# システム工学群

材料革新サスティナブルテクノロジー研究室 1190128 長谷川 諒

# 1. 背景

集積回路上のトランジスタ数は「18ヶ月ごとに倍になる」 というムーアの法則<sup>(1)</sup>に法ってトランジスタの微細化が進 んできた.しかし,2015年頃からムーアの法則が破綻し,微 細化に限界が見え始めてきた.このような現状から新たなイ ノベーションが求められている.

そこで重要なキーワードの一つとなっているのが、環境負荷低減である.我々の生活に必要不可欠な電子機器には、小型化や高性能化のためナノサイズの機能膜が利用されている.それらの機能膜の作製は主に真空下で行われているため環境負荷が高い.この問題解決のために近年では、環境負荷低減を目的に大気圧下での機能膜形成技術への注目が集まっている.大気圧下では熱対流による外乱や副反応を無視できず、原料流や反応を高度に制御しなければならない.本研究室では、非真空プロセスでイニシャルコストが低く、安全な原材料を用いて大面積成膜が可能なミスト化学気相成長(ミスト CVD)法の開発を行っている.ミスト CVD 法はミスト流を用いて大気圧下でも原子層レベルで均質な薄膜を作製する事が可能であり、特にコランダム結晶膜に関しては非常に結晶性の優れた薄膜を形成する事に成功している<sup>(2)</sup>.

### 2. 目的

一般にミスト CVD 法は大気圧下での成膜であるため反応 炉内に原料以外の不必要な物質が混入し,薄膜に含有してい るのではないかとの懸念がある.この問題を解決するために ミスト CVD 法で作製した薄膜の不純物濃度を調査し,本手 法でも高品質な薄膜の作製が可能であることを証明したい. そこで、コランダム型結晶の一種である α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に注目した. α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は室温で弱強磁性を有しているが,冷却すると磁化が 消失(モーリン転移)する.しかし、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に不純物が 1%で も存在すると転移が抑制されることが報告されている<sup>(3)</sup>.こ のような α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の特徴からミスト CVD 法で α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を 作製し、モーリン転移の発現の有無で、薄膜中に 1%程度の 不純物が含まれているか否かを推定できるのではないかと 考えた.

先行研究ではミスト CVD 法で作製した α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜ではモ ーリン転移を観測することができなかった<sup>(4)</sup>.溶質には Fe(acac)<sub>3</sub>を用いたため,溶質に含まれる炭素成分が薄膜に含 有したのではないかと考えられた.そのため成膜条件の見直 しを行い,ミスト CVD 法でモーリン転移が確認できる高品 質な薄膜を作製することを目的として本研究を行った.

#### 3. 実験方法

#### 3.1 ミスト CVD 法

ミスト CVD 法とは、原料を含んだ溶液を超音波で霧化し、 生成された霧(ミスト)を、キャリアガスを用いて成膜部に送り、熱分解により薄膜を基板上に成膜する方法である<sup>(6)</sup>.本 研究で用いたファインチャネル(FC)式のミスト CVD 装置の 模式図を図1に示す.ミスト状原料液は整流部で整流された 後、狭い二枚板で構成された FC 式反応炉に導入され、基板 全面に亘り均質な薄膜を効率よく成膜することが可能であ る.またこの FC 式構造は反応炉内の伝熱効率が高く、成膜

温度を均一に保つことができる特徴を持つ.



Fig.1 Fine Channel type mist CVD system

# 3.2 低温磁化率測定装置(MPMS)

超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた磁化測定装置を使い作 製した薄膜の磁化率を求めた.低温磁化測定装置(MPMS)は 超伝導現象を利用した測定装置である.超伝導物質でできた 環状回路にサンプルが通過することでサンプルの磁化率に 応じて誘導起電力が発生し,磁化率を求められる.

本研究では磁化率の温度依存性と磁場依存性の測定を行った.ここでは磁化率の温度依存性についてのみ報告する.

測定方法はまず,サンプルに1テスラの強力な磁場をかけ, サンプルを磁化させる.次に装置内を消磁し,サンプルの磁 化を保持させたまま室温(300 K)から10 Kまで温度を下げつ つ,磁化率を測定した.

## 4. 成膜条件

FC 式ミスト CVD 法で作製した薄膜(a)~(c)の成膜条件を 表1に示す.サンプル(a)は先行研究での成膜条件であり,本 研究では主に溶質,成膜温度,成膜時間を変更して薄膜作製 を行った.

Table.1Grouwth condition					
Sample	(a)	(b)	(c)		
Fe source	$Fe(acac)_3$	FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>		
Growth temperature [°C]	400	375	400		
Growth time [min]	20	80	20		
Source concentration [mol/L]	0.02				
Solvent	H <sub>2</sub> O				
Carrier gas (flow rate)	$N_2(2.5 L/min)$				
Dilution gas (flow rate)	N <sub>2</sub> (4.5 L/min)				
Substrate	sapphire				

### 5. 実験結果

ミスト CVD 法で作製した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜を XRD によって評価した. 測定結果を図 2 に示す. XRD とは X-ray Diffraction の略で X 線回折のことを意味しており,構造や結晶性を評価する測定手法である. バルクの  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0006)面からの回折ピーク角は 39.21°と報告されており<sup>(6)</sup>, 図 2 に直線で示した.

