

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5604341号
(P5604341)

(45) 発行日 平成26年10月8日 (2014. 10. 8)

(24) 登録日 平成26年8月29日 (2014. 8. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C 3 0 B 1/04 (2006. 01)
C 3 0 B 29/16 (2006. 01)
C 2 3 C 14/58 (2006. 01)
C 2 3 C 14/08 (2006. 01)

C 3 0 B 1/04
 C 3 0 B 29/16
 C 2 3 C 14/58 A
 C 2 3 C 14/08 J

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-53880 (P2011-53880)
 (22) 出願日 平成23年3月11日 (2011. 3. 11)
 (65) 公開番号 特開2011-207754 (P2011-207754A)
 (43) 公開日 平成23年10月20日 (2011. 10. 20)
 審査請求日 平成26年1月9日 (2014. 1. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-56118 (P2010-56118)
 (32) 優先日 平成22年3月12日 (2010. 3. 12)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
 (72) 発明者 宮永 昭治
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 本田 達也
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 小俣 貴嗣
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 野中 裕介
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化ガリウム単結晶の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の単結晶基板上に第 1 の金属酸化膜を形成し、
 前記第 1 の金属酸化膜上に第 1 の酸化ガリウム化合物膜を形成し、
 第 2 の単結晶基板上に第 2 の金属酸化膜を形成し、
 前記第 2 の金属酸化膜上に第 2 の酸化ガリウム化合物膜を形成し、
 前記第 1 の単結晶基板の前記第 1 の酸化ガリウム化合物膜が設けられている面を上方に
 し、且つ、前記第 2 の単結晶基板の前記第 2 の酸化ガリウム化合物膜が設けられている面
 を下方にして、前記第 1 の単結晶基板と前記第 2 の単結晶基板とを間隔を空けて配置した
 状態で加熱処理を行い、前記第 1 の酸化ガリウム化合物膜に含まれる金属を昇華させて前
 記第 1 の単結晶基板上に酸化ガリウム単結晶を得る酸化ガリウム単結晶の作製方法であっ
 て、

前記第 1 の単結晶基板と、前記第 2 の単結晶基板とは、同一の材料でなることを特徴と
 する酸化ガリウム単結晶の作製方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記第 1 の金属酸化膜及び前記第 2 の金属酸化膜は、酸化亜鉛膜、または、酸化亜鉛に
 インジウムまたはガリウムのいずれか一方もしくは両方を含む酸化膜であることを特徴と
 する酸化ガリウム単結晶の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物単結晶、例えば酸化ガリウム単結晶の作製方法に関し、具体的には酸化ガリウムと異なる単結晶基板上に酸化ガリウム単結晶を成長させ、酸化ガリウム単結晶層を得る方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化ガリウム単結晶（型）は、光透過率が優れ、バンドギャップがおよそ5 eV（非特許文献1、非特許文献2、及び非特許文献3参照）と大きいために高温下で安定動作するデバイスや、深紫外センサや発光デバイスなどの応用材料として期待されている。また、特許文献1及び特許文献2に酸化ガリウム単結晶の作製が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2008-37725

【特許文献2】特開2002-93243

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】H. H. Tippins, 「Optical Absorption and Photoconductivity in the Band Edge of -Ga₂O₃」、Physical Review、4 October 1965、Vol. 140、A316-A319

20

【非特許文献2】Masahiro Orita et al., Appl. Phys. Lett., 2000、Vol. 77 No. 25、p. 4166-4168

【非特許文献3】T. Takagi et al., Jpn. J. Appl. Phys., 2003、Vol. 42、p. L401

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

酸化ガリウム単結晶は、チョクラルスキー法（CZ法）やフローティングゾーン法（FZ法）などにより作製される。しかしながら、酸化ガリウムの融点は1900 と高温であるため単結晶を成長させるには大きな熱エネルギーを必要とするとともに高温に耐えうる作製装置が必要とされている。

30

【0006】

そのため、酸化ガリウムの製造コストは高いという問題がある。本発明の一様態は酸化ガリウムの融点（1900 ）よりも低温で酸化ガリウムの単結晶を成長させる方法を提供することを課題の一とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

酸化ガリウムのアモルファス状態から結晶格子を形成するためには、酸素原子とガリウム原子の結合を切って、酸素原子とガリウム原子が再配列することが必要である。したがって、酸素原子とガリウム原子の結合を切るためのエネルギーを外部から与える必要がある。酸化ガリウムのバンドギャップはおよそ5 eVと大きい、これは酸化ガリウムの原子の結合エネルギーが大きいことに由来している。そのため酸化ガリウムの原子結合を切るための熱エネルギーは大きい。

40

【0008】

しかしながら、昇華しやすい原子または分子を含ませた酸化ガリウム化合物において、酸素原子またはガリウム原子がその昇華しやすい原子または分子と結びついていれば、外部から結合エネルギーよりも小さな熱エネルギーを加えることで昇華しやすい原子または分子は容易に酸化ガリウム中から昇華し、それらが昇華した後には酸素原子とガリウム原子

