

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04657

研究課題名(和文) 水溶液法による酸化ガリウムエピタキシャル層の低温直接形成

研究課題名(英文) Direct fabrication of Gallium oxide epitaxial layers by a low-temperature aqueous solution method

研究代表者

我田 元 (Wagata, Hajime)

明治大学・理工学部・専任准教授

研究者番号：40633722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：(NH₄)₃GaF₆を使用した水溶液法により、Ga₂O₃エピタキシャル層の低温形成を試みた。回転式フローリアクターを用いて、温度、pH、ホウ酸濃度等の実験条件を変化させて成膜を試みたが、六角柱状のGa₂O₃結晶からなる膜が得られ、Ga₂O₃膜を直接形成することは困難であった。Ga₂O₃膜は熱処理によりGa₂O₃膜に変換可能であったが、H₂Oの脱離により多数の気孔が生じた。一方で、適切な成膜条件を選択することで、これまで報告の無い柱状Ga₂O₃結晶が密集に配列した薄膜が得られるとわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水溶液法によるガリウム化合物合成では一般にGa(NO₃)₃が原料として使用されるが、本研究では(NH₄)₃GaF₆を使用した。これは反応経路が変化や成長制御により、Ga₂O₃が直接形成されることを期待したためである。結果として、Ga₂O₃の直接形成に至らなかったものの、(NH₄)₃GaF₆の使用によりGa₂O₃の結晶形状が変化することを見出し、これは結晶成長分野に寄与すると考えている。また、ワイドバンドギャップ半導体として期待されるGa₂O₃の高結晶性の密集膜が得られたため、今後はGa₂O₃の電子物性制御による半導体デバイス応用を検討する予定である。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of Ga₂O₃ epitaxial layers at a low temperature by an aqueous solution method using (NH₄)₃GaF₆ was investigated. Prepared films consisted of hexagonal columnar Ga₂O₃ crystals, and direct formation of Ga₂O₃ was not achieved. Although the Ga₂O₃ films were converted into Ga₂O₃ films by heat treatment, many pores were generated in the films due to the desorption of H₂O. In addition, we found that the above method enable us to fabricate films consisting of densely arranged columnar Ga₂O₃ crystals, which are expected as a potential wide band gap semiconductor.

研究分野：無機材料工学、無機化学、結晶化学

キーワード：酸化ガリウム 水溶液法 Chemical Bath Deposition エピタキシャル層 ヘキサフルオロガリウム酸アンモニウム オキシ水酸化ガリウム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

パワーデバイス材料としては従来シリコン(Si)が使用されていたが、高性能化の要求により様々な次世代材料が研究・開発されている。次世代材料としては炭化ケイ素(4H-SiC)、窒化ガリウム(GaN)、および酸化ガリウム(主に β -Ga₂O₃)が研究されている。中でも、 β -Ga₂O₃は、他材料よりも絶縁破壊強度の理論限界値が2倍以上高い($\sim 8 \text{ MV cm}^{-1}$)、Baligaの性能指数(Siを1とする)が ~ 3000 程度と他材料の3倍 \sim 6倍と高い、単結晶育成技術が確立されており比較的安価に単結晶ウェハーを供給できる、などの利点があり、有望な次世代パワーデバイス材料として期待されている。 β -Ga₂O₃を利用したデバイス形成のためには、単結晶ウェハー上への、低ドーピング濃度・低欠陥密度の β -Ga₂O₃エピタキシャル層形成が必要である。高品質な β -Ga₂O₃エピタキシャル層は、有機金属化学気相蒸着法、ハライド気相蒸着法、分子線エピタキシーなどの気相法による作製のみが報告されており、いずれも650 \sim 1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度の基板加熱が必要とされている。これらの手法では、高エネルギーの気相状態と高温での基板加熱を利用しており、環境負荷の低減や、プロセスの低温化による消費エネルギー低減・低コスト化が課題である。特に、製造コストが高いと、Si製パワーデバイスを超える性能があったとしても、社会的な普及は限定的となると考えられる。例えば、4H-SiCを利用したショットキーバリアダイオード(SBD)は、Siを用いたSBDを置き換える高耐圧SBDとして市場を獲得しつつあるが、製造コストの課題から、普及の進まない分野も多くある。電子機器への応用拡大と社会全体でのエネルギー消費低減を見据えると、低コストでの β -Ga₂O₃エピタキシャル層の大気圧下、低温でのエピタキシャル層形成技術の確立は必要不可欠であると考えられる。そこで、本研究では、 β -Ga₂O₃エピタキシャル層の低温形成を目的とし、水溶液中での反応場を利用した成膜(水溶液法)により、成長温度の大幅な低減を試みる。

