科学研究費助成事業 研究成果報告書

. . . .

科研費

令和 元 年 6 月 1 8 日現在

機関番号: 1 4 3 0 3
研究種目: 若手研究(B)
研究期間: 2017 ~ 2018
課題番号: 1 7 K 1 7 8 3 9
研究課題名(和文)ミストCVD法による -酸化ガリウムヘテロ接合デバイスに関する研究
研究課題名(英文)Hetero-junction devices of epsilon-Ga203 semiconductors by mist CVD technique
研究代表者
西中 浩之(Hiroyuki, Nishinaka)
京都工芸繊維大学・電気電子工学系・助教
研究者番号: 7 0 7 5 4 3 9 9
交付決定額(研究期間全体): (直接経費) 3,400,000 円

研究成果の概要(和文):本研究では、 -酸化ガリウムの自発分極を利用したヘテロ接合デバイスを作製し て、窒化ガリウム等の従来のパワーデバイスを超える省エネデバイスを実現することを目的としている。 その実現に向け、下記の成果を得た。 ミストCVD法により -酸化ガリウムの結晶成長技術から、バンドギャップエンジニアリングのための混晶化技術 を達成した。結晶成長では、他の結晶相の成長の抑制のために、NiOバッファ層の挿入や、表面平坦性の改善の ために成長条件の検討を行った。また混晶化技術では、AIやInとの混晶化を行うことで、バンドギャップを4.5 ~5.9eVまで変調することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究は、GaNを超える可能性のあるパワー半導体である -酸化ガリウムに関する研究であり、本研究を通じて デバイス応用に結晶成長技術の基礎が構築された。特にバンドギャップエンジニアリングはヘテロ接合デバイス に必須の技術であり、そのバンドギャップエンジニアリングに成功したこととその物性解明の学術的意義は大き い。また、本研究がさらに進展すれば、GaNを超えるパワー半導体が実現されることとなり、より低消費な省エ ネ社会への実現に貢献する社会的意義の大きな研究であると言える。

研究成果の概要(英文): In this research, to achieve epsilon-Gallium oxide based hetero-junction transistor operation, the epitaxial growth and characterization of epsilon-Ga203 thin films grown by mist CVD were investigated in detail. The detailed results are as following; (1)The epitaxial epsilon Ga203 thin films exhibiting smooth surfaces were successfully grown by controlling the starting solution conditions and the single-phase epsilon-Ga203 thin films without other phases were grown by the insertion of NiO buffer layers. (2)The incorporation of Al and In into epsilon-Ga203 thin films allowed to control the bandgap of epsilon-Ga203 from 4.5 to 5.9 eV by simply dissolving the Al and In precursors in the starting solution with Ga precursor.

研究分野:結晶成長

キーワード: 酸化ガリウム 強誘電体 混晶 ミストCVD 結晶成長

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)1.研究開始当初の背景

約5.0 eVの大きなバンドギャップを有する酸化ガリウム(Ga₂O₃)半導体は、窒化ガリウム (GaN:3.4 eV)や炭化珪素(SiC:3.2 eV)を超える高耐圧半導体デバイスへ応用が期待されて いる。そのGa₂O₃は高耐圧半導体デバイスに向けて、ショットキダイオードやMOSFET など が検討されている。また、Ga₂O₃は5つの結晶多形($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$)が存在し、そのうち単結晶基 板が利用可能な安定相のβ相や、ミスト CVD 法で高品質な結晶が得られる α 相で良好なデバ イス特性が得られている。また高耐圧半導体デバイスの高周波用途として重要な二次元電子ガ ス(2DEG)を利用したヘテロ接合デバイスに向けた検討もこれらの2 つの相で検討が進んでい る。ここ数年でβ相では、変調ドープにより2DEGのヘテロ接合デバイスが実現された。 α 相 ではまだ 2DEG のヘテロ接合デバイスは実現されていないものの、ヘテロ接合に必要なバンド ギャップエンジニアリングや不純物ドープなどの研究が進んでいる。一方でGaN ではその結晶 構造に由来する自発分極を利用した 2DEG ヘテロ接合デバイスの研究が主流である。この分極 を利用したヘテロ接合デバイスでは、その 2DEG キャリア密度は分極の大きさにより決定され、 不純物濃度に制限されないなどの利点がある。また Ga₂O₃では、これらの2 つの相は結晶構造 から分極が存在しないため、分極を利用した 2DEG の実現は不可能である。

