

# ミストCVD法による $\text{Ga}_2\text{O}_3$ のエピタキシャル成長技術

京都工芸繊維大学

電気電子工学系

西中浩之



京都工芸繊維大学  
KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY

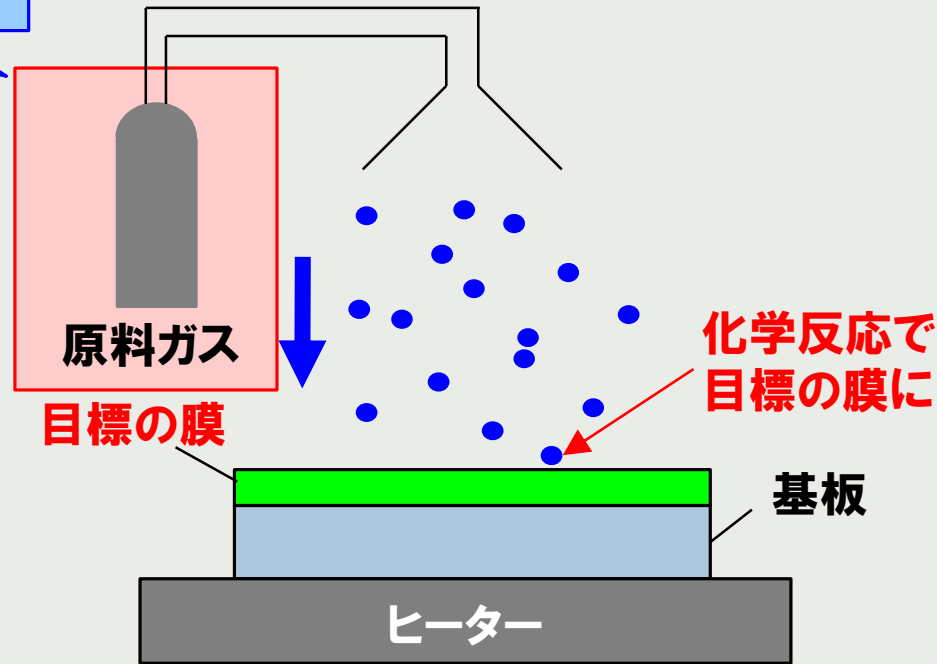


# ミストを利用した半導体製造装置

ここにミストを使います！



## CVD法(化学的気相堆積法)



目標の膜の前駆体を基板上で反応させ、成膜する方法

○プロセスが簡単で比較的低価格

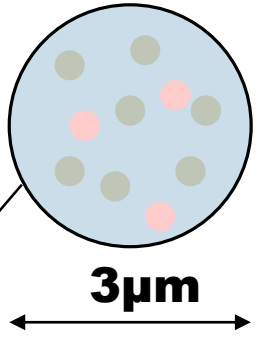
△危険性のあるガスが多い → ○ミストは安定で安全！

# ミストCVD法

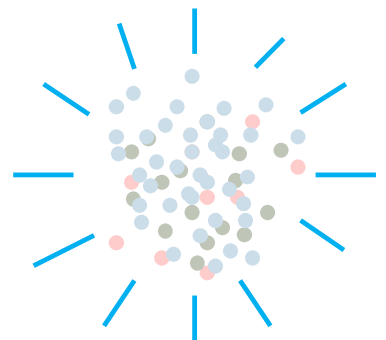
ミストCVD 低環境負荷なグリーンテクノロジー



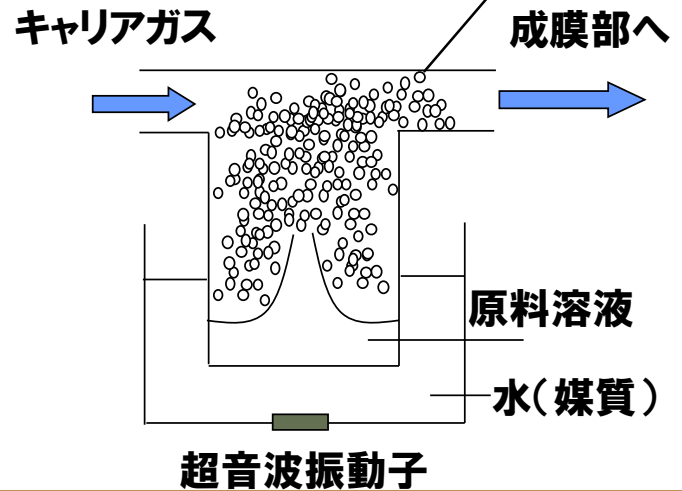
- 原料
- 原料
- 水



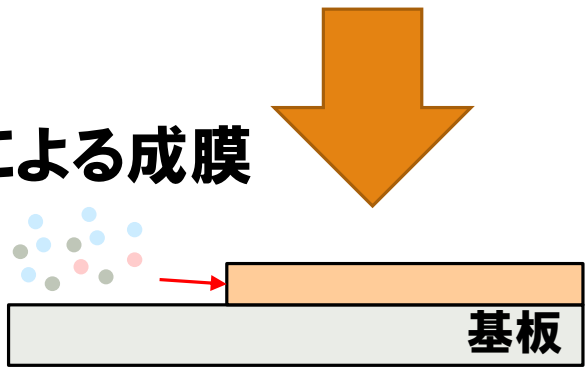
加熱による気化



粒径が小さいので容易に気化する

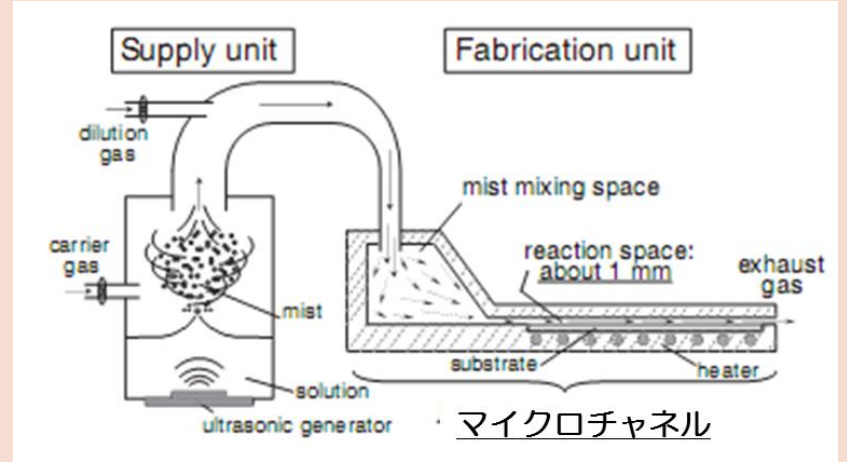


CVDによる成膜

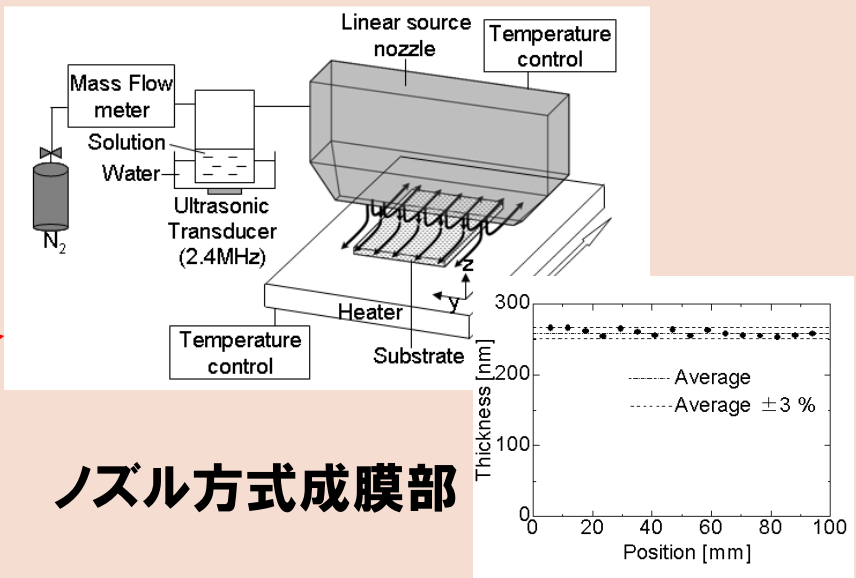
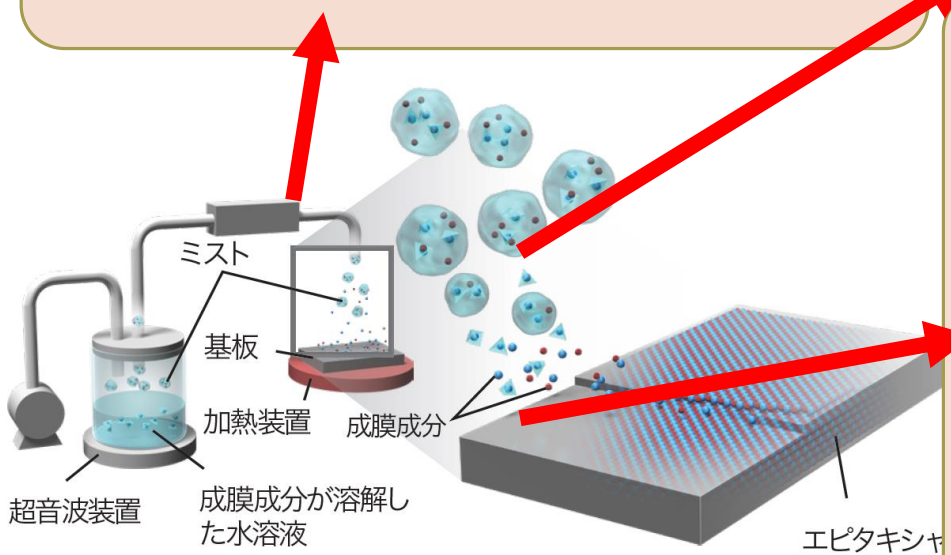
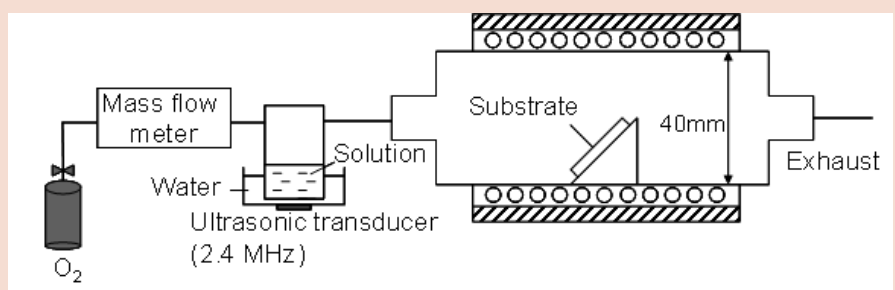


# ミストCVD法の装置

## 流路方式成膜部



## 管状炉方式成膜部



## ノズル方式成膜部

# ミストCVDで形成できる金属酸化物

**当研究室で検討可能な元素**

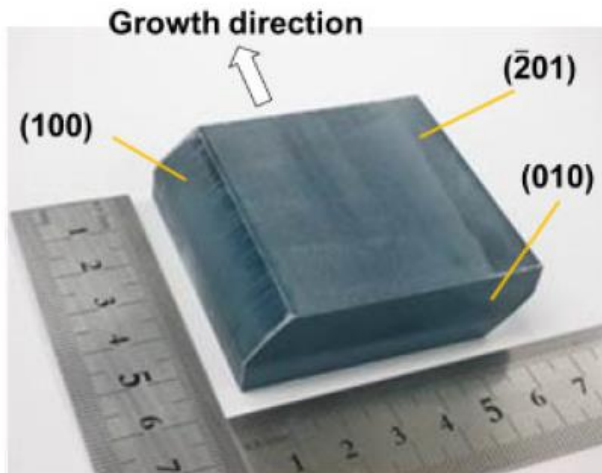
**ミストCVD法で実績のある元素**

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

## $\text{Ga}_2\text{O}_3$ : 超ワイドバンドギャップ半導体

### 特徴

- 大きなバンドギャップ : **4.4~5.3 eV**
- キャリア密度制御 :  **$10^{15} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (n型ドーピング)**
- 単結晶基板( $\beta$ 型) : **融液成長によるバルク単結晶が製作可能**

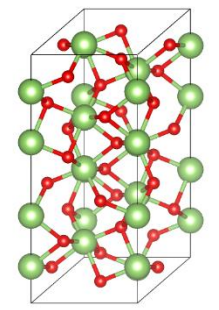
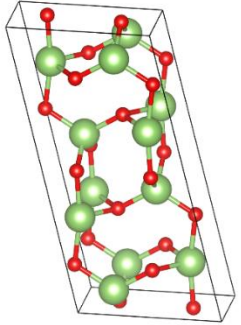
