半導体材料・デバイスの最新の進展

Recent Advancement of Semiconductor Materials and Devices

講座の開始にあたって

「半導体デバイス」という語に用いられている「デバイス (device)」とは、「工夫」という意味の語である。材料、構造、用途に対して、「工夫」を凝らされた集大成が「半導体デバイス」である。材料に焦点を当てると、その選定、作製技術、特性の制御などに、幅広い「工夫」がなされており、これが新しいデバイスの実現につながり、社会に波及効果をもたらすわけである。良い例が、2014 年のノーベル物理学賞の対象となった青色 LED で、GaN と InGaN という材料を選択したこと、低温バッファ層の導入で高品質の結晶が得られたこと、p 型・n 型の電気特性制御を達成できたこと、等が結集した成果であったと言えよう。この流れは、多様なデバイスを目指す多くの研究者の着想に支えられた進展を続けており、現在では想像できないデバイスが未来の社会に貢献すると期待される。

この半導体・エレクトロニクスの分野は、本会にあっては会員数の少ない分野である。逆に多くの会員の方にとっては、この分野は所縁の浅いところである。一方で、ノーベル賞や半導体不況といった、良くも悪くも話題の多い分野である。このことから、多くの会員の方に半導体材料とデバイスの研究開発の現状を知っていただきたいことを願い、以下の 4 回からなる連載講座を企画した。

1. 酸化物半導体の物性とデバイス	金子健太郎 (京都大学)
2. 分子線エピタキシャル成長とデバイス応用	富永依里子 (広島大学)
3. 太陽電池の変換効率限界を引き上げる半導体材料設計	朝日重雄, 喜多隆 (神戸大学)
4. 電着法による酸化亜鉛の薄膜および厚膜の成長	宇野和行 (和歌山大学)

この分野の基礎的な部分は多くの書籍等で述べられている。そこで、本講座では、日頃から自らの手で日夜実験に取り組んでおられる研究者にその生の声としての執筆をお願いし、ご自身の研究を話題としてわかりやすくその背景、意義、波及効果をご紹介いただくことにより、会員の方には、この分野の研究開発の基本的な考え方や今後の展開についてふれていただくことを意図した。専門が遠い方には最近の話題として、近い方にはご自身のご研究との接点を見つけていただくものとして、本講座がお役に立つことができればと念じている。

(半導体・エレクトロニクス部門委員会 藤田 静雄 (京都大学 大学院工学研究科))

1. 酸化物半導体の物性とデバイス応用[†]

金子 健太郎*

I: Physical Properties of Oxide Semiconductors and Their Applications for Electrical Devices

by

Kentaro KANEKO*

This paper reviews physical properties and device applications of oxides, especially corundum-structured oxides. Oxides had been considered as unwelcome interruptions in puddling copper or iron at first. However, after the invention of barium titanate, it began to attract attentions for their varied functions. As well as an evolution of fabrication techniques and equipment, it could be realized to fabricate high-quality oxide thin films free from impurities. Various physical functions in oxides have been unraveled. Furthermore, in these days, meta-stable oxides can be grown under atmosphere at low temperature by mist CVD method. Corundum-structured oxides has been gathering much attentions for these abilities for electrical device applications.

Key words:

Oxide, Meta-stable, Semiconductor, Wide bandgap, Power devices, Mist CVD, Schottky barrier diodes, Corundum-structured oxide thin film

1 緒 言

古来より酸化物は、鉱物という形で身近に存在していた。しかし古来の人類にとって酸化物は、有用な金属の

表面に形成される「邪魔者」でしかなく、それを除去するための技術が発展した¹⁾。例えば、最も身近な鉄は酸化鉄 (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) の形で地上に露出するため、強

[†] 原稿受理 平成28年 8月 24日 Received Aug. 24, 2016 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 京都大学 工学研究科 光・電子理工学教育研究センター 〒615-8520 京都市西京区京都大学桂

* Photonics and Electronics Science and Engineering Center, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8520.

