

深紫外発光素子を目指したコランダム型酸化ガリウム系薄膜の作製とその特性

Fabrication and characterization of corundum-structured gallium oxide thin films for deep UV light-emitting devices

エネルギー工学コース

材料革新サステナブルテクノロジー研究室 1235113 安岡 龍哉

1. 背景

260 nm 以下の波長を有する深紫外光は、水や空気の浄化、医療現場でのウイルス殺菌、光情報記録素子の高密度化など、幅広い場面で用いられ、近年需要が高まっている。これまで、深紫外光源として水銀ランプやエキシマレーザーなどが用いられてきた。このようなガス由来の発光デバイスには、1) ガス種によって発光波長は固定されている、2) 消費電力、装置サイズが大きい、3) 寿命が短い、といったデメリットを抱えている。このような問題を解決するため、深紫外 LED の研究開発が盛んに行われている^[1]。深紫外 LED 材料として、3.4 - 6.2 eV のバンドギャップを有する AlGaIn が用いられており、実証もされているがその物性上 200 nm 以下の波長で発光することは不可能である。より短波長の光を得るためには、さらに大きなバンドギャップを有し、発光特性を示す半導体材料の開発が必要である。そこで我々は、酸化物材料である α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ に注目した。 α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ は直接遷移半導体だとされており^[2]、AlGaIn よりも大きな 5.3 - 8.7 eV のバンドギャップを有するため、理論上およそ 230 - 140 nm の波長で発光することが可能である。

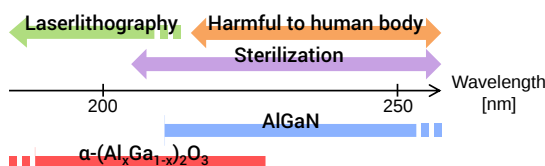


Fig. 1 Applications of deep ultraviolet light

2. 先行研究と目的

発光デバイスは次の手順を経て作製される。

- (1) 薄膜成膜条件の最適化
- (2) 量子井戸構造の作製
- (3) 導電性制御

先行研究では、主に(1)、(2)まで取り組まれている^[3]。先行研究により作製した量子井戸構造(Multi Quantum wells : MQWs)とカソードルミネッセンス(CL)測定結果を図 2 に示す。 α -Ga₂O₃ のバンドギャップと近い 4.9 eV 付近で強い発光を示す薄膜の形成に成功しているが^[3]、その薄膜の表面粗さの二乗平均平方根(RMS)は 6.35 nm と非常に粗く、MQWs が形成されていないと考えられる。また、再現性も得られておらず、発光要因の特定には至っていない。そこで本研究では α -Ga₂O₃ 作製条件を見直し、更なる高品質化、特に表面粗さの優れた α -Ga₂O₃ 薄膜の作製を目指した。

ところで、先行研究より HVPE (halide vapor phase epitaxy) 法による α -Ga₂O₃ 作製時に HCl を支援することで α -Ga₂O₃ の成長が促進されたという報告がされた^[4]。しかし、この効果は HCl によるものなのか、または Cl 元素によるものなのか等、その詳細なメカニズムについては解明されていない。本研究ではミスト CVD 法において α -Ga₂O₃ 作製時に HCl を支

援し、膜質に与える影響 及び α -Ga₂O₃ 薄膜の高品質化を目指した。また、 α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 及び MQWs を作製し、CL 測定により発光する薄膜の作製を目指した。

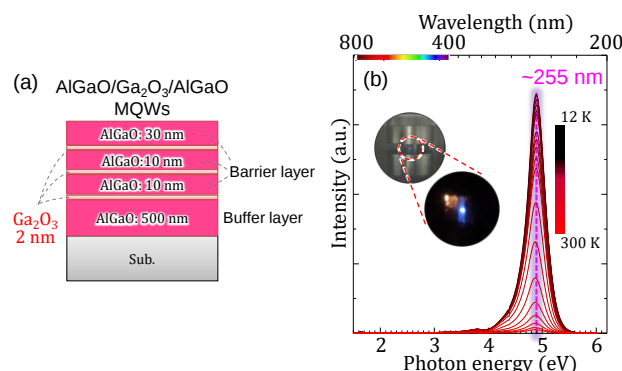


Fig. 2 Previous research ; (a) MQWs structure, (b) CL results

3. ミスト化学気相成長法

ミスト化学気相成長法(ミスト CVD)は、原料溶液に超音波を照射して生成した原料ミストをガスにより反応炉に搬送し、熱分解によって基板上に薄膜を形成する手法である^[5]。以下に本研究で用いた装置構成について簡単に示す。

