

山梨大学 クリスタル科学研究センター：長尾雅則

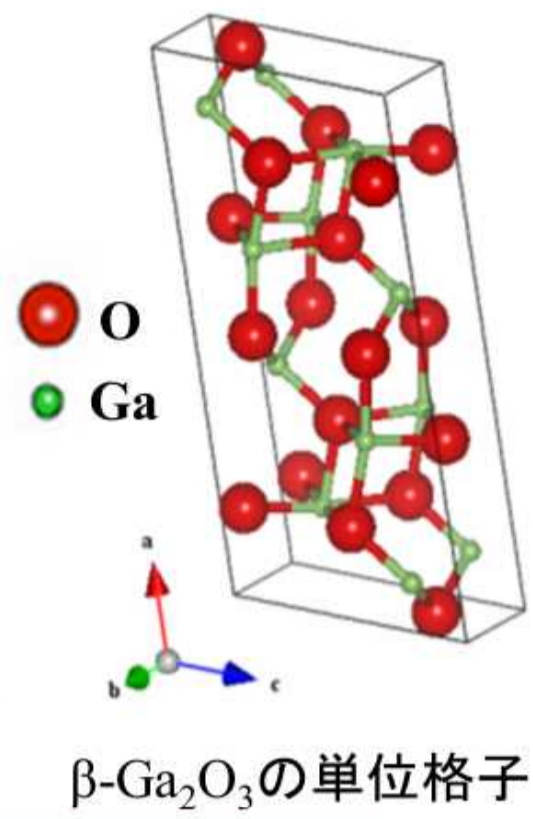
【今後の展開 商品イメージ応用できる分野】

次世代ワイドギャップ半導体材料の単結晶育成技術を研究しており、これら単結晶材料のキャリア濃度測定や微量元素分析等での連携を希望しております。

酸化ガリウム

酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) (融点: 1725°C)

- $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \delta$ の5種類の結晶構造を持つ。
- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は広い温度範囲で熱的に安定。
- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は融液成長が可能→低コストで基板作製が可能。
- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ はSiC(3.3 eV)やGaN(3.4 eV)をはるかに超えるバンドギャップ(4.5-4.9 eV)を持つ。
- パワーデバイスへの応用が期待。



問題点

- p型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の実現が難しい。
- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ には、n型(ドナー)不純物のSiが入りやすい、( $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ )
- p型(アクセプター)不純物を高濃度ドーピングの必要性? (結晶性の低下)
- p型(アクセプター)不純物の準位が深い可能性。
- キャリアとして機能しない?
- (DFT計算 Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 032108.)

アクセプター不純物として、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ に着目し、p型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の育成を目指す。

### FZ法

**FZ(Floating Zone)法**

- ルツボ不使用(不純物の混入が少ない)
- 帯域精製の効果による不純物排除
- 雰囲気制御(酸素分圧の制御が容易)

FZ法による $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の育成

### TSFZ法

**溶媒移動浮遊帯域溶融法(TSFZ法)**

- 帯域精製(Zone Refining)の効果による不純物Siの排除
- 結晶中のアクセプター不純物濃度の制御

アクセプター候補元素を添加した溶媒を用いる。

### Mg<sup>2+</sup>の添加

#### FZ法によるMg添加の実験

Mg添加した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 原料棒を用いてFZ法により結晶育成を行った。

Mg添加濃度(仕込み組成) 0.01 at% → クラックや異相は確認されなかった。

Mg添加濃度(仕込み組成) 0.05 at% → 原料棒が融けず育成することができなかった。 Mg添加によって光(赤外線)吸収が低下したことが原因と考えられる。

FZ法ではなく溶媒を用いた溶媒移動浮遊帯域溶融(TSFZ: traveling solvent floating zone)法を用いることによりMgの高濃度添加とクラックの抑制を目指す。

### 実験方法(p型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶育成の試み)

原料粉末の作製: Mg, Sr, Znを添加した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 粉末を700°Cと1000°Cでそれぞれ10h焼成。

原料棒作製: 上記作製の原料粉末を棒状に成型後、大気中1450-1500°C 10h焼結。

溶媒作製: 上記作製の原料粉末を一部溶媒として使用する。

溶媒付け: FZ装置で原料棒先端を加熱し溶媒を付ける。

結晶育成: 育成速度 5 mm/h, 育成雰囲気 21 vol% O<sub>2</sub> (空気雰囲気), 種結晶の方位 <0 1 0>

分析: SEM, EDS, WDS (異相の有無を観察), LA-ICP-MS (添加元素の濃度評価)

