

水溶液雰囲気における金属化合物の熱分解挙動

Thermal decomposition behavior of metal compounds under vaporized solution ambient

知能機械システム工学コース

材料革新サステイナブルテクノロジー研究室 1215006 坂本 雅仁

1. 背景

1.1 【ミスト CVD 法について】

近年、電子デバイスの普及に伴い高寿命・高耐圧な特性を有する酸化半導体薄膜の需要が高まりつつある。その作製手法として関心を集める手法に、大気圧下で機能膜を作製可能な「ミスト CVD 法」がある⁽¹⁾。これは原料となる元素を含む溶液を霧化し、熱した基板上へ搬送後、熱分解により機能膜を形成する手法である。この成膜手法は溶液を霧化した霧状液滴(以下、ミスト)を、ガスの様に扱うことで機能膜を円管のような曲面上でさえ作製可能⁽²⁾といった特徴がある。また、ミスト CVD 法は他の薄膜作製手法にはない特有の反応プロセスを経ていることが明らかになりつつある⁽³⁾。

1.2 【反応場雰囲気の重要性】

薄膜作製手法には大別して気相成長と液相成長の、二種類の薄膜成長方法が存在する。ミスト CVD 法はヒーターから放出される熱エネルギーを利用して、ミスト中に含まれる原料の熱分解を生じさせ気相で膜成長を進める。反応炉内のミストの挙動を図 1 に示す。基板上ではミストが蒸気膜に覆われていることが推測されている⁽⁴⁾。ところで、反応場雰囲気は生成物である薄膜が形成される際に極めて重要な条件の一つである。液相成長法では溶液の pH によって反応場雰囲気を制御し、生成物の構造を操作可能である⁽⁵⁾。気相成長法では反応場雰囲気の制御に関しての自由度が液相成長法に劣るため、これを制御することが困難である。ミスト CVD 法ではミストの特性を活かし、第三世代ミスト CVD 装置⁽⁶⁾を用いることで、反応場雰囲気を制御することが可能であり、雰囲気効果は使用するミストに依存することが推測される。つまり、液相成長法並みの反応場雰囲気制御を行いながら、薄膜の成長を気相で進めることが可能である。これはミスト CVD 法が他の手法と大きく異なる点であり、従来技術が不得意としている所へ着手し、従来の成膜方法にはない利点を活かすことが可能である。

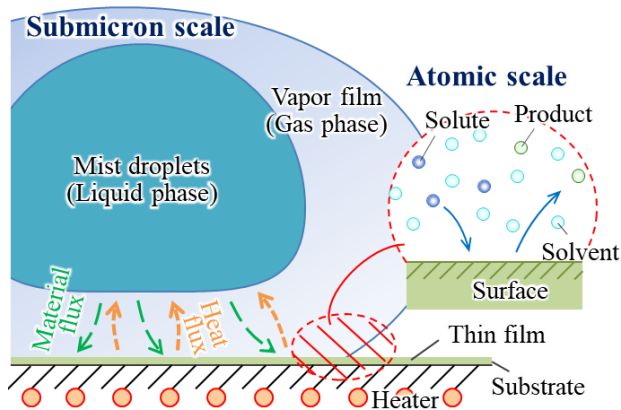


Fig. 1 A model of a droplet in the reactor of the mist CVD system

2. 目的

本研究での最終到達目標は、前述した反応場雰囲気の影響を調査することで、目的とする膜を形成するために適した原料、溶媒、成膜温度、支援剤などを明らかにし、より適切な成長条件を成膜実験無しに決定することである。そのため各原料の分解反応過程や溶媒、ガス雰囲気下での反応の差を調査することが求められる。これを調査するため溶媒雰囲気下での原料溶質の反応の差を実験により分析することにした。また、図 2 に示す既存実験装置である Thermogravimeter-Differential Thermal Analysis(TG-DTA)を、反応場雰囲気を再現した環境で実験を行うために改造した。



Fig. 2 Reaction field atmosphere control corresponding TG-DTA system

3. 実験方法

溶媒雰囲気下での溶質の反応を調査するため、重量変化と示差熱の同時測定が可能な TG-DTA を使用した。本装置は物質の同定や状態変化の分析に適しており、溶質を熱分解させた際の反応データを数値として取得可能である。本装置加熱炉内を溶媒雰囲気で充満させるため、装置外部にて噴霧器を使用し溶媒をミストとし、ヒーターで保温した導入経路を経て加熱炉内へ導入した。ミスト導入量はガス流量によって制御可能である。様々な反応場雰囲気を分析するため、実験に適したミストを使用することが可能である。加熱炉内模式図を図 3 に示す。排出ガスに有毒物質が含有されている際は、排出ガスを一度トラップする必要がある。

