

2019(令和元)年度 修士学位論文

ミスト CVD 法による酸化ガリウム系
MESFET の開発と特性

The development and characteristics of
 α -Ga₂O₃ based MESFETs by Mist CVD

2020 年 3 月 9 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械システム工学コース

学籍番号 : 1225032

氏名 : 田頭 侑貴

指導教員

川原村 敏幸 教授

目次

第1章 序章

1.1 はじめに

1.1.1 薄膜とは	1
1.1.2 ミスト CVD 法	1
1.1.3 次世代パワーデバイス材料	3

1.2 背景・目的	4
-----------	---

第2章 成膜・評価方法

2.1 第 3 世代ミスト CVD 成膜装置(複数チャンバー方式)	5
-----------------------------------	---

2.2 評価方法

2.2.1 X線回折測定	8
2.2.2 表面分析	10
2.2.3 抵抗率測定・I-V 特性評価・絶縁破壊電圧測定	11
2.2.4 C-V 測定	14

第3章 GaO_xを主とした混晶薄膜に対するエッチング手法

3.1 エッチングを行うにあたって	16
-------------------	----

3.2 エッチングに用いた混晶薄膜の作製条件	17
------------------------	----

3.3 BHF に対する混晶薄膜のエッチング	21
------------------------	----

3.4 Al Etchant に対する混晶薄膜のエッチング	25
-------------------------------	----

3.5 Cr Etchant に対する混晶薄膜のエッチング	27
-------------------------------	----

3.6 結論	29
--------	----

第4章	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜の作製と評価	
4.1	低抵抗化を目指した Ga_2O_3 薄膜の作製	30
4.2	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜の作製条件	34
4.3	評価結果	36
第5章	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜を用いた MESFET の作製と評価	
5.1	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜を用いた MESFET および SBD の作製	38
5.2	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜を用いたデバイスの動作特性	
5.2.1	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜上 2 電極間の TLM 測定	40
5.2.2	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜上 MESFET および SBD の I-V 特性	42
5.2.3	$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜上 MESFET の C-V 特性	47
5.3	まとめ	48
第6章	まとめ・展望	
6.1	まとめ	49
6.2	今後の課題と展望	51
第7章	参考文献	52
第8章	謝辞	54

第 1 章 序章

1.1 はじめに

1.1.1 薄膜とは

薄膜とは、一般的には厚さが数 μm 以下の薄い膜のことである。シャボン玉や CD 裏面などの薄膜による光の干渉を幼少期に見て不思議に思った経験がある人も多いことだろう。

本研究でも作製する金属や半導体の薄膜の性質は、薄膜でない状態のそれとは異なった様相を示す。近年、そのユニークな性質を利用した機能性薄膜が注目されている。機能性薄膜によって光制御性、導電性、バリア性、防汚性、磁性や光触媒機能などの特性を、機能を付与させたい製品にその製品の形状をほぼ変えることなく付加できるため、様々な分野で用いられている。例えば、メガネの反射防止膜や自動車部品、様々なセンサ、光ファイバ通信のための多層膜フィルタなどが機能性薄膜を利用した製品の例として挙げられる。その他にも LED、スマートフォンにも用いられる透明導電膜、各種金属電極、各種半導体、記録メディアなどにも応用されており、我々は薄膜だという認識なく日常的に薄膜に触れている。このように、現代人が薄膜に関わる機会は益々増えている。

1.1.2 ミスト CVD 法

さて、その機能性薄膜を作製する手法もまた多種多様に存在する。本研究で用いたミスト CVD 法もまた、薄膜の成膜方法の一つである。ミスト CVD 法では、作製したい金属化合物・有機物質など出発原料を溶解させた溶液に超音波振動などのエネルギーを与えてミスト化した後、ガスを用いて反応炉へミストを搬送し、熱化学反応などにより対象とする基板上に薄膜を形成する。ミスト CVD 法の成膜装置の概略図を図 1.1.2 に示す。図 1.1.2 における反応炉は、第 2 章 2.1 にて述べるファインチャネル構造のものである。反応においてはライデンフロスト現象と呼ばれる現象が大きく作用していると考えられており、本研究室ではライデンフロスト現象・液滴の挙動の観察に関しての研究も行われている。ライデンフロスト現象とは、溶液の液滴がその沸点より高い高温固体に接触しようとする際に、液滴下面に熱伝導率の低い蒸気膜を形成し固体面と絶縁されることで、蒸発時間が飛躍的に上昇する現象のことである。加熱したフライパン上に液滴を垂らすとき、もしくは液体窒素が地面に落下するときに見たことがあるという方も多いのではないだろうか。

現在、多くの機能膜形成は真空環境下で行われており、装置は大型となり、半導体工場では、真空状態を保つために工場で消費する電力の約 20 %ものエネルギーを消費していると

いう報告もある⁽¹⁾。一方でミスト CVD 法は、大気圧で成膜可能な、真空状態にする必要のないプロセスであるため省エネルギーであり、真空装置も必要ないので装置が小型となる。それに伴い、大掛かりな設備が必要なく、設備投資・維持費も比較的安価に抑えられるため現在注目を集めている。

また、ミスト CVD 法は古くは 1980 年頃より開発がされていたようであり⁽²⁾、2003 年頃より、薄膜の大面积化・高品質化を目的とした研究に積極的に取り組まれてきた⁽³⁾比較的最近確立された成膜方法である。そのためにミスト CVD 法はまだまだ発展途上の成膜方法であり、様々な材料についての研究・議論が活発になされている。ミスト CVD 法には、成膜方法、材料など様々な点で改善の余地がある。そこで、本研究室では装置にも改良を重ね、現在ミスト CVD の成膜装置は第 3・第 4 世代と進化しつつある。

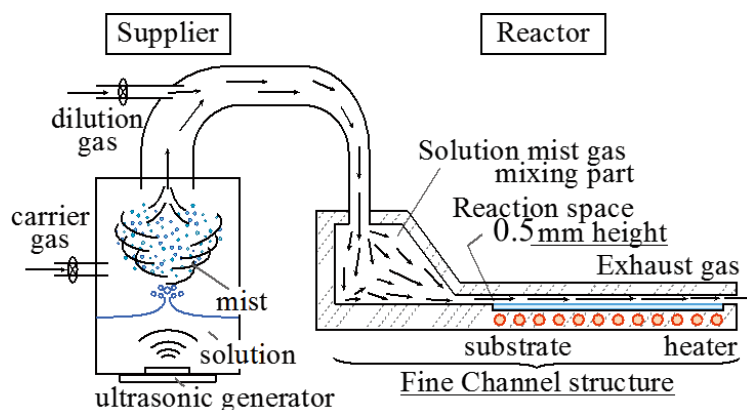


図 1.1.2 ミスト CVD 成膜装置概略図

1.1.3 次世代パワーデバイス材料

パワーデバイスとは、電源の制御・供給を行うデバイスのことである。パワーデバイスの基本動作は整流作用とスイッチング作用であり、これによって電流を制御して電流の変換や制御を行う回路に用いられる。したがって、その応用は多岐に渡り、インフラ設備や乗り物、家電など、現代生活において高電圧・大電流を扱うありとあらゆる機械に用いられている。今やこのパワーデバイスによって、数千 V、数千 A の大きな電圧・電流を比較的容易に利用できるようになったが、近年、求められる電圧・電流波形は複雑かつ大容量になってきている。例えば、技術の進化に伴って、大量の情報を素早くやり取りする必要に迫られているが、現状のデバイスではスペックの不足する状況も多々出てきている。従来のパワーデバイス利用箇所の省エネ化や小型化および大容量情報伝達などの背景に加え、パワーデバイスの性能によって機械の性能・エネルギー損失が大きく左右されるために、パワーデバイスの性能向上が求められているのである。

次世代パワーデバイス材料として、ワイドバンドギャップの材料は魅力的である。GaN や SiC はワイドバンドギャップ材料として盛んに研究・開発が行われ、今ではパワーデバイスに広く用いられている。パワーデバイスに用いられるこれらワイドバンドギャップ材料の特徴は、その名の通りバンドギャップが大きいということである。半導体材料として有名な Si とワイドバンドギャップ材料の物性値⁽⁴⁾は表 1.1.3 に示すとおりである。

表 1.1.3 各半導体の物性値

	Si	4H-SiC	GaN	β -Ga ₂ O ₃
バンドギャップ (eV)	1.1	3.3	3.4	4.8-4.9
電子移動度 (cm ² /Vs)	1,400	1,000	1,200	300 (推定)
絶縁破壊電界 (MV/cm)	0.3	2.5	3.3	8 (推定)
比誘電率	11.8	9.7	9.0	10

ここで、ワイドバンドギャップであることによるパワーデバイス材料としての意義を考える。ワイドバンドギャップによる大きな絶縁破壊電界強度のために、高電圧に耐えられ、キャリアの量を多くすることもできる。高耐圧であるから、Si では為し得なかった高圧下での高速スイッチングが行える。スイッチングが高速になることでスイッチングでの損失も小さくなり、高周波での使用にも耐えられる。キャリアが増えると半導体導通時の抵抗が小さくなるので、省エネルギーに貢献する。また、キャリアが熱的にも励起されにくくなり、高温下での動作も可能となる。ここに示されるように、まさに良いこと尽くしなのである。

1.2 背景・目的

前述のとおり、パワーデバイス材料として様々な材料が研究・実用される中、なぜ後発的な材料が魅力的とされるのか。例えば本研究でも取り扱う Ga_2O_3 について考えてみよう。 Ga_2O_3 のウェハ基板の製造方法はシリコンと同様に水熱合成によって得られるために、コスト競争力があることも一つの理由である。 Ga_2O_3 には α , β , γ , δ , ε の 5 つの相があることが知られているが、その中でも α - Ga_2O_3 や β - Ga_2O_3 は比較的数量多くの研究・応用がなされてきた。 α - Ga_2O_3 を用いた半導体のデバイス化も積極的行われ始め⁽⁵⁾、オン抵抗 $0.1 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ のショットキーバリアダイオードの開発や DC-DC コンバータでの動作実証も成功を収めている⁽⁶⁾。また、Si, SiC, GaN のバンドギャップがそれぞれ 1.1, 3.2, 3.3 eV なのに対し、 Ga_2O_3 のバンドギャップは 4.7 eV⁽⁴⁾ 以上と非常に大きいこともメリットである。さらに酸化に関して、GaN や SiC などの材料は酸素存在下ではいずれ酸化してしまい、半導体としての機能の劣化が生じ、それに伴い、大きな経済的損失が発生するかもしれない。一方、 Ga_2O_3 などの酸化物は元から酸化しているために酸化による経年劣化を考える必要がなく、安定な動作を長く持続させることが期待出来るため、大きなメリットを有する。2012 年にはミスト CVD 法によって、 MgAl_2O_4 基板上にドーピングなしで γ - Ga_2O_3 薄膜を作製することができたとの報告もなされ⁽⁷⁾、他の結晶構造を形成出来る可能性もあり、さらに広い応用がなされることが期待されるのである。

そこで本研究では、まず、絶縁体的挙動を示す Ga_2O_3 に Sn をドーピングして n 型にした薄膜をミスト CVD 法によって作製し、作製した薄膜を用いて MESFET(Metal Semiconductor Field Effect Transistor)および SBD(Schottky Barrier Diode)を作成することを目的とした。

第2章 成膜・評価方法

2.1 第3世代ミストCVD成膜装置（複数チャンバー方式）

成膜にはミストCVD法を用いたが、その成膜装置は第1から第4世代まで存在し、本実験では第3世代の成膜装置を使用した。そこでまず、本研究室で用いられてきたミストCVD装置について簡単に記した後、使用した第3世代装置の説明を行うこととする。

どの装置においても、第1章1.1.2で述べた通り、高温に熱した基板に薄膜材料を含んだミストを流し込み薄膜を形成するという点は共通している。第1世代装置はスプレーパイオリシスやAACVDなどと同様の手法であり、基板に直接ミストを吹きかける、もしくは高温の反応炉などにミストを整流させることなく導入することにより成膜を行うという簡易的なものであったが、基本的には大面積に亘り高均質な薄膜を得るという点については考慮されていない。大気圧下では熱対流が発生してしまうため、ガスの整流を行わなければ均質膜の形成はまず不可能である。小さな基板はともかく大きな基板に対しては、ミスト自体が基板に均一に吹き付けられないため、膜の均一性の良いものを得ることが期待できないのである。そこで高品質な薄膜を得るためには流体を整流する仕組みが必要となり、第二世代以降からはファインチャンネル構造と呼ばれる基板を配置する反応炉に狭差二平板を用いて流路を狭くした構造の反応炉を採用している。この構造には、搬送したミストガスを整流したのちに反応場内に流し込むという作用と、基板へのミストの押し付け作用が期待される。ミストの押し付け作用に関しては、マグナス効果・サフマン効果などを参考にしてもらえばよいが、反応場を流れる気体の速度に反応場に対して垂直に速度勾配が生じていること、気体がミストよりも早く流れていると考えられることから説明できる。また第1～3世代装置は平面に薄膜を作製することを目的としたが、第4世代装置では曲面への薄膜形成を目指したシステムである。

ミストCVDにおいて、複数種類の原料を1つの溶液に溶解させるとイオン化傾向による原料間の安定化や沈殿などが生じることとなる。そこで反応支援やドーピングなど多元系機能膜形成の組成制御を目的として第3世代装置が考案された。第3世代装置では、ミスト同士が容易に衝突しないことを利用する。異なる材料を溶解させた溶液を個別に用意してそれぞれ別の噴霧器に入れミスト化した後、まぜまぜ器と呼ばれる容器にガスをを用いて搬送して別種のミストと混合する。集めたミストを反応炉内にガスで流し込み熱化学反応により成膜する。個別に溶液を用意することで、溶液形成時の複雑な反応を避けつつ反応させることが可能となり、また、ミストを搬送するガス流量を変更するだけで組成制御を行うことが可能となったのである。本実験ではまず、原料を含む溶液の入った複数の噴霧器を用意した。それぞれの溶液に超音波振動子によってエネルギーを加えてミスト化したものを、まぜまぜ器を通して熱した反応炉内に送り込み、反応炉に厚さ0.5 mmのc面サファイア基板と石英基板を配置し、同時に2種類の基板に対して成膜を行った。また、用いた基板がガ

スによって吹き飛ばないように，基板配置部分に穴が開いており真空ポンプを用いて基板を吸着させることの出来る反応炉を使用した．実験装置の噴霧器の概略図を図 2.1(a)に，成膜装置の写真を図 2.1(b)に，反応炉の写真を図 2.1(c)に示す．

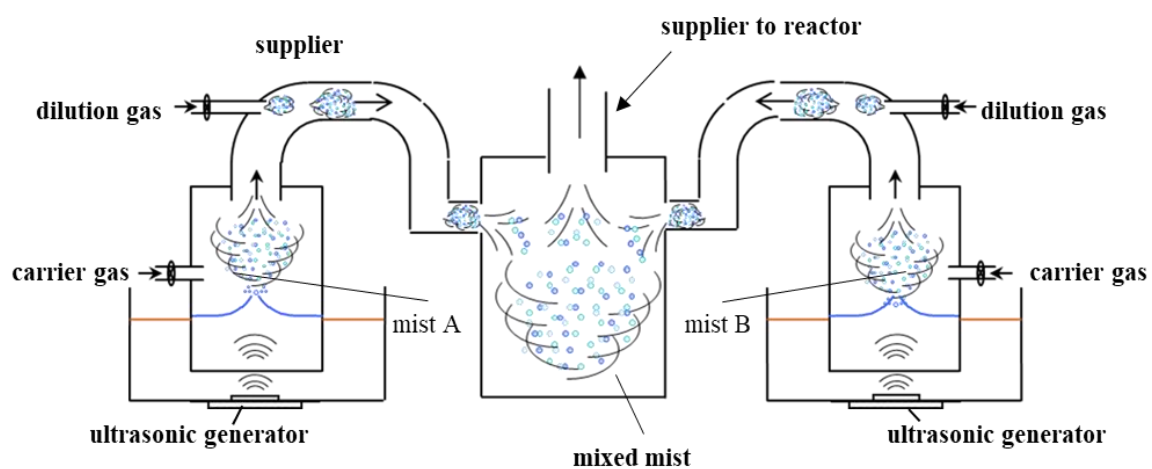


図 2.1(a) 第 3 世代ミスト CVD 成膜装置原料供給部概略図



图 2.1(b) 成膜装置写真

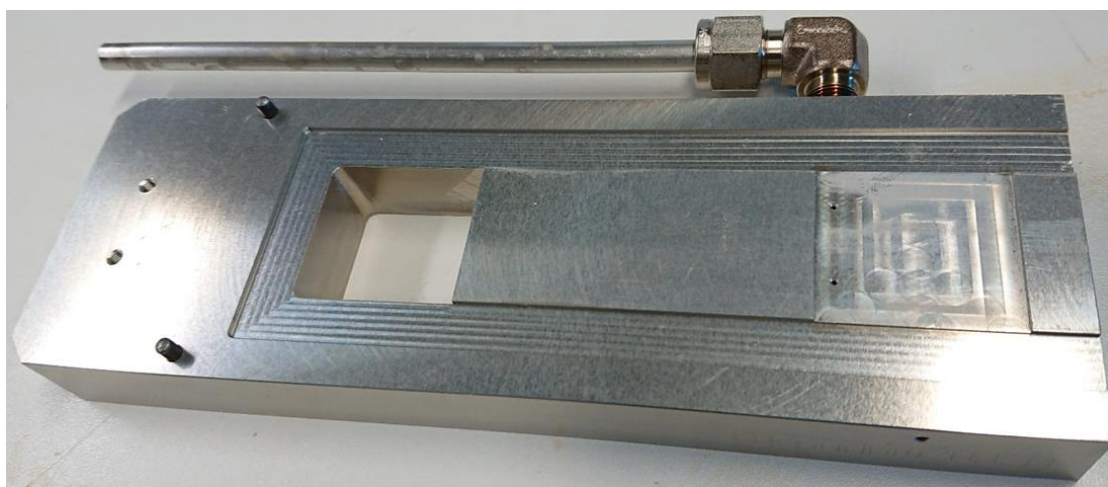


图 2.1(c) 新反応炉写真

2.2 評価方法

2.2.1 X線回折測定

X線回折法 (XRD : X-Ray Diffraction method)により，基板がc面サファイアの薄膜について Rigaku 製全自動水平型多目的 X線回折装置 SmartLab を用いて試料の結晶構造を評価した．入射 X線には CuK α 1 線($\lambda=1.5405\text{\AA}$)，検出器はシンチレーション計数管(SC)を使用した．XRD は，非破壊・非接触であるという点からも広く用いられる評価手法である．この評価にはブラッグ反射という現象が用いられる．ブラッグ反射とは，ある入射 X線に対して，空間的に周期的な反射面を有する物質が存在するとき，各反射面から等角反射された X線が干渉によりお互いに強め合う現象のことをいう．試料に作製された膜が結晶構造を有する材料であれば，結晶内では原子が周期的に規則正しく配列し，空間格子を形成している⁽⁸⁾．格子間隔の2倍以下の波長の X線が試料に入射するときブラッグ反射の強め合いが起こりうる．図 2.2.5 のように，X線の波長を λ ，入射角と反射角を θ ，周期的な面間隔を d ，試料の X線に対する屈折率を n とすると，光路差 $2nd \sin \theta$ が波長の整数倍に等しいという，ブラッグ条件式と呼ばれる以下の式(1)を満たしたときに強め合う．また， n は複素数で表され，実部が散乱強度，虚部が吸収に対応する量である．

