

背景

パワーデバイス・・・電力を制御・変換する半導体素子 (電車や家電などの電力変換に利用)

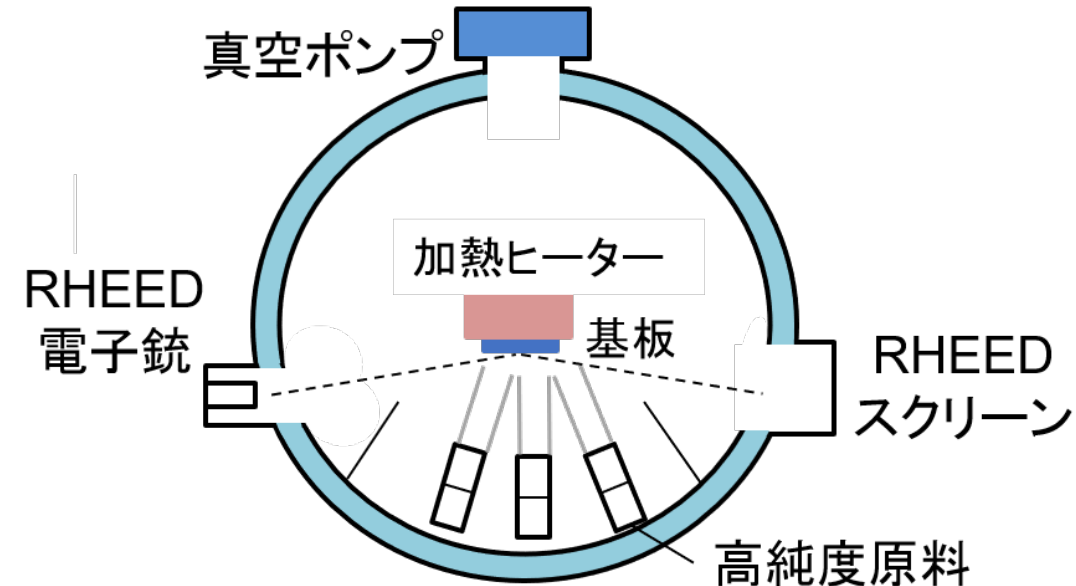
高耐圧・低損失な材料が必要 = 「ワイドバンドギャップ半導体」

Ga₂O₃
ワイドバンドギャップ: ~4.5 eV (275 nm)
高絶縁破壊電界強度: 8.0 MV/cm

次世代パワーデバイス材料として有望!!