固に結合した酸素を取り除く必要があった。しかしながら、融点(1539 °C)が高い鉄の精錬は難しく、一方で銅は融点が比較的低く(1083 °C)、木材などの燃料でも容易に溶かす事が出来たため、鉄より先に青銅器の時代が先行した。このように当初の人類は酸化物を「除く」事で高純度の金属を精錬する事に技術の意義を見出し、ガラスや陶器等を除き、酸化物自体を活用する事は考えなかった²⁾。それは金属と異なり延性、展性が乏しくねばりが無いため、武器や工具、農具をはじめとする身近で使用する耐久品に適さなかった事が大きな原因である。その認識は現代社会でも同様であり、橋脚や鉄塔の防錆剤として塗布される赤錆(酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)や、絶縁碍子、人工歯等の比較的小さいセラミック構造体、一部の電子デバイスの構成体以外には応用先が少ない。

しかしながら、酸化物にはその多様な物性に由来する機能が備わっており、それは他の化合物では置き換えできないものも多い。その端緒として1942年に圧電セラミック材料としてチタン酸バリウム(BaTiO_3)が見出され、続いて1955年にはさらに圧電性に優れたPZT ($\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$)セラミックスが発見された³⁾。これらは圧電振動子として応用され、超音波加工機、洗浄機や医療機器に用いられている。しかしこれらはあくまで焼結体であった。純度の高い酸化物単結晶インゴットおよび薄膜を作製する事は当時困難であり、結晶成長技術の成熟を待たなければいけなかった。

酸化物の機能が一気に注目を集めたのは1986年であった。Bednorz と Müller による La-Ba-Cu-O 系 K_2NiF_4 型構造をもつセラミック焼結体の電気抵抗測定結果が発表され⁴⁾、それに興味をもった田中らによってバルク体での追実験がなされ⁵⁾、1987年に Chu によって初めて液体窒素温度を超える転移温度(93 K)をもつ Y-Ba-Cu-O 系超伝導体が報告された⁶⁾。いずれの物質も銅(Cu)系の酸化物であることから、酸化物の物性研究が本格的にスタートするきっかけとなった。その後の研究によって銅酸化物系高温超伝導体の転移温度は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1, 2, 3$) の 164 K が報告されている⁷⁾。さらに2008年に細野らによって鉄系超伝導体 LaFeAsO が発明され⁸⁾、新たな材料群として注目されている。このように突出した機能をもった酸化物の登場により、未発見の機能性酸化物の「宝探し」や、既知の酸化物の中での新たな物性探索研究が活発化した。また、その機能探索研究の中で従来の焼結体、バルク作製から、スルーブットの高い、高品質薄膜作製による機能探索が行われた。

2 典型金属酸化物の物性とデバイス応用

2・1 典型金属酸化物の物性

酸化物(無水酸化物)をその化学的性質から分類すると、水に溶解した時にプロトン(H^+)を放出する酸性酸化物(acidic oxide)、逆に周りの水分子からプロトンを受け取る塩基性酸化物(basic oxide)、そして両方の性質をもつ両

性酸化物(amphoteric oxide)の3つに分けられる。酸性酸化物は主に非金属元素との酸化物を、塩基性酸化物は主に金属元素との酸化物の事を指し、両性酸化物には Be, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, そして酸化数が低い状態での As, Sb, Bi の酸化物が挙げられる⁹⁾。つまり SiO_2 を除く金属酸化物は塩基性酸化物または両性酸化物のどちらかである(Table 1)。

本論文では、この金属酸化物を典型元素に属する金属との酸化物(典型金属酸化物)と、遷移元素に属する金属との酸化物(遷移金属酸化物)に分類する。典型金属酸化物は、主に s 電子軌道, p 電子軌道から構成される等方的な電子軌道によって伝導帯が形成されており、比較的電子移動度も高く、電子デバイスへの応用が期待される材料群である。一方、遷移金属酸化物は主に d 電子軌道, f 電子軌道が伝導帯および価電子帯を形成し、電子の移動が非常に局在化された材料群である。そのため移動度も極端に小さく、電子デバイスへの応用は難しい。しかしながら、d 電子, f 電子のスピンに由来する様々な物性を示し、機能性材料としての応用が期待されている¹⁰⁾。

このように酸化物はその構成電子の多様さから多くの物性を示す。酸化アルミニウム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)や酸化珪素(SiO_2)に代表される絶縁体、酸化亜鉛(ZnO)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化錫(SnO_2)のような半導体、四酸化三鉄(Fe_3O_4)、酸化ユウロピウム(EuO)等の磁性体、そしてチタン酸バリウムや PZT 等の圧電体、ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)などの強誘電体³⁾、そして前述のような超伝導体である。

