

# 卒業論文要旨

## ミスト CVD 法による発光を目的とした $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 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 1210052 川西 善郎

### 1. 背景

地球上に存在するすべての物質は最終的に酸化されるため酸化物はその存在自体が安定しており、経時的安定性が高いといえる。また、酸化物半導体は電気的耐性が高く、高寿命・高耐圧であり、次世代パワーデバイス材料として期待されている。<sup>(1)</sup>数ある酸化物の中でも我々は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に注目した。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のバンドギャップ波長は約 260 nm 程であり、これは深紫外波長に値し、殺菌、抗ウイルス等に効果的であるとされている。近年、流行性ウイルス等により抗ウイルス、殺菌への人々の意識が高まっており、医療現場や水・空気の浄化に用いられる深紫外発光デバイスの需要は今後も高まることが予想される。従来の深紫外発光素子は水銀ランプ等が用いられていたが、環境負荷や消費電力などデメリットが挙げられる。そこで水銀ランプに代わり深紫外 LED の開発が進められている。本研究では  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を材料とした新規発光デバイスの作製を目指す。

### 2. 研究目的

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  を用いた発光デバイスを作製するにあたって達成すべき項目は以下の3つである。

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

先行研究で  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  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。しかし、その後の調査で発光特性を示した薄膜の表面粗さの RMS は 6.35 nm であったことが判明した。つまり先行研究で作製したサンプルにおいて厳密には量子井戸構造が形成されていないことが考えられる。また、作製条件に関しても再現性が得られておらず発光要因の特定に及んでいない。そこで発光特性の向上を目的に、改めて  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の作製条件を見直し、最適化を行ったところ  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜作製時に HCl 支援を行うことで薄膜中に含まれる Cl 元素が結晶性や表面平坦性の向上、成膜速度へ影響することが判明した。<sup>(2)</sup>本研究では薄膜原料に  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  を選定し、HCl 支援を行うことで結晶性や表面平坦性が良い  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の作製条件の最適化を目標とする。

### 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 法)は原料溶液を超音波でミスト化する。その後、搬送ガスにより反応炉に原料ミストを供給し、反応炉に到達した溶液成分が熱分解反応により基板上に薄膜を成膜する手法である。

#### 3.1 第3世代ミスト CVD 装置

第3世代ミスト CVD 法では原料を2つ以上用いる場合や支援剤、ドーピング剤を使用する際にそれぞれの溶液を別々の噴霧器に入れ、搬送ガスを流し、まぜまぜ器の中でミストを混合させてから反応炉へ送り込む手法をとっている。<sup>(3)</sup>複

数の噴霧器を使用することで経路内における原料と支援剤、及び異なる原料間の反応を防ぐことができる。また、各噴霧器から流す搬送ガスの流量を調整することで薄膜の組成制御が容易に可能である。

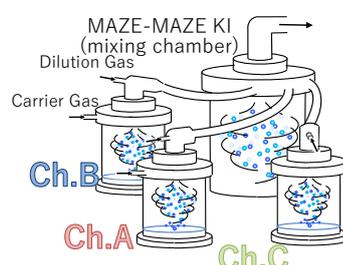


Fig. 3.1 Structure of mist mixing chamber and multiple solution chamber in 3<sup>rd</sup> generation mist CVD

#### 3.2 Fine Channel 式反応炉

ミスト CVD は反応炉の違いによっていくつかの方式が存在するが、本研究では図 3.2 に示す Fine Channel 式反応炉を用いた。左部は原料供給部であり、搬送ガス(carrier gas : c.g.)及び希釈ガス(dilution gas : d.g.)によりミストを右部の反応炉へと搬送する。反応炉入口でガスは整流され反応路へと流入する。搬送されたガスは急激に狭くなった空間により流体の圧力降下を受け、流線に対し鉛直方向へ沈下することで原料の基板に対する押しつけ効果が期待できる。峡差部では効率よく熱を伝えることができ、搬送されたミストが Fine Channel 構造を通過時に分解され、基板上に薄膜が形成される。

