

ミスト CVD 法による非晶質 $(Al_xGa_{(1-x)})_2O_3$ 薄膜の作製と特性評価

システム工学群

材料革新サステイナブルテクノロジー研究室 1190091 田頭 侑貴

1. 背景・目的

電源の制御・供給を行うパワーデバイスは、インフラ設備や乗り物、家電など、現代生活のありとあらゆる機械に用いられている。今やこのデバイスにより、数千V、数千Aの大きな電圧・電流を比較的容易に利用可能だが、近年、求められる電圧・電流波形は複雑になり、パワーデバイスの性能が機械の性能・エネルギー損失に大きく影響する。そこで、パワーデバイスの性能向上が求められている中、魅力に溢れる次世代パワーデバイス材料としてワイドバンドギャップ材料が挙げられる。大きな絶縁破壊電界強度により高電圧に耐えられ、キャリアの量を多くする。その結果、高圧下での高速スイッチングを可能とし、スイッチング損失の減少、耐高周波使用を実現する。また、半導体導通時の抵抗が小さくなり、省エネルギーに貢献する。さらに、キャリアが熱的にも励起されにくくなり、高温下での安定な動作も可能となる。

現在、ワイドバンドギャップ材料として盛んに研究・開発が行われてきた GaN や SiC はパワーデバイスに広く用いられている。しかし、本研究のテーマとして扱う $(Al_xGa_{(1-x)})_2O_3$ は、それらでは為し得ない性能を持つ材料となり得る大きな可能性を秘めている。Si, SiC, GaN のバンドギャップがそれぞれ 1.1, 3.2, 3.3 eV なのに対し、 Ga_2O_3 のバンドギャップは 4.7 eV 以上と非常に大きく⁽¹⁾、 Ga_2O_3 のウェハ基板の製造方法はほぼ Si と同等であり、コスト競争力がある。また、 Ga_2O_3 などの酸化物は、元から酸化しているために時間が経っても安定で半導体としての機能の経済的な損失が小さいという非常に大きなメリットもある。

そこで本論文では、その Ga_2O_3 と、 Ga_2O_3 と同じコランダム構造の Al_2O_3 との混晶であり、未だ特性の解明されていないことの多い $(Al_xGa_{(1-x)})_2O_3$ を、組成 x を変更してミスト CVD 法によって作製し、作製した $(Al_xGa_{(1-x)})_2O_3$ 薄膜の材料特性を特定・比較することを目的とした。

(補足) ミストCVD法について

ミスト CVD 法とは、1980 年頃に開発され⁽²⁾、2003 年頃より積極的に研究が行われてきた⁽⁴⁾ 比較的新しい薄膜成膜方法の一つである。作製したい薄膜材料を含む溶液に超音波振動子などで瞬間的にエネルギーを与えてミスト化した後、高温に熱した基板にガスを用いてミストを流し込み、熱化学反応などにより薄膜を形成するという成膜手法である。ミスト CVD 法の成膜装置の概略図を図 1 に示す。

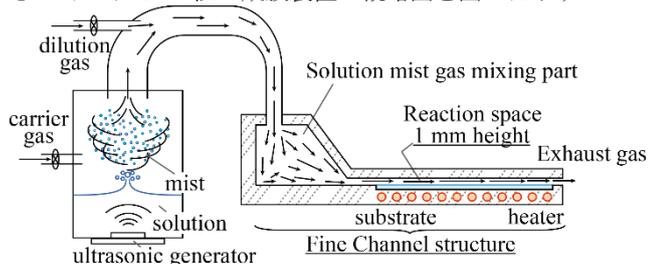


Fig. 1 Fine Channel Mist CVD System

現在一般的に使用される成膜方法では真空状態が用いられており、装置は大型となる。また、半導体工場では、真

空状態維持に工場で消費する電力の約 20 % ものエネルギーを消費しているという報告もある⁽²⁾。一方でミスト CVD 法は、大気圧下で成膜可能なプロセスである。それに伴い、大掛かりな設備が必要なく、建設・維持費もかからない省エネルギーな成膜方法であるため、注目を集めている。

2. 研究内容

ミスト CVD 法を用いて作製した $(Al_xGa_{(1-x)})_2O_3$ 薄膜の特性を評価するために、以下の(1)~(9)の項目について作製した薄膜の測定を行った。本稿では、(1), (3), (7)の結果・考察についてのみ報告する。また、(4)で得た透過率、算出したバンドギャップ算出結果については図と表のみを示し、その他の研究内容に関しては、卒業論文にて詳細を述べることにする。

- (1) 組成分析
- (2) 膜厚・屈折率測定
- (3) 透過率測定
- (4) 透過率・バンドギャップ測定
- (5) X線回折測定
- (6) 不純物測定
- (7) 表面分析
- (8) 比誘電率測定
- (9) 絶縁破壊電圧・絶縁抵抗測定