そこで結晶構造から分極を持つと考えられている ε-Ga₂O₃に注目した。この ε-Ga₂O₃は 2015 年に単相のエピタキシャル成長に成功した新しい材料であり、その物性はほとんど明らかにな っていない。そこで Ga₂O₃の分極を利用したヘテロ接合デバイスの実現に向けて、分極を有す る ε-Ga₂O₃について、その基礎物性の解明とヘテロ接合デバイスに必要な結晶成長技術の研究 開発を行った。

2. 研究の目的

本研究では、 ϵ -Ga₂O₃ヘテロ接合デバイスの実現に向けて、下記の 2 点を中心に研究を進める。これら 2 点の研究を進めることで、未知の材料である ϵ -Ga₂O₃のヘテロ接合に向けた基礎物性の解明と、ヘテロ接合の形成技術の確立を行う。

①ヘテロ接合の形成技術

急峻な界面を有するヘテロ接合に向けて、最適基板の選定や成長条件の検討による原子レベ ルで平坦な ε-Ga₂O₃ 薄膜の形成技術と、ε-(Al_xGa_{1-x})₂O₃ の結晶成長技術の確立に向けた検討を 行う。

②ヘテロ接合に向けた基礎物性の解明

自発分極を有する ε-Ga₂O₃のヘテロ接合デバイスに向けた基礎物性として、自発分極評価: 分極ヒステリシス測定、ヘテロ接合の伝導帯バンドオフセット:X線電子分光法(XPS)、結晶 構造解析:TEM などを行い、その自発分極によるヘテロ接合界面への 2DEG 誘起可能性を調 査する。

3. 研究の方法

①ヘテロ接合の形成技術

ヘテロ接合の形成技術の確立に向けて、ミスト CVD 法による ϵ -Ga₂O₃の原子レベルで平坦 な表面の形成及び、バンドギャップエンジニアリングとして ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃や ϵ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ の形成を検討した。

②ヘテロ接合に向けた基礎物性の解明

ヘテロ接合に向けた基礎物性の解明に向けて、ミスト CVD 法で形成した ϵ -Ga₂O₃の分極ヒ ステリシス測定や TEM による結晶構造解析、 ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃の伝導帯バンドオフセット評価 を行った。

4. 研究成果

ヘテロ接合の形成技術

①-1. ε-Ga₂O₃の結晶成長技術

ミスト CVD 法を用いて AIN テンプレート上に ε-Ga₂O₃のエピタキシャル成長を検討した。 ミスト CVD 法での ε-Ga₂O₃の成長において、原料濃度を調整することで平坦な表面の形成に成 功した。また原料の溶媒には水を利用していることから、原料濃度は Ga/O 比を表すことにな る。原料濃度と成長速度の解析を行った結果、ある濃度でストイキオメトリとなり、その濃度 で平坦な表面が得られることが分かった(図1)。図1を見てみると、低濃度の領域では成長速 度は原料濃度に依存するが、高濃度では成長速度は一定になっている。これは高濃度領域では Ga 原料は飽和状態にあり、酸素源である水が律速していると考えられる。つまり酸素源である 水が不足することで、大きなグレインが発生したと考えられる。またその時の表面平坦性は、 AFM での測定より平均二乗粗さが 1.2 nm と平坦な膜であった。

