

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18910

研究課題名（和文）毒性ガスフリーのOVPE法による高品質酸化ガリウム結晶成長技術

研究課題名（英文）Growth technique of High quality gallium oxide crystal by toxic gas-free OVPE method

研究代表者

今西 正幸（Imanishi, Masayuki）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00795487

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本件研究では、次世代パワー半導体として注目されている 相酸化ガリウム（Ga₂O₃）において課題とされているエピタキシャル結晶成長技術をoxide vapor phase epitaxy（OVPE）法により実現することを目的とした。c面サファイア上へのヘテロエピタキシャル成長を試みたところ、(-201)面配向の 相酸化ガリウム結晶膜が得られた。(001)面及び(010)面バルク酸化ガリウム基板上的ホモエピタキシャル成長についても、品質を引き継いだ状態での結晶成長に成功した。塩素不純物については検出下限以下であり、原料としてGaClではなくGa₂Oを用いるOVPE法の利点を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来パワー半導体材料として注目されていたSiCやGaNではバルク結晶の低欠陥化や低コスト化が未だ課題であるのに対し、相Ga₂O₃では引き上げ法によるバルク結晶成長技術が既に確立されている。一方、エピタキシャル成長技術の高純度化が課題であったが、OVPE法により原料ガスに由来する不純物を抑制し、高純度な結晶成長方法を確立したことは、高耐圧酸化ガリウムデバイスの実現と社会への普及・省エネルギー化につながる。また、毒性ガスを扱うことが多かった化合物半導体結晶成長分野の中で、OVPE法は毒性ガスフリーの結晶成長手法であり、環境に優しいプロセスを新たに創成することができたといえる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study is to realize the epitaxial crystal growth of α -phase gallium oxide (Ga₂O₃), which is attracting attention as a next-generation power semiconductor, by the oxide vapor phase epitaxy (OVPE) method. The heteroepitaxial growth on c-plane sapphire was attempted, and (-201) plane oriented α -phase gallium oxide crystal films were obtained. Homoepitaxial growth on (001) and (010) plane bulk gallium oxide substrates was also successfully achieved with the quality inherited. Chlorine impurities were below the detection limit, showing the advantage of the OVPE method using Ga₂O instead of GaCl as the raw material.

研究分野：結晶工学

キーワード：酸化ガリウム OVPE 熱力学計算

1. 研究開始当初の背景

これまでに応募者が OVPE 法による GaN 結晶厚膜成長研究に従事する中で障害となっていた現象が、意図せず析出する Ga_2O_3 を起点とした多結晶 GaN の発生であった。通常 OVPE 法による GaN 結晶成長温度は 1200 程度であるが、 Ga_2O_3 の析出しづらい 1250 以上の高温成長においてこれらを抑制することに成功した^[1]。一方、この知見から逆に低温領域において OVPE 法は Ga_2O_3 結晶成長に極めて向いている手法であるとも考えていた。

応募者はワイドギャップ半導体結晶の中でも、既にバルク結晶成長技術が確立されている相 Ga_2O_3 にも注目していた。SiC や GaN に比べバンドギャップが約 4.9 eV と大きく、より高耐圧・大電力分野で有用な材料として期待できる。しかしながら、高耐圧のデバイス層作製に向けたエピタキシャル成長分野においては、塩素不純物の抑制が研究課題の 1 つとされていた。一般的に用いられる HVPE 法ではガリウム源として GaCl や $GaCl_3$ を用いていることから、原理的に塩素不純物の混入を防ぐことは困難であった。一方、OVPE 法ではガリウム源として Ga_2O を用いており、塩素不純物は混入しない。また、OVPE 法による結晶成長においては、アンモニア及び塩素等の毒性ガスを使用しないことから排気用の燃焼除外設備も不要である。毒性ガスを使用することの多い化合物半導体結晶成長分野の中でも珍しい毒性ガスフリープロセスとなりうる。

以上の観点を踏まえ、2020 年度よりサファイア基板及び市販 相 Ga_2O_3 結晶上へ低温 OVPE 成長を試みたところ、OVPE 法により実際に 相単結晶膜を得ることに初めて成功した。一方、多結晶抑制、表面モルフォロジーの平坦化及び結晶欠陥評価が課題であった。

2. 研究の目的

本研究では、下記の 3 点を研究目的とした。

- (1) 熱力学計算を用いた供給ガス流量・分圧の最適化により Ga_2O_3 多結晶を抑制する。
- (2) 表面モルフォロジーの平坦化に適した成長温度・供給ガス / 比を検討する。
- (3) アルカリ融液エッチングを用いて結晶欠陥評価技術を確立し、種結晶と同等の品質を有する酸化ガリウム結晶が得られることを確認する。

