

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14447

研究課題名(和文) 各種溶液中におけるGa電極の電気化学反応と機能材料創製

研究課題名(英文) Electrochemical Reaction of Ga electrode in Various Solutions and Fabrication of Functional Materials

研究代表者

興戸 正純 (OKIDO, Masazumi)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：50126843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：硝酸ガリウム，アンモニア，硝酸などを含む水溶液中から電解合成により窒化ガリウム半導体薄膜を合成した．はじめに，0.01M GaCl₃浴中において，Cu，Zn，Fe，Pt 電極を用いてカソード定電位電解を行った．金属Ga以外に電極との間で金属間化合物を生成した．Ti，Si上へは球状のGaのみが電析し，金属間化合物にはならなかった．次に，Siを基板としてガリウムイオンを含む酸性水溶液に硝酸アンモニアを加えて電解すると酸化ガリウム相中に窒化ガリウム相が混在した薄膜が得られた．フォトルミネッセンス(PL)では3.28eV (378 nm)にc-GaN特有の発光ピークが観察された．

研究成果の概要(英文)：Gallium nitride semiconductor thin film was electrodeposited from an aqueous solution containing gallium nitrate, ammonia, nitric acid. First, cathodic constant potential electrolysis was performed using Cu, Zn, Fe, and Pt electrodes in a 0.01 M GaCl₃ baths. In addition to metal Ga, intermetallic compounds were formed with the electrode. Only spherical Ga was electrodeposited on Ti and Si electrodes and did not form an intermetallic compound. Next, thin films consisting of gallium nitride phase mixed in gallium oxide phase were obtained on Si cathode from an acidic solution with NH₄NO₃ and GaNO₃. An emission peak peculiar to c-GaN was observed at 3.28 eV (378 nm) in photoluminescence measurement.

研究分野：材料工学

キーワード：水溶液 電解析出 GaN薄膜 Ga金属 シリコン基板

1. 研究開始当初の背景

ガリウム自体の電気化学挙動については、日本ではバイヤー液からのガリウム採取を目的とし古い文献があるのみで、その後は全く研究されていない。最近、GaN 合成を共析法いわゆるめっきで行おうとする革新的な研究報告があるが成果は不十分な状態である。すなわち、アンモニアと塩化ガリウムを含むイオン液体から GaN を含む Ga 粉末の電析はできている。

水溶液、有機溶媒中での Ga 電極の電気化学的性質を調べることは、他に類をみない研究であり、卑金属の析出の可能性や、GaN, GaAlN などの半導体パワーデバイスの革新的な開発プロセスの発見にもつながりその工業的・学問的意義は深い。

2. 研究の目的

窒化ガリウム(GaN)の単結晶は青色発光ダイオードとして開発され、今後パワーデバイス(高周波数の高電流域で直流・交流変換できる素子)としての期待も高い。しかし、クリーンルーム下で半導体を作製する現行のプロセスは、品質の高い素子を目指しており、生産性や歩留まりが悪く、作製費も高価になっている。

そこで、水溶液を用い、非平衡物質を作製可能な液相プロセスを併用することで、GaN 薄膜の合成と特性向上のための条件の最適化を図る。

Ga は水溶液から電解析出が可能である。ガリウムを電極とすれば 30°C を境に固体・液体電極になる。そこで、100°C 以下の水溶液、各種溶媒を用い、ガリウム電極の基礎的挙動を調査する。溶媒中に添加した金属塩電解質の酸化・還元・析出挙動を調べる。これら基礎的挙動を踏まえ、窒素源を添加した溶液中におけるガリウム電極との反応や化合物膜作製について各種浴中で調べ、機能性材料の大気下・常温での電解合成の可能性について調査することを研究目的とする。

3. 研究の方法

各種溶媒中での Ga 電極の反応を、電解質を含む 100°C 以下の各種溶媒(水、炭酸プロピレン、エチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メタノール、アセトニトリルなど)中で調査する。基本浴中において、Ga 電極を固体状態と液体状態にして、酸化・還元挙動を調べる。

電解質には硝酸ガリウム、硝酸アンモニウム等を用い、シリコン電極上での反応をサイクリックボルタメトリー(CV)にて測定する。定電位あるいは定電流下において Si 電極への電析を行う。電析物の評価および GaN 作製

