

令和 3 年 8 月 20 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04958

研究課題名(和文) 高品質な α 型酸化ガリウム系薄膜による量子ヘテロ構造物性の研究

研究課題名(英文) Study on Properties of Quantum Heterostructures by Using High Quality alpha-type Gallium Oxide Thin Films

研究代表者

宇野 和行 (Uno, Kazuyuki)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号：90294305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、α型酸化ガリウム(α-Ga₂O₃)結晶の成長にミストCVD法を用いた。高品質な α-Ga₂O₃薄膜と α-(AlGa)₂O₃混晶薄膜、ヘテロ構造の作製を、結晶成長機構を明らかにしつつ実施した。その結果、以下の結果を得た。(1) α-Ga₂O₃および α-(AlGa)₂O₃混晶薄膜は、GaおよびAlイオンのアセチルアセトナート錯体化と配位子交換により生じる。(2) Alイオンの錯体化速度を定量的に明らかにした。(3) スズにメモリ効果があることを見出した。

今回の研究はヘテロ構造の作製には至らなかったが、それに必要な高い平坦性をもつ混晶膜を得る手法を結晶成長機構に基づいて実現できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義として主要なものは、検討されることが少なかった酸化ガリウム薄膜のミストCVD法の成長メカニズムが明らかになったことである。さらに、AlGaO混晶薄膜でも同じ成長メカニズムをもつことも示すことができた。また、Alのアセチルアセトナート錯体化の速度を定量的に評価したことは、新しい化学的な知見であるだけでなく、Alイオンを含む水溶液を使ってミストCVD成長を行うための重要な指針を与えるものである。

以上の研究成果は、カーボンゼロやSociety5.0を実現するためのパワーデバイスとして期待される酸化ガリウムの応用にも重要な知見を与えるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, mist CVD method was used for the growth of alpha type gallium oxide (alpha-Ga₂O₃) thin films. High quality alpha-Ga₂O₃ thin films, alpha-(AlGa)₂O₃ alloy thin films, and their heterostructures were prepared while clarifying the crystal growth mechanism. As a result, the following results were obtained. (1) alpha-Ga₂O₃ and alpha-(AlGa)₂O₃ mixed films are produced by their acetylacetonation of source solutions and ligand exchange mechanisms of Ga and Al ions. (2) The complexation rate of Al ions was quantitatively clarified. (3) We found that tin has a memory effect.

Although the present study did not carried out the fabrication of heterostructures, we were able to realize a method for obtaining the necessary alloy thin films with high flatness based on the crystal growth mechanism.

研究分野：半導体結晶成長

キーワード：α型酸化ガリウム ミストCVD法 結晶成長機構 錯体化速度

1. 研究開始当初の背景

酸化ガリウムは結晶多形をとる。最安定相は β 型で、本研究で対象とする α 型は準安定相である。 α 型酸化ガリウム ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) がサファイア基板上にミスト CVD 法で成長可能であるという報告は、2008 年に京都大学の藤田教授のグループからの論文が初出である。ミスト CVD 法は、金属イオンを含む水溶液を超音波振動子でドライミスト化し、キャリアガスで反応部にガスのように搬送して結晶成長する手法である。ミスト CVD 法についてはさまざまな酸化物薄膜が成長可能であることが同グループから報告されてきたが、成長機構についての議論は不十分であった。

私は論文情報のみから独自にミスト CVD 装置を立ち上げ、当初は硫化亜鉛の結晶成長を行った。結晶成長を実験的に検討した結果、水溶液から硫化物が生成する成長機構が、水溶液中の亜鉛イオンのクロロ錯化にあることを見出した。この知見から、酸化ガリウムのミスト CVD 成長でも、水溶液中の錯化状態が成膜機構に大きな影響を与えていると考えられた。

