(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113832544 B
(45)授权公告日 2024.06.14

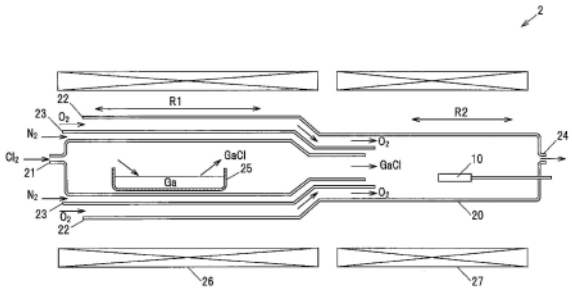
(21)申请号 202111128251.4
(22)申请日 2014.09.18
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113832544 A
(43)申请公布日 2021.12.24
(30)优先权数据
2013-203198 2013.09.30 JP
2014-088589 2014.04.22 JP
(62)分案原申请数据
201480053760.7 2014.09.18
(73)专利权人 株式会社田村制作所
地址 日本东京都
专利权人 国立大学法人东京农工大学
(72)发明人 后藤健 佐佐木公平 绞缬明伯 熊谷义直 村上尚
(74)专利代理机构 北京市隆安律师事务所 11323
专利代理师 徐谦 刘宁军
(51)Int.Cl.
C30B 29/16(2006.01)
C30B 29/68(2006.01)
C30B 25/02(2006.01)
(56)对比文件
US 2006150891 A1,2006.07.13
WO 2013035845 A1,2013.03.14
Etsuo MORI 等.vapor phase epitaxial growth of Ga2O3.《University of Tokyo faculty-of-technology synthesis experiment station annual report》.1976,第35卷155-161.
Etsuo MORI 等.vapor phase epitaxial growth of Ga2O3.《University of Tokyo faculty-of-technology synthesis experiment station annual report》.1976,第35卷155-161.
Bohnen, T等.Enhanced growth rates and reduced parasitic deposition by the substitution of Cl-2 for HCl in GaN HVPE.《Journal of Crystal Growth》.2010,第312卷2542-2550.
审查员 张景
权利要求书1页 说明书9页 附图9页

(54)发明名称

β-Ga2O3系单晶膜的生长方法和晶体层叠结构体

(57)摘要

提供能够高效生长出高质量且大口径的β-Ga_2O_3系单晶膜(β-Ga_2O_3-based single crystal film)的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法和具有通过该生长方法生长出的β-Ga_2O_3系单晶膜的晶体层叠结构体。一实施方式提供一种β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,包含如下工序:将Ga_2O_3系基板(10)暴露于包括氯化镓系气体和含氧气体的混合气体;以及在Ga_2O_3系基板(10)的主面(11)上使β-Ga_2O_3系单晶膜(12)以900℃以上的生长温度外延生长,其中,上述氯化镓系气体和上述含氧气体由从包括N_2、Ar和He的组中选择的惰性气体来载带。



CN 113832544 B

1.一种β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,包含如下工序:

通过在原料反应区域R1中使镓原料与不含氢的Cl_2气体反应来生成含有分压最高的GaCl气体的氯化镓系气体;

在与上述原料反应区域R1相邻的晶体生长区域R2中将上述氯化镓系气体与不含氢的O_2气体混合;以及

在上述晶体生长区域R2中将Ga_2O_3系基板暴露于包括上述氯化镓系气体和上述O_2气体的上述混合气体,从而在上述Ga_2O_3系基板的主面上使β-Ga_2O_3系单晶膜以900℃以上的生长温度外延生长,

上述β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法的特征在于,

上述氯化镓系气体和上述O_2气体在上述晶体生长区域R2中由从包括N_2、Ar和He的组中选择的惰性气体来载带,

上述β-Ga_2O_3系单晶膜在上述O_2气体的供应分压与上述GaCl气体的供应分压的比是0.5以上的状态下,在上述晶体生长区域R2中在上述Ga_2O_3系基板的上述主面上外延生长。

2.根据权利要求1所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,

上述O_2气体的上述供应分压与上述GaCl气体的上述供应分压的上述比是5以上且10以下。

3.根据权利要求1所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,

上述Ga_2O_3系基板的上述主面的面方位是(010)、(-201)、(001)或者(101)。

4.根据权利要求1所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,

在300℃以上的气氛温度下生成上述氯化镓系气体。

5.一种晶体层叠结构体,其特征在于,包含:

Ga_2O_3系基板;以及

β-Ga_2O_3系单晶膜,其外延形成在上述Ga_2O_3系基板的主面上,含有Cl作为来源于原料的杂质元素之一,

上述β-Ga_2O_3系单晶膜的Cl浓度是5×10^{16}atoms/cm^3以下,

上述β-Ga_2O_3系单晶膜的残留载流子浓度是3×10^{15}atoms/cm^3以下,上述残留载流子浓度是施主浓度Nd与受主浓度Na的差。

6.根据权利要求5所述的晶体层叠结构体,

上述β-Ga_2O_3系单晶膜是无掺杂的β-Ga_2O_3单晶膜。

β-Ga203系单晶膜的生长方法和晶体层叠结构体

[0001] 本申请是分案申请,原案申请的申请号为201480053760.7,国际申请号为PCT/JP2014/074659,申请日为2014年09月18日,发明名称为“β-Ga203系单晶膜的生长方法和晶体层叠结构体”。

技术领域

[0002] 本发明涉及β-Ga_2O_3系单晶膜(β-Ga_2O_3-based single crystal film)的生长方法和晶体层叠结构体。

背景技术

[0003] 以往,作为β-Ga_2O_3单晶膜的生长方法,已知MBE(Molecular Beam Epitaxy:分子束外延)法、PLD(Pulsed Laser Deposition:脉冲激光沉积)法(例如,参照专利文献1、2)。另外,也已知利用溶胶-凝胶法、MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition:金属有机化学气相沉积)法、喷雾CVD法的生长方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:特开2013-56803号公报

[0007] 专利文献2:特许第4565062号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,在MBE法中,由于在高真空腔内进行晶体生长,因此,β-Ga_2O_3单晶膜的大口径化是困难的。另外,一般来说,当提高生长温度时能得到高质量的膜,但由于原料气体的再蒸发会增加,因此无法得到足够的成膜速度,不适于大量生产。

[0010] 另外,关于PLD法,原料来源(向基板供应原料的原料供应源)是点源,原料来源正上与其它位置之间生长率不同,因此,膜厚的面内分布不容易均匀,不适于面积较大的膜的生长。另外,成膜率低,厚膜的生长需要较长时间,因此,不适于大量生产。

[0011] 关于溶胶-凝胶法、MOCVD法、喷雾CVD法,虽然大口径化是比较容易的,但使用原料所包含的杂质在外延生长中会进入β-Ga_2O_3单晶膜,因此,得到高纯度的单晶膜是困难的。

[0012] 因此,本发明的目的之一在于,提供能够高效生长出高质量且大口径的β-Ga_2O_3系单晶膜的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法和具有通过该生长方法生长出的β-Ga_2O_3系单晶膜的晶体层叠结构体。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 为了达到上述目的,本发明的一方式提供下述[1]~[8]的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法。

[0015] [1]一种β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,是利用HVPE法的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,包含将Ga_2O_3系基板暴露于氯化镓系气体和含氧气体,在上述Ga_2O_3系基板的主面上使β-

Ga_2O_3系单晶膜以900℃以上的生长温度生长的工序。

[0016] [2]根据上述[1]所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,通过使镓原料与含Cl气体反应来生成上述氯化镓系气体,上述含Cl气体是Cl_2气体或者HCl气体。

[0017] [3]根据上述[1]或[2]所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,在上述氯化镓系气体之中,GaCl气体的分压比最高。

[0018] [4]根据上述[1]或[2]所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,上述含氧气体是O_2气体。

[0019] [5]根据上述[2]所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,上述含Cl气体是Cl_2气体。

[0020] [6]根据上述[1]或[2]所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,使上述β-Ga_2O_3系单晶膜生长时的上述含氧气体的供应分压与上述氯化镓系气体的供应分压之比的值是0.5以上。

[0021] [7]根据上述[1]或[2]所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,上述Ga_2O_3系基板的上述主面的面方位是(010)、(-201)、(001)或者(101)。

[0022] [8]根据上述[1]或[2]所述的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法,在300℃以上的气氛温度下生成上述氯化镓系气体。

[0023] 另外,为了达到上述目的,本发明的另一方式提供下述[9]~[12]的晶体层叠结构体。

[0024] [9]一种晶体层叠结构体,包含:Ga_2O_3系基板;以及β-Ga_2O_3系单晶膜,其通过外延晶体生长形成在上述Ga_2O_3系基板的主面上,含有Cl。

