

ミスト CVD による Ag 系薄膜の作製

Fabrication of Ag based thin film by Mist CVD

知能機械システム工学コース

材料革新サステナブルテクノロジー研究室 1205059 山沖 駿友

1 はじめに

高品質な機能性薄膜の作製には、真空蒸着法などの真空プロセスが大きく寄与してきた。しかしながら、真空プロセスは製造コストが高く、複雑な装置および設備が必要となる。これは莫大な運用コストと環境負荷が課題である。一方で非真空プロセスは、製造エネルギーや環境負荷が大幅に低減でき、装置簡略化が可能などの利点を有していることから、近年注目されている。しかし、現在の非真空プロセスによって作製された薄膜は均一性が低いことや不純物が薄膜中に残留しやすくなることなどの弱点がある。ミスト化学気相成長(ミスト CVD)法には不純物の混入や膜密度の低下が少なく、大面積化が可能な薄膜作製技術として注目されている。また、気相成長と液相成長の両方の特性を有することから成膜の制御がし易い点で期待されている手法である。先行研究により、従来の真空プロセスに匹敵するほどの高品質な薄膜の作製が実現している^[1]。これにより、ミスト CVD による高性能な電子デバイスの作製が実現しつつある^[1]。

電子デバイスには必要な要素として主に絶縁体、半導体、導電体がある。これらの要素として、Ag 系薄膜である銀(Ag)薄膜や酸化銀(AgOx)薄膜に着目した。これらは電極やフォトニックデバイス、光メモリによく応用されている。Ag 薄膜は真空プロセスである真空蒸着法や非真空プロセスであるメッキ法がよく用いられており、AgOx 薄膜はスパッタリング法やパルスレーザー堆積法などの真空プロセスによる作製が一般的である。しかしながら、これらは先に述べたような課題があり、ミスト CVD による作製および高品質化には大いに意義がある。そこで本研究では、全ての成膜プロセスをミスト CVD のみを用いて電子デバイス(電界効果トランジスタ)の作製を最終目的とした。Ag を導電体とし、AgOx と Sn:α-Ga₂O₃ を半導体とした構造を考えている。現在、ミスト CVD では Ga₂O₃ や ZnO, CuO, Al₂O₃ などの機能性薄膜の作製には成功しているが、Ag 系薄膜の作製は前例が少ない。そこで、ミスト CVD による Ag 系薄膜の作製に試みた。

2 成膜プロセスと種類

ミスト CVD の成膜プロセスは以下のようになる。

- (1) 原料溶液を超音波を用いてミスト化
- (2) キャリアガスによってミストを整流部へ搬送
- (3) (渦を持った)ミストは整流され反応炉へ(搬送)
- (4) (ある温度に熱せられた)反応炉において熱分解や化学反応によって基板へ成膜

ミストは気相と液相両方の特性を持っており、材料や溶媒を広い範囲で選択することが可能である。キャリアガスは不活性ガスを用いることによって原料ミストを変化させずに反応炉へ搬送することが出来る。また、整流することで膜の均一性や結晶性を向上させている。ミスト CVD にはファインチャンネル(Fine Channel: FC)式とリニアソース(Linear Source: LS)式、ホットウォール式等がある。本実験では、FC 式と LS 式を用いた。