3. 成膜条件

本実験ではまず、Al を含むミストと Ga を含むミストの混合流を、加熱した反応炉内に搬送し、反応炉上流の p 型 Si 基板(厚さ: 0.6 mm)と、下流の石英基板(厚さ: 0.5 mm)上に 150~200 nm 程度成膜した。成膜条件を表 1 に、搬送ガスの流量を表 2 に示す。Si 基板は HF で表面被膜を除き、超純水で洗浄した。石英基板はアセトン、イソプロパノール、超純水の順に 2 分間ずつ超音波振動をかけ洗浄した。

Table.1 Growth Conditions

	Ga_2O_3	Al_2O_3
Solute	Ga(acac) ₃	Al(acac) ₃
Solvent (Mixing ratio)	Deionized water, HCl (99.5 : 0.5)	
Concentration (mol/L)	0.020	0.040
Temperature (°C)	400	
Substrate	p-Silicon, Quartz	
System	Fine-channel type mist CVD system (30 mm ver.)	
Carrier gas (flow rate) (L/min)	N ₂ , 0.0-5.0	N ₂ , 0.0-5.0
Dilution gas (flow rate) (L/min)	N ₂ , 1.0	
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V・0.6 A, 3 (frequency, power, number)	

Table.2 Carrier gas flow rate

Al[L/min]	0	1	2	3	4	5
Ga[L/min]	5	4	3	2	1	0

4. 測定装置・条件

基板が Si の薄膜について、組成分析と表面分析を行い、組成分析には走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分光法(EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)により評価した。表面分析には原子間力顕微鏡を使用した。

基板が石英の薄膜については、分光光度計を用いて透過率測定し、バンドギャップを評価した。

4.1 組成分析結果・考察

搬送したガスの質量に含まれる材料の物質質量から、搬送したガス中の Al の組成比率 x を考えると表 3 のようになった。

Table.3 The ratio of Al and Ga considered from the mist weight

Al[L/min]	0	1	2	3	4	5
Al [g]	0.00	9.66	16.54	29.02	35.00	53.62
Al [mol]	0.00	0.03	0.05	0.09	0.11	0.17
Ga [g]	16.87	19.91	19.06	17.46	8.82	0.00
Ga [mol]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.00
Al [%]	0.0	35.4	49.5	65.3	81.8	100.0

次に EDX 測定によって得られた Al の比率から、搬送したガスに含まれる Al の比率と成膜された Al の比率の関係は図 2 のようになった。図 2 の結果は、AlGa 基板上への Al の成長速度が Ga に比べて遅いため生じると考えられた。以後、「Al の比率」とは、EDX 測定結果からの「薄膜中に含まれる Al の組成比率 x」を用いる。

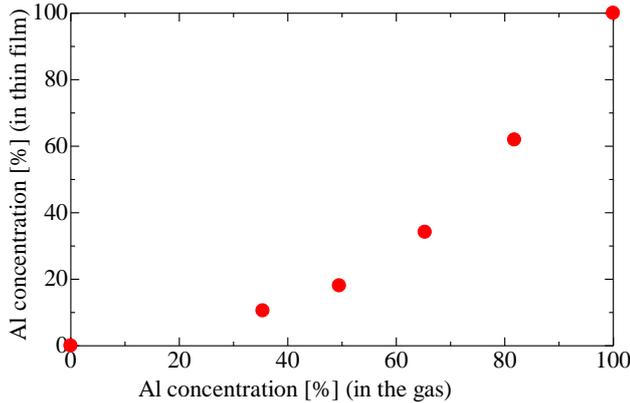


Fig.2 Relationship between the ratio of Al and Ga in the gas weight and the ratio of Al and Ga considered from the EDX result

4.2 透過率・バンドギャップ測定結果・考察

図 3 に照射した光のもつエネルギーと透過率の関係を示す。図 3 より、Al の比率が多くなるにつれて、光を透過しやすくなる傾向にあり、透過率が急激に減少するときに照射した光のエネルギーも大きくなっていることが分かった。透過率の急激な減少時に光学吸収端の波長の光を入射したと考えられるから、Al の比率が多くなるにつれてバンドギャップが大きくなっているのだと考えられた。また、透過率が波打っている様子から、成長した薄膜が平滑かつ均質であることにより、光の干渉が起こったのだと考えられる。また各薄膜のバンドギャップは、 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ が直接遷移と間接遷移の 2 つの場合を考えて表 4 のようになった。ただし、石英基板のバンドギャップが 8.95 eV であるが⁹⁾、図 3 より 7.2 eV を超えるであろう薄膜についてはバンドギャップを上手く評価できていない可能性があった。

