

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6082700号  
(P6082700)

(45) 発行日 平成29年2月15日(2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日(2017.1.27)

(51) Int. Cl.	F I
C 3 O B 29/16 (2006.01)	C 3 O B 29/16
H O 1 L 21/363 (2006.01)	H O 1 L 21/363
C 2 3 C 14/08 (2006.01)	C 2 3 C 14/08 J
C 3 O B 23/08 (2006.01)	C 3 O B 23/08 M

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-547166 (P2013-547166)	(73) 特許権者 390005223 株式会社タムラ製作所 東京都練馬区東大泉1丁目19番43号
(86) (22) 出願日 平成24年11月27日(2012.11.27)	(72) 発明者 佐々木 公平 東京都練馬区東大泉1丁目19番43号 株式会社タムラ製作所内
(86) 国際出願番号 PCT/JP2012/080623	審査官 今井 淳一
(87) 国際公開番号 W02013/080972	
(87) 国際公開日 平成25年6月6日(2013.6.6)	
審査請求日 平成27年8月31日(2015.8.31)	
(31) 優先権主張番号 特願2011-260493 (P2011-260493)	
(32) 優先日 平成23年11月29日(2011.11.29)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

(出願人による申告) 平成23年~平成25年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「省エネルギー革新技術開発事業/挑戦研究(事前研究一体型)/超高耐圧酸化ガリウムパワーデバイスの研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MBE法を用いて、エピタキシャル成長により導電性を有するGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜を形成するGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜の製造方法であって、  
Ga蒸気及びSn蒸気を発生させ、分子線としてGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板の表面に供給してSnを含むGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系単結晶膜を成長させる工程を含み、  
MBE装置のセルに充填された酸化Snを加熱することにより前記Sn蒸気を発生させ、  
前記Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜のキャリア濃度は $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ である、  
Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜の製造方法。

【請求項2】

前記酸化SnはSnO<sub>2</sub>であり、  
前記セルの温度を650~925にして前記Sn蒸気を発生させる、  
請求項1に記載のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜の製造方法。

【請求項3】

前記Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶を0.01~100μm/hの成長速度でエピタキシャル成長させる、  
請求項1又は2のいずれかに記載のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜の製造方法。

【請求項4】

前記酸化SnはSnO<sub>2</sub>であり、  
前記セルの温度を450~1080にして前記Sn蒸気を発生させる、請求項1に記載

の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

【請求項 5】

前記  $Ga_2O_3$  単結晶を  $0.01 \sim 100 \mu m/h$  の成長速度でエピタキシャル成長させる、請求項 4 に記載の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

【請求項 6】

前記  $Ga_2O_3$  単結晶を  $530 \sim 600$  の成長温度でエピタキシャル成長させる、請求項 4 に記載の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法として、サファイア基板等の結晶基板上に導電性の  $Ga_2O_3$  結晶膜をヘテロエピタキシャル成長により形成する方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 には、MBE 法を用いて  $Ga_2O_3$  結晶膜を形成することや、 $Ga_2O_3$  結晶膜に導電性を付与する導電型不純物として Sn を用いることが示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 4083396 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、MBE 法を用いて、n 型導電性を高精度に制御しつつ  $Ga_2O_3$  系結晶膜を  $Ga_2O_3$  系結晶基板上にエピタキシャル成長させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一態様は、上記目的を達成するために、[1] ~ [3] に記載の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法を提供する。

【0006】

[1] MBE 法を用いて、エピタキシャル成長により導電性を有する  $Ga_2O_3$  系結晶膜を形成する  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法であって、Ga 蒸気及び Sn 蒸気を発生させ、分子線として  $Ga_2O_3$  系結晶基板の表面に供給して Sn を含む  $Ga_2O_3$  系単結晶膜を成長させる工程を含み、MBE 装置のセルに充填された酸化 Sn を加熱することにより前記 Sn 蒸気を発生させ、前記  $Ga_2O_3$  系結晶膜のキャリア濃度は  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20} / cm^3$  である、 $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

【0007】

[2] 前記酸化 Sn は  $SnO_2$  であり、前記セルの温度を  $650 \sim 925$  にして前記 Sn 蒸気を発生させる、前記 [1] に記載の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

【0008】

[3] 前記  $Ga_2O_3$  単結晶を  $0.01 \sim 100 \mu m/h$  の成長速度でエピタキシャル成長させる、前記 [1] 又は [2] のいずれかに記載の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

