バッファ層導入によるサファイア基板上 α -Ga₂O₃ 薄膜の高品質化[†]

金子 健太郎^{*, **} 伊藤 義人^{**} 藤田 静雄^{**}

Synthesis of High-Quality α -Ga₂O₃ thin films on Sapphire Substrates with Introduction of Buffer Layers

by

Kentaro KANEKO^{*, **} Yoshito ITO^{**} and Shizuo FUJITA^{**}

Corundum-structured gallium oxide (α -Ga₂O₃) on sapphire substrates is advantageous in views of band gap engineering and low-cost, but heterogeneous phases and rotation domains tend to be included owing to the heteroepitaxy. The insertion of α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ alloy buffer layers was effective for their elimination. This paper showed the elimination of heterogeneous phases (especially the β -Ga₂O₃ phase) and rotational domains, which have been often seen in α -Ga₂O₃ thin films on c-plane sapphire substrates with the use of α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ buffer layers. These results are attributed to the stress reduction in α -Ga₂O₃ grown on the underlying layer. This was done without modifying the growth conditions, that is, without narrowing the windows of growth conditions. This result also suggests the important role of any buffer layers on sapphire substrates in order for further improvements of crystal quality of α -Ga₂O₃, leading to evolution of a variety of Ga₂O₃-based devices on low-cost and large-area on sapphire substrates.

Key words: Buffer layer, Gallium oxide, Mist CVD, Corundum

1 緒 言

炭化ケイ素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)などのワイドギャップ半導体が電子デバイス、光デバイス応用で期待を集めているが、さらに大きなバンドギャップ値をもつ超ワイドギャップ半導体が注目されている。その中でも酸化ガリウムはパワー半導体をはじめとするさまざまな電子デバイス応用が期待されている。酸化ガリウムには5つの結晶構造が存在するが、熱的な最安定相は β -gallia 構造をもつ β -Ga₂O₃であり、様々な成長手法によって作製可能であるため長年研究が行われ、デバイス応用においても、4.48 eV¹⁾という大きなバンドギャップ値を利用した深紫外センサー²⁾や Schottky バリアダイオード(SBD)³⁾, MESFET⁴⁾, MOSFET⁵⁾の作製が報告されてきた。

一方で準安定相であるが、さらに大きなバンドギャップ値(5.61 eV⁶⁾)をもつコランダム構造 α -Ga₂O₃ がミストCVD 法を用いる事でサファイア基板上に作製可能である事が報告されており⁷⁾, さらにスズ(Sn)やケイ素(Si)をドーピングする事で n 型の電気伝導を示す事が報告されている⁸⁾⁻¹¹⁾。非常に大きなバンドギャップ値をもちながら導電性を示す事で, SBD¹²⁾やノーマリーオフ型 MOSFET¹³⁾の作製が報告されている。しかしながら, c 面サファイア(α -Al₂O₃)基板上に α -Ga₂O₃ を直接成長させる場合は, α -Ga₂O₃ の a 軸長が 4.9825 Å¹⁴⁾, α -Al₂O₃ の a 軸長が 4.7617 Å¹⁵⁾であり, a 軸方向に 4.8%という大きな格子ミスマッチが存在する。このミスマッチに影響されて, Fig.1 の X 線

Fig.1 XRD 2 θ / ϕ scan profile of the α -Ga₂O₃ thin film on a sapphire substrate⁷⁾.

回折測定(XRD)の 2 θ / ϕ スキャンによって確認されるように、わずかな β -Ga₂O₃相が混入したり、回転ドメインが含まれる場合がある(Fig.1 の場合には、XRD プロファイルの積分強度比から計算して、体積比 0.4%の回転ドメインが混入している⁷⁾。しかし、これらの問題を避けるように成長条件を選ぶと、厚膜の成長や、最適で効果的なドー

[†] 原稿受理 令和2年 4月 11日 Received Apr. 11, 2020 ©2020 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 京都大学 工学研究科 工学基盤教育研究センター 〒615-8530 京都市西京区京都市大学桂 Engineering Education Research Center, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8530.

^{**} 京都大学 工学研究科 光・電子理工学教育研究センター 〒615-8520 京都市西京区京都市大学桂 Photonics and Electronics Science and Engineering Center, Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto 615-8520.

Fig.2 XRD $2\theta/\omega$ scan profile of α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ thin films grown on sapphire substrates¹⁷⁾.

