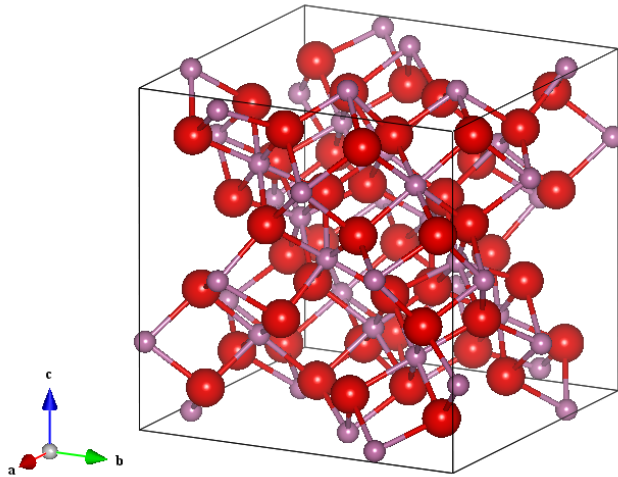


図 A.1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単位格子。大きな球が酸素。

## A.2 薄膜作製と評価

基板は両面研磨 c 面サファイアを用い、薄膜は MBE 法にて作製した。 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜が少しでも  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造に近づくことを期待して、 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜成長前に約 10 nm の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  バッファ層を成長した。バッファ層挿入は、例えばサファイア基板上  $\text{MgZnO}$  の成長における  $\text{ZnO}$  バッファ層のように相分離抑制の有効な手法である。<sup>8)</sup> バッファ層は、2.3.1 節でしめした  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の最適成長条件である成長温度  $800^\circ\text{C}$ 、Ga BEP  $1.1 \times 10^{-7}$  Torr で作製した。そののち、 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  混晶薄膜を以下の成長条件で作製した。なお In 組成は、EDS により測定した。

- Ga BEP  $4 \times 10^{-9}$ – $1.1 \times 10^{-7}$  Torr
- In BEP  $8 \times 10^{-9}$ – $1.1 \times 10^{-7}$  Torr
- 成長温度 600, 700,  $800^\circ\text{C}$
- 成長時間 3 h

まず、成長温度依存性を示す。 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  ( $x = 0.08$ ) 薄膜を成長温度 600, 700,  $800^\circ\text{C}$  において成長させた。600 $^\circ\text{C}$  成長の薄膜は 320 nm であり、700,  $800^\circ\text{C}$  成長の薄膜は表面の荒れが酷く膜厚計測できなかった。これは、図 A.2 の写真からも明かである。より詳細な表面形状を図 A.3 に SEM 像として示す。700,  $800^\circ\text{C}$  成長の薄膜は凹凸が激しいことが分かる。ここで、700 $^\circ\text{C}$  成長の  $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜には表面に円形の凸部分が見られる。この凸部とそれ以外の部分に対して EDS のスポットモードにより組成分析を行った。その結果、凸部分では  $x = 0.13$ 、それ以外の部分は  $x = 0.04$  であり、凸部に In が偏析していた。このことから、たとえ  $x = 0.08$  と小さな In 組成であっても、成長温度  $700^\circ\text{C}$  以上では相分

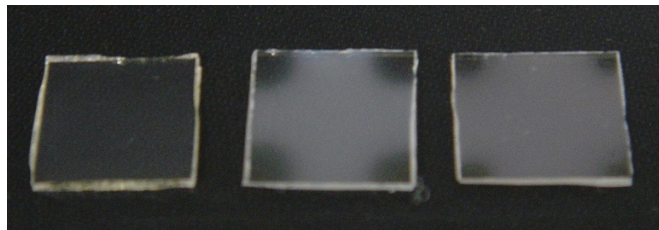


図 A.2 左より、600, 700,  $800^\circ\text{C}$  で成長させた  $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  ( $x = 0.08$ ) 薄膜の外観。

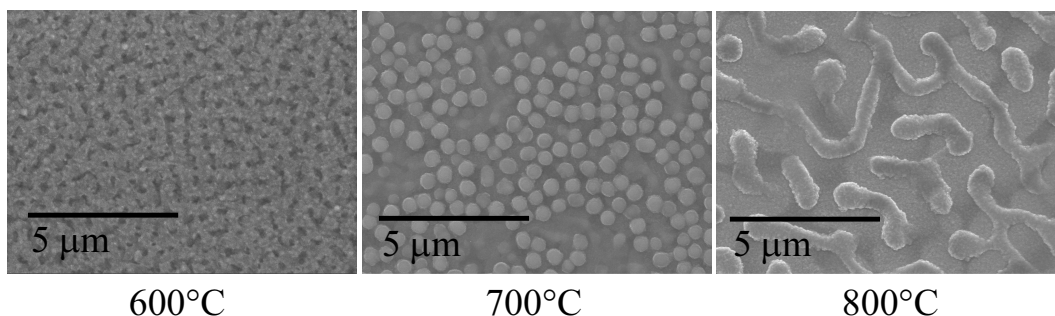


図 A.3 各温度で成長させた  $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  ( $x = 0.08$ ) 薄膜の SEM 像。

離が促成され、表面の荒れが激しくなることが分かった。なお、相分離は図 A.4 に示す透過率において、700, 800°C 成長の薄膜の吸収が二段になっていることから示唆される。すなわち、 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  成長において成長温度にも上限があり、この場合 600°C を超えることは望ましくないことが分かった。

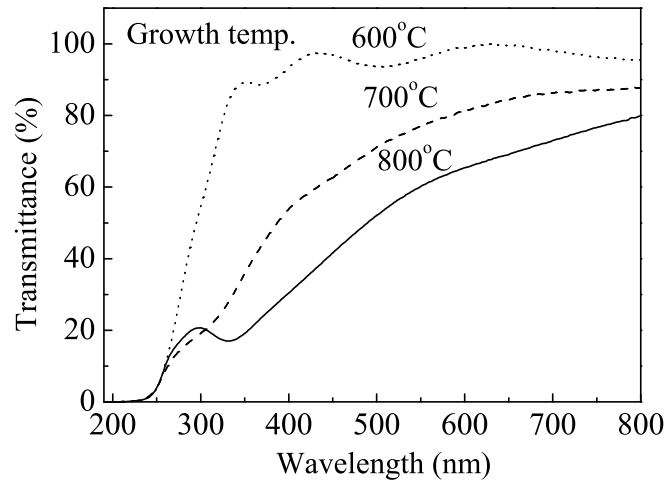


図 A.4 各温度で成長させた  $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  ( $x = 0.08$ ) 薄膜の透過率。参照試料には同じ両面研磨 c 面サファイア基板を用いた。

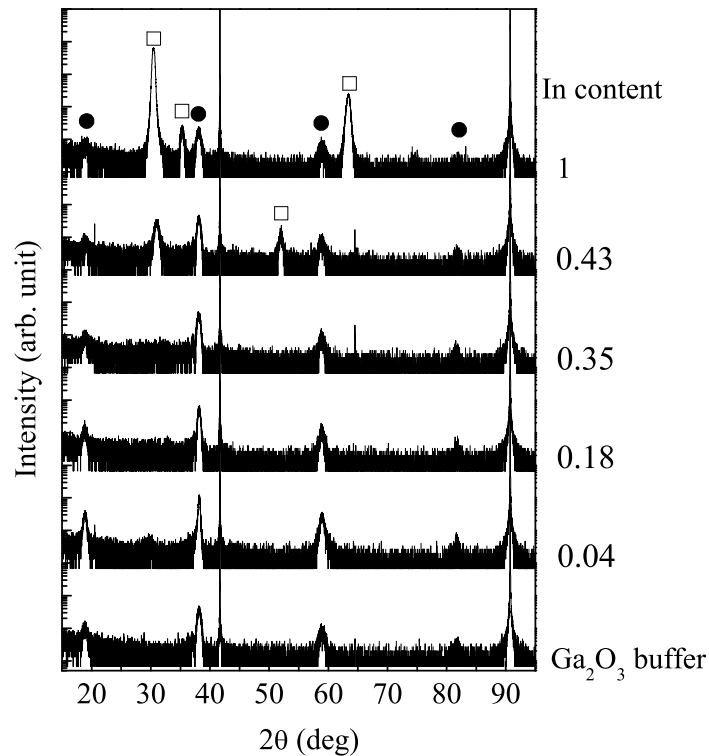


図 A.5 各 In 組成薄膜に対する XRD $\theta$ - $2\theta$  測定結果。● は (201) に配向した単斜晶  $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$ ，□ は立方晶  $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  を示す。

