

**大学の研究・動向**

## 酸化物半導体のエレクトロニクス・オプティクス

工学研究科 光・電子理工学教育研究センター

デバイス創生部門 先端電子材料分野

教授 藤田 静雄

講師（工学基盤教育研究センター）金子 健太郎

### 1. はじめに

ほとんどの元素は酸素と化合して酸化物をつくる。またこの反応は容易に起こる。「錆」はこの性質を顕著に表すものである。しかし一方で、酸化物にはさまざまな光・電子機能を持つものが多い。超伝導体も、誘電体も、磁性体も、絶縁体もある。光機能に注目すれば、素晴らしい可視光透過特性を持つ酸化物がある。ガラスである。それでは半導体はどうだろう。Ge、Si、GaAs、SiC、GaN、CdS・・・ 実用化されている半導体を挙げてもなかなか酸化物は出てこない。その理由の一つに「酸素の空孔」がある。酸素はもともと気体であるために、「空孔」を生じ易い。原子 100 万個に 1 個の欠陥も許さない半導体とは、縁遠い存在であったわけである。

では「酸素の空孔」を抑えるにはどうしたらいいか。結晶成長の際に大量の酸素を流し込めばいい。簡単な論理だが副作用が大きい。他の原料と気相中で反応して白い粉を生成する、原料を酸化してしまう、さらに部品をことごとく酸化して「錆」を作り劣化させる。部品としてよく使われるカーボンは一瞬で燃えてしまう。しかし、「じゃじゃ馬慣らし」がカウボーイの誇りであるように、結晶成長を行う者にとって、酸素の挙動を制御して半導体としての機能を持たせたい、と思うのは自然な流れといえよう。

一方で、酸化物が半導体として機能すれば、材料としては安全で安定なものとなる。結晶成長で危険なガスを使う必要もない。また、従来の半導体結晶成長では、酸素は最大の「敵」である。酸素は成長装置のあらゆる部分に存在し、容易に半導体に混入する。そのため、酸素を除くための大きな努力が不可欠である。しかし酸化物半導体の成長では、酸素が多い方が良い結晶ができそうに思われる。これは、半導体の結晶成長におけるパラダイムシフトである。私たちは、酸素を「味方」に付け、酸化物半導体によるエレクトロニクス、オプティクスの進展を目指している。

### 2. 結晶成長技術の開発

いまスタンダードとなっている結晶成長技術では、超高真空までの排気、リークタイト、成長前のベーキングなどにより、徹底的に不純物を除くことで原子層レベルでの制御が可能となっている。しかしその工夫の多くは酸素という「敵」を排除するためである。そんなところで酸素を「味方」に付けることはできない、との考えをもとに、われわれは 2005 年頃から「酸化物に適した」新しい結晶成長技術の開発を始めた。これがミスト CVD 法と呼ぶ技術である。例えば金属原子 M の酸化物 MO を成膜するとき、元素 M を含む原料の水溶液を作製し、これに超音波を印加して霧（ミスト）を生成させる。このミストには元素 M と酸化源となる水が含まれており、これをガスによって反応部へ送ると、加熱した基板上でミストが気化して化学反応により目的の化合物 MO が得られる、という原理である。ミスト生成部および成長装置の例を図 1 に示す。これは化学気相成長（CVD）法の一つであるが、例えば

