

令和元年6月4日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04944

研究課題名(和文) 完全非水素系・水素系成長の比較による酸化ガリウム結晶成長へ水素が与える影響の解明

研究課題名(英文) Investigation of the effect of hydrogen on gallium oxide growth by comparison of growth using completely non-hydrogen system and hydrogen system

研究代表者

富樫 理恵 (Togashi, Rie)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：50444112

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)： 型酸化ガリウム(α -Ga₂O₃)は、低コスト・高耐圧・低損失パワーデバイス材料として有望である。申請者らはこれまでに、独自の完全非水素系ハライド気相成長法にて高速・高純度Ga₂O₃成長を実現した。一方、本分野では気相成長において成長および成長層の電気物性に大きな影響を及ぼすと考えられる水素の存在については世界的に検証されていない。そこで本研究では、VI族源かつ水素源として水(H₂O)を用いることで意図的に水素導入する水素系ハライドGa₂O₃成長を実現し、完全非水素系成長との比較により、水素による成長及び物性への影響、メカニズム解明を行い、デバイス応用につなげた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、熱力学解析結果に基づき、塩素ガスを高純度ガリウムと反応させることで一塩化ガリウムガスを選択的に生成し、VI族源かつ水素源として水を用いる世界で唯一の水素系Ga₂O₃成長反応装置を構築した。創出した水素導入Ga₂O₃成長層に加え、これまでに実現した完全非水素系Ga₂O₃成長結果と比較・検討することで、これまで報告されていないGa₂O₃成長における水素導入効果を解明することが可能となった。実験と計算解析の両者の協調により、成長装置の構築、結晶の創出、評価、デバイス応用まで一貫して実施可能な本研究は申請者にしかできない独創的なものであり、学術的かつ社会的意義は非常に大きいと評価できる。

研究成果の概要(英文)： α -type gallium oxide (α -Ga₂O₃) is promising as a low cost, high withstand voltage, low loss power device material. In previous work, high-speed and high-purity Ga₂O₃ growth has been achieved by means of a halide vapor phase epitaxy (HVPE) method using completely non-hydrogen system. On the other hand, in the present field, the existence of hydrogen which was considered to greatly affect the growth reactions in the vapor phase growth and the electrical properties of the grown layers has not been globally verified. Thus, in this work, the homoepitaxial growth of Ga₂O₃ layers by HVPE using the hydrogen system which was intentionally introduced hydrogen by using water (H₂O) as a group VI source was investigated. Furthermore, the effects of hydrogen on growth and physical properties, mechanism elucidation were investigated by comparison with completely non-hydrogen system growth.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶工学 結晶成長 エピタキシャル成長 ハライド気相成長 熱力学解析 酸化ガリウム ワイドギャップ半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

単斜晶系 β -ガリア構造を有する β 型酸化ガリウム(β -Ga₂O₃: バンドギャップ値 4.5~4.9 eV) はワイドギャップ半導体であり、窒化ガリウム(GaN: バンドギャップ値 3.4 eV)や炭化ケイ素(SiC: バンドギャップ値 3.3 eV)よりも絶縁破壊電界が高く(高耐圧)、デバイス動作時のオン抵抗を劇的に低減(低電力損失)する可能性を有する。 β -Ga₂O₃による超高耐圧低損失パワーデバイスが実用化されれば、電力送配電網のような大容量電力設備から、電気自動車のインバータのような中容量電力設備等まで幅広い分野において大幅な低消費電力化を図ることができる。さらに、 β -Ga₂O₃は融液成長法により低コストかつ高品質バルク基板が既の実現されていることに加え、デバイス作製に必要な n 型ドーピングが可能であるという特徴を有することから、融液成長法が使えない GaN, SiC を凌駕する低コスト・高耐圧・低損失材料として有望である。

上述したパワーデバイスを実現するには、低抵抗な単結晶 β -Ga₂O₃ 基板上に導電性制御した高品質 β -Ga₂O₃ 厚膜を高速でホモエピタキシャル成長することが重要である。申請者らはこれまでに、キャリアガスとして高純度窒素(N₂)ガスを用い、高純度金属ガリウム(Ga)と塩素(Cl₂)ガスの反応で一塩化ガリウム(GaCl)分子を選択的に生成し、別途輸送した酸素(O₂)ガスと反応させ、高速・高純度 β -Ga₂O₃ 結晶の完全非水素系ハライド気相成長(HVPE)を実現している。

