

出発原料に酸化インジウムパウダーを用いた Mist CVD 法による In_2O_3 薄膜成長

The Growth of In_2O_3 films by mist CVD using In_2O_3 powder as source precursor

田口 義士¹⁾

指導教員 山口 智広^{1,2)}

研究協力者 高橋 昂¹⁾, 尾沼 猛儀²⁾, 本田 徹²⁾

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: 酸化インジウム(In_2O_3), 結晶成長, Mist CVD, 成長メカニズム, 塩酸

1. はじめに

多結晶およびアモルファスの酸化インジウム(In_2O_3)は導電性が高く可視光領域において透明な材料であることから、透明電極として広く利用されている[1,2]。一方で単結晶 In_2O_3 はパワーデバイスへの応用も期待されている。結晶構造は最安定相である立方晶系ビックスバイト構造($\text{c-In}_2\text{O}_3$)と、準安定相である六方晶系コランダム構造($\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$)の 2 種類を有する。

$\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ は Mist CVD 法により成長可能であることが報告されている[3]。Mist CVD 法は原料溶液ベースの結晶成長方法であり、大気圧中での成長が可能である。これらのことから、簡易的な結晶成長法として注目されているが、成長メカニズムが複雑であるため、未だ解明されていない点が多い。

一般に、Mist CVD 成長 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ は $\text{In}(\text{acac})_3$ 粉末と塩酸を原料溶液とする。先行研究では、原料溶液中の塩酸を増加させることで、膜質の向上が確認されている[4]。しかし、 $\text{In}(\text{acac})_3$ に含まれる炭素は膜中で不純物として振る舞い、膜質に影響を与えてることが予想される。更なる膜質の向上には炭素を含まない出発原料が必要であると考えられる。これに対し、炭素を含まない酸化インジウムパウダー(In_2O_3 パウダー)が塩酸に溶解し、出発原料として使用可能であることを確認した。

本研究では、Mist CVD 成長 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ 薄膜の更なる

膜質向上を目的として、出発原料に炭素を含まない In_2O_3 パウダーを用いて成長を行った。

2. 実験方法

Mist CVD 法を用いて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に In_2O_3 成長を行った。実験に使用した原料溶液は In_2O_3 パウダーを 0.05 mol/L となるように、濃度 36% の塩酸を 0.82~2.3 mol/L 入れて溶かし、超純水を加え調製した。この原料溶液 100 mL を超音波振動子にて霧状にし、キャリアガスによって基板のある反応炉へ輸送した。成長条件は、成長温度 550°C, キャリア (O_2) ガス流量 5.0 L/min., 希釈 (O_2) ガス流量 0.5 L/min. で 60 分間成長した。これらの試料は X 線回折法 2θ-ω 測定による結晶の評価、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による表面観察、Van der Pauw ホール効果測定による電気的特性の評価をした。

3. 結果および考察

図 1 に 2θ-ω 測定結果を示す。塩酸濃度を増加させることで、 $\text{c-In}_2\text{O}_3$ の 111 および 001 回折強度が減少し、塩酸濃度 1.2 mol/L では $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の単相化が確認された。これは、 $\text{In}(\text{acac})_3$ を用いた際の傾向[3] と類似しており、 In_2O_3 パウダーを用いた場合においてもサファイア基板上への $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ 直接成長に成功した。FE-SEM による表面観察結果を図 2 に示す。塩酸濃度を増加させることで、結晶粒が 300~800 nm に

拡大していることが確認された。常温でのホール効果測定によるキャリア濃度および移動度の測定結果を図3に示す。塩酸濃度を増加させることでキャリア濃度の減少および移動度の増加が確認された。これは結晶粒が拡大したこと、粒界による電子の散乱が減少したためであると考えられる。また、塩酸濃度 1.2 mol/L ではキャリア濃度が $8.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度が $216 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となっており、 In(acac)_3 を用いた $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ [3-6] より、優れた電気的特性の単相 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ 薄膜が得られた。

