科学研究費補助金研究成果報告書

平成22年5月30日現在

研究種目:基盤研究(B) 研究期間:2007~2009

課題番号:19360007

研究課題名(和文) 酸化ガリウム系深紫外発光デバイスの研究

研究課題名(英文) Study on gallium oxide-based deep ultraviolet light emitters

研究代表者

藤田 静雄 (FUJITA SHIZUO) 京都大学・工学研究科・教授 研究者番号:20135536

研究成果の概要(和文):現在の LED 電球をより明るく、安価に供給することを目指し、新しい 半導体材料を用いた LED 応用の研究を行った。結果として LED の実現にはまだ基礎的なレベル で研究を続けることが必要と分かったが、今後の進展に大いに期待がもてる。他方、この半導 体材料の別の応用として、水や食品の紫外線殺菌をモニタしたり、炎を検知して早期に火災を 発見するなど、わたしたちの安全で安心の暮らしを支える装置に利用できることを示した。

研究成果の概要(英文): We aimed at developing new semiconductor-based LEDs, which may lead to brighter and cheaper LED bulbs. The results suggested the requirement of further efforts from the more basic points of views, but the evolution is positively expected. On the other hand, this semiconductor was found to be promising for new devices supporting our secure and safe life, for example, those monitoring ultrasonic sanitization processes for water or foods and those detecting fire at the earliest stage with flame monitoring.

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2007年度	5, 400, 000	1, 620, 000	7, 020, 000
2008年度	4, 300, 000	1, 290, 000	5, 590, 000
2009年度	4, 100, 000	1, 230, 000	5, 330, 000
年度			
年度			
総計	13, 800, 000	4, 140, 000	17, 940, 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:酸化物半導体、深紫外線、光源、検出器、結晶成長、物性制御、バルク基板

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の進行が身近なところで感じ られるようになり、科学技術の力で環境を保 護するという観点が強く叫ばれるようにな ってきた。半導体デバイスにおいても、消費 電力の少ないデバイス、安全な元素で構成さ

れるデバイス、製造コストの低いデバイス、 エネルギーを生み出すデバイス、環境変化か らわれわれを守る機能を持つデバイス、とい った多様なデバイス開発が望まれるように なった。

時折しも GaN を用いた青色発光デバイスが

著しく進化し、これを光源とした白色 LED が 開発されるに及び、蛍光灯を代替しうる固体 光源の利用により、蛍光灯のように水銀を用 いることなく、高効率で長寿命の照明器具を 実現しようとする動きが活発になった。この 白色 LED は青色発光をもとに黄色の蛍光体を 励起するという手法をとることで白色を実 現しているため、赤色成分が少なく照明とし ては不自然であった。また蛍光体による光の 変換効率が低いため、効率に制限があった。 そこで青色 LED 自体の発光効率を高めるとと もに、赤色成分を与える蛍光体の開発、また 蛍光体の高効率化の研究が活発となった(結 果として 2009 年頃から LED 電球として白熱 電球と同等の色を含む商品化につながった 訳である)。

さて、高効率で演色性に優れた白色 LED を得るには、波長 300nm 以下の深紫外 LED により三原色の蛍光体を励起するという、いわば蛍光灯と同じ原理が一方で期待された。しかし当時において、このような深紫外域における GaN 系 LED は青色 LED に比べ効率が著しく低くなり、例えば発光効率が 1%程度であったける最重点課題の一つとして、発光層の結晶性向上、格子歪の低減等により克服しよう域に有当するワイドギャップ GaN 系半導体(A1GaN)の結晶成長温度が 1100℃ 以上と高いこともあり、困難である(最近になって改善はされたがまだ実用レベルではない)。

