

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-201480

(P2014-201480A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C3OB 29/16 (2006.01)	C3OB 29/16	4G077
C3OB 15/34 (2006.01)	C3OB 15/34	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2013-78575 (P2013-78575)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成25年4月4日(2013.4.4)	(71) 出願人	000153236 株式会社光波 東京都練馬区向山2丁目6番8号
		(74) 代理人	100071526 弁理士 平田 忠雄
		(72) 発明者	渡辺 信也 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
		(72) 発明者	飯塚 和幸 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法

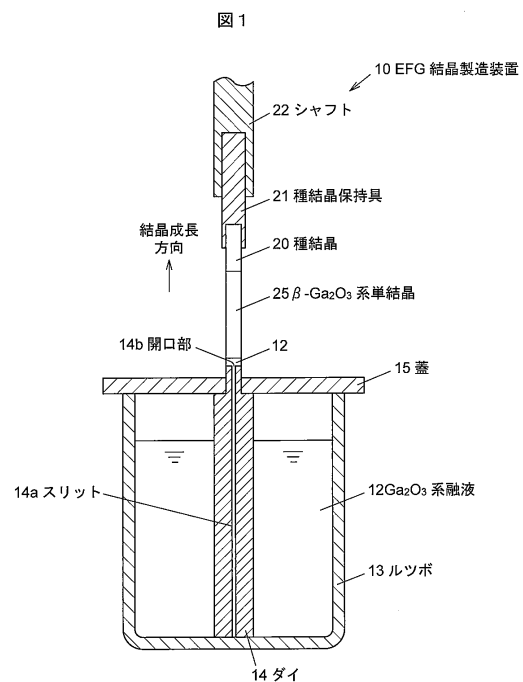
(57) 【要約】

【課題】 結晶構造のばらつきが小さい高品質の β -Ga₂O₃ 系単結晶をb軸方向に成長させることのできる β -Ga₂O₃ 系単結晶の成長方法を提供する。

【解決手段】 一実施の形態において、種結晶を用いて、Snが添加された平板状の β -Ga₂O₃ 系単結晶をb軸方向に成長させる工程を含む、

β -Ga₂O₃ 系単結晶の成長方法を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

種結晶を用いて、Snが添加された平板状の β -Ga₂O₃系単結晶をb軸方向に成長させる工程を含む、

β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法。

【請求項 2】

EFG法により前記 β -Ga₂O₃系単結晶を成長させる、

請求項 1 に記載の β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法。

【請求項 3】

前記 β -Ga₂O₃系単結晶への前記Snの添加濃度が0.005mol%以上かつ10.0mol%以下である、

請求項 1 又は 2 に記載の β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、EFG (Edge-defined Film-fed Growth) 法を用いた平板状のGa₂O₃単結晶の成長方法が知られている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0003】

特許文献 1 によれば、SiO₂をドーパント原料として用いて、SiをGa₂O₃単結晶に添加する。SiO₂は、Ga₂O₃との融点の差が小さく、Ga₂O₃単結晶の成長温度 (Ga₂O₃単結晶の原料の融点) における蒸気圧が低いため、Ga₂O₃単結晶中のドーパント量の制御が容易である。

【0004】

また、従来、FZ (Floating Zone) 法を用いた円柱状の β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法が知られている (例えば、特許文献 2 参照)。

【0005】

特許文献 2 によれば、Si、Sn、Zr、Hf、Ge等を熱融解性調整用添加物として β -Ga₂O₃系単結晶に添加する。熱融解性調整用添加物を添加することにより、 β -Ga₂O₃系単結晶の赤外線吸収特性が大きくなり、FZ装置の光源からの赤外線を β -Ga₂O₃系単結晶が効率的に吸収するようになる。このため、 β -Ga₂O₃系単結晶の外径が大きい場合であっても、中心部と外側の温度差が小さくなり、中心部が凝固し難くなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2011-190127 号公報