3.1 Fine Channel 式反応炉

ミスト CVD 法は反応炉の違いによりいくつか方式が存在するが、本研究では図 3 右側に示す Fine Channel 式反応炉を用いた。左部は原料供給部であり、Carrier Gas(C.G.)及び Dilution Gas(D.G.)によりミストを右部の反応炉へと搬送する。反応炉は狭差二平板で構成されており、ヒーターにより熱されている。搬送されたミストは狭差二平板間通過時に熱分解し、基板上に薄膜を形成する。

3.2 まぜまぜ器

図 3 左側に示すように、異なった溶液を別々に噴霧させ、まぜまぜ器(ミスト混合器)に一度集め混合させた後、反応炉へと供給することで、ミスト CVD 法では複数の溶液を用いての薄膜作製が可能である。本実験では Ga 源水溶液、Al 源水溶液、及び HCl 水溶液を別々に噴霧させ、まぜまぜ器を介して反応炉へと搬送した。それぞれの供給量はガス流量を変更することで制御した。

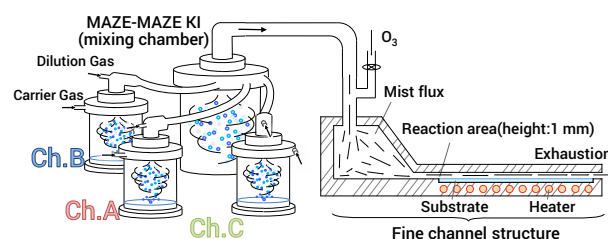


Fig. 3 Schematic of mist CVD system

4. 研究内容

(i) HCl が α -Ga₂O₃ 薄膜作製に与える影響についての調査

本研究では、以前より使用していたガリウムアセチルアセトナート($\text{Ga}(\text{acac})_3$)の代わりに Cl 元素を含む塩化ガリウム(GaCl_3)を用いた。Ga 及び HCl 供給量をそれぞれ変化させて α -Ga₂O₃ 薄膜作製を行いその影響について調査した。

(ii) α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の作製

項目(i)で得られた結果をもとに HCl 支援による α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ の品質向上を目指した。先行研究では支援剤として O₃ が用いられており、本実験では HCl, O₃ のみをそれぞれ支援、または HCl と O₃ を共に支援し α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の最適な作製条件を検討した。

(iii) MQWs の作製及び CL 測定

項目(i), (ii)で最適化された α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜作製条件を用いて MQWs を作製し、CL 測定により発光特性を評価した。

5. 実験結果

(i) HCl が α -Ga₂O₃ 薄膜作製に与える影響についての調査

HCl を支援し様々な条件下で成膜及び評価をしていく中で、HCl は α -Ga₂O₃ 薄膜の成膜速度、結晶性、表面状態及び膜中不純物含有量に対して影響を与えることがわかった。また、これらの状態に関わる成長モードを HCl 支援により制御することがわかった。図 4 に膜厚を表面粗さの RMS で除した値(TPR : Thickness per surface Roughness)と供給量比 HCl/Ga との関係を示す。TPR は、値が大きくなるほど表面平坦性が優れていることを表している。プロット色は HCl 供給量をグラデーションで表しており、供給量が 2.2 mmol のとき黒色、22.9 mmol のとき赤色を表している。プロット点形状は Ga 供給条件を示している。図 4 を見ると、HCl/Ga 供給量比に依らず TPR は低く一定の領域(Mode 1)、HCl/Ga 供給量比が大きくなるにつれて TPR が緩やかに直線的に増加する領域(Mode 2)、HCl/Ga 供給量比が増加するにつれて TPR が大きく増加する領域(Mode 3)が見て取れる。したがって、HCl を支援して α -Ga₂O₃ 薄膜を作製する際、Ga 供給量を増加させ、最適な HCl/Ga 供給量比で HCl を支援することにより α -Ga₂O₃ 成長モードを制御し、表面平坦性を向上させることが可能であると考えられる。図 5 にそれぞれの成長モードで作製された α -Ga₂O₃ 薄膜の XPS による O 1s の結合状態の測定結果を示す。図 5 より、各成長モード間では膜中不純物含有率が異なっていることが分かり、表面粗さと合わせそれ

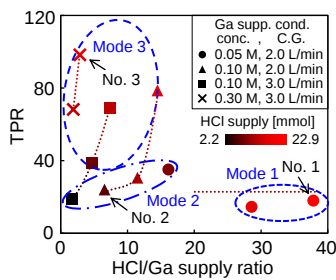


Fig. 4 The dependence of the TPR on HCl/Ga supply ratio

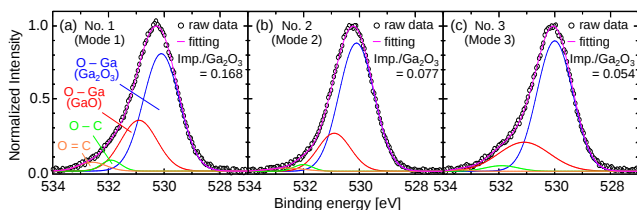


Fig. 5 The O 1s XPS spectra of samples (a) No. 1 grown in Mode 1, (b) No. 2 grown in Mode 2, (c) No. 3 grown in Mode 3.

