

ミストCVD法における原料水溶液の錯化と α 型酸化ガリウムの高温成長 Complexation of precursor solution and high-temperature growth of alpha-Ga₂O₃ in mist-CVD

太田 茉莉香, 宇野 和行

Marika Ohta and Kazuyuki Uno

E-mail: s216037@wakayama-u.ac.jp, kuno@wakayama-u.ac.jp

【はじめに】 酸化ガリウム(Ga₂O₃)は結晶多型をとり現在 α 、 β 、 γ 、 δ 、 κ の5つの多型が存在することが知られている。六方晶系コランダム構造をとる α 型酸化ガリウム(α -Ga₂O₃)は、準安定相であり、5.6 eVの禁制帯幅をもつ半導体材料である[1]。原料水溶液をドライミスト化してキャリアガスで輸送し、結晶成長を行うミストCVD法を用いることでc面サファイア(α -Al₂O₃)基板上に薄膜成長が可能である[2]。また α -(AlGa)₂O₃混晶と組み合わせてヘテロ接合を作製することで、深紫外領域の光デバイス応用が期待される。我々は α -Ga₂O₃および α -(AlGa)₂O₃混晶のミストCVD法の成膜メカニズムとして、金属イオンのアセチルアセトナート(acac)配位子と基板表面のヒドロキシ基との配位子交換が α 相の成長に大きく関与していること、およびAlGaO混晶成長中のAl原子の再脱離反応が450-500°C間に起こることを報告した[3,4]。今回はミストCVD成長において450°C以上の高温で α -Ga₂O₃を成膜し、高温でのエピタキシャル成長性について検討を行ったので報告する。

【実験手法】 原子層ステップ構造がAFMで明瞭に観察できるように前処理したc面サファイア基板上に、塩化ガリウム水溶液を原料水溶液としてミストCVD成長を行った。原料水溶液はGaイオン濃度を[Ga³⁺]=0.02 Mとし、アセチルアセトン(Hacac)を0.06 M加えてアセチルアセトナート(acac)化したものと、35%塩酸を1 vol%加えてクロロ錯体化した2種類を用意した。これらの原料水溶液を用いて、成長基板温度Ts=450°C以上で1時間の成長を行った。結晶相の評価にはX線回折(XRD)測定およびAFM測定を用いた。

【結果と考察】 図1より、クロロ錯体化した原料水溶液を用いて成長した場合には、700°Cまでは α 相のピークのみが確認でき、800°Cになると β 相のピークが確認された。これらは神野氏らの報告[5]と類似の結果である。しかし500°C以上で膜厚が小さくなっている。図2(a)より、acac化した原料水溶液を用いた場合、600°Cまでは α 相のピークのみが確認でき、650°C以降の高温で κ 相や β 相など α 相より安定な結晶相のピークが見られた。温度上昇と共に平坦性は増し、600°Cのときに表面平坦性を表すRMS値は0.353nmと最も小さく、平坦であった(図2(b))。また650°C以降では κ 相や β 相が表れ平坦性は悪化するものの、高温でも膜厚の低下は小さかった。以上よりacac化することで、およそ650°C以上でエピタキシャル成長性は失われていくものの、結晶成長速度はクロロ錯体化した場合と比較して維持されている。これはacac配位子に基づく結晶成長機構[3]が高温でも生じていることを示唆している。

【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] K.Uno *et al.*, Appl. Phys. Lett. **117**, 052106 (2020). [4]太田ら、2021年春季応物 17p-P06-3. [5]神野 莉衣奈, 'Study on Growth of High Quality Corundum Gallium Oxide on Sapphire Substrates' 京都大学博士論文(2020).

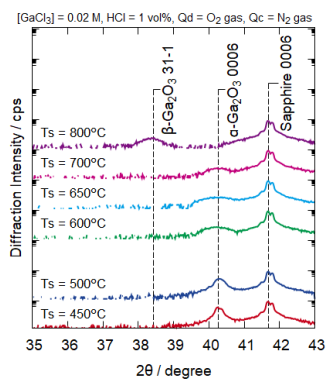
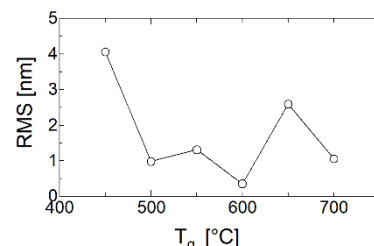
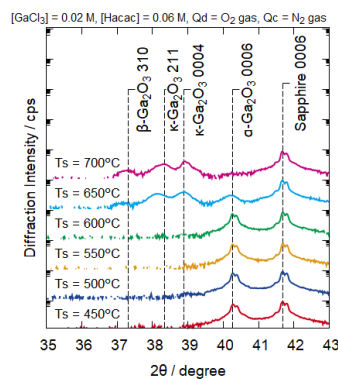


図1: HClで錯化したGaOのXRD測定結果



(b)

図2: Hacacで錯化したGaO (a) XRD測定結果 (b) RMS値と成長温度の関係