

# Mist CVD 法 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成長における成長機構の検討

## Investigation of Growth Mechanism in $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Growth by Mist CVD

山田 琴乃<sup>1)</sup>

指導教員 山口 智広<sup>1,2)</sup>

研究協力者 山田 梨詠<sup>1)</sup> 山本 拓実<sup>1)</sup> 関口 敦<sup>3)</sup> 永井 裕己<sup>2)</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

3) 工学院大学 教育推進機構

キーワード： $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 酸化物半導体, Mist CVD, 結晶成長, 成長機構

### 1. 背景

パワーデバイスの 1 つであるショットキーバリアダイオード (Schottky barrier diodes: SBD) の材料は SiC や GaN が主流である。酸化ガリウム (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) はこれらの材料よりも非常に大きなバリガ性能指数 (デバイスの性能指数) をもつことが知られている [1]。そのため、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は SBD への応用が期待されている。

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 6 個の結晶構造 ( $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\epsilon$ ) を持つ酸化物半導体である。その中でもコランダム構造の酸化ガリウム ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は熱的に準安定相であるが、5.3–5.6 eV と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の中でも最も高いバンドギャップエネルギーをもつ [2]。このことから、SBD への応用において重要な指標の 1 つである低いオン抵抗と高い絶縁破壊強度を持つことが期待されている。また、 $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はミスト化学気相成長 (Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD) 法での成膜が報告されている [3]。

Mist CVD 法は原料溶液を超音波振動子により霧状にし、キャリアガスによって反応炉へ運び、熱分解反応させる溶液ベースの成長方法である [4]。このとき、原料溶液は金属粉末、超純水に少量の塩酸を用いて調製する。塩酸の用途として、従来は金属粉末を溶かすために用いられていた。しか

し、先行研究において塩酸が成長に寄与しており結晶性や表面状態に影響を与えることが報告されている [5]。Mist CVD 法は新しい手法であることから塩酸を含む多くの成長メカニズムが未だ解明されていない。そこで、本研究では、Mist CVD 法  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成長において塩酸濃度を変化させた実験を行い、その系における成長機構の検討を行った。

### 2. 実験方法

Mist CVD 法により、(0001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を 1 時間かけて成膜した。原料溶液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>、超純水を用い Ga 濃度が 0.05 mol/L になるように調整し、塩酸 0.10–0.47 mol/L の間で変化させて混合した。成長条件は、成長温度 460°C、キャリアガス、希釈ガスには窒素ガスを用い、ガス流量をそれぞれ 3.0 L/min., 0.5 L/min. とした。断面 SEM による膜厚測定から反応モデルへのフィッティングと成長機構の検討を行った。

### 3. 実験結果および考察

Figure 1 に塩酸濃度変化に対する成長レートの結果を示す。このとき、成長レートは 1 時間成長における膜厚から算出した。この結果から、塩酸濃

度 0.28 mol/L 以下では、塩酸濃度の増加に伴い、成長レートが上昇することを確認した。しかし、塩酸濃度 0.33 mol/L 以上では、成長レートの低下を確認した。この結果に対して、先行研究に習い、1 次の Langmuir 型機構でのフィッティングを行った [6, 7, 8]。1 次の Langmuir 型機構の式を以下に示す。

$$V = \frac{kK C_{HCl}}{1 + K C_{HCl}} \quad (1)$$

この時、全体の成長速度を  $V$  nm/h、成膜の反応速度定数を  $k$  nm/h、吸着平衡定数を  $K$  mol/L、塩酸のモル濃度を  $C_{HCl}$  mol/L、塩酸濃度  $x$  mol/L の被覆率を  $\theta_x$  とした。また、被覆率の式は以下の式で表せる。

$$\theta_x = \frac{K C_{HCl}}{1 + K C_{HCl}} \quad (2)$$

以上の式を用いて、得られたプロットに対しフィッティングを行った。その結果、塩酸濃度が 0.28 mol/L 以下では、 $K = 4.6$ ,  $k = 2600$  のとき、HCl の増加に伴う、成長レートの上昇傾向が 1 次の Langmuir 型機構で説明された。

以上のことから、Mist CVD 法  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成長における成長機構は、Fig. 2 に示すように、塩酸または塩素の表面脱吸着反応により成膜されていることが示された。

しかし、塩酸濃度 0.33 mol/L 以上では、成長レートの低下を確認した。このことから、塩酸または塩素は表面脱吸着以外の反応にも寄与することが示唆された。当日は他の条件で成膜したデータとの比較検討を行い、この反応についても議論する。

#### 4. 結論

本研究では、Mist CVD 法  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成長における成長機構の検討を行った。Figure 1 の結果から塩酸濃度を変化させて成膜した薄膜は、塩酸濃度 0.28 mol/L 以下において、1 次の Langmuir 型機構で説明された。このことから、Fig. 2 に示すように、塩酸または塩素の表面脱吸着反応により成膜されていることが示された。また、塩酸濃度 0.33 mol/L 以上の結果から、塩酸または塩素は表面脱吸着以外の反応にも寄与することが示唆された。

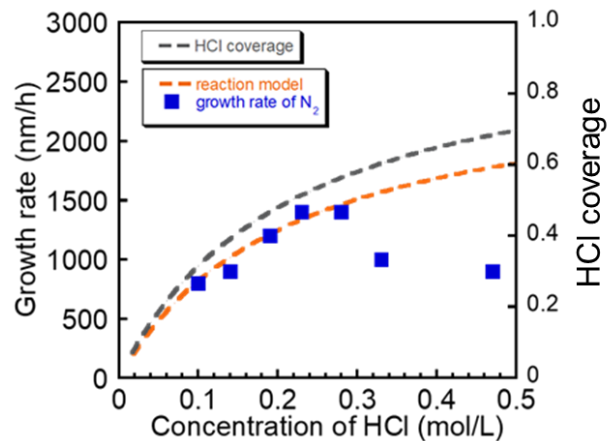


Fig. 1 成膜した薄膜の塩酸濃度変化により考えられる反応モデル。

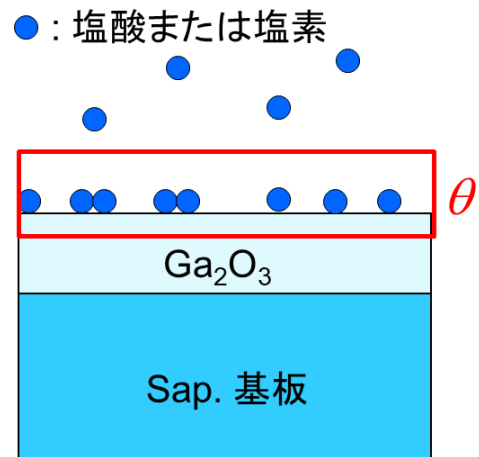


Fig. 2 塩酸濃度を変化させた系で考えられる反応モデル。

#### 参考文献

- [1] Y. Oshima *et al.*, Appl. Phys. Lett. **121**, 260501 (2022).
- [2] A. Segura *et al.*, Phys. Rev. Materials. **1**, 024604 (2017).
- [3] D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7311 (2008).
- [4] 川原村 敏幸, 京都大学大学院 博士学位論文 (2008).
- [5] 山田 梨詠, 工学院大学大学院 修士学位論文 (2023).
- [6] J. G. Hao *et al.*, Appl. Surf. Sci. **513**, 145871 (2020).
- [7] 小宮山 宏, 速度論 第 11 刷 (朝倉書店 東京都 2000).
- [8] 関口 敦, 青山学院大学大学院 博士学位論文 (2016).