

走査型透過電子顕微鏡観察によるコヒーレント α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 超格子の断面観察

佐賀大学 大島 孝仁, 加藤 勇次
物質・材料研究機構 竹口 雅樹, 中山 佳子, 古川 晃士



(左) 佐賀大学 大島 孝仁, (右) 物質・材料研究機構 竹口 雅樹, 中山 佳子, 古川 晃士

1. はじめに

近年, パワー半導体材料としてバンドギャップが約 5eV の酸化ガリウム (Ga_2O_3) が注目されており, 精力的に材料研究が行われている [1]. この Ga_2O_3 には, 5つの結晶多形が存在するが [2], 標準状態において熱力学的安定相である β ガリア構造の β - Ga_2O_3 と, 準安定相ではあるがサファイア基板上にエピタキシャル安定化できるコランダム構造の α - Ga_2O_3 が集中的に研究されている. これらの半導体材料は半導体業界の耳目を集めており, タムラ製作所からスピンアウトしたノベルクリスタルテクノロジー (埼玉県) [3] の設立やベンチャー企業 FLOSFIA (京都府) [4] の躍進を支えている. そして, 本稿では α - Ga_2O_3 に関連した話題を提供する.

α - Ga_2O_3 の材料研究は急速に拡大しており, ヘテロ接合系の検討を始める段階にまで進んでいる. 準安定相 α - Ga_2O_3 の半導体工学的研究は, 2008 年にサファイア基板上に α - Ga_2O_3 エピタキシャル膜が得られて初めて可能になった [5]. それ以降, エピタキシだけでなく, 不純物ドーピングによる伝導性制御 [6] も試みられ, 電界効果トランジスタ [7] やショットキーバリアダイオード [8] の試作・動作実証が報告されるようになった. そして,

α - Ga_2O_3 の研究開発とともに, α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 混晶系やそのヘテロ接合にも関心が寄せられるようになってきている. 高 Al 組成で相分離が発生する β -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 混晶系とは異なり, α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 混晶系は全組成範囲で単結晶エピタキシャル膜が作製可能であり, バンドギャップ制御範囲も 5.3–8.8 eV と広い [9]. これらの特徴から, ヘテロ接合ではその大きなバンドオフセットを利用でき, ヘテロ接合, 多重量子井戸, 超格子を利用した多様な応用が期待される. しかしながら, そのようなヘテロ接合系でデバイス応用に要求されるコヒーレントな界面に着目した研究はほとんど行われていない状況であった. そこで, 我々は α -($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$ 混晶系で, 作製難易度が最も高い α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ の超格子を発表すればインパクトが高いと考え実施した. なお, この α - Al_2O_3 と α - Ga_2O_3 の組み合わせは, 格子不整合度 (a 軸, c 軸方向それぞれ 4.8, 3.4%) が最も大きいためコヒーレント界面を形成しづらい.

ナノテクノロジープラットフォームを利用することになったのは, 本研究ではこのような α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ の超格子の界面の整合度を原子レベルで超高分解能電子顕微鏡観察を行う事が不可欠であると考え, 物質・材料研究機構の共同研究者である井村将隆氏に相談したところ, 竹口雅樹氏を紹介いただいたのがきっかけである.



2. α -Al₂O₃/Ga₂O₃ 超格子の作製

酸素ラジカル支援分子線エピタキシにより、r 面サファイア上に 10 周期の α -Al₂O₃/Ga₂O₃ 超格子を作製した。Ga と Al のイオンゲージで計測した等価フラックスは、それぞれ 0.9×10^{-7} と 1.89×10^{-6} Pa に設定し、酸素ラジカルの生成プラズマパワーは 200W、供給酸素量は 0.500sccm とした。成長時の温度は 560–580℃ に設定した。10 周期超格子は、金属セルのシャッタ開閉を周期的に行うことで実現した。ここで、Ga フラックスの供給時間をパラメーターとして、 α -Ga₂O₃ の厚みが異なるサンプル A, B, C (この順に Ga フラックス供給時間が 40, 80, 120s) を作製した。なお、Al フラックス供給時間は 270s に固定した。



