

深紫外 LED 用エピタキシャル透明導電膜に関する研究

京都工芸繊維大学 電気電子工学系 西中浩之

Epitaxial Transparent Conductive Thin Films for Deep-Ultraviolet Light Emitting Diodes

Hiroyuki Nishinaka

Faculty of Electrical Engineering and Electronics, Kyoto Institute of Technology

ミスト CVD 法による ϵ -Ga₂O₃ のエピタキシャル成長について検討を行った。 ϵ -Ga₂O₃ は Al₂O₃ や In₂O₃ との混晶を形成することで、Al 組成 $x=0.39$ においてバンドギャップ 5.9 eV、In 組成 $x=0.2$ においてバンドギャップ 4.5 eV まで変調することに成功した。また ϵ -Ga₂O₃ の微細構造について、TEM を用いて評価を行い、GaN 上の ϵ -Ga₂O₃ が柱状構造であることを明らかとした。また XRD の ϕ スキャンより、3 回の回転ドメインが起こっていることが分かった。この回転ドメインの発生機構は下地である GaN の構造によるものと、 ϵ -Ga₂O₃ 自体が 3 回回転ドメインを許容する可能性があることを明らかにした。

Ultra-wide-bandgap ϵ -Ga₂O₃ epitaxial thin films were successfully grown by mist CVD method. For the bandgap control of ϵ -Ga₂O₃, incorporating Al and In into ϵ -Ga₂O₃ was demonstrated to enable the bandgap energies to be tuned from 4.5 eV (In $x=0.2$) to 5.9 eV (Al $x=0.39$). TEM observation revealed that the ϵ -Ga₂O₃ thin film on the GaN template showed columnar structures. Furthermore, by analyzing XRD ϕ -scan, the ϵ -Ga₂O₃ thin film was revealed to possess the occurrence of three rotational domains. The growth mechanics of the rotational domains was explained using atomic arrangement of ϵ -Ga₂O₃ and the crystal structure of the template.

1. はじめに

約 5.0 eV の大きなバンドギャップを有する酸化ガリウム (Ga₂O₃) は、その大きなバンドギャップを持つという特徴を活かして、パワーデバイスや深紫外線センサーなどへの応用が検討されている。また、大きなバンドギャップを有することから、深紫外領域で透明な導電膜への利用も期待されるが、この透明導電膜への応用はその大きなバンドギャップが課題となり容易ではない。これは従来の透明導電膜で見られる多結晶薄膜では、粒界などに存在する欠陥の多さから、不純物の不活性化や欠陥による補償により、このような大きなバンドギャップを持つ材料では導電性の制御が困難なためである。そのため、深紫外領域の透明導電膜には、それぞれの材料に応じたできるだけ欠陥の少ないエピタキシャル単結晶薄膜が必要となってくる。また、この Ga₂O₃ は 5 つの結晶多形 (α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ) が存在しており¹⁾、主に熱力学的に安定相である β 相が盛んに研究されている²⁻⁴⁾。本研究ではその中で 2015 年に単相のエピタキシャル成長が報告された ϵ 相に注目した⁵⁾。この ϵ 相は、紫外 LED や深紫外 LED 材料の GaN^{5,6)} や AlN^{5,7)} 上にエピタキシャル成長することが知られており、他の材料では難しかった深紫外領域で透明かつエピタキシャル成