2. 研究の目的

本研究は、波長 $300\,\mathrm{nm}$ 以下の深紫外 LED を目標に据え、GaN を基盤とする材料系に限界があるとの観点のもと、これまで LED として研究されてこなかった酸化ガリウム (Ga_2O_3) 系半導体によりその実現を目指したものである。 Ga_2O_3 に着目したのは、それ自体が禁制帯幅 $4.8\,\mathrm{eV}$ (波長 $260\,\mathrm{nm}$) という大きな値を持ち、またこれが蛍光灯における蛍光中の現まである。さらに、すでにバルク基板が見理由である。さらに、すでにバルク基板が長装コストの低減につながると期待されることが、それぞれ第二、第三の理由である。

一方、ワイドギャップ半導体は、光源に限らず光検出器としての機能が期待されている。また紫外領域の光検出デバイスが、安全・安心社会への対応として待望されていることも事実である。例えば紫外線による水殺菌や食物殺菌は不要な薬剤を使わなれわれの安全・安心の生活を支えてくれるが、強力な紫外線ランプの光強度を長期にわたり安定に測定しうるデバイスが必要である。これがなければ殺菌の効果を保証できないため

である。しかし、Si 光検出器等は劣化が激しく用いることができない。また火災予防のために警報機の設置が義務付けられているが、現在の熱・煙感知型では感度が低く、初期火災に対応できない。より高感度の炎センサとしては、炎に含まれる紫外線を通常光照明下で感知できるソーラブラインド深紫外線検出器が必要である。 Ga_2O_3 には光検出器としてよから、光源とともに光検出器への応用を検討することも本研究の重要な目的とした。

さらに、ワイドギャップ半導体は、高い絶縁破壊電界を持つパワーデバイスとして着目されており、省エネルギー化に寄与することが期待されているが、 Ga_2O_3 は大きな禁制帯を持つこと、バルク基板が存在することで、現在のパワーデバイスの最有力候補であるSiCやGaNに対して有利な点がある。この観点から Ga_2O_3 の応用研究を進めることも、本研究の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 結晶成長

結晶成長には分子線エピタキシャル(MBE)法を用いた。本研究開始以前には、サファイア基板上の成長により基本的な成長条件が明確になっていたため、本研究では日本軽金属株式会社の協力のもと、同社で生産されている Ga_2O_3 バルク基板を用いたホモエピタキシャル成長を基本とした。たしかに Ga_2O_3 の物性には不明な点が多いが、このように研究初期段階からホモエピタキシャル成ををベースとした実験研究を行うことができるのは大きなメリットである。

(2) 結晶成長層の基礎物性評価

得られた結晶層については、X線回折、原子館力顕微鏡 (AFM) による表面観察、光透過率測定、エレクトロルミネセンス測定、フォトルミネセンス測定等を用いて評価した。 (3) 混晶半導体の作製

半導体デバイスを作製するためには、混晶 半導体によるバンドギャップエンジニアリングとヘテロ構造の作製が必要である。Ga₂O₃ 半導体においては、In の導入により禁制帯幅 の縮小、A1 の導入により禁制帯幅の拡大が期 待される。MBE により混晶半導体の成長とヘ テロ構造の作製を行った。

(4) 電気的特性の制御

 Ga_2O_3 のはじめ酸化物半導体の電気的特性は、酸素空孔に大きく影響される。ドーピングによる伝導性および電気的特性の制御は半導体デバイス実現の大きな鍵であるが、酸素空孔と合わせた現象は複雑で困難である。本研究では、酸素空孔の低減のための酸素雰囲気加熱処理を行いつつ、Snドープによる n型、Sn あるいは Mg のドーピングによる n型 の制御を目指した。

(5) デバイスへの応用

本研究の大きな目標として、深紫外 LED を置いた。この構造としては、 $(InGa)_2O_3/Ga_2O_3$ ダブルヘテロ構造が基本となり、閉じ込め層となる Ga_2O_3 の n 型および p 型ドーピングが必要である。