### Sr<sup>2+</sup>の添加

#### Sr添加 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の育成(TSFZ法)

溶媒(仕込み): Sr=0.45 at% (原料棒: Sr無添加) vs Sr=4.2 at% (原料棒: Sr無添加)

異相は確認されず

LA-ICP-MSによる分析(Sr添加 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ )

原料棒: Sr無添加, 溶媒(仕込み): 3.6 at% vs 原料棒: 0.05 at%, 溶媒なし

結晶中のSi濃度がSr濃度を上回っている (Si濃度 > Sr濃度) → Si<sup>4+</sup>によりn型伝導になっている可能性が高い。

### TSFZ法により育成したMg添加 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶

溶媒のMg仕込み組成	溶媒のMg濃度変化に対する育成結晶	SEMによる育成初期部の観察	結果
3.1 at%	[SEM Image]	[SEM Image]	異相なし
4.2 at%	[SEM Image]	[SEM Image]	異相あり
5.3 at%	[SEM Image]	[SEM Image]	異相(MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )の析出を確認。

SEM拡大像, EDS像

溶媒組成 3.1 at%以下では異相の析出は見られない。(3.6 at%の試料では異相が確認されている。)

### Zn<sup>2+</sup>の添加

#### Zn添加 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の育成(FZ法)

溶媒を使用せず原料棒にZnを添加

原料棒(仕込み): Zn=0.1 at% vs Zn=5 at%

異相は確認されず

異相の見られない単結晶 (Zn添加量5 at%未満)のLA-ICP-MSによる分析では、Zn=0.014 at%  $\approx 2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度含有していることがあきらかとなった。

### LA-ICP-MSによる分析(Sr添加 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ )

濃度 [at%] vs 育成開始からの距離 [mm]

結晶中のSi濃度がSr濃度を上回っている (Si濃度 > Sr濃度) → Si<sup>4+</sup>によりn型伝導になっている可能性が高い。

### LA-ICP-MSによる分析(Mg添加 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ )

育成結晶(溶媒組成 3.1 at% Mg)

育成方向

育成終端に近づくほどSi濃度が上昇していることから、複数の帯域精製(Zone Refining)によりSiが取り除ける可能性が高い。

結晶中のSi濃度を上回るMg濃度を実現した。(Mg濃度 > Si濃度)

p型の電気伝導は確認されなかった。→高抵抗(>10<sup>9</sup> Ω)で測定することができなかった。

不純物Si由来のn型キャリアをキャンセルしているものと考えられる。

### p型化に向けた新たな可能性!!

#### まとめ

- Mg添加: p型化は確認できず高抵抗となった。→不純物Si由来のn型キャリアをキャンセルしている可能性。
- Sr添加: p型化には不純物Siの濃度を上回る量のSr添加が必要。
  1. 高圧下雰囲気での育成によるSr固溶領域の拡大。
  2. フッ化物原料を用いることによるSi除去の検討。 $4\text{GaF}_3 + 3\text{Si} \rightarrow 4\text{Ga} + 3\text{SiF}_4 \uparrow$   
 生成エンタルピー(計算値)  
 $\text{GaF}_3 (-2.861 \text{ eV/atom}) > \text{SiF}_4 (-3.309 \text{ eV/atom})$
- Zn添加: 5 at%未満(仕込み組成)のZn添加原料棒を用いることで、 $2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度のZnを含有する異相のない単結晶の育成を確認。→Si濃度の定量とp型化の有無を調べる。

### Sr固溶領域拡張の可能性(高圧下での育成)

原料棒: 0.1 at%, 溶媒なし

育成条件: 育成速度 5 mm/h, 育成雰囲気 空気雰囲気 0.5 MPa, 上部シャフトの回転数 10 rpm, 下部シャフトの回転数 20 rpm, 種結晶の方位 <0 1 0>

0.1 MPaでは、異相が確認された条件であったが、0.5 MPa下では、異相が見られなかった。

高圧雰囲気下で育成を行うことで、Srの固溶領域が広がる可能性がある。

p型化が難しい?

雰囲気制御(高圧)による固溶領域拡大の可能性