長した透明導電膜として利用できる可能性がある。

本研究では、ミスト CVD 法という手法による深紫外 LED 用に向けた ϵ - Ga_2O_3 のエピタキシャル成長について検討を行った。このミスト CVD 法は、CVD の原料として目標とする材料の前駆体を溶媒に溶解させた溶液を利用する手法である⁸⁾。この溶液を超音波によって噴霧したミストを原料とすることからミスト CVD 法と呼んでいる。従来の CVD 法では原料を成膜部に運ぶために気体にする必要があることから、蒸気圧の高い有機金属などが用いられるが、これらの材料は不安定であることが多く、取り扱いが容易ではない。一方でこのミスト CVD 法は、溶液をミスト化させているため、比較的安全で取り扱いが容易である。さらに半導体の不純物や混晶材料の前駆体を原料に同時に溶解させることで、不純物添加や混晶の形成ができるといった特徴を有する^{9,10)}。本研究では、このミスト CVD 法の利点を活かして、深紫外領域の吸収端の変調を行うために ϵ 相の混晶化の検討を行った。その吸収端変調ではバンドギャップを変調させている。その混晶材料としては、よりバンドギャップの大きい Al_2O_3 やバンドギャップの小さな In_2O_3 との混晶を検討した。また、この ϵ 相の深紫外 LED 用のエピタキシャル透明導電膜の可能性を評価するために、その微細構造解析を行った。

2. 実験方法

ϵ - Ga_2O_3 や混晶の ϵ - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ と ϵ - $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ の成長にはミスト CVD 法を用いた。また原料の前駆体としては、 Ga_2O_3 の原料として $\text{Ga}(\text{Acac})_3$ や GaCl_3 を、混晶の Al_2O_3 の原料として $\text{Al}(\text{Acac})_3$ を、 In_2O_3 の原料として InCl_3 を用いた。その溶媒にはイオン交換水を用いた。これらの溶液は超音波振動子を用いて噴霧され、そのミストとしたものをキャリアガス (N_2) を用いて成膜部に設置した基板に送り込む。ミストは加熱された炉や基板上で気化され、化学的に反応し、目的の膜が基板上に形成される。その成膜された膜の結晶構造は XRD にて評価を行った。また薄膜の透明性やバンドギャップは透過率測定によって評価した。さらにその微細構造については TEM を用いて評価を行った。

3. 結果

3.1 混晶化による吸収端の変調

Ga_2O_3 は Al_2O_3 や In_2O_3 と混晶化することでバンドギャップを変調させることができることが知られているが、それぞれの結晶構造の違いによって相分離するためにその結晶構造解析は重要である。そこで、 Al_2O_3 や In_2O_3 との混晶化により評価した結晶構造解析の結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) より ϵ - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ は Al の組成が $x=0.39$ まで相分離の発生のない (001) ϵ - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ を AlN テンプレート上にエピタキシャル成長させることに成功した。一方で $x=0.39$ 以上では、原料である溶液の溶解度の問題に

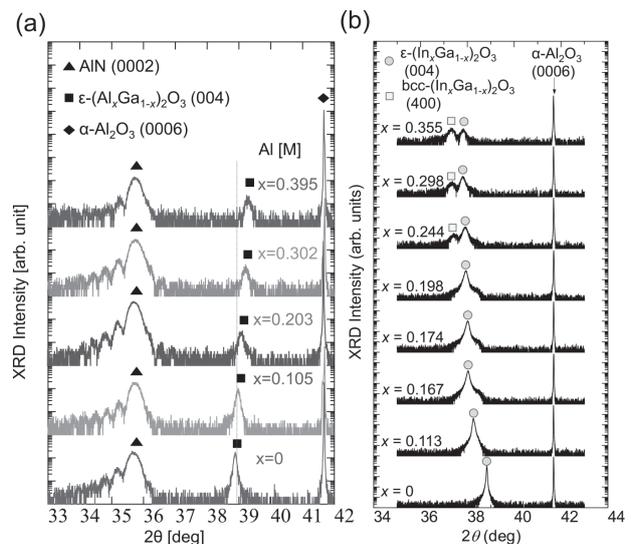


Fig. 1 XRD 2θ - ω scans of (a) ϵ - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ and (b) ϵ - $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ thin films.

