

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360007

研究課題名（和文） 新しい酸化物半導体による光・電子・磁気融合機能の創成

研究課題名（英文） Evolution of optical-electronic-magnetic multifunctions with novel oxide semiconductors

研究代表者

藤田 静雄（SHIZUO FUJITA）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20135536

研究成果の概要（和文）：コランダム構造を持つ酸化ガリウム(α -Ga₂O₃)を基盤とし、コランダム構造を持つ他の半導体との混晶化によるバンドギャップエンジニアリングによりデバイスの基礎構造を達成し、またコランダム構造を持つ各種遷移金属酸化物との混晶化により半導体と磁気機能を融合させるような「機能エンジニアリング」を提唱した。この手法により、混晶化による新たな相互作用が発現し、室温以上のキュリー温度を持つ強磁性半導体の実現など、今後の新しい原理に基づくデバイス応用につながる材料開発を実証した。

研究成果の概要（英文）：In order for the materials design toward new functions, we proposed simultaneous application of “band gap engineering” and “function engineering” for corundum-structured oxide materials based on α -Ga₂O₃. The former establishes the basic device structure and the latter contributes the materials functionalization. New interaction phenomena were observed by the alloying, leading to new multifunctional materials, such as ferromagnetic semiconductors with Curie temperature above room temperature, which are effective for next generation devices with novel physics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2011年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2012年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

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、コランダム構造、混晶、スピントロニクス、バンドギャップ制御、ヘテロ構造、パワーデバイス、ドーピング

1. 研究開始当初の背景

半導体によるデバイスは大きな進化を果たしてきたが、デバイスの物理的な原理には大きな変革はもたらされてこなかった。例えば青色発光ダイオード(LED)や白色LEDは大きなインパクトを与えたが、LEDというデバイスの原理は1960年代のGaAs赤色LED

の時代と比べて大きな革新があったわけではなく、材料としてGaNを用いることができるようになった、という点が成功のポイントであった。GaAsもGaNも材料の観点で言えば「半導体」であり、材料の機能が変革をもたらした訳ではない。

今後の革新的なデバイスを考えるとき、材

料自体の機能が新しいことが必要である。単に「半導体」に留まるのではなく、さまざまな電子・光・磁気機能が融合したような材料を開拓し、それをデバイスに用いることによって新しい機能を実現することが期待される。それを可能とする材料が「酸化物」であると考えられる。「酸化物」には半導体のほか、磁性体、圧電体、超伝導体などさまざまな機能を持つ。そこで、「酸化物半導体」をベースに、他の酸化物の機能を融合して行くことで、新しい電子・光・磁気融合機能を持たせることが期待されていた。

2. 研究の目的

酸化物半導体の単結晶薄膜および多層構造により、デバイス応用につながる新しい光・電子・磁気融合機能を創成することを目的とした。ただしデバイスへの応用を目指すことから、欠陥の混入は極力抑える必要があり、よって豊富な資源に支えられた元素を用いることとともに、結晶形・格子定数の整合によるコヒーレント成長を基礎とする。成長には、安全な原料が利用でき、装置が簡単な「ミスト CVD 法」を用いる。これにより、環境に優しいことを特徴とする酸化物半導体によって新しい機能デバイスを実現するとともに、成長から廃棄までのプロセスにおける安全・安心・省エネルギーを達成し、地球環境に優しい半導体技術の開拓に寄与するところに本研究の意義がある。

3. 研究の方法

(1) これからの持続可能な社会の発展を考えると、半導体デバイスの作製についても省エネルギーで安全な技術を用いることが望ましい。とくに酸化物を対象とする場合には、酸素が不純物にならないことから、非真空系の成長技術を用いることが可能と思われる。そこで本研究では、われわれが従来から透明導電膜の成膜等に用いてきた「ミスト CVD 法」を用いた結晶成長を行うことにした。装置の概略を図 1 に示す。ここでは、安全な原料の水またはアルコール溶液に超音波を印加してミスト化し、これをキャリアガスで反応部へ送り込むという手法を用いる。

