

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 14 日現在

機関番号：51201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05045

研究課題名(和文) ZnO/Ga₂O₃ヘテロ接合を利用した紫外線検出器の作製研究課題名(英文) Fabrication of UV detector using ZnO/Ga₂O₃ heterojunction

研究代表者

藤田 実樹 (Fujita, Miki)

一関工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：60386729

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：p型ZnO/n型Ga₂O₃ヘテロ接合構造に着目し、これを用いた新規の紫外線検出器を作製することを目的として、n型Ga₂O₃の電気伝導率制御を試みた。将来の量産化を視野にいれ、スパッタリング法を用いて、n型ドーパントとしてSnやSiを導入したGa₂O₃ターゲットを使用した。Snを用いた場合、Ga₂O₃の結晶性の改善が見られたが、伝導率制御はできなかった。一方、Siを用いた場合、Ga₂O₃の結晶性はSnを用いた場合よりも悪化するが、窒素や酸素雰囲気アニールすることによって、伝導率の制御が可能となり、酸素雰囲気のアニールがより効果的なことが分かった。最大で0.5/cmの電気伝導率が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で用いたスパッタリング法は工業的によく用いられている、簡易的に薄膜を作製できる方法ではあるが、分子線エピタキシー法や有機金属化学気相法などの他の結晶成長法に比べ高品質結晶が得られにくいという問題点がある。これまでGa₂O₃については、スパッタリング法を用いての電気伝導率の制御が難しかったが、本研究において、Siをn型ドーパントとして用いることによって、ある程度伝導率の制御が可能となった。これは、今後Ga₂O₃をデバイスへ応用する上で学術的に、また、産業応用上の観点からも意義深い。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of making a new ultraviolet detector using p-ZnO/n-Ga₂O₃ heterojunction, we have attempted to control electric conductivity of n type Ga₂O₃. Considering the device application in the future, a sputtering method, which is often used industrially, was used in this research. We used Ga₂O₃ target, which contains Sn or Si as a n-type dopant. When using Sn, the electric conductivity could not be controlled while the crystalline quality of Ga₂O₃ film was improved. When using Si, although the crystalline quality of Ga₂O₃ film was worse than when Sn is used as a n-type dopant, the electric conductivity could be controlled by annealing in a nitrogen atmosphere or oxygen atmosphere. It is found that annealing in an oxygen atmosphere was more effective than annealing in a nitrogen atmosphere. A maximum electrical conductivity of 0.5/cm was obtained.

研究分野：半導体工学

キーワード：Ga₂O₃ ドーピング スパッタリング n型 スズ シリコン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

異種材料同士のヘテロ接合は、結晶系の違いに起因する格子不整合が大きいため、界面がうまく形成されず、これまでデバイスとして利用されてこなかった。本研究では、異種材料として、ZnO と Ga₂O₃ を選択する。

Ga₂O₃ は酸化化合物半導体の一種であり、5種類の結晶構造が確認されているが、最も安定している相は、4.9 eV という広いバンドギャップエネルギーもつことからシリコンに代わる次世代パワーデバイス材料の一つとして期待されている。Sn や Si を用いて分子線エピタキシー法などにより n 型ドーピングが可能となっており、FET の試作がなされ、現在も含め研究が活発に行われている。[1][2]また、Ga₂O₃ 自体が透明であり深紫外光までを透過することから、深紫外光検出器などの光デバイスへの応用が研究されている。

一方、ZnO は、Al 等の n 型ドーパントを導入することで導電性を制御することができ、スパッタリング法を用いて大量に生産されている。特に IGZO の母体材料として、スマートフォンなどのディスプレイ材料として現在も含め盛んに利用されている。[3]

2. 研究の目的

ZnO と Ga₂O₃ は、結晶系が異なっているが、Zn-O ボンド長と Ga-O ボンド長が約 2.0 とよく似通っているため、ZnO/Ga₂O₃ 界面がうまく形成される可能性がある。

ZnO と Ga₂O₃ を用いてヘテロ接合を作製し、これらの材料の間の大きなバンド不連続を利用することによって、近紫外線の中でも UVB と UVA のみ選択的に吸収する紫外線検出器の作製を試みる。このようにして、異種材料のヘテロ接合によるデバイス応用の可能性を探る。

3. 研究の方法

本研究では、将来の量産化を視野にいれ、汎用的な RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。スパッタリング法では結晶性の良好なサンプルの作製が困難なことが知られているが、本研究で作製を目指すヘテロ界面は格子不整合のため、本質的に結晶性をよくすることは困難なので、その点においてもスパッタリング法を用いることは理にかなっていると考えた。