Ga₂O₃の成長方法

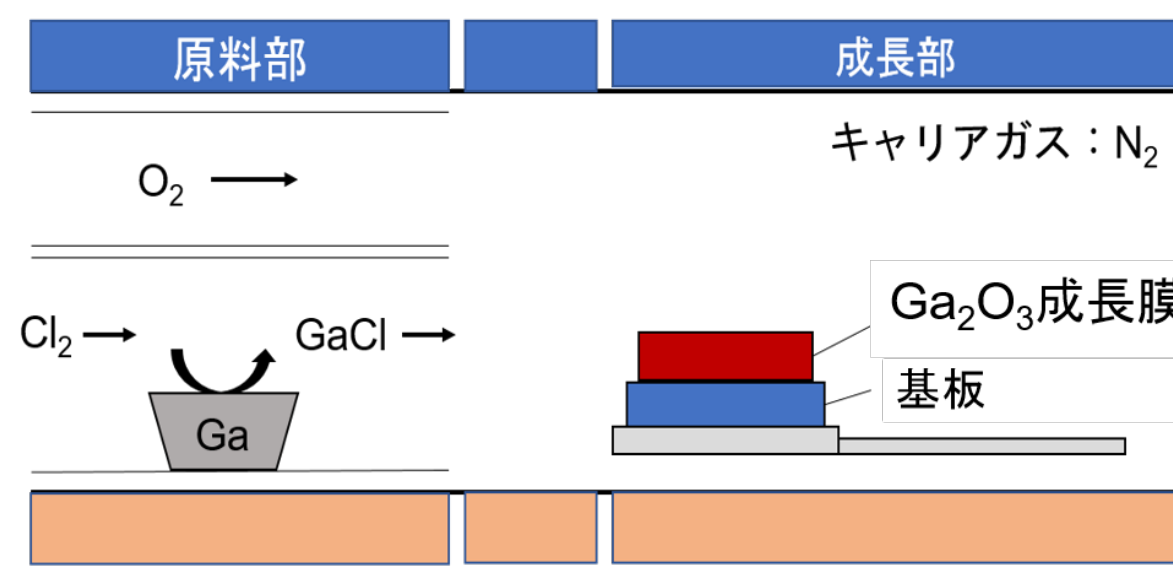
・分子線エピタキシー(MBE)法



超高真空中で加熱した基板に原料の分子線を注入して結晶成長を行う

成長速度 ☹️ 遅い
膜厚制御性 😊 高い
結晶の純度 😊 良い

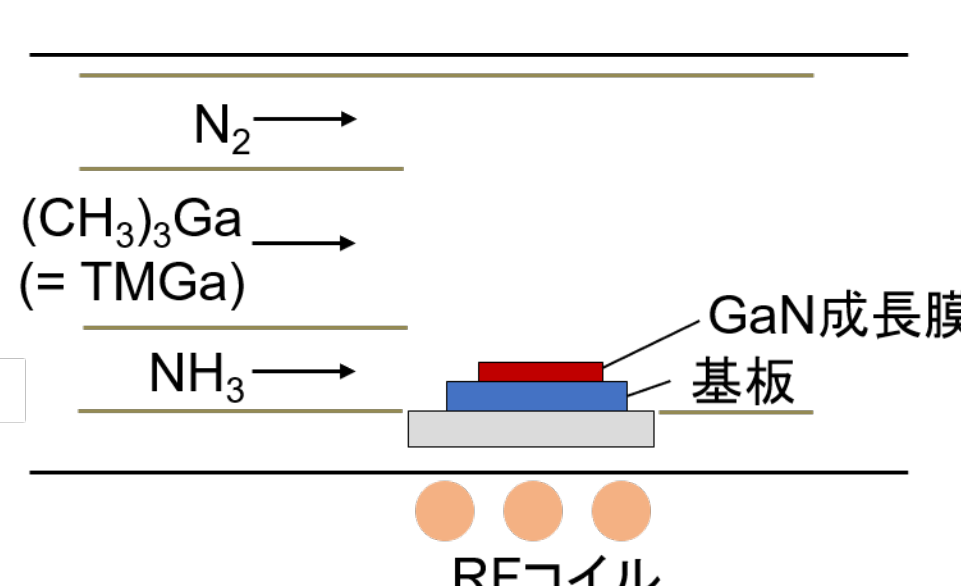
・ハライド気相成長(HVPE)法



金属塩化物と酸素を基板上で反応させて、結晶を成長させる

😊 速い
☹️ 低い
😊 とても良い

・有機金属気相成長(MOVPE)法



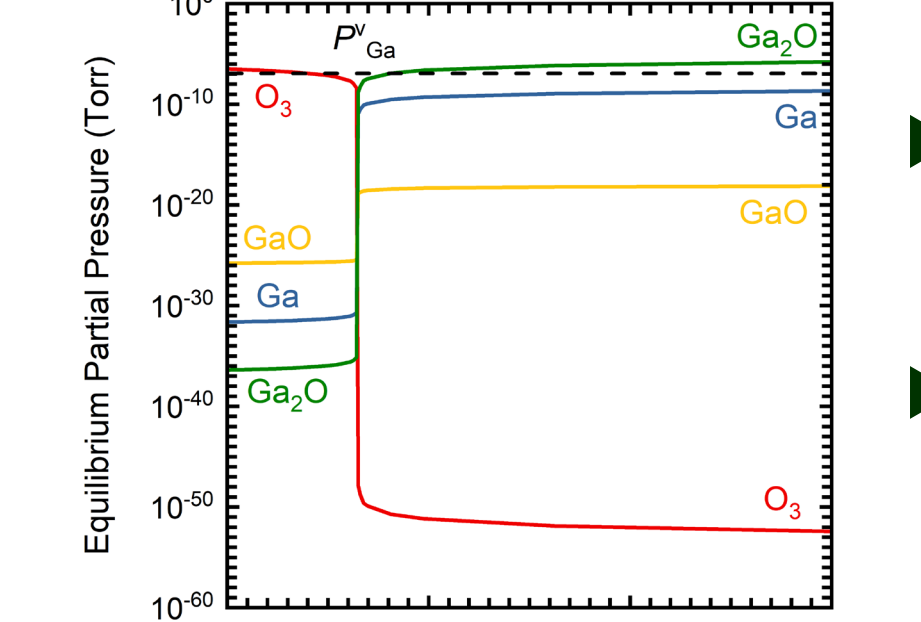
有機金属ガスを原料として用いた結晶成長

☹️ ?
😊 高い
☹️ 炭素汚染

既往の研究

MBE法によるGa₂O₃成長の熱力学解析¹⁾

$P_{O_2}^0 = 3.25 \times 10^{-7}$ Torr, $T_g = 620^\circ\text{C}$



- ▶ Ga亜酸化物(Ga₂O)ガスの生成に伴ってGa₂O₃成長の駆動力が低下する。
- ▶ 解析結果と実験結果が良く一致している。

成長速度 = $K_g \times \Delta P_{Ga_2O_3}$
(K_g : 物質移動係数 $3.4 \times 10^6 \mu\text{m/Torr}\cdot\text{h}$)

1) N. Ueda et al., LEDIA'18, 6-2.

MOVPE法によるGa₂O₃成長の阻害要因

- ・ Ga亜酸化物の生成 (MBE法と同様)
- ・ III族源であるTMGaの分解から生じるCH₄とO₂の燃焼反応

目的

- ・ MOVPE法によるGa₂O₃成長の熱力学解析の実施
- ・ 各種成長条件の影響を解明

TMGa, O₂を原料とするMOVPE法によるGa₂O₃の解析

▶ ガス種 (14種)

O₂, Ga, CH₄, H₂, H₂O, CO, CO₂, GaO, Ga₂O, GaH, GaH₂, GaH₃, GaOH, Inert gas(IG)*

▶ 平衡反応

2Ga(g) + 3/2O ₂ (g) = Ga ₂ O ₃ (s) ... 1
Ga(g) + 1/2O ₂ (g) = GaO(g) ... 2
2Ga(g) + 1/2O ₂ (g) = Ga ₂ O(g) ... 3
CH ₄ (g) + 1/2O ₂ (g) = CO(g) + 2H ₂ (g) ... 4
CH ₄ (g) + 2O ₂ (g) = CO ₂ (g) + 2H ₂ O(g) ... 5
H ₂ (g) + 1/2O ₂ (g) = H ₂ O(g) ... 6
Ga(g) + 1/2H ₂ (g) = GaH(g) ... 7
Ga(g) + H ₂ (g) = GaH ₂ (g) ... 8