【0009】

[4] 前記酸化 Sn は  $SnO_2$  であり、前記セルの温度を  $450 \sim 1080$  にして前記 Sn 蒸気を発生させる、前記 [1] に記載の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

[5] 前記  $Ga_2O_3$  単結晶を  $0.01 \sim 100 \mu m/h$  の成長速度でエピタキシャル成長させる、前記 [4] に記載の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

[6] 前記  $Ga_2O_3$  単結晶を  $530 \sim 600$  の成長温度でエピタキシャル成長させる

10

20

30

40

50

、前記 [ 4 ] に記載の  $Ga_2O_3$  系結晶膜の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、MBE法を用いて、 $n$ 型導電性を高精度に制御しつつ  $Ga_2O_3$  系結晶膜を  $Ga_2O_3$  系結晶基板上にエピタキシャル成長させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、実施の形態に係る  $Ga_2O_3$  系結晶基板及び  $Ga_2O_3$  系結晶膜の垂直断面図である。

【図2】図2は、 $Ga_2O_3$  系結晶膜の形成に用いられるMBE装置の構成の一例を示す。

【図3】図3は、実施例1に係る  $SnO_2$  が充填された第2のセルの温度と  $Ga_2O_3$  系結晶膜のキャリア濃度との関係を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例1に係る  $SnO_2$  が充填された第2のセルの温度と  $Ga_2O_3$  系結晶膜のキャリア濃度との関係を示すグラフである。

【図5】図5は、比較例に係る  $Si$  が充填された第2のセルの温度と  $Ga_2O_3$  系結晶膜のキャリア濃度との関係を示すグラフである。

【図6】図6は、実施例2に係る  $SnO_2$  が充填された第2のセルの温度と  $Ga_2O_3$  系結晶膜のドナー濃度との関係を示すグラフである。

【図7】図7は、実施例2に係る  $SnO_2$  が充填された第2のセルの温度と  $Ga_2O_3$  系結晶膜のドナー濃度との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

〔実施の形態〕

本発明者等は、研究、調査の結果、 $Ga_2O_3$  系結晶からなる基板上に導電性の  $Ga_2O_3$  系結晶膜をエピタキシャル成長させる場合、 $Ga_2O_3$  系結晶膜に導電性を付与する導電型不純物の原料の種類によって、導電性が大きく影響を受け、酸化  $Sn$  を用いる必要があることを見出した。

【0013】

$Ga_2O_3$  系結晶膜を  $Ga_2O_3$  系結晶基板上にエピタキシャル成長により形成する場合、結晶構造が大きく異なる基板上にヘテロエピタキシャル成長により形成する場合と比較して、高品質の  $Ga_2O_3$  系結晶膜を得ることができる。

【0014】

本実施の形態においては、適切な導電型不純物の原料の種類や、原料の加熱温度を選択し、分子線エピタキシー (MBE; Molecular Beam Epitaxy) 法を用いて、優れた導電性を有する  $Ga_2O_3$  系結晶膜を  $Ga_2O_3$  系結晶基板上にエピタキシャル成長により形成する。以下、その実施の形態の一例について詳細に説明する。

【0015】

( $Ga_2O_3$  系結晶膜)

図1は、実施の形態に係る  $Ga_2O_3$  系結晶基板及び  $Ga_2O_3$  系結晶膜の垂直断面図である。

【0016】

$Ga_2O_3$  系結晶膜1は、MBE法を用いて  $Ga_2O_3$  系結晶基板2上に  $Ga_2O_3$  系単結晶をエピタキシャル成長させることにより形成される。MBE法は、単体あるいは化合物からなる原料をセルと呼ばれる蒸発源で加熱し、加熱により生成された蒸気を分子線として基板表面に供給して、結晶をエピタキシャル成長させる結晶成長方法である。

【0017】

$Ga_2O_3$  系結晶膜1は、導電型不純物としての  $Sn$  を含む  $n$  型の  $Ga_2O_3$  系単結晶からなる。ここで、 $Ga_2O_3$  系単結晶とは、 $Ga_2O_3$  単結晶、及び  $Al$  等により  $Ga$  サイトが置換された  $Ga_{1-x}Al_xO_3$  単結晶 (例えば、 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  単結晶 ( $0 < x < 1$ )) をいう。 $Ga_2O_3$  系結晶膜1の厚さは、例えば、 $10 \sim 1000$  nm 程