[0025] [10]根据上述[9]所述的晶体层叠结构体,上述β-Ga_2O_3系单晶膜的Cl浓度是5×10^{16}atoms/cm^3以下。

[0026] [11]根据上述[9]或[10]所述的晶体层叠结构体,上述β-Ga_2O_3系单晶膜是β-Ga_2O_3晶体膜。

[0027] [12]根据上述[11]所述的晶体层叠结构体,上述β-Ga_2O_3系单晶膜的残留载流子浓度是3×10^{15}atoms/cm^3以下。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,可提供能够高效生长出高质量且大口径的β-Ga_2O_3系单晶膜的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法和具有通过该生长方法生长出的β-Ga_2O_3系单晶膜的晶体层叠结构体。

附图说明

[0030] 图1是实施方式所涉及的晶体层叠结构体的垂直截面图。

[0031] 图2是实施方式所涉及的气相生长装置的垂直截面图。

[0032] 图3是示出通过热平衡计算得到的氯化镓系气体仅含有GaCl气体的情况和仅含有$GaCl_3$气体的情况之中的每种情况下的Ga_2O_3晶体的生长驱动力与生长温度的关系的坐标图。

[0033] 图4是示出通过热平衡计算得到的从Ga与Cl_2的反应得到的GaCl气体、$GaCl_2$气体、$GaCl_3$气体和$(GaCl_3)_2$气体的平衡分压与气氛温度的关系的坐标图。

[0034] 图5是示出通过热平衡计算得到的Ga_2O_3晶体生长的气氛温度为1000℃时的GaCl的

平衡分压与O_2/GaCl供应分压比的关系的坐标图。

[0035] 图6是示出在主面的面方位为(010)的Ga_2O_3基板的主面上使Ga_2O_3单晶膜外延生长而成的晶体层叠结构体的通过2θ-ω扫描得到的X射线衍射光谱的坐标图。

[0036] 图7是示出在主面的面方位为(-201)的Ga_2O_3基板的主面上使Ga_2O_3单晶膜以1000℃外延生长而成的晶体层叠结构体的通过2θ-ω扫描得到的X射线衍射光谱的坐标图。

[0037] 图8是示出在主面的面方位为(001)的β-Ga_2O_3基板的主面上使Ga_2O_3单晶膜外延生长而成的晶体层叠结构体的通过2θ-ω扫描得到的X射线衍射光谱的坐标图。

[0038] 图9是示出在主面的面方位为(101)的β-Ga_2O_3基板的主面上使Ga_2O_3单晶膜外延生长而成的晶体层叠结构体的通过2θ-ω扫描得到的X射线衍射光谱的坐标图。

[0039] 图10A是示出通过二次离子质量分析法(SIMS)测定的晶体层叠结构体中的杂质浓度的坐标图。

[0040] 图10B是示出通过二次离子质量分析法(SIMS)测定的晶体层叠结构体中的杂质浓度的坐标图。

[0041] 图11A是示出在主面的面方位为(001)的β-Ga_2O_3基板上使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体中的深度方向的载流子浓度的分布的坐标图。

[0042] 图11B是示出在主面的面方位为(001)的β-Ga_2O_3基板上使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体的耐电压特性的坐标图。

[0043] 图12是示出在主面的面方位为(010)的β-Ga_2O_3基板上使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体中的深度方向的载流子浓度的分布的坐标图。

具体实施方式

[0044] 〔实施方式〕

[0045] (晶体层叠结构体的构成)

[0046] 图1是实施方式所涉及的晶体层叠结构体1的垂直截面图。晶体层叠结构体1具有:Ga_2O_3系基板10;以及β-Ga_2O_3系单晶膜12,其通过外延晶体生长形成在Ga_2O_3系基板10的主面11上。

[0047] Ga_2O_3系基板10是含有具有β型晶体结构的Ga_2O_3系单晶的基板。在此,所谓Ga_2O_3系单晶,是指Ga_2O_3单晶或者添加有Al、In等元素的Ga_2O_3单晶。例如,可以是作为添加有Al和In的Ga_2O_3单晶的$(Ga_xAl_yIn_{(1-x-y)})_2O_3$($0<x\leq1$,$0\leq y\leq1$,$0<x+y\leq1$)单晶。在添加了Al的情况下,带隙会变宽,在添加了In的情况下,带隙会变窄。另外,Ga_2O_3系基板10也可以含有Si等导电型杂质。

[0048] Ga_2O_3系基板10的主面11的面方位例如是(010)、(-201)、(001)或者(101)。

[0049] Ga_2O_3系基板10例如是将通过FZ(Floating Zone:浮区)法、EFG(Edge Defined Film Fed Growth:限边馈膜生长)法等熔体生长法培育出的Ga_2O_3系单晶的块状晶体切片,对表面进行研磨从而形成的。

[0050] β-Ga_2O_3系单晶膜12与Ga_2O_3系基板10同样地含有具有β型晶体结构的Ga_2O_3系单晶。另外,β-Ga_2O_3系单晶膜12也可以含有Si等导电型杂质。

[0051] (气相生长装置的结构)

[0052] 以下,说明本实施方式所涉及的β-Ga_2O_3系单晶膜12的生长所使用的气相生长装置

的结构的一例。

[0053] 图2是实施方式所涉及的气相生长装置2的垂直截面图。气相生长装置2是HVPE(Halide Vapor Phase Epitaxy:卤化物气相外延)法所用的气相生长装置,具有:反应腔20,其具有第1气体导入口21、第2气体导入口22、第3气体导入口23和排气口24;以及第1加热单元26和第2加热单元27,其设置在反应腔20的周围,对反应腔20内的规定的区域进行加热。

[0054] HVPE法与PLD法等相比,成膜率较高。另外,膜厚的面内分布的均匀性较高,能够生长出大口径的膜。因此,适于晶体的大量生产。

[0055] 反应腔20具有:原料反应区域R1,其中配置容纳有Ga原料的反应容器25,生成镓的原料气体;以及晶体生长区域R2,其中配置Ga_2O_3系基板10,进行β-Ga_2O_3系单晶膜12的生长。反应腔20例如含有石英玻璃。

[0056] 在此,反应容器25例如是石英玻璃,反应容器25所容纳的Ga原料是金属镓。

[0057] 第1加热单元26和第2加热单元27能够分别对反应腔20的原料反应区域R1和晶体生长区域R2进行加热。第1加热单元26和第2加热单元27例如是电阻加热式、辐射加热式加热装置。

[0058] 第1气体导入口21是用于使用作为惰性气体的载流气体(N_2气体、Ar气体或者He气体)将含Cl气体导入反应腔20的原料反应区域R1内的口,上述含Cl气体是Cl_2气体或者HCl气体。第2气体导入口22是用于使用作为惰性气体的载流气体(N_2气体、Ar气体或者He气体)将作为氧的原料气体的O_2气体、H_2O气体等含氧气体和用于向β-Ga_2O_3系单晶膜12添加Si等掺杂物的氯化物系气体(例如,四氯化硅等)导入反应腔20的晶体生长区域R2的口。第3气体导入口23是用于将作为惰性气体的载流气体(N_2气体、Ar气体或者He气体)导入反应腔20的晶体生长区域R2的口。

[0059] (β-Ga_2O_3系单晶膜的生长)

[0060] 以下,说明本实施方式所涉及的β-Ga_2O_3系单晶膜12的生长工序的一例。

[0061] 首先,使用第1加热单元26对反应腔20的原料反应区域R1进行加热,使原料反应区域R1的气氛温度保持在规定的温度。

[0062] 接着,使用载流气体从第1气体导入口21将含Cl气体导入,在原料反应区域R1中,在上述的气氛温度下使反应容器25内的金属镓与含Cl气体反应,生成氯化镓系气体。

[0063] 此时,优选上述的原料反应区域R1内的气氛温度是使得通过反应容器25内的金属镓与含Cl气体的反应生成的氯化镓系气体之中GaCl气体的分压成为最高的温度。在此,氯化镓系气体中含有GaCl气体、$GaCl_2$气体、$GaCl_3$气体、$(GaCl_3)_2$气体等。

[0064] GaCl气体是氯化镓系气体所含有的气体之中能够将Ga_2O_3晶体的生长驱动力保持至最高温度的气体。为了得到高纯度、高质量的Ga_2O_3晶体,高生长温度下的生长是有效的,因此,在高温中生成生长驱动力高的GaCl气体的分压高的氯化镓系气体对β-Ga_2O_3系单晶膜12的生长来说是优选的。

[0065] 图3是示出通过热平衡计算得到的氯化镓系气体仅含有GaCl气体的情况和仅含有$GaCl_3$气体的情况之中的每种情况下的Ga_2O_3晶体的生长驱动力与生长温度的关系的坐标图。计算条件是:使用例如N_2等惰性气体作为载流气体,炉内压力设为1atm,GaCl气体和$GaCl_3$气体的供应分压设为1×10^{-3}atm,O_2/GaCl分压比设为10。

