

アセチルアセトナート化した原料水溶液による α 型酸化ガリウム薄膜のミスト CVD 成長

Growth of α -Ga₂O₃ thin films by mist chemical vapor deposition using acetylacetonated Ga source solutions

○ 宇野 和行, 太田 茉莉香, 田中 一郎 (和歌山大システム工)

○ Kazuyuki Uno, Marika Ohta, and Ichiro Tanaka (Wakayama University)

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

【はじめに】酸化ガリウムの準安定相である 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る [1]。ミスト CVD 法は、原料水溶液をドライミスト化して成長表面に原料供給して行う大気圧 CVD 法であり、良好な結晶性をもつ α -Ga₂O₃ を 400-500°C 程度の成長温度で薄膜成長することができる [2]。我々は金属ガリウムを塩酸に溶解して塩化ガリウム水溶液を作製する方法を提案し [3]、その結果について報告を行ってきた [4-5]。今回は残留塩酸がほぼないとみなせる塩化ガリウム水溶液を用い、それをアセチルアセトナート (acac) 化した場合についての系統的な結果を報告する。

【実験方法】37%塩酸で作製した、3.92 M の塩化ガリウム水溶液を用い、ステップ構造が明瞭に見えるように前処理をした C 面サファイア基板を用いて α -Ga₂O₃ の成長を行った。水溶液の acac 化は、アセチルアセトンとアンモニア水をモル比で 1:1 に混合した NH₄acac 水溶液を加えることによって行った。[Ga³⁺]=0.02 M に固定し、これに 0.02, 0.04, 0.06 M の NH₄acac を加え、成長基板温度 T_s =400, 450, 500°C で 1 時間の成長を行った。試料は X 線回折測定による α 相の確認と AFM 観察、分光エリプソによる膜厚評価を行った。不純物濃度の評価のための SIMS 測定と、 α -Ga₂O₃ の酸素原子の起源を明らかにするための酸素同位体水 H₂¹⁸O を用いた成長と SIMS 測定も行った。

【結果と考察】塩化ガリウム水溶液は acac 化しないと六水和物であると見なせる。このときの成長速度はほぼゼロであったが、NH₄acac を加えて acac 化を進めると成長レートが増大することが確認できた (図 1)。この傾向は、Ga³⁺ と Hacac の平衡定数から計算できる acac 化された Ga イオン濃度のトレンドと一致する。AFM 測定から得られた RMS 値は成長温度が高くなるほど平坦化する傾向が得られ、成長温度 500°C では 0.6-0.7 nm 程度になった (図 2)。これは基板表面の RMS 値の約 10 倍である。以上の結果は、acac 化により結晶表面の原子配列情報を参照した成長が生じやすくなったことを意味しており、準安定相の結晶成長を行う上で原料溶液の錯体化がエピタキシャル成長に重要な役割を担うことを示唆するものである。

[NH₄acac]=0.6 M 添加した成長温度 500°C の試料を SIMS 測定したところ (図 3)、炭素不純物は $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度、添加量 0.2 M のときは $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と 1/3 となり、acac 添加量とほぼ比例した。溶媒に H₂¹⁸O を導入し、[NH₄acac]=0.6 M 添加した上で、N₂ および O₂ ガスを用いて成長を行ったところ、 α -Ga₂O₃ 中の ¹⁸O/¹⁶O 比は溶媒である水中の存在比と一致した。これは、膜中の酸素の起源は水であり、成膜反応が Ga-OH からの脱水反応であることを示唆している。この結果は酸化亜鉛で検討したとき [6] と同様であった。

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金 No.18K04958 によって行われた。【参考文献】[1] A. Segura *et al.*, Phys. Rev. Mater. **1**, 024604 (2017), [2] Shinohara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 7311 (2008), [3] S. Nakamura *et al.*, EMS36, We3-3 (2017), [4] K. Matsumoto *et al.*, 2018 秋季応用物理学会, 19p-PB8-2, [5] K. Uno *et al.*, 2019 秋季応用物理学会, 21p-B31-1, [6] K. Uno, *et al.*, APEX10, 015502 (2017).

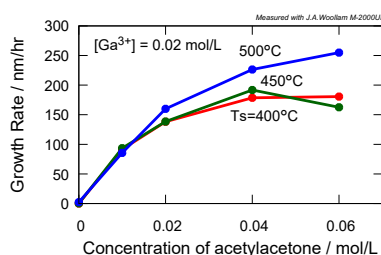


図 1: acac 添加量と成長速度

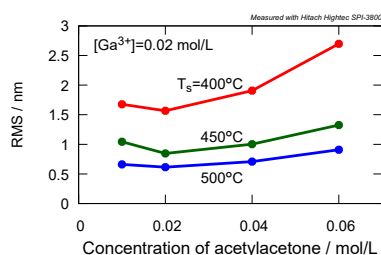


図 2: acac 添加量と表面平坦性

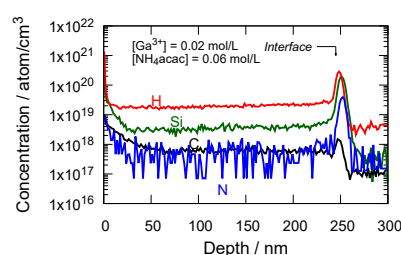


図 3: 不純物 SIMS 解析結果