4. まとめ

本研究では、Mist CVD成長 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ 薄膜の更なる膜質の向上を目的として、出発原料に炭素を含まない In_2O_3 パウダーを用いて成長を行った。その結果、原料溶液中の塩酸は出発原料を溶解するだけでなく、 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ の構造制御、結晶粒の拡大に寄与していることが示された。また、 In_2O_3 パウダーを用いることで、先行研究より優れた電気的特性を持つ单相 $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ が得られた。このことから、出発原料に In_2O_3 パウダーを用いることの有用性が示された。

本研究を実施するにあたり、実験のご指導やご助言をいただいた、京都大学 藤田静雄 教授、金子健太郎 講師、工学院大学 佐藤光史 教授、永井裕己 准教授、関口敦 教授にこの場をお借りして深く感謝申し上げる。

参考文献

- [1] B. G. Lewis and D. C. Paine, *MRS Bulletin* **25**, 22 (2000).
- [2] T. Koida, *Phys. Status Solidi A* **214**, 1600464 (2017).
- [3] N. Suzuki, K. Kaneko, S. Fujita, *Journal of Crystal Growth* **364**, 30 (2013).
- [4] T. Yamaguchi, S. Takahashi, T. Kiguchi, A. Sekiguchi, K. Kaneko, S. Fujita, H. Nagai, M. Sato, T. Onuma, and T. Honda, *Applied Physics Express* **13**, 075504 (2020).
- [5] K. Kaneko, Y. Ito, T. Uchida, and S. Fujita, *Applied Physics Express* **8**, 095503 (2015).
- [6] K. Kaneko, M. Kitajima, and S. Fujita, *MRS Adv. Mater. Research Society* **99**, 301 (2017).

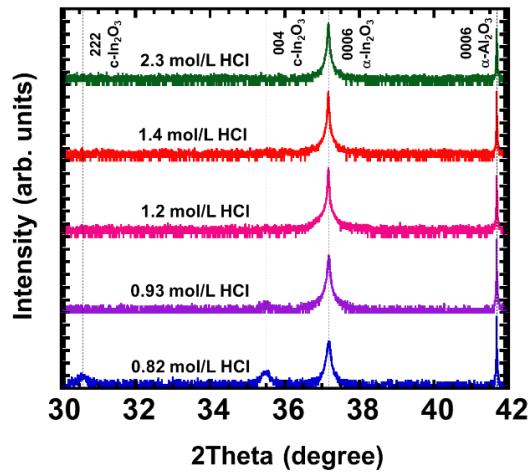


Fig. 1. XRD 2θ - ω profiles of In_2O_3 films grown with different concentrations of HCl.

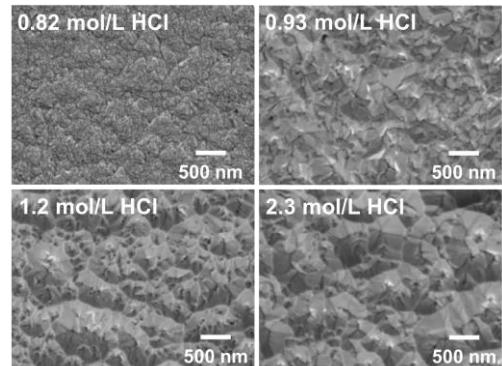


Fig. 3. Surface morphologies measured by FE-SEM of In_2O_3 films grown with different HCl concentration.

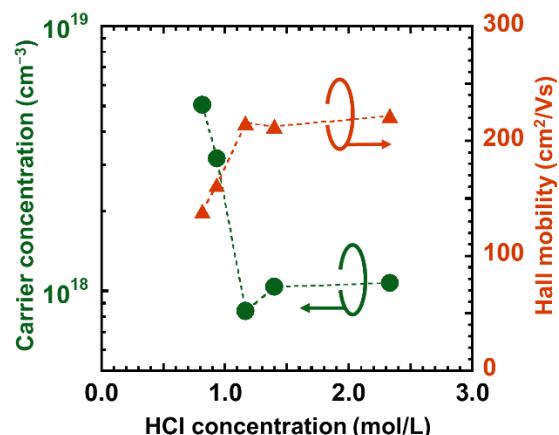


Fig. 3. Electrical properties of In_2O_3 films at room temperature as a function of HCl concentration.