次に、In 組成依存性について述べる。成長温度  $600^\circ\text{C}$  において種々の In 組成薄膜を作製した。表面は全て鏡面であり、膜厚は  $200\text{--}450\text{ nm}$  であった。図 A.5 に各 In 組成薄膜の XRD $\theta$ - $2\theta$  測定結果を示す。 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜は、 $x = 0.35$  まで  $(\bar{2}01)$  に配向した単斜晶のピークのみが見られる。ただし、In 組成増大とともに結晶性が低下し、高 In 組成である  $x = 0.35$  の薄膜は、成長中 RHEED 像がハローであったためアモルファスに近いと思われる。ここで、 $x = 0.35$  における回折ピーク強度のほとんどは、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  バッファ層由来であると考えられる。一方、In 組成が増大し  $x = 0.43$  に達すると立方晶由来の回折ピークが複数見られ相分離が確認できる。結局、 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜における  $\text{In}_2\text{O}_3$  の固溶限界は粉末の報告と対応し  $x = 0.4$  付近であると言える。

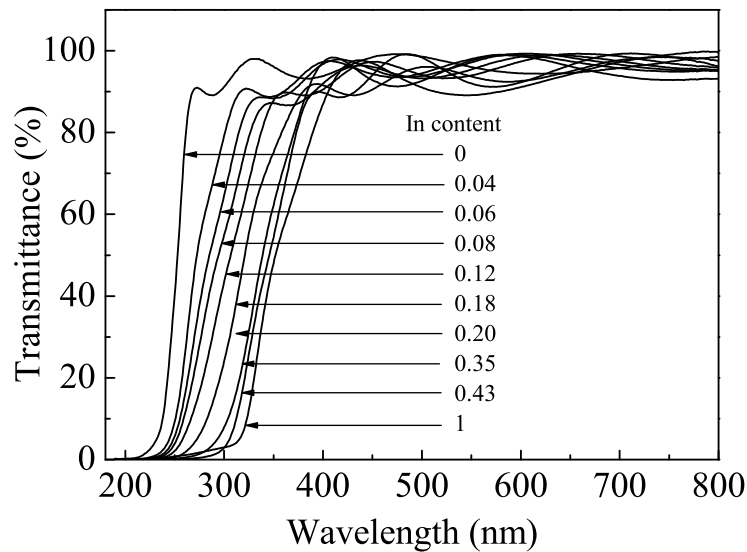


図 A.6 各 In 組成薄膜に対する透過率測定結果。

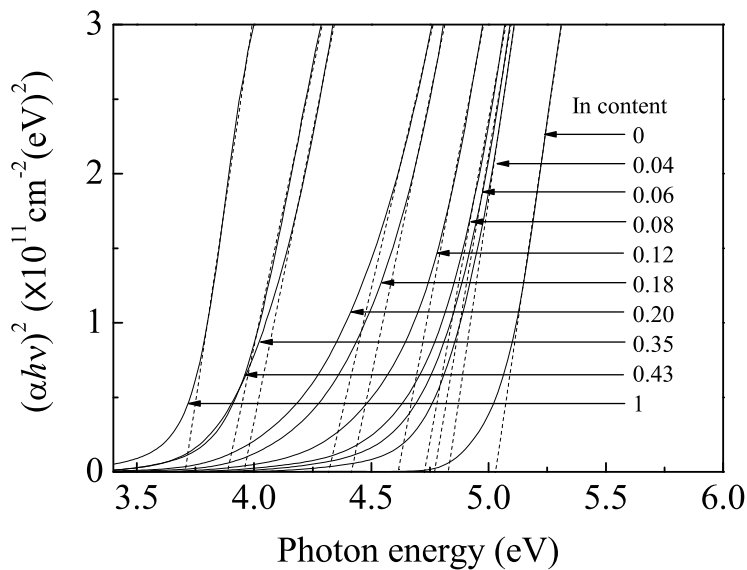


図 A.7 各 In 組成薄膜の  $\alpha$  と  $h\nu$  の関係によりバンドギャップを見積もった図。

図 A.6 は、各 In 組成における  $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜の透過率を示す。鏡面を反映して、全ての薄膜で干渉縞が確認できる。透過率も、図 A.4 に示した  $700, 800^\circ\text{C}$  成長の時のように歪ではなく急峻である。この透過率より求めた吸収係数  $\alpha$  と光子エネルギー  $h\nu$  の関係から、図 A.7 に示すようにバンドギャップを見積もった。この図より、 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  のバンドギャップは  $x = 0-0.35$  において  $5.0-4.0$  eV の範囲で制御できたことが示された。

### A.3 まとめ

本付録では、 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  混晶薄膜を作製し、成長温度と In 組成に対して相分離の有無を調べた。結果、相分離を抑制するには、成長を  $600^\circ\text{C}$  以下で行うこと、及び In 組成を  $x = 0.4$  以下に設定することが望ましいと示された。また、 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜のバンドギャップは  $5.0-4.0$  eV の範囲で制御可能であるが、In 組成が増大するにつれてアモルファスに近づいた。これは、結晶の応用を考えた場合不利であり、 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  混晶系の困難さを示唆している。

### 参考文献

- 1) R. L. Weiher and R. P. Ley: J. Appl. Phys. **37** (1966) 299.
- 2) M. Marezio: Acta Crystallogr. **20** (1966) 723.
- 3) D. D. Edwards, E. E. Folkins, and T. Mason: J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 253.
- 4) L. Binet, G. Gauthier, C. Vigreux, and D. Gourier: J. Phys. Chem. Solids **60** (1999) 1755.
- 5) A. Kudo and I. Mikami: J. Chem. Soc., Faraday Trans. **94** (1998) 2929.
- 6) T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsuhita, H. Kaimi, and M. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 4802.
- 7) T. Oshima, and S. Fujita: Phys. Status Solidi C **5** (2008) 3113.
- 8) T. Takagi, H. Tanaka, Sz. Fujita, and Sg. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L401.





