ミスト CVD 法による Ga_2O_3 成膜とその特性

Growth and characterization of Ga_2O_3 thin film using Mist CVD

システム工学群

材料革新サスィナブルテクノロジー研究室　　1190164　安岡 龍哉

1.　背景

我々の研究室ではこれまで，ミスト化学気相成長法(ミスト CVD)の開発と，それを用いて高品質な酸化物機能性薄膜の作製を行ってきた[1]．酸化物は地球上で最安定であり電気的耐性が高いため高寿命・高耐圧な半導体材料となりうる[2]が，酸化物は不純物に敏感であるため，高品質な薄膜作製が困難であるというデメリットもある．とくに高品質薄膜を必要とする発光デバイスへの応用例は報告されていない．そこで本研究では，酸化物による発光デバイスの作製を最終目的としている．また近年，水や空気の浄化，医療現場でのウイルス殺菌，光情報記録素子の効率アップなどの用途のため，深紫外発光デバイスの需要が高まっている．従来の深紫外源として用いられてきた水銀ランプは環境負荷や消費電力が大きく，維持費用が高いなど様々なデメリットがあるため，深紫外 LED の開発が積極的になされており，その材料としては主に窒化物材料である AlGaN が用いられている．そこで我々は AlGaN と同様に深紫外光に値するバンドギャップを有する Ga_2O_3 に着目し，発光デバイスへの応用を目的とした高品質な Ga_2O_3 薄膜作製に着手した．

2.　先行研究と目的

光学デバイスを作製するためには次の課題を達成する必要がある．

(1)　薄膜成膜条件の最適化
(2)　量子井戸構造(MQW)の作製
(3)　導電制御

先行研究では，およそ(1)，(2)まで達成されている．図 1 に先行研究により作製した量子井戸構造とその CL 測定結果を示す．Ga_2O_3 のバンド端由来であると考えられる 4.9 eV 付近で強い発光を示す薄膜の形成に成功している[3]．しかし，その後の調査で光った薄膜の表面粗さの RMS は 6.35 nm であるため量子井戸構造が形成されているのか怪しく，また同様な条件で薄膜を作製してもこのような発光特性を示すものは得られなかったことから発光要因が特定できていない．そこで一から薄膜評価をし直すと，発光性を示した薄膜の表面にだけ謎の円のようなものが見られた．拡大すると核のようなものが存在することが分かり，それぞれの領域で組成分析を行うと核の部分にだけ Cl 元素が検出された．我々は Cl 元素が Ga_2O_3 薄膜作製に何らかの影響を与えているのではないかと考え，本研究では Cl 元素もしくは Cl 源である HCl が Ga_2O_3 薄膜成膜に与える影響を調査するとともに，薄膜成膜条件の最適化を再度行い，RMS が小さい Ga_2O_3 薄膜を形成することを目的とした．

3.　ミスト化学気相成長法

ミスト化学気相成長法(ミスト CVD)は，原料溶液を超音波により物理的にミスト化し，ガスにより反応炉に搬送し，熱分解によって基板上に成膜する手法である．

3.1 Fine Channel Model

ミスト CVD にもいくつかの形式が存在するが，本研究では図 2 に示す Fine Channel Model を用いた．左部は原料供給

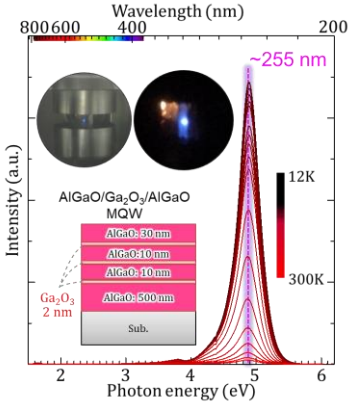

Fig.1 Previous research

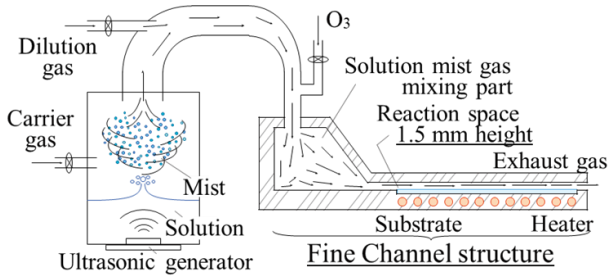

Fig.2 Schematic of Fine Channel Model

部であり，Carrier Gas(C.G.)及び Dilution Gas(D.G.)によりミストを右部の反応炉へと搬送する．反応炉は狭差二平板で構成されており，ヒーターにより熱せられている．搬送されたミストが狭差二平板間を通るとき熱分解され，基板上に薄膜が形成される．