次に化合物半導体成長でよく用いられているサファイア基板上への ϵ -Ga₂O₃の成長を試みた。 サファイア基板上のGa₂O₃の結晶成長では、 α , β , ϵ が成長することが可能なため、その結晶相 の成長を制御する必要がある。そこで ϵ 相の結晶成長制御のために、立方晶 NiO(111)バッファ 層を挿入することを行い、 ϵ -Ga₂O₃の単相成長を検討した。図 2 は NiO バッファ層の有無によ るサファイア基板上へ成長したGa₂O₃の XRD の結果である。図 2 より、NiO バッファ層を挿 入することで、 ϵ -Ga₂O₃が優先的に成長することが分かった。これは以前の検討で行った立方晶 (111)基板上への ε-Ga₂O₃の優先成長と同様の結果であり、サファイア上での結晶成長で立方晶 (111)バッファ層の挿入が有効であることが示された。



SEM 像と成長速度解析

の結晶成長の結果(XRD)

①-2. ε-(Al_xGa_{1-x})₂O₃とε-(In_xGa_{1-x})₂O₃の結晶成長

ミスト CVD 法は原料溶液に同時に混晶材料を添加するだけで、混晶薄膜の形成が可能である。図3はミスト CVD 法で形成した ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ と ϵ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ の XRD の結果である。図 のように、Al では x=0.39 まで混晶化に成功した。一方 In では x=0.198 まで混晶化に成功し、 それ以上の濃度では bcc 相の相分離が見られた。このようにミスト CVD 法で ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ と ϵ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ の結晶成長に成功した。これらのバンドギャップを(α hv)² プロットから光学バンドギャップを算出した。またその組成によるバンドギャップの結果を図4 に示す。図4 より ϵ -(In_xGa_{1-x})₂O₃ と ϵ -Ga₂O₃の混晶を形成することにより、バンドギャップは 4.5~5.9 eV の範囲で 変調することに成功した。



図 3. ε-(In_xGa_{1-x})₂O₃ と ε-(Al_xGa_{1-x})₂O₃の XRD の結果



図 4. ε-(In_xGa_{1-x})₂O₃ と ε-(Al_xGa_{1-x})₂O₃ と光学バンドギャップの算出と

組成によるバンドギャップ変調の結果

②ヘテロ接合に向けた基礎物性の解明

②-1. 分極ヒステリシス測定

ε-Ga₂O₃の自発分極評価の為、分極ヒステリシス測定を行った。評価したサンプルの構造とその分極ヒステリシス測定の結果を図 5 に示す。下地層の SnO₂ はヒステリシス特性を行うための導電層として利用している。この SnO₂ もミスト CVD 法で形成した。そのヒステリシス測定

の結果は、明瞭な強誘電体特性を示していた。この結果は既報の報告と同様である。またその 残留分極値 2Prは7 nC/cm² と小さい値であった。この小さな値の原因は、形成した下地層の SnO₂ の抵抗が十分に低くなかったため、測定での実効面積が電極面積に対して小さくなっていたた めと想定している。



図 5. 分極ヒステリシス評価のサンプル構造と評価結果

②-2. ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃と ϵ -Ga₂O₃のバンドオフセット解析

ヘテロ接合デバイスの形成には ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ と ϵ -Ga₂O₃のバンドオフセットについて調査することは重要である。そこで XPS と光学バンドギャップよりこのバンドオフセットの解析を行った。図 6 は解析した ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ と ϵ -Ga₂O₃のバンドオフセットの概念図である。図 6 に示すように x=0.395 の時の伝導帯のバンドオフセットは 0.7 eV であり、その Type-I であることが分かった。この結果により ϵ -(Al_xGa_{1-x})₂O₃/ ϵ -Ga₂O₃のヘテロ接合デバイスにとって十分なバンドオフセットを有することが示された。



