

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月28日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760009

研究課題名（和文） 酸化ガリウム系半導体薄膜の基盤技術の確立

研究課題名（英文） Establishment of basic techniques about gallium oxide related semiconductor films

研究代表者

大島 孝仁 (Oshima Takayoshi)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：60583151

研究成果の概要（和文）：

新規ワイドギャップ半導体である酸化ガリウム材料系に着目し，材料の開拓に努めた．特に最安定の  $\beta$  型酸化ガリウムに対して注力し，電子デバイス応用として導電性制御とバンドギャップ制御を行った．また，光応用として単結晶の光触媒特性を詳細に評価した．一方，準安定相である  $\alpha$ ， $\gamma$  型酸化ガリウム薄膜のエピタキシャル安定化に取り組み成功した．さらに複合酸化物である酸化亜鉛ガリウムの単相単結晶薄膜を作製し，物性を明らかにした．

研究成果の概要（英文）：

Ga203 related materials, which are relatively novel wide-band-gap semiconductors, were studied in this research. Especially, we focused on the most stable  $\beta$ -phase. As for electrical application, we have succeeded control of conductivity and band-gap engineering. Photocatalytic activities of Ga203 were also investigated in detail for optical application. We also demonstrated epitaxial stabilization of meta-stable phases of  $\alpha$  and  $\gamma$ . Furthermore, we have achieved ZnGa2O4 single crystalline film with a single domain and characterized its physical properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

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：酸化ガリウム，ワイドギャップ半導体，バンドギャップエンジニアリング，ヘテロ接合，光電極，水分解，新材料探索，薄膜成長

## 1. 研究開始当初の背景

本課題では，新規半導体材料である酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )を研究対象とした．この材料は， $\alpha$ ， $\beta$ ， $\gamma$ ， $\delta$ ， $\epsilon$ の5つの結晶多形を取ることが知られている．

最安定の $\beta$ 相は，バンドギャップが4.8 eVと大きく，研究開始当初，すでに大口径の高結晶性単結晶が作製されていた[1]．ゆえに，半導体材料として非常に興味深く，電子デバイス化に向けて導電性制御，バンドギャップ

制御が求められていた．光デバイスとしては，深光検出器の報告があるが[2]，光電極による人工光合成については報告がなかった．

一方，準安定相である $\alpha$ 相については，すでにサファイア上で薄膜が安定化できることが示されており[3]，他の多形についても単相薄膜作製について興味を持たれていた．

さらに， $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{ZnO}$ を組み合わせた複合酸化物 $\text{ZnGaO}_4$ が粉末で約5 eVを持つワイドギャップ半導体であることが報告され

ており[4]、応用上重要な薄膜の作製が求められていた。

そこで研究代表者は、図 1 に示すような  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  系材料を提案し、それらの開拓に従事した。

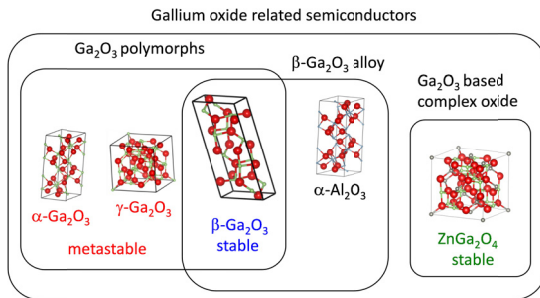


図 1 本研究対象である  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  材料系

- [1] H. Aida et al., Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 8506.
- [2] T. Oshima et al., Appl. Phys. Express **1** (2008) 011202.
- [3] D. Shinohara et al., Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 7311.
- [4] T. Omata et al., Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 1077.

