

シリコン添加による酸化ガリウム膜の電気光学特性への影響と X 線光電子分光スペクトル評価

高倉 健一郎* 角田 功* 大山 英典* 竹内 大輔**
中島 敏之*** 高尾 周一郎*** 村上 克也**** 山本 博康*****

Investigation of electrical-/optical-properties and X-ray photoelectron spectroscopy for highly-Si doped gallium oxide films

Kenichiro Takakura*, Isao Tsunoda*, Hidenori Ohyama*, Daisuke Takeuchi**
Toshiyuki Nakashima***, Shuichiro Takao***, Katsuya Murakami****, Hiroyasu Yamamoto*****

Abstract A transparent electrode of Si doped β -Ga₂O₃ films for solar cells, flat panel displays and other devices, which consist in chemically abundant and ecological elements of gallium and oxygen, were grown on quartz or silicon substrate by RF magnetron sputtering using sintered Ga₂O₃ and Si target. Unfortunately, the conductivity of Si doped β -Ga₂O₃ film does not increase by Si doping. However, the β -Ga₂O₃ energy gap increases with increasing Si concentration in the deposited film. From X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurement, peaks correlated with oxygen, gallium and silicon are observed. The I_O/I_{Ga} XPS peak ratio decreases with increasing Si concentration. It could be said that the oxidation of gallium became weaken with Si doping.

キーワード：和文キーワード，酸化ガリウム，透明導電膜，X 線回折，光吸収係数，X 線光電子分光法

Keywords：Gallium oxide, transparent electrode, XRD, optical absorption spectra, XPS

1. 研究背景

化合物半導体の多くには有毒元素や希少元素を含んでおり，人体や地球環境に影響を及ぼすことがある．今後の半導体デバイス用材料開発には，豊富な資源を有し，環境汚染の恐れがないものを対象として選ぶ必要がある．希少元素であるインジウムは，酸化インジウム(ITO)に含まれている．ITO は，太陽電池をはじめとする光学デバイス用の透明電極として利用されているが，インジウムの資源寿命の短

さから ITO に代わる透明電極材料の探索が進められている．現在，酸化亜鉛や酸化スズが，ITO の代替材料として検討されている⁽¹⁾．すでに酸化亜鉛は，ワイドバンドギャップ半導体材料の電極として利用されており，有望な代替材料として期待されている⁽²⁾．

一方で，酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は，禁制帯幅が約 5.0 eV のワイドバンドギャップ半導体である^(1, 3-5)．無添加酸化ガリウムの伝導型は n 型とされ，結晶中の酸素空孔がドナーとしてふるまうと考えられている⁽⁶⁾．また，不純物添加により酸化ガリウムの導電率が向上することから，これを応用したデバイスとして，透明電極やガスセンサ等が提案されている^(1, 7)．これまでに我々は，酸化ガリウム膜をスパッタ法で作製し，その結晶性や電気特性を評価している⁽⁸⁾．研究の目的は，酸化ガリウム膜の伝導率を低減させることにある．しかし，作製した無添加酸化ガリウム膜の導電率は，0.1 μ S/cm と低い．そこで，現在，酸化ガリウム中への不純物添加について検討している．酸化ガリウム中の不純物として，スズの添加が報告されている⁽⁵⁾．スズはガリウムと置換して電子を放出し，ドナーになることが知られている．しかし，スズよりも，ボーア半径がガリウムに近いシリコンはガリウムと置換しやすいと考えられ，キャリア密度の増加及び導電率の向上が期待される．

* 情報通信エレクトロニクス工学科
〒861-1102 熊本県合志市須屋 2659-2
Dept. of Information, Communication and Electronic Engineering,
2659-2 Suya, Koshi-shi, Kumamoto, 861-1102, Japan

** 産業技術総合研究所
〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1, Umezono, Tsukuba, Ibaraki, 305-8568, Japan

*** 中央電子工業株式会社
〒869-0512 熊本県宇城市松橋町古保山 3400
Cyuo Denshi Kogyo,
3400, Koyama, Matsubase, Uki-shi, Kumamoto, 869-0512, Japan

**** 日本ガスケミ株式会社
〒861-2403 熊本県阿蘇郡西原村布田 995-1
Japan Gas Chemi,
995-1, Futa, Nishihara, Aso-gun, Kumamoto, 861-2403, Japan

***** テクノデザイン株式会社
〒861-2401 熊本県阿蘇郡西原村鳥子 312-2
TECHNO DESIGN,
312-2, Toriko, Nishihara, Aso-gun, Kumamoto, 861-2401, Japan

