



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114585776 B

(45) 授权公告日 2025.06.03

(21) 申请号 202080048364.0

(22) 申请日 2020.10.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114585776 A

(43) 申请公布日 2022.06.03

(30) 优先权数据
2019-200475 2019.11.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/038172 2020.10.08

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/090635 JA 2021.05.14

(73) 专利权人 日本碍子株式会社
地址 日本国爱知县

(72) 发明人 吉川润 前田美穗

(74) 专利代理机构 北京旭知行专利代理事务所
(普通合伙) 11432
专利代理师 王轶 郑雪娜

(51) Int.Cl.
C30B 29/16 (2006.01)
C30B 7/10 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2012076977 A, 2012.04.19
RU 2011145180 A, 2013.05.20
J.P.Remeika et al..Growth of α -Ga203
single crystals at 44 Kbars.《Applied
physics letters》.1966,第8卷(第87期),87-
88.

审查员 严俊芳

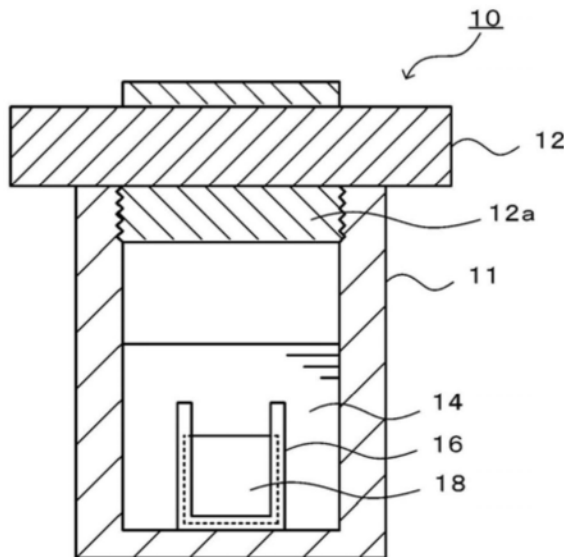
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

氧化镓结晶的制法

(57) 摘要

使含有Ga离子的水溶液处于温度400°C以上、压力22.1MPa以上的超临界状态,由此得到 α -或 β -Ga₂O₃结晶。



1. 一种氧化镓结晶的制法,其中,
使含有Ga离子和碱金属离子的水溶液处于温度400°C以上800°C以下且压力25.0MPa以上低于100MPa的超临界状态,由此得到 α -Ga₂O₃结晶。
2. 根据权利要求1所述的氧化镓结晶的制法,其中,
作为晶种基板,将蓝宝石基板浸渍于所述水溶液中。
3. 根据权利要求1或2所述的氧化镓结晶的制法,其中,
所述水溶液为将含有Ga离子的酸性水溶液利用含有碱金属离子的pH调节剂进行pH调节得到的溶液。
4. 一种氧化镓结晶的制法,其中,
使含有Ga离子和铵离子的水溶液处于温度400°C以上800°C以下且压力25.0MPa以上低于100MPa的超临界状态,由此得到 β -Ga₂O₃结晶。
5. 根据权利要求4所述的氧化镓结晶的制法,其中,
作为晶种基板,将蓝宝石基板浸渍于所述水溶液中。
6. 根据权利要求4或5所述的氧化镓结晶的制法,其中,
所述水溶液为将含有Ga离子的酸性水溶液利用含有铵离子的pH调节剂进行pH调节得到的溶液。

