

## 解説

大気中一方向凝固法  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶成長干川圭吾<sup>1,\*</sup>, 大葉悦子<sup>2</sup>, 小林拓実<sup>2</sup><sup>1</sup>信州大学工学部, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1<sup>2</sup>不二越機械工業, 381-1233 長野県長野市松代町清野 1650Growth of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystals by Directionally Solidification Method in Ambient AirKeigo HOSHIKAWA<sup>1,\*</sup>, Etuko OHBA<sup>2</sup>, Takumi KOBAYASHI<sup>2</sup><sup>1</sup>Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553<sup>2</sup>Fujikoshi Machinery Corporation, 1650 Kiyono, Matsushiro-machi, Nagano 381-1233

Received March 31, 2017; E-mail: khoshi1@shinshu-u.ac.jp

A new approach to  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal growth was studied, using the directionally solidification method in ambient air, while measuring the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melting temperature and investigating the effects of crucible composition and shape.  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals were grown in platinum-rhodium alloy crucibles in ambient air, with no adhesion of the crystals to the crucible wall. Single crystal growth without a crystal seed was realized by (100) faceted growth with a growth direction perpendicular to the (100) faceted plane.

Key Words: *Directionally Solidification Method,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal, Faceted Growth, Platinum-Rhodium Alloy Crucible*

## 1. はじめに

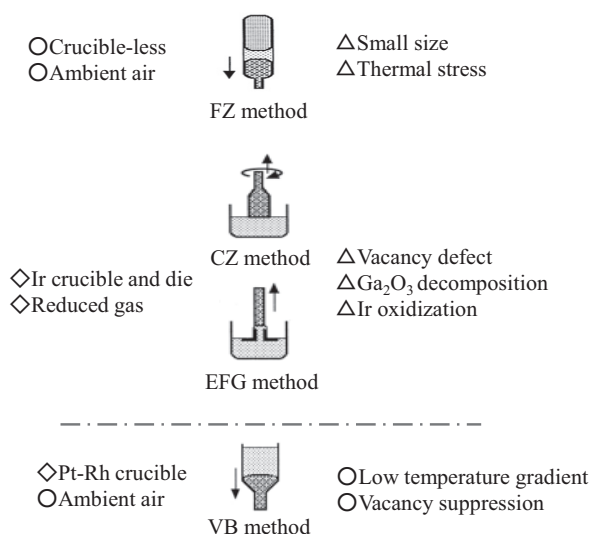
近年, 高耐圧, 大電力, 低電力損失で将来のパワーデバイス実現を目指して, ワイドバンドギャップ酸化物半導体である  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の大形化, 高品質化の研究が活発化している。 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶は, シリコン(Si)結晶と同様に融液から直接結晶化が可能のため, 大形結晶を低コストで生産する事ができる。このため, ポスト Si 結晶として, 既に実用化が進んでいる SiC や GaN 結晶と比較して, 量産性が高く, 基板価格も安くなる可能性が高く, 高価格基板が障害となっている分野への展開も期待できる。

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の従来の成長方法としては, Fig.1 の上段に示すように, Floating Zone (FZ) 法[1,2,3], Czochralski (CZ) 法[4,5,6], Edge-defined, Film-fed Growth (EFG) 法[7,8]が挙げられる。

FZ 法は, 集光型ランプ加熱で原料棒の一端を融解し, 種子結晶により種々の方位の単結晶が育成されている。るつぼを使用しないことから, 大気中あるいは高酸素分圧中で成長が可能であり, 高温の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料, 融液, 結晶の分解・蒸発の懸念は無い。一方, その成長原理に起因して, 大きな融液ゾーンの実現が困難, 融液ゾーンのみが局所加熱されるため, 成長結晶が急激冷却されることから, 内部熱応力が大きく結晶品質の劣化は免れない。

結晶の大形化が期待できる CZ 法, EFG 法は, 通常 Ir るつぼ(やダイ)を使用するため, 高温炉内は Ar ガス等の不活性雰囲気を保つ必要がある。一方, 融点近傍の高温では酸素との結合力の弱い Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は, 一定以上の酸素分圧が無いと, 成長結晶中に多量の酸素空孔(酸素欠陥)を生成する[4,5,6]かあるいは Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 自身が熱分解し, 多量の酸素を発生し, 融液を保持する Ir るつぼの酸化・蒸発に至らしめる[6]という大きな課題を抱えている。

