

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630306

研究課題名(和文) 室温でのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶性薄膜の作製と新規なワイドギャップ酸化物半導体の創製研究課題名(英文) Room-temperature solid-phase epitaxial crystallization of wide-gap semiconducting Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films

研究代表者

吉本 護 (Yoshimoto, Mamoru)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：20174998

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：「室温でのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶性薄膜の作製と新規なワイドギャップ酸化物半導体の創製」と題した本研究では、バンドギャップがGaNよりも大きくダイヤモンド並みの約5eVを有し、紫外発光や紫外太陽電池・大電流パワー素子として有望視されるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を対象として、原子レベルで超平坦な原子ステップサファイア単結晶基板上にNiO薄膜緩衝層を付けてから、非晶質Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を堆積後に、紫外パルスレーザーアニールを施し、室温で-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>エピタキシャル(単結晶性)薄膜を固相結晶成長させることに成功した。得られた原子レベルで平坦表面を持つGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の電気特性、および発光吸収特性を系統的に評価した。

研究成果の概要(英文)：Epitaxial crystallization of -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on NiO-buffered -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates via solid-phase crystallization of amorphous Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by KrF excimer laser annealing at room-temperature (RT) was examined. The results of X-ray and reflection high-energy electron diffraction measurements indicated that the epitaxial -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2( )01) thin films were crystallized after RT-laser annealing. The optical bandgap of the epitaxial thin films was estimated to be 4.9 eV from the results of UV/Vis transmittance measurements. In the cathodoluminescence spectrum, UV green luminescence was observed for the epitaxial -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film. These optical properties are similar to that of bulk -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

研究分野：機能材料科学

キーワード：Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ワイドギャップ半導体 レーザーアニール エピタキシャル成長 低温結晶成長 酸化物薄膜 固相結晶化 パルスレーザー堆積

### 1. 研究開始当初の背景

(1) GaN、ZnO で代表されるワイドギャップ半導体のバンドギャップは約 3~4 eV であり、350nm~400nm あたりの青色短波長発光に対応するが、本研究で取り扱う Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップは AlN やダイヤモンドと同様に 5~6eV となり、200~300nm あたりの深紫外発光域に対応し、その単結晶薄膜は、紫外発光素子や大電流パワート素子などの電子デバイス応用だけでなく、紫外線の高エネルギーを利用した殺菌効果や化学反応促進といった幅広い工学的応用が注目される。

これまでに Ga 元素と同族の Al の酸化物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、その単結晶薄膜の室温成長 (基板非加熱、約 20°C) が達成されている<sup>1)</sup>。図 1 に示す 0.2nm 高さの直線状原子ステップを有するサファイア (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶) 基板の原子テラス幅を、図 2 に示すように通常の 100nm から 20nm 幅に狭めて、パルスレーザーアブレション (PLD) 法により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を堆積した時、原子ステップを示す単結晶薄膜が室温で合成されている。

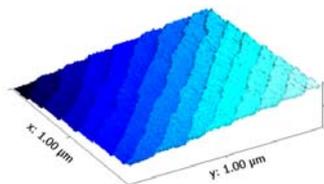


図 1 原子ステップサファイア基板の表面 AFM 像 (1x1 μm)

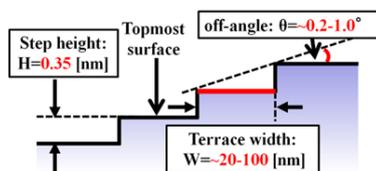


図 2 基板切断時のオフ角度による原子テラス幅の制御概念図

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は α (アルファ)、β (ベータ)、γ (ガンマ)、δ (デルタ)、ε (イプシロン) の 5 種類の結晶多形を持つ。β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は約 4.9 eV のバンドギャップを持つ直接遷移型半導体と言われている。また、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融点は約 1740 °C であり、最も安定した構造型である。これまでエピタキシャル β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を得るためには高温での製膜や熱処理が必要とされている。