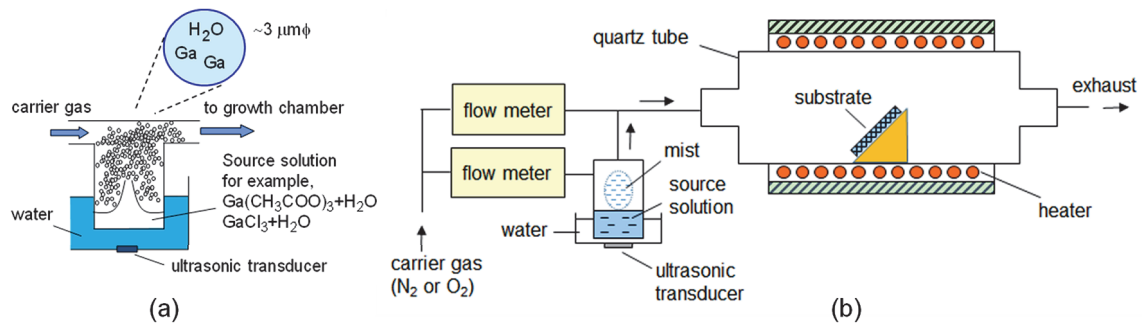


図1 ミストCVD法による (a) ミスト生成部および (b) 成長装置の例。

GaAsの成長には、Ga、Asの原料としてそれぞれ蒸気圧の高い有機金属と猛毒の $\text{AsH}_3$ が用いられる。しかし、酸化物では結晶成長に水を用いることができるため、安全な原料が利用可能となるわけである。さらに水溶液の利用により、元素Mと酸素Oの濃度比 $[\text{O}]/[\text{M}]$ は500以上にもなり、また原料の前反応も起こりにくい。これにより、酸化物で問題である「酸素の空孔」の発生を抑えられる可能性がある。

超音波噴霧されたミストを原料にする成膜技術は、透明導電膜や誘電体薄膜の成膜に用いる試みがあった。しかし半導体のように高純度な単結晶の成長に利用しようとは考えられていなかった。われわれは、徐々に経験を積みながら装置の構成、用いる材料、成長手法に工夫を加えつつ、半導体としての応用を可能とする品質の材料を実現してきた。

### 3. ワイドバンドギャップ半導体から超ワイドバンドギャップ半導体へ

半導体の王者といえるSiのバンドギャップは1.1 eVであるが、その後バンドギャップの狭い方向にも広い方向にも、新材料による新しい応用分野の開拓という観点で研究が進んできた。バンドギャップが大きくなる方向は、青色発光デバイスや低損失のパワーデバイスの実現に向け、GaNやSiCの開発が実を結んできた。一方、これらワイドバンドギャップ半導体と称されているバンドギャップが約3.4 eVの半導体に対し、よりバンドギャップの広い半導体の研究を進める動きが強くなってきた。このような半導体は超ワイドバンドギャップ半導体と呼ばれ、半導体の性質を保ちながらバンドギャップがどこまで広くなりうるのかという興味もある。材料としては、図2に示すように、ダイヤモンド(C)、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )、酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )などがあり、これらの混晶(例えば $\text{AlGaN}$ 、 $(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgZnO}$ )も含まれる。Siデバイスで絶縁膜として用いられている窒化シリコン( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )のバンドギャップが約5 eVであるため、このような材料に半導体としての機能を持たせようとする考えは、まさに物理限界への挑戦と言える。

半導体において、後述のように、バンドギャップが広がると高耐圧で損失の少ないデバイスにつながることを期待され、パワーエレクトロニクスに貢献する。また、バンドギャップが広がると発光波長が短くなる。そのため、波長300 nm代の近紫外から200 nm以下の遠紫外までの発光・受光デバイスにつながり、オプティクスの新分野を拓くことになる。酸化物半導体は、最もバンドギャップの広い領域をカバーしており、ミストCVD法の特徴を活かした研究を行っている。

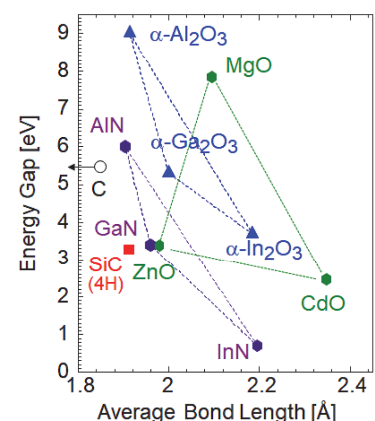


図2 ワイドバンドギャップ、超ワイドギャップ半導体のバンドギャップと原子間平均距離の関係。

#### 4. 酸化ガリウム

電力変換の高効率化のために、パワーデバイスの特性が重要である。ショットキーダイオードを考えた計算によれば、用いる半導体の絶縁破壊電界を  $E_B$ 、デバイスの耐圧を  $V_B$ 、特性ドリフト抵抗（概ねオン抵抗に相当）を  $R_{\text{drift}}$  とすると、それらには以下の関係が成り立つ。