所望の紫外線検出器を得るためには、低抵抗の Ga₂O₃ ならびに高抵抗の ZnO を作製する必要がある。一般にはどちらも n 型半導体として得られるので、電子濃度を制御する必要がある。これらの材料の作製のために、(1)高純度のスパッタリングターゲットを用いる。(2)スパッタリング装置にベイクングを施し、不純物が混入しない環境を作る。(3)スパッタリングに高純度のガスを使用する。低抵抗の Ga₂O₃ の作製には、n 型ドーパントとして Sn を導入した Ga₂O₃ ターゲットを用いて行う。Ga₂O₃ は、パルスレーザー法により、Sn や Si といったドナー不純物をドーピングすることにより、電子濃度を 10¹⁶ から 10¹⁹cm⁻³ の広い範囲で n 型伝導性を制御できることが分かっている。[4] スパッタリング法においても、数は限られるが、Sn や Si の報告[5]があるため、これに習い、本研究においても、n 型ドーパントとして Sn や Si を用いる。

サンプルを作製し、作製したサンプルにホール効果測定を行い、電気伝導率とスパッタリング条件の相関を調べる。

また、結晶性を X 線回折測定(XRD)、バンドギャップ(E_g)を光吸収測定、ドーピング材料の結晶導入量を電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて評価する。

そのうち、ZnO/Ga₂O₃ ヘテロ接合を作製し、フォトリソグラフィによるデバイスプロセスを実行し、紫外線検出器の作製を試みる。

4. 研究成果

RF マグネトロンスパッタリング装置にベイクングを施し、アイドリング時には、1 × 10⁻⁶ Pa の高真空の状態に保った。

はじめに、Ga₂O₃ の n 型伝導性制御を目指して、n 型ドーパントとして Sn を用いて研究を行った。

原子濃度で 1%、10% の Sn を導入した純度 4N の Ga₂O₃ の焼結体をターゲットとして用いた。比較のために Sn の入っていない Ga₂O₃ ターゲットも使用した。(以下[Sn]=0、1、10% と表記) スパッタガスとして 20 sccm の純度 5N-up の Ar ガスを用いて、c 面サファイア基板上に Ga₂O₃ を約 1 μm 成長した。成長温度は室温、550、750 と 3 種類に変化させた。

[Sn]=1% の Ga₂O₃ における XRD 測定結果を図 1 へ、成長温度を 750 としたときの XRD 測定結果を図 2 に示す。

これらの結果から、Sn が含まれていると成長温度が高くなるにつれて、β-Ga₂O₃ への結晶化が進むことが分かった。

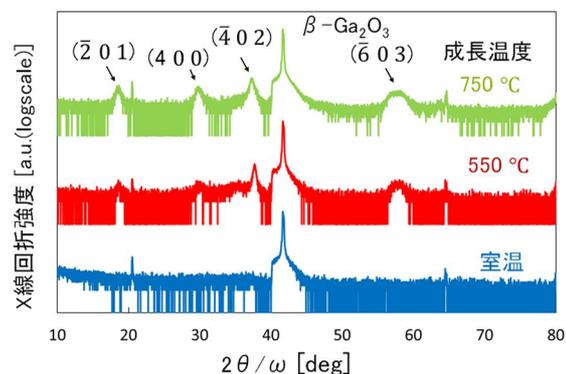


図1 [Sn]=1%のGa₂O₃におけるXRD測定結果

続いて EPMA を用いて Sn の濃度を測定したところ、[Sn]=10%のサンプルにおいては、成長温度によらず 2~3%の Sn が測定されたが、[Sn]=1%のサンプルでは、Sn はほとんど計測できなかった。

また、いずれのサンプルにおいても高抵抗となり、電気伝導率は測定できず、窒素アニーリングを行っても伝導率の変化は見られなかった。

また、光吸収測定より成長温度 750 °C での [Sn]=0、1、10%の Ga₂O₃ の E_g はそれぞれ 4.93、4.91、4.81 eV となり、ドーピングにより E_g が低下することが分かった。

これらの結果から、Sn はドーピングされてはいるが、活性化していないことが分かった。

この原因として、ターゲット作製の焼結過程において、Sn が SnO₂ となって導入されていることが考えられる。

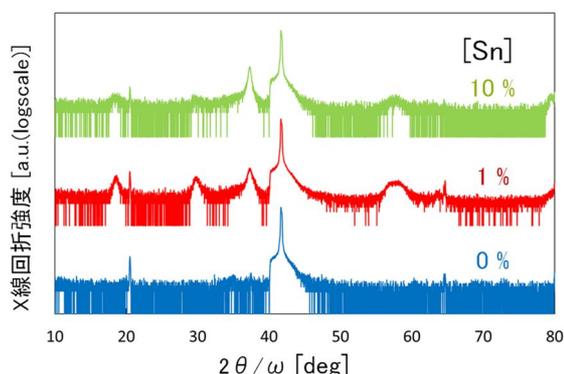


図2 成長温度750 °CとしたときのGa₂O₃のXRD測定結果

そこで、ドーパントを Si に変更して、原子濃度 1%の Si を導入した純度 4N-up の Ga₂O₃ の焼結体をターゲットとして、スパッタガスとして 20 sccm の純度 5N-up の Ar ガスを用いて、c 面サファイア基板の上に Si ドープ Ga₂O₃ を約 1 μm 成長した。成長温度は室温、550 °C、750 °C と 3 種類に変化させた。成長した Si ドープ Ga₂O₃ 内の元素の組成の EPMA 測定結果を表 1 に示す。

