

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05047

研究課題名（和文）光・パワーデバイス応用に向けた  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のハライド気相成長研究課題名（英文）Halide vapor phase epitaxy of epsilon-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for optical and power device applications

研究代表者

大島 祐一（OSHIMA, Yuichi）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：70623528

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000 円

研究成果の概要（和文）： $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のデバイス応用に向け、基礎的な物性調査、および高品質エピタキエーションのためのHVPE法によるエピ成長技術の検討を行った。AlNおよび $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に成膜した $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はGaN基板上と同様に約700°Cまで安定とわかった。構造解析の結果、いずれのエピ膜も直方晶相を含んでいた。 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>平坦膜のモザイク性は、高温成長・厚膜化により改善することを明らかにした。さらに、SiO<sub>2</sub>マスクによる選択成長を実施し、 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>アイランドの形成、およびそれらを会合させた平坦膜を得ることに成功した。X線半値幅が平坦成長の場合より大幅に狭いことも確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

省エネルギー社会の実現に向け、GaNやSiCを超えるいわゆるウルトラワイドバンドギャップ半導体のパワーデバイス応用の実現が急務である。本研究のターゲットである $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はその候補の一つであり、高濃度二次元電子ガスやそれを利用した高性能HEMTが期待できるユニークな特徴をもつ。しかし $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は準安定相であるうえに格子整合基板が無い。従って、まずはその物性の把握や結晶欠陥の低減が不可欠である。本研究において、 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱的安定性や結晶構造の重要な知見が得られ、さらに選択成長による高品質化に世界で初めて成功したことは、 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のデバイス応用実現に大きく寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：We investigated HVPE of  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and basic properties of the grown films toward device applications. We confirmed that  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on AlN or  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates were thermally stable up to about 700 °C as well as the case of a sample grown on GaN. It was found that the HVPE films included orthorhombic phase as a result of structural analysis. We clarified that the mosaicity of a flat  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film could be improved by increasing the growth temperature of the thickness. We carried out epitaxial lateral overgrowth (ELO) using dot-patterned SiO<sub>2</sub> mask, and demonstrated the formation of isolated  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> islands and their coalescence to produce a flat film. XRD-FWHMs of the ELO-grown samples were much smaller than those of conventionally grown flat films.

研究分野：窒化物、酸化物半導体のハイドライド気相成長法による結晶成長

キーワード：酸化物半導体 パワーデバイス 紫外線検出素子 ワイドギャップ半導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

$\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の準安定相の一つである。そのバンドギャップ  $E_g$  は 4.9 eV と非常に大きく、パワー半導体材料として有望である。その結晶構造は、当初は GaN や AlN と同じ空間群  $P6_3mc$  (六方晶) とされ、最近では  $Pna2_1$  (直方晶) とする報告が優勢だが、さらなる慎重な議論が必要である。いずれにしても、 $c$  軸方向の反転対称性をもたないことから大きな自発分極をもつ可能性が指摘されており、AlGaIn/GaN の 10 倍以上の高濃度二次元電子ガスの形成やそれを活かした高性能 HEMT が期待できる。パワーデバイスだけでなく、 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は短波長の窒化物発光素子における透明電極や光取出し層として ITO を代替し、高効率化につながる可能性もある。

$\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単相合成およびエピ成長は 2015 年に我々が HVPE で初めて報告し、その後 MOCVD やミスト CVD 等でもエピ成長が可能なが明らかにされた。とはいえ、本研究の開始当初は  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単相エピ成長が実現されたばかりの段階で科学的にも技術的にも全く未熟であり、導電制御や結晶欠陥低減あるいはバンドエンジニアリング実現のための  $\epsilon$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混晶の成長など、デバイス応用上重要な事項は事実上手つかずであった。

## 2. 研究の目的

上記の状況に鑑み、本研究では  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のパワーデバイス応用に向けて必須の基礎特性 (耐熱温度や結晶構造等) に関する知見を蓄積すると同時に、高速・高品質成膜の指針を確立し、デバイス応用への道を拓くことを目的とした。とくに、ヘテロエピ時の大きな格子不整合に起因する高密度の結晶欠陥の低減 (結晶性の改善) に注力した。