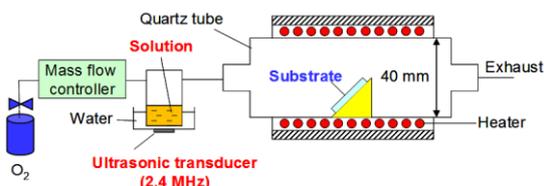


図 1 ミスト CVD 装置の概略図

(2) 光・電子・磁気融合機能の創成には、半導体の性質を示す典型元素酸化物と磁性や光磁気効果を示す遷移金属酸化物の混晶を

用いるという観点に立つことにした。従来例えば磁氣的性質を持つ半導体を得るためには、半導体に磁性元素を「ドーピング」するという手法が主にとられていた。しかしそれでは「ドーピング」により母体結晶の結晶形に乱れが生じ、ドーピングの効果が不十分になる。またドーピング可能な量に限界がある。一方「混晶」の観点では、結晶形に乱れを生じることなく、特徴ある元素を半導体に混入して機能の発現に寄与させることができる。この観点で、基板となる材料としてコランダム構造の酸化ガリウム(α - Ga_2O_3)をとりあげることとした。図 2 に α - Ga_2O_3 を中心に各種コランダム構造の酸化物のバンドギャップとボンド長の関係を挙げる。 Ga_2O_3 - Al_2O_3 - In_2O_3 混晶によるバンドギャップエンジニアリングでデバイスに必要なヘテロ接合や多層構造を実現し、遷移金属酸化物との混晶で新しい機能の創成に向けた「機能エンジニアリング」を行うという考え方である。

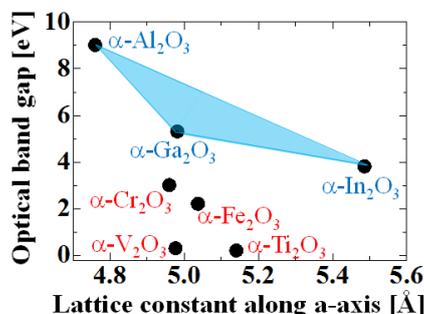


図 2 各種コランダム構造酸化物

4. 研究成果

(1) コランダム構造のサファイア基板の上に、ミスト CVD 法を用いて酸化ガリウムの成長を行ったところ、X 線回折ロックアップ半値幅が 40 秒以下の高品質コランダム型結晶(α - Ga_2O_3)が成長することがわかった。また禁制帯幅は 5.3 eV で、これが本研究目的に叶う基板材料としてとらえ、各種材料の調査をもとに図 2 を完成させ、本研究における材料探索のガイドラインとした。あわせて、「機能エンジニアリング」の概念を提唱した。

(2) サファイア基板と α - Ga_2O_3 の間には 4.8% の格子不整合があるが、にもかかわらず結晶性の優れた α - Ga_2O_3 が得られる理由について透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により考察した。その結果、図 3 に示すように α - Ga_2O_3 /サファイア界面に周期的な構造が観察され、 α - Ga_2O_3 が 20 層、サファイアが 21 層で整合するドメインマッチングエピタキシーが生じていることが判明した。つまりここに 1 層の「抜け」が生じ、界面に欠陥が限定されて α - Ga_2O_3 層に転位が伝搬しないことが明らかになった。このように高品質の α - Ga_2O_3 が得られたことで、本研究の基盤を確立することができた。

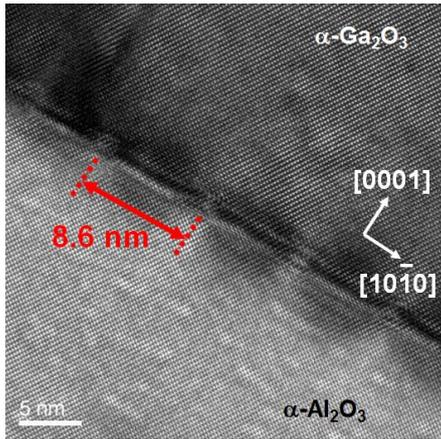


図3 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ /サファイア界面のTEM像

(3) $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ とを混晶化させることで、図2に示した三角形の部分、すなわち半導体の機能を持ってバンドギャップエンジニアリングが可能となる。ただし In_2O_3 は一般に立方晶のビックスバイト系が安定とされていることから、コランダム型の $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ を得る方法を検討した。その結果、サファイア基板の上に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をバッファとすることで $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の成長が可能ながことが判明した。そこで、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、また $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ とを混晶化させることでバンドギャップエンジニアリングを検討した。その結果、前者についてはAl組成0.82、バンドギャップ7.8 eVまでの $\alpha\text{-(Al, Ga)}_2\text{O}_3$ を得ることができた。さらに $\alpha\text{-(Al, Ga)}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ヘテロ構造において、図4に示すように、TEM観察により界面の乱れがほとんど見られないことがわかり、MOSFETやヘテロ構造デバイス等への応用に叶う構造を実証することができた。他方後者については、In組成が0.2~0.6において相分離の傾向があり、 $(\text{In, Ga})\text{N}$ と同様の傾向が確認された。今後成長方法のさらなる最適化が必要であるが、デバイスに必要な構造を形成するバンドギャップエンジニアリングに目途が立ったと言える。