$$2nd \sin \theta = m\lambda \quad (m : \text{整数}) \quad (1)$$

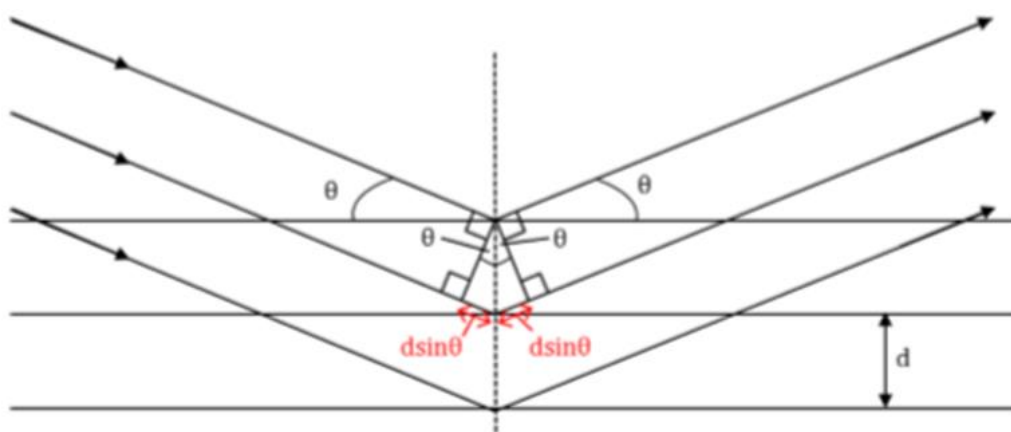


図 2.2.5 面間隔 d の結晶薄膜におけるブラッグ反射

ここで、試料は薄膜であるために試料体積が小さく、単に X 線を入射しても得られる信号強度が弱くなってしまうが、XRD では X 線の入射角を変化させて薄膜表面から深い部分にも X 線が達するために強い信号強度が得られる。また、測定において高分解能測定を行うために、モノクロメータと呼ばれる完全性の高い単結晶からなる光学素子を通して単色性と平行性の高い光をサンプルに照射させた。

一方で、同装置により微小角入射 X 線回折 (GIXD : Grazing Incident X-ray Diffraction) も行った。GIXD は、X 線を全反射角近傍で入射することにより、試料に垂直な方向の反射面で散乱した X 線が生じる回折を測定する手法である。X 線は物質内で空気に対する屈折率が 1 よりも小さいため、可視光の場合と逆に、試料に入射された X 線は侵入角度が入射角よりも小さくなり、試料に浅い角度で入射された X 線は全反射を起こしうる。非常に浅い入射角で X 線を照射すると、表面で全反射する成分と、屈折して薄膜中に侵入する成分に分かれる。全反射した X 線は試料の表面部のみを伝播し、この薄膜中に侵入した X 線が結晶内の電子によって反射し、回折した X 線を観測することにより、極薄膜の結晶構造を観測することができる。また、X 線を微小角入射することにより照射面積が広がるため、極薄膜であっても高い強度の信号を得ることが可能である。

結晶の X 線回折においては、格子面に対応した不連続で鋭いピークが表れるが、非晶質の場合には X 線の散乱が不規則に起こり、連続的でブロードなピークが表れる。そのためにピークがどの物質由来のものか、構造分析が困難となる。非晶質では、特に基板からの散乱が強くなるために GIXD による測定が有効である。

2.2.2 表面分析

原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope)は走査プローブ顕微鏡(SPM : Scanning Probe Microscope)という表面観察装置の一種である。SPM は、先のとがったプローブと試料との間に働く相互作用を利用した顕微鏡のことを言うが、AFM では原子間力を用いて測定が行われる。プローブと試料間の距離を数 nm ほどにすると、プローブの付いたカンチレバーが原子間力によってたわむ。カンチレバーに照射されたレーザーの反射光の位置変化からたわみ量を測定して表面が分析される。

プローブの動作は、以下のとおりである。プローブは、x, y, z 方向に独立に制御されるピエゾ素子を用いた機構に接続され、プローブと試料間の原子間力が一定となるように試料の表面を動く。プローブが x, y 方向に動いた時の z 素子の駆動電圧を変位量に換算して画像化したものを AFM 像といい、AFM 像は試料表面の評価に用いられる。

本実験の AFM 測定には、Oxford Instruments Asylum Research 製 Cypher SPM を、プローブが断続的に試料表面に接触する AC モードで使用した。本測定では振動にブルードライブを用いてカンチレバーを駆動させた。一般にカンチレバーは共振周波数近傍およびそれ以下の周波数領域において単振動的振る舞いを示すが、AC モードのフィードバックループによって振動振幅が一定となるように位置調整が行われる。試料表面と断続的に相互作用するためにコンタクトモードと比較して試料との摩擦力が軽減する。また、スキャンサイズを縦横 2.0 μm の範囲をスキャンレート 2.44 Hz, 走査線量 512 本で測定して評価した。

2.2.3 抵抗率測定・I-V 特性評価・絶縁破壊電圧測定

本測定では、電極を作製した薄膜に対して、KEYSIGHT TECHNOLOGIES 製 B1505A パワー・デバイス・アナライザ / カーブトレーサを用いて電気特性を評価した。電極形成およびデバイス作製については5章において記述している。

まず、TLM(Transfer Length Method)を用いて、コンタクトの接触抵抗率 ρ_c を測定した。接触抵抗を知ることは、デバイスの動作にどう影響を及ぼすかを知る上で有用である。ここで、TLM 法について述べる⁽⁹⁾。

デバイスにおいては、電極として接触する金属の抵抗 R_m と金属と半導体界面の接触抵抗 R_c 、半導体自体の抵抗 R_{semi} がある。そのため抵抗の測定値 R_t は式(2)のようになる。また、 R_{semi} はシート抵抗 R_s を用いて式(3)で表される。ここで、接触する金属の抵抗 R_m は $R_m \ll R_c$ と比較的小さいために無視してよく、 R_t は式(4)と近似してよい。ここで、電極間の距離 L を変化させて抵抗値 R_t を測定し、x 軸に距離 L 、y 軸に測定した抵抗値 R_t をとってプロットする。式(4)より、抵抗値 R_t は距離 L に比例するので、プロットから傾き R_s/W の近似値を得ることができ、y 切片から接触抵抗 R_c の近似値も得られる。また、電極端から接触層の電圧が $1/e$ に減衰する距離、つまりコンタクトが有効だとみなせる距離 L_t はシート抵抗 R_s を用いて式(5)で表され、コンタクトの有効な長さを示す有用なパラメータとされる。ここで、金属と半導体界面付近の抵抗率 ρ を考えると、界面付近の微小区間 Δx について式(6)が成り立ち、これから Δx の極限を考えて式(7)が得られる。したがって、式(5)、(7)を用いて式(4)を式(8)のように変形出来るので、x 切片から L_t も知ることが出来る。

$$R_t = 2R_m + R_{semi} + 2R_c \quad (2)$$

$$R_{semi} = R_s \frac{L}{W} \quad (3)$$

$$R_t = R_s \frac{L}{W} + 2R_c \quad (4)$$

$$L_t = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_s}} \quad (5)$$

$$R_c = \rho \frac{\Delta x}{LW} \quad (6)$$

$$\rho_c = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} (\rho \Delta x) = R_c L_t W \quad (7)$$

$$R_t = \frac{R_s}{W}(L + 2L_t) \quad (8)$$

また、作製した MESFET を用いて、出力特性としてゲートに印加する電圧を 2 V から -14 V まで 0.5 V ずつ変化させ、それぞれの電圧でドレイン電圧を 0 V から 15 V まで 0.1 V ずつ変化させたときのドレイン電流を測定した。

次に、伝達特性として、ゲートに負電圧 V_g を印加し、ドレイン電流 I_d とドレイン電圧 V_d の関係を求めた。 V_g , I_d , 電気素量 q , キャリア密度 N_d , 膜厚 d , ゲート長 L とゲート幅 W を用いて、移動度 μ を式(9)によって算出した⁽¹⁰⁾。この時用いたキャリア密度は後述する C-V 測定から計算した値、膜厚は XRD 測定から計算した値を用いた。

$$\mu = \frac{(\frac{\Delta I_d}{\Delta V_g})_{max}}{(\frac{W}{L})qN_d d} \quad (9)$$

次に、作製したダイオードに対して、ゲートとソースを用いてゲートに印加する電圧を 0.01 V ずつ -3 V から 3 V まで変化させ、I-V 特性を評価した。ここで、電流密度 J と熱電子放出電流密度 J_s は、実効リチャードソン定数 A^* , ショットキー障壁の高さ ϕ_b , 温度 T , 電気素量 q , ボルツマン定数 k , 理想因子と呼ばれるパラメータ n , 印加電圧 V を用いて式(10)および式(11)として表される。ここで、 $V \gg kT/q$ のとき式(10)は式(12)と近似でき、両辺の対数をとれば式(13)が成り立つ。これから、縦軸に J , 横軸に V を半対数プロットすることで直線が得られ、その直線の勾配から n , 切片から ϕ_b を求めた⁽¹¹⁾。

また、障壁高さが不均一な場合は、算出した n の値が 1.1 より大きくなる⁽¹¹⁾。その場合、算出した ϕ_b , n はデバイス全体の障壁高さの平均値 ϕ_b^{00} , 障壁高さの正規分布の標準偏差 σ_{SBH} , バンド曲がり V_{bb} , q , n , k , T を用いて式(14), (15)として表され、2 式を連立して式(16)が得られる⁽¹¹⁾。ここで、ショットキー効果によって真の障壁高さは、式(17)で与えられる ϕ_{if} だけ小さくなる。また、障壁高さが均一な場合の障壁高さ ϕ_{homo} は、横軸に n , 縦軸に ϕ_b をとったグラフでの直線と式(18)で与えられる n_{if} との交点での障壁高さとして与えられる^{(12),(13)}。ただし、 N_D はキャリア密度、 ε_{oo} は光学的誘電率、 ε_s は半導体の静的誘電率、 ε_0 は真空の誘電率である⁽¹⁴⁾。

$$J = A^* T^2 e^{-\frac{q\phi_b}{kT}} (e^{\frac{qV}{nkT}} - 1) \quad (10)$$

$$J_s = A^* T^2 e^{-\frac{q\phi_b}{kT}} \quad (11)$$

$$J = J_s e^{\frac{qV}{nkT}} \quad (12)$$

$$\log J = \log J_s + \frac{qV}{nkT} \quad (13)$$

$$\phi_b - \phi_b^{00} = - \frac{q\sigma_{SBH}^2 V_{bb}^{\frac{2}{3}}}{2n^{\frac{2}{3}} kT} \quad (14)$$

$$n - 1 \approx \frac{q\sigma_{SBH}^2}{3n^{\frac{2}{3}} kT V_{bb}^{\frac{1}{3}}} \quad (15)$$

$$\phi_b = - \frac{3}{2} V_{bb} n + \phi_b^{00} + \frac{3}{2} V_{bb} \quad (16)$$

$$\phi_{if} = \left(\frac{q^3 N_D}{8\epsilon_{oo}^2 \epsilon_s \epsilon_0^3} V_{bb} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (17)$$

$$n_{if} = \frac{1}{1 - \frac{\phi_{if}}{4} V_{bb}^{-1}} \quad (18)$$

また、作製したダイオードにおいてゲート電極に高電圧、ソース電極に低電圧を印加して絶縁破壊電界の測定を行った。デバイスに印加する電圧を大きくしていくと、限度を超えると突然大電流を流すようになる。この時の電圧を絶縁破壊電圧といい、この絶縁破壊電圧を絶縁材料の厚さで割ると絶縁耐力が得られる。0 V から-0.05 V ずつゲートに印加する電圧を減らしていき、電極を破壊して、絶縁破壊に至ったときの電圧を確かめた。また、絶縁破壊について、本研究では、電流密度の増加が急激に起こる電圧、つまり、横軸に印加電圧をとり縦軸に電流密度をとったグラフの傾きが最大値をとるときを絶縁破壊と定義した。

2.2.4 C-V 測定

本測定では、TLM 測定などで用いたのと同じ装置、KEYSIGHT TECHNOLOGIES 製 B1505A パワー・デバイス・アナライザ / カーブトレーサと、作製した薄膜上に形成したダイオードを用いて C-V 測定を行った。測定は 0 V から -2 V まで 0.1 V 毎に電圧を印加し、0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 20.0 Hz の低周波数, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000, 10000, 20000, 40000, 60000, 80000, 100000, 200000, 400000, 600000, 800000, 1000000, 2000000, 4000000, 5000000 Hz の高周波数に対して sin 波形となるように行った。ここで、C-V 測定の原理⁽¹⁵⁾について説明する。

並列接続とみなした時の空乏層容量 C は金属に帯電した電荷 Q_m と印加電圧, または半導体に帯電した電荷 Q_s と印加した電圧によって式(19)のように表される。また, Q_s は電気素量 q , キャリア密度 N , 電極の面積 A とゲート電極の幅 W から式(20)として得られる。 C は真空の誘電率 ϵ_0 , 半導体の比誘電率 K_s , A と W によって式(21), あるいは q , K_s , ϵ_0 , A , 印加電圧 V_r と, 拡散電位 V_{bi} によって式(22)として表せる。

したがって, 式(19)～(22)より, 式(23)および式(24)が得られる。式(25)によって与えられる金属と半導体界面からの深さ方向 x , つまり空乏層厚さ x における不純物密度が $N(x)$ である。

ここで, C-V 測定によって C と V_r の関係を求めると, 空乏層内のキャリア密度 N が一様に分布していると仮定すれば, 横軸に V_r , 縦軸に C^{-2} をとって測定値をプロットすることで式(22)より近似直線が得られ, その直線の勾配 $\frac{dC^{-2}}{dV_r}$ から N , 二次的に切片から V_{bi} が計算できる。

$$C = \frac{dQ_m}{dV} = -\frac{dQ_s}{dV} \quad (19)$$

$$Q_s = qA \int_0^w N dx \quad (20)$$

$$C = \frac{K_s \varepsilon_0 A^2}{W} \quad (21)$$

$$C^2 = \frac{qK_s \varepsilon_0 A^2 N}{2(V_r + V_{bi})} \quad (22)$$

$$\frac{dC}{dV} = -\frac{C^3}{qK_s \varepsilon_0 A^2 N(x)} \quad (23)$$

$$\frac{d(C^{-2})}{dV} = \frac{2}{qK_s \varepsilon_0 A^2 N(x)} \quad (24)$$

$$x = \frac{K_s \varepsilon_0 A}{C} \quad (25)$$

第3章 GaO_xを主とした混晶薄膜に対するエッチング手法

3.1 エッチングを行うにあたって

デバイス作製においては、薄膜の形状加工や電極作製する際にエッチング加工を行う。したがって、MESFET および SBD の作製を目指す本研究ではエッチング条件を明らかにする必要がある。そこで、次世代に活躍が期待される α -Ga₂O₃ 薄膜を用いた混晶薄膜のデバイス化を見据えて、(Al_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜を主として、(Cr_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜、(In_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜、(Fe_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜について混晶の比率 x を変更してそれぞれエッチングを行った。ここで、(Al_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜と (Cr_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜の組成比については XRD 測定から算出し、(In_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜と (Fe_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜の組成比については溶液のモル濃度と搬送ガス流量の比から算出した。

また、エッチング液は 18% に希釈した BHF (Buffered Hydrogen Fluoride), Al Etchant, Cr Etchant の 3 種類を用いた。BHF は常温, Al Etchant は 135°C, Cr Etchant は 65°C にして使用した。エッチング液の温度を変更した場合は各節にて補足説明を行う。ここで、Al Etchant と Cr Etchant の成分を表 3.1(a), (b) に示す。

表 3.1(a) Al Etchant の成分

Al Etchants	HNO ₃	CH ₃ COOH	H ₃ PO ₄	H ₂ O
(%)	5-15	5-15	60-80	10-20

表 3.1(b) Cr Etchant の成分

Cr Etchants	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	HClO ₄	H ₂ O
(%)	10-20	5-10	70-85