ヘテロ構造を作製するためには、界面の初期状態である結晶膜表面の平坦性がまず重要である。既報では、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の表面 AFM 像からは表面粗さを示す RMS 値は 1 nm 前後以下の報告がされているが、 $\alpha\text{-(AlGa)}_2\text{O}_3$ では Al 組成 0.55 のときに RMS 値が 9.07 nm と大きな値を示している。AFM 像からは表面に 50 nm 程度の凹凸が観測されており、ヘテロ接合の形成には適していないと判断される。 $\alpha\text{-(AlGa)}_2\text{O}_3$ は Al 組成が大きくなるほど基板との格子不整合度は小さくなり、結晶性は改善されるはずなのだが、現実には逆の結果が得られている。2016 年の神野らの報告(APEX 9, 071101 (2016))では超格子バッファの成長が報告されているが、AFM 像は示されていない。

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ へのスズドーピングは 2012 年と 2016 年に赤岩らが報告 (JJAP51, 070203 (2012), JJAP55, 1202BA (2016))を行っており、系統的な結果が示されている。しかし、現実に我々がスズドーピングを行うと、成長ごとに結果がばらついており、制御性に欠けていた。また、アンールするとドーピングの効果がなくなり失活することも実験的に分かっていた。

2. 研究の目的

この研究ではサファイア基板上に (1) $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ や $\alpha\text{-(AlGa)}_2\text{O}_3$ がミスト CVD 法でエピタキシャル成長する成長機構を明らかにすること、(2) 成長機構を明らかにすることで表面平坦性の高い成膜を行う条件はどのようなものになるのか、(3) スズのドーピングにおける問題点の抽出と解明を行うこと、(4) ヘテロ構造の作製を行うこと、の以上 4 点について研究を行うことを目的とした。今回の研究は(1)-(3)に留まり、(4)については検討することができなかった。

3. 研究の方法

結晶成長法はミスト CVD 法で行った。ミスト CVD 成長装置は一般的に販売されているガラス器具や超音波振動子を使い、オリジナルなものを作製した。成長温度やガス流量制御はコンピュータ制御で自動化し、実験プロセスができるだけ同一になるようにした。成長の際の原料水溶液は塩化ガリウム水溶液に対しては金属ガリウムを塩酸に溶かす手法で (特開 6793942 号)、塩化アルミニウム水溶液に対しては無水塩化アルミニウムを脱イオン水に溶かす方法で行った。アセチルアセトナート錯化は、調整して希薄化した塩化物水溶液にアセチルアセトンを加えて攪拌することによって行った。

水溶液のアセチルアセトナート錯化の評価は FTIR 測定で行った。しかし、水溶液であるため水の吸収ピークを低減することが重要なこと、測定再現性が高くないと時間的変化を追えないことから、ATR 法を用いて FTIR 測定を実施した。

表面の凹凸は AFM 測定で行い、結晶性や Al 組成の評価は X 線回折測定で行った。

4. 研究成果

(1) ミスト CVD 法における酸化ガリウムの結晶成長機構

塩化ガリウムの溶液濃度を $[\text{Ga}^{3+}] = 0.02 \text{ M}$ に固定し、アセチルアセトンを加えて錯化の度合いを制御して結晶成長を行った。ガリウム原子 1 個に対してアセチルアセトナート配位子は最大 3 配位するから、アセチルアセトンの最高濃度は 0.06 M となる。成長膜を分光エリプソメーターによって評価し、膜厚を求めた。図 1 はアセチルアセトン添加濃度と成長速度の関係で、アセチルアセトンの添加濃度が大きくなれば成長速度が大きくなることがわかる。図 2 はアセチルアセトンの添加濃度と水溶液中のアセチルアセトナート錯体の形成濃度を平衡定数から求めたものである。両者が一致することから、酸化ガリウムの成長はアセチルアセトナート錯化した酸化ガリウムによるものであることが分かった。