Ga(g) + 3/2H ₂ (g) = GaH ₃ (g) ... 9
GaO(g) + 1/2H ₂ (g) = GaOH(g) ... 10

▶ 平衡定数

$K_1(T) = 1 / (P_{Ga}^2 \cdot P_{O_2}^{3/2})$ (1)
$K_2(T) = P_{GaO} / (P_{Ga} \cdot P_{O_2}^{1/2})$ (2)
$K_3(T) = P_{Ga_2O} / (P_{Ga}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2})$ (3)
$K_4(T) = P_{CO} \cdot P_{H_2}^2 / (P_{CH_4} \cdot P_{O_2}^{1/2})$ (4)
$K_5(T) = P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}^2 / (P_{CH_4} \cdot P_{O_2}^2)$ (5)
$K_6(T) = P_{H_2O} / (P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2})$ (6)
$K_7(T) = P_{GaH} / (P_{Ga} \cdot P_{H_2}^{1/2})$ (7)
$K_8(T) = P_{GaH_2} / (P_{Ga} \cdot P_{H_2})$ (8)
$K_9(T) = P_{GaH_3} / (P_{Ga} \cdot P_{H_2}^{3/2})$ (9)
$K_{10}(T) = P_{GaOH} / (P_{GaO} \cdot P_{H_2}^{1/2})$ (10)

▶ 全圧一定

$$\Sigma P_i = P_{O_2} + P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{IG} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4} + P_{Ga} + P_{GaO} + P_{Ga_2O} + P_{GaH} + P_{GaH_2} + P_{GaH_3} + P_{GaOH} \quad (11)$$

▶ 化学量論比 (Ga : O = 2 : 3)

$$3\{P_{Ga}^0 - (P_{Ga} + P_{GaO} + 2P_{Ga_2O} + P_{GaH} + P_{GaH_2} + P_{GaH_3} + P_{GaOH})\} = 2\{2P_{O_2}^0 - (2P_{O_2} + P_{H_2O} + P_{CO} + 2P_{CO_2} + P_{GaO} + P_{Ga_2O} + P_{GaOH})\} \quad (12)$$

