ミスト CVD 法によるコランダム型構造酸化物半導体薄膜の作製と評価[†]

金子 健太郎** 野村 太一**
福井 裕** 藤田 静雄*

Fabrication by Mist CVD Method and Evaluation of Corundum Structured Oxide Semiconductor Thin Films

by

Kentaro KANEKO **, Taichi NOMURA **, Yutaka FUKUI ** and Shizuo FUJITA *

We propose a novel corundum-structured oxide semiconductor alloy system of α -(Ga₂O₃)-(Fe₂O₃)-(Cr₂O₃) thin films as a potential material with multifunctional properties contributing to future unique devices. In this paper the focus is given on the detailed characterization of α -Fe₂O₃ thin films grown on c-plane sapphire substrates. α -Fe₂O₃ is an oxide semiconductor with the optical band gap of 2.2eV, exhibiting a weak ferromagnetic property, and is alloyed with α -Ga₂O₃ to develop promising potentials toward spintronic applications. The growth has been carried out by the mist chemical vapor deposition (CVD) method which has been developed by our group. In the experiment, we used water solution of iron acetylacetonate [(C₅H₈O₂)₃Fe] as a Fe source and air as carrier gas. The growth temperature was set at 500°C. X-ray diffraction measurements revealed the successful formation of corundum-structured α -Fe₂O₃ thin films. The full-width at half maximum of X-ray diffraction rocking curve was as small as 41arcsec. In-plane pole figure measurements indicated that α -Fe₂O₃ thin films were epitaxially grown on the substrate, but that rotational domains were contained with the volume ratio of about 0.7%. The atomic force microscope surface image showed many grains and the root mean square roughness was 1.26nm. These results showed the successful fabrication of highly-crystalline epitaxial α -Fe₂O₃ thin films on c-plane sapphire substrates, though further efforts to improve the surface morphology were suggested.

Key words : Semiconductor, Oxides, Thin films, Solution-based growth

1 緒 言

半導体素子研究において新規材料研究は非常に重要である。青色発光ダイオード素子開発時も、主流であったセレン化亜鉛 (ZnSe) に対して窒化ガリウム (GaN) の研究は少数派であったが、結果的には GaN によって実際の素子開発に至った。¹⁾ 昨今のワイドバンドギャップ半導体の研究においては、バンドギャップ値 3.4eV をもつ酸化物半導体の酸化亜鉛 (ZnO) に強い関心が集まり、多くの素晴らしい研究成果が得られている。^{2)~4)} しかし、かつての GaN がそうであったように、現在は主流ではないが大きな可能性を秘めている材料は必ず存在するはずであり、そのための探索的材料研究や既知材料の新規応用先研究は非常に大きな意義がある。酸化物半導体には、非常に多くの種類があり、多様な機能を持つことが期待されるものの、未だ深い研究がなされていない材料が多く存在する。つまり、材料研究という観点からは開拓しがいのある研究分野である。まだ十分に知られていない材料がもつ可能性を研究し、また、全く新しい酸化物材料を生み出すことは、新規性が高く非常に創造的な研究であるといえよう。

われわれは、この観点を研究の柱として取り組み、GaN

や ZnO 以上のバンドギャップをもつ酸化ガリウム (Ga₂O₃) に注目している。本論文では、コランダム型の α -Ga₂O₃ をベースにした新しい混晶半導体系に関して報告する。

2 コランダム型酸化物混晶半導体系

2・1 酸化ガリウム (Ga₂O₃)

Ga₂O₃ は多くの結晶構造をとるが、熱的安定性が高い結晶相は斜方晶系に属する β -Ga₂O₃ である。しかし、この結晶構造をとる他の酸化物半導体は稀であり、混晶化によるバンドギャップエンジニアリングは困難である。他方、三方晶系コランダム型の α -Ga₂O₃ は準安定な相として知られている。バンドギャップは理論値で 5.08eV である。⁵⁾ そのため電気特性はバンド絶縁体に近く、単体では電子材料としての応用が難しい材料である。しかし、 α -Ga₂O₃ の結晶構造は、現在工業応用上広く用いられている基板であるサファイア (α -Al₂O₃) をはじめ、 α -Fe₂O₃、 α -Cr₂O₃、 α -V₂O₃ など多くの機能性酸化物の結晶構造と同じである。この事は、析出や相分離のない混晶薄膜の作製が可能となり、大きな利点となる。他方、ZnO と同じ結晶構造を有する酸化物は非常に少なく、新規酸化物半導体材料開発という点で α -Ga₂O₃ はその基盤材料として大きな可能性を有しているといえる。