2・2 典型金属酸化物の半導体デバイス応用

酸化物の半導体としての性質を Si や GaAs と比較すると、一般に移動度が 2 けた以上小さい。それ以外に結晶中の酸素空孔量の制御が困難である事、ぜい性を示す事、そして結晶多形が多く存在し、熱や圧力による結晶型の変化に注意する必要がある等、半導体材料への応用においても不利な点が多い。これらのネガティブな点が現在まで酸化物の単結晶電子材料が存在しない大きな理由である。また、酸化物の結晶多形が存在する理由として、共有結合でつながっている Si は電荷担体の軌道半径がおおよそ 30 Å であるが、共有結合性とイオン結合性によってつながっている酸化物は酸素の電気陰性度が大きいいため電子が Si 等に比べて局在化しており、基本的な軌道半径は 1 Å 程度である¹⁰⁾。軌道半径が小さいという事は結晶の結合を形成するために高密度に原子同士が重なり合う必要があり、これが密度や温度に応じて容易に結晶構

	Basic Oxide	Amphoteric Oxide	Acidic Oxide
Formatio	Metal	Metal	Nonmetal
Ex.	Almost Oxides	BeO, Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2	SiO_2

Table 1 A classification of oxides as a function of formatio.

造が変形する理由である。

しかしながら、近年の薄膜成長技術の発展により、製膜時の酸素分圧のコントロールが可能となり、薄膜中の酸素欠損量のコントロールもある程度までは制御出来るようになった。また、パルスレーザー堆積法(Pulsed laser deposition:PLD)や分子線エピタキシー法(Molecular beam epitaxy: MBE)、スパッタリング法等の非平衡状態を実現できる高真空製膜装置の登場により、融液法等では作製が困難であった、異なる融点をもつ金属の合金や混晶の作製が可能となった。さらに、PLD、MBE 手法では合金や混晶の精密な組成制御が実現し、酸化物においても精密な金属組成制御を行う事が可能になった。

これらの薄膜作製技術の進歩により、酸化物の半導体応用研究において大きな成果を挙げたものが ZnO である。2007 年に塚崎、川崎らによって酸化物で初めて整数量子ホール効果¹²⁾、そして分数量子ホール効果¹³⁾の観察が報告された。それまでは GaAs 等の極めて清浄な薄膜界面のみで観察されていた現象が酸化物で確認された事から、酸化物結晶薄膜成長技術の発展を示す結果となった。さらに、同グループによる p 型 ZnO の作製による青色 LED の実証¹⁴⁾は、酸化物の膜中の不純物濃度を精密に制御可能である事を示している。

さらに近年では、準安定相の酸化物を大気圧下で比較的低温の結晶成長条件にて作製出来る手法が開発された。それはミスト CVD 法(超音波噴霧ミスト気相成長法)と呼ばれるものであり^{15), 16)}、真空を必要としないため PLD や MBE 等の従来の真空製膜手法に比べ低いエネルギーでの製膜が可能である(Fig.1)。そのため比較的低温、大気圧下での結晶成長が実現出来、基板表面での飛来原子のマイグレーション速度が比較的小さくなり、下地基板の結晶からの応力による拘束が結晶成長時に大きな影響を与える事となる¹⁷⁾。この特徴を応用する事で、準安定相金属酸化物であっても結晶構造に近い基板を選択する事で成長出来る事が報告されている¹⁸⁾⁻¹⁹⁾²⁰⁾。また、ミスト CVD 法を用いる事で、多くの 3d-ブロック元素、III 族、IV 族酸化物が作製可能である(Fig.2)²⁾。一方で、他の典型金属酸化物も半導体、そしてその周辺材料としての応用がある。I 族の酸化リチウム (LiO_x)は次世代の全固体電池用の導電性材料として注目されており²¹⁾、その正極材料に用いるマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)は、2011 年にミスト CVD 法による最初の薄膜作製が報告され²²⁾、後に同法で作製した電極の電気特性が報告された²³⁾。II 族の酸化ベリリウム (BeO)、酸化マグネシウム(MgO)²³⁾は半導体用の放熱材料、ZnO との混晶化による深紫外固体光源への研究、III 族の Al₂O₃²⁵⁾、Ga₂O₃²⁶⁾⁻²⁸⁾、In₂O₃²⁹⁾ はそれぞれ、ゲート絶縁膜材料や太陽電池用のパッシベーション膜、深紫外検知器や次世代パワーデバイス材料、新しい MOSFET 用チャネルとして、IV 族の SiO₂、SnO_x (x = 1, 2) は、Si デバイスの良好な絶縁体材料、一酸化炭素(CO)をはじめとするガスセンサー³⁰⁾への応用研究がなされて

