

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2025 年 5 月 30 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 東京大学 先端科学技術研究センター

職 名 助教

氏 名 神野 莉衣奈



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4 版 3 枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

⑤

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

カーボンニュートラルの実現に向けた準安定相酸化物半導体のイオン注入による導電性制御に関する研究

(2)本研究の期間

(西暦) 2024年4月 ~ 2025年3月

(3)本研究の目的

本研究は、次世代半導体パワーデバイス材料として注目されている準安定相のコランダム構造酸化ガリウム(α - Ga_2O_3)のイオン注入による導電性制御を目的として研究を行った。

半導体パワーデバイスは電力の制御・変換を行う素子で、スマートフォンから車載、変電所まであらゆるエレクトロニクス機器に搭載されており、カーボンニュートラルに向けパワーデバイス動作の高効率化が求められている。バンドギャップエネルギー(E_g)が大きい材料ほど絶縁破壊電界強度が大きい傾向があり、高効率な動作が可能となる。図1に示すように、 Ga_2O_3 はSi($E_g=1.1$ eV)やSiC($E_g=3.3$ eV)よりも大きな5 eVの E_g を有する材料で、予想される大きな絶縁破壊電界強度から Ga_2O_3 パワーデバイスにより飛躍的な省エネ化が可能であり、地球温暖化による環境問題解決に向けた大きな貢献が期待されている。また、同じ結晶構造を持つ α - Al_2O_3 や α - In_2O_3 との混晶化により3.3~8.6 eVまで E_g 変調可能であり、超ワイドバンドギャップを用いたヘテロ構造デバイス応用も期待されている。

Ga_2O_3 の研究はバルク基板が市販化されている最安定相の β 相が中心であるが、本研究の対象である α 相は β 相よりさらに約1 eV大きな E_g を有することから、 α - Ga_2O_3 パワーデバイス応用によりさらなる高効率化が期待できる。 α 相は熱的に準安定相であるが、同じ結晶構造を持つ汎用的なサファイア(α - Al_2O_3)基板上へ成長可能であり、昨今のGaの地政学的リスク低減という観点から、 Ga_2O_3 基板を用いず α - Al_2O_3 基板をベースとした α - Ga_2O_3 のパワーデバイス応用に向けた研究は意義深く、今後さらに重要性が増すと予想される。、 α - Ga_2O_3 はエピタキシャル成長中の不純物添加によりn型伝導(導電性)が得られている一方で、半導体デバイスの実用化において重要なイオン注入による α - Ga_2O_3 の導電性制御

は実現していない。イオン注入プロセスには、イオン注入後に1000°C以上での活性化アニールが必要であるが、準安定相の α - Ga_2O_3 は600°C以上で最安定相(β 相)へ構造相転移することが課題となっている(図2)。申請者はこれまでの研究で、アルミナキャップ層や選択成長技術による α - Ga_2O_3 の高温での熱的安定性の向上を実現しており、これら技術の応用しイオン注入による α - Ga_2O_3 の導電性制御を実現することが本研究の目的である。産業応用において、局所的にドーピング可能なイオン注入による導電性制御は非常に重要であり、本研究の完成により α - Ga_2O_3 のイオン注入による導電性制御を実現することは、 α - Ga_2O_3 パワーデバイス応用の実用化に、そして環境問題の解決に大きく貢献する。

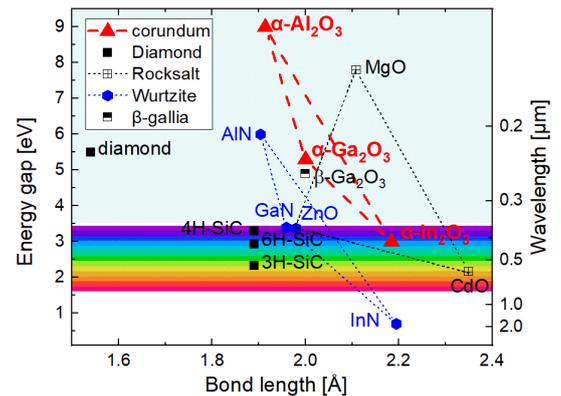
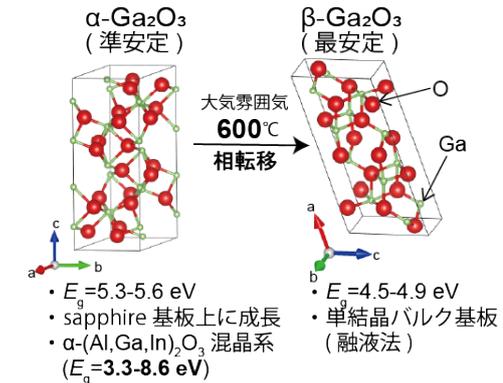