3. 研究の方法

(1) 多結晶の抑制

多結晶が発生する原因は、結晶成長駆動力が高く、原料ガスが種結晶に到達するまでの気相中での結晶生成である。そこで本研究では熱力学計算を用いて、気相中における過飽和比(結晶生成頻度)を予測し、気相上では多結晶が生じにくく、基板上では結晶成長可能な原料供給系や成長温度、ガス条件を検討した。

(2) 結晶の平坦化と不純物濃度測定

供給ガス分圧、成長温度が表面モルフォロジーに与える影響を探索した。平坦な表面が得られた上で、二次イオン質量分析 (SIMS) による不純物濃度の測定も行った。

(3) 結晶欠陥方法の確立と品質維持の確認

GaN 結晶で主流の転位密度評価方法として用いているアルカリ融液エッチングによる転位密度評価を試みた。エッチング条件は先行研究^[2]を参考にし、重量比 1:1 の KOH・NaOH 融液を用いて 4 分～30 分エッチングを行った。エッチングには EpiQuest 社製 ETC-2001F を用いた。エッチング後の結晶表面観察は光学顕微鏡 (キーエンス社製デジタルマイクロスコープ VHX-7000) を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 多結晶の抑制

熱力学計算により、 Ga_2O_3 結晶の成長駆動力の温度依存性についての調査を行った。熱力学計算に用いた化学反応式を図 1(a) に示している。水素濃度は実験の際に利用している濃度に固定して計算を実施した。当該計算によって得られた Ga_2O_3 結晶成長駆動力の温度依存性を図 1(b) に示している。実際の実験によって得た結晶の成長量(重量から計算)を赤点で示している。駆動力の低下は 1100 以上の高温でより顕著になる結果であった。1150、1200 付近での計算結果は実験結果とおおむね一致する一方、1100 では結晶重量の大幅な増大が見られた。1100 の結晶気相表面には多数の Ga_2O_3 が堆積しており、駆動力が高い影響で気相中において多結晶 Ga_2O_3 が生成したと考えられる。そこで、気相中では Ga_2O_3 が生成しづらく、結晶表面において生成するような温度及び水素濃度条件を用いて結晶成長を実施したところ、結晶表面の多結晶を大幅に抑制することに成功した。図 2(a) に条件最適化前の結晶表面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像、図 2(b) に条件最適化後の SEM 像を示している。現在の成長速度は最大で 5 μ m/h 程度であり、今後どの程度まで成長速度を増加することができるか、検討する予定である。

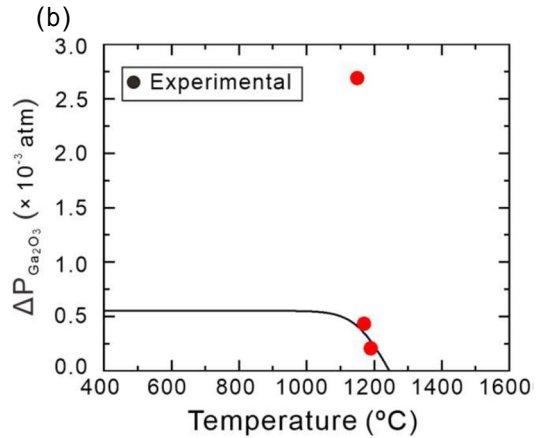
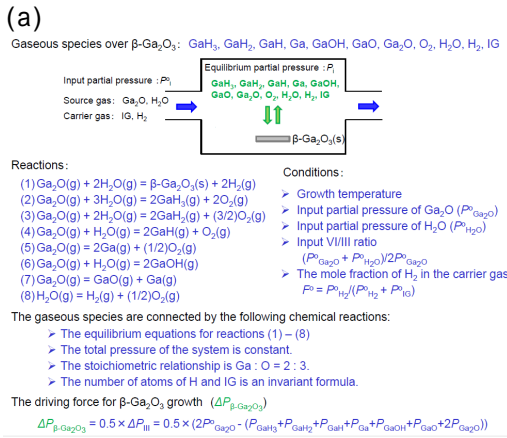