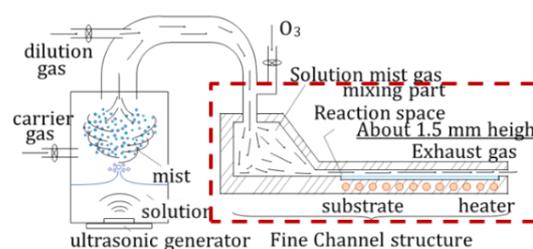


Fig. 1 Fine Channel

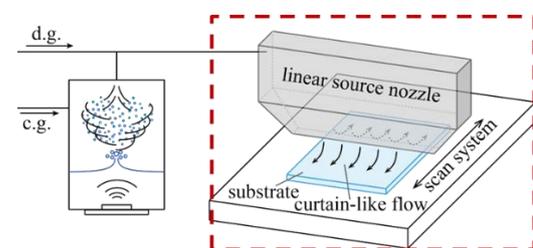


Fig. 2 Linear Source

3 Ag 系薄膜作製

3.1 作製条件

Ag 薄膜をデバイスに必要な導電体として応用するためには、低抵抗率かつ結晶性の良い膜を作製しなければならない。そこで先駆体を還元させ、熱分解によって基板に成長させることを考えた。そのため、溶媒から酸化剤を一切排除している。AgOx 薄膜は半導体として応用するためには、導電性を有した均一な膜を作製しなければならない。そこで、先行研究の FCM では Ag, AgOx どちらの薄膜も成膜できなかった同条件を用いて LSM によって作製を行った。FCM では整流部に既に熱を受けるのに対して、LSM では基板に到達して初めて熱を受ける違いがある。この違いから、LSM によって AgOx が成膜できるのではないかと考えた。実験条件は Table 1 に示す。

Table 1 Growth conditions

	Ag	AgOx
Method	FCM	LSM
Reagent	Ag(ac) 0.02mol/L	AgNO ₃ 0.02mol/L
Solvent	MeOH + AMS (97.5:2.5)	H ₂ O + NH ₃ (97.5:2.5)
Substrate	Quartz	
Temp.	300~400°C, 420°C	250~400°C, 425°C
CG	N ₂ 2.5L/min	N ₂ 5.0L/min
DG	N ₂ 4.5L/min	N ₂ 5.0L/min
Time	20min	10min

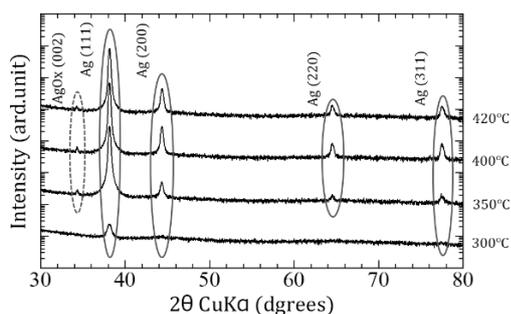


Fig.3(a) XRD result

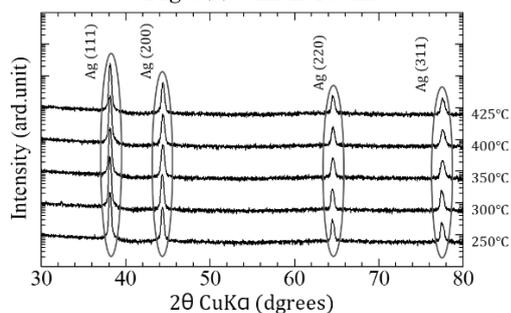


Fig.3(b) XRD result

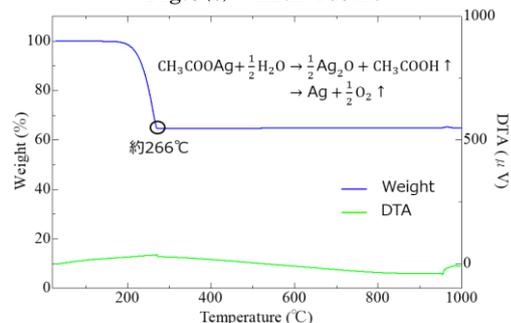


Fig.4 TG-DTA

3.2 評価結果・考察

FCMで作製したサンプルのXRD測定結果をFig.3(a)に示す。いずれの成膜温度においてもAg由来のピークを検出することができた。ただし、300°Cの場合はピークが弱くAgを成膜するための熱エネルギーが不足していたと考える。Ag₂O由来のピーク(34.2°)が検出されたが、これは成膜後に反応炉を開けてサンプルを取り出す際に膜表面が大気に暴露されたことによって表面に薄い酸化膜を形成したのではないかと考えられる。

