

# ミスト CVD における Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の成長特性

## Growth characteristic of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by mist CVD

山田 梨詠<sup>1)</sup>

指導教員 山口 智広<sup>2)</sup>

研究協力者 高橋 昂<sup>1)</sup>, 尾沼 猛儀<sup>2)</sup>, 本田 徹<sup>2)</sup>

1) 工学院大学大学院 工学研究科 電気・電子工学専攻 結晶成長研究室

2) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科

キーワード: 酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ミスト CVD, 塩酸, 成長温度, ガス種

### 1. 背景

酸化ガリウム(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、近年ワイドギャップ半導体材料として注目されている。応用例は、深紫外検出器<sup>1)</sup>、電界効果型トランジスタ(MOSFET)<sup>2)</sup>、ショットキーバリアダイオード<sup>3)</sup>などがあげられる。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>には $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\kappa$ と6つの構造があり、本研究ではその中でも熱的に準安定相でバンドギャップエネルギーが5.3eVと最大である $\alpha$ 相に着目した<sup>4)</sup>。 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は基板として広く使用されているサファイアと同じ構造である。高品質な $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、ミスト CVD 法によって得られている<sup>5)</sup>。

ミスト CVD 法は、超音波振動子によって原料溶液を霧状にしたものをキャリアガスによって反応炉へ運び熱分解によって成膜する手法である。大気圧下で成膜が可能であることから、簡単で安価な装置構成であり、大量生産が可能である。しかし他の成長法に比べ歴史がまだ浅いことから、成長メカニズムは完全には解明されていない。原料溶液は、金属粉末と超純水と少量の塩酸を加えて調整する。塩酸は金属粉末を溶かすことを目的として使用しておりこれまで重要視されていなかったが、塩酸濃度の変化に伴い成長速度が大きく変化することが確認されている。この結果から、添加する塩酸が結晶成長に非常に重要な役割を果たしていることが明らかとなっている<sup>6)</sup>。

本研究では、塩酸がミスト CVD 結晶成長で重要

な役割を果たしていることを踏まえ、種々の成長パラメーターを変化させながら $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高品質化への成長条件を検討した。

### 2. 実験方法

ミスト CVD 法によって(0001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を1時間かけて成膜した。出発原料にはガリウムアセチルアセトナート(Ga(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)を用いた。出発原料を超純水で0.05 mol/Lの濃度になるように調製した後、36%の塩酸を加えて塩酸濃度を0.10 mol/Lから0.47 mol/Lまで変化させた。成長温度は460°Cから600°Cとし、キャリアガスは酸素ガスを使用した。評価装置には、表面の形状の測定に走査電子顕微鏡(SEM)、結晶性の評価にX線回折法(XRD)を用いた。

### 3. 実験結果および考察

Fig. 1 に原料溶液中の塩酸濃度を0.10 mol/Lから0.47 mol/L、成長温度を460°Cから600°Cと変化させ成長した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の表面 SEM の結果を示した。塩酸濃度の増加に伴い結晶粒のサイズの増加を確認した。また、成長温度の上昇によっても結晶粒の増加を確認した。以上の結果から、塩酸濃度、成長温度の上昇により表面マグレーションが促進されたことから結晶粒のサイズが増加したと示唆される。成長温度600°Cにおいては表面に析

出物のようなものを確認した. Fig. 2 に成長温度, 塩酸濃度を変化した XRD 2 $\theta$ - $\omega$ 測定の結果を示す. 全てのサンプルにおいて $\alpha$ 相が主体として成長し, 成長条件によらず $\epsilon$ 相が混入した. 成長温度 600 $^{\circ}$ C においては,  $\alpha$ 相から $\beta$ 相へ相転移をしている途中であると考えられる. Table 1 に成長温度, 塩酸濃度を変化させ成長した薄膜の(0006) $\alpha$ -Ga $_2$ O $_3$  X 線 ロッキングカーブ(XRC)測定により得られたピークの半値全幅を表した. 全体として半値全幅が 50 arcsec 程度と結晶性が良いことがわかった. 550 $^{\circ}$ C 以下では塩酸濃度が高くなるにつれて半値全幅が広がった. また, 600 $^{\circ}$ C においては非常に広い値となった.  $\alpha$ 相から $\beta$ 相へと相転移している途中であることが起因していると考えられる. この結果から(0006) $\alpha$ -Ga $_2$ O $_3$  の XRC 測定においては, 塩酸濃度が低い方が高品質な $\alpha$ -Ga $_2$ O $_3$  を得られることがわかった.

