

## ミスト CVD 法による Mo 系機能膜作製への挑戦

材料革新サスティナブルテクノロジー研究室 1170060 坂本 雅仁

## 1, 緒言

酸化物半導体は様々な電子部品に使用されており,LED や太陽電池など身近な電子機器には必ず使用されている<sup>(1)</sup>.酸化物半導体の一種である酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )は,Li バッテリーの次世代として注目されている物質である. $\text{MoO}_3$ は高い電子化学特性と安定性,高いエネルギー密度を有する<sup>(2)</sup>.さらに,電子回路の絶縁層としてリーク電流を防ぐことができる<sup>(3)</sup>.本研究室の先行研究にてチャンネル層に二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )を用いた薄膜トランジスタを作製した際,リーク電流が確認できた.このリーク電流を防ぐため, $\text{MoO}_3$ の絶縁層としての利用を考えている.さらに,先に述べたような特異な性能を持つことより,ミスト CVD 法<sup>(4)</sup>を用いた酸化モリブデン薄膜の成膜・デバイスへの応用を考えている.

## 2, ミスト CVD 法

ミスト CVD 法には3つの手法が存在する.ここでは主に使用した2つの手法を述べる.

## 2.1, Fine Channel Model

溶液を噴霧装置による超音波振動でミスト化し,搬送ガスにて反応炉内へと送り込む.反応炉内は整流作用をもつ構造にしてあるため,ミストは整流されてから加熱されている反応部へと流れていく.反応部では,流体の圧力降下により運動エネルギーが減少し重力方向にミストが沈降する.これにより基板へ効率的にミストが基板と反応する.さらに基板表面ではライデンフロスト現象が生じていると考えられ,ミストが均一に基板と反応する.つまりこの手法はミスト CVD 法での高効率・大面積均一タイプといえる.

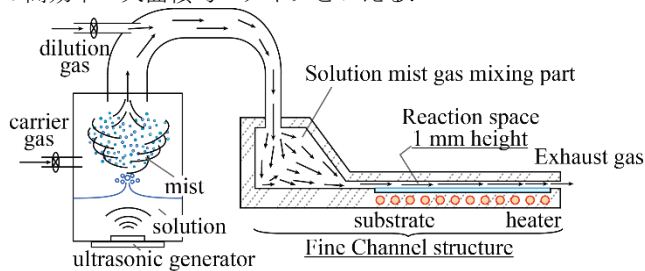


Fig. 1 Fine Channel Model

## 2.2, Linear Source Model

本手法は生産性向上を目指して考案された成膜方法である.前述の二つと同様にノズル部分までミストを搬送させる.搬送されたミストはノズル内で整流され,一様な状態となって基板表面へと降下していく.前述の成膜方法と異なり整流部分と成膜部分が独立しているため整流部において原料溶液の損失を心配する必要がない.しかし,ノズルと基板が離れているため,不純物が流入する可能性が前述の手法に比べて高い.この手法では一度に大面積の基板への成膜が可能であり,リニア式の利点を生かすことにより連続して基板への成膜が可能である.つまりこの手法はミスト CVD 法での大面積均一・連続タイプといえる.

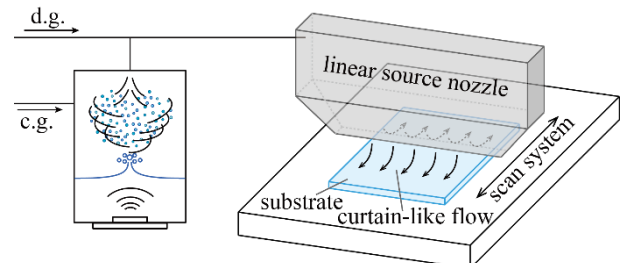


Fig. 2 Linear Source Model

3, 酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )成膜方法

評価に至るまでの実験方法について述べる.

3.1, アニールによる  $\text{MoO}_3$  薄膜作製

まず  $\text{MoO}_3$  薄膜を作製する手段として,二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )薄膜の硫黄(S)原子を酸素(O)原子で置換する手法を考えた. $\text{MoS}_2$  薄膜<sup>(5)</sup>をあらゆる環境下でアニールすることにより  $\text{MoO}_3$  薄膜を作製するという手法である.ここではアニールに従来用いられている熱アニールだけでなく,ミストを活かしたミストアニールを行った.ミストアニールとは,基板に成膜した  $\text{MoS}_2$  薄膜を用いて FCM 反応炉内で加熱し,ミストを流すことにより酸化反応を促進させる手法である.今回の実験では様々な溶液を用いて実験を行った.

