

卒業論文要旨

ミスト CVD 法で作製した Ag 薄膜の特性評価

Characterization of Ag thin films prepared by Mist CVD Method

システム工学群

川原村研究室 1240029 大川 我覚

1. 背景

現代社会ではスマートフォンやパーソナルコンピューターなど様々な電子機器に集積回路が用いられている。そのため要素として、導電体、半導体、絶縁体がある。我々の研究室の研究対象の一つは、集積回路につながる電子デバイスをミスト CVD 法で作製することである。現状ミスト CVD 法を用いた半導体、絶縁体の作製および評価に関する研究報告は多数されているが^[1,2]、導電体の作製や評価に関する研究は少ない。そこで今回我々は導電体の一つである Ag 薄膜に着目した。Ag 薄膜は真空プロセスでは真空蒸着法、大気圧プロセスではメッキ法が一般的に用いられているが、それらは高コストを要する。対しミスト CVD 法は大気圧下で成膜可能な上に安全かつ安価である。先行研究では Ag 薄膜の成膜に成功しているが、薄膜中に Ag の酸化物が含まれているようであった^[3]。そこで私は純粋な銀 Ag 薄膜を作製することを目的として研究することとした。

2. 先行研究と目的

先行研究での成膜条件は溶質に Ag(ac)、溶媒にメタノール(MeOH)とアンモニア・メタノール溶液(AMS)を用いた。成膜時間は 20 分、成膜温度とサンプルの XRD を図 1 に示す。図内では Ag のピーク以外に 350°C から 420°C の 34.2° で Ag₂O(100)が確認される。よって 300°C では純粋な銀ができたと考えられるが、抵抗率が検出されなかった。その他の温度では抵抗率が検出され、400°C で Ag に近い抵抗率が検出された。このことから先行研究では純粋な銀ができていない。そこで我々は酸化のない銀薄膜を目的とし研究を行った。

3. ミスト化学気相成長法

ミスト化学気相成長法(ミスト CVD 法)は、それぞれの原料溶液を個別にミスト化し、ミスト混合器で攪拌した後、ファインチャンネル(FC)式反応炉に供給し、熱分解反応により成膜を行う手法である^[4]。以下で今回の実験における装置構成について簡単に示す。

4. Fine Channel 式反応炉

ミスト CVD 法は反応炉の違いによっていくつかの方式が存在するが、本研究では図 2 に示す Fine Channel 式反応炉を用いた。左部の原料供給部では超音波によって溶液がミスト化され、キャリアガス(c.g.)によって右部の FC 式反応炉に運ばれる。FC 式反応炉に搬送された原料ミストガスは、整流部で整流された後急激に狭くなった峽差二平板構造を有する反応空間に導入される。反応空間に導入された原料ミストガスは効率よく加熱され反応温度に達し、基板の上に薄膜を形成する。

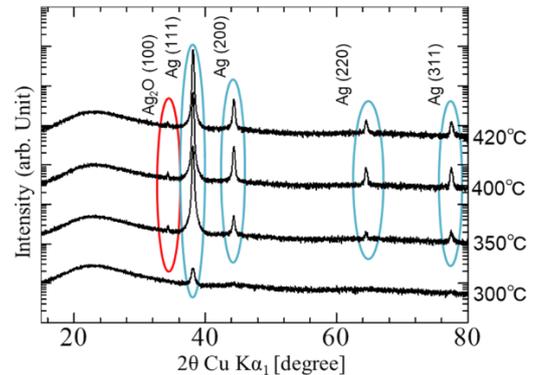


Fig.1 XRD results of previous studies

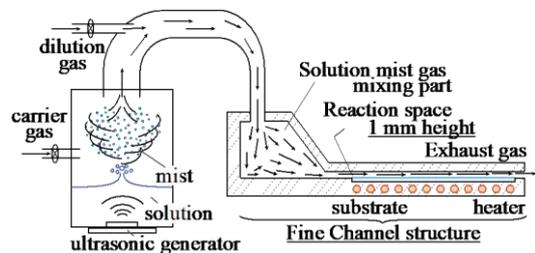


Fig.2 Schematic of Fine Channel type reactor

5. 実験内容

本研究では、メタノールと AMS の溶媒とメタノールとエチレンジアミン(EDA)の溶媒の 2 種類を主に使用し、溶質を Ag(ac)に固定し、成膜条件を変えながらサンプルの変化を評価する。

6. メタノールと AMS

6.1. 作製条件

溶質と溶媒は 5 節で述べた内容とし、溶質濃度は 0.02 mol/L、溶媒の濃度比は 97.5 : 2.5 とした。キャリアガス(c.g)と希釈ガス(d.g)は共に窒素ガス(N₂)を用い、流量をそれぞれ 2.5 L/min, 4.5 L/min に設定した。基板は石英(Quartz:SiO₂)を選択し、成膜前にアセトン、イソプロパノール、超純水の順で洗浄を行った。先行研究ではサンプルを取り出す際に高温状態にあり、反応炉からサンプルを取る際に空気中の酸素と結合して物体が酸化していると考え、Cooling を取り入れた。成膜時間は 20 分、成膜温度は 400°C と Cooling を含んだ 400°C から 100°C とした。成膜条件を表 1 に示す。