氧化镓结晶的制法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化镓结晶的制法。

背景技术

[0002] 近年来,氧化镓(Ga_2O_3)作为半导体用材料备受瞩目。已知氧化镓具有 α 、 β 、 γ 、 δ 及 ϵ 这5个晶型,不过,其中,作为亚稳相的 α - Ga_2O_3 的带隙非常大,达到5.3eV,作为功率半导体用材料备受期待。例如,专利文献1中公开一种半导体装置,其具备:具有刚玉型结晶结构的基底基板、具有刚玉型结晶结构的半导体层、以及具有刚玉型结晶结构的绝缘膜,并记载了在蓝宝石基板上形成有 α - Ga_2O_3 膜作为半导体层的例子。另外,专利文献2中公开一种半导体装置,其具备:包含具有刚玉结构的结晶性氧化物半导体作为主成分的n型半导体层、以具有六方晶的结晶结构的无机化合物为主成分的p型半导体层、以及电极。在该专利文献2的实施例中公开了:在c面蓝宝石基板上形成呈亚稳相的具有刚玉结构的 α - Ga_2O_3 膜作为n型半导体层,并形成具有六方晶的结晶结构的 α - Rh_2O_3 膜作为p型半导体层,制作二极管。另外, α - Ga_2O_3 在荧光体中的应用也被期待。例如,如非专利文献1中记载那样, β - Ga_2O_3 作为高性能的功率器件用半导体材料而被期待。另外, β - Ga_2O_3 在气体传感器、透明导电膜、深紫外光检测器、EL发光元件、催化器等中的应用也受到期待。

[0003] 众所周知水热合成法为能够以比较低的温度和成本合成高品质的结晶的方法(例如非专利文献2)。作为 Ga_2O_3 的水热合成,像非专利文献3那样,已知如下方法,即,首先,合成 GaOOH ,通过之后的热处理,制作 α - Ga_2O_3 或 β - Ga_2O_3 结晶。另外,像非专利文献4那样,还已知在温度365—384°C、压力235atm(约23.8MPa)的超临界水中制作 Ga_2O_3 结晶的方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014—72533号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2016—25256号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 40, NO. 3, MARCH 2019, pp. 431-434

[0010] 非专利文献2:Ann.Chim.Sci.Mat., 2002, 27(6), pp.15-36

[0011] 非专利文献3:Crystal Growth&Design, Vol. 8, No. 4, 2008, pp.1282-1287

[0012] 非专利文献4:Russian Journal of Physical Chemistry A, 2011, Vol. 85, No. 3, pp. 377-382

发明内容

[0013] 不过,非专利文献3的方法中,由于通过 GaOOH 的热处理来制作 α -或 β - Ga_2O_3 结晶,所以,得到的结晶中生成大量认为是由OH基的脱离导致的微细的孔。如果将像这样的 Ga_2O_3 结晶应用于半导体器件等,则有可能成为泄漏发生等的原因,故不理想。另外,非专利文献4

的方法中,虽然得到 Ga_2O_3 结晶,但是,其晶型为没有作为功率器件半导体的报告的 γ - Ga_2O_3 结晶。因此,期望制作几乎没有微细的孔的 α -或 β - Ga_2O_3 结晶。

[0014] 本发明是为了解决上述课题而实施的,其主要目的在于,制作几乎没有微细的孔的 α -或 β - Ga_2O_3 结晶。

[0015] 对于本发明的氧化镓结晶的制法,使含有Ga离子的水溶液处于温度 400°C 以上且压力 22.1MPa 以上的超临界状态,由此得到 α -或 β - Ga_2O_3 结晶。

[0016] 根据该制法,能够得到几乎没有微细的孔的 α -或 β - Ga_2O_3 结晶。已知水在温度 374°C 以上且压力 22.1MPa 以上处于超临界状态。即便使含有Ga离子的水溶液处于超临界状态,像非专利文献4那样,在温度 $365-384^\circ\text{C}$ 且压力 23.8MPa 的条件下,也只是得到 γ - Ga_2O_3 结晶,不过,如果像本发明的制法这样,设为温度 400°C 以上且压力 22.1MPa 以上的条件,则得到 α -或 β - Ga_2O_3 结晶。另外,根据本发明的制法,得到几乎没有微细的孔的 α -或 β - Ga_2O_3 结晶。