3.2 まぜまぜ器

図 3 に示すように，異なった溶液を別々に噴霧させ，まぜまぜ器(ミスト混合器)に一度集め混合させた後，反応炉へと供給することで，複数の溶液を用いて薄膜作製を行った．本実験では $GaCl_3$ 水溶液，HCl 水溶液を別々に噴霧させ，混ぜまぜ器を介して反応炉へと搬送した．それぞれの供給量はガス流量を変更することで制御した．

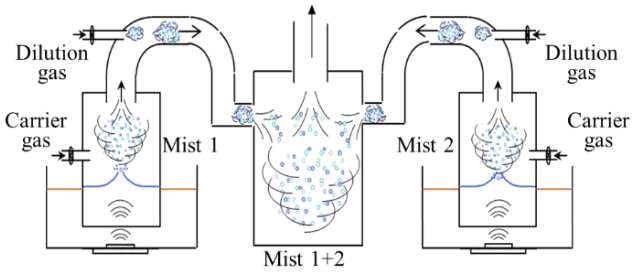

Fig.3 Schematic of MAZEMAZEKI

4. 研究内容

本研究では，以前より使用していたガリウムアセチルアセトナート($Ga(acac)_3$)の代わりに Cl 元素を含む塩化ガリウム($GaCl_3$)を用いて薄膜作製を行い，以下に示す項目に関して技術習得及び研究を行った．

4.1 薄膜評価技術の習得

作製した薄膜を評価するために6つの評価装置の取り扱う技術を習得及び測定原理について理解した．

4.2 HCl が Ga_2O_3 薄膜作製に与える影響についての調査

HCl 水溶液の濃度や供給量を変化させて Ga_2O_3 薄膜作製を行い，その影響について調査した．また，Ga の供給量に対して HCl が与える影響について違いが見られたため，$GaCl_3$ 水溶液の濃度及び供給量を変化させ調査した．

4.3 表面が平坦な Ga_2O_3 薄膜の作製

4.2 で得られた知見をもとに，成膜温度，HCl 水溶液濃度，$GaCl_3$ 水溶液濃度及びそれぞれのガス流量の最適化を行い，表面粗さが平坦な薄膜作製に挑戦した．

5. HCl が与える影響について

HCl を支援し様々な条件下で成膜及び評価していく中で，HCl は次の Ga_2O_3 薄膜状態に対して影響を与えることがわかった．

・見た目(透明 or 白濁)
・成膜速度
・結晶性
・表面状態

ここでは表面状態についてのみ述べ，その他については本卒業論文で詳しく述べる．表 1 に HCl 給量の変化による Ga_2O_3 薄膜表面の構成粒子形及び表面粗さの RMS の変化をまとめた．$GaCl_3$ の濃度が 0.050 mol/L の時，HCl を供給量が増加するにつれて表面構成粒子形に大きな変化はなく，表面粗さの RMS は悪化した．しかし $GaCl_3$ 水溶液の濃度を 0.10 mol/L と濃くすると，HCl 供給量が増加するにつれて同様に表面構成粒子に変化はなく RMS は悪化する傾向が見られたが，HCl 供給量がある量に達すると表面構成粒子が大きくなり，RMS が良化する変化点が見られるようになった．またその変化点は，$GaCl_3$ 水溶液のキャリアガス流量が 2.0 L/min，3.0 L/min のときを比較すると，Ga の供給量が増加するにつれて変化点に必要な HCl の供給量は減少している．すなわち，Ga の供給量及び HCl の供給量が HCl を支援して得られる Ga_2O_3 薄膜の表面状態を決める重要な要因であると考えられる．

Table.1 Changes of surface state

				HCl, 5%			
				C.G.[L/min]			
	Conc. [mol/L]	C.G. [L/min]		0.0	1.0	2.0	3.0
$GaCl_3$	0.050	2.0	Shape	small sphere			
			RMS	Deterioration			
	0.10	2.0	Shape	Small sphere			Big sphere
			RMS	Deterioration			Improvement
		3.0	Shape	Small sphere		Big sphere	
			RMS	Deterioration		Improvement	