より成膜することができなかつた。より高濃度の Al 原料を利用できれば、高組成の ε - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ も形成できる可能性もある。 In_2O_3 の混晶である ε - $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ では、組成 $x=0.2$ 以下で単相の ε - $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ のエピタキシャル成長に成功した。一方で $x=0.2$ より大きな組成では bcc- $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 由来のピークが観察されており、相分離が発生していることが確認された。この結果によりミス CVD 法で形成した ε - $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ の固溶は組成 $x=0.2$ 程度までであることが分かった。

次にこれらの混晶による透過率の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a),(b) より ε - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ や ε - $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ は吸収端付近を除き吸収端以上の波長域で高い透過率を示していることが分かる。また、Al 組成 (In 組成) が大きくなるに従い、吸収端は短波長 (長波長) 側にシフトしていることが確認された。このように混晶を形成することで、吸収端の変調が可能であることを示した。これらの透過率の結果より、直接遷移型でバンドギャップを算出した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 よりわかるように、Al 組成 (In 組成) が大きくなるに従い、バンドギャップが大きく (小さく) なることが確認された。このように混晶化でバンドギャップエンジニアリングが可能であることが分かる。これらの結果は深紫外領域での透過性を制御できるだけでなく、バンドエンジニアリングが重要なパワーデバイスや深紫外センサーなどへの応用も期待できる成果である。

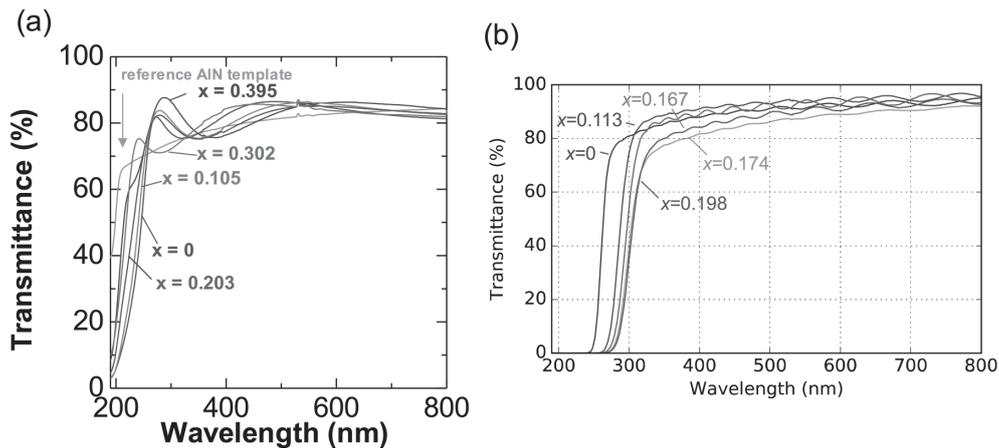


Fig. 2 Transmittance spectra of (a) ε - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ and (b) ε - $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ thin films.

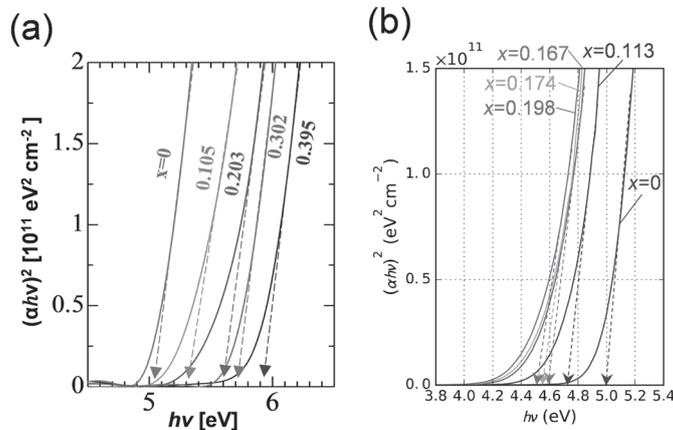


Fig. 3 $(\alpha h\nu)^2$ curves as a function of $h\nu$, and the linear extrapolation (arrow) used to estimate the direct bandgaps of (a) ε - $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ and (b) ε - $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ thin films.