【特許文献 2】特開 2006-273684 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的の 1 つは、結晶構造のばらつきが小さい高品質の β -Ga₂O₃系単結晶をb軸方向に成長させることのできる β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様は、上記目的を達成するために、[1] ~ [3] の β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法を提供する。

【0009】

〔1〕種結晶を用いて、Snが添加された平板状の β -Ga₂O₃系単結晶をb軸方向に成長させる工程を含む、 β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法。

【0010】

〔2〕EFG法により前記 β -Ga₂O₃系単結晶を成長させる、前記〔1〕に記載の β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法。

【0011】

〔3〕前記 β -Ga₂O₃系単結晶への前記Snの添加濃度が0.005mol%以上かつ1.0mol%以下である、前記〔1〕又は〔2〕に記載の β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、結晶構造のばらつきが小さい高品質の β -Ga₂O₃系単結晶をb軸方向に成長させることのできる β -Ga₂O₃系単結晶の成長方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、実施の形態に係るEFG結晶製造装置の一部の垂直断面図である。

【図2】図2は、 β -Ga₂O₃系単結晶の成長中の様子を表す斜視図である。

【図3】図3(a)は、 β -Ga₂O₃系単結晶から切り出した基板とX線回折の測定位置を表す平面図である。図3(b)は、各測定点において得られたX線回折プロファイルをb軸に垂直な方向に沿って並べたイメージ図である。

20

【図4】図4は、測定点ごとのX線回折強度の分布を表す図である。

【図5】図5は、基板位置とX線回折プロファイルのピーク位置の関係を表す曲線とその近似直線を表すグラフである。

【図6】図6(a)、(b)は、結晶A、Bからそれぞれ切り出された、種結晶からの位置が40mmの点を中心とする基板の、測定点ごとのX線回折強度の分布を表す。

【図7】図7(a)、(b)は、結晶C、Dからそれぞれ切り出された、種結晶からの位置が40mmの点を中心とする基板の測定点ごとの、X線回折強度の分布を表す。

【図8】図8は、Snが添加された結晶A、B、Siが添加された結晶C、D、及び無添加の結晶EFの、b軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきを示す図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

〔実施の形態〕

本実施の形態においては、種結晶を用いて、Snが添加された平板状の β -Ga₂O₃系単結晶をb軸方向に成長させる。これにより、b軸方向に垂直な方向の結晶品質のばらつきが小さい β -Ga₂O₃系単結晶を得ることができる。

【0015】

従来、多くの場合、Ga₂O₃結晶に添加される導電型不純物として、Siが用いられている。SiはGa₂O₃結晶に添加される導電型不純物の中でGa₂O₃単結晶の成長温度における蒸気圧が比較的低く、結晶成長中の蒸発量が少ないため、Si添加量の調整によるGa₂O₃結晶の導電性の制御が比較的容易である。

40

【0016】

一方、SnはSiよりもGa₂O₃単結晶の成長温度における蒸気圧が高く、結晶成長中の蒸発量が多いため、Ga₂O₃結晶に添加される導電型不純物としては少々扱いづらい。

【0017】

しかしながら、本願の発明者等は、平板状の β -Ga₂O₃系単結晶をb軸方向に成長させるという特定の条件下において、Siを添加することにより、b軸方向の結晶構造は一定になるが、b軸に垂直な方向の結晶構造に大きなばらつきが生じるという問題を見出

50

した。そして、本願の発明者等は、 Si の代わりに Sn を添加することにより、その問題を解消できることを見出した。

【0018】

($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の成長)

以下に、平板状の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶を成長させる方法の一例として、EFG (Edge-defined film-fed growth) 法を用いる場合の方法について説明する。なお、本実施の形態の平板状の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の成長方法はEFG法に限られず、他の成長方法、例えば、マイクロPD (pulling-down) 法等の引き下げ法を用いてもよい。また、ブリッジマン法にEFG法のダイのようなスリットを有するダイを適用し、平板状の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶を育成してもよい。