[0066] 图3的横轴表示Ga_2O_3晶体的生长温度(℃),纵轴表示晶体生长驱动力(atm)。晶体生长驱动力的值越大,Ga_2O_3晶体的生长越高效。

[0067] 图3示出了作为Ga的原料气体使用GaCl气体的情况与使用$GaCl_3$气体的情况相比,能保持生长驱动力的温度的上限较高。

[0068] 此外,如果在使β-Ga_2O_3系单晶膜12生长时的气氛中含有氢,则β-Ga_2O_3系单晶膜12的表面的平坦性和晶体生长驱动力会下降,因此,优选将不含氢的Cl_2气体用作含Cl气体。

[0069] 图4是示出通过热平衡计算得到的从Ga与Cl_2的反应得到的GaCl气体、$GaCl_2$气体、$GaCl_3$气体和$(GaCl_3)_2$气体的平衡分压与反应时的气氛温度的关系的坐标图。其它计算条件是:使用例如N_2等惰性气体作为载流气体,炉内压力设为1atm,Cl_2气体的供应分压设为3×10^{-3}atm。

[0070] 图4的横轴表示气氛温度(℃),纵轴表示平衡分压(atm)。示出了平衡分压越高,则气体生成得越多。

[0071] 图4示出了通过在大约300℃以上的气氛温度下使金属镓与含Cl气体反应,尤其能够提高Ga_2O_3晶体的生长驱动力的GaCl气体的平衡分压会变高,即氯化镓系气体中的GaCl气体的分压比会变高。由此可以说,优选在通过第1加热单元26将原料反应区域R1的气氛温度保持在300℃以上的状态下使反应容器25内的金属镓与含Cl气体反应。

[0072] 另外,例如,在850℃的气氛温度下,GaCl气体的分压比会压倒性变高(GaCl气体的平衡分压比$GaCl_2$气体大4个数量级,比$GaCl_3$气体大8个数量级),因此,GaCl气体以外的气体对Ga_2O_3晶体的生长几乎没有贡献。

[0073] 此外,考虑到第1加热单元26的寿命、含有石英玻璃等的反应腔20的耐热性,优选在将原料反应区域R1的气氛温度保持在1000℃以下的状态下使反应容器25内的金属镓与含Cl气体反应。

[0074] 接着,在晶体生长区域R2中,将在原料反应区域R1中生成的氯化镓系气体与从第2气体导入口22导入的含氧气体混合,将Ga_2O_3系基板10暴露于该混合气体,在Ga_2O_3系基板10上使β-Ga_2O_3系单晶膜12外延生长。此时,将容纳反应腔20的炉内的晶体生长区域R2的压力保持在例如1atm。

[0075] 在此,在形成含有Si、Al等添加元素的β-Ga_2O_3系单晶膜12的情况下,也将添加元素的原料气体(例如,四氯化硅($SiCl_4$)等氯化物系气体)与氯化镓系气体及含氧气体一起从气体导入口22导入晶体生长区域R2。

[0076] 此外,如果在使β-Ga_2O_3系单晶膜12生长时的气氛中含有氢,则β-Ga_2O_3系单晶膜12的表面的平坦性和晶体生长驱动力会下降,因此,优选将不含氢的O_2气体用作含氧气体。

[0077] 图5是示出通过热平衡计算得到的Ga_2O_3晶体生长的气氛温度为1000℃时的GaCl的平衡分压与O_2/GaCl供应分压比的关系的坐标图。在此,将O_2气体的供应分压与GaCl气体的供应分压之比称为O_2/GaCl供应分压比。在本计算中,将GaCl气体的供应分压的值固定为1×10^{-3}atm,使用例如N_2等惰性气体作为载流气体,将炉内压力设为1atm,使O_2气体的供应分压的值变化。

[0078] 图5的横轴表示O_2/GaCl供应分压比,纵轴表示GaCl气体的平衡分压(atm)。示出了GaCl气体的供应分压越小,则Ga_2O_3晶体的生长越消耗GaCl气体,即,Ga_2O_3晶体的生长越高效。

[0079] 图5示出了:当O_2/GaCl供应分压比成为0.5以上时,GaCl气体的平衡分压会急剧下降。

[0080] 因此,为了使β-Ga_2O_3系单晶膜12高效生长,优选在晶体生长区域R2中的O_2气体的供应分压与GaCl气体的供应分压之比为0.5以上的状态下使β-Ga_2O_3系单晶膜12生长。

[0081] 图6是示出在主面的面方位为(010)的β-Ga_2O_3基板的主面上使Ga_2O_3单晶膜外延生长而成的晶体层叠结构体的通过2θ-ω扫描得到的X射线衍射光谱的坐标图。生长条件是:炉内压力设为1atm,载流气体设为N_2气体,GaCl供应分压设为5×10^{-4}atm,O_2/GaCl供应分压比设为5。

[0082] 图6的横轴表示X射线的入射方位与反射方位所成的角2θ(度),纵轴表示X射线的衍射强度(任意单位)。

[0083] 图6示出β-Ga_2O_3基板(无β-Ga_2O_3晶体膜)的光谱以及分别以800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃和1050℃使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体的光谱。这些晶体层叠结构体的β-Ga_2O_3晶体膜的厚度是大约300~1000nm。

[0084] 根据图6,在以800、850℃的生长温度使β-Ga_2O_3晶体膜生长而成的晶体层叠结构体的光谱中能看到的因无取向晶粒的存在所致的(-313)面、(-204)面和(-712)面或者(512)面的衍射峰在以900℃以上的生长温度使β-Ga_2O_3晶体膜生长而成的晶体层叠结构体的光谱中消失了。这表示:通过以900℃以上的生长温度使Ga_2O_3单晶膜生长,能得到β-Ga_2O_3单晶膜。

[0085] 此外,在β-Ga_2O_3基板的主面的面方位为(-201)、(001)或者(101)的情况下,通过以900℃以上的生长温度使β-Ga_2O_3晶体膜生长,也能得到β-Ga_2O_3单晶膜。另外,在取代Ga_2O_3基板而使用其它Ga_2O_3系基板的情况下,在取代Ga_2O_3晶体膜而形成其它Ga_2O_3系晶体膜的情况下,也会得到与上述的评价结果同样的评价结果。即,在Ga_2O_3系基板10的主面的面方位为(010)、(-201)、(001)或者(101)的情况下,通过以900℃以上的生长温度使β-Ga_2O_3系单晶膜12生长,能得到β-Ga_2O_3系单晶膜12。

[0086] 图7是示出在主面的面方位为(-201)的β-Ga_2O_3基板的主面上使β-Ga_2O_3单晶膜外延生长而成的晶体层叠结构体的通过2θ-ω扫描得到的X射线衍射光谱的坐标图。该β-Ga_2O_3单晶膜的生长条件是:炉内压力设为1atm,载流气体设为N_2气体,GaCl供应分压设为5×10^{-4}atm,O_2/GaCl供应分压比设为5,生长温度设为1000℃。

[0087] 图7示出主面的面方位为(-201)的β-Ga_2O_3基板(无β-Ga_2O_3晶体膜)的光谱以及在该β-Ga_2O_3基板上以1000℃使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体的光谱。该晶体层叠结构体的β-Ga_2O_3晶体膜的厚度是大约300nm。

[0088] 图8是示出在主面的面方位为(001)的β-Ga_2O_3基板的主面上使Ga_2O_3单晶膜外延生长而成的晶体层叠结构体的通过2θ-ω扫描得到的X射线衍射光谱的坐标图。该β-Ga_2O_3单晶膜的生长条件是:炉内压力设为1atm,载流气体设为N_2气体,GaCl供应分压设为5×10^{-4}atm,O_2/GaCl供应分压比设为5,生长温度设为1000℃。

[0089] 图8示出主面的面方位为(001)的β-Ga_2O_3基板(无β-Ga_2O_3晶体膜)的光谱以及在该β-Ga_2O_3基板上以1000℃使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体的光谱。该晶体层叠结构体的β-Ga_2O_3晶体膜的厚度是大约6μm。

[0090] 图9是示出在主面的面方位为(101)的β-Ga_2O_3基板的主面上使Ga_2O_3单晶膜外延生

长而成的晶体层叠结构体的通过2θ-ω扫描得到的X射线衍射光谱的坐标图。该β-Ga_2O_3单晶膜的生长条件是:炉内压力设为1atm,载流气体设为N_2气体,GaCl供应分压设为5×10^{-4}atm,O_2/GaCl供应分压比设为5,生长温度设为1000℃。

[0091] 图9示出主面的面方位为(101)的β-Ga_2O_3基板(无β-Ga_2O_3晶体膜)的光谱以及在该β-Ga_2O_3基板上以1000℃使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体的光谱。该晶体层叠结构体的β-Ga_2O_3晶体膜的厚度是大约4μm。