附图说明

[0017] 图1是耐压容器10的纵截面图。

[0018] 图2是氧化镓的制造装置20的概要说明图。

[0019] 图3是实施例1中得到的生成物的XRD图谱。

[0020] 图4是实施例1中得到的生成物的SEM图像。

[0021] 图5是实施例2中得到的生成物的XRD图谱。

具体实施方式

[0022] 以下,参照附图,对本发明的优选实施方式进行说明。图1是耐压容器10的纵截面图,图2是氧化镓的制造装置20的概要说明图。

[0023] 对于本实施方式的氧化镓的制法,使含有Ga离子的水溶液处于温度 400°C 以上且压力 22.1MPa 以上的超临界状态,由此得到 α -或 β - Ga_2O_3 结晶。

[0024] 作为含有Ga离子的水溶液,可以举出:卤化镓水溶液、硝酸镓水溶液、硫酸镓水溶液、氢氧化镓水溶液等。作为卤化镓,可以举出:氯化镓、溴化镓、碘化镓等。含有Ga离子的水溶液可以包含碱金属离子,例如可以采用将含有Ga离子的酸性水溶液利用含有碱金属离子的pH调节剂进行pH调节得到的溶液。此时,作为pH调节剂,可以采用碱金属氢氧化物的水溶液(例如 KOH 水溶液)。含有Ga离子的水溶液可以包含铵离子,例如可以采用将含有Ga离子的酸性水溶液利用含有铵离子的pH调节剂进行pH调节得到的溶液。此时,作为pH调节剂,可以采用含有铵离子的水溶液(例如氨水)。含有Ga离子的水溶液的Ga离子浓度没有特别限定,例如可以为 0.1M 以上 10M 以下。

[0025] 为了使含有Ga离子的水溶液处于温度 400°C 以上且压力 22.1MPa 以上的超临界状态,优选将含有Ga离子的水溶液放入耐压容器中并设为温度 400°C 以上且压力 22.1MPa 以上。温度为 400°C 以上即可,可以设为 400°C 以上 800°C 以下。温度即便超过 800°C 也能够实施,不过,能够以该温度、压力条件使用的耐压容器价格高。压力为 22.1MPa 以上即可,可以为 28.0MPa 以上。压力没有特别的上限,如果为 100MPa 以上,则耐压容器的价格高。根据耐压容器的内容积、向耐压容器中放入的水溶液的液量、耐压容器内的温度及压力调整阀的设

定来确定压力。反应时间没有特别限定,例如可以为0.5小时以上100小时以下。反应结束后,降低耐压容器内的温度,从耐压容器中取出作为生成物的氧化镓。在含有Ga离子的水溶液中包含碱金属离子的情况下,存在选择性地生成 α -Ga₂O₃的倾向;在含有Ga离子的水溶液中包含铵离子的情况下,存在选择性地生成 β -Ga₂O₃的倾向。另外,含有Ga离子的水溶液的pH为7.0以上、特别是pH为9.0以上的情况下,存在选择性地生成 α -Ga₂O₃的倾向;含有Ga离子的水溶液的pH小于7.0、特别是pH小于6.5的情况下,存在选择性地生成 β -Ga₂O₃的倾向。

[0026] 可以将晶种基板预先浸渍在含有Ga离子的水溶液中。作为晶种基板,可以举出:蓝宝石基板、晶格常数比蓝宝石更接近于 α -或 β -Ga₂O₃的氧化物的基板。此外,可以举出: α -或 β -Ga₂O₃单晶基板、在表面形成有 α -或 β -Ga₂O₃单晶膜的基板等。采用了蓝宝石基板的情况下,Ga₂O₃在蓝宝石基板上呈粒子状生成。另一方面,采用了 α -或 β -Ga₂O₃单晶基板、在表面形成有 α -或 β -Ga₂O₃单晶膜的基板中的任一基板的情况下,生成的Ga₂O₃具有与晶种相同的晶型,并在晶种基板上呈膜状生成。此时,如果使耐压容器的尺寸增大而使氧化物的基板的尺寸增大,则得到与基板的尺寸相对应的较大的Ga₂O₃膜。另外,可以在含有Ga离子的水溶液中分散有晶种粒子。作为晶种粒子,可以举出 α -或 β -Ga₂O₃晶粒等,可以优选采用与以本实施方式的氧化镓的制法生成的Ga₂O₃相同的晶型的晶种粒子。采用了该晶种粒子的情况下,待生成的Ga₂O₃在晶种粒子上生成。