表 1 より、高温で成長するにつれて O の組成比が小さくなり、Ga の組成比が大きくなったことが分かる。また、室温においては、ターゲット内の原子濃度とほぼ同じ量の Si がドーピングされていた。これに対して、成長温度を上げると Si のドーピング濃度が減少した。

表1 成長したSiドープGa₂O₃内の元素の組成のEPMA測定結果

成長温度	Ga [%]	O [%]	Si [%]
室温	45	54	0.93
550	53	47	0.14
750	72	27	0.41

550 °C と 750 °C で成長した Si ドープ Ga₂O₃ に関しては透明であり、室温で成長した Si ドープ Ga₂O₃ は黒色となった。

このサンプルの色の変化は、光吸収測定によって求めた E_g の結果と一致する。光吸収測定によって求めた E_g は、550 °C と 750 °C では、4.9 eV であり、Ga₂O₃ の E_g として参考文献[6]で報告されている値に近い。これに対して、室温で成長した Ga₂O₃ の E_g は 2.7 eV となった。

XRD 測定結果を図 3 に示す。高温で成長すると β-Ga₂O₃ の回折ピークが確認できるが非常に弱く、サンプルはアモルファスに近い状態であることが分かった。

また、いずれのサンプルも高抵抗になり、電気伝導率を評価することはできなかった。

そこで、室温で成長したサンプルに窒素雰囲気にて、700 °C、800 °C でアニーリング処理を行った。

800 °C におけるアニール前、10 分後、5 時間後のサンプルの写真を図 4 に示す。

アニール時間が長くなるとともに、サンプルは透明に変化した。

続いて、光エネルギーに対する光吸収係数の 2 乗のアニール時間依存性を図 5 に示す。

図 5 より、アニールを行うと E_g が大きくなるのが分かる。10 分間のアニールを行ったサンプルにおいては、E_g が 4.7 eV、5 時間行ったものは 4.8 eV となり、報告されている β-Ga₂O₃ の E_g の値に近い。

アニールを行っても XRD 測定結果は変わらずアモルファスに近い状態であった。

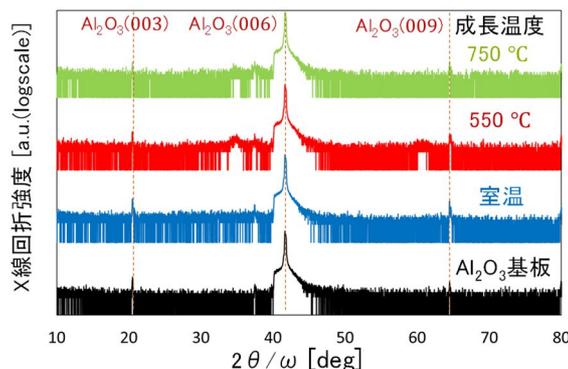


図3 SiドープGa₂O₃のXRDスペクトルの成長温度依存性



図4 800 °Cにおいてアニール処理を行ったGa₂O₃の表面写真

アニール後の電気伝導率の測定結果を図 6 に示す。

800 °C、10 分のアニールにおいて、伝導率は最も大きくなった。 $(1.3 \times 10^{-4} / \Omega \text{cm})$

800 °C に対して、700 °C でアニールした Si ドープ Ga_2O_3 では、アニール時間とともに伝導率が増加していくが、まだ最適値には達していないと考えた。

これらの結果から、アニールを行うことにより、深い不純物準位を形成していた Si が、浅いドナーに変化したと考えることができる。

先行研究より、 Ga_2O_3 は成長中に O が脱離することが知られている。[7]このことから、窒素雰囲気での Si ドープ Ga_2O_3 のアニールにおいても、アニール中に表面から O が脱離することで欠陥が形成され、この欠陥に電子がトラップされることにより、窒素雰囲気でのアニールにおいては伝導率が大きく増加しない可能性を考えた。

これを防ぐため、酸素雰囲気でのアニール処理を行った。

室温で成長した Si ドープ Ga_2O_3 に対して、酸素雰囲気でのアニール処理を行った。アニールに用いた Si ドープ Ga_2O_3 は、前述した Si ドープ Ga_2O_3 と同様の作製条件のものである。

