

酸化物パワー半導体結晶性薄膜の作製

塩尻大士, 三橋雅彦, 安井学, 黒内正仁, 金子智 (電子技術部電子材料グループ)

1. はじめに

ワイドギャップ半導体は高耐電圧性や紫外・可視光領域での高い透過性を兼ね備え、パワーデバイスや透明導電膜、発光素子として実用化がなされてきた。過去数十年間、GaN や SiC などの 3 eV 程度のバンドギャップ (E_g) 幅をもつ材料を中心として基礎学理から実装に至るまで研究が進められてきたが、近年、より高性能な電子デバイスの実現のため、4 eV を超える E_g 幅を持つ半導体についての研究が国内外を問わず国策的・競争的に進められている。

酸化ガリウム (Ga_2O_3) は、 E_g 幅が 4 eV を超えるワイドギャップ半導体として注目されている。 Ga_2O_3 の結晶多形のうち、熱力学的に最安定な単斜晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ では、結晶欠陥低減について原理上有利な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶ウェハ上へのホモエピタキシャル成長だけでなく、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上でのヘテロエピタキシャル成長についても盛んに研究がなされてきた。現段階の技術的興味は、結晶学的に高品質で原子レベルで平滑な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜の成膜スループットの向上にある。成膜スループットの向上には、作製条件の低温化や大面積化、非真空化が肝要であり、実用化に際して無毒、低毒性なプロセス開発は欠かすことができない。

熱力学的に安定な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜は各種薄膜プロセスにより、最低でも 400°C 以上で作製されてきた。その薄膜表面の微細構造構築はデバイス応用上で重要だが、低毒性かつ 300°C を下回る低温プロセスの報告は少ない。上記の課題解決には、従来から採用されてきた気相成長法による成膜条件の最適化や大型化の他、結晶性薄膜作製に関わる新規プロセス開拓に関わる基礎研究が求められる。

ガラス基板上へ成膜した非晶質 Si へとレーザーを走査することでガラス基板への熱的影響を最小限にしつつ、Si のみ熔融を行い選択的に結晶化する技術であるエキシマレーザーアニーリング (ELA) は大面積で高速なガラス上の poly-Si 薄膜トランジスタの製造に使用され、20 年以上前から国内外を問わず盛んに研究がなされてきた。

しかし、単結晶基板上でのエピタキシャル結晶成長へ適用した報告については著者が知る限り少ない。特に、 E_g 幅が 5 eV 程度やそれ以上の深紫外光領域に対応した半導体エピタキシャル薄膜作製に関わる報告はなされていない。

本資料では、著者らが開発した ELA 手法による $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ エピタキシャル薄膜の作製技術^[1,2]の概要について述べる。

2. 実験及び結果

前駆体非晶質 Ga_2O_3 薄膜作製にはパルスレーザー堆積 (PLD) 法を採用した。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 焼結体表面へレーザーを集光照射し、対向に位置する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板上へ薄膜を作製した。基板温度は室温 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 非加熱条件とした。装置アライメントは図 1 に、成膜条件について表 1 に示す。

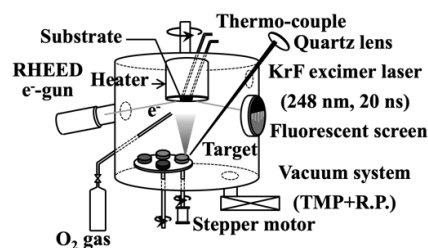


図 1: PLD 成膜装置。

表 1: 前駆体非晶質 Ga_2O_3 薄膜の成膜条件。

Substrate	stepped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) plane
Target	sintered pellet of α and $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
Temperature	room temperature (not heated, $\sim 20^\circ\text{C}$)
Ambience	1.0×10^{-5} Torr O_2 basal pressure: $\sim 5 \times 10^{-9}$ Torr
Laser repetition	5 Hz (20 nsec., KrF excimer laser)
Laser fluence	$\sim 1.5 \text{ J/cm}^2$
Film thickness	$\sim 70 \text{ nm}$

KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) エキシマレーザーは光子エネルギーが大きく、Si のみならず E_g が 3 eV を超える材料へも適用が可能であり、表 2 の条件で前駆体薄膜へ ELA を行った。

表 2: 前駆体非晶質 Ga_2O_3 薄膜への ELA 条件。

Laser	Non-focused or focused KrF excimer laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$; 5 eV, 20 nsec.)
Beam size	$10 \times 10 \text{ mm}^2$
Laser fluence	100–250 mJ/cm^2
Temperature	room temperature
Ambience	in air

ELA の結果, 過去の Si などを対象とした数多くの報告と同様に薄膜は一軸優先配向成長した. 図 2 に ELA 後の薄膜表面形状を示す. 面内結晶方位はランダムであり, 結晶粒界に起因して表面形状に荒れ (凹凸) も生じた.

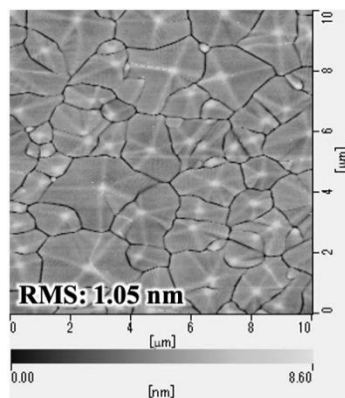


図 2 : ELA 後の β -Ga₂O₃ 薄膜表面形状. 面内でランダムな結晶成長となり, 粒界により表面形状に荒れが生じた.