後述するが、結果として(InGa)。0。の相分離 が予想以上に激しく、均一な成長層およびダ ブルヘテロ接合の形成が困難であった。また Ga₂O₃のバンド端からの明確な深紫外発光を 得ることもできなかった。この理由として、 未知のエネルギー緩和過程があることが予 想され、再度基礎的な光物性に立ち返った検 討が必要であることが示唆された。一方、 Ga₂O₃の光吸収特性は典型的な直接遷移特性 を示したことから、深紫外光検出器としての 応用を念頭に置いた研究を進めた。光検出器 の構造としては、光導電効果を利用する金属 -半導体-金属 (MSM) 構造と、光起電力効果 を利用するショットキー構造とがあるが、 MSM 構造における暗電流の影響を低減し、待 機電流をなくして消費電力を抑えることを 観点に、ショットキー構造をとりあげた。

パワーデバイス応用としては、まず Ga_2O_3 の絶縁破壊特性を調べ、ヘテロ構造トランジスタを念頭に $(A1Ga)_2O_3/Ga_2O_3$ ヘテロ構造の作製と特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 結晶成長

結晶成長には水冷チャンバを持つ MBE 装置を用いて行った。ガリウムの原料は金属 Gaで、通常のクヌードセンセルより供給した。酸素のソースとしては RF(13.56MHz)プラズマ励起酸素ガスを用いた。 Ga_2O_3 バルク基板は有機溶剤による洗浄後、酸素雰囲気において800-1000 $^{\circ}$ Cで熱処理を行った。熱処理後の表面 AFM 像を図 1 に示す。このようにステップ・テラス構造を持つ原子レベルで平坦な表面が得られることが Ga_2O_3 バルク基板の特徴である。このような処理を行った後、基板をチャンバにロードして成長温度で熱処理後成長を行った。

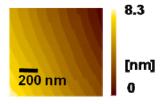


図1 熱処理後のGa₂O₃バルク基板表面AFM像

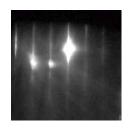
(2) 結晶成長層の基礎物性評価

 Ga_2O_3 薄膜のホモエピタキシャル成長を行った後のエピ層表面の RHEED 像および AFM 像を図 2 に示す。ストリーク状の RHEED パタン

と高さ 0.59nm のステップ・テラス構造が得られ、ステップフローによる成長が進んでいることを示唆する。

X 線回折測定の結果、基板の特性と大きく 違わない回折カーブが得られた。ホモエピタ キシャル成長であるため、エピ層自体の結晶 特性を明確にすることは困難だが、基板に比 べて劣化を示す結果は得られなかった。

一方、エレクトロルミネセンス測定、フォ トルミネセンス測定の結果からは、弱い青色 発光が見られたものの、バンド端遷移に基づ く深紫外発光を観察することはできなかっ た。後述のように、Ga₂O₃は深紫外光に対して 高効率の光吸収特性を示し、高感度の深紫外 検出器として動作した。このことを考えると、 バンド端発光が得られない理由は全く不明 である。考えられる要因としては、予想でき ない非輻射の遷移過程である。酸化物半導体 の光物性はまだ不明な点が多く、酸素の空乏 や格子間原子がさまざまの影響をもたらし ていることが予想される。したがって、実際 にバンド端遷移による深紫外発光を得るた めには、再度材料の光物性に遡った検討を行 う必要があるものと考えられる。本研究の範 囲では、そこまでの検討を行うには至らず、 今後の検討が必要である。



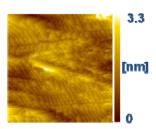


図 2 Ga_2O_3 薄膜ホモエピタキシャル成長層 表面の RHEED 像および AFM 像

(3) 混晶半導体の作製

 Ga_2O_3 をベースとし、各種デバイスを作製するためには、混晶化によるバンドギャップエンジニアリングが不可欠である。GaNや GaAsとの類似で考えると、Inとの混晶化によりバンドギャップを縮小し、A1との混晶化によりバンドギャップを拡大できるものと期待される。とくに Inとの混晶化を行うと、InGaNと類似の組成揺らぎと励起子の局在効果が生じれば、発光効率の向上に寄与する可能性がある。