10

【0019】

図1は、本実施の形態に係るEFG結晶製造装置の一部の垂直断面図である。このEFG結晶製造装置10は、 Ga_2O_3 系融液12を受容するルツボ13と、このルツボ13内に設置されたスリット14aを有するダイ14と、スリット14aの開口部14bを含むダイ14の上部を露出させるようにルツボ13の上面を閉塞する蓋15と、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系種結晶(以下、「種結晶」という)20を保持する種結晶保持具21と、種結晶保持具21を昇降可能に支持するシャフト22とを有する。

【0020】

ルツボ13は、 Ga_2O_3 系粉末を溶解させて得られた Ga_2O_3 系融液12を収容する。ルツボ13は、 Ga_2O_3 系融液12を収容しうる耐熱性を有するイリジウム等の材料からなる。

20

【0021】

ダイ14は、 Ga_2O_3 系融液12を毛細管現象により上昇させるためのスリット14aを有する。

【0022】

蓋15は、ルツボ13から高温の Ga_2O_3 系融液12が蒸発することを防止し、さらにスリット14aの上面以外の部分に Ga_2O_3 系融液12の蒸気が付着することを防ぐ。

【0023】

種結晶20を下降させて、スリット14aの開口部14bからダイ14の上面に広がった Ga_2O_3 系融液12に接触させ、 Ga_2O_3 系融液12と接触した種結晶20を引き上げることで、平板状の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25を成長させる。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25の結晶方位は種結晶20の結晶方位と等しく、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25の結晶方位を制御するためには、例えば、種結晶20の底面の面方位及び水平面内の角度を調整する。

30

【0024】

図2は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の成長中の様子を表す斜視図である。図2中の面26は、スリット14aのスリット方向と平行な $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25の主面である。成長させた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25を切り出して $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系基板を形成する場合は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系基板の所望の主面の面方位に $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25の面26の面方位を一致させる。例えば、(−201)面を主面とする $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系基板を形成する場合は、面26の面方位を(−201)とする。また、成長させた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25は、新たな $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶を成長させるための種結晶として用いることができる。図1、2に示される結晶成長方向は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25のb軸に平行な方向(b軸方向)である。

40

【0025】

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25及び種結晶20は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶、又は、Al、In等の元素が添加された Ga_2O_3 単結晶である。例えば、Al及びInが添加された $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶である($\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{In}_{(1-x-y)}\text{O}_3$ ($0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$))単結晶であってもよい。Alを添加した場合にはバンドギ

50

ャップが広がり、Inを添加した場合にはバンドギャップが狭くなる。

【0026】

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系原料に、所望の濃度のSnが添加されるような量のSn原料を加える。例えば、LED用基板を切り出すための $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25を成長させる場合は、濃度0.005mol%以上かつ1.0mol%以下のSnが添加されるような量の SnO_2 を $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系原料に加える。濃度0.005mol%未満の場合、導電性基板として十分な特性が得られない。また、1.0mol%を超える場合、ドーピング効率の低下、吸収係数増加、歩留低下等の問題が生じやすい。

【0027】

以下に、本実施の形態の $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25の育成条件の一例について述べる。

10

【0028】

例えば、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶25の育成は、窒素雰囲気下で行われる。

【0029】

図1、2に示される例では、水平断面の大きさが Ga_2O_3 系単結晶25とほぼ同じ大きさの種結晶20を用いている。この場合、 Ga_2O_3 系単結晶25の幅を広げる肩広げ工程を行わないため、肩広げ工程において発生しやすい双晶化を抑えることができる。

【0030】

なお、この場合、種結晶20は通常の結晶育成に用いられる種結晶よりも大きく、熱衝撃に弱いため、 Ga_2O_3 系融液12に接触させる前の種結晶20のダイ14からの高さは、ある程度低いことが好ましく、例えば、10mmである。また、 Ga_2O_3 系融液12に接触させるまでの種結晶20の降下速度は、ある程度低いことが好ましく、例えば、1mm/minである。