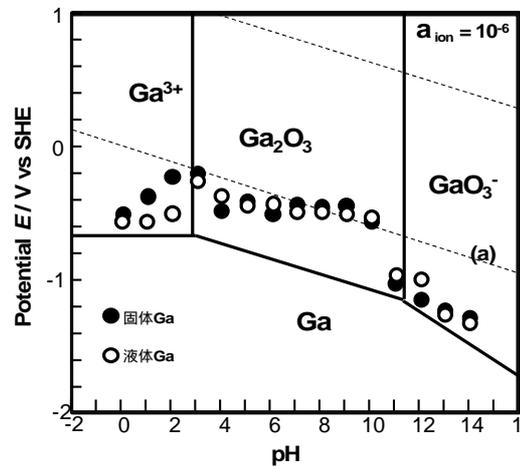


図1 Ga の電位 pH 図

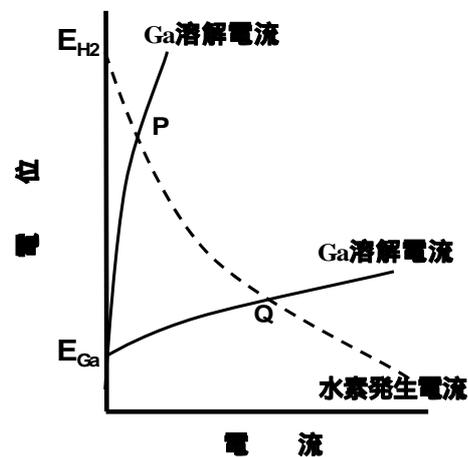


図2 混成電位図

プロセス、物性に関する調査する。

4. 研究成果

はじめに、水溶液中におけるガリウムの電気化学的挙動を調査した。Ga 電極を pH を調整した 20°C あるいは 80°C の GaCl₃ 水溶液中に浸漬し、自然電位を測定した。その結果を Ga の E-pH 線図状にプロットした(図1)。Ga の電位は水素発生電位(図1(a))のラインより低いため、Ga は徐々に溶出する。酸性域とアルカリ域で金属 Ga が安定、中性域では Ga₂O₃ で表面が覆われる。pH 3 から pH 10 の領域では、自然電位の値が Ga の電位より 0.2 V から 0.4 V 程度貴電位を示し、H₂ 発生電位に近い値を示した。pH 0, pH 1 の酸性領域と pH11 から pH14 の塩基性領域では Ga の電位に近い値を示した。この領域では Ga と Ga イオンあるいは酸化ガリウムイオンとの酸化還元電位を示しているものといえる。

測定される自然電位を模式的に図2の混成電位図に示す。酸性域(pH 0)やアルカリ性域(pH 14)では金属ガリウムの平衡電位に近い電位(Q点)が測定され、中世域ではGa表面が酸化物で覆われ分極が大きくなって、水素発生電位に近い電位(P点)が現れたものといえる。これらのことより、金属Gaを析出させるためには強酸、強アルカリが適していると考えられる。Ga電極が固体状態でも液体状態でも自然電位には大きな違いはみられなかった。

pH 14の0.01M GaCl₃浴中において、Cu, Zn, Fe, Pt電極を用いて-1.8V(vs Ag/AgCl sat.KCl)にて定電位電解を30分行った20°C, 80°Cともに析出物が得られた。XRDの結果、金属Ga以外に電極との間で金属間化合物を生成した。従って、Gaの単体あるいはGaNを得るためには、電極基板は化合物を生成しないSiなどを選ぶ必要がある。Ti, Si上へは球状のGaのみが電析し、金属間化合物にはならなかった。

次にGaN膜の作製を試みた。20°Cの蒸留水に2.5M NH₄NO₃, 0.1M Ga(NO₃)₃を添加した浴, 2.5M NaNO₃, 0.1M Ga(NO₃)₃を添加した浴, 2.5M NH₄Cl, 0.1M GaCl₃を添加した3種類の浴を用意した。その後、各浴のpHを1.5に調製した。浴中に存在するイオン種を統一するため、NH₄NO₃浴及びNaNO₃浴ではpH調製にHNO₃を用い、NH₄Cl浴ではHClを用いた。電流密度を-2.5mA/cm²として24h定電流電解を行った。作用極をSi板(1cm²)、対極をGa板(1cm²)とした。電解後の各試料のXRD分析結果を図3に示す。