図1. 主な半導体材料の格子長とバンドギャップエネルギー



α - Ga_2O_3 は低い熱的安定性が課題の一つ
×イオン注入などの高温プロセス

図2. α - Ga_2O_3 と β - Ga_2O_3 の特徴と、 α - Ga_2O_3 の課題。

(4) 本研究の概要

目的で述べたように α - Ga_2O_3 はパワーデバイス材料として注目されている一方で、その熱的安定性が課題となっている。そのため、産業応用にとって必須のイオン注入による導電性制御に至っていない。

Ga_2O_3 は 5 つの異なる結晶多型 (α , β , γ , δ , ϵ) を有し、その中で β 相が熱的に最安定相であり、他の 4 つの相は準安定相である。そのため、 α - Ga_2O_3 は 600°C 以上で熱的に最安定相の β - Ga_2O_3 へ構造相転移するとされてきた [1]。一方で、 β - Ga_2O_3 のイオン注入による導電性制御では、イオン注入後に 1000°C 以上での活性化アニールが必要であり [2]、 α - Ga_2O_3 でも同様の温度での活性化アニールが必要と予想される。しかし、 α - Ga_2O_3 は 1000°C では β 相へ構造相転移するためイオン注入による導電性制御が難しい。相転移しない 500°C 以下での活性化アニールを行った報告があるが、電気伝導性は得られていない [3]。

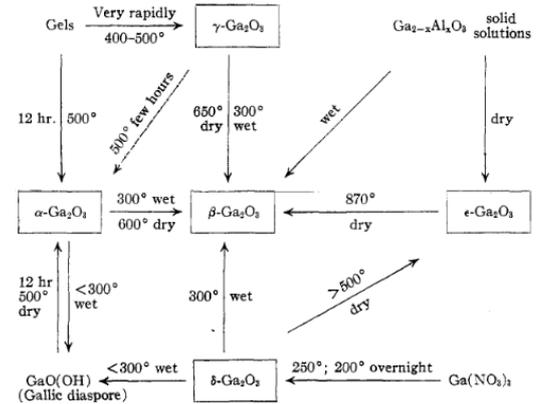


図 3. Ga_2O_3 の構造相転移の関係 [1].

申請者はこれまで、サファイア基板上 α - Ga_2O_3 薄膜の熱的安定性の向上について研究を行う中で以下の結果を得ている。

- ① α - Ga_2O_3 の膜厚が減少するに伴い熱的安定性が向上し、膜厚が 20 nm では 750°C でも熱的に安定であった [4]。
- ② ドット型の選択成長を行うことで熱的安定性が向上し、部分的にはあるが 800°C でも α - Ga_2O_3 が構造を維持していた [5]。
- ③ α - Ga_2O_3 薄膜上に AlO_x キャッピング層を導入することで、 900°C まで熱的安定性が向上した [4]。
- ④ α - Al_2O_3 との混晶化により、Al 組成増加とともに熱的安定性が向上し、Al 組成 70% 以上では熱的に安定であった [6]。

これらの結果から、②選択成長、③ AlO_x キャップ層を組み合わせることで、 α - Ga_2O_3 を 1000°C 以上の高温で熱的に安定化し、イオン注入による導電性制御が可能となると考え、両者の組み合わせによる熱的安定性の向上の可能性を調べた。

