

Ⅲ族酸化物を原料に用いた Mist CVD 法による α - Ga_2O_3 成長検討

Study on α - Ga_2O_3 Growth by Mist CVD Using a Gallium Oxide Powder

渡辺 英二¹⁾

指導教員 本田 徹^{1, 2)}

研究協力者 山口 智広²⁾ 尾沼 猛儀²⁾

1) 工学院大学大学院 工学研究科 電気・電子工学専攻 フォトニクス研究室

2) 工学院大学 先進工学部 応用物理学科

キーワード: $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_3$, Mist CVD, Ⅲ族酸化物, Ga_2O_3

1. 背景

近年、酸化物半導体のデバイス応用が注目されている。その例として、深紫外領域に対する高い透過性を持つ酸化ガリウム $[\text{Ga}_2\text{O}_3]$ ^[1]や優れた導電性を持つ酸化インジウム $[\text{In}_2\text{O}_3]$ ^[2]などがあり、これらを混晶化したものが酸化ガリウムインジウム[GIO]である。また、高品質の混晶を得るには、互いの結晶構造が同じであることが好ましいとされている^[3]。 Ga_2O_3 と In_2O_3 にはいくつか異なる結晶構造が存在するが、その中でも同じ結晶構造である α 相で単相制御することで、バンドギャップエンジニアリングが可能になる。現在、 α -GIO 混晶は Mist CVD(Mist chemical vapor deposition)法により単相成長が報告されている^[4]。

原料に $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ が含まれる Ga_2O_3 水溶液と In_2O_3 水溶液を混ぜて GIO 混晶成長を行った実験では、単相 α -GIO は得られず、他の結晶構造を持つ GIO 薄膜が得られた。これは Ga_2O_3 水溶液と In_2O_3 水溶液を混ぜ合わせたことによる溶液中の寄生反応が原因なのではないかと考えられる。従って、原料に含まれる $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ が Ga 原料と In 原料を混ぜる際の溶液中で反応に寄与していると考えられる。そこで、出発原料である Ga 原料、In 原料に着目し、 $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ を含む有機化合物原料から無機化合物原料である Ga_2O_3 パウダー、 In_2O_3 パウダーを用いることで、溶液中で起こる反応に変化が生じ、寄生反応の抑制に期待ができる。しかし、 Ga_2O_3 パウダーを

用いた結晶成長はほとんど行われておらず、本研究室では限られた条件下でのみ、 α - Ga_2O_3 の単相制御に成功している。一方、 In_2O_3 に関しては、本研究室において 550°C で In_2O_3 パウダーを原料とした α - In_2O_3 の単相制御の報告がある^[5]。通常、三元化合物である GIO は Ga_2O_3 と In_2O_3 の成長条件が重なる領域で成長を行うのが好ましいとされ、 In_2O_3 パウダー成長で α 相制御の報告^[5]がある成長条件下で α - Ga_2O_3 の単相制御が可能になれば GIO 混晶の α 相制御が期待できる。

本研究では、Mist CVD 法 GIO 混晶成長における α 相制御の基礎検討を目的として、出発原料である Ga 原料、In 原料に着目し、無機化合物である Ga_2O_3 パウダーを用いて、 In_2O_3 パウダー成長で α 相制御の報告^[5]がある 550°C の成長条件下で Ga_2O_3 パウダー濃度を変化させて成長を行った。

2. 実験方法

Ga_2O_3 薄膜は Mist CVD 法により(0001) α - Al_2O_3 基板上に成長させた。原料溶液にはあらかじめ Ga_2O_3 パウダー濃度が $0.025\sim 0.15$ mol/L の範囲になるように粉末を用意した。そこに塩酸を加えて溶かし、塩酸濃度が 2.3 mol/L になるように超純水を加えて調整した。原料溶液をミスト発生装置(2.4 MHz の超音波振動子)にて霧状にし、キャリアガスにより基板のある反応部へ輸送した。キャリアガス、希釈ガスには酸素ガスを用い、成長温度 550°C で1時間成長させた。

これらの試料に対して、X線回折(XRD)法 θ -2 θ 測定による結晶構造評価、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面および断面観察を行った。