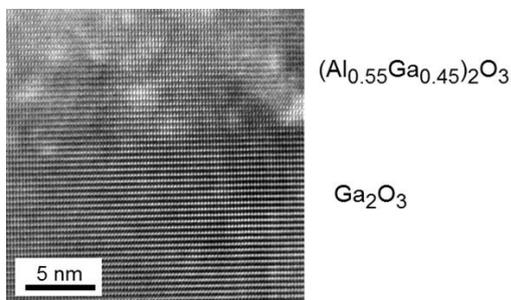


図4 $\alpha\text{-(Al, Ga)}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ヘテロ構造の断面TEM観察像

(4) 機能エンジニアリングとして、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混晶を作製した。これは図2から見て取れるようにボンド長が比較的近いからである。その結果、混晶の全混晶組成領域においてX線回折ロックアップ半値幅が100秒以下と優れた結晶性を持つ薄膜が得られた。また、得られた $\alpha\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶の110Kでの磁化特性を図5に示す。Fe=0% ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$)では磁化ヒステリシスは現れず、またFe=100% ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)ではわずかにヒステリシスが現れる程度であったのに対し、混晶のFe=59%において大きなヒステリシスが見られる。TEM-EDX観察からFeの偏析は見られておらず、これはGaとFeの元素間における何らかの相互作用(Dzyaloshinskii-Moriya相互作用と推定している)が発現していることを示唆し、混晶による機能エンジニアリングの特徴を浮き出させた結果であると言える。Fe=59%の試料は室温においても磁化特性にヒステリシスを持ち、キュリー温度が300K以上の強磁性特性を持つことが明らかになった。これは今後のスピントロニクスにつながる結果と考えられる。さらに、欠陥の少ない(Ga, Fe) $_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ ヘテロ接合を形成でき、今後効果的なスピン注入とスピントランジスタにつながりうるとの見通しを得た。

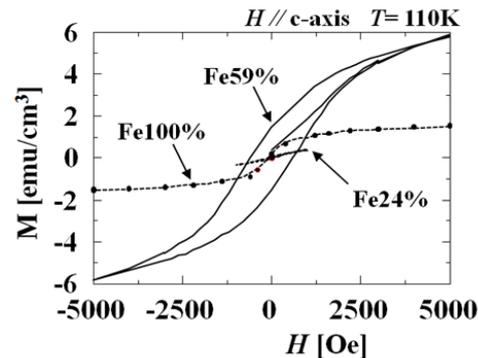


図5 $\alpha\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$ 混晶の110Kでの磁化特性

(5) デバイス応用に必要な導電制御を目指し、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ へのSnドーピングを試みた。アンドープ膜は高抵抗であるが、Snのドーピングにより 10^{19} cm^{-3} 程度のn型膜が得られた。移動度は $2.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、不純物による補償効果に強く影響されていることが分かった。一方、バンド計算を行った結果、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は通常の半導体と同様のバンドを持つことが分かった。したがって、今後膜中に含まれる不純物の低減により、アクティブな半導体デバイスとしての機能を持つことが期待される。

(6) Ga_2O_3 の物性値を基に应用領域を検討した結果、酸化ガリウムがGaNやSiCを上回る絶縁破壊電界を持つ可能性が示唆された。これをもとにパワーデバイスとしての応用が期

待されるようになり、その波及効果が大きいことから今後の重要な研究課題ととらえることにした。

以上の研究成果から、酸化物薄膜の新規な量子複合機能の発現を得て、今後新しいデバイスへの進展が期待される成果が得られた

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4件)