50

のダングリングボンドが生じる。これにより酸素原子とガリウム原子の再配列が容易となり、結合エネルギーよりも小さい熱エネルギーで酸化ガリウムの結晶化を起こすことが可能である。

【 0 0 0 9 】

本発明の一様態では、Ga原子とO原子と昇華しやすい原子または分子を含む化合物膜（以下酸化ガリウム化合物膜と呼ぶ）を加熱し、酸化ガリウム化合物膜中から昇華しやすい原子または分子を昇華させることで、酸化ガリウムの結合エネルギーよりも小さい熱エネルギーにより酸化ガリウムの単結晶を成長させる。ただし、昇華しやすい原子または分子とは、酸化ガリウム化合物膜中から昇華しやすい元素、代表的にはインジウムや亜鉛、またはフッ素などのハロゲン元素を指している。

10

【 0 0 1 0 】

本明細書で開示する本発明の一態様は、同一材料の2枚の単結晶基板を用い、その方法は、第1の単結晶基板上に第1の金属酸化膜と、該第1の金属酸化膜上に第1の酸化ガリウム化合物膜を形成し、第2の単結晶基板上に第2の金属酸化膜と、該第2の金属酸化膜上に第2の酸化ガリウム化合物膜を形成し、第1の酸化ガリウム化合物膜の上方に間隔を空け、且つ、第2の酸化ガリウム化合物膜が設けられている面を下方にして第2の単結晶基板を第1の酸化ガリウム化合物膜と向き合うように配置した状態で加熱処理を行い、第1の酸化ガリウム化合物膜に含まれる金属を昇華させて第1の単結晶基板上に接する酸化ガリウム単結晶層を得ることを特徴とする酸化ガリウム単結晶の作製方法である。ただし、該第1の金属酸化膜は必ずしも必要としない。さらに、第2の酸化ガリウム化合物膜が結晶化し易い場合には該第1の金属酸化膜は必ずしも必要としない。

20

【 0 0 1 1 】

上記構成は、酸化ガリウム単結晶を得るための加熱処理の温度を1900 未満とすることができ、上記課題を解決する。

【 0 0 1 2 】

上記構成において、単結晶基板上に接して形成する第1の金属酸化膜及び第2の金属酸化膜は、酸化亜鉛膜または酸化亜鉛にインジウムまたはガリウムのいずれか一方または両方を含む酸化膜であり、加熱処理を行った際に結晶成長の核となる、または結晶成長を助長する薄膜である。

【 0 0 1 3 】

上記構成において、第1の酸化ガリウム化合物膜及び第2の酸化ガリウム化合物膜は、インジウム、または亜鉛のいずれか一方または両方を含む膜である。第1の酸化ガリウム化合物膜及び第2の酸化ガリウム化合物膜は、少なくとも第1の金属酸化膜及び第2の金属酸化膜よりも膜厚を厚くする。

30

【 0 0 1 4 】

上記構成において、第1の金属酸化膜と第1の酸化ガリウム化合物膜の積層に対して例えば、約1400 の加熱処理を行うことによって、酸化ガリウム単結晶の結晶成長、及び第1の酸化ガリウム化合物膜に含まれる亜鉛またはインジウムが昇華され、酸化ガリウム単結晶層が得られる。その結果、加熱処理後に得られる酸化ガリウム単結晶層の膜厚は、加熱処理前の第1の酸化ガリウム化合物膜の膜厚よりも薄くなる。

40

【 0 0 1 5 】

また、第1の金属酸化膜と第1の酸化ガリウム化合物膜の積層に対して、第2の単結晶基板を配置しない状態で約1400 の加熱処理を行うと、第1の酸化ガリウム化合物膜が昇華してしまい、膜そのものが消失する恐れがある。この第1の酸化ガリウム化合物膜の消失を防ぐ上で、第1の酸化ガリウム化合物膜の上方を覆うための第2の単結晶基板は重要な役目を果たしている。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

単結晶基板上に酸化ガリウムの融点（1900 ）よりも低温で酸化ガリウムの単結晶を成長させることができる。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】本発明の一態様を示す斜視図及び断面図である。

【図 2】加熱処理の条件を示す図である。

【図 3】単結晶層の断面 TEM 写真である。

【図 4】単結晶層の EDX 分析の結果を示す図である。

【図 5】単結晶層の電子線回折パターンを示す図である。

【図 6】単結晶層の断面 TEM 写真である。

【図 7】単結晶層の EDX 分析の結果を示す図である。

【図 8】単結晶層の電子線回折パターンを示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【 0 0 1 9 】

(実施の形態 1)