シリコン添加による伝導率については、すでに報告しているが、導電率の大きさは無添加の場合と比較してほとんど変化していなかった⁽⁹⁾。この原因を考えるためには、シリコン添加による各元素の電子状態変化を知る必要がある。結晶中の元素同士の結合状態を理解するための手法として、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)がある。そこで、作製したシリコン添加酸化ガリウム膜について、XPS測定を行った。

2. 実験方法

酸化ガリウム膜は、マクネトロンスパッタ装置を用いてシリコン基板に形成した。太陽電池のほとんどは、シリコンで実現されているため、酸化ガリウム膜とシリコンとの整合性を考慮することが重要である。そこで、酸化ガリウムはシリコン上に形成している。しかし、透明電極として利用することを想定すると、作製する酸化ガリウム膜の透明度の評価も重要である。そこで、酸化ガリウムよりも波長透過域が広い石英基板上にも製膜し、光学特性の評価を行った。スパッタターゲットとしては、5NのGa₂O₃焼結体を用いた。基板洗浄後、アルゴン／酸素混合ガス雰囲気(2 Pa)で10分間スパッタを行った。スパッタ中の基板温度は室温とした。酸化ガリウム膜中へ不純物(シリコン)を添加する際には、数mmサイズのシリコンウェーハの小片をターゲット上に置き、同時スパッタを行った。シリコンの添加量(仕込み量)は、ターゲット上のシリコンの被覆率で定めており、10%から50%まで変化させた。スパッタによる酸化ガリウム膜の蒸着後、膜の結晶性を向上させるために、アルゴン雰囲気中で15分間の熱処理を行った。

XPS測定には、X線源にAl K α 線(1486.6 eV)を用い0から1200 eVまでのワイドスキャンスペクトルを測定した。CAEモードで測定し、パスエネルギーは100 eV、100 スキャン行っている。Ga 3d スペクトルは0から30 eVまでに現れる。ガリウムが酸素と結合すると酸化による化学シフトが起こり、ピークが高エネルギー側に移る。これにより、酸素とガリウムの結合状態を調べるために詳細な測定を行った。CAEモード、パスエネルギー20 eVで1500 スキャン行っている。

また、酸化ガリウム膜の結晶性評価の手段として、結晶構造をX線回折(X-Ray Diffraction: XRD)の θ -2 θ 法で評価した。回折角は2 θ =20°から80°まで変化した。さらに、石英基板上に作製した酸化ガリウム膜の光学特性をSHIMADZU UV-2200 spectrometerを用いて室温で測定した。石英基板による光吸収の影響を除外するために、参照試料として石英基板の透過スペクトルを測定した。入射光の波長は190 nmから900 nmまで変化した。

3. 結果と考察

シリコン添加による伝導率の変化を図1に示す。アンドープ酸化ガリウム膜の伝導率は0.85 μ S/cmと非常に小さい。シリコン添加により、伝導率向上を期待したが、伝導率は

