β-Ga₂O₃を用いたスパッタ法による透明電極の作製

○清田善彦、中島敏之、古田稔貴、高倉健一郎、工藤友裕、葉山清輝 大山英典(熊本電波高専)、渋谷睦夫(日本ガスケミ(株))、萱本良雄(湖東製作所)

1. まえがき

レーザダイオードや高速スイッチングデバイスに利 用されている光・電子デバイスや太陽電池などのエネ ルギー変換デバイスを構成している半導体の材料には なかには、GaAs、InP 及び GaN など化合物半導体が 用いられている。ところが、これらの元素または原料 には毒性の強いものや、資源寿命が極めて短いものな ど、人体または地球環境にとって悪影響を及ぼす材料 が多い。このような背景から、環境負荷の少ない元素 を上記材料の代替材料として使用した半導体デバイス の開発は急務とされている。その中でも、現在透明電 極用材料として液晶ディスプレイや太陽電池など様々 な電気機器に利用されている酸化インジウム(ITO; In2O3: Sn)は資源寿命の非常に短いInが原料として用 いられている。しかしながら現在、透明電極材料とし て ITO のかわりとなる材料は開発されておらず、早急 な開発が望まれている。

In と同じ III 族の元素であるガリウム(Ga)は、人体 に無害で、資源寿命が長く、また、In と化学的性質が 似ている。そのため、酸化ガリウム(Ga₂O₃)はITO の代替材料に出来る可能性がある。Ga2O3には α Ga₂O₃、 β Ga₂O₃、 γ Ga₂O₃など原子配置の異なる結 晶が存在するが^{[2]-[4]}、その中でβ-Ga2O3は、バンドギ ャップの大きさが約4.9eVの半導体であるほの。また、 Sn などの不純物を添加すると導電率が大きくなると いう報告もされている^{[7],[8]}。このため、最近β-Ga2O3 を透明電極として用いることが出来る可能性が示唆さ れている^{[8],[9]}。しかし、結晶構造が複雑であり^[10]、原 子配置の異なる結晶が多く存在するなどの理由で、サ イズが大きく結晶性の良い試料の作製が困難であり、 β-Ga2O3の基礎物性については詳しく分かっていない 点が多い。また、透明電極として使用するためには導 電率を10mΩ·cm程度まで下げる必要があるが、現在、 不純物添加によって実現されている導電率は1 Ω cm と大きく^[7]、 β-Ga₂O₃を使った透明電極が実用化に至 るまでにはなっていない。β-Ga₂O₃膜の作製方法は、 現在我々の知る限り、レーザアブレーション法でサフ ァイアや石英基板上に作製が試みられているのみで、 他の方法について報告された例はない。

そこで本研究では、スパッタリング法によって作製 したβGa2O3 薄膜を透明電極として利用することを目 的として実験を行った。

2. 実験方法

β-Ga2O3薄膜は、基板に石英(SiO2)及びシリコン (Si)を使い、ターゲットとしてGa2O3焼結体を用い、 RF マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。ス パッタはアルゴン(Ar)雰囲気中で2Paの圧力下で 10分間行い、基板とターゲットの距離は10cmとした。 基板温度は室温で蒸着を行った。また、試料は蒸着後、 不活性ガス(窒素)雰囲気で400℃及び600℃で15 分間の熱処理を行うことによって膜を結晶化させた。

まず、作製後の β -Ga₂O₃膜の表面状態などを電子顕 微鏡 (scanning electron microscope: SEM)を使い観 察した。また、その結晶性を、X 線回折装置 (X-ray diffraction: XRD)を用いて調べた。さらに、 β -Ga₂O₃ 膜の透過率を分光光度計によって測定した。



図1:600°Cで15分間熱処理した膜のSEM像



3. 結果・考察

Si 基板上に室温で蒸着後、600°C で 15 分間熱処理 後の基板の SEM 観察による表面(上図)及び断面図

(下図)を図1に示す。平坦で一様な連続膜が形成されている。断面写真から膜厚は約30nmであることがわかる。

図2は、上記の試料の XRD パターンである。回折ピークはSi と β Ga₂O₃のものだけで、 α Ga₂O₃や γ Ga₂O₃などからの回折ピークが観察されていないことから、

Si 基板上にβ-Ga₂O₃の単相が形成されていることがわ かる。また、いろいろな結晶面からの回折ピークが現 れていることから、形成されたβ-Ga₂O₃は多結晶とな っていることが分かる。

最後に、 β Ga₂O₃膜の透過率を分光光度計で調べた。 ガラス基板に蒸着後 400°C 及び 600°C で 15 分間熱処 理した β Ga₂O₃ 膜の光の波長に対する透過率を図 3 に 示す。可視光の波長は 350 nm (紫) から 780 nm (赤) までであり、この範囲の波長の光に対しては作製され た β Ga₂O₃ 膜はほとんど透明である。また、図 3 の結 果より、作製した β Ga₂O₃ 膜のバンドギャップの大き さは約 4.9 eV と予想された。この大きさは、これまで に報告されている β Ga₂O₃ のバンドギャップと一致し ている。

4. むすび

希少元素や毒性のある元素を用いず、環境に影響の 少ない半導体材料の開発を目的として、資源寿命の短 い In が用いられている透明電極用材料 ITO に替わる 材料として期待される β-Ga₂O₃ 薄膜の作製をスパッ タ法によって行った。

また、それぞれの測定結果により、β-Ga2O3薄膜に



図3:400℃及び600℃で15分間熱処理した βGa2O3 膜の透過率

高温の熱処理を施すことによってバンドギャップが約 4.9eV の β -Ga₂O₃ 膜を形成することができることが わかった。

文献

- Y. Makita: J. Mater. Sci. Soc. Jpn. 37 (2000) 1.; K. Miyake, Y. Makita and T. Yoshitake: Rev. Laser Engneer. 28 (2000) 77.
- [2] R. Roy, V.G. Hill, and E.F. Osvorn, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 719.
- [3] P. Meriaudeau, and M. Primet, J. Mol. Cat. 61 (1990) 227.
- [4] C.O. Arean, A.L. Bellan, M.P. Mentruit, M.R. Delgado, and G.T. Palomino, Micoporous and Mesoporous Mater. 40 (2000) 35.
- [5] H.H. Tippins, Phys. Rev. 140 (1965) A316.
- [6] L. Binet, and D. Gourier, J. Phys. Chem. Soids 59 (1998) 1241.
- [7] M. Orita, H. Ohta, and M. Hirano, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 4166.
- [8] Y. Tomm, J.M. Ko, A. Yoshikawa, and T. Fukuda, Solar Energy Mater. & Solar Cells 66 (2001) 369.
- [9] M. Orita, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Thin Solid Films 411 (2002) 134.
- [10] S. Geller, J. Chem. Phys. 33 (1960) 676.
- [11] K. Seeger, Semiconductor Physics (Sprinter-Verlag, Heidelberg, 1989).