20

【0031】

種結晶20を Ga_2O_3 系融液12に接触させた後の引き上げるまでの待機時間は、温度をより安定させて熱衝撃を防ぐために、ある程度長いことが好ましく、例えば、10minである。

【0032】

ルツボ13中の原料を溶かすときの昇温速度は、ルツボ13周辺の温度が急上昇して種結晶20に熱衝撃が加わることを防ぐために、ある程度低いことが好ましく、例えば、1

30

【0033】

($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の品質評価方法)

上記の方法等を用いて成長させた $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶の種結晶から基板を切り出し、鏡面研磨した後、X線回折測定により結晶品質の評価を行う。この結晶品質の評価は、基板のb軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきの評価により行う。

【0034】

図3(a)は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶から切り出した基板とX線回折の測定位置を表す平面図である。図3(a)に「×」で示される $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶のb軸に垂直な方向に沿って並ぶ測定点において、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 系単結晶のb軸方向を軸として基板を回転させながらX線回折強度を測定し、X線回折プロファイルを得る。ここで、基板のb軸方向を軸とする回転角度を ω [deg]とする。

40

【0035】

図3(b)は、各測定点において得られたX線回折プロファイルをb軸に垂直な方向に沿って並べたイメージ図である。

【0036】

図4は、図3(b)を上方から見た図であり、測定点ごとのX線回折強度の分布を表す。図4の横軸はb軸に垂直な方向の基板上の位置 [mm]、縦軸は基板の回転角度 ω [deg]を表す。ドットの密度の高い領域がX線回折強度の高い領域であることを表し、曲線は各測定点におけるX線回折プロファイルのピーク位置を繋いだものである。なお、横

50

軸の基板上の位置は、基板の中心を原点としている。

【0037】

図5は、基板位置とX線回折プロファイルのピーク位置の関係を表す曲線とその最小二乗法による線形近似から求められた近似直線を表すグラフである。図5の横軸はb軸に垂直な方向の基板上の位置[mm]、縦軸は基板の回転角度 ω [deg]を表す。

【0038】

図5から、各々の基板位置におけるX線回折プロファイルのピーク位置と近似直線の回転角度 ω の差を求め、それらの平均値 α を求める。b軸に垂直な方向のX線回折プロファイルのピーク位置のばらつきが小さいほど、この α が小さくなり、基板のb軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきが小さいことを意味する。

10

【0039】

(β -Ga₂O₃系単結晶の品質評価結果)

本実施の形態の一例として、濃度0.05mol%のSnを添加して主面が(-201)面の平板状の β -Ga₂O₃系単結晶を2つ成長させ(結晶A、Bとする)、これら結晶A、Bから、種結晶からの位置が40mmの点を中心とする基板と、種結晶からの位置が90mmの点を中心とする基板をそれぞれ1枚ずつ切り出した。各基板の直径は50mmとした。

【0040】

同様に、比較例として、濃度0.05mol%のSiを添加して主面が(-201)面の平板状の β -Ga₂O₃系単結晶を2つ成長させ(結晶C、Dとする)、これら結晶C、Dから、種結晶からの位置が40mmの点を中心とする基板をそれぞれ切り出した。各基板の直径は50mmとした。

20

【0041】

また、他の比較例として、ドーパントを添加せずに主面が(-201)面の平板状の β -Ga₂O₃系単結晶を2つ成長させ(結晶E、Fとする)、これら結晶E、Fから、種結晶からの位置が40mmの点を中心とする基板と、種結晶からの位置が90mmの点を中心とする基板をそれぞれ1枚ずつ切り出した。各基板の直径は50mmとした。

【0042】

なお、平板状の結晶A~Fの幅(結晶成長方向に垂直な幅)は、直径50mmの基板を切り出すため、52mmとした。

30

【0043】

上記の4枚のSn添加 β -Ga₂O₃系単結晶基板、2枚のSi添加 β -Ga₂O₃系単結晶基板、及び4枚の無添加 β -Ga₂O₃系単結晶基板に対し、上記の評価方法により、基板のb軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきを評価した。