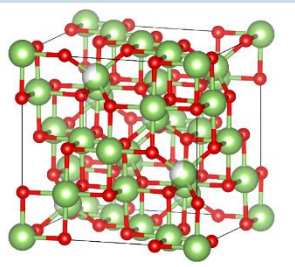
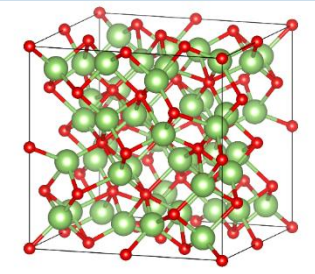
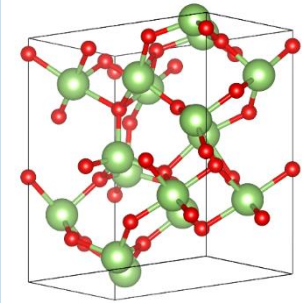


Kuramata et al. JJAP 55 (2016), 1202A2

**SiC(3.3 eV)やGaN(3.4 eV)に代わる次世代パワー半導体として期待。より高耐圧で低価格なパワー半導体応用に向けて研究が進んでいる**

# 5つの結晶多形

## Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5つの結晶多形

α-type corundum	β-type monoclinic	γ-type spinel	δ-type bixbyite	κ-type orthorhombic
				
<p>Sapphireと同じ結晶構造 Sapphire基板での検討がほとんど</p>	<p>熱的最安定相 融液法で単結晶バルクの成長が可能 単結晶ウェハの利用が多い</p>	<p>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同じ結晶構造 スピネル基板が利用される</p>	<p>ITOと同じ結晶構造 結晶成長例なし</p>	<p>種々の基板で成長が可能 Sapphire, GaN, AlN, SiC, STO, MgO, SnO<sub>2</sub>など</p>
<p>Mist CVD, HVPE, MBEなど</p>	<p>MBE, HVPE, MOCVD, PLDなど</p>	<p>MBE, PLD, Mist CVD</p>		<p>HVPE, Mist CVD, MOCVD, MBEなど</p>
<p>パワーデバイス応用 FLOSFIA</p>	<p>パワーデバイス応用 NICTなど 海外多数</p>			<p>強誘電体特性を持つ</p>

# $\kappa$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の研究

1952年: Royらによって $\epsilon(\kappa)$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の存在が知られる<sup>1)</sup>

↓  
2002年: Oritaらによって、orthorhombic構造の $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の成長が示される<sup>2)</sup>

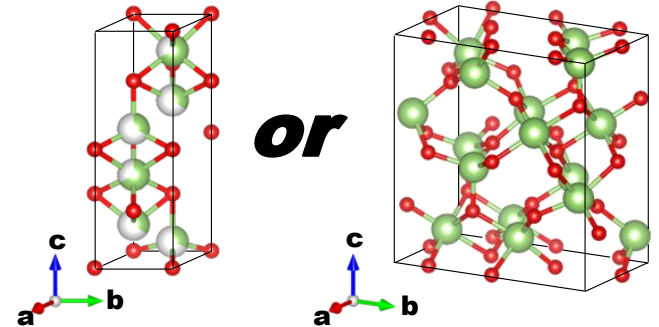
↓  
2013年: Playfordらによってhexagonal構造であると報告<sup>3)</sup>