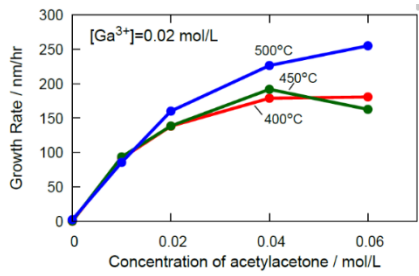


図1：アセチルアセトン添加濃度と成長速度の関係

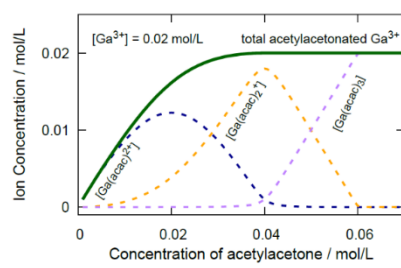


図2：アセチルアセトナート添加濃度と錯化の関係

次に、酸化ガリウム薄膜中の酸素の起源について実験的検討を行った。同位体酸素水 $H_2^{18}O$ を用いて成長を行い、SIMS 測定によって ^{16}O と ^{18}O の比を定量的に求めた。結果を図3に示す。この比は原料水溶液中に添加した比と一致した。念のためキャリアガスを酸素に変更して結晶成長を行ったが変化がないことから、酸化ガリウム薄膜中の酸素の起源は水であることが明らかとなった。

以上の結果を合わせると、酸化ガリウム薄膜の成長は、表面に水を起源とする水酸基が付着し、そこにアセチルアセトナート化した Ga 原子が接近して配位子交換することによって生じていることが推察される。この様子を図4に示した。

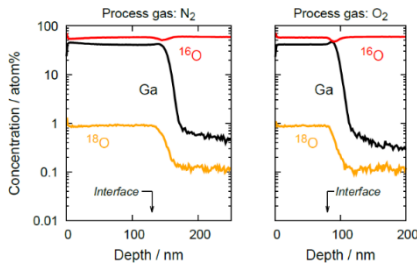


図3：酸素同位体水を使って成長したときの SIMS プロファイル

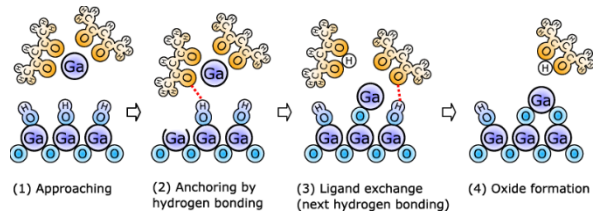


図4：アセチルアセトナート化したガリウムが配位子交換によって結晶成長するメカニズム

(2) 結晶成長温度と表面平坦性

アセチルアセトナート化したガリウム水溶液を用いて酸化ガリウム薄膜を成長し、結晶成長時の基板温度依存性と表面平坦性について調べた。図5に AFM 像を、図6に表面粗さの RMS 値の温度依存性を示した。図5の AFM 像からは、成長温度 $400^\circ C$ では丸い穴が存在している。原因は不明であるが、考えられるのは十分に気体にならなかったミストの影響である。水の臨界温度は常圧で $375^\circ C$ であり、この温度以上で水分子は気体になることが期待される。しかしながらガリウム水溶液などが溶けていることから、気化する温度は沸点上昇と同じ理屈で高くなっている可能性がある。 $400^\circ C$ では $[Ga^{3+}] = 0.02 M$ の水溶液は完全には気化できない可能性があるということである。

次に、表面粗さの RMS 値と成長温度の関係をグラフ化した図6について考える。基板温度が $400^\circ C$ と $450^\circ C$ 、 $500^\circ C$ の間には明確な差異がある。基板温度を $500^\circ C$ にして成長すると、表面マイグレーション距離が長くなるためか、平坦性は一貫して向上する。グラフを見ると、アセチルアセトン濃度の上昇とともに表面粗さが大きくなっているが、これは成長膜厚が異なることの影響を加味して検討しなければならず、単純にアセチルアセトンによる表面平坦性の悪化と結びつけるわけにはいかない。