おり、酸化物を半導体として用いる研究分野が今後増加する事が予想される。

これらの典型金属酸化物の中で興味深いのは両性酸化物である Al₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃ による混晶系である。これらの最安定相の結晶構造は、それぞれコランダム構造、β-gallia 構造、bixbyite 構造であり、3 つとも異なる結晶構造をもつ(Fig.3)。しかしながらその準安定相はすべてコランダム構造である。前述のように、ミスト CVD 法を用いることでこれらの準安定相酸化物が作製可能であり^{18),31),32)}、SiC や GaN といった従来のワイドバンドギャップ半導体を超える、3.7-9.0 eV のバンドギャップ制御が可能な新しい混晶系として次世代パワーデバイスや深紫外固体素子への応用が期待出来る(Fig.4)³³⁾。多くの典型金属酸化物の中で、準安定相も含めて半導体応用可能なバンドギャップをもち、さらに同じ結晶構造による高品質の混晶系を作製した報告があるのはこの混晶系のみである。本論文ではこれまであまり詳述されることがなかった、典型金属コランダム構造酸化物の物性について次章で述べる。

3 コランダム構造酸化物の物性とデバイス応用

3・1 コランダム構造酸化物の特徴

コランダム(Corundum)は日本名で鋼玉と呼ばれ、アルミニウムの酸化物の鉱物名であり、α-Al₂O₃の単結晶として天然に産出する。これにCrが少量混入しているものが赤色の紅玉(Ruby)であり、FeやTiを含有するものが青玉(Sapphire)である。これまでにコランダム構造をとる結晶はα-Al₂O₃以外にも酸化ガリウム(α-Ga₂O₃)、酸化インジウム(α-In₂O₃)、酸化鉄(α-Fe₂O₃)、酸化クロム(α-Cr₂O₃)、酸化バナジウム(α-V₂O₃)、酸化チタン(α-Ti₂O₃)、酸化ロジウム(α-Rh₂O₃)の計8種が報告されている^{34), 35)}。この中で熱エネルギー的に最安定相であるのはα-Al₂O₃、

Fig. 1 A schematic image of hot-wall type mist CVD device.

Fig. 2 Metal oxides filled with diagonal lines can grow by mist CVD method in a periodic table²⁾.

Fig. 3 Crystal structures of thermal-stabilized phase of Al_2O_3 , Ga_2O_3 and In_2O_3 .

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ の4つであり、他は不安定または準安定相である。

コランダム構造は A_2B_3 型イオン結晶構造であり、酸素原子の六方最密充填構造を基礎として酸素原子の間にある八面体配位の孔のうち2/3の箇所金属原子が充填しており、1/3は空孔となっている。また167番の空間群である $R\bar{3}c$ に属し、結晶点群は三方晶系の $\bar{3}m(D_{3d})$ に属し、1つの三回反軸と3つの二回回転軸をもち、3つの鏡面がある比較的結晶内の対称性が高い化合物である。そのため結晶内部には圧電性、自発分極、旋光性はなく、 ZnO や GaN のように+c面、-c面による結晶配列の違いがない。また結晶自体に劈開はなく、 $\{0001\}$ と $\{10\bar{1}1\}$ 面において裂開する。

3・2 コランダム構造典型金属酸化物の物性

コランダム構造典型金属酸化物のうち $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみが熱的最安定相として結晶成長が容易である。また、主に GaN-LED の基板や光学部品として用いられ、半導体用基板として広く用いられている。しかしながら、その光学バンドギャップ値は様々に報告されており、8.55³⁶⁾、8.75eV³⁷⁾など報告されている。これは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶内の欠陥やFeやCr, Niの不純物によって7.0 eV(Cr)³⁸⁾、7.2 eV(Cr, Ni, Fe)³⁹⁾に吸収があり、サファイア結晶の品質に大きく左右されるためである。

一方で Ga_2O_3 の最安定相は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であり、通常の結晶成長手法では β 相のみが得られる。準安定相である $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の最初の報告は1925年のGoldschmidtによるものであり⁴⁰⁾、続いてFosterらによって $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶は常温常圧下では熱エネルギー的に準安定相である事が見出された⁴¹⁾。それから10年以上後で、Remeikaにより $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 粉末を44 kbar(約44000 気圧)、1000 °Cの条件下で加熱および加圧することで $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の粉末結晶になる事が報告された⁴²⁾。しかしながら、それから40年近く経っても単相の $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶薄膜を合成する事は出来ず、その光学バンドギャップ値はナノ結晶⁴³⁾等で報告されている程度であった。しかし2008年にミストCVD法により、c軸配向した高い結晶性をもつ $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の作製が行われ、5.3 eVという光学バンドギャップ値が報告されている¹⁸⁾。この報告の後、ハイドライド気相成長法 (Hydride Vapor Phase Epitaxy : HVPE法) でも単相の $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜が

Fig. 4 A relationships between lattice length of a-axis and optical band gaps of corundum-structured oxides³³⁾.