3.2 エッチングに用いた混晶薄膜の作製条件

それぞれの薄膜は表 3.2(a)～表 3.2(h)の条件で c 面サファイア基板上に成膜した。また、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜においては成膜前にバッファ層として GaO_x 薄膜を成膜した。ここで、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜、 $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜、 $(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜の作製において、搬送ガス流量と溶液の濃度を変更することで混晶の比率 x を変化させた。混晶の組成比を導出する際に、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜と $(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜については溶液濃度と搬送ガスから算出し、その他の薄膜に関しては XRD より算出した。また、成膜前に、アセトン、イソプロパノール、超純水の順に超音波振動を 4 分間ずつかけて洗浄を行い、各表において、搬送ガスの文字が同色のものでそれぞれ成膜を行った。

$(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜の成膜においては、表 3.2(a)に成膜条件を示す。XRD から、Al 側と Ga 側の搬送ガスを 0.0 と 5.0, 1.0 と 4.0, 2.0 と 3.0, 1.8 と 3.3 L/min にしたものは、Al と Ga の比率がそれぞれ 0:100, 11:89, 18:82 または 25:75, 12:88 である。また、成膜時間は全て 20 分であり、Si をドーピングするときは Ga 側の溶液に Ga に対してモル濃度にして 0.075% の割合で(3-シアノプロピル)ジメチルクロロシランを添加した。Al と Ga の比率が 11:89, 12:88 のときに Si をドーピングした。

$(\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜の成膜においては、表 3.2(b), (c)に成膜条件を示す。XRD から、表 3.2(b)について、Cr 側と Ga 側の搬送ガスを 5.0 と 0.0, 1.3 と 3.8, 1.0 と 4.0 L/min にしたものは、Cr と Ga の比率がそれぞれ 100:0, 20:80, 42:58 である。また、成膜時間は 20:80 の薄膜は 15 分で、他の薄膜は 20 分である。XRD から、表 3.2(c)については Cr と Ga の比率は 32:68 となり、成膜時間は 14 分 10 秒である。Cr と Ga の比率が 100:0 の薄膜のみ O_3 ガスで反応支援をしておらず、その他の薄膜では O_3 ガスを濃度 10.0 g/m^3 で 1.5 L/min だけ流した。

$(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜の成膜においては、表 3.2(d), (e), (f)に成膜条件を示す。搬送ガス流量と溶液濃度から、In 側と Ga 側の搬送ガスを 1.5 と 3.5, 4.0 と 1.0 L/min にしたものは、In と Ga の比率がそれぞれ 30:70, 80:20 である。また混晶にした薄膜の成膜時間は 25 分、単結晶薄膜は 20 分成膜し、バッファ層は全ての薄膜において 20 分成膜した。

$(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜の成膜においては、表 3.2(g), (h)に成膜条件を示す。搬送ガス流量と溶液濃度から、Fe 側と Ga 側の搬送ガスを 2.0 と 3.0, 3.5 と 1.5 L/min にしたものは、Fe と Ga の比率がそれぞれ 40:60, 70:30 である。全ての薄膜について 20 分成膜した。また、単結晶薄膜では O_3 ガスを濃度 10.0 g/m^3 で 1.5 L/min だけ流したが、その他の薄膜では O_3 ガスで反応支援をしていない。

表 3.2(a) $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ の成膜条件

	Ga_2O_3	Al_2O_3
Solute	$\text{Ga}(\text{acac})_3$	$\text{Al}(\text{acac})_3$
Solvent (Mixing ratio)	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$
Concentration (mol/L)	0.02	0.04
Temperature (°C)	400	
Substrate	C-sapphire	
System	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	N_2 5.0, 4.0, 3.3, 3.0	N_2 0.0, 1.0, 1.8, 2.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	N_2 1.0	
Assist gas (flow rate) (L/min)	-, O_3 1.5 (10.0 g/m ³)	
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 3.2(b) $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ の成膜条件

	Ga_2O_3	Cr_2O_3
Solute	$\text{Ga}(\text{acac})_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Solvent (Mixing ratio)	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$
Concentration (mol/L)	0.02	0.04
Temperature (°C)	400	
Substrate	C-sapphire	
System	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	N_2 4.0, 3.8, 0.0	N_2 1.0, 1.3, 5.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	N_2 1.0	
Assist gas (flow rate) (L/min)	-, O_3 1.5 (10.0 g/m ³)	
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 3.2(c) $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ の成膜条件

	Ga_2O_3	Cr_2O_3
Solute	$\text{Ga}(\text{acac})_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Solvent (Mixing ratio)	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$
Concentration (mol/L)	0.02	0.03
Temperature (°C)	400	
Substrate	C-sapphire	
System	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	N_2 4.0	N_2 1.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	N_2 1.0	
Assist gas (flow rate) (L/min)	O_3 1.5 (10.0 g/m ³)	
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 3.2(d) In_2O_3 の成膜条件

		In_2O_3
Solute	:	$\text{In}(\text{acac})_3$
Solvent (Mixing ratio)	:	di H_2O , HCl (99.5:0.5)
Concentration (mol/L)	:	0.02
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	:	400
Substrate	:	C-sapphire
System	:	Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N_2 5.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:	N_2 2.0
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)

表 3.2(e) $(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 作製時におけるバッファ層の成膜条件

		Ga_2O_3
Solute	:	$\text{Ga}(\text{acac})_3$
Solvent (Mixing ratio)	:	di H_2O , HCl (99.5:0.5)
Concentration (mol/L)	:	0.02
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	:	400
Substrate	:	C-sapphire
System	:	Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N_2 2.5
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:	N_2 4.5
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)

表 3.2(f) $(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ の成膜条件

		Ga_2O_3	In_2O_3
Solute	:	$\text{Ga}(\text{acac})_3$	InCl_3
Solvent (Mixing ratio)	:	di H_2O , HCl (99.5:0.5)	di H_2O
Concentration (mol/L)	:	0.02	0.05
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	:	400	
Substrate	:	C-sapphire	
System	:	Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N_2 3.5, 1.0	N_2 1.5, 4.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:	N_2 1.0	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 3.2(g) Fe₂O₃ の成膜条件

		Fe ₂ O ₃
Solute	:	Fe(acac) ₃
Solvent (Mixing ratio)	:	di H ₂ O, HCl(99.5:0.5)
Concentration (mol/L)	:	0.02
Temperature (°C)	:	400
Substrate	:	C-sapphire
System	:	Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 5.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 0.0
Assist gas(flow rate) (L/min)	:	O ₃ 1.5 (10.0 g/m ³)
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)

表 3.2(h) (Fe_xGa_(1-x))₂O₃ の成膜条件

		Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NH ₃ aq(5%)
Solute	:	GaCl ₃ aq	FeCl ₃ · 6H ₂ O	NH ₃ aq(28%)
Solvent (Mixing ratio)	:	di H ₂ O	di H ₂ O	di H ₂ O
Concentration (mol/L)	:	0.1	0.1	
Temperature (°C)	:		325,335,350	
Substrate	:		C-sapphire	
System	:	Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)		
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 3.0, 1.5	N ₂ 2.0, 3.5	N ₂ 2.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:		N ₂ 1.0	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)		

3.3 BHF に対する混晶薄膜のエッチング

まず、エッチングに際してマスクとして SiO_x を用いるために、 SiO_x のエッチング条件が必要となる。そこでまず、PECVD を用いて薄膜上に SiO_x を成膜した後、スピスコートにより薄膜全面に満遍なくフォトリソグリス液を塗布し、フォトリソグラフィを行ってマスクパターンを描画した後、現像して 120°C で 3 分間熱してフォトリソグリスを固めた。その後 BHF でマスクのない部分の SiO_x をエッチングし、BHF では SiO_x を $16.3\sim 22.8\text{ nm/s}$ でエッチング出来ることを確認した。

ここで、混晶薄膜をエッチングするための準備も必要である。まずスピスコートにより薄膜全面に満遍なくフォトリソグリス液を塗布し、フォトリソグラフィを行ってマスクパターンを描画した後、現像して 120°C で 3 分間熱してフォトリソグリスを固めることでエッチングレートを測定できるようにした。

3.2 で作製したそれぞれの薄膜に関して BHF でエッチングした結果を図 3.3(a)～(f)に示す。ここで、横軸はエッチングした時間、縦軸はエッチング出来た深さを示す。

図より、エッチング深さに変化が見られないため、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜、 $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜をエッチングすることは出来ないことがわかる。

$(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜に関しては InO_x 単体のときと In と Ga の比率が 80:20 のときではエッチング出来なかった。図では、 In と Ga の比率が 80:20 のときにはエッチング出来ているように見受けられるが、作製した $(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ と十分に厚いため、段差計の測定誤差に起因するもので実際にはエッチング出来ていないと判断できた。また、 In と Ga の比率が 30:70 のとき約 1.5 nm/s でエッチング出来た。また、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜について XRD と GIXD で結晶性を評価したところ図 3.3(g)と図 3.3(h)のようになり、GIXD の結果から In の比率が 30%の薄膜については In を含んでいるものの非晶質であったと考えられる。ここで、結晶性の観点から考察を行う。エッチングは、電子の動く特定の軌道・電子に対してエッチング溶剤が求殻反応や求電子反応を起こすものとして考えられる。薄膜が結晶質の場合、原子を構成する軌道は一樣となり、組成比による軌道の構成割合はあるものの構成原子に特有の軌道が作られるために、溶剤によるエッチングの指向性を判断できるものと考えられる。一方で、薄膜が非晶質の場合、原子を構成する軌道は一樣でなく、原子同士の結合自体が複雑になっており、その結合に求殻反応および求電子反応を起こしやすいために容易にエッチングされるのだと考えられる。したがって、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜が非晶質になったために In と Ga の比率が 30:70 のときにはエッチング出来たと考えられる。

$(\text{Fe}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜についてはエッチング出来なかったが、 325°C で成膜したものについてのみエッチング出来た。また、 $(\text{Fe}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜について XRD で結晶性を確認したところ図 3.3(i)のようになり、 325°C で成膜した薄膜に関しても大きな違いは見受けられなかったため、成膜温度が低いことで結晶が脆いことが考えられる。

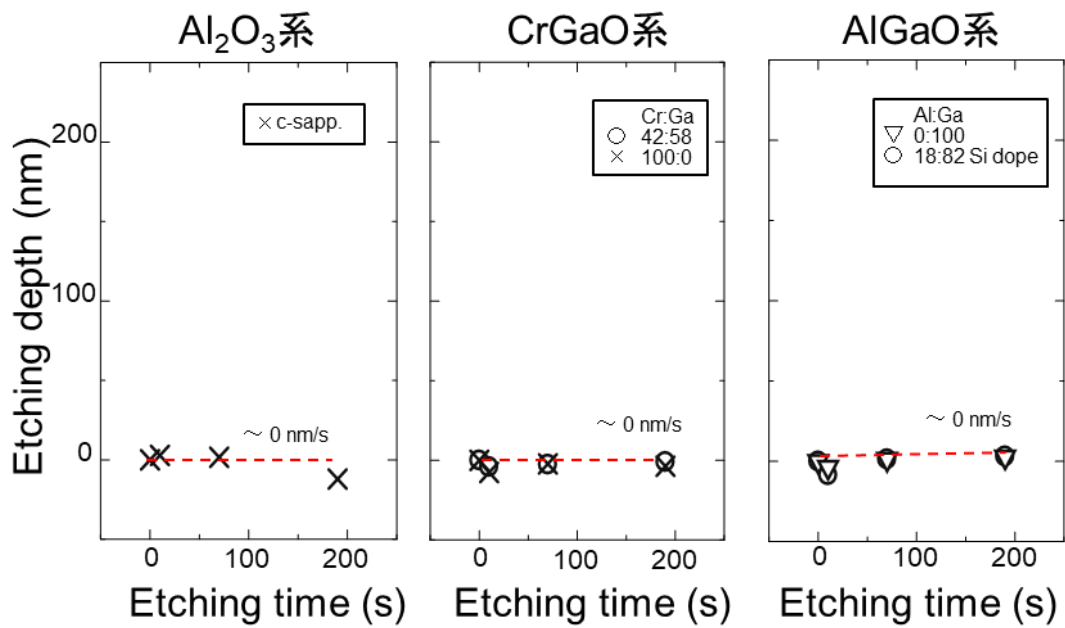


図 3.3(a)
Al₂O₃ のエッチング

図 3.3(b)
CrGaO のエッチング

図 3.3(c)
AlGaO のエッチング

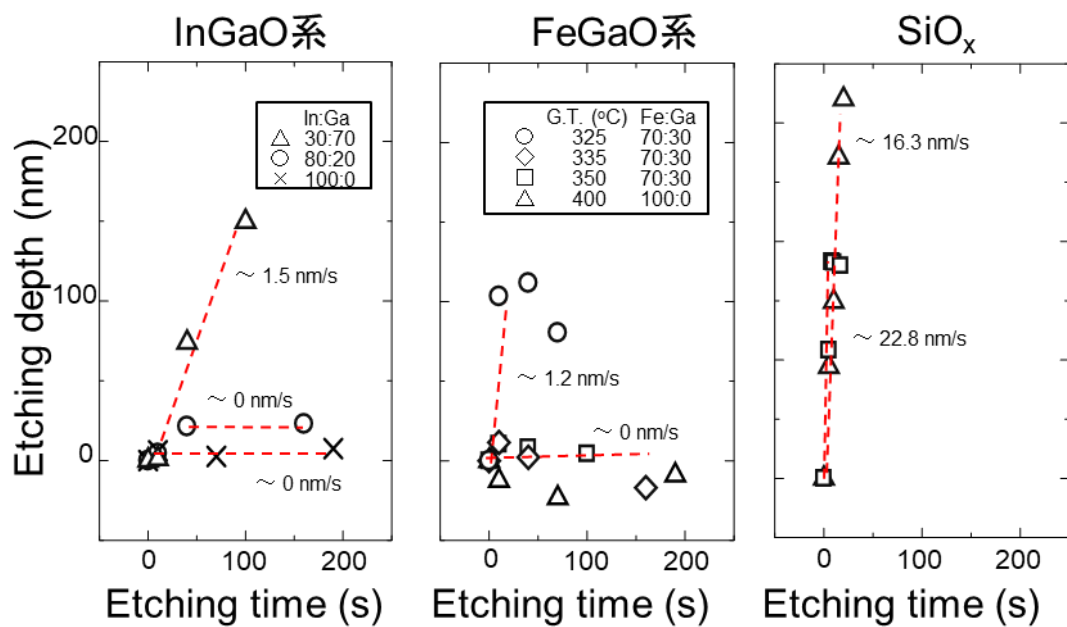


図 3.3(d)
InGaO のエッチング

図 3.3(e)
FeGaO のエッチング

図 3.3(f)
SiO_x のエッチング

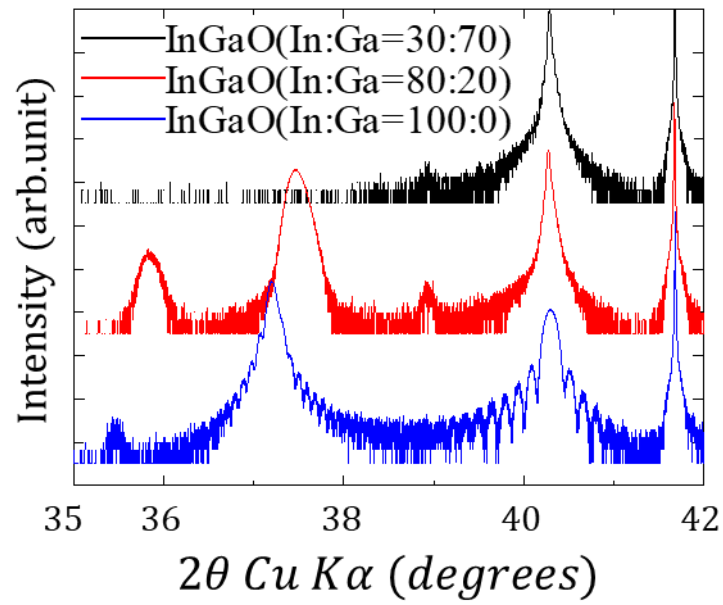


図 3.3(g) $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜における XRD 結果

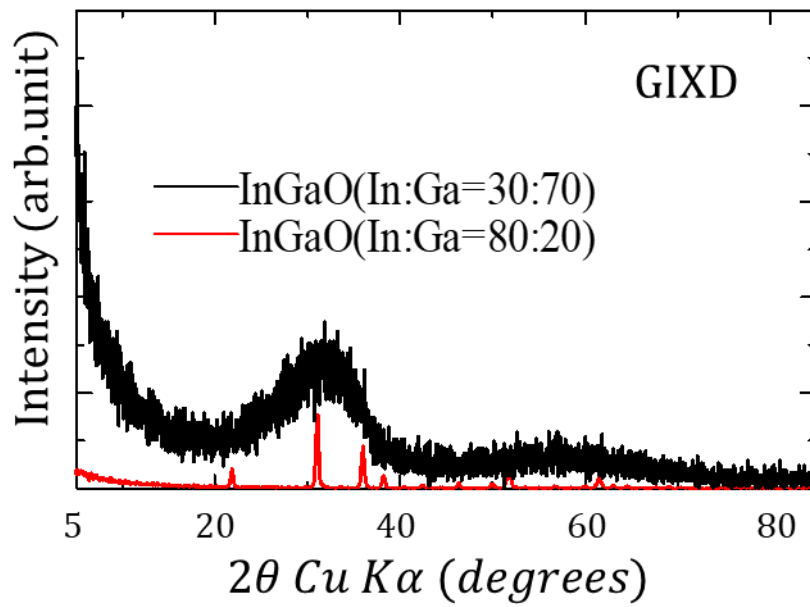


図 3.3(h) $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜における GIXD 結果

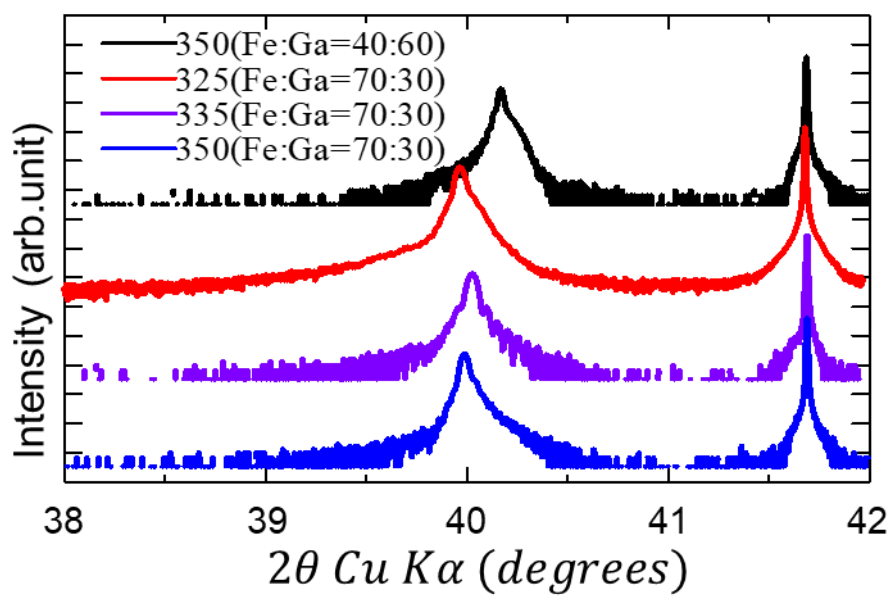


図 3.3(i) $(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜における XRD 結果

3.4 Al Etchant に対する混晶薄膜のエッチング

ここでも、混晶薄膜をエッチングするための準備が必要である。まず同様に PECVD を用いて薄膜上に SiO_x を成膜した後、スピコートによって薄膜全面に満遍なくフォトレジスト液を塗布し、フォトリソグラフィを行ってマスクパターンを描画した後、現像して 120°C で3分間熱してフォトレジストを固めた。その後 BHF でマスクのない部分の SiO_x をエッチングし、アセトンでフォトレジストを除去することでエッチングレートを測定できるようにした。

