

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560018

研究課題名(和文)

酸化半導体の光電子物性の解明と紫外線センサーへの応用

研究課題名(英文)

Optical and electrical properties of oxide semiconductors and their applications to ultra-violet sensors

研究代表者 齊藤 正 (SAITOH TADASHI)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：30388417

研究成果の概要(和文)：

酸化半導体の光電子物性を解明して太陽光に感度を持たない(ソーラーブラインド)深紫外線光検出器を実現することを目指した。ゾルゲル法により作製した酸化ガリウム膜は波長245~260nmに感度を有し、ソーラーブラインドデバイスとして動作することを示した。感度波長制御可能な材料として $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ についても検討した。 $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ はZrとTiの組成比により3.6~5.2eVの範囲でバンドギャップを制御できることを確認し、ソーラーブラインドの材料として有望であることを示した。

研究成果の概要(英文)：

We studied on the optical and electrical properties of oxide semiconductors and their applications to solar-blind UV detectors. The photoconductor device made of sol-gel synthesized gallium oxide film operated as a solar blind device showing its sensitivity in a wavelength range of 245-260nm. We also studied  $Zr_{1-x}Ti_xO_2$  as a material whose optical band-gap can be controlled by the molar fraction of Zr and Ti. We showed  $Zr_{1-x}Ti_xO_2$  is promising as solar-blind materials showing that their band-gap can be controlled in the range of 3.6-5.2eV, including the solar-blind range.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：半導体工学，光デバイス

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：半導体，酸化半導体，光デバイス，ソーラーブラインド

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光に感度を持たない太陽光ブラインドデバイスが注目されていた。当時、太陽光ブラインドの火炎センサーとしては光電管によるものが実用化されていたが、寿命が短いこと、バイアス電圧が高いことなどの問題があり、工業炉等大型燃焼装置の制御用など

の特殊用途でしか実用化されていなかった。これらの問題を解決するために、小型固体素子による太陽光ブラインド紫外線センサーの研究として、有機金属化学気相成長によりサファイア基板にエピタキシャル成長させた単結晶GaN/AlGaN系半導体やダイヤモンド基板上にエピタキシャル成長させた単

結晶ダイヤモンド半導体などを用いた研究が行われていた。これらの研究で一定の特性は得られていたものの、高価なデバイスとなってしまうため実用には至っていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究は、当時の固体デバイスの問題点を解決するために、多結晶・非晶質酸化半導体のフォトコンダクタンス特性を解明し、小型・簡便な太陽光ブラインド深紫外線センサーを実現し、各家庭に普及可能なデバイスの開発を目的とした。

## 3. 研究の方法

深紫外線センサーへの応用では、従来のアプローチのように高性能化だけを指すのではなく、多結晶・非晶質の特性を生かした実用デバイスとして普及させることを念頭において進めた。

### (1) 薄膜の作製方法

比較的簡便なウエットプロセスによる成膜から開始した。また、ドライプロセス化の可能性についても検討を行った。基板としては紫外領域に吸収のない石英またはサファイア基板を用いた。

### ①酸化ガリウム膜の作製

ゾルゲル材はガリウムトリプロポキシドをモノエタノールアミンと 2-メトキシエタノールの混合液に溶かして作製した。薄膜作成にはスピコート法を用い、仮焼成を 300° で行い、3~6 回コーティング-仮焼成を繰り返して膜厚を確保した。本焼成の温度は 600-800° で変えて特性との関係性を評価した。

### ②酸化ジルコニウム膜およびチタン酸ジルコニウム膜の作製

有機金属溶液を用いる有機金属熱分解法 (MOD 法) とアークプラズマを用いた真空蒸着法の両方について検討を行った。MOD 法では、高純度化学社から販売されている EMOD 材を用いた。使用したのはジルコニウムの 0.4 モル溶液 (SYM-ZR04) とチタンの 0.5 モル溶液 (SYM-TI05) で、酢酸 n ブチルで希釈して用いた。また、ドライプロセス化の可能性についても検討した。ドライプロセス成膜は、アルバック社製のアークプラズマ成膜装置に酸素ガスを導入して行った。