#### 4. 結論

ミスト CVD 法によって(0001) $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  基板上に Ga $_2$ O $_3$  薄膜を高温域で塩酸濃度を変化させ 1 時間かけて成膜した. 表面 SEM 像から, 塩酸濃度または成長温度の上昇に伴い, 表面マイグレーションが促進されることで結晶粒のサイズが増加した. XRC 測定から, 全体として半値全幅が 50 arcsec と結晶性が良いことがわかった. しかし, 550 $^{\circ}$ C 以下では塩酸濃度が高くなるにつれて半値全幅が広がった. XRC の結果からは, 高品質な $\alpha$ -Ga $_2$ O $_3$  を得るには塩酸濃度が低い方が良いと考えられる. 当日は塩酸依存性と共に種々のパラメーターを変化させて $\alpha$ -Ga $_2$ O $_3$  の高品質化へ向けた成長条件を検討する.

#### 参考文献

- 1) Y. Kokubun *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 031912 (2007).
- 2) News release, <https://flosfia.com/20180713/>.
- 3) M. Oda *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 021101 (2016).
- 4) K. Akaiwa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 070203 (2012).

5) D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 9, 7300 (2008).

6) 高橋昂, JACG 第 11 回ナノ構造・エピタキシャル成長文科会, 広島大学 東広島キャンパス, 広島県 (2019 年 6 月 13 日~15 日), #Fr-P6.

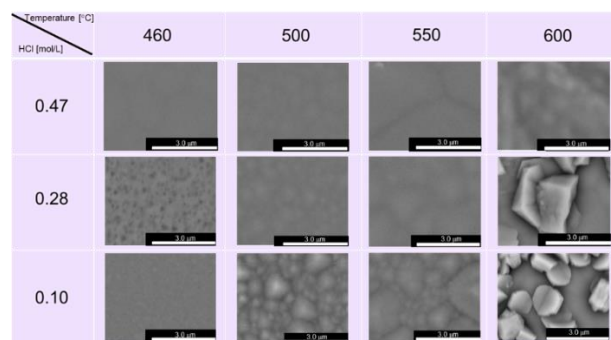


Fig. 1 成長温度, 塩酸濃度を変化した表面 SEM 像.

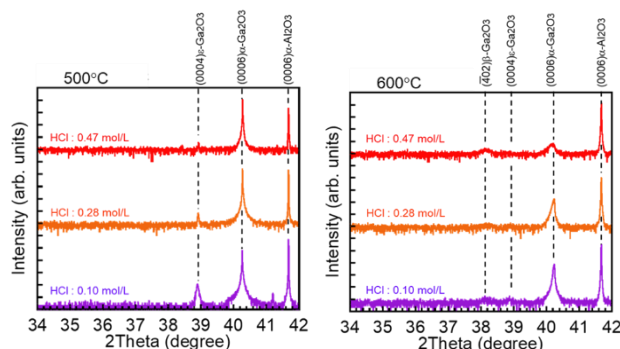


Fig. 2 成長温度, 塩酸濃度を変化した XRD 2 $\theta$ - $\omega$ 測定結果.

Table 1 成長温度, 塩酸濃度を変化した (0006) $\alpha$ -Ga $_2$ O $_3$  の半値全幅[arcsec].

Temperature [ $^{\circ}$ C]	460	500	550	600
HCl [mol/L]				
0.10	32	51	39	1195
0.28	62	48	54	245
0.47	72	57	58	-