【0044】

図6(a)、(b)は、結晶A、Bからそれぞれ切り出された、種結晶からの位置が40mmの点を中心とする基板の、測定点ごとのX線回折強度の分布を表す。また、図7(a)、(b)は、結晶C、Dからそれぞれ切り出された、種結晶からの位置が40mmの点を中心とする基板の、測定点ごとのX線回折強度の分布を表す。図6(a)、(b)、及び図7(a)、(b)は、図4に対応する。

40

【0045】

図6(a)、(b)、及び図7(a)、(b)は、Snが添加された結晶A、Bから切り出された基板は、Siが添加された結晶C、Dから切り出された基板よりも、b軸に垂直な方向のX線回折プロファイルのピーク位置のばらつきが小さく、b軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきが小さいことを示している。

【0046】

図8は、Snが添加された結晶A、B、Siが添加された結晶C、D、及び無添加の結晶EFの、b軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきを示す図である。図8の縦軸は、各々の結晶における α の種結晶の α に対する比を表す。この α 比が小さいほど、b軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきが種結晶のものに近く、高品質の結晶が得られていることを示

50

す。

【0047】

図8の下部の横軸に沿って並んだ文字欄の上段は基板を切り出した結晶の種類(結晶A～F)を表し、中段は添加されたドーパントの種類(Si、Sn、なし)を表し、下段は結晶から切り出される前の基板の中心の種結晶からの距離(40mm、90mm)を表す。

【0048】

図8は、Snが添加された結晶A、Bの α 比が、Siが添加された結晶C、Dの α 比よりも小さく、結晶A、Bのb軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきが小さいことを示している。また、Snが添加された結晶A、Bの α 比は、無添加の結晶E、Fの α 比と近く、Snを添加した β -Ga₂O₃系単結晶のb軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきが無添加の β -Ga₂O₃系単結晶のものに近いことを示している。

10

【0049】

また、一般的に、成長させた結晶においては、種結晶からの距離が離れた領域ほど結晶品質が低い、Snが添加された結晶A、Bの種結晶からの距離が90mmの領域のb軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきは、Siが添加された結晶C、Dの種結晶からの距離が40mmの領域のものよりも小さい。これは、Siの代わりにSnを添加することにより、 β -Ga₂O₃系単結晶のb軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきを大きく低減できることを表している。

【0050】

20

なお、同様の評価方法により、b軸方向の結晶構造のばらつきを評価したところ、Snを添加した β -Ga₂O₃系単結晶、Siを添加した β -Ga₂O₃系単結晶ともに、b軸方向の結晶構造のばらつきはほとんど見られなかった。

【0051】

(実施の形態の効果)

本実施の形態によれば、 β -Ga₂O₃系単結晶に導電性を与えるドーパントとしてSnを用いることにより、結晶構造のばらつきが小さい高品質の β -Ga₂O₃系単結晶をb軸方向に成長させることができる。

【0052】

一例として、Snを添加して、長さ65mm、幅52mm以上の平板状の β -Ga₂O₃系単結晶を成長させることにより、種結晶からの距離が40mmの点を中心とする領域から、直径50mmの結晶品質に優れた導電性基板を得ることができる。

30

【0053】

なお、本実施の形態の効果はSnの添加濃度には依らず、少なくとも1.0mol%までは β -Ga₂O₃系単結晶のb軸に垂直な方向の結晶構造のばらつきがほぼ変化しないことが確認されている。

【0054】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、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。