LSMで作製したサンプルのXRD測定結果をFig.3(b)に示す。いずれの成膜温度でもAgが形成されていることが分かる。しかし、AgOx由来のピークは検出されなかった。次に、試薬の酢酸銀(Ag(ac))の熱分解過程を熱重量・示差熱分析法(TG-DTA)を用いて評価した。評価結果はFig.4に示す。約200°Cから熱分解が始まり、約266°CでAgとなっていることが確認できる。この時の分解は酸化分解であると推察される。これにより、AgOxを経由していないと考えられる。また、AgOxは約200°CからAgとO₂に分解されるという報告もある[2]。また、透過率から微粒子が形成していることが分かった。現在の成膜条件の場合、FCMでは微粒子同士が接合したような粗な膜が形成されたのではないかと考える[3]。そのため反応炉を開けた際に大気中の酸素と触れて酸化が進行してしまう。一方、LSMではミストガスが初速度を有するため密な膜が形成し、大気中の酸素と触れても酸化しづらい膜になっていると考えられる。

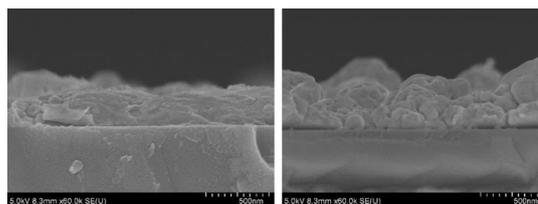


Fig.5 SEM (FCM : 400°C)

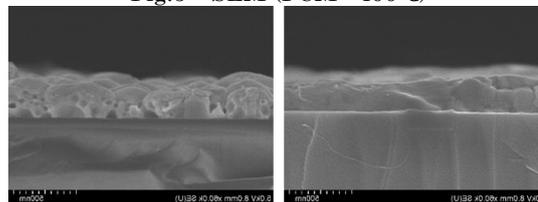


Fig.6 SEM (LSM : 400°C)

次に、FCMとLSMのAg薄膜を比較評価した。走査型電子顕微鏡(SEM)による表面形状の評価結果をFig.5,6に示す。FCM, LSM共に膜状な箇所と粒子状な箇所が見られた。成膜時間の違いによって膜の色が異なるから複数の膜で形成されていると考えたが、これは確認できなかった。ほとんどの箇所では微粒子が堆積して膜が形成されていた。粒子サイズは数nm~数百nmとばらつきが見られ、いずれも粗な膜であった。抵抗率は白色のAg薄膜のみ計測することができることから、成膜温度によっては粒子間に隙間が生じて電流が流ることが出来なかったことが原因だと考えられる。また、成膜時間、成膜温度の違いによって生じる膜の色の違いは粒子サイズの違いあるいは堆積量の違いが考えられる。

6 まとめ

本研究では、電子デバイスをミストCVDのみで構築することを想定して電子材料の開発を行った。その為に必要な要素である導電体をAg薄膜、半導体をAgOx薄膜とし、その成膜に努めた。Ag薄膜の作製はFCM, LSMの両手法において成功し、最適な成膜温度は400°Cであることが確認できた。これらは、ホール測定による抵抗率を計測したところAgの抵抗率に非常に近い値が得られ、導電体として十分応用可能であると判断した。しかしながら、透過率の測定結果から微粒子特有の吸収端が見られ、SEMによる表面形状の画像解析し結果、基板には粒子状なものが堆積していることが分かった。デバイスの導電体に応用するためには高品質な結晶が求められるが、本研究ではこれに至らなかった。しかしながら、Ag微粒子の応用例は多い[4]。つまり、ミストCVDによる粒径の制御が今後の課題となる。AgOx薄膜の作製においては、LSMやO₃支援、O₃洗浄、アニリングなど様々な条件下で成膜を試みたが、至らなかった。これは、TG-DTAによるAgOxを経由せずに熱分解していることやAgOx自体の熱分解、またはAgに対してAgOxの生成のしにくさが影響していたと考える。つまり、熱分解ではない別の反応方法が求められている。

7 参考文献

- [1] T.Kawaharamura, Ph.D. Thesis, Kyoto University, Kyoto (2008)
- [2] Perry,Dale L, "Handbook of Inorganic Compounds", CRC Press (1995)
- [3] 谷武晴, 光散乱制御のためのニューテクノロジー, 43巻11号 (2014)
- [4] Xi-Feng Zhang, et al., Int J Mol Sci, v.17(9) (2016)