本実施の形態では、図 1 を用いて酸化ガリウムの単結晶を得る方法の一例について以下に説明する。

20

【 0 0 2 0 】

まず、第 1 の単結晶基板 1 0 0 上に第 1 の金属酸化膜 1 0 1 と第 1 の酸化ガリウム化合物膜 1 0 2 を積層成膜する。

【 0 0 2 1 】

第 1 の金属酸化膜 1 0 1 としては、スパッタ法で得られる酸化亜鉛膜を用い、膜厚は 1 nm 以上 1 0 nm 以下とする。

【 0 0 2 2 】

第 1 の酸化ガリウム化合物膜 1 0 2 としては、スパッタ法で得られる InGaO 膜、InGaZnO 膜、GaZnO 膜などを用い、膜厚は 1 0 nm 以上 5 0 0 nm 以下とする。

【 0 0 2 3 】

そして、第 1 の単結晶基板 1 0 0 上の第 1 の酸化ガリウム化合物膜 1 0 2 の四隅に基板間隔を保つための間隙材 1 0 3、1 0 4、1 0 5、1 0 6 を配置する。この段階での斜視図が図 1 (A) に相当し、対応する断面図が図 1 (B) に相当する。間隙材 1 0 3、1 0 4、1 0 5、1 0 6 は、第 1 の単結晶基板 1 0 0 と同じ材料を用いてもよいし、該単結晶基板以上の高い融点を有すれば該単結晶基板とは異なる材料を用いてもよい。

30

【 0 0 2 4 】

そして、第 1 の単結晶基板 1 0 0 の上方に配置するための第 2 の単結晶基板 2 0 0 を用意する。

【 0 0 2 5 】

第 2 の単結晶基板 2 0 0 にも第 2 の金属酸化膜 2 0 1 と第 2 の酸化ガリウム化合物膜 2 0 2 を積層成膜する。尚、第 2 の金属酸化膜 2 0 1 は必ずしも必要としない。さらに、第 1 の酸化ガリウム化合物膜 1 0 2 が結晶化し易い場合には第 1 の金属酸化膜 1 0 1 は必ずしも必要としない。また、第 1 の酸化ガリウム化合物膜 1 0 2 と第 2 の酸化ガリウム化合物膜 2 0 2 の組成は同等であることが好ましい。

40

【 0 0 2 6 】

第 2 の金属酸化膜 2 0 1 として、スパッタ法で得られる酸化亜鉛膜を用い、膜厚は 1 nm 以上 1 0 nm 以下とする。

【 0 0 2 7 】

第 2 の酸化ガリウム化合物膜 2 0 2 として、スパッタ法で得られる InGaO 膜、InGaZnO 膜、GaZnO 膜などを用い、膜厚は 1 0 nm 以上 5 0 0 nm 以下とする。

50

【0028】

そして、図1(C)に示すように、第1の単結晶基板100の上方に間隙材103、104によって一定の間隔を空け、且つ、第2の酸化ガリウム化合物膜202が設けられている面を下方にして第2の単結晶基板200を第1の酸化ガリウム化合物膜102と向き合うように配置する。

【0029】

次いで、1000 以上1900 未満の加熱処理を行う。ただし、1000 以上1900 未満で所定時間保持した後の冷却は自然冷却で室温まで低下させることとする。なお、第1の単結晶基板100及び第2の単結晶基板200は、ここでの加熱処理に耐える単結晶基板を用いることとする。

10

【0030】

加熱処理を行うと、第1の酸化ガリウム化合物膜102に含まれる金属（亜鉛またはインジウム）が昇華されて膜中から除去されるとともに結晶成長が起こり、第1の単結晶基板100上に接する酸化ガリウム単結晶層107を得ることができる。なお、図1(D)では、加熱処理前の第1の酸化ガリウム化合物膜が点線で示されており、加熱処理後に第1の酸化ガリウム化合物膜よりも薄い膜厚の酸化ガリウム単結晶層107が得られることを図示している。

【0031】

なお、上記加熱処理によって、第2の単結晶基板200に設けられた第2の酸化ガリウム化合物膜202は消失することもある。

20

【0032】

以上の構成でなる本発明の一様態について、以下に示す実施例でもってさらに詳細な説明を行うこととする。

【実施例1】

【0033】

本実施例では、第1の単結晶基板及び第2の単結晶基板として面方位(111)のイットリア安定化ジルコニア基板、所謂YSZ基板（基板サイズ10mm×10mm、厚さ0.5mm）を用いる。

【0034】

第1の単結晶基板及び第2の単結晶基板上にそれぞれ膜厚2nmの酸化亜鉛膜と、膜厚100nmのInGaZnO膜を積層した。

30

【0035】

酸化亜鉛膜の成膜は、成膜圧力0.4Pa、電力0.5kWとし、アルゴン流量10sccm、酸素流量5sccmとして行った。

【0036】

InGaZnO膜の成膜は、 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 1$ [mol数比]の酸化物ターゲットを用い、成膜圧力0.4Pa、DC電源を用いて電力0.5kWとし、アルゴン流量10sccm、酸素流量5sccmとして行った。成膜直後のInGaZnO膜は非晶質膜である。

