

ミスト CVD を用いた Cr と Ga の混晶酸化物薄膜の作製とその評価

システム工学群

材料革新サステナブルテクノロジー研究室

1190042 尾崎 珠子

1 背景・目的

異なる物質を混合し、各々の物質とは異なる有用な性質を得る試みは古くから行われてきた。青銅や黄銅などの合金がその良い例である。私たちの便利な生活を支える電子機器に用いられる発光ダイオード(LED)もこの例外ではない^[1]。このように異なる物質同士を組み合わせることで既存の材料とは異なる優れた物性を示すことがある。そこで今回私たちが関心を持った材料は酸化ガリウム(Ga_2O_3)と酸化クロム(Cr_2O_3)である。

酸化ガリウムは、バンドギャップが 5.3 eV(コランダム構造の場合)、期待される絶縁破壊電界が 8 MV/cm を超えるなど極めて良好な物性値を示し、次世代パワーデバイス材料として期待されているシリコンカーバイド(SiC)やガリウムナイトライド(GaN)を近年大きく凌駕する材料であると注目されている。一方、酸化クロムは保護コーティング材料として広く認知された材料である。硫酸、硝酸などの強い酸から保護することが可能で、ガスタービンやディーゼルエンジンなどの燃焼装置においてもコーティング材料の役目を果たす。またネール温度 307 K の反強磁性の特性をもつ。

このように酸化ガリウムと酸化クロムは魅力的な特性を持っている。また $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶構造はどちらもコランダム構造であり、コランダム構造をもつ酸化物のなかでもこの 2 つは格子長が極めて近い材料である。よって両材料を用いて積層を行った際には結晶性の良い薄膜作製が期待できる。そこで本研究では Ga のバンドギャップと Cr の耐食性・磁性に注目し、この 2 つの材料を混晶にすることで優れた物性をもつ新材料の発見を目指す。

2 ミスト CVD (ミスト化学気相成長)

ミスト CVD とは熱化学反応を利用して薄膜を作製する方法の一種である。まず噴霧器内で原料となる溶液に超音波を当て噴霧させる。ミストになった原料は、噴霧器に流入する希釈ガス・搬送ガスによりチューブを通して反応炉内へ搬送される。高温の反応炉内で原料を反応させることで基板上に膜を成長させる手法である。このミスト CVD は以下に示す 2 つの特殊な機器を用いることで、真空系の従来手法と同等レベルの高品質膜の形成が可能となった。

2.1 ファインチャネル(FC)式反応炉

本手法ではファインチャネル構造と呼ばれる特殊な反応炉を用いている。反応炉内の基板が設置されている部分は狭差二平板で構成されており、整流部で整えられた原料のミストがこの非常に狭い流路を通過する。この時基板上をミストが均一に通過することで流れに対して横方向に均一な薄膜の形成が可能となる。加えて、伝熱効果が高く、反応炉内部の温度を均一に保つことができ高品質な成膜に成功している。図 1 にファインチャネル構造を示す^[2]。

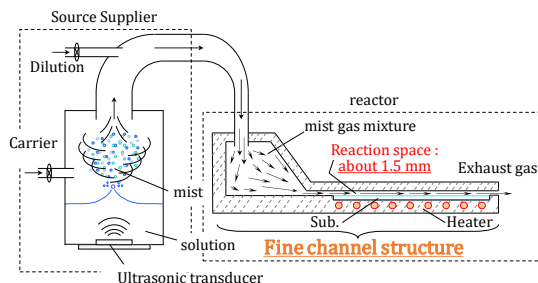


Fig.1 Fine Channel type mist CVD system

2.2 まぜまぜ器 (mixing chamber)

まぜまぜ器とは異なる原料を混合させる器具である。図 2 に構造を示す。異なる原料を別々の噴霧器でミスト化し、噴霧器から直接反応炉に送り込むのではなく、各々の原料ミストを一度まぜまぜ器で混合させてから反応炉に送り出す。まぜまぜ器には主に 2 つの利点がある。