そこで本研究では基板薄膜間の格子ミスマッチの減少と, 界面でのエキシマレーザー吸収のための酸化ニッケル (NiO) 緩衝層を導入した. NiO 緩衝層は室温条件で α -Al₂O₃ 基板への室温エピタキシャル成長が可能である.^[3] 酸化ニッケル薄膜の紫外-可視波長における光吸収係数 α と基板薄膜間の格子定数差を各々, 図 3 と図 4 に示す.

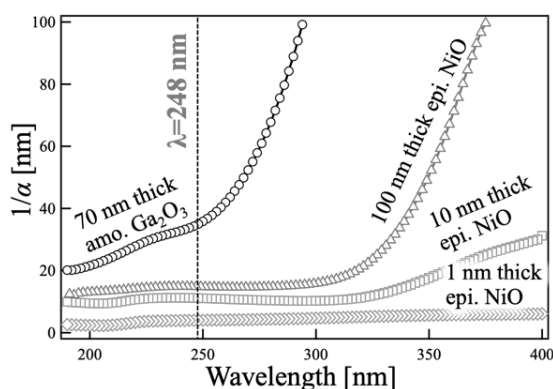


図 3 : 酸化ニッケルと非晶質酸化ガリウムの光吸収係数.

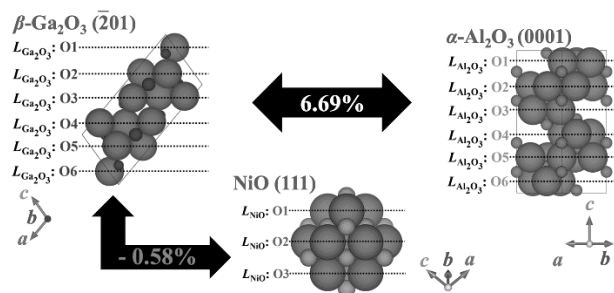


図 4 : α -Al₂O₃ 基板と NiO, β -Ga₂O₃ 間の格子定数差.

2 nm の NiO 緩衝層を導入した結果, ELA 後には図 5(a) に示す原子サイズに拮抗する超平滑な表面が得られた. また, 図 5(b) の XRD 回折パターンが示すように, ELA により結晶化した薄膜は面内・面直方位とも基板単結晶に対して特定の配向性を有しており β -Ga₂O₃ エピタキシャル薄膜が得られたことが明らかとなった. 本研究は, 非晶質の前駆体薄膜までは真空プロセスで作製し, ELA は大気中で実施をした全室温環境プロセスである.

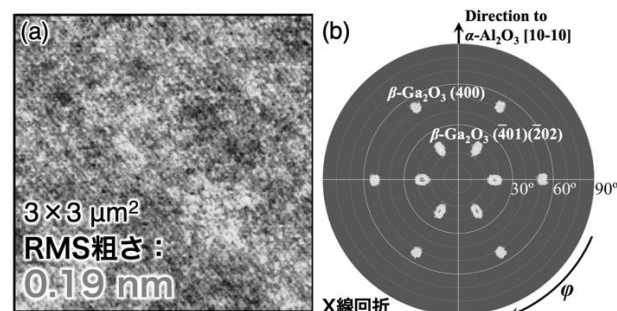


図 5 : NiO 緩衝層を導入した ELA 後の (a) 薄膜表面形状と (b) β -Ga₂O₃ 薄膜のエピタキシャル成長を示す X 線回折像.

3. 今後の展開

超平滑で結晶学的に高配向な β -Ga₂O₃ エピタキシャル薄膜を ELA 法により全室温環境で作製した. 現在, 上記結晶成長技術を応用・拡張した技術について下記特許申請をしている. 今後は実用化に資する大面積・高速・低温なウルトラワイドギャップ半導体作製プロセスを構築する.

(筆頭発明者としての特許申請①) 特願 2024-152696.

(筆頭発明者としての特許申請②) 特願 2024-152686.

(Accepted) D. Shiojiri, *et al.*, “Surface patterning of wide-gap semiconducting β -Ga₂O₃ thin films by area selective crystallization via room-temperature excimer laser annealing and low toxic wet-etching processes,” *Applied Physics Express* (2024).

Reference

- [1] D. Shiojiri, *et al.*, “Room-temperature laser annealing for solid-phase epitaxial crystallization of β -Ga₂O₃ thin films,” *Applied Physics Express* **9** (2016) 105502-1–105502-(DOI : <https://doi.org/10.7567/APEX.9.105502>)
- [2] D. Shiojiri, *et al.*, “Room-temperature fabrication of highly oriented β -Ga₂O₃ thin films by excimer laser annealing,” *Journal of Crystal Growth* **424** (2015) 38–41. (DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.04.026>)
- [3] Y. Kakehi, *et al.*, “Room-temperature epitaxial growth of NiO(1 1 1) thin films by pulsed laser deposition,” *Journal of Crystal Growth* **237–239** (2002) 591–595.