図 6. ε-(Al_xGa_{1-x})₂O₃ と ε-Ga₂O₃の XPS による評価結果とバンドラインナップ

②-3. 結晶構造解析

ε-Ga2O3の結晶構造を詳細に解析するため、XRDと透過型電子顕微鏡(TEM)による評価を 行った。E-Ga2O3は六方晶構造と直方晶構造の二つの可能性が報告されてきた。どちらの構造か を決定することは、その結晶成長を制御するうえで重要である。そこで XRD の φ スキャンを 用いて、この構造の解析方法を示した。図7は六方晶構造と直方晶構造の ε-Ga₂O₃の XRD の 20 とχの面方位ごとの位置を示したものである。図より六方晶の点はすべて直方晶の点と一致し ている。一方で直方晶の他の点は単独でしか存在しない。つまり、直方晶構造でしか現れない 点を観察することで、その ε-Ga2O3の結晶構造が判別できる。図8に六方晶構造と直方晶構造 の両方が現れる面(b)の (スキャンの結果と、直方晶構造でしか観察されない面(a)の (スキャン の結果である。図のように直方晶構造でしか観察されない面でピークが観察されていることか ら、この ε-Ga2O3 は直方晶構造であったと分かった。この評価方法で近年 ε-Ga2O3 の結晶構造解 析が行われているが、ほとんどの ε-Ga2O3 が直方晶構造である。また。図の直方晶の{122}面は 単結晶の場合4個のピークしか現れないが、12個のピークが観察された。これは3つの回転ド メインが挿入されていることが示唆される。この回転ドメインの評価を行うため、TEM による 結晶構造解析を行った結果、形成した ε-Ga₂O₃は 10 nm 程度の小さな柱状のドメインからなる ことが分かった。横方向デバイスであるヘテロ接合デバイスを実現するためには、電気的な特 性を阻害する回転ドメインを抑制する必要がある。





図 7.直方晶構造と六方晶構造の XRD の 2θ と χ の位置関係 図 8. ε-Ga₂O₃の φ スキャンの結果 (a)直方晶のみ観察される、(b)直方晶 六方晶どちらでも観察される

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

①Shota Morimoto, <u>Hiroyuki Nishinaka</u>, Masahiro Yoshimoto, "Growth and characterization of F-doped α-Ga₂O₃ thin films with low electrical resistivity", Thin Solid Films, 査読有, 682 (2019), pp.16-23. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.04.051

②<u>Hiroyuki Nishinaka</u>, Hiroki Komai, Daisuke Tahara, Yuta Arata, Masahiro Yoshimoto, "Microstructures and rotational domains in orthorhombic ɛ-Ga₂O₃ thin films", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 57 (2018), 115601.

DOI: 10.7567/JJAP.57.115601

③Yuta Arata, <u>Hiroyuki Nishinaka</u>, Daisuke Tahara, Masahiro Yoshimoto, "Heteroepitaxial growth of single-phase ε-Ga₂O₃ thin films on c-plane sapphire by mist chemical vapor deposition using a NiO buffer layer", Crystengcomm, 査読有, 20 (2018), pp.6236-6242.

DOI: 10.1039/c8ce01128a

④Daisuke Tahara, <u>Hiroyuki Nishinaka</u>, Minoru Noda, Masahiro Yoshimoto, "Use of mist chemical vapor deposition to impart ferroelectric properties to ϵ -Ga₂O₃ thin films on SnO₂/c-sapphire substrates" Materials Letters, 査読有, 232 (2018), pp.47-50.

DOI: 10.1016/j.matlet.2018.08.082

⑤Daisuke Tahara, <u>Hiroyuki Nishinaka</u>, Shota Morimoto, Masahiro Yoshimoto, "Heteroepitaxial growth of ε-(Al_xGa_{1-x})₂O₃ alloy films on c-plane AlN templates by mist chemical vapor deposition", Applied Physics Letters, 査読有, 112 (2018), pp.152102.