2. 研究の目的

本申請研究では、次世代パワーデバイス用材料のひとつとして期待される β -Ga₂O₃エピタキシャル層を水溶液法により形成することを目的とする。通常、 β -Ga₂O₃層は500 $^{\circ}\text{C}$ \sim 1000 $^{\circ}\text{C}$ の高温かつ高真空を利用する気相法で作製される。それに対し、低温・低温エネルギー、かつ大気圧を利用する水溶液法での β -Ga₂O₃層形成が可能となれば、環境負荷の低減だけでなく、製造コスト低減により β -Ga₂O₃の普及への一助となると考えられる。本申請研究では、水溶液中での結晶成長手法であるNon-Seed CBD (Chemical Bath Deposition、化学浴堆積)法を使用し、100 $^{\circ}\text{C}$ 以下で β -Ga₂O₃層エピタキシャル層の作製を目指す。

3. 研究の方法

低温での溶液成膜法には多くの種類があるが、100 $^{\circ}\text{C}$ 以下での水溶液成膜法としてはCBD法が有効である。CBD法とは、金属塩の溶解した水溶液にアミン類を加え、加熱などにより水酸化物や酸化物の生成反応を促進させ、それらの微粒子を合成したり、基板上に薄膜を形成する手法である。通常のCBD法での成膜は、水溶液中に浸漬した基板上に目的物質の薄膜を堆積させるため、基板上には核生成を進行させるために、目的物質からなるシード層を形成することが必須であり、シード層の形成に高温が必要な点や多段階プロセスとなる点が課題とされている。また、不均一核生成を優先的に進行させる必要があるため、過飽和を低く維持する必要があり、成膜速度が非常に遅い(\sim 数 nm min^{-1})ことも欠点である。

これらの CBD 法における課題を克服するため、本研究では Non-Seed CBD 法⁽¹⁾を用いた。この手法では、金属塩水溶液とアミン類および添加剤などを含む水溶液を回転式フローリアクター内に流し入れて反応させる。容器内には基板を設置可能な加熱ステージがあり、加熱による化学反応(主に金属塩の加水分解反応)が基板表面でのみ進行する。そのため、従来の CBD で必須となる基板上へのシード層形成が必要無く、直接基板上に成膜可能である。また、ステージが回転し、溶液は常に供給されるため、成膜速度は非常に速い(ZnO では $> 100 \text{ nm min}^{-1}$)という利点がある。

ガリウム塩としてはヘキサフルオロガリウム酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$)を使用することとした。一般的に入手可能な塩化ガリウムや硝酸ガリウムなどの水溶性ガリウム塩では、pH 変化により難溶性のゲル状水酸化物沈殿が急速に形成されると考えられる。そのため、 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ をフッ化物イオンの補足剤であるホウ酸存在下で加水分解させることで、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が形成可能になると考えた。これまでに金属のアンモニウムフッ化物塩からの種々の酸化物膜(SnO_2 、 TiO_2 など)作製については多数の報告があり、⁽²⁾同様の反応経路で $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ が生成することを期待した。以上を踏まえ、本研究では(1)ヘキサフルオロガリウム酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$)の合成と、(2)Non-Seed CBD 法によるガラス基板上への Ga_2O_3 成膜を実施した。