しかしながら、In との混晶化を行うと、InGaN 以上の強い相分離が生じ、成長の制御がきわめて困難であった。まだ成長条件の最適化を行う余地はあるが、本研究の範囲で強い発光につながる $(InGa)_2O_3$ 混晶層の作製、および $(InGa)_2O_3$ ダブルヘテロ構造の作製には至らなかった。

他方、A1 との混晶化では、良好な表面特性

を持つエピ層が得られた。図3に固相 A1 組 成をパラメータとし、(AlGa)。0。混晶層表面の RHEED 像および AFM 像を示す。Ga₂O₃は斜方晶 のβガリア構造、Al₂O₃ は六方晶のコランダム 構造をとるため、A1組成が大きくなるにつれ て結晶性の劣化が予想される。A1 組成 0.68 では図中に矢印で示すような結晶性の乱れ を示すパタンが現れるが、A1 組成 0.61 まで はβガリア構造を保っている。また AFM 像の ステップ・テラス構造から、A1組成 0.4まで はステップフロー成長することが明らかに なった。このように、(A1Ga)₂O₃混晶について は、A1組成の大きな範囲までバンドギャップ エンジニアリングが可能であった。また、図 1および2に示したように、Ga₂O₃成長層の表 面が原子レベルで平坦であることから、良好 な(A1Ga)₂0₃/Ga₂0₃ヘテロ界面が形成されるこ とが予想される。

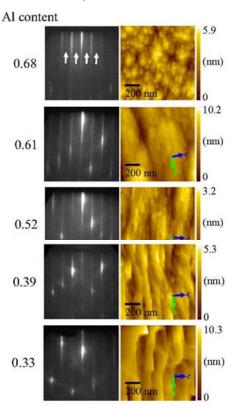


図 3 固相 A1 組成をパラメータとした (A1Ga) 0₃ 混晶層表面の RHEED 像および AFM 像

(4) 電気的特性の制御

 Ga_2O_3 を含み多くの酸化物半導体は、酸素空孔が形成しやすく、それが原因でn型伝導を示す。今回用いた Ga_2O_3 バルク基板、および Ga_2O_3 成長層ともに、 10^{17} – 10^{18} cm⁻³ のn型伝導を示した。成長時の酸素分圧の増加により抵抗が高くなる(キャリア密度が低下する)傾向はあるが、基本的にn型伝導を示し、酸素空孔の影響が大きいことを示唆する。したが

って、ZnやMgのドーピングによりp型を得る試みを行っても、期待される効果は得られなかった。今後、バックグラウンドの酸素空孔を十分に抑制した結晶を得る必要がある。

他方、n 型制御については、Sn のドーピングを試みたもものの、本来酸素空孔により得られている 10^{17} – 10^{18} cm^{-3} のキャリア密度をさらに増加させるレベルのドーピングは困難であった。この点についても、酸素空孔が抑制された結晶成長が必要である。

他方、n型のバルク基板あるいはエピ成長層を、酸素雰囲気化で1000℃程度の温度で熱処理すると、表面から高抵抗化が進むことが分かった。これは、酸素空孔の補償による結果と思われる。この高抵抗層の形成は後述の光検出器の作製に効果をもたらすとともに、酸素分圧を高めた結晶成長により、酸素空孔の抑制された高品位の結晶が得られることを示唆する。このような結晶を母体としてドーピングを行うことで、所望の電気的特性が得られるようになると思われる。

(5) デバイスへの応用

以上述べてきたように、当初第一の目標としてきた深紫外 LED については、Ga₂O₃の発光特性が予想外の非輻射遷移過程に律せられていることから、結果として実現に至らなかった。しかしその吸収特性は直接遷移の物性定本の特性を示したことから、材料の物性定数に基づく問題ではなく、結晶の何らかのしたで基づくものであると予想される。と性に基づくものであると予想される。を続ける必要があり、その結果をもとに発光機能の発現を図る必要がある。それにより、所期の目標である深紫外 LED の実現に寄与しうるものと思われる。

