

氏 名	しまぞえ かずき <b>島添 和樹</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 1 1 5 号
学位授与の日付	令和 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 電子システム工学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Study on Rhombohedral Indium Tin Oxide: From Crystal Growth to Vertical Device Applications</b> (菱面体晶系酸化インジウムスズに関する研究 -結晶成長から縦型デバイス応用まで-)
審 査 委 員	(主査)准教授 西中 浩之 教授 吉本 昌広 教授 野田 実

## 論文内容の要旨

本論文では増え続けるエネルギー需要に対処するため、エネルギー消費量削減や新たなエネルギーの生成手法に関する研究を行った。特に、デバイスの低消費電力化や人工光合成によるエネルギー生成に向けて、材料の面からアプローチした。本論文ではサファイアに代表されるコランダム構造系酸化物を取り上げた。様々な金属酸化物がこのコランダム構造をとることから様々な応用が期待されており、その中でも  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に着目した。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は超ワイドバンドギャップ半導体で、デバイスの低損失化が実現でき、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は可視光を吸収できることから水素を生成する人工光合成向け光電極材料として有望である。しかし、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は準安定相で、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は単結晶基板が効果であるといった理由から、一般的には絶縁性のサファイア基板上に成長され、縦型デバイスの作製は困難である。縦型デバイスは様々な利点があり、特に電子デバイスにおいてはオン抵抗が小さくなるためデバイスの低消費電力化という点で有利である。本研究ではこの縦型構造を実現するために、コランダム構造の錫添加酸化インジウム(rh-ITO)を利用することを考えた。Sn 添加によって低抵抗化が可能な rh-ITO を下部電極として用いることでコランダム構造酸化物系でも縦型構造を実現することが可能である。この rh-ITO を用いた新たなデバイス構造の提案を通じて、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の課題を解決することを本研究の目的とした。

本論文は 6 つの章に分かれている。Chapter 1 では本研究を行うにあたる背景を述べ、Chapter 2 では本論文の核である rh-ITO について調査した。Chapter 3 から 5 は  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と rh-ITO の積層構造の作製とそのデバイス応用に関する内容である。Chapter 6 では本論文の総括を行い、今後の展望や課題について述べた。

Chapter 2 では rh-ITO の結晶成長やその物性評価を行った。rh-ITO は合成に高温高压が必要であるため、デバイス応用に必須な薄膜成長での報告は僅か 1 件のみであり、rh-ITO の詳細な物性は調査されていなかった。そこで本論文では Sn 添加量を変化させた rh-ITO 薄膜を作製し、その物性評価を行った。結晶構造解析の結果、rh-ITO は  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  バッファ層を用いることでサファイア基板上に Sn 添加量が 0 から 10 at.% の範囲で成長することが分かった。電気的特性の評価を通じて rh-ITO の抵抗率は Sn 添加によって電極層として十分な値まで低下することが明らかと

なった。また、イオン化不純物散乱やフォノン散乱に加えて、転位や粒界での散乱が rh-ITO の移動度に影響していることが示唆された。光学的特性の評価の結果、rh-ITO は可視光に対して透明であり、透明導電膜として利用できることが明らかとなった。またキャリア密度の増加に伴って光学的バンドギャップが増加するというバースタインモスシフトと呼ばれる現象が rh-ITO でも生じることを明らかにした。このように未解明であった rh-ITO の詳細な物性を明らかにすることに成功した。

Chapter 3 では  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の高品質化や相制御に関する研究を実施した。本研究では  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の成長用基板として  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と同じ三方晶系に属する  $\text{LiNbO}_3$  と  $\text{LiTaO}_3$  基板に着目した。これらの基板を用いることで  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の成長用基板として一般的なサファイアより格子ミスマッチを小さくできるため、高品質な  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の成長が可能である。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  バッファ層を用いることで  $\text{LiNbO}_3$  や  $\text{LiTaO}_3$  基板上へ  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が成長可能であることが分かり、同じ条件で成長したサファイア基板上の  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  よりも高い結晶品質を有していることが明らかとなった。また、本章の結果から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  バッファ層が  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の優先成長を促すことが示された。以上のように、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の高品質化とその相制御技術の確立に成功した。