## 3. 研究の方法

本研究では、 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の膜の成長方法として、GaN などの III-V 族化合物半導体の高速・高品質な成膜法として実績のあるハライド気相成長法 (Halide vapor phase epitaxy, HVPE 法) を用いた。本法では、塩化ガリウムと酸素ガスとの化学反応により成膜を行う。基板には AlN テンプレートや  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いたほか、スパッタ成膜によるバッファ層形成したサファイア基板も検討し、より安価で利用可能な基板の実現も目指した。結晶構造の改善に関しては、下地層や成長条件の影響調査だけでなく、GaN 等で有効性が示されている選択横方向成長 (Epitaxial lateral overgrowth, ELO) の適用も試みた。 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の基礎特性に関しては、耐熱性および結晶構造を吟味した。

## 4. 研究成果

### 4.1. 熱的安定性の検討

本研究のターゲットである  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は準安定相であるため、その熱的な耐久性 ( $\beta$ 相への転移温度) を把握することは本材料を実用化するうえで重要である。これまで、我々は  $c$  面 GaN 上の  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> エピ膜で高温 X 線回折 (x-ray diffraction, XRD) 測定を行い、概ね 700°C までは安定であることを明らかにしている。しかし、このような安定性は結晶の歪や欠陥の状況で変化する可能性がある。そこで、GaN 以外にも  $c$  面 AlN や (-201)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に製膜した  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についても同様に熱的な安定性を調査した。図 1 に、例として  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上の結果を示す。いずれの基板上でも  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への転移は概ね 700°C で起こり、GaN 上のエピ膜と大きな差はないことを明らかにした。

### 4.2 結晶構造の検討

本研究のターゲットである  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造は、当初は Playford らによって六方晶系と報告されてきた。しかし最近、Cora らはサファイア基板上に MOCVD で成長させた  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の微細構造を透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM) と電子線回折を用いて解析し、直方晶系のナノスケールドメインが面内で三回対称に配置することで、XRD などのマクロな測定方法では疑似的に六方晶に見えることを報告した。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造は基板や成長条件によって様々に変化するため、このような報告が我々の成膜した試料にもあてはまるかは実際に検証する必要がある。そこで、我々は  $c$  面 AlN および (-201) 面  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を成長させ、その微細構造解析を TEM と電子線回折により行った。その結果、いずれの基板上のエピ膜も直方晶相を含むことが明らかになった。さらに、skew-symmetric 配置の XRD  $\phi$  スキャン測定において、後述の TiO<sub>x</sub> バッファ上の場合も含め、直方晶相に固有の 122 回折ピークが  $4 \times 3 = 12$  本観測され (図 2)、微細構造解析の結果が裏付けられた。ただし、以上の結果は膜中に六方晶相が存在しないことを証明するものではない。成長条件によっては六方晶が成長/混在する可能性

