

塩化物系ガリウム希薄水溶液による α 型酸化ガリウム薄膜のミスト CVD 成長 (II)

Growth of α -Ga₂O₃ thin films using chloride-based dilute gallium source solutions by mist chemical vapor deposition (II)

○ 宇野 和行, 松本 一寿, 田中 一郎 (和歌山大システム工)

○ Kazuyuki Uno, Kazutoshi Matsumoto, and Ichiro Tanaka (Wakayama University)

E-mail: kuno@wakayama-u.ac.jp

【はじめに】 α 型酸化ガリウム (α -Ga₂O₃) は 5.6 eV の禁制帯幅をもつことが報告されている酸化物半導体であり [1]、他のコランダム系の酸化物半導体と混晶や異種接合を形成できることから注目が集まっている [2]。ミスト CVD 法は、水溶液をドライミスト化して成長表面に原料供給する大気圧 CVD 法であり、良好な結晶性をもつ α -Ga₂O₃ を 400-450°C 程度の成長温度で薄膜成長することができる [3]。我々は金属ガリウムを塩酸に溶解することで、液中の Ga イオン濃度を管理しやすい手法を提案した [4]。また、この手法により、成長速度を 0.56 nm/min にまで低減させることができることも報告した [5]。今回我々は、pH を制御することで成長速度がどのように変化するかを検討したので報告する。

【実験方法】原料溶液は、溶媒に脱イオン水、Ga 源に金属 Ga を塩酸に溶かし 3 M 程度としたものを用いた。これを調整して 0.4m -0.4 mol/L の濃度とし、さらにアンモニア水で pH を 4-7 程度に調整して成長を行った。基板温度は 400°C とし、基板には c 面サファイア基板を用いた。キャリアガスには窒素ガスを用いた。成長装置は横型炉にサファイア製のフローチャンネル型のサセプタを組み合わせた、ホットウォール型の装置構成で行った。

【実験結果】実験で得られた原料溶液中の Ga イオン濃度と成長速度の関係を図 1 に示した。[Ga]<0.1 M の領域で Ga イオン濃度と成長速度の線形性が確認でき、供給律速の成長となっていることが分かる。pH と成長速度の関係は解釈の難しいものとなった。pH 無調整の場合の pH は [Ga] の濃度の上昇とともに酸性側に変化し、Ga が水溶液中で完全電離している様子を伺わせる。pH を塩基側に倒していくと、pH=4 までは水溶液は無色透明で、pH=5 程度から水酸化物の生成と思われる白濁が観測される。白濁によるミスト供給量の低下は 0.04 M 以下ではほぼ無視でき、0.4 M で約 30% の低下にとどまった。我々は文献 [7] にて、酸化亜鉛 (ZnO) の成長が水酸化亜鉛の脱水によって成長するモデルを提案した。これが α -Ga₂O₃ にも当てはまるのであれば、水酸化物として供給することで、結晶成長速度は大きくなるはずであるがこれに反した結果となった。当日は、水溶液中の金属イオンの状態と高温になったときの水の状態を考慮しつつ、ミスト CVD 成長の成長機構について考察する。

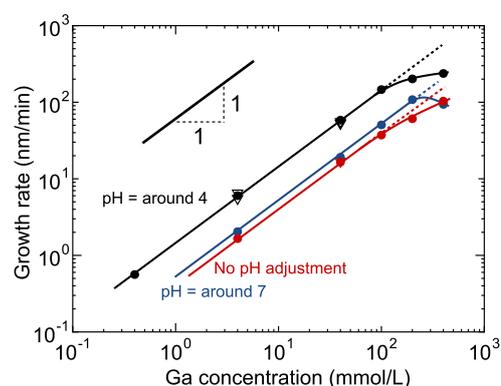


図 1: 成長速度の Ga イオン濃度と pH 依存性

【参考文献】 [1] A. Segura *et al.*, Phys. Rev. Mater. **1**, 024604 (2017), [2] 金子健太郎、「酸化物半導体の物性とデバイス応用」、材料 66 巻、58-65 ページ (2017), [3] Shinohara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7311 (2008), [4] S.Nakamura *et al.*, EMS36, We3-3 (2017), [5] K.Matsumoto *et al.*, 2018 秋季応用物理学会, 19p-PB8-2, [6] C.F.Baes, Jr. and R.E.Mesmer, “The Hydrolysis of Cations”, Krieger, 1976, [7] K.Uno, *et al.*, APEX10, 015502 (2017).