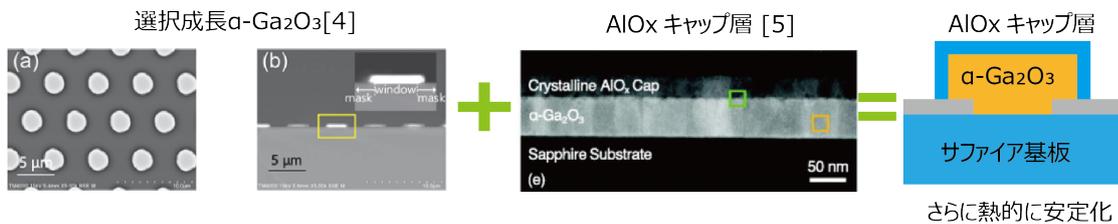


図 4. 選択成長および AlO_x キャップ層の組み合わせによる熱的安定化構想

参考文献

[1] R. Roy, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 719 (1952).
 [2] K. Sasaki, *et al.*, Appl. Phys. Express **6** 086502 (2013).
 [3] N. Yakovlev, *et al.*, IEEE SENS. J., **23**, 3 (2023).
 [4] R. Jinno, *et al.*, AIP Advances **10**, 115013 (2020).
 [5] J. P. McCandless, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **119**, 062102 (2021).
 [6] R. Jinno, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, SBBD13, (2021).

(5) 本研究の内容及び成果

c 面サファイア基板上に直径 5 μm の SiO_2 ドット孔パターンを形成し、ミスト化学気相成長(CVD)法により成長温度 600°C で $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を選択成長させた。さらに、選択成長した $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 上に原子層体積(ALD)法により AlO_x キャップ層を約 100 nm 蒸着した。作製した試料はマッフル炉で大気雰囲気下、アニール温度 (T_A) を 1050°C とし、30 分間熱処理した。昇温速度は 10°C/min とし、アニール後は自然冷却により室温に降温した。また、同様に、高温短時間アニール (RTA) を用いて窒素雰囲気下で昇温レート 10°C/s で昇温し、30 分間アニール処理を行った。降温後、顕微ラマン・フォトルミネッセンス (PL) 測定を行い、結晶構造評価を行った。この時、励起波長は 532 nm を用いた。また、二次イオン質量分析(SIMS)法を用いて、 Ga_2O_3 中の不純物濃度の評価を行った。

図 5(a)および(b)にそれぞれ大気雰囲気気下、1050°Cでアニール前後の顕微鏡観察像を示す。アニール処理により部分的にクラックが導入され、表面モフォロジーが変化した。顕微ラマン測定によりクラックが導入されていない領域では、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に起因する 7 つの振動モードが確認され α 相の構造が維持されていた [図 5(c)]。一方で、クラックが導入されている部分は β 相に完全に構造相転移していることが分かった[図 5(d)]。表面モフォロジーから AlO_x キャップ層のありなしで相転移した領域を比較した結果、 AlO_x キャップ層による優位な結果は得られなかった。また、RTA を用いた窒素雰囲気下での実験においても、同様の結果が得られ、熱的安定性の向上にはいたらなかった。

次に、アニール前後での発光特性を調べた。熱処理前の試料はサファイア基板中の Cr^{3+} による発光のみが得られたのに対し、アニール処理後はサファイアのピークに加え、650~900 nm のブロードな発光が見られた。 α 相を維持している部分と比較して、 β 相に相転移した箇所より強度の強い発光が得られた。また、 α 相を維持していた領域では、696, 698 nm に鋭い PL ピークが得られた [図 6(b)]。これらの発光スペクトルは $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中の Cr^{3+} に起因し[7]、熱処理によりサファイア基板中の Cr 不純物が $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 層へ熱拡散したと考えられる。

SIMS 分析の結果、アニール処理前は Cr の不純物濃度は検出限界($4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)以下であったのに対し、大気雰囲気下でアニール後、 10^{20} cm^{-3} の高濃度の Cr が検出された。一方で、RTA を用いて窒素雰囲気下でアニールを行った場合は、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と Cr 濃度は 4 桁以上低く、不純物の拡散を防ぐことができた。また、アニール条件に関わらず、 $10^{20-21} \text{ cm}^{-3}$ の Al が検出され、表面の AlO_x キャップ層から Al が拡散したと考えられる。

[7] M. Back, *et al.*, *Adv. Optical Mater.* **9**, 2100033 (2021).

