

卒業論文要旨

ミスト CVD 法による硫化ガリウム(Ga_xS_y)膜作製への挑戦

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

1230164 宮崎 晃大

1. 背景

身の回りにある電化製品、通信、さらには社会インフラまでもが半導体を利用しており、半導体は現代の社会を構成する最も重要な部品の一つであると言える。しかし、先端半導体の工場新設には数千億以上かかる上に、生産ラインの移り変わりは非常に速い。これらのことから、どの国も半導体の国産化を進めることが難しい。この問題を解決する手法として、本研究室で積極的に開発されているミスト CVD 法を提案したい。ミスト CVD 法は運用コストがほかの手法と比べて低く、複雑な装置を必要としない。ミスト CVD 法は原理的には幅広い種類の材料を用いて膜を製造することができるが、この手法自体の歴史が浅く、知見が足りないため、私たちの研究室では様々な材料や結晶に関して作製条件、結晶成長条件を調査し、ミスト CVD 法の実用化に向けた研究を行っている。

2. 先行研究と目的

私たちの研究室はミスト CVD 法での Ga_2O_3 の成膜に成功している^[1]。加えて、熱処理を行うことで、金属酸化物を金属硫化物に置換することができることが報告されている^[2]。つまり、 Ga_2O_3 を熱処理することによって本実験で作製を試みる Ga_xS_y を作ることが理論的には可能である。しかし、熱処理は成膜後の後処理であるため、固体内成分の置換が基本であり、品質向上に限界があると考えられる。ここで、もう一つの先行研究として、私たちの研究室では、熱処理をせずに、ミスト CVD 法によって MoS_2 の成膜に成功している^[3]。つまり、ミスト CVD 法を用いて、金属酸化物を経ずに金属硫化物を直接作ることに成功している。

本研究ではミスト CVD 法で Ga_xS_y を作製する条件を見つけ、ミスト CVD 法を用いた金属硫化物の成膜の知見を広げることが目的とする。

3. GaS と Ga_2S_3

Ga_xS_y の主な結晶相として GaS と Ga_2S_3 の 2 つがある。GaS は層数によりバンドギャップが変化するという特性を持っており、その特性から、がん治療の光免疫療養法の薬などの光応答デバイスとしての応用が期待されている^[4]。 Ga_2S_3 は高い波長変換効率とレーザー耐久性を有しており、これらの特性から、 Ga_2S_3 は優れた非線形光学材料として注目されている^[5]。

4. ミスト化学気相成長(CVD)法

今回研究に用いたミスト CVD 法は、原料溶液をミスト状態にし、ミスト原料を反応炉にある基板に吹き付け、熱化学反応によって成膜するという手法である。本手法は非真空プロセスであるため、他の手法と比べ省エネルギーかつ安全である。ミスト CVD 法の反応炉の方式にはいくつか種類があるが、本研究では Fine Channel (FC) 式反応炉を使用した。図 1 にその概要図を示す。FC 式反応炉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、整流部で整流されたミストがここを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。

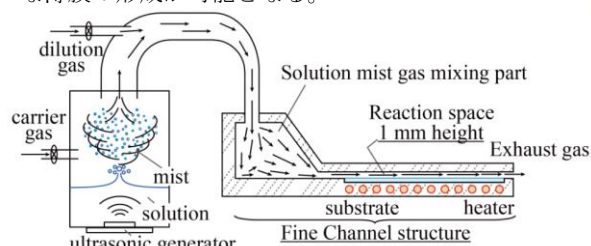


Figure 1 Fine Channel type mist CVD system.

5. 研究内容

本研究では成膜温度、成膜時間、基板、搬送ガス流量、冷却の有無等の変化が薄膜の成長や特性に与える影響を調査した。基本的な成膜条件を表 1 に示す。また、本実験で変えた操作変数の項目を赤字で示す。

Table 1 Experimental conditions.