## 2. 研究の目的

図 1 示す材料系の開拓が、本研究の目的であり、各材料について下記の項目に取り組んだ。

- (1)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の開拓
  - ①不純物ドーピングによる導電性制御
  - ②熱酸化による半絶縁化の制御
  - ③光電極特性の評価
- (2)  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  混晶系のバンドギャップ制御
- (3) 準安定  $\gamma$  相のエピタキシャル安定化
- (4) 複合酸化物  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  の単相薄膜作製評価

## 3. 研究の方法

(1)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  については、タムラ製作所より提供された高結晶性の単結晶基板を使用した。①薄膜成長には、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いた。n 型伝導性制御のために、ドナーとなる Si のドーピング濃度が異なる薄膜を作製した。具体的には、未ドーブ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  焼結体上の一部を Si ドープ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板で被覆したモザイクターゲットを用い、その被覆率を変えることによって Si 濃度を制御した。

キャリア濃度は、 $C-V$  測定からイオン化ドナー濃度から評価した。

②大気中の熱酸化により、表面付近の酸素欠損に関連したドナーを不活性化させ、半絶縁層を形成させた。熱処理温度、時間を変化させて処理し、それらの半絶縁層厚みをダブルショットキー  $C-V$  測定から評価した。

③単結晶裏面に In によりオーミック電極を形成して光電極とした。三電極式の光電気化学セルを用いて、光電極を作用極、Pt を対極、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を参照電極として容量電圧特性、電流電圧特性、波長感度特性を評価した。生成ガスは捕集し、ガスクロマトグラフィーで同定した。

(2)  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  混晶薄膜を PLD 法により作製した。基板には、c 面サファイアと  $(-201)\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶を用いた。組成は EPMA により分析した。真空紫外透過率測定から吸収係数を求め、バンドギャップを決定した。また、XRD 測定から構造解析を行った。

(3) 準安定  $\gamma$  相は欠陥スピネル構造である。その相をエピタキシャル安定化させるために、ほぼ同じ構造のスピネル  $(100)\text{MgAl}_2\text{O}_4$  単結晶を基板に用いた。成長は、ミスト CVD 法を用い。原料には Ga アセチルアセトナート水溶液を用いた。XRD 測定から薄膜の相を同定した。

(4)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  薄膜作製には、ミスト CVD 法を用いた。基板には同一の結晶構造の  $(100)\text{MgAl}_2\text{O}_4$  を選択した。原料には、Ga アセチルアセトナートと Zn アセチルアセトナート混合水溶液を用いた。XRD 測定から結晶構造を解析した。また、EPMA により組成分析した。

## 4. 研究成果

(1)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  について

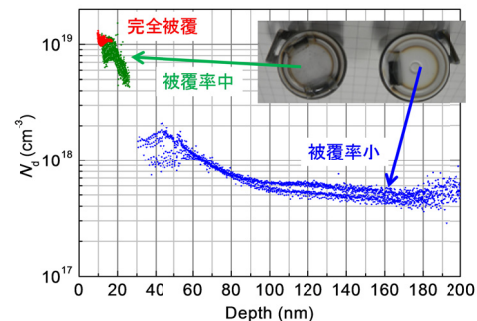


図 2 各モザイクターゲットで成長した  $N_d$  の深さ依存性。

①図2にモザイクターゲットを用いて作製した薄膜のイオン化ドナー濃度 ( $N_d$ ) の深さ依存性を示す. 未ドープ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  焼結体上の Si ドープ基板の被覆率が大きくなり, Si の供給量が大きくなるほど  $N_d$  は増大し, 19 乗台前半から 17 乗台後半の制御に成功した. 実際のデバイス応用には, より低キャリア濃度の 15, 16 乗台まで精密に制御する必要があるが, PLD 法で初めて  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の導電性制御に成功し, 今後の研究の進展に役立つ成果を得た.

②大気中の熱酸化を行い, 酸素欠損補償による導電性単結晶の表面絶縁化を試みた. 図3に表面に形成される半絶縁層厚  $d$  の熱酸化温度  $T$  と時間  $t$  の依存性を示す. それぞれ,  $T$ ,  $t$  の増加により  $d$  が厚くなった. 大気中の酸素の拡散距離が増大したことを示しており, 拡散理論に従った振る舞いであった. これは,  $T$ ,  $t$  の制御により表面に形成される絶縁層厚が制御可能であることを示しており, 最表面のパッシベーションや基板の絶縁化に応用できる技術である.