2. 研究の目的

申請者らはこれまでに、独自の完全非水素系 HVPE 法にて高速・高純度 Ga₂O₃ 成長を実現した。一方、本分野では気相成長において成長および成長層の電気物性に大きな影響を及ぼすと考えられる水素の存在については世界的に検証されていない。そこで本研究では、族源かつ水素源として水(H₂O)を用いることで意図的に水素導入する水素系ハライド Ga₂O₃ 成長を実現し、完全非水素系成長との比較により水素による成長及び物性への影響、メカニズム解明を行い、デバイス応用につなげることを目的とした。

3. 研究の方法

GaCl ガスの選択的生成、成長反応条件の探索等を熱力学解析により調査した。次に、解析結果に基づき、水素導入 Ga₂O₃ 成長装置を設計・構築した。反応管は 2 室からなる石英製の一体型反応管で、それぞれのゾーンを電気炉により別々の温度に制御した。装置の上流領域(原料発生領域)に高純度金属 Ga を設置し、Cl₂ ガスとの反応により GaCl ガスを選択生成した。さらに、装置の下流領域(成長領域)に初期基板を設置し、GaCl ガスと H₂O ガスとの反応による水素導入 Ga₂O₃ 成長、GaCl ガスと O₂ ガスとの反応による完全非水素系 Ga₂O₃ 成長を実施した。キャリアガスに N₂(露点 < 110°C)、初期基板に n 型スズ(Sn)ドーブ β -Ga₂O₃(001)基板を用いた。脱イオン超純水を N₂ キャリアガスでパブリングすることによって、一定温度に維持されたステンレス容器から H₂O ガスを供給した。

次に具体的な成長手順および条件を示す。初めに、基板表面の分解を抑制するために、 5.0×10^3 atm の O₂ ガスを有する N₂ キャリアガス中で、基板を 950 から 1050 °C の間の成長温度に昇温した。次いで、 β -Ga₂O₃(001)ホモエピタキシャル成長を、完全非水素系成長として GaCl と O₂(GaCl-O₂-IG 系)、または水素系成長として GaCl と H₂O(GaCl-H₂O-IG 系)の供給により開始した。GaCl, O₂ および H₂O の典型的な供給分圧は、それぞれ、 1.0×10^3 atm, 5.0×10^3 atm および 1.0×10^2 atm であった(VI/III 比は 10 に固定)。成長中、総ガス流量は 1000 sccm に維持した。成長プロセス後、基板を N₂ キャリアガス中で室温に冷却した。得られた成長層の結晶性、表面平坦性を調査するとともに、二次イオン質量分析(SIMS)、およびショットキーバリアダイオード(SBD)を試作し容量電圧(C-V)測定により、不純物と成長層中の有効ドナー濃度を評価した。

4. 研究成果

図1に、950～1050 °Cの成長温度範囲における、GaCl-O₂-IG と GaCl-H₂O-IG の両方の系の β-Ga₂O₃ ホモエピタキシャル層の成長速度 (GR) を示す。破線は、熱力学的に得られた Ga₂O₃ の成長の駆動力 (ΔP_{Ga₂O₃}) を成長速度に当てはめることによって得られた。

$$GR = K_g \cdot \Delta P_{Ga_2O_3} \quad (1)$$

ここで、K_g は物質輸送係数である。それぞれ 2.3 × 10⁴ μm/atm·h および 1.0 × 10⁴ μm/atm·h の K_g 値を用いて、GaCl-O₂-IG と GaCl-H₂O-IG 系についての実験データをそれぞれ当てはめた。両方のシステムについて、毎時数マイクロメートルオーダーの高い成長速度が得られた。加えて、実験結果は熱力学的解析の結果とよく一致している。しかしながら、GaCl-O₂-IG 系における成長速度は、GaCl-H₂O-IG 系におけるその2倍であり、これは両方の系についての ΔP_{Ga₂O₃} の熱力学解析結果とは反対の結果である。この違いの理由は K_g の違い、または熱化学データの精度によると考えられる。