3.2 で作製したそれぞれの薄膜に関して Al Etchant でエッチングした結果を図 3.4(a)～(d) に示す。ここで、横軸はエッチングした時間、縦軸はエッチング出来た深さを示す。

図において時間に対するエッチング深さの変化より、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜、 $(\text{Fe}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜に関してはエッチング出来たが、 $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜はエッチング出来ないことが読み取れる。

$(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜について、Si ドーピングを行わないとき、Al と Ga の比率が 100:0, 0:100 のときはそれぞれ約 0.4 nm/s, 10.0 nm/s でエッチング出来た。Si ドーピングを行ったときについては、Al と Ga の比率が 12:88 のときは約 1.0 nm/s でエッチング出来たが、比率が 11:89 のときと 25:75 のものに関してはエッチング可能なことは確認出来たものの、今回の実験ではエッチング時間を長くし過ぎてしまったため、それぞれエッチング速度を特定はできなかった。

$(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜について、In と Ga の比率が 30:70, 80:20 のときは共に約 50 nm/s でエッチング出来た。 InO_x 単体のときは約 5.5 nm/s でエッチング出来たため、前述の In と Ga の比率が 30:70 の薄膜が非晶質であるという問題を考慮しても、 InO_x と GaO_x を混晶にすることでエッチング速度が劇的に速くなる可能性があることがわかった。

$(\text{Fe}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜について、Fe と Ga の比率が 40:60, 70:30 のときは、 $325\sim 350^\circ\text{C}$ という成膜温度に関わらず約 10.0 nm/s でエッチング出来た。 FeO_x 単体でのエッチング速度が約 3.5 nm/s であったため、 FeO_x と GaO_x を混晶にすることでエッチング速度が速くなることがわかった。

また、Al Etchant で SiO_x をエッチング出来るか確認するために、c 面サファイア上に成膜した $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜に PECVD を用いて SiO_x を成膜した後、フォトレジスト液をスピコートによって薄膜全面に満遍なく塗布し、マスクをしてフォトリソグラフィを行い現像して 120°C で3分間熱した。その後 BHF でマスクのない部分の SiO_x をエッチングし、Al Etchant では SiO_x をエッチング出来ないことを確認した。結果を図 3.4(f)に示す。

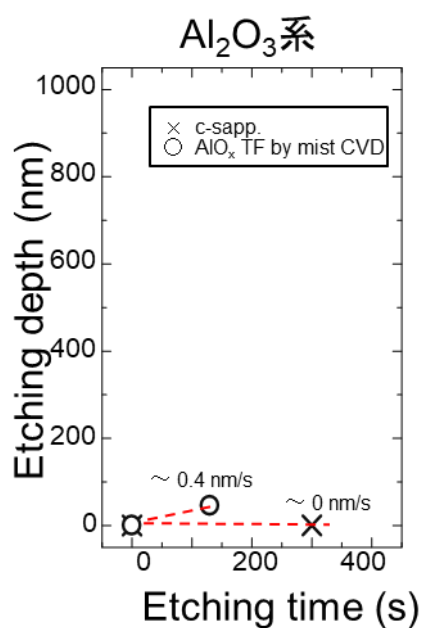


図 3.4(a)

Al₂O₃ のエッチング

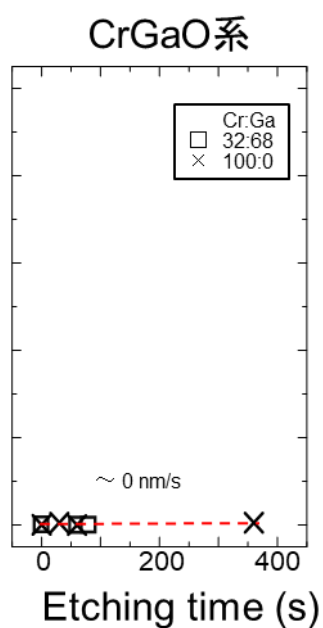


図 3.4(b)

CrGaO のエッチング

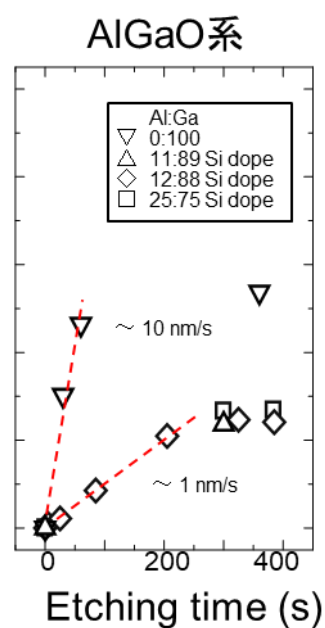


図 3.4(c)

AlGaO のエッチング

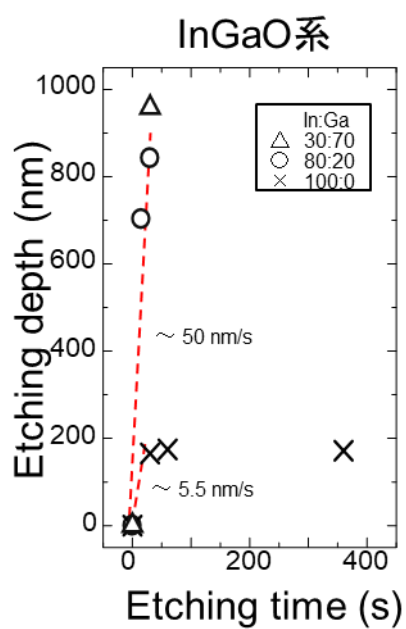


図 3.4(d)

InGaO のエッチング

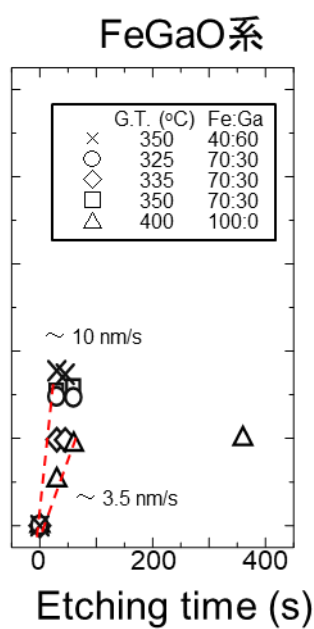


図 3.4(e)

FeGaO のエッチング

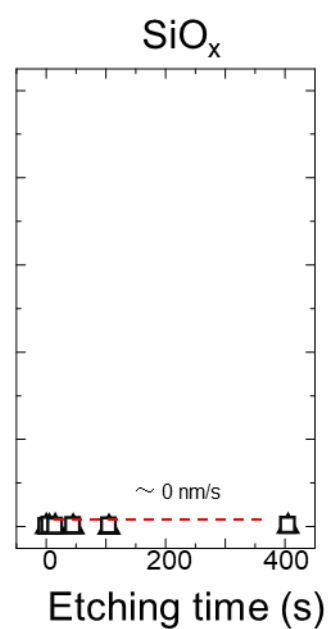


図 3.4(f)

SiO_x のエッチング

3.5 Cr Etchant に対する混晶薄膜のエッチング

3.4 と同様に PECVD を用いて薄膜上に SiO_x を成膜した後、スピncコートによって薄膜全面に満遍なくフォトレジスト液を塗布し、フォトリソグラフィを行ってマスクパターンを描画した後、現像して 120°C で 3 分間熱してフォトレジストを固めた。その後 BHF でマスクのない部分の SiO_x をエッチングし、アセトンでフォトレジストを除去することでエッチングレートを測定できるようにした。

3.2 で作製したそれぞれの薄膜に関して Cr Etchant でエッチングした結果を図 3.5(a)～(d) に示す。ここで、横軸はエッチングした時間、縦軸はエッチング出来た深さを示す。また、エッチング液の温度 E.T.($^\circ\text{C}$) が図に記されていない場合は Cr Etchant の温度は全て 65°C である。

図において時間に対するエッチング深さの変化より、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜、 $(\text{Fe}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜に関してはエッチング出来ず、 $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜については Cr Etchant の温度が 63°C 以上でエッチング出来ることがわかる。また、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜に関しては、In と Ga の比率が 30:70 のときのみ約 3.6 nm/s でエッチング出来たが、他の薄膜ではエッチング出来なかった。

$(\text{Cr}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜について、Cr と Ga の比率が 20:80、100:0 の薄膜はエッチング液の温度が 65°C の時に共に約 0.7 nm/s でエッチング出来た。Cr と Ga の比率が 32:68 のとき、 50°C と常温ではエッチング出来なかったが、 63°C のとき約 0.2 nm/s でエッチング出来た。

また、Cr Etchant では SiO_x をエッチング出来るか確認するために、c 面サファイア上に PECVD を用いて SiO_x を成膜した後、フォトレジスト液をスピncコートによって薄膜全面に満遍なく塗布し、マスクをしてフォトリソグラフィを行い現像して 120°C で 3 分間熱した。その後 BHF でマスクのない部分の SiO_x をエッチングし、Cr Etchant では SiO_x をエッチング出来ないことを確認した。結果を図 3.5(f) に示す。

ここで、前述のとおり、In の比率が 30% の薄膜については In を含んでいるものの非晶質であったと考えられる。したがって、 $(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜は Cr Etchant でエッチング出来ず、非晶質化した薄膜の場合はエッチング出来る可能性がある。

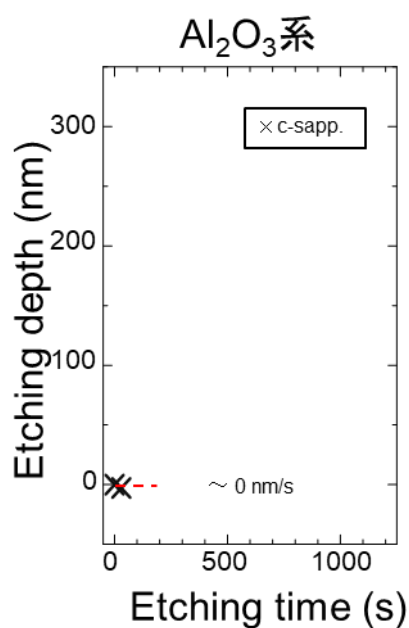


図 3.5(a)

Al₂O₃ のエッチング

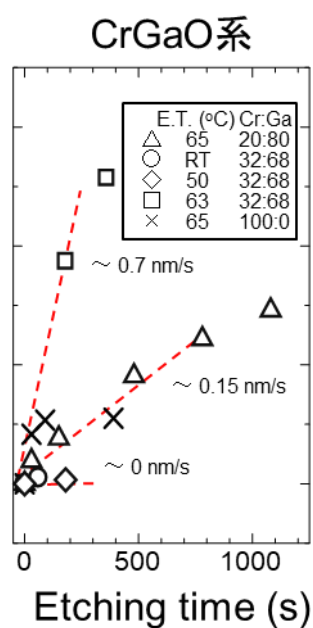


図 3.5(b)

CrGaO のエッチング

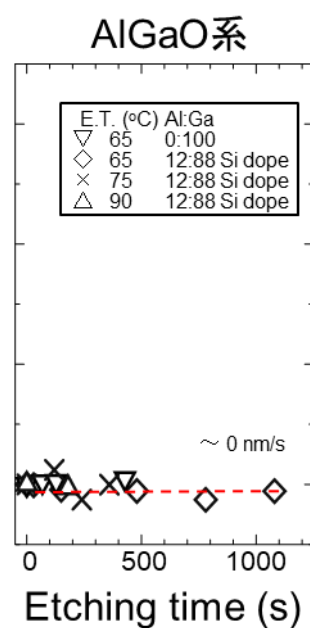


図 3.5(c)

AlGaO のエッチング

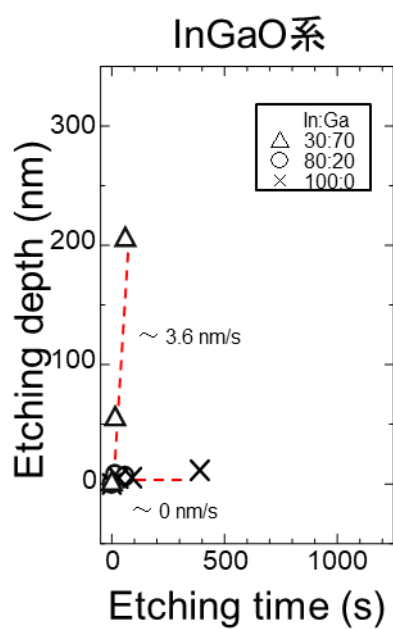


図 3.5(d)

InGaO のエッチング

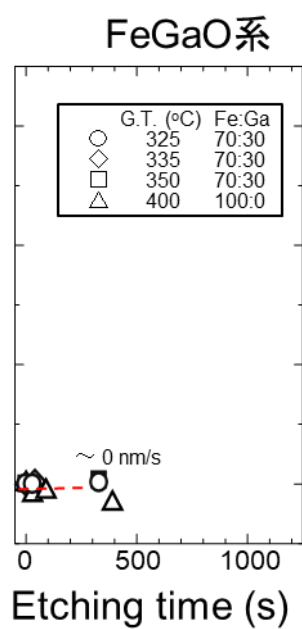


図 3.5(e)

FeGaO のエッチング

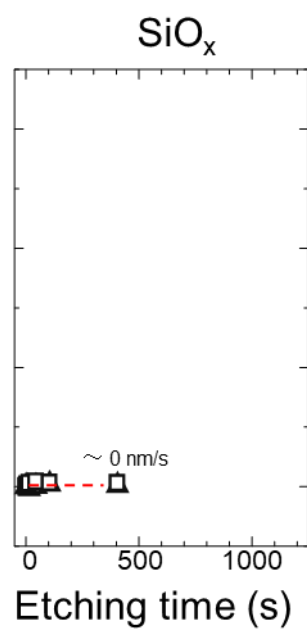


図 3.5(f)

SiO_x のエッチング

3.6 結論

c 面サファイア基板は BHF, Al Etchant, Cr Etchant のいずれでもエッチング出来なかった。用いた 3 種のエッチング液について, $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜は全て Al Etchant によってのみエッチングでき, $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜は全て Cr Etchant によってのみエッチングできた。つまり, 混晶薄膜の選択的エッチングが可能となり, この成果は Ga_2O_3 系デバイス形成に大いに役立つのである。

$(\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜は Cr Etchant と BHF ではエッチング出来ず, Al Etchant によってエッチング可能であるが, GaO_x と InO_x を非晶質化してしまったときのみ Cr Etchant と BHF でもエッチングされてしまう。

$(\text{Fe}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜は Al Etchant によってのみエッチング出来るが, 成膜温度を低下させることによって BHF でエッチング出来る可能性もある。これは, 成膜温度を変化させることで結晶の結合が弱くなったからであると考えられる。

第 4 章 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜の作製と評価

4.1 低抵抗化を目指した Ga_2O_3 薄膜の作製

はじめに, Sn をドーピングして $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の成膜を試みた. また, 成膜した薄膜について Sanwa 製デジタルマルチメータ PC720M を用いて抵抗を測定し, 低抵抗とならなければ作製条件を見直して新たに成膜を行った. また, ドーピング濃度は溶液に含まれる原料のモル濃度と搬送ガス流量比を操作して調整した. 作製条件を表 4.1(a) に示す. しかし, 表 4.1(a) に示す条件では低抵抗とならなかったために, 表 4.1(a) の Ga 側の溶液 50 ml と Sn 側の溶液 60 ml を混合してドーピング濃度を約 6% にして噴霧器を 1 つのみ用いて成膜を行った. それでも成膜した薄膜全ての抵抗値が, デジタルマルチメータでは測定できないほど高抵抗であった. ここで, 成膜した薄膜の結晶性が良くないために導電性がないのではないかと仮定し, 格子整合性を高めるためにバッファ層として $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜を成膜し, その上に Sn をドーピングした $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜を成膜した. この時の成膜条件を表 4.1(b), (c) に示す. それでもなお, デジタルマルチメータで測定できるほど低抵抗な薄膜の形成に至らないために, 薄膜のさらなる平滑化を目指して Sn のドーピング濃度を小さく⁽¹⁶⁾して表 4.1(d) の条件で, 次に硝酸が反応に悪影響を及ぼしているのではないかと仮定して表 4.1(e) の条件で成膜したが, とともに低抵抗とならなかった. そこで, 4 価の Sn を得るために必要だと参考にした反応プロセスを別の報告⁽¹⁷⁾を参考にして, 表 4.1(f) の化学反応式(1)から(2)へと見直して Sn 側に使用する溶媒に過酸化水素を用い, 成膜条件を表 4.1(g) のようにした. しかし, これも他のサンプル同様デジタルマルチメータで測定できるほど低抵抗にはならなかった.