▶ 水素原子とIG原子数に対する、水素原子数比

$$F = (P_{H_2}^0 + 2P_{CH_4}^0) / (P_{H_2}^0 + 2P_{CH_4}^0 + P_{IG}^0) = (P_{H_2} + P_{H_2O} + 2P_{CH_4} + 1/2P_{GaH} + P_{GaH_2} + 3/2P_{GaH_3} + 1/2P_{GaOH}) / (P_{H_2} + P_{H_2O} + 2P_{CH_4} + 1/2P_{GaH} + P_{GaH_2} + 3/2P_{GaH_3} + 1/2P_{GaOH} + P_{IG}) \quad (13)$$

▶ 水素原子とIG原子数に対する、炭素原子数比

$$C = P_{CH_4}^0 / (P_{H_2}^0 + 2P_{CH_4}^0 + P_{IG}^0) = (P_{CO} + P_{CO_2} + P_{CH_4}) / (P_{H_2} + P_{H_2O} + 2P_{CH_4} + 1/2P_{GaH} + P_{GaH_2} + 3/2P_{GaH_3} + 1/2P_{GaOH} + P_{IG}) \quad (14)$$

式(1) - (14)より、各ガス種の平衡分圧P_iが求められる。

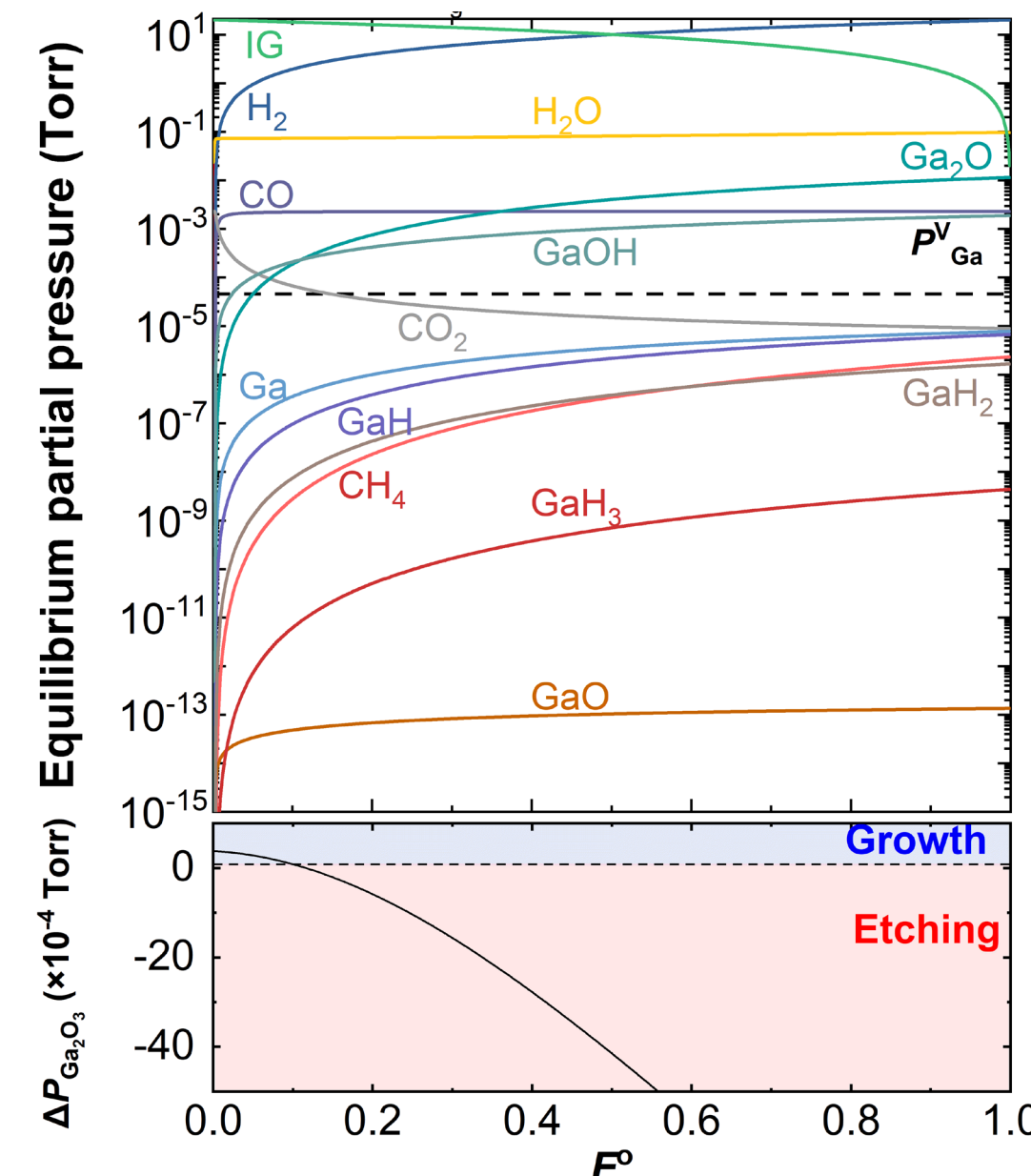
▶ Ga₂O₃成長の駆動力 ($\Delta P_{Ga_2O_3}$)