↓  
2015年: OshimaらによってHVPE法で単相の $\epsilon(\kappa)$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ のヘテロエピタキシャル成長に成功<sup>4)</sup>  
(論文ではhexagonal構造と記載)

↓  
2016年: Mezzadriらから、 $\epsilon(\kappa)$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の強誘電体特性の報告<sup>5)</sup>

2017年: Coraらによって、この $\epsilon(\kappa)$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ はorthorhombic構造であることが示される<sup>6)</sup>

$\epsilon(\kappa)$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ?  
hexagonal      orthorhombic



$\kappa$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は比較的新しい強誘電体材料  
半導体+分極を持つことから、  
GaNと同様に分極による二次元電子ガスを利用したHEMTが期待

1)R. Roy et al. JACS, 74 (1952), 719, 2)M. Orita et al. TSF, 411 (2002), 134

3)H. Playford et al. Chem.-Eur.J., 19 (2013), 2803, 4)Y. Oshima et al. JAP, 118 (2015), 085301

5)F. Mezzadri et al. Inorg. Chem., 55 (2016), 12079, 6)I. Cora et al. CrystEngComm, 19 (2017), 1509



# $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGaNの比較

	GaN	$\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
バンドギャップ[eV]	3.4	4.9
強誘電体/圧電体	圧電体	強誘電体
分極[C/m <sup>2</sup> ](理論値)	0.029	0.26
移動度[cm <sup>2</sup> /Vs]	900	300?
2DEG濃度	○	◎?
基板	Si	同じ結晶構造の基板

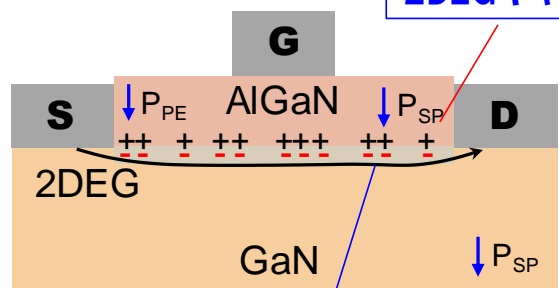


GaNより低消費電力の  
高周波デバイスが期待される

GaN

# κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による新規パワーデバイス

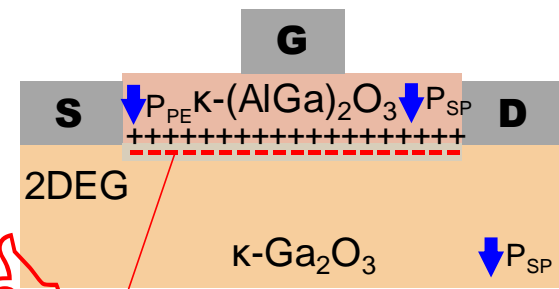
(a) GaN HEMT  
ノーマリーオン型



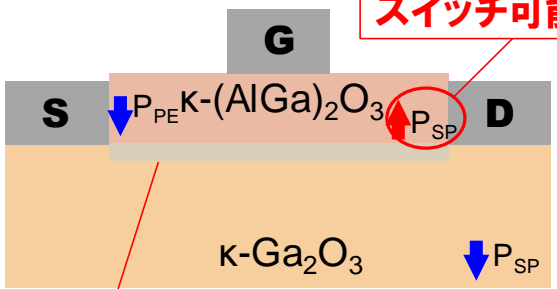
分極の大きさによる  
2DEGキャリア密度の制限

ゲート電圧0で電流が流れる

(b) κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HEMT  
強誘電体ゲート型HEMT



大きな分極による  
高密度2DEGキャリア密度



極性反転による2DEGの消滅

強誘電体のため  
スイッチ可能

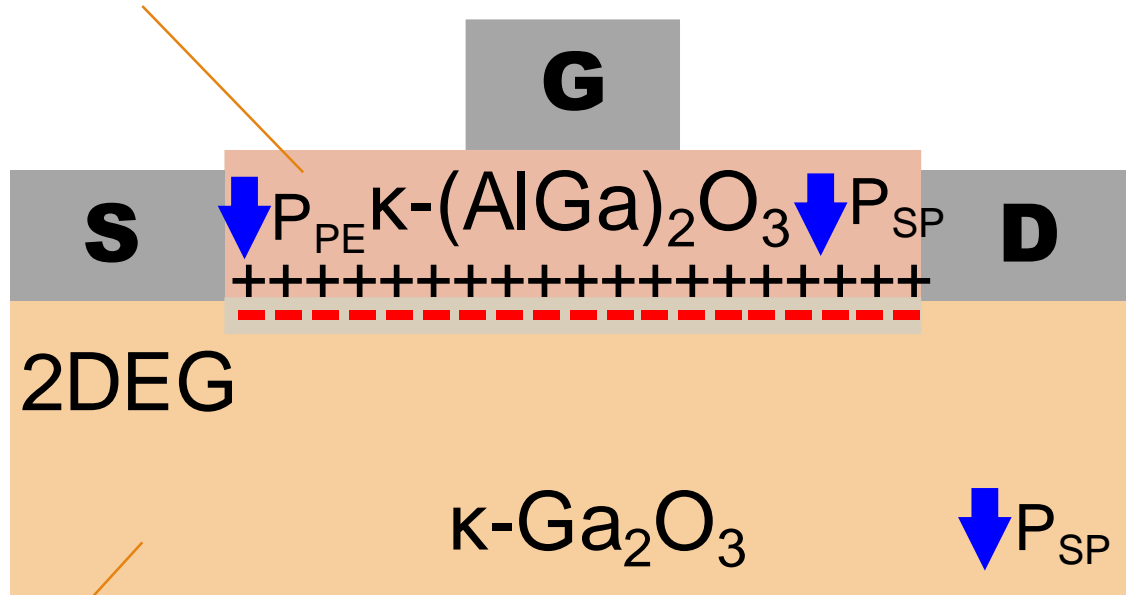
↓ P<sub>PE</sub>: ピエゾ分極  
↑↓ P<sub>SP</sub>: 自発分極

	GaN	κ-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
バンドギャップ[eV]	3.4	4.9
強誘電体/圧電体	圧電体	強誘電体
分極[C/m <sup>2</sup> ] (理論値)	0.029	0.26
分極[C/m <sup>2</sup> ] (実験値)	0.022	0.01?
移動度[cm <sup>2</sup> /Vs]	900	?
2DEG実証	○	?

κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は強誘電体のため  
2DEGのスイッチが可能。  
パワーデバイスではノーマリーオン  
動作は故障時の安全性が担保で  
きないため、対策が必須。

# $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のHEMT応用に向けた検討

## 2. $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の混晶化技術



## 1. $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のヘテロエピタキシャル成長技術

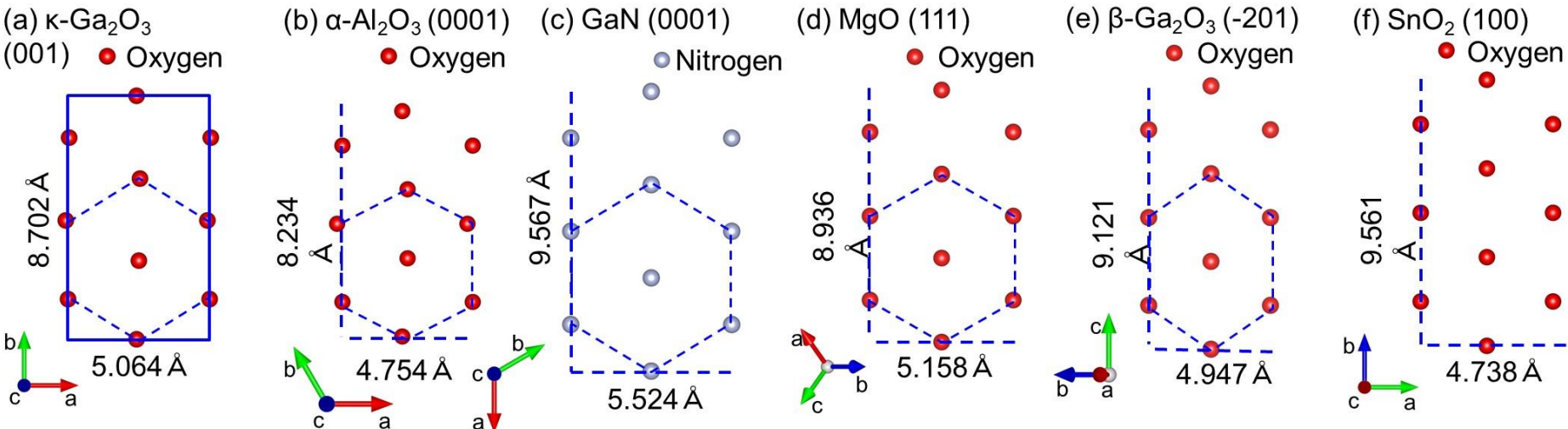
# κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のヘテロエピタキシャル成長技術