(2) 高温成長プロセスでは粗大な結晶粒成長による表面荒れや異種材料間での界面反応が生じやすいといった欠点や基板冷却過程における格子歪みなどの問題があるのに対し、低温成長プロセスでは急峻な界面や平坦な表面を得やすい。このことから、エピタキシャル薄膜の低温成長技術は、原子レベルでの薄膜表面構造制御における課題の一つとされている。従来、PLD 法 (KrF エキシマレーザー) を用いることで、500°C の基板温度

下で β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の作製が報告されている<sup>2)</sup>。そこで本研究では、まだ達成されていない室温付近での単結晶薄膜の低温成長と従来にない特異な Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 電子構造の創製の可能性を探るために、室温成膜後の非晶質薄膜の室温下ポストレーザーアニールによる固相結晶化を検討した。プロセスとしては、結晶性 Si 薄膜の作製に広く利用されているエキシマレーザーアニール: ELA (Excimer-Laser Anneal) 法を主に採用した。(図 3 参照) Si の ELA では、極短パルスで超大エネルギーをもつ紫外レーザー光を用いることで溶融・結晶化を実現し、薄膜トランジスタ (TFT) の量産技術に使われている。また、酸化物薄膜においても、低温での固相エピタキシャル結晶化のための ELA プロセスが報告されている。<sup>3)</sup>

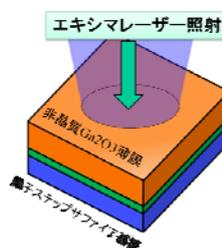


図 3 エキシマレーザーアニール概念図

### 2. 研究の目的

(1) 「室温での Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶性薄膜の作製と新規なワイドギャップ酸化物半導体の創製」と題した本研究では、最近見出した研究結果である「単結晶基板上での原子ステップ間隔の制御による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶性薄膜の室温成長」に着目して、Al と同族元素である Ga の酸化物についても単結晶性薄膜が室温合成できるかを世界に先駆けて検討する。

(2) 原子レベルで表面制御した基板上にレーザー励起気相プロセスで堆積後、室温下 (約 20°C) でのエキシマレーザーアニールによる固相結晶化を経て、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶 (エピタキシャル) 薄膜の作製をめざす。そして得られた膜の構造 (α、β 型ほか) 解析や発光・光吸収特性などを検討する。

### 3. 研究の方法

(1) 本研究では、以下 4 つのプロセスを駆使することで、基板非加熱の室温において β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の作製を検討した。

- ① 単結晶原子ステップサファイア基板の使用 (均一核形成促進)
- ② 基板上緩衝層 NiO 薄膜の導入 (格子歪み緩和)
- ③ PLD 法による非晶質 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の作製
- ④ エキシマ紫外レーザーによるアニール (低温固相結晶化)

本研究で用いた PLD 成膜装置を図 4 に示す。PLD ターゲットとしては、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体を用い

た。成膜は基板非加熱で行った。

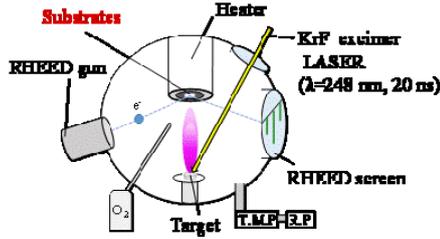


図4 PLD成膜装置概略図

(2) エキシマレーザーアニールは図5の光学システムを使い、表1の条件で行った。

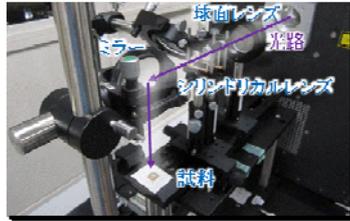


図5 エキシマレーザーアニール装置

表1 エキシマレーザーアニール(ELA)条件

レーザー	KrFエキシマレーザー(λ=248 nm, 20 ns)
ビームサイズ	10×10 mm <sup>2</sup>
照射周波数	5 Hz
パルス数	500 pulses
温度	室温(基板非加熱)
雰囲気	大気中
レーザーフルエンス	100 250 mJ/cm <sup>2</sup>