アニール温度を 800 °C として、アニール時間は 5 分から 2 時間で変化させた。Si ドープ Ga_2O_3 における伝導率の酸素雰囲気でのアニール時間依存性を図 7 に示す。

図に点線で示しているものは窒素雰囲気での最大値で、800 °C で 10 分間のアニールを行った際の伝導率である。

図 7 より、酸素雰囲気でのアニールにおいては、アニール時間が短いほど伝導率が増加することが分かった。また、長時間のアニールにおいても高抵抗化せずに窒素雰囲気でのアニールの最大値よりも大きな伝導率を示した。

この結果から、酸素雰囲気でのアニールにおいては、窒素雰囲気でのアニールに比べて非常に酸素の脱離が少ないという結果が得られた。

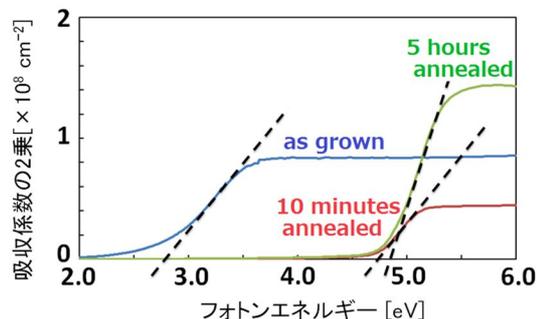


図5 光エネルギーに対する光吸収係数のアニール時間依存性

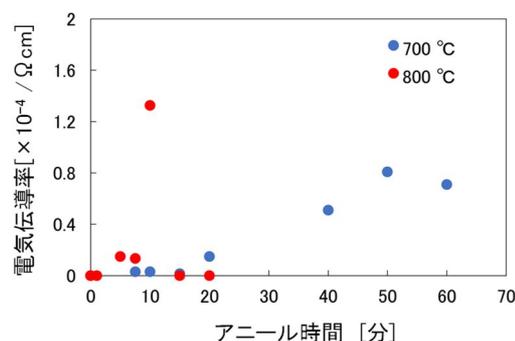


図6 窒素雰囲気でのアニール時間と伝導率の関係

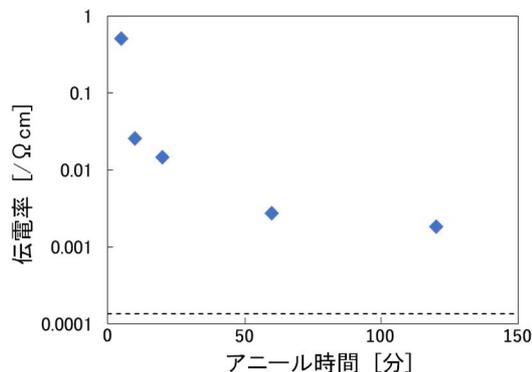


図7 酸素雰囲気でのアニール時間と伝導率の関係

(参考文献)

- [1] M. Higashiwaki et al.
J. Phys. D: Appl. Phys., 50 (2017) 33, 333002
- [2] K. Akaiwa and S. Fujita,
Jpn. J. Appl. Phys., 51 (2012) 070203
- [3] H. Hosono,
Nature Electronics, 1 (2018) 428
- [4] M. Orita et al.
Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 4166
- [5] K. Takakura et al.
Physica B, 407 (2012) 2900
- [6] S. J. Pearton et al.
Appl. Phys. Rev., 5 (2018) 011301
- [7] J. B. Varley et al.
Appl. Phys. Lett., 97 (2010) 142106

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 長谷川晴紀, 佐藤茉海, 三島康, 八木麻実子, 藤田実樹	4. 巻 164
2. 論文標題 Homemade計測器による新規電子デバイス材料の特性評価	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SEAJ Journal	6. 最初と最後の頁 29 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤田実樹, 井上 洋輔, 長澤 凜太郎, 構 祐美子, 牧本 俊樹
2. 発表標題 スパッタリング法によるSi, Snを用いたGa203へのn型ドーピング
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木悠介、藤田実樹
2. 発表標題 スパッタリング法を用いたn型Ga203の作製
3. 学会等名 第13回プラズマエレクトロニクスインキュベーションホール
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤茉海, 長谷川晴紀, 三島康, 八木麻実子, 藤田実樹
2. 発表標題 Homemade計測器による新規電子デバイス材料の特性評価
3. 学会等名 SEMICON JAPAN THE 高専@GAKKO
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	牧本 俊樹 (Makimoto Toshiki) (50374070)	早稲田大学・理工学術院・教授 (32689)	
連携研究者	堀越 佳治 (Horikoshi Yoshiji) (60287985)	早稲田大学・理工学術院・名誉教授 (32689)	