

Mist CVD を用いた GTO 薄膜成長における Sn ドープ量変化の影響

Impact of varying amount of Sn doping on growth of GTO thin films by Mist CVD

山田琴乃¹⁾

指導教員 山口智広^{2,3)}

研究協力者 山田梨詠³⁾, 尾沼猛儀^{2,3)}, 本田徹^{2,3)}, 永井裕己^{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 先進工学部 応用物理学科

2) 工学院大学院 工学研究科 電気・電子工学専攻

キーワード : Ga₂O₃, GTO, Mist CVD, ドープ, 低抵抗

1. 背景

現在, スマートフォンのディスプレイ, 太陽電池の電極などで, 透明導電膜が使用されている。透明導電膜の主流となる材料は, ITO (Indium Tin Oxide)である[1]。しかし, ITOは深紫外領域に対応していない。深紫外領域に対応するバンドギャップエネルギーは5 eV以上である[2]。我々は, 深紫外領域に対応するワイドバンドギャップ酸化物半導体材料の1つである酸化ガリウム(Gallium Oxide)に注目している。

酸化ガリウムは, 6個の結晶構造を持つ酸化物半導体である[3]。コランダム構造の α -Ga₂O₃は, 熱的に準安定相であるが, バンドギャップエネルギーは約5.3~5.6 eVとGa₂O₃の構造の中でも最も大きい値をとる[4]。ただし, 不純物をドープしていない α -Ga₂O₃は抵抗率が高く, ほとんど導電性がない。そのため本実験では導電性の制御に向けて, Snのドーピングに着目した。コランダム構造のGTO (Gallium Tin Oxide)は, Mist CVD法(Mist Chemical Vapor Deposition)による成長が報告されている[5]。

Mist CVD法のGa₂O₃成長では, 原料溶液として, 金属粉末, 超純水に少量の塩酸を用いて調整する。超音波振動子によりこの原料溶液を霧状にし, キャリアガスによって反応炉へ運び, 熱分解によって反応させる[6]。

現在, 透明導電膜として使用されているITOの抵抗率は約 10^{-4} Ω·cmである[7]。しかし, GTOの抵抗率は, 2.0×10^{-1} Ω·cmと透明導電膜に応用するには抵抗を下げる必要がある[8]。

本実験では, ガリウムアセチルアセトナート[Ga(C₅H₇O₂)₃]を用いた溶液に, 塩化すず(II)二水和物[SnCl₂·2H₂O]を用いた溶液の量を変化させて調整した。Mist CVD法による低抵抗GTO薄膜成長に向け, Sn溶液量の変化による影響を検討した。

2. 実験方法

Mist CVD法により, (0001) α -Al₂O₃基板上にGTO薄膜を1時間かけて成膜した。原料溶液にはガリウムアセチルアセトナート[Ga(C₅H₇O₂)₃], 超純水を用い0.05 mol/Lになるように調整し, 塩酸0.10 mol/Lを混合した。またドープ材料として塩化すず(II)二水和物[SnCl₂·2H₂O], 超純水を用い0.05 mol/Lになるように調整し, 塩酸0.05 mol/Lを混合した。Snの溶液を0, 0.4, 0.5, 0.6 mol%となるように変化させた。成長条件は, 成長温度450°C, キャリアガス, 希釀ガスには窒素ガスを用い, それぞれのガス流量を3.0 L/min., 0.5 L/min.とした。評価方法には, X線回折(X-ray Diffraction: XRD)θ-2θ測定による結晶構造解析, ホール効果測定(Hall effect measurement)によるキャリア密度および抵抗値測定を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に Sn の溶液を 0, 0.4, 0.5, 0.6 mol% となるように変化させたときの XRD の θ -2 θ 測定結果を示す。どのサンプルにおいても α 相が主体的に成長していることがわかった。0.6 mol% のときは ε 相の混入が見られた。このことから、Sn の溶液量を増やすことにより、結晶相制御への影響があることが分かった。

Fig. 2 にキャリア濃度の Sn 溶液量依存性を示す。0 mol% のときは抵抗が高く、測定できなかった。また、Sn の溶液量を増やすことでキャリア濃度が増加することを確認した。このことから、Sn の溶液量を増やすことで膜中に取り込まれる Sn 量が増加し、かつ、Sn がドナーとして機能していると言える。