【0055】

40

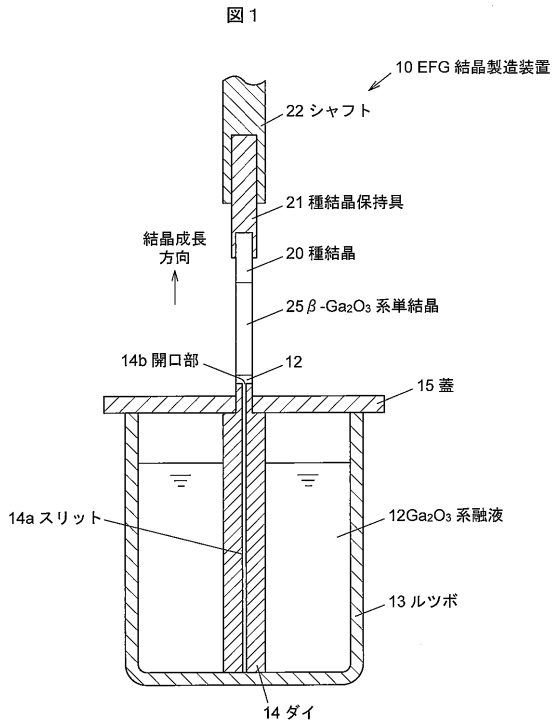
また、上記に記載した実施の形態は特許請求の範囲に係る発明を限定するものではない。また、実施の形態の中で説明した特徴の組合せの全てが発明の課題を解決するための手段に必須であるとは限らない点に留意すべきである。