③図4に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶光電極に対して Mott-Schottky プロットを取得し, フラットバンド電位から求めたバンド位置を示す. 価電子帯頂上と伝導性底が, 水の酸素・水素生成の酸化還元電位を包含しており水分解できる系であることが示された. また, 他材料

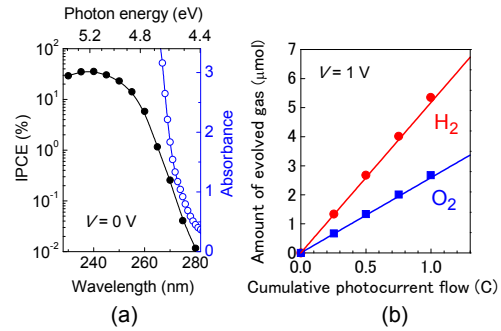


図5 (a)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光電極の波長感度特性と吸光度. (b) 積算光電流と累積ガス量. 直線は電流から計算される理論ガス量.

と比較して大きな酸化還元能を有していることがわかった. 図5(a)は波長感度特性を示す. バンドギャップ 4.8 eV 以上のエネルギーを持つ深紫外線の照射により, 補助電圧無しで光電流が流れ, 5.2 eV で最大光電変換効率が 36% に達した. また, 対極から水素ガスが生成し, 補助電圧 1 V で完全水分解を実現した [図 5(b)]. これらの成果は, これまで注目されていなかった  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の人工光合成応用を切り開くものである.

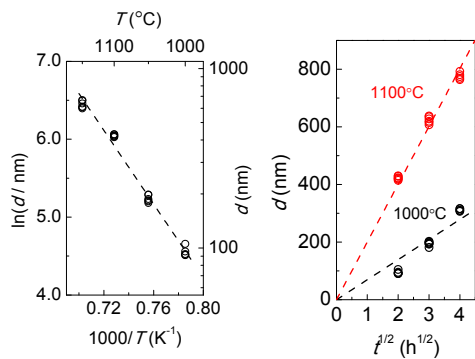


図3 半絶縁層厚  $d$  の熱酸化温度と時間に対する依存性.

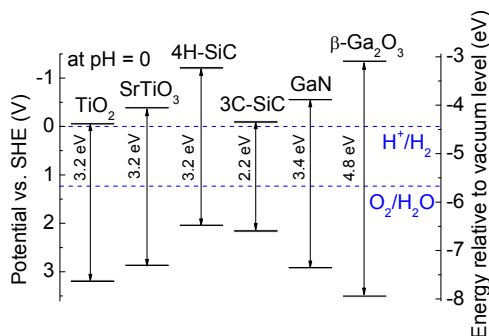


図4  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と各種半導体のバンドラインナップ.

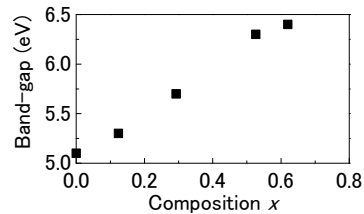


図6 バンドギャップの組成依存性.

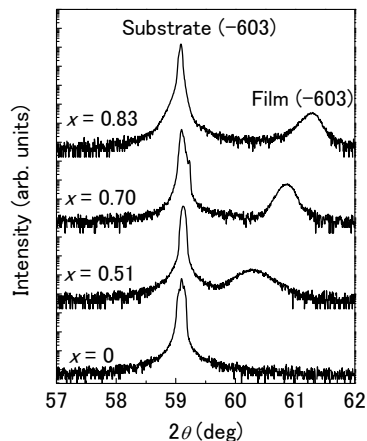


図7 混晶薄膜の XRD パターン.