4. 研究成果

(1) ヘキサフルオロガリウム酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$)の合成

$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ は申請者の調査した限りでは商業的に販売されていないため、既報の金属アンモニウムフッ化物塩の合成方法をもとに合成を試みた。水相合成⁽³⁾、蒸発乾固法⁽⁴⁾、メカノケミカル法⁽⁵⁾、およびメタノール相合成⁽⁶⁾を検討した。このうち、水相合成、蒸発乾固法、およびメタノール相合成では、XRD パターンより $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ が単相で得られたことを確認した。メカノケミカル法では、主相として $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ が生成したものの、同定不可の不純物相も生成した。XRD 単相の試料のうち、水相合成で得られた試料は、蒸留水に溶解したところ白濁したため、成膜には不相当と判断した。一方、蒸発乾固法およびメタノール相合成で得られた試料は、水に溶解しても白濁せず肉眼では透明なままであった。そのため、蒸発乾固法およびメタノール相合成のうち、合成時間が短く、収率の良いメタノール相合成を選択することとした。

$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ と NH_4F は、それぞれのモル比が 1 : 18 となるように秤量し、合計モル数を 0.95 mol とした。 NH_4F を三口フラスコに入れ、メタノール 180 mL を加えて溶解させた後、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ を加え、密閉下で攪拌させた。生じた沈殿を回収し、再度メタノール中に分散して洗浄した。洗浄後の沈殿を 100°C 、72 h 乾燥させ、試料を得た。

得られた試料の XRD パターンより、 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ が単相で得られたとわかる(図 1)。得られた $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ 中の Ga 量を定量するため、試料を白金るつぼに入れて 700°C で 10 h 加熱して秤量形の Ga_2O_3 とし、質量減少率を測定した。その結果、試料中の Ga の質量パーセント濃度は 25.64 mass% であるとわかった。これは、 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ 中の Ga の理論質量パーセント濃度である 29.32 mass% に比べて小さい数値である。この主な原因は、不純物として NH_4F が含まれていることや、 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ の配位子 F^- の一部が、 OH^- や NO_3^- で置換されているためと考えられる。

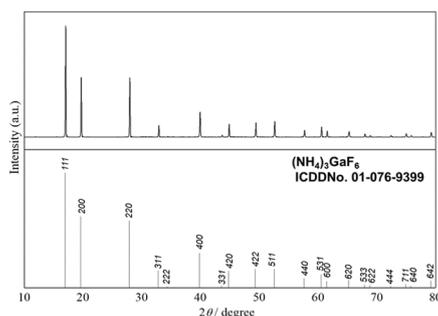


図 1. 得られた試料の XRD パターン

(2) Non-Seed CBD 法によるガラス基板上への Ga_2O_3 成膜

Ga 濃度が 20 mmol/L となるように $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ あるいは $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ を蒸留水に溶解させ、原料水溶液を調製した。また、ホウ酸 H_3BO_3 およびアンモニア水を蒸留水に加え、それぞれが所定の濃度となるように pH 調整水溶液を調製した。親水化したガラス基板を回転式フローリアクター内のヒーターに固定し、回転数 120 rpm、基板温度 90°C 、原料水溶液および pH 調整水溶液の各流量を 50 mL/min とし、30 分間成膜した。

$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ を原料として pH を変化させて作製した場合、pH = 6.50 では XRD に結晶相は確認されなかったが、pH = 7.20 ~ 9.28 では GaOOH が単相で生成し、さらに pH を上昇させた pH = 9.96 では結晶相が確認されなかった。SEM 画像から、pH=6.50 では密着性の悪い微粒子状の堆積物が確認され、pH = 9.96 では堆積物は確認されなかった。一方で、pH = 7.20 ~ 9.28 で作製した試料の表面 SEM 画像(図 2)には、六角柱状結晶が基板から成長している様子が確認された。特に、pH=8.80 では六角柱状結晶が比較的ち密に配列した膜構造となっていた。種々の Ga 濃度、成膜温度、および H_3BO_3 濃度を検討したものの、生成する結晶相は GaOOH であり、Ga 原料の変更では直接 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を生成させることは困難であることがわかった。一方で、Non-Seed CBD 法を採用することで、基板上での核生成が促進され、これまで報告の無い GaOOH の多結晶ち密膜を作製することが可能となった。 GaOOH は新奇のワイドバンドギャップ半導体としての可能性が報告されているため、今後はより一層のち密かと異種金属ドーピングと電子物性評価を行う予定である。