$$V_B = \frac{\epsilon_s E_B^2}{2qN_D}, \quad R_{\text{drift}} = \frac{4V_B^2}{\epsilon_s \mu E_B^3}$$

ここで、 $\epsilon_s$  は半導体の誘電率、 $N_D$  は不純物密度、 $\mu$  は移動度、 $q$  は電荷である。半導体では、バンドギャップが大きいほど  $E_B$  が大きい傾向があるため、第1式より耐圧が高いデバイスが可能となる。また、第2式より、同一耐圧のデバイスについては、 $E_B$  が大きいほど特性ドリフト抵抗が小さくなる。つまり、電力損失を小さくできる。このとき、 $E_B$  の3乗に反比例することから、 $E_B$  が特性ドリフト抵抗に与える影響は非常に大きい。このような観点から、ワイドバンドギャップ半導体の進展が期待されており、実用の域にある GaN や SiC よりもさらにバンドギャップの大きい超ワイドバンドギャップ半導体は利用できるのだろうか、という点に興味もたれている。

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はバンドギャップが約 5 eV あり、Si デバイスからすれば絶縁体の域にある。図3に示すように多くの異なる結晶構造をとるといふ特徴がある。このうち単斜晶系の  $\beta$  型と呼ばれる構造が熱的に最も安定相であり、融液法という一般的な技術でバルク（結晶固体）が得られて Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板が作製されていた。大きなバンドギャップにもかかわらず良好な導電性を持ち、それはおそらく酸素の空孔が多数存在するためと考えられていた。これを半導体デバイスに利用できないか、という観点で、当研究室において 2007 年頃から基板の酸素熱処理や基板上への結晶成長を試みた。その結果、大きなバンドギャップに相応しい高抵抗層形成、ショットキー接触形成、バンド間遷移による高感度の光電流生成、さらに (Al,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混晶の結晶成長によるバンドギャップ変調など、半導体としての特性が明らかになった [1,2]。

一方、当時はこの Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板は実験的に得られているだけで、入手は困難であった。そこで、サファイアを基板として用い、ミスチ CVD 法による成長を試みたところ、2008 年になってコランダム構造をとり  $\alpha$  型と呼ばれる Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が成長した。これは準安定相であるにもかかわらず、単一相で結晶性に優れていた [3]。基板であるサファイアが  $\alpha$  型の結晶構造を持つため、その上に成長した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は「基板と同じ  $\alpha$  型を取りたい」と思うはずである。しかし、熱力学という自然界の力は Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のこの気持ちを許さず、安定な  $\beta$  型にしようとしてしまう。これはミスチ CVD 法では、前述のように、「酸化物に適した」成長法により十分な酸素が供給され、酸素が「味方」についてくれるおかげで、準安定の

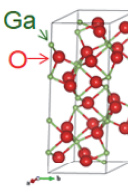
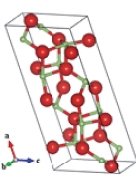
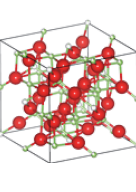
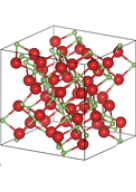
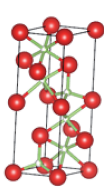
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
結晶構造の 模式図					
結晶構造の 呼称	rhombohedral corundum	monoclinic $\beta$ -gallia	cubic defective spinel	cubic bixbyite	hexagonal
同様の結晶 構造を持つ 材料の例	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GaN (0001)

図3 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各種結晶形。図の作成には現 (株) FLOSFIA の大島孝仁氏のご協力を得た。