【0037】

また、間隙材は、0.5mmの高さとし、図1(C)に示すように第1の単結晶基板100及び第2の単結晶基板200を配置した。

40

【0038】

そして、加熱処理を行い、第1の単結晶基板上に接して膜厚約70nmの酸化ガリウムの単結晶層を得ることができた。

【0039】

加熱処理の条件は、高速昇温電気炉（製品名NHA-3045F）を用い、大気雰囲気中で1400 の温度で1時間保持した。なお、熱処理条件の詳細を図2に示す。

【0040】

図3は、結晶化した領域の断面TEM像を表す。およそ70nmの膜厚方向に格子像が綺

50

麗に水平に並んでおり、単結晶が成長していることがわかる。

【 0 0 4 1 】

図 4 は得られた単結晶層の E D X (E n e r g y D i s p e r s i v e X - r a y) 分析の結果を表す。これから G a 原子と O 原子の濃度比はおよそ 2 : 3 になっていることがわかる。すなわち、 Ga_2O_3 が形成されていることが示唆された。

【 0 0 4 2 】

また、図 5 は単結晶層の断面の電子線回折パターンを示し、その解析結果を表 1 及び表 2 に表す。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

10

lattice plane distance

point	h	k	l	d value(nm)	measured d value(nm)
1	1	0	1	0.4686	0.468
2	4	-1	-1	0.2111	0.208
3	5	-1	0	0.1873	0.184

20

【 0 0 4 4 】

【表 2】

plane angle

	calculated(°)	measured(°)
∠102	85.7	85.4
∠103	62.2	62.1

【 0 0 4 5 】

30

これより、電子線回折の解析結果からも得られた単結晶が Ga_2O_3 であることが確認された。また、 Ga_2O_3 の表面の面方位は (1 0 1) であり、この面方位で基板面に対して垂直に成長していることが確認された。また、X R D (X - R a y - D i f f r a c t i o n) 解析の結果から、得られた Ga_2O_3 の結晶構造は面心単斜晶 (b a s e - c e n t e r e d m o n o c l i n i c) で、 $-Ga_2O_3$ であることがわかった。つまり、Y S Z (1 1 1) 基板に対して Ga_2O_3 (1 0 1) が成長している。

【 0 0 4 6 】

また、比較例として、第 2 の単結晶基板をサファイア基板として同様の実験を行ったところ、第 1 の単結晶基板である Y S Z 基板上の膜が消失し、酸化ガリウムの単結晶層は得られなかった。この実験結果から、第 1 の単結晶基板と第 2 の単結晶基板の材料は同一であることが好ましいと言える。単結晶基板としてはイットリア安定化ジルコニア (Y S Z) 基板の他に、高温の熱処理に耐えうる、サファイア (Al_2O_3) 基板、窒化アルミニウム (A l N) 基板等を用いることができる。

40

【 0 0 4 7 】

また、比較例として、間隙材を設けず、第 1 の単結晶基板に形成された膜厚 1 0 0 n m の I n G a Z n O 膜と、第 2 の単結晶基板に形成された膜厚 1 0 0 n m の I n G a Z n O 膜とを接触させて同様の加熱処理を行ったところ、Z n と I n が膜中に残留し、酸化ガリウムの単結晶層は得られなかった。この実験結果から、第 1 の単結晶基板と第 2 の単結晶基板との間に間隙材を設け、一對の基板間に隙間が存在することが酸化ガリウムの単結晶層を形成する上で必要と言える。

50

【実施例 2】

【0048】

本実施例では、実施例 1 とはターゲット組成比と熱処理温度が異なる条件で実験を行った結果を示す。なお、その他の条件は実施例 1 と同様であるため、ここでは説明を省略することとする。

【0049】

本実施例では、InGaZnO 膜を、 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 10$ [mol 数比] の酸化物ターゲットを用い、成膜圧力 0.4 Pa 、DC 電源を用いて電力 0.5 kW とし、アルゴン流量 10 sccm 、酸素流量 5 sccm として成膜した。なお、成膜直後の InGaZnO 膜は非晶質膜である。

10

【0050】

また、加熱処理の保持温度は 1350 とした。加熱処理により、得られた酸化ガリウムの単結晶層の断面 TEM 像を図 6 に示す。格子像が水平に並んでおり、単結晶が成長していることがわかる。

【0051】

図 7 は得られた結晶層の EDX 分析の結果を表す。Ga 原子と O 原子の濃度比から Ga_2O_3 が形成されていることが示唆された。

【0052】

図 8 は単結晶層断面の電子線回折パターンを示し、その解析結果を表 3 及び表 4 に表す。

【0053】

20

【表 3】

lattice plane distance

point	h	k	l	d value(nm)	measured d value(nm)
1	-2	0	1	0.4687	0.467
2	1	1	1	0.2550	0.255
3	1	1	2	0.2101	0.209