しかし, 後日全ての試料に対して三菱ケミカル株式会社製高抵抗抵抗率計ハイレスター UP MCP-HT450 および低抵抗抵抗率計ロレスター GP MCT-T610 を用いて抵抗値を測定し直したところ, バッファ層として使用した $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜およびその上に Sn をドーピングした $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜を積層した薄膜の抵抗値が $10^4 \sim 10^6 \Omega/\square$ と比較的低抵抗であり, その他の薄膜は全て $10^{11} \sim 10^{14} \Omega/\square$ であることが確認できた. これは, Sanwa 製デジタルマルチメータの印加電圧が比較的小さいことによるものだと考えられる. そこで, バッファ層として使用した $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜に着目し, $(\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ 薄膜についてアンドープのものと Sn を 3% と 5% ドープしたものを成膜することとした.

表 4.1(a) Sn 1～5%ドーピングした Ga₂O₃ の成膜条件

		Ga ₂ O ₃	SnO ₂ (doped)
Solute	:	GaCl ₃ aq	SnCl ₂ ・2H ₂ O
Solvent (Mixing ratio)	:	di H ₂ O	di H ₂ O, HNO ₃ (99.8 : 0.2)
Concentration (mol/L)	:	0.1	0.005
Temperature (°C)	:		400
Substrate	:		C-sapphire
System	:	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 5.0	N ₂ 1.0～5.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 0.0	N ₂ 0.0～4.0
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V・0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 4.1(b) (Al_xGa_(1-x))₂O₃ バッファ層の成膜条件

		Ga ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Solute	:	GaCl ₃ aq	Al(acac) ₃
Solvent (Mixing ratio)	:	di H ₂ O	di H ₂ O, HCl (99.5 : 0.5)
Concentration (mol/L)	:	0.1	0.05
Temperature (°C)	:		400
Substrate	:		C-sapphire
System	:	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 2.5 or 3.5	N ₂ 2.5 or 1.5
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:		N ₂ , 1.0
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V・0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 4.1(c) (Al_xGa_(1-x))₂O₃ バッファ層上に成膜した Sn ドープ GaO_x の成膜条件

		Ga ₂ O ₃	SnO ₂ (doped)
Solute	:	GaCl ₃ aq	SnCl ₂ ・2H ₂ O
Solvent (Mixing ratio)	:	di H ₂ O	di H ₂ O, HCl, HNO ₃ (9968 : 28 : 4)
Concentration (mol/L)	:	0.3	0.015
Temperature (°C)	:		400 or 350
Substrate	:		C-sapphire, Buffer layer
System	:	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 5.0 or 2.5	N ₂ 3.0 or 2.5
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 0.0 or 1.0	N ₂ 2.0 or 1.0
Assist gas (flow rate) (L/min)	:		O ₃ 1.5 (10.0 g/m ³)
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V・0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 4.1(d) 平滑化を目指して成膜した低濃度 Sn ドープ GaO_x の成膜条件

	Ga ₂ O ₃	SnO ₂ (doped)
Solute	GaCl ₃ aq	SnCl ₂ · 2H ₂ O
Solvent (Mixing ratio)	di H ₂ O	di H ₂ O, HCl, HNO ₃ (496: 3: 1)
Concentration (mol/L)	0.1	0.0001
Temperature (°C)		400 or 350
Substrate		C-sapphire
System	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	N ₂ 5.0 ~ 1.0	N ₂ 1.0 ~ 5.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	N ₂ 0.0 ~ 4.0	N ₂ 0.0 ~ 4.0
Assist gas(flow rate)(L/min)		O ₃ 1.5 (10.0 g/m ³)
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 4.1(e) 平滑化を目指して成膜した低濃度 Sn ドープ GaO_x の成膜条件

	Ga ₂ O ₃	SnO ₂ (doped)
Solute	GaCl ₃ aq	SnCl ₂ · 2H ₂ O
Solvent (Mixing ratio)	di H ₂ O	di H ₂ O, HCl (248: 2)
Concentration (mol/L)	0.1	0.001
Temperature (°C)		400
Substrate		C-sapphire
System	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	N ₂ 5.0	N ₂ 1.0 ~ 5.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	N ₂ 0.0	N ₂ 4.0 ~ 0.0
Assist gas(flow rate)(L/min)		- , O ₃ 1.5 (10.0 g/m ³)
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 4.1(f) 4 価のスズを得るために必要な反応プロセス

(1)	$\text{SnCl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{SnCl}_3]^-$ $4[\text{SnCl}_3]^- + 10\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- + 12\text{Cl}^- \rightarrow 4[\text{SnCl}_6]^{2-} + \text{NH}_4^+ + 13\text{H}_2\text{O}$ $[\text{SnCl}_6]^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{SnO}(\text{OH})_2 + 6\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(2)	$\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

表 4.1(g) 反応プロセスを見直して成膜した Sn ドープ GaO_x の成膜条件

		Ga ₂ O ₃	SnO ₂ (doped)
Solute	:	GaCl ₃ aq	SnCl ₂ · 2H ₂ O
Solvent (Mixing ratio)	:	di H ₂ O	di H ₂ O, HCl, H ₂ O ₂ (200 : 2 : 1)
Concentration (mol/L)	:	0.1	0.01
Temperature (°C)	:		400
Substrate	:		C-sapphire
System	:	2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 5.0	N ₂ 1.0~5.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	:	N ₂ 0.0	N ₂ 4.0~0.0
Assist gas(flow rate)(L/min)	:		- , O ₃ 1.5 (10.0g/m ³)
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

4.2 (Al_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜の作製条件

(Al_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜の作製条件を表 4.2(a)～(c)に示す. Al 側の溶液について, 溶質にはアルミニウムアセチルアセトナート Al(acac)₃ を, 溶媒には超純水と塩酸を体積比 99.5 : 0.5 の割合で混合したものを用い, 溶液濃度を 0.05 mol/L とした. Ga 側の溶液には塩化ガリウム水溶液 GaCl₃ 水溶液を用い, 溶液濃度が 0.06 mol/L の時には超純水で希釈するのみとした. Ga 側の溶液濃度が 0.10 mol/L の時は, 塩化ガリウム水溶液 GaCl₃ 水溶液を超純水で希釈した溶液と塩酸と過酸化水素を体積比 250 : 2 : 1 の割合で混合したものを用い, それに対してさらに, Ga に対してモル濃度にして 3%または 5%のドーピング濃度となるように塩化スズ 2 水和物 SnCl₂ · 2H₂O を Ga 源に溶解し, (Al_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜に対してドーピングできるようにした. 超純水を用いることで副反応の影響を少なくし, 塩酸を加えることで水に不溶なアセチルアセトナートを可溶にした. 搬送・希釈ガスともに窒素を用い, 反応促進のために濃度 10.0 g/m³ のオゾン流量 1.5 L/min で全ての膜形成時に反応炉手前で供給した. ここで, Ga 側の搬送/希釈ガス流量を 2.5/1.0 または 5.0/0.0 L/min とした. また, 5%の Sn ドーピングを行わないときは Al 側の搬送/希釈ガス流量を 2.5/1.0 L/min に固定し, 行うときは 1.0/2.5, 2.5/1.0, 3.5/0.0 L/min とした. 詳しい流量の条件はそれぞれの図において Ga/Al の搬送ガスとして表す.

また, c 面サファイア基板に 400°C で成膜したが, 成膜前に, アセトン, イソプロパノール, 超純水の順に超音波振動を 4 分間ずつかけて洗浄を行った後反応炉上に配置し, 濃度 10.0 g/m³ のオゾンで 5 分間洗浄した. 成膜時間はそれぞれの薄膜につき合計で 10 分間とした.

ここで, 溶液濃度と搬送ガスから組成比を算出した. 表 4.2(a)のアンドープ薄膜について, Al と Ga の搬送ガスが 2.5 と 2.5, 2.5 と 5.0 L/min のものについては, Al と Ga の比率はそれぞれ 45:55, 29:71 である. また, 表 4.2(b)の Sn を 3%ドーピングした薄膜については Al と Ga の比率は 33:67 である. そして, 表 4.2(c)の Sn を 3%ドーピングした薄膜について, Al と Ga の搬送ガスが 1.0 と 2.5, 2.5 と 5.0, 3.5 と 2.5 L/min のものについては, Al と Ga の比率はそれぞれ 17:83, 20:80, 41:59 である.

以後, (Al_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜について論じるときは Al と Ga の比率を用いて議論する.

表 4.2(a) アンダーフープ($\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{O}_3$) 薄膜作製条件

	Ga_2O_3 (undoped)	Al_2O_3
Solute	: GaCl_3aq	$\text{Al}(\text{acac})_3$
Solvent (Mixing ratio)	: $\text{di H}_2\text{O}$	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$
Concentration (mol/L)	: 0.06	0.05
Temperature (°C)	: 400	
Substrate	: C-sapphire	
System	: 2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	: N_2 2.5 or 5.0	N_2 2.5
Dilution gas (flow rate) (L/min)	: N_2 1.0 or 0.0	N_2 1.0
Assist gas (flow rate) (L/min)	: O_3 1.5 (10.0 g/m ³)	
Ultrasonic transducer	: 2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 4.2(b) Sn を 3% ドープした($\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{O}_3$) 薄膜作製条件

	Ga_2O_3 (Sn 3% doped)	Al_2O_3
Solute	: $\text{GaCl}_3\text{aq}, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{acac})_3$
Solvent (Mixing ratio)	: $\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 (250 : 2 : 1)$	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$
Concentration (mol/L)	: 0.1	0.05
Temperature (°C)	: 400	
Substrate	: C-sapphire	
System	: 2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	: N_2 2.5	N_2 2.5
Dilution gas (flow rate) (L/min)	: N_2 1.0	N_2 1.0
Assist gas (flow rate) (L/min)	: O_3 1.5 (10.0 g/m ³)	
Ultrasonic transducer	: 2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

表 4.2(c) Sn を 5% ドープした($\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{O}_3$) 薄膜作製条件

	Ga_2O_3 (Sn 5% doped)	Al_2O_3
Solute	: $\text{GaCl}_3\text{aq}, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{acac})_3$
Solvent (Mixing ratio)	: $\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 (250 : 2 : 1)$	$\text{di H}_2\text{O}, \text{HCl} (99.5 : 0.5)$
Concentration (mol/L)	: 0.1	0.05
Temperature (°C)	: 400	
Substrate	: C-sapphire	
System	: 2 chamber - Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	: N_2 2.5 or 5.0	N_2 1.0 or 2.5 or 3.5
Dilution gas (flow rate) (L/min)	: N_2 1.0 or 0.0	N_2 2.5 or 1.0 or 0.0
Assist gas (flow rate) (L/min)	: O_3 1.5 (10.0 g/m ³)	
Ultrasonic transducer	: 2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

4.3 評価結果

常温での XRD の測定結果を図 4.3 (a)に示す. 図 4.3 (a)に示すように, 2θ の角度が 40.3° と 41.7° 付近に鋭いピークが現れた. α - Ga_2O_3 (0006)面由来のピークは 40.2° 付近に現れ, α - Al_2O_3 のピークは 41.7° 付近に現れる. これと, 40.3° 付近のピークは Al の比率が増すごとにピーク位置が α - Al_2O_3 側にシフトしていることも確認できることから, 図 4.3(a)の 40.3° 付近のピークが Ga_2O_3 と Al_2O_3 の混晶である $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 由来のものであろうことがわかる. しかし, ピーク位置より, Ga_2O_3 単体のものであることも十分に考えられ, Al_2O_3 の形成が行われていない可能性も否定しがたい. しかし, 三菱ケミカル株式会社製高抵抗抵抗率計ハイレスターUP MCP-HT450 および低抵抗抵抗率計ロレスターGP MCT-T610 を用いて抵抗値を測定したところ, 全ての薄膜の抵抗値が $10^4 \sim 10^6 \Omega/\square$ と比較的低抵抗であったために, いずれにせよ Al 側の溶液を導入することでドーピングに何らかの影響を及ぼすことが分かった. また, 図 4.3(a)において, ピーク位置が 41.7° のものに関しては, ピーク位置と全ての薄膜で同じ位置に見られることから c 面サファイア基板に由来するものであることがわかった. したがって, 得られた薄膜には c 軸配向した $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ が結晶化しているものであると推定出来る. また, 39° 付近のピークについては, ε - Ga_2O_3 のピークと考えられる⁽¹⁸⁾. 41.2° 付近のピークについては不明であるが, Ga_2O_3 と Al_2O_3 が混晶する際に生じたひずみに由来するものだと考えられる⁽¹⁹⁾.

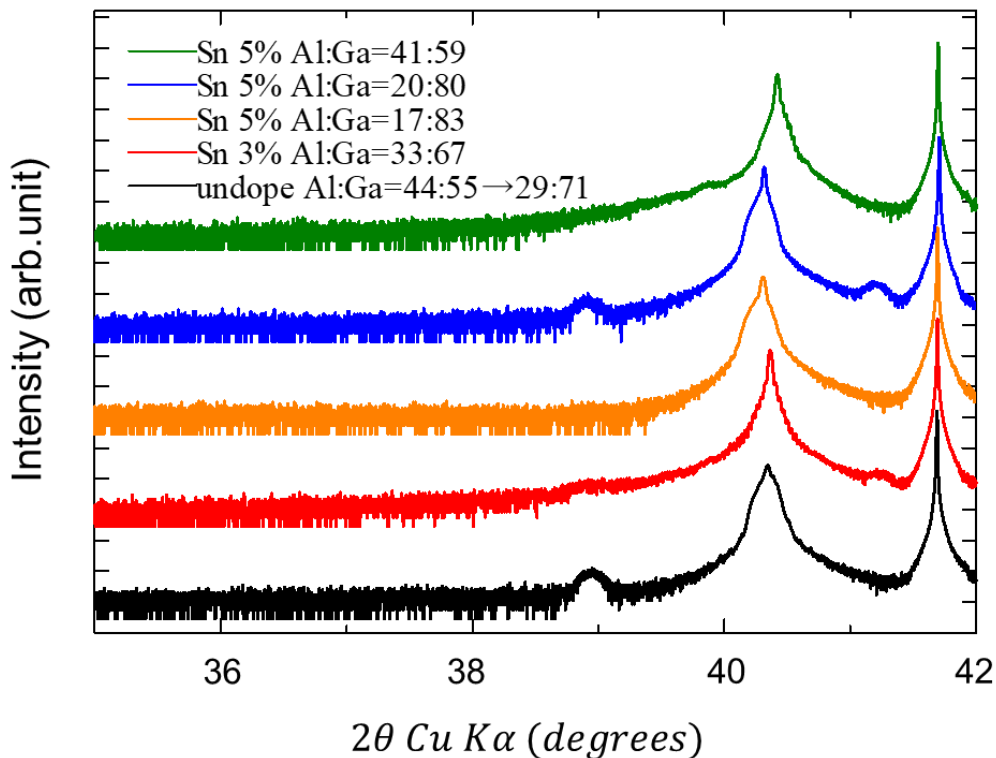


図 4.3(a) 2θ が $35^\circ \sim 42^\circ$ の時の XRD 測定結果

次に、XRD 測定を行った図 4.3(a)の薄膜の AFM 像は図 4.3(b)のようになった。図 4.3(b)より、RMS の値が 1.3~3.5 nm と平滑な膜であることがわかり、MESFET を作製するためにも必要となる均質な膜であると考えられた。

図 4.3(b)から、AFM 像から Sn をドーピングすることで膜が平坦化する可能性も考えられる⁽²⁰⁾。しかし、ドーピング濃度の多少によって滑らかになると判断するには早計である。また、c 面サファイア基板との格子整合性の観点から考えれば、Al の比率が多くなるにつれて基板との格子不整合が小さくなり、それに伴い表面粗さも緩和して膜は滑らかになると考えられる。

ここで、Al と Ga の比率が 17:83 と 41:59 の薄膜成膜時のガスの総流量が 8.5 L/min であり、20:80 の薄膜成膜時のガスの総流量が 10.0 L/min であることを考慮したい。Al と Ga の比率が 17:83、20:80 のとき RMS はそれぞれ 2.403 nm、1.333 nm であるので、成膜時のガス流量が多いほど、つまり、反応炉に原料となるミストが早く流れるほどに膜が滑らかになり、表面粗さが改善するのだと考えられる。また、Al と Ga の比率が 17:83、41:59 のときに RMS はそれぞれ 2.403 nm、1.554 nm であるので、成膜時のガスの総流量に関して同じ条件であった場合、Al の比率が多くなるにつれて膜が滑らかになることが考えられる。