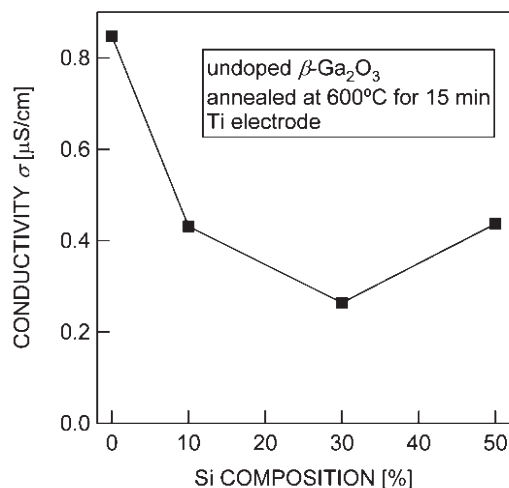


図1 シリコン添加による伝導率の変化

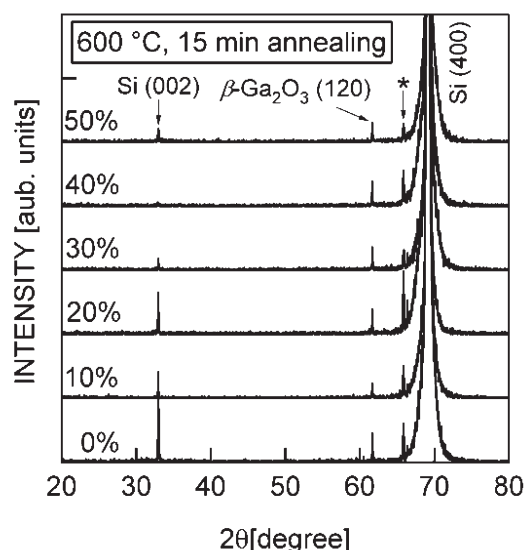


図2 シリコン添加酸化ガリウム膜のXRDパターン

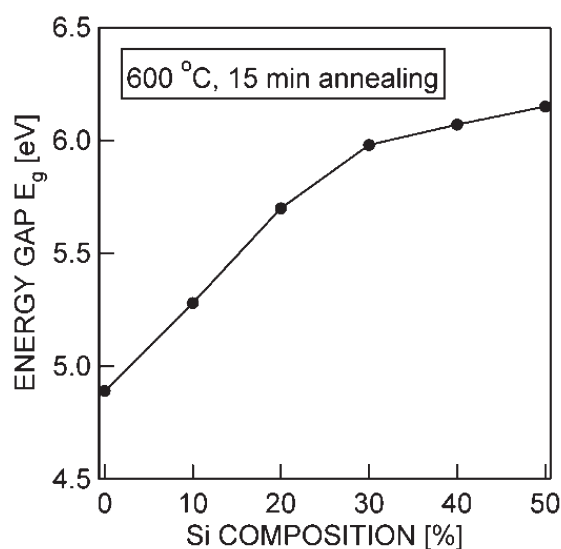


図3 光吸収特性から見積もったシリコン添加によるエネルギーギャップの変化

むしろ低下した。シリコン添加により膜中に新たな化合物が析出し、伝導率を低下させたことが原因とも考えられる。しかし、XRD パターンを確認する限り、酸化ガリウム以外の異相は確認できていない。図2に試料のXRDパターンを示す。図中の“*”と記されたピークは、いずれのパターンでも観察されているが、原因は特定できていない。しかし、成膜前のシリコン基板でも確認されており、膜中に形成した結晶によるピークではないと考えている。このことから、作製した試料のXRDパターンからは基板のシリコンおよび酸化ガリウム以外からのピークは観察されていない。XRDで確認できない大きさの結晶が形成されている可能性はあるが、今回の測定では、異相の存在を確認できなかった。

シリコン添加による膜特性への影響は、光学特性において顕著に観察されている。光吸収係数を測定し、エネルギーギャップの大きさを見積もったところ、図3に示すように、シリコン添加量が増加するとエネルギーギャップが高エネルギー側にシフトした。50%添加では、エネルギーギャップの大きさが、無添加と比べて1.1 eV大きくなっている。この量は非常に大きいですが、XRDスペクトルで見られるように、結晶構造は変化しておらず、シリコン添加により、微小な結晶が酸化ガリウム膜中に形成されていると予想される。

これらの背景のもと、酸化ガリウム膜中の元素の結合状態に着目するために、XPSスペクトルの測定を行った。これにより、膜中に含まれている元素の特定およびガリウムの束縛エネルギーの変化を評価した。図4に、それぞれの試料のワイドスキャンスペクトルを示す。スペクトルに現れたピークを解析すると、膜中にはガリウム、酸素及びシリコンが含まれていることが分かった。炭素のC 1sからのピークも観測されているが、これは真空装置内のオイルミストなど測定装置由来のものと思われる。

図5に、40%シリコン添加試料のXPSスペクトルを示す。束縛エネルギーが160 eV付近をみると、Ga 3s (160 eV)及びSi 2s (151 eV)からのピークが観察されている。ピーク位置が

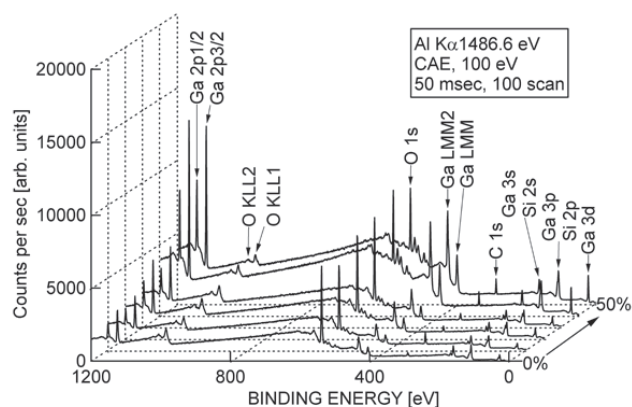


図4 シリコン添加量を変化させた酸化ガリウム膜のXPSワイドスキャンスペクトル

高エネルギー側にずれているが、酸化などによる化学シフトや試料全体のチャージアップの影響と考えられる。100 eV付近にもSi 2p (99 eV)からのピークが観測されているが、この付近にはGa 3p (104 eV)からのピークも重なって観測されるので、同定が困難であったため、Si 2sのピークより酸化ガリウム膜中のシリコンの存在を確認した。