3.2, ミスト CVD 法による  $\text{MoO}_3$  薄膜作製

これは,ミスト CVD 法を用いて基板に直接, $\text{MoO}_3$  薄膜を成膜させることを目指し行った実験である.本実験では,7モリブデン酸6アンモニウム4水和物( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),ビス(アセチルアセトナト)ジオキソモリブデン(VI) ( $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ),塩化モリブデン(III) ( $\text{MoCl}_3$ )の3種類の前駆体を用いた.それぞれの前駆体を溶液に溶かし,成膜を試みた.溶液には超純水,メタノール,プロパノールを用いた.さらに  $\text{NH}_3$ ,  $\text{EDA}$ ,  $\text{HCl}$  などを添加することにより条件の最適化を行った.

## 4, これまで取り掛かった研究内容

本研究では以下に示す項目に関する研究を行った.本稿では(4),(6)の成果について報告する.その他の研究内容は卒業論文にて詳しく述べる.

- (1) 二硫化モリブデン薄膜成膜(濃度依存・オゾン支援)
- (2) 熱アニールによる酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )薄膜の作製
- (3) ミストアニールによる  $\text{MoO}_3$  薄膜の作製
- (4) Fine Channel Model を用いた  $\text{MoO}_3$  薄膜の作製
- (5) Hot Wall Model を用いた  $\text{MoO}_3$  薄膜の作製
- (6) Linear Source Model を用いた  $\text{MoO}_3$  薄膜の作製

## 5, 実験条件

様々な実験条件を試みたが酸化モリブデン( $\text{MoO}_x$ )を作製できたのは,2組存在する.FCM を用いた直接成膜と LSM を用いた直接成膜だけであった.ここで酸化モリブデンを  $\text{MoO}_x$  としたのは,酸化モリブデンには  $\text{MoO}_3$  だけではなく  $\text{MoO}_2$  や  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  など様々な組成を持つものが存在するためである.

## 5.1, FCM を用いた直接成膜

FCM を用いた実験で成膜できた条件は1種類のみであり条件を以下の表に示す.基板に何らかの付着物が確認できた.しかし,テスターを用いて導電性を計測したところ導電性は

なく粉末のようなものであった。なお、それ以外では基板に付着物を確認することもできなかった。

Table 1 Experimental conditions by FCM.

Solvent : Solute	H <sub>2</sub> O : MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>
Solution concentration	0.01mol/L(NH <sub>3</sub> (3wt%))
Substrate temperature	300°C
Substrate	Quartz
Growth time	10min
Carrier gas(flow rate)	N <sub>2</sub> : 3.0L/min
Dilution gas(flow rate)	N <sub>2</sub> : 4.0L/min

### 5.2, LSM を用いた直接成膜

LSM を用いた実験ではかなり多くの条件で付着物が確認できた。しかし、ほとんどの薄膜は粉末が付着したような薄膜であり、容易に削ることができた。基板表面が削り取れるようではデバイス化への応用が難しい。ここでは基板表面が削り取ることができなかった薄膜の結果を示す。以下に条件を示す(表 2)。

Table 2 (a)Experimental conditions by LSM.

Solvent : Solute	H <sub>2</sub> O : MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>
Solution concentration	0.01mol/L(EDA(1wt%))
Substrate temperature	400°C
Substrate	Quartz
Growth time	10min
Carrier gas(flow rate)	N <sub>2</sub> : 6.0L/min
Dilution gas(flow rate)	N <sub>2</sub> : 6.0L/min

### 6, 薄膜評価

Raman 分光法, XRD の装置を用いて評価を行った。

#### 6.1, Raman 分光法

FCM を用いて作製したサンプルでは明確に酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)固有のピークが確認できるほか, MoO<sub>x</sub> のピークも確認できる。LSM を用いて作製したサンプルでは物質の特定が困難なピークが確認できる。

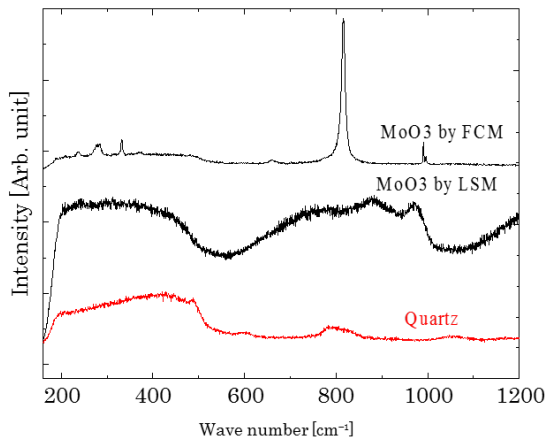


Fig. 3 Raman spectra

#### 6.2, XRD

XRD での評価は LSM を用いた薄膜のみに行った。前述の条件では目立ったピークを確認することができなかったため, MoO<sub>3</sub> のピークを示した結果を参考のため以下に実験条件と共に示した。なおこの薄膜は表面を削り取ることができる薄膜である。さらに XRD の結果より MoO<sub>3</sub> の結晶構造を確認することができる。しかし, MoO<sub>3</sub> のピーク以外に Mo<sub>0.25</sub>O<sub>0.75</sub> のピークも確認できる。

Table 3 (b)Experimental conditions by LSM.