上述の FZ 法および CZ 法, EFG 法それぞれが抱える技術課題を解決するため, 我々は Pt-Rh 合金系るつぼを用いた大気中 Vertical Bridgman (VB) 法による結晶育成技術を検討している[9,10]。VB 法は, るつぼの中の融液をるつぼの形に沿って僅かな温度勾配下で一方向凝固するので, 大形結晶を内部歪み小の状態に成長可能なことから, FZ 法の課題は容易に解決可能と考えられる。一方, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱分解の抑制や酸素空孔発生の低減には, 従来の CZ 法, EFG 法の Ir るつぼ(やダイ)に代えて, 大気中または高酸素分圧下で Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を融

Fig.1 Growth methods and their features of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

解・保持可能なるつぼ材料が必要となる。Pt は酸素雰囲気中で使用可能ことは周知であるが、その融点が  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融点に近いことから、Rh 等高融点化が可能な Pt を主成分とする Pt 系合金の探索が課題となる。

本論文は、大気中で大形融液を低温度勾配下で一方凝固する VB 法に用いるるつぼの材料設計を行うため、大気中における  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度を精度良く測定する。測定した融解温度に基づいて、Pt-Rh 系合金るつぼの設計・製作を行う。次に、製作したるつぼと高周波加熱 VB 炉を適用して、種子無し一方凝固法による  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶成長を行う。最後に成長した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶の外形の特徴および種子無しでも高い確率で特定方位の単結晶成長が可能なる理由を推察・考察する。

### 2. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の融解温度測定[9]

大気中 VB 法に用いるるつぼ材料を選択するためには、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の正確な融点を知る必要がある。しかし、従来報告では 1725 °C から 1820 °C の範囲でその値が大きく相違し[5-7,11-15]、正確な測定が必要と考えられた。我々は実際に用いる大気中 VB 炉内で、精密な温度測定下で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解・凝固実験を行い、その融解温度を決定した。

Fig.2 は、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度測定および実際の結晶育成に使用した大気中高周波加熱式 VB 炉の模式図を示す。ワークコイルの高周波電力は、酸化セラミックス系保温材を通過して、Pt-Rh 系合金発熱体を加熱する。発熱体の内部には、回転と上下動可能なるつぼ軸上に設置した Pt-Rh 系合金るつぼ(結晶育成時)あるいは Pt-Rh 系合金皿を設置し、結晶育成あるいは融解温度測定を行った。

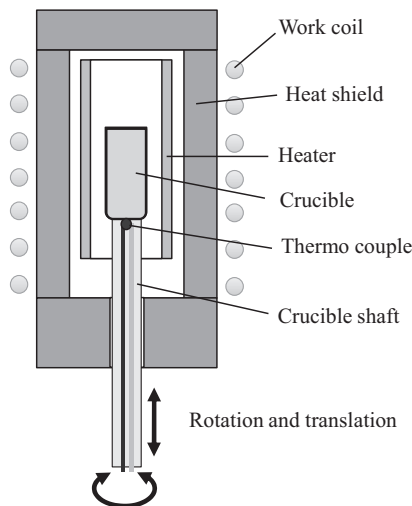


Fig.2 RF heating VB furnace.

Fig.3 は、大気中での  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度測定法とその結果を示す。Fig.3(a)に示すように、底部に B 熱電対を圧接した Pt-Rh 合金皿に、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に焼結体を数 g 程度装填[Fig.3(b)]し、Fig.2 に示した VB 炉の発熱体上部の均一温度分布領域に設置した。融解温度の測定は、一定の速度で加熱電力を増加しながら、B 熱電対の温度変化を精密に記録し、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解潜熱の吸収を検出することで、融解温度を推測した。Fig.3(c)の B 熱電対の温度変化から、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解が 1789 °C で開始し、1793 °C で完了したことが示され、大気中での  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度は 1790 °C 程度であると結論した。なお、Fig.3(c)において、加熱電力減少時に 1775 °C 付近で

固化反応も検出されている。この現象は、完全に融解した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  融液は、固化時には過冷却現象を示すことから、この温度は  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度に対応するものではないと考察した。Fig.3(d)は固化した  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の様子を示す。