# 付録 B

## SnO<sub>2</sub> 薄膜を用いた簡易 UV-B 検出器

### B.1 はじめに

本付録では、本論文の主題である  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  とは関連がないが、図 1.2 で示したように比較的研究規模の小さい酸化物半導体である SnO<sub>2</sub> に注目した。そして SnO<sub>2</sub> を用いた新たな応用である紫外光検出器について述べる。

我々にとって身近な紫外線は、太陽から照射される紫外線である。4.1 節で述べたように、紫外線は波長毎に区分されており、UV-C (100–280 nm) はオゾン層で吸収され、UV-A (315–400 nm) と UV-B (280–315 nm) が地表に届く。さて、紫外線は、よく知られているように健康に影響を及ぼす。例えば、少量の紫外線はビタミン D の生成に必要であるが、過度の紫外線は皮膚癌や白内障の原因となり有害である。<sup>1)</sup> 国際照明委員会により定義された CIE 作用スペクトル  $S_\lambda$  では、以下の式に従って各波長の相対影響度が記述されている。<sup>2)</sup>

$$S_\lambda = \begin{cases} 1 & (250 \text{ nm} < \lambda < 298 \text{ nm}), \\ 10^{0.094(298-\lambda)} & (298 \text{ nm} \leq \lambda \leq 328 \text{ nm}), \\ 10^{0.015(139-\lambda)} & (328 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}). \end{cases} \tag{B.1}$$

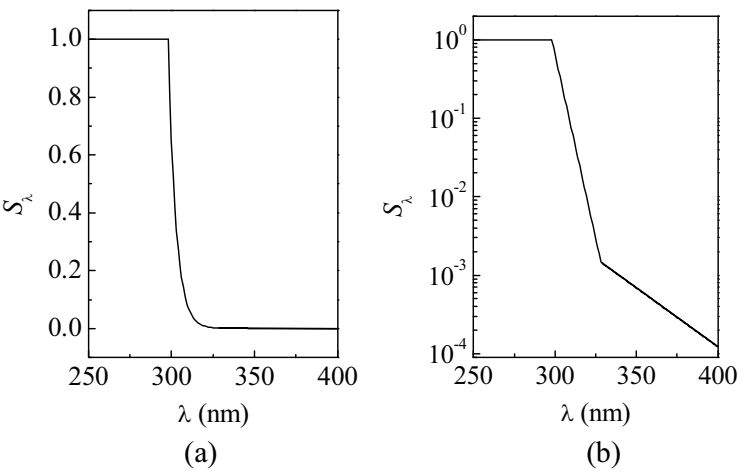


図 B.1 (a) 均等目盛りと (b) 対数目盛で表した各波長に対する人体への相対影響度。

図 B.1 はその波長依存性を示しているが、UV-B の方が UV-A よりも有害であることが見て取れる。例えば、UV-B の波長 290 nm の光は、UV-A の波長 390 nm の光に対して影響度が約 5800 倍とされている。このことから、我々は UV-B により警戒するべきである。しかしながら、紫外線は我々の目には見えず、UV-B に特化した光検出器が必要となる。もし、安価な UV-B 検出器が作製できれば、携帯電話などに搭載されると予想され、多くの人が紫外線に対する意識を高め自己防衛するであろう。

ここで、小型、安価、低消費電力の半導体 UV-B 検出器が求められる。<sup>3)</sup> 候補の半導体材料は、UV-B と UV-A の境界である 315 nm に吸収端を持つことが好ましく、バンドギャップは 3.9 eV 付近にあることが望ましい。これは、混晶技術で任意のバンドギャップが得られる AlGaIn<sup>4,5)</sup> や MgZnO<sup>6)</sup> では実現可能である。しかしながら、薄膜成長においてウエハー全面で均一な混晶比を再現性良く実現するには複雑で高価な成長システムが必要となる。

これらの研究に対して、我々は SnO<sub>2</sub> に注目した。SnO<sub>2</sub> はバンドギャップが 3.5-4.6 eV<sup>7-9)</sup> との報告があり、目的である 3.9 eV に近い。すなわち、混晶技術を用いないで UV-B 検出器を実現できる可能性がある。また、SnO<sub>2</sub> は安全であり、化学的にも安定である。原料の Sn も安価であり、実現した場合には低コストの光検出器が期待できる。一方で、pulsed electron beam deposition,<sup>9)</sup> PAMBE,<sup>10)</sup> PLD,<sup>11)</sup> gas phase atomic layer deposition,<sup>12)</sup> スパッタ法,<sup>13)</sup> MOCVD,<sup>14)</sup> ゴルゲル法<sup>15)</sup> など、薄膜成長方法も充実している。

しかしながら、これらの利点があるにもかかわらず、SnO<sub>2</sub> 薄膜の用途は透明導電膜<sup>9)</sup> やガスセンサ<sup>12,13)</sup> などが主であった。そして、SnO<sub>2</sub> ナノワイヤの紫外光検出に関する報告はあるものの、<sup>16)</sup> 実用上重要な薄膜を用いた光検出器の報告はなされていない。それゆえ、我々は SnO<sub>2</sub> 薄膜を用いた光導電型 UV-B 検出器を作製し、その有用性を議論することを目的とした。<sup>17)</sup>

## B.2 薄膜成長と熱処理

SnO<sub>2</sub> は図 B.2 に示すように rutile 構造である。<sup>18)</sup> 基板に r 面サファイアを用いれば (101) 配向の SnO<sub>2</sub> 単結晶薄膜が得られるとの報告がある。<sup>9-13)</sup> そこで、我々も基板に両面研磨の r 面サファイアを用い、MBE 法にて薄膜成長を試みた。成長条件は、Sn BEP  $9 \times 10^{-8}$  Torr, 成長温度 800°C, 成長時間 4 h とした。得られた薄膜の厚さは 260 nm であった。

成長後の薄膜に対する XRD  $\theta$ - $2\theta$  スキャン測定結果を図 B.3(a) に示す。報告と同様に薄膜は (101) 配

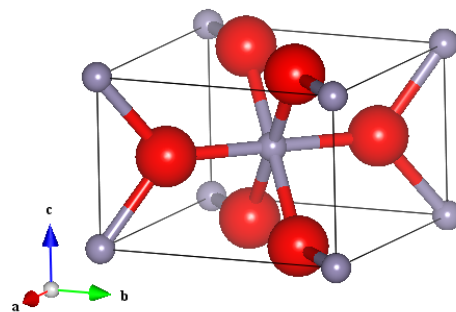


図 B.2 SnO<sub>2</sub> の単位格子。大きな球が酸素。

向しており，その他の配向は見られない．(101) 回折ピークに対する  $\omega$  スキャン FWHM は， $0.67^\circ$  であった．図 B.4(a) の AFM 像より，表面には数 10 nm の小さな結晶粒が無数にあることが分かる．RMS 荒さは，0.53 nm であった．

電気的特性は，キャリア密度  $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ，移動度  $1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，抵抗率  $3.1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$  であった．光導電型の光検出器にとって，暗電流低減のため抵抗率は大きいほど良い．しかしながら，今回得られた抵抗率はやや小さいと考えられ，薄膜を高抵抗化する必要がある． $\text{SnO}_2$  の主なドナーの起源は酸素欠損とされている<sup>19)</sup> ゆえに，酸素分圧下での高温熱処理により酸素欠損が低減し，薄膜が高抵抗化することが期待できる．そこで，大気中で試料を  $1100^\circ \text{C}$  に保ち，2 h 熱処理した．