10

20

30

40

50

度である。

【0018】

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜1のキャリア濃度は、 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ である。このキャリア濃度は、後述するMBE装置3の第2のセル13bの成膜時の温度により制御することができる。第2のセル13bは、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜1に導電性を付与する不純物であるSnの原料のSnO<sub>2</sub>が充填されたセルである。

【0019】

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2は、例えば、Mg等の不純物を添加することにより高抵抗化したGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系単結晶からなる。

【0020】

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2は、例えば、次のような手順で作製される。まず、EFG法により、不純物を添加した半絶縁性Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶インゴットを作製する。この不純物としては、例えば、Gaサイトを置換する場合は、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Tl、又はPbを用いることができる。また、酸素サイトを置換する場合は、N、又はPを用いることができる。例えば、Mgを添加する場合は、原料粉末にMgO粉末を混合することにより行う。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2に良好な絶縁性を持たせるためには、MgOを0.05mol%以上添加すればよい。また、FZ法により半絶縁性Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶インゴットを作製してもよい。作製したインゴットを所望の面方位が主面となるように、例えば1mm程度の厚さにスライス加工して基板化する。そして、研削研磨工程にて300~600μm程度の厚さに加工する。

【0021】

(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜の製造方法)

図2は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜の形成に用いられるMBE装置の構成の一例を示す。このMBE装置3は、真空槽10と、この真空槽10内に支持され、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2を保持する基板ホルダ11と、基板ホルダ11に保持されたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2を加熱するための加熱装置12と、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜1を構成する原子の原料が充填された複数のセル13(13a、13b、13c)と、セル13を加熱するためのヒータ14(14a、14b、14c)と、真空槽10内に酸素系ガスを供給するガス供給パイプ15と、真空槽10内の空気を排出するための真空ポンプ16とを備えている。基板ホルダ11は、シャフト110を介して図示しないモータにより回転可能に構成されている。

【0022】

第1のセル13aには、Ga粉末等のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜1のGa原料が充填されている。この粉末のGaの純度は、6N以上であることが望ましい。第2のセル13bには、ドナーとしてGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜1に添加されるSnの原料である酸化Sn(SnO<sub>2</sub>又はSnO)粉末が充填されている。なお、酸化Snは粉末でなくてもよい。第3のセル13cには、例えば、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶膜1が(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶からなる場合のAl原料が充填されている。第1のセル13a、第2のセル13b、及び第3のセル13cの開口部にはシャッターが設けられている。

【0023】

まず、予め作製されたGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2をMBE装置3の基板ホルダ11に取り付ける。次に、真空ポンプ16を作動させ、真空槽10内の気圧を $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 程度まで減圧する。そして、加熱装置12によってGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2を加熱する。なお、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2の加熱は、加熱装置12の黒鉛ヒータ等の発熱源の輻射熱が基板ホルダ11を介してGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2に熱伝導することにより行われる。

【0024】

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶基板2が所定の温度に加熱された後、ガス供給パイプ15から真空槽10内に例えば酸素ラジカルのような酸素系ガスを供給する。酸素系ガスのガス分圧は、例えば、 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ である。

【0025】

10

20

30

40

50

真空槽 10 内のガス圧が安定するのに必要な時間（例えば 5 分間）経過後、基板ホルダ 11 を回転させながら第 1 のヒータ 14 a により第 1 のセル 13 a、第 2 のセル 13 b、及び必要であれば第 3 のセル 13 c を加熱し、Ga、Sn、Al を蒸発させて分子線として  $Ga_2O_3$  系結晶基板 2 の表面に照射する。

【0026】

例えば、第 1 のセル 13 a は 900 に加熱され、Ga 蒸気のビーム等価圧力 (BEP; Beam Equivalent Pressure) は  $2 \times 10^{-4}$  Pa である。SnO<sub>2</sub> が充填された第 2 のセル 13 b は 650 ~ 925 に加熱され、Sn 蒸気のビーム等価圧力は、第 2 のセル 13 b の温度により変化する。

【0027】

これにより、 $Ga_2O_3$  系結晶基板 2 上に  $Ga_2O_3$  系単結晶が Sn を添加されながらエピタキシャル成長し、 $Ga_2O_3$  系結晶膜 1 が形成される。