[0092] 图7、8、9的横轴表示X射线的入射方位与反射方位所成的角2θ(度),纵轴表示X射线的衍射强度(任意单位)。

[0093] 根据图7、8、9,以1000℃的生长温度使β-Ga_2O_3晶体膜生长而成的晶体层叠结构体的光谱的衍射峰与β-Ga_2O_3基板的光谱的衍射峰是一致的。这一结果表示:通过在主面的面方位为(-201)、(001)或者(101)的β-Ga_2O_3基板的主面上以1000℃的生长温度使β-Ga_2O_3晶体膜生长,能得到β-Ga_2O_3单晶膜。

[0094] 图10A、图10B是示出通过二次离子质量分析法(SIMS)测定的晶体层叠结构体中的杂质浓度的坐标图。

[0095] 图10A、图10B的横轴表示晶体层叠结构体的β-Ga_2O_3单晶膜从主面13起的深度(μm),纵轴表示各杂质的浓度(atoms/cm^3)。在此,晶体层叠结构体的β-Ga_2O_3基板与β-Ga_2O_3单晶膜的界面的深度是大约0.3μm。另外,图10A、图10B的右侧的水平箭头表示各杂质元素的浓度的可测定下限值。

[0096] 本测定所使用的晶体层叠结构体的β-Ga_2O_3单晶膜是在主面的面方位为(010)的β-Ga_2O_3基板的主面上以1000℃的生长温度生长的膜。

[0097] 图10A表示C、Sn、Si在晶体层叠结构体中的浓度,图10B表示H、Cl在晶体层叠结构体中的浓度。根据图10A、图10B,任一杂质元素在β-Ga_2O_3单晶膜中的浓度均接近可测定下限值,与在Ga_2O_3基板中的浓度几乎一样。这表示:β-Ga_2O_3单晶膜是纯度高的膜。

[0098] 此外,在β-Ga_2O_3基板的主面的面方位为(-201)、(101)或者(001)的情况下也会得到同样的评价结果。另外,在取代β-Ga_2O_3基板而使用其它Ga_2O_3系基板的情况下,在取代β-Ga_2O_3单晶膜而形成其它Ga_2O_3系单晶膜的情况下,也会得到与上述的评价结果同样的评价结果。

[0099] 根据图10B,β-Ga_2O_3单晶膜中含有大约5×10^{16}(atoms/cm^3)以下的Cl。这是由于,Ga_2O_3单晶膜是通过使用含Cl气体的HVPE法而形成的。通常,在通过HVPE法以外的方法形成Ga_2O_3单晶膜的情况下,不使用含Cl气体,因此,Ga_2O_3单晶膜中不会含有Cl,至少不会含有1×10^{16}(atoms/cm^3)以上的Cl。

[0100] 图11A是示出在主面的面方位为(001)的β-Ga_2O_3基板上使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体中的深度方向的载流子浓度的分布的坐标图。

[0101] 图11A的横轴表示β-Ga_2O_3晶体膜从表面起的深度(μm),纵轴表示载流子浓度,即作为净施主浓度的施主浓度Nd与受主浓度Na的差(cm^{-3})。另外,图中的用点描画的曲线是表示β-Ga_2O_3的相对介电常数为10,使Pt接触β-Ga_2O_3时的内建电势为1.5V时的施主浓度与耗尽层厚度的关系的理论曲线。

[0102] 以下示出用于测定图11A所示的数据的次序。首先,在主面的面方位为(001)并掺杂了Sn的n型β-Ga_2O_3基板上,通过HVPE法使无掺杂的β-Ga_2O_3晶体膜外延生长到大约15μm的

厚度。在此,所谓无掺杂,是指未进行有意的掺杂,并不否定无意的杂质混入。

[0103] β-Ga_2O_3基板是厚度为600μm的10mm的正方形的基板,载流子浓度是大约$6\times10^{18}cm^{-3}$。β-Ga_2O_3单晶膜的生长条件是:炉内压力设为1atm,载流气体设为N_2气体,GaCl供应分压设为5×10^{-4}atm,O_2/GaCl供应分压比设为5,生长温度设为1000℃。

[0104] 接着,为使表面平坦化,利用CMP将无掺杂的β-Ga_2O_3晶体膜的表面研磨去3μm。

[0105] 接着,在β-Ga_2O_3晶体膜上形成肖特基电极,在β-Ga_2O_3基板上形成欧姆电极,使偏置电压在+0~-10V的范围内变化而进行了C-V测定。然后,根据C-V测定的结果算出深度方向的载流子浓度的分布。

[0106] 在此,肖特基电极是具有将厚度15nm的Pt膜、厚度5nm的Ti膜、厚度250nm的Au膜按此顺序层叠而成的层叠结构的直径800μm的圆形的电极。另外,欧姆电极是具有将厚度50nm的Ti膜、厚度300nm的Au膜按此顺序层叠而成的层叠结构的一边为10mm的正方形的电极。

[0107] 在图11A中,在深度比与β-Ga_2O_3晶体膜的厚度相等的12μm浅的区域中不存在测定点,所有测定点的横轴坐标均为12μm。这表示:在偏置电压为+0~-10V的范围内,β-Ga_2O_3晶体膜的整个区域已耗尽。

[0108] 因此,理所当然,在偏置电压为0时,β-Ga_2O_3晶体膜的整个区域也已耗尽。根据理论曲线,耗尽层厚度为12μm时的施主浓度是大约$1\times10^{13}cm^{-3}$,由此可以推定,β-Ga_2O_3晶体膜的残留载流子浓度是$1\times10^{13}cm^{-3}$以下的非常低的值。

[0109] 由于β-Ga_2O_3晶体膜的残留载流子浓度为$1\times10^{13}cm^{-3}$以下,因此,例如,通过掺杂IV族元素,能够将β-Ga_2O_3晶体膜的载流子浓度控制在$1\times10^{13}\sim1\times10^{20}cm^{-3}$的范围内。

[0110] 图11B是示出上述的晶体层叠结构体的耐电压特性的坐标图。

[0111] 图11B的横轴表示施加电压(V),纵轴表示电流密度(A/cm^2)。另外,图中的用点描画的直线表示测定下限值。

[0112] 以下示出用于测定图11B所示的数据的次序。首先,准备包括上述的β-Ga_2O_3基板和β-Ga_2O_3晶体膜的晶体层叠结构体。

[0113] 接着,在β-Ga_2O_3晶体膜上形成肖特基电极,在β-Ga_2O_3基板上形成欧姆电极,施加1000V的电压而测定了电流密度。

[0114] 在此,肖特基电极是具有将厚度15nm的Pt膜、厚度5nm的Ti膜、厚度250nm的Au膜按此顺序层叠而成的层叠结构的直径200μm的圆形的电极。另外,欧姆电极是具有将厚度50nm的Ti膜、厚度300nm的Au膜按此顺序层叠而成的层叠结构的一边为10mm的正方形的电极。

[0115] 图11B示出了即使施加1000V的电压,晶体层叠结构体中的漏电流也是非常小而至$1\times10^{-5}A/cm^2$的程度,另外,不会发生击穿。这一结果表示,β-Ga_2O_3晶体膜是晶体缺陷少的高质量的晶体膜,另外,可以认为是因施主浓度低所致。

[0116] 图12是示出在主面的面方位为(010)的β-Ga_2O_3基板上使β-Ga_2O_3晶体膜外延生长而成的晶体层叠结构体中的深度方向的载流子浓度的分布的坐标图。

[0117] 图12的横轴表示β-Ga_2O_3晶体膜从表面起的深度(μm),纵轴表示载流子浓度,即作为净施主浓度的施主浓度Nd与受主浓度Na的差(cm^{-3})。另外,图中的用点描画的曲线是表示β-Ga_2O_3的相对介电常数为10,使Pt接触β-Ga_2O_3时的内建电势为1.5V时的施主浓度与耗尽层厚度的关系的理论曲线。

[0118] 以下示出用于测定图12所示的数据的次序。首先,在主面的面方位为(010)并掺杂

了Sn的n型β-Ga_2O_3基板上,通过HVPE法使无掺杂的β-Ga_2O_3晶体膜外延生长到大约0.9μm的厚度。

[0119] β-Ga_2O_3基板是厚度为600μm的一边为10mm的正方形的基板,载流子浓度是大约$6\times10^{18}cm^{-3}$。β-Ga_2O_3单晶膜的生长条件是:炉内压力设为1atm,载流气体设为N_2气体,GaCl供应分压设为5×10^{-4}atm,O_2/GaCl供应分压比设为5,生长温度设为1000℃。

[0120] 接着,在无掺杂的β-Ga_2O_3晶体膜上形成肖特基电极,在β-Ga_2O_3基板上形成欧姆电极,使偏置电压在+0~-10V的范围内变化而进行了C-V测定。然后,根据C-V测定的结果算出深度方向的载流子浓度的分布。

[0121] 在此,肖特基电极是具有将厚度15nm的Pt膜、厚度5nm的Ti膜、厚度250nm的Au膜按此顺序层叠而成的层叠结构的直径400μm的圆形的电极。另外,欧姆电极是具有将厚度50nm的Ti膜、厚度300nm的Au膜按此顺序层叠而成的层叠结构的一边为10mm的正方形的电极。

