ミストCVD法による各種薄膜形成技術

Thin film formation technologies by mist CVD method

株式会社FLOSFIA 取締役CTO 四戸孝 Takashi Shinohe (CTO & Director) FLOSFIA INC.



01 はじめに

ミストCVD(Chemical vapor deposition:化学気相成長 法)法は、霧状(ミスト)にした前駆体溶液を加熱した基板上に 輸送して化学反応により薄膜を形成する手法であり、溶液に さえできれば原料として用いることができるので、広範な材 料の成膜を行うことができる。本稿では、ミストCVD法の原理 と成膜可能な膜種、適用用途例として、京都大学発ベンチャー の㈱FLOSFIAで取り組んでいるコランダム構造酸化ガリウム (α-Ga₂O₃)によるパワー半導体デバイスとセラミックス成膜 によるサーミスタを紹介する。

ミストCVD法は、液体原料を霧状(ミスト)にして高温に加熱 された基板上に輸送し、非真空プロセスで成膜する方法であ る。図1に示すように、原材料は直径数ミクロンのミストのカプ セルの中に含まれた状態で輸送され、基板表面で加熱されて少 しずつ気化し、化学反応により高品質膜が堆積する。堆積する 最終段階では、通常のガスを用いるCVD法と同様の化学反応



図1 ミストドライ®法(MIST EPITAXY®法含む)の原理



図2 各種薄膜形成技術への適用

が起きているので、高品質な膜を堆積することが可能となる。 一方で、ガス状態にするのが難しくても溶液にさえできれば原料として用いることができるので、広範な材料の成膜を行うことができる。当社では、この成膜の特徴をとらえてミストドライ®法と呼んでおり、特にエピタキシャル成長をさせる場合には独自にアレンジしたMIST EPITAXY®法を用いている。比較的低温で大気圧下での結晶成長ができ、準安定相金属酸化物であっても結晶構造が近い基板を選択することで成膜が可能となる。

ミストドライ[®]法は図2に示すように、粉体のコーティング、 フィルターへのコーティング(細孔径制御)、金属表面へのコー ティング(耐食性向上)、金めっき、ポリイミド上へのロジウム めっき、ポリマーの大気圧重合など半導体以外の成膜技術にも 幅広く適用可能であり、8インチウェハ上への大口径成膜にも 対応できる。

これまでミストドライ®法で成膜してきた金属酸化膜を周期 律表上に示した(表1)。パワーデバイス用の酸化ガリウムをは じめ、半導体・磁性材料の酸化鉄、耐腐食性膜・保護膜の酸化ク ロム、絶縁膜の酸化シリコン・酸化アルミニウム、光触媒の酸化 チタン、電極の金・銅、金めっき下地・はんだ下地のニッケル、触 媒のロジウム、保護膜、意匠性膜に用いるポリスチレンやPMMA (Polymethyl methacrylate:ポリメタクリル酸メチル樹脂)、 太陽電池用の硫化亜鉛など多彩な材料の成膜が可能である。

3 コランダム構造酸化ガリウム(α-Ga₂O₃) によるパワー半導体デバイス¹⁻²

酸化ガリウムGa₂O₃にはいくつかの結晶多形が存在するが、 最もバンドギャップが広くパワーデバイスに向いているのがコ ランダム構造のα-Ga₂O₃である。熱的に最安定なのがβ構造³⁾ で、通常の結晶成長手法ではβ構造のみが得られる。バルク基 板が市販されており、デバイス開発が国内外で盛んにおこなわ れている。β構造以外は相性の良い下地基板上にエピタキシャ ル成長で作製されるが、最近までGa2O3に適した成長方法が知られてこなかったため、これらの物性値に関するデータは十分ではない。