3.2 ϵ -Ga₂O₃の微細構造解析

ϵ -Ga₂O₃の深紫外LED用エピタキシャル透明導電膜への応用可能性を評価するため、その微細構造についてTEMを用いて評価を行った。GaN基板上に形成した ϵ -Ga₂O₃の断面TEM像をFig. 4に示す。TEM像より ϵ -Ga₂O₃は単結晶ではなく、c軸配向した柱状構造をしていることが確認された。Fig. 5は ϵ -Ga₂O₃のXRD{122}面の ϕ スキンの結果であるが、面内に配向性があることからエピタキシャル成長していることは確認された。一方で、orthorhombic相である ϵ -Ga₂O₃の{122}面の ϕ スキンは4つのピークが観察されるはずであるが、Fig. 5では12個のピークが観察されている。これは3回の回転ドメインが起こったためであると考えられる。つまり、この回転ドメインによりGaN上に形成

した ϵ -Ga₂O₃は単結晶ではなく、柱状の構造になったと想定される。この回転ドメインの発生の原因についてFig. 6を使って説明する。orthorhombic相である ϵ -Ga₂O₃の(001)面は長方形の形状をしている。その為GaNやAlNの(0001)面の六角形の形状に対して、Fig.

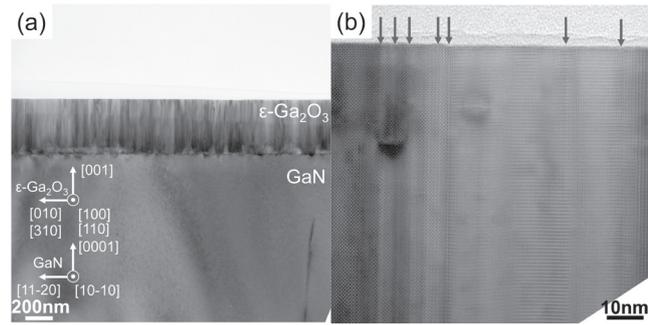


Fig. 4 TEM observation of ϵ -Ga₂O₃ thin film on GaN template (a) low and (b) high magnification.

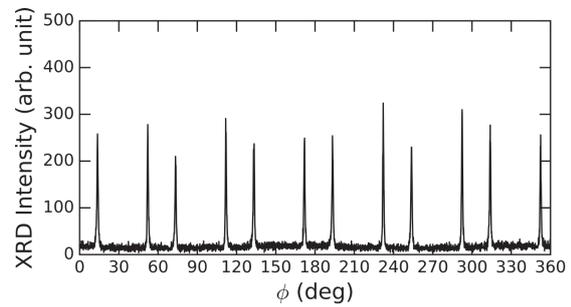


Fig. 5 XRD ϕ scan of {122} ϵ -Ga₂O₃ thin film.