[0122] 在图12中,偏置电压为0时的测定点的横轴坐标为0.85μm(比0.85μm深的区域的测定点是偏置电压接近-10V时的测定点)。根据理论曲线,耗尽层厚度为0.85μm时的施主浓度是大约$2.3\times10^{15}cm^{-3}$,由此可以推定,β-Ga_2O_3晶体膜的残留载流子浓度是$3\times10^{15}cm^{-3}$以下的非常低的值。

[0123] (实施方式的效果)

[0124] 根据上述实施方式,使用HVPE法,控制镓的原料气体的生成条件及β-Ga_2O_3系单晶膜的生长条件,由此,能够高效生长出高质量且大口径的β-Ga_2O_3系单晶膜。另外,β-Ga_2O_3系单晶膜的晶体质量优异,因此,能够在β-Ga_2O_3系单晶膜上生长出质量好的晶体膜。因此,能够将包含本实施方式所涉及的β-Ga_2O_3系单晶膜的晶体层叠结构体用于高质量的半导体装置的制造。

[0125] 以上,说明了本发明的实施方式,但本发明不限于上述实施方式,能在不脱离发明的宗旨的范围内进行种种变形实施。

[0126] 另外,上面所述的实施方式并不限定权利要求书所涉及的发明。另外,应当注意,实施方式中所说明的特征的组合对用于解决发明的问题的方案来说并非全都是必须的。

[0127] 工业上的可利用性

[0128] 提供能够高效生长出高质量且大口径的β-Ga_2O_3系单晶膜的β-Ga_2O_3系单晶膜的生长方法和具有通过该生长方法生长出的β-Ga_2O_3系单晶膜的晶体层叠结构体。

[0129] 附图标记说明

[0130] 1…晶体层叠结构体,10…Ga_2O_3系基板,11…主面,12…β-Ga_2O_3系单晶膜。

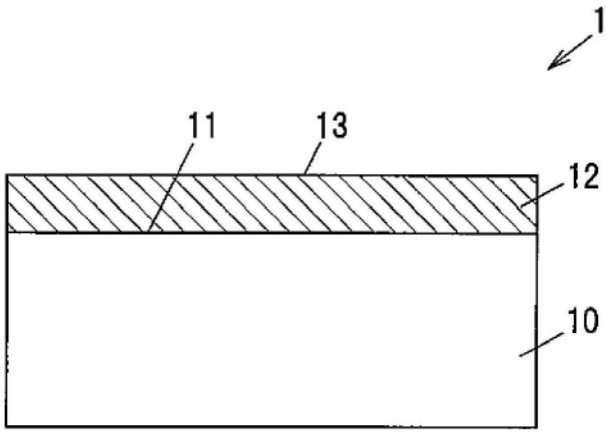


图1

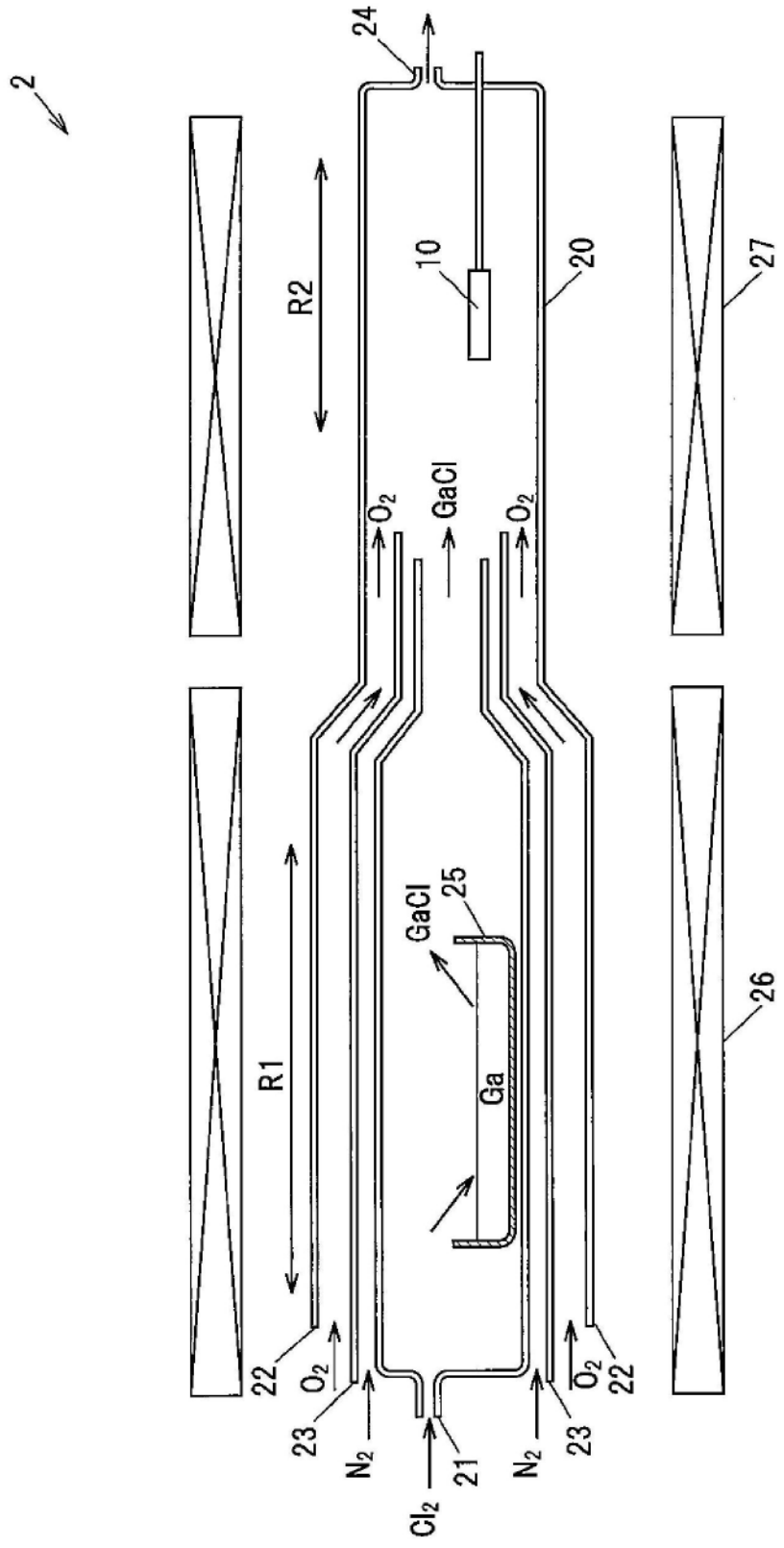

2
24
10
20
27
R2
O_2
GaCl
O_2
GaCl
25
Ga
R1
26
22
O_2
23
N_2
Cl_2
21
N_2
23
O_2
22

图2

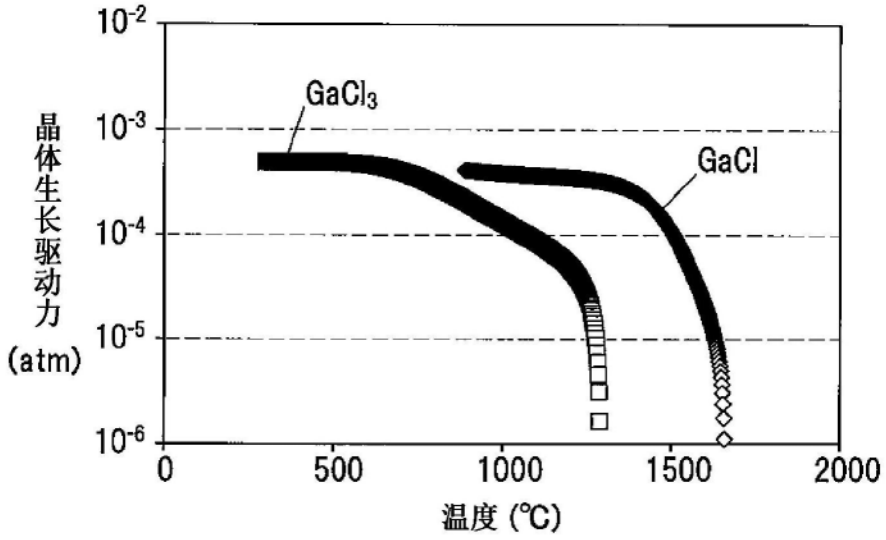

晶体生长驱动力
(atm)
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
$GaCl_3$
GaCl
0
500
1000
1500
2000
温度 (℃)