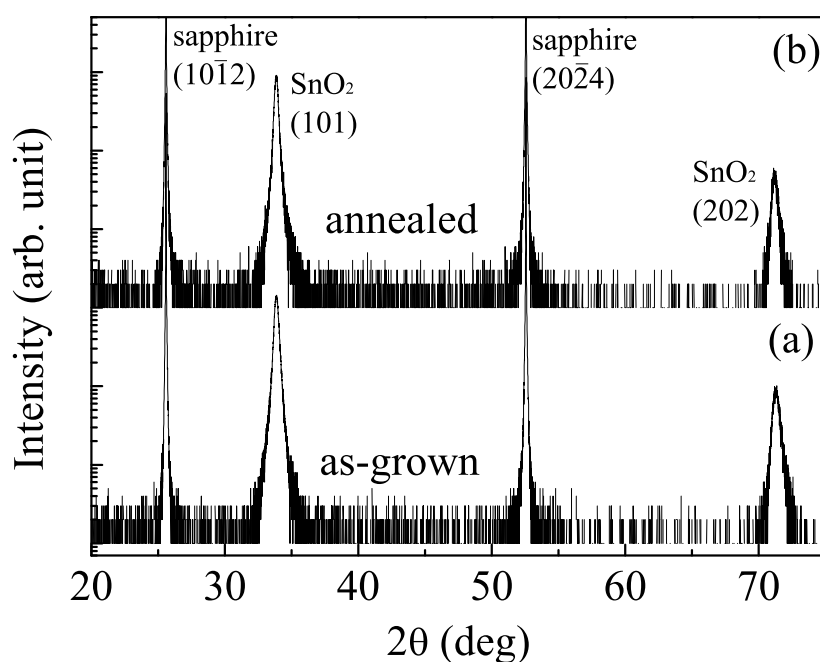


図 B.3 (a) 成長後と (b) 熱処理後の薄膜に対する XRD  $\theta$ - $2\theta$  測定結果．

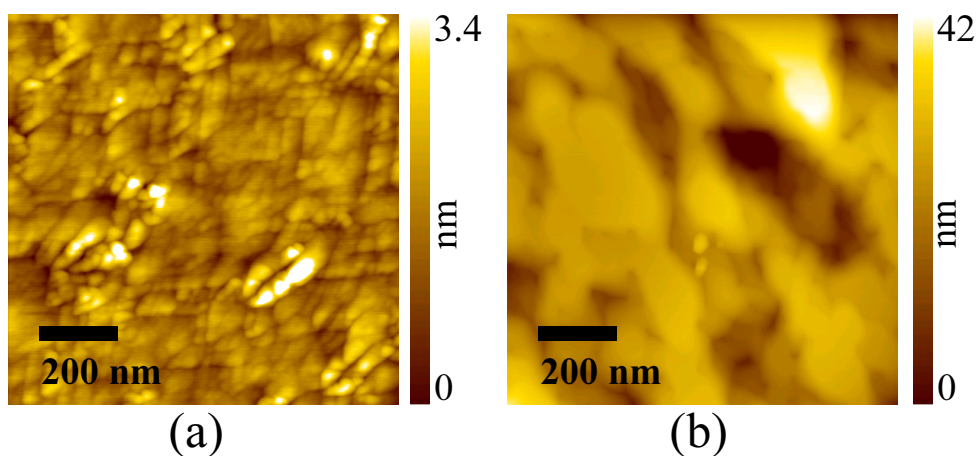


図 B.4 (a) 成長後と (b) 熱処理後の薄膜に対する AFM 測定結果．

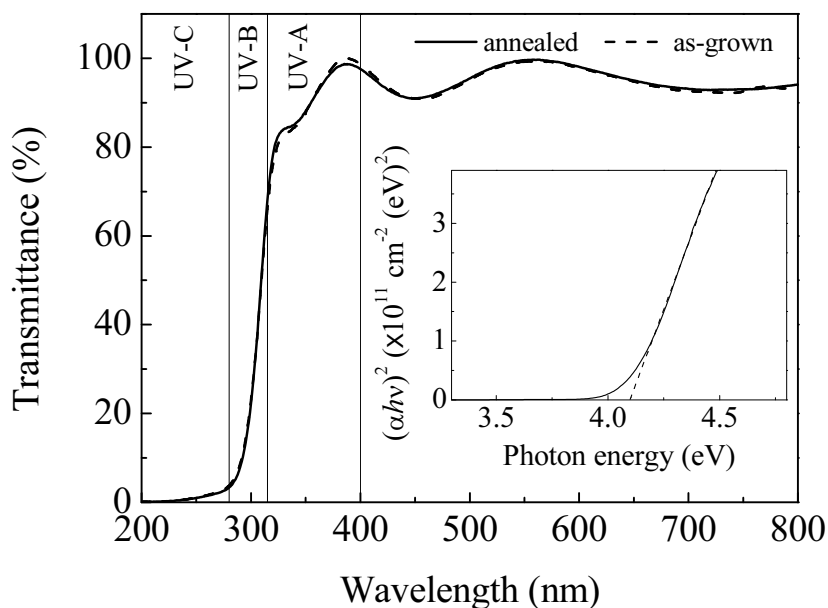


図 B.5 成長後と熱処理後の薄膜の透過率．測定において，参照試料には成長に用いたものと同じ両面研磨基板を用いた．挿入図は，光子エネルギー  $h\nu$  に対する吸収係数  $\alpha$  の特性の漸近線から光学バンドギャップを見積もった図．

熱処理後の薄膜に対する XRD 測定結果は図 B.3(b) のようになり熱処理前とほぼ同じであった．1100°C の熱処理では，結晶構造に影響は無いと考えられる．ただし，FWHM は 0.42° と結晶性はやや向上した．表面様態は図 B.4(b) で示すように，結晶粒同士が高温熱処理により合体し，結晶粒は 100 nm 程度に大きくなった．ただし，RMS 荒さは 7.2 nm と悪化した．肝心の抵抗率は  $5.0 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$  と 2 桁高抵抗化し，熱処理が有効であったことが示された．キャリア密度と移動度は試料の抵抗が高く計測できなかった．なお，高抵抗化については，期待どおり酸素欠損が低減したためであると考えられるが，表面の荒れによる移動度の低下も寄与していると考えられる．

SnO<sub>2</sub> 薄膜の透過率を図 B.5 に示す．一見して分かるとおり，熱処理前後で透過率に変化は見られない．結晶構造と同様，バンド構造も変化しなかったものと考えられる．薄膜は，可視光では透過率が 90 % あり干渉縞も確認できる．バンドギャップは，図 B.5 の挿入図より 4.1 eV (302 nm) と見積もられるが，3.8 eV (326 nm) 程度まで吸収の裾がある．このことから，SnO<sub>2</sub> 薄膜は UV-A の波長の短い領域にやや感度があるものの，UV-B の光に大きな感度を持つことが予想される．

### B.3 簡易 UV-B 検出器

光検出器は，図 B.6 に示すように，Au (100 nm)/Ni (10 nm) の楕形電極を高抵抗化させた薄膜上に真空蒸着して形成した．12 対の電極は，長さ 3 mm，幅 100  $\mu\text{m}$ ，間隔 100  $\mu\text{m}$  である．電極間の  $I$ - $V$  特性は，図 B.7 のように線形であり，抵抗値は 2.6 G $\Omega$  であった．この線形性より，検出器が光導電型であることが分かる．暗電流は  $\pm 1$  V で約  $\pm 400$  pA であった．

図 B.8 は検出器に 1 V 印加したときの波長感度特性を示す．測定方法は，図 4.12 と同様であり光源にはキセノンランプのみを使用した．ここで光感度  $R$  は，測定電流  $I$ ，暗電流  $I_{\text{dark}}$ ，光電流  $I_{\text{photo}}$ ，光強

度  $P$  を用いて以下のように表される .

$$I_{\text{photo}} = I - I_{\text{dark}} , \quad (\text{B.2})$$

$$R = I_{\text{photo}}/P. \quad (\text{B.3})$$

図より, 感度が UV-A と UV-B の境界で急激に増加しており, UV-B 内の 290 nm で最大値を持つことが分かる. この値は 0.023 A/W で, 式 (2.3) を用いて外部量子効率に変換すると 10 % である. この結果は, 図 B.5 の透過率測定結果とおおよそ対応するが, 330–360nm にも無視できない感度を持つ. こ

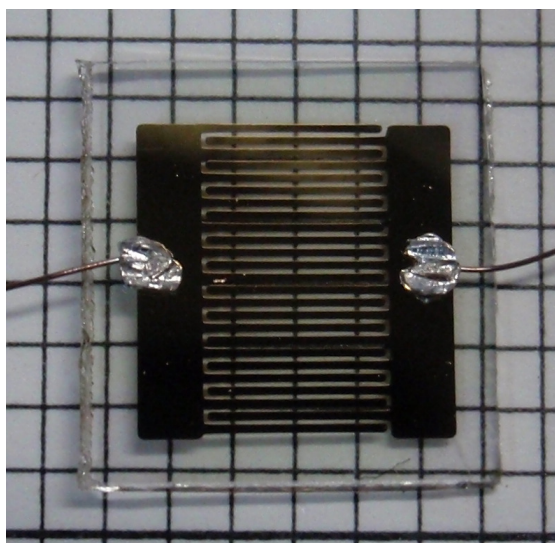


図 B.6 櫛形電極の様子 .