(2)  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  混晶について、まずサファイア上に薄膜を堆積させた。Al 組成(x)が 0 から 0.62 の範囲において薄膜は多結晶ではあるが、 $\beta$ 単相であることを XRD 測定から確認した。バンドギャップは、x 増加とともに増大し、x = 0.62 で 6.4 eV であった(図 6)。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶基板上に作製し、x = 0.83 まで単結晶の混晶薄膜を得た(図 7)。図 6 の外挿によりこの組成のバンドギャップを求めれば、6.8 eV となる。これは、ワイドバンドギャップの制御性が AlGaIn 系を超えることを示している。界面準位などの検討が必要であるが、これらの結果はヘテロデバイスへの可能性を示唆している。

(3) 図 8 にミスト CVD 法により (100)MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 上に作製した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の XRD パターンを示す。膜の相は、成長温度に強く依存し、低温から非晶質、 $\gamma$ 相、 $\gamma$ + $\beta$ 相の順に変化した。そして、狭い温度範囲ではあるがほぼ $\gamma$ 単相膜の作製に成功した。これにより、これまで未解明であった $\gamma$ 相の物性評価が可能となり、 $\gamma$ 相研究の第一歩となる成果である。

(4) ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、ZnO と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の相図上で一致溶解点に安定相として存在するが、固溶域を持たず単相薄膜の作製が困難である。我々は、ある成長温度において過剰な ZnO の生成が抑制され、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単相が得られる機構を見いだした[図 9(a),(b)]。得られた単相薄膜は、単結晶であることが分かり[図 9(b)]、新たなワイドギャップ半導体としての期待される。

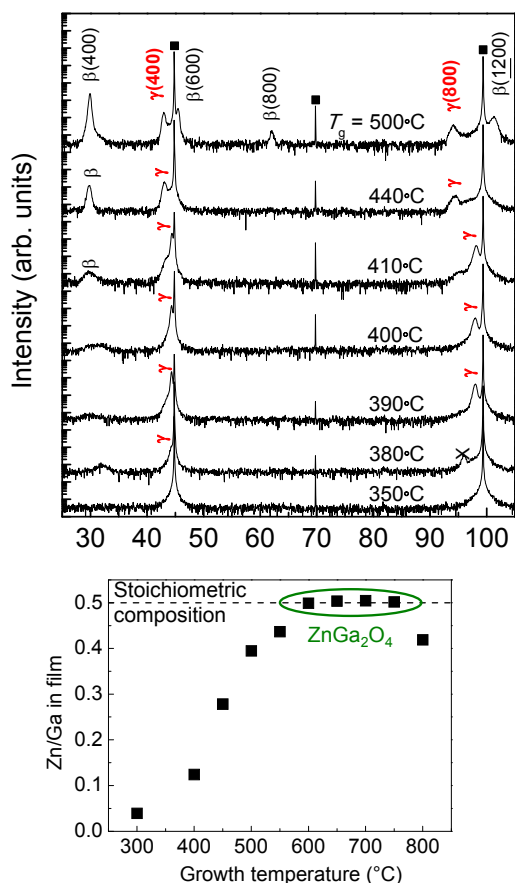


図 9 薄膜中 Zn/Ga 比の成長温度依存性。

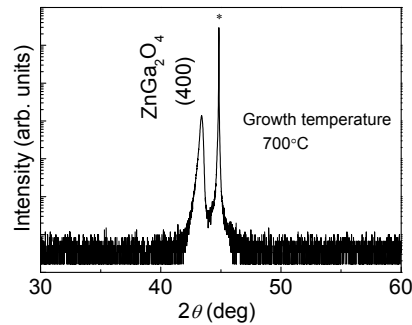


図 10 700°C で作製した単相薄膜の XRD パターン。

以上、先に提案した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系において、 $\beta$ 相を中核に据えつつ、いくつかの派生した材料も手がけ、今後の展開に寄与する成果を得た。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Takayoshi Oshima, 以下省略 8 名, 1 番目, “Formation of Semi-Insulating Layers on Semiconducting  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Single Crystals by Thermal Oxidation”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, 52 (2013) 051101 (5 pages), 10.7567/JJAP.52.051101
- ② Takayoshi Oshima, 以下省略 3 名, 1 番目, “Epitaxial growth of  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films by mist chemical vapor deposition” Journal of Crystal Growth 359 (2012) 60-63 (4 pages), 10.1016/j.jcrysgro.2012.08.025

