

ミスト CVD 法による SnO_x 薄膜の成長と酸化数制御Growth of SnO_x thin films by mist chemical vapor deposition and its ionic valence control

○ 中村 幸, 宇野 和行, 田中 一郎 (和歌山大システム工)

○ Sachi Nakamura, Kazuyuki Uno, and Ichiro Tanaka (Wakayama University)

E-mail: s173044@center.wakayama-u.ac.jp, kuno@sys.wakayama-u.ac.jp

【はじめに】 Sn(II) の酸化物である SnO は酸化物半導体の中でも p 型導電性を示すことが分かっており, ドナー不純物添加や SnO_2 との異種接合による酸化物 pn 接合が形成可能である [1]。スズ酸化物では SnO_2 が安定構造であることから, Sn の価数を制御して酸化膜を作製することが重要となる。酸化膜形成時の Sn の価数制御は, パワーデバイス材料として注目を集めている酸化ガリウム (Ga_2O_3) へのドナー不純物添加技術にとっても重要である。

今回我々は, ミスト CVD 法を用いて SnO と SnO_2 の作製制御を試みた。ミスト CVD 法では, 原料金属の水酸化物が脱水することで酸化膜が得られるというモデルを報告済みである [2]。そこで pH 制御して水酸化物を導入した塩化スズ (II) 水溶液を用い, キャリアガスに窒素を用いると SnO が, 酸素を用いると SnO_2 が作製できることを見出したので報告する。加えて, この技術を用い, Ga_2O_3 への Sn ドーピングも試みたので報告する。

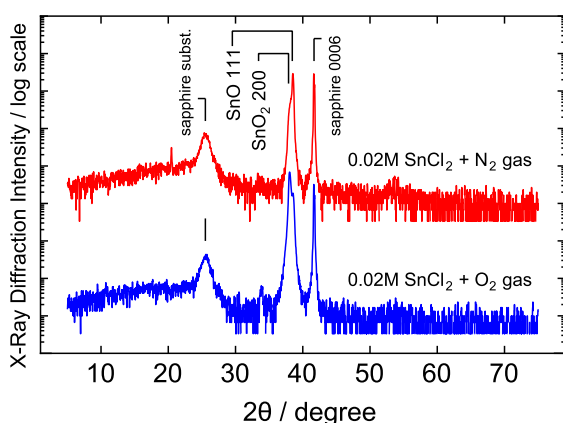
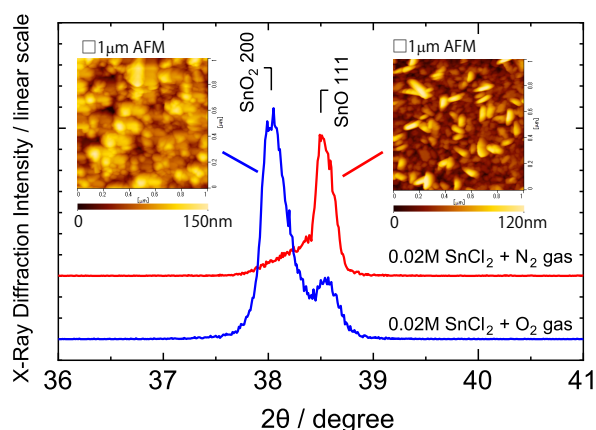
【成長方法】基板には c 面サファイア基板を用いた。 SnO_x の成長は, 0.02M の塩化スズ (SnCl_2) 水溶液にアンモニア水を加えて pH 調整したものを原料水溶液とし, 1.6MHz の超音波振動子を備えたミスト発生装置を用いて行った。 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ の成長には, 金属ガリウムを塩酸に溶解させて 3-4M としたものを 0.02M に薄めて原料水溶液とし, Ga 源と Sn 源を個別にミスト化して作製を行った。

【結果と考察】基板温度 400°C 程度で 20 分間の成長を行ったところ, pH<7 の Sn 源水溶液では SnO_x の成長は認められず, pH>7 にすることで SnO_x が得られた。X 線回折測定結果を図 1, 2 に示す。得られた薄膜は SnO と SnO_2 が混在しており, 図 1 から $\text{SnO}(111)$ または $\text{SnO}_2(200)$ にほぼ単一に配向した薄膜であった。図 2 に示した XRD 回折測定結果から, キャリアガスに N_2 を用いると SnO 111 ピークが優勢で, O_2 を用いることによって SnO_2 200 ピークが優勢となっていることが分かる。キャリアガスに N_2 を用いても SnO_2 が混在することの理由には, SnCl_2 中の不純物や水に含まれる溶存酸素の影響, 配管からの酸素 (空気) 侵入が考えられる。 N_2 を用いた場合の成長速度は 5-10 nm/min 程度であるが, O_2 を用いた場合には 40-50 nm/min 以上に増大する。これは SnO の熱分解が影響していると考えている。

次に, Ga_2O_3 への Sn ドーピングを実施した。pH<7 とした Sn 源水溶液では導電性膜を得ることはできず, pH>7 としたキャリアガスに N_2 を用いた場合に薄膜の一部に導電性が, キャリアガスに O_2 を用いた場合に薄膜の全体に導電性が得られた。

以上から, ミスト CVD 法における SnO_x 成長および Sn^{4+} ドーピングでは, 水酸化スズの形成および酸素ガスによる価数制御が重要であることが分かった。導電特性などの詳細については当日報告する。

【参考文献】 [1] Y. Ogo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 032113 (2008). [2] K. Uno *et al.*, APEX**10**, 015502 (2017),

図 1: SnO_x 薄膜の広域 X 線回折測定結果図 2: SnO_x 薄膜の X 線回折測定結果