Solute	:	$\text{Ga}(\text{acac})_3$	Thiourea
Solvent	:	MeOH / CH_3CN	
Concentration [mmol/L]	:	20	30
Growth Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	:	350 / 400 / 425	
Growth Time [min]	:	10	
c.g. / d.g. N_2 [L/min]	:	3/4, 1/6, 6/1, 6/8, 2/12, 12/2	
Substrate	:	Quartz / Silicon	
Ultrasonic transducer	:	2.4MHz, 24V, 0.6A	

(1) Ga_xS_y の形成と各種パラメータの影響・冷却の有無

まず、 Ga_xS_y 膜の作製に適した成膜温度の調査、また、先行研究により報告されている、金属硫化物の成膜後の冷却過程による酸化防止効果^[6]が Ga_xS_y の作製に対し有効かどうかの調査を行った。基板は石英、シリコンの二つの種類を用い、溶液はメタノール、アセトニトリルを用いて作った二種類の溶液を用意した。図 2 に石英基板上にメタノールを溶媒に用いた溶液を使って作製した試料の XRD の計測結果を示す。

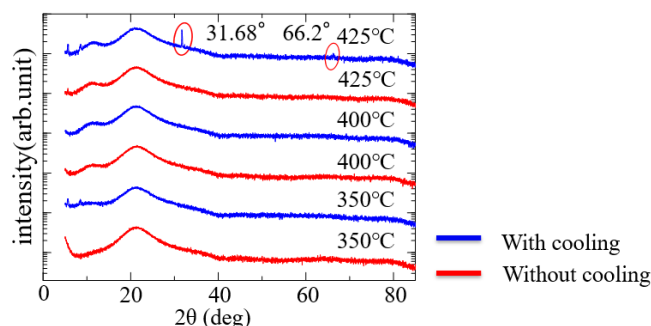


Figure 2 XRD results of the samples growth at different temperature with and without cooling process before exposure on quartz substrates.

図 2 の 425 $^{\circ}\text{C}$ 冷却有りのグラフから、31.68 $^{\circ}$ と 66.2 $^{\circ}$ にピークが確認され、これを文献値^[7]と比較したところ、Wurtzite

型の GaS 由来のピークであることが分かった。この結果から、GaS の成膜でも、冷却プロセスが有効であると考えられる。GaS のピークを確認した 425°C 冷却有り と GaS のピークが出なかった 425°C 冷却無し、350°C 冷却有りを選定して、膜内組成、および、光学的バンドギャップの調査を行うため、EDX と透過率測定を行った。それぞれの結果を図 3 および図 4 に示す。

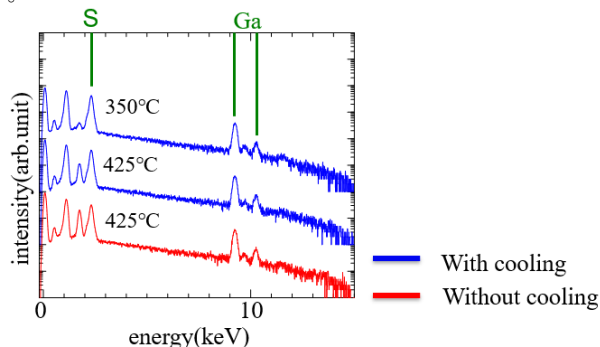


Figure 3 EDX spectra of the typical samples.

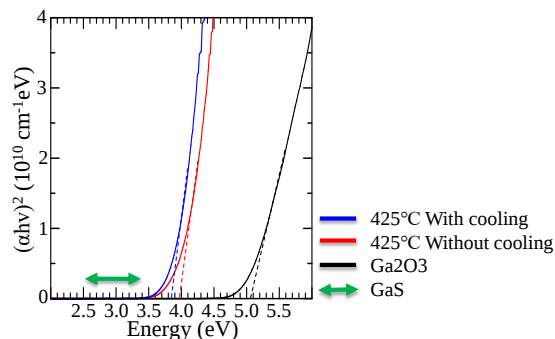


Figure 4 absorbance results of results of typical samples

図 3 から、どの試料からも S, Ga, O のピーク強度は同程度であることがわかり、S / Ga もほとんど変わらないことが確認された。図 4 のグラフの漸近線とエネルギーの軸の接点からバンドギャップが決まり、今回の実験で得られた試料のバンドギャップは 3.9~4.0 eV であることがわかった。Ga₂O₃ のバンドギャップは約 5.1 eV、GaS のバンドギャップは膜厚によって変化して、2.5 ~ 3.4 eV^[8]であることから、Ga₂O₃ と GaS の混晶のようなものができていることが考えられる。次に同様の実験をシリコン基板上で行ったが、XRD を用いた測定の結果からは GaS のピークは確認できなかった。アセトニトリルを溶媒に用いて、シリコン基板上に同様の実験条件で GaS の形成を行ったが GaS のピークは確認できなかった。引き続き、GaS のピークを確認した 425°C 冷却有りの条件を固定で、成膜時間を 300、1200 秒に変化させる実験、搬送ガス流量を c.g./d.g. = 3/4, 1/6, 6/1, 6/8, 2/12, 12/2 に変化させる実験をそれぞれ石英、およびシリコン基板上で行い、作製した試料を XRD による測定を行った。しかしながら、その結果からは GaS のピークを確認することはできなかった。