3. X 線を利用した構造解析

作製した超格子サンプル A, B, C に対して、まず X 線反射率測定により層構造解析を行った。図 2 (a) に反射率パターンを示すが、いずれのパターンも 10 周期を反映した構造が見られた。点線は、超格子中の α -Al₂O₃, α -Ga₂O₃ 層の密度がバルク値と変わらないと仮定したモデルで再現を試みた反射率パターンであるが、おおよそ実験値へのフィッティングに成功した。このフィッティングにより得られた層構造を表 1 に示す。表において、 d_{Al} , d_{Ga} はそれぞれ α -Al₂O₃, α -Ga₂O₃ 層厚、 x_{ave} は平均 Al 組成を表す。成長時に意図した通り、 d_{Al} がほぼ一定で、 d_{Ga} が A, B, C の順に増加していることが分かる。

次に、X 線回折 (XRD) 測定により、結晶構造解析を行った。図 2 (b) に超格子サンプル A, B, C の対称面 X 線回折パターンを示す。いずれのサンプルにおいても、超格子に特徴的なサテライトピークを確認でき、 x_{ave} の変化に対応した 0 次ピークシフトもみられた。しかしながら、サンプル C についてはサテライトピークがブロードであり、サンプル A と B のみサテライトピーク間の 8 つの小さなサブピークを確認できた。すなわち、超格子の結晶性は、 d_{Ga} に強く依存して、 d_{Ga} が 1nm を超えると



図 1 成長時のサンプルの様子。

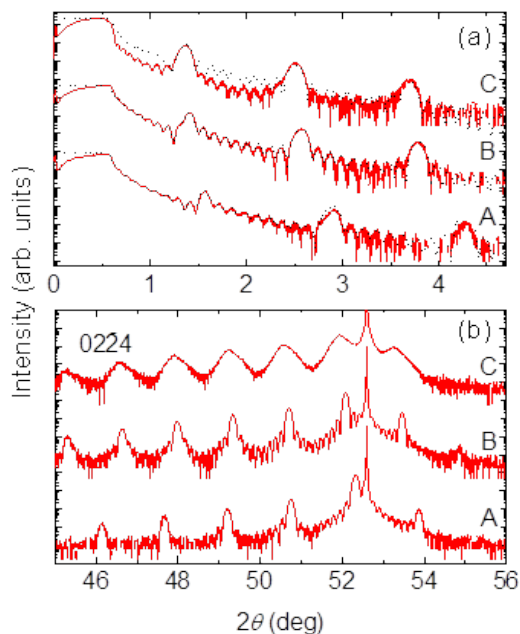


図 2 超格子サンプル A, B, C の (a) X 線反射率測定、(b) 対称面 XRD 測定結果。用いた X 線は CuK α_1 である。

α -Ga₂O₃ 層が緩和して低下すると考えられる。

そこで、XRD の非対称面逆格子マップから基板と超格子のエピタキシャル関係を評価した。図 3 に拡張格子サンプルの 2246 に対する逆格子マップを示す。A と B では、基板と超格子のピークの面内位置が一致しており、超格子が歪み基板に対してコヒーレントであると分かる。一方、C については超格子の面内ピーク位置が基板に対して一部ずれており、超格子が部分的に緩和していることが分かる。これは、先に示した対称面 XRD パターンの結果

表 1 各層厚みと平均 Al 組成のまとめ。

Sample	d_{Al} (nm)	d_{Ga} (nm)	$d_{\text{Al}} + d_{\text{Ga}}$ (nm)	x_{ave}
A	5.8	0.5	6.3	0.94
B	6.1	1.0	7.1	0.89
C	6.0	1.3	7.3	0.86

