

信州大学審査学位論文

垂直ブリッジマン法による  
 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶育成に関する研究

2021年3月

大葉 悦子

# 目次

第1章 序論	1
1. 1 研究の背景	1
1. 2 研究の目的と本論文の構成	5
1. 3 参考文献	8
第2章 パワー半導体デバイス材料の $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 結晶と VB 法結晶育成技術	12
2. 1 緒言	12
2. 2 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の特徴	12
2. 2. 1 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の結晶構造	12
2. 2. 2 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の融点	15
2. 2. 3 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の成長速度異方性	16
2. 3 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のパワーデバイス応用	17
2. 3. 1 パワーデバイス用材料と物性	17
2. 3. 2 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> と Si、SiC の結晶成長方法の比較	18
2. 3. 3 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を用いたパワーデバイスと応用例	20
2. 4 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> バルク単結晶育成の報告例	23
2. 4. 1 Floating Zone 法	24
2. 4. 2 Czochralski 法	26
2. 4. 3 Edge-defined Film-fed Growth 法	27
2. 5 Vertical Bridgman 法とるつぼ材料の選択	29
2. 5. 1 Vertical Bridgman 法	29
2. 5. 2 るつぼ材料の選択	31
2. 6 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 結晶中の欠陥の評価例	33
2. 6. 1 [010]方向に延伸するボイドの評価	33
2. 6. 2 選択エッチングによる転位の評価	34
2. 7 まとめ	36

2. 8	参考文献	37
第3章	VB法による $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 結晶育成用のるつぼ材質と形状の検討	43
3. 1	緒言	43
3. 2	結晶育成炉及びホットゾーンの構成	43
3. 3	実験方法	45
3. 4	実験結果と考察	45
3. 4. 1	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の融解する温度	45
3. 4. 2	Pt-Rh合金るつぼ	47
3. 4. 3	Pt-Rh合金比と厚みの検討	49
3. 4. 4	Pt-Ir合金るつぼ	51
3. 5	結晶育成実験に使用するるつぼ	53
3. 6	まとめ	53
3. 7	参考文献	54
第4章	一方向凝固法による $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶育成	56
4. 1	緒言	56
4. 2	実験方法	57
4. 2. 1	結晶育成方法	57
4. 2. 2	結晶評価方法	59
4. 3	結晶育成結果および方位評価	60
4. 3. 1	定径るつぼ $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 育成結晶	60
4. 3. 2	細種子るつぼ $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 育成結晶	62
4. 3. 3	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 結晶の異方成長考察	63
4. 4	結晶中の欠陥評価結果	65
4. 4. 1	定径るつぼ $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 育成結晶	65
4. 4. 2	細種子るつぼ $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 育成結晶	69
4. 4. 3	転位ピットと線状欠陥密度の差	70

4. 4. 4	線状欠陥の形状と形成機構	71
4. 5	融液密度	73
4. 6	まとめ	75
4. 7	参考文献	76
第 5 章	VB 法による $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶育成における種子付け方位制御	78
5. 1	緒言	78
5. 2	実験方法	79
5. 2. 1	結晶育成方法と評価方法	79
5. 2. 2	選択エッチングと欠陥観察方法	80
5. 3	結晶育成結果	81
5. 3. 1	種子付け $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 育成結晶の外観	81
5. 3. 2	種子付け状況と結晶性評価	83
5. 3. 3	(001)面から 9.5° 傾斜した種子付け $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 育成結晶	86
5. 4	選択エッチングによるエッチピット評価	88
5. 4. 1	エッチング速度	88
5. 4. 2	エッチピット形状と密度	90
5. 5	線状欠陥	91
5. 5. 1	線状欠陥の観察結果	91
5. 5. 2	線状欠陥形状からの成長界面形状の考察	93
5. 6	VB 法の優位性	95
5. 7	まとめ	97
5. 8	参考文献	98
第 6 章	VB 法により育成した $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 単結晶の加工	102
6. 1	緒言	102
6. 2	劈開の問題と劈開例	102
6. 3	結晶の加工検討結果と考察	104



6. 3. 1	結晶切断	104
6. 3. 2	結晶研磨	111
6. 4	まとめ	115
6. 5	参考文献	115
第7章 総括と結論		116
研究業績		123
謝辞		129

# 第 1 章

## 序論

### 1. 1 研究の背景

パワーデバイスは電圧の高い送電や電車等のシステム、車、サーバー、家電製品、工場内生産設備等における電力変換、電力制御など、高電圧から低電圧に至る広い用途に使われる。近年、地球環境やエネルギー問題が大きな課題と議論されるようになり、パワーデバイスが電力の伝達のエネルギー損失を低減する効果が重視され、その研究開発、産業化に関心が高まっている。

現在は技術が成熟しているシリコン(Si) でほとんどのパワーデバイスが製造されている。高耐圧や大電流で Si を使用する場合は、デバイス構造や、使い方の工夫などで対応しているが、それも限界に近づきつつあり、材料から見直そうという動きでワイドバンドギャップ半導体のシリコンカーバイド(SiC)や窒化ガリウム(GaN)の研究開発が活発になってきている。バンドギャップが大きいことで、高耐圧や高温動作が可能で、また低損失や装置の小型化もできることもあり、より高度な要求や適用分野の拡大が考えられる。しかし、SiC では一部実用化の例もあるが現状はまだ研究開発段階であり、本格的な市場拡大のためには、高性能化、産業化に向けた技術の強化が必要である。そうしたなかで、近年、酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )を材料とするパワーデバイスに挑戦し、その優れた可能性を引き出そうと研究が進められている。図 1-1 に示すように 2025 年には  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のパワー半導体市場規模が GaN を超えると予想されている[1]。これまで  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  材料はそれほど多く応用されてこなかった。多結晶膜を使用した報告として、ガスセンサ[2,3]、透明導電膜[4]、薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor : TFT)[5]などがあり、単結晶を使った報告は、紫外線センサ[6]と発光ダイオード(Light Emitting Diode : LED)[7]の報告が幾つかあるのみであった。最近、高品質で大面積な  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶基板が商用化されたことや、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶を使ってパワーデバイスを作製できる可能性が示されたこと[7,8]から、改めてこの材料への注目が高まっている。Si、GaN、SiC および  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の、主に物性値から見積もられた将来的

な適用分野のすみわけ予想図を図 1-2 に示す[9]。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は SiC や GaN よりも更に高耐圧、大電流分野で利用が進むと予想されている。



図 1-1 ワイドバンドギャップ半導体の世界市場予測[1]

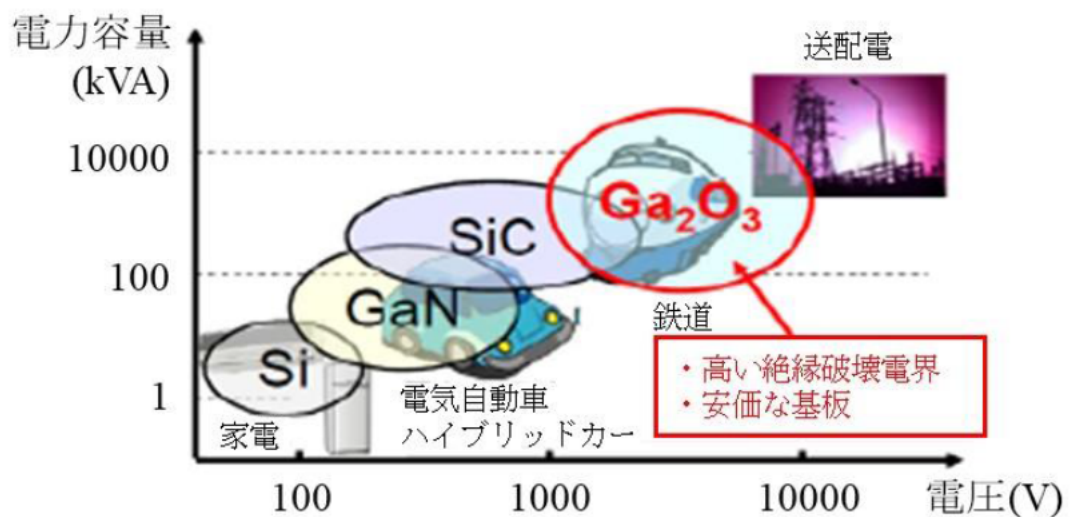


図 1-2 近未来における各種半導体トランジスタのすみわけ[9]

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は酸化物ワイドバンドギャップ半導体材料で、4.8eV という非常に大きなバンドギャップを有する。ドナー形不純物を添加することにより n 形の結晶を得ることができ、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  から  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の範囲でキャリア濃度を制御できることが報告されている[8,10]。n 形においては  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  台の低い抵抗率が得られる。p 形電導の報告はなく、アクセプタ形不純物を添加した場合には結晶は高抵抗となる。この時の抵抗率は  $10^{12} \Omega\text{cm}$  程度であり、絶縁材料としての性能に優れる[11]。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は融液成長が可能な点から簡易な装置を用いて結晶育成できるため、競合する SiC や GaN と比べて大口径のバルク結晶を安価に製造できる利点を有する。

ここ数年、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板を用いた開発として次の 2 つが進められている。一つは  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を GaN のエピタキシャル成長用基板として利用する紫外・可視 LED 開発である。これは  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板が高い透明性と高い導電性を併せ持ち、なおかつ、この単結晶基板の上に高品質な GaN 系結晶をエピ成長できることから、これらの性質を利用して高性能な縦型 LED を作製しようとする試みである[12]。もう一つは、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> そのものをデバイスの構成材料として用いるパワーデバイス開発である[11]。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の大きなバンドギャップを利用して高耐圧なダイオードやトランジスタの作製をするという狙いで開発が進められている。パワーデバイス材料の性能指標であるバリガ指数を  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について計算すると、この材料がパワーデバイス材料として高いポテンシャルを持つことがわかる[13]。基板として用いられている方位は(201)面、(001)面や(010)面が検討されている。今後、研究が進めば他の結晶面が必要になる可能性もある。

現在、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶は Floating Zone (FZ)法[10,12,14-17]、Czochralski (CZ)法[18-22]や Edge-defined, Film-fed Growth (EFG)法で主に育成されている[12,23,24]。FZ 法はるつぼを用いず、大気中で結晶育成できる技術である。工業的な問題としては大口径化が困難な点が挙げられる。CZ 法は結晶大口径化が可能な技術であるが、使用するるつぼにイリジウム(Ir)を用いるため雰囲気制御が必要であり、さらに育成結晶形状の制御が困難である。また[010]方向に引き上げた結晶育成報告しかなく、他の方位の結晶育成報告はされていない。EFG 法で育成した  $\beta$ -

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板は販売もされており、(001)面であれば最大 4-inch の基板を購入することができる[25]。図 1-3 に、EFG 法で育成された  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板の写真[26]を示す。ただ、CZ 法と同様に、るつぼに Ir を用いていることから雰囲気制御が必要である。また結晶育成方向は[010]方向のみであり、特定の方位しか円形の基板を作製することができない。Ir るつぼは大変高価であり、EFG 法の場合、6-inch の結晶育成に使用する Ir 部品一式で億円単位のコストがかかり、しかもるつぼは永久に使用できるものではない。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は酸化物のため炉内を酸化雰囲気を保ちたいが、Ir は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が融解する高温では酸素分圧が数パーセント超えると容易に酸化・蒸発してしまう課題がある。

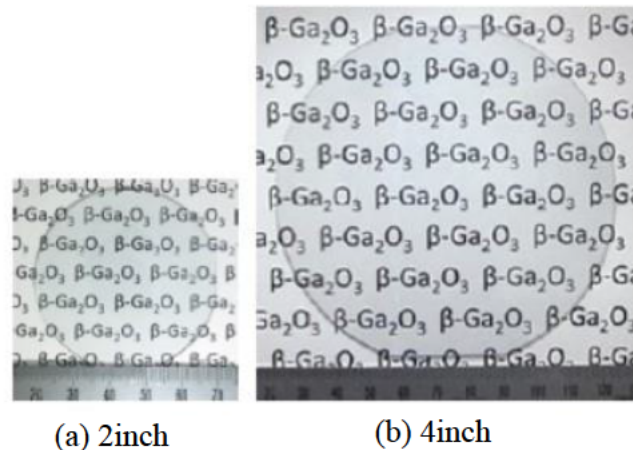


図 1-3  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板の写真[26]

著者らは  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成を行う方法として、垂直ブリッジマン(Vertical Bridgman: VB)法に着目した。VB 法は上側の温度が高い温度勾配を有する加熱炉内で、種子結晶と原料を充填したるつぼを上部の高温度領域に押し上げて、原料と種子結晶の一部を融解させて種子付けを行い、その後るつぼを徐々に引き下げて結晶成長させる方法である。VB 法は、るつぼ中で結晶成長させるので結晶形状がるつぼ内壁の形状に依存するため、直径制御が不要で、低温度勾配中で結晶成長が可能である。種子付けによる結晶方位制御が容易にできることから、どの方位でも高い再現性で品質の良い結晶を得られることが優位な点として挙げ

られる。そして、VB 法による  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成を実現することで、工業的に必要とされる円形、かつ、求められる方位の基板を効率的に得ることが可能となる。また、低温度勾配のため、結晶育成に使用するるつぼは Ir よりも融点が高い白金系の材料が使えることから、雰囲気制御の必要がなく大気中で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成できることも魅力である。しかし、VB 法は実験中の炉内を目視できないことから、るつぼ下に設置する熱電対の測定温度が重要となる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は融点が  $1725\text{-}1820^\circ\text{C}$  と報告値に幅があり、特定されていない。したがって、VB 法で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成するには  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点を知る必要がある。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は  $\{100\}$  面と  $\{001\}$  面の劈開面を二面もち、強い成長速度異方性を示す結晶である。結晶中に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  特有と考えられる  $[010]$  方向に伸びる線状の欠陥も報告されており [24,27-31]、デバイス化したときにこれらが基板表面に存在している場合は影響を及ぼすことも判明してきている [31]。線状の欠陥の実体や形成メカニズムを把握し、減少させる必要がある。さらに、結晶内に観察される線状の欠陥以外の結晶欠陥の評価についてもより標準的な評価手法の確立が望まれる。また、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は、その劈開性のために加工がとても困難な結晶であり、育成した結晶から円形の基板を得るためには、各方位において劈開に合わせた加工工程をとることが重要である。

## 1. 2 研究の目的と本論文の構成

本研究では、大気雰囲気における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度や結晶育成に使用可能なるつぼを検討し、VB 法を適用して任意の方位の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の実現を目的とした。また、デバイス化するうえで欠かせない欠陥抑制のため、結晶欠陥の実体を明確にするとともに、育成した結晶から劈開を抑制して円形の基板を得るために、劈開の特徴を掴むことも本研究の目的とした。本論文は 7 章により構成され、各章の構成図を図 1-4 に示す。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べ、本論文の構成を示す。

第 2 章では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造や劈開面、融点、成長速度異方性およびパワーデバイスへの適用例と、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の研究が進められている主要な 3 つ

の方法と、本研究で適用した VB 法の優位点や欠点についてまとめる。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶から得たウェーハの欠陥評価の報告例について述べる。

第 3 章では、大気中での  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解する温度を明確にし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成に実用的なるつぼ材の検討を行った結果について述べる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  以上の融点をもつるつぼを作製し、融液の安定保持を検討した。さらに、るつぼから結晶を取り出す際に結晶に与えるダメージの抑制も検討し、VB 法による  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に適したるつぼ材質や形状について明らかにした。

第 4 章では、第 3 章で提案したるつぼを用いて、種子結晶無しで原料のみを全融解させる一方向凝固で結晶育成を行った結果について述べる。得られた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶を評価し、種子結晶を用いていないにもかかわらず単結晶成長していることを明らかにした。転位と、[010]方向に延伸する線状欠陥の存在を確認し、転位と線状欠陥の抑制に関して、結晶育成条件との関係について論じる。さらに、結晶育成時にるつぼから融液が溢れないために必要となる  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  融液の密度を見積もった。

第 5 章では、第 4 章で得られた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶から任意の方位の種子結晶を作製し、種子付け方位制御実験を行った結果について述べる。得られた各方位の単結晶について評価を行い、各方位における結晶の特徴についてまとめ、方位ごとのエッチピットの形状、エッチング速度に影響する  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造の異方性を明確にし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の強い成長速度異方性に関係した線状欠陥の向きや成長界面形状について考察する。

第 6 章では  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の劈開例を示し、加工変質層のない両面鏡面の円形ウェーハを得るまでの、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の劈開性を考慮した切断と研磨の検討を行った結果について述べる。

第 7 章では、本研究を総括し、結論を述べる。

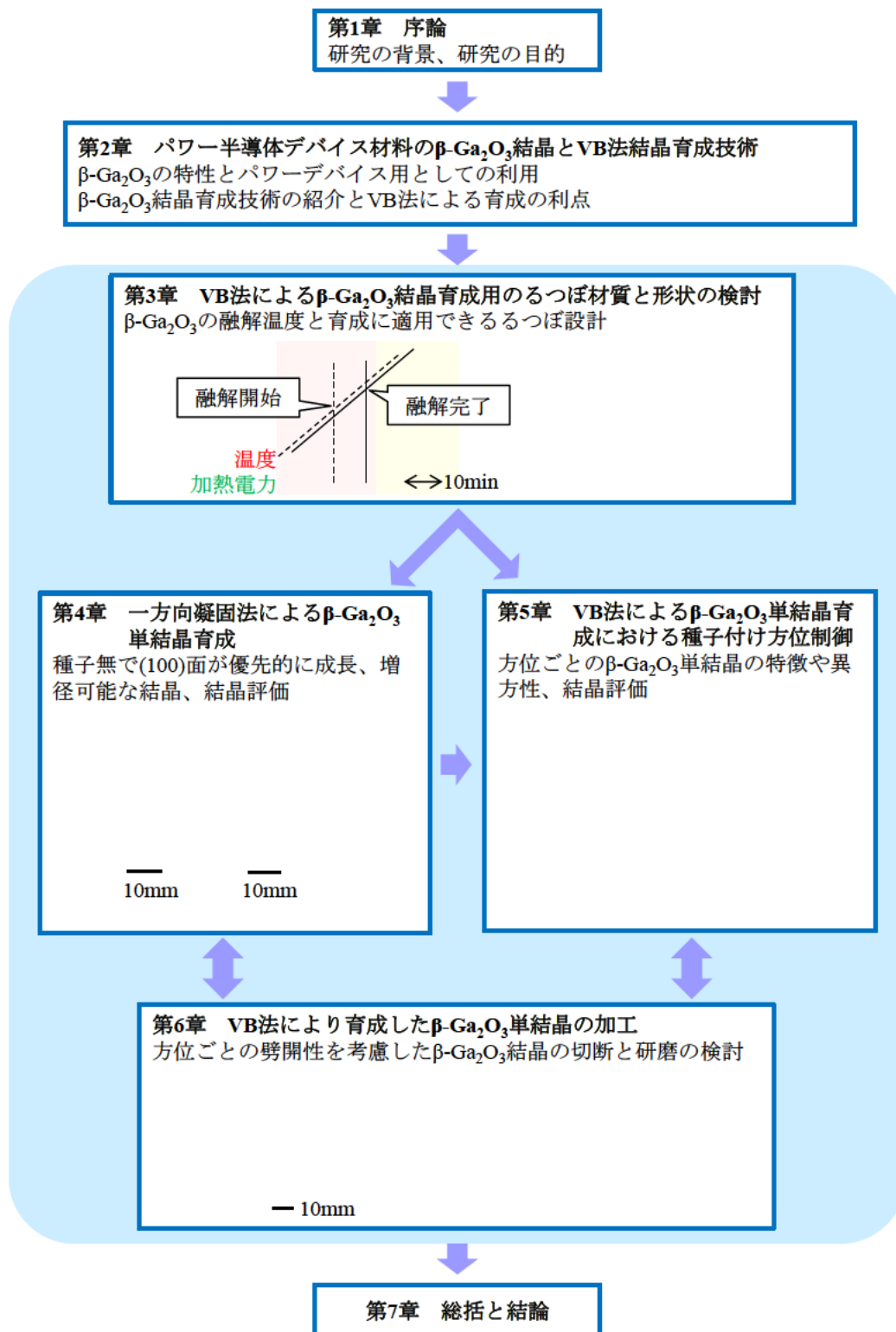


図 1-4 本論文の構成図



### 1. 3 参考文献

- [1] 富士経済, 2019年版 次世代パワーデバイス&パワー関連機器市場の現状と将来展望, 2019年6月5日.
- [2] M. Fleischer and H. Meixner, Gallium oxide thin films: A new material for high-temperature oxygen sensors, *Sens. Actuators B* 4 (1991) 437-441.
- [3] S. Stegmeier, M. Fleischer, and P. Hauptmann, Influence of the morphology of platinum combined with  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the VOC response of work function type sensors, *Sens. Actuators B* 148 (2010) 439-449.
- [4] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Deep-ultraviolet transparent conductive  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *Appl. Phys. Lett.* 77 (25) (2000) 4166-4168.
- [5] K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirana, and H. Hosono, Field-induced current modulation in epitaxial film of deep-ultraviolet transparent oxide semiconductor Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 092106.
- [6] R. Suzuki, S. Nakagomi, Y. Kokubun, N. Arai, and S. Ohira, Enhancement of responsivity in solar-blind  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photodiodes with a Au Schottky contact fabricated on single crystal substrates by annealing, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 222102.
- [7] K. Shimamura, E. G. Víl ora, K. Domen, K. Yui, K. Aoki, and N. Ichinose, Epitaxial Growth of GaN on (100)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (1) (2005) L7-L8.
- [8] K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Víl ora, K. Shimamura, and S. Yamakoshi, Device-Quality  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Epitaxial Films Fabricated by Ozone Molecular Beam Epitaxy, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 035502.
- [9] 国立研究開発法人情報通信研究機構, ““酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)MOS トランジスタ”を世界で初めて実現！～日本発、”革新的次世代半導体パワーデバイス”の実用化に道～”, (2013.6.19)  
<<https://www.nict.go.jp/press/2013/06/19-1.html>>.

- [10] E. G. Víl ora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, and K. Aoki, Electrical conductivity and carrier concentration control in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Si doping, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 202120.
- [11] 企画特集「10<sup>-9</sup> INNOVATION の最先端」<第 32 回>, 酸化ガリウムによるパワーデバイス開発, *Nanotech Japan Bulletin* 8 (2) (2015).
- [12] E. G. Villora, S. Arjoca, K. Shimamura, D. Inomata, and K. Aoki,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs & LDs, and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potential for next generation of power devices, *Proc. of SPIE* 8987 (2014) 89871U.
- [13] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, Gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) substrates, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 013504.
- [14] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 70 (26) (1997) 3561-3563.
- [15] E. G. Víl ora, M. Yamaga, T. Inoue, S. Yabasi, Y. Masui, T. Sugawara, and T. Fukuda, Optical Spectroscopy Study on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 Pt. 2 (6A) (2002) L622-L625.
- [16] E. G. Víl ora, Y. Morioka, T. Atou, T. Sugawara, M. Kikuchi, and T. Fukuda, Infrared Reflectance and Electrical Conductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Status Solidi A* 193 (1) (2002) 187-195.
- [17] E. G. Víl ora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, and N. Ichinose, Large-size  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals and wafers, *J. Cryst. Growth* 270 (2004) 420-426.
- [18] Y. Tomm, P. Reiche, D. Klimm, and T. Fukuda, Czochralski grown Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals, *J. Cryst. Growth* 220 (2000) 510-514.
- [19] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützm, R. Bertram, S. Ganschow, and R. Fornari, Czochralski growth and characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, *Cryst. Res. Technol.* 45 (12) (2010) 1229-1236.

- [20] Z. Galazka, K. Irmischer, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, and M. Bickermann, On the bulk  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystals grown by the Czochralski method, *J. Cryst. Growth* 404 (2014) 184-191.
- [21] Z. Galazka, R. Schewski, K. Irmischer, W. Drozdowski, M. E. Witkowski, M. Makowski, A. J. Wojtowicz, I. M. Hanke, M. Pietsch, T. Schulz, D. Klimm, S. Ganschow, A. Dittmar, A. Fiedler, T. Schroeder, and M. Bickermann, Bulk  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystals doped with Ce, Ce+Si, Ce+Al, and Ce+Al+Si for detection of nuclear radiation, *J. Alloys Compd.* 818 (2020) 152842.
- [22] Z. Galazka, K. Irmischer, R. Schewski, I. M. Hanke, M. Pietsch, S. Ganschow, D. Klimm, A. Dittmar, A. Fiedler, T. Schroeder, and M. Bickermann, Czochralski-grown bulk  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystals doped with mono-, di-, tri-, and tetravalent ions, *J. Cryst. Growth* 529 (2020) 125297.
- [23] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, and Y. Yaguchi, Growth of  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  Single Crystals by the Edge-Defined, Film Fed Growth Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (11) (2008) 8506-8509.
- [24] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, and S. Yamakoshi, High-quality  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystals grown by edge-defined film-fed growth, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202A2.
- [25] Novel Crystal Technology, Inc., “ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bare substrates”, (2020.05.07) <<https://www.novelcrystal.co.jp/products/bare>>.
- [26] 倉又朗人, 興公祥, 渡辺信也, 山岡優, 増井建和, 山腰茂伸, Edge-defined Film fed Growth 法による  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶成長とその電気的特性, *日本結晶成長学会誌* 44 (4) (2017) 44-4-02.
- [27] K. Nakai, T. Nagai, K. Noami, and T. Futagi, Characterization of defects in  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 051103.
- [28] K. Hanada, T. Moribayashi, T. Uematsu, S. Masuya, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Observation of nanometer-sized crystalline

- grooves in as-grown  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 030303.
- [29] K. Hanada, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Origins of etch pits in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202BG.
- [30] E. Ohba, T. Kobayashi, M. Kado, and K. Hoshikawa, Defect characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by vertical Bridgman method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202BF.
- [31] S. Sdoeung, K. Sasaki, K. Kawasaki, J. Hirabayashi, A. Kuramata, T. Oishi, and M. Kasu, Origin of reverse leakage current path in edge-defined film-fed growth (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schottky barrier diodes observed by high-sensitive emission microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020) 022106.

## 第2章

# パワー半導体デバイス材料の $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 結晶と VB 法結晶育成技術

### 2. 1 緒言

本章では、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造、劈開、融点や成長速度異方性およびパワーデバイスへの応用例について述べる。主要な  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成の方法である FZ 法、CZ 法および EFG 法の 3 つの育成方法について、装置図や育成結晶、それぞれの特徴と問題点を示す。さらに、本研究で  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に適用した VB 法の原理と長所、短所を述べ、課題について論じる。最後に、育成した結晶をウェーハにし、パワーデバイスに適用したときに、デバイスの性能劣化を引き起こす結晶欠陥および評価手法の確立について述べる。

### 2. 2 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の特徴

#### 2. 2. 1 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  は  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\varepsilon$  の 5 つの結晶構造が知られている[1]。図 2-1 に  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\varepsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造を示す[2]。 $\alpha$  相はコランダム構造、 $\beta$  相は  $\beta$ -ガリア構造、 $\gamma$  相はスピネル構造である。その中で最も熱力学的に安定なのは  $\beta$  相であり、

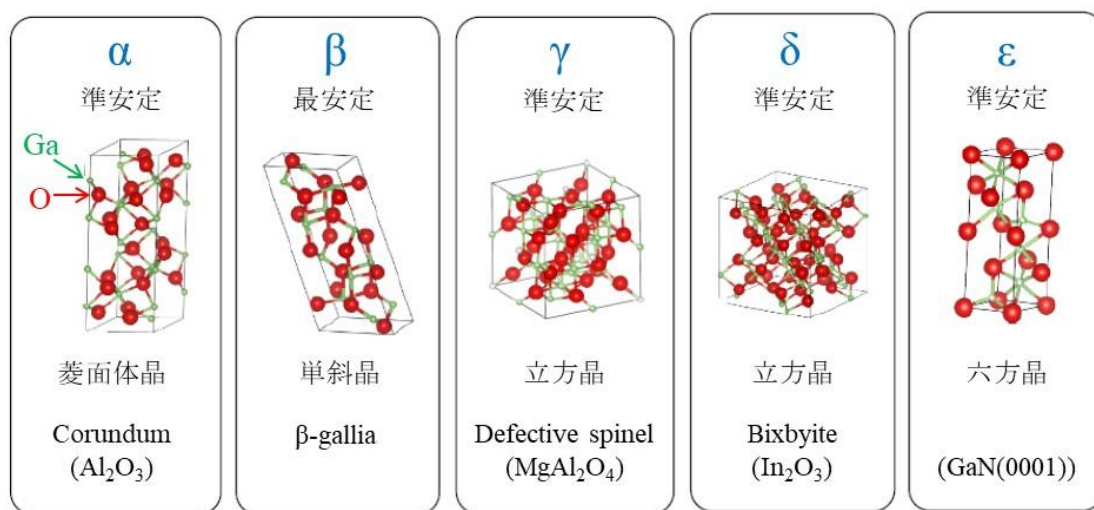


図 2-1  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の各相の結晶構造[2]

融液からの固化においては $\beta$ 相のみが得られる。 $\beta$ 相はバルクの結晶が得られるが $\beta$ 相以外は低温成膜の方法で形成され、準安定相であり、バルク結晶の成長は困難である。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は図 2-2(a)に示すような単斜晶系である。図 2-2(b)は(100)面、(c)は(010)面、(d)は(001)面の結晶構造図である。Ga(1)原子は 1 個の O(1)原子と 2 個の O(2)原子と 1 個の O(3)原子と合計 4 本の結合を持つ。Ga(2)原子は 2 個の O(1)原子と 1 個の O(2)原子と 3 個の O(3)原子と合計 6 本の結合を持つ。O(1)原子は 1 個の Ga(1)原子と 2 個の Ga(2)原子と合計 3 本の結合を持ち、O(2)原子は 2 個の Ga(1)原子と 1 個の Ga(2)原子と合計 3 本の結合を持ち、O(3)原子は 1 個の Ga(1)原子と 3 個の Ga(2)原子と合計 4 本の結合を持っている。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の格子定数は  $a=1.223\text{nm}$ 、 $b=0.304\text{nm}$ 、 $c=0.580\text{nm}$  であり、 $\alpha=\gamma=90^\circ$ 、[100]軸と[001]軸のなす角  $\beta=103.7^\circ$  である[3-5]。したがって(100)面に垂直な方向は[100]方向ではなく、(001)面に垂直な方向も[001]方向ではない。ただし(010)面だけは、垂直な方向は[010]方向であることから、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の方位および表記には注意する必要がある。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は{100}面が第一劈開面で{001}面が第二劈開面であり、とても割れやすいことが知られている[6-9]。{100}面は{001}面よりも容易に劈開する。{100}と{001}面で劈開して短冊状になった $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の様子を図 2-3 に示す。この劈開性のために、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 結晶は扱いがとても困難である。このような $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の特徴的な結晶構造や劈開性は加工に大きな影響を与えている。詳細は第 6 章で述べる。

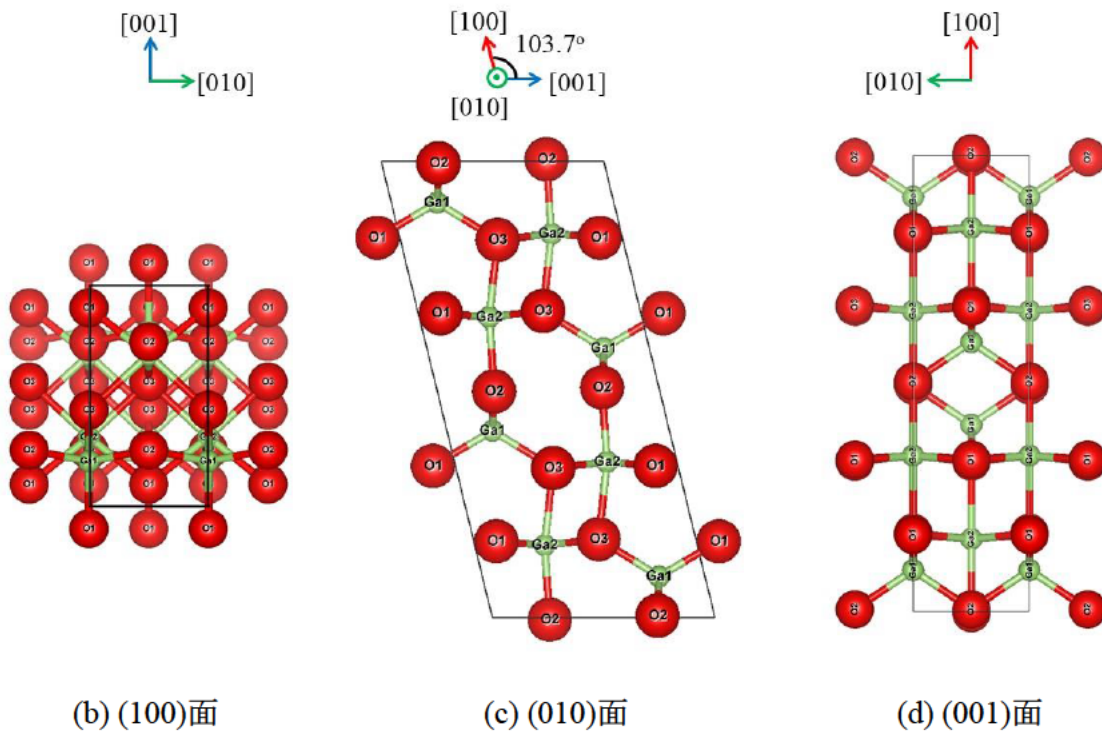
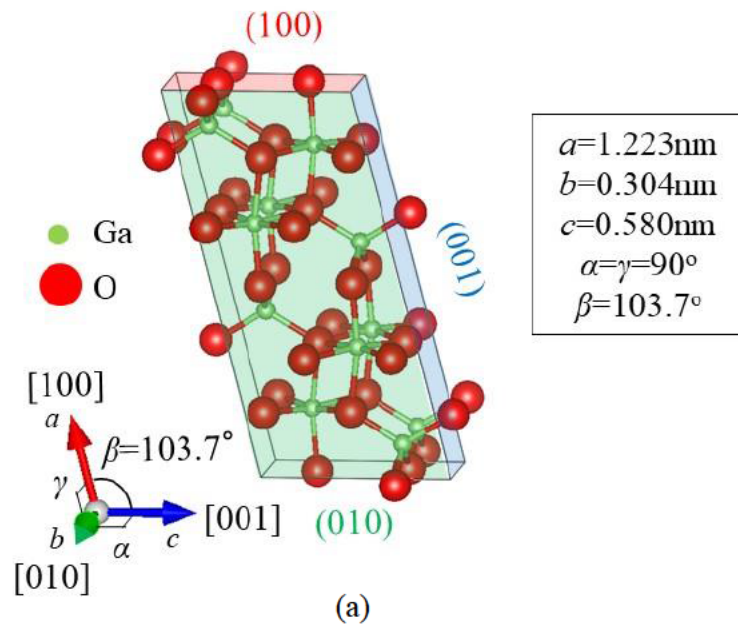


図 2-2 (a)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶構造図を(b)(100)と(c)(010)および(d)(001)面から見た図



図 2-3  $\{100\}$  と  $\{001\}$  面で劈開して短冊状に割れた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶

### 2. 2. 2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の融点

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点は  $1725^\circ\text{C}$ [9]、 $1740^\circ\text{C}$ [1]、 $1794^\circ\text{C}$ [10]、 $1795^\circ\text{C}$ [11]、 $1807^\circ\text{C}$ [12]、 $1820^\circ\text{C}$ [13] というように種々異なった値が報告されている。表 2-1 に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点報告一覧を示す。最も低い報告値から最も高い報告値まで約  $100^\circ\text{C}$  も差がある。融点の報告が定かでない原因として、酸化物である  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は酸化雰囲気で

表 2-1  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  融点報告一覧

報告された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の融点	参考文献
$1725^\circ\text{C}$	E. G. Víl ora et al., (2014). [9]
$1740^\circ\text{C}$	R. Roy et al., (1952). [1]
$1794^\circ\text{C}$	M. Zinkevich et al., (2004). [10]
$1795^\circ\text{C}$	S. J. Schneider et al., (1963). [11]
$1807^\circ\text{C}$	Thermodynamic properties of individual substances, (1981). [12]
$1820^\circ\text{C}$	Z. Galazka et al., (2014). [13]



なければ簡単に分解してしまうために、酸化雰囲気での測定でなければ正確な融点を得られないと考えられるが、1800°C近い温度を酸化雰囲気では測定するのは困難であるためと推測される。一般に、酸化雰囲気では1800°C近い温度で結晶育成できる炉は存在しなかったことから、本研究において結晶育成に使用した炉も、小型にもかかわらず、酸化雰囲気では1800°C近い炉内温度で安定に加熱できる炉にするために1年以上の時間を要したほどである。また、表 2-1 の 1725°C [9]と 1820°C[13]との報告は、正確な融点を必要としない結晶育成法におけるものであり、結晶育成雰囲気も酸化雰囲気とは異なる。これらのことから、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点は種々異なった値が報告されていると考えられる。表 2-1 より、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点は1800°C近傍であることは予想されるが、正確な値として認識することができない。VB法の詳細は後述するが、融点が定まっていないことは、種子付け工程を目視で観察できず、熱電対で測定している温度で種子付けを行うVB法にとっては致命的となる。さらに、VB法ではるつぼの中で融解・凝固するため、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点がわからなければ結晶育成に適用できるるつぼ材も決定することができない。実際に結晶育成に用いるVB炉における実用的な $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融解温度を知る必要がある。この詳細は第3章で述べる。

### 2. 2. 3 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成長速度異方性

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の薄膜成長に関して、分子線エピタキシー(MBE)法を用いたホモエピタキシャル成長の報告があり、これらの検討は(100)面の基板を用いて行われた[14,15]。原料の再蒸発が大きいことから、成長速度が数10nm/hととても低かった。佐々木らは(100)面の成長速度が低い原因は、(100)面の結合手密度もしくはその結合エネルギーが小さいことに起因すると考え、MBE法実験において、方位と成長速度の関係を明らかにした[16]。方位と成長速度の関係を図 2-4[16]に示す。横軸は(100)面からの回転角である。(100)面は成長速度が低く、(100)面から少なくとも50°以上回転させることで成長速度が10倍以上になること[16]が判明した。このように $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は強い成長速度異方性をもつ材料であることを示す一例として考えることができる。

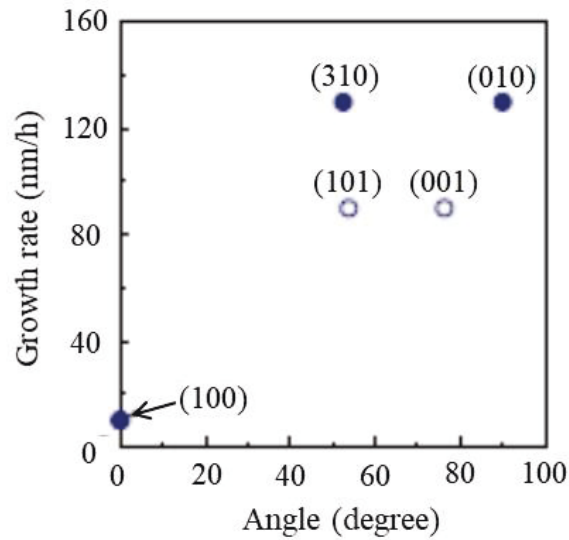


図 2-4 MBE 法ホモエピタキシャル成長による  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  各面の成長速度[16]

## 2. 3 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ のパワーデバイス応用

### 2. 3. 1 パワーデバイス用材料と物性

表 2-2 に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  と代表的な他の半導体材料の物性値比較表を示す[17]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は 4.8eV という大きなバンドギャップから予測される絶縁破壊電界強度が 8 MV/cm と非常に大きく、パワーデバイスの性能指標であるバリガ指数は Si の

表 2-2 主要な半導体のパワーデバイス性能につながる物性値の比較[17]

	Si	GaAs	4H-SiC	GaN	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
バンドギャップ (eV)	1.1	1.4	3.3	3.4	4.8-4.9
電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	1400	8000	1000	1200	300
絶縁破壊電界 (MV/cm)	0.3	0.4	2.5	3.3	8
比誘電率	11.8	12.9	9.7	9.0	10
バリガ性能指数(対 Si)	1	15	340	870	3444

3000 倍、そして SiC の約 10 倍と非常に大きな値になる。SiC や GaN に比べて移動度は劣るが、パワーデバイス性能は、移動度よりも絶縁破壊電界に強く依存することからさほど影響しないと考えられる[18]。バリガ指数は、移動度には単に比例するに留まるのに対し、絶縁破壊電界にはその 3 乗に比例する。そのため、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の低い移動度は大きな絶縁破壊電界で補って余りあり、結果 SiC や GaN の数倍大きなバリガ指数が得られる[18]。図 2-5(a)は代表的な半導体の絶縁破壊電界とバンドギャップの関係である[17]。図 2-5(b)は、耐圧と理論オン抵抗の関係である[17]。右下にある材料ほど、低損失で高耐圧デバイスを作製可能なことを示している。例えば、同じ耐圧の素子を Si、SiC、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で作製した場合、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のオン抵抗、つまり電力損失は、Si の 1/3000、SiC の 1/10 に低減可能となる。

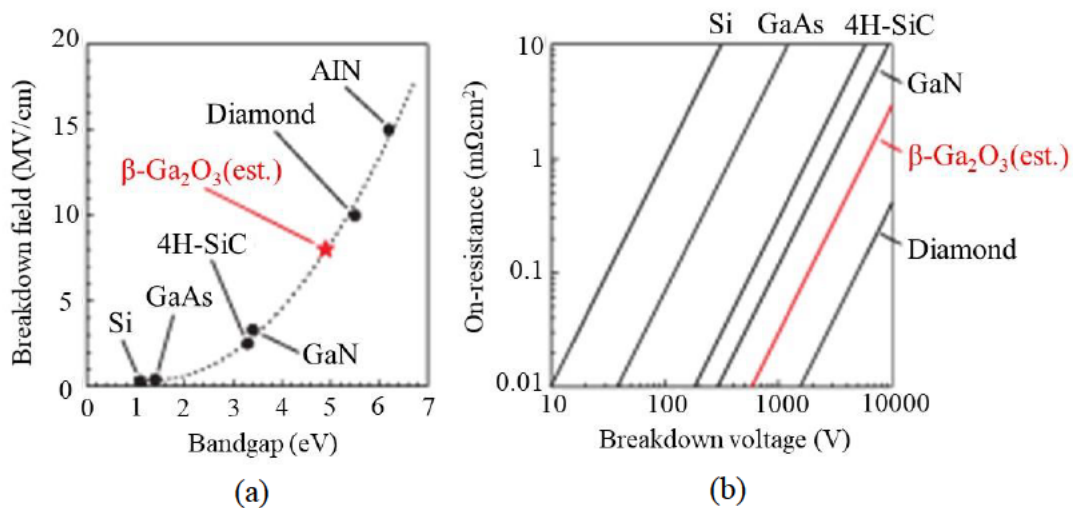
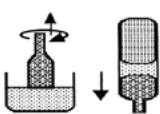
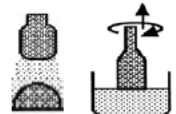
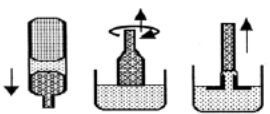


図 2-5 (a)代表的な半導体の絶縁破壊電界とバンドギャップの関係と(b)代表的な半導体の理想オン抵抗と耐圧の関係[17]

### 2. 3. 2 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Si、SiC の結晶成長方法の比較

さらにバルク単結晶成長の視点から Si と SiC と  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の特性・特徴を表 2-3 に示す。融液成長法である FZ 法、CZ 法、EFG 法についての詳細は後述する。Si 結晶は融液成長法で育成が可能であり、CZ 法あるいは FZ 法により育成される。一方、SiC や GaN 基板は、昇華(Sublimation Growth : SL)法、種子付け溶液

表 2-3 Si、SiC および  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 各結晶育成方法の比較[19,23]

	Si	4H-SiC	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
育成方法	 CZ FZ	 SL TSSG	 FZ CZ EFG
融点(°C)	1420	(2000)	1800 近傍
熱伝導率(W/cmK)	1.5	4.9	0.23
結晶育成速度(mm/h)	30-300	0.1-1.0	1-30
結晶大形化	容易	困難	?

