

# ミスト CVD 法による酸化鉄薄膜作製と特性評価

高知工科大学システム工学群電子系電子工学専攻

材料革新サステイナブルマテリアル研究室 1170057 小林勇亮

## 1.背景

近年、電子デバイスの小型化に伴い、機能性薄膜の需要が高まってきている。しかし、作製手法において真空プロセスを採用した機能性薄膜作製が主な技術となっている。そこで問題なのがエネルギー消費量である。真空プロセスは冷却水、真空ポンプに全体の約 42.20%ものエネルギーを消費している。このエネルギー消費を抑えること、すなわち低温かつ大気圧下での成膜を実現できれば環境負荷低減につながる。我々が採用する薄膜作製技術のミスト化学気相成長法（ミスト CVD 法）は低温かつ大気圧下での薄膜作製が可能である技術である。しかし、一般に大気圧プロセスでは大気中の不純物が成膜時に影響を及ぼすため、結晶性のいいものを作製することが困難とされている。

## 2.高品質な薄膜作製には

本研究では大気圧下の溶液プロセスである、ミスト CVD 法で作製した薄膜は高品質であるのか検証することを目的とした。本来、機能性薄膜において高品質とは大きく3つの項目に分けられる。「結晶性」と「純度」と「欠陥」の3つである。「結晶性」が良いとは、原子層レベルの構造制御ができてきていることを指す。この「結晶性」は高度な原子層レベルの構造制御を必要とする量子井戸構造を作製することによってミスト CVD でも原子レベルの製膜が可能であると実証された[1]。しかし、「純度」に関しては未確認である。「純度」が良いとは、不純物などを含まない機能性薄膜のことである。そこで、ミスト CVD において不純物の含まない純粋な薄膜作製ができていることを証明するため、不純物濃度の制御を行うことができることを実証したい。

## 3.純度の指標に関して

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は昇温中のある温度でスピンの向きが変わり（モーリン転移）、磁性変化を発生する特徴がある。1950年に F. J. Morin らによって行われた研究報告では、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Ti を 1% 添加することによりモーリン転移が発生する温度であるにも関わらず、常に強磁性を示すことが報告された[2]。現在の技術において明確に 1% 以下の不純物がその薄膜に含まれているのかを検出することは困難である。この現象を指標とすることで 1% という極めて少ない不純物割合の観測を行うことが可能となる。そこで本研究では、ミスト CVD 法による  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を対象とし、純粋な  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Sn を添加した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を比較し、ミスト CVD 法において不純物濃度の制御が行えるか検証することを目的とする。

## 4.実験装置

本研究ではミスト CVD 法を用いて  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の作製を試みた。このミスト CVD 法は大気圧下での成膜プロセスを持ち、大量生産が期待できる成膜手法である。今回使用したファインチャンネル方式とは大きく分けて3つの工程から成る。①原料溶液を超音波振動によってミスト化する。②搬送ガス、希釈ガスによってミスト化した原料溶液を反応炉に濃度が一定となるように供給する。③材料ミストで満たした狭差二平板反応炉内で熱分解と押しつけ効果によって基板上に成膜。この①～③の工程をへて、機能性薄膜を作製した[3]。

## 5.成膜条件

成膜条件は Table1 に示した。溶液作製時に超純水、塩酸、アンモニア・メタノール溶液の順に加えてそのあと溶質を加え溶液を作製した。これは溶液中に沈殿物を作らな

いように配慮した作製方法である。また、支援ガスにオゾンを使用している。オゾンは強い酸化力によってほとんどの有機物や金属が酸化されるため、酸化物材料作製に適している。この効果によりミストと一緒に流すことでより高品質な薄膜を作製する狙いがある。

Table 1 Growth conditions

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Solute	Fe(acac) <sub>3</sub>	Fe(acac) <sub>3</sub> + SnCl <sub>2</sub> (0.5%)	Fe(acac) <sub>3</sub> + SnCl <sub>2</sub> (1%)	Fe(acac) <sub>3</sub> + SnCl <sub>2</sub> (2%)	Fe(acac) <sub>3</sub> + SnCl <sub>2</sub> (4%)
Solution concentration	0.02 mol/L				
Solvent (mixing ratio)	DW + HCl + NH <sub>3</sub> (99 : 0.5 : 0.5)				
Carrier gas (flow ratio)	N <sub>2</sub> : 2.5 L/min				
Dilution gas (flow ratio)	N <sub>2</sub> : 3.0 L/min				
Assistance gas (concentration)	O <sub>3</sub> , 5000 ppm in air 1.5 L/min				
Thin film formation time	30 min				
Substrate temperature	400 °C				
Substrate	c-sapphire (c-plane Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				

## 6.実験結果・考察

XRD の測定

結果を Figure1 に示す。この結果から、Sn を添加した②～⑤を見ると①より明らかに左にピークトップが移動しているのがみとれる。これは Sn が添加されていることにより SnO もしくは SnO<sub>2</sub> のピークトップに引きずられているのではないかと考えられる。①、②、③に関しては膜厚がほぼ変わらなかった。

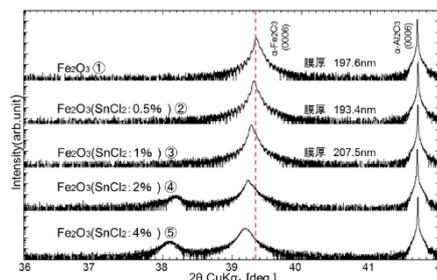


Figure 1 XRD measurement result

Figure2 に①の SQUID 測定結果を示す。モーリン転移が認められないことから多くの不純物を含むと考えられる。よって現段階のミスト CVD 法ではより多くの課題が残されていることがわかった。

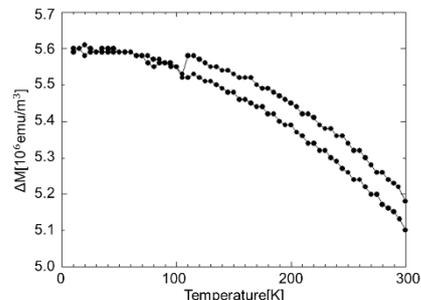


Figure 2 SQUID measurement result

## 8.展望

本研究は、ミスト CVD 法を用いた  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の薄膜作製条件の最適化を行うことが課題となっていたが、今後ミスト CVD 法で作製した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の純度を上げるためにミスト CVD 法の見直しと  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の作製条件をより良いものにしていかなくてはならないと考える。それと並行して、デバイス化できるような薄膜作製をしたいと考えている。そのため評価方法の幅を広げ、デバイスに適した薄膜作成方法の確立を目指す。

## 9.参考文献

- [1] Toshiyuki Kawaharamura, Giang TDang, and Noriko Nitta, Jpn. J. Appl. Phys. 109, 151603 (2016)
- [2] F. J. Morin, Bell Telephone Laboratories, April 14, (1950)
- [3] T. Kawaharamura, Dr. Thesis, Kyoto University (2008)