【符号の説明】

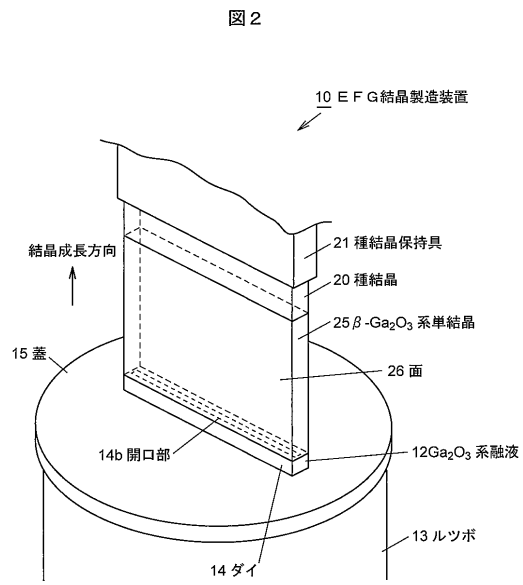
【0056】

10…EFG結晶製造装置、 20…種結晶、 25… β -Ga₂O₃系単結晶

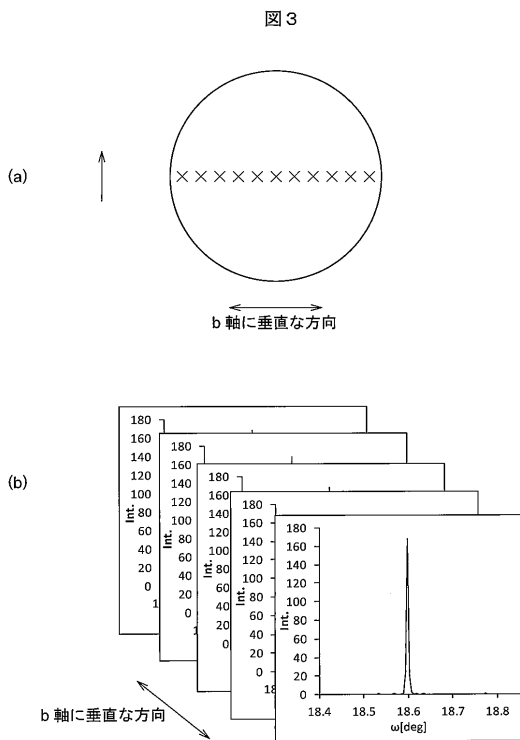
【図 1】



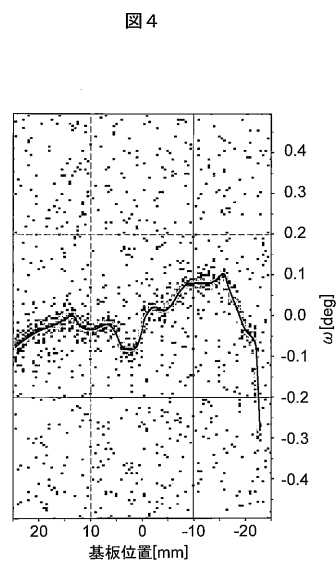
【図 2】



【図 3】

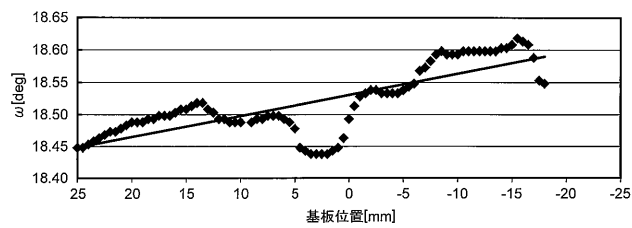


【図 4】



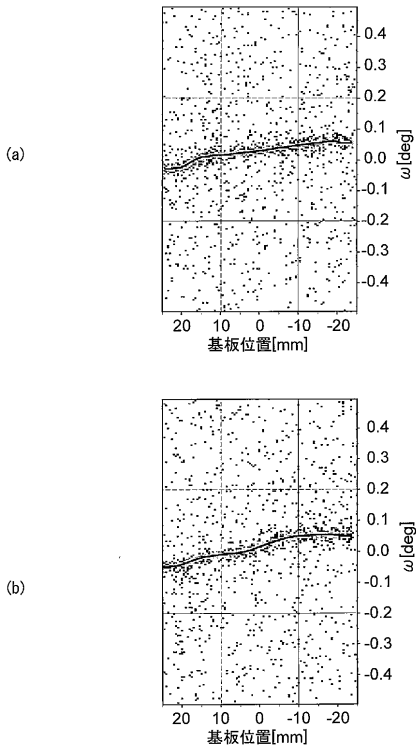
【 図 5 】

図 5



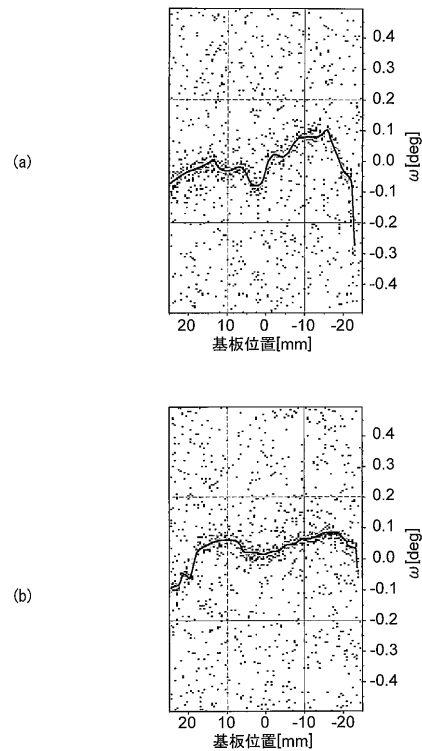
【 図 6 】

図 6



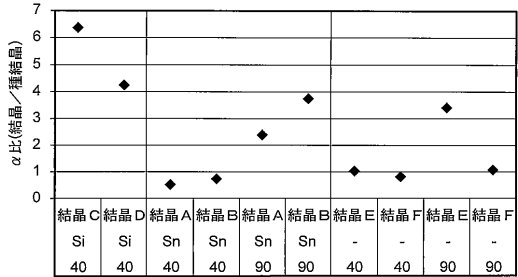
【 図 7 】

図 7



【 図 8 】

図 8



フロントページの続き

- (72)発明者 土井岡 慶
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
- (72)発明者 坂本 春香
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
- (72)発明者 増井 建和
東京都練馬区向山2丁目6番8号 株式会社光波内
- Fターム(参考) 4G077 AA02 AB01 AB02 BB10 CF03 EB01 ED02 EG12 PK03