[†] 原稿受理 平成 22 年 1 月 18 日 Received Jan. 18, 2010 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 京都大学大学院工学研究科光・電子理工学教育研究センター 〒615-8520 京都市西京区京都大学桂, Photonics and Electronics Sci. and Eng. Center, Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8520

** 京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, Dept. of Electronic Sci. and Eng., Kyoto Univ., Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8510

2・2 酸化鉄 (α - Fe_2O_3)

α - Fe_2O_3 はヘマタイト (hematite) と呼ばれ結晶構造は三方晶系のコランダム構造をもち、鉄の最終酸化物であることから空气中で非常に安定な材料である。同じ Fe_2O_3 でも磁気記録材料に用いられていたものは γ - Fe_2O_3 であり、立方晶系のスピネル構造をもつフェリ磁性体である。 α - Fe_2O_3 は弱強磁性体であるため磁気モーメント自体は小さく、また電荷移動型絶縁体と考えられているので、電子デバイスへの応用には様々な課題があるとされてきた。しかし、結晶構造が同じである α - Ga_2O_3 との混晶化により、新たな機能の創成に寄与する可能性がある。

2・3 酸化クロム (α - Cr_2O_3)

酸化物の中で大きな機械的強度をもつ α - Cr_2O_3 は、ステンレスの自然酸化膜として有名であるが、同時に約 3.0 eV の光学バンドギャップ値をもつ半導体である。それだけでなく反強磁性体であり、電気磁気効果を示す典型的な物質である。 α - Fe_2O_3 同様に α - Ga_2O_3 との混晶化により磁気機能をはじめ、様々な機能を有する新しい酸化物半導体を作製できる可能性を有している。

2・4 α -(Ga_2O_3)-(Fe_2O_3)-(Cr_2O_3)混晶系

以上の考察に基づき、われわれは、Fig. 1 に示すような α - Ga_2O_3 をホスト材料とする半導体の新しい混晶系を示した。⁶⁾ 前述の α - Ga_2O_3 と α - Fe_2O_3 にさらに α - Cr_2O_3 を加えることにより、多様な磁気機能の付与を期待するものである。また、さらに多くのコランダム構造の酸化物との混晶化により、新しい物性の創出につながると思われる。

3 結 晶 成 長

このような混晶系の結晶成長を行うには、まずベースとなる α - Ga_2O_3 薄膜の作製が課題であった。前述のとおり Ga_2O_3 は(型の結晶構造が安定であり、実際分子線成長法 (MBE 法) では、サファイア基板上に β - Ga_2O_3 が成長する。⁷⁾ しかしながら、われわれが開発してきた超音波噴霧ミスト化学気相堆積法 (ミスト CVD 法) を用いると、サファイア基板上に α - Ga_2O_3 が成長することを見出した。⁸⁾ これにより、Fig. 1 に示したような混晶系の成長への道が開けた。

ミスト CVD 法は大気圧条件下での酸化物薄膜作製が可能であり、真空プロセスを要しないことから短時間で大量のサンプルを作製する事が出来る。今回の実験では、

Fig. 1 A new alloy system based on α - Ga_2O_3 .

Fig. 2 Schematic image of hot wall type mist CVD equipment.

Fig. 2 に示すような管状炉型ミスト CVD 装置を用いて結晶成長を行った。

Ga, Fe, Cr の原料としては、それぞれガリウムアセチルアセトナート ($[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{Ga}]$), 鉄アセチルアセトナート ($[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{Fe}]$), クロムアセチルアセトナート ($[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{Cr}]$) を試みた。このうち、ガリウムアセチルアセトナートと鉄アセチルアセトナートは超純水に可溶であるため、これらを前駆体として結晶成長を行うことができる。実際、 α - Ga_2O_3 に加えて、高品質の α - Fe_2O_3 および α -($\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x$) $_2\text{O}_3$ の結晶成長には成功した。⁹⁾ しかし、クロムアセチルアセトナートは水に難溶であるため、現時点で高品質の α - Cr_2O_3 を得るには至っていない。さらに原料の検討が必要であると考えられる。

さて、われわれはすでに高品質の α -($\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x$) $_2\text{O}_3$ 混晶の結晶成長に成功したとはいえ、 α - Ga_2O_3 に対する α - Fe_2O_3 の特性に関しては十分な検討を行っていない。 α - Fe_2O_3 の結晶成長条件と結晶特性を詳細に把握することは、 α -($\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x$) $_2\text{O}_3$ 混晶のみならず、将来は α - Cr_2O_3 を加えた多様な混晶による機能の創成に不可欠である。そこで本論文では、以後 α - Fe_2O_3 の成長と特性に関する詳細について述べる。