XRD分析の結果では、各浴でGa又はGa₂O₃の電析が確認された点で大きな違いはみられなかったが、(a)のNH₄NO₃浴では、57.9deg.近傍の一箇所のみ、h-GaNの(110)又はc-GaNの(220)のピークに極めて近いピークがみられた。

次に、2.5M NH₄NO₃, 0.1M Ga(NO₃)₃を含むpH 1.5の酸性水溶液中においてSi基板を用い20°C, -3.5mA/cm²で24時間定電流電解を施した。pHは硝酸で調整した。得られた電析物(図4)は平滑な部分と粉状の部分がみられた。平滑部には多くの割れも観察された。皮膜のSEM-EDX分析による組成はNが比較的多い領域では、12mol% Ga, 43% O, 13% N, 32% Siであり、Gaと酸素、窒素を含む皮膜であった。この試料をフォトルミネッセンス(PL)に供した。レーザーを当てると青白く発行するのが観察されたが、部分的に発光強度には差がみられた。図5にPL結果を示す。3.28eV(378nm)にc-GaN特有の発光ピークが観察された。他にも520nm近傍にブロードな不純物によるイエローミネッセンス、YL-bandがみられる。皮膜には多くの酸素が含まれていることから、何らかの不純物準位による影響と考えられる。以上より、GaNの水溶液合成では、問題点としてGaNは酸性域で酸化物との混合相としてしか得られない。

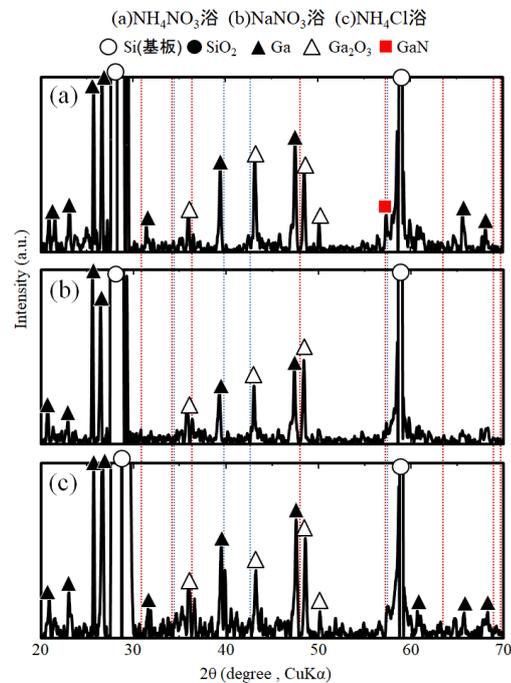


図3 析出物のX線回折

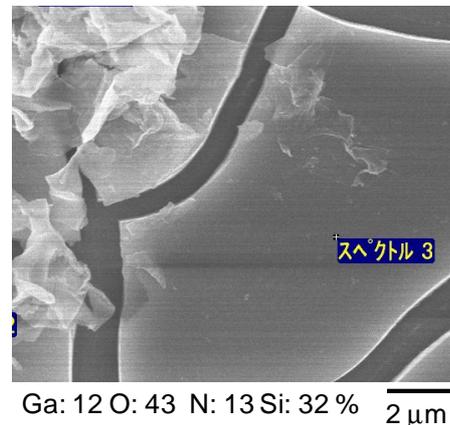


図4 析出物の表面

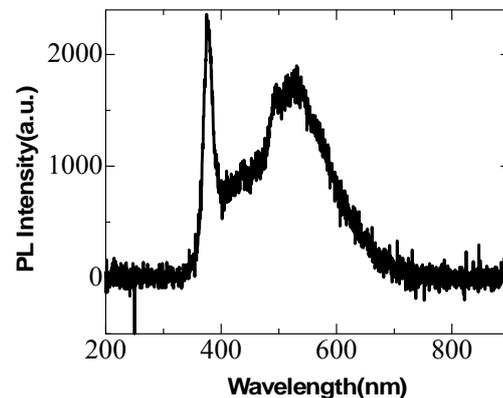


図5 PL測定結果

これは、原子状 N の供給が反応を律速しているものと推測される。

浴中、ガリウムイオン添加量が増加すると発光はみられなくなった。アンモニウムイオン源、硝酸イオン源、ガリウムイオン源を単独あるいは複数含む水溶液中で CV 測定を行ったところ、アンモニウムイオン及び硝酸イオンのいずれかが欠けるとカソード反応で生じる亜硝酸イオンとアンモニウムイオン間で生じる窒素の均等化反応による原子状窒素の生成が起こらないため GaN は電析しないことが分かった。図 6 に 0.1 M GaCl₃ + 1 M NaCl 浴, 0.1 M GaCl₃ + 1 M NH₄Cl 浴, 0.1 M Ga(NO₃)₃ + 1 M NaNO₃ 浴, 0.1 M Ga(NO₃)₃ + 1