1 つ目の例として、原料溶液に直接支援剤を入れると反応の進行により、沈殿または発熱などの複合反応を起こすことがある。これでは目的とする薄膜を安定した条件で作製することが出来ない。そこでまぜまぜ器を用いることにより、異なる原料が基板に到達する以前に複合反応を起こさせることなく反応炉へ送ることが可能となる。2 つ目の例として、各々の溶液が入った噴霧器の搬送ガスの流量を操作することで成膜したい薄膜の組成制御が非常に容易に行うことが可能となった。したがって反応支援、ドーピング、混晶薄膜の組成制御に非常に有効である^[3]。

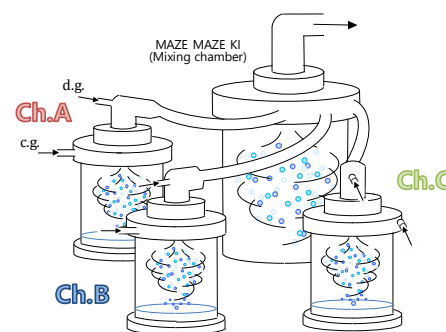


Fig.2 Solution chambers and Mixing chamber

3 研究内容

本研究では以下の項目について実験を行った。

- (1) 原料濃度を変更した CrGaO 薄膜の作製
- (2) O_3 ガス支援による CrGaO 薄膜の作製
- (3) Cl 支援による CrO 薄膜の作製
- (4) NH_3 支援による CrO 薄膜と GaO 薄膜の作製
- (5) NH_3 支援による CrGaO 薄膜の作製

本稿では(5)の実験成果について報告する。その他の内容は卒業論文にて詳しく述べる。

4 実験方法と条件

本実験では支援剤として NH₃ を供給し混晶薄膜の結晶性向上を試みた。Cr 源としてニクロム酸アンモニウム ((NH₄)₂Cr₂O₇)、Ga 源として塩化ガリウム(GaCl₃)、支援剤としてアンモニア水を利用した。それぞれの溶液を個々の噴霧器で噴霧し、まぜまぜ器を用いて成膜を行った。Cr と Ga の溶液濃度は 0.05 M、成膜時間は 10 分に設定した。成膜条件を表 1 に示す。

ニクロム酸アンモニウムは超純水に塩酸を混合して作製した溶媒に溶解した。超純水を使用するのは不純物による副反応の影響や不純物の混入を極力避けるためである。本実験では超純水と塩酸の体積比は 99.5:0.5 とした。塩化ガリウムは超純水に溶解させた。アンモニア溶液は超純水とアンモニア水を体積比 95:5 の割合で混合した。

ガスの総流量は 10 L/min に設定した。Ga と Cr の混合比を操作するにあたって NH₃ の搬送ガスと希釈ガスはそれぞれ 1.0 L/min に固定し、Cr と Ga の搬送ガスは流量比を 0/6~6/0 の間で変化させ成膜した。表 2 にガス流量比を示す。

作製したサンプルは XRD 測定により結晶構造と結晶性、エリプソメトリーにより膜厚と屈折率の評価を行った。

Table.1 Growth conditions

	A	B	C
Solute	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	GaCl ₃	NH ₃
Solvent	H ₂ O+HCl	H ₂ O	H ₂ O
Solution concentration	0.05 mol/L	0.05 mol/L	5%
Growth temperature	400°C		
Growth time	10 min		
Substrate	C-plane Sapphire(両面)、Quartz		
Carrier gas (flow rate)	N ₂	N ₂	N ₂ (1.0 L/min)
Dilution gas (flow rate)	N ₂ (1.0 L/min)		

Table.2 Gas flow ratio

No.	A		B		C	
	c.g.	d.g.	c.g.	d.g.	c.g.	d.g.
1	0	1	6	1	1	1
2	1	1	5	1	1	1
3	2	1	4	1	1	1
4	3	1	3	1	1	1
5	4	1	2	1	1	1
6	5	1	1	1	1	1
7	6	1	0	1	1	1

5 評価結果

成膜した薄膜の成膜速度と屈折率を各原料の搬送ガス流量比に対してプロットしたものを図 3 に示す。成膜速度は膜厚を成膜時間で割って算出した。本実験ではエリプソメトリーを用いて石英上に形成したサンプルの膜厚と屈折率を測定した。Ga のみを供給した 0/6 のとき最も成膜速度が早く、Cr の供給量を増やすにつれ成膜速度が低下していることが確認できる。また屈折率は Ga のみを供給した 0/6 のとき最も小さく、Cr の供給量を増加させるにつれ屈折率が大きくなることを確認できる。

