

炭素フリー原料を用いた Mist CVD 成長 Ga_2O_3 の成長温度依存性

Growth Temperature Dependence of Ga_2O_3 Films Grown by Mist CVD Method Using Carbon Free Precursor

須藤誠¹⁾

指導教員 山口智広^{1,2)}

研究協力者 山田魁²⁾, 山田琴乃²⁾, 杉谷諒²⁾, 尾沼猛儀^{2,3)}, 本田徹^{2,3)}

1) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科 結晶成長研究室

2) 工学院大学大学院 工学研究科 電気・電子工学専攻

3) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科

キーワード: Ga_2O_3 , Mist CVD 法, 温度依存性, 炭素フリー原料, 結晶成長

1. 背景

近年, 炭化ケイ素や窒化ガリウムよりも高いバンドギャップエネルギーを有する酸化ガリウム (Ga_2O_3) が注目されている. 応用例として, 深紫外光検出器や電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor: FET), ショットキーバリアダイオード (Schottky barrier diode: SBD) などが挙げられる¹⁾. Ga_2O_3 は, α , δ , β , γ , κ , ε の6つの結晶構造を持つ酸化物半導体である²⁾. 現在, α , β , ε 相の研究が盛んに行われている. α - Ga_2O_3 は, コランダム構造を持ち, 熱的に準安定相であるが, バンドギャップエネルギーが約 5.3–5.6 eV と Ga_2O_3 の中で最も高い値を持つ³⁾. また, β - Ga_2O_3 は, 約 4.7–4.9 eV のバンドギャップエネルギーを持ち, 熱的に最安定相である⁴⁾. ε - Ga_2O_3 は, バンドギャップエネルギーが約 4.8 eV の値を持ち, 熱的に準安定相であり, 強誘電体特性や自発分極を持つ⁵⁾. これらの異なる相を有する Ga_2O_3 は, ミスト化学気相成長 (Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD) 法による成長報告がされている^{6,4,5)}.

Mist CVD 法は, 超音波により霧状にした原料溶液を, 加熱した基板上に輸送し熱分解反応を利用し, 成膜する手法である. 原料溶液は, 一般的に金属粉末, 超純水, 少量の塩酸を用いて調製する. また, α - Ga_2O_3 は, 絶縁体であるが不純物を添加する

ことで導電性が得られることが報告されている⁷⁾. 当研究室では $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3:(\text{Ga}(\text{acac})_3)$ を用い, 成長温度を変化させることで結晶相が変化することを報告している⁸⁾. しかし $\text{Ga}(\text{acac})_3$ には炭素が含まれており薄膜中に意図しない炭素不純物が含有されることが報告されている⁹⁾. 炭素不純物は, ドーパントとしても寄与し得るため, 意図しない炭素不純物の存在は, ドーピング濃度の制御を困難にする. 炭素フリーな原料として Ga_2O_3 パウダーがあげられるが, Ga_2O_3 は水に溶けない. しかし塩酸を用いることで溶かすことができる¹⁰⁾. 本研究では, 初期検討として炭素フリー原料である Ga_2O_3 パウダーを塩酸で溶かし調製した原料溶液を用いた Mist CVD 法による Ga_2O_3 薄膜の成長温度依存性を検討した.

2. 実験方法

Mist CVD 法によりコランダム構造である α - Al_2O_3 基板に Ga_2O_3 薄膜を1時間かけて成膜をした. 原料溶液は, Ga_2O_3 パウダー濃度が 0.025 mol/L になるように塩酸と超純水を用いて調製し, 塩酸濃度は 2.33 mol/L とした. 成長条件は, 成長温度 350–800°C, キャリアガス, 希釈ガスには酸素ガスを用い, それぞれのガス流量を 3.0 L/min., 0.5 L/min. とした. 製作した試料の評価には, X 線回析