図2は、成長したホモエピタキシャル層の表面を示す。GaCl-O₂-IG (図2(a)) および GaCl-H₂O-IG (図2(b)) 系を用いて、1000°Cで2時間、ほぼ同じ成長速度 8 μm/h で成長を行った。GaCl-H₂O-IG 系における成長速度を増加させるために、GaCl 供給分圧を 2.3 × 10³ atm に増加させ、VI/III 比は 10 に固定した。これより、GaCl-H₂O-IG 系を用いて成長させた表面は、GaCl-O₂-IG 系を用いて成長させた表面よりも平坦性に優れていた。これは、GaCl-H₂O-IG 系で成長させたホモエピタキシャル層の表面を水素終端する効果であると考えられる。これらの層の結晶品質について、対称面(002)および非対称面(400)反射に対して測定した高分解能 X 線回折(HRXRD) ω ロッキングカーブを用いて評価したところ、両方の層について、(002)および(400)ピークは鋭く、半値全幅の値は基板のものと同様であった。したがって、GaCl-H₂O-IG 系は、β-Ga₂O₃ 成長層の表面平坦性の向上に関して、GaCl-O₂-IG 系よりも好ましいと結論付けることができる。

次に、GaCl-O₂-IG および GaCl-H₂O-IG 系で成長させたホモエピタキシャル層の不純物および有効ドナー濃度を評価するための SIMS および C-V 測定のために、図2に示した2つの成長層の化学機械研磨(CMP)を最初に実施して溝のない表面を作製した。SIMS 測定結果より、GaCl-O₂-IG 系を用いた場合、HVPE 成長層中の全ての不純物の濃度はバックグラウンドレベル以下であり、高純度層をこの系で成長できることがわかった。対照的に、GaCl-H₂O-IG システ

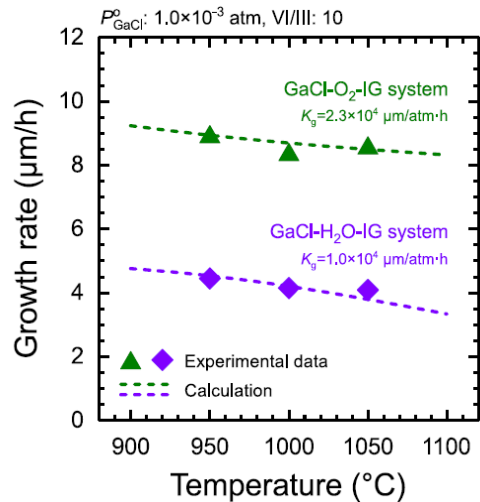


図1 GaCl-O₂-IG 系、及び GaCl-H₂O-IG 系で HVPE 成長した β-Ga₂O₃ ホモエピタキシャル層の成長速度の成長温度依存性

Growth temp.: 1000 °C, Growth time: 2 h, VI/III: 10

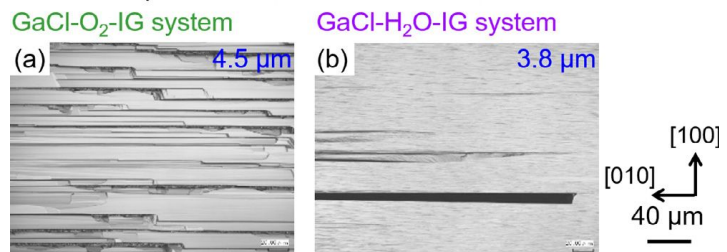


図2 (a) GaCl-O₂-IG 系、及び(b) GaCl-H₂O-IG 系を用いて 1000°Cで2時間、ほぼ同じ成長速度 8 μm/h で成長させた、ホモエピタキシャルβ-Ga₂O₃表面の共焦点レーザー3Dプロファイル顕微鏡像。各画像の値は表面の山と谷の高さを示す。

ムを使用して成長させた層は、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ という高濃度の Si 不純物が検出されたが、H, C, N, Cl, および Sn 濃度は依然としてバックグラウンドレベルを下回った。これまで、HVPE 反応炉内の Si 汚染は、系内の水素の存在による石英ガラス(SiO_2)反応炉壁の還元によって Si が放出されることに由来することを報告している。従って、GaCl-H₂O-IG 系で成長したホモエピタキシャル層中の Si 不純物濃度の増加は、原料である H₂O 由来の水素による影響であると予測される。