本研究では成膜時の溶媒として使用される超純水 (H_2O) および溶質を溶媒に溶解させるために支援剤として使用する塩酸 (HCl) とアンモニア水 (NH_3) を用いて、それぞれの溶媒雰囲気が原料溶質に及ぼす影響を調査した。尚、 HCl と NH_3 は 3 % の希釈水 (aq) として使用した。 H_2O と HCl aq の効果を調査するために、ガリウムアセチルアセトナート ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{GaO}_6 : \text{Ga}(\text{acac})_3$) を、 NH_3 aq の効果を調査するためにアセチルアセトン亜鉛 1 水和物 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) をそれぞれ使用した。 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ は Ga_2O_3 薄膜作製時の溶質として使用され⁽⁷⁾、成膜時には H_2O と HCl の混合液を溶媒として使用している。この溶液条件により非常に結晶

性の優れた Ga_2O_3 薄膜が作製可能である⁽⁸⁾。 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は ZnO 薄膜作製時の溶質として使用され、メタノール(CH_3OH)、 H_2O 、 NH_3 の混合液を溶媒として使用している⁽⁹⁾。

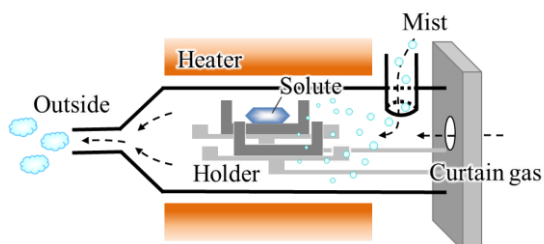


Fig. 3 Schematic diagram of the TG-DTA system

4. 実験結果

4.1 【 $\text{Ga}(\text{acac})_3$ に対する H_2O , HCl および N_2 , Air の効果】

$\text{Ga}(\text{acac})_3$ を N_2 雰囲気下と H_2O , HCl aq のそれぞれの溶媒雰囲気下で熱分析を行った結果を図 4 に示す。その他の実験条件は図中に示す。重量変化に注目すると、 H_2O , HCl aq ミストの導入により重量変化が起こる温度が低温化し、最終残留物である Ga_2O_3 の総量が増加する様子が確認される。重量率 25.5 %にある破線は $\text{Ga}(\text{acac})_3$ がすべて Ga_2O_3 へと変化した際の理論最大質量を示す。DTA 測定結果より 196 °C 付近の吸熱反応は分解反応を示しており、200 °C 以上の吸熱反応は酸化反応を示している。

ミストを加熱炉に導入するために使用したガスを N_2 の代わりに Air とした測定結果を図 5 に示す。重量変化に注目すると、前述したように H_2O , HCl aq ミストを用いることで重量変化が起こる温度の低温化が確認できる。DTA 測定結果は先の実験と同様 2 つのピークが確認できる。この時、酸化反応は N_2 を用いた時と異なり発熱反応を示している。また、 HCl aq ミストを導入した結果に注目すると、 Air を使用することで残留物の増加が確認できる。

以上より、 H_2O には酸化反応を低温化させる効果があり、 N_2 , Air 雰囲気の酸化反応温度の比較から、 H_2O の効果は N_2 雰囲気下でわずかに大きくなることが確認できる。 HCl aq 支援時の残留物量の増減の差は HCl aq の酸化反応が N_2 と Air の時で異なっており、 H_2O と O_2 2 つの酸化剤の違いではないかと考えられる。つまり、 Air 中の O_2 と原料との反応を HCl が支援しているのではないかと考えられる。また、DTA 測定結果における N_2 , Air 雰囲気のどちらの測定結果においても HCl aq 支援時には 350 °C 付近に微弱な発熱反応が確認できる。これは HCl aq に由来する発熱反応であると推測した。