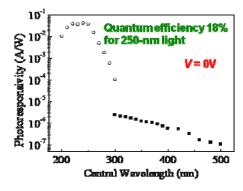


図 4 Ga₂O₃ショットキー型深紫外光検出器 の光感度の波長依存性

他方、酸素雰囲気化での熱処理により表面に高抵抗層が形成されるという現象は、表面へのショットキー接触の形成により、ショットキー型深紫外光検出器への応用が可能であることを示唆する。図4は光感度の波長依存性を示したものである。波長270nm以下の

深紫外領域に高い感度を持ち、波長 250nm に おいて最大量子効率 18%を得た。また通常の 照明光に対して光感度をほとんど持たない ソーラブラインド特性を示し、250nm と 300nm の光感度比は 104 と大きかった。最小の検出 可能な強度 1.5 nW/cm²であり、炎に含まれ微 弱な深紫外光を蛍光灯照明下で検出可能で あった。また応答速度は立ち上がり、立ち下 がりともに 9 ms で、炎検出器への応用には 支障ない値であった。図5に、炎検出を行っ ている写真を示す。他方、同じ構造で深紫外 ランプの強い紫外線に対して数 1000 時間に 及ぶ安定した検出特性を示した。これは、水 殺菌や食物殺菌に用いられる強い紫外線を 安定にモニタし、適正な殺菌プロセスを保証 することに寄与する。

 Ga_2O_3 の絶縁破壊電界を調べたところ、簡単な構造のショットキー電極で少なくとも 2.3 MV/cm の値を持つことが分かった。したがって、パワーデバイス応用に期待しうる特徴を持つといえる。先に述べたように、良好な $(A1Ga)_2O_3/Ga_2O_3$ ヘテロ界面が得られることをあわせると、ヘテロ接合トランジスタへの応用が期待される。実際ヘテロ界面の電気的特性を調べたところ、界面への電子の蓄積が見られ、今後の応用に期待が持てる。

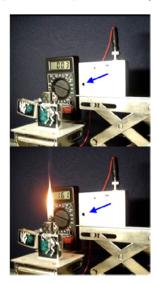


図 5 Ga_2O_3 ショットキー接合型光検出器により、蛍光灯照明下で炎に含まれる深紫外光の検出を行っているところ。矢印部分がセンサの位置である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

① 藤田静雄、大島孝仁、金子健太郎、ワイド ギャップ酸化ガリウム半導体、応用物理、 査読有、第 78 巻、第 12 号、2009、

- pp. 1150-1154
- ② T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and <u>S. Fujita</u>, β-Al_{2x}Ga_{2-2x}O₃ thin film growth by molecular beam epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 48, No. 7, 2009, 070202(1-3)
- ③ T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and <u>S. Fujita</u>, Wet etching of β-Ga₂O₃ substrates, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 48, No. 4, 2009, 040208(1-3)
- ④ T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, H. Hino, and <u>S. Fujita</u>, Flame detection by a β -Ga₂O₃-based sensor, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 48, No. 1, 2009, 011605(1-7)
- ⑤ T. Oshima and <u>S. Fujita</u>, Properties of Ga_2O_3 -based $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ alloy thin films grown by molecular beam epitaxy, Phys. Stat. Solidi (c), 查読有, Vol. 5, No. 9, 2008, pp. 3113-3115
- ⑥ T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and <u>S. Fujita</u>, Vertical solar-blind deep-ultraviolet Schottky photodetectors based on β-Ga₂O₃ substrates, Appl. Phys. Express, 査読有, Vol. 1, No. 1, 2008, 011202(1-3)
- ⑦ T. Oshima, T. Okuno, and <u>S. Fujita</u>, Ga_2O_3 thin film growth on c-plane sapphire substrates by molecular beam epitaxy for deep-ultraviolet photodetectors, Jpn. J. Appl. Phys., 查読有, Vol. 46, No. 11, 2007, pp. 7217-7220

〔学会発表〕(計11件)