Solvent : Solute	H <sub>2</sub> O : MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>
Solution concentration	0.01mol/L(HCl(1wt%))
Substrate temperature	400°C
Substrate	Quartz
Growth time	10min
Carrier gas(flow rate)	N <sub>2</sub> : 6.0L/min
Dilution gas(flow rate)	N <sub>2</sub> : 6.0L/min

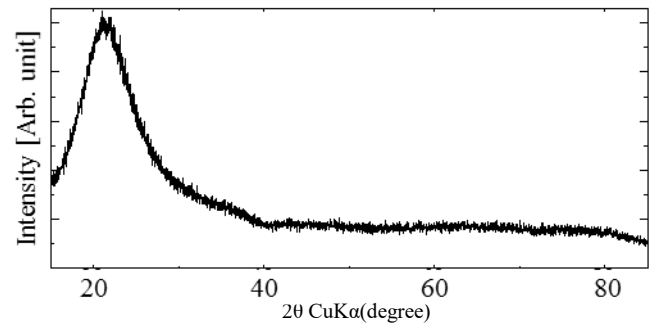


Fig. 4 (a)XRD spectra

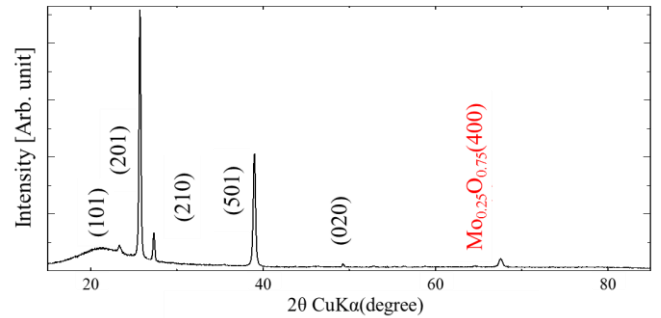


Fig. 5 (b)XRD spectra

### 7, 考察

#### 7.1, アニールを用いた酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)の作製

熱アニール, ミストアニールでは硫黄との酸素置換が行われなかったことに関して, 酸素と付着物の結合力が弱いことや二硫化モリブデン薄膜の欠陥が原因と考えられる。さらに, ピークが全く確認できなくなったことから, 酸化モリブデンが昇華してしまったことも考えられる。

#### 7.2, 酸化モリブデン(MoO<sub>x</sub>)が確認できなかった直接成膜

FCM, HWM は LSM と比べると, ミストと基板の接触量が劣る。溶液の条件が同じでも成膜方法によって膜を得られないのはこのためであると考えられる。また, LSM でも溶液によって膜を得られる条件とそうでない条件が存在する。これは溶質が酸化されすぎていることが考えられる。また, EDA は防腐剤などに用いられる物質であり, EDA を混ぜることで削り取ることができない薄膜になったのはこのためであると考えられる。EDA を用いた条件では Raman 分光法において酸化モリブデンのピークが確認できないが, アニールを行うことで酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)のピークが出てくることが考えられる(6)。

### 8, 結言

様々な方法で導電性のある酸化モリブデン薄膜(MoO<sub>3</sub>)成膜に挑戦した。ミスト CVD 法では現在開発されている 3 つの成膜方法すべてを用いたことでそれぞれの長所と欠点を知る機会になった。MoO<sub>3</sub> 薄膜を成膜することができたが, 応用化は現状では難しい。粉末状にならない薄膜の成膜方法を考えなければならない。さらに, 実際にリーク電流を防ぐことができるかなど検討したいと思う。

#### 文献

- (1) 細野秀雄, “酸化物半導体総論”, 電子情報通信学会誌, Vol.92, No. 3, 2014 pp. 178-186.
- (2) K.V. Madhuri, B.S. Naidu, O.M. Hussain, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 22.
- (3) J. Meyer, R. Khalandovsky, P. Gorn and A. Kahn, Adv. Mater. 2011, 23, 70.
- (4) 川原村 敏幸, “ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究” 京都大学大学院 工学研究科 博士論文
- (5) 佐藤翔太, et al., 第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 (2015)
- (6) Tan, Z. A. et al. Efficient and stable polymer solar cells with solution-processed molybdenum oxide interfacial layer. J. Mater. Chem. A 1, 657-664 (2013)