【0028】

ここで、 $Ga_2O_3$  系単結晶の成長温度及び成長速度は、例えば、それぞれ 700、0.01 ~ 100  $\mu\text{m}/\text{h}$  である。

【0029】

$Ga_2O_3$  系結晶膜 1 のキャリア濃度は  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  であり、このキャリア濃度は第 2 のセル 13 b の温度により制御される。

【0030】

(実施の形態の効果)

本実施の形態によれば、MBE 法を用いて、優れた導電性を有する  $Ga_2O_3$  系結晶膜を  $Ga_2O_3$  系結晶基板上にエピタキシャル成長により形成することができる。形成された  $Ga_2O_3$  系結晶膜は、 $Ga_2O_3$  系発光素子や  $Ga_2O_3$  系トランジスタ等の半導体素子の構成部材として用いることができる。

【0031】

なお、本発明は、上記実施の形態に限定されず、発明の主旨を逸脱しない範囲内において種々変形実施が可能である。

【実施例】

【0032】

(実施例 1)

SnO<sub>2</sub> 粉末が充填された第 2 のセル 13 b の温度と、 $Ga_2O_3$  系結晶膜 1 のキャリア濃度との関係を、実験により求めた。

【0033】

本実施例においては、Mg を 0.25 mol % 添加した高抵抗の  $Ga_2O_3$  単結晶からなる基板を  $Ga_2O_3$  系結晶基板 2 として用いた。また、 $Ga_2O_3$  系結晶膜 1 として、 $Ga_2O_3$  単結晶からなる膜を形成した。 $Ga_2O_3$  系結晶基板の主面は (010) 面とした。基板の面方位について特に限定されないが、 $Ga_2O_3$  系結晶基板の主面は、(100) 面から 50° 以上 90° 以下の角度だけ回転させた面であることが好ましい。すなわち、 $Ga_2O_3$  系基板において主面と (100) 面のなす角 ( $0 < \theta < 90^\circ$ ) が 50° 以上であることが好ましい。(100) 面から 50° 以上 90° 以下回転させた面として、例えば、(010) 面、(001) 面、(-201) 面、(101) 面、及び (310) 面が存在する。

【0034】

また、 $Ga_2O_3$  系結晶膜 1 の成膜時における酸素系ガスのガス分圧を  $5 \times 10^{-4}$  Pa、第 1 のセル 13 a の温度を 900、Ga 蒸気のビーム等価圧力を  $2 \times 10^{-4}$  Pa、 $Ga_2O_3$  単結晶の成長温度を 700、 $Ga_2O_3$  単結晶の成長速度を 0.7  $\mu\text{m}/\text{h}$  とした。

【0035】

そして、SnO<sub>2</sub> が充填された第 2 のセル 13 b の温度を 750 ~ 850 の範囲で変化させて各種試料を作製し、Hall 測定によりキャリア濃度を測定することで、第 2 の

10

20

30

40

50

セル13bの温度と、 $Ga_2O_3$ 系結晶膜1のキャリア濃度との関係を求めた。

【0036】

図3は、上記の条件下での測定により求めた、第2のセル13bの温度と、 $Ga_2O_3$ 系結晶膜1のキャリア濃度との関係を示すグラフである。図3の横軸は $SnO_2$ 粉末を充填した第2のセル13bの温度を示し、縦軸は、 $Ga_2O_3$ 系結晶膜1のキャリア濃度を示す。図3は、縦軸の目盛が対数で表される片対数グラフである。

【0037】

図3に示されるように、測定値は片対数グラフ上でほぼ直線を描き、第2のセル13bの温度の増加に伴って $Ga_2O_3$ 系結晶膜1のキャリア濃度が増加する。

【0038】

また、 $Ga_2O_3$ 単結晶の成長速度を $n$ 倍( $n$ は正の実数)にした場合、 $Ga_2O_3$ 系結晶膜1に添加される $SnO_2$ の濃度は $1/n$ になり、キャリア濃度も $1/n$ になる。そのため、図4に示されるように、成長速度が $0.01 \sim 100 \mu m/h$ の場合の第2のセル13bの温度と $Ga_2O_3$ 系結晶膜1のキャリア濃度との関係を、成長速度が $0.7 \mu m/h$ の場合の関係から求めることができる。