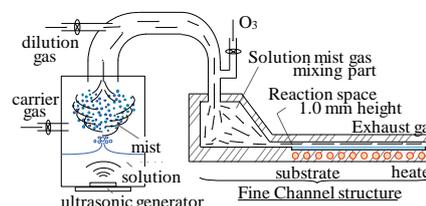


Fig.3.2 Schematic of Fine Channel type reactor

### 4. 研究内容

これまでの前駆体として  $\text{GaCl}_3$  を用いて作製した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  膜特性に関して特に結晶配向性、表面平坦性を中心に最適化が行われてきた。本研究では  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  を材料に選定し、成膜条件の最適化を目標とする。

(a) 薄膜作製及び評価技術の習得

ミスト CVD 装置を用いた薄膜作製技術の習得と、作製したサンプルの品質評価に用いた3つの装置の操作技術の習得を行った。

(b) HCl 支援濃度の最適濃度調査

HCl 支援濃度, 供給量を変化させ, 薄膜作製を行った. 作製した薄膜の結晶性を評価し, 結晶性の高い  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の作製を目指した.

(c)  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液濃度の最適化

$\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液濃度を変化させ, 薄膜を作製する. 結晶性, 表面形状の評価を行い, 最適な濃度を調査した.

(d) HCl 支援量に対する表面形状

表面形状の優れた薄膜を作製することを目的とし, HCl 支援量による表面形状の評価を行った.

5. 成膜条件の最適化

5.1 HCl 支援濃度の最適化

HCl 支援溶液の濃度を変化させ, 溶液濃度, 成膜時間, 供給流量等を変化させて成膜し, 作製した薄膜の評価を行った. その中で HCl 支援による結晶性への影響に注目し, 結晶性の高い薄膜の HCl 支援条件を追究した.

$\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液を 0.02 mol/L で固定し, HCl 濃度を 0-10% の範囲で濃度に変化をつけることで薄膜の結晶性の評価を行った. XRD 測定による結晶性の評価結果を図 5.1 に示す. HCl 溶液濃度が 7.5-10% では回折ピークは丸みを帯びており, 結晶性が良くないと考えられる. HCl 濃度 0-5% では結晶の均質性が高く, 優れている際に見られるラウエフリッジ (周期的なピーク) が見られることから高品質な  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜が成長できていると考えられる. 結晶性の評価を行う上でもう一つの指標となる半値幅の値も HCl 濃度 0% 時には 86.4 arcsec, 3% 時には 79.2 arcsec, 5% 時には 75.6 arcsec と HCl 濃度を増やすと結晶性の高いものが得られていることがわかった. 一方, 結晶性は HCl 濃度が 7.5% では 111.6 arcsec, 10% では 75.6 arcsec となった. 回折ピークの形状と半値幅の値から, HCl 支援濃度は 3-5% が最適であり, それ以上の濃度での支援は HCl 支援過多となり結晶性を悪化させる要因になると考えられる.

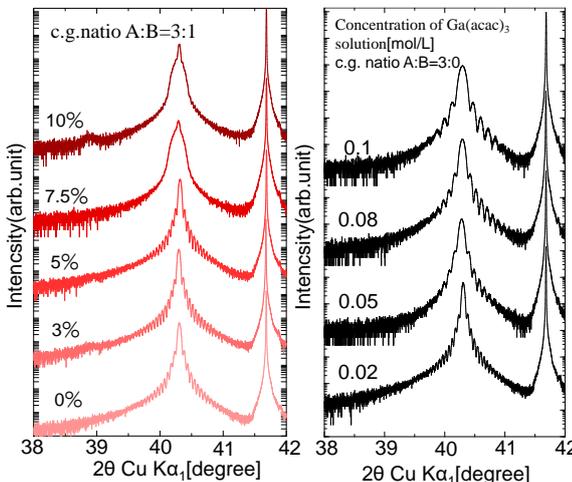


Fig.5.1 XRD

Fig.5.2 XRD

5.2  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液濃度の最適化

$\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液濃度を 0.02-0.1 mol/L の範囲で変化させることで濃度ごとの結晶性及び表面形状の評価を行った. 本節でも HCl 支援は引き続き行い, HCl 支援による影響も調査した. XRD 測定により各濃度の結晶性の評価を行い, その結果を図 5.2 に示す. どの濃度でもラウエフリッジが確認でき, 結晶性の高い  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜が成長できていることがわかる. また, 回折ピークの半値幅は 0.02 mol/L の時が最も良く, 86.5 arcsec であった.