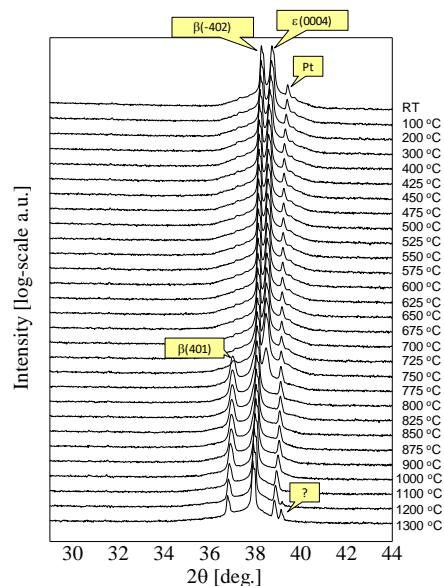


図 1 (-201)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高温 XRD の結果。

もあり、今後も注意深い検討を継続する必要がある。

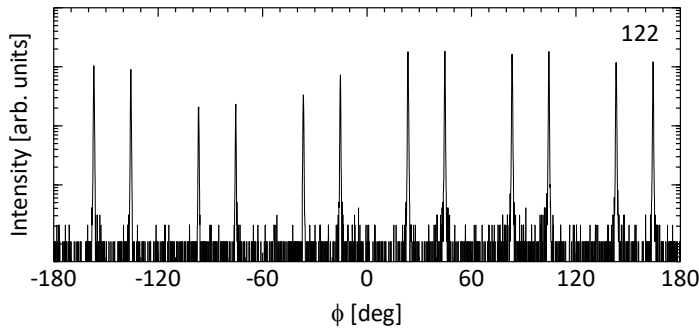


図2 HVPEにより  $\text{TiO}_x/\text{sapphire}$  上に成長させた $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜の XRD  $\phi$ スキャンの結果。

#### 4.3 バッファ層の検討

これまで、我々は  $c$  面 GaN, AlN テンプレート、および(-201)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板上で $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  のエピ成長が可能であることを示してきたが、より安価な基板上でエピ成長ができればより望ましい。そこで、 $c$  面サファイア基板上で種々のバッファ層を検討した結果、 $\text{TiO}_x$ 層をナノメートルオーダーでスパッタ成膜するとその上に $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を HVPE で単相エピ成長することができ(図 3)、さらに X 線ロックンングカーブ (x-ray rocking curve, XRC) の FWHM が高品質 AlN テンプレート上と同様に狭いことを見出した。

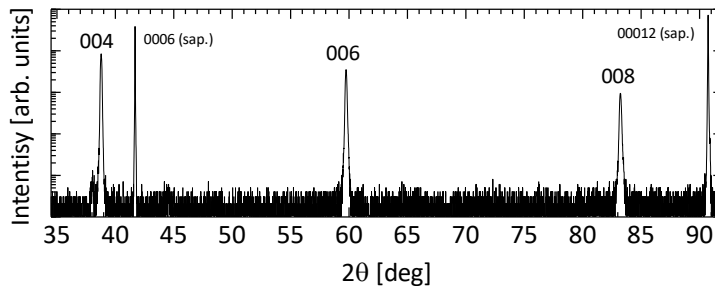


図3  $\text{TiO}_x/\text{sapphire}$  上に成長させた $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 膜の XRD  $2\theta$ - $\omega$ スキャンの結果。

#### 4.4 結晶性向上の検討(1) 下地層および成長条件の影響

$\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶性向上技術の本命は次節で述べる ELO であると目されるが、その際、平坦膜であってもなるべく良好な結晶性が得られる成長条件を選ぶことが望ましい。また、一般に、平坦膜であっても単に厚く成長するだけで結晶性が次第に改善することがある。従って、ELO を実施する際に、その結晶性のベンチマークとして、 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  平坦膜の結晶性と膜厚との関係を把握しておくことは重要である。そこで、本研究では下地層の種類、成長温度、および膜厚が $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶性に与える影響を調査した。

図 4 は XRC-FWHM の成長温度依存性である。高温ほど tilt 角, twist 角ともに改善することがわかった。ただし、 $750^\circ\text{C}$  以上の高温では微量ではあるが $\beta$ 相の混入が認められた。従って、成長温度はそれより低く設定する必要がある。低品質 AlN (LQ-AlN, tilt/twist  $\sim 600/1900$  arcsec) 上に成長した場合、結晶性の良い AlN (HQ-AlN, tilt/twist  $\sim 100/300$  arcsec) 上に比べて $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$  エピの品質は悪化する。4.3 で述べたように、 $\text{TiO}_x$  バッファ層を介してサファイア上に成長させた場合は、HQ-AlN 上と同程度の結晶性が得られることが分かった。

図 5 に XRC-FWHM の膜厚依存性を示す。Twist 角は厚いほど単調に減少した。Tilt 角は一旦減少した後、反りの影響のために増加に転じたが、実際の結晶性としては単調に改善が進んでいくと考えられる。