サファイア基板上にミストCVD法による結晶成長を行う と、X線ロッキングカーブ半値幅60arcsecという高品質な α -Ga₂O₃単結晶が得られることが2008年に京都大学から報 告された⁴⁾。これが、超高圧・高温環境以外で成膜された初めて の α -Ga₂O₃単結晶であり、まだ材料が登場してから10年ほどし か経っていない。透過型電子顕微鏡による断面観察において、 らせん転位密度は観察限界以下、刃状転位密度は10¹⁰ cm⁻²で あった⁵⁾。その後、 α -(Al₄Ga_{1-x})₂O₃をバッファ層として用いて2桁 の転位密度低減が図られ⁶⁾、m面やa面などの他の面方位での 成長、HVPE法(Hydride vapor phase epitaxy:ハイドライド 気相成長法)による成長⁷なども行われるようになってきた。

酸化ガリウムGa₂O₃のパワーデバイス開発は、バルク基板が 市販されている β -Ga₂O₃が先行していたが、2008年にミスト CVD法で成膜に成功した α -Ga₂O₃は、広く流通しているサファ イア基板上に成膜できるという特徴を活かして、急速にデバイ ス開発が立ち上がってきた。材料物性から予測されるパワー デバイスの性能指数(バリガ性能指数)では、 α -Ga₂O₃は、SiC (Silicon carbide:炭化ケイ素)、GaN(Gallium nitride:窒化 ガリウム)、 β -Ga₂O₃をはるかに凌いでおり(表2)、パワーデバイ スとしてのポテンシャルは非常に高い。

当社では、2015年にSiC-SBD(Schottky barrier diode: ショットキーバリアダイオード)の1/7の特性オン抵抗を持つ 縦型SBDの試作例を報告した^{®)}。小面積素子(直径30µmと 60µm)ではあるが、耐圧531Vで特性オン抵抗0.1mΩcm²、 耐圧855Vで特性オン抵抗0.4mΩcm²が得られている。これ らの値をパワーデバイスの特性比較を行う図面にプロットす ると、既にSiC限界を超える特性が実証されていることがわかる (図3)。

その後、実用化を見据えたプロセス開発が進められ、2イン チの金属支持基板上に10μm程度の薄膜α-Ga₂O₃を張り合わ せたウェハレベルでのプロセスが構築された⁹。熱伝導性の低

| 1 | | | | | | | | | 10 | | | 13 | 14 | 15 | 16 | | 18 |
|----|----|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Н | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | В | С | N | 0 | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | Р | S | Cl | Ar |
| К | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Со | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Мо | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ва | Lanthanoid | Hf | Та | W | Re | Os | lr | Pt | Au | Hg | Τl | Pb | Bi | Ро | At | Rn |
| Fr | Ra | Actinoid | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Nh | Fl | Mc | Lv | Ts | Og |

表1 ミストドライ法で成膜できる金属酸化膜

表2パワー半導体材料の性能比較

| 材料 | Si | 4H-SiC | GaN | β-Ga ₂ O ₃ (βガリア構造) | α-Ga₂O₃ (コランダム構造) | | |
|---------|--------------------------|--------|-------|---|-------------------|-----------|--|
| バンドギャッ | 1.1 | 3.3 | 3.4 | 4.5 | 5.3 | | |
| 移動度 µ | 1,400 | 1,000 | 1,200 | 300 | 300(推定) | | |
| 絶縁破壊電界強 | 0.3 | 2.5 | 3.3 | 7 | 10(推定) | | |
| 比誘 | 11.6 | 9.7 | 9 | 10 | 10(推定) | | |
| | 低周波 (εμE _c ³) | 1 | 340 | 870 | 2,307 | 6,726(推定) | |
| | 高周波 (µEc ²) | 1 | 50 | 104 | 117 | 238(推定) | |







図4 MOSFETのノーマリオフ動作実証

い酸化物半導体を薄膜とすることにより、実用レベルのアンペア級素子を標準的なTO220パッケージに実装して熱抵抗を測定した結果は市販のSiC-SBDと同等の良好な値が得られている。スイッチング試験では市販のSiC-SBDと同等以上の高速特性を示しており、1MHz昇圧コンバータに組み込んだ試験でも市販SiC-SBDと同程度の高効率性能が実証された。