(2) 再現性の確認実験

(1)で GaS のピークを確認した試料の XRD パターンを図 5(1)に示す。また、再現性の調査のために、(1)で XRD による測定で GaS のピークを確認できた条件で実験を行った 試料の XRD の計測結果を図 5 (2)に示す。図 5(2)から GaS のピークは確認できなかった。

(3) XRD 測り直し

(1)で GaS のピークが確認できた試料をもう一度 XRD を用いて測定した。その結果を図 5 (3)に示す。結果 GaS のピークは確認できなかった。この結果および(2)の再現実験どちらも

GaS 由来のピークを確認できなかったことから、そもそも測定結果が間違っていた可能性や、試料を大気に曝露したことにより、酸化、または脱硫が起きたこと、または、基板の上に GaS の結晶ができており、(1)ではそれを測定しており、その後その結晶が基板上から落ちたという可能性などが疑われる。

(4) GaS のピーク消失の原因調査

(3)の結果から、成膜後の大気曝露時間の変化による GaS 結晶の構造への影響を調査するために、(1)で GaS のピークが確認できた条件で改めてサンプルを成膜し、成膜後 3 分以内に XRD による測定を始める実験を行った。結果を図 5 (4)に示す。結果、今回の実験でも GaS のピークは確認できず、図 5 (4)の結果は、図 5 (2)の結果と類似しており、図 5 (2)は同じ条件で成膜した 2 日後に測定をしたものになるため、大気曝露時間の 変化による GaS 結晶の構造への影響はない可能性が高いことが分かった。

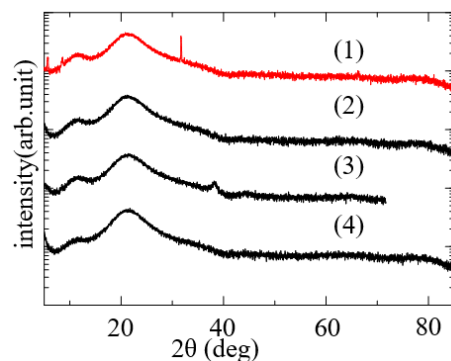


Figure 5 (1) original XRD pattern, (2) Replicated XRD pattern, (3) Remeasurement XRD pattern, (4) XRD pattern at different atmospheric exposure time.

6. 結言

本研究ではミスト CVD 法での Ga_xS_y を作製する条件を検討した。温度、時間、流量、基板、溶媒の変化による Ga_xS_y 結晶の成長に対する影響を調査した結果、一度は GaS とみられる結晶の作製に成功したが、再現性がなく、作製した試料から GaS のピークが消えており、その原因も判明することはできなかった。今後の方針としては、本研究で時間の問題で行えなかった、溶液の濃度等のパラメータの変化による Ga_xS_y 結晶の成長に対する影響の調査、GaS のピーク消失の 原因究明、本研究で作製することのできなかったもう一つの 結晶相 Ga₂S₃ の成膜に挑戦したい。

参考文献

- [1] 安岡龍哉, 高知工科大学学士論文(2018)
- [2] 柴山健次, 京都大学修士論文 (2014)
- [3] Shota Sato, Toshiyuki Kawaharamura, et al., JJAP 57 (2018) 110306
- [4] C.S.Jung et al., ACS Nano 9, 9585–9593 (2015)
- [5] M. Zhang et al., J. Mater. Chem. C, 1, 4754–4760 (2013)
- [6] 小松正彦, et al., 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022) 17.3, 21a-C202-4,
- [7] Phys. Status Solidi A, 107 (1988) 775, A. Tomas, M. Guymont, M.P.Pardo, M. Guittard
- [8] 遠藤由大, et al., 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022)