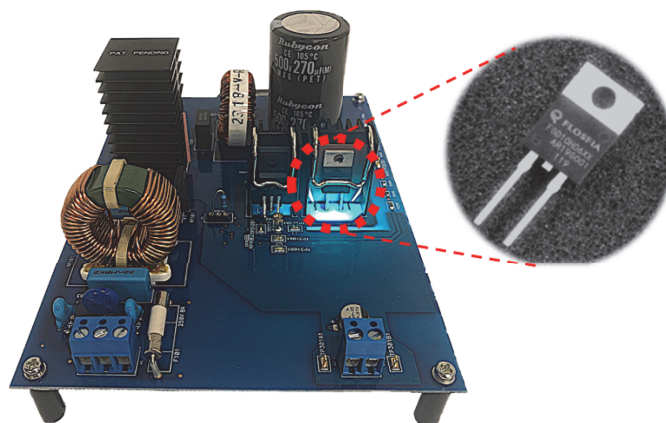


図4  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ショットキーバリアダイオードを用いた電力変換ボード ((株) FLOSFIA 提供)。

$\alpha$ 型にとどめてくれるようである。<sup>1</sup> しかしバンドギャップが5.3 eV と非常に大きいことから、ドーピングにより電気伝導を持たせることが非常に困難であった。それが2012年になってSnのドーピングによりn型伝導が得られるようになった[4]。これら一連の成果は、「準安定状態の材料」という「使いものにならない」と考えられてきた材料を使いこなし、それで得られる新しい物性を利用するという点で学術的に価値が高いと考えている。また応用的には、安価なサファイア基板を用い、ミスT CVD法という安全で安価な原料・装置をもとに結晶を育成できることから、コストパフォーマンスの高いデバイスが実現できることになる。

これらの点に、ベンチャー企業である(株) FLOSFIA<sup>2</sup>が着目され、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をミスT CVD法で成長して超ワイドギャップを活かしたパワーデバイスを産業化しようとする研究開発を開始された。 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もミスT CVD法も独自の技術に支えられたもので、製品として得られるデバイスも安価であるという技術・コストの両面で競争力があると考えられたようである。われわれも、研究成果の社会実装には大きな使命を感じ、積極的な共同研究に取り組んできた。結果として、同社は2016年に非常にオン抵抗の低いショットキーバリアダイオードを報告され[5]、2019年にノーマリオフ型MOSFETでチャンネル移動度72cm<sup>2</sup>/Vsを実現された[6]<sup>3</sup>。図4に同社が開発された600 V耐圧ショットキーバリアダイオードおよびこれを用いた交流90~242 V → 直流400V, 0.9 A電力変換ボードの写真を示す。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の特徴を活かしてスイッチング周波数を最大240 kHz以上とし、高効率の電力変換が実証されている。

化合物半導体の実用化にとって重要な課題として、n型とp型の電気伝導性制御、およびヘテロ構造の特性を活かすためのバンドギャップ制御(バンドギャップエンジニアリング)が挙げられる。超ワイドギャップ半導体はn型とp型の両方の特性を得ることが難しい材料が多く、とくに酸化物はp型伝導が困難である。これは、価電子帯が局在性の強い酸素2p軌道から形成されるために、価電子帯端における状態密度が大きく、また正孔の有効質量が大きいためである。そこで、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にアクセプタをドーピングしてp型化することは困難であると思われる。そこで、(i) 酸素2p軌道よりも上に価電子帯を持つ、(ii)  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じコランダム構造を持つ、(iii)  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と格子定数が非常に近い、(iv) バンドギャップが大きい、という酸化物を見つけることができれば、n型の $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とのpn接合が得られると期待される。結構厳しい条件のようであるが、コランダム構造( $\alpha$ 型)を取る酸化物は多数存在し、その中でコランダム構造酸化イリジウム( $\alpha$ -Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)がこれらの条件を満たしうることがわかった。ミスT CVD法により成長すると、単結晶薄膜が得られ、p型伝導を示し[7]、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との格子不整合は0.3%と小さかった。しかし、 $\alpha$ -Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はバンドギャップが約3 eVと超ワイドバンドギャップ半導体のエレクトロニクスに用いるにはやや不満足なものである。また、p型の濃度が非常に高く縮退状態にある。そ