[0027] 想要得到含有掺杂物的 α -或 β -Ga₂O₃的情况下,使含有Ga离子的水溶液含有与掺杂物相对应的离子即可。作为掺杂物,例如可以举出:碳(C)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)等14族元素。通过使 α -或 β -Ga₂O₃含有掺杂物,能够控制 α -或 β -Ga₂O₃的导电性。

[0028] 将耐压容器的一例示于图1。图1的耐压容器10由不锈钢制成,在有底筒状的容器主体11的开口部设置有内螺纹,在该内螺纹拧入了带有设置有外螺纹的突起12a的盖12。在耐压容器10的容器主体11中放入有含有Ga离子的水溶液14。该水溶液14中浸渍有以竖立的状态支撑于Pt制的基板支撑夹具16的晶种基板18。

[0029] 将氧化镓的制造装置的一例示于图2。对于图2的制造装置20,在耐压容器10气密地安装有压力传感器22、温度传感器24及压力调整阀26,并将其固定于电炉28。利用该电炉28对耐压容器10的整体进行加热,使得容器内温度为400°C以上且容器内压力为22.1MPa以上。通过耐压容器10的内容积、向耐压容器10中放入的水溶液14的液量以及容器内温度及压力调整阀26的设定来确定容器内压力。因此,以使得将容器内温度设为400°C以上时容器内压力为22.1MPa以上的方式调整向耐压容器10中放入的水溶液14的液量即可。以该状态保持规定时间,然后,将容器内温度冷却至室温后,将附着有 α -或 β -Ga₂O₃的晶种基板18从耐压容器10中取出,用纯水冲洗后,利用干燥器使其干燥。

[0030] 图1的耐压容器10中,可以省略基板支撑夹具16及晶种基板18。这种情况下, α -或 β -Ga₂O₃不会附着于晶种基板18而是在溶液中呈粒子状生成,因此,将所生成的 α -或 β -Ga₂O₃的粒子从耐压容器10中取出,用纯水冲洗后,利用干燥器使其干燥。

[0031] 根据以上说明的本实施方式的氧化镓的制法,能够比较便宜地制作几乎没有微细的孔的 α -或 β -Ga₂O₃结晶。

[0032] 应予说明,本发明不受上述实施方式的任何限定,当然,只要属于本发明的技术范围,就可以以各种方案进行实施。

[0033] 实施例

[0034] 以下,对本发明的实施例进行说明。应予说明,以下的实施例并不对本发明作任何限定。

[0035] [实施例1]

[0036] 1. 水热合成

[0037] 制作硝酸镓八水合物(岸田化学制)0.1M水溶液,采用1M KOH水溶液作为pH调节剂,将pH调整为7,得到原料溶液。接下来,如图1所示,采用Pt制的基板支撑夹具16,将10mm见方的c面蓝宝石基板(晶种基板18)以竖立的状态放入SUS316制的耐压容器10(内径16mm、内容积10mL)中,进而,放入前文所述的原料溶液(水溶液14)6mL,进行密闭。接下来,如图2所示,在耐压容器10气密地安装压力传感器22、温度传感器24及压力调整阀26,并将其安置于电炉28。然后,利用电炉28对耐压容器10的整体进行加热,使容器内温度(最高温度)为420°C。此时,容器内压力为29.0MPa。以该状态保持5小时。然后,将容器内温度冷却至室温,完成水热合成处理。之后,将表面附着有粒子的基板18从耐压容器10中取出,用纯水冲洗后,利用干燥器使其干燥。