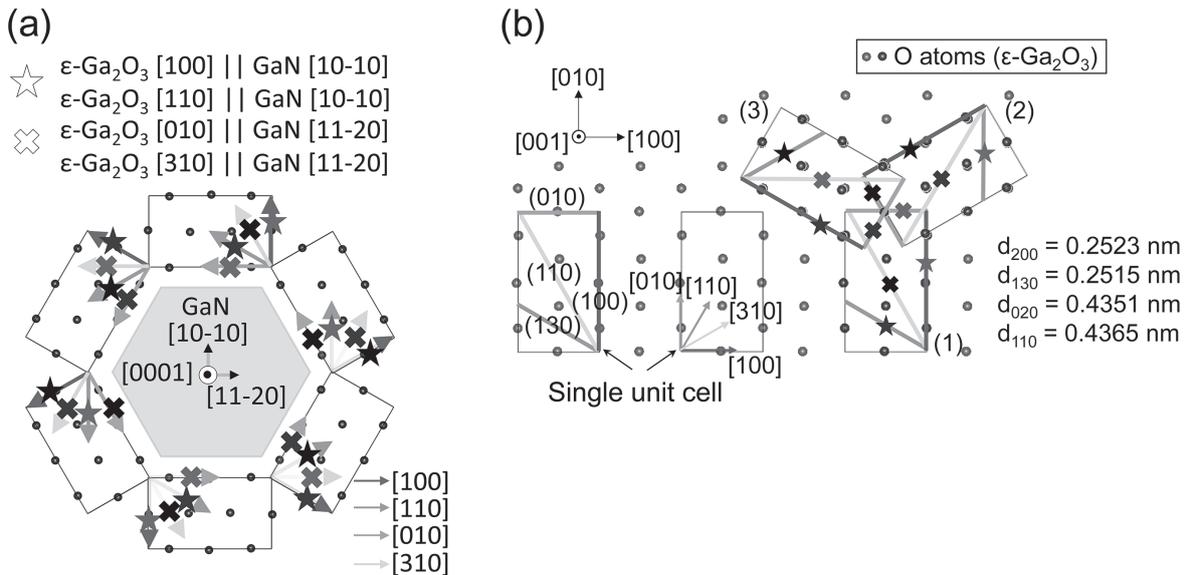


Fig. 6 (a) Schematics of the occurrence of three rotational domains for ϵ -Ga₂O₃ due to the crystal structure of the GaN template. (b) Schematic of the orthorhombic ϵ -Ga₂O₃ atomic arrangement viewed along the c-axis. A single unit cell of ϵ -Ga₂O₃ is depicted in the lower left hand side of the figure. Single unit cells were placed (1) without rotation, (2) with a 120° rotation, and (3) with a 240° rotation on the atomic arrangement of ϵ -Ga₂O₃.

6(a)のように位置することができるため、3回のドメイン(相対する側は一致)が発生することとなる。また Fig. 6 (b)は orthorhombic 相の ϵ -Ga₂O₃ 自身で3回の回転ドメインが入る可能性を示している。Fig. 6 (b)のように orthorhombic 相の ϵ -Ga₂O₃ の(001)面を 120°、240°回転させると、元の原子配置とほぼ一致する。それによりこの ϵ -Ga₂O₃ はそれ自体で回転ドメインを引き起こす可能性がある。また Fig. 4 の断面 TEM 像より ϵ -Ga₂O₃ は 10 nm 以下の柱状構造となっており、非常に小さな柱状結晶が集まった薄膜となっている。そのため、面内方向の導電性が低くなってしまうと想定される。今後はこの回転ドメインの抑制方法を調査する必要がある。

4. 結論

深紫外 LED 用エピタキシャル透明導電膜として ϵ -Ga₂O₃ の可能性を評価するため、 ϵ -Ga₂O₃ の結晶成長技術の開拓を行った。 ϵ -Ga₂O₃ は Al₂O₃ や In₂O₃ との混晶化により、バンドギャップを 4.5~5.9 eV まで変調できることを示し、その深紫外領域での透過率の吸収端を変調することに成功した。一方で、 ϵ -Ga₂O₃ の微細構造を調査したところ、その ϵ -Ga₂O₃ は回転ドメインにより柱状構造をしていた。この柱状構造は導電性の低下を引き起こす可能性があり、深紫外 LED 用エピタキシャル透明導電膜として利用するためには回転ドメインの抑制方法を考える必要がある。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, J. Am. Chem. Soc., 74, 719 (1952)
- 2) M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, Semicond. Sci. Technol., 31, 034001 (2016).
- 3) S. I. Stepanov, V. I. Nikolaev, V. E. Bougrov, and A. E. Romanov, Rev. Adv. Mater. Sci., 44, 63 (2016).
- 4) S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, and M. A. Mastro, Appl. Phys. Rev., 5, 011301 (2018).
- 5) Y. Oshima, E. G. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto, and K. Shimamura, J. Appl. Phys., 118, 085301 (2015).
- 6) H. Nishinaka, H. Komai, D. Tahara, Y. Arata, and M. Yoshimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 57, 115601 (2018)
- 7) D. Tahara, H. Nishinaka, S. Morimoto, and M. Yoshimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 56, 078004 (2017).
- 8) T. Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 05FF08 (2014).
- 9) H. Nishinaka, Y. Kamada, N. Kameyama, and S. Fujita, Phys. Stat. Sol. B, 247, 1460 (2010)
- 10) S. Fujita and K. Kaneko, J. Cryst. Growth, 401, 588 (2014).