$$\Delta P_{Ga_2O_3} = \frac{1}{2} \times \{P_{Ga}^0 - (P_{Ga} + P_{GaO} + 2P_{Ga_2O} + P_{GaH} + P_{GaH_2} + P_{GaH_3} + P_{GaOH})\}$$

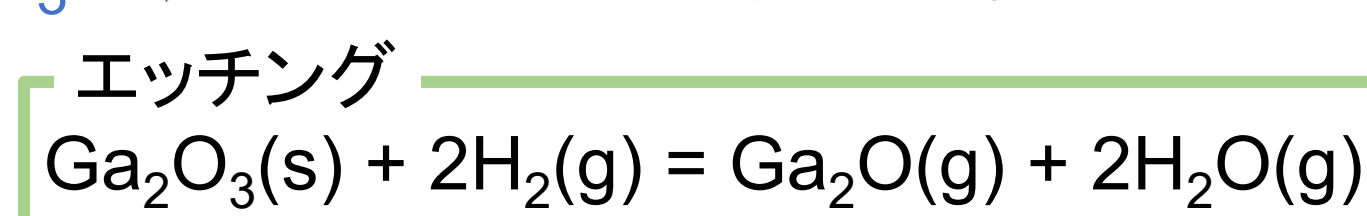
解析結果

キャリアガス中のH₂比率(F⁰)依存性

$\Sigma P_i = 20$ Torr, $P_{Ga}^0 = 7.6 \times 10^{-4}$ Torr, VIII/III = 100, $T_g = 800^\circ\text{C}$