Table 1 Film forming condition

Solute	:	Ag(ac) ^(a)
Solvent	:	MeOH ^(b) +AMS ^(c) (97.5 : 2.5)
Concentration	:	0.02 mol/L
Growth Temperature	:	400°C
Growth Time	:	20 min
Carrier Gas / Dilution Gas	:	2.5 / 4.5 L/min , N ₂
Cooling	:	With (400 → 100°C) , Without
Substrate	:	Quartz ^(d)

- (a) Silver Acetate; 99.9%, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
 (b) Methyl Alcohol; 99.8%, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
 (c) 2mol/l Ammonia Methanol Solution; 96.6, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
 (d) Ichikawa Glass

6.2. 実験結果

成膜結果を図 3 に示す。成膜結果を見るといずれも白みがかっているが 400°C の方がサンプルの色が濃く、Cooling をした方は少し薄い色となった。XRD 測定結果を図 4 に示す。XRD 測定結果を見ると先行研究とあまり変わらないピーク結果になったが、先行研究では Ag₂O のピークは 34.2° で Ag₂O (100) のみであったが、今回では 36.5° で Ag₂O (002) のピークも含まれている。抵抗率の結果を表 2 に示す。抵抗率の結果を見ると 400°C, Cooling とともに 10⁻² のオーダーであり Ag の抵抗率 (1.59 × 10⁻⁶ [Ω · cm]) と離れた結果が得られた。SEM 測定結果を図 5 に示す。SEM 画像を見ると 400°C と Cooling を行った方では粒子の大きさの違いが見られた。サンプルの色や SEM 測定結果の粒子の変化からみても Cooling によって膜に変化が見られ、Ag₂O が成長していると考えられる。

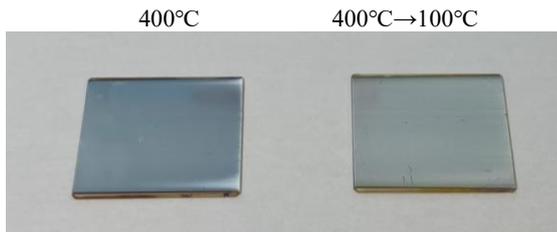


Fig.3 Film Deposition Result

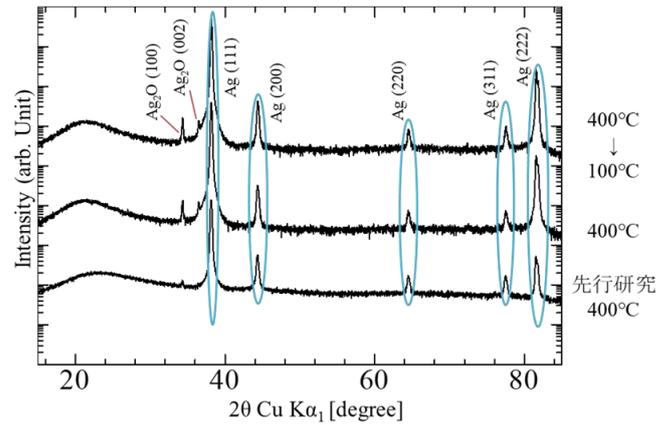


Fig.4 XRD measurement results

Table 2 Resistance rate results

Resistivity [Ω · cm]	
400 → 100°C	5.16 × 10 ⁻²
400°C	5.89 × 10 ⁻²

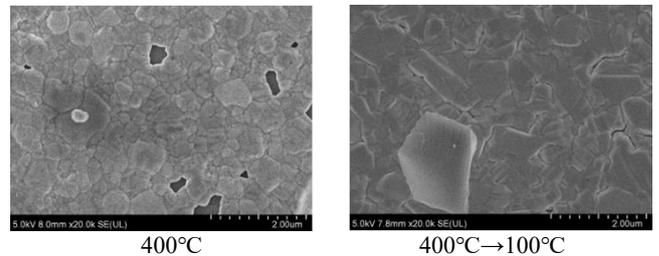


Fig.5 SEM image

7. メタノールと EDA

7.1. 作製条件

成膜条件を表 3 に示す。溶質と溶媒は 5 節で述べた内容とし、成膜温度を 400°C と固定し、成膜時間を 10 分, 20 分, 30 分として時間依存を調べた。時間依存を調べることで Ag がどの時間から成膜されるか判断でき、コスト削減に繋がる。