- (1) Kentaro Kaneko, Taichi Nomura, and Shizuo Fujita, Corundum-structured α -phase $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alloy system for novel functions, *Physica Status Solidi (c)*, Vol. 7, Iss.10, 2010, pp. 2467-2470.
DOI: 10.1002/pssc.200983896
- (2) Kentaro Kaneko, Hitoshi Kawanowa, Hiroshi Ito, and Shizuo Fujita, Evaluation of misfit relaxation in $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ epitaxial growth on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.51, No.2, 2012, 020201(3pages).
DOI: 10.1143/JJAP.51.020201
- (3) Kazuaki Akaiwa and Shizuo Fujita, Electrical conductive corundum-structured $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films on sapphire with tin-doping grown by spray-assisted mist chemical vapor deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.51, No.7, 2012, 070203(3pages).
DOI: 10.1143/JJAP.51.070203
- (4) Hiroshi Ito, Kentaro Kaneko, and Shizuo Fujita, Growth and band gap control of corundum-structured $\alpha\text{-(AlGa)}_2\text{O}_3$ thin films on sapphire by spray-assisted mist chemical vapor deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 51, No.10, 2012, 100207(3pages).
DOI: 10.1143/JJAP.51.100207

[学会発表] (計24件)

- (1) Kentaro Kaneko and Shizuo Fujita, Characterization of corundum-structured Ga_2O_3 and Fe_2O_3 oxide semiconductor thin films, European Materials Research Society 2010 Fall Meeting, 2010/9/16, Warsaw (Poland)
- (2) 伊藤大師, 金子健太郎, 藤田静雄, 超音波噴霧ミストCVD法によるYSZ基板上 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の作製, 2011年春季第58回

応用物理学関係連合講演会, 2011/3/9, 神奈川工科大学.

- (3) 金子健太郎, 藤田静雄, c面サファイア基板上 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の断面および平面TEM観察, 2011年春季第58回応用物理学関係連合講演会, 2011/3/9, 神奈川工科大学
- (4) Shizuo Fujita, Kentaro Kaneko, Hiroshi Ito, Yutaka Fukui, and Taichi Nomura, Functional oxide semiconductors as green materials with green chemistry, Workshop on Frontier Photonic and Electronic Materials and Devices (招待講演), 2011/3/17日, Granada (Spain)
- (5) Shizuo Fujita, Kentaro Kaneko, Yutaka Fukui, Taichi Nomura, Hiroshi Ito, Sam-Dong Lee, and Shigetaka Katori, Mist deposition technique as a green-chemical-route for oxide thin films and nanostructures, International Conference on Materials and Advanced Technologies (招待講演), 2011/6/27, Singapore.
- (6) Shizuo Fujita, Kentaro Kaneko, Takayoshi Oshima, Hiroshi Ito, Takumi Ikenoue, and Takuto Igawa, Growth, characterization, and device applications of various oxide semiconductors, 15th Int. Conf. II-VI Compounds (招待講演), 2011/8/25, Mayan Riviera (Mexico)
- (7) 金子健太郎, 伊藤大師, 赤岩和明, 鈴木規央, 藤田静雄, 新規強磁性半導体 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の磁気特性評価及び断面TEM観察, 2011年秋季第72回応用物理学学会学術講演会, 2011/8/31, 山形大学
- (8) 伊藤大師, 金子健太郎, 藤田静雄, 超音波噴霧ミストCVD法による $\alpha\text{-(AlGa)}_2\text{O}_3$ 薄膜作製, 2011年秋季第72回応用物理学学会学術講演会, 2011/8/31, 山形大学
- (9) Kentaro Kaneko and Shizuo Fujita, Ferromagnetic properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-(GaFe)}_2\text{O}_3$ thin films, European Materials Research Society 2011 Fall Meeting, 2011/9/19, Warsaw (Poland)
- (10) Kentaro Kaneko and Shizuo Fujita, TEM observation of $\alpha\text{-(GaFe)}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ interface, European Materials Research Society 2011 Fall Meeting, 2011/9/19, Warsaw (Poland)
- (11) Shizuo Fujita, Takumi Ikenoue, Kentaro Kaneko, Hiroshi Ito, Takuto Igawa, Jinchun Piao, Sam-Dong Lee, and Shigetaka Katori, Solution-source vapor-phase synthesis of oxide and