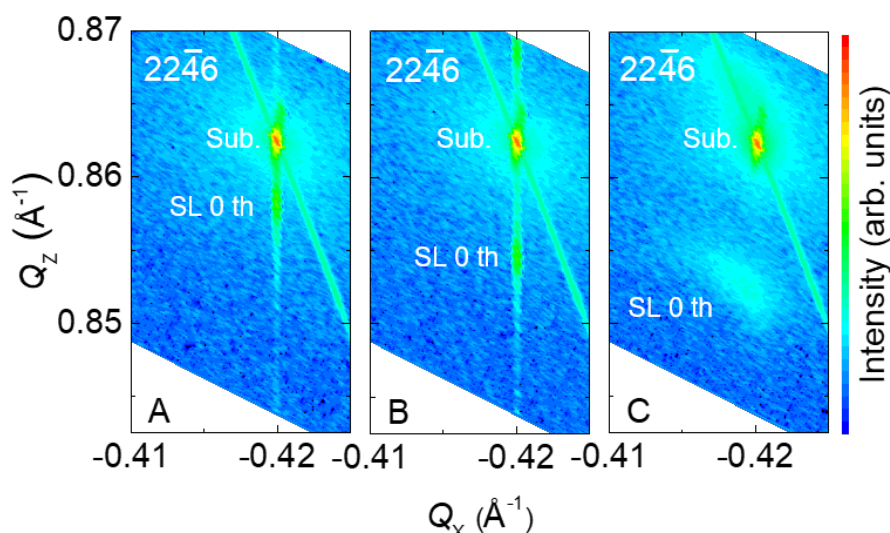


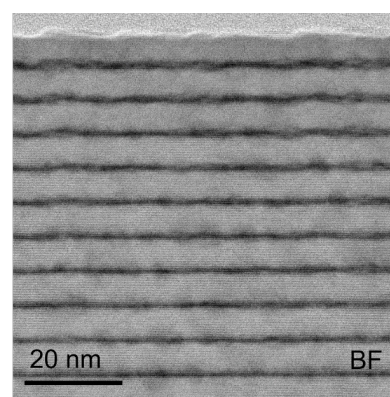
図3 超格子サンプル A, B, C の非対称面 XRD 逆格子マップ。

と一貫性があり、 d_{Ga} にコヒーレンシーが強く依存することを示している。

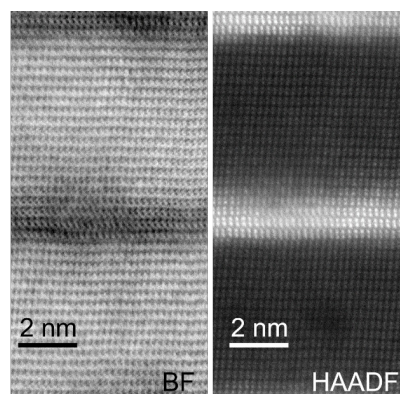


4. 走査透過電子顕微鏡を用いた界面観察

コヒーレント超格子サンプル B について走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて観察した。X 線回折測定において間接的にコヒーレンシーを確認できたが、直接的に観察したいという動機から実際の界面の原子配置を STEM で観察した。なお、試料作製および STEM 観察は、NIMS 微細構造解析プラットフォームのデュアルビーム加工観察装置 (NB5000) および実動環境対応物理分析電子顕微鏡 (JEM-ARM200F) を用いて実施した。STEM 観察時の加速電圧は 200kV であり、電子線入射方位は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ である。図 4 (a) に超格子全体の明視野 (BF) 像を示す。BF 像では、密度が大きい領域が電子線の散乱が大きく暗くなるので、暗い筋に相当する箇所が $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 層であり、その間の明るい帯が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層である (画像最下部はサファイア基板である)。一部 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 層の暗い箇所が明るい $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層に染出しているが、それは大きな格子不整合に起因する強い歪みを反映していると考えられる。界面の原子配列を理解するために、(b) と (c) にそれぞれ BF と円環状検出器による暗視野 (HAADF) モードで撮影した拡大像を示す。なお HAADF においては、重い元素が明るい、軽い元素が暗いコントラストとなる。いずれの像においてもミスフィット転位は見られず、界面における格子の連続性が保たれている。特に HAADF 像においては、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 層と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層を構成する Ga と Al が界面で一対一対応して並んでいる様子が直接的に観察でき、コヒーレント界面であると確認できる。なお、これらの原子配置は、図 4 (d) のコランダム構造の金属配置モデルと一致している。