ピングを行う成長ウィンドウを狭めてしまう可能性もある。そこで、出来るだけ α - Ga_2O_3 薄膜の成長条件を変更する事無く、これらの問題を解決する手法を探索する事が重要と考えた。そこで本論文では、 α - $\text{Ga}_2\text{O}_3/\alpha$ - Al_2O_3 界面に α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ の Buffer 層を導入する事で格子ミスマッチの低減を行い、回転ドメインの低減を試みた。

2 ミストCVD法による α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 薄膜の成長

これまで、ミストCVD法によってコランダム構造をもつ α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 層がc面サファイア基板上において作製可能であり、その組成範囲は $x=0.81$ まで実証されており、それらの基板面外方向のロッギングカーブ半値幅は全組成において300 arcsec 未満であった¹⁶⁾。さらにその後の作製条件改善により、全組成において200 arcsec 未満の薄膜が報告され¹⁷⁾、高品質な α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 薄膜の作製が可能である。Fig.2 は、c面サファイア基板上に作製した α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 薄膜のX線プロファイルである。Al組成の増加に伴い、 α - Ga_2O_3 0006 ピークから α - Al_2O_3 0006 ピークへシフトしている事が分かる。

Fig.3 Schematic image of hot wall type mist CVD equipment.

Fig.4 (a) XRD $2\theta/\omega$ scan profile and (b) XRD $2\theta/\phi$ scan profile of the α - Ga_2O_3 thin film on the α -($\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}$) $_2\text{O}_3$ buffer layer on a sapphire substrate.

3 α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ Buffer層の導入

3・1 α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ buffer層上の α - Ga_2O_3 薄膜の作製

ミストCVD法は大気圧条件下での酸化物薄膜作製が可能である。今回の実験では、Fig.3に示すような管状炉型ミストCVD装置を用いて結晶成長を行った。Ga, Alの原料としては、それぞれガリウムアセチルアセトナート ($[\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$), アルミニウムアセチルアセトナート ($[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$)を用いた。両前駆体ともに超純水に難溶ではあるため、少量の塩酸溶液(HCl)を加えた。成長温度は、 α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ buffer層が800 °C、 α - Ga_2O_3 薄膜が500 °Cで固定した。 α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 層の膜中のAl組成を導出するために、 $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ の濃度が0.3 mol/L, $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ の濃度が0.9 mol/Lの条件で膜厚が約100 nmの薄膜が得られた。この薄膜の(1010)面でのX線プロファイルのピーク位置とVegard則を用いてAl組成を算出すると $x=0.13$ であった。また、この時の膜厚は断面TEM観察により10 nmであった。

3・2 α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ buffer層上 α - Ga_2O_3 薄膜における β - Ga_2O_3 相の評価

Fig.4(a)は、サファイア基板上において、 α -($\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}$) $_2\text{O}_3$ buffer層上に成長させた α - Ga_2O_3 薄膜の基板面外方向におけるX線回折測定(XRD) $2\theta/\omega$ スキャンプロファイルである。 α - Ga_2O_3 およびサファイア基板の(0006)面と(00012)面のピークが確認出来、その他の結晶面からの回折ピークが確認出来ない事から単相でありc軸方向に配向成長している事が示唆される。なお、 α -($\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}$) $_2\text{O}_3$ buffer 層は、後述の断面TEM観察より膜厚が非常に薄くピークは確認出来なかった。また、 α - Ga_2O_3 薄膜の0006 ピークにおける ω スキャンのロッギングカーブ半値幅は36 arcsecと非常に小さく、c軸方

Fig.5 HR-TEM diffraction spots of α -Ga₂O₃/ α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃/ α -Al₂O₃ interface viewed along [1100].

向に強く配向した膜であった。面外方向はこのように配向性が高い薄膜であったが、肝心の面内方向の評価を行うために XRD $2\theta/\phi$ 測定を行った。Fig.4(b)は(3030) 面におけるスキャンプロファイルであり、 α -Ga₂O₃由来の強いピークが観察され、 α -Ga₂O₃薄膜により減衰した下地基板であるサファイアの弱いピークが確認出来る。Fig.1の $2\theta/\phi$ プロファイルと比較すると、わずかにあった β -Ga₂O₃相の混入は確認されず、 α -(Al_{0.13}Ga_{0.87})₂O₃ buffer 層によって β -Ga₂O₃相の成長が抑制された事が示唆される。

3・3 α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ buffer層上 α -Ga₂O₃薄膜における回転ドメインの評価