サファイア基板上に形成した薄膜の XRD 測定結果を図 4 に示す。41.7° 付近のピークはサファイア基板に由来するピークである。Cr/Ga が 6/0 のサンプルで CrO に由来する 39.7° 付近にピークが現れ、0/6 のサンプルでは GaO に由来する 40.3° 付近でピークを確認した。一方、1/5~5/1 のサンプルでは CrO、GaO と異なる位置にピークを確認した。搬送ガスの流量に依存してピーク位置が CrO と GaO の角度間を遷移している。ところで強め合うピークと弱めあうピークが山と谷のように交互に現れたものはラウエフリンジと呼ばれ、結晶性が非常に良く表面粗さが小さく平坦な膜を評価しているときに現れる現象として知られている。今回、Cr/Ga の流量比が 2/4 のサンプルでラウエフリンジを確認することができた。つ

まり結晶性がよく、表面粗さの小さなサンプルが形成していることが分かる。それ以外の混晶薄膜でフリンジを確認することはできなかった。

第 3 節(1)における実験では支援剤を用いずに混晶薄膜の作製を試みたが、結晶性の良い混晶膜を作ることはできなかった。しかし支援剤にアンモニアを用いることにより、XRD 測定結果上にラウエフリンジが確認できるほど結晶性が高く、表面粗さが小さなサンプルの形成が実現した。しかしながら他の条件ではフリンジが見られず、なぜ Cr 源と Ga 源の流量比が 2/4 のときのみフリンジが見られた要因は不明である。本実験からは結晶性の良い混晶薄膜が作製できた原因を特定するまでには至らなかったがアンモニアが混晶膜に何らかの良い効果をもたらしているのは確かである。

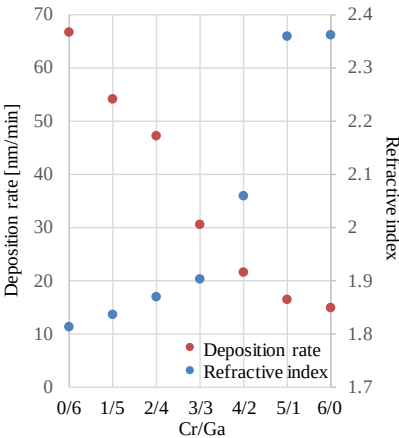


Fig.3 Deposition rate and refractive index of prepared samples

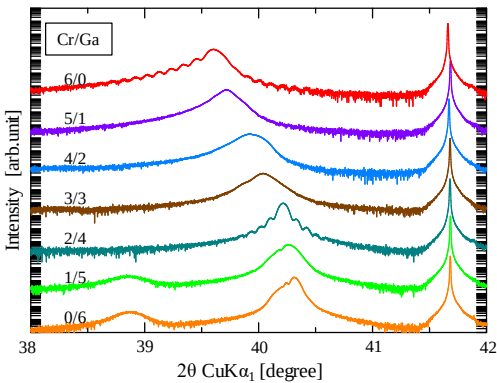


Fig.4 XRD results

6 結言

本研究ではミスト CVD を用いて優れた特性をもつ可能性のある新材料、CrGaO 薄膜の作製に挑戦した。結晶性が良い混晶薄膜の成膜を目指し支援剤の選定、支援剤を別々に供給する 3 つの噴霧器を用いた成膜などを試みた。その結果、XRD 測定でラウエフリンジを示すほど結晶性が高く、表面粗さの小さなサンプルの作製に成功し、高品質な Cr と Ga 混晶酸化物薄膜作製への指針を示すことができた。

参考文献

[1] 永井治男・足立定雄・福井孝志著 ‘Ⅲ－Ⅴ族半導体混晶’
[2] 須和裕太, ‘第 2 世代ミスト化学気相成長法によるコランダム系酸化物半導体薄膜の作製に関する研究’ 高知工科大学 卒業論文 2017
[3] 上田真理子, ‘ミスト CVD 法による信頼性の高い低抵抗 Sn 系透明導電膜作製への挑戦’ 高知工科大学 卒業論文 2018