以上の検討により、平坦膜であっても高温・厚膜成長を行うと結晶性を改善できることがわかったが、それでも XRC-FWHM は半導体材料としては依然として非常に広く、後述の ELO を組み合わせることは必須と考えられる。

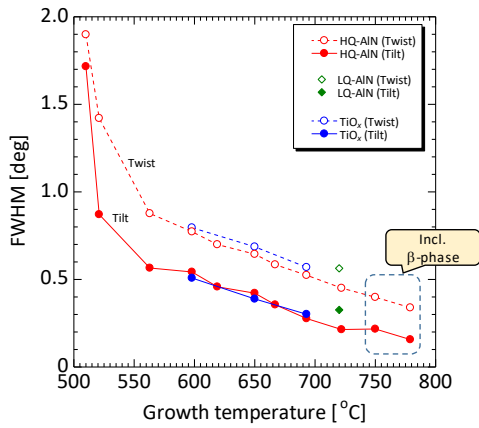


図4 平坦 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜のXRC-FWHMの成長温度依存性。

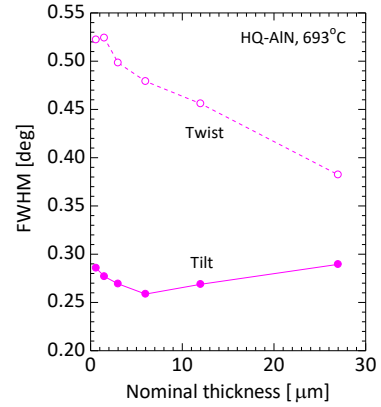


図5 平坦 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜のXRC-FWHMの膜厚依存性。

#### 4.5 結晶性向上の検討(2) ELO の効果

ELOの検討にあたっては、*c*面サファイア基板上的AINあるいはTiO<sub>x</sub>層をシード層として用いた。マスクはRFスパッタによるSiO<sub>2</sub>膜(20-50nm)である。マスクパターンは通常のフォトリソグラフィで作製し、直径5μmの円形開口を三角格子状(マスク幅20-30μm)に配置した。

図6は、様々な温度で成長させた試料の走査電子顕微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)像である。520°Cでは $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>アイランドの周囲に異なる結晶方位のグレイン形成が見られるが、540°C以上では解消した。いずれの温度においてもマスク上にアモルファス層の堆積が見られる。560°C以上ではアモルファスデボがβ相に転移しはじめた。600°Cでは $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>アイランドが飲み込まれ、ELOが成立していない。これらの結果から、成長温度としては540°C前後が適切であるとわかった。

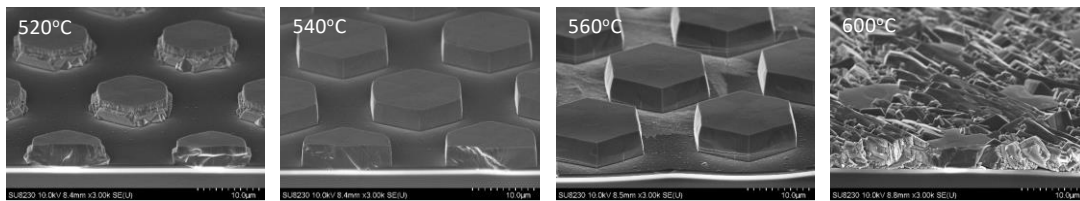


図6 成長温度によるアイランド形成の違い(鳥瞰SEM像)。

図7は、540°Cにおける $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>アイランド成長の時間発展を示したものである。上述のように、マスク上にはアモルファス層が堆積しているが、 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>アイランドはその上に乗り上げるように支障なく成長を継続し、やがて互いに会合して平坦膜を形成した。