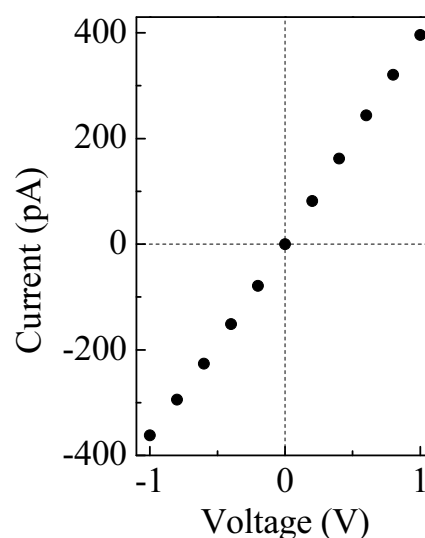
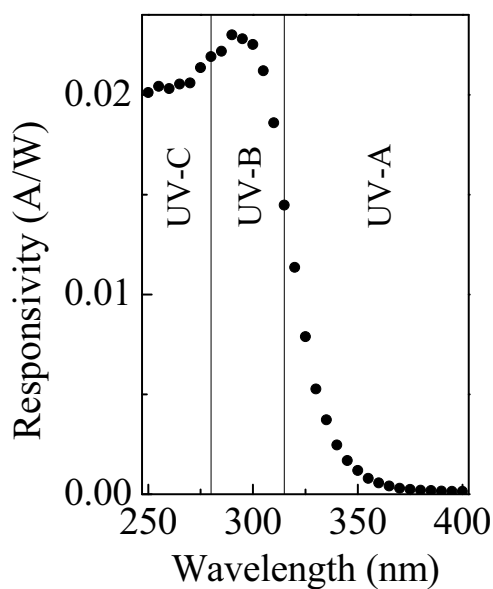
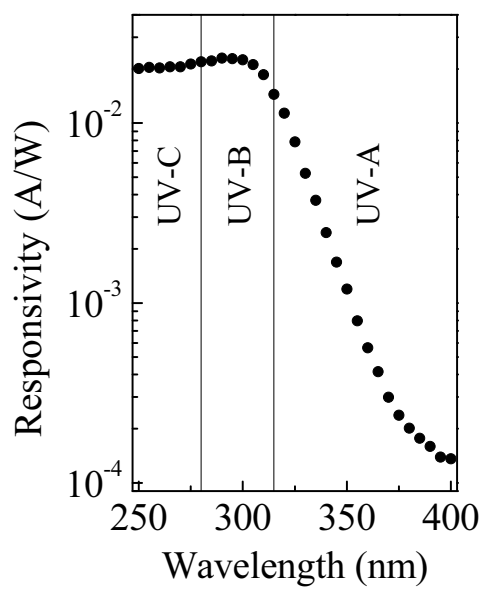


図 B.7 電極間の  $I$ - $V$  特性 .



(a)



(b)

図 B.8 光検出器に 1 V 印加したときの波長感度特性 . (a) は均等 , (b) は対数目盛 .

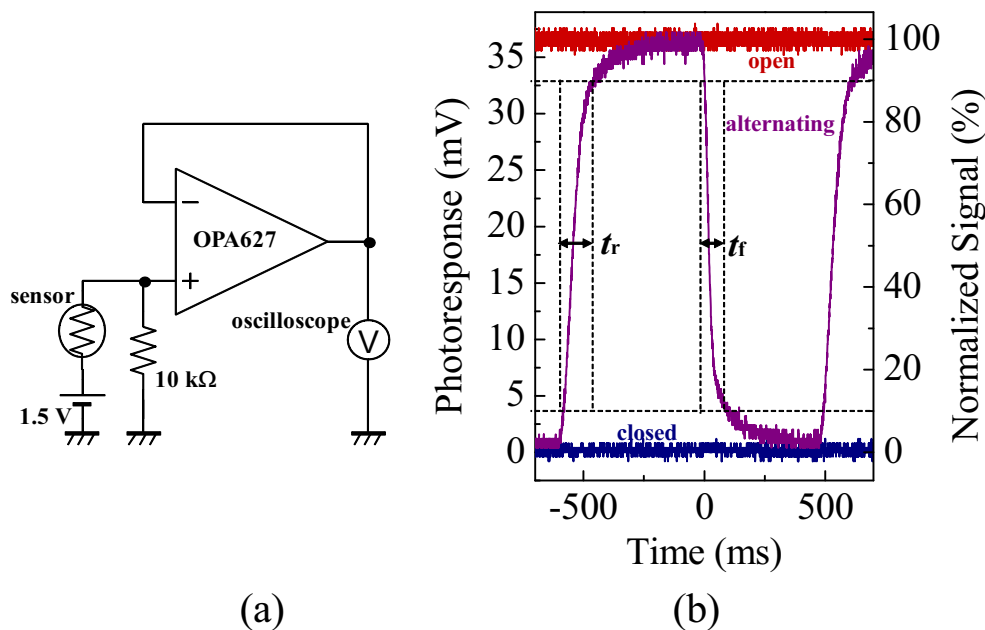


図 B.9 (a) 時間応答測定に用いた測定回路と (b) その時間応答結果．open, periodical, closed は光源に対するチョッパーの羽の振る舞いを示す．

の原因として、分光された光が 10–20 nm 程度の広がりを持つことや、電極形成時に表面準位が形成されるなどが考えられる．このように、UV-A にやや感度があり完全な UV-B の選択的検出はできなかった．しかし、感度の境は UV-A と UV-B の境にあり、感度の最大値が UV-B にあることから簡易的な UV-B 検出に用いることが可能と考えられる．

検出器の時間応答は、応用上重要である．これを調べるため、図 4.16(a) と同様の光学系を用い、時間的に方形な光を図 B.9(a) の測定系に照射した．このとき、電圧は 1.5 V 印加した．その過渡応答結果を図 B.9(b) に示す．これより、立ち上がり、立ち下がりがそれぞれ  $t_r = 128$ ,  $t_f = 91$  ms であることが分かった．太陽からの連続光を測る用途では実用上問題ない速度である．

## B.4 まとめ

本付録では、SnO<sub>2</sub> に UV-B 検出器という新たな応用を提案した．これは、SnO<sub>2</sub> の特徴的なバンドギャップ約 4 eV を有効活用したもので、競合する AlGaN や MgZnO に対して混晶技術が不要であるという利点を持つ．残念ながら、UV-B の完全な選択的検出はできず、簡易的な用途に限定される．しかし、UV-B の目安を知りたいという用途であれば SnO<sub>2</sub> でも十分であろう．本研究では薄膜作製に MBE 法を用いたが、他の安価な成長方法と必要であれば熱処理による高抵抗化技術を組み合わせることが実用化を目指す場合には求められる．

## 参考文献

- 1) [http://www.who.int/topics/ultraviolet\\_radiation/en/](http://www.who.int/topics/ultraviolet_radiation/en/)

---

World Health Organization の Ultraviolet radiation を参照 .