▶ Ga₂O₃成長はF⁰ < 0.12で起こる。

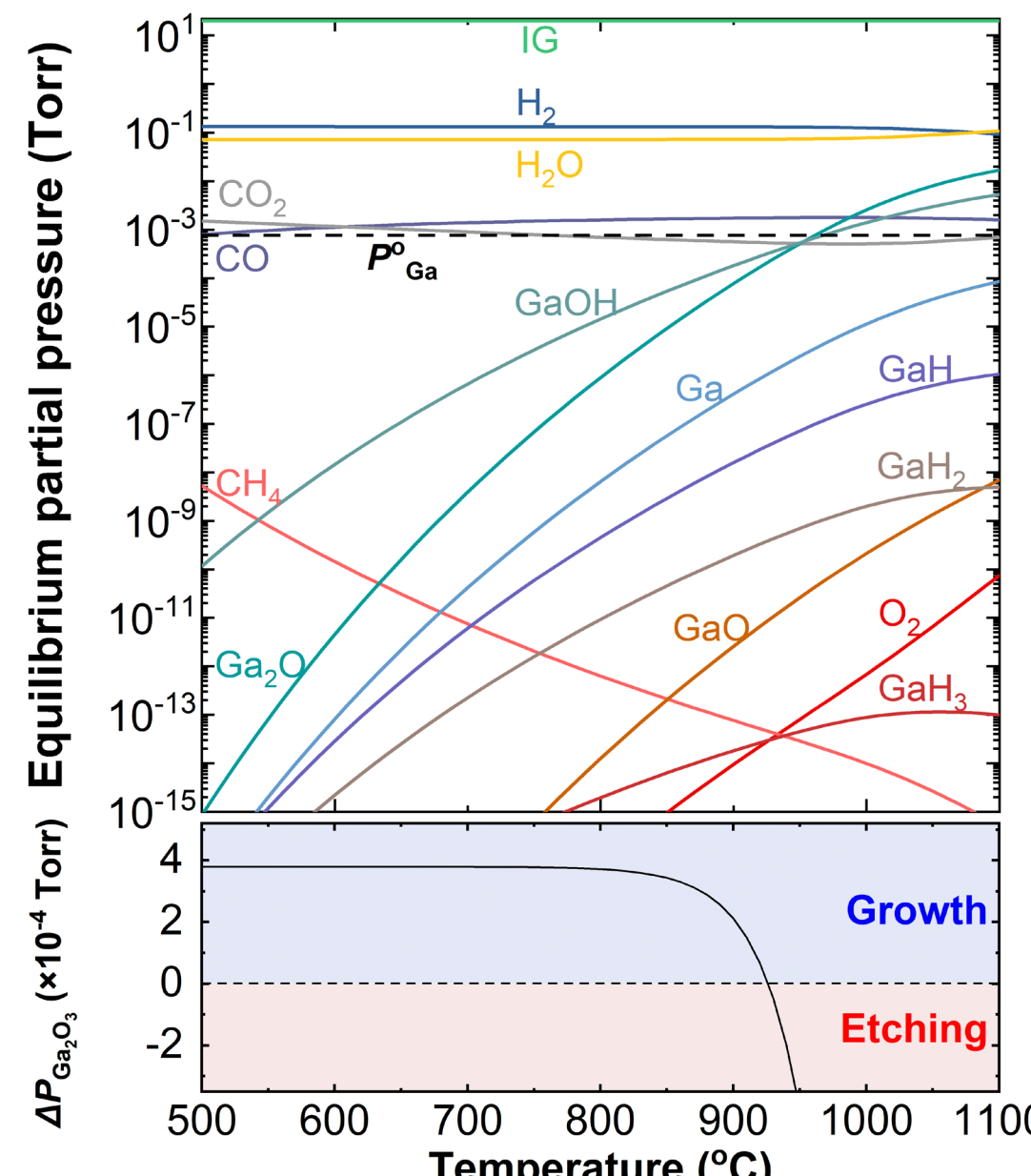


▶ Gaドロップレットは生じない。P_{Ga} < P^v_{Ga} (P^v_{Ga} = 4.6 × 10⁻⁴ Torr)

▶ 炭素汚染が生じる可能性が高い。P_{CO} > P⁰_{Ga}

成長温度(T_g)依存性

$\Sigma P_i = 20$ Torr, $P_{Ga}^0 = 7.6 \times 10^{-4}$ Torr, VIII/III = 100, F⁰ = 0.01