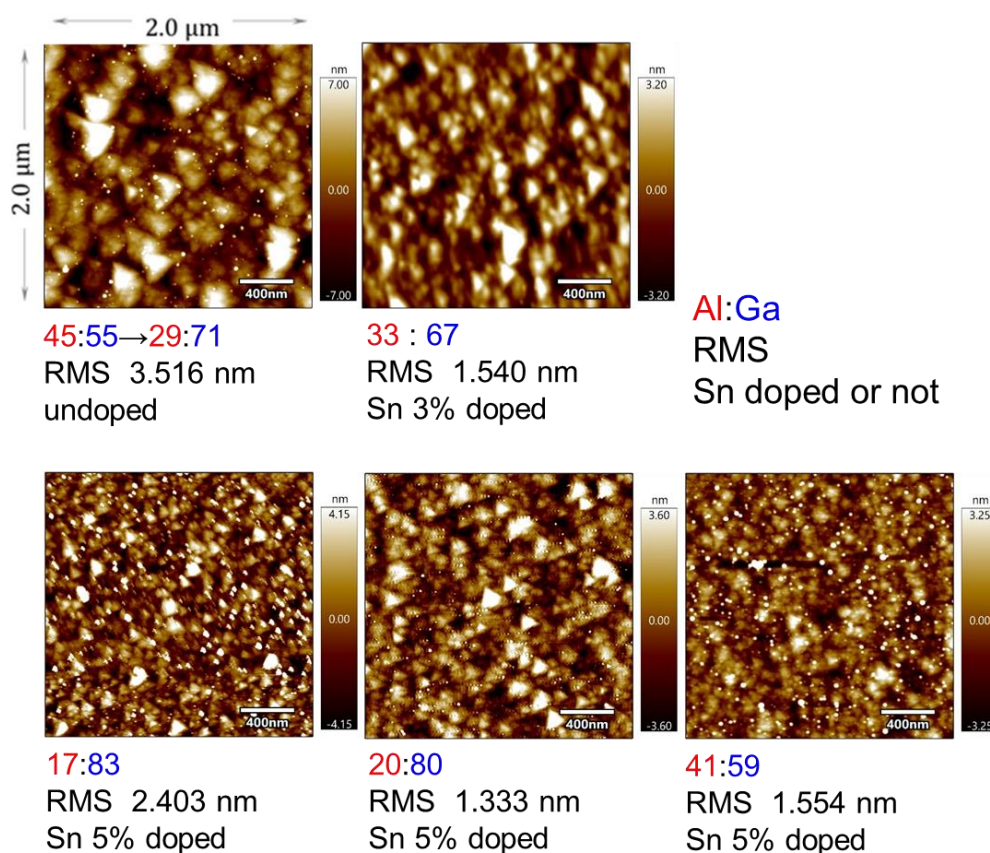


図 4.3(b) 各薄膜における AFM 像

第5章 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜を用いた MESFET の作製と評価

5.1 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜を用いた MESFET および SBD の作製

第4章で成膜した $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜の抵抗を、三菱ケミカル株式会社製高抵抗抵抗率計ハイレスターUP MCP-HT450 および低抵抗抵抗率計ロレスターGP MCT-T610 を用いて測定し、最も低い抵抗値をとった2サンプルを用いてデバイスの作製を行った。1つはアンドープの薄膜であり、Ga側とAl側の搬送ガスを2.5/2.5 L/min で5分間成膜した後5.0/2.5 L/min で成膜したAlとGaの比率が44:56の薄膜上に29:71の薄膜を成膜したものである。もう1つはGa側とAl側の搬送ガスを2.5/2.5 L/min で10分間成膜したSnを3%ドーピングしたAlとGaの比率が33:67の薄膜である。

以下にMESFETの作製手順を記す。まず、成膜した薄膜上にPECVDを用いて SiO_x を成膜した後、スピコートによって薄膜全面に満遍なくフォトリソレジスト液を塗布し、フォトリソグラフィを行ってマスクパターンを描画した後現像して、 120°C で3分間熱してフォトリソレジストを固めた。その後BHFでマスクのない部分の SiO_x をエッチングし、アセトンでフォトリソレジストを除去して、 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 上に SiO_x をパターン形成する。その後、 SiO_x 膜のない部分の $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜を 135°C のAl Etchantでエッチングした。次に、BHFで SiO_x を完全に除去した上で、スピコートによって薄膜全面に満遍なくフォトリソレジスト液を塗布し、フォトリソグラフィを行って2つ目のマスクパターンを描画した後現像して、 120°C で3分間熱してフォトリソレジストを固めた。ここで、マスクのない部分の $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜上にスパッタによりTiを、その上から蒸着によってAuを積層し、リフトオフ工程によってフォトリソレジスト部分を完全に取り除き、オーミック接触となるようなソース・ドレイン電極を形成した。その後同様に、スピコートによって薄膜全面に満遍なくフォトリソレジスト液を塗布し、フォトリソグラフィを行って3つ目のマスクパターンを描画した後現像して、 120°C で3分間熱してフォトリソレジストを固めた。最後に、マスクのない部分の $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜上にスパッタによって AgO_x を、蒸着によってAuを積層した後、リフトオフ工程によってフォトリソレジスト部分を完全に取り除き、ショットキー接触となるようなゲート電極を形成した。図5.1にMESFET作製手順の概要図を示す。

MESFET作製の過程でショットキー接触を用いない、つまりソース・ドレイン電極部分は、マスクパターンからSBDとTLM構造を持つ電極を作製した。

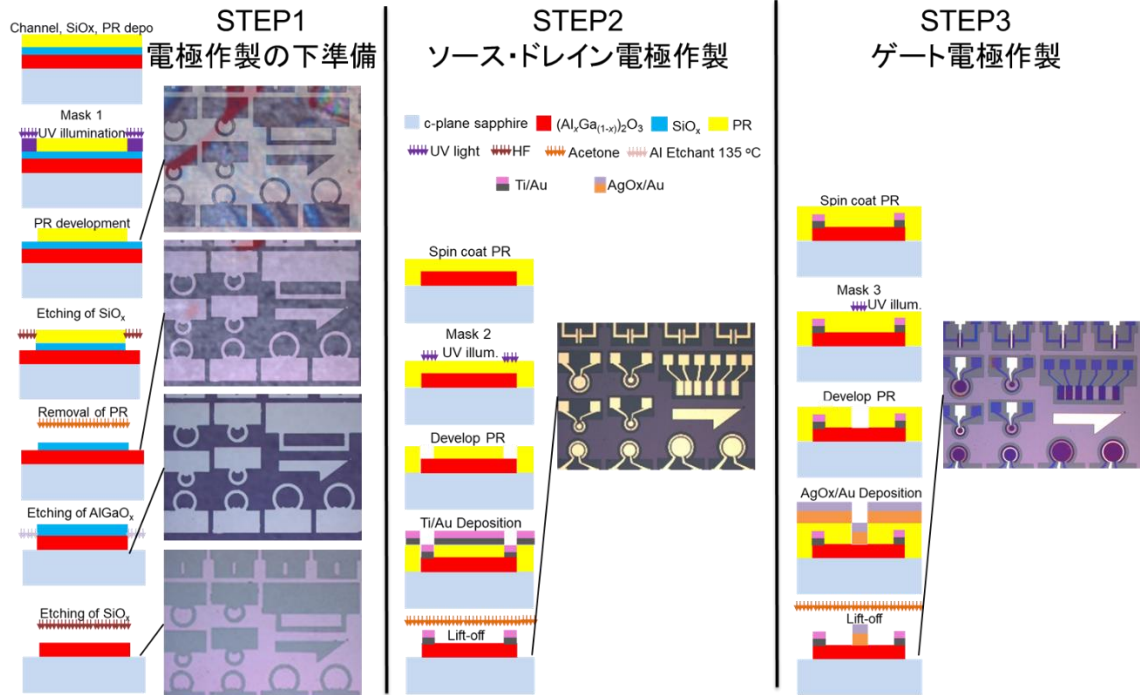


図 5.1 MESFET の作製手順

5.2 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜を用いたデバイスの動作特性

5.2.1 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜上 2 電極間の TLM 測定

アンドープ薄膜上と Sn を 3% ドープした薄膜上に作製した電極について、オーミック接触となっているであろう Ti/Au 電極を 2 つ用いて TLM 測定を行った。この 2 電極は隣接した TLM 構造をしており、共に幅 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ $200\text{ }\mu\text{m}$ の長方形をしている。また、互いの距離が $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ である電極に対して -2 V から 2 V まで 0.1 V ずつ電圧を印加した。用いた電極を図 5.2.1(a) に示す。この時の I-V 特性および、I-V 特性から計算した抵抗値と電極間距離との関係を図 5.2.1(b)、(c) に示す。I-V 特性において、グラフがほぼ直線を描いていることから、電極は良好なオーミック性を示していることが分かった。また、図 5.2.1(b) の黒色破線部分から 2 電極間の距離と計算した抵抗値とが比例関係とならないことと、接触抵抗率を計算する際にアンドープ薄膜の接触抵抗が負の値を取ることから、アンドープ薄膜に対して 2 電極間の距離が $80\text{ }\mu\text{m}$ と $100\text{ }\mu\text{m}$ のときに正しく抵抗値を測定できていないと判断した。これは、デバイス加工の際に SiO_x をエッチングしきれていない部分が存在し、電極が直接 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ に付いていない、または、リフトオフ時に電極まで剥離してしまったからだと考えられる。そこで、アンドープ薄膜に対しては 2 電極間の距離が $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、 $60\text{ }\mu\text{m}$ の場合について新たに考え、接触抵抗率を算出した。この時、アンドープ薄膜の接触抵抗率は $0.39\text{ }\Omega\text{cm}^2$ 、抵抗率は $24.2\text{ }\Omega\text{cm}$ であり、Sn を 3% ドープした薄膜上の接触抵抗率は $0.088\text{ }\Omega\text{cm}^2$ 、抵抗率は $0.15\text{ }\Omega\text{cm}$ であった。

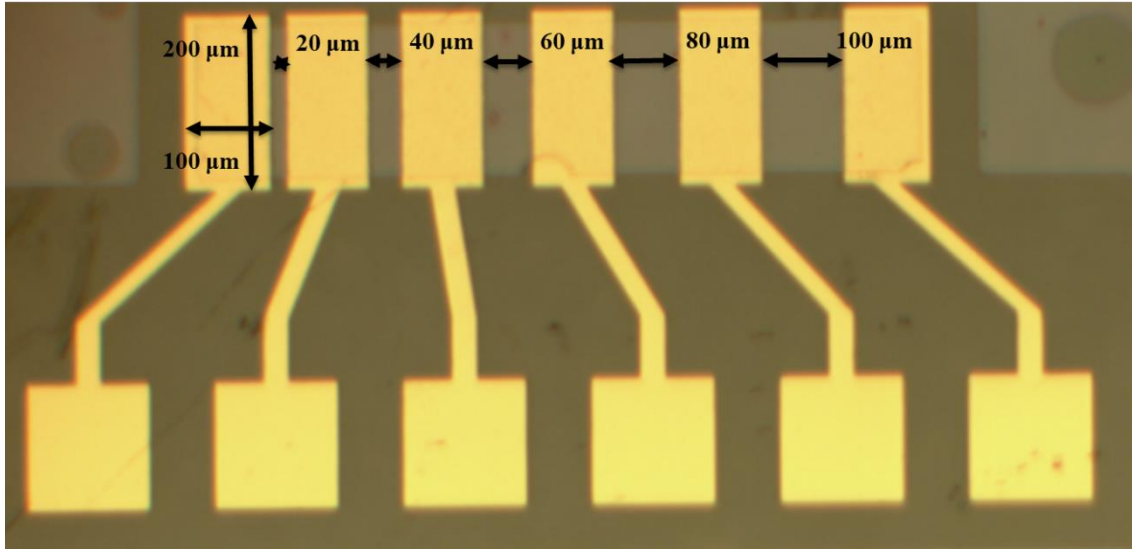


図 5.2.1(a) 測定に用いた TLM 構造を持つ電極

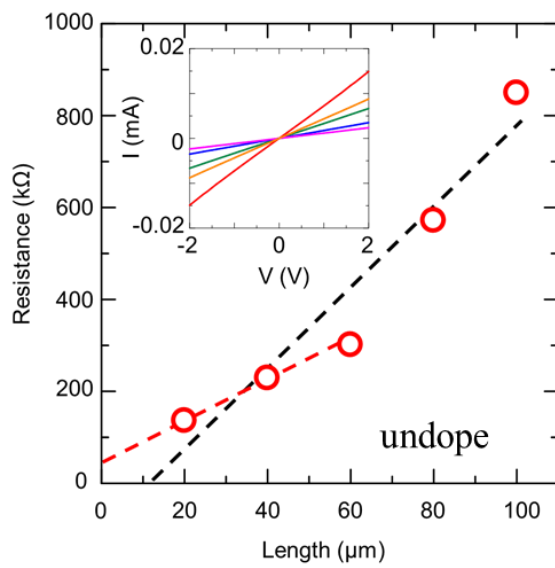


図 5.2.1(b) アンドープ薄膜の
抵抗値と電極間距離との関係

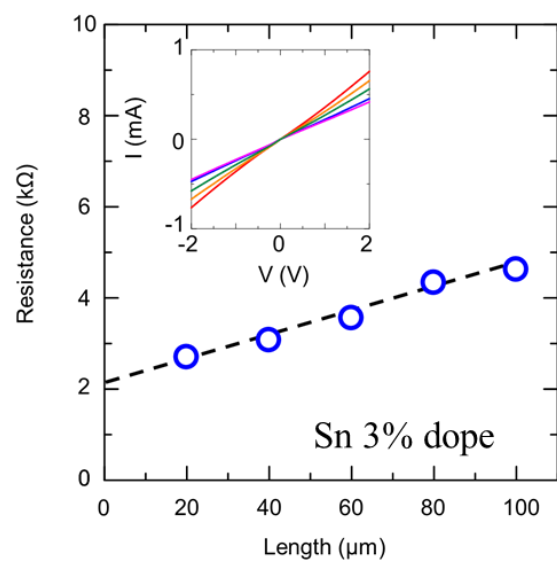


図 5.2.1(c) Sn3%ドープ薄膜の
抵抗値と電極間距離との関係

5.2.2 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜上 MESFET および SBD の I-V 特性

まず、アンドープ薄膜と Sn を 3%ドープした薄膜を活性層とする SBD に対して I-V 特性評価および絶縁破壊電圧評価を行った。このダイオードのゲート電極はともに円形であり、ゲート電極の直径はアンドープ薄膜のものが $200\text{ }\mu\text{m}$ 、Sn を 3%ドープした薄膜については $300\text{ }\mu\text{m}$ であった。ここで、用いた SBD を図 5.2.2(a)に示す。このとき、式(11)および(13)を利用して薄膜のショットキー障壁とパラメータ n の値を計算すると、アンドープ薄膜のショットキー障壁が 1.15 eV であり n が 2.81 、Sn を 3%ドープした薄膜についてはショットキー障壁が 0.84 eV であり n が 3.77 であった。計算に用いたゲート電圧とドレインの電流密度の関係を図 5.2.2(b)に、障壁高さと n 値の関係を図 5.2.2(c)に示す。 n が 2 以上の値をとったことについては、薄膜表面の障壁高さが一様に分布していないからだと考えられる。ここで、ショットキー効果について考えて、第 2 章 2.2.3 より、アンドープ薄膜の n_{if} が 1.009 、Sn を 3%ドープした薄膜の n_{if} が 1.012 であり、障壁高さが均一な場合の障壁高さは、アンドープ薄膜で 1.732 eV 、Sn を 3%ドープした薄膜で 1.731 eV である。また、算出に必要なキャリア密度の値は次項の C-V 測定から算出した値を用いた。

また、絶縁破壊電圧測定時のゲート印加電圧とドレインの電流密度の関係は図 5.2.2(d)のようになり、絶縁破壊電圧はアンドープ薄膜では 99.4 V 、Sn を 3%ドープした薄膜では 113 V となった。2 つの薄膜では、電流密度はともに -10 V 付近で一度が大きくなった後減少したが、Sn を 3%ドープした薄膜における電流密度は絶縁破壊が生じるまで緩やかに減少したのに対し、アンドープ薄膜における電流密度は一度緩やかに減少したもののすぐに緩やかな上昇に転じ、絶縁破壊が生じる前に -60 V から -80 V 付近で一度不安定な挙動を示し、上述の電圧にて絶縁破壊が生じた。また、ゲートに正電圧印加した時の I-V 特性から回帰直線の傾きの逆数としてオン抵抗を計算すると、アンドープ薄膜では $14.0\text{ }\Omega\text{cm}^2$ 、Sn を 3%ドープした薄膜では $1.08\text{ }\Omega\text{cm}^2$ となった。