成長(Top Seeded Solution Growth : TSSG)法、気相成長(Halide Vapor Phase Epitaxy : HVPE)法などの莫大なエネルギーとコストを必要とする手法で作製される。Siは30-300mm/hの結晶育成速度であるのに対して、SiCは0.1-1.0mm/hと遅い[19]。産業化を考えたときにコスト面で不利となる。さらにSiCは大口径化や結晶品質向上がSiに比べて難しいと一般的に認識されている。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はSi同様に融液成長法で育成可能な結晶である。これまでにFZ法[8,20,21]、CZ法[6,7,13]やEFG法[9,22]での結晶育成報告がある。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1-30mm/hで結晶育成でき、原理的に大口径単結晶基板が低コスト、低消費エネルギーで作製可能である点は産業化を考えた場合、SiCに対し絶対的な優位性となる。しかしSiに対しては、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は融点が高く、熱伝導率[23]が小さい点から数値的には結晶育成は不利である。一方で、Siは結晶育成雰囲気において酸素を極端に嫌うのに対して、酸化物結晶である $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は酸素の存在はもちろん、空気中での成長も可能と考えられる。また、Si融液は高温熱化学的に非常に活性であり、CZ法でのSi結晶成長に適用されるるつぼは融液保持時にその溶解は避けられない。溶解しても原料融液と同じSiで構成され、酸素を融液中に飽和濃度以上には含有できない高純度石英(SiO<sub>2</sub>)がSi単結晶育成における唯一のるつぼ材料となる。一方、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

は酸化雰囲気下では安定な材料であることから、炉内雰囲気を選択や、るつぼ材料の選択にも余地がある。成熟した Si 結晶育成では結晶育成雰囲気やるつぼ材料の選択の余地はないが、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ はこの点では有利となれる可能性がある。コスト面や特性の点から Si に対抗するパワーデバイス材料として  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は期待される。

### 2. 3. 3 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を用いたパワーデバイスと応用例

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を用いたパワーデバイスとしてショットキーバリアダイオード(SBD)やトランジスタ(FET)が試作され、動作実証されてきている。

佐々木らは MBE で成長したホモエピタキシャル膜を用いて SBD を試作し、デバイス特性を評価した[24]。作製したデバイスの構造模式図を図 2-6 に示す。FZ 法で育成した厚さ  $600\mu\text{m}$  の Si ドープ n 形  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(010)$ 基板の上に MBE 成長により厚さ  $1.2\mu\text{m}$  の Sn ドープ n 形  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ホモエピタキシャル膜を形成した。基板とホモエピタキシャル膜のキャリア濃度  $N_d-N_a$  はそれぞれ  $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  と  $6\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$  であった。ホモエピタキシャル膜表面に直径  $100\mu\text{m}$  の Au ショットキー電極を形成し、基板裏面全面に Ti/Au オーミック電極を形成した。図 2-7(a)と (b)に逆方向および順方向の電流密度-電圧( $J$ - $V$ )特性を示す。逆方向耐圧  $125\text{V}$  でオン抵抗  $1.5\text{m}\Omega\text{cm}^2$  およびショットキーの理想係数 1.13 が得られた。電極終端構造を設けず単純な構造であるにもかかわらず、高い耐圧が得られる結果とな

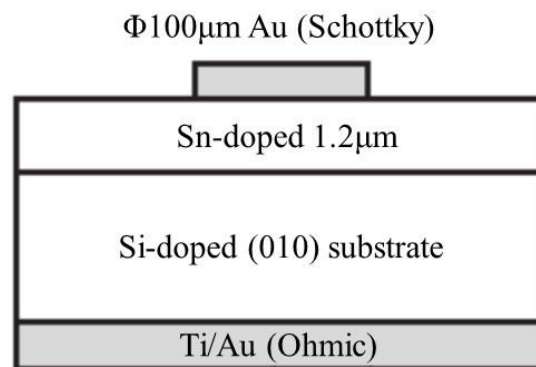


図 2-6  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  SBD 断面模式図[24]



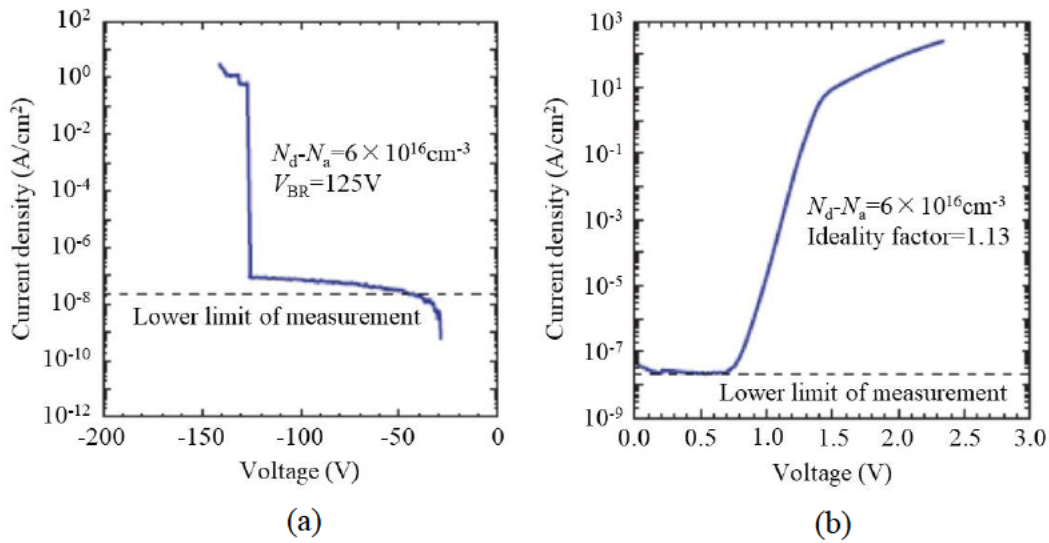


図 2-7  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SBD の(a)逆方向と(b)順方向の J-V 特性[24]

った[24, 25]。SBD では、耐圧特性の向上に加えて逆方向電圧印加時のリーク電流の抑制も課題である。上述の SBD は初期のものであり、最近では、成長速度の遅い MBE 法でのホモエピタキシャル層形成よりも高速成長が可能な HVPE (Halide Vapor Phase Epitaxy) 法が用いられるようになってきている。また EFG 法で育成した Sn ドープ  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) 基板で試作されたトレンチ MOS 型 SBD(MOSSBD)では、逆リーク電流の減少に成功している[26]。このリーク電流量はエピタキシャル層中の欠陥密度と相関して増大することが報告されている[27]。リーク電流の原因となる欠陥は、単結晶基板とエピタキシャルの両方の品質が関連しており、ウェーハの高品質化、HVPE 条件の改善が研究されている[28]。

東脇らは Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MESFET(Metal-Semiconductor Field Effect Transistor)を試作し、世界で初めて単結晶 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> トランジスタ動作実証に成功した[17]。この試作では Mg ドープの半絶縁性  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(010)基板を用いて、その上に MBE 成長した厚さ 300nm の Sn ドープの n 形 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜をチャンネル層としている。ゲート電極金属は Pt/Ti/Au である。ゲート電圧により出力電流の制御ができ、257V という高いオフ耐圧が観測されたが、ソースおよびドレインの Ti/Au 電極と Si ドープした n 形領域との接触抵抗が高いことや、スイッチとしてのオン/オフ比が  $10^4$  であ

り、パワーデバイスに求められる  $10^6$  には達していない問題点が明らかになった。しかし、得られたデバイス特性は、研究開発初期(1990 年代前半)の GaN MESFET と比較しても同等もしくはそれ以上の結果であった[18]。

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MESFET の試作を経て、東脇らは上述の特性上の問題点をクリアしたディプレッションモード Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)を作製、動作実証を果たした[29]。図 2-8 に示すように、FZ 法で作製した Fe ドープ半絶縁性 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(010)基板の上に MBE 成長した厚さ 300nm の Sn ドープの n 形 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜をチャンネル層として形成している[25,29]。高濃度の Si イオン注入により、課題であったソースおよびドレインの n 形チャンネル層とのオーミックコンタクト抵抗を最小で  $4.6 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$  まで減少することに成功した[29]。これにより GaN およびガリウム砒素(GaAs)と同等レベルの実用上十分に小さな値となった。図 2-9 に、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFET の出力特性を示す。オフ耐圧は Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MESFET よりもさらに改善され、370V を超えた。オフ時の室温でのリーク電流は測定器の限界に相当する 10pA 以下であり、オン/オフ比も  $10^6$  を大きく超えた。250°Cにおけるオン/オフ比は  $10^4$  で、SiC や GaN の  $10^3$  を上回る結果となった。また、動作温度 250°Cまでのすべての温度領域で正常に動作した[30]。このように、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のパワー半導体としての材料的なポテンシャルの高さが伺える。

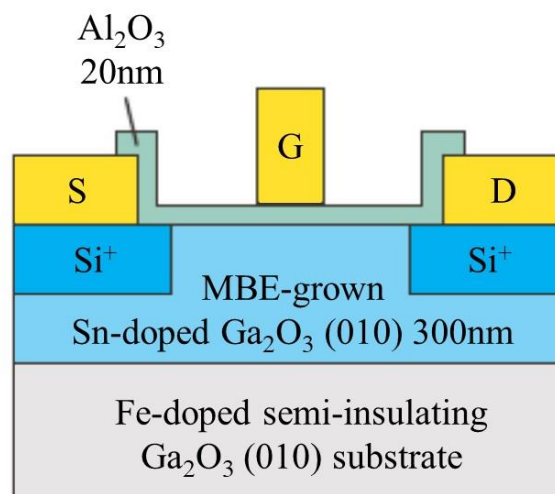


図 2-8 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFET 断面模式図[29]

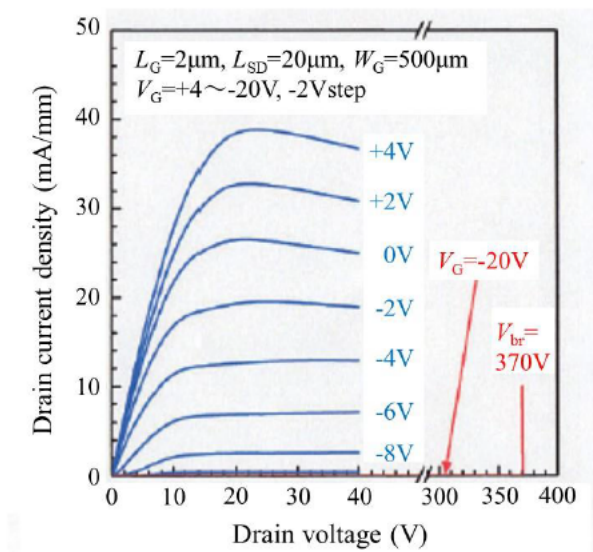


図 2-9 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFET の DC I-V 特性[29]

2013 年に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MOSFET の見通しが明らかになるなど、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の研究開発は始まったばかりである。近年さらに β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いたデバイス研究が進み、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、Si、SiC および GaN などの既存のパワーデバイスを上回る特性が得られる材料と見込まれている。優れた材料特性を引き出すうえで、高品質な単結晶育成から、加工、デバイスプロセスの研究が不可欠である。

#### 2. 4 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> バルク単結晶育成の報告例

後述する FZ 法、CZ 法および EFG 法それぞれの結晶育成法での β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成長方向と、育成された β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶から得られた現在報告のあるウェーハの方位と、方位ごとの大きさ・形状を表 2-4 に示す。FZ 法では(100)、(010)および(001)面の 1-inch 未満のウェーハ[8]が最大である。CZ 法では 20×20mm<sup>2</sup>の(100)面ウェーハ[7]と、3-inch の結晶から作製した直径 2-inch の厚さ 10mm のブロック[13]報告が最大である。EFG 法では(201)面ウェーハは 2-inch、(010)面ウェーハは 25×25mm<sup>2</sup>、(001)面ウェーハは 4-inch が最大[31]であり、これらはノベルクリスタルテクノロジー(株)から販売されている。



表 2-4 報告のある  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶成長方位と最大ウェーハ

育成方法	成長方向	報告のある最大ウェーハ
FZ	<100> <010> <001>	(100) : 1-inch 未満 [8] (010) : 1-inch 未満 [8] (001) : 1-inch 未満 [8]
CZ	[010]	(100) : 20×20mm <sup>2</sup> [7] 方位不明 2-inch 厚さ 10mm[13]
EFG	[010]	( $\bar{2}$ 01) : 2-inch [31] (010) : 25×25mm <sup>2</sup> [31] (001) : 4-inch [31]

#### 2. 4. 1 Floating Zone 法

FZ法の説明図を図 2-10[9]に示す。FZ法における $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶育成では、2つの回転楕円体面鏡を複合し2つの焦点に設置されたハロゲンランプから出た光が共通の焦点に設置された原料棒に集光することにより、原料が加熱溶融され、ロッドを下げて回転させながら溶融部で結晶を育成させる[9,32]。FZ法はるつぼを使わない結晶育成手法のため、雰囲気制御の必要がなく、大気中または少なくともある程度の酸素分圧下で $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶を成長させることができる。FZ法における $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成の大きな特徴の1つが、この酸素分圧を自由に選択できることである。ただし、光で加熱するシステムのため大きな溶融部にすることは困難で、結晶の大口徑化は非常に難しい。また、冷却プロセス中の成長した結晶への熱応力は大きくなることから、結晶品質の向上が困難である。FZ法は小さな結晶を取得する比較的簡単な方法のため、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶の研究用の実験サ

サンプルを準備するために有用である[20]。FZ 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶成長の詳細は、E. G. Villora ら[8]によって報告されており、上述したように $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$  および $\langle 001 \rangle$ の成長方位を持つ結晶育成に成功している。図 2-11 に(a) $\langle 100 \rangle$ 、(b) $\langle 010 \rangle$ 、および(c) $\langle 001 \rangle$ 方位で育成した結晶を示す。さらに(100)、(010)および(001)面ウェーハの作製も報告されているが[8]、大きさは 1-inch 未満である。FZ 法における大口径化に成功した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の報告はされていない。

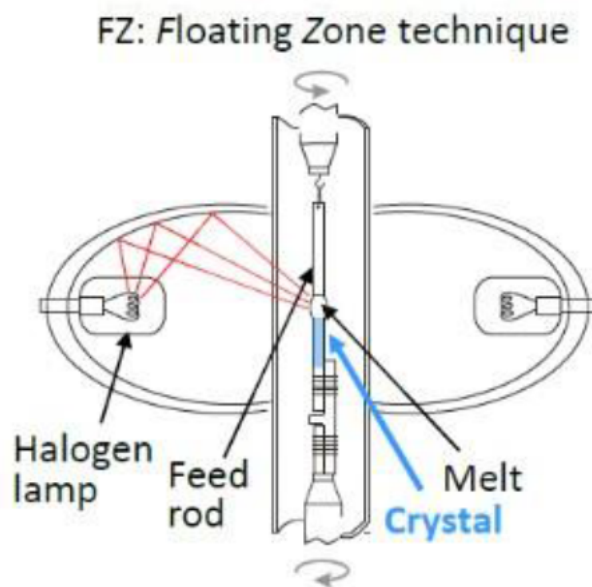


図 2-10 FZ 法の説明図[9]

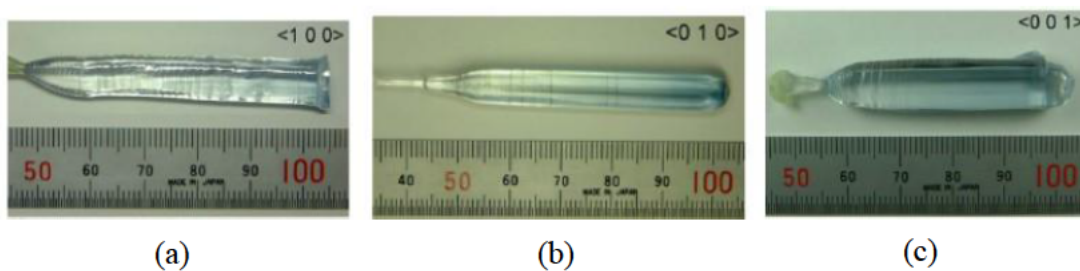


図 2-11 FZ 法で育成した(a) $\langle 100 \rangle$ 、(b) $\langle 010 \rangle$ および(c) $\langle 001 \rangle$ 方位の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶[8]

## 2. 4. 2 Czochralski 法

CZ 法の説明図を図 2-12(a)に示す。CZ 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成では、Ir りつぼ内に原料を充填し、誘導加熱によりりつぼを  $1800^\circ\text{C}$  付近まで上げて原料を融解させて  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  融液表面の中心に種子結晶を接触させ、徐々に引き上げて回転させながら結晶育成を行う。大口径単結晶育成法として有名であるが、結晶の形状は、融解温度および引き上げ速度の制御によって決定されるため結晶の直径制御が困難である。Ir りつぼはヒーターとしても機能している。CZ 法で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成を行うには、Ir りつぼを使用する炉内雰囲気には注意する必要がある。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は酸化物のため、高温で還元分解してしまわないように酸化雰囲気にしたいが、Ir は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が融ける温度領域では酸素分圧が数パーセントを超える雰囲気になると容易に酸化および蒸発するため使用できなくなる。これは、Ir りつぼを使用する CZ 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の雰囲気制御の難しさを示している。CZ 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の最初の報告は Y. Tomm らによってなされ、炉の雰囲気はアルゴンと酸素またはアルゴンと二酸化炭素の混合ガスであり、高温雰囲気の酸素分圧と炉の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  との関係について検討を進めた[6]。最近、CZ 法における炉の雰囲気、りつぼ材料、ドーピング不純物、結晶形状制御の関係を調べ、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶を育成した結果が Z. Galazka らによって報告されている[7,13,33,34]。CZ 法で育成した結晶を図 2-12(b)、(c)および(d)に示す。直径 20mm 程の結晶で、すべて[010]方向に引き上げて育成している[13]。成長方向の[010]方向に結晶を長く引き上げることは可能な技術であり、(010)面ウェーハ以外は結晶をくり抜いて円形のウェーハの取得ができると考えられるが、CZ 法で育成した結晶から様々な方位の円形ウェーハの取得報告は未だされていない。また、Z. Galazka らが CZ 法で育成に成功した初期段階における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶中のエッチピット密度は  $10^5/\text{cm}^2$  と示されたが[7]、結晶育成研究が進み  $5\times 10^3/\text{cm}^2$  に減少した報告がされている[13]。

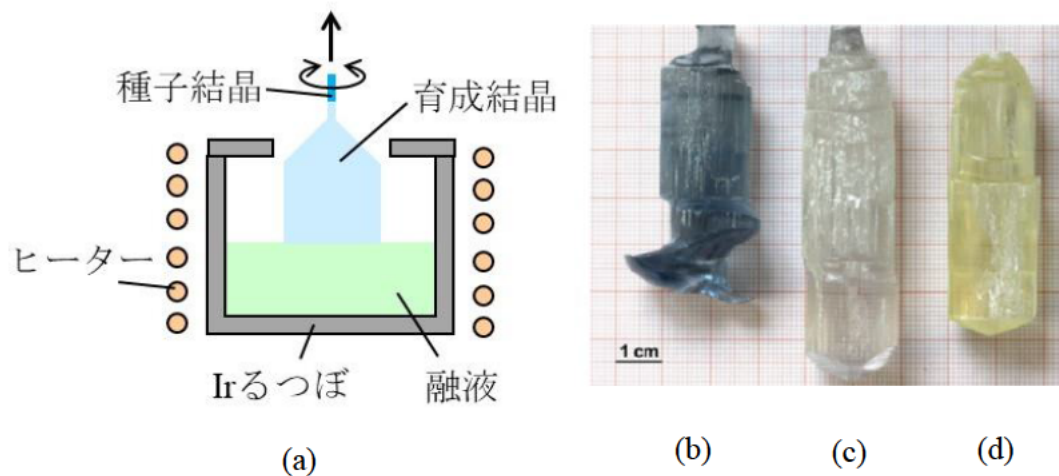


図 2-12 (a)CZ 法の説明図と、CZ 法で育成した[010]方向成長結晶(b)自由電子濃度  $2 \times 10^{18}$ 、(c)  $4 \times 10^{16}$  および(d)Mg doping の  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶[13]

#### 2. 4. 3 Edge-defined Film-fed Growth 法

EFG 法における  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶育成装置図を図 2-13(a)に示す。EFG 法における  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶育成では、CZ 法と同様に Ir るつぼを使用しており、誘導加熱によりるつぼを加熱することで 1800℃付近まで温度を上げて原料を融解させる。Ir 製のダイと呼ばれる部品とともに Ir るつぼ内に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末原料を入れ、装置内に設置される。ダイには 0.4mm 程度の幅のスリットが形成されており、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液は毛細管現象によりスリット内を上方に移動する。この状態でダイの上部のスリット部分に露出した原料融液の一部に種子結晶を接触させ、上方に引き上げるにより結晶が育成される。育成結晶の大きさは育成の進行に伴い徐々に拡大し、最終的にはダイ上部の形状とほぼ同じ形状となる。ダイの形状と同じ形状を保ったまま板状の結晶を長く育成する。Ir るつぼと Ir ダイを使用する手法のため、CZ 法同様に炉内雰囲気制御が必要がある。EFG 法における  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶育成の最初の報告は、Aida らによるもので、結晶育成速度 10mm/h で、幅 50mm、厚さ 3mm の板状結晶を育成した[22]。また、国内で唯一  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のウェーハ販売を行っているノベルクリスタルテクノロジー(株)[31]では、ダイ上部の大きさ 2.4mm×60mm、18mm×60mm、6mm×100mm の 3 種類を、育成した

い結晶サイズに応じて使い分け、酸素を 2%含む窒素で 1 気圧の育成圧力下で [010]方向に育成している[35,36]。図 2-13(b)と(c)に EFG 法で育成した結晶を示す。図 2-13(b)の結晶の主面は $(\bar{2}01)$ 面で、(c)の結晶の主面は(001)面である。これら育成した結晶を半導体用  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板として図 2-14 に示すように加工しているが、[010]方向育成のため、特定の面であれば 4-inch サイズを得ることが可能なものの、すべての面で円形の基板を得ることはできていない。また、結晶欠陥に関しては、初期の段階におけるエッチピット密度は  $9 \times 10^4/\text{cm}^2$  と報告されていたが[22]、最近では  $10^3$ - $10^4/\text{cm}^2$  と減少した報告がされている[25]。

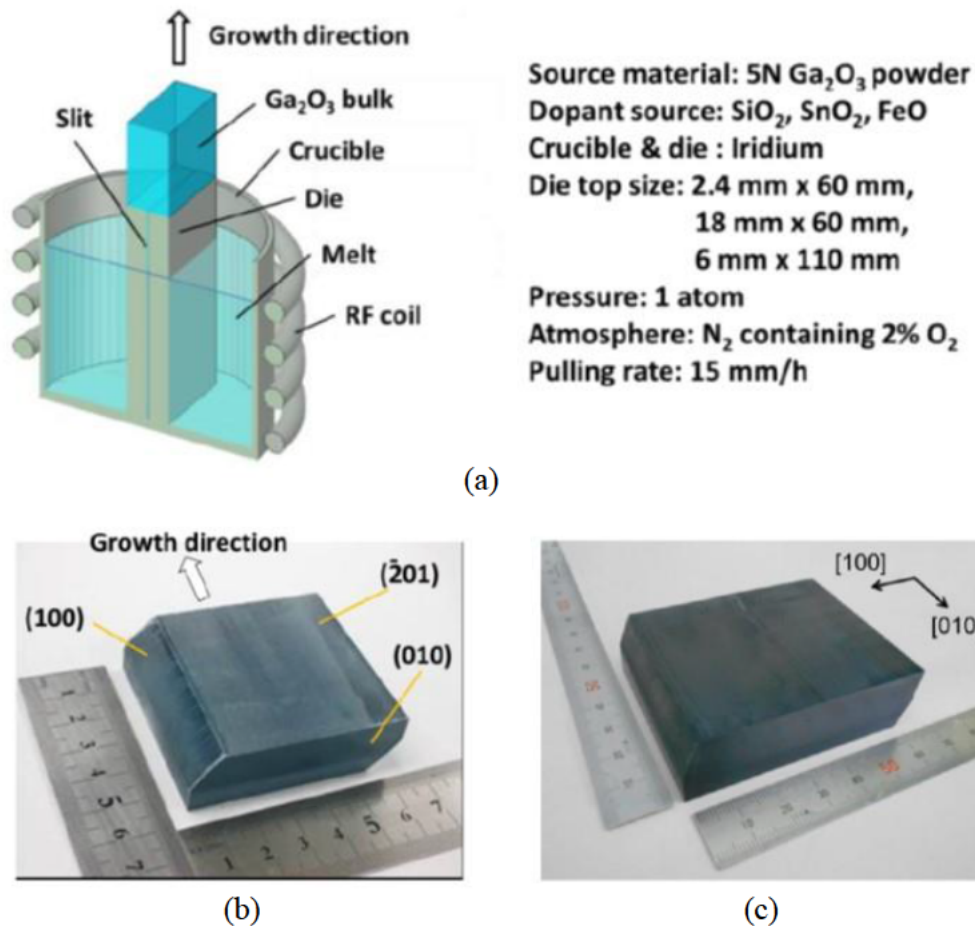


図 2-13 (a)EFG 法育成装置と結晶育成条件、Sn ドープした(b)主面 $(\bar{2}01)$ と(c)主面(001)の[010]方向へ育成した  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶[36]



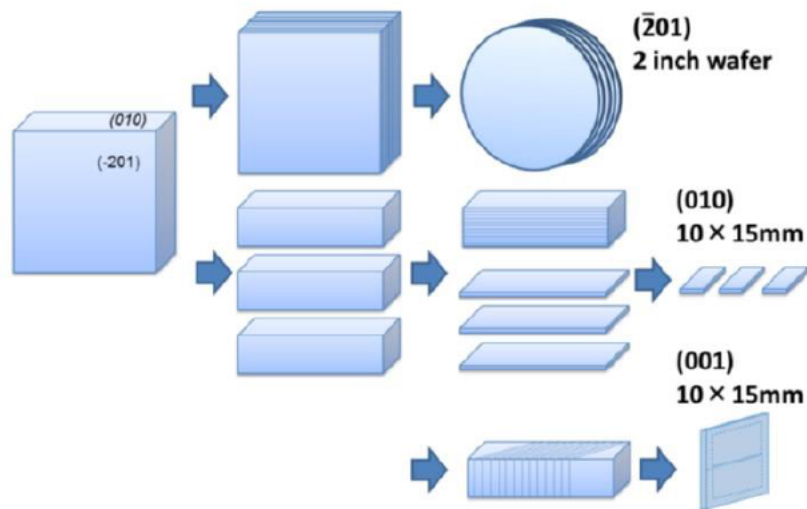


図 2-14  $\bar{2}01$ 、 $010$ または $001$ 面方位基板へのバルク  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶のスライスプロセス[36]

## 2. 5 Vertical Bridgman 法とるつぼ材料の選択

### 2. 5. 1 Vertical Bridgman 法

本研究で採用した VB 法は上側の温度が高い温度勾配をもった炉内で、種子結晶と原料を充填したるつぼを上部へ移動させることで原料全体と種子結晶の一部を融解後、降下させて結晶成長させる方法である。図 2-15 に VB 法育成プロセスを示す。種子結晶をるつぼ底にセットし、原料を種子結晶の上に充填する。ヒーターで炉内を加熱し、るつぼをゆっくり上昇させることで、原料上部より融解させ原料と種子結晶の一部まで徐々に融解させる。るつぼ下の熱電対で測定

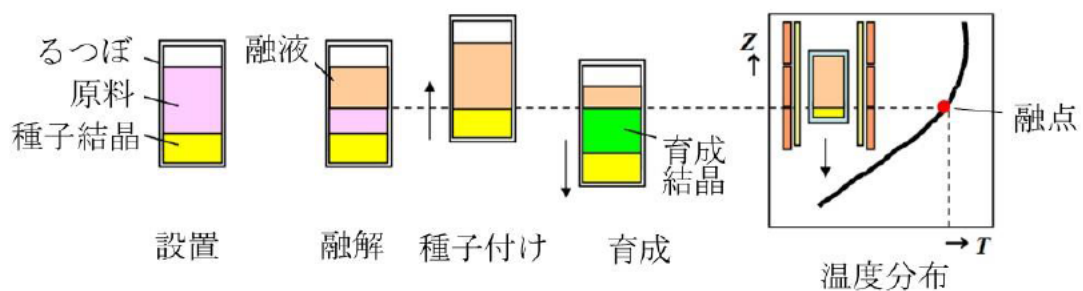


図 2-15 VB 法結晶育成模式図

された温度より種子結晶の融解状態を予測し、適度な炉内温度分布の位置でるつぼ上昇を止めて、融液と種子結晶がなじむ(種子結晶上部を融解させ、融解部と種子結晶の界面が温度分布に沿った形状になる)ようにしばらく保持する。その後、るつぼをゆっくりと下げることでのるつぼ内の結晶を成長させる。また、軸を下げて結晶成長させるだけでなく、ヒーターの加熱電力を下げても結晶成長を行う手法を取ることにもできる。融液を結晶化させた後、加熱電力を下げても室温まで冷却し、炉内からるつぼを取り出し、さらにもるつぼから結晶を取り出す。

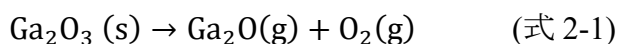
VB法はるつぼ内で結晶の融解・凝固を行うため、結晶の直径制御の必要がなく、CZ法やEFG法と比べて低温度勾配の炉内で結晶育成を行うことができる。低温度勾配で結晶育成ができるという点は、結晶品質にかなり影響するため非常に有利な点と言える。低温度勾配により結晶中の残留歪が小さくなり、低転位密度化を実現した例が報告されている[37]。また、VB法はるつぼの直径や長さを大きくすることにより大口径化も容易にできる技術である。しかし、るつぼ内で種子付けを行うため、目視による種子付けの確認ができず、るつぼまたはるつぼ周辺に取り付けた熱電対の測定温度が手がかりとなることから、精度の高い温度制御が必要となる。また、るつぼ内で結晶育成することから、育成した単結晶をるつぼからダメージなく取り出すことが課題となる。

VB法は、ガリウム砒素(GaAs)[38]やインジウムリン(InP)[39]等、化合物半導体や $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS)[40]、 $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT)[41]、 $\text{LiTaO}_3$  (LT)[42]やサファイア[43]等各種酸化物結晶育成に適用されている。VB法では一般的に直径の小さい種子結晶を用いて増径させて結晶育成を行う。多くの結晶は増径可能であるが、結晶の種類によっては増径できない結晶も存在し、InPの場合、増径すると双晶が入りやすいという例がある[39]。VB法における結晶育成において、育成する結晶ごとに増径できるか否かを検討することも重要となる。本研究では、種子結晶が無い状態から $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶育成を開始している。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が増径可能な結晶であるならば、小さな種子結晶からの大口径化が可能になり、貴重な種子結晶を大幅に消費することなく結晶育成できることになる。VB法を適用した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶育成に関する詳細は第4、5章で述べる。

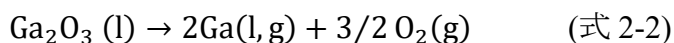
## 2. 5. 2 るつぼ材料の選択

るつぼに求められる条件として、①育成する結晶よりも高融点であること、②育成する結晶の炉内雰囲気において、融液と結晶に対して高温熱化学的に安定であること、③冷却過程や取り出し時に成長結晶に機械的な損傷を与えないこと、④精度の良い加工や低価格が挙げられる[44]。ここで最も重要なのは、①と②であり、この2つをクリアしない限り結晶育成を遂行することができない。VB法における $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成はこれまでに報告がなく、VB法で $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成を行ううえで、まずは両者の検討が求められる。

FZ法、CZ法やEFG法で $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶は育成されているが、工業的な視点から将来の結晶大口径化や結晶品質の向上が期待されるCZ法とEFG法ではIr製のるつぼやダイが使用されていることは上述した通りである。このIrは高温炉内で、還元性雰囲気下では十分使用できるが、数%を超える酸素分圧雰囲気下ではIr酸化物(IrO、IrO<sub>2</sub>、IrO<sub>3</sub>)を形成し、蒸発や消失してしまうことが知られている[6,45]。そのため、Irを使用する場合はアルゴン(Ar)等の不活性雰囲気に最大でも数%のO<sub>2</sub>を混合した弱酸化性雰囲気か[6,7]、あるいは相当量のArとCO<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気など[6,7,13]が適用されている。しかし、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が融解する1800°C近い高温炉内では式(2-1)のような分解反応が進むことになり、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料(固体: s)は蒸気圧の高いGa<sub>2</sub>Oガス(気体: g)とO<sub>2</sub>ガス(気体: g)に分解する[46]。



さらに式(2-2)に示すように、融液となったGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液(液体: l)は、Ga融液(液体: l)とGaガス(気体: g)、O<sub>2</sub>ガス(気体: g)に分解する[46]。



この式(2-1)と(2-2)で発生したO<sub>2</sub>はIrるつぼと反応してIr酸化物(IrO、IrO<sub>2</sub>、IrO<sub>3</sub>)となり、式(2-2)で発生したGa融液(液体: l)はIrと反応して1、2回の育成でGa-Ir合金を形成し、るつぼに損傷を与えるため、るつぼの融点降下により融解や破壊を招くことになる[45,46]。Irの酸化を抑制することとGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分解を抑制すること、この両方は同時には行うことが難しい。



VB 法は、上述の通りるつぼ内で結晶の融解・凝固を行うため、CZ 法や EFG 法と比べて低温度勾配の炉内で結晶育成を行うことができる。そこで本研究では、式(2-1)と(2-2)の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  分解反応抑制のため、Ir るつぼに代わる材料として Pt(白金)系合金るつぼに着目した。Pt 系合金るつぼであれば大気雰囲気( $\text{O}_2$  雰囲気)において  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成が実現できる。るつぼに合金を選択する理由は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点が  $1800^\circ\text{C}$  近傍にあるためである。純白金の融点は  $1769^\circ\text{C}$ [47]である。種子付けを安定に行うためには、種子結晶近傍の温度勾配が少なくとも  $5\text{-}10^\circ\text{C}/\text{cm}$  程度必要となる。したがって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  よりも  $50\text{-}100^\circ\text{C}$  は高い融点を有するるつぼが求められる。予備検討として、川原らは、Pt を母材としてタングステン(W)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ロジウム(Rh)および Ir の 5 種類の合金板材を作製し大気雰囲気中で最高  $1810^\circ\text{C}$  の加熱実験を行い、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点近傍の温度において各合金の損傷の有無を判断にるつぼ材としての適否を検討した[48]。その結果、Pt-W、Pt-Re、Pt-Ru の 3 種類の合金板は、融点以下の温度での加熱にもかかわらず融解した。局所的に分離が生じ、分離した W、Re、Ru は酸化物を形成して蒸発したと推定された。Pt-Rh と Pt-Ir の 2 種類の合金板は融解せず、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成のるつぼ材として適用できる可能性が示唆された[48]。この Pt-Rh 合金と Pt-Ir 合金で作製したるつぼに関して、実際の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  実験適用例など詳細は第 3 章で述べる。

このように、VB 法で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成を行うには、クリアしなければならない課題がいくつか挙げられる。具体的には  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点または実際の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成で使用する VB 炉における実用的な融解温度を知ること、結晶育成下で温度を精度よく安定に測定できる熱電対の選択、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  融液・結晶と反応せず機械的損傷を与えないるつぼの選定、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の増径の可否、任意の方位の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成、評価ウェーハ作製のための劈開を考慮した加工である。

