

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14181

研究課題名(和文) 溶液ソース大気開放ミストCVD法によるリフラクトリーメタルの成膜

研究課題名(英文) Thin film formation of refractory metals using mist CVD method

研究代表者

池之上 卓己 (IKENOUE, Takumi)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：00633538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧下で溶液を原料としたプロセスであるミストCVD法によるリフラクトリーメタルの成膜を目的に、様々な前駆体および溶媒からの成膜について検討した。前駆体または溶媒に酸素が含まれる原料溶液を用いた場合、得られる薄膜は酸化物となった。ところが、塩化モリブデンまたは塩化タングステンのアセトニトリル溶液を原料として用いると、650度以上で炭化物の形成を実現した。溶媒および前駆体の熱分解生成物とその平衡反応から考察した安定領域はこれらの結果を支持しており、大気圧プロセスであるミストCVD法においても、溶媒および前駆体を適切に選定することで酸化物以外の成膜に応用できることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this project, various precursors and solvents were examined for thin film formation of refractory metals by solution-based mist CVD method.

The case of using a source solution containing oxygen atoms in the precursor or solvent, an oxide thin film was obtained. However, when an acetonitrile solution of molybdenum chloride or tungsten chloride was used as a source, molybdenum carbide or tungsten carbide was formed above 650 °C. These results were in good agreement with the stable region considered from the equilibrium reaction of the precursor and solvent thermal decomposition products. As described above, it was shown that mist CVD method can be applied to film formation not only oxide but also carbide or another compound by appropriately selecting precursor and solvent of source solution.

研究分野：電気電子工学

キーワード：リフラクトリーメタル タングステン モリブデン 炭化物 ミストCVD法

1. 研究開始当初の背景

モリブデン (Mo) やタングステン (W) などのリフラクトリーメタル (耐火金属) は、その高融点・高硬度・高耐食性・低熱膨張などの特性を活かし、耐熱性部材・放熱材だけでなく電子線放射用フィラメントや半導体デバイスにおける電子材料として利用されている。これらのリフラクトリーメタルは、高融点・高硬度であることから加工が困難であり、粉末冶金的手法もしくは腐食性の高い原料を利用した真空・減圧プロセスで形成されることが多い。金属としての高い電気伝導性や半導体と整合のよい低い熱膨張係数を活かした電子材料として高い適性を有するこれらのリフラクトリーメタルの利用価値を高めるために、高安全性・低環境負荷・低コスト等の産業応用に適した成膜手法が強く望まれている。

そこで本研究ではミス CVD 法によるリフラクトリーメタルの成膜を目指すこととした。ミス CVD 法は溶液を原料とするプロセスで、簡易・簡便な装置で高品質な薄膜が作製可能である。加えて、高い産業応用への適用性も有している。一方、大気圧でのプロセスであるため、これまでは金属酸化物薄膜への応用が一般的であった。比較的卑な金属を対象とする場合には、大気圧下においても酸素分圧を制御して、酸化物の成長を抑制しつつ、金属単体の成膜が可能となるかが重要である。このように、大気圧プロセスで金属単体を得ることは、非常に挑戦的な研究課題であるが、難加工性の材料の利用価値を高める意義のある研究である。

2. 研究の目的

本研究課題は、大気圧プロセスであるミス CVD 法を用いて、安定・安全な溶液を原料とする Mo・W 金属膜の実現を目的とする。Mo や W を含む様々な前駆体と種々の溶媒を用いて成膜条件を検討し、ミス CVD 法を用いたリフラクトリーメタルの成膜について検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 薄膜の成長