作製可能である事が報告され⁴⁴⁾、今後その物性が明らかになる事が期待される。

In_2O_3 の最安定相はbixbyite構造であり、コランダム構造をもつ $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の作製に関する報告はきわめて少ない。また、間接遷移、直接遷移型半導体のどちらであるか議論されており、間接遷移と仮定すると光学バンドギャップ値は3.16 eV、バンドギャップ値は3.02 eVとなり、直接遷移と仮定するとそれぞれ3.40 eV、3.26 eVと報告されている⁴⁵⁾。しかしながら、2012年にミストCVD法によりc面サファイア基板上に配向成長した $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ 単相薄膜の作製が初めて報告され³¹⁾、そのXRDロックンカーブ半値幅が182 arcsecと高品質のものであった。また同論文では光学バンドギャップ値を3.7 eVと報告されており、 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ のバンドギャップ値の同定は今後の議論が待たれる。

以上から、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁴⁶⁾、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ⁴⁷⁾、 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ ⁴⁸⁾の光学バンドギャップ値と密度、a軸長、c軸長、金属のイオン半径値(Shannonの有効イオン半径)⁴⁹⁾をTable 2に示す。このように準安定相の $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ はミストCVD法によって作製され、未解明であった物性が明らかにされようとしている。

3・3 コランダム構造典型金属酸化物のデバイス応用

一方で、コランダム構造典型金属酸化物を用いたデバイス開発も行われており、主に次世代のパワーデバイス材料として注目されている。光学バンドギャップ値5.3 eVを有する $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、その大きなバンドギャップに注目した整流デバイスへの応用がなされ、まず2013年にPt電極を用いた横型ショットキーバリアダイオード (Schottky barrier diode: SBD)が報告された⁵⁰⁾。しかしながらそのON/OFF値は 10^4 未満と小さく、順方向電流の値も10 Vで100 μA 未満であった。そこで $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の表面

Crstal	Density [g/cm ³]	a-axis length [Å]	c-axis length [Å]	Ionic radii [Å]	Opt.band gap [eV]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.9956	4.754	12.99	0.535	8.75
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$	6.4666	4.9825	13.433	0.62	5.3
$\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$	7.3115	5.487	14.51	0.8	3.7

Table.2 Crystal parameters of corundum-structured $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$.

平坦性を改善し、また膜中の不純物密度を低減することで、ON/OFF値を 10^6 まで向上させ、絶縁破壊電圧も500 V以上と高い値を示す横型SEDの作製が報告された⁵¹⁾。しかしながら、Snドープによりn型伝導を示す α -Ga₂O₃の移動度は当時の報告値で $2.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり⁵²⁾、また基板であるサファイアの熱伝導率が低いため、 α -Ga₂O₃の自立基板作製による縦型SBDの開発が(株)FLOSFIAによってなされた^{53), 54)}。その結果、オン抵抗と絶縁破壊電圧の値について、($0.1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 531 V), ($0.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 855 V)の値が得られ、そこから算出されたオン抵抗値は $0.1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ とSiC SBDの約7分の1の値であった⁵⁵⁾。さらに最近の報告として、コランダム構造をもつp型酸化物半導体である α -Rh₂O₃と α -Ir₂O₃の作製に成功し、 α -Ga₂O₃をベースとするバイポーラトランジスタ実現への道筋を示す結果となった^{56), 57)}。

また α -In₂O₃薄膜も、製膜に成功した当初は電子キャリア密度が $2.3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、移動度が $93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ³¹⁾であり、キャリア密度が高いため良好なショットキー電極の作製が困難であり、まずはノーマリーオン型のMOSFETが作製された。そのON/OFF値を 10^2 ほどであり、電流値制御の範囲も非常に狭かった。その原因として α -Fe₂O₃バッファ層から α -In₂O₃薄膜へのFeの拡散による、不純物準位の形成が考えられ(Fig.5)、バッファ層を α -Fe₂O₃から α -Ga₂O₃に変更して作製した。さらに酸素雰囲気下でアニール処理を行うことで、キャリア密度を $1.3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ から $5.9 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ に低減し、移動度は $109 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に向上した。そしてこの条件で作製した α -In₂O₃薄膜において、ON/OFF値が 10^6 、 $V_g < 0$ においてゲート電流が1 nA未満の良好なMOSFET動作を確認した(Fig.6)²⁹⁾。