Ga₂O₃/(Al_xGa_{1-x})₂O₃/Al₂O₃ 構造のサンプルにおいて、高分解能断面TEM観察(HR-TEM)を行った。Fig.5は晶帯軸[1100]における、Ga₂O₃/(Al_xGa_{1-x})₂O₃/Al₂O₃ 界面の電子線回折スポットである。Ga₂O₃薄膜、(Al_xGa_{1-x})₂O₃ buffer層そしてAl₂O₃ 基板のすべてが、コランダム構造に由来する回折位置に輝点をもち、さらに、この3層の各輝点は寄り添うように連続した位置に確認出来、3層とも同じ結晶構造をもっている事が示される。さらに、 α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ buffer層の輝点において0000 スポットからの距離を測定し、膜中のAl濃度をVegard則より算出すると、 $x=0.13$ となった。これは、サファイア基板上に同条件で成長させた α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃層の膜中のAl組成と同じであり、 α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ buffer層が格子緩和している事が示唆される。

次に、XRD非対称面測定において回転ドメインの評価を行った。Fig.6は α -Ga₂O₃ (10 $\bar{1}$ 4) 面におけるXRD ϕ スキャンプロファイルである。 $\phi=0$ はサファイア基板からのピーク位置である。Fig.6(a) はc面サファイア基板上に直接成長させた α -Ga₂O₃ 薄膜であり、サファイア基板、 α -Ga₂O₃ 薄膜ともに3回対称性をもつコランダム構造に由

(a) without buffer layer

(b) with buffer layer

Fig.6 ϕ scan profiles for (10 $\bar{1}$ 4) diffraction of the α -Ga₂O₃ film on a sapphire substrate (a) without and (b) with the α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ buffer layer. The buffer layer composition for the curve (i) is α -(Al_{0.13}Ga_{0.87})₂O₃, which was the same as that of the samples shown in Figs. 4 and 5. The curve (ii) in (b) is for the sample whose buffer layer was grown at the condition different from that shown before, that is, the composition of the buffer layer is estimated to be α -(Al_{0.23}Ga_{0.77})₂O₃.

来する, 120° 毎に出現する3つの非対称面ピークが確認出来る. しかしながら, α - Ga_2O_3 薄膜には3つのピークの真ん中の位置に, 60° 毎の回転ドメインに由来する小さなピークが確認され, わずかに回転ドメインの混入が示唆される. 一方で, Fig.6(b)の中の(i)カーブは α -($\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}$) $_2\text{O}_3$ buffer層上に作製した α - Ga_2O_3 薄膜である. Fig.6(a)で確認された 60° の回転ドメインピークは確認されず, α - Ga_2O_3 薄膜の膜質が大きく向上した事が示唆される. これは α -($\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}$) $_2\text{O}_3$ buffer層が, α - Ga_2O_3 層がサファイア基板から受ける圧縮応力を緩和して, 回転ドメインの発生を抑えたと考えられる. Fig.6(b)におけるカーブ (ii) は, (i)と異なる α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ buffer層を用いた α - Ga_2O_3 薄膜の結果である. このbuffer層は, $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ の濃度が 0.2 mol/L で $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$ の濃度が 0.8 mol/L の仕込み量によって作製させた α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 薄膜であり, その組成は $x=0.23$ (α -($\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}$) $_2\text{O}_3$)と計算される. このAl組成が異なるサンプルにおいても, α - Ga_2O_3 薄膜には回転ドメインが確認されなかった. これらの結果から, α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ buffer層を導入する事で, 回転ドメインがほとんど確認されない高品質な単相で高配向性の α - Ga_2O_3 薄膜が作製可能である事が分かった. その理由として, Fig.5の断面TEM観察における回折スポットより, α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ buffer層は格子緩和しており, その上の α - Ga_2O_3 薄膜にほとんど応力が加わっておらず自立している事が理由である.

4 結 言

α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ buffer層を導入する事で, c面サファイア基板直上の α - Ga_2O_3 薄膜でわずかに確認されていた β - Ga_2O_3 相の混入を, XRD $2\theta/\varphi$ 測定で確認出来ない程度に抑える事が出来た. さらに, c面サファイア基板直上に α - Ga_2O_3 薄膜を成長した際に確認されていた 60° 毎の回転ドメインの発生も, XRD 非対称面測定においてピークが確認出来ないほどに抑える事が出来た. これは α - Ga_2O_3 薄膜の結晶成長条件を変化させる事無く達成できた. また, α - Ga_2O_3 薄膜の高品質化に buffer層の導入が有効である事を示唆しており, 例えば当グループによる刃状転位密度の低減結果によって支持される¹⁸⁾. これらの結果は将来的に大面積で低コストな α - Ga_2O_3 デバイスをサファイア基板を用いて作製する際に非常に重要である.

本研究の遂行にあたり, 京都大学工学研究科電子工学専攻の金子光顕博士にはHR-TEM観察およびその結果に対して示唆に富んだ議論をして頂きました. 深く感謝申し上げます.