α - Fe_2O_3 の成長では、原料の鉄アセチルアセトナートを超純水に完全に溶解させるために、少量の塩酸を加えた。キャリアガスは空気を用い、成長温度は 500°C にした。また、基板には c 面サファイア基板を用いた。

4 構 造 評 価

結晶構造評価は X 線回折 (X-ray diffraction : XRD) 測定法により行った。XRD 装置は Rigaku 製 ATX-G であり、 $2\theta/\theta$, ω スキャンは多層ミラーと Ge (220) 結晶を用いて集光単色化させた X 線 ($\text{CuK}\alpha_1: \lambda = 1.5405\text{\AA}$) を用いた。非対称面を用いた in plane pole figure 測定の ϕ スキャンは回折光の強度を確保するために Ge 結晶による単色化は行っていない。

表面構造解析は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) により行った。装置はセイコー電子工業製の走査プローブ顕微鏡 SPA400 およびそのプローブステーションで構成されるシステムを用いた。

おおよその光学バンドギャップを算出するために透過率測定も行った。測定装置は島津製作所製 UV-3100S のダブルビームスペクトルメータを用いた。

5 α - Fe_2O_3 薄膜の特性

5・1 構造評価

Fig. 3 に成長温度 500°C で c 面サファイア基板上に作製した α - Fe_2O_3 薄膜の写真を示す。サファイア基板のサ

Fig. 3 A photograph of α -Fe₂O₃ thin film on c-plane sapphire substrate.

イズは約5mm × 約11mmであり, c面サファイアの2インチウェハーからダイヤモンドペンにより切り分けた。 α -Fe₂O₃ 薄膜は赤色を呈しており, 目視では表面上に粒や白濁部等は観察されなかった。しかし膜厚分布に起因するムラが目視で確認された。これは石英管内のミスト流が基板表面上において均一になっていない事や, それに起因して基板の均熱ゾーンが一樣でない事が原因と考えられる。また作製したサンプルの膜厚は約0.4 μ mであった。

成長温度 500°Cにおける XRD プロファイルを Fig. 4 に示す。2 θ = 20 ~ 90°の範囲で測定したが, α -Fe₂O₃ に起因する c 面回折ピークのみ確認されたことから, コランダム構造の α -Fe₂O₃ が c 面サファイア基板に対して c 軸配向して成長している事がわかる。また c 軸方向の結晶性評価のために, この α -Fe₂O₃ 0006 (2 θ = 39.34°)の

Fig. 4 XRD 2 θ / θ -scanning spectra of α -Fe₂O₃ thin film on c-plane sapphire substrates grown under 500°C.

Fig. 5 XRD rocking curve spectra of α -Fe₂O₃ thin films grown at 500°C using 0006 diffraction.

Fig. 6 XRD ϕ scanning spectra using 10 $\bar{1}$ 4 diffraction.

回折ピークにおける ω スキャンをおこない, そのロックン グカーブプロファイルを Fig. 5 に示す。ロックン グカーブの半値幅 (FWHM) 値は 41arcsec (= 0.011°) と極めて狭く, c 軸方向に関して非常に結晶性が高い α -Fe₂O₃ 薄膜 である事を確認した。

α -Fe₂O₃ 薄膜の基板表面平行方向における結晶面の揃 い具合は, 以上の測定から非常に綺麗に揃っている事を 確認したが, 基板表面垂直方向の結晶面の揃い具合を評 価するために, 成長温度 500°Cのサンプルにおいてコラン ダム型構造において非対称面である R 面 (10 $\bar{1}$ 4) の in-plane pole figure 測定を行った。結果を Fig. 6 に示す。 α -Fe₂O₃ およびサファイア (α -Al₂O₃) の 10 $\bar{1}$ 4 回折に起因す る 3 回対称のピークが確認でき, またそれぞれのピーク が同じ ϕ 値において出現している事から, α -Fe₂O₃ 薄膜 がサファイア基板に対して基本的にはエピタキシャル成 長している事が確認できる。しかし, α -Fe₂O₃ のピーク の谷間に回転ドメインによるピークが出現しており, そ の体積比率はピークトップ値の比率から 0.7% であった。 このため作製した α -Fe₂O₃ 薄膜は完全な単結晶薄膜では なく, 多少の回転ドメインを含むものであった。しかし ながらその回転ドメインは体積比率 0.7% と非常に小さい ものであり, 限りなく単結晶薄膜に近いものであった。

5・2 表面モフォロジー

成長温度 500°Cで作製した α -Fe₂O₃ 薄膜の AFM 画像 を Fig. 7 に示す。直径が 100 ~ 200nm ほどの粒が多数

Fig. 7 AFM image of α -Fe₂O₃ thin film grown under 500°C.