ここで、 $\alpha\text{-Ir}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の混晶である  $\alpha\text{-(Ir,Ga)}_2\text{O}_3$  を成長できれば、バンドギャップは大きくできるうえ、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  との格子不整合も小さくなる。現在のわれわれの研究が注力しているのはこの点であり<sup>4</sup>、バンドギャップが 3.3 eV で正孔密度が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  台の p 型  $\alpha\text{-(Ir,Ga)}_2\text{O}_3$  が得られている。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  との pn 接合は、逆方向 60 V 以上の耐圧を示し、整流比は  $10^6$  以上であった。さらに、バンドギャップ 4 eV の p 型層への見通しが得られており、(株) FLOSFIA におけるデバイス実装に活かしていきたいと考えている。

バンドギャップ制御は化合物半導体の大きな特徴であり、さまざまなヘテロ構造によって新しい機能を生み出すことになる。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の場合、同じコランダム構造を持つ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  および  $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$  との混晶によってバンドギャップ制御が可能である。実際、図 2 に --- ▲ --- で囲まれた三角形の領域、すなわちバンドギャップを 3.7 ~ 9 eV の範囲で制御可能なことを実験的に実証した [8]。

このように、ミスチ CVD 法を用いてコランダム構造の  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が得られたことは、熱力学的には準安定相であるものの、他の多くのコランダム構造酸化物との複合・混晶により多様な機能を持たせることにつながっている。多くのコランダム構造酸化物が互いに協力して創り出す機能であり、われわれは彼・彼女らを「コランダムファミリー」と呼んでいる。とはいえ、最熱安定相である  $\beta$  型 ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) は、基板が存在し、その上に同じ材料を結晶成長することで非常に結晶性の優れた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  層が得られ、世界中で多くの研究が行われている。しかし  $\beta$  型は特殊な結晶構造で、「コランダムファミリー」ほど大家族の「 $\beta$  型ファミリー」が存在しない。また、サファイア基板に比較して  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板は高価である。しかし、「コランダムファミリー」は安価なサファイア基板を利用できるという特徴はある一方で、格子不整合による欠陥を避けることができない。この問題に関しては、基板上に疑似混晶超格子バッファ層を導入する [9]、選択横方向成長技術を用いる [10]、といった方法での克服を進めている。

酸化ガリウムは、半導体の歴史として未だ 12 年程度を踏むのみであるが、その特徴を活かした研究が世界的に加速している。2020 年には Springer より “Gallium Oxide” と題した総 764 頁の書籍が出版されるに至っている。

## 5. 酸化マグネシウム亜鉛

次に、酸化物半導体のオプティクスへの応用を述べる。われわれは、バンドギャップが 7.8 eV である MgO を基板に用い、Mg 組成の大きいバンドギャップが 5.5 ~ 7.8 eV の MgZnO 混晶により波長 230 nm 以下の発光・受光が可能になると考えている。これもミスチ CVD 法を用いた成長を行い、室温におけるカソードルミネセンスを図 5 に示す。試料 #1、#2 において波長 190 ~ 230 nm の発光が得られている [11,12]。紫外領域での発光材料としては窒化物半導体の研究が盛んで成果が得られているが、発光可能な最短波長は AlN のバンドギャップで決まる 210 nm であり、通常環境下では 200 nm 以下の発光は物理的に不可能である。MgZnO のバンドギャップは AlN より大きくしうるため、水銀や希土類元素の放電が用いられている波長 200 nm 以下の領域において、半導体による任意波長での発光が可能となりうると考えている。また、図 5 に示した波長 207 ~ 220 nm の光は、人に影響を与えずに空気中のウイルスを死滅させることが報告され