- 2) A. F. McKinley and B. L. Diffey: *CIE J.* **6** (1987) 17.
- 3) M. Razeghi and A. Rogalski: *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7433.
- 4) S. S. Liu, P. W. Li, Wh. H. Lan, and W. J. Lin: *Mater. Sci. Eng., B* **122** (2005) 196.
- 5) T. Saito, T. Hitora, H. Ishihara, M. Matsuoka, H. Hitora, H. Kawai, I. Saito, and E. Yamaguchi: *Metrologia* **46** (2009) S272.
- 6) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, Y. Nishimoto, S. Akasaka, D. Takamizu, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 121201.
- 7) M. Nagasawa, S. Shionoya, and S. Makishima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **4** (1965) 195.
- 8) A. L. Dawar and J. C. Joshi: *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 1.
- 9) R. J. Choudhary, S. B. Ogale, S. R. Shinde, V. N. Kulkarni, T. Venkatesan, K. S. Harshavardhan, M. Strikovski, and B. Hannoyer: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 1483.
- 10) M. E. White, M. Y. Tsai, F. Wu, and J. S. Speck: *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** (2008) 1300.
- 11) J. E. Dominguez, X. Q. Pan, L. Fu, P. A. V. Rompay, Z. Zhang, J. A. Nees, and P. P. Pronko: *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 1060.
- 12) A. Rosental, A. Tarre, A. Gerst, J. Sundqvist, A. Hårsta, A. Aidla, J. Aarik, V. Sammelselg, and T. Uustare: *Sens. Actuators, B* **93** (2003) 552.
- 13) Y. H. Choi and S. H. Hong: *Sens. Actuators, B* **125** (2007) 504.
- 14) X. Feng, J. Ma, F. Yang, F. Ji, C. Luan, and H. Ma: *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 295.
- 15) T. M. Racheva and G. W. Critchlow: *Thin Solid Films* **292** (1997) 299.
- 16) J. M. Wu and C. H. Kuo: *Thin Solid Films* **517** (2009) 3870.
- 17) T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 120207.
- 18) A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, and C. J. Howard: *Acta Crystallogr., Sect. B* **53** (1997) 373.
- 19) S. Samson and C. G. Fonstand: *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 4618.





# 謝辞

私は京都大学に在籍中、多くの方々と出会い、その方々の知恵や思考に触れることができました。それは得難い経験であり、私の糧になっております。ここに深く感謝いたします。

京都大学 工学研究科 藤田静雄 教授には、私が学部 4 回生のころから指導教員としてご指導を賜りました。教授の広く全体を未来を見渡す力は、大局的な立場で行動する上で大切なことであり、それを近くで体験できた私は幸運でした。それに加えて、教授は京都大学の校風である「自由」を研究活動の場で体現されており、私はその恩恵を享受して自由に研究活動に専念させていただきました。教授の自主性を尊重する方針と惜しみない援助によって、私を含め多くの学生が種々の研究に取り組むことができ、独創的な成果を得ることができました。心より厚く御礼申し上げます。

京都大学 工学研究科 高岡義寛 教授は、本論文の副査として研究の全体的な方針に対する的確なご意見をくださいました。教授のご説明は非常に分かりやすく納得できるものでありました。私が修士課程の授業でもっとも楽しみにしていたのは教授が担当された高機能薄膜工学でした。深く御礼申し上げます。

京都大学 電子工学専攻 須田淳 准教授には、副査として私の半導体の解析についていくつかのご提案を頂きました。そのご意見に沿って  $C-V$  測定の解析などを行うことにより、より説得力のある研究結果を得ることができました。さらに、MBE 装置についてもご質問させて頂き、装置の操作や管理に役立つご意見をくださいました。厚く御礼申し上げます。

副査を担当してくださった先生方には、GCOE セミナー道場でもお世話になりました。他研究室の研究内容を知るよい機会を提供していただき大変感謝しております。

京都大学 電子工学専攻 川上養一 教授には、藤田研究室との合同研究会や勉強会などでお世話になりました。そして、教授がご指導された学生と楽しく交流させて頂きました。深く感謝を申し上げます。

京都大学 電子工学専攻 木本恒暢 教授には、研究に関していくつかご質問をさせて頂き、分かりやすくご説明くださいました。また、教授の研究室の学生と交友させて頂きました。ここにお礼申し上げます。

成均館大学 金湘祐 教授には、GCOE 海外派遣制度の受入者として、韓国訪問の際に研究室見学や研究会を企画してくださいました。短い期間でしたが、大変よい経験となりました。御礼申し上げます。

京都大学 電子工学専攻 船戸充 准教授には、研究会などで鋭く的確なご意見をくださいました。そのセンスの良さには見習うべき所が多いと常日頃感じております。さらに、私が使用したいいくつかの装置の説明や管理について大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

京都大学 工学研究科 特命准教授ならびに科学技術振興機構 さきがけ研究者の岡本晃一 先生は、日本と海外の研究体制の違いなどさまざまなことを教えてくださいました。深くお礼申し上げます。

日本軽金属株式会社 樋野治通 氏、小林恭 氏、千種達矢 氏、新井直樹 氏、鈴木悟仁 氏、竹田聡 氏、

東海東洋アルミ販売株式会社 松岡史哲 氏，サムスン電子株式会社 大平重男 氏には，共同研究を通して  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を提供していただきました．また光検出器の事業化に向けた取り組みでお世話になりました．ここに深く感謝申し上げます．

京都大学 ナノメディシン融合教育ユニット 桑島修一郎 特任講師ならびに工学研究科 野田啓 助教には，X 線回折装置の管理などで大変お世話になりました．また，私が博士に進学する後押しをしてくださった佐藤宣夫 助教には，優しい励ましのお言葉をいただきました．厚く感謝致します．

京都大学 工学研究科 金田昭男 特定助教，小島一信 特定助教には，研究者としての高い志を持ち，それを体現することの大切さを教えていただきました．また，研究室が異なる私のことを気に掛けてくださいました．深く感謝いたします．

元藤田研究室 博士研究員 香取重尊 氏，亀谷圭介 氏，前島圭剛 氏，森山匠 氏，大森滋和 氏，呂建国 氏には，研究に関する多くの助言をいただき，私の研究を支えてくださいました．また，元藤田研究室 博士課程 川原村敏幸 氏，西中浩之 氏には，同じ研究室の先輩として，研究以外にも研究室運営や装置管理などでお世話になりました．今の私があるのは，皆様の助力あってこそです．心から感謝いたします．

元藤田研究室 修士課程 山下裕泰 氏，坂井俊 氏には，直接の先輩として研究指導を頂きました．お二人のおかげで，私は研究する力をつけることができました．また，元藤田研究室 修士課程 篠原大輔 君，騎馬啓嗣 君には，旅行やパソコンなど私が不得手な分野を教えていただきました．深謝しております．

藤田研究室 博士課程 鎌田雄大 君，池之上卓己 君には，藤田研究室で指導的な役割を担ってくれただけでなく，多くの成果を藤田研究室にもたらしてくれました．同じ研究室を運営する者として大変助かりました．朴今春 さん，李三東 君とは研究室で楽しい時を過ごすことができました．修士課程の奥野剛也 君，金子健太郎 君，亀山直季 君，野村太一 君，福井裕 君は，すでに自立して研究を行っており，学生が主導である藤田研究室を支えてくれました．特に奥野剛也 君は，私の共同研究員として様々な場面で助けてくれました．学士課程の井川拓人 君，伊藤大師 君とは楽しい話を沢山しました．また，中原有紀子 さん，富浦節子 さんには事務的な仕事をサポートしていただきました．個性溢れる藤田研究室のみなさんと同じ時を共有できたことは私の財産です．

川上研究室 博士研究員 上田雅也 氏，ライオン ガニパン パナル 氏，修士課程 渡辺充 君，石井良太 君，藤本毅 君，渡邊圭二 君，橋本恒明 君とはいろいろな雑談を通して，窒化物系の概要などを教えていただきました．ありがとうございます．

木本研究室 元博士課程 堀田昌宏 氏，登尾正人 氏，博士課程 奥村宏典 君，三宅裕樹 君とは，研究や日常生活などさまざまな議論を行い，窒化物や SiC について相談をさせて頂きました．感謝しております．