図 2 に示した成長層中の有効ドナー濃度($N_d - N_a$)を、表面の CMP 後に SBD を作製することによって測定した。図 3 (a)は、ドリフト層として HVPE 成長層を有する縦型 SBD の断面構造概略図を示している。基板の後に、Pt (15 nm) / Ti (5 nm) / Au (250 nm) のショットキーアノードを標準のフォトリソグラフィを用いて作製した。GaCl-O₂-IG および GaCl-H₂O-IG 系を用いて成長させたホモエピタキシャル層上のアノードの直径はそれぞれ 200 μm および 300 μm であった。図 3 (b)および(c)は、それぞれ室温で GaCl-O₂-IG および GaCl-H₂O-IG 系を用いて成長させた HVPE 層を有する SBD の C-V 特性である。GaCl-O₂-IG 系を用いて成長させたホモエピタキシャル層を有する SBD は、-200 V ~ +200 V の印加電圧範囲で一定の静電容量を示した。この結果は、厚さ 12.5 μm のホモエピタキシャル膜が完全に空乏化し、基板と成長層との間の界面で止まることを示している。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の比誘電率 10 とゼロバイアスピルトインポテンシャル 1.0 eV の値を用い、 $N_d - N_a$ を 10^{13} cm^{-3} 未満と見積もった。一方、GaCl-H₂O-IG 系を用いて成長させたホモエピタキシャル層を有する SBD の静電容量は印加電圧で変化し、これは成長層中の残留キャリアの存在を示す。 $1/C^2 - V$ プロットの勾配から得られた $N_d - N_a$ 深さプロファイルから(図 3 (c)の挿入図を参照) $N_d - N_a$ は、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の最大値を有すると決定された。この結果は、SIMS 分析により得られた Si 不純物濃度とよく一致しており、膜中へ取り込まれた Si が完全に活性化していることを示している。したがって、超高純度膜成長、および意図的な不純物ドーピングによる電氣的制御のためには、GaCl ガスと O₂ ガスとの反応による完全非水素系 GaCl-O₂-IG 系 Ga₂O₃ 成長が水素系 GaCl-H₂O-IG 系成長よりも適していることが明らかとなった。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

- 1) Keita Konishi, Ken Goto, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Masataka Higashiwaki, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Bo Monemar, and Yoshinao Kumagai, Comparison of O₂ and H₂O as oxygen source for homoepitaxial growth of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ layers by halide vapor phase epitaxy, Journal

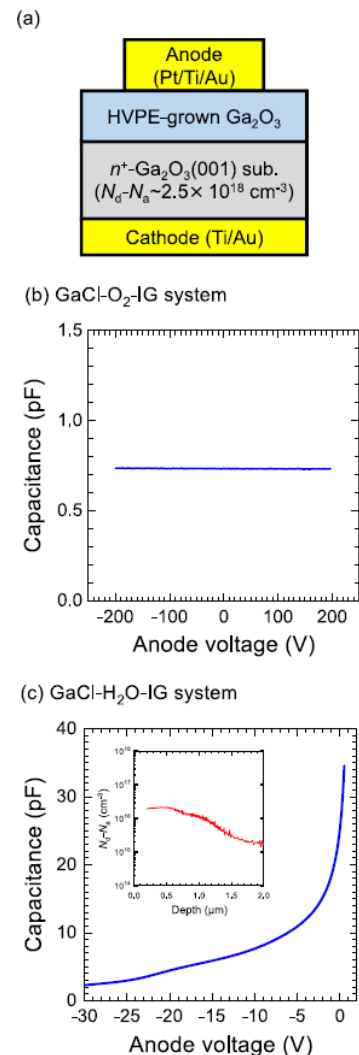


図 3 (a) HVPE 成長層を用いた縦型 SBD の断面構造概略図、(b) GaCl-O₂-IG および (c) GaCl-H₂O-IG 系を用いて同じ成長速度(8 $\mu\text{m}/\text{h}$)で成長させた化学機械研磨 HVPE 層を用いた SBD の C-V 特性。(c)の挿入図は、GaCl-H₂O-IG 系で成長した層中の $N_d - N_a$ の深さプロファイルを示す。

of Crystal Growth, 査読有, **492** (2018) 39-44.