成長法	機関	
CVD	MOCVD	Parma Univ., KAUST, Dalian Univ., Carnegie Mellon Univ.
	HVPE	NIMS, Perfect Crystals LLC
	ALD	Parma Univ.
	mist CVD	京工繊大, 東北大
PVD	MBE	Paul-Drude-Institut
	PLD	Leipzig

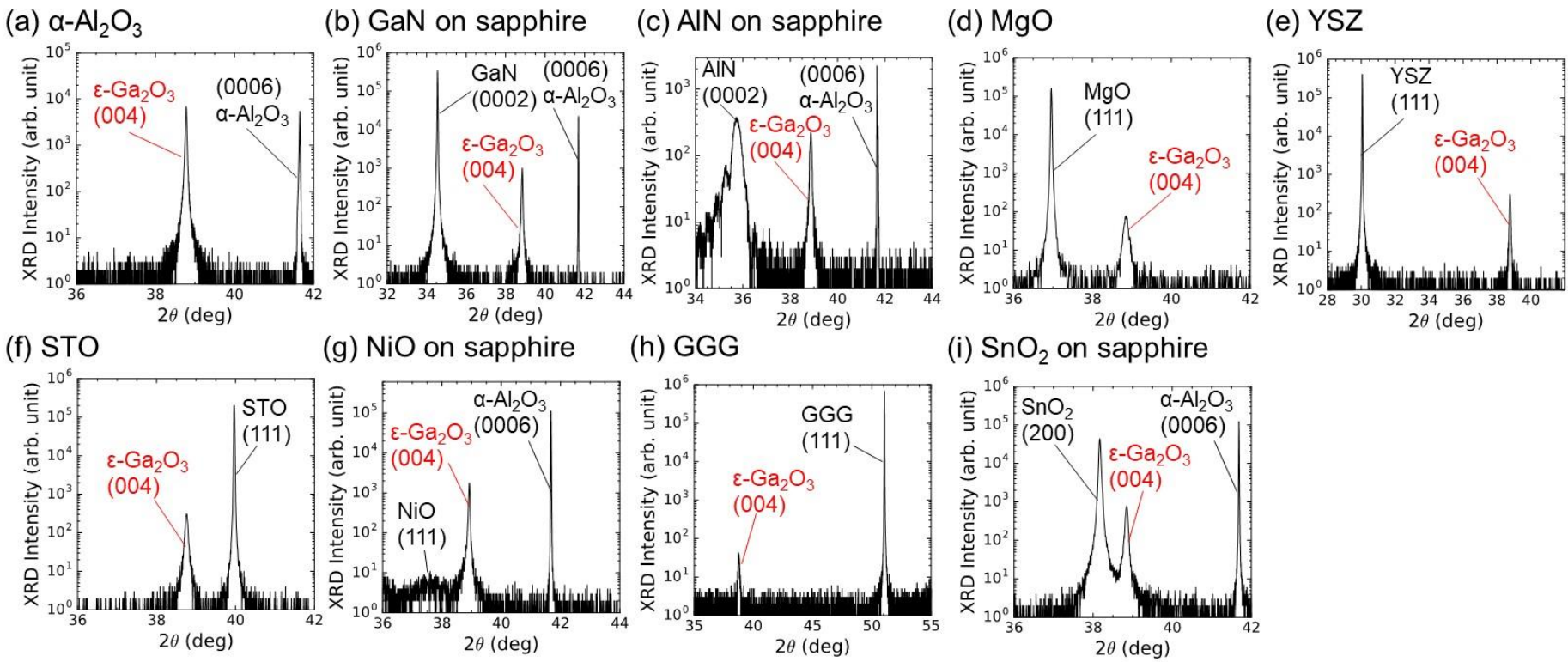
基板	
六方晶	GaN, AlN, 6H-SiC
菱面体晶	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LiTaO <sub>3</sub> , LiNbO <sub>3</sub>
立方晶	MgO, YSZ, STO, NiO, ITO, GGG
直方晶	SnO <sub>2</sub>
斜方晶	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (-201)

κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成長では、ほとんどがCVD法  
PVDではSnやInなどの添加物が必要

κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、多くの基板上で  
エピタキシャル成長する

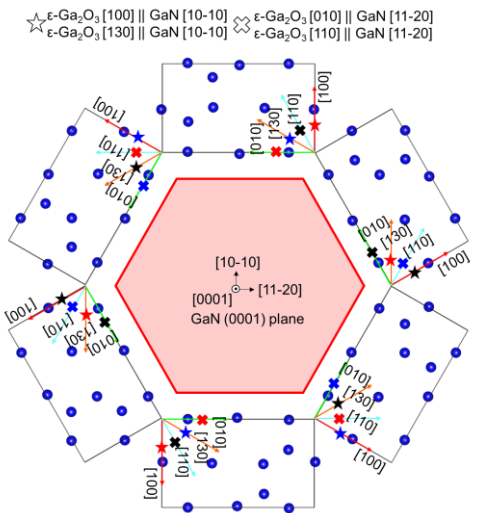


# $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のヘテロエピタキシャル成長技術

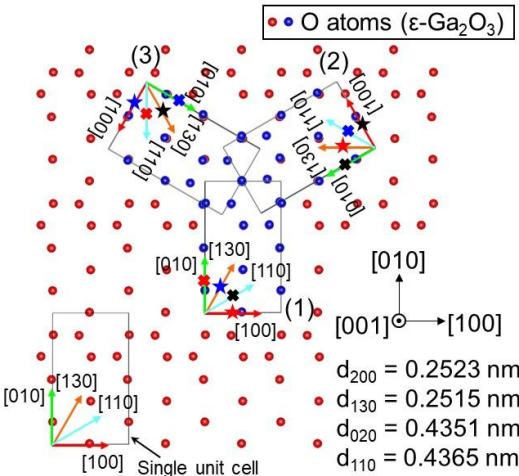


ミストCVDでの実績(ヘテロエピタキシャル $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

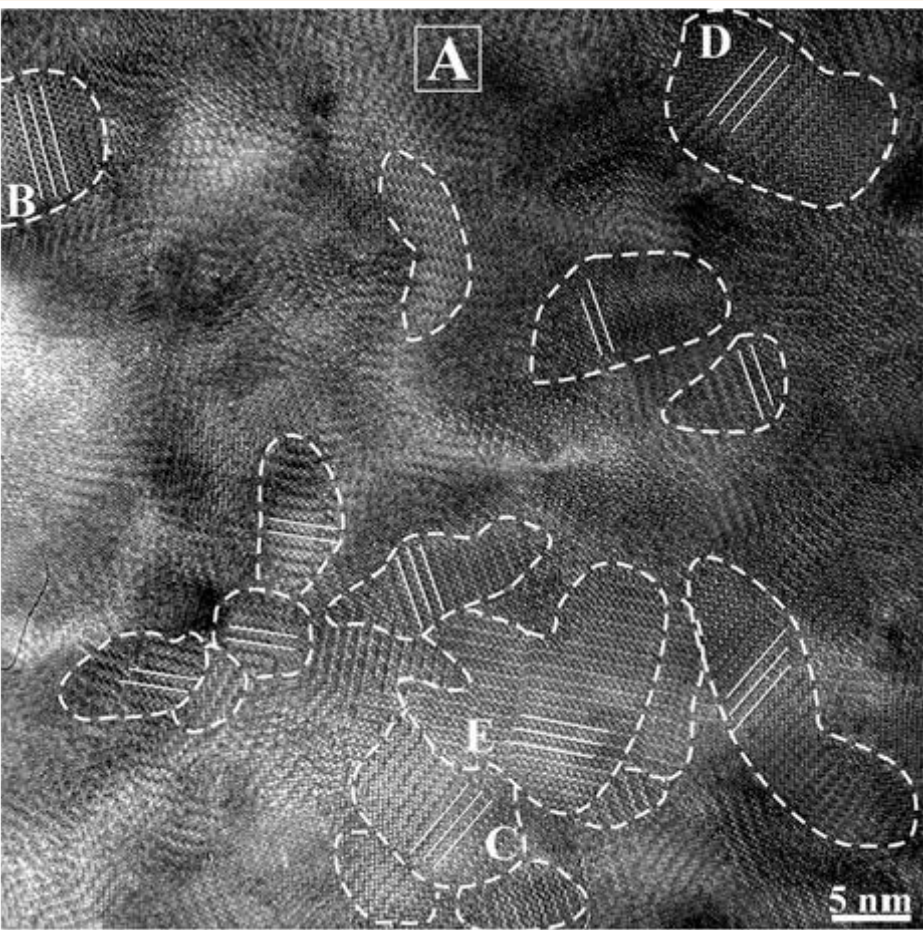
# κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のヘテロエピタキシャル成長での課題



## 基板由来の回転ドメイン



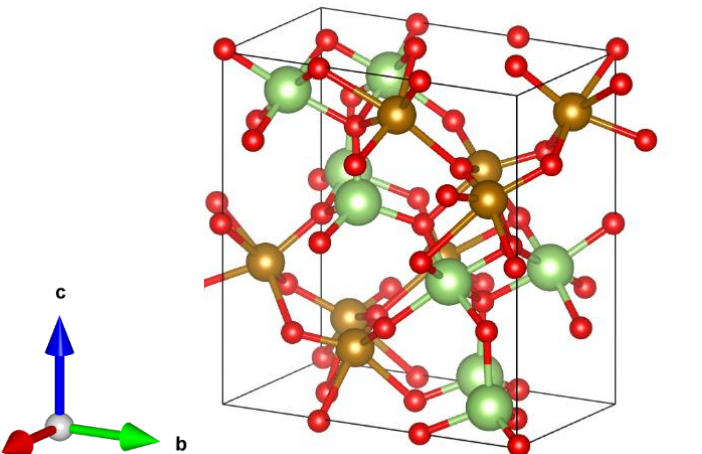
## 構造上の回転ドメイン



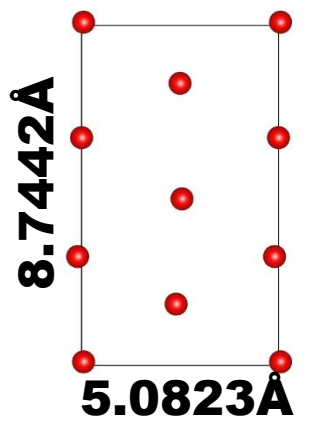
I. Cora et al. CrystEngcomm, 11, (2017) 1509

回転ドメインの影響で単結晶ではなく、  
 小さなドメインの集合体 (数nm) となっている

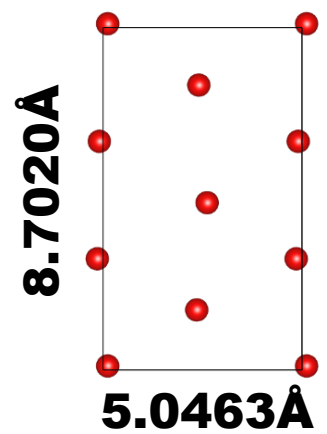
# 回転ドメインの対策(新しい基板の採用)



**ε-GaFeO<sub>3</sub>の結晶構造**  
**κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じ結晶構造**



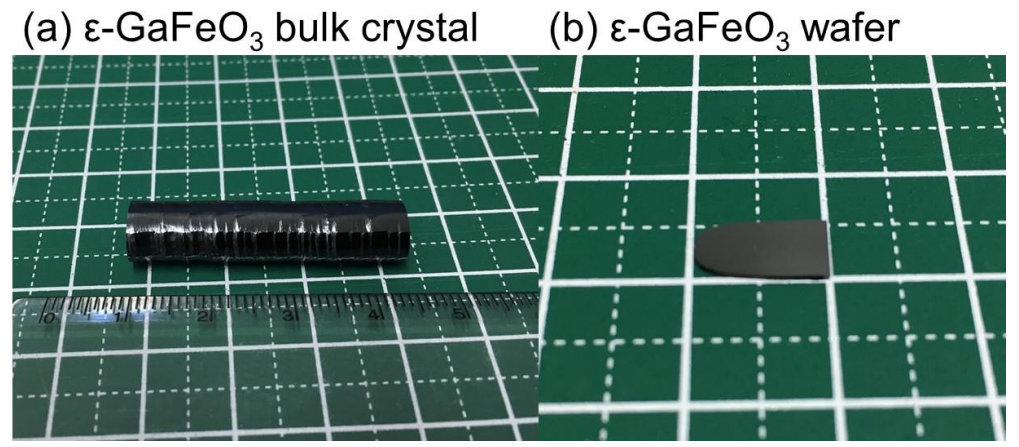
**(001)ε-GaFeO<sub>3</sub>の酸素配置**



**(001)κ-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸素配置**

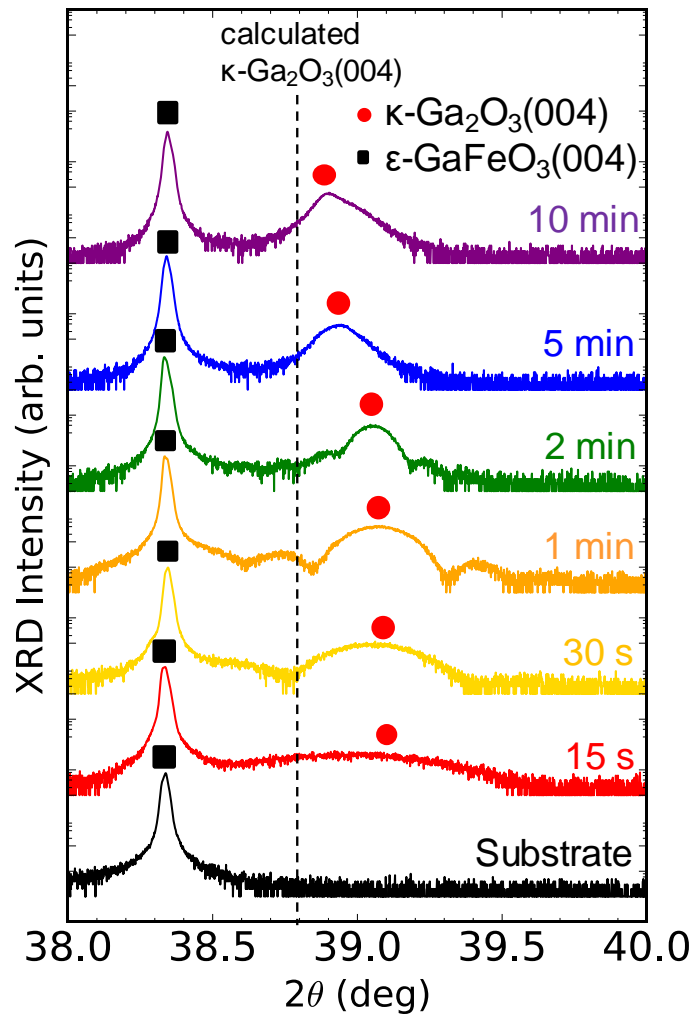
格子定数	ε-GaFeO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	ε-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	格子不整合
<b>a [Å]</b>	<b>5.0823</b>	<b>5.0463</b>	<b>0.7%</b>
<b>b [Å]</b>	<b>8.7442</b>	<b>8.7020</b>	<b>0.5%</b>
<b>c [Å]</b>	<b>9.3927</b>	<b>9.2833</b>	<b>1.2%</b>

- 1)T. Arima et al., Phys. Rev. B, 70, (2004), 064426.
- 2)I. Cora et al., Crystengcomm, 19, (2017) 1509.