### (2) 使用した材料

酸化ガリウムとチタン酸ジルコニウムについて検討を行った。

### (3) 評価方法

#### ①光学的評価方法

光透過特性・光吸収特性を測定し、薄膜の光学的バンドギャップを求めた。扱う材料の

バンドギャップが大きい (対応する波長が短い) ので、光源としては重水素ランプとハロゲンランプを組み合わせて用いた。感度波長の最大値は材料のバンドギャップによって決まるので、この測定により、所望の膜組成が得られているかどうかの判断を行った。

#### ②デバイス特性評価方法

デバイス特性としてはフォトコンダクタンス特性を測定した。これは、電圧を印可した試料に光を照射したときに発生する光電流の照射光波長依存性を測定するものである。光源には本研究補助金で初年度に購入したキセノンランプと分光器を組み合わせた波長選択光源を用いた。最終的なデバイス構造としては、フォトダイオードなども考えられるが、ここではもっとも簡便な構造であるフォトコンダクタとしての基本的な特性で評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 酸化ガリウム ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 薄膜の作製とフォトコンダクタンス特性

#### ①ゾルゲル法で作製した酸化ガリウム膜の光学的バンドギャップ

酸化ガリウム薄膜を作製してその光吸収特性から光学的バンドギャップを求めた。ゾルゲル法によって作製した酸化ガリウム膜の光吸収特性の例を図 1 に示す。図ではバンドギャップを求めるために吸収係数軸は 2 乗してある。吸収領域での直線性が十分ではないが、直線部分の延長線が光子エネルギー ( $h\nu$ ) 軸と交わる切片から光学的バンドギャップを求めた。

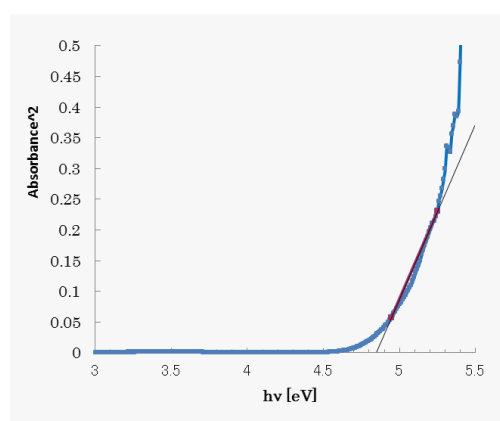


図 1 ゾルゲル法によって作製した酸化ガリウム膜の光吸収特性 (焼成温度: 600°C)

ゾルゲル法で作製した酸化ガリウム膜の焼成温度を 600~800°C の範囲で変化させて光学的バンドギャップの変化を測定した。この結果、バンドギャップは 4.84~5.02eV の

範囲で変化したが、温度依存性がランダムであることや本方法によって作製した膜に関するデータのばらつきを考慮すると、この変化範囲は誤差によるものであると判断した。しかし、得られたバンドギャップはソーラーブラインド領域 (4.43~4.96eV) に入っていることが分かった。

## ②酸化ガリウム膜のフォトコンダクタンス特性

ゾルゲル法で作製した酸化ガリウム膜に電極を形成して光導電素子(フォトコンダクタ)を作製し、その光電流の照射光波長依存性を測定した。フォトコンダクタを得るには良好なオーミック電極が必要となるため、はじめにオーミック電極について検討を行った。電極材料としては金(Au)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)について検討した。AuとAlは抵抗加熱による真空蒸着、Tiはアークプラズマ成膜により形成した。AuおよびAlではショットキー特性となってしまったが、Tiは直線的な電流-電圧特性を示し、良好なオーミック接触を得ることができた。図2にTi電極によって得られた電流-電圧特性を示す。