4 結 言

酸化物と人類の最初の関わり合いは、酸化物を「取り除く」事が始まったが、磁器やガラスの発明を経て徐々にその物性が着目され、現代では必要不可欠なものとなっている。また半導体応用を見据えた場合に、新しい酸化物としてコランダム構造酸化物が注目されており、まだ未解明な部分が多い、その物性から半導体デバイス応用までを詳述した。今後は、いよいよ「酸化物単結晶」によるデバイスの実現が次なる目標となる事が予想され、今後その実用化と展開が大いに期待される。

参 考 文 献

- 1) M. Kitada, "Elementary Metal Physics" AGNE pp.3-6 (1978).
- 2) K.Kaneko, "Fabrication and physical properties of corundum-structured alloys based on gallium oxide." Doctor Thesis, Kyoto University, pp.5-6 (2013)

Fig.5 SIMS spectrum of an α -In₂O₃ thin film, a α -Fe₂O₃ buffer layer and a sapphire substrate.

Fig. 6 (a) a cross-sectional schematic image of α -In₂O₃ MOSFET and (b) its drain transfer characteristics²⁹⁾.

- 3) A. Kawabata, and T. Ohmori, "Material engineering of electrical and electronics engineering", BAIFUKAN, pp.20-21 (1987).
- 4) J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system" Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, Vol.64 Iss.2 pp.189-193 (1986).
- 5) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, "High Tc Superconductivity of La-Ba-Co oxides" Japanese Journal of Applied Physics Vol.26 No. 1 pp. L 1-L 2 (1987).
- 6) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. GaO, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure" Physical Review Letter Vol.58 Iss.9 pp. 908-910 (1987).
- 7) L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert and H. K. Mao,

- “Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m=1, 2$, and 3) under quasihydrostatic pressures”, *Physcal Review B* Vol.50 pp.4260-4263 (1994).
- 8) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, “Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K”, *Journal of American Chemical Society*, Vol.130 pp. 3296-3297 (2008).
 - 9) D.F. Shriver, P.W. Atkins, “Inorganic chemistry Third edition”, Tokyo Kagaku Dojin, pp. 237-239 (2001).
 - 10) K. Adachi, “Magnetism of compounds Localised spin system” SHOKABO, pp.9-39 (2007).
 - 11) N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, “Electronic conduction in oxides” SHOKABO, pp.1-2 (2006).
 - 12) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, and M. Kawasaki, “Quantum hall effect in polar oxide heterostructures”, *Science*, Vol.315, pp.1388-1391 (2007).
 - 13) A. Tsukazaki, S. Akasaka, K. Nakahara, Y. Ohno, H. Ohno, D. Maryenko, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, “Observation of the fractional quantum Hall effect in an oxide”, *Nature Materials*, Vol.9, pp.889-893 (2010).
 - 14) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, M. Kawasaki, “Blue light-emitting diode based on ZnO”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.44, No.21, pp. L643-L645 (2005).
 - 15) T. Kawaharamura, H. Nishinaka, K. Kametani, Y. Masuda, M. Tanigaki, and S. Fujita, “Fabrication and properties of ZnO thin films prepared by fine channel mist method”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.55, No.2, pp.153-158 (2006).
 - 16) H. Nishinaka, T. Kawaharamura, and S. Fujita, “Low-temperature growth of ZnO thin films by linear source ultrasonic spray chemical vapor deposition”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.46, No.10A, pp.6811-6813 (2007).
 - 17) K. Kaneko, H. Kawanowa, H. Ito and S. Fujita, “Evaluation of Misfit Relaxation in $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Epitaxial Growth on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrate”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.51, No.2R, pp.020201(1-3) (2012).
 - 18) D. Shinohara and S. Fujita, “Hetero-epitaxy of corundum-structured $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates by ultrasonic mist chemical vapor deposition”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.47, No.9, pp.7311-7313 (2008).
 - 19) K. Kaneko, H. Ito, S.-D. Lee, and Shizuo Fujita, “Oriented growth of beta gallium oxide thin films on yttrium-stabilized zirconia substrates”, *Physica Status Solidi (c)*, Vol.10, No.11, pp.1596-1599, (2013).
 - 20) T. Oshima, T. Nakazono, A. Mukai and A. Ohtomo, “Epitaxial growth of $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films by mist chemical vapor deposition” *Journal of Crystal Growth* Vol.359, pp.60-63 (2012).
 - 21) S. Yubuchi, Y. Ito, T. Matsuyama, A. Hayashi and M. Tatsumisago, “5V Class $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Positive Electrode Coated with Li_3PO_4 Thin Film for All-Solid-State Batteries Using Sulfide Solid Electrolyte”, *Solid State Ionics*, Vol.285, pp.79-82 (2016).
 - 22) T. Igawa, K. Kaneko, and S. Fujita, “Fabrication of Lithium-based oxide thin films by ultrasonic-assisted mist CVD technique”, Vol.60, No.11, pp.994-997 (2011)
 - 23) K. Tadanaga, A. Yamaguchi, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, A. Duran, and M. Aparacio, “Preparation of LiMn_2O_4 cathode thin films for thin film lithium secondary batteries by a mist CVD process” *Materials Research Bulletin* Vol.53, pp. 196-198 (2014)
 - 24) T. Takagi, H. Tanaka, Shiz. Fujita, and Shig. Fujita, “Molecular Beam Epitaxy of High Magnesium Content Single-Phase Wurzite $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Alloys ($x \approx 0.5$) and Their Application to Solar-Blind Region Photodetectors”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.42, No.4B, pp. L401-L403 (2005).
 - 25) T. Uchida, T. Kawaharamura, K. Shibayama, T. Hiramatsu, H. Orita, and S. Fujita, “Mist chemical vapor deposition of aluminum oxide thin films for rear surface passivation of crystalline silicon solar cells”, *Applied Physics Express*, Vol.7, No.2, 021303(1-4), (2014).
 - 26) T. Oshima, T. Okuno, and S. Fujita, “ Ga_2O_3 thin film growth on c-plane sapphire substrates by molecular beam epitaxy for deep-ultraviolet photodetectors”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.46, No.11, pp.7217-7220 (2007).
 - 27) M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, “Gallium oxide (Ga_2O_3) metal-semiconductor field-effect transistors on