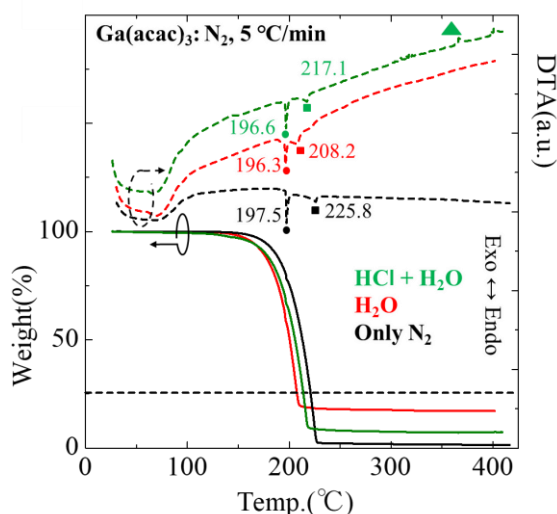


Fig. 4 TG-DTA curves of $\text{Ga}(\text{acac})_3$ in N_2

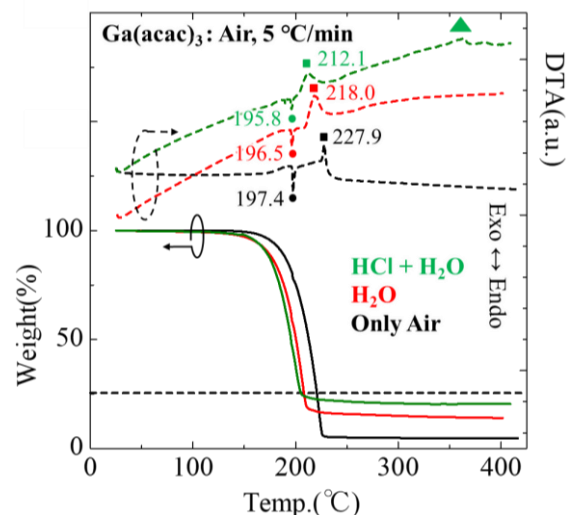


Fig. 5 TG-DTA curves of $\text{Ga}(\text{acac})_3$ in dry air

4.2 【 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ に対する H_2O , NH_3 および N_2 , Air の効果】

$\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を Air 雰囲気下と H_2O , NH_3 aq のそれぞれの溶媒雰囲気下で熱分析を行った結果を図 6 に示す。重量率 30.9 %にある破線は $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ がすべて ZnO へと変化した際の理論最大質量を示す。重量変化のおこる温度は Air のみの時が最も高温であり、 H_2O , NH_3 aq を支援することにより低温化が確認される。また終端重量は Air のみの場合は、 ZnO の理論最大質量よりも低く、 H_2O , NH_3 aq を支援することにより終端重量は理論最大質量と同程度であることがわかる。また、 NH_3 aq を導入した結果のみ 192.3 °C で発熱反応が確認できる。これは NH_3 が分解される温度であり⁽¹⁰⁾、この発熱反応が ZnO に影響を与えないことがわかる。

ミストを加熱炉に導入するために使用したガスを Air の代わりに N_2 とした測定結果を図 7 に示す。重量変化に注目すると前述したように H_2O , NH_3 aq ミストを用いることにより重量変化開始温度の低温化が確認される。DTA 測定結果は H_2O , NH_3 aq ミストを用いることにより Air 雰囲気下では確認できない吸熱反応が 110 °C 付近に存在する。また、 NH_3 aq を導入した結果のみ NH_3 が 190.7 °C で分解される吸熱反応が確認できる。これは Air 雰囲気下での NH_3 分解反応検出結果とは異なる反応である。

以上より、 H_2O , NH_3 aq ミストを用いることで雰囲気によらず原料の酸化反応が昇華反応と同時、もしくはより低温で起こっていると推測した。 N_2 雰囲気下での H_2O ミストの効果は 119 °C での酸化反応低温化に限らず、高温下で発生した $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の自生雰囲気による酸化反応の促進にも影響したと推測した。これは H_2O と O_2 以外に原料に含まれる O 原子が自生雰囲気として酸化剤の役割を担っており、原料と自生雰囲気との反応を H_2O が支援しているのではないかと考えられる。これにより Air 雰囲気下では確認できない 110 °C 付近の吸熱反応が起こったと推察した。 Air , N_2 雰囲気下における H_2O , NH_3 aq ミストを使用した終端重量差は殆どなく、自生雰囲気による酸化反応の生成物生成速度は H_2O による酸化反応の生成速度より遅いことが推測できる。

