

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 8 月 25 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420307

研究課題名(和文) パワー半導体用beta-Ga2O3のハライド気相成長法による高速製膜技術の開発

研究課題名(英文) Development of rapid growth technique of beta-Ga2O3 for power device applications by halide vapor phase epitaxy

研究代表者

ビジョラ ガルシア (Garcia, Villora)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主任研究員

研究者番号：90421411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ハライド気相成長法により、ワイドギャップ半導体材料として有望なGa2O3の結晶成長を検討した。サファイアc面基板にオフ角度を導入することで、異種基板上のβ-Ga2O3の成長で従来問題であった面内回転ドメインの発生が著しく抑制されることを明らかにした。また、550℃程度の低温ではGa2O3の結晶構造は基板に依存し、サファイアc面基板ではβ-Ga2O3、GaNやAlNのc面上ではα-Ga2O3の単結晶膜が成長することを見出した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the halide vapor phase epitaxy (HVPE) of Ga2O3, a promising wide bandgap semiconductor. It was found that the formation of in-plane rotational domains of β-Ga2O3 can be remarkably suppressed by using off-angled c-plane sapphire substrates, resulting in quasi-heteroepitaxial layers. We also clarified that the polymorph of Ga2O3 is strongly dependent on the substrate at low growth temperature around 550℃. In concrete, corundum-structured β-Ga2O3 is obtained on sapphire (0001), while hexagonal-structured α-Ga2O3 can be grown on GaN(0001) and AlN(0001).

研究分野：酸化物半導体の結晶成長

キーワード：酸化物半導体 ワイドギャップ半導体 パワー半導体 パワーデバイス

1. 研究開始当初の背景

Ga₂O₃はワイドバンドギャップ半導体であり、 α , β , γ , δ , ϵ の結晶構造が報告されている。中でも、 β -Ga₂O₃は最も安定である。融液成長による高品質単結晶基板が利用可能なこともあり、SiCやGaNを凌ぐ高耐圧・低損失を実現し得る材料として期待されている。Ga₂O₃デバイスの検討は主にMBEによるホモエピタキシャル膜を用いて行われてきたが、より生産性に優れた製膜技術が望まれている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 β 型をはじめとするGa₂O₃の高速・高品質成長の指針を確立し、デバイス応用への道を拓くことである。

3. 研究の方法

本研究では、Ga₂O₃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・高品質な製膜法として実績のあるハライド気相成長法(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Ga₂O₃を成長させる。

また、 β -Ga₂O₃は融液成長による単結晶基板が利用可能だが、大口径化に伴う製造コストの急増や供給能力に不安があるため、それらの心配のないサファイア基板へのヘテロエピ成長を中心に検討した。一般に薄膜結晶の成長においては基板材料の選定は結晶品質を大きく左右する重要なファクターであるため、サファイア以外の基板も検討の対称に含めた。また、Ga₂O₃には5種類の多形が存在するため、狙った多形を選択的に成長させる必要がある。そのための成長条件の探索も併せて行った。

4. 研究成果

4.1 β -Ga₂O₃の成長

(1) c面サファイア基板上的 β -Ga₂O₃の成長
 図1に、c面サファイア基板上にHVPEで成長した膜のX線 ω -2 θ スキャンプロファイルを示す。基板のサファイア以外は β -Ga₂O₃の(-201)とその高次回折が支配している。また、同じ膜の(002) X線極点図形を図2に示す。比較のために、融液成長法による β -Ga₂O₃の(-201)単結晶基板のデータも示してある。(-201)は面内で回転対称性を持たないため、単結晶では(002)の回折スポットは1箇所のみ現れている(同じブラッグ角を有する(-202)回折も同時に現れていることに注意されたい)。一方、サファイア基板上の膜の場合には60度ずつ回転した同じパターンが6箇所現れている。これらの結果から、面内で6種類の配向をもつ(-201)配向の β -Ga₂O₃が、HVPEにおいてもMBE等の場合と同様に得られることがわかった。