修士課程同期であった堀口嵩浩 氏，近藤剛 氏，金井聡庸 氏，西尾太一 氏，中井章文 氏，松本有史 氏，能崎信一郎 氏，甘利浩一 氏，博士課程同期の山口真 氏，石崎賢司 氏，小野田有吾 氏，小林弘和 氏，伊藤陽介 氏とは，同期として互いに切磋琢磨し，また同じ悩みを抱えるものとして真剣に語り合いました．ありがとうございます．

藤田研学生の居室であったローム記念館 315 室と同室の矢野研，木村研，松重研の方々とは非常に充実した毎日を過ごすことができました．ありがとうございます．

そして，限られた紙面では挙げきれませんが，多くの方々の協力を得て大学院生活を送ることができました．全ての方々に深く感謝しております．

# 業績一覧

## 本人授与賞

1. 平成 20 年度京都秋季学 VBL 若手研究助成報告会最優秀賞 (2009 年 6 月 23 日授与)  
“酸化ガリウムを用いた殺菌ランプ監視用深紫外光検出システムの実用化”  
平成 20 年度 VBL 研究助成成果報告会, 京都大学 (2009 年 6 月 23 日)
2. 第 28 回 EMS 賞 (2009 年 7 月 10 日授与)  
“ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based sensor for flame detection”  
第 28 回電子材料シンポジウム, ラフォーレ琵琶湖 (2009 年 7 月 8–10 日)
3. 第 26 回応用物理学会講演奨励賞 (2009 年 9 月 8 日授与)  
“ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を用いて作製した炎センサ”  
2009 年春春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (2009 年 3 月 30–4 月 2 日)

## 学術論文

1. Takayoshi Oshima and Shizuo Fujita  
“(111)-oriented Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> growth on a-plane sapphire substrates by molecular beam epitaxy”  
Japanese Journal of Applied Physics **45** (2006) 8653–8655 (3 pages).
2. Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, and Shizuo Fujita  
“Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film growth on c-plane sapphire substrates by molecular beam epitaxy for deep-ultraviolet photodetectors”  
Japanese Journal of Applied Physics **46** (2007) 7217–7220 (4 pages).
3. Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, Naoki Arai,<sup>†</sup> Norihito Suzuki,<sup>†</sup> Shigeo Ohira,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
“Vertical solar-blind deep-ultraviolet Schottky photodetectors based on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates”  
Applied Physics Express **1** (2008) 011202 (3 pages).
4. Shigeo Ohira,<sup>†</sup> Naoki Arai,<sup>†</sup> Takayoshi Oshima, and Shizuo Fujita  
“Atomically controlled surfaces with step and terrace of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal substrates for thin film growth”  
Applied Surface Science **254** (2008) 7838–7842 (5 pages).

---

<sup>†</sup> は共同研究者 (日本軽金属株式会社) を表す .

5. Takayoshi Oshima and Shizuo Fujita  
“Properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy thin films grown by molecular beam epitaxy”  
Physica Status Solidi (c) **5** (2008) 3113–3115 (3 pages).
6. Takayoshi Oshima, Naoki Arai,<sup>†</sup> Norihito Suzuki,<sup>†</sup> Shigeo Ohira,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
“Surface morphology of homoepitaxial β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by molecular beam epitaxy”  
Thin Solid Films **516** (2008) 5768–5771 (4 pages).
7. Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, Naoki Arai,<sup>†</sup> Norihito Suzuki,<sup>†</sup> Harumichi Hino,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
“Flame detection by a β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based sensor”  
Japanese Journal of Applied Physics **48** (2009) 011605 (7 pages).
8. Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, Naoki Arai,<sup>†</sup> Yasushi Kobayashi,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
“Wet etching of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates”  
Japanese Journal of Applied Physics **48** (2009) 040208 (3 pages).
9. Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, Naoki Arai,<sup>†</sup> Yasushi Kobayashi,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
“β-Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> thin film growth by molecular beam epitaxy”  
Japanese Journal of Applied Physics **48** (2009) 070202 (3 pages).
10. Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, and Shizuo Fujita  
“UV-B sensor based on a SnO<sub>2</sub> thin film”  
Japanese Journal of Applied Physics **48** (2009) 120207 (3 pages).

## 国際学会発表

1. Takayoshi Oshima and Shizuo Fujita\*  
“MBE growth and characterization of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (InGa)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for ultraviolet applications”  
211th Electrochemical Society Meeting, Chicago, USA (May 6–11, 2007) E5 769. (Oral)
2. Takayoshi Oshima,\* Naoki Arai,<sup>†</sup> Norihito Suzuki,<sup>†</sup> Shigeo Ohira,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
“Properties of homoepitaxial-grown β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by molecular beam epitaxy”  
5th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Kanagawa, Japan (May 21–22, 2007) P43. (Poster)
3. Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, and Shizuo Fujita\*  
“MBE growth and characterization of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (InGa)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with ultraviolet optical functions”  
49th Electronic Materials Conference, Note Dame, USA (June 20–22, 2007) AA4. (Oral)
4. Takayoshi Oshima,\* Naoki Arai,<sup>†</sup> Shigeo Ohira,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
“Homoepitaxial step-flow growth of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by molecular beam epitaxy”  
14th International Workshop on Oxide Electronics, Jeju, Korea (Oct. 7–10, 2007) PII-20. (Poster)

---

\* は登壇者を表す。

5. Daisuke Shinohara,\* Hiroyuki Nishinaka, Takayoshi Oshima, and Shizuo Fujita  
“Epitaxial growth of wide bandgap semiconductor:  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by ultrasonic spray chemical vapor deposition”  
14th International Workshop on Oxide Electronics, Jeju, Korea (Oct. 7–10, 2007) PII-54. (Poster)
6. Takayoshi Oshima,\* Norihito Suzuki, Naoki Arai,† Shigeo Ohira,† and Shizuo Fujita  
“Properties of wide bandgap  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductors grown by molecular beam epitaxy”  
34th International Symposium on Compound Semiconductors, Kyoto, Japan (Oct. 15–18, 2007) MoC P44. (Poster)
7. Takayoshi Oshima,\* Naoki Arai,† Norihito Suzuki,† Shigeo Ohira,† and Shizuo Fujita  
“Deep UV detectors with a novel Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor”  
50th Electronic Materials Conference, Santa Barbara, USA (June 25–27, 2008) Q5. (Oral)
8. Shizuo Fujita,\* Takayoshi Oshima, Daisuke Shinohara, and Takeya Okuno  
“Wide band gap gallium oxide semiconductors with deep ultraviolet optical functions”  
International Conference on Electronic Materials 2008, Sydney, Australia (July 28–Aug. 1, 2008) A1-S3.4. (Oral)
9. Takayoshi Oshima,\* Takeya Okuno, Naoki Arai,† Norihito Suzuki,† Shigeo Ohira,† and Shizuo Fujita  
“Potentially high breakdown field in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductors”  
IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference 2008, Kyoto, Japan (Oct. 20–22, 2008) TuB I-3. (Oral)
10. Takayoshi Oshima,\* Takeya Okuno, Naoki Arai,† Satoshi Takeda,† Yasushi Kobayashi,† Harumichi Hino,† and Shizuo Fujita  
“Solar-blind photodetector based on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its application to a flame sensor”  
6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Kanagawa, Japan (April 15–17, 2009) 16a-O004. (Oral)
11. Takayoshi Oshima,\* Takeya Okuno, Naoki Arai,† Yasushi Kobayashi,† and Shizuo Fujita  
“Patterning of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for device fabrication”  
6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Kanagawa, Japan (April 15–17, 2009) 16p-P167. (Poster)
12. Takayoshi Oshima,\* Takeya Okuno, Naoki Arai,† Yasushi Kobayashi,† and Shizuo Fujita  
“ $\beta$ -Al<sub>2x</sub>Ga<sub>2-2x</sub>O<sub>3</sub> thin film growth by molecular beam epitaxy”  
36th International Symposium on Compound Semiconductors, Santa Barbara, USA (Aug. 30–Sep. 2, 2009) 7.5. (Oral)
13. Shizuo Fujita,\* Kentaro Kaneko, and Takayoshi Oshima  
“Wide bandgap oxide semiconductors for novel functions and applications”  
216th Electrochemical Society Meeting, Vienna, Austria (Oct. 4–9, 2009) 2340 (Oral)
14. Takayoshi Oshima, Takeya Okuno, and Shizuo Fujita  
“UV-B sensing with tin dioxide semiconductors”

37th International Symposium on Compound Semiconductors, Kagawa, Japan (May 31–June 4, 2010) Submitted.