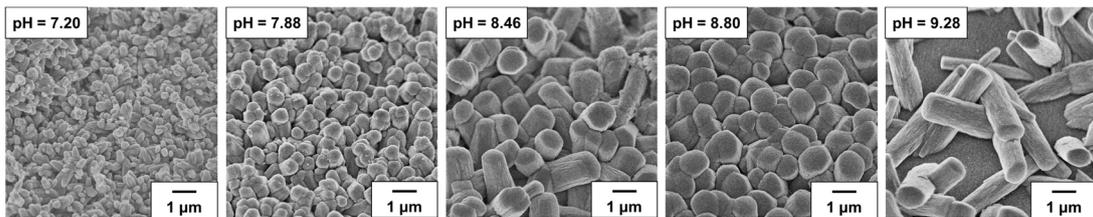


図 2. pH を変化させて作製した GaOOH 膜の表面 SEM 画像

得られた GaOOH 膜は熱処理によりその結晶相を Ga_2O_3 とすることが可能であった。 500°C 1 h での加熱では結晶相は $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単相となり、結晶表面や膜構造には変化は確認されなかった。一方で、 1100°C 1 h での加熱では結晶相は $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 単相となり、結晶表面には多数の気孔が確認された。これは GaOOH の分解に伴う H_2O の脱離によって生じたと考えられる。したがって、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ としては、パワーデバイスへの応用は困難であるものの、気孔形成による比表面積の増加が期待されるため、触媒やセンサーなどへの応用に適すると考えられる。

$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ を使用した際に観察された、六角柱状結晶は既存の GaOOH 結晶育成の研究では報告されたことのない形状であると考えられる。そこで、 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ の影響を調査するため、Ga 源を $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ とし、そのほかの実験条件を変化させずに成膜したところ、四角柱状の結晶が基板から多数成長した GaOOH 膜が形成した(図 3)。これは、四角柱状結晶は既報の GaOOH 結晶形状と同等の形状であり、六角柱状結晶とは異なった形状であった。したがって、六角柱状結晶の成長は、 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ に原因が

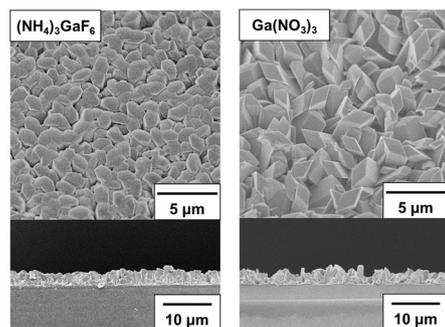


図 3 異なる原料で作製した GaOOH 膜の表面・断面 SEM 画像

あると言える。 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ は水溶液中ではほぼ NH_4^+ と GaF_6^{3-} に解離していると考えられるため、 GaOOH の特定の結晶表面へのフッ化物イオン F^- が特異吸着し、特定方向への成長を阻害して六角柱状結晶が形成されたと考えられる。今後は TEM などにより結晶方位を決定し、その結晶成長様式を考察する予定である。

<参考文献>

- (1) H. Wagata, N. Shioiri, Y. Tanaka, R. Yokogawa, A. Ogura, *CrystEngComm*, **24** (47), 8294-8302 (2022)
- (2) 例えば、H. Maki, Y. Okumura, H. Ikuta, M. Mizuhata, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 11964-11974 (2014)、Y. Saito, Y. Sekiguchi, M. Mizuhata, S. Deki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115** (12), 856-860 (2007) など
- (3) T. Krahl, M. Ahrens, G. Scholz, D. Heidemann, E. Kemnitz, *Inorg. Chem.*, **47** (2), 663-670 (2008)
- (4) I. N. Flerov, M. V. Gorev, M. L. Afanas'ev, T. V. Ushakova, *Phys. Solid State*, **44** (10), 1961-1966 (2002)
- (5) J. Lu, Q. Zhang, J. Wang, F. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (9), 1814-1816 (2004)
- (6) H. M. Haendler, F. A. Johnson, D. S. Crocket, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (11), 2662-2664 (1958)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 齊藤猛、我田元
2. 発表標題 (NH ₄) ₃ GaF ₆ を用いた CBD 法による酸水酸化ガリウム膜の作製と 熱処理による酸化ガリウム膜への変換
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------