図 1(a)熱力学計算で用いた反応式と(b)計算結果：成長駆動力の温度依存性

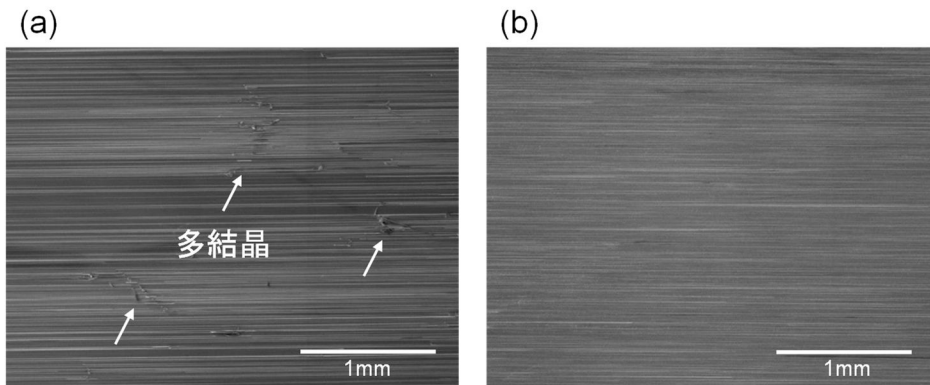


図 2(a)条件最適化前の結晶表面 SEM 像と(b)最適化後の結晶表面 SEM 像

(2) 結晶の平坦化と不純物濃度測定

(001) 面方位の酸化ガリウム基板について、SIMS により塩素 (Cl), 窒素 (N), スズ (Sn), 炭素 (C), 水素 (H) 不純物の測定を行った。測定は $1\mu\text{m}$ 程度の OVPE 成長から種結晶の Ga_2O_3 基板まで行った。各不純物濃度の深さプロファイルを図 3 に示している。 Ga_2O_3 基板にはドーパントとして、Sn が含まれているため、Sn が含まれていない $1\mu\text{m}$ までの領域が OVPE エピタキシャル成長層であると考えられる。Cl, H, C 不純物はすべて検出下限である 2×10^{15} atoms/cm³ 以下であり、 Ga_2O を原料とする OVPE 法の利点を確認することができた。一方、 6×10^{17} atoms/cm³ 程度の濃度で N 不純物が検出された。OVPE 法により GaN 結晶成長を実施していた際にはキャリアガスとして窒素を用いており、 Ga_2O_3 結晶研究においても同様に窒素ガスをキャリアとしたために、不純物として混入したと考えられる。今後は不活性のキャリアガスとしてアルゴンを用いることで窒素不純物は抑制可能である。

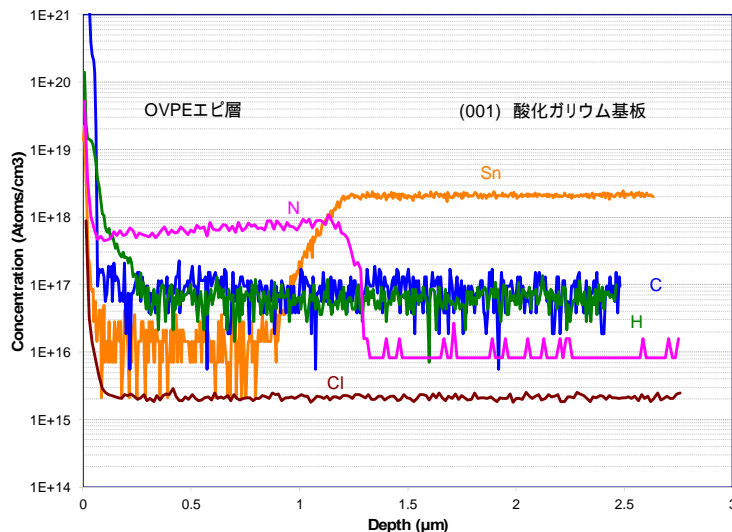


図 3 OVPE 成長層及び酸化ガリウム基板における不純物濃度の深さプロファイル

(3) 結晶欠陥方法の確立と品質維持の確認

市販酸化ガリウム基板(001)面)をエッチングし、転位密度評価に適したエッチング時間の検討を行った。200 で4分間エッチングした後の表面光学顕微鏡像(1000倍)を図4に示している。4種類の形状のエッチピットが出現し、それぞれ六角形、三角形、バー状、台形状であった。これらの形状の違いは転位種に由来すると考えられる。エッチングレート調査のため、ピットサイズのエッチング時間依存性についても調査した結果、図5のようにエッチングレートはおおよそ $100\mu\text{m}/\text{h}$ であることが明らかになった。酸化ガリウム基板の転位密度は高いところで 10^6cm^{-2} であり、 $10\mu\text{m}$ に1個転位が存在することを想定する必要がある。そのため、エッチピットが重ならないようにするためには $10\mu\text{m}$ 未満のサイズが好ましく、エッチング時間はおおよそ5分程度が良いと結論付けた。