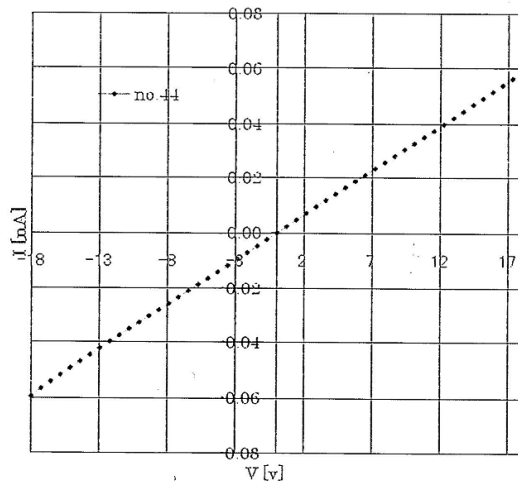


図2 Ti/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電流-電圧特性

フォトコンダクタは、ゾルゲル法で作製した酸化ガリウム膜の上に直径200μmのTiの円形電極を周期300μmで形成して作製した。

酸化ガリウム-フォトコンダクタのフォトコンダクタンス特性を図3に示す。横軸は照射光波長、縦軸は光電流(任意単位)であり、デバイスへの印加電圧を0~18Vまでの範囲で変化させて測定を行った。

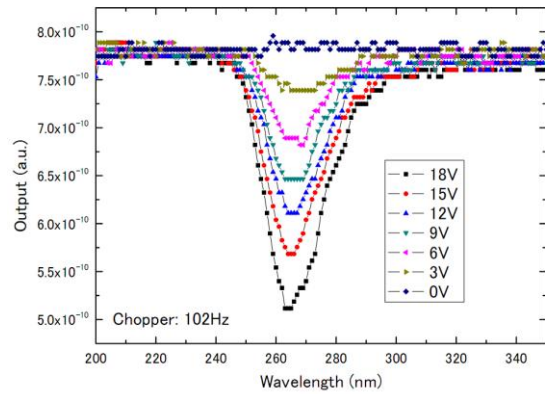


図3 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フォトコンダクタのフォトコンダクタンス特性

波長263nm付近で極小をとる形になっているが、これは測定の都合により上下が反転したもので、263nm付近で感度が最大となっていることを示している。このデバイスは245~300nm付近に感度があり、この波長範囲はソーラーブラインドとしてねらった250~280nmの範囲に入っている。また、このときの最大値はバイアスの増加とともに増えている。この様子を図4に示す。

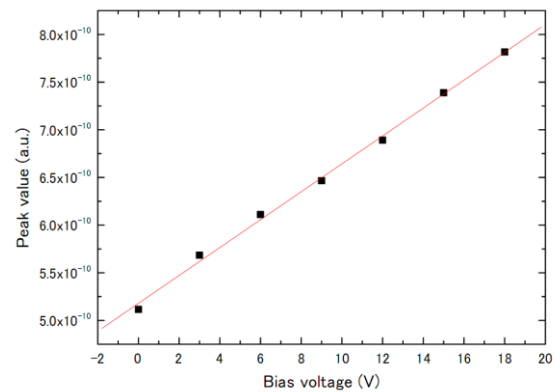


図4 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フォトコンダクタにおける最大光電流値のバイアス電圧依存性

フォトコンダクタの光電流  $I_{ph}$  とバイアス電圧  $V$  の間には

$$I_{ph} \propto V$$

の関係が成り立つことが知られており、本デバイスにおいてもこの関係が成立していることが分かる。

## (2) 酸化ジルコニウム系によるフォトコンダクタの作製

酸化ガリウム膜でソーラーブラインド領域に感度を持つデバイスを作製できたが、酸化ジルコニウム系によって感度波長を制御することを試みた。

### ①アニール処理による酸化ジルコニウム膜

### のバンドギャップ制御

アークプラズマ成膜装置で作製した酸化ジルコニウム膜は as-depo 状態では着色していることから可視領域での吸収があることが分かった。そこで、結晶性改善のために赤外線加熱炉を用いてアニール処理を行った。図4に光吸収特性から求めた酸化ジルコニウム膜の光学的バンドギャップのアニール温度依存性を示す。

