

ミスト CVD 法による酸化チタン薄膜の形成と特性評価

1200146 松本 卓 (光・エネルギー研究室)

(指導教員 李 朝陽 教授)

1. 背景・目的

酸化物半導体薄膜は、可燃性ガスである H_2 , CH_4 , NO_2 , H_2S に対するセンサ素子として研究されてきた[1]。その中でも酸化チタンは電気工学的に優れた特性を有するため最近ではガスセンサの応用に用いられてきた材料である。しかし、従来の成膜法では均一な薄膜を成膜することができず、アナターゼ型とルチル型が混在した状態や、アナターゼ型の酸化チタン薄膜を成膜出来たとしても、熱安定性が小さく応用が制限されるといった問題点があった[2]。そこで今回 Mist CVD 法を用いて均一で純粋なアナターゼ型の酸化チタン薄膜を成膜し熱安定性を向上させることを目的とした[3]。また、作成したサンプルを用いて実際に評価を行いガスセンサの性能を調べた。

2. 実験内容

実験①P型シリコン基板上に酸化チタン薄膜を溶液の濃度を変化させ 300nm 成膜し AFM, FE-SEM, Raman, GI-XRD で構造特性評価を行い溶液濃度依存性について調べた。

実験②溶液濃度が 0.2mol/L のサンプルを用いて 1000°C で 1 時間、3 時間熱処理を行い Raman, GI-XRD を用いて熱安定性の評価を行った。

実験③基板を AZO 300nm/Glass 上に溶液の濃度を 0.2mol/L で一定にし、酸化チタンを 100, 200, 300, 400, 500nm 成膜しシリコン基板のサンプルと同様に構造特性評価を行い膜厚依存性について調べた。

実験④溶液濃度が 0.4mol/L のシリコン基板のサンプルを用いて基板温度を 100, 200, 280, 300, 320°C と変化させエタノールガスに対する反応を調べた。

3. 実験結果

結果①図 1)に SEM 像を示す。観測結果から溶液濃度によらずシリコン基板上に均一な酸化チタン薄膜を成膜することができた。また、すべてのサンプルで酸化チタンナノフィルムがシリコン基板に対して垂直に成長していることが確認できた。Mist CVD 法を用いて成長方向、均一性、粒子サイズを制御することができた。Raman スペクトルと GI-XRD の結果から全てのサンプルでアナターゼ型の酸化チタン特有のピークしか観測できなかった。したがって、純粋なアナターゼ型の酸化チタン薄膜を成膜出来た。溶液濃度が大きくなるにつれ XRD 強度が小さくなった。

結果②図 2 に熱処理前後の GI-XRD の結果を示す。

図 2 より熱処理を行った前後で XRD のピーク位置が変化しなかった。したがって、純粋なアナターゼ構造が得られ、熱安定性が大きく向上した。

結果③図 3 に AZO 基板の Raman スペクトルを示す。

B_{1g} (398 cm^{-1}), E_g (638 cm^{-1}), $A_{1g}+B_{1g}$ (514 cm^{-1})の三つのピークが観測でき、ルチル型やブルッカイト型のピークがなかった。従って、純粋なアナターゼ型の酸化チタン薄膜が膜厚によらず成膜出来たと考える。

図 4 に AZO 基板のサンプルの GI-XRD 測定結果を示す。

図 4 よりアナターゼ型酸化チタンに特有の XRD ピークが観測できたので Raman スペクトルの結果と同様膜厚によらず純粋なアナターゼ型の酸化チタン薄膜を成膜出来た。

結果④基板温度が 100°C の時 80% を超えており基板温度が大きくなるにつれ反応率が大きくなる傾向にあった。300°C の時 97% で最も大きくなり、320°C になると 85% まで減少した。基板温度が 320°C の時は実験開始から 150 秒後に応答が得られた。

このことから良い結果が得られたと考える。

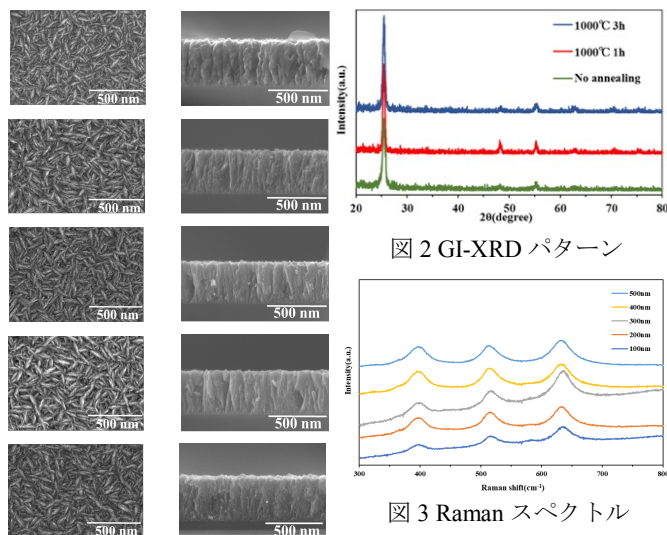


図 1 SEM 像の表面図 (左) と断面図 (右)
(上から下の順番:0.05,0.1,0.2,0.3,0.4mol/L)

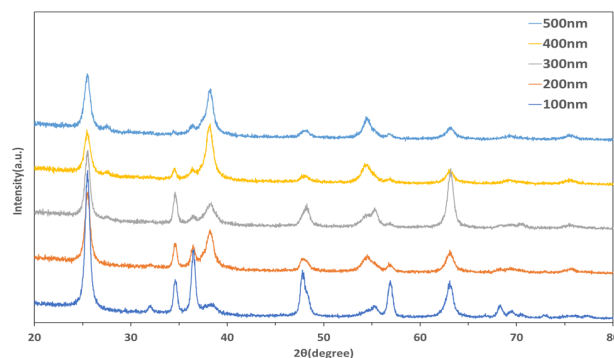


図 4 GI-XRD パターン

4. まとめ

Mist CVD 法を用いて成長方向、均一性、粒子サイズを制御でき、AZO、シリコン両基板上に純粋なアナターゼ型酸化チタン薄膜を成膜することができた。また、1000°C まで相変化がなく熱安定性が大きく向上した。

ガスセンシングの評価から良い結果が得られたのでガスセンサへの応用が期待できる。

4. 謝辞

ガスセンシングの測定を手伝って頂いた米国オールドドミニオン大学の Dr. Pengtao Lin に深く感謝します。

5. 参考文献

- [1]小林哲彦:「水素および可燃性ガスセンサ技術」地球環境産業技術研究所 環境触媒研究室
- [2]Qiang Zhang,Chaoyang Li
Pure Anatase Phase Titanium Dioxide Films Prepared by Mist Chemical Vapor Deposition
- [3]ミスト流を利用した機能膜作成手法「ミスト CVD」の開発
川原村 敏幸