【0039】

ここで、 $0.01 \sim 100 \mu m/h$ は、一般的に用いられる $Ga_2O_3$ 単結晶の成長速度である。成長速度を $0.01 \mu m/h$ とする場合、例えば、 $Ga$ 原料が充填された第1のセル13aの温度を $700$ 、酸素系ガス分圧を $1 \times 10^{-5} Pa$ とすればよい。また、成長速度を $100 \mu m/h$ とする場合、例えば、第1のセル13aの温度を $1200$ 、酸素系ガス分圧を $1 \times 10^{-1} Pa$ とすればよい。

【0040】

図4には、 $Ga_2O_3$ 単結晶の成長速度が $0.01 \mu m/h$ 、 $0.7 \mu m/h$ 、 $100 \mu m/h$ であるときの第2のセル13bの温度と $Ga_2O_3$ 系結晶膜1のキャリア濃度との関係をそれぞれ示す直線が描かれている。

【0041】

図4から、成長速度が $0.01 \sim 100 \mu m/h$ である条件下において、一般的に求められる $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20} / cm^3$ の範囲内のキャリア濃度を得るためには、 $SnO_2$ 粉末が充填された第2のセル13bの温度を $650 \sim 925$ とすればよいことがわかる。

【0042】

なお、 $Sn$ 原料として $SnO$ を用いた場合も、 $SnO_2$ を用いた場合とは第2のセル13bの温度範囲は異なるものの、 $Ga_2O_3$ 系結晶膜の $n$ 型導電性を高精度に制御することができた。すなわち、 $Sn$ 原料として酸化 $Sn$ を用いることにより、 $Ga_2O_3$ 系結晶膜の $n$ 型導電性を高精度に制御することができる。

【0043】

一方、 $Sn$ 原料として酸化 $Sn$ ではなく $Sn$ を第2のセル13bに充填して $Ga_2O_3$ 系結晶膜1を形成した場合、第2のセル13bの温度、 $Ga_2O_3$ 単結晶の成長速度等の条件にかかわらず、 $1 \times 10^{14} / cm^3$ 以上のキャリア濃度は得られなかった。

【0044】

また、導電型不純物として酸化 $Sn$ の代わりに $Si$ を第2のセル13bに充填して $Ga_2O_3$ 系結晶膜1を形成した場合、原因は定かではないが、第2のセル13bの温度によって $Si$ 蒸気圧を制御することができず、 $Ga_2O_3$ 系結晶膜1中の $Si$ 量の高精度制御は困難であった。図5は、実験により求めた、 $Si$ が充填された第2のセル13bの温度と、 $Ga_2O_3$ 系結晶膜1のキャリア濃度との関係を示すグラフである。測定条件は、酸化 $Sn$ を用いた場合の条件と同じである。図5に示されるように、第2のセル13bの温度が同じ場合であっても $Ga_2O_3$ 系結晶膜1のキャリア濃度がばらつき、導電性が得られない場合もある。また、 $Si$ の代わりに酸化 $Si$ ( $SiO$ 、 $SiO_2$ )を用いた場合も、第2のセル13bの温度によって酸化 $Si$ 蒸気圧を制御することができず、さらに、酸化 $Si$ のドーピング量に依らず(数 $mol\%$ 程度までドーピングしても) $Ga_2O_3$ 系結晶膜1の $n$ 型導

10

20

30

40

50

電性は得られなかった。

【0045】

(実施例2)

$\text{SnO}_2$ 粉末が充填された第2のセル13bの温度と、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1のドナー濃度との関係を、実験により求めた。

【0046】

本実施例においては、 $\text{Si}$ を0.05mol%添加したn型の $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶からなる基板を $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶基板2として用いた。また、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1として、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶からなる膜を形成した。

【0047】

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶基板の主面は(010)面とした。基板の面方位について特に限定されないが、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶基板の主面は、(100)面から $50^\circ$ 以上 $90^\circ$ 以下の角度だけ回転させた面であることが好ましい。すなわち、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系基板において主面と(100)面のなす角( $0 < \theta < 90^\circ$ )が $50^\circ$ 以上であることが好ましい。(100)面から $50^\circ$ 以上 $90^\circ$ 以下回転させた面として、例えば、(010)面、(001)面、( $\bar{2}01$ )面、(101)面、及び(310)面が存在する。

【0048】

$\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1の成膜時における酸素系ガスのガス分圧を $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、第1のセル13aの温度を $900^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ga}$ 蒸気のビーム等価圧力を $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の成長温度を $530^\circ\text{C}$ 、 $570^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の成長速度を $0.7 \mu\text{m/h}$ とした。