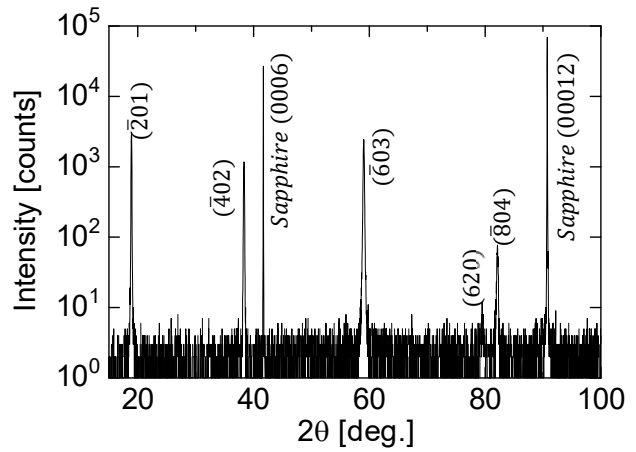


図1 c面サファイア基板上にHVPEで成長した β -Ga₂O₃のX線回折プロファイル[1]。

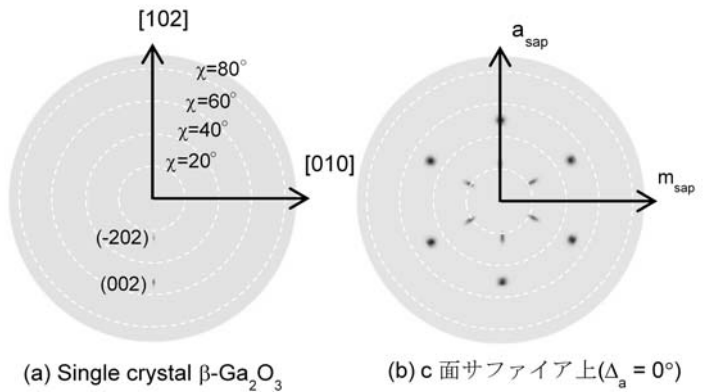


図2 (-201)面 β -Ga₂O₃の(002)極点図。(a) 単結晶の場合、(b) c面サファイア基板に成長した場合 [1]。

(2) β -Ga₂O₃の高速成長

サファイア基板上で得られる(-201)配向 β -Ga₂O₃の成長速度の、GaClおよびO₂原料供給分圧を調査した。図3にその結果を示す。成長速度は、GaCl分圧およびO₂分圧に対して単調に増加し、250 μ m/hを超える成長速度が得られることを見出した。これは、MBE等で従来報告されている値の100倍以上に相当する。ただし、成長速度が大きいくほど表面が荒れる傾向があり、今後の改善が必要である。

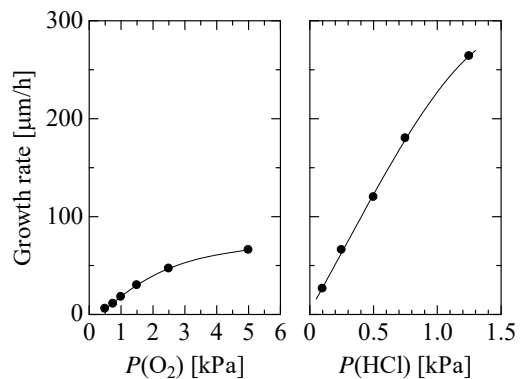


図3 (-201)面 β -Ga₂O₃の成長速度の原料分圧依存性 [2]。

(2) 異種基板上的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の成長における面内回転ドメインの抑制

すでに述べたように、HVPEにより(-201)配向の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が得られたものの、X線極点図により面内配向を調べたところ、他の成長方法で報告されていると同様に、面内で60度ずつ回転した6種類のドメインが混在していることがわかった。これは、基板の面内回転対称性がエピ層のそれよりも高いためと考えられる。そこで、c面サファイア基板にオフ角度を導入し、面内の回転対称性を減らすことで回転ドメインの発生を抑制する方法を考案した。オフ角度 $\Delta_a = 2^\circ, 5^\circ$ の場合の(002)極点図形を図4に示す。オフ角が僅か 2° でもドメインが6種類から3種類に減少し、しかもオフ方向に沿ったピークの強度が増し、その他のピーク強度は減少した。この傾向はオフ角度の増加と共に促進され、 5° 以上では単結晶ライクな極点図が得られることがわかった。