## 2. 6 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶中の欠陥の評価例

### 2. 6. 1 [010]方向に延伸するボイドの評価

EFG 法で[010]方向に育成した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶内には、[010]方向に延伸する線状の欠陥の報告がいくつかある[36,49-53]。倉又らはナノボイド(Nano-void)と名付けており[36]、中居らはナノパイプ(Nano-pipe)[49]、花田らはナノメータサイズの溝(Nanometer-sized groove)と呼んでいる[50]。図 2-16(a)にナノボイド、(b)にナノパイプおよび(c)にナノメータサイズの溝を示す。倉又らは(201)面ウェーハを 100-194°C の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で 2 時間エッチングを行い、ナノボイドを光学顕微鏡で観察した[25,36]。中居らは(010)面ウェーハを KOH 溶液エッチングし、出現したエッチピットの断面を[102]方向から透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)で観察して[010]方向に延伸するナノパイプを観測した[49]。花田らは、(010)面ウェーハに対し 140°C の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で 2min のエッチングを繰り返し、ナノメータサイズの溝が(010)方向に終端している様子を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)で観察した[50]。観察方法やウェーハの観察方位は異なるが、これらはすべて[010]方向に延伸する同一の欠陥である。この[010]方向へ延伸する線状の欠陥の詳細は第 4、5 章で述べる。これまでに、本研

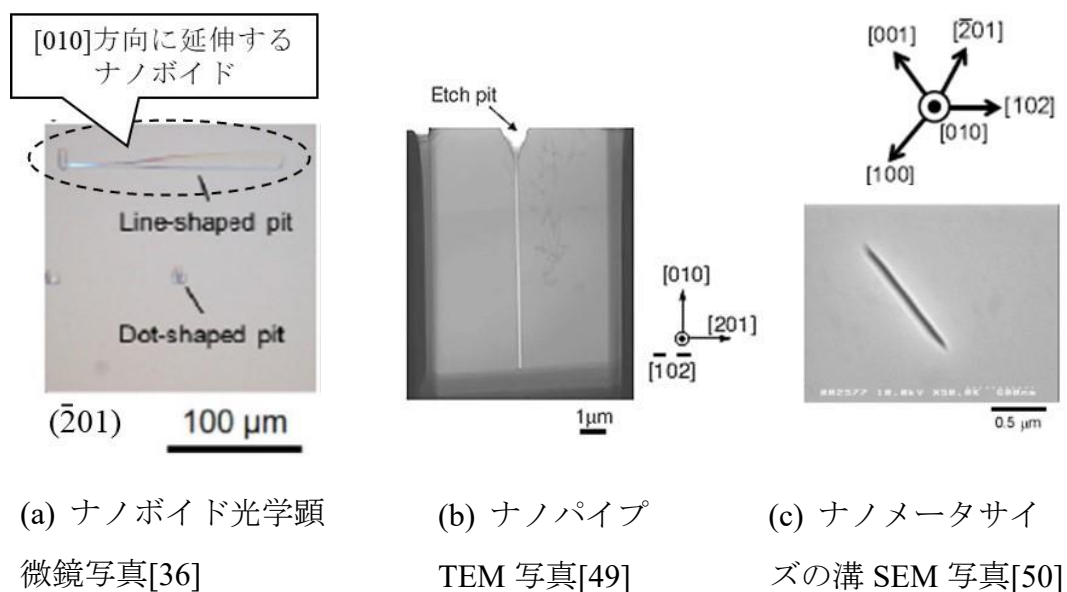


図 2-16 [010]方向へ延伸する結晶欠陥

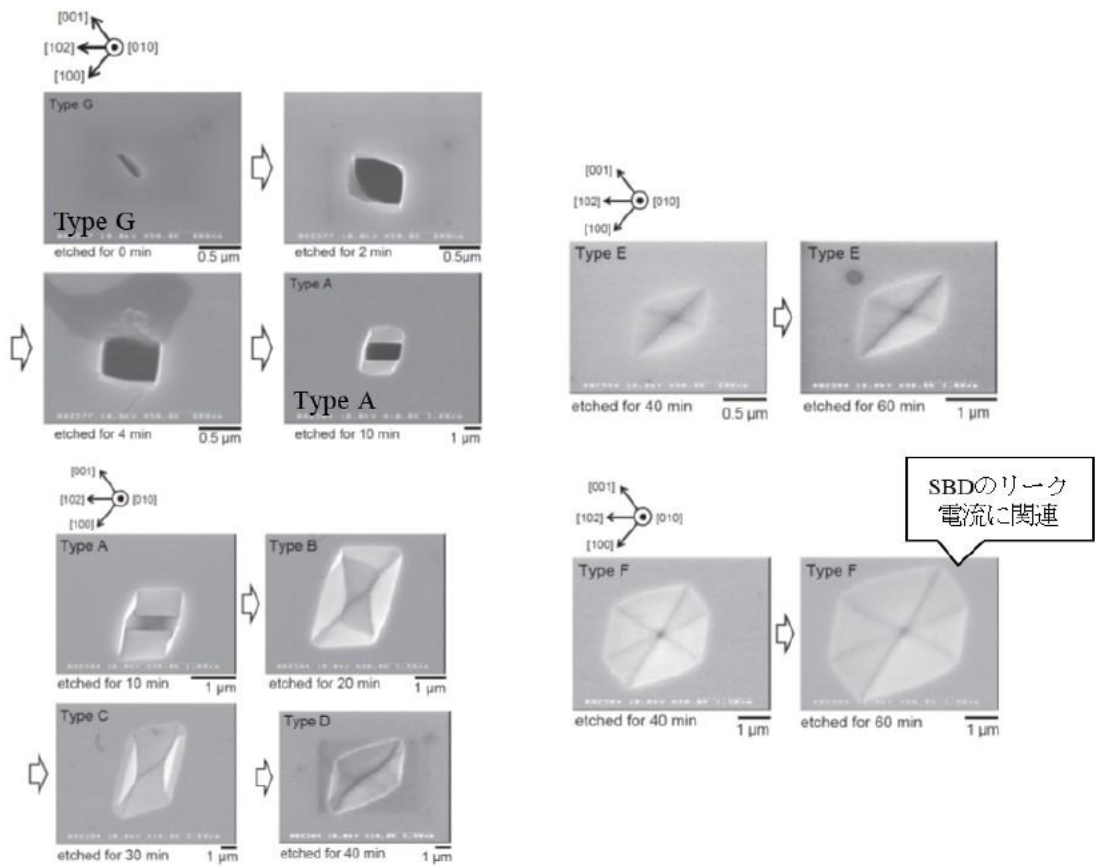
究に関連する報告において、この[010]方向へ延伸する線状の欠陥のことを線状欠陥(Line-shaped defect)と記述してきたことから、以後、本論文でも線状欠陥と呼称する。この線状欠陥を断面 TEM で観察しても、線状欠陥周辺には歪を伴わないことから、ボイド(空洞)であると断定されている[49]。線状欠陥は転位ではなくボイドであることから、エッチングせずとも光学顕微鏡で観察することが可能である[51]。SiC では大きな歪を伴うマイクロパイプと呼ばれる結晶欠陥が知られているが、SiC のマイクロパイプと  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の線状欠陥は根本的に異なるものである。

この線状欠陥は、デバイス化したときに、これらが基板表面に存在していた場合は悪影響を及ぼすことも判明してきている[52]。したがって線状欠陥の実体や形成メカニズムを把握し、減少させることが重要である。

## 2. 6. 2 選択エッチングによる転位の評価

FZ 法や EFG 法で育成した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の(201)、(100)、(010)や(001)面ウェーハについて各種溶剤におけるエッチング速度の報告や[54-56]、エッチングにより出現したエッチピットの形状について報告はあるが[53,57]、それぞれ別々の条件で完結しており、標準的な手法が確立されていない。観察されている転位の中には、SBD のリーク電流に相関のある転位もあることが報告されている[57]。

図 2-17 に、(010)面におけるエッチピットの SEM 像を示す。花田らは、エッチング時間を延長するごとに、図 2-17(a)のように線状欠陥は Type G→A→B→C→D と形状が変化することを報告した[57]。Type E と F はエッチング時間を延長しても図 2-17(b)のように同じ形状のままの転位で、Type F は SBD のリーク電流に関連していると報告されている[57]。図 2-18 に、(001)面におけるエッチピットの微分干渉顕微鏡(Differential interference contrast microscopy : DICM)と原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy : AFM)観察像を示す。大島らは(001)面におけるエッチピット形状を弾丸状(bullet-shaped)と名付けている[53]。このエッチピットと SBD のリーク電流に明らかな関係は見られていない。これらの観察されているエッチピットは 140°C の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を使用した同じ温度とエッチング液で出現



(a) 線状欠陥の形状変化  
Type G→A→B→C→D

(b) 転位  
Type E と F

図 2-17 (010)面に見られたエッチピット[57]

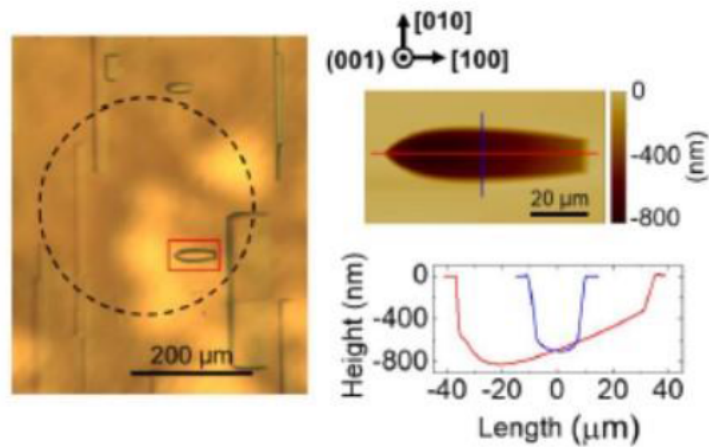


図 2-18 (001)面に見られた弾丸状ピット[27,55]

したものであるが、観察するウェーハの方位が異なると観察されたエッチピットの形状は異なっていた。各方位におけるこれらエッチピットを同一条件で評価する手法の確立も重要であると考えられる。本研究で取り組んだ手法、そしてその結果については第5章で述べる。

## 2.7 まとめ

本研究で扱う  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の特徴として、結晶構造、劈開面、融点、成長速度異方性について触れ、パワーデバイス用材料としてのポテンシャルの高さについて Si、GaN および SiC と比較して述べた。各  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成方法の特徴と課題、得られている結晶を示し、他の育成法に対する VB 法の優位点や欠点についてもまとめた。

FZ 法は大口径化が困難で、CZ 法と EFG 法は Ir りつぼおよび Ir ダイの使用により、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成炉内の雰囲気制御が必要であるうえ、特定の方角しか育成できていない。それらに対して、本研究で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に適用する VB 法は、温度勾配が小さく、Pt 系りつぼを使用でき、大気雰囲気を  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に適用でき、任意の方角の結晶育成ができる可能性がある。VB 法は直径制御が不要で、高品質な結晶が得られる優位性がある一方で、種子付けプロセスを目視できない欠点をもつ。また、これまでに VB 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の報告はない。したがって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点の特定、または実際の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成で使用する VB 炉における実用的な融解温度を知ること、結晶育成下で温度を精度よく安定に測定できる熱電対の選択、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  融液・結晶と反応せず機械的損傷を与えないりつぼの選定が最初に必要となる。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板をパワーデバイスに適用するうえで、基板作製のための劈開を考慮した加工が求められる。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板で作製したパワーデバイスの性能劣化を結晶欠陥が引き起こしていることから、これら結晶欠陥の実体を掴むことも重要となる。本研究では、VB 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に到達するまでの課題、単結晶育成、育成した結晶の欠陥評価、加工について検討した結果を以下の章で示す。

## 2. 8 参考文献

- [1] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, Polymorphism of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and the System  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ , *J. Am. Chem. Soc.* 74 (3) (1952) 719–22.
- [2] 京都大学と FLOSFIA ニュースリリース, “世界初！注目の新規半導体「コランダム構造酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )」を用いてノーマリーオフ型 MOSFET の動作実証に成功！～EV 普及の「三種の神器」パワー半導体で課題を解決、酸化ガリウムをパワー半導体のスタンダードへ！～”, (2018.07.13)  
<[https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research\\_results/2018/documents/180713\\_3/01.pdf](https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research/research_results/2018/documents/180713_3/01.pdf)>
- [3] S. Geller, Crystal Structure of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , *J. Chem. Phys.* 33 (3) (1960) 676-684.
- [4] G. Katz and R. Roy, Flux Growth and Characterization of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Single Crystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (3) (1966) 168-169.
- [5] J. Åhman, G. Svensson, and J. Albertsson, A Reinvestigation of  $\beta$ -Gallium Oxide, *Acta Crystallogr. Sect. C52* (1996) 1336-1338.
- [6] Y. Tomm, P. Reiche, D. Klimm, and T. Fukuda, Czochralski grown  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  crystals, *J. Cryst. Growth* 220 (2000) 510-514.
- [7] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützm, R. Bertram, S. Ganschow, and R. Fornari, Czochralski growth and characterization of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals, *Cryst. Res. Technol.* 45 (12) (2010) 1229-1236.
- [8] E. G. Víl ora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, and N. Ichinose, Large-size  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals and wafers, *J. Cryst. Growth* 270 (2004) 420-426.
- [9] E. G. Víl ora, S. Arjoca, K. Shimamura, D. Inomata, and K. Aoki,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs & LDs, and potential for next generation of power devices, *Proc. of SPIE* 8987 (2014) 89871U.
- [10] M. Zinkevich and F. Aldinger, Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (4) (2004) 683–691.

- [11] S. J. Schneider and J. L. Waring, Phase Equilibrium Relations in the  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  System, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 67A (1963) 19-25.
- [12] Thermodynamic properties of individual substances, Edited by L. V. Gurvich, I. V. Veyts, and C. B. Alcock, CRC Press (Boca Raton, Ann Arbor, London, and Tokyo), 3 Part 1 (1981) pp.220.
- [13] Z. Galazka, K. Irmischer, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, and M. Bickermann, On the bulk  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals grown by the Czochralski method, *J. Cryst. Growth* 404 (2014) 184–191.
- [14] E. G. Víl ora, K. Shimamura, and K. Kitamura, and K. Aoki, Rf-plasma-assisted molecular-beam epitaxy of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 031105.
- [15] K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, Growth temperature dependences of structural and electrical properties of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  epitaxial films grown on  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (010) substrates by molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 392 (2014) 30-33.
- [16] K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Víl ora, K. Shimamura, and S. Yamakoshi, Device-Quality  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Epitaxial Films Fabricated by Ozone Molecular Beam Epitaxy, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 035502.
- [17] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, Gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (010) substrates, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 013504.
- [18] 東脇正高, 佐々木公平, 倉又朗人, 増井建和, 山腰茂伸, “酸化ガリウムパワーデバイスの研究開発”,  
<<http://www.fbi-award.jp/sentan/jusyoutan/2013/10.pdf>>.
- [19] 千川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, VB 法による  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶成長, *日本結晶成長学会誌* 44 (4) (2017) 44-4-03.
- [20] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals, *Appl. Phys. Lett.*

70 (26) (1997) 3561-3563.

- [21] E. G. Vil'ora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, and K. Aoki, Electrical conductivity and carrier concentration control in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Si doping, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 202120.
- [22] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, and Y. Yaguchi, Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals by the Edge-Defined, Film Fed Growth Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (11) (2008) 8506-8509.
- [23] 西村芳孝 パワーエレクトロニクス研究会, 特集/エレクトロニクス実装技術の現状と展望パワーエレクトロニクスにおける実装技術の展望と現状, *エレクトロニクス実装学会誌* 20 (1) (2017) 78-82.
- [24] K. Sasaki, M. Higashiwaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, MBE grown Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its power device applications, *J. Cryst. Growth* 378 (2013) 591-595.
- [25] 倉又朗人, 飯塚和幸, 佐々木公平, 興公祥, 増井建和, 森島嘉克, 後藤健, 熊谷義直, 村上尚, 瀬瀬明伯, ワン マンホイ, 上村崇史, 東脇正高, 山腰茂伸, 酸化ガリウム単結晶の光・電子デバイス応用, *日本結晶成長学会誌* 42 (2) (2015) 24-34.
- [26] K. Sasaki, D. Wakimoto, Q. T. Thieu, Y. Koishikawa, A. Kuramata, M. Higashiwaki, S. Yamakoshi, First Demonstration of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Trench MOS-Type Schottky Barrier Diodes, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (2017) 783-785.
- [27] 嘉数誠,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶中の欠陥と SBD 素子特性への影響, *日本結晶成長学会誌* 44 (4) (2017) 44-4-06.
- [28] 先進パワー半導体分科会第 17 回研究会, 「次世代パワー半導体 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とダイヤモンドの進展」, オンライン開催 (2020.09.24).
- [29] 東脇正高, 佐々木公平, 特集「ワイドギャップ半導体・パワー素子の表面科学」, 酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)結晶成長およびデバイス応用, *表面化学* 35 (2) (2014) 102-107.
- [30] 企画特集「10<sup>-9</sup> INNOVATION の最先端」<第 32 回>, 酸化ガリウムによるパワーデバイス開発, *Nanotech Japan Bulletin* 8 (2) (2015).



- [31] Novel Crystal Technology, Inc., “Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bare substrates”, (2020.05.07)  
< <https://www.novelcrystal.co.jp/products/bare>>.
- [32] 龍見雅美, 小池裕之, 市木伸明, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の育成, 福井工業大学研究紀要, 第 40 号 (2010) 40-44.
- [33] Z. Galazka, R. Schewski, K. Irmischer, W. Drozdowski, M. E. Witkowski, M. Makowski, A. J. Wojtowicz, I. M. Hanke, M. Pietsch, T. Schulz, D. Klimm, S. Ganschow, A. Dittmar, A. Fiedler, T. Schroeder, and M. Bickermann, Bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals doped with Ce, Ce+Si, Ce+Al, and Ce+Al+Si for detection of nuclear radiation, *J. Alloys Compd.* 818 (2020) 152842.
- [34] Z. Galazka, K. Irmischer, R. Schewski, I. M. Hanke, M. Pietsch, S. Ganschow, D. Klimm, A. Dittmar, A. Fiedler, T. Schroeder, and M. Bickermann, Czochralski-grown bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals doped with mono-, di-, tri-, and tetravalent ions, *J. Cryst. Growth* 529 (2020) 125297.
- [35] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, and S. Yamakoshi, High-quality  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by edge-defined film-fed growth, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202A2.
- [36] 倉又朗人, 興公祥, 渡辺信也, 山岡優, 増井建和, 山腰茂伸, Edge-defined Film fed Growth 法による  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶成長とその電気的特性, 日本結晶成長学会誌 44 (4) (2017) 44-4-02.
- [37] T. Kawase, M. Tatsumi, M. Yamada, Comparative study on residual strain and thermal stress in 4-in GaAs crystals grown by LEC and VB techniques, *J. Cryst. Growth* 275 (2005) e2161-e2165.
- [38] K. Hoshikawa, H. Nakanishi, H. Kohda, and M. Sasaura, Liquid encapsulated, vertical Bridgman growth of large diameter, low dislocation density, semi-insulating GaAs, *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 643-650.
- [39] F. Matsumoto, Y. Okano, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, and T. Fukuda, Growth of twin-free <100> InP single crystals by the liquid encapsulated vertical Bridgman technique, *J. Cryst. Growth* 132 (1993) 348-350.

- [40] S. Uda, H. Inaba, J. Harada, and K. Hoshikawa, Growth of langasite via Bridgman technique along [0001],  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  and  $[01\bar{1}1]$  for piezoelectric applications, *J. Cryst. Growth* 271 (2004) 229-237.
- [41] T. Taishi, N. Bamba, K. Hoshikawa, and I. Yonenaga, Single crystal growth of langataite ( $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ) by vertical Bridgman (VB) method along  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  in air and in an Ar atmosphere, *J. Cryst. Growth* 311 (2008) 205-209.
- [42] E. Nishimura, K. Okano, J. Iida and K. Hoshikawa,  $\text{LiTaO}_3$  Single Crystal Growth by the Vertical Bridgman Technique, *Cryst. Res. Technol.* 53 (2018) 1800044.
- [43] K. Hoshikawa, J. Osada, Y. Saitou, E. Ohba, C. Miyagawa, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, M. Shinozuka, and K. Kanno, Vertical Bridgman growth of sapphire—Seed crystal shapes and seeding characteristics, *J. Cryst. Growth* 395 (2014) 80-89.
- [44] 太子敏則, 第 41 回結晶成長討論会「融液からのバルク結晶成長—基礎・応用・実践—」垂直ブリッジマン(VB)法によるバルク単結晶・混晶の育成と特徴, レジメ(2018.09.05).
- [45] D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, R. Bertram, R. Uecker, P. Reiche, and R. Fornari, Growth of oxide compounds under dynamic atmosphere composition, *J. Cryst. Growth* 311 (2009) 534–536.
- [46] Z. Galazka, R. Uecker, D. Klimm, K. Irmscher, M. Naumann, M. Pietsch, A. Kwasniewski, R. Bertram, S. Ganschow, and M. Bickermann, Scaling-Up of Bulk  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Single Crystals by the Czochralski Method, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 6 (2) (2017) Q3007-Q3011.
- [47] 長崎誠三, 平林眞二 編著, 二元合金状態図集, アグネ技術センター (2001) 366p.
- [48] 川原大貴, 太子敏則, 干川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, 加渡幹尚, 大気中 VB 法  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に適用する Pt 系合金るつぼ材料, JCCG-47, November 01, 2018, 01a-B06.
- [49] K. Nakai, T. Nagai, K. Noami, and T. Futagi, Characterization of defects in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 051103.

- [50] K. Hanada, T. Moribayashi, T. Uematsu, S. Masuya, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Observation of nanometer-sized crystalline grooves in as-grown  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 030303.
- [51] E. Ohba, T. Kobayashi, M. Kado, and K. Hoshikawa, Defect characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by vertical Bridgman method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202BF.
- [52] S. Sdoeung, K. Sasaki, K. Kawasaki, J. Hirabayashi, A. Kuramata, T. Oishi, and M. Kasu, Origin of reverse leakage current path in edge-defined film-fed growth (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schottky barrier diodes observed by high-sensitive emission microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020) 022106.
- [53] T. Oshima, A. Hashiguchi, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, T. Oishi, M. Kasu, Electrical properties of Schottky barrier diodes fabricated on (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates with crystal defects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 086501.
- [54] S. Jang, S. Jung, K. Beers, J. Yang, F. Ren, A. Kuramata, S. J. Pearton, K. H. Baik, A comparative study of wet etching and contacts on ( $\bar{2}01$ ) and (010) oriented  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 118-125.
- [55] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and S. Fujita, Wet Etching of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 040208.
- [56] S. Ohira, and N. Arai, Wet chemical etching behavior of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal, *Phys. Stat. Sol. (c)* 5 (9) (2008) 3116–3118.
- [57] K. Hanada, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Origins of etch pits in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202BG.

## 第3章

### VB法による $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成用のるつぼ材質と形状の検討

#### 3.1 緒言

これまでに、VB法で $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶育成をした報告はなく、また、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点は1725°C[1]、1740°C[2]、1794°C[3]、1795°C[4]、1807°C[5]、1820°C[6]などの報告があるが、約100°Cの差があり定かではなかった。これは、種子付け工程を目視で観察できず、熱電対の測定温度で種子付けしているVB法にとっては致命的であり、まずは $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点測定が必要となる。さらに、融点が測定できれば、この融点の値から、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成に適用できるるつぼ材質を決定することができる。

1800°C程度の高温が必要になる $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成ではCZ法やEFG法はIrるつぼを使用しているが、酸化雰囲気では酸化してしまうためIrは使用できない。しかし、酸化物材料である $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は酸化雰囲気での結晶育成が望まれる。1800°Cの高温で、かつ酸化雰囲気で使用できるるつぼ材料は限られている。また、結晶育成後、冷却中にくるつぼからの応力で育成した結晶にダメージが入らない材質が求められる。本研究ではこれらをクリアできる材料としてPt系合金に着目した。Ptの融点1769°Cを上げるために行った予備検討からPt-RhとPt-Irが融解せず、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成のるつぼ材として適用できる可能性が示唆された[7]。

本章では、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点の決定と結晶育成に用いるるつぼについて検討した。まず使用するVB炉において $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が融解する温度を確認し、RhおよびIr含有量を考慮したPt-Rh合金るつぼとPt-Ir合金るつぼを作製した。そして $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成時と同様の量の原料を充填し、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液をるつぼが安定保持できるのか検討し、結晶育成に適切なるるつぼ選定を行った結果を述べる。

#### 3.2 結晶育成炉及びホットゾーン構成

本研究の $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成に使用した高周波加熱VB炉の写真と炉内の模式図を図3-1(a)と(b)に示す。発振周波数15kHz、消費電力37.5kVA、出力30kWの

炉で、制御盤で加熱出力を制御している。チャンバーの大きさは高さ 1000mm、直径 700mm で、その内部には結晶育成に必要なホットゾーンがセットされている。ホットゾーンは 1800°Cの大気雰囲気でも使用できるジルコニアとアルミナで構成した。るつぼ軸はすべてアルミナである。ジルコニアとアルミナ系の保温材で炉内を構成することにより、大気雰囲気 1800°Cの高温に加熱できる炉を実現した。るつぼ軸上部にるつぼを設置し、回転と垂直方向への軸移動が可能な構造になっている。発熱体には円筒形状の Pt-Rh 合金を使用している。高周波電流によって発熱体の表面付近に高密度のうず電流が発生し、そのジュール熱で発熱体の表面が発熱し、るつぼが間接的に加熱される構造になっている。るつぼ下には B 熱電対を設置して、るつぼ底の温度を測定し、結晶育成の始まりから終わりまで温度を測定することができる。大気雰囲気において 1800°Cの高温で使用できる熱電対は限られるが、B 熱電対は最高 1820°Cが公称値であることから、本研究では B 熱電対を用いた。種子付け時のるつぼ位置や種子付け温度は、熱電対の測定温度をふまえて決定する。結晶育成時などの実験中は、るつぼ回転数は 5rpm、炉内雰囲気は大気で、加熱電力は 7kW 程度で使用した。

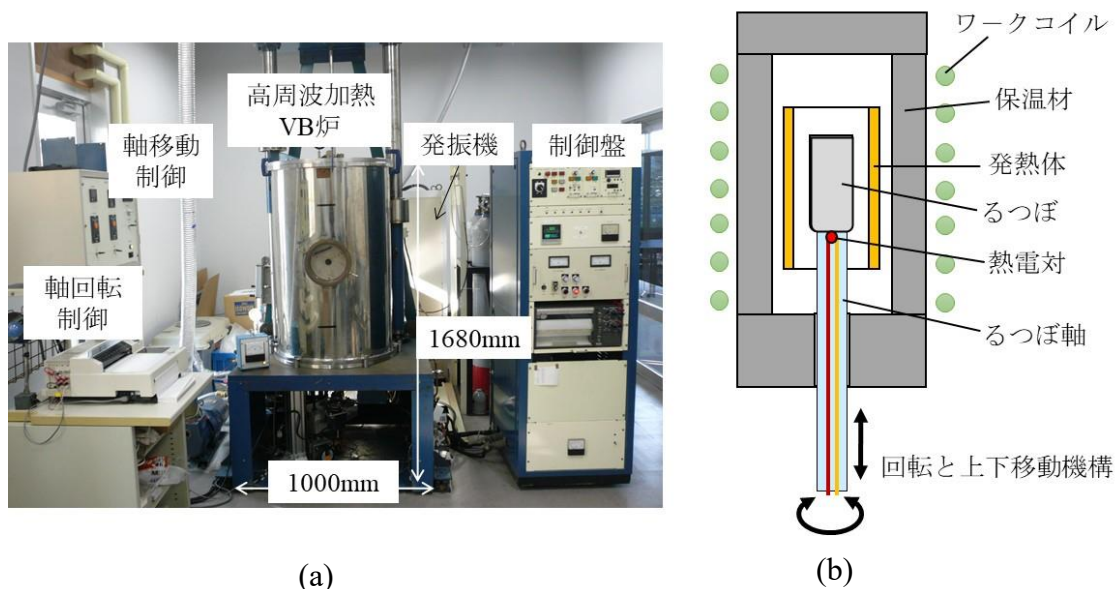


図 3-1  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶育成に使用した (a) 高周波加熱 VB 炉と (b) 高周波加熱 VB 炉内の模式図

### 3. 3 実験方法

$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融点報告は最高でも  $1820^\circ\text{C}$  [6] のため、状態図 [8] から  $1820^\circ\text{C}$  以上の高温に十分耐えうるであろう Rh を 30% 含有した (含有量は wt% であり、以下すべての記述は wt% を指す) Pt-Rh (70-30%) 合金皿 (融点  $1930^\circ\text{C}$  付近) を用いて  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融解する温度測定実験を行った。ただし、本研究における  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融点は、ゼロ接点をして測定したものではなく、この高周波加熱 VB 炉における  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度であり、物理定数の厳密な融点ではない。融解温度測定実験の前に、炉内の最高温度が  $1800^\circ\text{C}$  程度になる加熱電力において、るつぼ軸に B 熱電対のみをセットして  $10\text{mm/h}$  で軸を下降させて炉内温度分布を測定した。

図 3-2 に融解温度測定時における試料設置位置の模式図を示す。Pt-Rh (70-30%) 合金皿に 1g 程度の焼結原料を充填した。皿のサイズは直径  $\phi 20\text{mm}$ 、高さ  $5\text{mm}$  で、底面には B 熱電対が溶接されている。上下で温度差が出ないように炉内の均熱部に皿を設置して、軸は動かさずに、加熱電力の上昇と下降により融解と固化を行った。

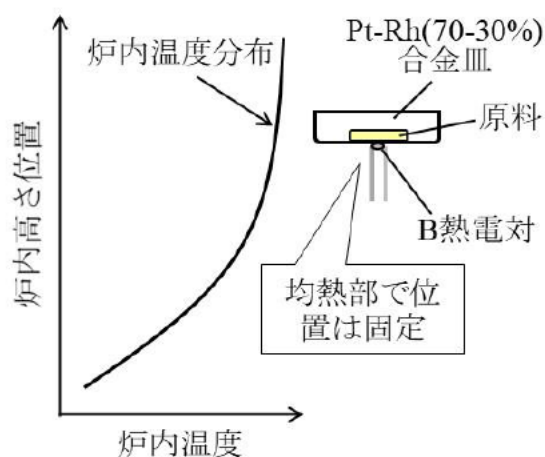


図 3-2  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度測定時の Pt-Rh 合金皿の設置位置の模式図

### 3. 4 実験結果と考察

#### 3. 4. 1 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の融解する温度

図 3-3 に大気雰囲気中で  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  融解温度を測定した結果を示す。図 3-3(a) が底面に B 熱電対が溶接された Pt-Rh (70-30%) 合金皿で、図 3-3(b) は融解前の  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  焼結原料である。図 3-3(c) は実験中の加熱電力 (緑線) と温度 (赤線) の履歴である。一定の速度で加熱電力を上昇させていくと、 $1789^\circ\text{C}$  付近で温度変動が確認された。これは原料が融解を始めた際に生じる吸熱反応と考えられ、この温度付近から原料が融解始めたと推察される。その後、 $1793^\circ\text{C}$  を過ぎると、吸熱反応が終わ

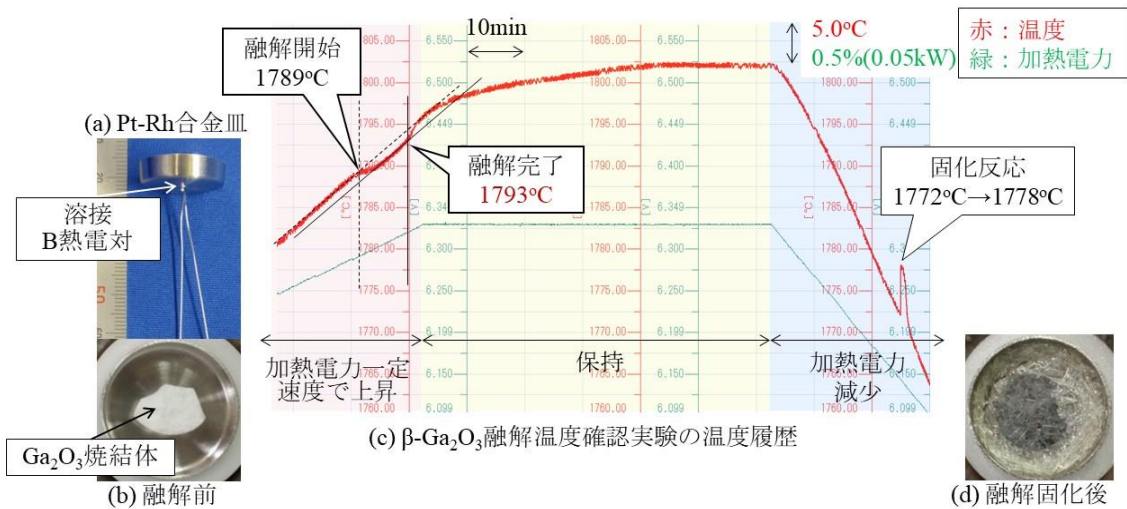


図 3-3 大気中での  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融解温度測定 (a)使用した Pt-Rh 合金皿、(b) 皿の中の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体原料、(c)温度測定結果と(d)融解実験後の原料固化の様子

り、元の温度上昇の勾配に戻ったことから、1793°Cで Pt-Rh(70-30%)合金皿内の原料がすべて融解し終わったことが推定できる。融解終了反応を確認後、加熱電力上昇を停止して 1h 保持し、加熱電力を下降させた。加熱電力下降中に測定温度が 1772°Cから 1778°Cに急上昇する現象が見られた。これは融液が固化した際の発熱反応と考えられ、原料が全融解して固化した反応が確認できた。実験後、図 3-3(d)のように原料は全融解していた。以上の結果から、高周波加熱 VB 炉の大気雰囲気における  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融解する温度は 1793°Cであると結論した。この温度を元に、種子付け温度の目安や結晶育成に適用するのつぼ材料を決定することができた。また、B 熱電対で精度良く(分解能 1°C以下)温度測定しながら  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 全融解する温度以上まで安定に使用できることも確認でき、B 熱電対が VB 法  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶育成に十分使用可能な熱電対であることも判明した。



### 3. 4. 2 Pt-Rh 合金るつぼ

実際の VB 法で安定な結晶成長を可能にすることを考えた場合、種子付けするには  $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  程度の温度勾配がある炉内位置が望ましく、ある程度の長さの結晶を育成するにはるつぼは高さが必要になる。そうすると、るつぼ上端まで融かさないためには  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度よりも  $50\text{-}100^{\circ}\text{C}$  高い融点のるつぼを用いることが必要である。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度の測定結果と、図 3-4 に示す Pt-Rh 系状態図[8]を参考に、Pt-Rh 組成比 70-30%(融点約  $1930^{\circ}\text{C}$ )、80-20%(融点約  $1900^{\circ}\text{C}$ )、85-15%(融点約  $1880^{\circ}\text{C}$ )の 3 種類のるつぼを作製した。るつぼ形状は、図 3-5 に示すような直径  $\phi 25\text{mm}$  で高さ  $50\text{mm}$  の定径形状である。このるつぼ内に、結晶育成時に使用するのと同程度の重量の原料のみを充填し、るつぼ底の温度を  $1793^{\circ}\text{C}$  以上まで上げて全融解させ、融液を安定に保持でき、問題なく結晶育成の全工程を進めることができるのかを検討した。

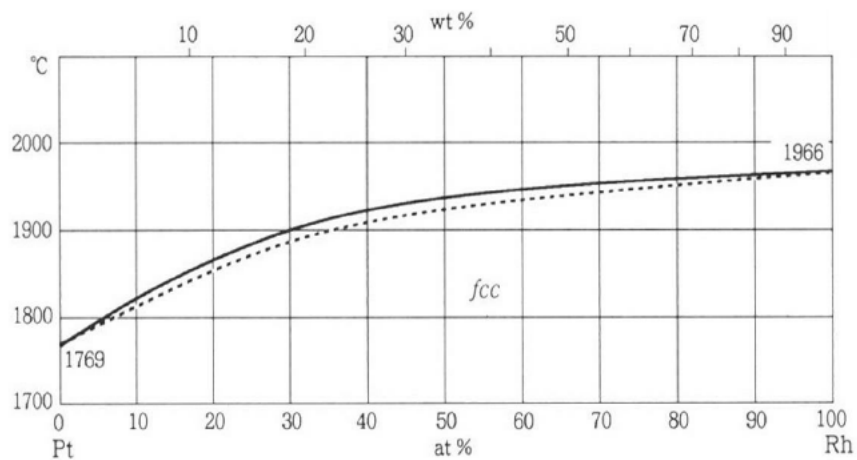


図 3-4 Pt-Rh の状態図[8]



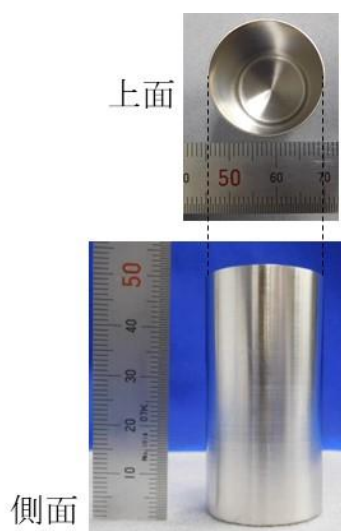


図 3-5 白金ロジウム合金るつぼ

まず、融解温度測定に使用した皿と同じ組成比の Pt-Rh(70-30%)るつぼを用いたところ Pt-Rh(70-30%)のるつぼは問題なく融液を安定保持できた。続いて Pt-Rh(80-20%)るつぼでも問題なく融液を安定保持できた。しかし、Pt-Rh(85-15%)るつぼでは、るつぼが破損し融液漏れが生じた。この結果から、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶育成に使用する Pt-Rh 合金るつぼの Rh 含有量は 20%以上が必要であると推測される。

また、詳細は第 4 章で述べるが、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、その特徴的な強い成長異方性に起因して、種子無しでも高い確率で(100)面成長単結晶が得られる[9]ことから、原料のみを全融解させた結果において、図 3-6 に示すような直径  $\phi$  25mm(1-inch)、高さ 26mm の種子無し一方向凝固(100)面成長単結晶が得られた。実験後、るつ

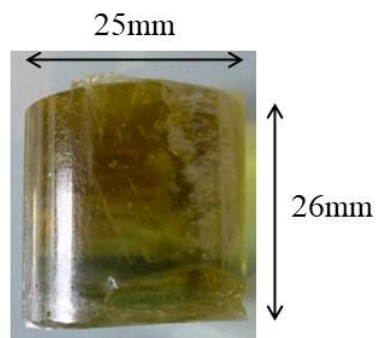


図 3-6 Pt-Rh 合金定径るつぼで原料全融解により得られた一方向凝固(100)面成長  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶

ぼ側面を見ると結晶上端位置に線が入っている様子が確認され、結晶よりもるつぼの方が変形していた。そのため、るつぼから結晶をそのまま取り出すことはできそうになく、るつぼからの結晶取り出しは、Pt-Rh 合金るつぼを破壊して結晶から剥ぎ取る方法で行った。Pt-Rh 合金るつぼと  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  との反応はなく、結晶の表面は光沢があり輝いていることがわかる。

以上の結果から、Rh 含有量 20%以上の Pt-Rh 合金るつぼは、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に適用できる高い融点を有し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  融液および結晶とは高温熱化学的に安定で、結晶よりもるつぼの方が変形することから冷却過程で成長結晶に機械的な損傷を与えずに使用できたと考えられる。すなわち、Pt-Rh 合金るつぼが VB 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に十分使用可能な材料である可能性を確認できた。