**高圧FZ法で作製したε-GaFeO<sub>3</sub>(Oxide corp.)**

# $\epsilon$ -GaFeO<sub>3</sub>上の $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



1.  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の $\epsilon$ -GaFeO<sub>3</sub>上でのエピタキシャル成長に成功

2.  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はラウエ振動が観察される高品質な膜である

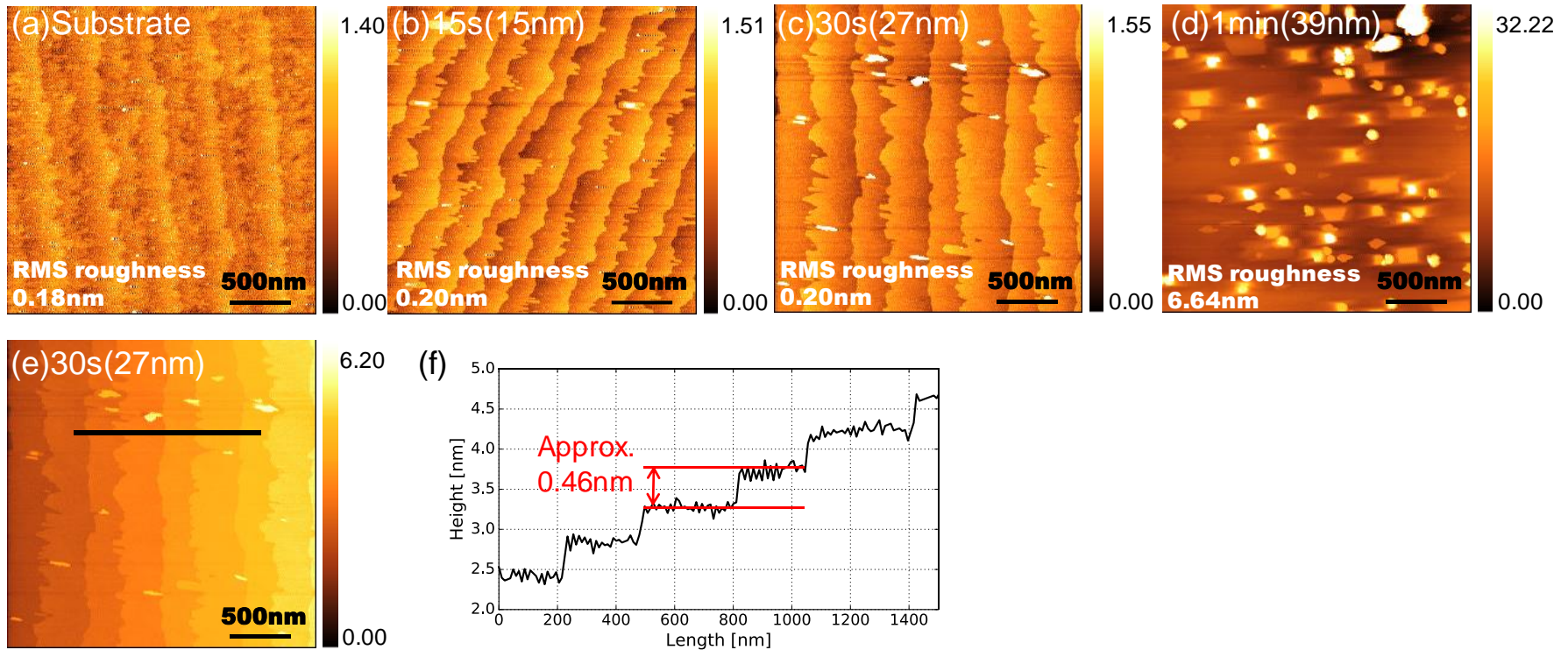
3.  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は計算から得られるピーク位置より高角度側に観察される。

→ コヒーレント成長しており、歪によるもの

従来の $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではこのようなコヒーレント成長やラウエ振動が見られた報告はなく、非常に高品質な膜が得られている