表面形状について  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液の c.g. 流量 2 L/min, HCl 溶

液の c.g. 流量を 0-3 L/min で供給したものを  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液濃度別に比較すると, 0.02 mol/L で作製した薄膜の表面粗さの RMS が全体的に優れていた. その中でも HCl 溶液の c.g. 流量が 2 L/min の時, RMS の値は 0.56 nm と非常に平坦であり, 量子井戸構造を作製可能な品質であると考えられる.

6. 実験結果 考察

本稿では, 発光デバイスに適応できるレベルの高品質な  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の作製を目的とし, HCl 支援量の最適化と  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液濃度の最適化の調査を行ってきた.

$\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液濃度を 0.02 mol/L, HCl 溶液濃度 3% という条件で成膜したものは c.g. 供給量に関わらず全体的に非常に優れた結晶性を示した.  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  溶液および HCl 溶液の c.g. 流量をそれぞれ 2 L/min に設定した際は結晶性, 表面平坦性ともに優れた薄膜の作製に成功した.

図 6 に回折ピークの半値幅と Ga 供給量に対する HCl 支援量の比の関係性を Ga 溶液の濃度ごとにプロットしたものを示す. HCl/Ga の値が 5-10 付近でどの濃度でも半値幅の値が向上していることがわかる. これは結晶性の高い薄膜を作製する際には Ga 供給量に対する HCl 支援量には適切な比が存在していることを示唆するものであると考えられる.

図 6 に AFM 像を示す. 左上の数字は Ga 溶液の c.g. 流量と HCl 溶液の c.g. 流量を示す. HCl 支援量に対する表面形状については HCl 支援を行い, 供給量を増加させていくと Ga 供給量に対して十分な量の HCl が支援された際に表面粗さの RMS は向上した. 再び HCl 支援量が増加すると支援過多となり悪化していく傾向が見られた. これは Ga 供給量に対する HCl 支援量の比がある値になると表面平坦性が向上することが示され, 表面平坦性の向上には Ga 供給量に対する HCl 支援量の最適値の調査が必要である.

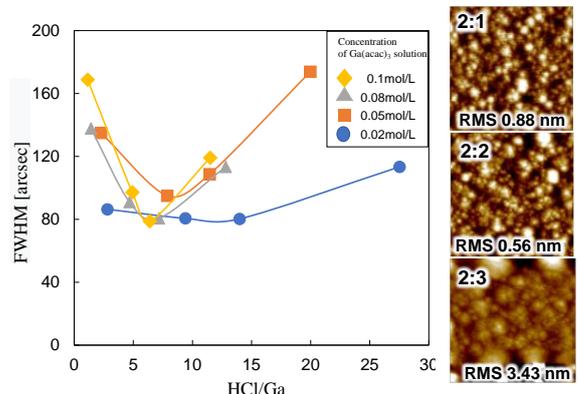


Fig.6 half-value width and the HCl supply ratio to gallium and AFM(left : half-value width and the HCl supply ratio to gallium, right : AFM)

7. 結言

本研究では  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を用いた発光デバイス作製を目的とし, 高品質な  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜の作製条件の追求と HCl 支援による薄膜への影響の調査を行った. HCl 支援量と Ga 供給量を制御することにより量子井戸構造に適用可能程度の品質の作製に成功した. 発光デバイス作製には量子井戸構造の作製や導電制御など課題は残されている. それらを達成することで酸化物半導体を用いた発光デバイスの作製を今後も目指す.

8. 参考文献

- (1)T.Kawaharamura:Ph.D.Thesis, Kyoto University, Kyoto(2008)
- (2) 安岡龍哉, 高知工科大学学士論文(2019)
- (3)L.Li:Ph.D.Thesis, KochiUniversityof Technology, Kochi(2018)