30

【0054】

【表 4】

plane angle

	calculated($^\circ$)	measured($^\circ$)
$\angle 102$	80.6	80.8
$\angle 103$	54.4	55.2

40

【0055】

これより、電子線回折の解析結果からも得られた単結晶が Ga_2O_3 であることが確認された。また、 Ga_2O_3 の表面の面方位は $(-2 \ 0 \ 1)$ であり、この面方位で基板面に対して垂直に成長していることが確認された。しかし、この結晶成長面方位は $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : 1 : 1$ [mol 数比] のターゲットを用いて結晶化させた単結晶 Ga_2O_3 の面方位 $(1 \ 0 \ 1)$ とは異なることがわかった。また、XRD (X-Ray Diffraction) 解析の結果から、得られた Ga_2O_3 の結晶構造は面心単斜晶 (base-centered monoclinic) で、 Ga_2O_3 であることがわかった。つまり、YSZ $(1 \ 1 \ 1)$ 基板に対して Ga_2O_3 $(-2 \ 0 \ 1)$ が成長している。

50

【 0 0 5 6 】

また、比較例として、加熱処理の保持温度 1 3 5 0 を 1 4 0 0 とすると、第 1 の単結晶基板上に残った膜は斑状になり疎らとなってしまった。InGaZnO 膜から In と Zn を昇華させて Ga_2O_3 を作製するのであるから、成膜する InGaZnO 膜中の Zn と In の密度は小さい方が良いと思われる。InGaZnO 膜中の In と Zn の密度が大きければそれだけ、それらが昇華した後の膜密度は低下すると考えられるためである。

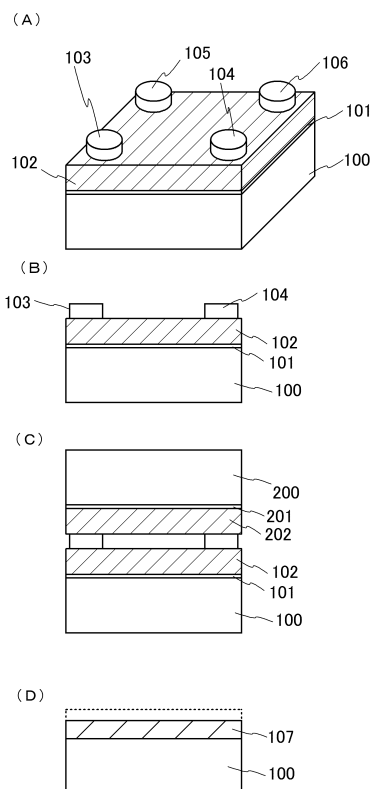
【符号の説明】

【 0 0 5 7 】

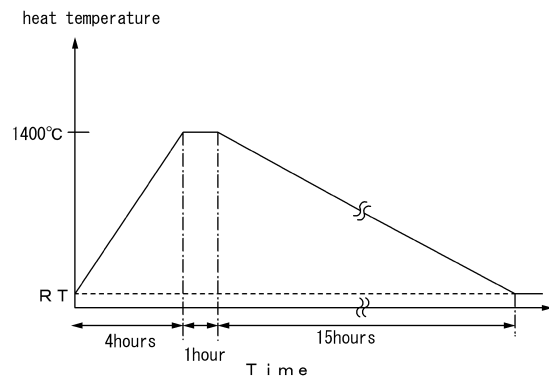
- 1 0 0 : 第 1 の単結晶基板
- 1 0 1 : 第 1 の金属酸化膜
- 1 0 2 : 第 1 の酸化ガリウム化合物膜
- 1 0 3、1 0 4、1 0 5、1 0 6 : 間隙材
- 1 0 7 : 酸化ガリウム単結晶層
- 2 0 0 : 第 2 の単結晶基板
- 2 0 1 : 第 2 の金属酸化膜
- 2 0 2 : 第 2 の酸化ガリウム化合物膜