【0049】

そして、 $\text{SnO}_2$ が充填された第2のセル13bの温度を $585 \sim 820^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて各種試料を作製し、C-V測定によりドナー濃度を測定することで、第2のセル13bの温度と、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1のドナー濃度との関係を求めた。

【0050】

図6は、上記の条件下での測定により求めた、(成長温度を $530^\circ\text{C}$ 、 $570^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ に設定したときの)第2のセル13bの温度と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1のドナー濃度との関係を示すグラフである。図6の横軸は $\text{SnO}_2$ 粉末を充填した第2のセル13bの温度を示し、縦軸は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1のドナー濃度を示す。図6は、縦軸の目盛が対数で表される片対数グラフである。

【0051】

図6に示されるように、第2のセル13bの温度の増加に伴って $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1のドナー濃度が増加する。ここで、成長温度を変えるとエピ膜中へ取り込まれる $\text{SnO}_2$ の量に変化が生じることがわかった。具体的には、成長温度を下げると取り込まれる $\text{SnO}_2$ の量が増える傾向(成長温度依存性)が見られた。ただし、 $570^\circ\text{C}$ 以下では成長温度依存性は小さくなる。また、成長温度を $570^\circ\text{C}$ 以下にすると、 $\text{SnO}_2$ セル温度とドナー濃度の関係が、 $\text{SnO}_2$ の蒸気圧曲線と一致する傾きになることもわかった。なお、成長温度を $500^\circ\text{C}$ に下げると、エピ表面が荒れてしまい結晶品質の低い膜が成長することが確認された。従って、成長温度(基板温度)を $530^\circ\text{C}$ から $600^\circ\text{C}$ の間、好ましくは $530^\circ\text{C}$ から $570^\circ\text{C}$ の間に設定することにより成長中の結晶品質を保つことができる。

【0052】

また、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の成長速度をn倍(nは正の実数)にした場合、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1に添加される $\text{SnO}_2$ の濃度は $1/n$ になり、ドナー濃度も $1/n$ になる。そのため、図7に示されるように、成長速度が $0.01 \sim 100 \mu\text{m/h}$ の場合の第2のセル13bの温度と $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1のドナー濃度との関係を、成長速度が $0.7 \mu\text{m/h}$ の場合の関係から求めることができる。

【0053】

ここで、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m/h}$ は、一般的に用いられる $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の成長

10

20

30

40

50

速度である。成長速度を  $0.01 \mu\text{m}/\text{h}$  とする場合、例えば、Ga原料が充填された第1のセル13aの温度を  $700$ 、酸素系ガス分圧を  $1 \times 10^{-5} \text{Pa}$  とすればよい。また、成長速度を  $100 \mu\text{m}/\text{h}$  とする場合、例えば、第1のセル13aの温度を  $1200$ 、酸素系ガス分圧を  $1 \times 10^{-1} \text{Pa}$  とすればよい。

【0054】

図7は、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶の成長速度（成長温度を  $570$  に設定）が  $0.01 \mu\text{m}/\text{h}$ 、 $0.7 \mu\text{m}/\text{h}$ 、 $100 \mu\text{m}/\text{h}$  であるときの第2のセル13bの温度と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1のドナー濃度との関係をそれぞれ示す。

【0055】

図7から、成長速度が  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}/\text{h}$  である条件下において、一般的に求められる  $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  の範囲内のドナー濃度を得るためには、 $\text{SnO}_2$ 粉末が充填された第2のセル13bの温度を  $450 \sim 1080$  とすればよいことがわかる。

10

【0056】

また、本実施例においては  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜1として  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を用いて実験を行ったが、Al等によりGaサイトが置換された  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶を用いた場合であっても、ほぼ同様の結果が得られる。

【0057】

以上、本発明の実施の形態及び実施例を説明したが、上記に記載した実施の形態及び実施例は請求の範囲に係る発明を限定するものではない。また、実施の形態及び実施例の中で説明した特徴の組合せの全てが発明の課題を解決するための手段に必須であるとは限らない点に留意すべきである。

20

【産業上の利用可能性】

【0058】

MBE法を用いて、n型導電性を高精度に制御しつつ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜を  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶基板上にエピタキシャル成長させることができる。