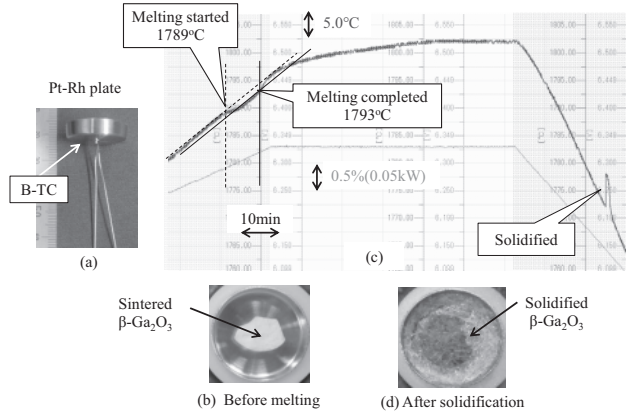


Fig.3 Measuring the melting temperature of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

### 3. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結晶の一方凝固プロセス[9]

Fig.4 は、Fig.3 の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融解温度測定結果を基に決定した今回の結晶育成用 Pt-Rh 合金るつぼの組成範囲およびるつぼの形状を示す。実際の VB 法で安定な結晶成長を可能にする場合、結晶材料の融点より 50 °C 以上高い融点のるつぼを用いることが経験的分かっていることから、今回は 20 wt%Rh 以上の Pt-Rh 合金を適用し、1850 °C 以上の融点のるつぼを実現した。なおるつぼの形状は、Fig.4 中に示すように、定径種子るつぼおよび細種子るつぼを適用した。

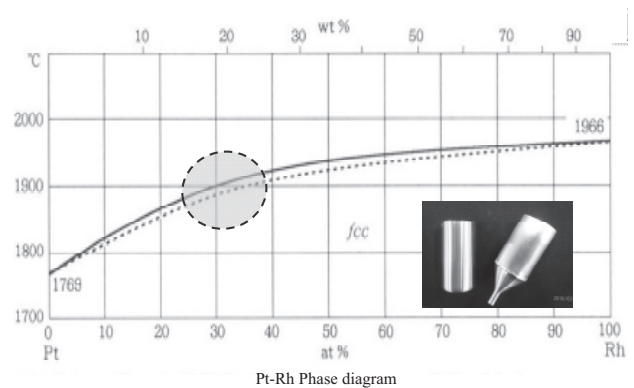


Fig.4 Crucible composition and crucible design for  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  growth in ambient air.

一方凝固プロセスは、Fig.5 の模式図に示すように、特定の温度分布[Fig.5(a)]の高温加熱炉内で、るつぼに充填した[Fig.5(b)] $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  原料を融解して、その後、るつぼを低温領域に一定速度で移動し、融液をるつぼ底から徐々に一方凝固させて、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶を成長させた[Fig.5(c)]。冷却後、るつぼを剥ぎ取ることで成長結晶を取り出した。

以上の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶成長、結晶冷却、るつぼからの結晶取り出しプロセスを経て、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  結晶成長のためのキー部品である「るつぼ」は、① $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  の融点より高い融点であること、② $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  融液および結晶とは、高温熱化学的に安定

であること、③冷却過程で成長結晶に機械的な損傷を与えないことの3条件は満たしていることを確認することができた。

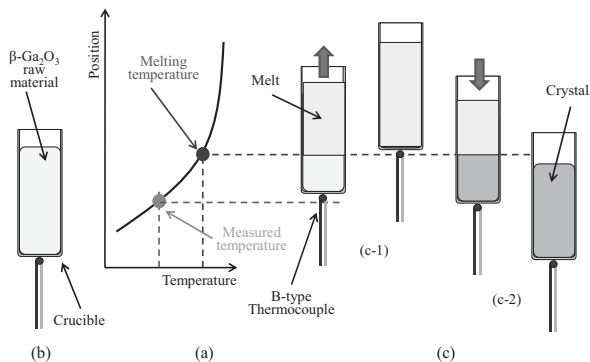


Fig.5 Schematics of (a) the temperature distribution in the furnace, (b) the charging of raw material and (c) the growth processes.