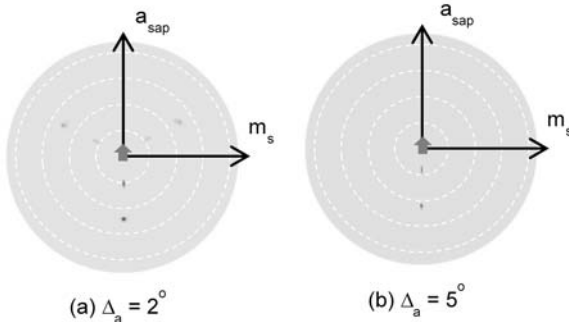


図4 オフ角度 Δ_a を有するc面サファイア基板上に成長した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の極点図形。(a) $\Delta_a = 2^\circ$ の場合、(b) $\Delta_a = 5^\circ$ の場合 [1]。

4. 2 準安定相出現条件の調査

本研究のターゲット物質は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ であるが、 Ga_2O_3 には他にも幾つかの準安定相の存在が知られている。一般に、どの構造の Ga_2O_3 が成長するかは成長条件によって異なる。成長条件を適切に制御し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を選択的に成長させるためには、そのような成長条件の把握がなにより重要である。そこで、成長温度や基板を様々に変化させ、成長条件と得られる結晶構造との相関を調べた。

(1) $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の成長条件の探索

図5に、サファイアc面基板上に 550°C で成長させた膜のX線回折プロファイルを示す。原料分圧など、成長温度以外の条件は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のそれと同様である。ところが、サファイア基板以外には $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の(0006)とその高次回折のみが現れている。また図6には同じ膜の{10-12}極点図形を示す。回折スポットは単結晶に期待される位置にのみ現れている。これらのことから、c面サファイア基板上では低温でc面配向の $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶膜が成長することがわかった。成長温度を様々に変化させながら膜の組成を調査したところ、成長温度 $520\text{-}600^\circ\text{C}$ では単相かつ単結晶

の $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が成長するが、 650°C 以上の温度では $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を成長することを明らかにした。 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が成長する理由は、基板のサファイアと同じコランダム構造をとることにより弾性エネルギーを低減できるためと考えている。

図7には、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の成長速度の原料分圧依存性を示す。成長速度は原料分圧に対して単調に増大し、 $150\ \mu\text{m}$ にせまる大きな成長速度が可能であることを見出した。

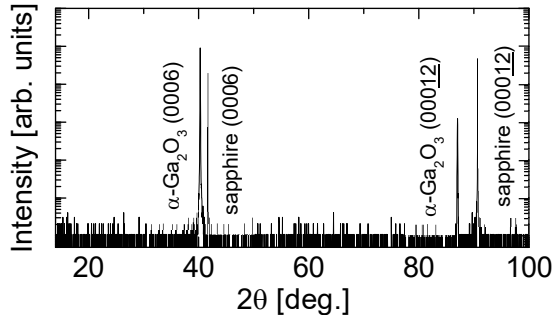


図5 サファイアc面基板上に 550°C で成長した膜のXRDプロファイル[3]。

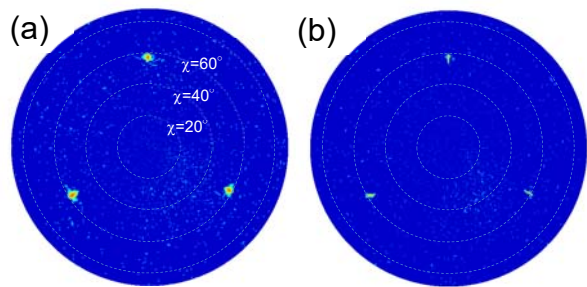


図6 (a) $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜と(b) サファイア基板の{10-12}極点図 [3]。

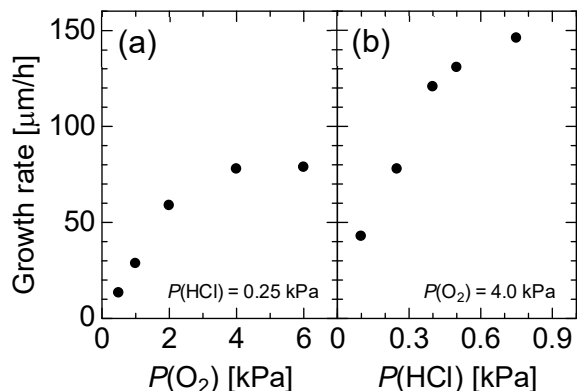


図7 c面 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の成長速度の原料分圧依存性 [3]。

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同様にワイドギャップ半導体であるだけでなく、同じコランダム構造をとる他の酸化物と混晶やヘテロ構造をつくることによりバンドエンジニアリングや磁性等の新規機能を実現することが提案されている。そのような材料をHVPEで高速成長可能なことを見出したことは非常に