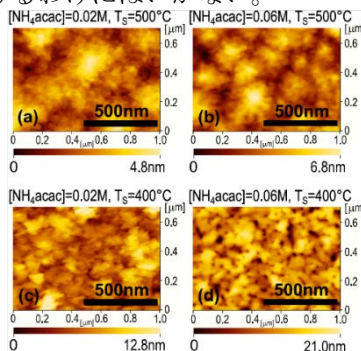


図5：成長した酸化ガリウム薄膜の表面 AFM 像

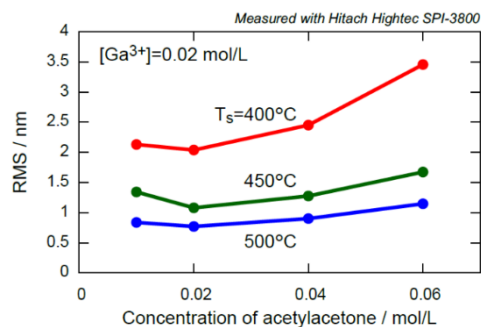


図6：成長した酸化ガリウム薄膜の表面 AFM 像から得られた RMS 値の結晶成長温度依存性

(3) Al イオンを含む水溶液の錯化速度の評価

Al イオンは錯化速度が小さいことで知られている。 α -(AlGa)₂O₃ 混晶の Al 組成を決めるのが、アセチルアセトナート錯化した Al イオンの濃度であるとするならば、錯化を完全に行うことが Al 組成制御の基本となる。

Al イオンのアセチルアセトナート錯化を評価するために、ATR 法を用いた FTIR 測定を実施した。まず、どの波数にアセチルアセトナート錯化した Al イオンのピークが現れるか分からなかったため、塩化アルミニウム単体の FTIR スペクトルと、それにアセチルアセトンを加えて攪拌したスペクトルを比較した。図 7 がその結果で、1540 cm⁻¹ と 1380 cm⁻¹ 付近にアセチルアセトナート化を示す吸収ピークがあることが分かった。

次に、攪拌温度を変化させることで、温度によって Al イオンのアセチルアセトナート錯化がどれだけ進むのかを評価した。その結果を図 8 に示す。例えば 23°C で攪拌すると、3000 分、すなわち 50 時間の攪拌を行わなければ錯化が完了しないことが分かる。しかし、水溶液を 50°C 程度に温めると非常に短い時間で錯化が進行することが分かった。したがって、Al アセチルアセトナート錯体を用いた成長を行う際には、水溶液を温めることが必要であることが分かった。

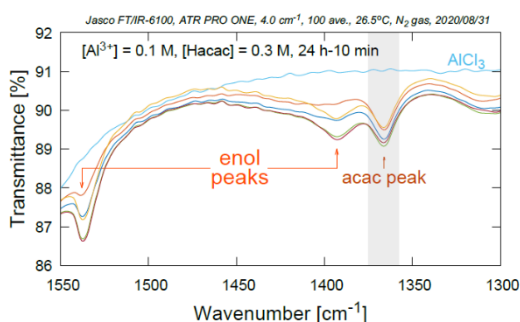


図 7：塩化アルミニウムにアセチルアセトンを添加して作製した水溶液の、攪拌時間ごとの FTIR 吸収スペクトルの変化

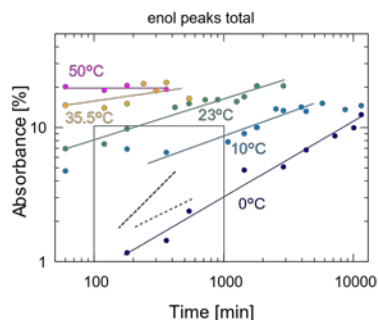


図 8：塩化アルミニウムにアセチルアセトンを添加して作製した水溶液の、FTIR 吸収スペクトルの高さの温度依存性

(4) アセチルアセトナート錯化と α -(AlGa)₂O₃ 混晶

アセチルアセトナート錯化を制御した原料水溶液を用いて α -(AlGa)₂O₃ 混晶の成長を行った。 $[Al^{3+}] + [Ga^{3+}] = 0.02$ M, $[Al^{3+}] : [Ga^{3+}] = 7 : 3$ として成長を行った。

