

# Mist CVD 法による $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成長に及ぼす 原料溶液混合経過時間の影響

## Impact of aging variation of prepared source solution on growth of $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by mist CVD

山本 拓実<sup>1)</sup>

指導教員 山口 智広<sup>2)</sup>

研究協力者 田口 義士<sup>1)</sup>, 永井 裕己<sup>2)</sup>, 関口 敦<sup>3)</sup>, 尾沼 猛儀<sup>2)</sup>, 本田 徹<sup>2)</sup>, 佐藤 光史<sup>2)</sup>

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 先進工学部 応用物理学科 3) 工学院大学 教育支援機構

キーワード： Mist CVD 法, 結晶成長,  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 成長メカニズム, 溶液混合経過時間

### 1. 背景

アモルファスや多結晶の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系材料は、フラットパネルディスプレイや太陽電池の透明導電性酸化物として広く用いられてきた<sup>[1]</sup>。しかし、近年では単結晶の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にも研究の関心が向けられている。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造には、体心立方晶のビクスバイト型(c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と菱面体晶のコランダム型( $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が存在することが知られている。中でも、 $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は準安定相でありながら、Mist CVD 法により成長可能であり、また、得られた $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶を用いて MOS 電界効果トランジスタの動作が報告され、新しいデバイス応用にも期待されている<sup>[2]</sup>。

Mist CVD 法は、溶液ベースの成長手法であり、前駆体溶液として主にアセチルアセトンを配位子とする金属錯体を塩酸により超純水に完全溶解させたものを用いる。この溶液を超音波振動子（周波数：2.4 MHz）を用いて 3μm 程度の粒子径のミスト状態にし、酸素や窒素等のキャリアガスを用いて高温にした電気炉内に導入し熱分解反応、化学反応を起こして石英管内に設置したサンプル台において基板に製膜を行う。

Mist CVD 法は大気圧下での成長が可能であるため、簡易的な装置構成かつ低コストで導入負荷の

少ない成長法であり<sup>[3]</sup>、様々な酸化物半導体単結晶膜が実現されている。

先行研究において、溶液中の塩酸が結晶成長に影響を与えることや<sup>[4]</sup>、アセチルアセトナート錯体が結晶成長を促進する<sup>[5]</sup>といった報告がなされているが溶液中の反応を含めその成長メカニズムのほとんどが解明されていない。

そこで、本研究では Mist CVD 法による $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成長における原料溶液中の反応理解を目的として、溶液の混合経過時間が成長に及ぼす影響を調べた。

### 2. 実験方法

Mist CVD 法を用いて(0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の成長を行った。原料には、インジウムアセチルアセトナート In(acac)<sub>3</sub>および濃度 36% の塩酸をそれぞれ 0.05 mol/L, 1.2 mol/L になるよう混合した。この時、塩酸と In(acac)<sub>3</sub>の経過時間を 0~25 日の間で変化させた。その後、超純水を加え調整し、この原料溶液 100 mL を成長に使用した。成長条件は、成長温度 550°C, キャリア(O<sub>2</sub>)ガス流量 5.0 L/min. 希釀(O<sub>2</sub>)ガス流量 0.5 L/min. で 60 分間成長した。評価方法には、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察、X 線回折(XRD)による結晶構造解析を行った。また、UV-

Vis を用いて成長に使用した溶液の吸光度測定を行った。

### 3. 結果と考察

原料溶液の混合経過時間によって成長させた  $\text{In}_2\text{O}_3$  膜の表面 SEM 像を図 1 に示す。混合経過時間が長くなるほど三次元成長が促進されることが確認された。図 2 に混合経過時間ごとの XRD  $2\theta-\omega$  測定結果を示す。溶液の混合経過時間が 0~7 日では  $\alpha\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$  の単層成長が確認された。一方、25 日後では  $c\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$  が支配的に成長した。成長で使用した溶液の吸光度測定結果を図 3 に示す。経過時間が長くなるほど吸光スペクトルは長波長側にシフトし、波形の変化が確認された。溶液中に共役結合を持つ有機物が存在するとき、長波長側にピークが現れることが報告<sup>[6]</sup>されており、今回の結果はアセチルアセトナート由来の共役系を持つ有機物の生成が起因していると考えられる。また、図 1 の成長様式の変化や図 2 の結晶構造の変化は、これらの有機物が結晶成長に影響を与えると考えられる。