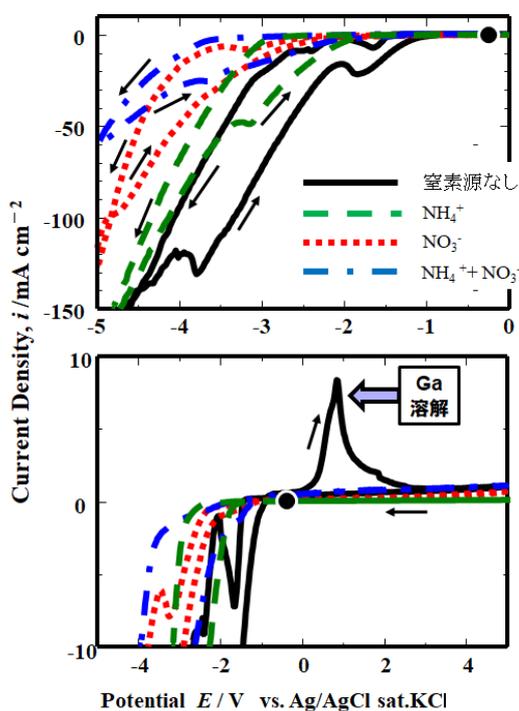
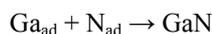
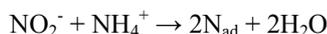
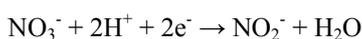
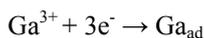


図 6 各種窒素源を含む溶液中における Si 電極の CV 曲線

M NH₄NO₃ 浴における Si 電極の挙動を示す。窒素源のない浴では、水素発生や Ga 電析に起因するカソード電流が大きい。さらに、Ga 溶解によるアノードピークがみられるが、他の浴ではみられなかった。これは、析出物が金属ガリウムではない形態（例えば酸化物や窒化物）に変化していることが原因と考えられる。アンモニアと硝酸を共に含む浴では、カソード電流が他の浴と比較して減少した。NH₄NO₃ 添加浴中においては、以下の反応で作用極の Si 上に吸着した Ga_{ad} 及び N_{ad} が化合物化し、GaN の電析が一部で起こると考えられる。



一方、溶媒を水から常温のジメチルスルホキシドに変え、CV 測定と定電流電解を行った。カソード電流には増加がみられたが、カソード域で定電位電解したところガリウムおよびガリウム酸化物の析出は生じたが、析出膜中には窒素はほとんど含まれていなかった。窒化ガリウムの生成は起きなかったと推察される。Ethylene glycol, Diethylene glycole, Diethylene glycole dimethyl ether, Triethylene glycol dimethyl ether, Dimethyl sulfoxide など有機溶媒中への塩化ガリウムの溶解性を調査し、ある程度の溶解することが確認されたが Ga 析出は確認できなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

J. Kang, T. Mitsuhashi, K. Kuroda, M. Okido, Electrodeposition of Ga from GaCl₃ in DMSO bath and influence of NH₄NO₃, Surface Treatment Modification Technologies (STMT), Nov.22-24, Jeju, South Korea (2017)

三橋拓明, 黒田健介, 興戸正純, アンモニア添加塩化物水溶液中におけるガリウムの電気化学的挙動, 表面技術協会第 135 回講演大会, 3 月 9 日-10 日, 埼玉 (2017)

三橋拓明, 興戸正純, 水溶液中における Ga の電気化学的挙動, 日本金属学会日本鉄鋼協会第 26 回学生による材料フォーラム, 11 月 15 日, 名古屋 (2016)

三橋拓明, 黒田健介, 興戸正純, 水溶液中におけるガリウムの電気化学的挙動, 資源・素材 2016, 9 月 13 日-15 日, 岩手 (2016)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:

番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://f2.numse.nagoya-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

興戸正純 (OKIDO, Masazumi) 名古屋大学・
未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：50126843

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()