Table 3 Film forming condition

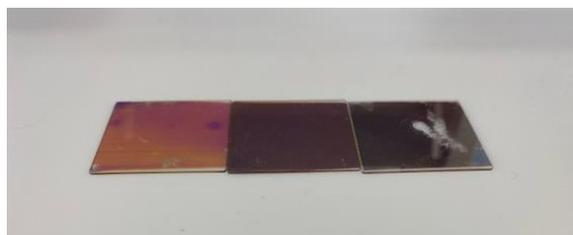
Solute	:	Ag(ac) ^(a)
Solvent	:	MeOH ^(b) +EDA ^(c) (99 : 1)
Concentration	:	0.02 mol/L
Growth Temperature	:	400 °C
Growth Time	:	10, 20, 30 min
Carrier Gas / Dilution Gas	:	2.5 / 4.5 L/min , N ₂
Substrate	:	Quartz ^(d)

- (a) Silver Acetate; 99.9%, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
 (b) Methyl Alcohol; 99.8%, FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation
 (c) Ethylenediamine; 99.9%, Sigma-Aldrich
 (d) Ichikawa Glass

7.2. 実験結果

成膜結果を図 6 に示す。成膜結果を見ると 10 分では膜の色が薄く、20 分, 30 分になるにつれて色が濃くなっている。XRD 測定結果を図 7 に示す。XRD 測定結果を見ると Ag のピークしかできていないため Ag₂O ではなく純粋な銀ができ

ていると考えられる。しかし、10分の結果を見ると20分、30分に比べピークが小さくわかりにくい。そのためAgの成膜時には20分以上が必要だということが分かる。抵抗率結果を表4に示す。抵抗率結果はAgの抵抗率($1.59 \times 10^{-6} [\Omega \cdot \text{cm}]$)とは遠い値になった。SEM測定結果を図8に示す。SEM画像を見ると粒子一つ一つがはっきりしており、成膜時間の長いほうの粒子が大きくなっている。



10min 20min 30min
Fig.6 Film Deposition Result

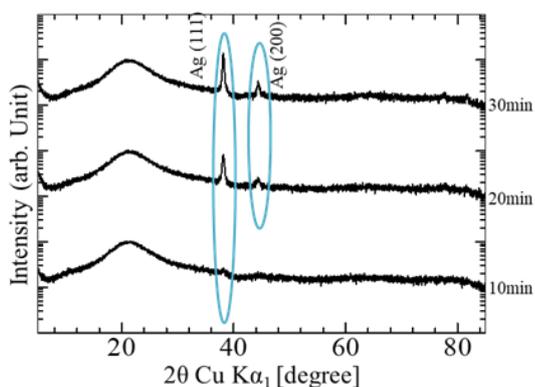
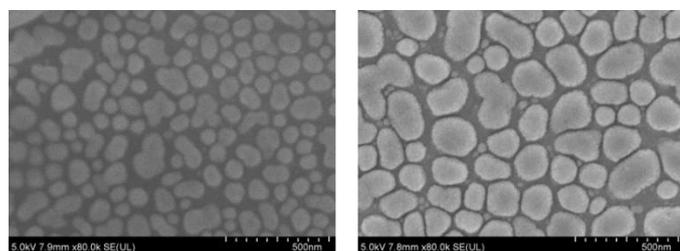


Fig.7 XRD measurement results

Table 4 Resistance rate results

	Resistivity [$\Omega \cdot \text{cm}$]
30min	2.00×10^{11}
20min	2.50×10^{12}



20min 30min

Fig.8 SEM image

8. 結言

本研究では純粋な銀薄膜の作製を目的とし、溶媒や成膜条件に変化を与え、酸化源を含めないように成膜を行ってきた。

6節の実験より Coolingの有無によって成膜結果に変化が見られることが判明した。

7節の実験より XRD測定結果のみを見ると純粋な銀薄膜ができたと考えられるが、抵抗率結果が悪いため純粋な銀薄膜とは言えない。コスト削減を考えようとしたが純粋な銀薄膜が完成しなかったのでコスト削減に繋がらなかった。

これら2つの実験を比較すると支援材であるAMSとEDAによって成膜結果に変化が見られる。サンプルの色の違いやXRD測定結果もEDAを用いた実験ではAgのみのピークしか検出されなかった。抵抗率は2つの実験共にAgの抵抗率とは離れた結果になったが、AMSを用いた実験の方が近い値となった。SEM画像では粒子の形に変化が見られた。AMSを用いた実験では形が角ばっているのに対し、EDAを用いた実験では丸い形となった。これらよりどちらの実験が純粋な銀薄膜を作製するのに効果的とは判断できない。今後は溶質、溶媒、支援材の見直しを行い成膜条件に変化を与え、特性評価の分析に取り組む。

文献

- [1] 安岡龍哉, 高知工科大学修士論文(2020)
- [2] 福江雅, 高知工科大学修士論文(2021)
- [3] 山沖駿友, 高知工科大学修士論文(2017)
- [4] T.Kawaharamura:Ph.D.Thesis,KyotoUniversity, Kyoto(2008)