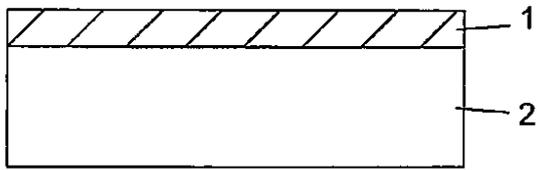
【符号の説明】

【0059】

1 ...  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶膜、2 ...  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系結晶基板、3 ... MBE装置、13b ... 第2のセル

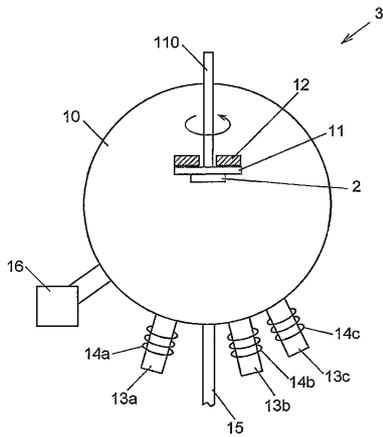
【 図 1 】

図 1



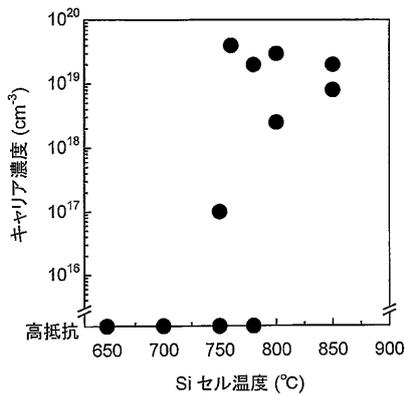
【 図 2 】

図 2



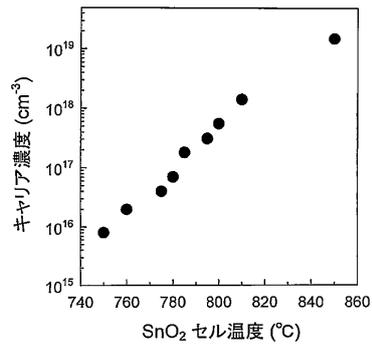
【 図 5 】

図 5



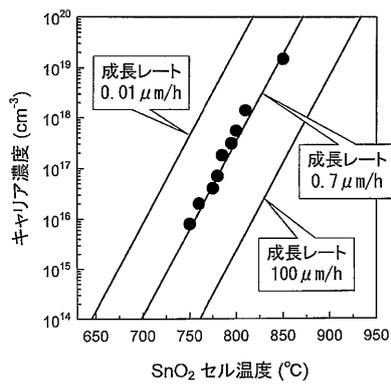
【 図 3 】

図 3



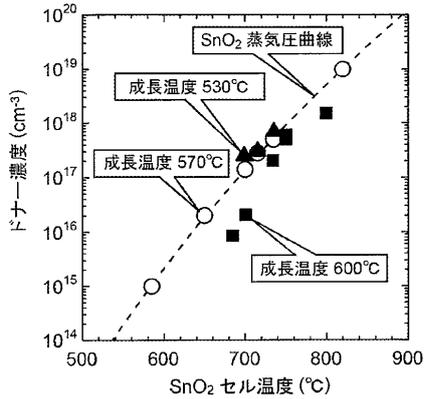
【 図 4 】

図 4



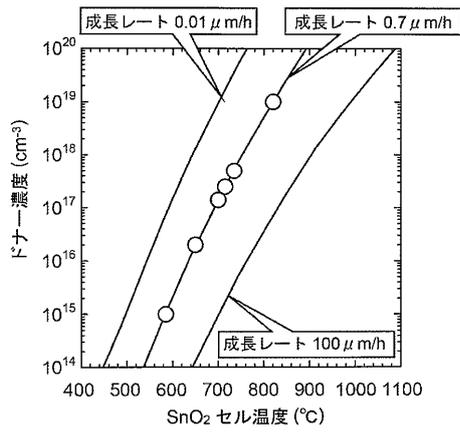
【 図 6 】

図 6



【 図 7 】

図 7



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2013/035842(WO, A1)

特開2002-093243(JP, A)

特開2008-303119(JP, A)

Min-Ying Tsaia et al, -Ga203 growth by plasma-assisted molecular beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol. A, 2010年 3月, Vol.28, No.2, p.354-359

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 29/16

C23C 14/08

C30B 23/08

H01L 21/363