先行研究で作製した α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の(0006)面回折ピーク角 は 39.47°に現れることが確認できた.この値は報告されて いる α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折ピーク角と 0.26°のずれが高角側に生じ ており、この結晶ひずみがモーリン転移の発現を阻害してい るのではないかと考えた.そこでひずみを緩和するためにバ ッファ(buffer)層を導入した. buffer 層とは基板と成長膜の格 子不整合を緩和するために用いる層であり,今回は buffer 層 として  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた. 図 2 に見られる 40.3° 付近に見ら れる回折ピークは  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>由来のものである. また,図 3 に サンプルの磁化の温度依存性を示す. 但し,サンプル(a)の磁 化率の値のみ R 軸に準ずる. また参考までに buffer 層を成膜 したサンプル(d)の測定結果をそれぞれの図に示す.



図3より,先行研究で作製したサンプル(a)からモーリン転 移の発現が見られなかったが、今回作製したサンプル(b),(c) からはモーリン転移の発現を確認できた.しかし,発現の明 瞭さには違いが見られた. XRD の測定結果からはサンプル (a)は非常に高品質な結晶の形成が見られたが、報告されてい る α-Fe2O3の回折ピーク角の値からずれているため結晶がひ ずんでいると考えられる.一方,モーリン転移の発現が確認 できたサンプル(b),(c)は回折ピーク角が報告値の近傍に存在 している.そして、回折ピーク角が最も報告値と近いのはモ ーリン転移の発現が明瞭に確認できるサンプル(c)であった. このことから本研究で成膜した α-Fe2O3薄膜は先行研究の α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜と比べて結晶ひずみが小さいと考えられる. そこ で結晶ひずみがモーリン転移に大きな影響を与えていると 考え, buffer 層を作製した基板において先行研究と同じ溶質 (Fe(acac)<sub>3</sub>)を用い薄膜作製を行った. 同サンプルにおいても モーリン転移の発現を確認できた. つまりモーリン転移の発 現に関しては薄膜作製に用いる溶質よりも結晶ひずみが大 きな影響を与えていることが推定される.

次にモーリン転移の発現が結晶ひずみ以外の要因を受け ている可能性についても確認するため,分光光度計で透過率 測定を,原子間力顕微鏡(AFM)で表面粗さの測定を行った. 透過率から吸収係数 α を求め, tauc プロットからバンドギャップを算出した. AFM で測定を行った表面粗さの二乗平均 (RMS)と最大高さ(Maximum height)をバンドギャップと共に 表2に示す.また AFM により測定した表面像を図4に示す.

α-Fe2O3のバンドギャップは 2.1~2.2 eV で間接遷移半導体 と報告されている<sup>の</sup>.サンプルのバンドギャップはモーリン 転移の発現の有無に関わらず約 2.1 eV を示しており今回取 り扱った成膜条件によっての違いは現れなかった.

表面粗さは buffer 層を用いたサンプルはすべて RMS が 2 nm 以下であった. buffer 層の RMS は 1.16 nm であり, その 点を考慮すると今回作製したサンプルは非常に平坦な薄膜 ができていると考えられる.しかし,サンプル(a) (Fe(acac)3, 400°C, 20 min, buffer 層なし)においては RMS が 2 nm 以上 であった.

また、同じく MPMS を測定したサンプルにおいてモーリン転移発現の明瞭さ以外にも、モーリン転移における磁化率の減少幅の違いが見られた.この結果において XRD、透過率測定、AFM の評価からは考察が難しい.ここで、サンプルによって薄膜に含まれる  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が異なり、磁化率の減少幅に違いが見られるのではないかという仮説を立てた.つまり、作製サンプルにおいて膜密度が異なることが推定される.

 Table.2
 The value of the RMS, Band gap and Maximum height in Sample

	(a)	(b)	(c)	(d)
RMS [nm]	2.86	1.76	1.38	1.16
Maximum height [nm]	4.47	12.4	9.61	9.31
Band gap [eV]	2.08	2.14	2.04	-



Fig.4 AFM images

### 6. 結言

本研究では溶質の見直しおよび結晶ひずみの緩和を行い, ミスト CVD 法での高品質な α-Fe2O3薄膜の作製に挑戦した. 結果, ミスト CVD 法で作製した薄膜のモーリン転移の確認 に成功した.モーリン転移は不純物が1%以上含まれている と発現が阻害される.よってミスト CVD 法で作製した薄膜 は不純物が1%未満しか含まれていない高品質な薄膜と言え る.しかし、作製したサンプルにおいてモーリン転移の発現 の明瞭さおよび磁化率の減少幅に違いが見られた.先述した ように磁化率の減少幅の違いは薄膜の密度が原因ではない かと推察できるため、今後膜密度を測定していく予定である. また, 今回 MPMS を測定したサンプルにおいては XRD での 回折ピーク角をもとに測定サンプルを選択したため,実験条 件がそろっていない.したがって、モーリン転移が発現する 高品質な薄膜を作製するには,溶質,成膜温度,溶液濃度な どの成膜条件を再検討し,薄膜を作製する必要があると考え られる.

# 文献

- (1) Virgílio Hipólito Correia, Open Journal of Social Sciences Vol.4 No.2, 2016
- (2) Daisuke Shinohara, JJAP, 2008
- (3) F. J. Morin, Phiysical Review Journals Archive, 1950
- (4) 小林 勇亮, 高知工科大学 卒業論文, 2018
- (5) T. Kawaharamura, Ph. D. Thesis Kyoto University, 2008
- (6) M.F. Al-Kuhaili, Journal of Alloys and Compounds, 2010
- (7) Congxin Xia, Physics Letters A, 2013