Chapter 4 では  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{rh-ITO}$  ヘテロ構造による縦型デバイスの作製と動作実証を行った。本研究では rh-ITO 上に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  バッファ層を挿入することで  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の成長に成功した。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{rh-ITO}$  を用いた縦型デバイスとして UV-C フォトディテクタとショットキーバリアダイオードを試作した。どちらのデバイスも動作実証に成功し、縦型構造のメリットである低オン抵抗化を実証できた。また UV-C フォトディテクタでは先行報告と比べて高速動作することが明らかとなった。

Chapter 5 では  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{rh-ITO}$  構造の人工光合成向け光電極の作製を実施した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は結晶面に対して人工光合成に異方性があることが報告されている。しかし先行研究では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と異なる結晶構造の下部電極が用いられていたため、制御できる  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の面方位は限られていた。一方で rh-ITO は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と同じ結晶構造であるため、その結晶面の制御はエピタキシャル成長によって容易に達成できる。本研究では rh-ITO 下部電極を用いることで、先行報告では達成できなかった c、a、m、r 面の 4 つの面方位を有する  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光電極の作製に成功した。またこれらの光電極の可視光照射による動作実証にも成功した。本研究では異方性の解明には至らなかったが、今後の光電極の作製プロセスの見直しなどによって異方性が解明されることが期待される。

Chapter 6 でこれらの結果をもとに本論文の総括を行い、今後の展望と課題を述べた。本研究で作製したデバイスの更なる高品質化や、本研究で取り上げた材料以外のコランダム構造酸化物と rh-ITO の組み合わせによる新たなデバイスの実現によって持続可能な社会の実現へ向けた研究が進んでいくことが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

本学位申請論文では、コランダム構造を有する rh-ITO を核として  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  や  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の新たなデバイス構造の提案とその評価についてまとめている。具体的には、これまでほとんど報告のなされていなかった rh-ITO の詳細な物性評価を本論文で明らかにしており、rh-ITO のデバイス応用への道を切り開いたと言える。更に実際に rh-ITO を下部電極材料として  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  や  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の縦

型構造デバイスを作製し、その動作実証に成功した。 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rh-ITO 構造では UV-C フォトディテクタとショットキーバリアダイオードを作製し、縦型構造の利点の 1 つである低オン抵抗化を実証した。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rh-ITO デバイスは人工光合成向け光電極の作製によって評価した。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rh-ITO 構造を用いることで従来の構造では作製できなかった 4 つの結晶面の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光電極の作製とその動作実証に成功した。このような新しい縦型  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> デバイス構造や、従来達成できなかった面方位の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光電極の動作実証は当該分野へ大きなインパクトを与えたといえる。本論文で提案した rh-ITO を用いた縦型構造は多様な酸化物が属するコランダム構造酸化物系における新たなデバイス構造として今後幅広く利用されることが期待される。

本論文の内容は、申請者が筆頭著者であり、査読を経て掲載された以下の 6 報の学術論文をもとに構成されている。

1. Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka, and Masahiro Yoshimoto, “Demonstration of vertical schottky barrier diode based on  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films enabled by corundum structured rh-ITO bottom electrode” MRS Advances(in press).
2. Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka, and Masahiro Yoshimoto, “Heteroepitaxial growth of a-, m-, and r-plane  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on rh-ITO electrodes for vertical device applications”, Journal of Crystal Growth 630, 127596 (2024).
3. Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka, Yoko Taniguchi, Takahiro Kato, Kazutaka Kanegae, and Masahiro Yoshimoto, “Vertical self-powered ultraviolet photodetector using  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on corundum structured rh-ITO electrodes”, Materials Letters, 341, 134282 (2023).
4. Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka, Yuta Arata, and Masahiro Yoshimoto, “Impact of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Buffer Layer Growth Time on the  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grown on LiTaO<sub>3</sub> Substrates”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 71 10 pp. 830-834 (2022).
5. Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka, Keisuke Watanabe, Masahiro Yoshimoto,” Epitaxial growth of metastable c-plane rhombohedral indium tin oxide using mist chemical vapor deposition”, Materials Science in Semiconductor Processing, 147, 106689 (2022).
6. Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka, Yuta Arata, Daisuke Tahara, and Masahiro Yoshimoto, “Phase Control of  $\alpha$ - and  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Epitaxial Growth on LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> Substrates Using  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Buffer Layers”, AIP Advances, 10, 055310 (2020)