- organic thin films, IUPAC 7th Int. Conf. Novel Materials and Synthesis (招待講演), 2011/10/17, Shanghai (China).
- (12) Kentaro Kaneko and Shizuo Fujita, Strain relaxation at the interface resulting in high-quality α -Ga₂O₃ layers on sapphire substrates, 15th Int. Conf. Thin Films, 2011/11/8, Kyoto (Japan)
- (13) Hiroshi Ito, Kentaro Kaneko, and Shizuo Fujita, Fabrication of α -(AlGa)₂O₃ thin films by ultrasonic atomization Mist-CVD, 15th Int. Conf. Thin Films, 2011/11/8, Kyoto (Japan).
- (14) Shizuo Fujita, Kentaro Kaneko, Takumi Ikenoue, Hiroshi Ito, Jinchun Piao, Sam-Dong Lee, and Shigetaka Katori, Solution-based vapor deposition of oxide and organic thin films, 2nd Int. Conf. Green & Sustainable Chemistry (招待講演), 2011/11/15, Singapore.
- (15) Shizuo Fujita, Kentaro Kaneko, Takumi Ikenoue, Hiroshi Ito, Takuto Igawa, Jinchun Piao, Sam-Dong Lee, and Shigetaka Katori, Solution-based vapor deposition of green materials: oxides and organic thin films and nanomaterials, 2011 Materials Research Society Fall Meeting (招待講演), 2011/11/30, Boston (USA).
- (16) 金子健太郎, 伊藤大師, 赤岩和明, 鈴木規央, 藤田静雄, コランダム型構造酸化物の作製と磁気特性, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012/3/16, 早稲田大学.
- (17) 赤岩和明, 鈴木規央, 伊藤大師, 金子健太郎, 藤田静雄, Sn ドープしたコランダム型構造酸化ガリウムの電気特性評価, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012/3/16, 早稲田大学.
- (18) 伊藤大師, 鈴木規央, 金子健太郎, 藤田静雄, 超音波噴霧ミスト CVD 法による corundum 型構造酸化物混晶薄膜の成長, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012/3/16, 早稲田大学.
- (19) 金子健太郎, 藤田静雄, サファイア基板上 α -Ga₂O₃ 薄膜の格子緩和機構の解明, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012/3/18, 早稲田大学.
- (20) Shizuo Fujita, Kentaro Kaneko, Kazuaki Akaiwa, and Norihito Suzuki, Solution-based vapor deposition of novel functional oxide semiconductors, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2012 (招待講演), 2012/6/25, Seoul (Korea).

- (21) Shizuo Fujita, Kentaro Kaneko, Kazuaki Akaiwa, San-Dong Lee, and Norihiro Suzuki, Wide bandgap gallium oxide-based compound and alloy semiconductors for novel functions, Workshop on Frontier Photonic and Electronic Materials and Devices, 2012 German-Japanese-Spanish Joint Workshop (招待講演), 2012/7/22, Berlin (Germany).
- (22) Kentaro Kaneko and Shizuo Fujita, Room temperature ferromagnetism in highly crystalline α -(GaFe)₂O₃ thin films, 39th International Symposium on Compound Semiconductors, 2012/8/28, Santa Barbara (USA).
- (23) Kentaro Kaneko, Kazuaki Akaiwa, Sam-Dong Lee, Norihiro Suzuki, and Shizuo Fujita, Band gap engineering and property engineering with gallium oxide-based compounds and alloys, 2012 Materials Research Society Fall Meeting, 2012/11/27, Boston (USA).
- (24) Kazuaki Akaiwa and Shizuo Fujita, Growth and electrical property of tin-doped α -Ga₂O₃ thin films on sapphire substrates, 2012 Materials Research Society Fall Meeting, 2012/11/23, Boston (USA).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 4 件)

名称: Ga₂O₃系 HEMT

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: (株)タムラ製作所、情報通信研究機構、京都大学、東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-196436

出願年月日: 2011/9/8

国内外の別: 国内

名称: Ga₂O₃系半導体素子

発明者: 佐々木 公平、東脇正高、藤田静雄
権利者: (株)タムラ製作所、情報通信研究機構、京都大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-196437

出願年月日: 2011/9/8

国内外の別: 国内

名称: Ga₂O₃系半導体素子

発明者: 佐々木 公平、東脇正高、藤田静雄
権利者: (株)タムラ製作所、情報通信研究

機構、京都大学

種類：特許

番号：特願 2011-196438

出願年月日：2011/9/8

国内外の別：国内

名称：Ga₂O₃系半導体素子

発明者：佐々木 公平、東脇正高、藤田静雄

権利者：(株)タムラ製作所、情報通信研究

機構、京都大学

種類：特許

番号：特願 2011-196439

出願年月日：2011/9/8

国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://pesec.t.kyoto-u.ac.jp/ematerial/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 静雄 (SHIZUO FUJITA)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20135536

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：