らは相関関係にあると考えられる。以上の結果をもとに HCl 支援が α -Ga₂O₃ 薄膜成長に与えるメカニズムについて検討し、本文中にて詳しく述べる。

(ii) α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜の作製

α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 作製時に HCl を支援すると、先行研究で採用されていた O₃ のみを支援して作製された α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ と比べて表面平坦性の優れた薄膜を作製することができた。また、HCl, O₃ 共に支援すると結晶性、表面粗さ共に悪化した。以上より、 α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 作製時においても、HCl 支援は有効であると考えられる。

(iii) MQWs の作製及び CL 測定

バッファ層、バリア層に α -(Al_{0.6}Ga_{0.4})₂O₃、発光層に α -Ga₂O₃ を用いて MQWs を作製し、東北大学秩父研究室の測定装置お借りして CL 測定を行った。図 6 に CL 測定結果を示す。測定したいくつかのサンプルでは発光ピークを確認することができた。また、バッファ層のみを測定したところ(図 6(b)), 先行研究で得られた 4.9 eV 付近に発光ピークが見られことから、先行研究で得られた発光ピークは、バッファ層やバリア層に用いた α -(Al_{0.6}Ga_{0.4})₂O₃ 由来であると考えられる。しかし、 α -(Al_{0.6}Ga_{0.4})₂O₃ のバンドギャップはおよそ 7.3 eV であり、またピークもシャープでないことから、 α -(Al_{0.6}Ga_{0.4})₂O₃ のバンド端発光ではないと考えられる。発光要因については、TEM による界面、欠陥観察により検討する。

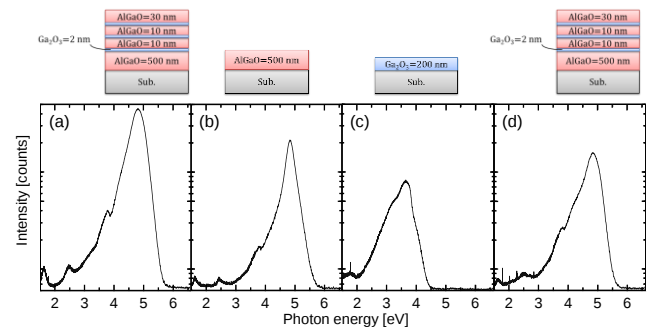


Fig. 6 CL results ; (a) previous research : MQWs, exposure time : 0.2 s, (b) buffer layer : α -(Al_{0.6}Ga_{0.4})₂O₃, exposure time : 0.2 s, (c) α -Ga₂O₃, exposure time : 1 s, (d) MQWs, exposure time : 1 s

6. 結言

本研究では、ミスト CVD 法による発光デバイスへの応用を目的とした高品質な α -Ga₂O₃ 薄膜作製及び支援材として用いた HCl の α -Ga₂O₃ 成膜に与える影響について調査した。HCl/Ga 供給量比を制御することにより表面平坦性に関わる α -Ga₂O₃ 成長モードを制御することを見出し、条件を最適化することで表面が非常に平坦で高品質な α -Ga₂O₃ 薄膜の作製に成功した。また、高品質な α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 薄膜作製においても HCl 支援が有効であることを確認し、MQWs の作製及び CL 測定を行った。先行研究では再現性が得られず、発光要因に至っていなかったが、本研究にて作製された α -(Al_{0.6}Ga_{0.4})₂O₃ 薄膜に同様の発光特性が見られたことから、先行研究で得られた発光も MQWs の発光層 α -Ga₂O₃ によるバンド端発光ではなく、バッファ層やバリア層に用いた α -(Al_{0.6}Ga_{0.4})₂O₃ によるものだと特定された。この発光特性は α -(Al_{0.6}Ga_{0.4})₂O₃ のバンド端由来のものではないと考えられるため、更なる調査を行い発光要因の特定する必要がある。

参考文献

- [1] A. Pandey et al., Photonics Res., 8(3), 331(2020)
- [2] H. He et al, Phys. Rev. B, 74, 195123(2006)
- [3] 須和祐太, 高知工科大学修士論文(2017)
- [4] Y. Yao et al, Mater. Res. Lett. 6(5), 268(2018)
- [5] T. Kawaharamura: Ph. D. Thesis, Kyoto Univ., Kyoto(2008)