#### 4. 研究成果

(1) 図6はNiO(111)エピタキシャル緩衝層(約2nm厚)を付けたサファイアC面(0001)基板上にPLD堆積した非晶質Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の、エキシマレーザーアニール(ELA)前後におけるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜のXRD回折パターン及び高速電子線回折(RHEED)像(挿入図)を示す。

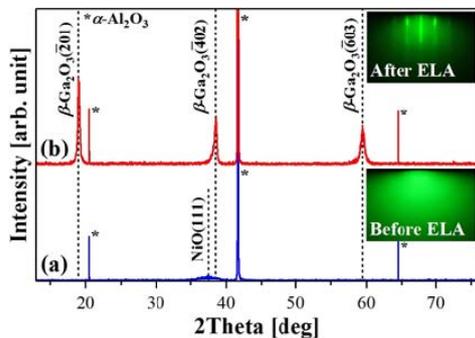


図6 ELA前(a)後(b)の薄膜のXRDパターン(挿入図: RHEEDパターン)

図(a)では、非晶質薄膜特有のハローなRHEED像であり、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶由来の回折ピークは観察されず、NiO緩衝層のブロードな回折ピークのみが見られた。これに対し、ELAを施した図(b)では、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>帰属の回折

ピークが見られ、エピタキシャル薄膜特有のストリーキーなRHEED像が観測された。

図7は、図6(b)のELA後薄膜のXRD極点測定パターンである。エピタキシャル膜に特有な複数の対称的の面内回折点が見られる。

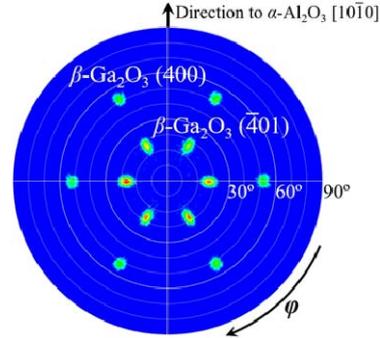


図7 ELA後のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜のXRD極点図

これらの結果から、得られた薄膜は、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-201)エピタキシャル薄膜であることがわかった。

(2) 室温でのエキシマレーザーアニールにより固相エピタキシャル成長して得られたβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の原子レベルでの表面平坦性を原子間力顕微鏡(AFM)により調べた。図8の表面AFM像から、室温での固相結晶化により、期待通り、通常の高温成膜した膜表面に比べてかなり平坦であり、基板の原子ステップ形状が反映された表面性状を示していた。

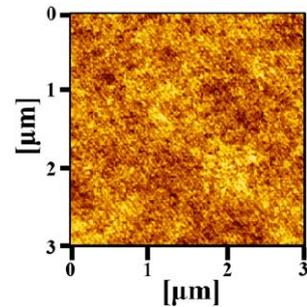


図8 室温ELA後のβ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>エピタキシャル薄膜の表面AFM像

次に、ELA後の膜の可視紫外域の光吸収特性をJASCO製V-550装置を使って調べたとおり、図9に示すようになった。

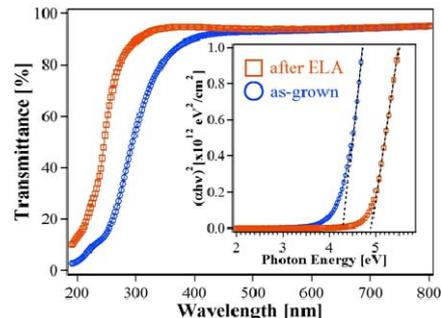


図9 可視紫外光吸収スペクトル

これから求められた光学的バンドギャップの値は、ELA 前の非晶質膜で 4.3 eV、ELA 後の固相エピタキシャル  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜において 4.9 eV であった。後者の値は、高温成膜した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜と非常に近いものとなっていた。<sup>4)</sup>

図 10 は、ELA 後の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル膜のカソードルミネッセンス (CL) スペクトルを示している。

