

# Mist CVD 法による $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 成長に塩酸が与える影響

## Impact of hydrochloric acid in growth of $\text{Ga}_2\text{O}_3$ crystal by Mist CVD method

高橋 鼎<sup>1)</sup>, 力武 健一郎<sup>1)</sup>

指導教員 本田 徹<sup>2)</sup>

研究協力者 山口 智広<sup>2)</sup>, 永井 祐己<sup>2)</sup>, 尾沼 猛儀<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 フォトニクス研究室

2) 工学院大学 先進工学科 応用物理学科

キーワード: 酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), 結晶成長, Mist CVD, 成長メカニズム, 塩酸

### 1. 背景

酸化ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )は $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\varepsilon$ -、 $\delta$ -と様々な結晶構造を持ち<sup>1)</sup>、その中でもコランダム構造酸化ガリウム( $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )はバンドギャップが約5.3 eVと特に広い。酸化ガリウムを用いた応用研究では主に熱的に最安定である $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ が用いられており、高温で結晶構造が安定であることを利用したガスセンサー<sup>2)</sup>や、大きなバンドギャップ値を利用した深紫外受光素子<sup>3)</sup>、電界効果トランジスタ<sup>4)</sup>、パワーデバイス<sup>5)</sup>などが注目されている。 $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は熱的に準安定相であり、600°Cで加熱すると $\beta$ 相に相転移することから製作が困難であったが、近年 Mist CVD 法によって $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板上に $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 単結晶での成長に成功した報告がなされた<sup>6)</sup>。 $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ は構造が同じである $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上にヘテロエピタキシャル成長をすることで高品質な薄膜が製作可能になり、近年 SBD(ショットキーバリアダイオード)などに応用が進んでいる。

一方で、ミスト化学気相成長(Mist CVD)法は原料溶液を何らかの手法で「霧状」とし、キャリアガスによって反応部に運び、熱分解によって反応させる手法である。真空装置を必要とせず、大気開放型の安全・省エネルギーな成長方法である<sup>7)</sup>。現在、様々な結晶成長技術があるが、Mist CVD 法は金属酸化物結晶成長が報告されてから歴史は浅く、その成長メカニズムは未だに解明されていない点が多い。Mist CVD 法に用いられる原料溶液は原料となる金属粉末、塩酸、超純水を用いて製作している。従来、塩酸は溶質を溶かす目的でわずかな

量使用されており、成長には寄与しないと考えられてきた。しかし、先行研究により塩酸は Mist CVD 法において成長に寄与する可能性があると考えた。

本研究では塩酸濃度を変化させた $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 成長を行い、塩酸が Mist CVD 法においてどのような影響を与えているか考察し、Mist CVD 法の成長メカニズム解明を目的とする。

### 2. 実験方法

$\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜は Mist CVD 法により(0001) $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板上に成長させた。原料溶液にはガリウムアセチルアセトナート( $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ )を濃度 0.05 mol/L になるように超純水を全量 250 mL 加え、塩酸を溶液全量に対して 0.8~4.0%の領域で加え調製した。この原料溶液を用いて成長温度 460°C で 1 時間成長した。製作した薄膜の表面観察および膜厚測定には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

### 3. 実験結果および考察

原料溶液中の塩酸濃度と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  膜厚の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から傾向のある 3 つの領域が確認された。領域(I)は塩素供給律速領域であり、塩酸濃度が高くなるにつれて膜厚が増加しているのが確認できる。このことから Mist CVD 法において塩酸は溶質を溶かすだけでなく、成長に寄与していることが分かる。領域(II)は III 族金属飽和領域であり、塩酸濃度は増加するが膜厚は一定であることが確認できる。この領域からは塩素が III 族金属

と完全に反応し、溶液中で塩素が飽和していると考えられる。領域(III)は表面エッチング領域であり、塩酸濃度が増加すると膜厚が減少しているのが確認できる。この領域では成長に寄与する以上の塩素が溶液中にあり、表面をエッチングすると考えられる。Fig. 2 に各領域の表面 SEM 像を示す。領域(III)の表面 SEM 像では塩素によるエッチングで表面が荒れているのが確認できた。

#### 4. 結論

Mist CVD 法により塩酸濃度を変化させて (0001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜成長を行った。原料溶液中の塩酸濃度と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚の関係から塩酸は Mist CVD 法において成長に寄与することが明らかとなり、Mist CVD 法の成長メカニズム解明に一步近づいた。

#### 謝辞

Mist CVD 法に関してご助言頂いた京都大学 藤田静雄教授、金子健太郎助教、高知工科大学 川原村准教授に深く感謝する。本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16H06417 の援助を受けて行われた。

#### 参考文献

- 1) R. Roy, V. G. Hill, and E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 719(1952).
- 2) M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 188-191(1999).
- 3) Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, and S. Nakagomi, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 031912(2007).
- 4) M. Higashiwaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 01504(2012).
- 5) M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 013504(2012).
- 6) D. Shinohara and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7311(2008).
- 7) T. Kawaharamura *et al.*, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* **55**, 153(2006).

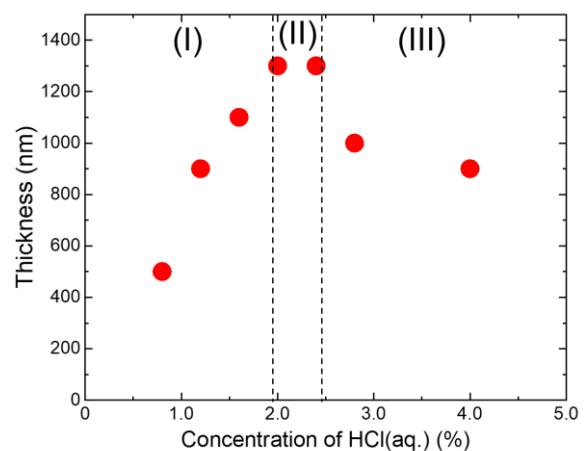


Fig. 1 原料溶液中の塩酸濃度と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚の関係。

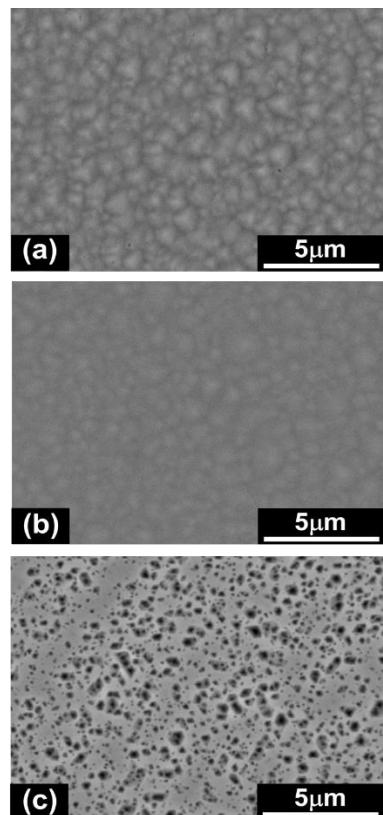


Fig. 2(a) 領域(I)の表面 SEM 像。

(b) 領域(II)の表面 SEM 像。

(c) 領域(III)の表面 SEM 像。