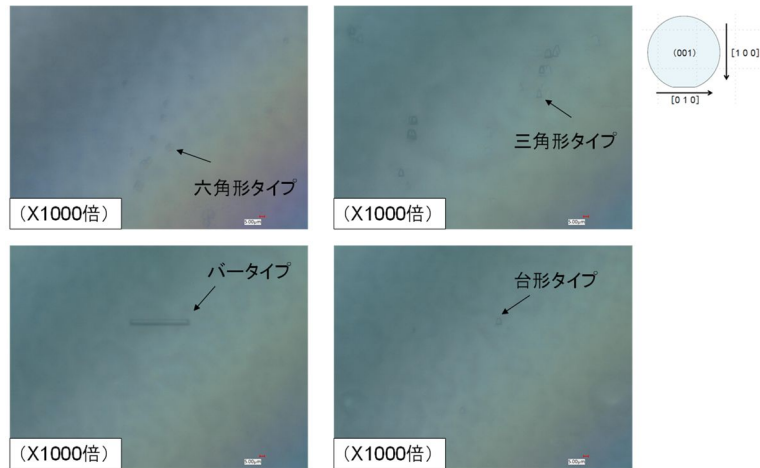


図4 200 で4分間エッチングした後の酸化ガリウム表面光学顕微鏡像

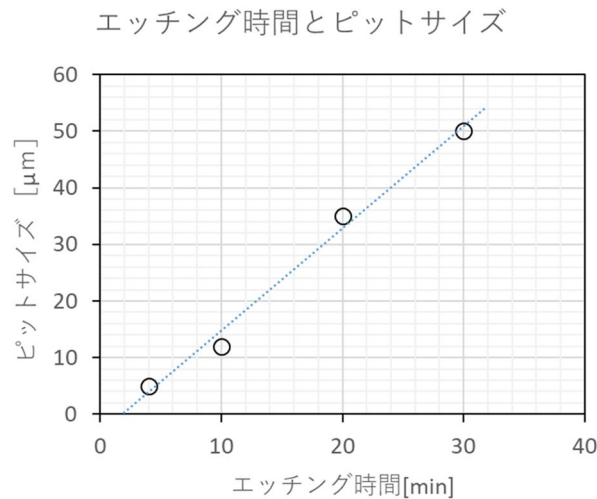


図5 エッチピットサイズのエッチング時間依存性

以上のように最適化した200 で約5分の条件でOVPEエピタキシャル成長層及び酸化ガリウム種基板にエッチングを実施したところ、エッチピット密度はいずれも $10^4\sim 10^6\text{cm}^{-2}$ 台であり、種結晶の転位密度を引き継いでOVPE成長が実施できていることが示された。

現在電極形成プロセスも実施しており、今後はC-V測定によるキャリア濃度の測定やショットキーバリアダイオードの整流性を確認していく予定である。

<引用文献>

A. Shimizu 他, Appl. Phys. Express 13, 095504 (2020)

Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, Phys. Status Solidi. A, 1900630 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 富樫 理恵, 鈴木 明香里, 石田 遥夏, 今西 正幸, 秦 雅彦, 森 勇介 |
| 2. 発表標題 Ga ₂ O ₃ , H ₂ O原料ガスを用いた 型酸化ガリウム成長の熱力学解析 |
| 3. 学会等名 第2回半導体ナノフォトニクス研究会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 今西 正幸, 小林 大也, 奥村 加奈子, 細川 敬介, 宇佐美 茂佳, 富樫 理恵, 秦 雅彦, 森 勇介 |
| 2. 発表標題 OVPE法によるサファイア及びGa ₂ O ₃ 基板上 -Ga ₂ O ₃ 結晶成長 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 富樫 理恵, 鈴木 明香里, 石田 遥夏, 宇佐美 茂佳, 今西 正幸, 秦 雅彦, 森 勇介 |
| 2. 発表標題 Ga ₂ O ₃ , H ₂ O原料ガスを用いた高温・高速酸化ガリウム成長の熱力学的検討 |
| 3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 R. Togashi, A. Suzuki, H. Ishida, S. Usami, M. Imanishi, M. Hata, and Y. Mori |
| 2. 発表標題 Thermodynamic analysis of -Ga ₂ O ₃ growth using Ga ₂ O and H ₂ O source gases |
| 3. 学会等名 The 4th International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO-4) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

| | | |
|--|------------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称 金属酸化物結晶の製造方法、金属酸化物エピタキシャル結晶積層基板の製造方法、半導体装置の製造方法、金属酸化物結晶、金属酸化物エピタキシャル結晶積層基板、半導体装置、及び金属酸化物結晶製造装置 | 発明者 今西 正幸、森 勇介、荒木 理恵、秦 雅彦 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-152705 | 出願年 2021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 | 富樫 理恵 (Togashi Eir) (50444112) | 上智大学・理工学部・准教授 (32621) | |
| 研究分担者 | 宇佐美 茂佳 (Usami Shigeyoshi) (30897947) | 大阪大学・大学院工学研究科・助教 (14401) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|