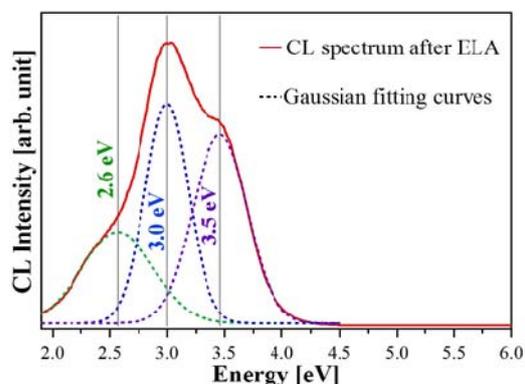


図 10 ELA 後の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜のカソードルミネッセンス (CL) スペクトル

CL 特性は SEM 装置内での電子ビーム (100 × 100  $\mu$ m<sup>2</sup>, 2 keV, 1.5 nA) 照射により調べ、HORIBA 製 MP-32M-IMP を使って蛍光スペクトルを得た。図 10 より、3 つの蛍光帯 (2.6 eV, 3.0 eV, 3.5 eV) が観測された。これらの蛍光スペクトルは、単結晶  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のものと良く近似していた。<sup>5)</sup> これらの発光ピークは酸素欠損に由来していると考えられる。

#### <引用文献>

- ① Daishi Shiojiri, Ryosuke Yamauchi, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, and Mamoru Yoshimoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 121 (2013) pp. 467
- ② F. B. Zhang, K. Saito, M. Nishio, and Q. X. Guo: *Journal of Cryst. Growth* vol. 387 (2014) pp. 96
- ③ T. Nakajima, T. Tsuchiya, M. Ichihara, H. Nagai and T. Kumagai, *Chem. Mater.*, vol. 20 (2008) pp. 7344
- ④ F. B. Zhang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, and Q. X. Guo, *J. Cryst. Growth*, vol. 387 (2014) pp. 96
- ⑤ E. G. Villora, T. Atou, T. Sekiguchi, T. Sugawara, M. Kikuchi, and T. Fukuda, *Solid State Commun.* Vol. 120 (2001) pp. 455

#### 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 3 件)

- ① Daishi Shiojiri, Daiji Fukuda, Ryosuke

Yamauchi, Nobuo Tsuchimine, Koji Koyama, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, and Mamoru Yoshimoto, 313. “Room-temperature laser annealing for solid-phase epitaxial crystallization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films”, *Appl. Phys. Exp.* Vol.9 (2016) pp. 105502-1-4. 査読有, DOI: 10.7567/APEX.9.105502

- ② Daishi Shiojiri, Ryosuke Yamauchi, Daiji Fukuda, Nobuo Tsuchimine, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, and Mamoru Yoshimoto, “Room-temperature fabrication of highly oriented  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by excimer laser annealing”, *J. Cryst. Growth* Vol.424 (2015) pp.38–41, 査読有, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2015.04.026
- ③ R. Yamauchi, Y. Hamasaki, T. Shibuya, A. Saito, N. Tsuchimine, K. Koyama, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, “Layer matching epitaxy of NiO thin films on atomically stepped sapphire (0001) substrates”, *Scientific Reports*, 査読有, Vol.5 (2015) pp.14385-14394. DOI: 10.1038/srep14385

[学会発表] (計 17 件)