### 3. 4. 3 Pt-Rh 合金比と厚みの検討

前項において、Rh 含有量 20%以上の Pt-Rh 合金るつぼが  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に使用できる材料である可能性を示した。Rh 含有量が多いるつぼは融点が高くなるため結晶育成中のトラブル(融液漏れなど)を起こす確率が低く安全であるが、るつぼがとても硬くなる。よって、るつぼを剥ぎ取って育成した結晶をるつぼから取り出す方法は、劈開しやすい  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶にダメージを与える可能性もあるため、組成比やるつぼ厚みの検討も必要となる。図 3-7(a)は、Pt-Rh(70-30%)で、厚み 0.5mm のるつぼで原料を全融解させたときに成長した一方向凝固による(100)面単結晶であり、るつぼから取り出す前の様子である。劈開がないことがわかる。図 3-7(b)は、(a)の結晶をるつぼから取り出した後の様子である。るつぼを剥ぎ取る際に(b)の写真矢印の位置に端から端まで劈開してしまった。Rh 含有量 30%で、厚み 0.5mm のるつぼは、容易に変形させられないほど硬いため、剥ぎ取る際に結晶への負荷が大きくかかってしまったと考えられる。一方、図 3-7(c)は Pt-Rh(80-20%)で、るつぼの厚み 0.2mm を使用した結晶である。同様にるつぼを剥ぎ取ったところ、図 3-7(b)のような端から端まで劈開が生じることなく、るつぼから取り出すことができた。Rh 含有量 20%で、厚み 0.2mm のるつぼは、容易に変形させることが可能なほど柔らかい。Rh 含有量を減らし、厚みを薄く

することでるつぼからの取り出しにおける劈開の抑制が可能となる。ただ、図 3-8 にるつぼを剥いて結晶を取り出す様子を示すが、Rh 含有量を減らして、るつぼの厚みを薄くしても、 $[001]$ 方向と $[00\bar{1}]$ 方向の位置だけはるつぼを剥ぎ取る力に結晶が耐えられず結晶が細かく小さく劈開し、結晶内部にもわずか数 mm であるが $\{001\}$ 面劈開が伸びることもあった。

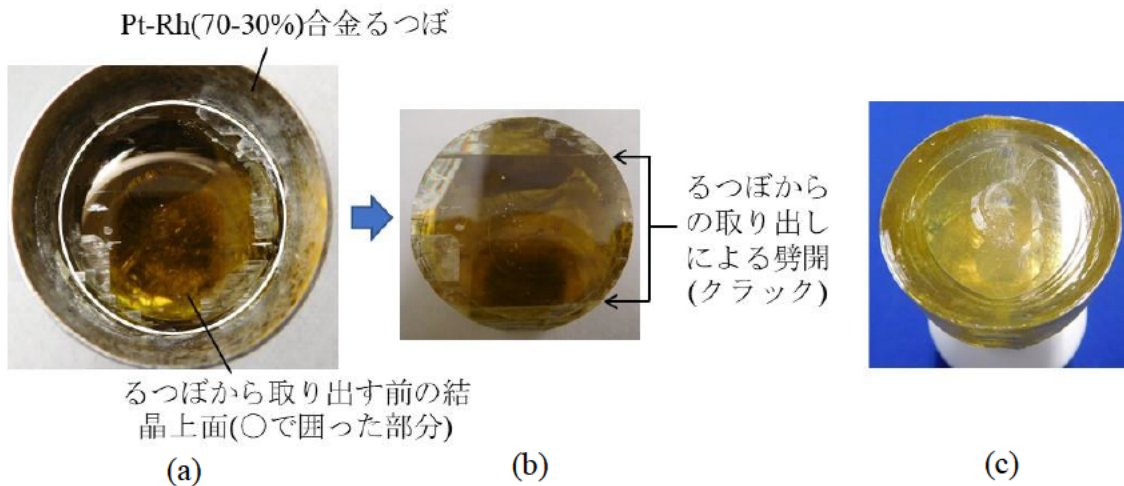


図 3-7 (a) Pt-Rh(70-30%)厚み 0.5mm のるつぼで育成した  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶の上面と(b)るつぼから取り出した後の  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶上面、(c)Pt-Rh(80-20%)厚み 0.2mm のるつぼで育成した  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶上面

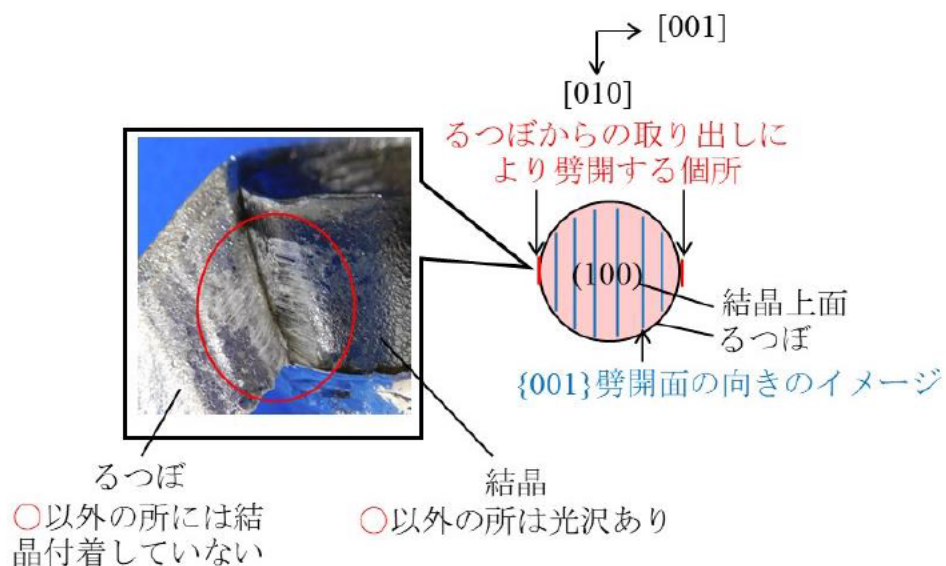


図 3-8 るつぼを剥ぎ取ってるつぼから結晶を取り出す際の結晶とるつぼ内壁の様子

るつぼ材のRhの含有量を減らすことと、るつぼの厚みを薄くすることにより、るつぼから結晶取り出し時の結晶へのダメージ抑制に成功した。しかし、るつぼを剥ぎ取る方法で結晶を取り出す限りは、結晶に劈開が生じることは避けられないことから、るつぼからの $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶の取り出しには課題が残る。そこで結晶を傷つけることなく、るつぼを化学的に処理できることが望ましいと考え、王水(硝酸 60%と塩酸 35%を体積比 1:3 で混合)に浸けて Pt-Rh 合金の融解を試みた。その結果、Pt-Rh 合金融解の兆候は見られたが、0.1g 程の減少に 8 時間を要し、かつ、Rh 含有量が多いほど時間がかかるなど、実際のるつぼ融解には数か月の期間を要すると推察される。王水から育成結晶へのダメージについては不明である。現段階では剥ぎ取る手法が最も効率的である。化学的手法も結晶へのダメージが無ければ期間を要するが、るつぼ融解可能なため検討の価値はある。機械的、化学的にも検討の余地はあることから、Pt-Rh 合金るつぼは $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成に適用できる材料であると結論付けた。

#### 3. 4. 4 Pt-Ir 合金るつぼ

図 3-9 に示す Pt-Ir 状態図[8]から、Pt-Ir 合金比 70-30%(融点 1940°C付近)のるつぼ作製を試みたが、Ir の含有量が増えると合金板が硬くなり、ひび割れなどが生じてるつぼとして作製することができなかった。そこで、作製限界である Pt-Ir 組成比 74-26%(融点 1910°C付近)の図 3-5 と同じ形状のるつぼを作製した。Pt-Rh と同様なるつぼ内に結晶育成時に使用するのと同程度の重量の原料のみを充填し、るつぼ底の温度を 1793°C以上まで上げて全融解させ、融液を安定に保持し、問題なく結晶育成の全行程を進めることができるのかを検討した。その結果、融液の安定保持はできず、図 3-10 に示すようなるつぼが破損し融液漏れが生じた。Ir の含有量から、るつぼ融点は $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも十分に高いと推定されるが、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液および結晶とは高温熱化学的に不安定であったと考えられる。Pt-Ir 合金が $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液を安定に保持できなかった原因解明は行っていないが、この結果とるつぼの作製上の問題も踏まえて、Pt-Ir 合金るつぼよりも Pt-Rh 合金るつぼが VB 法における $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成に適すると結論した。

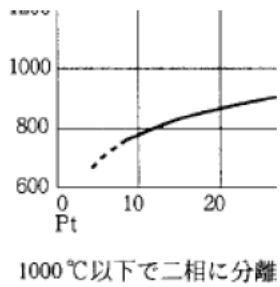


図 3-9 Pt-Ir 状態図[8]

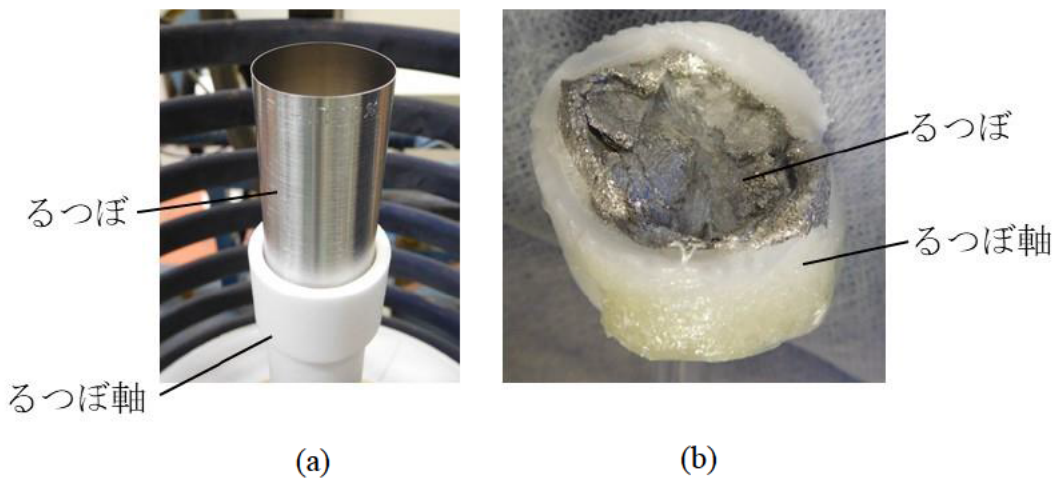


図 3-10 Pt-Ir(74-26%)合金定径るつぼを(a)設置した様子と(b)原料全融解した結果

### 3. 5 結晶育成実験に使用するるつぼ

細い種子結晶を用いて結晶育成できる形のるつぼの作製を試みた結果、定径るつぼよりも複雑な形となるが、数枚の合金板の溶接と成形によって可能であった。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成に使用する直径 1-inch のるつぼとして、図 3-11 に示す定径るつぼ(高さ 50mm)と、細種子るつぼ(種子部 10mm、増径部約 18mm、定径部 40mm の全長約 68mm)の 2 種類の Pt-Rh 合金るつぼを設計・作製し、結晶育成を行う。その結果は第 4 章と第 5 章にて示すこととする。



図 3-11 Pt-Rh 合金で作製したるつぼ

### 3. 6 まとめ

本章では、VB 法  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に重要な  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点を明確にするために  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度測定を行い、その測定結果から、結晶育成に欠かせない部品であるるつぼについて検討した。まず、VB 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解する温度がわからなければ種子付けができないため、温度検知が精度良くできるよう少量の原料を用いて、一定の速度で温度を上昇させた際の融解反応や全融解反応、温度を下げた際に見られた固化反応を確認した。この結果から高周波加熱 VB 炉での  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  が融解する温度は  $1793^\circ\text{C}$  であることが判明した。

次に、VB 炉内で温度勾配がある位置で、ある程度の高さの結晶を育成するためには、るつぼ自体が融解せずに  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶育成に耐えうる融点を有してい

なければならぬことから、るつぼの融点は 1793°C よりも 50-100°C は高い温度であることが求められる。測定した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融解温度を基に、Rh 含有量 15-30wt% の Pt-Rh 合金と Pt-Ir(76-24%)合金の直径  $\phi$  25mm、高さ 50mm の定径るつぼを設計した。Pt-Ir るつぼは損傷したが、Rh 含有量 20%以上の Pt-Rh 合金るつぼは問題なく安定に  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液を保持できた。るつぼから取り出した結晶表面は光沢があり輝いていた。Pt-Rh 合金るつぼは、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液および結晶とは高温熱化学的に安定で、結晶よりるつぼの方が変形することから冷却過程で成長結晶に機械的な損傷を与えずに使用できた。また、Pt-Rh の組成比や厚みを検討することにより、るつぼから結晶を取り出す際の結晶へのダメージを抑制できることがわかった。この Pt-Rh 合金は、VB 法による  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶育成に最適なるつぼ材料であると結論した。

### 3. 7 参考文献

- [1] E. G. Villora, S. Arjoca, K. Shimamura, D. Inomata, and K. Aoki,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs & LDs, and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potential for next generation of power devices, Proc. of SPIE 8987 (2014) 89871U.
- [2] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, Polymorphism of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, J. Am. Chem. Soc. 74 (3) (1952) 719-22.
- [3] M. Zinkevich and F. Aldinger, Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System, J. Am. Ceram. Soc. 87 (4) (2004) 683-691.
- [4] S. J. Schneider and J. L. Waring, Phase Equilibrium Relations in the Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System, J. Res. Nat. Bur. Stand. A 67A (1963) 19-25.
- [5] Thermodynamic properties of individual substances, Edited by L. V. Gurvich, I. V. Veyts, and C. B. Alcock, CRC Press (Boca Raton, Ann Arbor, London, and Tokyo), 3 Part 1 (1981) pp.220.
- [6] Z. Galazka, K. Irscher, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, and M. Bickermann, On the bulk  $\beta$ -

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by the Czochralski method, *J. Cryst. Growth* 404 (2014) 184–191.

- [7] 川原大貴, 太子敏則, 干川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, 加渡幹尚, 大気中 VB 法  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶育成に適用する Pt 系合金るつぼ材料, *JCCG-47*, November 01, 2018, 01a-B06.
- [8] 長崎誠三, 平林眞二 編著, 二元合金状態図集, アグネ技術センター (2001) 366p.
- [9] K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, and Y. Nakamura, Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals using vertical Bridgman method in ambient air, *J. Cryst. Growth* 447 (2016) 36–41.



## 第4章

### 一方向凝固法による $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶育成

#### 4.1 緒言

$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成の主流は FZ 法、CZ 法、EFG 法であるが、FZ 法は大口径化が困難であり、工業的には不向きである。CZ 法と EFG 法は大口径化が可能な技術であるが、 $1800^\circ\text{C}$  の高温が必要になる  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成では Ir りつぼを使用している。Ir りつぼを使用する場合の  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成においては、Ir の酸化を抑制することと  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の分解を抑制するための雰囲気制御が必要であるが、両者は相反する事柄のため実現は困難である。本研究ではそれらの課題を解決し、大気雰囲気での  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成が可能となるであろう VB 法に取り組んできた。これまでに VB 法における  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成の報告がないため、第3章において実験に使用する VB 炉における  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度が  $1793^\circ\text{C}$  であること、りつぼには Pt-Rh 合金が使用できることを示し、VB 法での  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成の可能性を示した。

VB 法はりつぼ内で結晶を成長させる。多くの結晶は増径が可能であるが、増径させるときに結晶欠陥が導入される結晶も存在し、育成する結晶の種類によっては増径が困難なものがある。それによって、用いる種子結晶の大きさが異なってくる。一般的に種子結晶となる単結晶ブロックの購入は困難であり、種子結晶が無い状態から  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成を開始することになる。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶が増径可能な結晶であるならば、小さな種子結晶からの大口径化が可能になり、貴重な種子結晶を大幅に消費することなく結晶育成できることになる。したがって  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶の増径可否を検討する必要があるとともに、種子結晶となる単結晶を作製するため原料のみを全融解させて結晶育成を行う必要がある。また、りつぼを用いて結晶育成するうえで、固体よりも膨張する可能性がある融液の密度を把握することは重要であるが、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融液密度は明らかになっていない。融液密度がわかれば、原料をりつぼ内で融解させて融液が溢れないようにするためには、どれだけの高さのりつぼを用意する必要があるのかが決まってくる。

本章では第 3 章で作製した定径るつぼと細種子るつぼを使用して、るつぼ内で原料のみを融解して固化させる一方向凝固で結晶育成を行った結果について述べる。

## 4. 2 実験方法

### 4. 2. 1 結晶育成方法

本来、VB 法はるつぼ軸の移動により融解・固化を行う手法であるが、本研究で用いた高周波加熱 VB 炉は小型であり、るつぼの高さを 50mm 以上にすることで、融解・固化を軸移動で行うことができる十分な移動範囲が設定できなかったため、軸の移動ではなく加熱電力の調整のみで結晶育成を行った。このようにした理由としては発熱体の長さが限定されたことや、炉内温度分布の関係、るつぼの融点を考慮したことも挙げられる。

図 4-1(a)は結晶育成に使用した炉の模式図で、(b)と(c)は炉内温度分布とるつぼ設置位置である。図 4-1(b)に示す炉内の温度分布は、るつぼ軸に B 熱電対だけを設置して、軸を 5rpm で回転させ、(a)の炉内に設置した発熱体の高さ 100mm 内の 0~90mm の範囲を移動させて測定した結果である。T1、T2 および T3 はそれぞれ加熱電力 49%、50%および 51%に設定したとき(加熱電力 100%が炉の全電力)の炉内温度分布で、1%の変化で約 30°C 平行にシフトすることがわかった。したがって加熱電力を 52%、53%としたときも約 30°C ずつ平行にシフトすると考えられることから、加熱電力 52%と 53%の炉内温度分布は点線 T4 と T5 で示した。B 熱電対の公称値は 1820°C であるが、個体差や設置状況もあり、いくつかの B 熱電対において 1805°C 前後の高温に耐えられず断線する現象が起きたため 1800°C 以上になる炉内温度分布測定は行わなかった。

図 4-1(c)に示す直径  $\phi$  25mm、高さ 50mm の定径るつぼをるつぼ軸の上部に設置して  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体原料を充填した。図 4-1(b)に示すようなるつぼ底は発熱体底面から 21mm 上の位置にした。るつぼは 5rpm で回転させ、るつぼ底の温度が

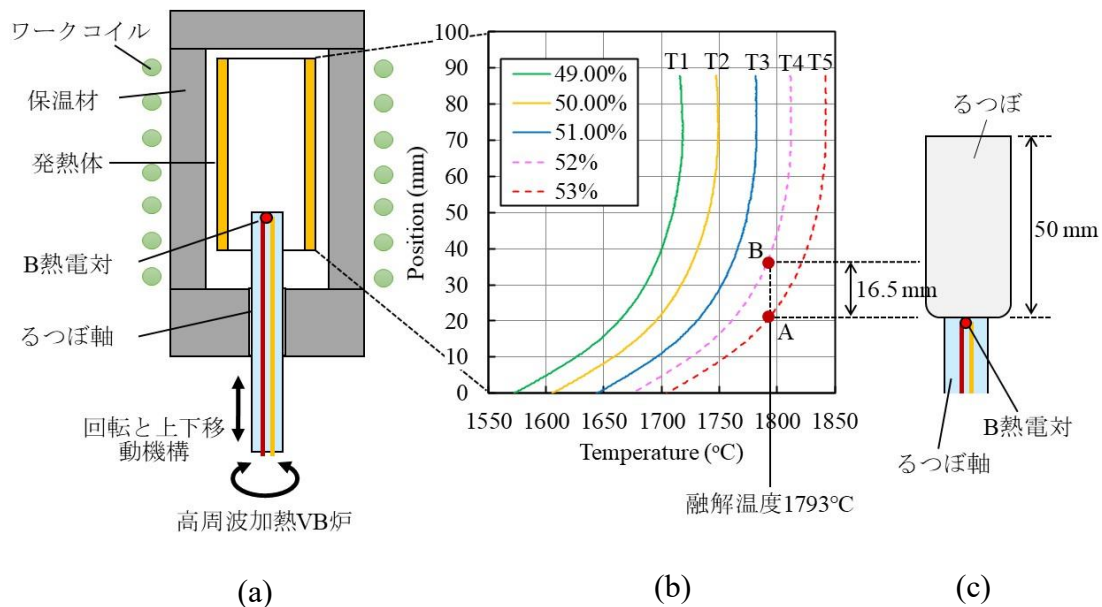


図 4-1 (a)高周波加熱 VB 炉、(b)炉内温度分布と(c)るつぼ設置位置の模式図

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の融解温度に達するまで加熱電力を徐々に上げた。原料が完全に融解した後、その状態を 1 時間保持し、加熱電力を一定の速度で降下させて炉内温度を下げて結晶成長を開始した。結晶全長が固化したであろう温度まで下げた後、加熱電力をさらに一定の速度で降下させ炉内温度を室温まで下げた。

上述したように、今回はるつぼを移動する代わりに加熱電力を下げることで結晶を育成する方法をとった。具体的には以下のようにした。図 4-1(b)に示すように温度分布が T5 から T4 に移動するとき、成長界面は A から B に移動し、その結果、結晶は 16.5mm の長さ成長すると考えられる。例えば、T5 から T4 へ 1h で冷却したとすれば、A から B の範囲の結晶成長速度は 16.5mm/h と算出でき、その AB 間の T5 の温度勾配が、成長時・冷却時の育成した結晶の温度勾配と見ることができる。温度分布が均熱になる結晶上部になるほど成長速度が増加し、温度勾配が減少することになる。このようにして育成した結晶の成長速度を見積もることができ、成長時・冷却時の育成した結晶の温度勾配も推定することができる。さらに、炉内温度の降下速度を制御し、適切なるつぼ位置を選択するこ

とにより、結晶欠陥形成に大きく影響する結晶の成長速度と温度勾配を制御することができる。

図 4-2 に実験に使用した直径 1-inch 用の定径るつぼと細種子るつぼの形状と原料の充填状況を示す。

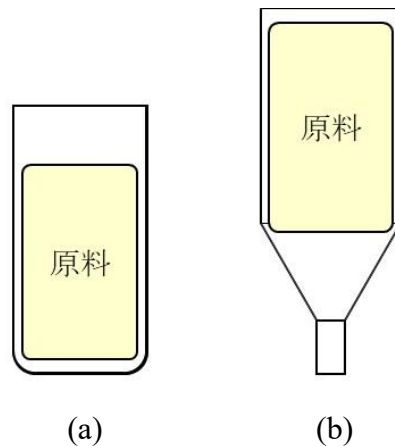


図 4-2 (a)定径るつぼと(b)細種子るつぼの原料充填状況

#### 4. 2. 2 結晶評価方法

育成した結晶の方位を XRD 解析(Co、40kV、135mA)、反射 Laue パターン(Cu、40kV、15mA)により同定した。育成した結晶の欠陥評価のために、結晶を横方向に切断してウェーハを切り出し、両面を研磨して厚さ 0.5~0.7mm の鏡面ウェーハに仕上げた。直交した 2 枚の偏光板の間にウェーハを配置したクロスニコル観察で小傾角境界(low-angle grain boundaries : LAGBs)を評価し、透過(MoK $\alpha$ 、55kV、300mA)および反射(CuK $\alpha$ 、40kV、2mA)X 線トポグラフにより小傾角境界と転位の評価を行った。さらに KOH 溶液によるエッチングを行い、結晶欠陥密度と分布を評価した。エッチング後に出現した転位ピットと線状欠陥は光学顕微鏡で観察した。

#### 4. 3 結晶育成結果および方位評価

##### 4. 3. 1 定径るつぼ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 育成結晶

定径るつぼで原料のみを全融解させて成長した代表的な 3 種類の結晶を図 4-3 に示す。図 4-3(a)は多結晶であり、(b)は凝固開始時は多結晶でありながら途中から急に透明な結晶に変化した結晶である。図 4-3(c)は直径 1-inch、高さ 25mm の全長透明な結晶として成長した。XRD 解析、反射 Laue パターンの結果、図 4-3(c)の結晶は、(100)面成長した単結晶であることを確認した。るつぼ内で種子を用いない一方向凝固により結晶育成をする場合、結晶化の始まりにおいて、多くの成長方向をもつ多結晶が核となる。その状態で結晶成長が進むと、成長速度異方性により複数の成長方向が次第に減少し、最終的に単結晶となる場合がある。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の場合は、図 4-3(b)のように多結晶が突然単結晶に変化したり、図 4-3(c)のように、まるで種子付けして成長した結晶のように、結晶化開始から単結晶が成長するなど、一般的な過程とは異なる成長が観察された。(100)面成長した一方向凝固単結晶の外観の特徴を図 4-4 に示す。図 4-4(a)は結晶の写真で(b)はるつぼから結晶を取り出す際に生じた[001]方向の結晶側面の微小劈開の模式図で、(c)は(a)の結晶に対応する  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の方位である。図 4-4(a)の上面は平坦で鏡面状な(100)面だった。図 4-4(b)に示すように、結晶側面の微小劈開は、(c)の方位図と対応して  $103.7^\circ$  の角度をもって(001)面と(100)面で形成されていた。

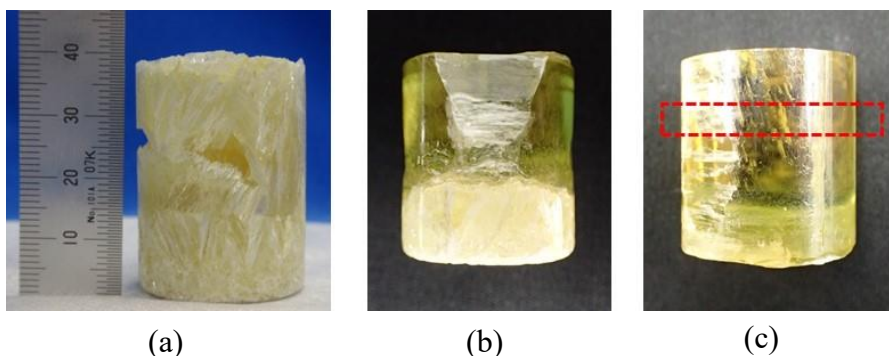


図 4-3 定径るつぼで育成した(a)多結晶、(b)途中から突然単結晶化した結晶と(c)種子無しで一方向凝固(100)面成長した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶

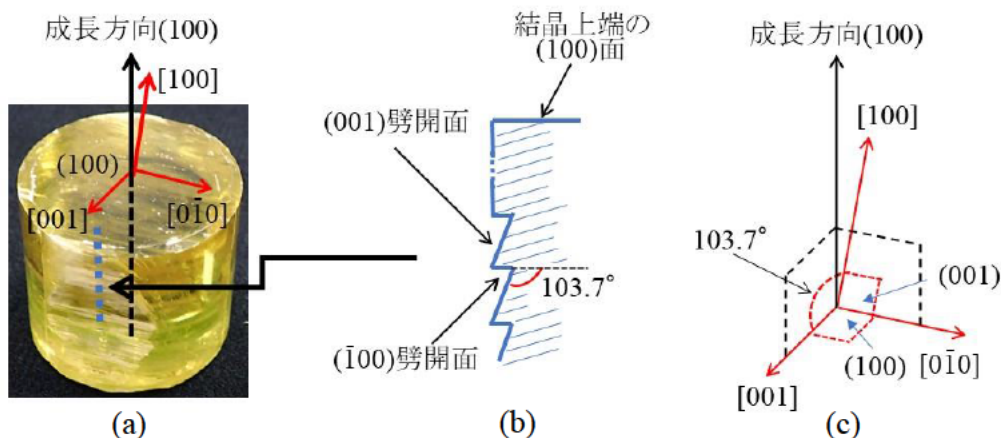


図 4-4 (a)種子無し一方向凝固(100)面成長単結晶の(b)側面の劈開面の様子  
と(c)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の方位図

図 4-3(c)の赤線の位置から評価用の(100)面ウェーハを切断し、両面鏡面研磨した後に評価したクロスニコール観察写真と透過および反射 X 線トポグラフ像を図 4-5 に示す。図 4-5(a)のクロスニコール写真より小傾角境界は観察されず、トポグラフ像でも単結晶であることが確認できた。図 4-5(b)の透過 X 線トポグラフ像でも小傾角境界はなく全面の回折像が得られている。VB 法で育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶以外に、透過 X 線トポグラフ像の報告はなく、一般的に  $10^4\sim 10^6/\text{cm}^2$  程度の転位密度であると回折する X 線が透過しないと言われていることから、VB 法

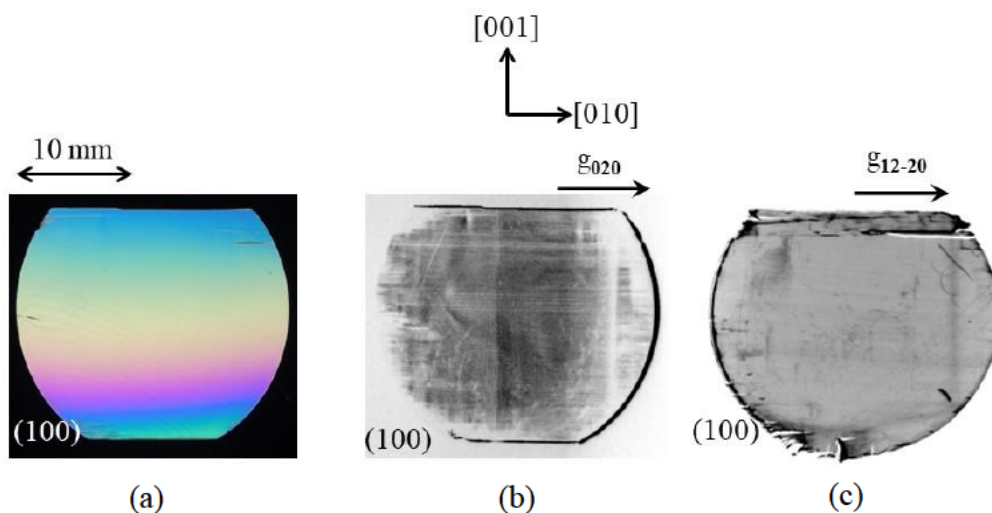


図 4-5 定径るつぼで育成したウェーハの(a)クロスニコール写真、(b)透過と  
(c)反射 X 線トポグラフ像



で育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は転位が少ないことを示している。ただ、ウェーハ外周部に白く抜けている部分があり、外周の一部に残留応力または転位等の構造欠陥があることが確認された。図 4-5(c)の反射 X 線トポグラフ像では局所的に強い歪があるが、全面から一様な X 線反射が検出された。透過 X 線トポグラフでは白く抜けた部分もきれいに X 線が反射したことから、表面の転位密度は少なく、面内の転位分布は比較的均一であると考えられる。

#### 4. 3. 2 細種子るつぼ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 育成結晶

図 4-6 に細種子るつぼで原料のみを全融解させて成長した直径 1-inch、定径部の高さ 22mm(種子部 10mm、増径部約 18mm の全長約 50mm)の結晶を示す。外觀からは定径るつぼで育成した一方向凝固による(100)面成長単結晶と同様な特徴が観察された。結晶上面は平らで、結晶側面には $\{100\}$ と $\{001\}$ 劈開面が見られた。種子結晶がなくともるつぼ底の結晶化開始から(100)面が自発的に成長した。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は増径可能な結晶であると結論できるとともに、これらの結果から、特定の方向に非常に強い成長速度異方性をもつことがわかる。

図 4-6 の赤線の位置から評価用のウェーハを切断し、両面鏡面研磨した。図 4-7 にクロスニコール観察写真と透過 X 線トポグラフ像を示す。図 4-7(a)のクロスニコール写真より、ウェーハ左側は単結晶であるのに対して、右側は赤い矢印で示す

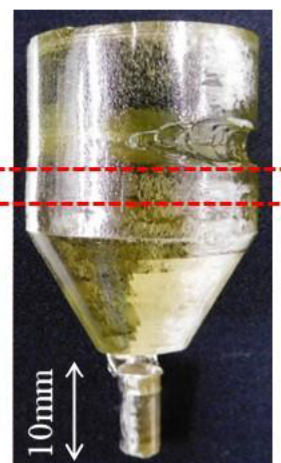


図 4-6 細種子るつぼにおいて種子無で一方向凝固(100)面成長した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶

ように、小傾角境界が観測された。図 4-7(b)の透過 X 線トポグラフ像では、全面 X 線が透過しているが、クロスニコル観察結果と同様に右半分は欠陥が観測された。細種子るつぼからの増径が要因のひとつかもしれないが、右半分だけに欠陥が形成された詳細な理由は不明である。

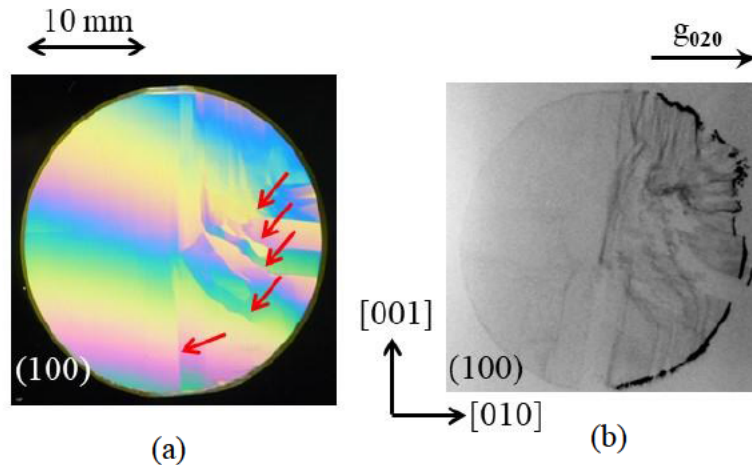


図 4-7 細種子るつぼで育成したウェーハの(a)クロスニコル写真と(b)透過 X 線トポグラフ像

#### 4. 3. 3 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の異方成長考察

図 4-8 に種子無しで成長した一方向凝固による(100)面成長単結晶の底面と側面の写真と成長の模式図を示す。図 4-8(a)のように底面には薄い層で針状結晶が  $\langle 010 \rangle$  方向に並んでいたと考えられる。それが突然単結晶に変化して成長した。佐々木らの MBE 法によるホモエピタキシャル成長の報告によれば[3]、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、(100)面の成長速度が最も遅く、(001)面は(100)面の約 9 倍、(010)面の成長速度が最も速く、(100)面の約 12.5 倍の成長速度である。バルクの結晶成長も同様な成長速度異方性をもつと仮定すれば、種子無しの場合、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶が優先的に(100)面で成長した理由は、以下のように推測できる。VB 法のるつぼ内で結晶成長する場合、成長界面付近の成長方向の温度勾配は比較的大きく、おそらく 10°C/cm はあると考えられるが、面内方向の温度勾配は小さく、おそらく 1°C/cm 未満(ほぼ均一)であったと推測される。過冷却状態の融液がるつぼ底部の中央近



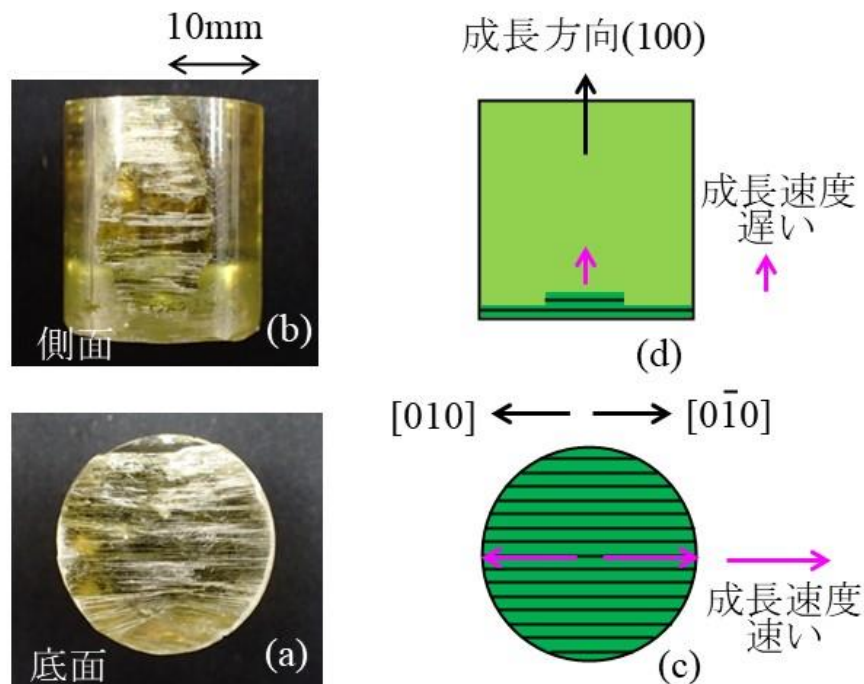


図 4-8 (a)種子無しの一方向凝固(100)成長結晶底面と(b)側面、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶の成長模式図(c)底面と(d)側面

くで核生成しマイクロサイズの結晶ができる。それが図 4-8(c)のように、温度勾配の大きい成長方向ではなく、温度勾配が小さい面内方向に成長するとともに、成長が速い $\langle 010 \rangle$ 方向に強制的に揃ったと考えられる。図 4-8(d)に示すように、 $\langle 010 \rangle$ 方向に揃った針状結晶が種子となり、最も成長が遅い(100)面が形成され、(100)面が成長せざるを得ない状況となり、成長面全体が(100)面のファセット成長になったと推察される。実際、図 4-8(b)の結晶は、結晶底部表面層のみに針状結晶の存在がある(図 4-8(a))ものの成長方向にわずか(1mm 以下)上にいくと、全面が(100)面の単結晶であることが確認できる。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の強い成長速度異方性により、種子結晶を用いなくても最も成長が遅い(100)面が優先的に形成され、単結晶成長したと考えられる。このように、バルクの成長においても MBE 法と同様の  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の強い成長速度異方性を確認することができた。

#### 4. 4 結晶中の欠陥評価結果

##### 4. 4. 1 定径るつぼ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 育成結晶

図 4-5 のウェーハ表面の均一性を確認するため、ウェーハの外周部と中心部で転位密度に差の有無があるか、光学顕微鏡を使用して、KOH 溶液によるエッチング後の表面のエッチピットと密度の分布を観測した。

図 4-9 に観察したエッチピットの写真を示す。図 4-9(a)がウェーハ表面の写真で、(b)は表面と同じ位置のウェーハ裏面の写真である。表面には 5-10 $\mu\text{m}$  程度の大きさの四角のエッチピットが点在していた。その中で、列をなしているような分布のエッチピットがあるが、裏面にも大きさは表面よりもやや小さいが、表面のエッチピットとほぼ対応して分布するエッチピットが確認された。これらのエッチピットは、この形状と分布から転位ピットであると推定し、この転位ピットのみを測定した。

また、図 4-10 に示すように転位ピットとは異なる特徴的な線状の欠陥が見られた。第 2 章の 2.6.1 で述べたように、以下、この線状の欠陥を線状欠陥(line-shaped defect)と呼ぶ。図 4-10(a)は KOH エッチング後のウェーハ表面に観察された線状欠陥の顕微鏡写真で、(b)は裏面の写真である。図 4-10(c)はウェーハ内部に観察された線状欠陥の顕微鏡写真である。線状欠陥は、エッチングせずとも観察することができ、内部の線状欠陥は直線状の散乱体として観測された。図 4-10(d)はウェーハ側面から見た(00 $\bar{1}$ )断面の線状欠陥の模式図を示している。この線状欠陥はすべて[010]方向に延伸しており、長さは 20-150 $\mu\text{m}$  程度であった。ウェーハ表面の線状欠陥は[010]方向に、ウェーハ裏面の線状欠陥は[0 $\bar{1}$ 0]方向にそれぞれ尾を引くように見えるのは、結晶を切断してウェーハを得る際に、{100}面の強い劈開を避けるため、(100)面から数度傾けて切断しているためである。図 4-10(a)、(b)および(c)の観察結果から、ウェーハ表面、裏面および内部に見える線状欠陥は図 4-10(d)の模式図のように整理できる。表面と裏面に露出している線状欠陥は実線で、内部に見える線状欠陥は点線で示した。