图3

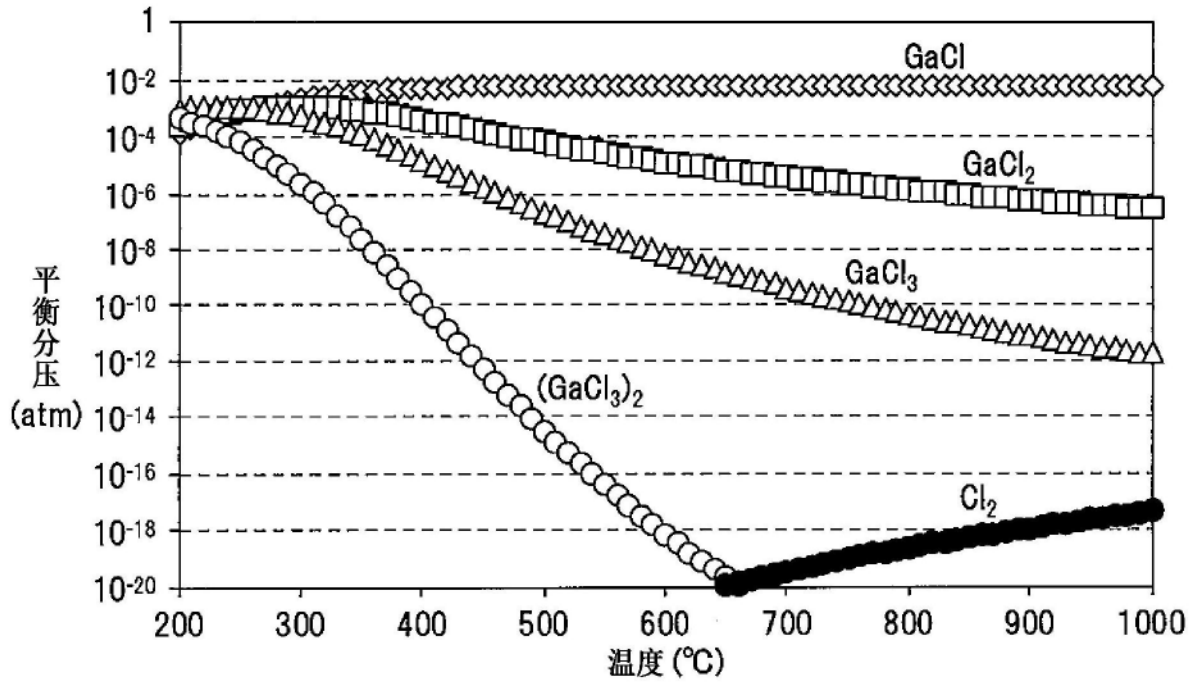

平衡分压
(atm)
1
10^{-2}
10^{-4}
10^{-6}
10^{-8}
10^{-10}
10^{-12}
10^{-14}
10^{-16}
10^{-18}
10^{-20}
GaCl
$GaCl_2$
$GaCl_3$
$(GaCl_3)_2$
Cl_2
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
温度 (℃)

图4

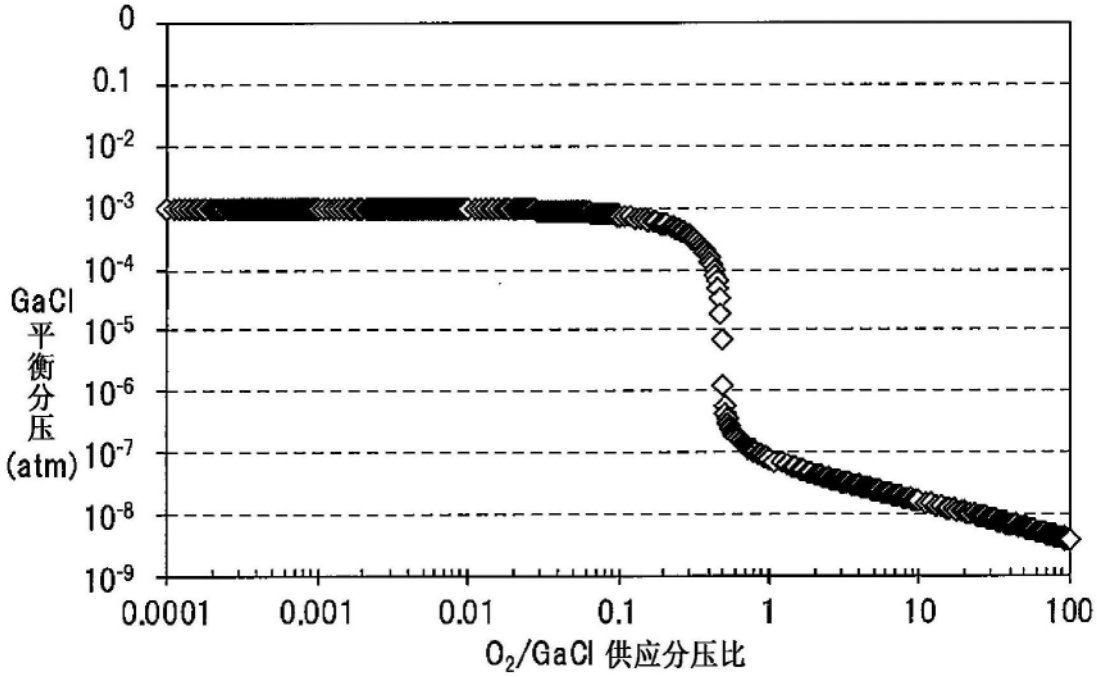

0
0.1
10-2
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
GaCl
平衡分压
(atm)
0.0001
0.001
0.01
0.1
1
10
100
O2/GaCl 供应分压比

图5

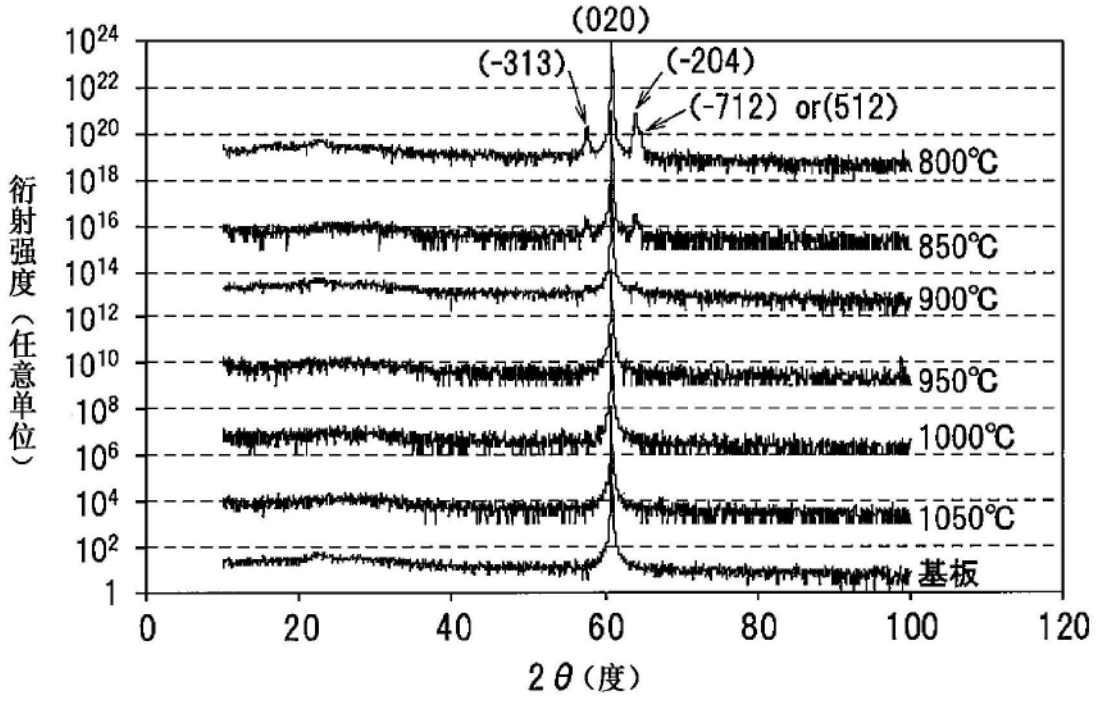

(020)
(-313)
(-204)
(-712) or(512)
800℃
850℃
900℃
950℃
1000℃
1050℃
基板
衍射强度（任意单位）
1024
1022
1020
1018
1016
1014
1012
1010
108
106
104
102
1
0
20
40
60
80
100
120
2θ（度）