[0038] 2. 评价

[0039] 采用XRD装置(理学制、RINT-TTR III),以管电压50kV、管电流300mA、 $2\theta=20^\circ-80^\circ$ 的条件,取得在蓝宝石基板的表面所附着的粒子的XRD图谱,对结晶相进行鉴定。应予说明,为了防止强衍射峰所伴随的XRD检测器破损,将蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)的(006)晶面的衍射峰附近($40^\circ-43^\circ$)除外,进行测定。结果,如图3的XRD图谱所示,检测到 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 为生成物的主相。另外,将在蓝宝石基板的表面所附着的粒子利用SEM(倍率为2000倍、以下相同)进行观察,结果观察到图4所示的由 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的刚玉结构所带来的六角板状的结晶。结晶中没有观察到孔。晶粒的最大径(长径)较大者超过10 μm 。

[0040] [实施例2]

[0041] 1. 水热合成

[0042] 作为原料溶液的pH调节剂,使用氨水(大盛化工制),除此以外,与实施例1同样地进行水热合成,得到在表面附着有粒子的蓝宝石基板。

[0043] 2. 评价

[0044] 与实施例1同样地利用XRD对蓝宝石基板的表面所附着的粒子的结晶相进行鉴定,结果,如图5的XRD图谱所示,鉴定到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。另外,将蓝宝石基板的表面所附着的粒子利用SEM进行观察,结果,在所生成的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结晶没有观察到孔。

[0045] [实施例3]

[0046] 将原料溶液的pH设为10.0,并且,不浸渍Pt制夹具及蓝宝石基板,此外,利用压力调整阀进行调整以使得于最高温度时耐压容器内压力为22.5MPa,除此以外,利用与实施例1同样的方法实施水热合成处理。将所生成的粒子从耐压容器中取出,用纯水冲洗后,利用干燥器使其干燥。针对得到的粒子,利用与实施例1同样的方法取得XRD图谱,结果,作为主相,鉴定到 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。另外,将得到的粒子利用SEM进行观察,结果,在所生成的 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结晶没有观察到孔。晶粒的最大径较大者超过50 μm ,形状为大致六角板状,不过,存在许多厚度/粒径大于实施例1且相对各向同性的形状的粒子。

[0047] [实施例4]

[0048] 将最高温度设为400°C,并且,调整压力调整阀以使得于最高温度时耐压容器内压

力为25.0MPa,除此以外,利用与实施例3同样的方法实施水热合成处理。与实施例3同样地,针对得到的粒子取得XRD图谱,结果,作为主相,鉴定到 α -Ga₂O₃。另外,将得到的粒子利用SEM进行观察,结果,在所生成的 α -Ga₂O₃结晶没有观察到孔。晶粒的最大径、形状与实施例3为同等水平。

[0049] [实施例5]

[0050] 将原料溶液的pH设为6.0,并且,将最高温度设为400°C,此外,利用压力调整阀进行调整以使得于最高温度时耐压容器内压力为30.0MPa,除此以外,利用与实施例3同样的方法实施水热合成处理。与实施例3同样地,针对得到的粒子取得XRD图谱,结果,作为主相,鉴定到 β -Ga₂O₃。另外,将得到的粒子利用SEM进行观察,结果,在所生成的 β -Ga₂O₃结晶没有观察到孔。

[0051] [实施例6]

[0052] 针对原料溶液,将实施例3的条件下得到的粒子作为晶种,添加5mg,除此以外,以与实施例3同样的条件合成粒子。针对得到的粒子,利用与实施例1同样的方法取得XRD图谱,结果,作为主相,鉴定到 α -Ga₂O₃。另外,将得到的粒子利用SEM进行观察,结果,在所生成的 α -Ga₂O₃结晶没有观察到孔。晶粒的最大径较大者超过100 μ m,形状为大致六角板状,不过,存在许多厚度/粒径大于实施例1且相对各向同性的形状的粒子。

[0053] 本申请将2019年11月5日申请的日本专利申请第2019-200475号作为主张优先权的基础,其全部内容通过引用而包含在本说明书中。

[0054] 产业上的可利用性

[0055] 本发明可用于例如功率半导体用材料等。

[0056] 符号说明

[0057] 10耐压容器、11容器主体、12盖、12a突起、14含有Ga离子的水溶液、16基板支撑夹具、18晶种基板、20氧化镓的制造装置、22压力传感器、24温度传感器、26压力调整阀、28电炉。