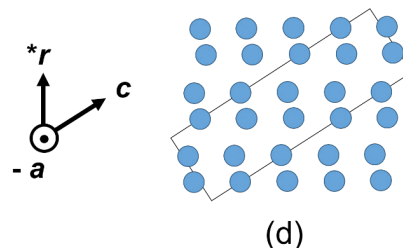


(a)



(b)

(c)



(d)

図4 サンプル B に対する (a) と (b) は BF (c) は HAADF-STEM 像。
(b) と (c) は同じ領域に対する像である。
(d) STEM 像と対応したコランダム構造のカチオン位置。



5. おわりに

現在研究が盛んに行われているパワー半導体材料 α -Ga₂O₃ の将来的なヘテロ接合デバイス応用を予期して、 α -Al₂O₃/Ga₂O₃ モデル超格子を作製し、その界面コヒーレンシーをXRDとSTEMにより評価した。その結果、 d_{Ga} ~ 1nm まではコヒーレント界面を維持した高結晶性の超格子が得られると分かった。本研究で示した $d_{\text{Ga}} < \sim 1\text{nm}$ の条件は非常に厳しいが、実際の α -(Al_xGa_{1-x})₂O₃/Ga₂O₃ ヘテロ接合デバイスでは、より界面の格子不整合度が小さいので条件も緩和され、多くの機能を持つヘテロ接合や超格子デバイスが作製可能になると予想される。なお記事の成果は、APEX[10]に報告しているので、興味がある方は参照されたい。



6. 謝辞

デュアルビーム加工観察装置(NB5000)による α -Al₂O₃/Ga₂O₃ 超格子のTEM試料作製は物質・材料研究機構電子顕微鏡ステーションの中山 佳子氏と古川 晃士氏に、STEM観察は同 竹口 雅樹氏に実施いただいた。記して深く謝意を表する。



参考文献

- [1] S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, and M. A. Mastro, "A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 5, no. 1, p. 011301, Mar. 2018.
- [2] R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, "Polymorphism of Ga₂O₃ and the System Ga₂O₃-H₂O," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 3, pp. 719–722, Feb. 1952.
- [3] <http://www.novelcrystal.co.jp/technology/index.html>
- [4] <http://flosfia.com/>
- [5] D. Shinohara and S. Fujita, "Heteroepitaxy of corundum-structured α -Ga₂O₃ thin films on α -Al₂O₃ substrates by ultrasonic mist chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 9, pp. 7311–7313, Sep. 2008.
- [6] K. Akaiwa and S. Fujita, "Electrical conductive corundum-structured α -Ga₂O₃ Thin films on sapphire with tin-doping grown by spray-assisted mist chemical vapor deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 070203, Jun. 2012.
- [7] G. T. Dang, T. Kawaharamura, M. Furuta, and M. W. Allen, "Mist-CVD Grown Sn-Doped α -Ga₂O₃ MESFETs," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, no. 11, pp. 3640–3644, Nov. 2015.
- [8] M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, and T. Hitora, "Schottky barrier diodes of corundum-structured gallium oxide showing on-resistance of 0.1 m Ω ·cm² grown by MIST EPITAXY ®," *Appl. Phys. Express*, vol. 9, no. 2, p. 021101, Feb. 2016.
- [9] H. Ito, K. Kaneko, and S. Fujita, "Growth and Band Gap Control of Corundum-Structured α -(AlGa)₂O₃ Thin Films on Sapphire by Spray-Assisted Mist Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 100207, Oct. 2012.
- [10] T. Oshima, Y. Kato, M. Imura, Y. Nakayama, and M. Takeguchi, " α -Al₂O₃/Ga₂O₃ superlattices coherently grown on r-plane sapphire," *Appl. Phys. Express*, vol. 11, no. 6, p. 065501, Jun. 2018.

(佐賀大学 大島 孝仁)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

物質・材料研究機構

☎ 029-859-2139

E-mail nmcp@nims.go.jp

ホームページ

<http://www.nims.go.jp/nmcp/>