图6

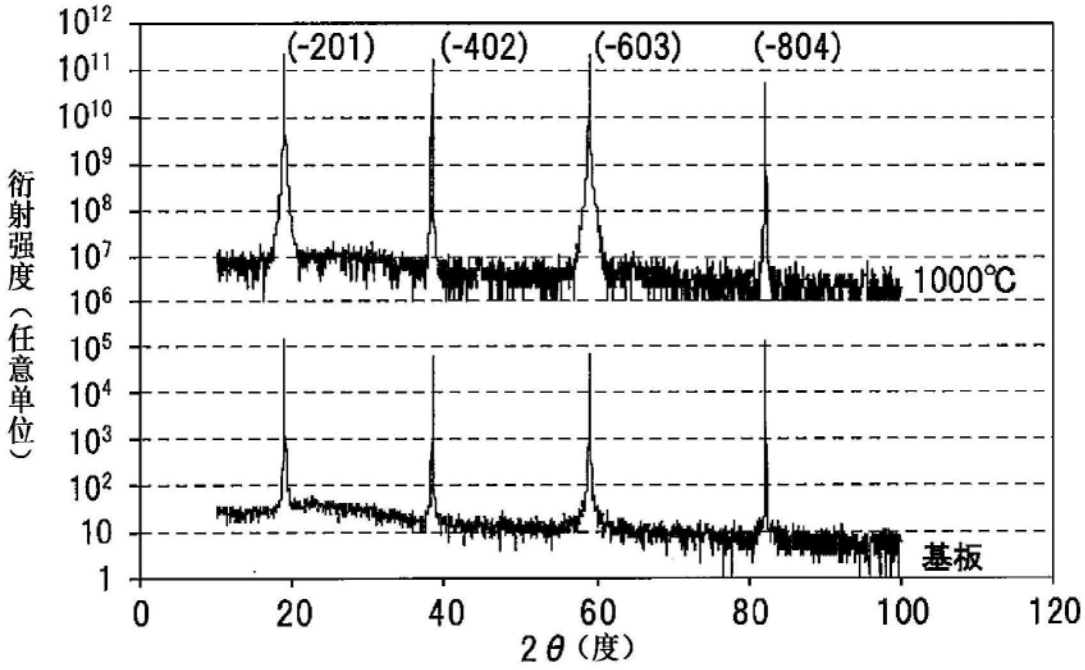

(-201)
(-402)
(-603)
(-804)
1000℃
基板
衍射强度（任意单位）
2θ（度）

图7

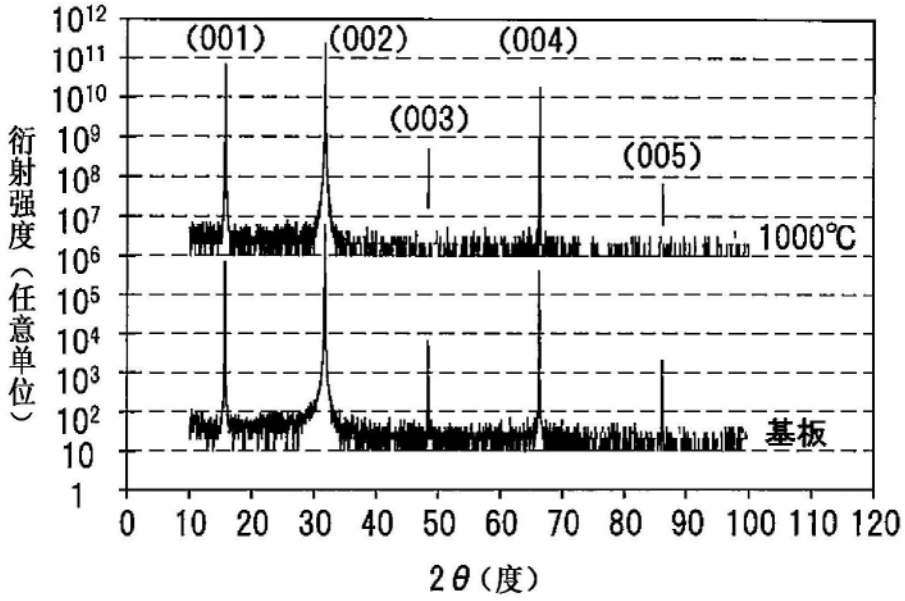

(001)
(002)
(004)
(003)
(005)
1000℃
基板
衍射强度（任意单位）
2θ（度）

图8

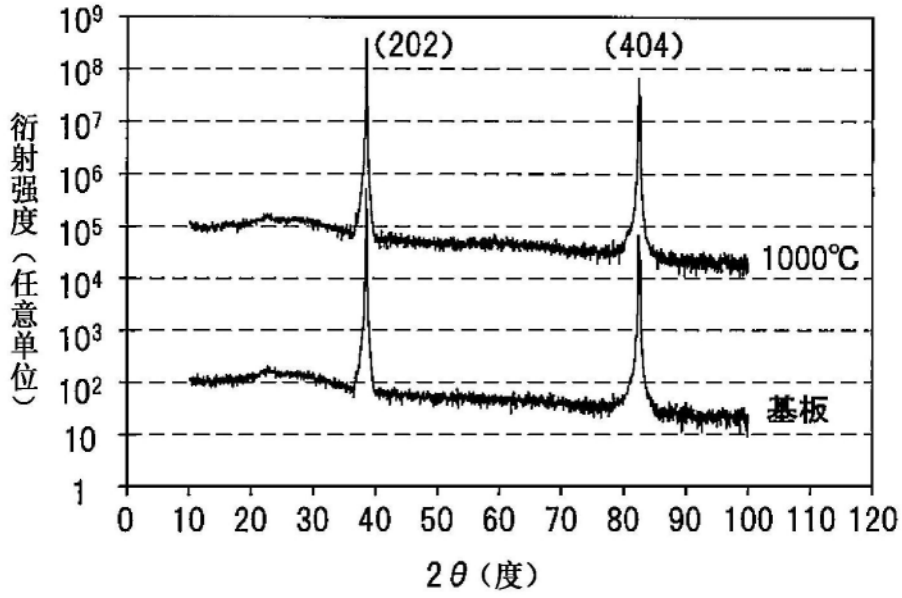

(202)
(404)
1000℃
基板
衍射强度（任意单位）
2θ（度）

图9