# $\epsilon$ -GaFeO<sub>3</sub>上の $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面状態

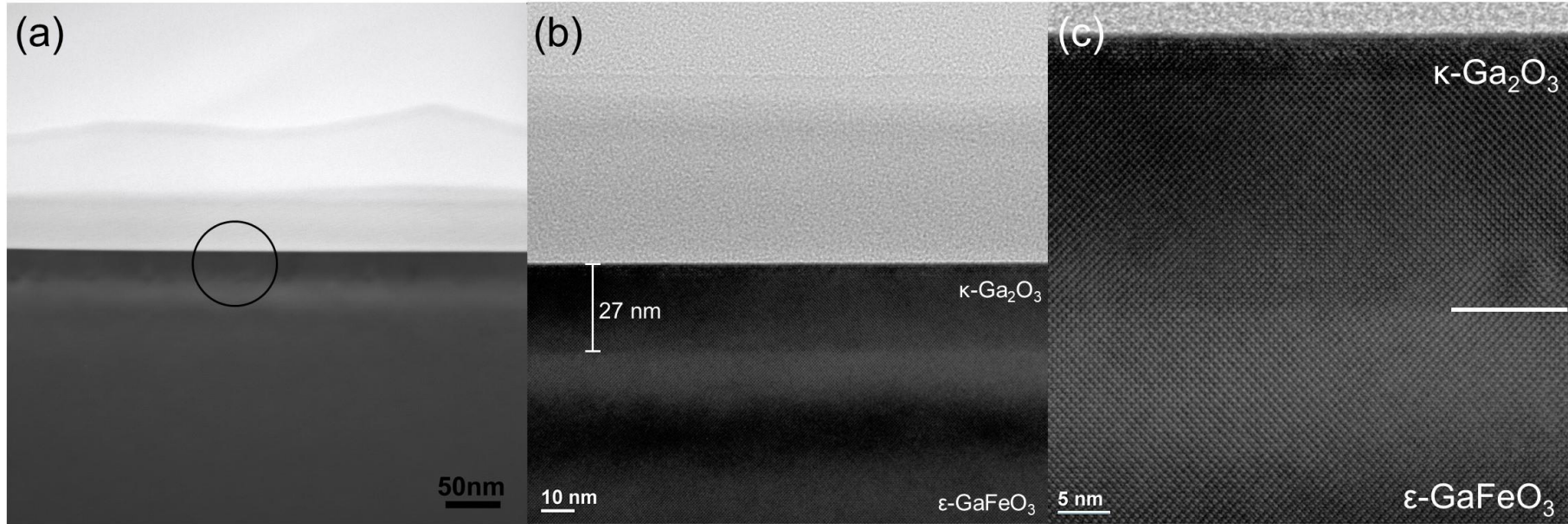


成長時間が短いときはステップフロー成長

徐々に島成長に移る

条件を変えることで、厚膜でもステップテラス構造が観察される膜も形成できている

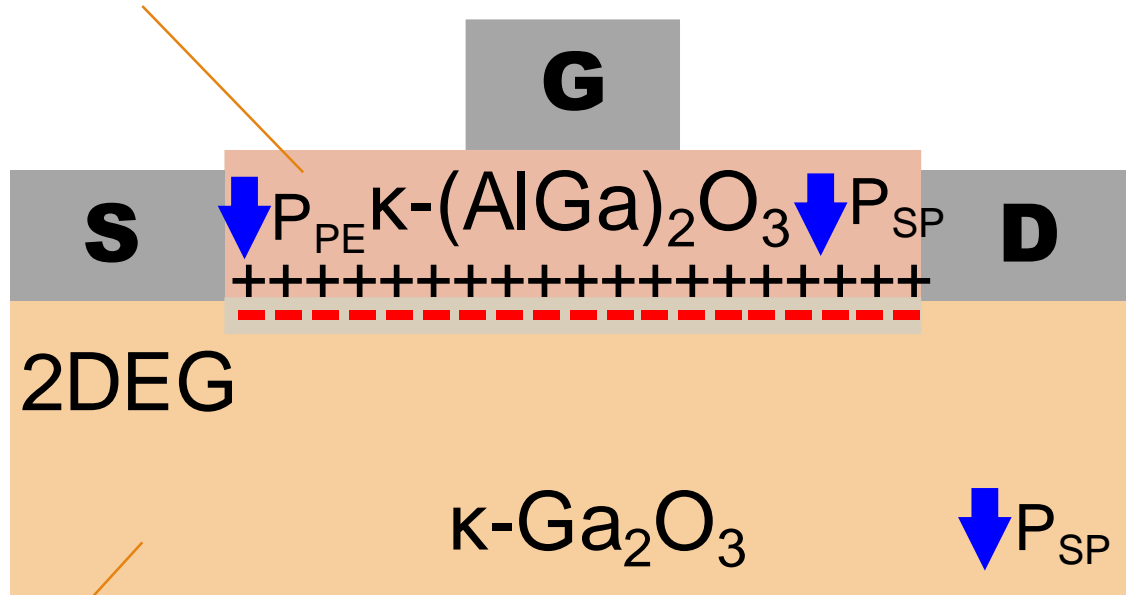
# $\epsilon$ -GaFeO<sub>3</sub>上の $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のTEM観察



ステップフロー成長している膜では明瞭な転位は発生していない  
また、基板/膜界面も明瞭なミスフィット転位などは見られず、  
よく揃った原子配置となっている

# $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のHEMT応用に向けた検討

## 2. $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の混晶化技術



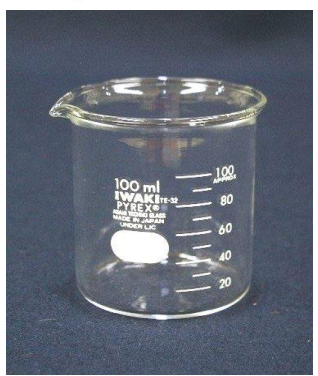
## 1. $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のヘテロエピタキシャル成長技術

# ミストCVDでの混晶膜形成

H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

当研究室で検討可能な金属酸化物  
 ミストCVD法で実績のある金属酸化物

~~Ga原料~~      混晶原料



**ミストCVDでは原料を一緒に溶解するだけ！**  
 (実際には溶解度、反応速度などの影響でいろいろ調整が必要です)

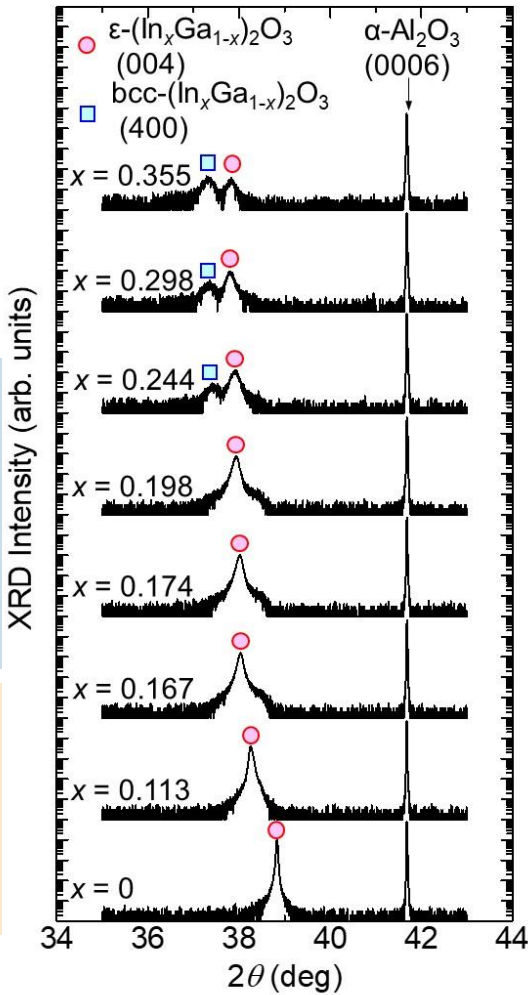
# $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ の混晶



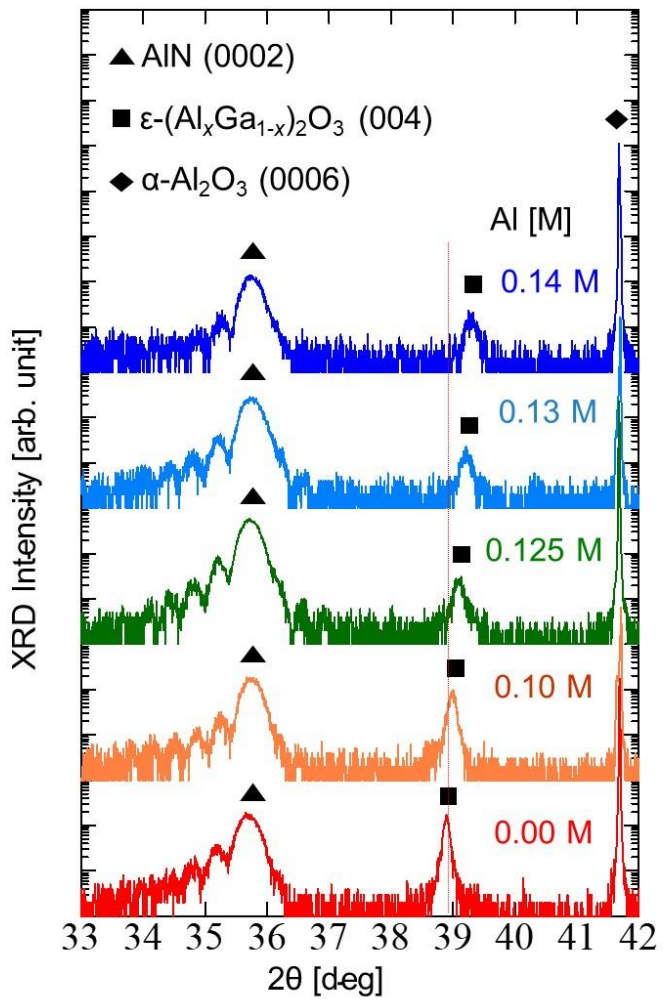
$\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ にAlやInを組み込むことでバンドギャップ変調が可能  
HEMTの実現にはバンドギャップ変調が必須

ミストCVD法で  
In組成  $x < 0.2$   
Al組成  $x < 0.4$   
まで組み込むことに成功

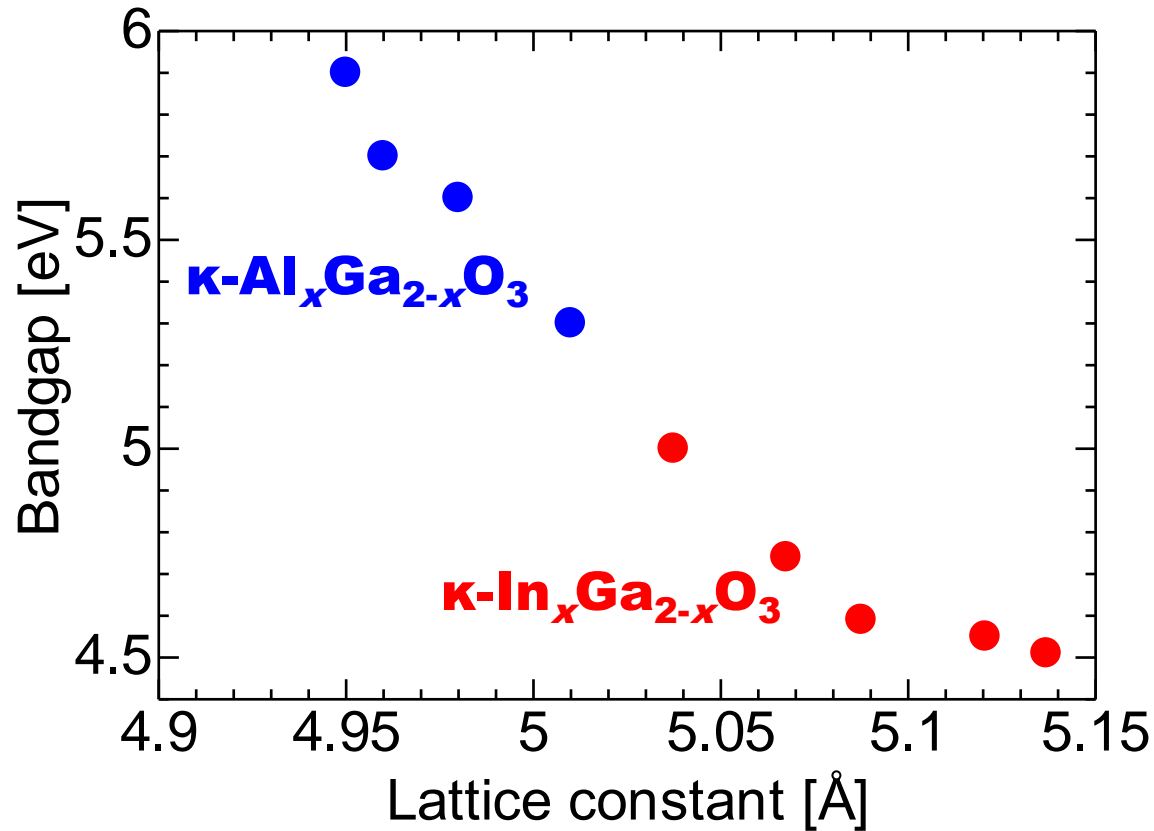
(a)