- single-crystal β -Ga₂O₃(010) substrates”, *Applied Physics Letters*, Vol.100, No.1, 013504(1-3) (2012).
- 28) M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, and T. Hitora, “Schottky barrier diodes of corundum-structured gallium oxide showing on-resistance of 0.1m Ω cm⁻² grown by MIST EPITAXY®”, *Applied Physics Express*, Vol.9, No.2, 021101(1-3) (2016).
 - 29) K. Kaneko, Y. Ito, T. Uchida and S. Fujita, ”Growth and metal-oxide-semiconductor field-effect transistors of corundum-structured alpha indium oxide semiconductors” *Applied Physics Express*, Vol.8, No.9, 095503(1-4) (2015).
 - 30) N. Bârsan, R. Ionescu, “SnO₂-based gas sensors as chromatographic detectors”, *Sensors and Actuators B*, Vol.19, Iss.1-3, pp. 470-473 (1994).
 - 31) N. Suzuki, K. Kaneko, and S. Fujita, “Growth of corundum-structured In₂O₃ thin films on sapphire substrates with Fe₂O₃ buffer layers”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.364, Iss.2, pp.30-33 (2013).
 - 32) H. Ito, K. Kaneko, and S. Fujita, “Growth and band gap control of corundum-structured α -(AlGa)₂O₃ thin films on sapphire by spray-assisted mist chemical vapor deposition” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.51, No.10, 100207(1-3),(2012).
 - 33) K. Kaneko, I. Takeya, S. Komori, and S. Fujita, “Band gap and function engineering for novel functional alloy semiconductors: Bloomed as magnetic properties at room temperature with α -(GaFe)₂O₃”, *Journal of Applied Physics*, Vol.113, Iss.23, pp. 233901(1-6) (2013).
 - 34) F. S. Galasso, “Structure and properties of inorganic solids” *AGNE*, pp.267-270 (2010)
 - 35) R. W. G. Wyckoff, “Crystal Structure” Vol.2 Wiley, New York (1964),
 - 36) E. T. Arakawa and M. W. Williams, “Optical properties of aluminum oxide in the vacuum ultraviolet”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.29, Iss.5, pp. 735-744 (1968).
 - 37) M. E. Innocenzi, R. T. Swimm, M. Bass, R. H. French, A. B. Villaverde, and M. R. Kokta, “Room - temperature optical absorption in undoped α -Al₂O₃”, *Journal of Applied Physics*, Vol.67, pp. 7542-7546 (1990).
 - 38) E. Loh, “Ultraviolet Absorption and Excitation Spectrum of Ruby and Sapphire”, *Journal of Chemical Physics* Vol.44, No. 5 pp.1940-1945 (1966).
 - 39) H. H. Tippins, “Charge-Transfer Spectra of Transition-Metal Ions in Corundum”, *Physical Review B*, Vol.1, No.1 pp.126-135 (1970).
 - 40) V. M. Goldschmidt, T. Barth, and G. Lunde, “Geochemical Distribution Laws of the Elements: V, Isomorphy and Polymorphy of the Sesquioxides” *Skrifter Notske Videnskaps-Akad., Oslo, I. Material Naturv. Klasse* Vol. 7 pp.59 (1925)
 - 41) L. M. Foster and H. C. Stumpf, “Analogies in the gallia and alumina systems. The preparation and properties of some low-alkali gallates” *Journal of The American Chemical Society*, Vol.73, pp.1590-1595 (1951).
 - 42) J. P. Remeika and M. Marezio, “Growth of α -Ga₂O₃ single crystals at 44 Kbars” *Applied Physics Letter* Vol.8, No.4, pp.87-88 (1966)
 - 43) G. Sinha, K. Adhikary, and S. Chaudhuri, “Sol-gel derived phase pure α -Ga₂O₃ nano crystalline thin film and its optical properties”, *Journal of Crystal Growth* Vol.276, Iss.1-2, pp.204-207 (2005).
 - 44) Y. Oshima, E. G. Villora, and K. Shimamura, “Halide vapor phase epitaxy of twin-free α -Ga₂O₃ on sapphire (0001) substrates”, *Applied Physics Express* Vol.8, No.5, pp. 055501(1-4) (2015)
 - 45) P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, Ch. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, and C. F. McConville, “Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In₂O₃”, *Physical Review B*, Vol.79, pp.205211(1-10) (2009).
 - 46) N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo and S. Iwai, “A structure investigation of α -Al₂O₃ at 2170K”, *Acta Crystallographica Section B* Vol.36 pp.228-230 (1980).
 - 47) M. Marezio and J. P. Remeika, “Bond lengths in the α -Ga₂O₃ structure and the high-pressure phase of Ga_{2-x}Fe_xO₃”, *Journal of Chemical Physics* Vol.46, pp.1862-1865 (1967).
 - 48) C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, A. W. Sleight, “C rare earth oxide-corundum transition and crystal chemistry of oxides having the corundum structure”, *Inorganic Chemistry*, Vol.8 pp.1985-1993 (1969).