### 4. 結論

本研究では、Mist CVD 法による  $\alpha\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$  成長における原料溶液中の反応理解を目的として、溶液の経過時間に着目して実験を行った。溶液の混合経過時間変化に伴い、溶液中にアセチルアセトナート由来の有機物が生成されたと考えられ、これらの有機物が成長に影響を与えると考えられる。

### 5. 参考文献

- [1] B. G. Lewis and D. C. Paine, MRS Bull. 25, 22 (2000).
- [2] K. Kaneko *et al.*, Appl. Phys. Exp. 8, 095503(2015).
- [3] T. Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FF08 (2014).
- [4] T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Exp. 13, 075504 (2020).
- [5] K. Uno *et al.*, Appl. Phys. Lett. 177, 052106 (2020).
- [6] 斎藤 一夫, 吸光度法の基礎的考察 錯体化学の立場から (1971)

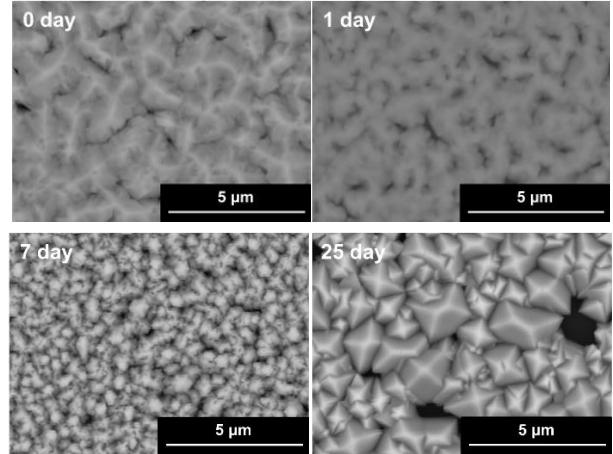


図 1 溶液混合経過時間ごとの表面 SEM 像。

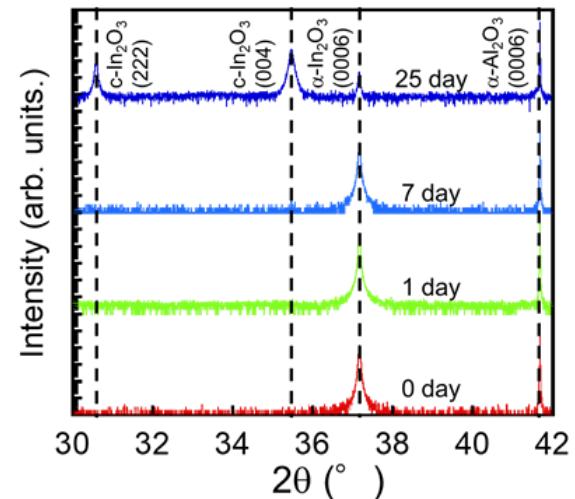


図 2 混合経過時間ごとの  $2\theta-\omega$  測定結果。

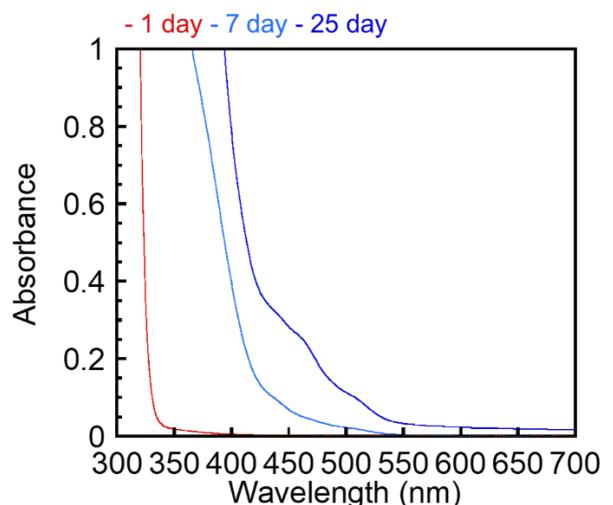


図 3 溶液混合経過時間を変えた原料溶液の吸光度測定結果。