2018年7月には当社からMOSFET (Metal oxide semiconductor field effect transistor:金属酸化物半導体 電界効果トランジスタ)のノーマリオフ動作実証をアナウンス した¹⁰⁾。新規開発されたp型層をp型ウェル層として用いた横型 MOSFETを試作し、反転層チャネルによるノーマリオフ動作を 実証した(図4)。測定した電流・電圧特性から外挿したゲート閾

値電圧は7.9Vと高く、高速動作でも負ゲートバイアスなしで誤動作しにくい特性を示した。これにより、電気自動車をはじめとする安全・安心が求められる幅広い電源領域での適用が期待される。



セラミックスは身近にある「陶器」と同様に、ペースト状の材 料を焼き固める「焼結法」で合成されており、1000℃を超える 高温処理により、結晶(多結晶体)を形成して機能を発現させ る。しかしながら、焼結の過程で生じる粒界や溶媒の抜け道とし て生じる穴はデバイス特性の限界となっていた。

2019年1月には当社からミストドライ®法を用いることで、 原子層レベルでセラミックスを化学合成することにより高品質 セラミックスの合成に成功したとのアナウンスを行った11)。これ により、焼結法では不可能であった配向性を持ち表面凹凸が 極めて小さな薄膜の高品質セラミックスが実現された(図5)。 ミストドライ®法では、1000℃を超えるような高温処理は不要 であり、すべての工程を300℃から800℃程度の温度に抑え ることができるので、Si半導体の部品の中にセラミックス部品 の機能を組み込むことが可能となる。その結果、セラミックス 部品でしか得られなかった多様な機能をメモリーやイメージセ ンサ、パワーデバイス、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems:微小電気機械システム)デバイスなどあらゆる半導 体にインテグレーションできるようになる。実際にサーミスタの 実証試作に取り組み、小型表面実装サーミスタの試作に成功し ている。粒界がなく高純度で配向性の材料を活用することでデ バイスの高機能化が可能となり、薄膜化による低抵抗化や大電 流化、材料選択の自由度向上に伴うセンシング温度の感度アッ プ、温度補償用途等で期待されている高周波特性の改善など が可能となる。

]5| \$20

ミストCVD法は非真空プロセスで広範な材料を高品質成膜 できる技術であり、これまでの薄膜成長方法にはない可能性を 秘めている。本稿では、ミストCVD法の適用用途例として、我々 が開発したコランダム構造酸化ガリウム(α-Ga₂O₃)によるパ ワー半導体デバイスとセラミックス成膜によるサーミスタを紹 介した。いずれも従来の薄膜形成技術では成膜できなかった材 料を用いて新たな付加価値をもった部品の創出につながって おり、今後の大きな飛躍が期待される。

参考文献

- 人羅俊実,金子健太郎,藤田静雄,電気学会誌 137(10),693-696 (2017).
- 2) K. Kaneko, *Journal of the Society of Materials Science, Japan* **66**(1), 58-65 (2017).
- M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui. S. Yamakoshi, *Phys. Status Solidi A* 211(1), 21-26 (2014).
- D. Shinohara, S. Fujita, Japanese Journal of Applied Physics 47(9), 7311 (2008).
- 5) K. Kaneko, H. Kawanowa, H. Ito, S. Fujita, *Japanese Journal of Applied Physics* **51**(2R), 020201 (2012).
- R. Jinno, T. Uchida, K. Kaneko, S. Fujita, *Applied Physics Express* 9(7), 071101 (2016).
- Y. Oshima, E. G. Víllora, K. Shimamura, *Applied Physics Express* 8(5), 055501 (2015).
- 8) M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanigawa, T. Sasaki, T. Hitora, *Applied Physics Express* **9**(2), 021101 (2016).
- 9) 河原克明,織田真也,徳田梨絵,神原仁志,奥田貴史,人羅俊実,第78回応用物理学会秋季学術講演会(福岡,2017-9-5/8,応用物理学会)5a-C17-10 (2017).
- 10) https://flosfia.com/20180713/ (参照2019-8-1).
- 11) https://flosfia.com/20190108/ (参照2019-8-1).