重要である。

(2) ϵ -Ga₂O₃の成長条件の探索

図 8 に、(1)で述べた α -Ga₂O₃のそれとほぼ同じ成長条件で GaN(0001)基板上に成長させた膜の X 線回折プロファイルを示す。基板以外には ϵ -Ga₂O₃ の(0002)とその高次回折のみが現れている。また、図 9 には同じ膜の{10-14}極点図を示す。回折スポットは単結晶に期待される位置にのみ現れている。すなわち、 ϵ -Ga₂O₃の c 軸配向単結晶膜が得られることがわかった。また、ここでは図示しないが、AlN 基板上でも同様の結果が得られている。これらのことから、Ga₂O₃の成長は成長条件のみならず基板の種類にも大きく影響されることがわかった。GaN, AlN 上で ϵ -Ga₂O₃が成長するのは、その空間群が基板の GaN や AlN と同じ P63mc に属するためと考えられる。

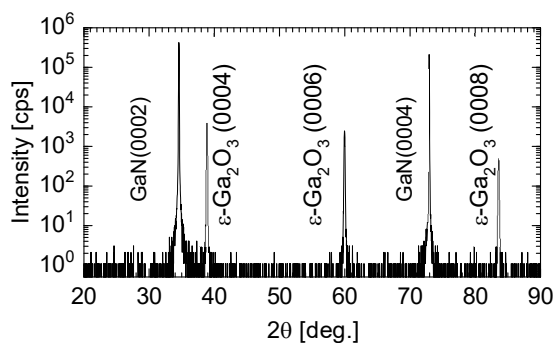


図 8 GaN 基板上に 550°Cで成長した膜の XRD プロファイル[4]。

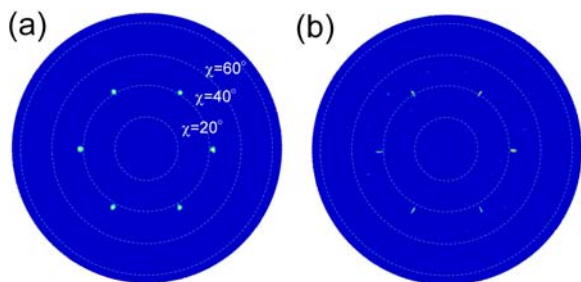


図 9 (a) GaN 基板上に製膜した ϵ -Ga₂O₃の{10-14}極点図と、(b)GaN 基板の{10-12}極点図 [4]。

また、図 10 には ϵ -Ga₂O₃膜の透過率および吸収係数のスペクトルを示す。この結果より、 ϵ -Ga₂O₃の光学バンドギャップは約 4.9 eV であり、 β -Ga₂O₃のそれと同程度に大きいことをはじめて明らかにした。さらに、高温 X 線測定の結果、 β -Ga₂O₃への転移はおよそ 700°C以上で始まり、 α -Ga₂O₃よりもかなり安定性が高いことがわかった。これらのことから、 ϵ -Ga₂O₃もまた有望なワイドギャップ半導体である可能性がある。

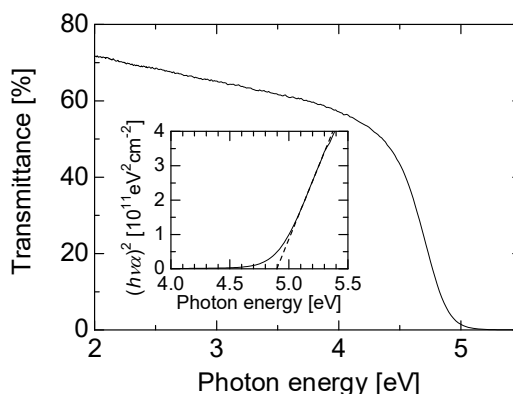


図 10 ϵ -Ga₂O₃膜の透過率および吸収係数のスペクトル [4]。

(参考文献)

- [1] Y. Oshima, E. G. Villora, and K. Shimamura, *Journal of Crystal Growth*, **410** (2014), 53.
- [2] 大島, ビジョラ, 島村, *日本結晶成長学会誌*, **Vol. 42**[2] (2015), 141.
- [3] Y. Oshima, E. G. Villora, and K. Shimamura, *Applied Physics Express* **8** (2015), 055501
- [4] Y. Oshima, E. G. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto, and K. Shimamura, *Journal of Applied Physics* **118** (2015), 085301