6. 薄膜作製条件の最適化

6.1 作製条件

薄膜作製条件を表 2 に示す．$GaCl_3$ 水溶液の濃度を 0.30 mol/L，HCl 水溶液の濃度を 5%，溶媒には超純水を使用し，$GaCl_3$ 水溶液の供給量は変化させず HCl の供給量のみを変化させた．供給量は C.G.を変化させることにより制御し，D.G.は反応炉内を流れる流量が変化しないように C.G.の変化に伴い変化させた．

Table.1 Ga_2O_3 growth condition

Date	:	181216	
		A	B
Solute	:	$GaCl_3$ [a]	HCl [b]
Solvent	:	Deionized water [c]	
Solution concentration	:	0.30 mol/L	5%
Substrate	:	c-plane sapphire [d], Quartz [e]	
Substrate temperature	:	400 ℃	
Growth time	:	10 min	
Growth system	:	Fine Channel Model mist CVD system	
Carrier gas	:	N_2, 3.0 L/min	N_2, 2.0 – 0.0 L/min
Dilution gas	:	N_2, 1.0 L/min	N_2, 1.0 – 3.0 L/min
Ultrasonic transducer [f]	:	2.4 MHz, 24 V – 0.625 A, 3	

a) Gallium Trichloride; solution with 30 wt%, KOJUNDO CHEMICAL LABRATRY
b) Hydrochloric acid; 35 – 37%, Wako Pure Chemical Industries
c) Merck Millipore
d) Kyocera
e) Ichikawa tokushu glass
f) HM-2412, HONDA ELECTRONICS

6.2 実験結果

XRD 及び AFM 測定結果を図 4 に示す．XRD 測定結果の各グラフの左側にある数字及び AFM 取得画像左上にある数字は，HCl 水溶液のキャリアガス流量を示している．XRD 測定結果より，40.3°付近に Ga_2O_3 に由来するピークが見られる．またその周りには，結晶性が高く，薄膜-基板界面，表面の粗さが非常に優れているときに見られる周期的なピーク(ラウエフリンジ)が見られることから，高品質な Ga_2O_3 薄膜を作成することができた．さらに AFM 測定結果より，HCl を C.G.を 2.0 L/min で供給したときの Ga_2O_3 薄膜は，表面粗さの RMS は 0.56 nm と非常に平坦であり，MQW を作製可能であると考えられる．

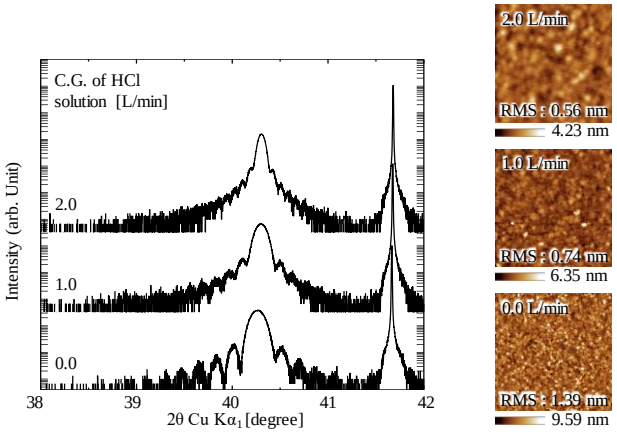

Fig.4 XRD and AFM results (left : XRD, right : AFM)

7. 緒言

本研究では，ミスト CVD 法による光学デバイスへの応用を目的とした高品質な Ga_2O_3 薄膜作製及び支援材として用いた HCl の Ga_2O_3 成膜に与える影響について調査した．HCl を支援し，その他条件を最適化することで表面が非常に平坦で高品質な Ga_2O_3 薄膜の作製に成功した．これからの展望として，MQW を作製し発光特性の評価，及び導電制御を行い前例のない酸化物半導体による光学デバイス作製を目指す．

8. 参考文献

[1] T. Kawaharamura: Ph. D. Thesis, Kyoto University,Kyoto(2008)
[2] 上垣外修己，神谷信雄著”セラミックスの物理”，内田老鶴圃
[3] 須和祐太，高知工科大学修士論文(2017)