(X-ray Diffraction: XRD) θ - 2θ 測定による結晶構造解析, 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)による表面観察と膜厚測定を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1に成長温度を変化させたときの, XRD θ - 2θ 測定結果を示す。成長温度 350–600°Cまで α 相が主体的に成長した。これは, 基板と同じ結晶構造を持ち, 成長温度が低いことで熱的に準安定相である α 相が主体的に成長したと考えられる。成長温度 650°Cの時に, α 相と β 相の混在を確認した。これは, 成長温度が高くなることで最安定相の β 相に相転移していると考えられる。700–800°Cでは, β 相が成長しているものの ϵ 相が主体的に成長した。Fig. 2に成長温度ごとの SEM による表面測定結果を示す。 α 相では表面の平坦性が確認できた。また, 成長温度が高くなるにつれて, β 相及び ϵ 相が主体的に成長しながら, 多相が混在することにより表面状態が荒くなったことを確認した。Fig. 3に, 成長温度と膜厚の関係を示す。成長温度の増加に伴い, 膜厚が増加することも確認した。

4. 結論

本研究では, Ga_2O_3 パウダーを用いた際の Mist CVD 法による Ga_2O_3 薄膜成長において, 成長温度特性の評価を行った。成長温度を上げていくことで, α , β , ϵ 相の順に結晶相が変化し, 膜厚の増加傾向を確認した。

参考文献

- 1) 伊藤 義人等, 電気情報通信学会技術研究報告, **115**, 27–30 (2015).
- 2) K. Kaneko *et al.*, J. Mater. Sci. Jpn. **65**, 631 (2016).
- 3) F. P. Sabino *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 155206 (2014).
- 4) S. D. Lee *et al.*, Jpn. Appl. Phys. **55**, 1202B8 (2016).
- 5) D. Tahara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 078004 (2017).
- 6) H. Nishinaka *et al.*, Materials Science in Semiconductor Processing **128** 105732 (2021).

- 7) 金子 健太郎, 京都大学, 博士学位論文 (2013).
- 8) 田沼 圭亮, 工学院大学 修士学位論文 (2016).
- 9) 織田真也, 酸化物結晶薄膜の製造方法, 特開 WO 2014/196095 A1 2014 年 12 月 11 日.
- 10) N. M. Ghazali *et al.*, Extended Abstracts of SSDM, Tsukuba, 524–525, (2014).

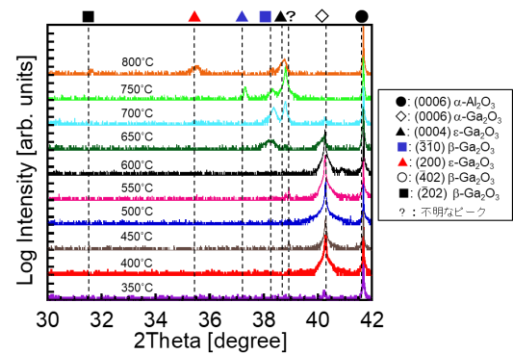


Fig. 1 成長温度を変化させた時の XRD θ - 2θ 測定結果.

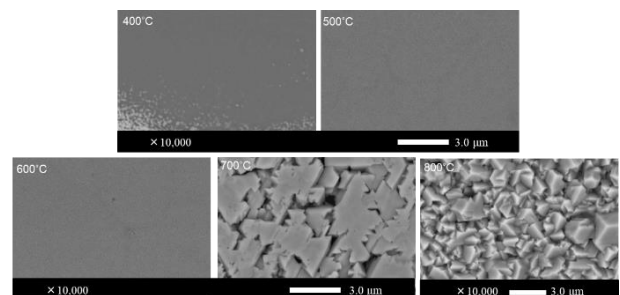


Fig. 2 成長温度を変化させた時の SEM による表面観察の結果.

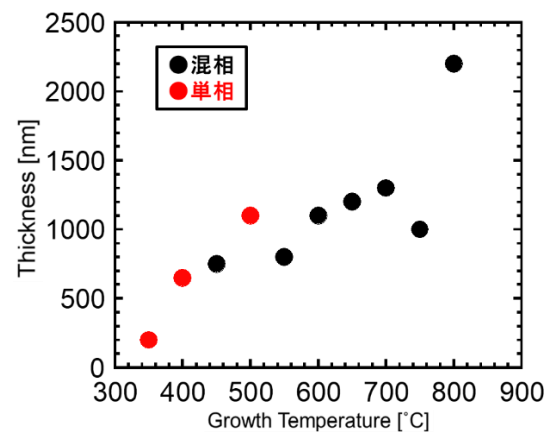


Fig. 3 成長温度と膜厚の関係.