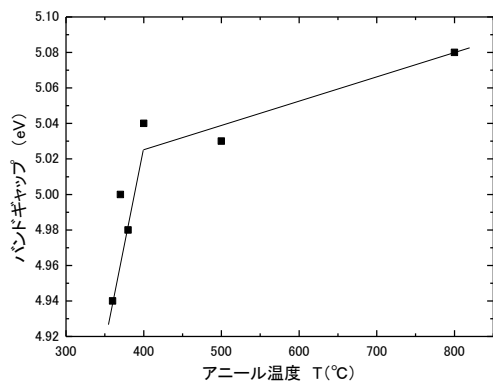


図4 光吸収特性から求めた酸化ジルコニウム膜の光学的バンドギャップのアニール温度依存性

光学的バンドギャップはアニール温度に依存し、アニール温度の上昇とともにバンドギャップが大きくなることが分かった。350~800°Cのアニール温度範囲内で、バンドギャップは4.94~5.08eVまで制御できた。しかしながら、バンドギャップが5.0eV以下のところでは可視での吸収も生じてしまい、アークプラズマ成膜した酸化ジルコニウムのアニール処理では可視吸収の無い状態でバンドギャップをソーラーブラインド領域(4.43~4.96eV)に制御することは難しいことがわかった。

### ②チタン酸ジルコニウム混晶膜によるバンドギャップ制御

酸化ジルコニウムおよび酸化チタンを混合してチタン酸ジルコニウム混晶膜( $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ )とすることによりバンドギャップの制御を試みた。混晶膜は有機金属分解法の溶液を混合し、スピンコート法により薄膜化したのち焼成して作製した。作製したチタン酸ジルコニウム混晶膜の吸収特性を図5

に示す。また、この特性から求めた光学的バンドギャップの組成依存性を図6に示す。この結果から、本方法によって3.6~5.2eVの範囲で光学的バンドギャップを制御でき、本方法がソーラーブラインド領域のバンドギャップ制御法として有用であることが分かった。

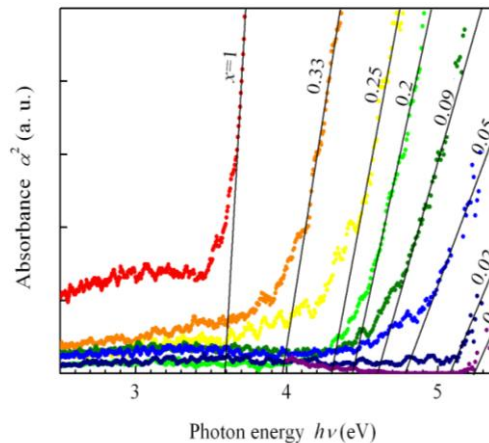


図5  $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ の光吸収特性

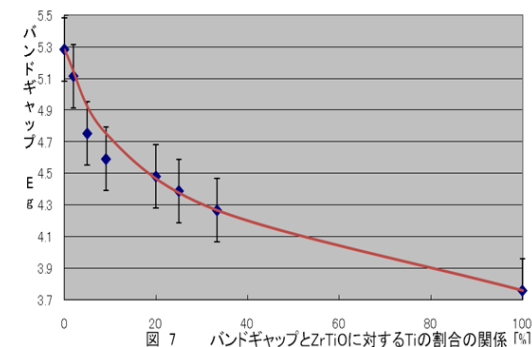


図6  $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ の光学的バンドギャップのZr-Ti組成依存性

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

齊藤 正 (SAITOH TADASHI)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：30388417