DOI: 10.1063/1.5021296

⑥<u>Hiroyuki Nishinaka</u>, Nobutaka Miyauchi, Daisuke Tahara, Shota Morimoto, Masahiro Yoshimoto, "Incorporation of indium into ɛ-gallium oxide epitaxial thin films grown via mist chemical vapour deposition for bandgap engineering", Crystengcomm, 査読有, 20 (2018) pp.1882-1888. DOI: 10.1039/c7ce02103h

⑦Daisuke Tahara, <u>Hiroyuki Nishinaka</u>, Shota Morimoto, Masahiro Yoshimoto, "Heteroepitaxial growth of ε -Ga₂O₃ thin films on cubic (111) GGG substrates by mist chemical vapor deposition", 2017 IEEE International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, 査読無, (2017), pp.48-49.

DOI: 10.1109/IMFEDK.2017.7998036

⑧Daisuke Tahara, <u>Hiroyuki Nishinaka</u>, Shota Morimoto, Masahiro Yoshimoto, "Stoichiometric control for heteroepitaxial growth of smooth ε-Ga₂O₃ thin films on c-plane AlN templates by mist chemical vapor deposition", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 56 (2017), pp.078004. DOI: 10.7567/JJAP.56.078004

〔学会発表〕(計24件)

①田原大祐, 西中浩之, 新田悠汰, 吉本昌広, "ミスト CVD 法による α-(In_xAl_{1-x})₂O₃の混晶薄膜の 結晶成長", 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019

②新田悠汰,田原大祐,<u>西中浩之</u>,吉本昌広,"ミスト CVD 法を用いた van der Waals epitaxy によるフレキシブルな ε-Ga₂O₃ 薄膜のエピタキシャル成長",第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019

③新田悠汰, 西中浩之, 田原大祐, 吉本昌広, "Effect of NiO buffer layers on epitaxial growth of ε-Ga₂O₃ thin films on c-plane sapphire", MRS-J, 2018

(4)S. Morimoto, <u>H. Nishinaka</u>, M. Yoshimoto, "Fabrication of F doped α -Ga₂O₃ thin film with low

electrical resistivity", 7th International Symposium on Transparent Conductive Materials, 2018

(5)D. Tahara, <u>H. Nishinaka</u>, Y. Arata, M. Yoshimoto, "Growth and characterization of ϵ -Ga₂O₃ films grown on (100) TiO₂ substrates by mist chemical vapor deposition", The 37th Electronic Materials Symposium, 2018

(6)Y. Arata, <u>H. Nishinaka</u>, D. Tahara, S. Morimoto, M. Yoshimoto, "Heteroepitaxial growth of single-phase ϵ -Ga₂O₃ thin films on c-plane sapphire by insertion of NiO buffer layers", The 37th Electronic Materials Symposium, 2018

⑦新田悠汰, 西中浩之, 田原大祐, 森本尚太, 吉本昌広, NiO バッファ層を用いた c 面サファイ ア基板上への ε-Ga₂O₃ 薄膜の単相成長, 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成 30 年度第1回研究会, 2018

(BD. Tahara, <u>H. Nishinaka</u>, M. Yoshimoto, "Epitaxial Growth Mechanism of Inserted Rotation Domain for Orthorhombic ε -Ga₂O₃ Film on (100) TiO₂ Substrate by Mist Chemical Vapor Deposition", Compound Semiconductor week 2018, 2018

 ⑨田原大祐,西中浩之,野田実,吉本昌広,超ワイドバンドギャップ HEMT 応用に向けた ε-Ga2O3 薄膜の結晶成長と電気的特性評価,応用物理学会関西支部平成 30 年度第 1 回講演会, 2018

⑩田原大祐、<u>西中浩之</u>、森本尚太、吉本昌広, ミスト CVD 法による AIN テンプレート基板上 ε-(Al_xGa_{1-x})₂O₃の結晶成長, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018