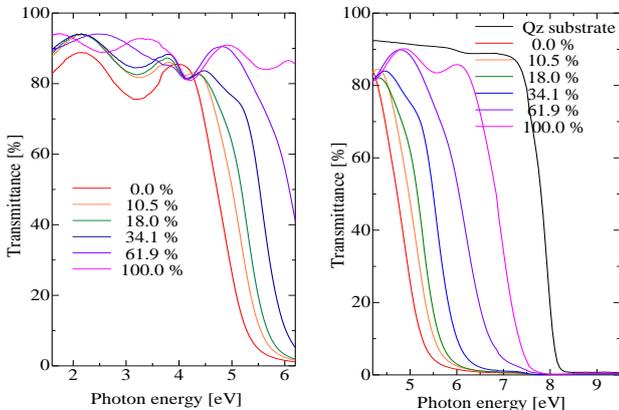


Fig.3 Transmittance in each thin film

Table.4 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ thin film bandgap

Al [%]	0	10.5	18.0	34.1	61.9	100
Direct [eV]	5.08	5.32	5.44	5.82	6.48	7.10
Indirect [eV]	4.24	4.48	4.67	4.95	5.43	6.38

4.3 表面分析結果・考察

成膜した薄膜の AFM 像は図 4 のようになった。

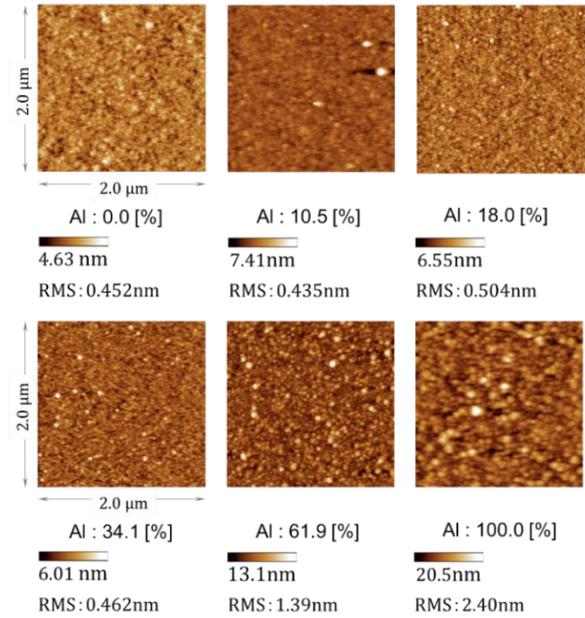


Fig.4 AFM images of each thin film

図 4 より、RMS の値が 0.4~2.4 nm と非常に平滑な膜であることが読み取れ、4.2 節で予想した平滑で均質な膜ということの裏付けが取れた形となった。ただし、顕微鏡を用いて膜表面を光学的に観察したところ表面に多数の凹凸が見られたため、AFM 測定時にはこれらを避けた箇所を測定していることも、RMS の値が小さくなったことに関して考慮に入れるべきである。また、AFM 像から Al の比率が増すにつれて表面粗さが粗くなる傾向にあると考えられた。これは、Al と Ga の反応過程における違いから生じているのだと考えられた。

5. 結言

本研究では、膜厚が均質で平滑な $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜をミスト CVD 法により作製できた。また、その薄膜のバンドギャップが少なくとも 4.2 eV 以上、Al の比率を考えればバンドギャップを 7eV 近くまで出ることが判明した。そして、同族元素ではあるが、Al と Ga には反応過程における違いがあるであろうことが分かった。また、搬送したミストに含まれる材料が基板全域で同じように成膜されたとも限らず、基板の位置によって材料の分布が異なる可能性があり、成長速度とガス流量の調整が膜の均質化を考えたときに重要なパラメータとなるであろうことも改めて分かった。本実験において、基板が非晶質の場合の $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の様々な特性についての貴重なデータを得られ、 $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜の特性の解明・ $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ 薄膜を用いたデバイス作製に向けて重要な結果を示した。

6. 参考文献

- (1) 東脇正高, 佐々木公平, 倉又朗人, 増井建和, 山腰茂伸, “酸化ガリウムパワーデバイスの研究開発”
- (2) T. Huang, Solid State Technology 51 [10] (2008) 30.
- (3) G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, “Thin layers deposited by the pyrosol process”, Thin Solid Films, Vol.77(1981),pp.81-90.
- (4) 川原村 敏幸, 平尾 孝, 藤田 静雄, 吉田 章男, 織田 容征, 白幡 孝洋, 畑野 良, 森 一晴 “ミストを利用した薄膜成長技術及び加工技術の開発。”
- (5) 廣瀬 全孝, “SOC を支える次世代半導体プロセス技術”, 応用物理 71 巻 (2002), 9 号, pp. 1091-1101.