次に、シリコン添加量に対する、酸素、シリコン及びガリウムのピーク強度の変化を比較した。図6に、シリコン添加量に対するO 1s, Si 2s及びGa 2p1/3からのピーク強度を示す。ここで、それぞれのスペクトルのバックグラウンドの影響を除いた大きさを示している。まず、O 1sとGa 2p1/3のピーク強度の変化を比較する。酸素のピーク強度は、シリコン添加量に依存せず、ほとんど変化していない。つまり、膜中酸素の量はほとんど変化していないと考えられる。

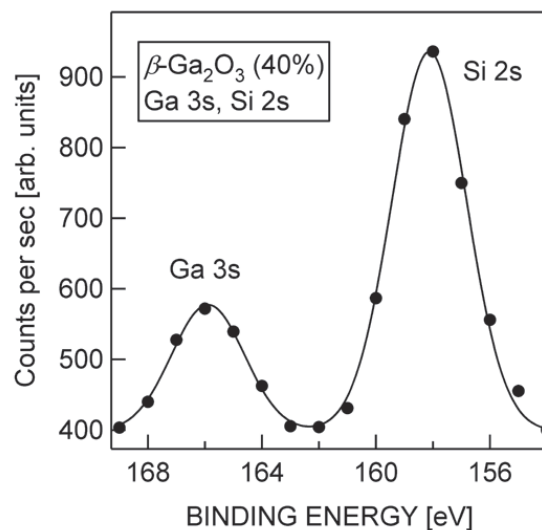


図5 シリコン添加量40%試料のGa 3s/Si 2sスペクトル

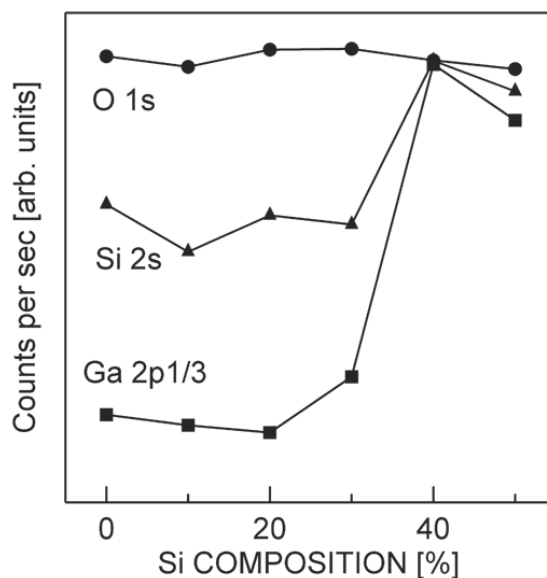


図6 シリコン添加によるXPS強度の変化 (O 1s, Si 2s, Ga 2p1/3)

それに対して、ガリウムのピーク強度は増加している。ガリウムの酸化状態が解けることで、ピーク強度が増加したものと考えられる。また、Si 2sのピーク強度は、添加量増加に伴って増加傾向にあり、酸化ガリウム膜中へのシリコンの混入量が増加しているものと考えられる。シリコン添加量が50%の試料については、いずれのピーク強度も減少している。添加量が多いため、膜の結晶性自体が悪くなったことも原因の一つと考えられるが、さらに検討を進める必要がある。

さらに、シリコン添加量に対するGa 3dのピークに注目した。図7に、Ga 3d (19 eV)のスペクトルを示す。ピークのシフトについては、チャージアップの影響があるため、現段階で明確な議論ができないが、0%から40%まではピーク位置が単調に減少していることから、酸化による化学シフトの影響がみられている可能性がある。また、シリコン添加

量が増加するに伴って、40%までは強度が増加し、スペクトル形状が先鋭になっている。図8に、Ga3d スペクトルの半値幅を示す。半値幅は添加量増加に伴って減少している。これは、酸化による化学シフトの成分が減少したためと考えられる。このことより、添加したシリコンが酸素と結合しているものと考えられ、酸化ガリウム中にシリコンが固溶している可能性を示唆している。