 ⑪新田悠汰、田原大祐、森本尚太、<u>西中浩之</u>、吉本昌広、ミスト CVD 法による c 面サファイア 基板上への ε-Ga₂O₃ 薄膜成長における NiO バッファ層の効果,第65回応用物理学会春季学術講 演会,2018

⑩田原大祐、西中浩之、野田実、吉本昌広、ミスト CVD 法による ε-Ga₂O₃ 薄膜の結晶成長とその電気的特性評価、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018

13宮内信宇、中村昌幸、小林貴之、<u>西中浩之</u>、田原大祐、森本尚太、本山慎一、吉本昌広, GaN テンプレート上 ε-Ga₂O₃ 薄膜のドライエッチング,第 65 回応用物理学会春季学術講演会,2018 ④森本尚太、田原大祐、<u>西中浩之</u>、吉本昌広,GaNテンプレート表面が ε-Ga2O3 薄膜に及ぼす 影響,応用物理学会関西支部平成29年度第3回講演会,2018

1N. Miyauchi, D. Tahara, S. Morimoto, <u>H. Nishinaka</u>, M. Yoshimoto, "Alloying of ε -In_{2x}Ga_{2-2x}O₃ epitaxial thin films grown on AlN templates by mist-CVD", The 36th Electronic Materials Symposium, 2017

(16)D. Tahara, <u>H. Nishinaka</u>, S. Morimoto, N. Miyauchi, M. Yoshimoto, "Epitaxial growth of ε -Al_{2x}Ga_{2-2x}O₃ alloy films on c-plane AlN templates by mist chemical vapor deposition", The 36th Electronic Materials Symposium, 2017

 $\widehat{\mathbb{T}}$ S. Morimoto, D. Tahara, N. Miyauchi, <u>H. Nishinaka</u>, M. Yoshimoto, "The epitaxial growth of ε -Ga₂O₃ thin films by mist chemical vapor deposition using the GaCl₃ precursor solutions", The 36th Electronic Materials Symposium, 2017

(B)N. Miyauchi, <u>H. Nishinaka</u>, D. Tahara, S. Morimoto, M. Yoshimoto, "Indium incorporation into ε -Ga₂O₃ epitaxial thin films grown by mist chemical vapor deposition", 2nd International Workshop on Ga₂O₃ and Related Materials, 2017

(1)S. Morimoto, D. Tahara, <u>H. Nishinaka</u>, M. Yoshimoto, " ϵ -Ga₂O₃ epitaxial growth on AlN and GaN templates using GaCl₃ precursor by mist chemical vapor deposition", 2nd International Workshop on Ga₂O₃ and Related Materials, 2017

(2)D. Tahara, <u>H. Nishinaka</u>, S. Morimoto, N. Miyauchi, M. Yoshimoto, "Epitaxial growth of ε-Al_{2x}Ga_{2-2x}O₃alloy films on c-plane AlN templates by mist chemical vapor deposition", 2nd International Workshop on Ga₂O₃ and Related Materials, 2017

②宮内信宇、田原大祐、森本尚太、西中浩之、吉本昌広、ミスト CVD 法による ε-In2xGa2-2xO3
 混晶薄膜の成長、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017

2 2 森本尚太、田原大祐、宮内信宇、<u>西中浩之</u>、吉本昌広, ミスト CVD 法による塩化物原料を用いた GaN テンプレート上への ε-Ga₂O₃ 薄膜成長, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017

③田原大祐、<u>西中浩之</u>、森本尚太、宮内信宇、吉本昌広、ミスト CVD 法による AlN テンプレート基板上 ε-Ga_{2x}Ga_{2-2x}O₃の結晶成長、第 12 回日本セラミックス協会関西支部 学術講演会、2017

⁽²⁾D. Tahara, <u>H. Nishinaka</u>, S. Morimoto, M. Yoshimoto, "Heteroepitaxial growth of ε -Ga₂O₃ thin films on cubic (111) GGG substrates by mist chemical vapor deposition", IEEE The 2017 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, 2017

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。