## 国内学会，研究会発表

1. 大島孝仁,\* 山下裕泰, 坂井俊, 藤田静雄  
 “MBE による酸化銅薄膜の成長と p 型伝導性”  
 2005 年春季第 52 回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学 (2005 年 3 月 29–4 月 1 日) 1a-ZN-8
2. 大島孝仁,\* 藤田静雄  
 “MBE による窒化亜鉛 ( $Zn_3N_2$ ) 薄膜の成長”  
 2006 年秋季第 67 回応用物理学学会学術講演会, 立命館大学 (2006 年 8 月 29 日–9 月 1 日) 29a-P2-12.
3. 大島孝仁,\* 藤田静雄  
 “MBE による ( $In_xGa_{1-x}$ ) $_2O_3$  薄膜の成長”  
 2007 年春季第 54 回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学 (2007 年 3 月 27–30 日) 29p-SQ-10.
4. 大島孝仁,\* 藤田静雄, 新井直樹,<sup>†</sup> 鈴木悟仁,<sup>†</sup> 大平重男<sup>†</sup>  
 “分子線エピタキシー法による  $\beta$ - $Ga_2O_3$  基板上への  $\beta$ - $Ga_2O_3$  ステップフロー成長”  
 2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学 (2008 年 3 月 27–30 日) 28a-W-1.
5. 大島孝仁,\* 奥野剛也, 藤田静雄, 新井直樹,<sup>†</sup> 鈴木悟仁,<sup>†</sup> 大平重男<sup>†</sup>  
 “ $\beta$ - $Ga_2O_3$  基板を利用した深紫外光検出器”  
 2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学 (2008 年 3 月 27–30 日) 28p-ZC-12.
6. 篠原大輔, 西中浩之, 大島孝仁, 騎馬啓嗣,\* 鎌田雄大, 川原村敏幸, 藤田静雄  
 “ミスト CVD 法による sapphire 基板上  $\alpha$ - $Ga_2O_3$  薄膜の成長”  
 2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学 (2008 年 3 月 27–30 日) 28a-W-2.
7. Takayoshi Oshima,\* Naoki Arai,<sup>†</sup> Norihito Suzuki,<sup>†</sup> Shigeo Ohira,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
 “Schottky barrier diode based on  $\beta$ - $Ga_2O_3$ ”  
 第 27 回電子材料シンポジウム, ラフォーレ修繕寺, 静岡県 (2008 年 7 月 9–11 日) J7.
8. 大島孝仁,\* 奥野剛也, 新井直樹,<sup>†</sup> 鈴木悟仁,<sup>†</sup> 大平重男,<sup>†</sup> 藤田静雄  
 “ $\beta$ - $Ga_2O_3$  基板を用いて作製したショットキーダイオードの破壊特性”  
 2008 年秋季第 69 回応用物理学学会学術講演会, 中部大学 (2008 年 9 月 2–5 日) 3a-ZR-7.
9. 大島孝仁,\* 藤田静雄  
 “酸化ガリウムを利用した半導体炎検知器”  
 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門第 21 回研究会, 大阪大学 (2009 年 3 月 17 日) 17.
10. 大島孝仁,\* 奥野剛也, 新井直樹,<sup>†</sup> 竹田聡,<sup>†</sup> 小林恭,<sup>†</sup> 樋野治道,<sup>†</sup> 藤田静雄  
 “ $\beta$ - $Ga_2O_3$  基板を用いて作製した炎センサ”  
 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (2009 年 3 月 30–4 月 2 日) 31p-ZK-16.
11. 大島孝仁,\* 奥野剛也, 新井直樹,<sup>†</sup> 小林恭,<sup>†</sup> 藤田静雄  
 “分子線エピタキシー法による  $\beta$ - $Al_{2x}Ga_{2-2x}O_3$  薄膜の作製”  
 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学 (2009 年 3 月 30–4 月 2 日) 31p-ZK-17.

12. 大島孝仁,\* 奥野剛也, 新井直樹, 竹田聡, 小林恭, 樋野治道, 藤田静雄  
“酸化ガリウムを用いた殺菌ランプ監視用深紫外光検出システムの実用化”  
平成 20 年度 VBL 研究助成成果報告会, 京都大学 (2009 年 6 月 9 日).
13. Takayoshi Oshima,\* Takeya Okuno, Naoki Arai,<sup>†</sup> Satoshi Takeda,<sup>†</sup> Yasushi Kobayashi,<sup>†</sup> Harumichi Hino,<sup>†</sup> and Shizuo Fujita  
“ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based sensor for flame detection”  
第 28 回電子材料シンポジウム, ラフォーレ琵琶湖, 滋賀県 (2009 年 7 月 8–10 日) J4.
14. 大島孝仁,\* 奥野剛也, 新井直樹,<sup>†</sup> 竹田聡,<sup>†</sup> 小林恭,<sup>†</sup> 樋野治道,<sup>†</sup> 藤田静雄  
“ワイドギャップ酸化物半導体  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた炎センサ”  
2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山大学 (2009 年 9 月 8–11 日) 9p-J-1.
15. 大島孝仁,\* 奥野剛也, 藤田静雄  
“SnO<sub>2</sub> 薄膜を用いた UV-B 検出器”  
第 6 回薄膜材料デバイス研究会, 龍谷大学 (2009 年 11 月 2, 3 日) 3P52.
16. 奥野剛也,\* 大島孝仁, 藤田静雄  
“ミスト CVD 法による SnO<sub>2</sub> 薄膜の作製”  
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学 (2010 年 3 月 17–20 日) 19p-TM-3.
17. 竹田聡,\*<sup>†</sup> 新井直樹,<sup>†</sup> 小林恭,<sup>†</sup> 樋野治通,<sup>†</sup> 大島孝仁, 藤田静雄  
“Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 紫外線センサの作製と連続監視システムへの応用”  
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学 (2010 年 3 月 17–20 日) 19p-TM-1.

## 解説

1. 藤田静雄, 大島孝仁, 金子健太郎  
“ワイドバンドギャップ酸化ガリウム半導体”  
応用物理 78 (2009) 1150–1154 (5 pages).

## 特許

1. 大平重男,<sup>†</sup> 新井直樹,<sup>†</sup> 大島孝仁, 藤田静雄  
“高機能性 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶膜及びその製造方法”  
特許公開 2008-303119
2. 大平重男,<sup>†</sup> 新井直樹,<sup>†</sup> 大島孝仁, 藤田静雄  
“紫外線用フォトディテクタ, およびその製造方法”  
特許公開 2009-130012
3. 大平重男,<sup>†</sup> 新井直樹,<sup>†</sup> 鈴木悟仁,<sup>†</sup> 大島孝仁, 藤田静雄  
“酸化ガリウム基板用電極の製造方法及びそれにより製造される酸化ガリウム基板用電極”  
特許公開 2009-130013
4. 大平重男,<sup>†</sup> 新井直樹,<sup>†</sup> 大島孝仁, 藤田静雄

“酸化ガリウム単結晶基板用オーミック電極及びその製造方法”

特許公開 2009-302257

5. 大平重男,<sup>†</sup> 新井直樹,<sup>†</sup> 大島孝仁, 藤田静雄

“酸化ガリウム単結晶基板用ショットキー電極及びその製造方法”

特許公開 2009-302259