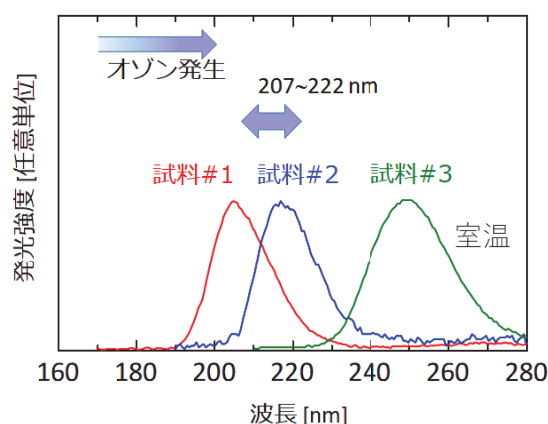


図 5 Mg/Zn 組成が異なる各種 MgZnO 薄膜 (試料 #1~3) の室温における電子線励起発光 (CL) スペクトル。

ている [13]。このように、酸化物半導体を用いて、UV-C から真空紫外領域にわたるオプティクスの実現に寄与することを期している。

## 6. まとめ

酸化物は多くの種類があり、同じ組成でも多様な結晶構造をとるものがあり、それだけ多様な機能を持つ。基本的に安定な材料 (green material) で、安全な原料をもとにした合成 (green chemistry) が可能である。さまざまな応用が期待されるが、われわれはその大きなバンドギャップを活かしたパワーデバイスや水銀・希ガス不要の光源など、環境に寄与するデバイスへの応用 (green innovation) を目指している。また、工学の研究成果は世に用いられることが重要との観点で、積極的な産学共同研究を進めている。新材料の開拓はわが国の得意分野でもあり、今後さらに深い探索研究が行われることを期待している。

## 注

- 1 以上、いささか擬人化した表現であるが、結晶成長のメカニズムを理解するには自分が元素の立場に立ってみることが重要である。
- 2 京都大学発のベンチャー企業。現在、4名の洛友会会員が勤務しておられる。
- 3 この成果により、電子デバイス産業新聞主催「半導体・オブ・ザ・イヤー 2020」において、半導体デバイス部門でグランプリを受賞された。
- 4 JST の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) のもとで研究中

## 参考文献

- [1] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita, *Appl. Phys. Express* 1, 011202 (2008).
- [2] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, H. Hino, and S. Fujita, *Jap. J. Appl. Phys.* 48, 011605 (2009),
- [3] D. Shinohara and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 7311 (2008).
- [4] K. Akaiwa and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 070203 (2012).
- [5] M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, and T. Hitora, *Appl. Phys. Express* 9, 021101 (2016).
- [6] (株) FLOSFIA プレスリリース 2019/12/03; <https://flosfia.com/20191202-2/>
- [7] S. Kan, S. Takemoto, K. Kaneko, I. Takahashi, M. Sugimoto, T. Shinohe, and S. Fujita, *Appl. Phys. Lett.* 113, 212104 (2018).
- [8] S. Fujita and K. Kaneko, *J. Cryst. Growth* 401, 588 (2014).
- [9] R. Jinno, T. Uchida, K. Kaneko, and S. Fujita, *Appl. Phys. Express* 9, 071101 (2016).
- [10] R. Jinno, N. Yoshimura, K. Kaneko, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 120912 (2019).
- [11] K. Ishii, M. Ono, K. Kaneko, T. Onuma, T. Honda, and S. Fujita, *Appl. Phys. Express* 12, 052011 (2019).
- [12] 京都大学プレスリリース 2020/03/31; [http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research\\_results/2019/200326\\_1.htm](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2019/200326_1.htm)
- [13] D. Welch, M. Buonanno, V. Grilj, I. Shuryak, C. Crickmore, A. W. Bigelow, G. Randers-Pehrson, G. W. Johnson, and D. J. Brenner, *Scientific Reports* 8, 2752 (2018).