図 9 には、錯化にあたってアセチルアセトン(Hacac)のみを添加したときの結果を示した。このとき、Ga イオンの錯化速度は速いのでアセチルアセトナート錯化していることが期待できるが、Al イオンの錯化は期待できない。それを反映して、 α -(AlGa)₂O₃ 混晶の Al 組成は 0.05 と小さいものとなった。

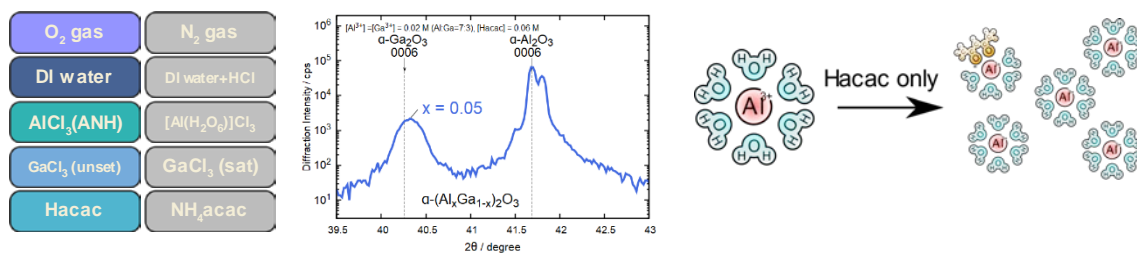


図 9：塩化アルミニウムにアセチルアセトンを添加して作製した原料水溶液で作製した α -(AlGa)₂O₃ 混晶の混晶組成評価

図 10 には、錯化にあたってアンモニア化アセチルアセトナート (Hacac) を添加したときの結果を示した。アンモニア化することで、アセチルアセトンをあらかじめエノール体にして供給できるため、Al の錯化速度の向上が期待される。このことを反映して、 α -(AlGa)₂O₃ 混晶の Al 組成は 0.36 に増加した。

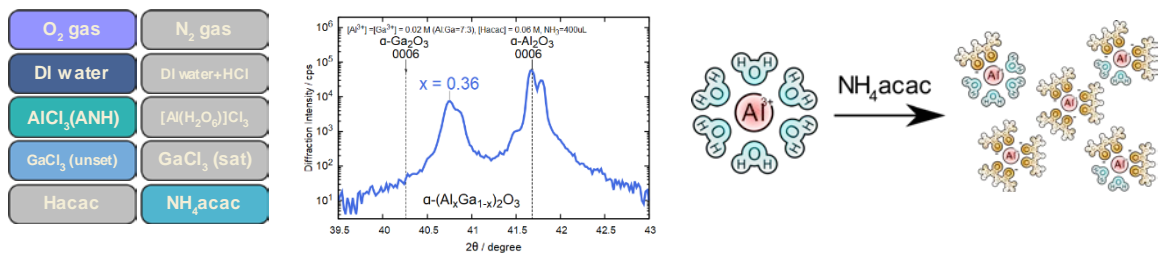


図 1 0 : 塩化アルミニウムにアンモニア化アセチルアセトンを添加して作製した原料水溶液で作製した α -(AlGa)₂O₃ 混晶の混晶組成評価

以上の結果から、Al イオンも Ga イオンと同様、アセチルアセトナート錯化することでミスト CVD 成長における Al-O 結合の形成に寄与することが分かった。したがって、 α -(AlGa)₂O₃ 混晶においても、アセチルアセトナート錯化して原料水溶液を調整することが重要であることが見いだせた。