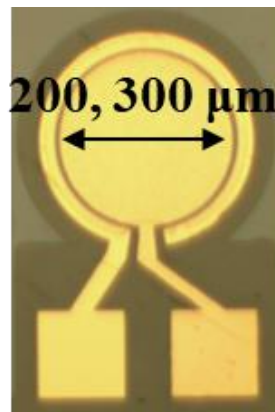


図 5.2.2(a) 用いた SBD

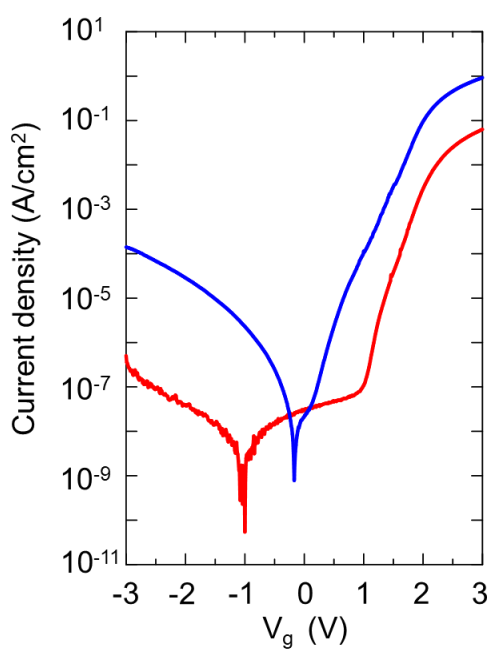


図 5.2.2(b) ゲート電圧と電流密度の関係

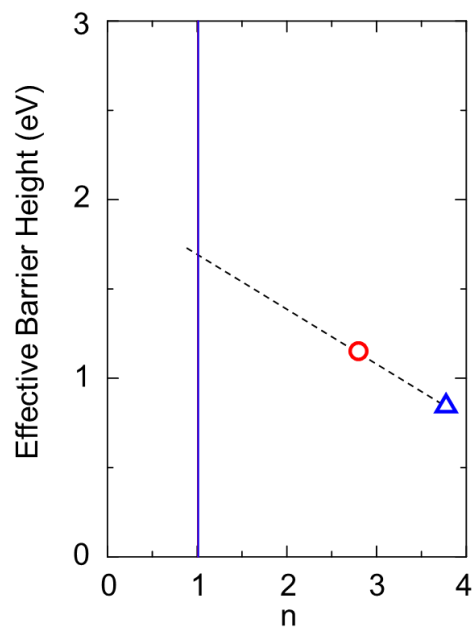


図 5.2.2(c) ショットキー障壁と n の関係

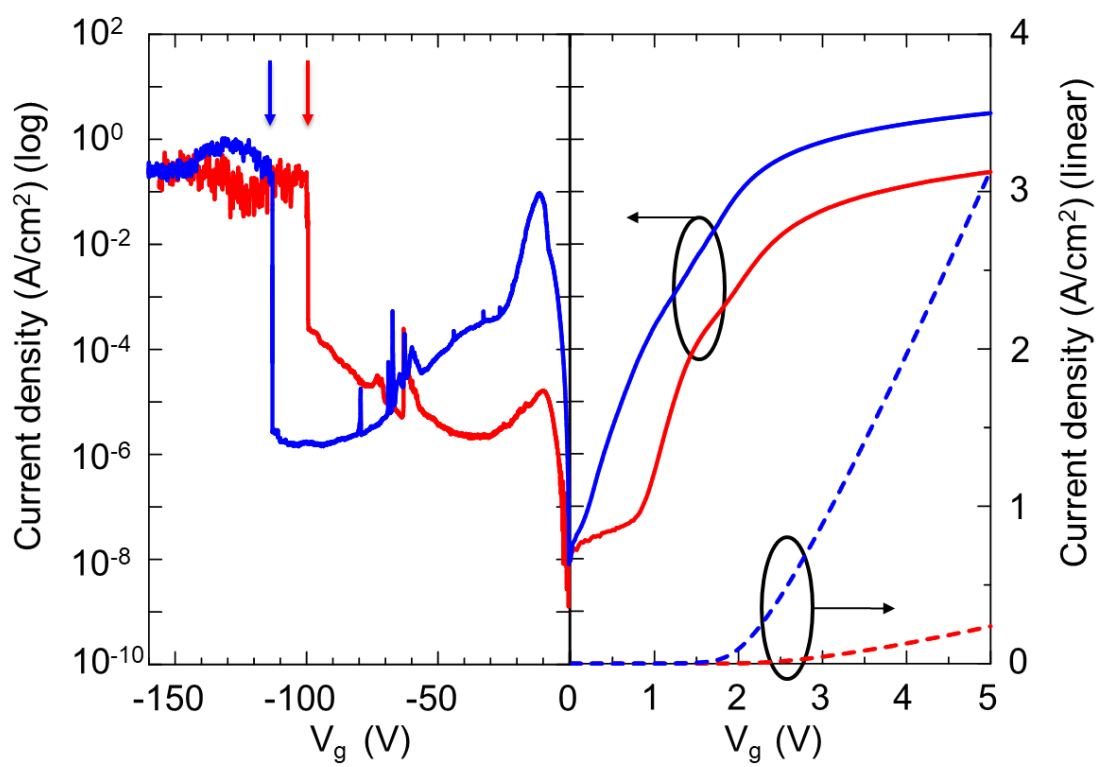


図 5.2.2(d) ゲート電圧と電流密度

次に、アンドープ薄膜と Sn を 3%ドープした薄膜を活性層とする MESFET のうち、ともにゲート長 $25\ \mu\text{m}$ 、ゲート幅 $100\ \mu\text{m}$ のものを用いて、出力特性および伝達特性を評価した。用いた MESFET を図 5.2.2(e)に示す。

まず、ゲートに印加する電圧を $+2\ \text{V}$ から $-14\ \text{V}$ まで $0.5\ \text{V}$ ずつ変化させ、それぞれの電圧でドレイン電圧を $0\ \text{V}$ から $15\ \text{V}$ まで $0.1\ \text{V}$ ずつ変化させることで得られた出力特性を図 5.2.2(f), (g)に示す。これからソース-ドレイン間のゲート電圧依存性に関して、ゲート電圧の値を減少させるにつれてドレイン電圧を印加してもドレイン電流が流れにくくなっているように、ゲート電圧による電導度変調が可能であることがわかり、ゲート電極下部の空乏層が拡がりオフ動作を行えていることから MESFET として良好なものであることが確認できた。このとき、ともにドレイン電圧 $15\ \text{V}$ 、ゲート電圧 $+2\ \text{V}$ の時にドレイン電流密度は最大値をとり、アンドープ薄膜において $3.79 \times 10^{-3}\ \text{mA/mm}$ 、Sn を 3%ドープした薄膜では $15.9\ \text{mA/mm}$ となった。

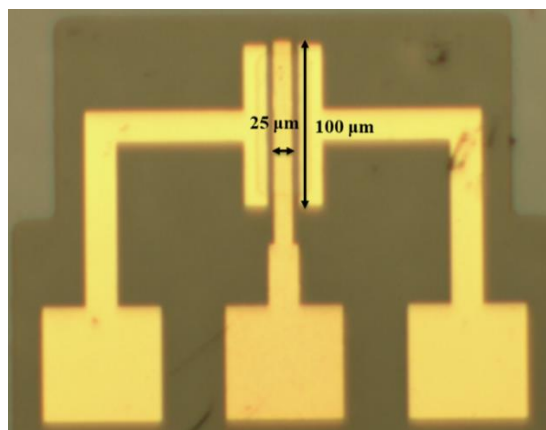


図 5.2.2(e) 用いた MESFET

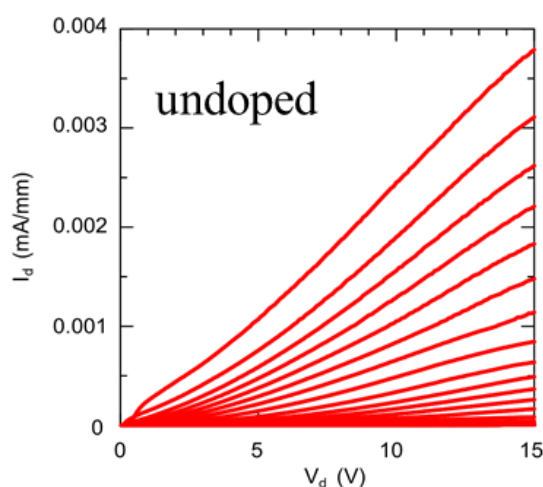


図 5.2.2(f) アンドープ薄膜の出力特性

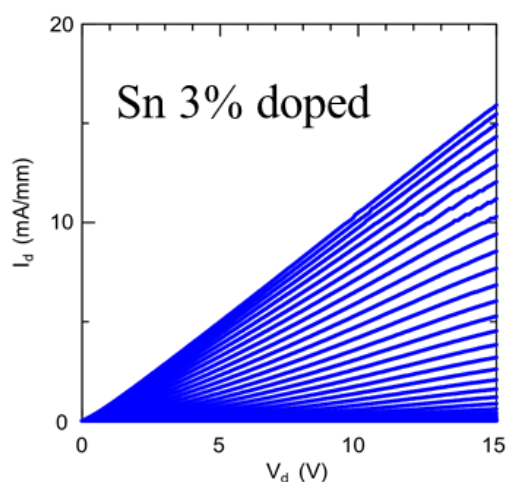


図 5.2.2(g) Sn3%ドープ薄膜の出力特性

また、同じ MESFET に対して、出力特性評価を行う前後と行った時の 3 回について、ドレイン電圧が 3 V の時のドレイン電流から電界効果移動度を計算した結果を図 5.2.2(h), (i) に示す。この時、横軸はゲート電圧、縦軸はドレイン電流を記号で、移動度を破線でプロットして示している。移動度は出力特性評価を行ったときを青色、評価直前を橙色、評価直後を緑色の破線で示している。アンドープ薄膜では、印加するゲート電圧を小さくするにつれてドレイン電流、移動度ともに減少し、評価後には電流が流れなくなった。Sn を 3%ドープした薄膜では、出力特性評価前に、印加するゲート電圧を小さくしても移動度は上昇を続け、出力特性評価を行い始める際に評価前よりも高い移動度をとった。その後アンドープ薄膜と同様にドレイン電流、移動度ともに減少し、評価後には電流が流れなくなった。アンドープ薄膜の場合、移動度の最大値は出力特性評価時に 4.11×10^{-4} 、評価前が 2.10×10^{-3} 、評価後が $1.48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ となった。Sn を 3%ドープした薄膜の場合、移動度の最大値は出力特性評価時に 1.19×10^{-1} 、評価前が 1.66×10^{-1} 、評価後が $4.50 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ となった。ただし、Sn を 3%ドープした薄膜の場合、第 2 章 2.2.3 の式(8)よりゲート電圧に印加する逆バイアスを大きくしてもドレインの電流密度が小さくなりにくいことが読み取れ、また、評価前に印加するゲート電圧を小さくしても移動度が上昇を続けたことから、評価前の電圧印加時に、印加するゲート電圧をさらに小さくしても移動度は上昇を続けたのではないかと考えられるので、移動度の最大値はさらに大きい可能性がある。

結果から、出力特性評価の前後で移動度が極端に減少していることが分かった。また、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜に結晶欠陥が生じるという報告⁽¹⁶⁾があることから、これは MESFET を作製した薄膜内にも刃状転移などの結晶欠陥が生じており、ある程度の高電圧を負荷した際にキャリア補償が起こるなどしてキャリア移動が妨げられることが一つの要因ではないかと考えられる。もしくは、出力特性評価時に空乏層領域が広がって電流が流れない領域に対して電圧印加を行ったために、クラックなどが生じたのではないかと考えられる。また、この時の測定から回帰直線の傾きの逆数としてオン抵抗を算出すると、アンドープ薄膜では $5.78 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 、Sn を 3%ドープした薄膜では $0.13 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ となった。

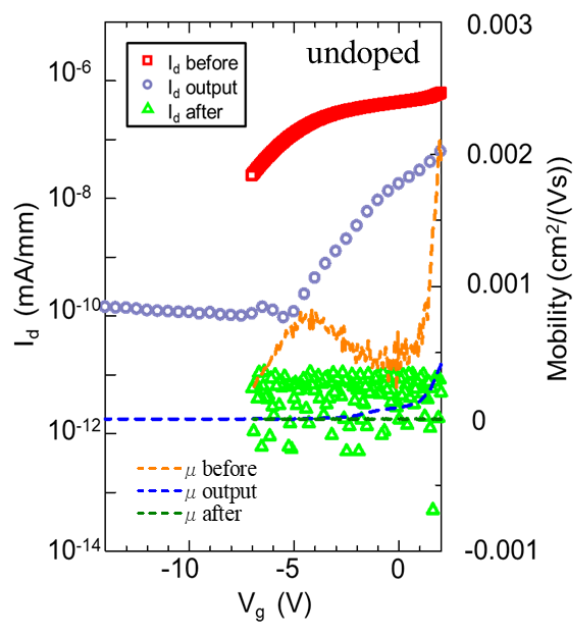


図 5.2.2(h) アンドープ薄膜のゲート電圧とドレイン電流および移動度の関係

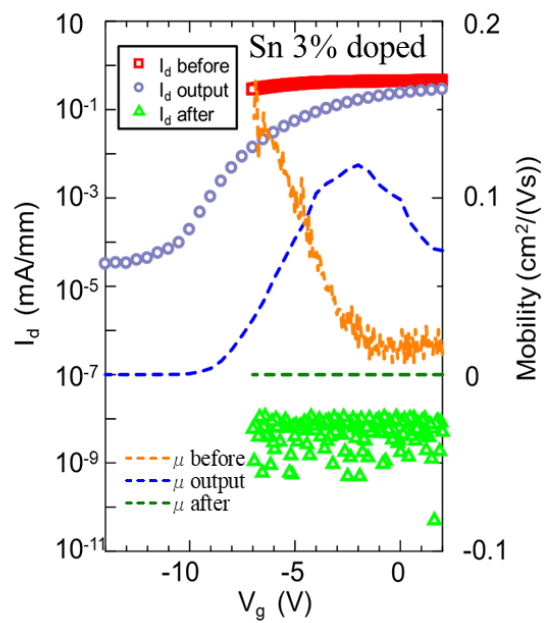


図 5.2.2(i) Sn3%ドープ薄膜のゲート電圧とドレイン電流および移動度の関係

5.2.3 $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜上 MESFET の C-V 特性

アンドープ薄膜と Sn を 3% ドープした薄膜を活性層とした SBD に対して C-V 特性評価を行った。用いたダイオードのゲート電極はともに円形であり、ゲート電極の直径はともに $200\text{ }\mu\text{m}$ であった。用いた SBD を図 5.2.3(a) に示す。式(22)および(24)から算出したキャリア密度および拡散電位は図 5.2.3(b), (c) のようになり、平均値を計算すると、アンドープ薄膜ではキャリア密度が $5.17 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、拡散電位が 1.75 V 、Sn を 3% ドープした薄膜ではキャリア密度が $1.62 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 、拡散電位が 2.11 V となった。また、このとき SBD に対して I-V 測定も行っており、ゲートに正電圧印加した時の I-V 特性から回帰直線の傾きの逆数としてオン抵抗を計算すると、アンドープ薄膜では $12.1\text{ }\Omega\text{cm}^2$ 、Sn を 3% ドープした薄膜では $0.75\text{ }\Omega\text{cm}^2$ であり、I-V 測定によって得られた値と比較するとトランジスタで測定したものよりも高く、ダイオードで算出した値と近い値をとった。

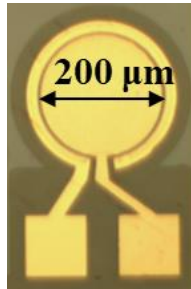


図 5.2.3(a) 用いた SBD

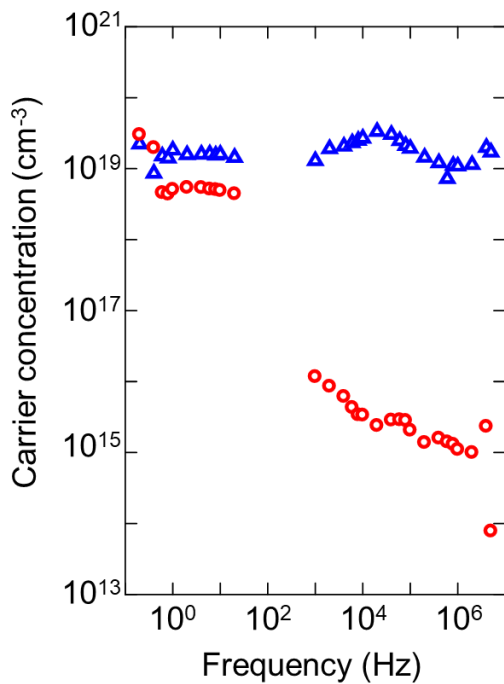


図 5.2.3(b) 各周波数でのキャリア密度

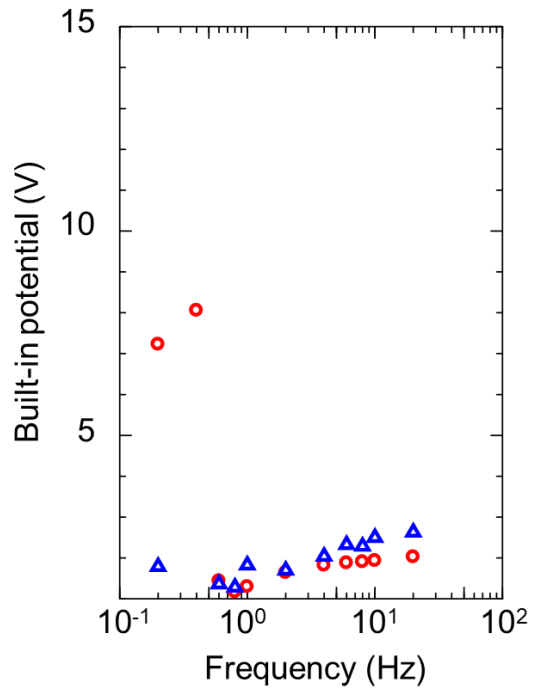


図 5.2.3(c) 各周波数での拡散電位

5.3 まとめ

TLM 測定によって、Ti/Au 電極を用いたソース・ドレイン電極が良好なオーミック性を示すことが確認でき、接触抵抗率が $0.088\ \Omega\text{cm}^2$, $0.39\ \Omega\text{cm}^2$, 抵抗率が $0.15\ \Omega\text{cm}$, $24.2\ \Omega\text{cm}$ のデバイスが得られたことがわかった。また、デバイス加工の際に完全にエッチングしきれていない部分がある可能性が考えられた。