3. 実験結果

Ga_2O_3 パウダー濃度 0.025~0.15 mol/L で成長した薄膜の断面 SEM 像の結果を Fig. 1 に示す。原料濃度が 0.025 mol/L, 0.05 mol/L では二次元的な成長をしているのに対し、0.10 mol/L, 0.15 mol/L では三次元的な成長であることを確認した。表面 SEM 像の結果を Fig. 2 に示す。0.05 mol/L 以上で表面モフォロジーの悪化を確認した。XRD θ -2 θ 測定結果を Fig. 3 に示す。全ての原料濃度において測定範囲 41.7°付近に(0006) α - Al_2O_3 のピーク、40.2°付近に(0006) α - Ga_2O_3 のピークを確認し、 α 相が主体的に成長したことがわかった。0.05 mol/L, 0.10 mol/L, 0.15 mol/L において 38.8°付近に(0004) ϵ - Ga_2O_3 のピークを確認した。加えて、0.15 mol/L では 37.2°付近に(-310) β - Ga_2O_3 の小さなピークを確認した。一方で、0.025 mol/L において(0006) α - Ga_2O_3 のみのピークを確認した。

4. 考察

Ga_2O_3 パウダーにおいて、原料濃度が 0.025 mol/L, 0.05 mol/L では二次元的な成長をしているのに対し、0.10 mol/L, 0.15 mol/L では三次元的な成長であることを確認した。これは、Fig. 3 の結果から、原料濃度の増加に伴って他の結晶構造が混入し、三次元的な成長になっていると考えられる。Fig. 2 の結果より原料濃度が増加するにつれ、三次元的な構造および表面モフォロジーが悪化した。これは塩酸に対して Ga_2O_3 パウダー濃度が過剰であったためである。また、原料濃度が 0.025 mol/L では、過多となる Ga 原子の吸着が抑えられたことで、結晶核となることが抑制され、表面マイグレーションが促進されたと考えられる^[6]。従って、単相 α - In_2O_3 条件下^[4]で α - Ga_2O_3 の単相制御を可能にしたことでGIO混晶成長での α 相制御への可能性を見出した。

5. 結論

Mist CVD 法 GIO 混晶成長における α 相制御の基礎検討を行った。原料には Ga_2O_3 パウダーを用い、 α - In_2O_3 の成長条件下^[4]で Ga_2O_3 成長が可能であることを確認した。

その結果、 Ga_2O_3 パウダー濃度が 0.025 mol/L の条件下で α - Ga_2O_3 の単相化に成功した。このことから α -GIO 単相制御の可能性がある。

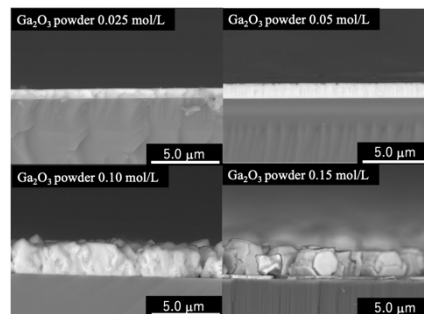


Fig. 1 Ga濃度0.025 mol/L ~ 0.15 mol/L で成長させた Ga_2O_3 薄膜の断面SEM.

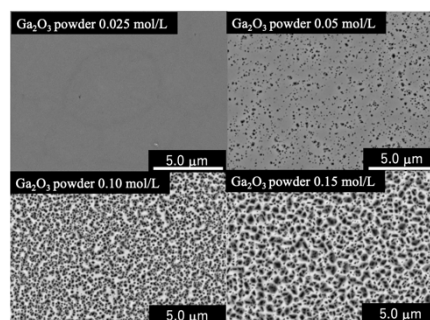


Fig. 2 Ga濃度0.025 mol/L ~ 0.15 mol/L で成長させた Ga_2O_3 薄膜の表面SEM.

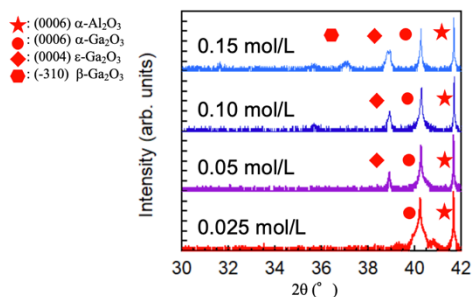


Fig. 3 Ga濃度0.025 mol/L ~ 0.15 mol/L で成長させた Ga_2O_3 薄膜のXRD θ -2 θ 測定結果.

7. 参考文献

- [1] D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7311 (2008).
- [2] O. Bierwagen, Semicond. Sci. Technol. **30**, 024001 (2015).
- [3] 佐々木昭夫, 市村正也, "混晶半導体のミクロの世界", 日本結晶学会誌, **30**, 311 (1988).
- [4] N. Suzuki, K. Kaneko and S. Fujita, J. Cryst. Growth **401**, 670 (2014).
- [5] A. Taguchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SF1023 (2023).
- [6] 内田 貴之他, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 7p-C17-2 (2017).