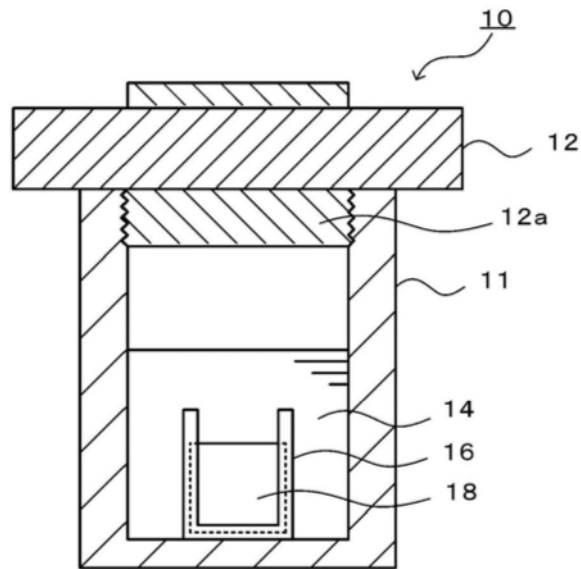


图1

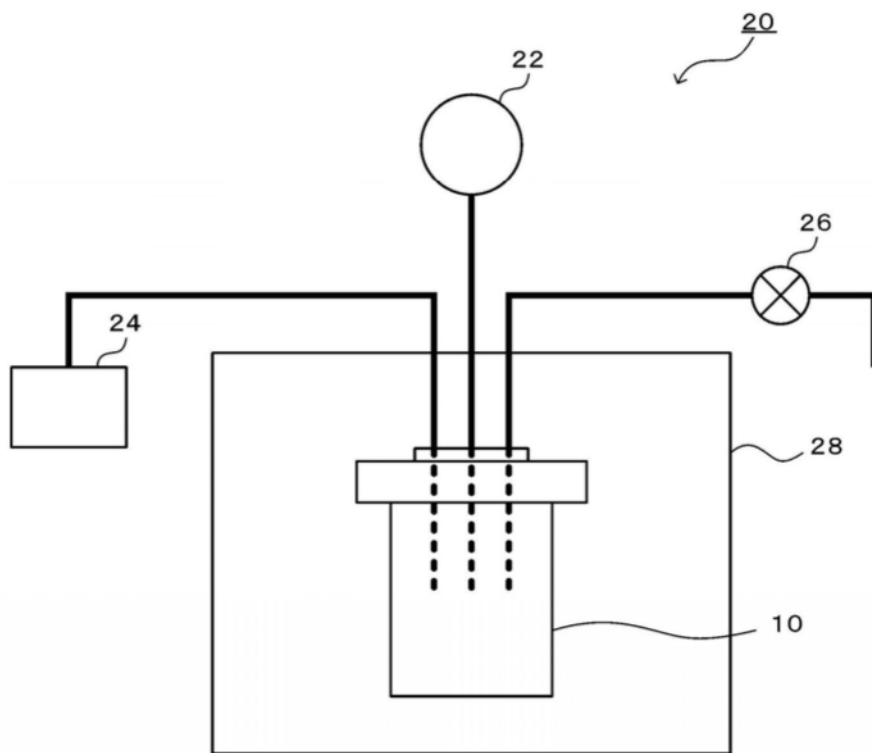


图2

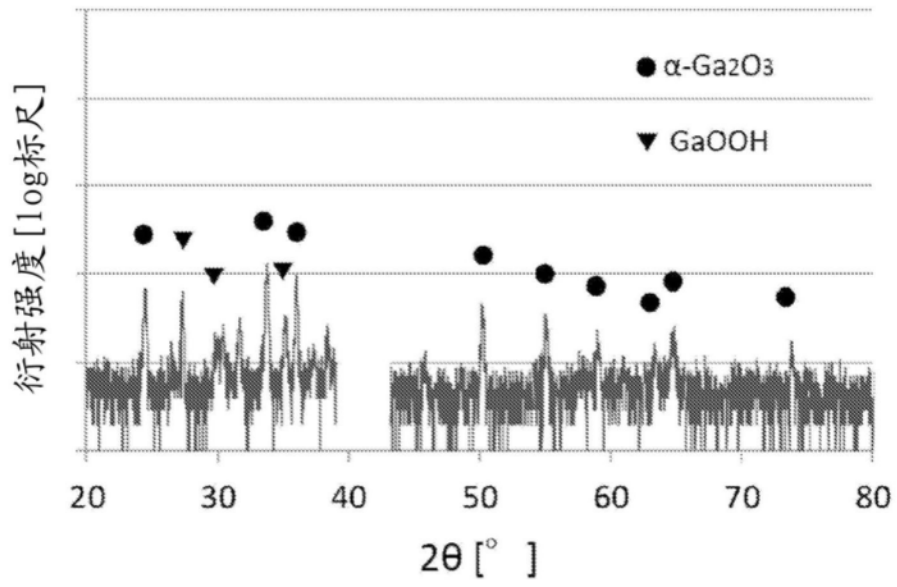