▶ Ga₂O₃成長は1000°C未満で可能。

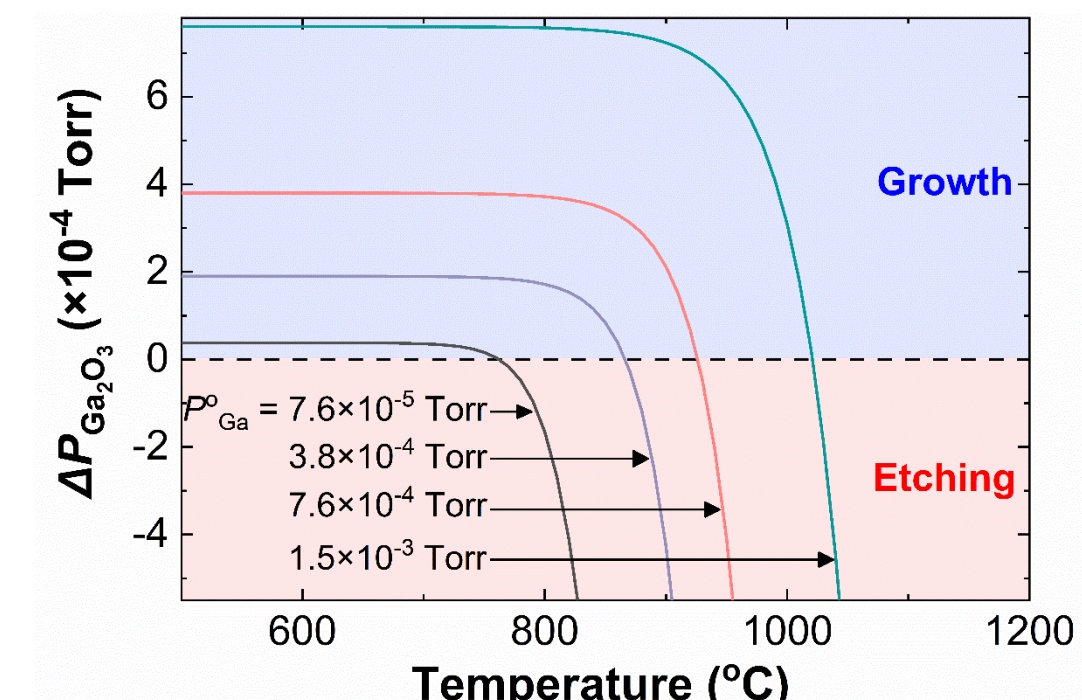
940°C以下: P_{Ga}を含むガス種 < P⁰_{Ga}

940°C以上: P_{Ga₂O}, P_{GaOH} > P⁰_{Ga}

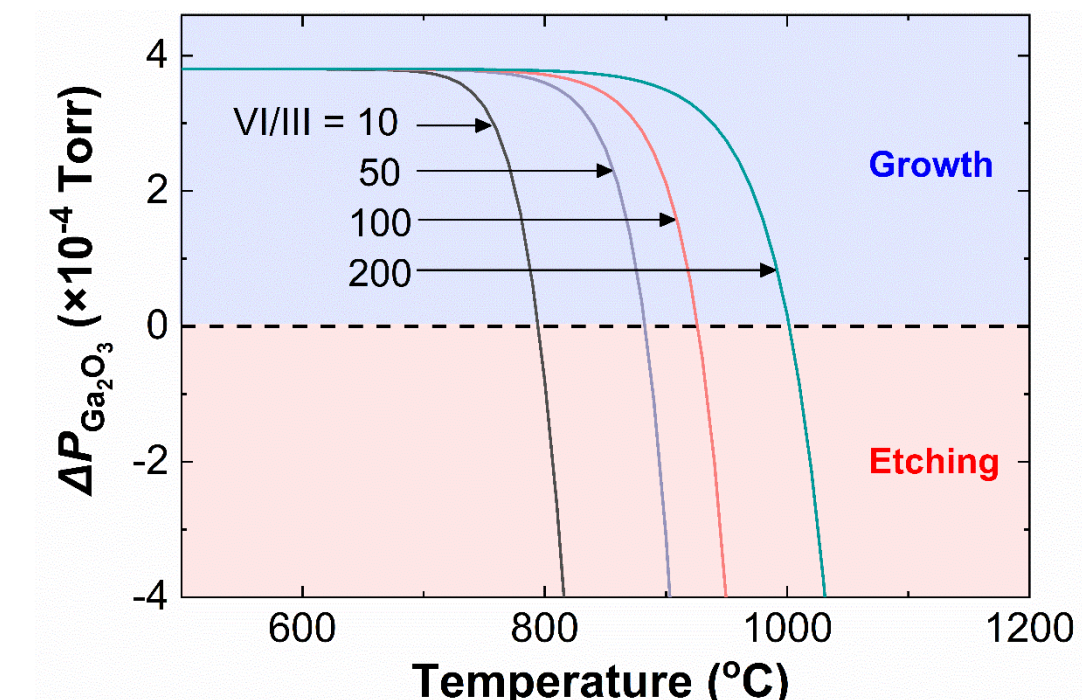
▶ T_g増加に伴い、エッチングが生じる。

TMGa供給分圧(P⁰_{Ga}), VI/III比(2P⁰_{O₂} / P⁰_{Ga})依存性

$\Sigma P_i = 20$ Torr, VIII/III = 100, F⁰ = 0.01



$\Sigma P_i = 20$ Torr, $P_{Ga}^0 = 7.6 \times 10^{-4}$ Torr, F⁰ = 0.01



高温成長を達成するためには、高いP⁰_{Ga}とVI/III比を用いる事が重要である。

結論

- ・ MOVPE法におけるGa₂O₃成長において、キャリアガス中の水素は有機金属を分解するために必要な最小量であることが望ましい。
- ・ 高いP⁰_{Ga}とVI/III比を用いることで、1000°C以上の高温成長を達成することが可能となる。