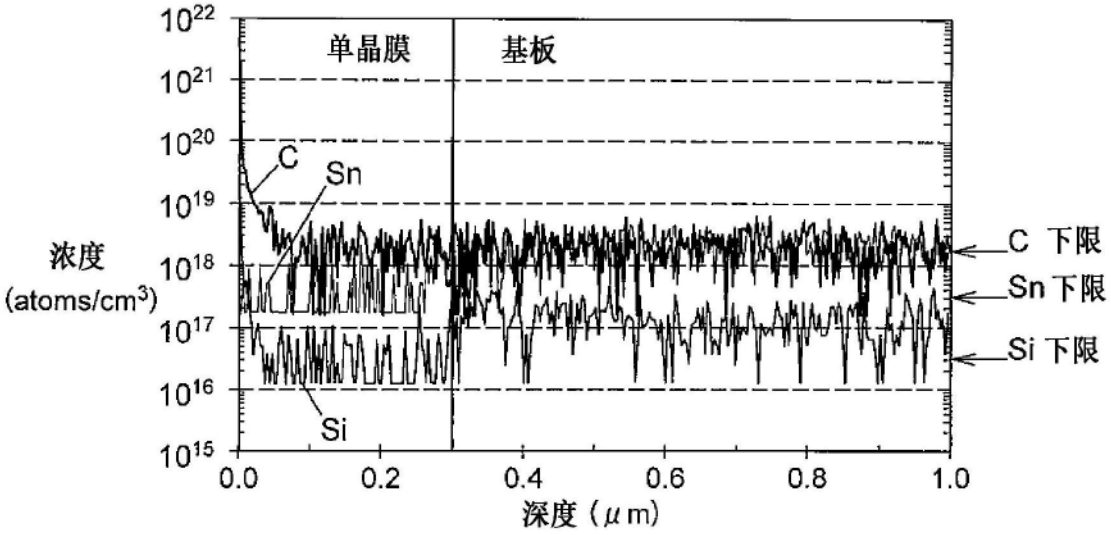

单晶膜
基板
C
Sn
Si
C 下限
Sn 下限
Si 下限
浓度
(atoms/cm3)
深度（μm）

图10A

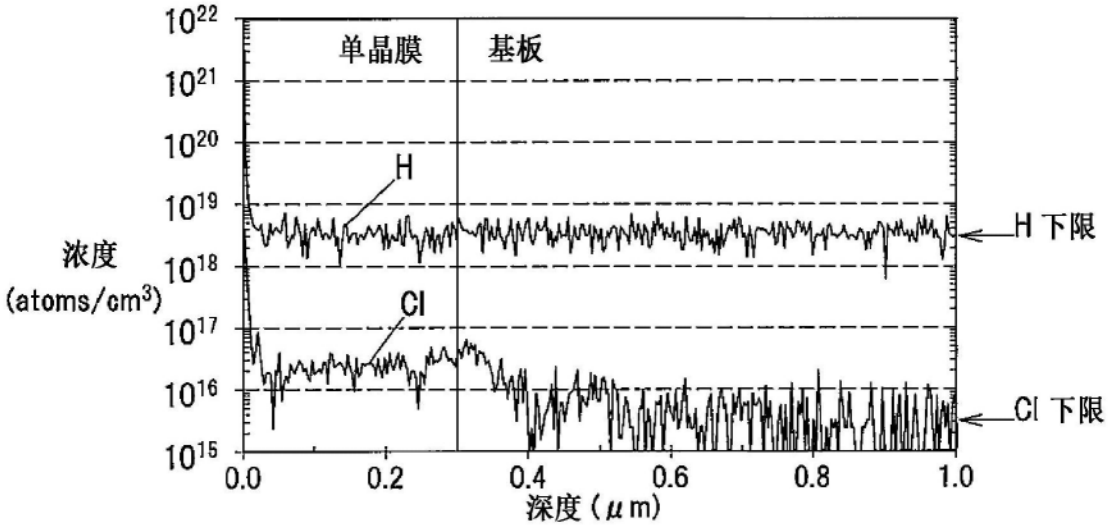


图10B

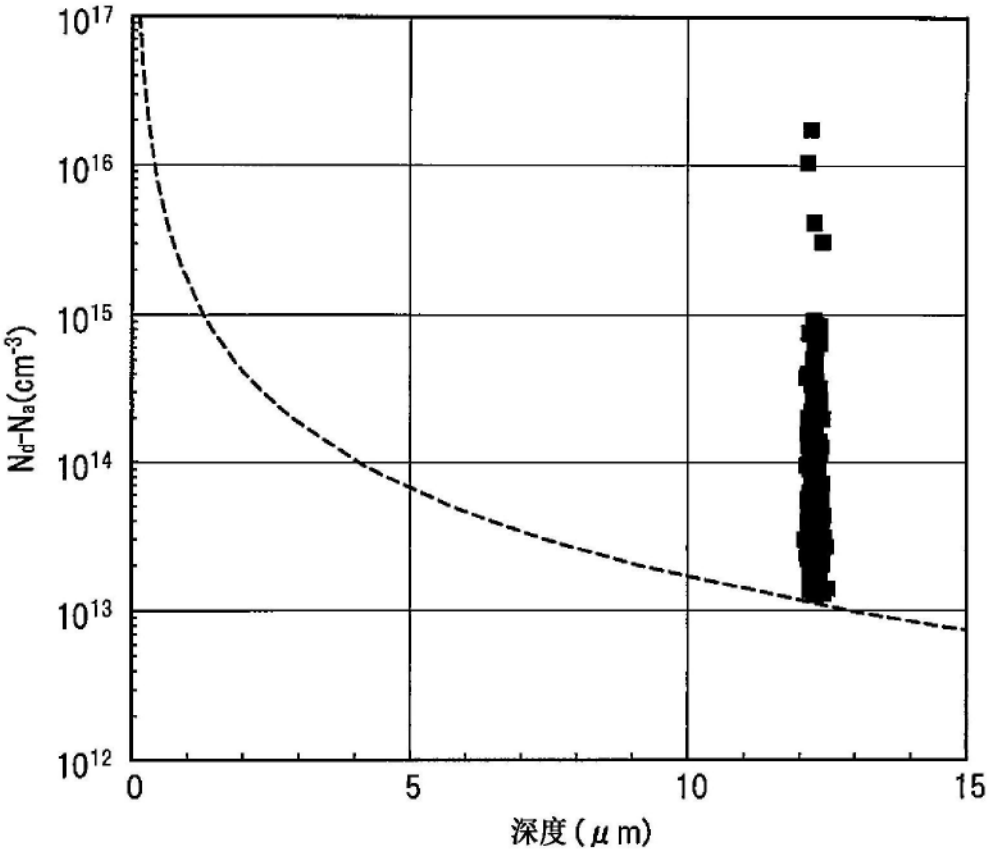


图11A

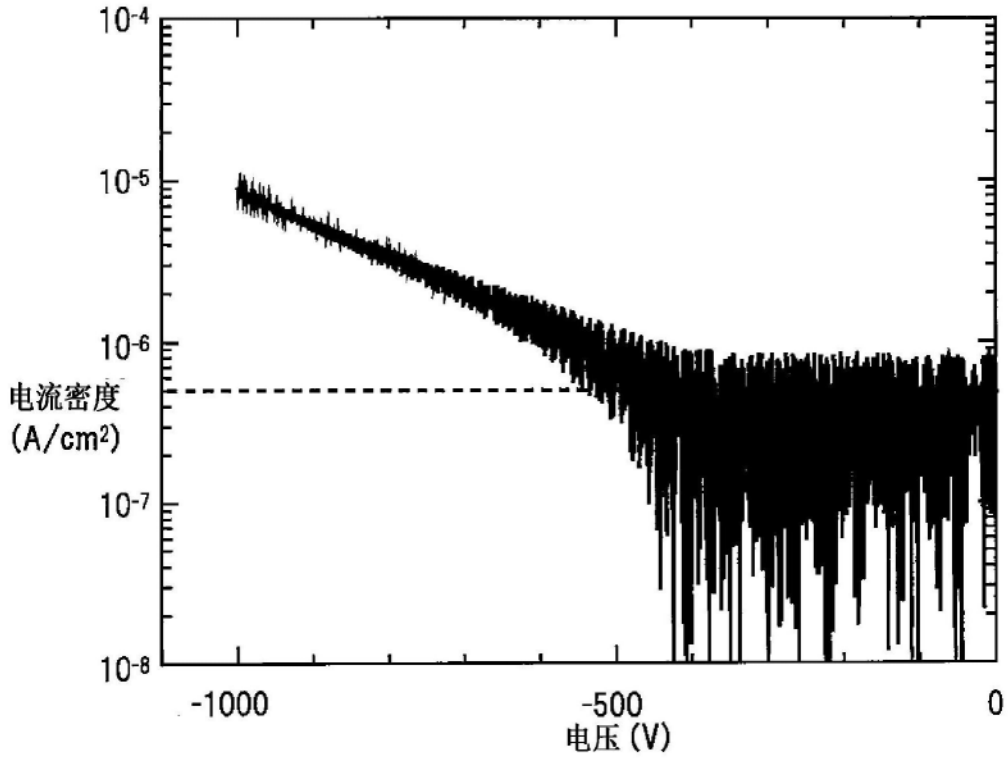


图11B

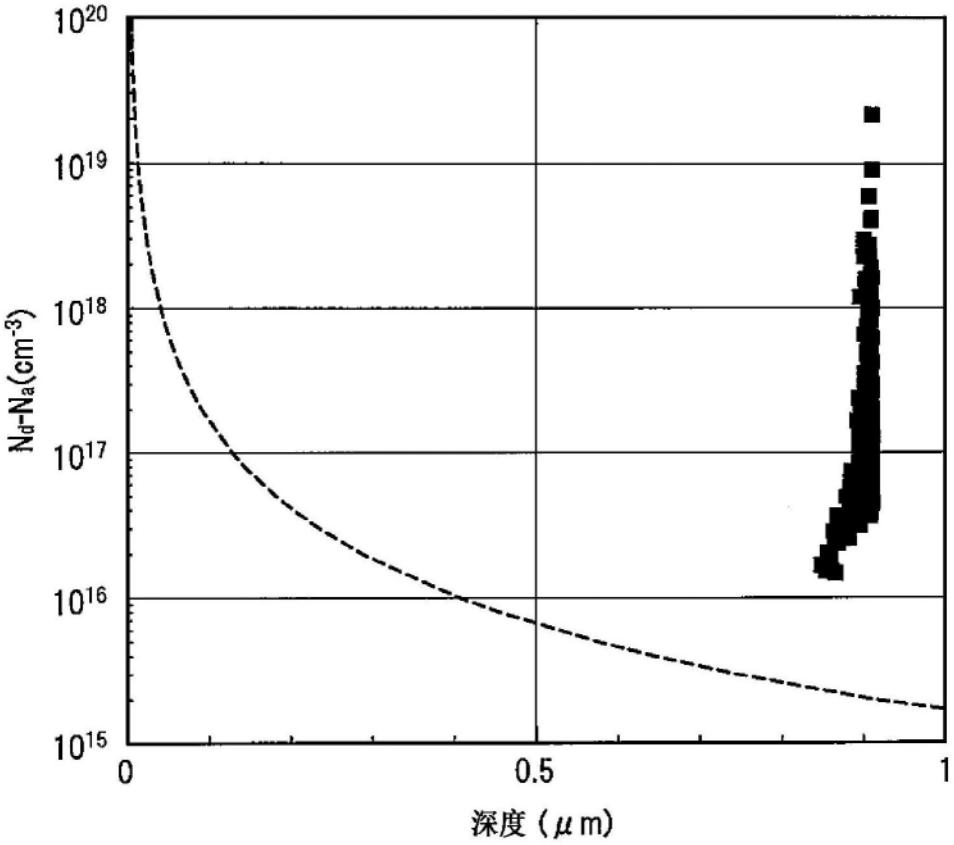


图12