- 49) R.D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica*, vol.32, iss.5, pp.751-767 (1976)
- 50) M. Oda and T. Hitora, “Growth of High Quality α -Ga₂O₃ Thin Films on 4-Inch Sapphire Wafer” *Materials Research Conference Fall Meeting 2013*.
- 51) M.Oda, A. Takatsuka, T. Hitora, J. Kikawa, K. Kaneko, and S. Fujita, “ α -Ga₂O₃ Schottky barrier diodes fabricated by Mist Epitaxy technique” 46th International Conference on Solid State Device and Materials N-1-5
- 52) K. Akaiwa and S. Fujita, “Electrical conductive corundum-structured α -Ga₂O₃ thin films on sapphire with tin-doping grown by spray-assisted mist chemical vapor deposition” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 51, No.7R 070203(1-3) (2012).
- 53) IEEE SPECTRUM “Gallium Oxide: Power Electronics’ Cool New Flavor” Posted 30 Mar 2016 | 15:00 GMT <http://spectrum.ieee.org/semiconductors/materials/gallium-oxide-power-electronics-cool-new-flavor>
- 54) R. Stevenson, “Getting the most out of gallium oxide” *Compound Semiconductor* Vol. 22 Iss. 5 pp.3 (2016) from *editorial view*.
- 55) M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, and T. Hitora, “Schottky barrier diodes of corundum-structured gallium oxide showing on-resistance of 0.1m Ω cm⁻² grown by MIST EPITAXY[®]”, *Applied Physics Express*, Vol.9, No.2, 021101(1-3) (2016).
- 56) K. Kaneko, T. Hitora, S. Fujita, “Study on novel semiconductors with p-type conductivity”, 77th Fall Meeting 2016, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 15a-A22-11.
- 57) “Making of a p-type semiconductor for realizing of pn junction with Ga₂O₃” *Nikkei Technology* online, Sep. 28, 2016. <http://techon.nikkeibp.co.jp/atcl/news/16/092804278/?ST=powerele>