Fig. 3 に抵抗率の Sn 溶液量依存性を示す。Sn 溶液量が 0.4 mol% の時、報告値[8]を下回る $1.1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を達成した。ただし、Sn 溶液量増加に伴うキャリア濃度増加の一方で、抵抗値は Sn の溶液量を増やすことで増加した。

以上の結果より、低抵抗 GTO 薄膜を実現するためには Sn 量の精密制御が求められると言える。

4. 結論

Mist CVD 法により、(0001) α -Al₂O₃ 基板上に Sn の溶液量を変化させた GTO 薄膜を 1 時間成膜した。 θ -2 θ 測定結果から、Sn の溶液量の変化によらず、どのサンプルにおいても α 相が主体として成長することが分かった。また、Sn の溶液量を増やすことにより、 ε 相が混入することが分かった。ホール測定結果から、Sn をドープすることにより報告値を下回る $1.1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ を達成した。ただし、Sn の溶液量をわずかに増やすことにより抵抗率の増加を確認した。低抵抗 GTO 薄膜実現のために Sn 量の精密制御が求められる。

参考文献

- 1) S. Takaki, J. Vac. Soc. Jpn. **50**, 2 (2007).
- 2) 岩坪聰, 富山県工業技術センター技術情報, **95**, 2, (2004).

- 3) K. Kaneko *et al.*, J. Mater. Sci. Jpn. **65**, 631 (2016).
- 4) F. P. Sabino *et al.*, PHYSICAL REVIEW **B90**, 155206 (2014).
- 5) A. Segura *et al.*, Phys. Rev. Materials. **1**, 024604 (2017).
- 6) 川原村敏幸, 京都大学大学院 博士論文 (2008).
- 7) 樋口靖, 液晶ディスプレイ用透明導電膜 **43**, 103 (1992).
- 8) E. Chikoidze *et al.*, J. Appl. Phys. **120**, 025109 (2016).

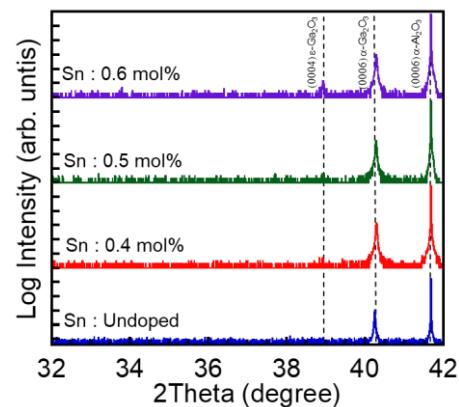


Fig. 1 Sn の溶液量を変化させた際の XRD θ -2 θ 測定結果。

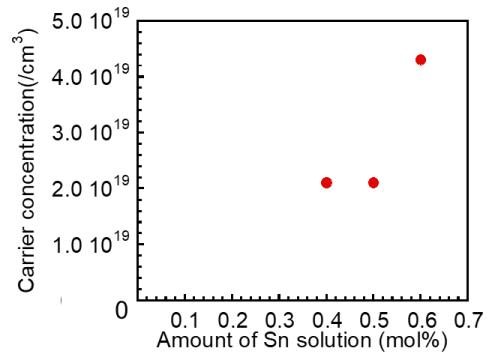


Fig. 2 Sn の溶液量とキャリア密度の関係。

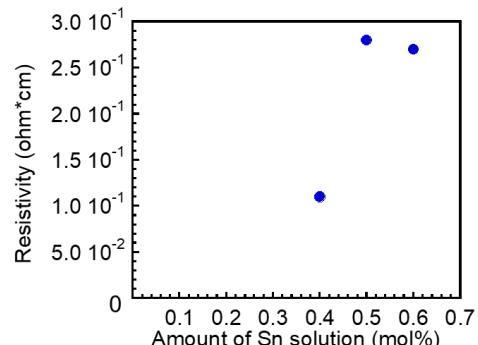


Fig. 3 Sn の溶液量と抵抗の関係。