10

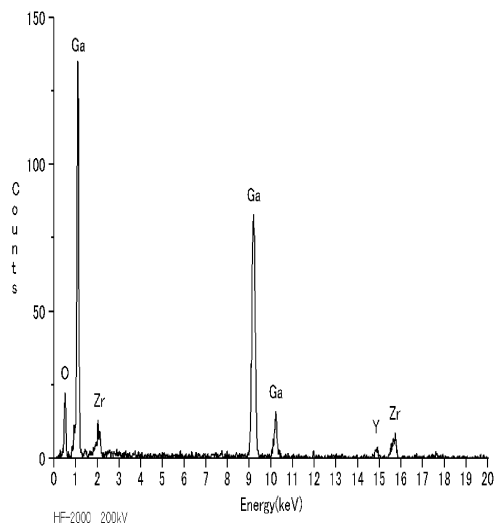
【 図 1 】



【 図 2 】

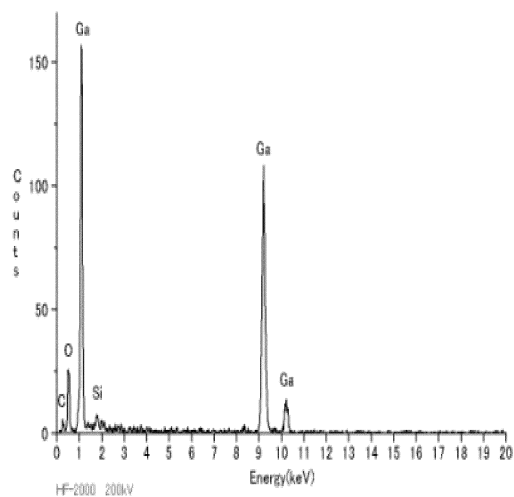


【 図 4 】



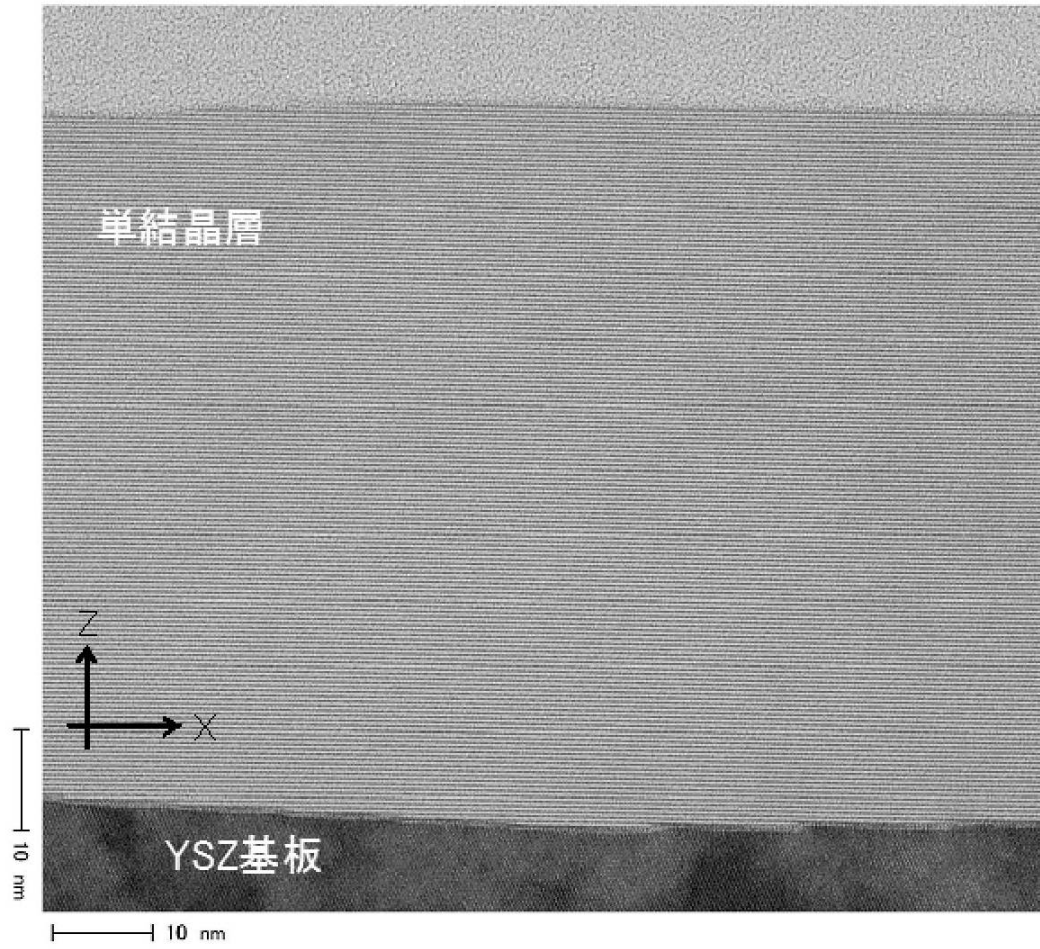
Element	Counts	K-Rel x,Si	K-Std x,Si	Wt %	Atom %
In-L	20	1.718	---	1.01	0.33
Ga-K	1779	1.425	---	74.28	40.68
Zn-K	0	1.303	---	0.00	0.00
O -K	210	4.018	4.239	24.72	58.99
Total				100.00	100.00