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Yuichi Oshima, Encarnación G. Villora, Y. Matsushita, S. Yamamoto, and Kiyoshi Shimamura, *Hydride Vapor Phase Epitaxy of ϵ -Ga₂O₃*, *Journal of Applied Physics*, 査読有り, Vol. 118, (2015), 085301-1~5, DOI: 10.1063/1.4929417
- ② Yuichi Oshima, Encarnación G. Villora, and Kiyoshi Shimamura, *Halide vapor phase epitaxy of twin-free α -Ga₂O₃ on sapphire (0001) substrates*, *Applied Physics Express*, 査読有り, Vol.8, (2015), 055501-1~4, DOI : 10.7567/APEX.8.055501
- ③ 大島祐一, ガルシア ビジョラ, 島村清史, 「異種基板上の β -Ga₂O₃の HVPE 成長」, *日本結晶成長学会誌*, 査読有り, Vol. 42[2] (2015), 141~147.
- ④ Yuichi Oshima, Encarnación G. Villora, and Kiyoshi Shimamura, *Quasi-heteroepitaxial growth of β -Ga₂O₃ on off-angled sapphire (0001) substrates by Halide Vapor Phase Epitaxy*, *Journal of Crystal Growth*, 査読有り, Vol.410, (2014), 53~58, DOI:

10.1016/j.jcrysgro.2014.10.038

[学会発表] (計 4 件)

- ① 大島 祐一、ガルシア ビジョラ、島村清史, Hydride Vapor Phase Epitaxy of ϵ -Ga₂O₃, International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials 2015, 2015/11/3, 京都大学桂キャンパス, 京都市
- ② 大島 祐一、ガルシア ビジョラ、島村清史, Hydride Vapor Phase Epitaxy of α -Ga₂O₃, International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials 2015, 2015/11/3, 京都大学桂キャンパス, 京都市
- ③ 大島 祐一、ガルシア ビジョラ、島村清史, Halide Vapor Phase Epitaxy of β -Ga₂O₃, 39th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 2015/1/27, Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, Daytona beach Florida, USA
- ④ 大島 祐一、ガルシア ビジョラ、島村清史, 「異種基板上の β -Ga₂O₃ の HVPE 成長」, 日本結晶成長学会・バルク成長分科会 研究会「機能性単結晶の最近の進展」, 2014/10/2, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 東京都

[図書]: 該当なし

[産業財産権]:

○出願状況 (計 4 件)

名称: ϵ -Ga₂O₃ 単結晶、 ϵ -Ga₂O₃ の製造方法、
および、それを用いた半導体素子
発明者: 大島祐一、ガルシア ビジョラ、島村清史

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2015-12148

出願年月日: 2015.6.16

国内外の別: 国内

名称: α -Ga₂O₃ 単結晶、 α -Ga₂O₃ の製造方法、
および、それを用いた半導体素子
発明者: 大島祐一、ガルシア ビジョラ、島村清史

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2015-035140

出願年月日: 2015.2.25

国内外の別: 国内

名称: β -Ga₂O₃ 単結晶層の製造方法、 β -Ga₂O₃
単結晶層付きサファイア基板、 β -Ga₂O₃
自立単結晶及びその製造方法

発明者: 大島祐一、ガルシア ビジョラ、島村清史

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2014-160311

出願年月日: 2014.8.6

国内外の別: 国内

名称: β -Ga₂O₃ 単結晶膜の製造方法及び
 β -Ga₂O₃ 単結晶膜付きサファイア基板
発明者: 大島祐一、ガルシア ビジョラ、島村清史

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2014-160311

出願年月日: 2014.8.6

国内外の別: 国内

[その他]: 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ガルシア ビジョラ (García Villora)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
光・電子材料ユニット 主任研究員

研究者番号: 90421411

(2) 研究分担者:

大島 祐一 (OSHIMA Yuichi)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
光・電子材料ユニット 主任研究員

研究者番号: 70623528

島村 清史 (SHIMAMURA Kiyoshi)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
光・電子材料ユニット グループリーダー

研究者番号: 90271965

(3) 連携研究者: 該当なし

以下余白