(5) Al 原子の α -(AlGa)₂O₃ 混晶薄膜からの再脱離現象の評価

(3) および (4) は α -(AlGa)₂O₃ 混晶薄膜成長における付着に着目した研究であった。成長過程においては付着した原子の再脱離もあり得るので、これを考慮する必要がある。結合エネルギーで言えば、Al-O 結合は 16 kcal/mol で、Ga-O は 35 kcal/mol であるから、Al のほうが再脱離しやすいことが考えられる。

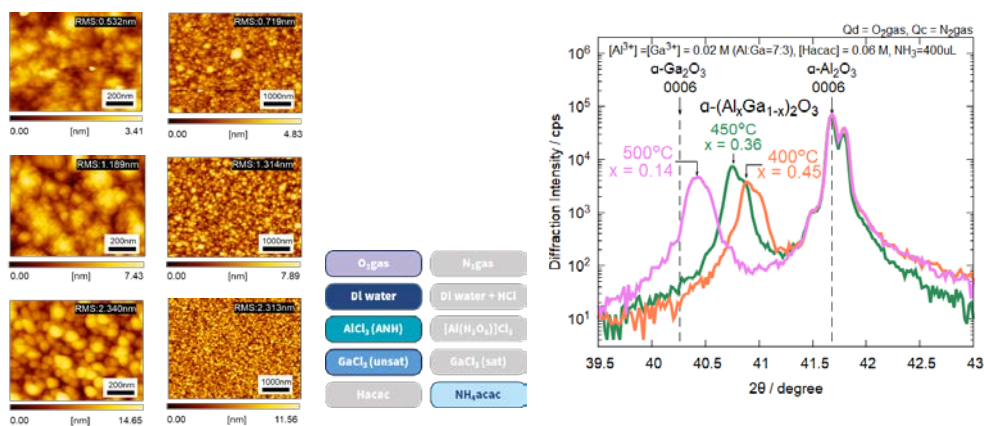


図 1 1 : α -(AlGa)₂O₃ 混晶の成長温度依存性

再脱離現象を考慮するために、同じ条件で基板温度を変えて成長した実験を行った。成長時の希釈ガスには酸素ガスを用いた。結果を図 1 1 に示す。図 1 1 から、成長温度が 400°C と 450°C では 400°C のほうがわずかに Al 組成は大きい、AFM 像からは表面粗さが大きく、結晶が粒状に成長している様子が見て取れる。成長温度が 500°C になると、表面平坦性は増すが Al 組成は 0.14 と大きく減少している。この結果を踏まえると、常圧で成長すると、成長温度 450°C と 500°C の間で大きく Al が再脱離することが分かった。