DTA 測定結果における Air 雰囲気下での 192.3 °C における発熱反応は NH_3 の分解後 Air に含まれる分子と反応したことにより起こったと推測でき、 N_2 雰囲気下での 190.7 °C における NH_3 の分解反応とは異なる。また、 NH_3 aq は H_2O の効果を阻害する作用はなく、200 °C 以下で生成物に与える影響は確認できない。

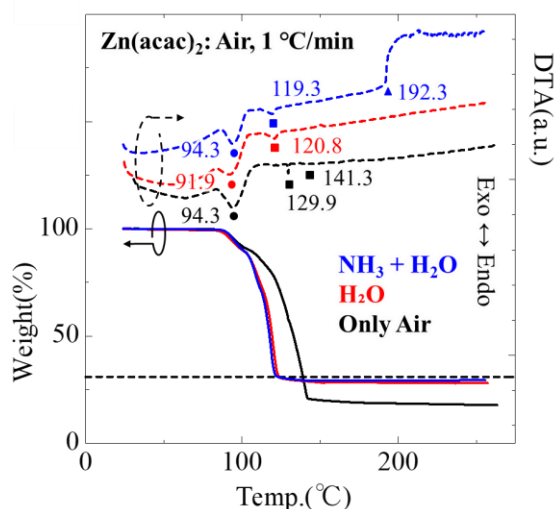


Fig. 6 TG-DTA curves of $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in dry air

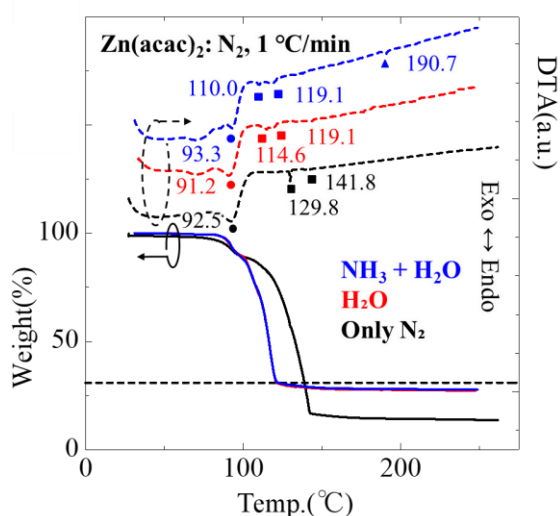


Fig. 7 TG-DTA curves of $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in N_2

5. まとめ

本研究は、注目を集めるミスト CVD 法の反応プロセスについて、成膜環境下における雰囲気ガスが膜成長に影響を与えていることを明らかにした。

まず $\text{Ga}(\text{acac})_3$ の熱分解反応では、 H_2O 雰囲気より原料の酸化反応温度の低温化を確認し、 HCl aq 雰囲気ではガス中に含まれる O_2 が残留物量生成を促進することを確認した。また、 HCl は 350°C 付近に微弱な発熱反応が確認でき、これは HCl に由来する発熱反応であると推測した。

次に、 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の熱分解反応では、 H_2O の酸化反応低温化が確認できるが、 $\text{NH}_3 \text{aq}$ 雰囲気下では原料に与える影響はなく NH_3 が 190°C 付近で分解することが確認できた。 $\text{NH}_3 \text{aq}$ 分解時における原料の反応を調査することで、成膜時の反応場雰囲気で行われる薄膜の生成過程を確認できることが推測される。

ミスト CVD 法の反応プロセスには成膜環境下における雰囲気ガス以外に、溶液中における原料の状態も大きく影響していることが推察される。そのため、実際に成膜に用いる原料溶液の分析を行う必要がある。

文献

- (1) T.Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 05FF08(2014)
- (2) 朝子 幹太 他, 2019 年 日本機械学会 中国四国支部 第 57 期講演会
- (3) 西 美咲 他, 2018 年 第 65 回応用物理学会春季学術講演会
- (4) T. Kawaharamura and T. Hirao, JJAP 51, 036503 (2012).
- (5) Satoshi Yamabi and Hiroaki Imai, J. Mater. Chem., (2002)
- (6) 川原村 敏幸 他, 2017 年 第 64 回応用物理学会春季学術講演会
- (7) D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 47, 7311(2008)
- (8) 須和祐太, 高知工科大学大学院 修士論文(2017)
- (9) 西 美咲, 高知工科大学大学院 学士論文(2017)
- (10) Nataliia Gorodylova, et. al., Therm Anal Calorim (2014) 118:1095–1100