ダイオードに対しての I-V 特性評価から、ショットキー障壁 $0.84\ \text{eV}$, $1.08\ \text{eV}$ のデバイスが作製出来たことが分かったが、理想因子の値がノンドープ薄膜では 2.81, Sn を 3% ドープした薄膜では 3.77 と高い値をとったことから、薄膜表面に様々な障壁高さが分布していると考えられた。また、そのダイオードの絶縁破壊電圧が $113\ \text{V}$ と $99.4\ \text{V}$ であることがわかった。

MESFET に対しての出力特性評価から、ソース-ドレイン間のゲート電圧依存に関して、ゲート電圧による電導度変調が可能であり、完全なオフ動作を行えていることから MESFET として良好であることが確認できた。このとき、ともにドレイン電圧 $15\ \text{V}$, ゲート電圧 $+2\ \text{V}$ にて最大のドレイン電流密度 $15.9\ \text{mA/mm}$ および $3.79 \times 10^{-3}\ \text{mA/mm}$ をとった。

また、同じ MESFET に対しての I-V 特性評価から、ドレイン電圧 $3\ \text{V}$ の時、ノンドープ薄膜でゲート電圧 $+2\ \text{V}$ の時最大値 $2.10 \times 10^{-3}\ \text{cm}^2/(\text{Vs})$, Sn を 3% ドープした薄膜ではゲート電圧 $-7\ \text{V}$ の時に最大値 $1.66 \times 10^{-1}\ \text{cm}^2/(\text{Vs})$ の移動度が得られることが分かったが、結晶欠陥などの影響により高電圧を負荷した際にキャリア補償が起こるなどして電流が流れなくなることが観測できた。

ダイオードに対しての C-V 測定から、デバイスのキャリア密度が $1.62 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ と $5.17 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$, 拡散電位が $2.11\ \text{V}$, $1.75\ \text{V}$ であることが確認できた。

また、オン抵抗は C-V 特性からダイオードにおいて $0.75\ \Omega\text{cm}^2$, $12.1\ \Omega\text{cm}^2$, I-V 特性からダイオードにおいて $1.08\ \Omega\text{cm}^2$, $14.0\ \Omega\text{cm}^2$, MESFET において $0.13\ \Omega\text{cm}^2$, $5.78\ \Omega\text{cm}^2$ となった。

第6章 まとめ・展望

6.1 まとめ

本研究ではまず第3章にて α -Ga₂O₃ 薄膜を用いた混晶薄膜のデバイス化のためのエッチング条件の特定, 第4章にて低抵抗化を目指した $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜の作製, 第5章にて $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜を用いた MESFET の作製を行った.

ミスト CVD 法を用いた第3世代成膜装置による, Sn ドープ α -Ga₂O₃ 薄膜を用いた MESFET の作成のみならず, 次世代に活躍が期待される α -Ga₂O₃ 薄膜を用いた混晶薄膜のデバイス化を見据えて, $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜, $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜, $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜, $(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜について, BHF, Al Etchant, Cr Etchant の3種類のエッチング液を用いてエッチング条件を特定した.

まず, c 面サファイア基板は BHF, Al Etchant, Cr Etchant のいずれでもエッチング出来なかった. 用いた3種のエッチング液について, $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜は全て Al Etchant でのみエッチングでき, $(\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜は全て Cr Etchant でのみエッチングできた.

$(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜は Cr Etchant と BHF ではエッチング出来ず, Al Etchant によってのみエッチング可能である. ただし, 混晶にすることで BHF でもエッチング出来る可能性がある.

$(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜は Al Etchant によってのみエッチング出来るが, 成膜温度を低下させた時 BHF でエッチングされることも確認した. これは, 成膜温度を変化させることで結晶の結合が弱くなったものと考えられる.

次に, α -Ga₂O₃ は絶縁体的な挙動を示すので, MESFET を作製するために, ミスト CVD 法により, 搬送・希釈ガスとともに窒素を用い, c 面サファイア基板上に Sn をドープして n 型にした低抵抗 α -Ga₂O₃ 薄膜の成膜を試みたが, 安定して導電性を得られる条件を見出すことが出来なかった. 一方で, このとき薄膜の結晶性を向上させるために利用したバッファ層, つまり, Ga 源と Al 源を用いて作製した Ga₂O₃ と Al₂O₃ の混晶である $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜と思われるものが導電性を持つことを発見した. そこで, アンドープ $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜および Sn をドープして n 型にした $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜を再び成膜し, その薄膜を用いて MESFET の作製を行った. このとき, Al 原料側の溶質に Al(acac)₃, 溶媒に超純水と塩酸を体積比 99.5 : 0.5 の割合で混合したものを用いた. Ga 側にはアンドープの場合は GaCl₃ 水溶液を超純水で希釈した溶液を, Sn をドープする場合は GaCl₃ 水溶液を超純水で希釈した溶液と塩酸, 過酸化水素を体積比 250 : 2 : 1 の割合で混合したものに Sn を溶かして成膜を行った.

次に作製した薄膜について X 線回折測定, 表面分析を行った. 作製した薄膜はデバイス化するには十分滑らかであったが, XRD 評価結果から, 今回の成膜条件では Al の混入がほ

とんどないと判断され、その一方で、導電性を得られたことに鑑みるに、Al 源溶液が C などの不純物のドーピングに作用するのか、何らかのキャリア生成に寄与しているようであることが分かった。

成膜した薄膜の抵抗値を抵抗計で測定したときに最も抵抗値の低かった 2 試料と同じ成膜条件で成膜した薄膜を用いて MESFET を作製した。I-V 測定から抵抗率、ショットキー障壁、 n 値、移動度と絶縁破壊電圧を求めた。

TLM 測定時にアンドープ薄膜において抵抗値が急激に上昇した点があったことから、薄膜上に絶縁膜的な部分がある、つまりデバイス加工の際にエッチングしきれていない部分が存在すると考えられた。

また、ダイオードに対しての I-V 特性評価から、十分なショットキー障壁が得られたことが分かったが、高い理想因子の値から薄膜表面に様々な障壁高さが分布していると考えられた。また、そのダイオードの絶縁破壊電圧が 100 V 近傍であることがわかった。

MESFET に対しての出力特性評価から、ゲート電圧によるチャネル層の電導度変調が可能であり、完全なオフ動作を行えていることから MESFET として良好であることが確認できた。また、同じ MESFET に対しての I-V 特性評価から、最大 $1.66 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ の移動度が得られることが分かったが、結晶欠陥などの影響により高電圧を負荷した際にキャリア補償が起こるなどして電流が流れなくなることが観測できた。

ダイオードに対しての C-V 測定から、デバイスのキャリア密度と拡散電位が算出できた。また、オン抵抗は最小 $0.13 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ であった。

表 6.1 にアンドープ薄膜上と Sn を 3% ドープした薄膜上に作製した MESFET および SBD の特性をまとめる。膜厚は XRD から算出し、TLM 測定から抵抗率、C-V 測定からキャリア密度と拡散電位、SBD の I-V 測定から電流密度の最大値と絶縁破壊電圧、MESFET の I-V 測定から障壁高さと移動度および理想因子と電流密度の最大値を求めた。

表 6.1 測定によって得られた MESFET および SBD の特性

measured from		XRD	TLM	C-V		I-V (SBD)					I-V (MESFET)
Doped or not	Thickness (nm)	ρ (Ωcm)	N_d (cm^{-3})	V_{bi} (V)	J (Acm^{-2})	V_{br} (V)	J (Acm^{-2})	Φ_b (eV)	n	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	
undope	: 310.7	0.39	5×10^{18}	1.75	6×10^{-2}	99.4	2×10^{-3}	1.04	3.30	2×10^{-3}	
Sn3%dope	: 326.8	0.09	2×10^{19}	2.11	0.9	113	7.2	1.03	2.90	0.17	

6.2 今後の課題と展望

本実験で作製した薄膜は、表面分析の結果から考えると平滑な膜であろうことがうかがえるが、溶媒やドーピング濃度を変更して Sn をドーピングし、バッファ層を成膜したにも関わらず、導電性のある α -Ga₂O₃ 薄膜を得られなかった。導電性のある α -Ga₂O₃ 薄膜を得るために、溶質や溶媒、Si をドーパントに選定するなど成膜条件を見直すことが重要である。

また、搬送したミストに含まれる材料が基板面全域において同じ組成で成膜されたとは考えにくいので、基板の位置によって結晶における組成比の分布が異なる可能性があり、これにより薄膜表面に様々な障壁高さが分布して理想因子の値が高くなり、移動度の急激な変化へと繋がったのだと考察する。したがって、材料それぞれの成長速度とガス流量の調整、およびバッファ層などによる格子不整合の緩和が、障壁高さを一様にする、結晶欠陥による移動度への影響を緩和すること、更なる膜の均質化・結晶性向上を考えたときに重要なパラメータとなるであろうことが改めて分かった。目的の薄膜の高均質化を図るためには、基板の洗浄方法や反応支援材の検討、装置の改良なども必要だと考える。

ミスト CVD 法によって作製した α -Ga₂O₃ および (Al_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜の今後の応用のために、それぞれの薄膜の特性をさらに調べる必要がある。本実験では Ga 源として塩化ガリウム水溶液を用いたが、ガリウムアセチルアセトナートを使用したときに導電性が得られたとの報告も多く、Al 源にアルミニウムアセチルアセトナートを用いたときに高抵抗ではあるもののノンドープにも関わらず導電性を得られたことから、アセチルアセトナート系の溶質を用いた際には炭素 C が薄膜の導電性に何らかの影響を及ぼしているのではないかと考える。

これからも、来る時代に必ずや求められる Ga₂O₃ および (Al_xGa_(1-x))₂O₃ 薄膜を用いたデバイス作製に向けた研究が盛んに行われるであろう。本研究室においても、全てコランダム構造の結晶を用いて格子不整合を緩和し、基板に c 面サファイア、バッファ層とバリア層に (Al_xGa_(1-x))₂O₃、井戸層に Ga₂O₃ を用いるなどした多重量子井戸 (MQW : Multiple Quantum Well) 構造をもつデバイスの作製を目指して薄膜の平滑化に焦点を置いた研究もあり、次世代パワーデバイス材料と呼ばれる Ga₂O₃ 薄膜を用いたデバイス作製に向けた研究の明るい未来を期待していただきたい。

第 7 章 参考文献

- (1) T. Huang, Solid State Technology 51 [10] (2008) 30.
- (2) G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, “Thin layers deposited by the pyrosol process”, Thin Solid Films, Vol. 77(1981), pp.81-90.
- (3) 川原村 敏幸, 平尾 孝, 藤田 静雄, 吉田 章男, 織田 容征, 白幡 孝洋, 畑野 良, 森一晴, “ミストを利用した薄膜成長技術及び加工技術の開発。” (2011), available from <<http://www.nano.kochi-tech.ac.jp/tosiyuki/PDF/converttech-vol39-2011-pp111-mistCVD.pdf>>, (参照日 2020 年 2 月 7 日).
- (4) 東脇正高, 佐々木公平, 倉又朗人, 増井建和, 山腰茂伸, “酸化ガリウムパワーデバイスの研究開発”, 第 27 回 (2013 年度) 独創性を拓く先端技術大賞特別賞.
- (5) 久保田 佳寛, 宮田 俊弘, 南 内嗣, “Mn と Cr を共添加した酸化ガリウム蛍光体を用いる薄膜 EL デバイス”, 映像情報メディア学会技術報告, 23.2 巻 (1998).
- (6) “デンソーと京大発ベンチャーFLOSFIA, 電動化車両向け次世代パワー半導体の開発で協業”, (online), available from <<https://www.denso.com/jp/ja/news/news-releases/2017/20180104-01/>>, (参照日 2020 年 2 月 7 日) .
- (7) T. Oshima, T. Nakazono, A. Mukai, and I. Tanaka, “Epitaxial growth of γ -Ga₂O₃ films by mist chemical vapor deposition“, Journal of Crystal Growth, Vol: 359(2012), p.60.
- (8) 菊田惺志, “X 線回折・散乱技術<上>(物理工学実験, 15)“, 東京大学出版会, (1992).
- (9) D.K. Schroder, “Contact resistance, Schottky barriers and Electromigration,” in Semiconductor Material and Device Characterization (2nd ed.), pp.133-199, Wiley-Interscience, New York, 1998.
- (10) S. Vogt, H. V. Wenckstern, and M. Grundmann, Appl.Phys.Lett.113,133501(2018)
- (11) R. T. Tung, Materials Science and Engineering : R:Reports 35, 1(2001)
- (12) W. Monch, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 17, 1867(1999)
- (13) C. Hou, R. M. Gazoni, R. J. Reeves, and M. W. Allen, Appl.Phys.Lett.114, 033502(2019)
- (14) Haying He, Roberto Orlando, Miguel. A. Blanco, and Ravindra Pandey, “First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases”, Physical Review B74, 195123(2006)

- (15) 水野博之, 平尾孝, 岩本信也, 尾浦憲治郎, 鯉沼秀臣, 笹部馨, 松波弘之, “ナノテクノロジーへの道を拓くイオン工学ハンドブック”
- (16) 赤岩 和明, “コランダム構造酸化ガリウム系半導体の電気特性制御とデバイス応用”
- (17) Toshiyuki Kawaharamura, Giang T. Dang¹, and Mamoru Furuta, “Successful Growth of Conductive Highly Crystalline Sn-Doped α -Ga₂O₃ Thin Films by Fine-Channel Mist Chemical Vapor Deposition”, Japanese Journal of Applied Physics 51 040207 (2012)
- (18) “無機材料データベース (AtomWork) “, (online) , available from <http://crystdb.nims.go.jp>, (参照日 2020 年 2 月 7 日)
- (19) Masaya Oda, Kentaro Kaneko, Shizuo Fujita, and Toshimi Hitora “Crack-free thick ($\sim 5\mu\text{m}$) α -Ga₂O₃ films on sapphire substrates with α -(Al,Ga)₂O₃ buffer layers”, Japanese Journal of Applied Physics 55 1202B4(2016)
- (20) 田原大祐, 西中浩之, 新田悠汰, 長谷川将, 吉本昌広, ” ミスト CVD 法による Ga₂O₃ 薄膜成長におけるビスマス添加の効果” (2019), available from <https://confit.atlas.jp/guide/event/jsap2019a/subject/20p-B31-16/advanced> > (参照日 2020 年 3 月 7 日)

第 8 章 謝辞

本研究を遂行，論文を執筆するにあたりまして，指導教員である川原村敏幸教授には，常にわかりやすいご指導とご助言を賜り，無理なく研究の出来る過ごしやすい環境を与えていただきました。また，仮配属という形でしたが学士 2 回生後半から研究室に入らせていただき，貴重な経験を積むこともできました。困ったときにはいつも助けて下さりました。心より厚く御礼申し上げます。

助教の DangThaiGiang さんと研究員の LiuLi さん，元研究室の Ellawala Kankanamge Chandima Pradeep さん，Phimolphon さん，Mejia Jose Carlos さんには研究に関するアドバイス・デバイスの作成方法・測定装置についての指導のみならず，様々なことについてお話しさせていただきました。知見を深め，これからの生活を送るために役立つと考えています。感謝申し上げます。

研究室の先輩である博士 3 回生の佐藤翔太さんには研究を進めるにあたって実験装置の使い方や評価データについての相談など，理解しにくい事柄について適切な助言をいただき，親身になって共に考えていただけました。大変お世話になりましたこと，深く感謝申し上げます。

同じく研究室の修士 2 回生の上田真理子さん，岡田雄哉さん，狩野大輝さん，鈴鹿紅音さん，秦暦さん，宮地啓太さんには，研究内容に関して，様々なご指導やアドバイスをいただくのみならず，様々な事柄について助けていただき，また，明るく過ごせるような雰囲気を作り出していただき，楽しい研究生活を送ることができました。感謝申し上げます。

大学入学当初から親交があり，私と同じく学士 2 回生の時から本研究室に配属した修士 1 回生の安岡龍哉さんとは，常日頃から共に実験装置を使うことも多く，わからないことがあれば教え合えるような関係を築くことが出来ました。研究の助けになることも多く，大変勉強になりました。今後ともよろしくお願いいたします。

修士 1 回生の石井和磨さん，尾崎珠子，和仁原季也さんのいる研究室の雰囲気が好きでした。ありがとうございました。

学士 4 回生の朝子幹太さん，石川祐奈さん，福江雅さん，松坂康永さん，宮田翔生さんには，研究会・勉強会等でお世話になりました。これからわからないこともどんどん出てくると思います。情報を交換し合い，助け合って，楽しく有意義な生活を送ってください。

学士 3 回生の市川怜司さん，亀岡正樹さん，川西善郎さん，草下圭太さん，高井友輝さん，学士 2 回生の須佐美大夢さんとは研究室において半年ほどのお付き合いでしたが，研究会・勉強会等に顔を出してくれる度に新しい風が吹くのを感じられて嬉しかったです。

先輩方の背中を見て様々なことを学び，新しい人に出会い新しいことに挑戦する楽しさを追求して参りましたが，社会人になってからもさらに精進して参ります。ご覧になってくださった方々，お会いした時にはどうぞ宜しく御願い申し上げます。

最後に，高知に来てから出会った人やもの全てが私に刺激を与えてくれました。これまでに私を支えて下さった方々，とりわけ，いついかなる時も心身共に気遣ってくれた両親，親族や，家族のように接して下さった方々に，心より深く感謝いたします。