【 図 7 】

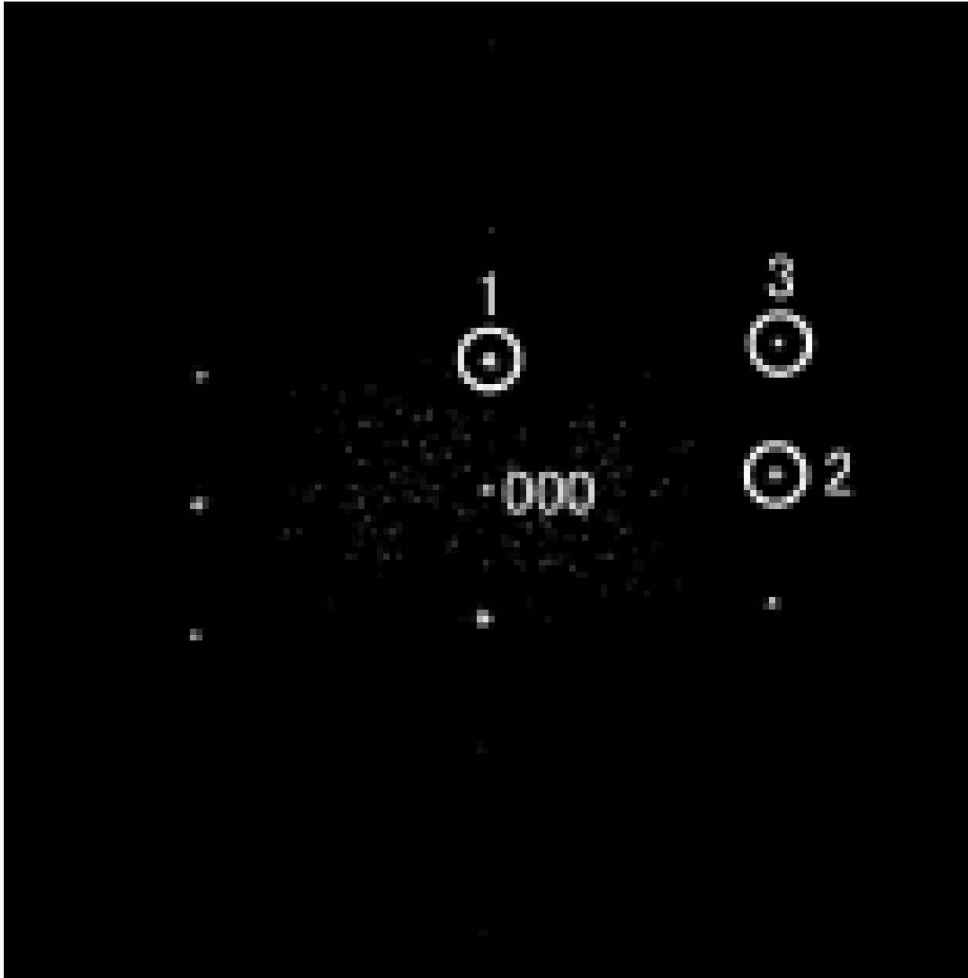


Element	Counts	K-Rel x,Si	K-Std x,Si	Wt %	Atom %
In-L	15	1.718	---	0.67	0.21
Ga-K	1923	1.425	---	71.02	36.45
Zn-K	0	1.303	---	0.00	0.00
O -K	272	4.018	4.239	28.32	63.34
Total				100.00	100.00