(6) スズのドーピングに関する検討

SIMS 測定を行っているときに、スズを添加していないにもかかわらず、薄膜中からスズが検出された。装置の構成条件を検討した結果、ミスト発生装置のガラスベルジャがスズの発生源であることが SIMS 測定から明らかとなった。ガラスベルジャはフッ化水素酸で洗浄するなど、管理を厳密に行う必要があることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Uno Kazuyuki, Ohta Marika, Tanaka Ichiro	4. 巻 117
2. 論文標題 Growth mechanism of α -Ga ₂ O ₃ on a sapphire substrate by mist chemical vapor deposition using acetylacetonated gallium source solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 052106 ~ 052106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0014056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 K. Uno, T. Nakamura, and I. Tanaka
2. 発表標題 First Principles Study on Electronic Structures of α -Ga ₂ O ₃ and α -Ir ₂ O ₃
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2019 (CSW2019) TuP-SS-1 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宇野和行, 松本一寿, 田中一郎
2. 発表標題 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)
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会21p-B31-1
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuyuki Uno, Kazutoshi Matsumoto, and Ichiro Tanaka
2. 発表標題 Growth Control of α -Ga ₂ O ₃ Thin Films using Chloride-Based Gallium Source Solutions in Mist Chemical Vapor Deposition
3. 学会等名 The 9th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS2019), ThP-GR-16 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 香川 光, 宇野 和行, 田中 一郎
2. 発表標題 塩化イリジウム水溶液を用いたミストCVD法による酸化イリジウム成膜の試行
3. 学会等名 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会 2019年度第1回講演会・見学会 P10
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宇野 和行, 太田 茉莉香, 田中 一郎
2. 発表標題 アセチルアセトナート化した原料水溶液による 型酸化ガリウム薄膜のミストCVD成長
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 13p-D419-3
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuyuki Uno, Chisato Umemura, Kazuyoshi Matsumoto, Sachi Nakamura, and Ichiro Tanaka
2. 発表標題 Photoconductivity of α -Ga ₂ O ₃ Thin Films for Solar Blind Photodetectors
3. 学会等名 19th International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-XIX) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宇野 和行, 梅村千里, 中村 幸, 田中 一郎
2. 発表標題 α -Ga ₂ O ₃ 薄膜を用いた紫外線検出器とその2光子吸収特性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本一寿, 中村 幸, 田中 一郎, 宇野和行
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Uno, C. Umemura, S. Nakamura and I. Tanaka
2. 発表標題 Photoconductive properties of α -Ga ₂ O ₃ MSM devices
3. 学会等名 37th Electronic Materials Symposium (EMS-37)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宇野 和行、中村 太紀、田中 一郎
2. 発表標題 コランダム構造を有する酸化物半導体の第一原理計算による評価
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuyuki Uno, Taiki Nakamura, and Ichiro Tanaka
2. 発表標題 First Principles Study on Electronic Structures of α -Ga ₂ O ₃ and α -Ir ₂ O ₃
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田茉莉香, 宇野和行, 田中一郎
2. 発表標題 Mist CVD法を用いた AlGaIn 混晶成長におけるアセチルアセトナート錯化の影響
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田茉莉香, 田中一郎, 宇野和行
2. 発表標題 ミストCVD法による AlGaIn 混晶成長とAl原子の再脱離
3. 学会等名 2020年度日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会第3回研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田茉莉香, 田中一郎, 宇野和行
2. 発表標題 ミストCVD法による AlGaIn 混晶組成制御とAl原子の再脱離
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田茉莉香, 宇野和行, 田中一郎
2. 発表標題 Alイオン錯化時間とミストCVD成長による AlGaIn 混晶成長
3. 学会等名 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会第2回研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Marika Ohta and Kazuyuki Uno
2. 発表標題 Composition Control of Alpha-AlGaO Alloy Thin Films in Mist CVD
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2021 (online) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 積層構造体、半導体装置及び積層構造体の製造方法	発明者 渡部武紀, 橋上洋, 坂爪崇寛, 宇野和行	権利者 和歌山大学, 信 越化学工業
産業財産権の種類、番号 特許、2019-156145	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属膜形成方法	発明者 渡部武紀, 橋上洋, 坂爪崇寛, 宇野和 行, 松本一寿	権利者 和歌山大学, 信 越化学工業
産業財産権の種類、番号 特許、2019-159947	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 成膜方法及び成膜装置	発明者 渡部武紀, 橋上洋, 坂爪崇寛, 宇野和行	権利者 和歌山大学, 信 越化学工業
産業財産権の種類、番号 特許、2020-148776	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 原料溶液の製造方法及び成膜方法	発明者 渡部武紀, 橋上洋, 坂爪崇寛, 宇野和 行, 太田茉莉香	権利者 和歌山大学, 信 越化学工業
産業財産権の種類、番号 特許、2021-078230	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究協力者	太田 茉莉香 (Ohta Marika)		

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
---------	---------