#### 4. 成長した β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶と特徴[9]

Fig.6 は、直径 1-inch の定径種子るつぼを用いて、種子無しで一方凝固した、代表的な 3 種類の結晶写真を示す。Fig.6(a) の結晶 A は、結晶下部から上方に向かって一方凝固したものと推測されるが、全体が多結晶である。Fig.6(b) の結晶 B は、結晶下部では多結晶成長であるが、途中から単結晶成長に変わった結晶である。Fig.6(c) の結晶 C は、結晶下部から上部まで単結晶成長した結晶である。これら 3 種類の結晶成長に関しては、成長条件(温度分布、成長速度など)は意図的に変えていないにも拘わらず、このように異なる結果となる理由は十分に説明できないが、以下に述べる、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の特徴的な結晶構造と大きな成長速度異方性に関わっていると推測している。

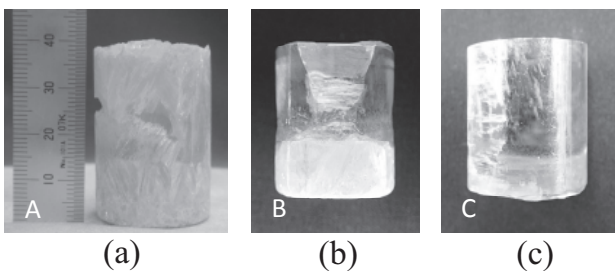


Fig.6 Representative three crystals grown by VB method without seeding.

Fig.7 は、Fig.6(c) に示した種子無しでも最初から単結晶成長した場合の結晶外観とファセット成長の特徴を示す。Fig.7(a) は成長結晶の外観写真。Fig.7(b) は特徴的なファセット面を示す模式図、Fig.7(c) は単斜晶系 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の結晶面方位、軸方位の関係を示す[16,17]。XRD 解析、背面ラウエパターンとシミュレーション解析の結果、Fig.7(a) の結晶は、成長方向は、(100)面に垂直方向で、(100)ファセット成長をしていること、結晶の側面に現れる特徴的なファセットは、(100)ファセット面とこの面と 104°傾きの関係にある(001)ファセット面とで形成されていること[Fig.7(b)]が確認されている。

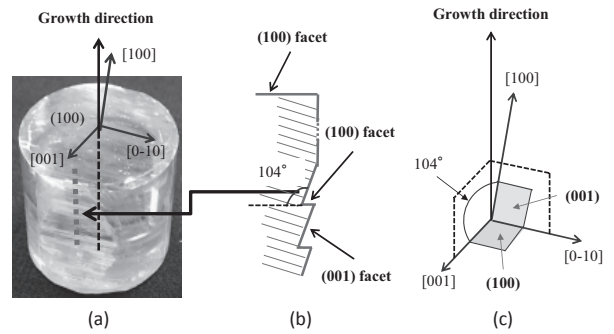


Fig.7 Growth habit of a β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal ingot spontaneously grown with a specific growth direction.

Fig.8 は、るつぼ内の β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液を一方凝固させた場合、Fig.6 および Fig.7 に示すように、種子結晶を用いないにも拘わらず、高い確率で、(100)面に垂直方向に(100)ファセット成長をする理由を考察する成長結晶の底面写真[Fig.8(a)]および側面写真[Fig.8(b)]とそれらの説明模式図[Fig.8(a')]および Fig.8(b')]を示す。ここで、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は成長速度の面方位異方性が非常に大きく、(100)面方位の成長速度に対して、(001)面は約 9 倍、(010)面は約 12.5 の速い成長速度を示すことが、佐々木等の MBE 成長実験で明らかになっている[18]。このような大きな成長速度の面方位異方性の存在を前提にすると以下のような推察・考察ができる。Fig.8 は、種子を用いない一方凝固であることから、るつぼ底で核形成により結晶成長が始まった場合、先ず成長速度が最も速い[010]および[0-10]方向に針状の結晶が成長し、それらが、温度勾配の無いるつぼ底の面内に広がる[Fig.8(a), Fig.8(a')]。次に、一定の温度勾配があるるつぼ底から上方に向かっては、[010]方向に並んだ針状結晶が種子となっていることから、最も成長速度の遅い(100)面方位の成長が促進され[Fig.8(b')]、成長開始の早い段階で、成長面全体が(100)面のファセット成長に移行するものと推察される。実際、Fig.8(b)の結晶は、結晶底部表面層のみに針状結晶の存在が認められる[Fig.8(a)]ものの、成長方向に僅か(1 mm 以下)上方は全面が(100)面の単結晶であることが確認されている。