参 考 文 献

- 1) T. Onuma, S. Saito, K. Sasaki, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, and M. Higashiwaki, "Valence band ordering in β - Ga_2O_3 studied by polarized transmittance and reflectance spectroscopy" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.54, No.11, pp. 112601-(1-5)(2015).
- 2) T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, H. Hino, and S. Fujita, "Flame detection by a β - Ga_2O_3 -based sensor", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.48, No.1, pp. 011605 (2009).
- 3) K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Villora, K. Shimamura, and S. Yamakoshi, "Device-Quality β - Ga_2O_3 Epitaxial Films Fabricated by Ozone Molecular Beam Epitaxy" Applied Physics Express Vol.5, pp.035502(1-3) (2012).
- 4) M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, "Gallium oxide (Ga_2O_3) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β - Ga_2O_3 (010) substrates" Applied Physic Letter Vol.100, pp.013504(1-3) (2012).
- 5) M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, M. H. Wong, D. Krishnamurthy, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, "Depletion-mode Ga_2O_3 metal-oxide-semiconductor field-effect transistors on β - Ga_2O_3 (010) substrates and temperature dependence of their device characteristics" Applied Physic Letter Vol.103, pp.123511(1-4) (2013).
- 6) A. Segura, L. Artús, R. Cuscó, R. Goldhahn, and M. Feneberg, "Band gap of corundumlike α - Ga_2O_3 determined by absorption and ellipsometry" Physical Review Materials Vol.1, pp.024604(1-6) (2017).
- 7) D. Shinohara and S. Fujita, "Hetero-epitaxy of corundum-structured α - Ga_2O_3 thin films on α - Al_2O_3 substrates by ultrasonic mist chemical vapor deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47, No.9, pp.7311-7313 (2008).
- 8) T. Kawaharamura, G.T. Dang, and M. Furuta, "Successful Growth of Conductive Highly Crystalline Sn-Doped α - Ga_2O_3 Thin Films by Fine-Channel Mist Chemical Vapor Deposition" Japanese Journal of Applied Physics. Vol.51, No. 4R, pp.040207(1-3) (2012).
- 9) K. Akaiwa and S. Fujita, "Electrical conductive corundum-structured α - Ga_2O_3 thin films on sapphire with tin-doping grown by spray-assisted mist chemical vapor deposition" Japanese Journal of Applied Physics, Vol 51, No.7R 070203(1-3) (2012).
- 10) K. Akaiwa, K. Kaneko, K. Ichino, and S. Fujita, "Conductivity control of Sn-doped α - Ga_2O_3 thin films grown on sapphire substrates" Japanese Journal of Applied Physics. Vol.55, No.12, pp.1202BA(1-8) (2016).
- 11) T. Uchida, K. Kaneko, and S. Fujita, "Electrical characterization of Si-doped n-type α - Ga_2O_3 on sapphire substrates" MRS Advances Vol.3, Iss.3, pp.171-177 (2018).
- 12) M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, and T. Hitora, "Schottky barrier diodes of corundum-structured gallium oxide

- showing on-resistance of $0.1\text{m}\Omega\text{cm}^{-2}$ grown by MIST EPITAXY®”, Applied Physics Express, Vol.9, No.2, pp.021101(1-3) (2016).
- 13) Press release from FLOSFIA Inc.
<https://flosfia.com/20191202-2/>
 - 14) M. Marezio, and J. P. Remeika, “Bond Lengths in the α -Ga₂O₃ Structure and the High - Pressure Phase of Ga_{2-x}Fe_xO₃” Journal of Chemical Physics, Vol.46, Iss.5, pp.1862-1865 (1967).
 - 15) L. W. Finger and R. M. Hazen, “Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar” Journal of Applied Physics Vol.49, Iss.12, pp.5823-5826 (1978).
 - 16) H. Ito, K. Kaneko, and S. Fujita, “Growth and band gap control of corundum-structured α -(AlGa)₂O₃ thin films on sapphire by spray-assisted mist chemical vapor deposition” Japanese Journal of Applied Physics, Vol.51, No.10, 100207(1-3) (2012).
 - 17) K. Kaneko, K. Suzuki, Y. Ito, and S. Fujita, “Growth characteristics of corundum-structured α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃/Ga₂O₃ heterostructures on sapphire substrates” Journal of Crystal Growth, Vol.436 pp.150-154 (2016).
 - 18) R. Jinno, T. Uchida, K. Kaneko, and S. Fujita, “Reduction in edge dislocation density in corundum-structured α -Ga₂O₃ layers on sapphire substrates with quasi-graded α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ buffer layers”, Applied Physics Express, Vol.9, No.7, 071101(1-4) (2016).