確認される。また表面粗さの二乗平均 (RMS) 値は 1.26nm と表面平坦性はあまり高くなかった。これらの事から作製した α -Fe₂O₃ 薄膜は 2 次元成長よりも 3 次元成長が支配的であるといえる。成長温度及びその他成長条件を変化させる事により、今後は 2 次元成長する α -Fe₂O₃ 薄膜の作製を目指していく必要がある。

5・3 光透過率と光学バンドギャップ

光学バンドギャップを求めるため透過率測定を行った。厳密な光学バンドギャップを算出するには反射率測定も行う必要があるが、今実験では大まかな光学バンドギャップを算出するために透過率測定のみを行った。成長温度 500℃ で作製したサンプルの測定結果を Fig. 8 に示す。この結果を使い、縦軸を $(\alpha h\nu)^2$ 、横軸を $h\nu$ として描いたグラフから光学バンドギャップを算出すると、光学バンドギャップは 2.2eV と求められた。

Fig. 8 Optical transmittance spectra of α -Fe₂O₃ thin film sample grown at 500°C.

6 結 言

ミスト CVD 法を用いることにより、c 面サファイア基板上に同じ結晶配位をもって α -Fe₂O₃ 薄膜がエピタキシャル成長することが明確になった。ロッキングカーブの半値幅は 41arcsec と小さく、c 軸方向に関して結晶面が良く揃っている一方、非対称面測定から、体積比にして 0.7% の 30 度回転ドメインが混入していることが確認された。これは AFM 観察の結果から作製した α -Fe₂O₃ 薄膜が 3 次元成長していたと推察された事を考慮して、粒成長により c 軸方向の結晶成長では基板からの拘束が強くはたらいっているが、基板表面垂直方向には拘束力がやや弱く、これが回転ドメイン混入の要因になった推察される。この回転ドメインを無くし単結晶 α -Fe₂O₃ 薄膜を作製するためには、より高温領域で作製し 2 次元成長を促す事が重要である。2 次元成長の促進は、表面平坦性の向上にもつながる。また透過率測定の結果から作製

した α -Fe₂O₃ 薄膜の光学バンドギャップは $E_g = 2.2\text{eV}$ であった。

本研究は京都大学グローバル COE プログラム「光・電子理工学の教育研究拠点形成」および京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー「VBL 若手研究費助成」の研究助成により行われた研究であり、ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, "High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.30, No.12A, pp.L1998-L2001 (1991).
- 2) A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu and M. Kawasaki, "Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.44, No.21, pp.L643-L645 (2005).
- 3) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno and M. Kawasaki, "Quantum Hall Effect in Polar Oxide Heterostructures" Science, Vol.315, No.5817, pp.1388-1391 (2007).
- 4) Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Katayama and T. Nakamura, "531 nm Green Lasing of InGa_N Based Laser Diodes on Semi-Polar {201} Free-Standing GaN Substrates", Applied Physics Express, Vol.2, No.8, pp.082101-1-082101-3 (2009).
- 5) H. He, R. Orlando, M. A. Blanco and R. Pandey, "First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases", Physical Review B, Vol.74, pp.195123-1-195123-8 (2006).
- 6) K. Kaneko, T. Nomura and S. Fujita, "Corundum-Structured α -Phase Ga₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃ Alloy System for Novel Functions" Physica status solidi (c) (in press).
- 7) T. Oshima, T. Okuno and S. Fujita, "Ga₂O₃ thin film growth on c-plane sapphire substrates by molecular beam epitaxy for deep-ultraviolet photodetectors" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.46, No.11, pp.7217-7220 (2007).
- 8) D. Shinohara and S. Fujita "Hetero-epitaxy of corundum-structured α -Ga₂O₃ thin films on α -Al₂O₃ substrates by ultrasonic mist chemical vapor deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47, No.9, pp.7311-7313 (2008).
- 9) K. Kaneko, T. Nomura, I. Takeya and S. Fujita, "Fabrication of Highly Crystalline Corundum-Structured α -(Ga_{1-x}Fe_x)₂O₃ Alloy Thin Films on Sapphire Substrates", Applied Physics Express, Vol.2, No.7, pp.075501-1-075501-3 (2009).