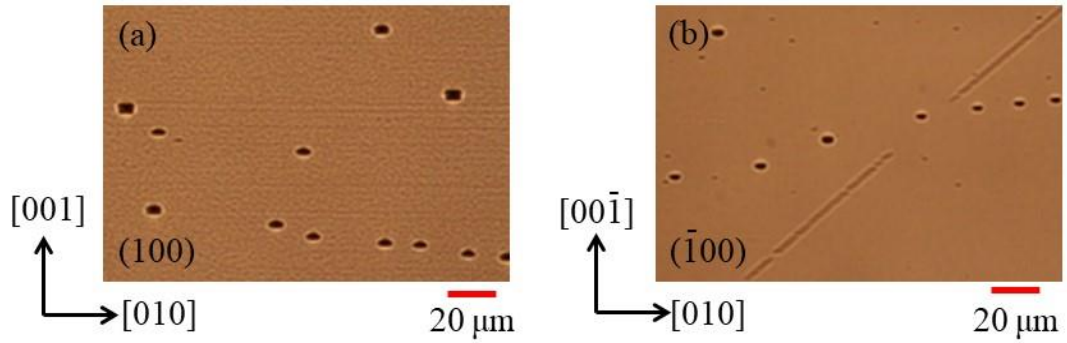


図 4-9 (a)ウェーハ表面と(b)裏面において観察した転位ピット

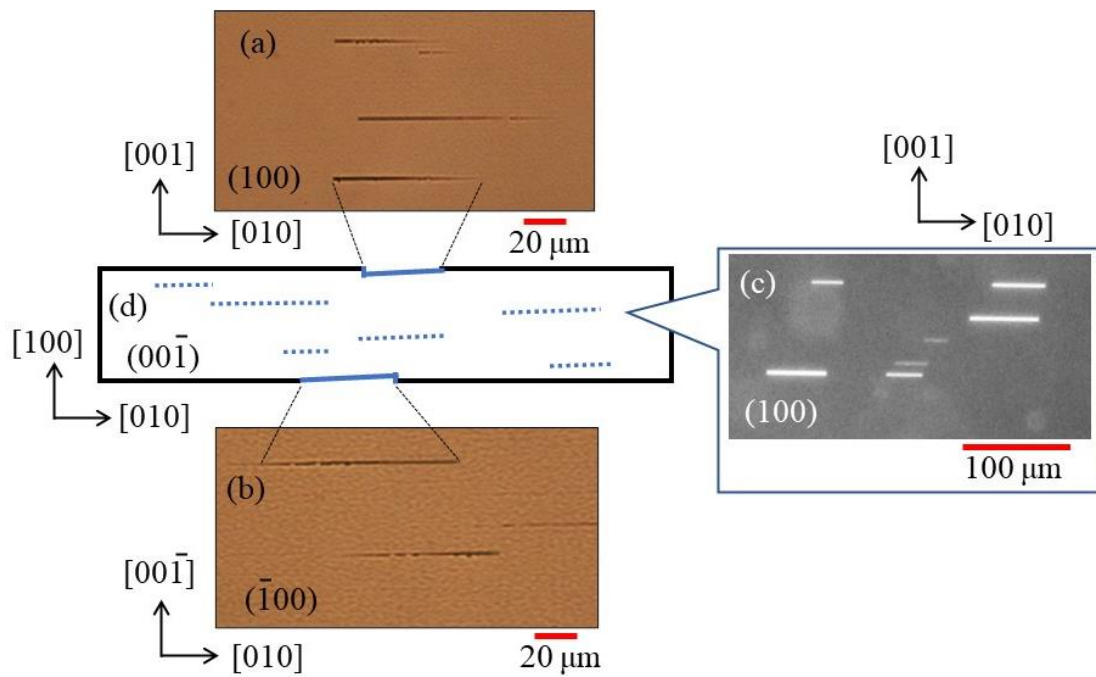


図 4-10 線状欠陥を顕微鏡で観察した(a)ウェーハ表面、(b)裏面、(c)内部および(d)ウェーハ側面から見た線状欠陥の模式図

これらの転位ピットと線状欠陥の密度は、 $850 \times 1280 \mu\text{m}^2$  の領域で測定し、図 4-11 に示す 9 つの位置を観察して、面内の分布を測定した結果を表 4-1 に示す。観測した視野においてエッチピットが 1 個あると密度は  $1.0 \times 10^2/\text{cm}^2$  と換算されることから、エッチピットが 0 個であった箇所は " $<1.0 \times 10^2/\text{cm}^2$ " と表記した。さらに、図 4-11 の点線 AA' と BB' に沿った 5 つの位置で同様に観察し、半径方向の分布を確認した結果を図 4-12 に示す。

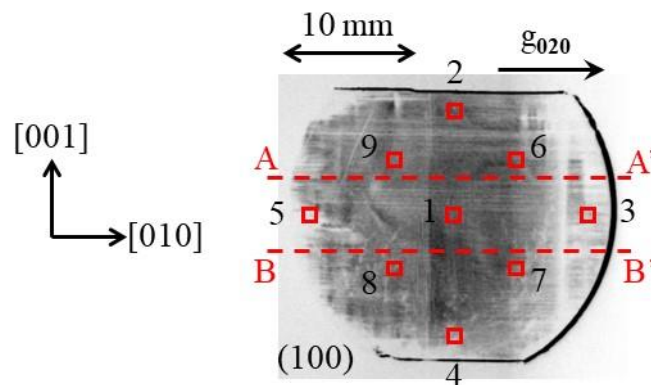


図 4-11 定径るつぼで育成したウェーハの KOH エッチング後における観測位置

表 4-1 より転位ピットと線状欠陥の平均密度はそれぞれ  $2.3 \times 10^3/\text{cm}^2$  と  $4.6 \times 10^2/\text{cm}^2$  だった。これは、CZ 法や EFG 法で育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶以上の品質である。これは図 4-5(b)の透過 X 線トポグラフ像が得られた結果と矛盾しない。表 4-1 と図 4-12 の点線 AA' と BB' に沿って測定した転位ピット密度から、ウェーハ外周に転位が集中していることはなく、外周と中心で均一な分布であることを示している。このことは、図 4-5(c)の反射 X 線トポグラフ像のコントラストと一致している。るつぼ内で成長した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は、るつぼ内壁に接触した状態で室温まで冷却されたにもかかわらず、結晶外周部で転位密度が増加する傾向はなかった。第 3 章でも述べたように、るつぼを剥いた結晶の表面は光沢があり輝いていたことから、るつぼと  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  との反応はなく、冷却過程で成長結晶に機械的な損傷を与えずに使用できた結果と矛盾していない。

表 4-1 定径るつぼで育成したウェーハの転位ピット密度と線状欠陥密度

測定位置	転位ピット密度 (個/cm <sup>2</sup> )	線状欠陥密度 (個/cm <sup>2</sup> )
1	$2.5 \times 10^3$	$< 1.0 \times 10^2$
2	$4.0 \times 10^2$	$1.5 \times 10^3$
3	$3.1 \times 10^3$	$1.0 \times 10^2$
4	$9.0 \times 10^3$	$3.0 \times 10^2$
5	$3.0 \times 10^2$	$< 1.0 \times 10^2$
6	$6.0 \times 10^2$	$1.5 \times 10^3$
7	$2.9 \times 10^3$	$5.0 \times 10^2$
8	$1.7 \times 10^3$	$2.0 \times 10^2$
9	$< 1.0 \times 10^2$	$< 1.0 \times 10^2$
平均	$2.3 \times 10^3$	$4.6 \times 10^2$

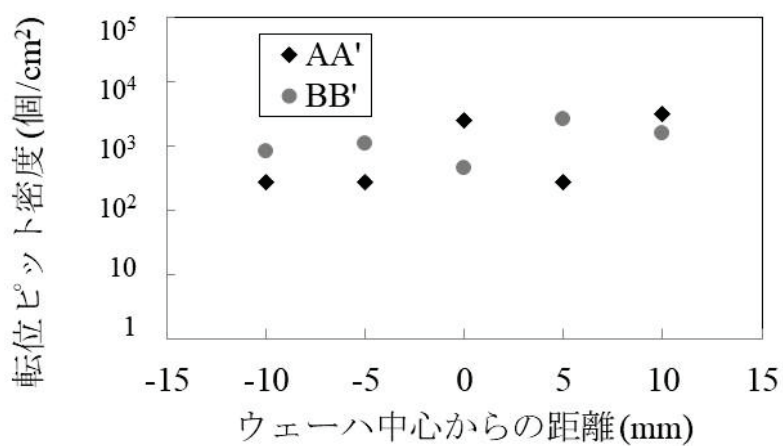


図 4-12 半径方向の転位ピット分布

#### 4. 4. 2 細種子るつぼ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 育成結晶

細種子るつぼで成長した一方向凝固(100)面成長結晶は、ウェーハ左側のみ単結晶であった。そのため、図 4-13 に示す 6 つの位置、すなわち単結晶側の転位と線状欠陥を観測した。KOH 溶液によるエッチング後に転位ピットと線状欠陥密度を測定した結果を、表 4-2 にまとめた。転位ピットの平均密度は  $2.9 \times 10^4/\text{cm}^2$  だった。線状欠陥は非常に少なく、図 4-13 の赤丸の領域にのみ観測された。

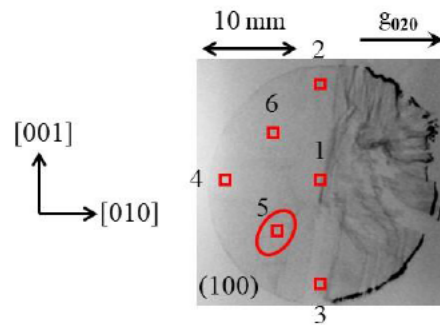


図 4-13 細種子るつぼで育成したウェーハの KOH エッチング後における観測位置

表 4-2 細種子るつぼで育成したウェーハの転位ピット密度と線状欠陥密度

測定位置	転位ピット密度 (個/cm <sup>2</sup> )	線状欠陥密度 (個/cm <sup>2</sup> )
1	$3.6 \times 10^4$	$<1.0 \times 10^2$
2	$1.5 \times 10^4$	$<1.0 \times 10^2$
3	$4.4 \times 10^4$	$<1.0 \times 10^2$
4	$1.9 \times 10^4$	$<1.0 \times 10^2$
5	$3.4 \times 10^4$	$3.0 \times 10^2$
6	$2.8 \times 10^4$	$<1.0 \times 10^2$
平均	$2.9 \times 10^4$	$0.5 \times 10^2$

#### 4. 4. 3 転位ピットと線状欠陥密度の差

表 4-1 と表 4-2 から、定径るつぼで育成したウェーハの転位密度は細種子るつぼで育成したウェーハよりも明らかに少なく、線状欠陥は細種子るつぼで育成したウェーハのほうが少なかった。これらは、各ウェーハの成長条件の違いで説明することができる。

図 4-3(c)の定径るつぼで育成した結晶は  $1.5^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の温度降下速度で育成し、図 4-6 の細種子るつぼで育成した結晶は  $0.75^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の温度降下速度で育成した。評価した定径るつぼで育成したウェーハ(図 4-5)と細種子るつぼで育成したウェーハ(図 4-7)の成長速度は、4.2.1 で述べたように温度分布と炉内の温度降下速度から、それぞれ  $3.3\text{mm}/\text{h}$  と  $1.1\text{mm}/\text{h}$  と算出できる。融液が全長固化した後の冷却工程中の温度勾配も炉内温度分布からそれぞれ  $4.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  と  $7.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  と算出でき、表 4-3 にまとめた。温度勾配は定径るつぼで育成したウェーハに対して、細種子るつぼで育成したウェーハのほうが約 1.6 倍大きかった。一般的に転位は、高温下における結晶内の温度差により結晶が収縮・膨張しそれに起因する熱応力によって生じる。このことから、温度勾配が大きいウェーハのほうが転位が多く発生したと考えられる。成長速度は定径るつぼで育成したウェーハのほうが 3 倍速

表 4-3 定径るつぼと細種子るつぼで育成した一方向凝固(100)面成長結晶の評価ウェーハの温度勾配と成長速度

	定径るつぼで育成した結晶のウェーハ	細種子るつぼで育成した結晶のウェーハ
育成時の炉内温度降下速度	$1.50^{\circ}\text{C}/\text{h}$	$0.75^{\circ}\text{C}/\text{h}$
算出した成長速度	$3.3\text{mm}/\text{h}$	$1.1\text{mm}/\text{h}$
算出した温度勾配	$4.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$	$7.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$

かった。成長速度が速かった定径るつぼで育成したウェーハのほうが線状欠陥は多く、細種子るつぼで育成したウェーハにほとんど観察されなかったことから、成長速度が関係していると考えられる。

#### 4. 4. 4 線状欠陥の形状と形成機構

$\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶特有の欠陥であると見られる線状欠陥であるが、EFG法で育成した  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶中にも同一の線状欠陥が報告されている[5-7]。中居らはナノパイプ(Nano-pipe)と名付けており、(010)面で観察したエッチピットを $[\bar{1}0\bar{2}]$ 方向からTEMで断面を観察し、[010]方向に延伸する、幅  $0.1\mu\text{m}$ 、長さ  $15\mu\text{m}$  以上の周囲に歪みのない中空であると示した[6]。花田らはナノメータサイズの溝(Nanometer-sized groove)と呼称しており、(010)面をSEMで観察し、[010]方向に延伸していること、[001]方向に  $0.05\text{-}1.2\mu\text{m}$  の長さがあり、[100]方向は  $0.04\mu\text{m}$  よりも大きい長さをもっていると報告している[7]。花田らは(010)面から観察しているため[7]、[001]方向と[100]方向の線状欠陥の長さは正確であると考えられる。本章では線状欠陥を(100)面から観察しているため、[010]方向の延伸する長さは最も正確に観察できていると考えられる。中居ら[6]と花田ら[7]の報告と本章における線状欠陥の観察結果を表 4-4 にまとめた。また、この結果から線状欠陥のイメージ図を図 4-14 に示す。

中居らのナノパイプは空洞で歪みを有しないとの TEM、EDS および X 線解析による報告[6]同様、本章で観察した線状欠陥も X 線解析によって明瞭に検出されなかった。しかし、光学的に不均一な欠陥として感度よく検出された点から、線状欠陥は、転位とは異なる欠陥であり、成長界面を介して融液から結晶中に取り込まれたマイクロボイドから形成された空洞(Negative crystal)[8]であると推測している。マイクロボイドは高温で  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  融液の分解によって生成したガス、偏析による不純物の蓄積などによる過冷却によって形成される。サファイアの成長においても同様な現象が報告されている[9,10]。マイクロボイドは、内壁の表面張力により変形した球で中空[11,12]であるが、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の場合は、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の非常に強い成長速度異方性により図 4-14(a)のような[010]方向に長い(100)面と



表 4-4 線状欠陥報告のまとめ

	本研究	Nakai et al.[6]	Hanada et al.[7]
結晶育成方法	VB	EFG	EFG
観察方法	光学顕微鏡	TEM	SEM
観察面の方位	(100)	(010)と $[\bar{1}0\bar{2}]$	(010)
$\langle 100 \rangle$ 方向の長さ	-	0.1 $\mu\text{m}$	<0.04 $\mu\text{m}$
$\langle 010 \rangle$ 方向の長さ	20-150 $\mu\text{m}$	>15 $\mu\text{m}$	<0.03 $\mu\text{m}$
$\langle 001 \rangle$ 方向の長さ	-	0.1 $\mu\text{m}$	0.05-1.2 $\mu\text{m}$
呼称	線状欠陥 (Line-shaped defect)	ナノパイプ (Nano-pipe)	ナノメータサイズの溝 (Nanometer-sized groove)

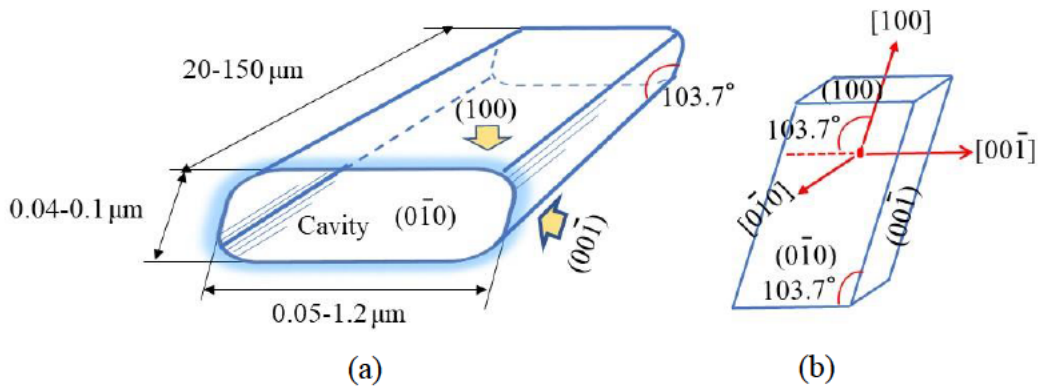


図 4-14 (a)線状欠陥のイメージ図(推測)と(b)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶単位格子構造

(001)面で形成された薄平板状の空洞になったと考えられる。X. B. Hu らが  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ (LBO)結晶内の Negative crystal の形成について、過冷却度が高くホスト結晶内壁に沿って結晶化、異方成長速度と結晶構造によりホスト結晶と似た形状になると報告しており[8]、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶も線状欠陥は同様な形成機構であると考

えられる。図 4-14(a)のように線状欠陥は[010]方向の長さが最も長く、[001]方向は中間の長さ、[100]方向が最も短いとイメージでき、図 4-14(a)と(b)の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶単位格子構造とを比較すると、各面がつくる角度は同じであるが、各面の間隔は逆相関の関係にあることがわかる。これらのことから、線状欠陥の各辺の長さが、成長速度異方性と強く関連していると言える。

定径るつぼで育成したウェーハと細種子るつぼで育成したウェーハの線状欠陥密度は、結晶成長速度に依存していることから、線状欠陥の形成が  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  自体の成長速度異方性に強く関連している推測は、実験結果と一致したと言える。これらの実験結果から、線状欠陥の形成は、結晶育成条件の制御によって抑制できることを示唆している。

#### 4. 5 融液密度

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の固体密度は  $5.5\sim 6.0\text{g/cm}^3$  程度の報告がいくつかあり [13-15]、VB 炉で育成した単結晶から算出した固体密度も同程度の値となっている。しかし、融液密度は明らかにされていない。図 4-3(a)のような多結晶が成長する場合、るつぼ内の融液が、過冷却により、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点以下になっても固化が始まらず、ある程度温度が下がると一気に固まる現象が起きて多結晶となる。第 3 章の融解温度測定実験で融液が固化する際の発熱反応を示したが、図 4-3(a)の多結晶の育成時にもこの発熱反応があり、測定温度が急激に上昇する様子が観測された。仮に発熱反応時に融液がすべて固化したとすると、固化した多結晶の高さが融液状態での液面高さと同じと考えられる。したがって、急激に固化したためにこの多結晶の高さは融液と同じ高さであると考えられる。この多結晶には所々に空洞が見られ、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は融液よりも固体のほうが密度は高いことが伺える。

一方、図 4-3(c)の単結晶が成長した場合、育成後の内壁には、単結晶上面よりも上の位置に融液が触れていた痕跡が見られた。この痕跡の様子を図 4-15 に示す。図 4-15(a)の写真と(b)の模式図のように、単結晶上面から数ミリ上のるつぼ内壁に薄い板状の結晶が観察された。薄い板状結晶の外観は、図 4-15(b)の板状結晶の下の単結晶と同じ向きで  $\langle 010 \rangle$  方向に針状結晶が並んで形成されており、

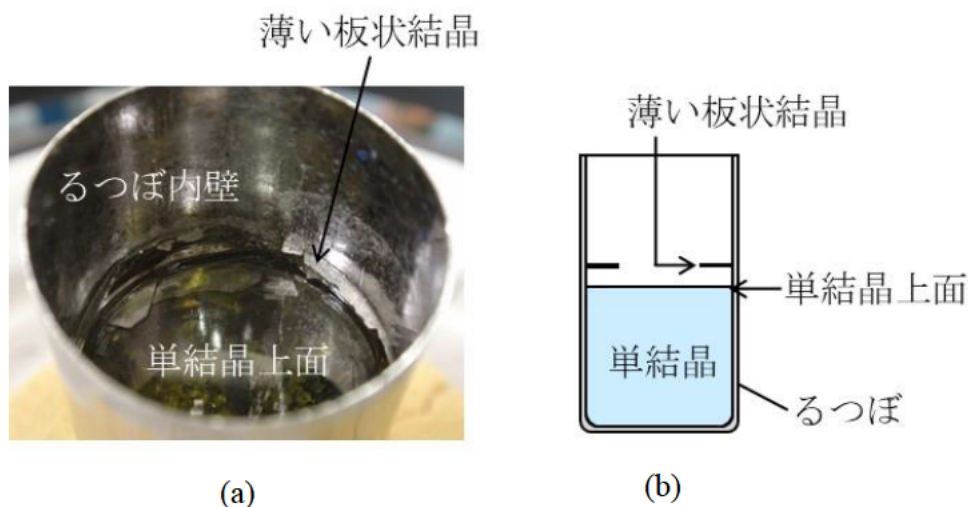


図 4-15 (a)るつぼ内の単結晶上面と薄い板状結晶の様子と(b)模式図

下の単結晶と同じ方位で成長していることが伺えた。大きいものはるつぼ壁から内側へ 5mm 以上の幅をもつ。薄い板状結晶が成長した詳細は不明であるが、結晶が成長するきっかけとなる融液がなければ成長しないと考えられることから、融液は薄い板状結晶付近まで達していたと考えた。このことから、多結晶同様に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は固化すると体積収縮していると考えられる。この2つの実験結果から、観察された融液の高さ(cm)を元に、式(4-1)から融液の体積( $\text{cm}^3$ )を算出し、充填した原料の重量(g)から融液密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )を見積もった。育成後の結晶重量ではなく充填時の原料の重量で算出した理由は、結晶をるつぼから取り出すときに、るつぼを剥く際の劈開などにより結晶自体の重量が減っていることから、充填時の原料の重量のほうがより正確な値であると判断した。

$$V = \pi r^2 h \quad \text{式(4-1)}$$

ここで、 $V$ は体積  $\text{cm}^3$  で、 $r$  は半径  $\text{cm}$  で  $h$  は高さ  $\text{cm}$  である。図 4-3(a)の多結晶より、るつぼ内の融液直径は 2.5cm、高さ 3.7cm より、融液の体積は約  $18.2\text{cm}^3$  と算出された。充填した原料の重量 90.7g から、融液密度は約  $4.98\text{g}/\text{cm}^3$  と推定された。図 4-3(c)の単結晶育成時の図 4-15 のるつぼ内壁の薄い板状の結晶より、この位置まで融液が達していたと推定し、同様に融液密度を算出した結果、約

4.96g/cm<sup>3</sup>となった。2つの結晶における融液密度算出結果に差はないことから、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融液密度は5.0g/cm<sup>3</sup>程度であると考えられる。

結晶の融液密度は、るつぼ内で育成するVB法においては重要な値である。今回算出した融液密度は、結晶育成時の状況から考えられる参考値であり正確な値とは言えないが、この融液密度の算出により、るつぼから融液を溢れさせない充填時の焼結原料の形状や重量を考慮した原料の用意や、るつぼの高さの設計に役立った。

#### 4. 6 まとめ

本章では、第3章で作製した定径るつぼと細種子るつぼを用いて原料のみを充填しVB炉における $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶育成を行った。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の強い成長速度異方性により、種子無しでも(100)面が優先的に成長し単結晶化することがわかった。バルクの結晶において、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の強い成長速度異方性を確認できた。また、定径だけでなく細種子るつぼでも単結晶育成でき、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は増径可能な結晶であることが判明した。

育成した2種類の結晶から各評価用のウェーハを切り出し、KOH溶液によるエッチングにより転位ピットと、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>特有の[010]方向に延伸する線状欠陥を観察した。転位ピット密度は多くとも10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>/cm<sup>2</sup>台で、線状欠陥密度は10<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>台であり、CZ法やEFG法で育成した $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶よりも高品質といえる。半径方向の転位ピットの分布観測により、外周と中心で分布差がないことから、冷却工程においてるつぼから結晶への機械的ダメージを与えていないことを確認した。線状欠陥は $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の非常に強い成長速度異方性により[010]方向に長く、(100)面と(001)面で形成された薄平板状の空洞(ボイド)であると推定された。転位ピットは温度勾配により増減できること、線状欠陥は結晶成長速度に関連して発生することが推測され、結晶育成条件の制御によって抑制できる可能性を示した。

また、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は固体よりも液体のほうが体積膨張することがわかり、融液密度は5.0g/cm<sup>3</sup>程度であると見積もった。

#### 4. 7 参考文献

- [1] S. Geller, Crystal Structure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, J. Chem. Phys. 33 (3) (1960) 676-684.
- [2] G. Katz and R. Roy, Flux Growth and Characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals, J. Am. Ceram. Soc. 49 (3) (1966) 168-169.
- [3] K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Víl ora, K. Shimamura, and S. Yamakoshi, Device-Quality  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Epitaxial Films Fabricated by Ozone Molecular Beam Epitaxy, Appl. Phys. Express 5 (2012) 035502.
- [4] A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Y. Yamaoka, T. Masui, and S. Yamakoshi, High-quality  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by edge-defined film-fed growth, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 1202A2.
- [5] O. Ueda, N. Ikenaga, K. Koshi, K. Iizuka, A. Kuramata, K. Hanada, T. Moribayashi, S. Yamakoshi, and M. Kasu, Structural evaluation of defects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by edge-defined film-fed growth process, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 1202BD.
- [6] K. Nakai, T. Nagai, K. Noami, and T. Futagi, Characterization of defects in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 051103.
- [7] K. Hanada, T. Moribayashi, T. Uematsu, S. Masuya, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Observation of nanometer-sized crystalline grooves in as-grown  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 030303.
- [8] X. B. Hu, S. S. Jiang, X. R. Huang, W. Zeng, W. J. Liu, C. T. Chen, Q. L. Zhao, J. H. Jiang, Z. G. Wang, Y. L. Tian, Y. Han, The formation mechanisms of dislocations and negative crystals in LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> single crystals, J. Cryst. Growth 163 (1996) 266-271.
- [9] K. Wada and K. Hoshikawa, Interface Growth Feature and Voids in Sapphire Ribbon Crystals, Jpn. J. Appl. Phys. 17 (2) (1978) 449-450.
- [10] V. A. Tatarchenko, T. N. Yalovets, G. A. Satunkin, L. M. Zatulovsky, L. P. Egorov, and D. Ya. Kravetsky, Defects in Shaped Sapphire Crystals, J. Cryst. Growth 50 (1980) 335-340.

- [11] A. V. Zhdanov, G. A. Satunkin, V. A. Tatarchenko, and N. N. Talyanskaya, Cylindrical Pores in a Growing Crystal, *J. Cryst. Growth* 49 (1980) 659-664.
- [12] V. A. Tatarchenko, Cylindrical pores in a growing crystal, *J. Cryst. Growth* 143 (1994) 294-300.
- [13] E. G. Víl ora, S. Arjoca, K. Shimamura, D. Inomata, and K. Aoki,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs & LDs, and potential for next generation of power devices, *Proc. of SPIE* 8987 (2014) 89871U.
- [14] H. Zhang, H. L. Tang, N. T. He, Z. C. Zhu, J. W. Chen, B. Liu, and J. Xu, Growth and physical characterization of high resistivity Fe:  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals, *Chin. Phys. B* 29 (8) (2020) 087201.
- [15] Q. An, and G. Li, Shear-induced mechanical failure of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from quantum mechanics simulations, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 144113.

## 第 5 章

### VB 法による $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶育成における種子付け方位制御

#### 5. 1 緒言

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  は現在パワーデバイスとしての使用可否を検討されている段階であり、特定の結晶方位に限定されているわけではなく、様々な方位の結晶が必要である。第 4 章では種子結晶を用いずとも原料のみを全融解すると優先的に(100)面が成長した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶が得られることを示したが、(100)面だけでなく、種子付けにより方位制御した様々な方位の結晶育成が求められる。また、工業的観点から、大口径化できること、円形のウェーハが得られることが重要であると考えられる。現在報告のある  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶の成長方向、ウェーハの形状と大きさについては第 2 章で示した。FZ 法では $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ の方位の育成に成功しており、1-inch 未満であるが 3 つの方位の円形ウェーハを得ることに成功している[1]。しかし 1-inch 以上の報告はない。CZ 法では[010]方向の育成報告しかなく[2-5]、様々な方位の円形のウェーハを得ることは困難であると考えられる。EFG 法で育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は最大 4-inch の(001)面ウェーハが販売されているが[6]、[010]方向の育成報告しかなく、(010)面の円形のウェーハの実現はされていない。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶をパワーデバイスに適用するには、転位やボイドなどの高密度の結晶欠陥がリーク電流の通過につながる可能性があり、そのような欠陥の標準的な評価手法が必要である。

本研究における VB 法での  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成は、るつぼ内で結晶育成を行うことから、種子付けによる方位制御ができ、様々な方位の円柱状結晶を成長させることにより、方位を選ばず円形のウェーハが得られる可能性がある。また、2-inch の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の報告もしていることから[7,8]、大口径化もできる技術という強みもある。

本章では、第 4 章で育成した一方向凝固(100)面成長  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶から様々な方位の種子結晶を作製し、種子付けによる方位制御育成を結果について述べる。得られた各方位の単結晶を切断し、一般的に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の評価手法として使わ

れている  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液を用いてエッチングし、方位ごとのエッチピットの形状および各方位の結晶における線状欠陥の特徴を観察した。

## 5. 2 実験方法

### 5. 2. 1 結晶育成方法と評価方法

図 5-1(a)に第 4 章で育成した単結晶と方位を示す。種子無しで育成した一方向凝固(100)面成長  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶から、図 5-1(b)の模式図に示すように(100)、(010)および(001)面の種子結晶を切り出した。いずれの種子結晶も形状は 3.4mm 角で高さ 10mm である。また、任意の方位の種子結晶も同様にして得られる。また図 5-1(c)に細種子るつぼを、(d)にるつぼ内の充填の模式図を示す。第 4 章で述べた結晶育成方法と同様に、適度な炉内位置にるつぼを設置し、全原料と種子結晶の上部が融解する温度まで上げ、融液と種子結晶がなじむまで 1 時間保持して種子付けした後、加熱電力を一定の速度で降下させ炉内温度を下げて結晶成長させた。結晶全長が固化したであろう温度まで下げた後、加熱電力をさらに一定の速度で降下させ炉内温度を室温まで下げた。育成した結晶の成長速度は 1~5mm/h 程で、温度分布と炉内の温度降下速度から算出した。(100)、(010)および

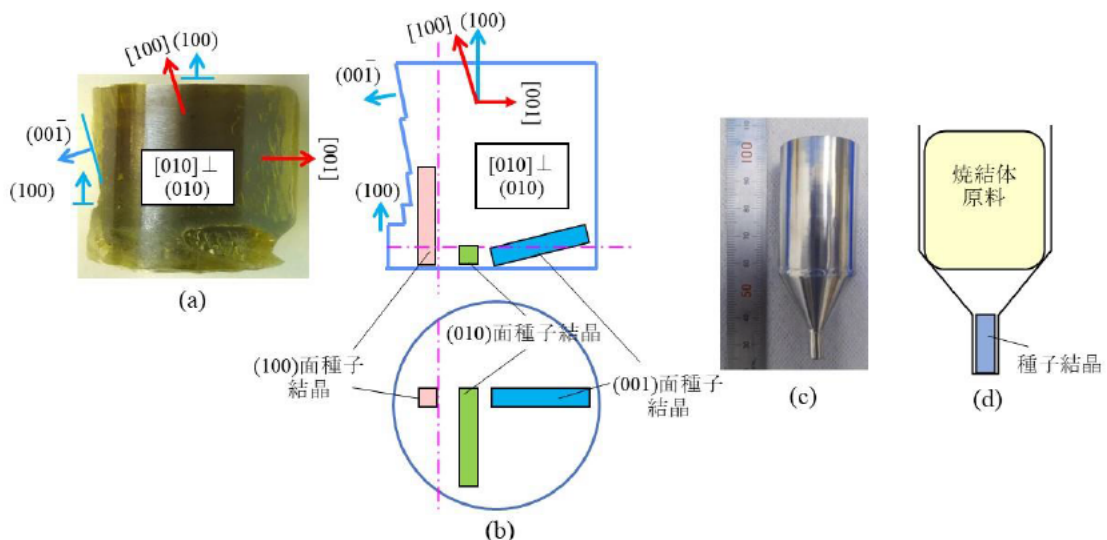


図 5-1 (a)種子無しで育成した一方向凝固(100)面成長  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶、(b)3.4mm 角の種子結晶の切り出し模式図、(c)細種子るつぼおよび(d)るつぼ内に種子結晶と原料を充填した様子



(001)面の種子結晶を用いて種子付け育成した3つの結晶は同じ実験条件で行い、各結晶の種子付け温度は±1°C以内で制御した。

得られた結晶の欠陥評価のために、定径部は横方向に、増径部と種子部は縦方向に切断し、両面を研磨して厚さ 0.7~0.8mm の鏡面ウェーハに仕上げた。種子付け方位制御育成の確認のため、X線回折装置(Rigaku SmartLab)でオフ角の測定を行い、各ウェーハの面の傾きを測定した。直交した2枚の偏光板の間にウェーハを配置したクロスニコル観察で小傾角境界(low-angle grain boundaries : LAGBs)を評価し、透過(MoK $\alpha$ 、55kV、300mA)および反射(CuK $\alpha$ 、40kV、2mA)X線トポグラフにおいても小傾角境界の評価を行った。またグリーンレーザーを照射した光散乱を利用して、種子付け界面形状の観察をした。

#### 5. 2. 2 選択エッチングと欠陥観察方法

両面鏡面に仕上げた(100)、(010)および(001)面ウェーハを、140°Cの 85wt% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液[9-11]で3枚同時にエッチングした。図 5-2(a)にエッチング中の写真を、(b)に模式図を示す。図 5-2(b)のように、オイルバス内に H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液を注いだ PTFE ビーカーを設置してエッチング実験を行った。オイルバス内にはオイルが注いであり、このオイルを温めて攪拌することで PTFE ビーカー内の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液を温めた。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液温度が 140°Cになるようオイルの温度を設定した。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液温度が 140°Cで安定した後、白金線でウェーハ側面を支えた状態で吊るした3枚のウェーハを同時に H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液へ浸漬した。白金線はウェーハ側面だけに触れており、ウェーハの表面と裏面には触れていない。実験中、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液をマグネティックスターラーで攪拌した。0.5、0.5、1 および 2 時間の計 4 時間、4 回エッチングを繰り返した。各エッチング時間後には、ウェーハの厚さと重量を測定するとともに出現したエッチピットを観察した。140°Cの H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> エッチングにより(100)、(010)および(001)面のエッチピットの形状や密度を評価した。エッチング後に出現したエッチピットの測定にはレーザー顕微鏡(Keyence VK-9510)を用

いた。3つの結晶の線状欠陥の形状と密度や分布は光学顕微鏡(Keyence VHX-5000)を用いて観察し、ウェーハ内部にある線状欠陥を観測した。

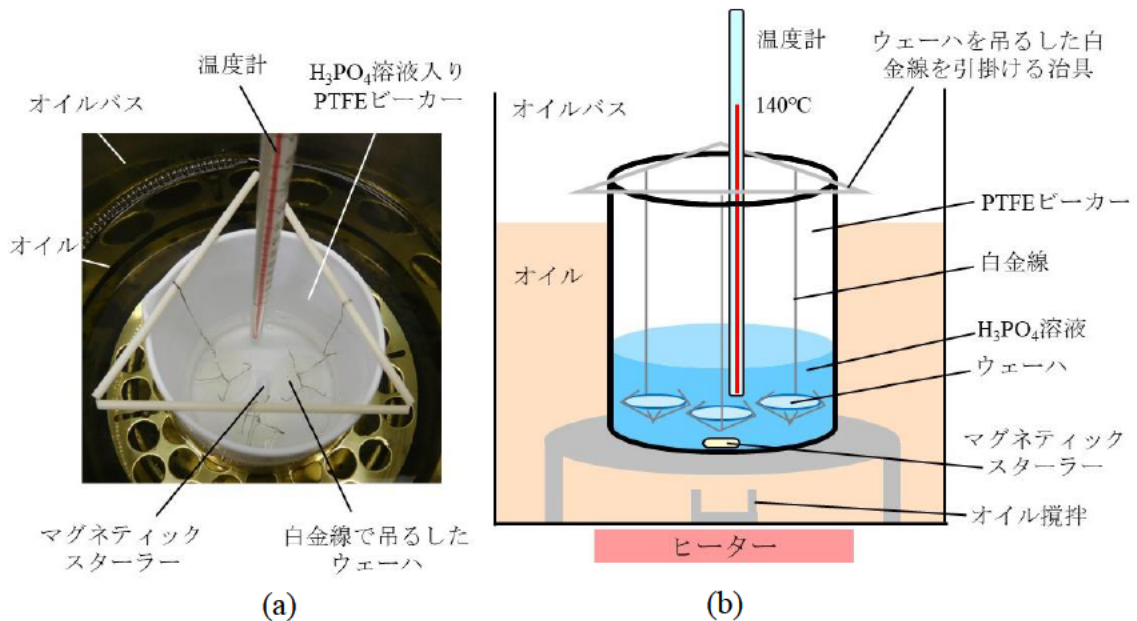


図 5-2 (a)140°Cにおける H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> エッチングの様子と(b)模式図

### 5. 3 結晶育成結果

#### 5. 3. 1 種子付け β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 育成結晶の外観

細種子るつぼにおいて、(100)、(010)および(001)面の種子結晶を用いて方位制御育成した結晶の写真を図 5-3 に示す。図 5-3(a)は(100)種子結晶で種子付けした結晶で、(b)は(010)種子結晶で種子付けした結晶、(c)は(001)種子結晶で種子付けした結晶で、種子部約 10mm、増径部約 18mm、定径部約 12mm の全長約 40mm の結晶である。以下、種子付け育成した結晶は、それぞれ(100)結晶、(010)結晶、(001)結晶と表記する。各結晶の底面(種子結晶側)写真が図 5-3(d)、(e)および(f)である。3つの結晶ともクラックなどはなく、特に(100)と(001)結晶の表面は光沢があり輝いていた。(100)と(001)結晶の種子部分は、るつぼから結晶を取り出す際に劈開により折れた。図 5-3(d)と(f)の結晶底面写真の中心に見られる円は、種子が折れた部分で、それぞれ $\bar{1}00$ と $00\bar{1}$ の面であり、この円の両側の矢印部分

には $\{100\}$ と $\{001\}$ 面の劈開によって形成されたラインが両方の結晶にはっきりと観察できる。一方、図 5-3(b)の(010)結晶の場合は、種子部は劈開せずにつぼから取り出すことができた。定径部の外周には針状結晶が観察された。これは、つぼを剥がして結晶を取り出したときに、(010)面に垂直な方向にある $\{100\}$ と $\{001\}$ 面に微小な劈開が生じたことで起きたものである。図 5-3(e)のように、(010)結晶の増径部は劈開もなく光沢があり輝いている。図 5-4 に 3 つの結晶の上端(最終固化面)を示す。図 5-4(a)、(b)および(c)はそれぞれ(100)、(010)および(001)結晶の上端の写真で、それに対応する断面模式図が(d)、(e)および(f)である。(100)と(001)結晶の上端は平坦になったのと同様に、(010)結晶の上端は凹凸のある表面となった。種子無しでも優先的に(100)面成長したように、3 つの結晶の外観は、それぞれ  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の強い成長速度異方性を反映していた。また、外観観察では育成した結晶に双晶は見られなかった。