(b)



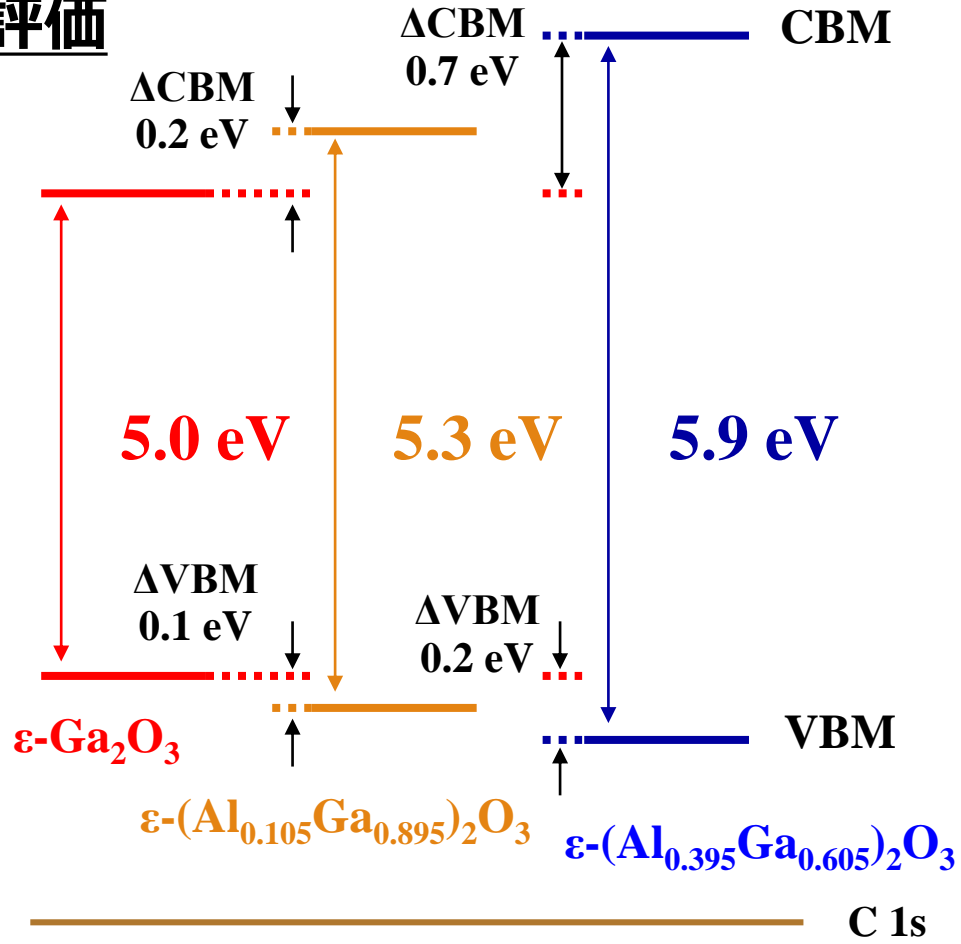
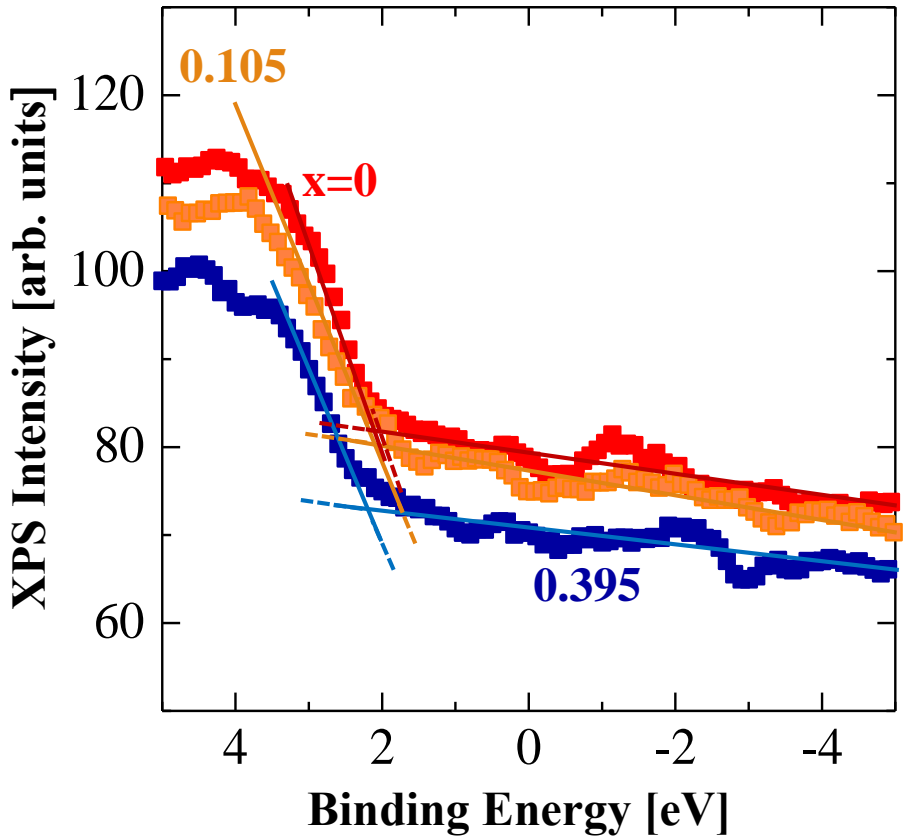
# $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンドギャップ変調



$\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のバンドギャップは4.5(In)~5.9(Al) eVまで変調することに成功した

# バンドオフセット評価の結果

## XPSによる価電子帯スペクトル評価



**$\Delta\text{VBM} + E_g$ から伝導帯バンドオフセットを決定。  $\Delta\text{CBM} = 0.2 \sim 0.7 \text{ eV}$**   
 $\alpha, \beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ と同様に、Type-Iであることも明らかになった。

# まとめ

・GaNを超えるHEMT応用に向けたミスT-CVD法による $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のエピタキシャル成長について報告した

・HEMT応用に向けて重要な1.  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のヘテロエピタキシャル成長技術、2.  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混晶化技術について報告した

## 1. $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のヘテロエピタキシャル技術

新しい $\epsilon$ -GaFeO<sub>3</sub>基板の採用で大きな課題であった回転ドメインを抑制し、単一ドメインの形成に成功した

## 2. $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混晶化技術

$\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のバンドギャップは4.5(In)~5.9(Al) eVまで変調することに成功した

またAlとの混晶によるバンドアライメントはType-Iであり、HEMTに利用できることが分かった