图3

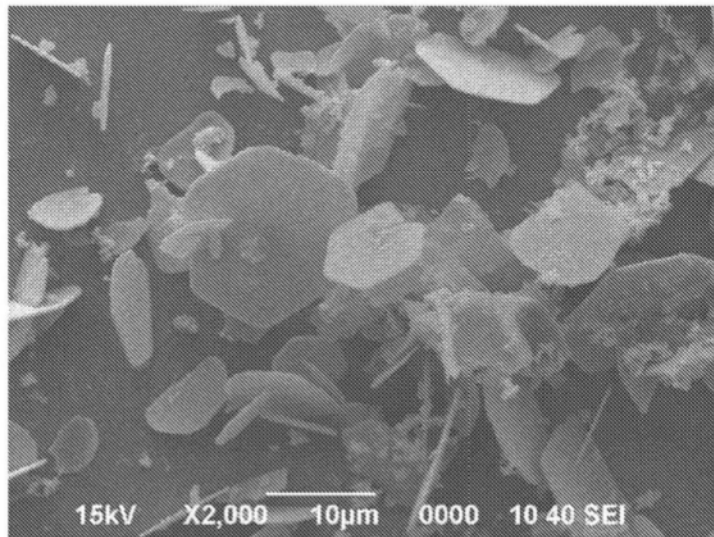


图4

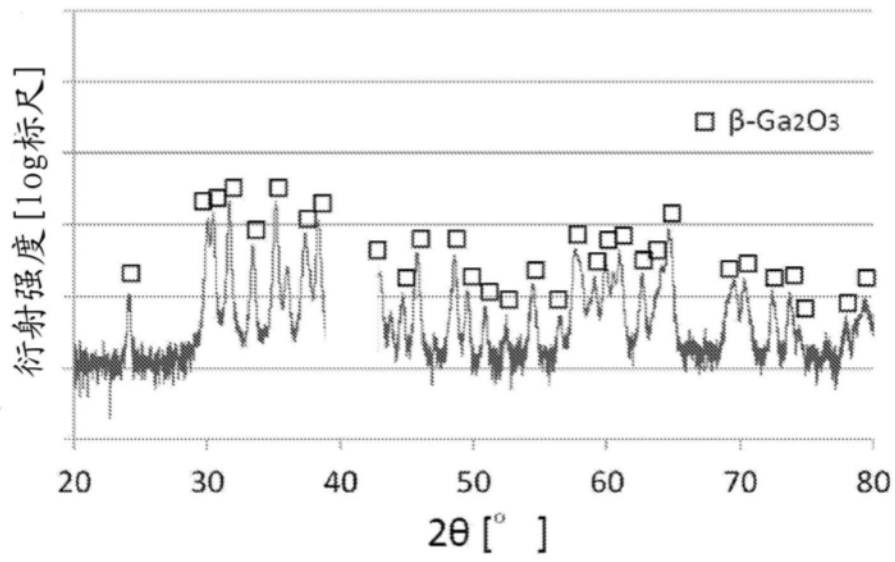


图5