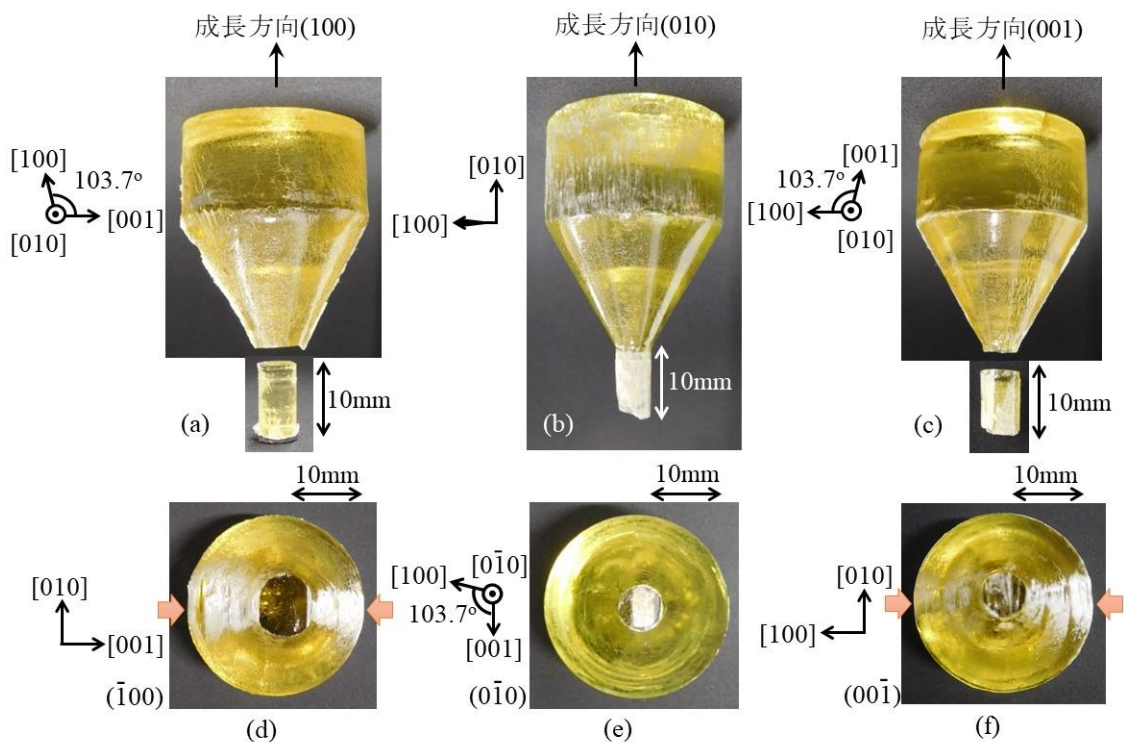


図 5-3 種子付け育成した(a)(100)、(b)(010)と(c)(001)結晶および(d)(100)、(e)(010)と(f)(010)結晶の底面

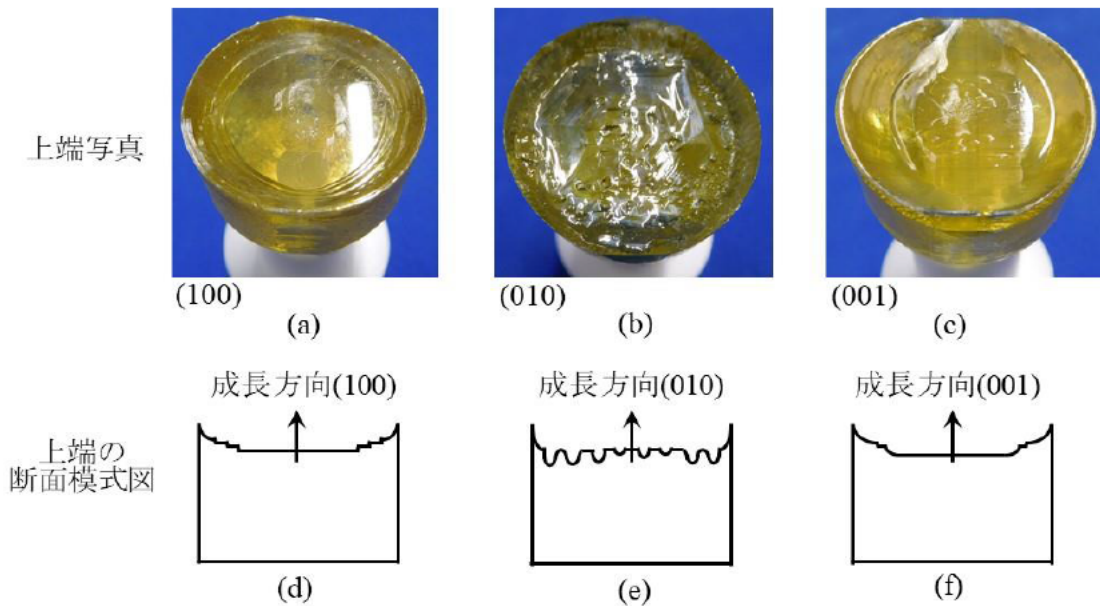


図 5-4 種子付け育成した(a)(100)、(b)(010)と(c)(001)結晶の上端および(d)(100)、(e)(010)、(f)(010)結晶の上端断面模式図

### 5. 3. 2 種子付け状況と結晶性評価

図 5-5(a) は、(100)結晶の種子部を縦に切断し、両面鏡面ウェーハにしてグリーンレーザーを照射することで種子付け界面形状の観察を行った写真である。図 5-5(b)は対応する模式図である。赤い矢印は種子付け界面頂点を示し、その下は元々の種子結晶であり、矢印よりも上は成長結晶である。種子付け界面は、成長方向に対して上に凸の形状であり、種子付け界面頂点は、種子結晶底面から約 7mm の位置にあった。(010)と(001)結晶も同様に観察しており、それぞれ約 6mm と 8mm の位置に種子付け界面頂点があった。3 つの結晶とも種子付け界面形状に差はなかった。高さ 10mm の種子結晶の一部を融解し、種子付けできたことを確認した。さらに、図 5-3(a)、(b)および(c)の定径部を切断し円形のウェーハを得た後、X 線回折によりウェーハのオフ角測定を行った結果、(100)、(010)および(001)面ウェーハとも傾きは $\pm 1^\circ$ 程度であった。これにより種子付けによる方位制御の成功を確認できた。図 5-6(a)が(100)、(b)が(010)で(c)が(001)面の円形ウ



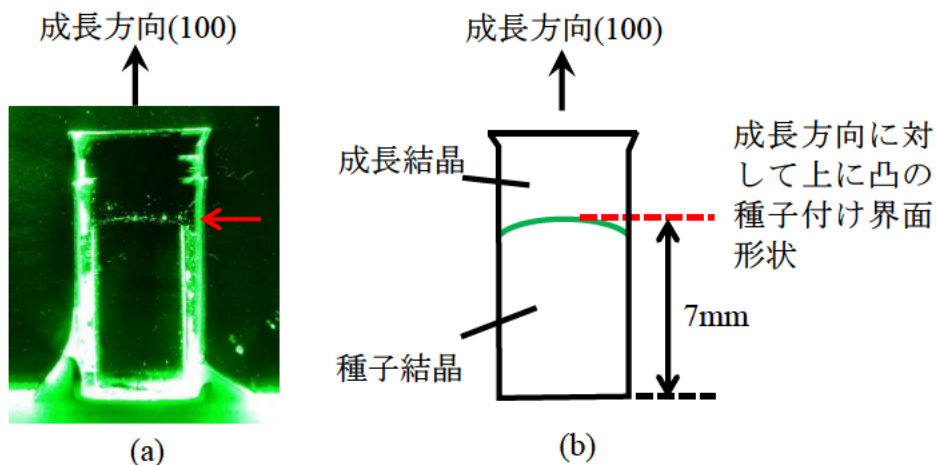


図 5-5 (a)グリーンレーザーで観察した(100)結晶の種子付け界面形状と(b)種子付け界面形状の模式図

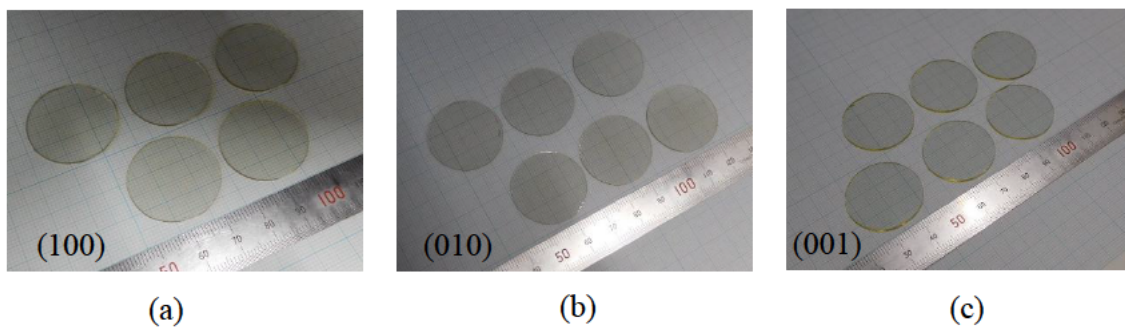


図 5-6 双晶フリーで 1-inch サイズの(a)(100)結晶から得られた円形の(100)ウェーハ、(b)(010)結晶から得られた円形の(010)ウェーハおよび(c)(001)結晶から得られた円形の(001)ウェーハ

ウェーハである。5-6 枚の 1-inch 円形ウェーハの作製に成功した。種子結晶の方位を引き継いで得られた単結晶から、双晶フリーの円形のウェーハを作製することができた。

得られたウェーハのクロスニコル写真と反射トポグラフ像を図 5-7 に示す。図 5-7(a)は(100)、(b)は(010)および(c)は(001)面ウェーハのクロスニコル写真で、3 枚とも小傾角境界は観察されず、単結晶育成に成功したことが示された。図 5-7(d)、(e)および(f)は(100)、(010)および(001)面ウェーハの反射 X 線トポグラフ像である。全面 X 線の反射による画像が得られたが、ウェーハの中心付近に、直線的な明度の差が見られた。明度の差部分にはエッチング後に出現したエッチピッ

トが並んでいることを観察しており、小傾角境界であることは確認している。図 5-3(a)と(c)の結晶の増径部を縦に、図 5-3(b)の結晶は増径部と種子部を一緒に縦に切断し、両面鏡面研磨後に、同様に X 線トポグラフ像を確認した結果、図 5-7(d)、(e)および(f)の中心付近に見られた直線的な明度の差は、種子結晶からの欠陥の引き継ぎであることが判明した。図 5-8 に(010)結晶の増径部と種子部の反

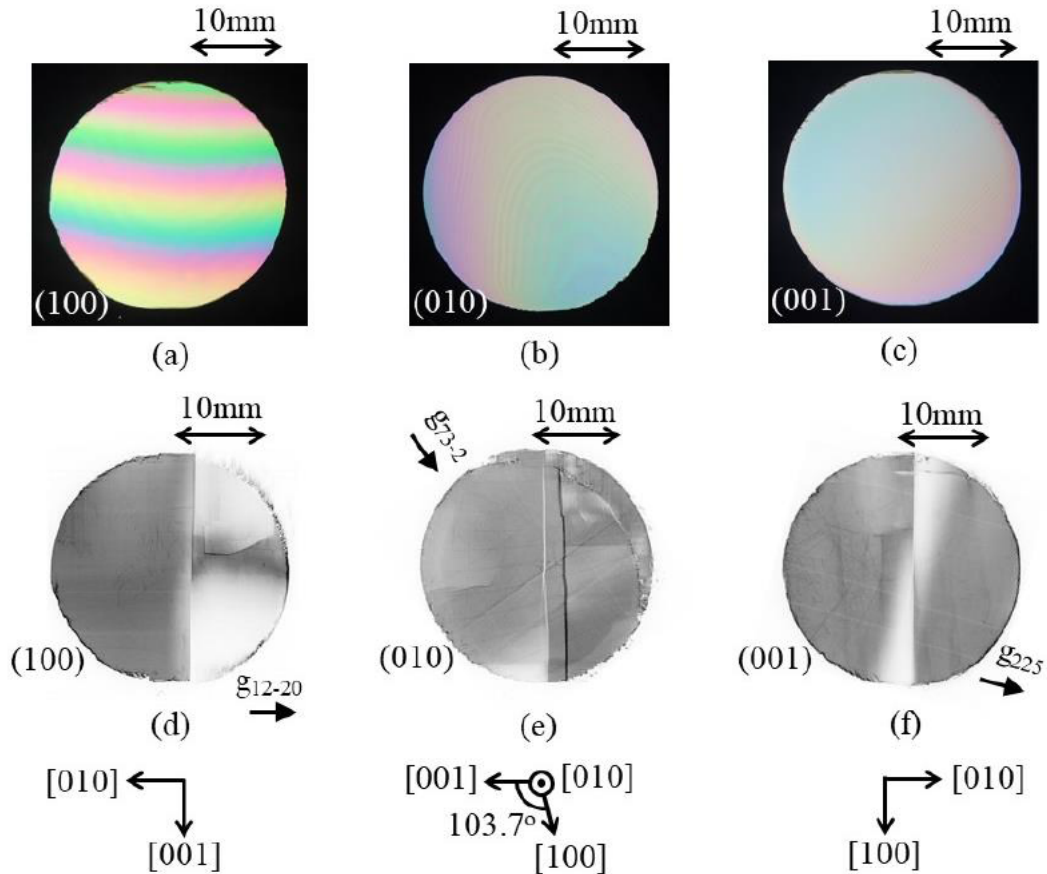


図 5-7 (a)(100)、(b)(010)、(c)(001)面ウェーハのクロスニコル観察写真と (d)(100)、(e)(010)、(f)(001)面ウェーハの反射 X 線トポグラフ像

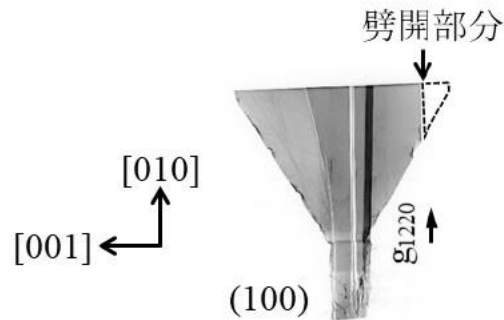


図 5-8 (010)結晶の増径部と種子部の反射 X 線トポグラフ像

射トポグラフ像を示す。種子結晶から成長方向に欠陥が伸びていることがわかる。種子結晶の品質の管理や向上が課題として挙げられる。

### 5. 3. 3 (001)面から 9.5° 傾斜した種子付け β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 育成結晶

VB 法であればいかなる方位の種子結晶を使用してもその方位に制御された β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶育成が実現できるのかどうかを確認するため、(001)面から [010] 方向に約 10° 傾いた状態の種子結晶を作製した。この種子結晶を用いて結晶を育成した。育成した結晶を図 5-9 に示す。図 5-9(a) は傾いた種子結晶で種子付けして成長した結晶で、るつぼを剥いたときに生じた側面の (100) と (001) の微小劈開面が、種子結晶から定径部まで同じように傾いている様子がわかる。赤線で示した (001) 微小劈開面と、青線で示した成長方向に垂直な面は約 10° の傾きがあった。図 5-9(b) は、成長方向に垂直な面で切断したウェーハを X 線回折装置でオフ角測定を行った結果を示しており、(001) 面から [010] 方向に 9.5° 傾斜したウェーハであることを確認した。結晶側面の (001) 微小劈開面の傾きと一致していた。図 5-10 に、9.5° 傾斜した結晶の上面図を示す。図 5-10(a) は結晶上面の写真で、

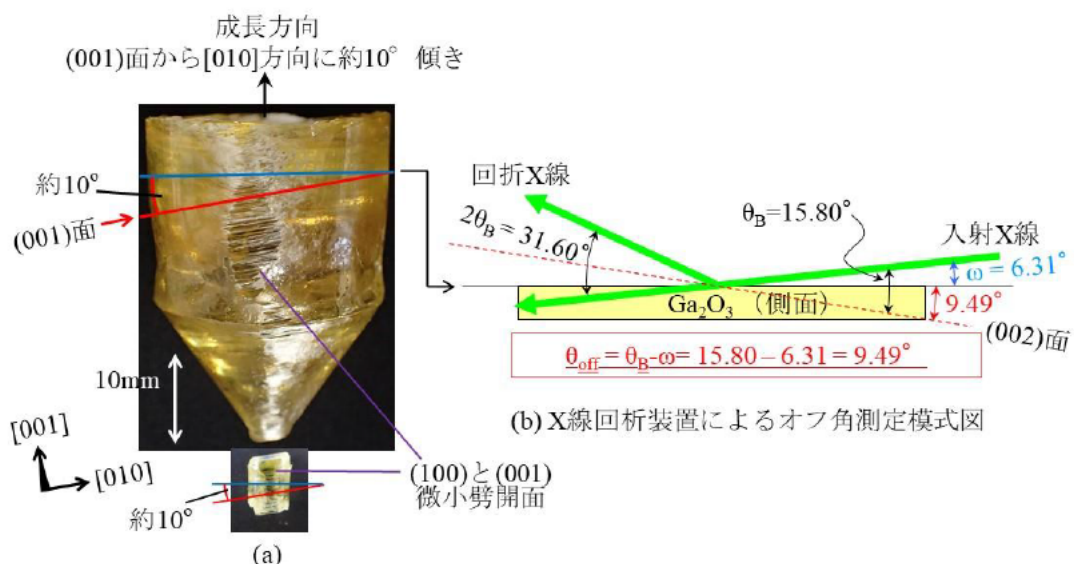


図 5-9 (a)(001)面から [010] 方向に約 10° 傾斜した種子結晶で育成した結晶と (b) X 線回折装置によるオフ角測定で、面の傾きを測定した模式図

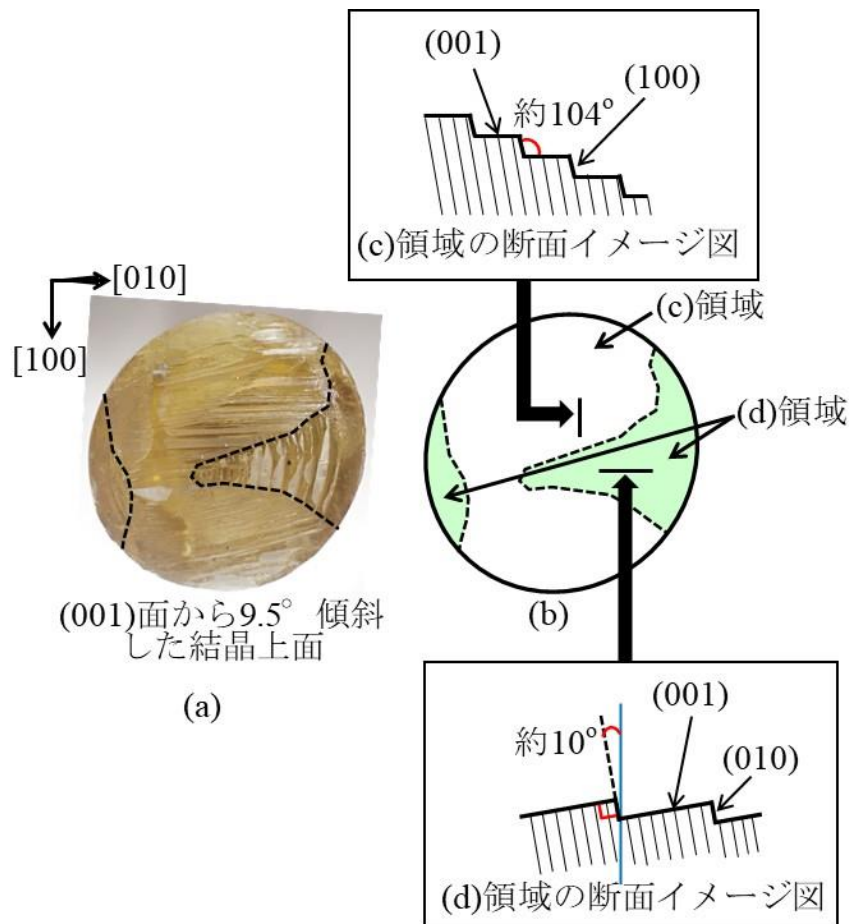


図 5-10 (a)(001)面から[010]方向に $9.5^\circ$  傾斜した結晶の上面写真と(b)上面をエリア分けした模式図、(c)(100)と(001)面で形成された領域の断面イメージ図と(d)(010)と(001)面で形成された領域の断面イメージ図

特徴的な複雑なファセット面の形成が 2 種類見られた。図 5-10(b)は結晶上面を領域分けした図で、(c)は(c)領域の断面イメージ図で(d)は(d)領域の断面イメージ図である。(c)領域は、(001)と(100)面から形成されている様子が確認でき、(d)領域は(001)と(010)面から形成されている様子が見られた。

(001)面から  $9.5^\circ$  傾斜したウェーハのロックンクグカーブ測定結果と反射 X 線トポグラフ像を図 5-11(a)と(b)に示す。ロックンクグカーブから半値幅(Full Width at Half Maximum : FWHM)は  $32.4\text{arcsec}$  と推定された。反射 X 線トポグラフではウェーハ中に双晶は観察されなかった。傾いた種子結晶を使用してもその結晶



方位に制御された単結晶育成に成功した。VB 法ならば特定の方位だけでなく、任意の方位でも育成できると結論できる。

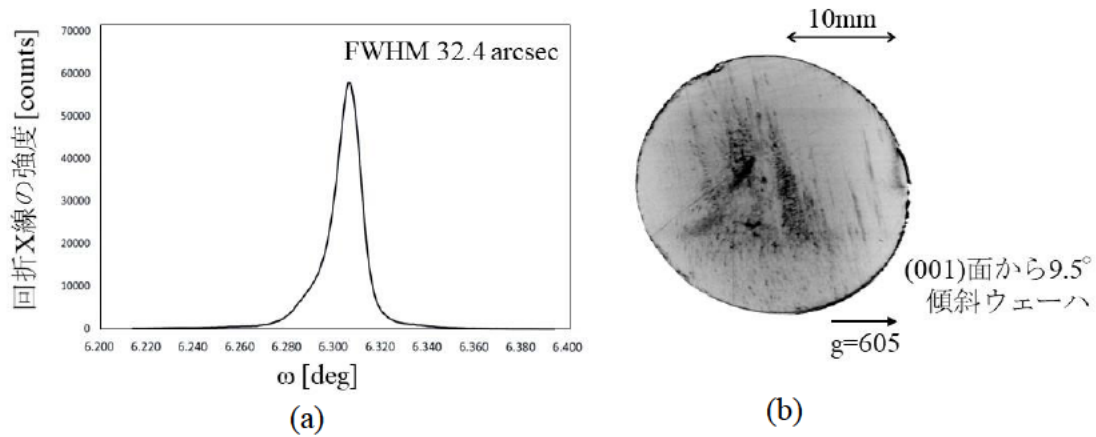


図 5-11 (001)面から 9.5° 傾斜したウェーハの(a)ロックンクカーブ測定結果と(b)反射 X 線トポグラフィ像

## 5. 4 選択エッチングによるエッチピット評価

### 5. 4. 1 エッチング速度

両面鏡面研磨した(100)、(010)および(001)面ウェーハを、140°Cの H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で 3 枚同時にエッチングした。0.5、0.5、1 および 2 時間の計 4 時間 4 回エッチングし、各エッチング時間後にウェーハの厚さを測定した。図 5-12 に、エッチングによって減少したウェーハの厚みとエッチング時間の関係を示す。ウェーハの厚みは、エッチング時間に対して直線的に減少し、(100)面ウェーハのエッチング速度が最も速く、(010)面ウェーハのエッチング速度が最も遅いことがわかった。(100)、(010)および(001)面ウェーハのエッチング速度はそれぞれ 4.46μm/h、0.26μm/h および 3.22μm/h で、(100)面ウェーハのエッチング速度は(010)面ウェーハの約 16.5 倍、(001)面ウェーハの約 1.4 倍だった。

大島らは(100)面 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウェーハで 100-194°Cの H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> でエッチング速度を報告しており[11]、本章の 140°Cの H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>における(100)面ウェーハのエッチング速

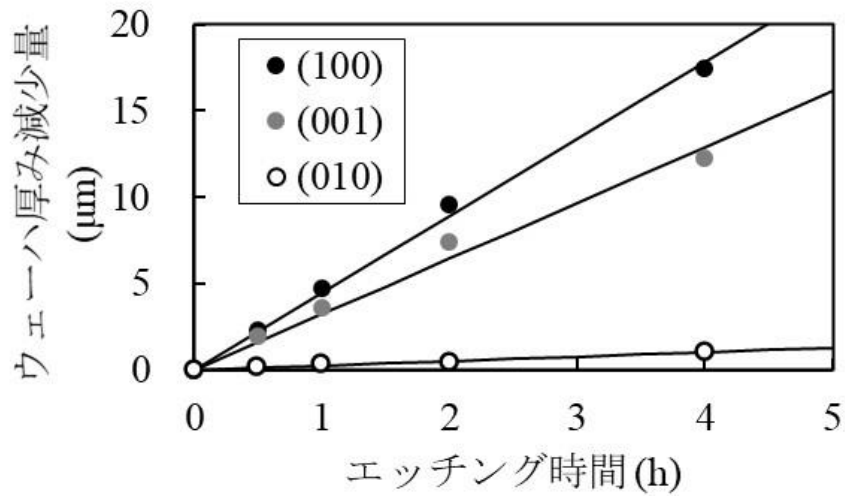


図 5-12 (100)、(010)および(001)  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ウェーハを  $140^\circ\text{C}$  の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  でエッチングしたエッチング時間とウェーハ厚み減少量

度は、大島らとほぼ一致した。また、大平らは  $25^\circ\text{C}$  の  $47\%\text{HF}$  溶液で(100)面  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ウェーハと(001)面  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ウェーハのエッチング速度を検討しており[12]、(100)面ウェーハのエッチング速度は(001)面ウェーハのほぼ 2 倍であると報告している。大平らは結晶面間の異なるエッチング速度は、第 2 章の図 2-2 に示した  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造図のように空間群  $\text{C}2/\text{m}$  の単斜晶構造による  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の異方性に起因する可能性があることが示唆された[12]。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  によるエッチングが  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶の酸素結合に作用すると仮定すると、 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶構造より(100)面格子の結合数が少ないことから、エッチング速度が最も速くなると推測できる。一方、(010)面格子の結合数は最も多いことから、最も遅いエッチング速度になったと考えられる。異なる結晶面間の異なるエッチング速度は  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の異方性に起因するという大平らの報告[12]と、本章における実験結果は一致している。したがって、(100)、(010)および(001)面ウェーハにおける異なるエッチング速度は、空間群  $\text{C}2/\text{m}$  の単斜晶構造による  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の異方性に起因すると考えられる。シリコン結晶において、結合数が多い面よりも少ない面、結晶面間の距離が短い面よりも長い面がエッチング速度は速いという報告[13]がある。 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造とエッチング速度はシリコン結晶と同様で、結合数が多くかつ結晶面間の

距離が短い(010)面のエッチング速度は遅く、結合数が少なくかつ結晶面間の距離が長い(100)面のエッチング速度は速かった。

#### 5. 4. 2 エッチピット形状と密度

この 140°Cの H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>エッチングにより出現し、観察した代表的なエッチピットを図 5-13 に示す。図 5-13(a)は(100)面ウェーハで観察されたエッチピットで、葉状(leaf-shape)のエッチピットが出現した。図 5-13(b)は(010)面ウェーハの場合で、平行四辺形状(parallelogram-shaped)のエッチピットが観察された。この形状は花田らの報告[10]と一致する。図 5-13(c)は(001)面ウェーハで観察された弾丸状(bullet-shaped)のエッチピットを示しており、この形状は大島らの報告[14]と類似している。(100)、(010)および(001)面におけるエッチング速度は異なるが、観察された各エッチピットの深さは 1.0-1.5μm で、大きな差はなかった。この結果から、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> エッチングにおける選択性は、(100)と(001)面よりも(010)面が最もあることを示している。また、4 回のエッチング毎に、ウェーハの同じ位置を観察した結果、同じ形状のエッチピットが大きくなっていく様子が観察された。図 5-14 に、4 回のエッチング毎に同一位置を観察した(001)面ウェーハの弾丸状のエッチピットを示す。エッチング時間が延長されるほど大きくなっていく様子が

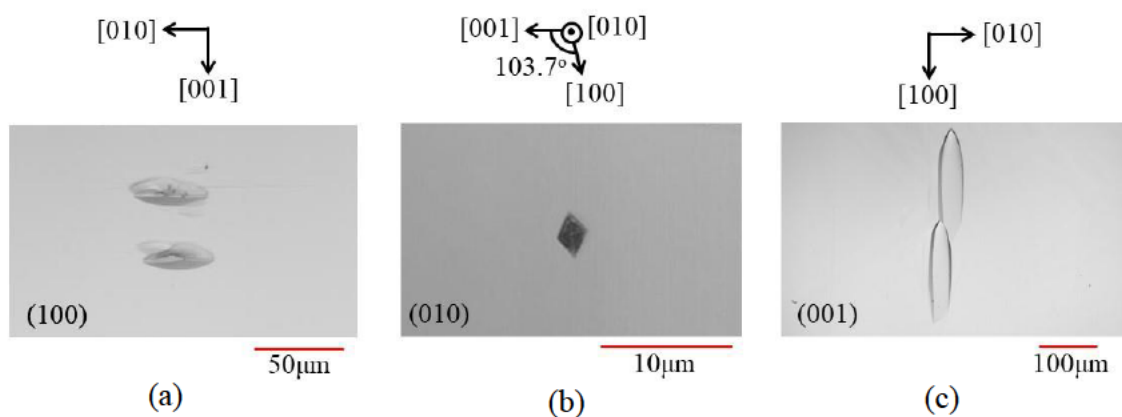


図 5-13 レーザー顕微鏡で観察した(a)(100)、(b)(010)および(c)(001) $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウェーハの H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 140 °C におけるエッチングにより出現したエッチピット写真

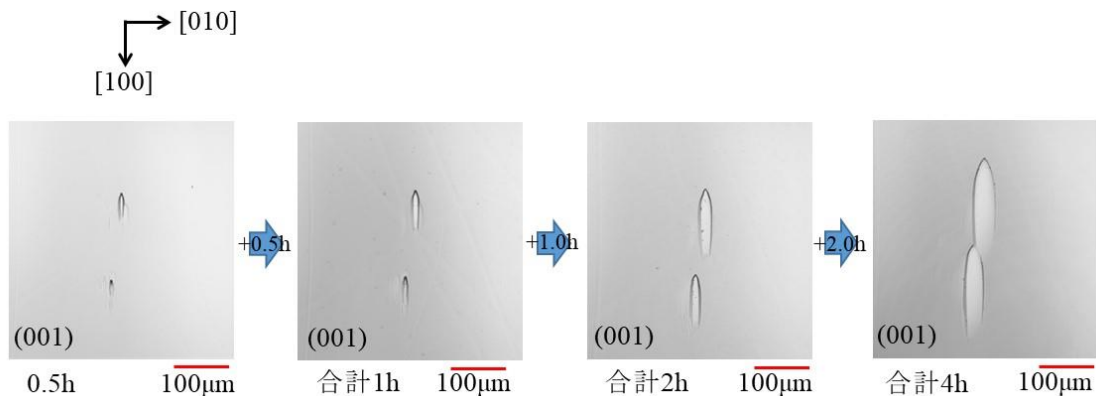


図 5-14 同じ位置を観察した(001)面ウェーハの  $\text{H}_3\text{PO}_4$  140°C におけるエッチング時間延長によるエッチピットの形状推移

わかる。(100)面ウェーハの葉状、(010)面ウェーハの平行四辺形状のエッチピットも同様であった。したがって、図 5-13(a)、(b)および(c)の3つのエッチピットは、おそらくウェーハを貫通する転位によって形成されたと考えられる。(100)、(010)および(001)面ウェーハの平均エッチピット密度は類似しており、 $10^3/\text{cm}^2$  レベルであった。この値は、第 4 章で述べた種子無しで育成した一方向凝固(100)面成長単結晶とほぼ等しい。以上のことから同じ条件下で成長させた(100)、(010)および(001)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶のエッチング速度とエッチピットを 140°C の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液を用いて明らかにすることができた。

## 5. 5 線状欠陥

### 5. 5. 1 線状欠陥の観察結果

図 5-3(a)、(b)および(c)の定径部を横に切断した円形ウェーハと、増径部を縦に切断したウェーハを用いて、3つの方位で育成した結晶中に延伸する線状について観察した。図 5-15 は、すべてエッチングせずともウェーハ内部に光学的に観察された[010]方向に延伸する線状の欠陥の写真である。図 5-15(a)は(100)結晶を横に切断した(100)面ウェーハで、ウェーハ内部に[010]方向に延伸する線状が見られ、(d)は縦に切断した(001)面ウェーハで、同様に、[010]方向に延伸する線状

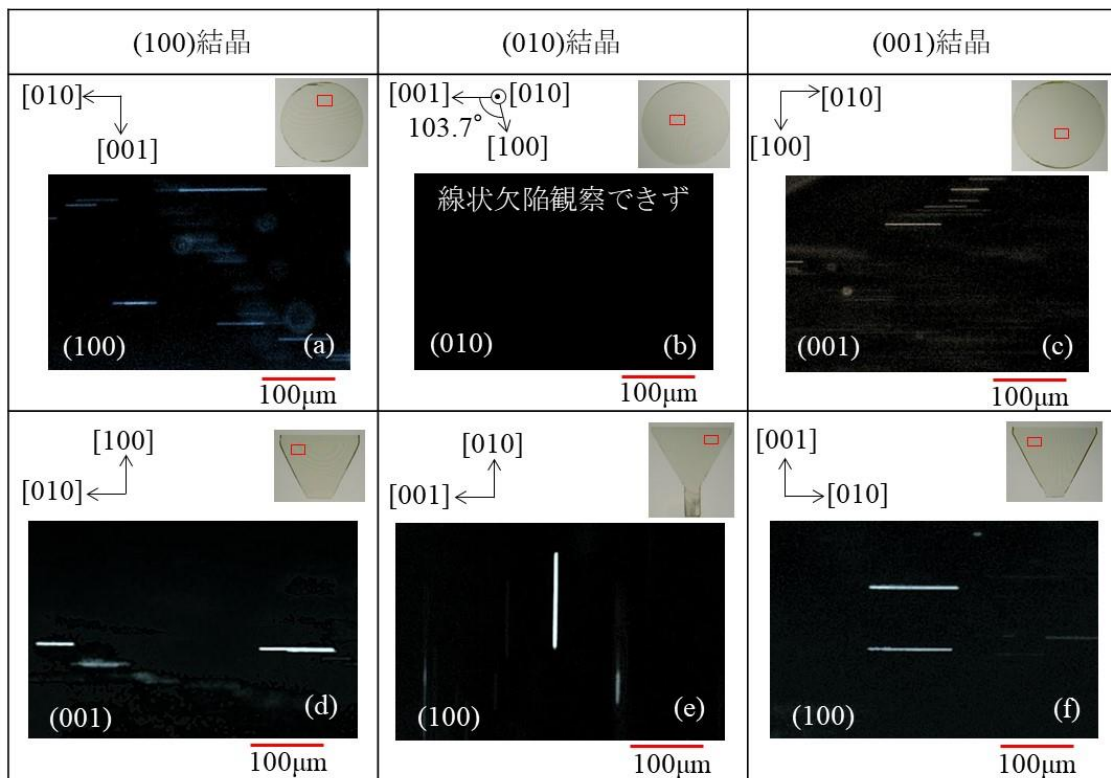


図 5-15 育成結晶を横切断した(a)(100)、(b)(010)と(c)(001)面ウェーハと、(d)(100)結晶を縦切断した(001)面ウェーハ、(e)(010)結晶を縦切断した(100)面ウェーハおよび(f)(001)結晶を縦切断した(100)面ウェーハ内を顕微鏡で観察した線状欠陥の写真

が見られた。2つの面からの観察により、[010]方向にだけ長く、[100]と[001]方向には短いことがわかる。(100)成長結晶である点と、[010]方向に延伸する線状であること、エッチングせずとも光学的に観察できる特徴から、これらは第4章で述べた一方向凝固(100)面成長単結晶内にも見られた線状欠陥と同一であると言える。図 5-15(c)は(001)結晶を横に切断した(001)面ウェーハで、(f)は縦に切断した(100)面ウェーハであり、両面とも[010]方向に延伸する線状が見られた。これらも、(100)結晶内の線状欠陥と特徴がすべて一致していることから、線状欠陥であると言える。図 5-15(b)は(010)結晶を横に切断した(010)面ウェーハで、(e)は(010)結晶を縦に切断した(100)面ウェーハであり、(b)の(010)面ウェーハには線状の延伸する欠陥は観察されず、(e)の(100)面ウェーハには[010]方向に延伸する

線状が見られた。つまり、[010]方向にのみ延伸していることが伺える。延伸方向や観察の特徴から、(010)結晶中に観察された図 5-15(e)の線状も、(100)と(001)結晶中に見られた線状欠陥と同一であると結論できる。(010)結晶のみ、線状欠陥は成長方向に延伸していた。同じ条件で育成したこの 3 つの方位の結晶中に観察された線状欠陥の向きから、結晶の育成方向が異なっても、線状欠陥はすべて[010]方向に延伸するということがわかった。このことから、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の<010>方向に成長が速いという強い成長速度異方性[15]は、線状欠陥の向きにも影響を与えていることが観測できた。また、(100)、(010)および(001)面ウェーハの平均線状欠陥密度は 10<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup> レベルであった。これら 3 つの結晶内に観察された線状欠陥の[010]方向に延伸する長さは 20-150 $\mu$ m だった。図 5-15(d)と(f)の(100)と(001)結晶の縦切断ウェーハで観察した線状欠陥の分布の特徴として、外周から約 2mm 内側に線状欠陥は見られず、[010]方向に沿って同じ位置に並ぶ線状欠陥の列が観察される部分もあった。図 5-15(e)の(010)結晶の縦切断ウェーハの場合は、外周付近に長さ 100-150 $\mu$ m の線状欠陥が多く分布し、結晶中心付近は 20-50 $\mu$ m の長さの線状欠陥が多く分布する傾向があった。

#### 5. 5. 2 線状欠陥形状からの成長界面形状の考察

第 4 章で述べた図 4-8 の種子無しで育成した一方向凝固結晶が、自発的に(100)面成長した要因は、得られた単結晶の様子からも  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の<010>方向に成長が最も速い成長速度異方性[15,16]のためであると考察した。この  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の成長速度異方性[15]と、上記の線状欠陥の観測に基づいて、(100)、(010)および(001)結晶の成長界面形状を図 5-16 に示す。図 5-16(a)は(100)結晶の成長界面で、成長速度異方性により、<010>方向(緑の矢印の方向)に平坦に形成されていくと考えられる。ただし、外周 2mm には線状欠陥は見られないことから、結晶外周は中心よりも温度が高いために、外周の成長界面は真っすぐではなく下がっていると推定できる。成長界面は図 4-8(d)のようにステップ成長していると想像し、図 5-16(a)の成長界面形状の一部を拡大すると図 5-16(d)のような成長界面形状と推定できる。この成長界面形状で結晶成長していくため、図 5-4(a)と(d)のように、結



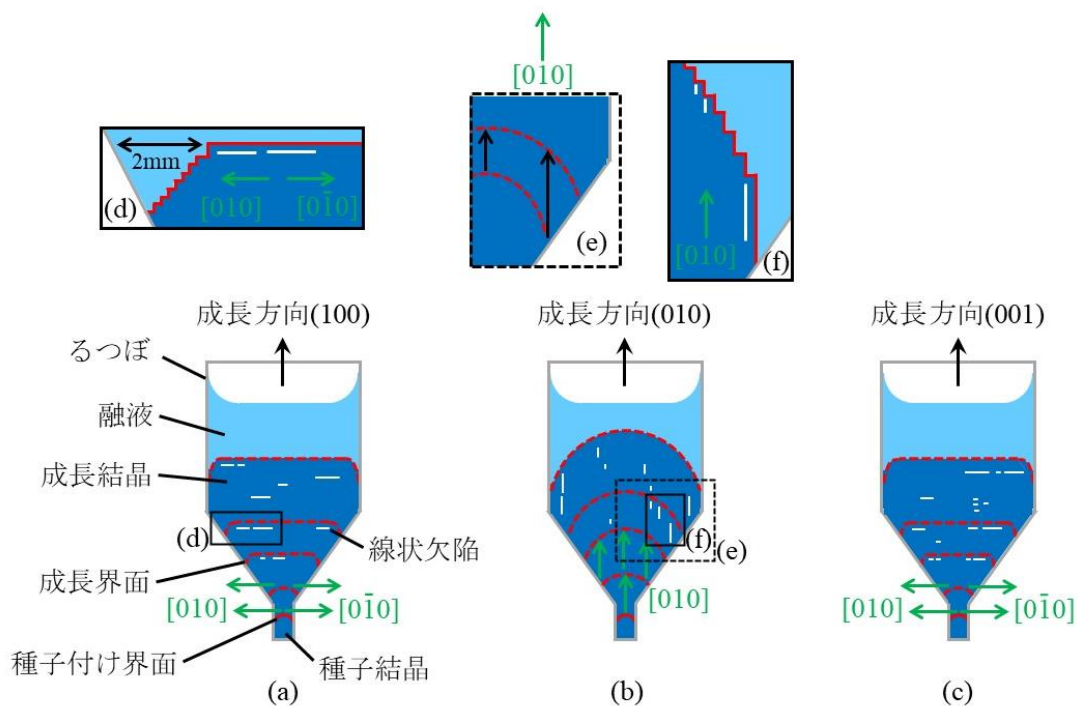


図 5-16 (a)(100)、(b)(010)、(c)(001)結晶の強い成長速度異方性による結晶成長界面形状と線状欠陥模式図、(d)(100)結晶の成長界面拡大図と(e)および(f)(010)結晶の成長界面拡大図