4. 結論

伝導率向上を目的として、酸化ガリウム中にシリコンの添加を行った。シリコンを添加しても伝導率は向上しなかったが、エネルギーギャップが広がった。また、XPS 測定より、酸化ガリウム膜中へシリコンが取り込まれていることを確認した。さらに、シリコン添加により、酸素とガリウムの結合が弱くなっていることが分かった。このことは、酸化ガリウム結晶中にシリコンが取り込まれていることを示唆している。

（平成22年9月27日受付）

参考文献

- (1) H. Hosono, "Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application", *Thin Solid Films*, Vol. 515, No. 15, p. 6000 (2007).
- (2) T. Minami, "ZnO 系透明導電膜研究開発の現状と展望", *OYO BUTURI*, Vol. 75, No. 10, p.1218 (2006).
- (3) H.H. Tippins, "Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of β -Ga₂O₃", *Phys. Rev.*, Vol. 140, No. 1A, p. A316 (1965).
- (4) L. Binet, and D. Gourier, "Origin of the blue luminescence of β -Ga₂O₃", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 59, No. 8, p. 1241 (1998).
- (5) M. Orita, H. Ohta, and M. Hirano, and H. Hosono, "Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, No. 25, p. 4166 (2000).
- (6) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, "Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 7, p. 3561 (1997).
- (7) Y. Tamm, J.M. Ko, A. Yoshikawa, and T. Fukuda, "Floating zone growth of β -Ga₂O₃: A new window material for optoelectronic device applications", *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, Vol. 66, p. 369 (2001).
- (8) K. Takakura, D. Koga, H. Ohya, J. M. Rafi, Y. Kayamoto, M. Shibuya, H. Yamamoto, J. Vanhellemont, "Evaluation of crystalline quality of β -Ga₂O₃ films by optical absorption measurements", *Physica B*, Vol. 404, p. 4854 (2009).
- (9) K. Takakura, D. Koga, M. Yoneoka, T. Kudou, K. Hayama, K. Shigaki, Y. Kayamoto, M. Shibuya, and H. Yamamoto, "Optical property and crystallinities of Si doped β -Ga₂O₃ thin films", *Research reports of Kumamoto-NCT*, Vol. 1, p. 99, (2009).

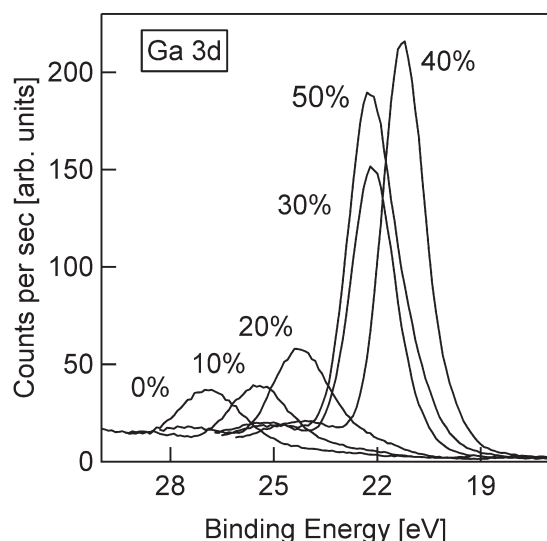


図7 Ga 3dのスペクトル変化

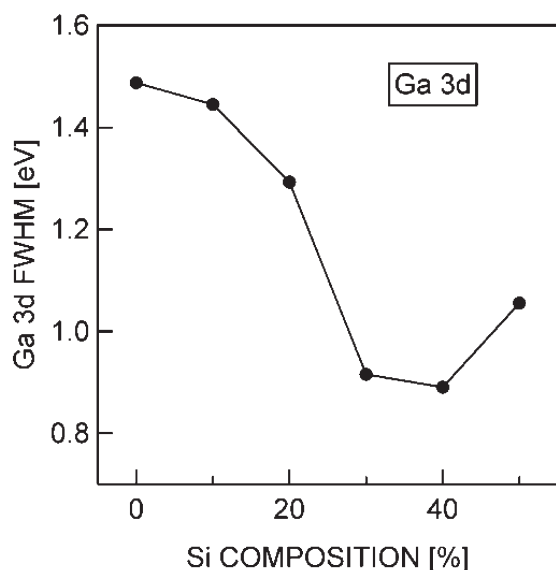


図8 Ga 3d スペクトルの半値幅