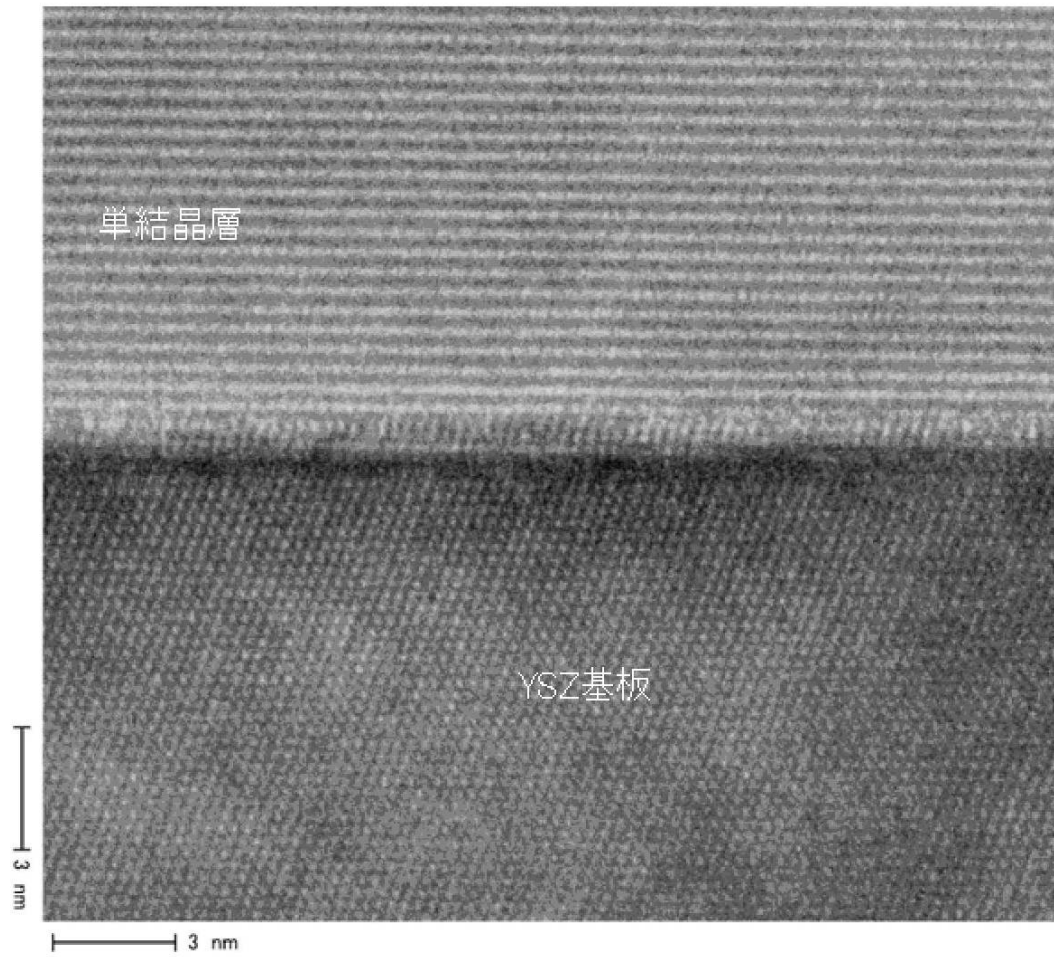
【図 3】



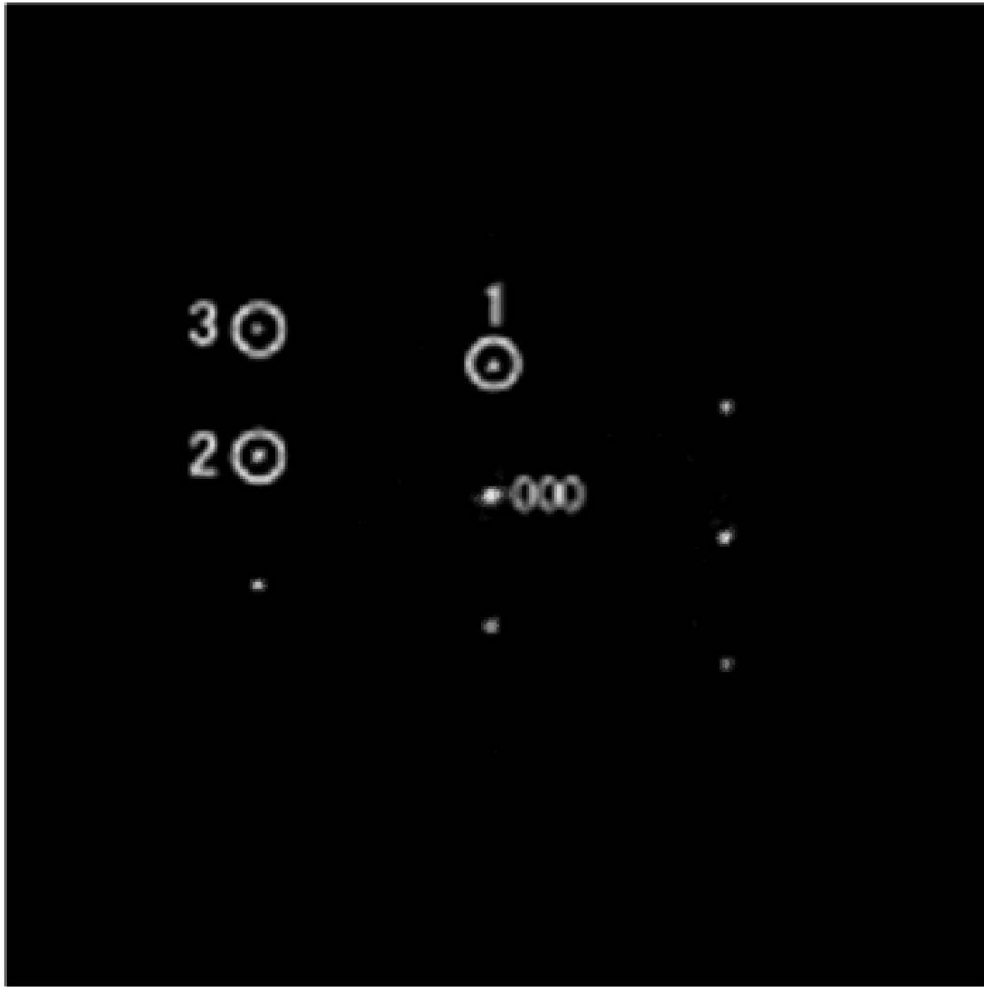
【図 5】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開平09-223669(JP,A)
特開2008-156141(JP,A)
特開2008-037725(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C30B 1/00-35/00
C23C14/00-14/58