晶上端(最終固化部)の中心部も平坦になったと考えられる。図 5-16(c)に示した(001)結晶の場合も(100)結晶と同様になると推定でき、(001)結晶の成長界面は $\langle 010 \rangle$ 方向(緑の矢印の方向)に平坦に形成され、外周は下がる。この成長界面形状で結晶成長していくため、図 5-4(c)と(f)のように結晶上端の中心部は平坦に形成された。(010)結晶の場合は、図 5-16(b)の緑色矢印の方向に成長する。つまり、(010)結晶のみ成長方向と同じ方向に結晶成長し、線状欠陥も同じ方向に延伸する。(010)結晶の線状欠陥は結晶中心付近が短く、外周は長めが多い傾向が観察されたことから、図 5-16(e)に示す成長界面の中心部と外周部の矢印の長さの違いのように、 $[010]$ 方向の結晶成長は中心よりも外周の線状欠陥が長くなることが推定できる。(010)結晶は成長速度異方性により、(100)と(001)結晶よりも上に凸の成長界面になると考えられる。(010)結晶の外周の成長界面は図 5-16(f)のように示すことができる。この成長界面形状で結晶成長していくため、図 5-4(b)と

(e)のように、結晶上端は、(100)と(001)結晶とは異なり、平坦にならなかったと推測される。また、図 5-4(e)のように(010)結晶上端の凹凸は、中心よりも外周のほうが凹み大きい。中心が先に固化したことで、外周部は残った融液が固化した後の体積収縮により凹みが大きくなっていると考えられる。(010)結晶上端からも上に凸の成長界面形状で結晶成長している様子が伺える。

このように、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の強い成長速度異方性が成長界面と結晶に形成された線状欠陥の方向に影響を与えることを示した。結晶をウェーハにすると、(100)面と(001)面のウェーハの線状の欠陥は表面に平行になり、(010)面のウェーハの線状の欠陥は表面に垂直になる。ウェーハをデバイス化する場合、ウェーハ表面に露出した線状欠陥が電界集中やリーク電流を引き起こす報告[17]がされていることから、線状欠陥は低減することが望ましく、結晶育成条件の最適化が課題である。

## 5. 6 VB 法の優位性

本研究により 1-inch(100)、(010)および(001)結晶と、さらに種子結晶が傾斜しても  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成可能であること証明し、VB 法における種子付け方位制御を初めて行うことに成功した。本研究のフィードバックにより、現在は VB 法による 2-inch の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成まで報告している[7,8]。第 2 章では FZ、CZ および EFG 法において報告のある最大ウェーハの一覧表を示した。そこに VB 法で得られたウェーハも追加して表 5-1 に示す。VB 法は、CZ と EFG 法では成功していない任意の方位の円形の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ウェーハを得られることに加え、FZ 法では報告されていない 2-inch まで報告することができた。

また、表 5-2 に示すのは CZ と EFG 法で育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶における初期段階のエッチピット(転位)密度の報告結果であり、CZ 法は  $10^5/\text{cm}^2$  で、EFG 法は  $9 \times 10^4/\text{cm}^2$  と報告され、最近では結晶育成条件の検討によりそれぞれ減少してきている。それに対して、VB 法で育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は、結晶育成条件を最適化していない初期段階にもかかわらず、第 4 章で述べた一方向凝固単結晶と本章の種子付け単結晶の転位密度は  $10^3/\text{cm}^2$  台であり、観察場所によっては転位が



観察されない個所もあった。定量的な比較はできていないが、CZ や EFG 法で育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶と比べて転位を少なくできる可能性が示された。これは VB 法の温度勾配の小ささが大きな要因であると考えられる。

このように、大口径化が可能で、任意の方位の円形ウェーハが得られる点と結晶欠陥密度が少ない結晶が育成できる点は、FZ、CZ および EFG 法よりも強みであり、VB 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の優位性を示した。

表 5-1 FZ, CZ, EFG および VB 法において  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成し、得られたウェーハの形状

育成方法	成長方向	報告のある最大ウェーハ
FZ	<100> <010> <001>	(100) : 1-inch 未満 [1] (010) : 1-inch 未満 [1] (001) : 1-inch 未満 [1]
CZ	[010]	(100) : 20×20mm <sup>2</sup> [2] 面方位不明 2-inch 厚さ 10mm [3]
EFG	[010]	( $\bar{2}$ 01) : 2-inch [6] (010) : 25×25mm <sup>2</sup> [6] (001) : 4-inch [6]
VB	(100) (010) (001) 9.5° 傾斜 (001)	(100) : 2-inch [7] (010) : 1-inch [本研究] (001) : 2-inch(φ50mm) [8] 9.5° 傾斜 (001) : 1-inch [本研究]

表 5-2 CZ, EFG および VB 法において育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶に観察されたエッチピット(転位)密度

育成方法	結晶育成初期段階 エッチピット(転位)密度	育成条件検討後 エッチピット(転位)密度
CZ	$10^5/\text{cm}^2$ [2]	$5 \times 10^3/\text{cm}^2$ [3]
EFG	$9 \times 10^4/\text{cm}^2$ [18]	$10^3\text{-}10^4/\text{cm}^2$ [19]
VB	$2 \times 10^3/\text{cm}^2$ [20]	今後の研究

ただ、VB 法で大気中における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成は簡単にできたものではない。安定に再現性のある単結晶育成するためには温度勾配の最適化や炉内温度分布を一定に保つことが重要であり、保温材の選定や保温材の設置状態・方法を検討したことで得られた結果である。

## 5. 7 まとめ

本章では、(100)、(010)および(001)面の種子結晶と、(001)面から[010]方向に  $9.5^\circ$  傾斜した種子結晶を用いて、種子付けで方位制御した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成を行った。(100)、(010)および(001)面の種子結晶を用いた育成では、(100)と(001)結晶の外観はよく似ており、結晶側面には{100}と{001}の微小劈開面で形成されたラインがあり、結晶上端は平らになった。(010)結晶だけ異なる外観をしており、定径部は{100}と{001}の微小劈開による針状結晶が結晶外周の全周に見られ、結晶上端は凹凸であった。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の強い成長速度異方性を反映した結晶成長をしていた。種子付け界面形状は上に凸で、3つの結晶とも種子結晶底面から種子付け界面上端は6-8mmの範囲で見られた。高さ10mmの種子結晶を用いて種子付けされている確認ができた。クロスニコール観察により、単結晶であることが確認できたが、結晶品質の向上には種子結晶の品質改善、品質の安定化が課題として

挙げられる。(001)面から[010]方向に  $9.5^\circ$  傾斜した種子結晶を用いた  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  育成では、結晶上端に(100)、(010)および(001)面で形成された特徴的の形状が観察された。ロッキングカーブ測定や反射 X 線トポグラフ像より、傾斜した種子結晶を用いても単結晶成長することがわかった。任意方位の結晶育成が可能であると結論でき、しかも任意方位の円形ウェーハが得られることから、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に有効な技術である。

(100)、(010)および(001)面ウェーハのエッチング速度には  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の単斜晶構造による異方性があり、 $140^\circ\text{C}$ の  $\text{H}_3\text{PO}_4$ におけるエッチングでは(100)面が最もエッチング速度が速く、(010)面が最も遅かった。出現したエッチピットの形状は各面で異なり、特徴的なエッチピットが観察された。またエッチング速度は異なるのに対して、エッチピットの深さは 3 つのウェーハにおいて大きな差はなかったことから、 $140^\circ\text{C}$ の  $\text{H}_3\text{PO}_4$ におけるエッチングでは(010)面が最も選択性があると言える。

第 4 章でも述べた種子無しで育成した一方向凝固(100)面成長単結晶内の線状欠陥が、本章において種子付け育成した(100)、(010)および(001)結晶中にも同様に観察され、成長方位に関係なく線状欠陥はすべて[010]方向に延伸することがわかった。(100)と(001)結晶は成長方向ではなく $\langle 010 \rangle$ 方向に成長すること、(010)結晶は成長方向と同じ[010]方向に成長することが推定された。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の強い成長速度異方性は線状欠陥の方向や、成長界面形状に大きな影響を与えていることが判明した。

大口径化が可能で任意の方位の結晶が育成でき、任意の方位の円形ウェーハが得られる点と、結晶欠陥密度が少ない結晶が育成できる面から、VB 法における  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成の優位性が示された。

## 5. 8 参考文献

- [1] E. G. Vil'ora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, and N. Ichinose, Large-size  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals and wafers, J. Cryst. Growth 270 (2004) 420-426.

- [2] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützam, R. Bertram, S. Ganschow, and R. Fornari, Czochralski growth and characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, *Cryst. Res. Technol.* 45 (12) (2010) 1229-1236.
- [3] Z. Galazka, K. Irmischer, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, and M. Bickermann, On the bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by the Czochralski method, *J. Cryst. Growth* 404 (2014) 184-191.
- [4] Z. Galazka, R. Schewski, K. Irmischer, W. Drozdowski, M. E. Witkowski, M. Makowski, A. J. Wojtowicz, I. M. Hanke, M. Pietsch, T. Schulz, D. Klimm, S. Ganschow, A. Dittmar, A. Fiedler, T. Schroeder, and M. Bickermann, Bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals doped with Ce, Ce+Si, Ce+Al, and Ce+Al+Si for detection of nuclear radiation, *J. Alloys Compd.* 818 (2020) 152842.
- [5] Z. Galazka, K. Irmischer, R. Schewski, I. M. Hanke, M. Pietsch, S. Ganschow, D. Klimm, A. Dittmar, A. Fiedler, T. Schroeder, and M. Bickermann, Czochralski-grown bulk  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals doped with mono-, di-, tri-, and tetravalent ions, *J. Cryst. Growth* 529 (2020) 125297.
- [6] Novel Crystal Technology, Inc., “Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bare substrates”, (2020.05.07) < <https://www.novelcrystal.co.jp/products/bare>>.
- [7] K. Hoshikawa, T. Kobayashi, Y. Matsuki, E. Ohba, and T. Kobayashi, 2-inch diameter (100)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal growth by the vertical Bridgman technique in a resistance heating furnace in ambient air, *J. Cryst. Growth* 545 (2020) 125724.
- [8] K. Hoshikawa, T. Kobayashi, E. Ohba, T. Kobayashi, 50 mm diameter Sn-doped (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal growth using the vertical Bridgeman technique in ambient air, *J. Cryst. Growth* 546 (2020) 125778.
- [9] K. Hanada, T. Moribayashi, T. Uematsu, S. Masuya, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Observation of nanometer-sized crystalline grooves in as-grown  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 030303.

- [10] K. Hanada, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, and M. Kasu, Origins of etch pits in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (010) single crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 1202BG.
- [11] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, Y. Kobayashi, and S. Fujita, Wet Etching of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 040208.
- [12] S. Ohira, and N. Arai, Wet chemical etching behavior of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal, *Phys. Stat. Sol. (c)* 5 (9) (2008) 3116–3118.
- [13] 志村史夫, 半導体シリコン結晶工学, 丸善株式会社 (1993) 436p.
- [14] T. Oshima, A. Hashiguchi, T. Moribayashi, K. Koshi, K. Sasaki, A. Kuramata, O. Ueda, T. Oishi, M. Kasu, Electrical properties of Schottky barrier diodes fabricated on (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates with crystal defects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 086501.
- [15] K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, Y. Nakamura, Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals using vertical Bridgman method in ambient air, *J. Cryst. Growth* 447 (2016) 36-41.
- [16] K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Víl ora, K. Shimamura, and S. Yamakoshi, Device-Quality  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Epitaxial Films Fabricated by Ozone Molecular Beam Epitaxy, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 035502.
- [17] S. Sdoeung, K. Sasaki, K. Kawasaki, J. Hirabayashi, A. Kuramata, T. Oishi, and M. Kasu, Origin of reverse leakage current path in edge-defined film-fed growth (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schottky barrier diodes observed by high-sensitive emission microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020) 022106.
- [18] H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, and Y. Yaguchi, Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals by the Edge-Defined, Film Fed Growth Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (11) (2008) 8506-8509.
- [19] 倉又朗人, 飯塚和幸, 佐々木公平, 興公祥, 増井建和, 森島嘉克, 後藤健, 熊谷義直, 村上尚, 瀬瀬明伯, ワン マンホイ, 上村崇史, 東脇正高, 山腰茂

伸, 酸化ガリウム単結晶の光・電子デバイス応用, 日本結晶成長学会誌 42  
(2) (2015) 24-34.

- [20] E. Ohba, T. Kobayashi, M. Kado, and K. Hoshikawa, Defect characterization of  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystals grown by vertical Bridgman method, Jpn. J. Appl. Phys. 55  
(2016) 1202BF.

## 第 6 章

### VB 法により育成した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の加工

#### 6. 1 緒言

一般的な半導体ウェーハの製造工程では、①単結晶インゴットを円柱状に研削、②結晶方位を示すオリフラ(またはノッチ)の形成、③主にマルチワイヤースローで厚み 1 mm 程度の薄板形状へ切断、④反りや厚みばらつき修正のため粗研削や粗ラップ加工、⑤外周の面取り、⑥粗加工で生じた加工変質層除去のためエッチング処理、⑦研磨加工といった工程が進められる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は、その劈開性から現時点で確立した工程は存在していない。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は{100}面と{001}面が劈開面で、とても割れやすいことが知られている。特に{100}面は{001}面よりも劈開しやすい[1,2]。そのため、切断時に割れてしまって切断ができない場合や、研磨時に劈開した破片により自身を傷つけるなど、加工が困難で劈開を考慮した扱いをしなければならない。例えばサファイア結晶の加工は、硬度の点では困難であるが、劈開性がないことから結晶の方位を考えることなく容易に加工を進めることができる。それに対して  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は、相当繊細な扱いが求められる。

本章では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶の切断と研磨加工について述べ、切断時に生じる劈開例と研磨時に生じる加工変質層について検討した。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の結晶構造を考慮し、切断方向を検討することで切断時の劈開抑制を研究した。研磨では各方位において研磨条件の最適化を検討した。また、4 章と 5 章で示した結晶評価用のウェーハは、本章の加工検討をふまえて得られたウェーハである。

#### 6. 2 劈開の問題と劈開例

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶は様々なタイミングで劈開する懸念がある。るつぼから結晶を取り出すとき、切断中や切断のための処理を施すその前後、研磨中や研磨前後における処理中、さらに評価を行う際にも扱いに注意が必要となる。第 3 章ではるつぼの Pt-Rh 合金組成と厚みの検討より、るつぼからの取り出しにおける劈開

の抑制について述べた。その後の切断において、劈開により円形ウェーハが欠けてしまった例を図 6-1 に示す。図 6-1(a)は、(100)結晶の劈開例で、{001}面の劈開により一部が欠けてしまった写真である。図 6-1(b)は、(010)結晶の劈開例であり、{100}と{001}面の劈開が生じて 5 つに割れている。(010)面に対して垂直方向に劈開面が二面含まれているため、扱いが難しく、悪化すると短冊状に崩れてしまう。また図 6-1(c)は、(001)結晶の劈開例で、{100}面の劈開により円形のウェーハが離れてしまった。特に、微小な劈開が生じている個所は、持ち運ぶために触れるだけでも劈開して細かな結晶の破片が落ちる。そのような劈開により、研磨時に端から微小な劈開を引き起こしてしまい、自身の破片により自らを傷つける現象が起きる場合がある。また、研磨工程後の両面鏡面ウェーハを X 線トポグラフで評価すると、研磨工程で生じた加工変質層が残存している場合があることが報告されている[3]。このような劈開の抑制、加工変質層の除去のため、結晶構造を考慮した加工の方法の検討を行う必要がある。

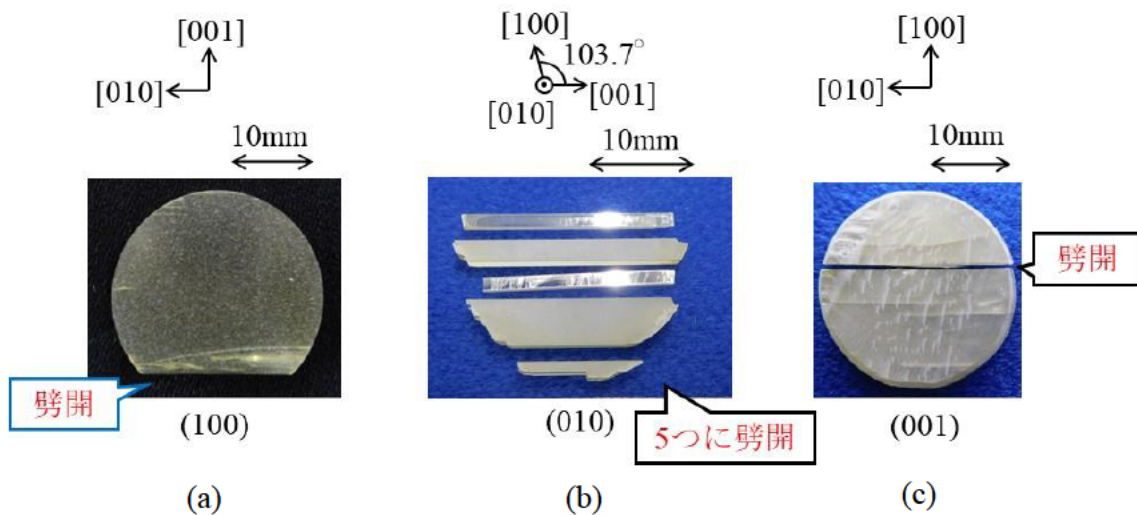


図 6-1 劈開を考慮せずに(a)(100)、(b)(010)および(c)(001)面ウェーハを切断したときの劈開例



### 6. 3 結晶の加工検討結果と考察

#### 6. 3. 1 結晶切断

本研究において使用した内周刃切断機を図 6-2 に示す。切断する結晶は専用の治具に接着させて、ブレードの上部に設置する。ブレードの回転が安定するまで 1 時間程待ち、結晶を下げて所望の厚さに切断する。切断された結晶はブレードの下に切り落とされる。切断速度は 0.02-4.0mm/min であり、0.02mm/min 単位での速度設定が可能である。微細な速度調整が不要であれば、4.0mm/min よりも速く切断することもできる。サファイアのように硬い結晶は結晶自体を回転させながら切断するが、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶を切断する際は、結晶の回転は行わない。

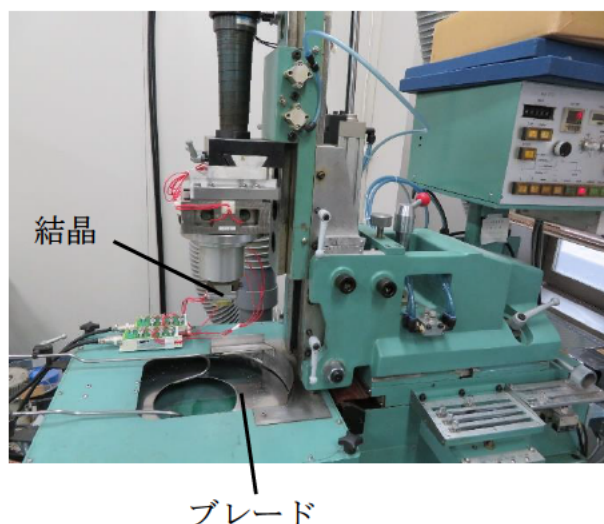


図 6-2 内周刃切断機

図 6-3 に(100)結晶の劈開面と方位の関係を示す。図 6-3(a)に示すように、(100)結晶は成長方向に対して垂直方向に{100}劈開面が存在し、成長方向に対して 13.7° 傾斜して{001}劈開面が存在する。{100}劈開面を赤面で、{001}劈開面を青面で示す。図 6-3(b)は、図(a)中の緑矢印の[010]方向から(100)結晶側面を見た図であり、こちら側から結晶側面を見ると{100}劈開面と{001}劈開面が線として観察される。それぞれ赤線と青線で示す。以降、図 6-3(b)のように劈開面が線として観察される向きから結晶を見た場合の{100}劈開面のイメージを赤線で、{001}劈開面を青線で示し、ここではそれぞれ{100}面劈開ライン、{001}面劈開ラインと呼ぶ。図 6-3(c)は、図(a)中の青矢印の[001]方向から(100)結晶側面を見

た図で、 $\{100\}$ 面劈開ラインと、 $\{001\}$ 劈開面が観察される。この $\{001\}$ 劈開面は手前から奥に向かって  $13.7^\circ$  傾斜している状態のため、結晶底面側の下底の長さに対して、結晶上面側の上底が短い青色の台形で示す。以降、劈開面が面として観察される向きから結晶を見て劈開面が傾斜する場合は図 6-3(c)のように台形を用いて示す。これらは劈開面がどの向きで存在しているかのイメージであり、実際の劈開面は、原子同士が隣り合って整列し層状に形成されていると想像される。

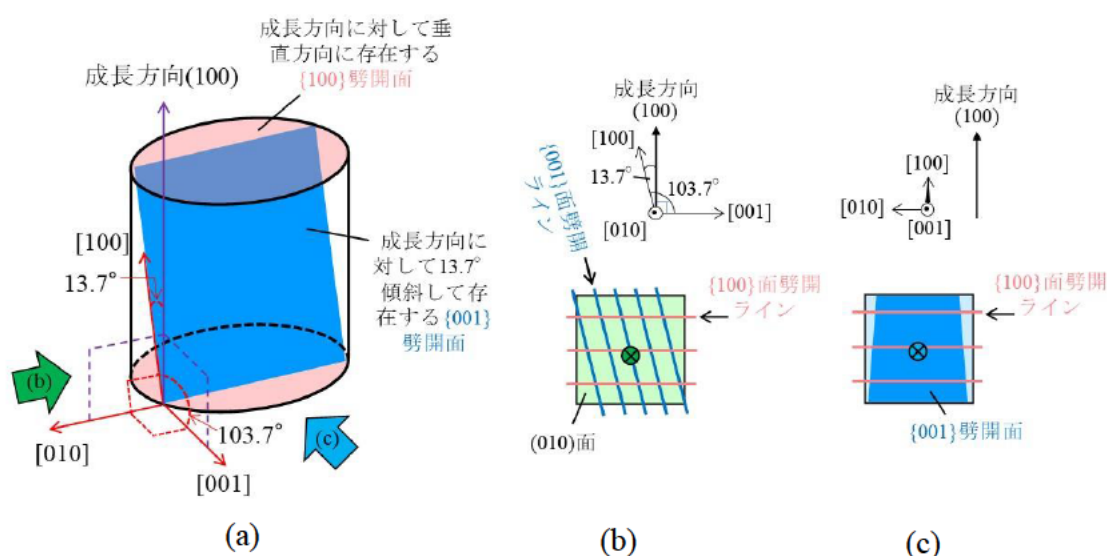


図 6-3 (a)(100)結晶の方位と劈開面の方向、(b)[010]方向から(100)結晶側面を見た時の劈開面の向きと見え方および(c)[001]方向から(100)結晶側面を見た時の劈開面の向きと見え方のイメージ

図 6-4 に、(100)、(010)および(001)結晶において、結晶上面と側面から見た時の劈開面のイメージ図を示す。図 6-4(a)は上述の(100)結晶である。(100)結晶上面図より、上面は $\{100\}$ 劈開面で、 $\langle 010 \rangle$ 方向に $\{001\}$ 面劈開ラインが存在する。 $[010]$ 方向から見た(100)結晶側面図より、成長方向に対して垂直方向に $\{100\}$ 面劈開ラインが、成長方向に対して  $13.7^\circ$  傾斜して $\{001\}$ 面劈開ラインが存在している。図 6-4(c)の(001)結晶の場合も(100)結晶と劈開の角度は同様で、(001)結晶上面図より上面は $\{001\}$ 劈開面で、 $\langle 010 \rangle$ 方向に $\{100\}$ 面劈開ラインが存在する。 $[010]$ 方向から見た(001)結晶側面図より、 $\{001\}$ 面劈開ラインが成長方向に対して垂直方

向に、 $\{100\}$ 面劈開ラインは成長方向に対して  $13.7^\circ$  傾斜して存在している。図 6-4(b)は(010)結晶の場合を示し、(010)結晶上面図より、(010)面内には $\{100\}$ 面劈開ラインと $\{001\}$ 面劈開ラインの2種類の劈開ラインが存在する。(010)結晶側面図では $\{100\}$ 劈開面と $\{001\}$ 面劈開ラインがあり、どちらも成長方向に対して平行方向に存在する。このように、(100)と(001)結晶は1種類の劈開面が成長方向に対して  $13.7^\circ$  傾斜して存在し、(010)結晶は2種類の劈開面が成長方向に対して平行方向に存在する。これらの劈開面の存在が  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶加工に大きく影響する。

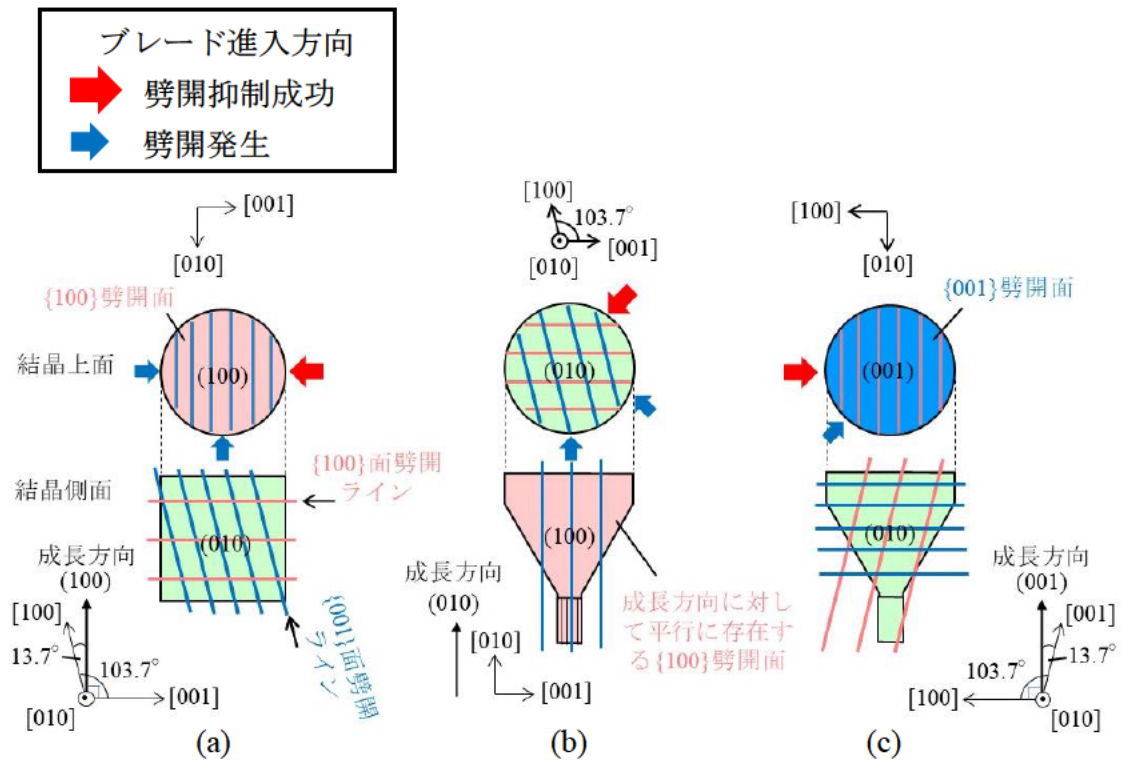


図 6-4 (a)(100)結晶、(b)(010)結晶および(c)(001)結晶を上面と側面から見た時の劈開面の向きイメージと、各結晶における切断検討

図 6-4 の各結晶に示してある赤矢印と青矢印の位置からブレードを進入させて円形ウェーハを切断した。赤矢印は劈開抑制に成功したブレード進入位置で、青矢印からブレード進入すると劈開した。赤矢印からブレード進入することで、図 6-5(a)、(b)および(c)に示す(100)、(010)および(001)面ウェーハの切断に成功し

た。劈開面に対してどのようにブレードを進入させるかを考慮することで、劈開を抑制し、円形の(100)、(010)および(001)面ウェーハを得ることができた。劈開面に対してブレードの進入方向を検討することで劈開が抑制できた考察を、(100)結晶を例に挙げて以下に述べる。

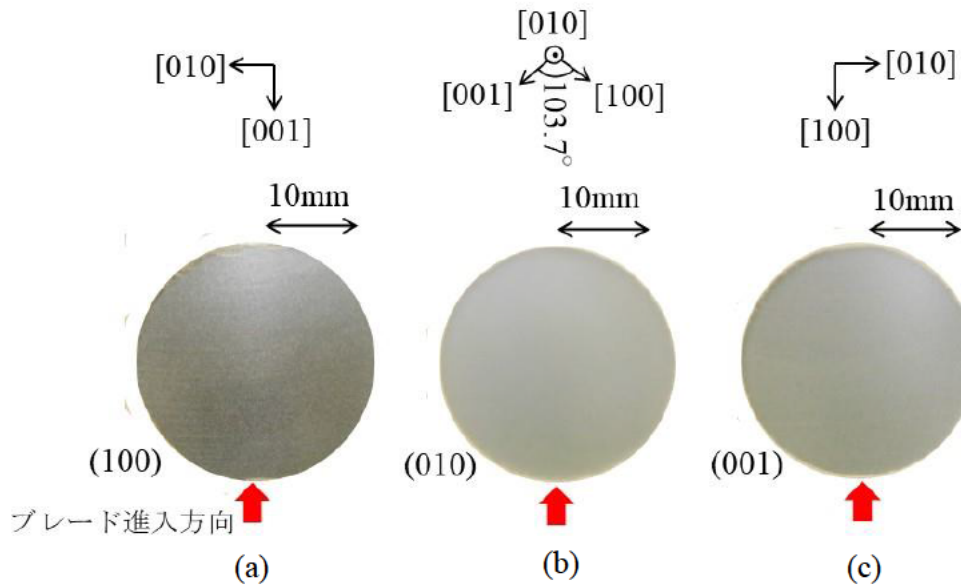


図 6-5 劈開面を考慮した方向から切断して劈開を抑制した(a)(100)、(b)(010)および(c)(001)面アズスライスウェーハ写真

(100)結晶の劈開面の向きのイメージ図を再度図 6-6 に示す。図 6-3(b)、(c)および図 6-4(a)をまとめた図である。図 6-6(a)が(100)結晶上面で、(b)が[010]方向から結晶側面を見た図であり、{100}面劈開ラインが成長方向に対して垂直方向に、{001}面劈開ラインは成長方向に対して 13.7° 傾斜して存在している。図 6-6(c)は[001]方向から結晶側面を見た場合で、{100}面劈開ラインと{001}劈開面が 13.7° 傾斜して存在している。図 6-6(b)の[010]方向からブレードを進入させた場合と図 6-6(c)の[001]方向からブレードを進入させてウェーハを切断した場合の切断面の様子を図 6-7 に示す。図 6-7 は、切断したウェーハの一部を拡大した写真である。



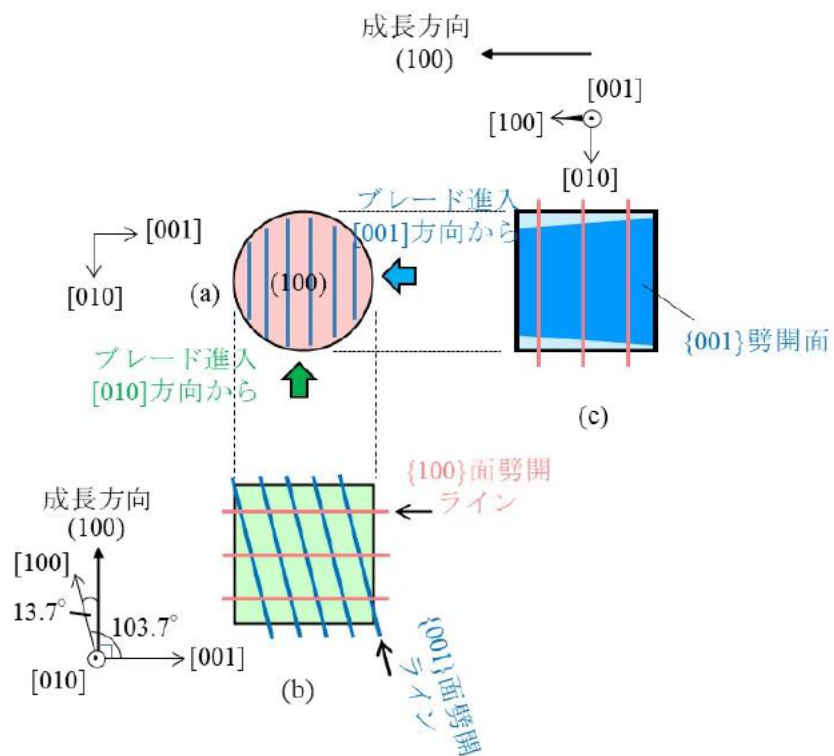


図 6-6 (100)成長結晶の(a)結晶上面、(b)[010]方向から見た結晶側面と(c)[001]方向から見た結晶側面の劈開面の向きイメージ図

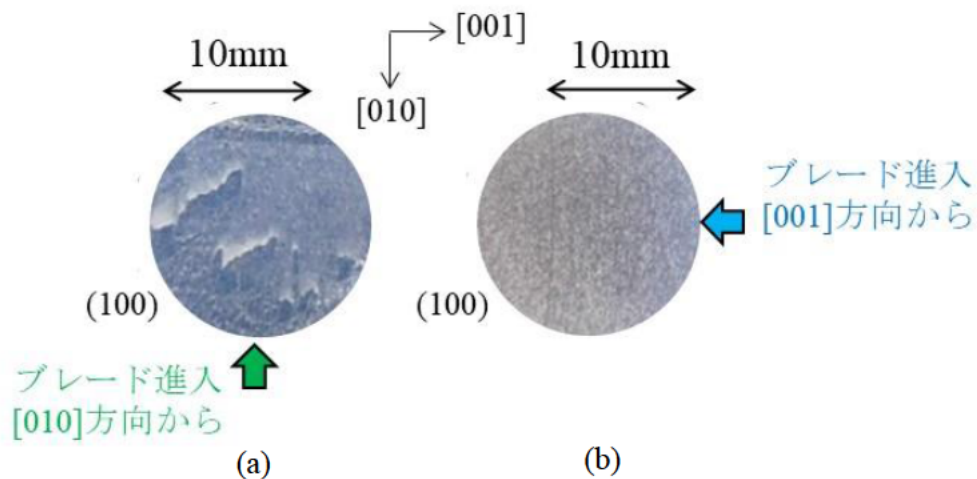


図 6-7 (100)成長結晶を(a)[010]方向からブレード進入させた場合と(b)[001]方向からブレード進入させた場合の切断面の様子

図 6-7(a)は、 $[010]$ 方向からブレードを進入させた場合で、うろこ状に劈開した様子が確認できる。この方向から切断すると、段差ができるほど劈開が生じることもある。一方、図 6-7(b)のように、 $[001]$ 方向からブレードを進入させると、劈開することなく切断可能で、劈開を抑制することができた。図 6-8(a)は $[010]$ 方向からブレードを進入させたとき、図 6-8(e)は $[001]$ 方向からブレードを進入させたときのブレード回転方向や $(100)$ 結晶の劈開面の向きを示している。図 6-8(a)の結晶上面図のように $[010]$ 方向からブレードを進入させると、ブレードの回転方向は $\{001\}$ 面劈開ラインに対して垂直方向になる。ブレードが結晶に当たる部分の結晶の拡大図を図 6-8(b)と(c)に示す。 $\{001\}$ 劈開面だけに着目すると、 $\{001\}$ 劈開面

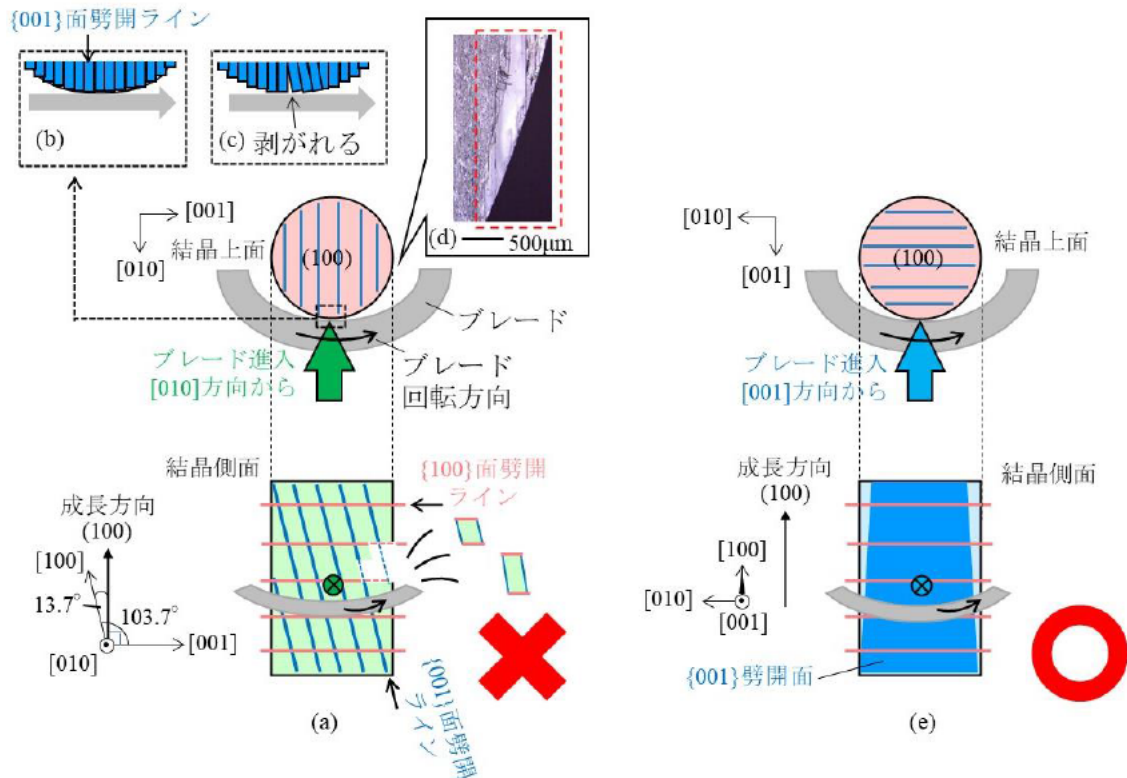


図 6-8 (100)成長結晶を(a) $[010]$ 方向からブレード進入させた場合に生じる劈開イメージ、(b)結晶の一部を拡大した $\{001\}$ 面劈開ライン層とブレード回転外部応力の向きイメージ、(c) $\{001\}$ 面劈開ラインが剥がれるイメージ、(d)生じた剥がれの顕微鏡観察写真および(e) $[001]$ 方向からブレード進入させた場合のイメージ図