- ① 日本セラミックス協会春季年 (2016/3/14 - 3/16、早稲田大学), 「レーザプロセスによるワイドギャップ  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の低温エピタキシー」, 松田晃史, 塩尻大士, 福田大二, 内田啓貴, 吉本護, 土嶺信男, 金子智
- ② 応用物理学会春季年会 (2016/3/19~3/22、東京工業大学) 「エキシマレーザーアニリングによるバッファ層誘起  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の低温固相エピタキシャル結晶化」, 内田啓貴, 塩尻大士, 福田大二, 土嶺信男, 小山浩司, 金子智, 松田晃史, 吉本護
- ③ 応用物理学会 春季年会(2015/3/12~3/13、東海大学), 「PLD 法を用いた  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜成長 NiO バッファ層導入による低温化」, 福田大二, 塩尻大士, 山内涼輔, 土嶺信男, 金子智, 松田晃史, 吉本護
- ④ 日本セラミックス協会春季年会 (2015/3/18 - 3/20、岡山大学), 「NiO バッファ層を用いたワイドギャップ半導性  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の低温 PLD 成長」, 松田晃史, 福田大二, 塩尻大士, 土嶺信男, 金子智, 吉本護
- ⑤ 2015 年 電子情報通信学会春季大会 シンポジウム (ニーズとシーズを踏まえた将来光デバイス技術の展望) (2015/3/10 立命館大学), 「単結晶及び非晶質系の無機/有機基板の表面ナノ構造制御と新規光機能薄膜の創製—原子ステップポリマー基板やワイドギャップ単結晶薄膜の室温

- 合成など」, 吉本 護
- ⑥ The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials IWGO (2015/11/3-11/6, Kyoto Univ.) “Room-temperature solid-phase epitaxial growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on NiO-buffered sapphire (0001) substrates by KrF excimer laser annealing”, Daishi Shiojiri, Daiji Fukuda, Nobuo Tsuchimine, Koji Koyama, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, and Mamoru Yoshimoto
- ⑦ MRS 2015 Fall Meeting (2015/11/29-12/4, Boston, USA), RR. Wide-Bandgap Materials for Energy Efficiency—Power Electronics and Solid-State Lightin, “Room-temperature epitaxial solid-phase crystallization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by pulsed KrF excimer laser annealing”, Daishi Shiojiri, Daiji Fukuda, Nobuo Tsuchimine, Koji Koyama, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, and Mamoru Yoshimoto
- ⑧ 日本セラミックス協会秋季年 (2015/9/16 - 9/18、富山大学), 「室温での紫外エキシマレーザーアニーリングによるワイドギャップ Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の固相エピタキシャル成長」, 塩尻大士、福田大二、内田啓貴、土嶺信男、小山浩司、金子智、松田晃史、吉本護
- ⑨ 応用物理学会 秋季年会 (2015/9/13～9/16、名古屋国際会議場) 「エキシマレーザー照射による固相結晶化 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜における構造及び光学特性への照射条件の影響」, 内田啓貴, 塩尻大士, 福田大二, 土嶺信男, 小山浩司, 金子 智, 松田晃史, 吉本 護
- ⑩ 応用物理学会 秋季年会 (2015/9/13～9/16、名古屋国際会議場), 「KrF エキシマレーザーアニーリングによる  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の室温作製と光学特性評価」, 塩尻大士, 福田大二, 内田啓貴, 高野詩織, 土嶺信男, 小山浩司, 金子 智, 松田晃史, 吉本 護
- ⑪ Materials Research Society(MRS:米国材料学会)Fall Meeting (2014/11/30～12/5, USA/Boston), “Room-temperature oriented crystallization of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by UV pulsed laser annealing”, Daishi Shiojiri, Ryosuke Yamauchi, Daiji Fukuda, Nobuo Tsuchimine, Masaya Oda, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda and Mamoru Yoshimoto,
- ⑫ 第 75 回 応用物理学会 秋季学術講演会 (2014/9/17～9/20、北海道大学), 「PLD 法を用いた Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜結晶成長におけるバッファー層導入効果」, 福田大二, 塩尻大士, 山内涼輔, 土嶺信男, 織田真也, 金子 智, 松田晃史, 吉本 護

- ⑬ 第 75 回 応用物理学会 秋季学術講演会 (2014/9/17～9/20、北海道大学), 「紫外レーザーアニーリングによる Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の室温配向結晶化」, 塩尻大士, 福田大二, 山内涼輔, 金子 智, 土嶺信男, 織田真也, 松田晃史, 吉本 護

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.yoshimoto.iem.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉本 護 (YOSHIMOTO, Mamoru)

東京工業大学・物質理工学院材料系  
教授

研究者番号 : 20174998