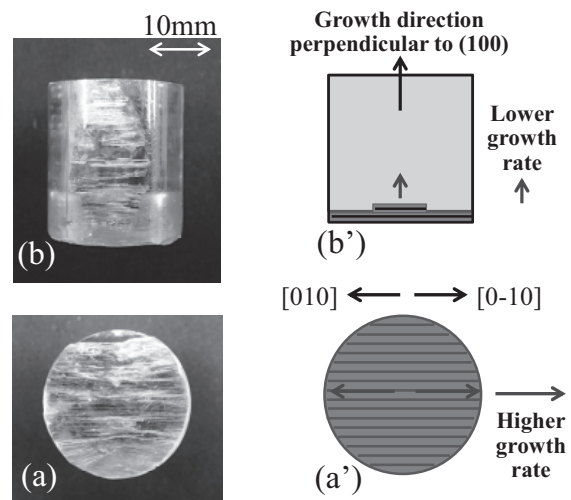


Fig.8 Photographs of (a) bottom view and (b) side view, and schematics of single crystal growth.

以上の実験結果と推察・考察から、VB法  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶成長では、特有の結晶構造に起因して顕れる非常に大きな成長速度異方性により、種子結晶を用いなくても、一方向凝固により、高い確率で(100)面に垂直方向(100)面の強いファセット成長の単結晶成長が可能なが分かった。

## 5. あとがき

VB法による  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶成長検討に先だて、種子結晶を得るために種子無し一方向凝固法を検討した。その結果、適切な成長条件において、種子無しでも高い確率で単結晶成長が可能なが分かった。成長結晶は  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の強い成長速度面方位異方性に起因して形成された特徴的なファセットが観察された。これらの結果は、フラックス成長における各結晶に特有な自形の形成メカニズムに類似していると考えられる。この分野の専門読者からのご意見・アドバイスをお願いしたい。

## References

- 1) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, T. Ujiie, K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 202120.
- 2) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 3561.
- 3) E. G. Villora, K. Shimamura, Y. Yoshikawa, K. Aoki, N. Ichinose, *J. Cryst. Growth*, **2004**, 270, 420.
- 4) Y. Tamm, P. Reiche, D. Klimm, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **2000**, 220, 510.
- 5) Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brützm, R. Bertram, S. Ganschow, R. Fornari, *Cryst. Res. Technol.*, **2010**, 45, 1229.
- 6) Z. Galazka, K. Irmscher, R. Uecker, R. Bertram, M. Pietsch, A. Kwasniewski, M. Naumann, T. Schulz, R. Schewski, D. Klimm, M. Bickermann, *J. Cryst. Growth*, **2014**, 404, 184.
- 7) E. G. Villora, S. Arjoca, K. Shimamura, D. Inomata, K. Aoki, *Proc. SPIE*, **2014**, 8987, 89871U.
- 8) H. Aida, K. Nishiguchi, H. Takeda, N. Aota, K. Sunakawa, Y. Yaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2008**, 47, 8506.
- 9) K. Hoshikawa, E. Ohba, T. Kobayashi, J. Yanagisawa, C. Miyagawa, Y. Nakamura, *J. Cryst. Growth*, **2016**, 447, 36.
- 10) E. Ohba, T. Kobayashi, M. Kado, K. Hoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2016**, 55, 1202BF.
- 11) R. Roy, V. G. Hill, E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 719.
- 12) H. Wartenberg, H. J. Reusch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1932**, 207, 1.
- 13) M. Zinkevich, F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, 87, 683.
- 14) S. J. Schneider, J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, **1963**, 67A, 19.
- 15) Ed. by L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C. B. Alcock, *Thermodynamic properties of individual substances*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, and Tokyo, **1981**, 3, p.220.
- 16) S. Celler, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, 676.
- 17) G. Katz, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1966**, 49, 168.
- 18) K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, E. G. Villora, K. Shimamura, S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Express*, **2012**, 5, 035502.