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.04.009>

- 2) Rie Togashi, Yumi Kisanuki, Ken Goto, Hisashi Murakami, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Bo Monemar, Akinori Koukitu, and Yoshinao Kumagai, Thermal and chemical stability of group-III sesquioxides in a flow of either N₂ or H₂, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **55** (2016) 1202BE.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202BE>
- 3) Rie Togashi, Shiyu Numata, Mayuko Hayashida, Takayuki Suga, Ken Goto, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Plamen Paskov, Bo Monemar, and Yoshinao Kumagai, High rate growth of In₂O₃ at 1000 °C by halide vapor phase epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **55** (2016) 1202B3.
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202B3>

〔学会発表〕(計 8 件)

- 1) 長井研太, 須賀隆之, 中畑秀利, 小西敬太, 富樫理恵, 村上尚, Plamen P. Paskov, Bo Monemar, 熊谷義直, c 面 sapphire 基板上 c-In₂O₃ の HVPE 成長における成長速度の影響, 応用物理学会結晶工学分科会第 6 回結晶工学未来塾, 東京大学駒場キャンパス, 2017 年 11 月 2 日(11 月 2 日発表), 2P16, ポスター.
- 2) K. Konishi, K. Goto, R. Togashi, H. Murakami, M. Higashiwaki, A. Kuramata, S. Yamakoshi, B. Monemar, and Y. Kumagai, Halide Vapor Phase Epitaxy of β-Ga₂O₃ Homoepitaxial Layers Using O₂ and H₂O as Oxygen Sources, 2nd International Workshop on Ga₂O₃ and Related Materials (IWGO 2017), University of Parma, Parma, Italy, Sep. 12-15, 2017 (Presentation: Sep. 15), I11, Invited.
- 3) T. Suga, H. Nakahata, K. Konishi, R. Togashi, H. Murakami, P. P. Paskov, B. Monemar, and Y. Kumagai, Influence of Growth Rate on Halide Vapor Phase Epitaxy of c-In₂O₃ on c-Plane Sapphire Substrates, 2nd International Workshop on Ga₂O₃ and Related Materials (IWGO 2017), University of Parma, Parma, Italy, Sep. 12-15, 2017 (Presentation: Sep. 15), P98, Poster.
- 4) 須賀隆之, 中畑秀利, 小西敬太, 富樫理恵, 村上尚, Plamen P. Paskov, Bo Monemar, 熊谷義直, HVPE 法を用いた In₂O₃ 成長における成長速度の影響, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際センター, 2017 年 9 月 5 日-8 日(9 月 7 日発表), 7p-C17-16, 口頭.
- 5) 中畑秀利, 須賀隆之, 小西敬太, 富樫理恵, 村上尚, Plamen P. Paskov, Bo Monemar, 熊谷義直, ハライド気相成長法による In₂O₃ 成長の温度依存性, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際センター, 2017 年 9 月 5 日-8 日(9 月 7 日発表), 7p-C17-15, 口頭.
- 6) 小西敬太, 後藤健, 富樫理恵, 村上尚, 東脇正高, 倉又朗人, 山腰茂伸, Bo Monemar, 熊谷義直, 異なる酸素源を用いた酸化ガリウムハライド気相成長の比較, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際センター, 2017 年 9 月 5 日-8 日(9 月 7 日発表), 7p-C17-4, 口頭.
- 7) Takayuki Suga, Shiyu Numata, Rie Togashi, Hisashi Murakami, Bo Monemar, and Yoshinao Kumagai, Temperature dependence of In₂O₃ growth on (0001) sapphire by HVPE, International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications '17 (LEDIA '17), Pacifico Yokohama, Japan, Apr. 19-21, 2017 (Presentation: Apr. 20), LEDp2-13, Poster.
- 8) Shiyu Numata, Rie Togashi, Ken Goto, Hisashi Murakami, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, and Yoshinao Kumagai, Growth of In₂O₃ by Halide Vapor Phase Epitaxy, The 4th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications '16 (LEDIA '16), Pacifico

Yokohama, Japan, May 19, 2016, LED3-9, oral.

〔その他〕
ホームページ等
<http://web.tuat.ac.jp/~kumagai/>

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。