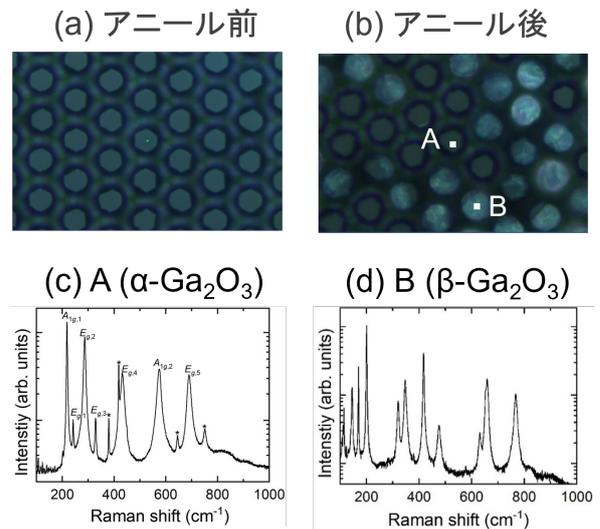


図 5. (a)アニール前、(b)大気雰囲気気下 1050°Cで熱処理後の顕微鏡観察像。(b)中の(c)A 点および(d) B 点のラマンスペクトル。

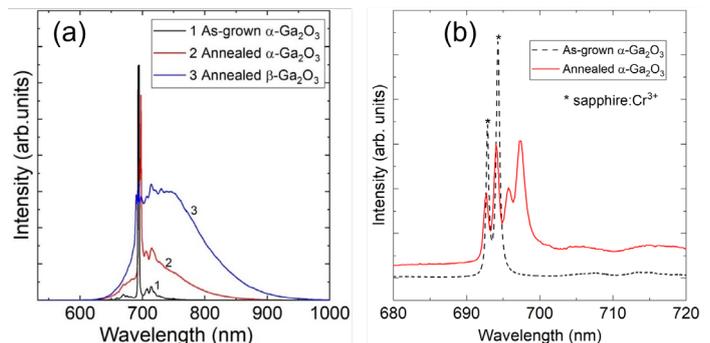


図 6. 大気雰囲気気下 1050°Cで熱処理後の PL スペクトル。

(6) 本研究の考察

① α - Ga_2O_3 の熱的安定性に関する考察

本研究は、熱的に準安定相の α - Ga_2O_3 のイオン注入による導電性の制御を目的として、 α - Ga_2O_3 の熱的安定性の向上化手法の開発を行った。これまでの研究で、選択成長技術および AlO_x キャップ層の導入により、それぞれ熱的安定性が向上する結果が得られており、これらの技術を組み合わせることで α - Ga_2O_3 の 1000°C 以上での熱的安定化を図った。しかしながら、両者の組み合わせによる優位な結果は得られなかった。 AlO_x で α - Ga_2O_3 の熱的安定化が得られた報告では、 α - Ga_2O_3 および AlO_x の膜厚はそれぞれ 57 nm, 30 nm と非常に小さかった。一方で、本研究で用いた試料は、 AlO_x は約 100 nm であったのに対し α - Ga_2O_3 の膜厚が約 1 μm と先行研究と比較して 10 倍以上大きかった。 α - Ga_2O_3 と AlO_x の膜厚が同程度の時にのみ、または α - Ga_2O_3 の膜厚が小さいときにのみ AlO_x キャップ層が優位に働く可能性が考えられる。そこで、 α - Ga_2O_3 の膜厚が 200 nm の薄膜上に、100 nm, 200 nm の膜厚の異なる AlO_x を蒸着し、その熱的安定性を調べた。 α - Ga_2O_3 の膜厚が 200 nm の時、 AlO_x の膜厚に関わらず α - Ga_2O_3 はアニール処理後 β 相へ構造相転移した。この結果から、 AlO_x キャップ層は α - Ga_2O_3 の膜厚が十分に小さいときにのみ有効であることが示唆される。 α - Ga_2O_3 の膜厚が小さくなるほど熱的安定性が向上する結果と矛盾しない。また、今回用いた ALD AlO_x キャップ層の膜質が低く効果が得られなかった可能性も考えられる。また、アニール雰囲気による熱的安定性に差異は見られず、この温度領域では、雰囲気には依存せずアニール温度で熱的安定性が決まると考えられる。