の一層は、原子同士が隣り合って整列し層状に形成されていると考えられ、図 6-8(b)のように、 $\{001\}$ 面劈開ラインも層状に整列していると推察される。この $\{001\}$ 面劈開ラインに対して、図 6-8(b)の矢印の方向にブレードの外部応力が加わることで、 $\{001\}$ 面劈開面一層の原子同士の結合力よりもブレードから受ける外部応力のほうが大きくなり、図 6-8(c)のように層が一部微小に劈開すると考えられる。以降、ブレードの外部応力で劈開面の層を劈開させる現象を「剥がれる」と呼称する。 $\{001\}$ 面が剥がれるということは、 $\{001\}$ 面よりも劈開しやすい $\{100\}$ 面の劈開も引き起こされると考えられる。図 6-8(a)の結晶上面図と側面図のように、 $\{001\}$ 面劈開ラインに対してブレード回転方向が垂直になるようにブレードを進入させてしまうと、 $\{001\}$ 面と $\{100\}$ 面の剥がれが生じると考えられる。図 6-8(d)は剥がれにより段差ができたアズスライスウェーハの表面状態の顕微鏡観察写真の例である。剥がれの悪化により、図 6-1 のような切断による劈開を引き起こすと考えられる。対して、図 6-8(e)の結晶上面図のように $[001]$ 方向からブレードを進入させると、 $\{001\}$ 面劈開ラインとブレード回転方向は平行になる。この平行な方向から結晶がブレードの外部応力を受けても、 $\{001\}$ 面を剥がす力は加わりづらいと推察される。図 6-8(e)の結晶側面図のように $[001]$ 方向からブレードを進入することにより剥がれが抑制できたと考えられる。

(001)結晶も同様で、図 6-4(c)に赤矢印で示したように、 $\{100\}$ 面劈開ラインに対してブレード回転方向が平行になる $[100]$ 方向からブレードを進入させて切断することで剥がれを抑制することができた。ただ、(010)結晶だけは図 6-4(b)の結晶上面図のように  $\{100\}$ 面劈開ラインと $\{001\}$ 面劈開ラインの 2 種類が存在するために、(100)と(001)結晶と同様な切断はできなかった。そこで、図 6-4(b)の赤矢印で示した $\{100\}$ 面劈開ラインと $\{001\}$ 面劈開ラインの角度  $103.7^\circ$  の間からブレード進入した結果、劈開を抑制して切断することができた。

さらに、切断速度も  $0.5-2.0\text{mm/min}$  で変更した結果、速くなるほど劈開が発生することが判明した。

本研究では内周刃切断機を使用して  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶切断検討を行ったが、内周刃切断機は量産には一般的ではないことから、切断機の選定およびそれによる切断方法の検討が今後の課題である。

### 6. 3. 2 結晶研磨

ウェーハ研磨工程では、図 6-9 に示すようにウェーハをセットした研磨ヘッドを、定盤表面の研磨パッド(不織布)へ押しつけ、定盤と研磨ヘッドを相対回転させて加工する。微粒子のダイヤモンドを使った粗加工の後、アルカリ性のシリカスラリーを用いて仕上げ研磨(Chemical Mechanical Polishing : CMP)[4]を行っている。(100)、(010)および(001)面ウェーハを同じ研磨条件で両面鏡面に仕上げた。(100)と(001)面ウェーハは、同じ研磨条件において反射 X 線トポグラフ像で研磨痕は見られず、欠陥評価できる表面状態のウェーハが得られた。一方、(010)面ウェーハは、両面鏡面に仕上がっているにもかかわらず、反射 X 線トポグラフ像で加工変質層が全面に確認され、欠陥評価ができない表面状態であった。図 6-10(a)と(c)は両面鏡面(100)面ウェーハと反射 X 線トポグラフ像で、図 6-10(b)と(d)は両面鏡面(010)面ウェーハと反射 X 線トポグラフ像である。図 6-10(c)の(100)面ウェーハの反射 X 線トポグラフ像に対して、図 6-10(d)の(010)面ウェーハの反射 X 線トポグラフ像は明らかに異なっている。図 6-10(e)と(f)は、評価できなかった図 6-10(b)と(d)と同じ(010)面ウェーハを、研磨条件を再検討して研磨した

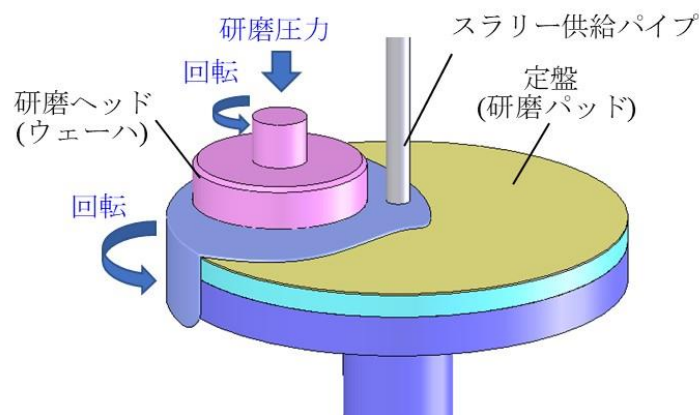


図 6-9 研磨加工の様子



(010)面ウェーハと反射 X 線トポグラフ像である。研磨に使用するツールの選定や研磨条件の適正化により、反射 X 線トポグラフ像でわかるように、評価できる表面状態にすることに成功した。

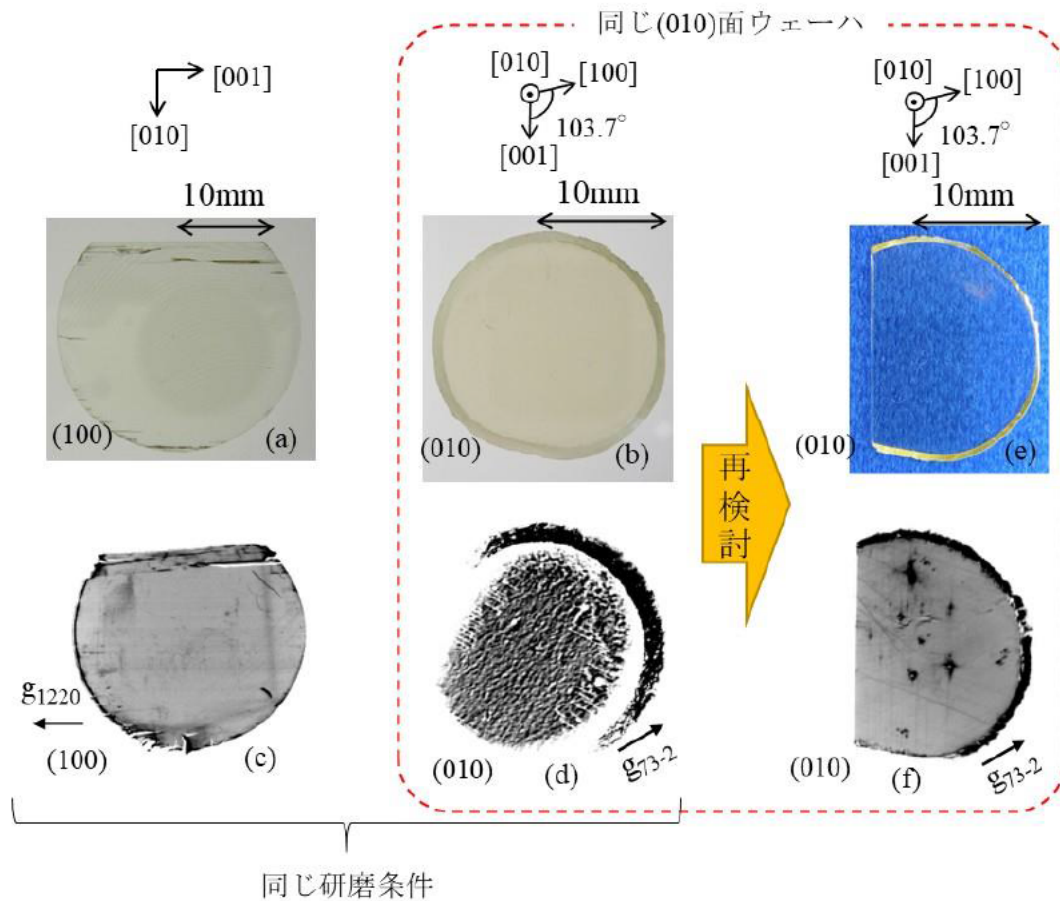


図 6-10 同条件で研磨した(a)(100)、(b)(010)面ウェーハとそれぞれの(c)、(d)反射 X 線トポグラフ像、(010)面ウェーハの研磨条件を再検討した後の(e)(010)面ウェーハと(f)反射 X 線トポグラフ像

(010)面が最も研磨が困難であった考察を図 6-11 に示す。図 6-11(a)、(b)および(c)はそれぞれ(100)、(001)および(010)面ウェーハを研磨しているときのイメージ図である。図 6-11(a)のように(100)面ウェーハの場合は、 $\{001\}$ 劈開面が(100)研磨面に対して  $103.7^\circ$  の角度で存在する。図 6-11(b)の(001)面ウェーハの場合も同様

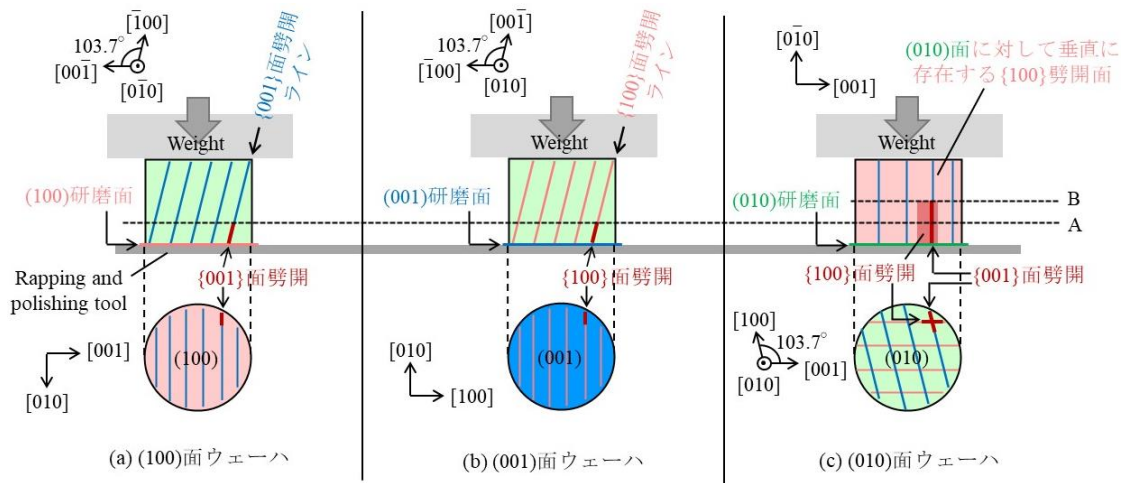


図 6-11 (a)(100)、(b)(001)および(c)(010)面ウェーハの劈開面と研磨イメージ

に、 $\{100\}$ 劈開面が $(001)$ 研磨面に対して  $103.7^\circ$  の角度で存在する。図 6-11(c)の $(010)$ 面ウェーハだけは、 $(010)$ 研磨面に対して垂直方向に、しかも $\{100\}$ と $\{001\}$ 劈開面の両方が存在する。ダメージは弱い劈開面に伝わると推察される。従って、3 つとも同じ研磨圧力を与えると、劈開面が、研磨面に対して垂直方向ではなく、 $103.7^\circ$  傾斜しているほうがダメージは分散されると考えられる。 $(100)$ と $(001)$ 面ウェーハは図 6-11 の A ラインまでしか加工変質層は入らないが、 $(010)$ 面ウェーハは B ラインまで加工変質層が入ると考えられる。つまり、同じ条件で研磨してしまうと、 $(010)$ 面ウェーハは他の 2 つよりも加工変質層が深く残ると推察できる。加工変質層は CMP では入らないと報告されている[3]ことから、 $(010)$ 面ウェーハだけは、より多く CMP を行う必要があったと考えられる。加工変質層が入りやすい $(010)$ 面など、面によって特徴があることから、各面に対応する研磨条件を確立する必要がある。

しかし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は、その劈開性から外筒研削やオリフラ加工、面取りなどができておらず、6.1 節で述べた一般的な研磨工程が実現できていない。切断、研磨だけでなく、外筒研削やオリフラ加工、面取りなどを含めた加工工程の確立が今後の課題である。

また、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶の劈開に対する結晶の切断条件や研磨条件の最適化について、相互の関係を理論的に検討、考察する必要がある。しかし、結晶の $\{100\}$ 面

と{001}面の二面ある劈開面に対して臨界劈開応力のような物性値の報告例は調べた限りでは存在しない。また、結晶の2つの劈開面と加工面とのなす角度と切断条件（切断速度、ブレード回転速度、結晶とブレードとの摩擦力等）、研磨条件（ワークへの荷重、ワーク回転速度、定盤回転速度等）などのパラメータが多く存在し、すべてを考慮して三次元的に考察しなければならないため、より専門的な知識と研究が必要となる。本研究は結晶育成に特化した研究であるため、上記の詳細な検討は今後の課題とする。

最後に、本研究で育成した1-inchの $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶、アズスライスウェーハおよび両面鏡面に研磨したウェーハの写真を図6-12に示す。第5章でも図5-6に3つの方位の円形ウェーハを示したが、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶育成から始まり、非常に劈開しやすい特徴など様々な検討を経て、切断、研磨まで進み円形のウェーハを得ることに成功した。

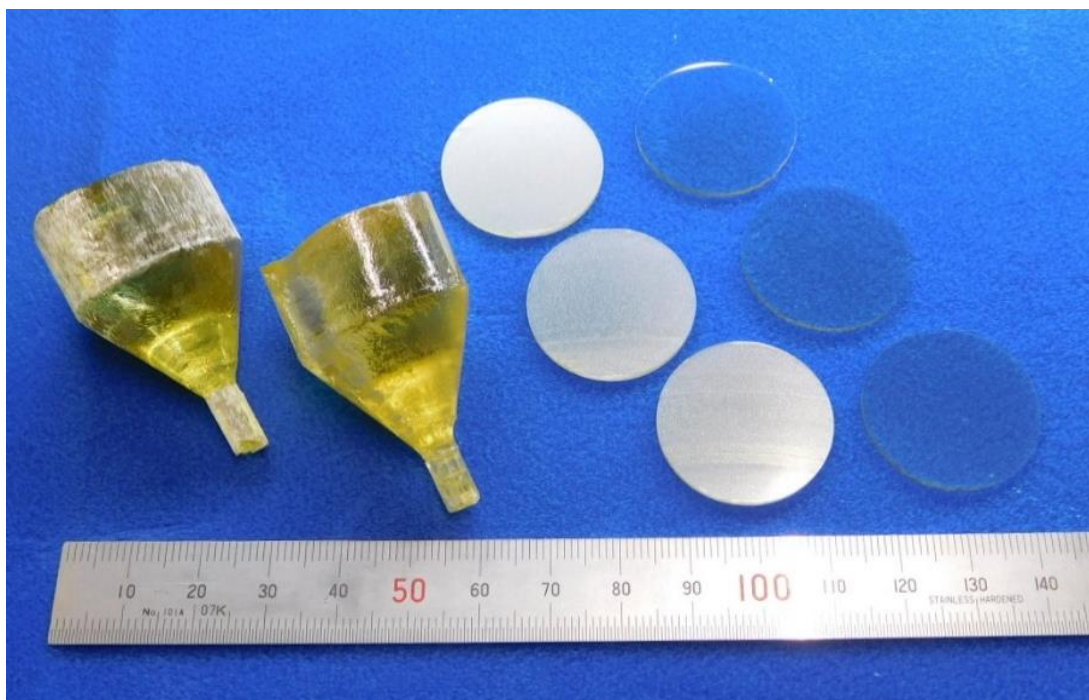


図 6-12 育成した直径 1-inch  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶と、円形のアズスライスウェーハおよび両面鏡面ウェーハ

#### 6. 4 まとめ

本章では育成した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶の切断と、研磨加工について検討した。切断加工において、(100)と(001)結晶から各ウェーハを切り出す場合は、劈開面に対してブレード回転方向が平行になるようブレードを進入させることで劈開を抑制できた。(010)結晶からウェーハを切り出す場合は、 $\{100\}$ 劈開面と $\{001\}$ 劈開面の角度  $103.7^\circ$  の間からブレード進入することにより、劈開を抑制して切断することができた。

研磨工程では、(100)、(010)、(001)面ウェーハを同じ条件で研磨してしまうと、研磨面に対して垂直方向に、かつ二面も劈開面が入っている(010)面ウェーハは加工変質層が深く残りやすいことがわかった。面によって劈開の特徴が異なることから、各面に適した研磨条件を検討する必要がある。研磨条件の最適化によって、どの面も加工変質層がない表面状態にすることに成功した。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の劈開性を考慮した検討により、切断や研磨工程は条件の最適化を進めることができた。ただし、一般的な半導体ウェーハの製造工程の確立までは至っておらず、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶は、その劈開性から外筒研削やオリフラ加工、面取りなど、一連の加工検討が課題として挙げられる。

#### 6. 5 参考文献

- [1] E. G. Villora, S. Arjoca, K. Shimamura, D. Inomata, and K. Aoki,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs & LDs, and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  potential for next generation of power devices, Proc. of SPIE 8987 (2014) 89871U.
- [2] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmischer, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützam, R. Bertram, S. Ganschow, and R. Fornari, Czochralski growth and characterization of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  single crystals, Cryst. Res. Technol. 45 (12) (2010) 1229-1236.
- [3] S. Watanabe, K. Koshi, Y. Yamaoka, T. Masui, A. Kuramata and S. Yamakoshi,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基板の加工変質層の評価, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, (2016) 21a-S222-1.
- [4] 土肥俊郎 編著, 詳説・半導体 CMP 技術, 工業調査会 (2001) 362p.

## 第7章 総括と結論

パワーデバイスが電力の伝達のエネルギー損失を低減する効果が重視され、その研究開発、産業化に関心が高まっており、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の大きなバンドギャップを利用して高耐圧なダイオードやトランジスタの作製をするという狙いで開発が進められている。現在は技術が成熟している Si でほとんどのパワーデバイスが製造されているが、それも限界に近づきつつあり、SiC や GaN の研究開発も活発になってきているが、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は融液成長が可能な点から、大口径のバルク結晶を安価に製造できる利点を有する。基板として用いられている方位は(201)面、(001)面や(010)面が検討されている。今後、研究が進めば他の方位が必要になる可能性もあることから、大口径化ができ、任意の方位で円形のウェーハが得られる開発が重要である。

本論文では、VB法を適用し、任意の方位の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶育成および結晶欠陥のサイズや実体、特徴の明確化や、劈開の特徴を掴み様々な方位の円形ウェーハの実現を目的として研究を行った。

本論文の各章について、検討事項と結果及び結論を以下にまとめる。

- (1) 第1章では、本研究の背景と目的について述べ、本論文の構成について示した。
- (2) 第2章では、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に関する結晶構造、劈開面、融点、成長速度異方性およびパワーデバイスへの適用例と、パワーデバイス材料としての $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の大きな可能性や課題について述べた。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶育成に関する技術、FZ法、CZ法およびEFG法について触れ、本研究で適用したVB法の優位点や欠点について述べた。さらに、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶から得たウェーハの欠陥評価の報告例について述べた。

- (3) 第3章では、大気中での  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解する温度を明確にし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成に適したるつぼ材の検討・考察を行った。実際に Pt-Rh 合金るつぼと Pt-Ir 合金るつぼを使用して結晶育成と同じ量の原料のみを充填して融液を保持し、結晶育成に適しているのかを検討した。さらに、Pt-Rh 合金の合金比や厚みを調節することで、るつぼから結晶を取り出す際に結晶に与えるダメージの抑制の検討を行った。以下の成果を得た。
- (i) 1900°C以上の融点を有する Pt-Rh(70-30%)合金の容器内に少量の原料を入れた。容器の位置は均熱部に設置し、加熱電力の上昇、下降により温度を上昇、冷却を行った。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解する温度を測定し、1793°Cであることが判明した。この結果から  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に適用できるるつぼ材は 1900°C近い融点を有する必要があることがわかった。
  - (ii) 3種類の組成比の Pt-Rh 合金るつぼと2種類の組成比の Pt-Ir 合金るつぼを作製して、融解から固化まで安定して使用できるか実験を行ったところ、Pt-Ir 合金るつぼは融液を安定に保持できなかった。一方、70-30%と80-20%の組成比の Pt-Rh 合金るつぼならば安定に  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成に使用できることが判明した。
  - (iii) Pt-Rh 合金るつぼから取り出した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶表面には光沢があり輝いていた。結晶よりも Pt-Rh 合金るつぼの方が変形することから、冷却過程で成長結晶に機械的な損傷を与えずに Pt-Rh 合金るつぼを使用できた。
  - (iv) Pt-Rh るつぼの組成比や厚みを検討することにより、るつぼを剥いて結晶を取り出す際に生じる劈開を抑制できる。Pt-Rh 合金は、大気雰囲気での  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に使用可能なるつぼ材料であると結論できた。

(4) 第4章では、原料のみを使用して全融解させて一方向凝固で結晶育成した結果について述べた。定径るつぼと細種子るつぼの2種類を用いて一方向凝固  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶育成実験を行った。得られた  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶を評価し、種子結晶を用いていないにもかかわらず単結晶成長していることを明らかにした。この単結晶中の転位と、[010]方向に延伸する線状欠陥の存在を確認した。さらに線状欠陥の形状について考察した。転位と線状欠陥の抑制に関して、結晶育成条件との関係について論じた。加えて、全長多結晶となった結晶の形状と、単結晶化した結晶とるつぼ内の融液の痕跡を利用して、融液密度を見積もった。以下の成果を得た。

- (i)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の<010>方向への成長が非常に速いという強い成長速度異方性により、種子結晶無しの一方向凝固でも(100)面が優先的に成長し、単結晶化することがわかった。
- (ii) 定径るつぼだけでなく細種子るつぼでも同様に単結晶育成できたことから、 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は増径も可能であることが示された。
- (iii) 原料全融解だけで一方向凝固(100)面成長した定径結晶と細種子結晶から各々(100)面ウェーハを切り出し、両者の転位と線状欠陥について分布、密度を評価した。転位は外周と中心で分布に差がないことから、冷却時にるつぼから結晶へ機械的ダメージを与えていないことを確認し、炉内の温度勾配を検討することにより転位密度を低減できる可能性が示唆された。
- (iv) 一方、線状欠陥は  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の非常に強い成長速度異方性により[010]方向に長い(100)面と(001)面で形成された薄平板状の空洞(ボイド)であると推定された。結晶成長速度に関連して生じると考えられることから、成長速度の検討により抑制できる可能性を示した。
- (v) 転位ピット密度は多くとも  $10^3$ - $10^4$ /cm<sup>2</sup> 台で、線状欠陥密度は  $10^2$ /cm<sup>2</sup> 台であった。CZ法やEFG法で育成した  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶よりも高品質であることを示した。



(vi) りつぼ内で結晶育成していることを利用して、融液密度を見積もった。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の固体密度は $5.5\sim 6.0\text{g/cm}^3$ 程度であるが、融液から固化する際に体積収縮していることが伺えた。全長多結晶化となった結晶の形状と、単結晶化した結晶形状とるつぼ内の融液の痕跡から融液密度を見積もった結果、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の融液密度は $5.0\text{g/cm}^3$ 程度であると推定された。

(5) 第5章では、第4章で得られた一方向凝固(100)面成長 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶から任意の方位の種子結晶を作製し、(100)、(010)、(001)面および(001)面から傾斜した結晶の種子付け方位制御実験を行った。得られた各方位の単結晶について評価を行い、各方位の特徴について述べ、エッチング速度に影響する $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造の異方性を明確にし、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の強い成長速度異方性に関係した線状欠陥の向きや成長界面形状について考察した。以下の成果を得た。

(i) (100)と(001)結晶は、似た外観をしており、結晶側面には $\{100\}$ と $\{001\}$ 面の微小劈開で形成されたラインがあり、結晶上端は平らになった。(010)結晶だけ異なる外観をしており、定径部は $\{100\}$ と $\{001\}$ 面の微小劈開による針状結晶が結晶外周の全周に見られた。結晶上端は凹凸であった。

(ii) 3つの結晶とも種子付け界面形状に差はなく、上に凸の種子付け界面形状だった。

(iii) クロスニコール観察において(100)、(010)および(001)結晶は単結晶であることが確認できたが、反射X線トポグラフによるさらに詳細の観察により種子結晶からの欠陥の引き継ぎを確認した。結晶品質の向上には種子結晶の品質改善、品質の安定化が課題として挙げられる。

(iv) (001)面から $[010]$ 方向に $9.5^\circ$ 傾斜した種子結晶における育成でも単結晶が得られたことから、VB法は任意方位の結晶育成が可能であると

ともに、任意方位の円形のウェーハが得られることから  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に有効な技術である

- (v)  $140^\circ\text{C}$ の  $\text{H}_3\text{PO}_4$ における(100)、(010)および(001)面ウェーハのエッチングでは、(100)面が最もエッチング速度が速く、(010)面が最も遅く、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の単斜晶構造による異方性が観測された。出現したエッチピットの形状は各面で異なり、特徴的なエッチピットが観察された。またエッチング速度は異なる一方で、エッチピットの深さは3つのウェーハにおいて大きな差はなく、(010)面が最も選択性がある結果となった。
- (vi) 線状欠陥は成長方向に影響されることなく[010]方向に延伸することが確認でき、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の強い成長速度異方性は線状欠陥の方向や、成長界面形状に大きな影響を与えていると考えられる。
- (vii) (100)、(010)および(001)結晶のエッチピット密度は  $10^3/\text{cm}^2$  レベルで、線状欠陥密度は  $10^2/\text{cm}^2$  レベルであり、一方向凝固(100)面成長単結晶と同程度だった。

(6) 第6章では  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の劈開例を示し、加工変質層のない両面鏡面の円形ウェーハを得るまでの、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の劈開性を考慮した切断と研磨の検討と考察を示した。以下の成果を得た。

- (i) (100)、(010)および(001)結晶からそれぞれ(100)、(010)および(001)面ウェーハを切断するには劈開面を考慮したブレード進入方向があることがわかった。(100)と(001)結晶は劈開面に対してブレード回転方向が平行になるようにブレードを進入させると劈開を抑制できた。(010)結晶は{100}と{001}劈開面の角度  $103.7^\circ$ の間からブレード進入することで劈開を抑制して切断できる。ただし、内周刃での切断結果であり、量産には一般的ではないことから、切断機の選定が課題である。

- (ii) (010)面ウェーハは{100}と{001}劈開面が(010)面に対して垂直方向に入っているため、加工変質層が深く残りやすい。面ごとに特徴が異なることから、各々に適した研磨条件を検討する必要がある。
- (iii)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  はその劈開性により加工がとても困難である。外筒研削、オリフラ加工、面取りができていないことから、今後の課題として挙げられるが、現時点では、単結晶育成から加工変質層のない任意の方位の両面鏡面円形ウェーハまで得ることに成功した。

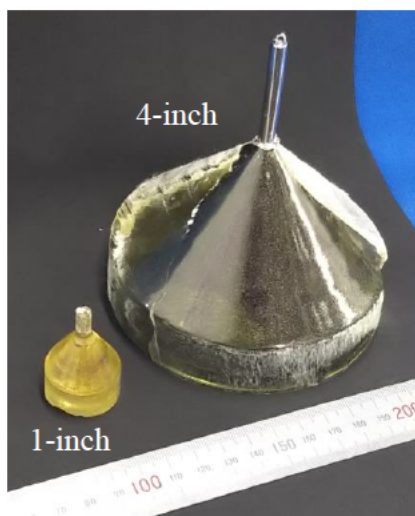
(7) 第7章では、本研究をまとめ、結論を述べた。

本研究により、Pt-Rh 合金るつぼが大気雰囲気 VB 法を適用した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成に有用であり、任意の方位の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成が可能となり、任意の方位の両面鏡面の円形ウェーハまで得られることを示した。また、(100)、(010)および(001)結晶内の結晶欠陥の実体を明確化した。図 7-1(a)は本研究により種子付け方位制御した(100)、(010)および(001)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶である。図 7-1(b)と(c)に示すように、本研究を基に VB 法による大口径化の研究も進んでおり、2-, 3-inch の単結晶育成に成功し、さらに 4-inch の結晶育成まで進んでいる。Ir るつぼを使用せず、Pt-Rh 合金るつぼを用いて大気雰囲気育成できる VB 法ならば低コスト生産に対しても有効である。

今後は 6-inch を目指すなど、再現性のある  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成や、劈開性を考慮した加工技術の開発が進むことでパワーデバイス用基板として広く普及することが期待される。



(a) 1-inch



(b) 1-inch と 4-inch



(c) 2-inch と 3-inch

図 7-1 VB 法で育成した(a)3 つの方位の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶、(b)1-inch と 4-inch の(010) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶と(c)2-inch と 3-inch 単結晶

## 研究業績

### 【本研究に関連する査読付論文】

1. K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, Y. Nakamura, Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals using vertical Bridgman method in ambient air, Journal of Crystal Growth 447 (2016) 36-41.
2. E. Ohba, T. Kobayashi, M. Kado, K. Hoshikawa, Defect characterization of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by vertical Bridgman method, Japanese Journal of Applied Physics 55 (12) (2016) 1202BF.
3. K. Hoshikawa, T. Kobayashi, Y. Matsuki, E. Ohba, T. Kobayashi, 2-inch diameter (100)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal growth by the vertical Bridgman technique in a resistance heating furnace in ambient air, Journal of Crystal Growth 545 (2020) 125724.
4. K. Hoshikawa, T. Kobayashi, E. Ohba, T. Kobayashi, 50 mm diameter Sn-doped (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal growth using the vertical Bridgeman technique in ambient air, Journal of Crystal Growth 546 (2020) 125778.
5. E. Ohba, T. Kobayashi, T. Taishi, K. Hoshikawa, Growth of (100), (010) and (001)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals by vertical Bridgman method, Journal of Crystal Growth 556 (2021) 125990.

### 【総合報告】

1. 干川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, VB 法による  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶成長, 日本結晶成長学会誌 2017 年 44 巻 4 号.

【国際会議における口頭発表】

1. E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, K. Hoshikawa,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal Growth in VB or VGF Furnace with Air Atmosphere, The 1st International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO2015), November 4 2015.
2. E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, Y. Nakamura, K. Hoshikawa, Growth and characteristics of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals by vertical Bridgman method in ambient air ( II ), The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), August 9 2016.
3. E. Ohba, T. Kobayashi, Y. Nakamura, D. Ichikawa and K. Hoshikawa,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals Grown from Thin Seeds by the Vertical Bridgman Technique, The 2nd International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO2017), September 13 2017.

【国際会議におけるポスター発表】

1. T. Kobayashi, E. Ohba, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, Y. Nakamura, K. Hoshikawa, Growth and characteristics of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals by vertical Bridgman method in ambient air ( I ), The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), August 2016.
2. T. Taishi, K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, M. Kado and H. Saitoh, Electric properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by VB technique, The 2nd International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO2017), September 2017.
3. K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi and A. Itoh, Determination of crystallographic orientation on growth habits of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grown by directional solidification method

without seed. The 2nd International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO2017), September 2017.

4. K. Hoshikawa, T. Taishi, E. Ohba, T. Kobayashi, M. Kado and T. Hara, Crucible Material Alloys Based on Platinum for VB  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystal Growth in Ambient Air, The 3rd International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO2019), August 2019.

【国内会議における口頭発表】

1. 小林拓実, 大葉悦子, 中村由夫, 宮川千宏, 澁谷和孝, 柳澤 潤, 中澤みなみ, 干川圭吾, 一方向凝固  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶(I), 第 63 回応用物理春季学術講演会, 2016.03.
2. 大葉悦子, 小林拓実, 中村由夫, 宮川千宏, 澁谷和孝, 柳澤 潤, 中澤みなみ, 干川圭吾, 一方向凝固  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶(II), 第 63 回応用物理春季学術講演会, 2016.03.
3. 小林拓実, 大葉悦子, 宮川千宏, 中村由夫, 干川圭吾, 一方向凝固  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の成長方位, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.09.
4. 大葉悦子, 小林拓実, 中村由夫, 加渡幹尚, 齊藤広明, 干川圭吾, 一方向凝固  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の欠陥評価, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.09.
5. 干川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, 加渡幹尚, 垂直ブリッジマン法  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の成長と特性, 先進パワー半導体分科会 第 3 回講演会, 2016.11.
6. 小林拓実, 大葉悦子, 宮川千宏, 中村由夫, 干川圭吾, VB 法  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の結晶方位制御, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.09.



7. 加渡幹尚, 大葉悦子, 小林拓実, 中村由夫, 干川圭吾, VB 法で育成した  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶における Sn ドーピングによる抵抗率制御, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017.09.
8. 大葉悦子, 小林拓実, 中澤みなみ, 宮下忠一, 太子敏則, 干川圭吾, VB 法  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶の成長・加工・評価, (独)日本学術振興会「結晶加工と評価技術」第 145 委員会第 160 回研究会, 2018.10.
9. 大葉悦子, 小林拓実, 中澤みなみ, 太子敏則, 干川圭吾, VB 法  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶の育成と(100)面ウェーハ加工, 第 47 回結晶成長国内会議, 2018.11.
10. 川原大貴, 太子敏則, 干川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, 加渡幹尚, 大気中 VB 法  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  結晶育成に適用する Pt 系合金るつぼ材料, 第 47 回結晶成長国内会議, 2018.11.
11. 中居克彦, 野網健悟, 二木登史郎, 大葉悦子, 干川圭吾, X 線トポグラフによる  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基板の転位評価, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019.03.
12. 松木雄太, 小林壮, 太子敏則, 大葉悦子, 小林拓実, 鍛冶倉惇, 干川圭吾, VB 法  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶成長のシミュレーション検討, 第 48 回結晶成長国内会議, 2019.10.
13. 干川圭吾, 小林壮, 松木雄太, 大葉悦子, 小林拓実, 抵抗加熱式 VB 炉の開発と直径 2 インチ  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  単結晶育成, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020.03.

14. 松木雄太, 小林壮, 太子敏則, 干川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, VB 法  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶成長における成長速度の計算と制御, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020.03.
15. 小野塚昂大, 小林壮, 太子敏則, 干川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, VB 法成長結晶 2 インチ  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の結晶性評価, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020.03.
16. 高部守, 小林壮, 太子敏則, 干川圭吾, 大葉悦子, 小林拓実, 大気中 VB 法成長結晶 2 インチ  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の半導体特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020.03.
17. 嘉数誠, スダーン・セイリーブ, 小林拓実, 大葉悦子, 干川圭吾, 高品質 VB 成長  $\beta$  型酸化ガリウムバルク結晶のシンクロトロン X 線トポグラフィ観察, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020.09.

【本研究に関連する特許】

1. 干川圭吾, 小林拓実, 大葉悦子, 小川勝也, 久府真一,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の製造方法及び製造装置並びにるつぼ容器, 特許第 6403057 号(特願 2014-214296、特開 2016-079080) 2018 年 9 月 21 日登録.
2. 干川圭吾, 小林拓実, 大葉悦子, 柳澤潤, 酸化ガリウム結晶の製造装置および酸化ガリウム結晶の製造方法, 特許第 6726910 号(特願 2016-085153、特開 2017-193466) 2020 年 7 月 2 日登録.
3. 干川圭吾, 藤原靖幸, 小浜恵一, 中西真二, 小林拓実, 大葉悦子, 単結晶製造装置, 特許第 6641317 号(特願 2017-039286、特開 2018-145029) 2020 年 1 月 7 日登録.

4. 干川圭吾, 藤原靖幸, 小浜恵一, 中西真二, 小林拓実, 大葉悦子,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶製造装置およびこれに用いる発熱体, 特開 2020-011899(特願 2019-193536) 2020年1月23日公開.
5. 干川圭吾, 太子敏則, 小林拓実, 大葉悦子, 原淳雅, 加渡幹尚, 酸化ガリウム結晶の製造装置及び酸化ガリウム結晶の製造方法並びにこれらに用いる酸化ガリウム結晶育成用のるつぼ, 特許第 6800468 号(特願 2018-192914、特開 2020-059633) 2020年11月27日登録.
6. 干川圭吾, 小林拓実, 大葉悦子, 柳澤潤, 酸化ガリウム結晶の製造装置および酸化ガリウム結晶の製造方法, 特開 2020-105069(特願 2020-033800) 2020年7月9日公開.

## 謝辞

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり、多くの方々からご指導、ご援助を頂きました。

信州大学工学部の太子敏則准教授には、終夜問わず親身にご指導、ご助力頂きました。論文執筆の場面では、大変ご迷惑お掛けし、ご多忙の中、多くの時間を割いて頂きました。COVID-19の世界的流行により、例年とは異なる状況における様々な制限の中、本論文の執筆まで至ることができたのも、太子敏則准教授の多大なるご援助の賜物です。心より感謝申し上げます。

信州大学工学部の橋本佳男教授、番場教子准教授には、副指導教員を担当して頂き、本研究遂行のための大変有益なご指導、ご助力を頂きました。また、学部4年次にご教授頂いた研究の基礎が、本研究まで繋がり進めることができました。ここに謹んで感謝申し上げます。そして信州大学工学部の樽田誠一教授、佐賀大学理工学部の嘉数誠教授には、ご多忙の中、本論文の審査にお時間割いて頂きました。大変有益なご教授に心より感謝致します。

信州大学工学部の干川圭吾名誉教授には、13年間の長きに渡り結晶育成の基礎から関連する様々な実験のご指導を頂きました。学会発表や論文作成に関するご教授など、休みなく多くの面で支えて頂き、研究活動を進めることができました。多大なる温かいご援助に、謹んで感謝申し上げます。

信州大学工学部の斉藤義一氏、小林壮氏をはじめとする干川・太子研究室の皆様には、原料作製、結晶切断などの装置の操作や、数々のご指導、ご援助を頂きました。心より感謝申し上げます。また、太子研究室の皆様には、COVID-19の影響による入構制限の厳しい状況において、本研究の遂行に多大なご協力を頂きました。心より感謝致します。

先に太子研究室にて信州大学大学院総合工学系研究科博士課程で学位を取得された藤原靖幸工学博士には、本研究におけるVB炉を加熱するための発熱体に関して、大変重要なご教授を頂きました。同、吉村正文工学博士には、当時と一緒に実験をした際に頂いた多くのご教授により、本研究の遂行に至ることが

できました。同、鈴木皓己工学博士には、研究活動の面だけでなく、社会人学生として至らない多くの面で支えて頂きました。ここに心より感謝申し上げます。

日鉄テクノロジー株式会社の中居克彦理学博士、伊藤敦広様には、X線トポグラフィによる評価、線状欠陥の観察、結晶の方位測定など数々のご指導、ご援助を頂きました。心より感謝致します。

国立研究開発法人産業技術総合研究所の山口博隆工学博士には、本研究において育成した結晶の転位と結晶成長に関して高度な専門的知見からの議論とご教授を頂きました。心より感謝致します。

社会人学生として研究を進めることができたのも、勤務先である不二越機械工業株式会社の方々の多大なる支援があつてこそのことでした。故・市川浩一郎前社長には、学位取得を強くおすすめ頂きました。本研究の遂行に全面的にご協力頂き、ここに厚く御礼申し上げるとともに、ご冥福をお祈り致します。さらに市川大造社長、現昭和電子工業株式会社の中村由夫社長、開発研究部の鍛冶倉惇部長、宮下忠一課長、宮川千宏二級技術員、大塚美雄三級技術員、小林拓実氏、柳澤潤主任、北村葉子氏、中澤みなみ氏、神津美和氏、山本悠子氏、開発設計部の澁谷和孝係長、布施貴之三級技術員、そのほかの関係者の方々にも深く感謝致します。

最後に、ここには挙げきれない多くの関係者の方々と、本研究の遂行と本論文の執筆を支えてくれた家族と友人に、心から感謝申し上げます。