[学会発表] (計 13 件)

- ① Akira Mukai, Takayoshi Oshima, 他 4 名, “Cathodoluminescence properties of  $\beta\text{-Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$ ”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, Japan (May19-23, 2013).
- ② Takayoshi Oshima, 他 8 名, “Semi-insulation of conducting  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystal surfaces by thermal oxidation”, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, Japan (May19-23, 2013).
- ③ 大島孝仁, 他 8 名 “熱酸化による  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶表面の半絶縁層形成” 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学 (2013 年 3 月 27-30 日)
- ④ 向井章, 大島孝仁, 他 5 名 “ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (-201) 基板上の  $\text{Al}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$  薄膜

の成長制御”

2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学 (2013 年 3 月 27-30 日)

- ⑤ Takayoshi Oshima  
“Gallium oxide related materials as novel wide-band-gap semiconductor”  
International Device Physics Young Scientist Symposium 2013, Nara, Japan (Mar. 4, 2013).
- ⑥ 向井章, 大島孝仁, 大友明  
“カソードルミネッセンス法による  $Al_{2x}Ga_{2-2x}O_3$  薄膜の発光特性評価”  
2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学 (2012 年 9 月 11-14 日)
- ⑦ Takayoshi Oshima, 他 3 名,  
“Mist chemical vapor deposition of  $\gamma$ -phase  $Ga_2O_3$  thin films”  
39th International Symposium on Compound Semiconductors, Santa Barbara, USA (Aug. 27-30, 2012).
- ⑧ Takayoshi Oshima, 他 3 名  
“Epitaxial stabilization of  $\gamma$ -phase  $Ga_2O_3$  thin films by Mist CVD”  
31st Electronic Materials Symposium, ラフォーレ修善寺, 静岡県 (2012 年 7 月 11-13 日)
- ⑨ 藤田静雄, 大島孝仁, 他 6 名  
“ワイドギャップ半導体酸化ガリウムの基本特性と応用”  
透明酸化物光・電子材料第 166 委員会第 55 回研究会, アイビーホール青学会館, 東京都 (2012 年 4 月 27 日)
- ⑩ 向井章, 大島孝仁, 他 2 名  
“ $Ga_2O_3$  の結晶多形とヘテロエピ構造:  $\beta$ - $Ga_2O_3$ /(0001)  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ”  
2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学 (2012 年 3 月 15-18 日) 16a-E4-3.
- ⑪ 藤田静雄, 大島孝仁, 他 6 名  
“酸化ガリウム半導体の機能とデバイス応用”  
日本学術振興会ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会第 78 回研究会, 主婦会館プラザエフ, 東京都 (2012 年 3 月 2 日)

- ⑫ Shizuo Fujita, Takayoshi Oshima, 他 4 名  
“Growth, characterization, and device applications of various oxide semiconductors”

15th International Conference on II-VI Compounds, Mayan Riviera, Mexico (Aug. 21-26, 2011).

- ⑬ Akira Mukai, Takayoshi Oshima, and Akira Ohtomo

“ PLD growth and optical characterization of composition-spread  $Al_{2x}Ga_{2-2x}O_3$  films”

30th Electronic Materials Symposium, ラフォーレ琵琶湖, 滋賀県 (2011 年 6 月 29 日-7 月 1 日)

[産業財産権]  
○出願状況 (計 2 件)

名称: 電気化学反応装置  
発明者: 大友明, 大島孝仁, 佐々木公平  
権利者: 東京工業大学, タムラ製作所  
種類: 特許出願  
番号: 2013-085494  
出願年月日: 2013/4/26  
国内外の別: 国内

名称: 電気化学反応装置  
発明者: 佐々木公平, 東脇正高, 藤田静雄, 大友明, 大島孝仁  
権利者: 東京工業大学, タムラ製作所, NICT, 京都大学  
種類: 特許出願  
番号: 2011-196436  
出願年月日: 2011/9/8  
国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大島 孝仁 (Oshima Takayoshi)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 60583151