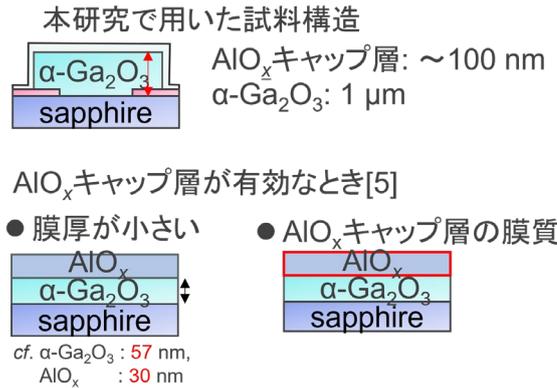


図 7. AlO_x キャップ層が α - Ga_2O_3 の熱的安定性の向上に有効な場合の考察。

② 基板からの不純物の拡散

今回アニール処理を行った試料の SIMS 分析の結果から、サファイア基板中の Cr 不純物の拡散および AlO_x キャップ層からの Al の拡散が見られた。窒素雰囲気下で RTA を用いた場合、大気雰囲気下でマッフル炉を用いた場合と比較して 4 桁以上 Cr の拡散を防ぐことができた。RTA はマッフル炉を用いた場合と異なり、昇温、降温時のプロセス時間が短く Cr の拡散を抑えることができたと考えられる。高密度の不純物は、不純物散乱による移動度の低下など電気特性に悪影響を与えるため、RTA によるアニールが適していると考えられる。一方で、 1000°C 以上の高温でのアニールでは他の不純物の拡散も懸念される。今後の方針として、チャンネル層となる α - Ga_2O_3 への不純物の拡散を抑えるために、サファイア基板上に分子線エピタキシー法で α - Al_2O_3 をホモエピタキシャル成長し、また熱的安定性の向上を目的として選択成長 α - Ga_2O_3 のサイズを減少させた構造を作製していきたいと考えている。分子線エピタキシー法は超高真空化で高純度な原料のみを用いて成長を行う成長手法であり、不純物濃度の低い高品質な薄膜の成長が可能である。研究期間内には間に合わなかったが、本助成により分子線エピタキシー装置を立ち上げることができ、今後研究をさらに発展させていきたいと考えている。

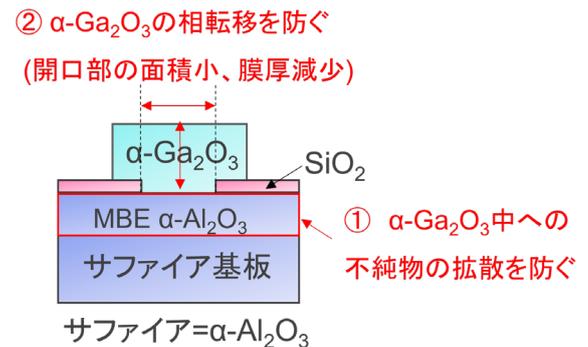


図 7. AlO_x キャップ層が α - Ga_2O_3 の熱的安定性の向上に有効な場合の考察。

本助成期間内には、イオン注入による導電性の制御の実現には至らなかったが、熱的安定性の向上、不純物の拡散に関する重要な知見が得られた。

⑤

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

--

(8)本研究の成果の公表先

<p>【学会発表】</p> <p>(1) Riena Jinno, "Stranski-Krastanov-like growth of α-(Al_xGa_{1-x})₂O₃ on <i>m</i>-plane sapphire substrate", The 7th International Workshop on UV Materials and Devices (IWUMD) 2024, Taipei, 2025 年 6 月</p> <p>(2) Riena Jinno, "Selective Area Growth of α-Ga₂O₃ on Sapphire Substrates by mist-CVD and its Thermal Stability", International Workshop on Gallium Oxide and Related Materials (IWGO) 2024, Berlin, 2024 年 5 月</p> <p>(3) 神野 莉衣奈、池 尙玟、Pholsen Natthajuks、大槻 秀夫、岩本 敏 「C面サファイア基板上選択成長 α-Ga₂O₃の発光特性」, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A22-11, 新潟, 2024 年 9 月</p> <p>【論文発表】 投稿準備中</p>
--

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。