- ① T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and S. Fujita, β -Al $_{2x}$ Ga $_{2-2x}$ O $_3$ thin film growth by molecular beam epitaxy, 36th Int. Symp. Compound Semiconductors, Aug. 31, 2008, Santa Barbara, USA
- ② <u>S. Fujita</u>, Ultraviolet optical functions of oxide semiconductors, Asia-Pacific Workshop Wide Gap Semicond., May 26, 2009, Zhangjiajie, China
- ③ T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and <u>S. Fujita</u>, Patterning of β-Ga₂O₃ for device fabrication, 6th Int. Symp. Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Apr. 16, 2009, Tokyo, Japan
- ④ T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, S. Takeda, Y. Kobayashi, H. Hino, and <u>S. Fujita</u>, Solar-blind photodetector based on β-Ga₂O₃ and its application to a flame sensor, 6th Int. Symp. Transparent Oxide Thin Films for Electronics and

- Optics, Apr. 16, 2009, Tokyo, Japan
- (5) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and S. Fujita, Potentially high breakdown field in β -Ga $_2$ O $_3$ semiconductors, IEEE Nanotech. Mater. and Devices Conf., Oct. 21, 2008, Kyoto, Japan
- S. Fujita, Ultraviolet optical functions of ZnO and Ga₂O₃ thin films, SPIE Optics+Photonics Aug. 14, 2008, San Diego, USA
- (7) S. Fujita, T. Oshima, D. Shinohara, and T. Okuno, Wide band gap gallium oxide semiconductors with deep ultraviolet optical functions, Int, Conf. Electronic Materials, July 28, 2008, Sydney, Australia
- (8) T. Oshima, N. Arai, N. Suzuki, S. Ohira, and <u>S. Fujita</u>, Deep UV detectors with a novel Ga₂O₃ semiconductor, 50th Electron. Mater. Conf., June 26, 2008, Santa Barbara, USA
- ⑨ T. Oshima, N. Suzuki, N. Arai, S. Ohira, and S. Fujita, Properties of wide bandgap β-Ga₂O₃ semiconductors grown by molecular beam epitaxy, 34th Int. Symp. Compound Semiconductors, Oct. 15, 2007, Kyoto, Japan
- ① T. Oshima, N. Arai, S. Ohira, and S. Fujita, Homoepitaxial step-flow growth of β-Ga₂O₃ thin films by molecular beam epitaxy, 14th Int. Workshop on Oxide Electronics, Oct. 9, 2007, Jeju, Korea
- ① T. Oshima, T. Okuno, and <u>S. Fujita</u>, MBE growth and characterization of Ga_2O_3 and $(InGa)_2O_3$ films with ultraviolet optical functions, 49th Electron. Mater. Conf., June 22, 2007, Note Dame, USA

[産業財産権]

- ○出願状況(計2件)
- ① 名称:紫外線用フォトディテクタ、および その製造方法

発明者:大平重男、新井直樹、大島孝仁、 藤田静雄

権利者:日本軽金属株式会社、京都大学

種類:特許

番号:特願 2007-301234

出願年月日:2007年11月21日

国内外の別:国内

② 名称: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

発明者:大平重男、鈴木悟仁、新井直樹、

大島孝仁、藤田静雄

権利者:日本軽金属株式会社、京都大学

種類:特許

番号: 特願 2007-301235

出願年月日: 2007年11月21日

国内外の別:国内

[その他]

- ① 高感度炎 (深紫外光) センサのテレビ放映 TUF テレビュー福島「E!気分」2009 年 5 月 18 日
- ② 高感度炎(深紫外光)センサの新聞報道、 朝日新聞2009年1月23日、京都新聞2009年1月23日、毎日新聞2009年1月26日、 日本経済新聞2009年2月2日
- ③ 高感度炎 (深紫外光) センサのプレスリリース (京都大学ホームページ)http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2008/090122_1.htm2009 年 1 月 22 日
- 6. 研究組織
- (1)研究代表者

藤田 静雄 (FUJITA SHIZUO) 京都大学・工学研究科・教授 研究者番号: 20135536

- (2)研究分担者 なし
- (3)連携研究者なし