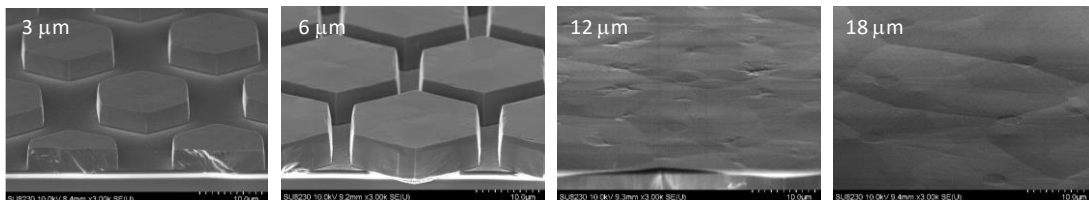


図7 540°Cにおける $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>アイランド成長の時間発展(鳥瞰SEM像)。

図8はELOによる $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXRCの結果である。ELOの実施により、4.4で述べたような平坦膜の高温・長時間成長だけでは得られなかった狭いFWHMが得られることがわかった。マスク幅が広いほうが、より顕著な効果化が得られる。しかし、成長時間を長くすると(アイランドが大きくなると)FWHMが広がるという特異な挙動が見られ、原因究明と対策のためにさらなる検討が必要である。また、面内で三回対称のドメイン配置を持つ直方晶 $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、ELOによりどのようなドメイン構造に変化するのかわかりず、これについても検討を継続する必要がある。

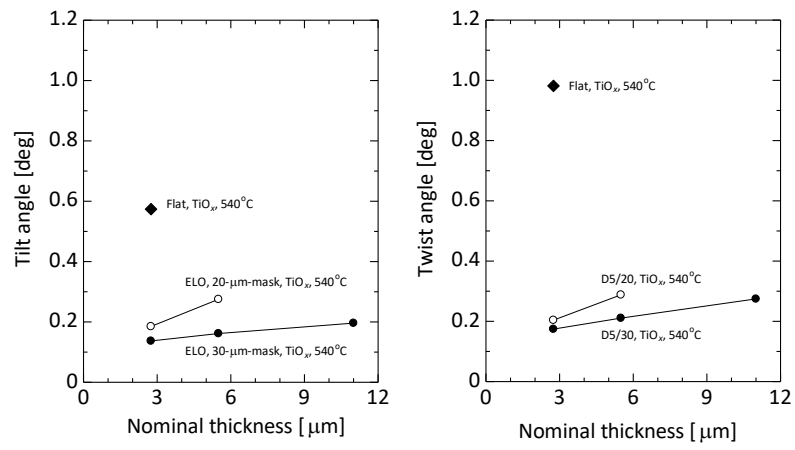


図 8 ELO による $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XRC 測定の結果。

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Oshima Yuichi, Kawara Katsuaki, Oshima Takayoshi, Okigawa Mitsuru, Shinohe Takashi	4. 巻 59
2. 論文標題 Phase-controlled epitaxial lateral overgrowth of $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by halide vapor phase epitaxy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 025512 ~ 025512
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab6faf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大島祐一
2. 発表標題 準安定相酸化ガリウムの ハライド気相成長
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会シンポジウム 「これからの未来を担う新ワイドギャップ酸化物材料Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 」（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大島祐一
2. 発表標題 ワイドギャップ半導体Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の安定相の制御
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム 「多様な安定相のエンジニアリングによる多元系材料開発の新展開 - 未来材料開拓イニシアチブ～環境・エネルギー材料の未来～」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuichi Oshima
2. 発表標題 Halide Vapor Phase Epitaxy of Meta-Stable Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3. 学会等名 The 3rd International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO-3)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大島祐一
2. 発表標題 準安定相Ga203のハライド気相成長
3. 学会等名 ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第162委員会 第113回 研究会(招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 結晶性積層構造体および半導体装置	発明者 大島祐一、河原克明、高橋勲、四戸 孝	権利者 物質・材料研究機構、(株)FLOSFIA
産業財産権の種類、番号 特許、2019-183939	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 結晶性積層構造体の製造方法	発明者 大島祐一、河原克明、高橋勲、四戸 孝	権利者 物質・材料研究機構、(株)FLOSFIA
産業財産権の種類、番号 特許、2019-183940	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	Garcia Villora  (Villora Garcia)  (90421411)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員   (82108)	
研究分担者	島村 清史  (Shimamura Kiyoshi)  (90271965)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー   (82108)	