ミス CVD 法を用いた Mo 薄膜の成長には、金属単体膜を作製した実績のある Cu や Ni の例を参考に、ビス(2,4-ペンタンジオナト)モリブデンジオキシドやモリブデン酸ナトリウムを前駆体として選定した。溶媒には、メタノールを選定した。その成膜結果を踏まえて、前駆体として塩化モリブデン (V) を、溶媒としてアセトニトリルを追加で検討した。これらの成膜結果をもとに、W 薄膜の成長には前駆体として塩化タングステン (VI) 、溶媒としてアセトニトリルを選定した。このような溶液を原料に用いて、成膜温度等の様々な成長条件を制御し、得られる膜の評価を行った。

(2) 基礎物性評価

得られた薄膜については、X 線回折による構造解析 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による組成分析、X 線光電子分光法 (XPS) による化学結合状態評価などの評価を行った。

(3) ミス CVD 法の雰囲気への検討

ミス CVD 法が大気圧のプロセスであるにもかかわらず、酸化物以外の金属単体やその他の化合物が得られる理由について、成膜時の雰囲気熱力学的に検討した。単純化のため、前駆体および溶媒の分解によって生じる C-O 系のみを気相とし、 10^5 Pa における各金属化合物の安定領域を評価した。

4. 研究成果

(1) 前駆体および溶媒の選定

ミス CVD 法による Mo 薄膜の形成に用いる前駆体および溶媒について、成膜実験を通じて検討を行った。ビス(2,4-ペンタンジオナト)モリブデンジオキシドやモリブデン酸ナトリウムを前駆体とすると、広範な成膜条件で MoO_2 が成膜されることが明らかとなった。これは、前駆体中で既に Mo が 2 つの O 原子と強く結合していることが主要因であると考え、Mo と O の結合を含まない塩化モリブデン (V) を前駆体として検討することとした。しかし、塩化モリブデン (V) を前駆体とした場合でも、溶媒にメタノールを用いると、 MoO_2 が成膜する結果となった。原料溶液中の Mo 原子の状態と熱分解反応について精査する必要があるが、メタノール中の O 原子が Mo の酸化に寄与していると考えられる。一方で、塩化モリブデン (V) をアセトニトリルに溶解させた溶液を原料とすると、 600°C 以下では MoO_2 が成長するものの、 650°C 以上では図 1 に示すような金属光沢のある薄膜が得られた。この薄膜を評価したところ得られた薄膜は Mo_2C であることがわかった。ここまでの各条件で得られた薄膜の XRD パターンを図 2 に示す。このように、前駆体や溶媒のおよび成膜条件によって、生成物が大きく変化することがわかる。



図 1. ミス CVD 法により得られた Mo_2C 膜の外観

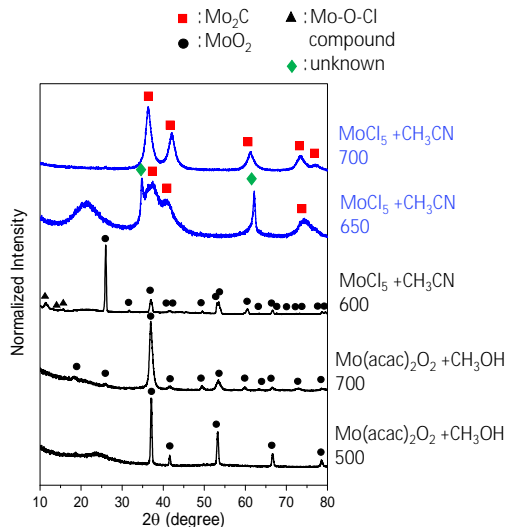


図 2. 各前駆体・溶媒・成長温度で得られた Mo 系薄膜の XRD パターン

最終的に得られた、金属光沢のある Mo_2C 薄膜は、平坦で高い反射率を示した。また、 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ の比抵抗で、電気伝導性を有していた。

このように、これまで大気圧プロセスでは酸化物が得られていた比較的卑な金属である Mo を用いた成膜を検討した。前駆体や溶媒によっては、これまでと同様に酸化物である MoO_2 が形成するが、最適に前駆体や溶媒を選定することで、ミスト CVD 法では初めてとなる炭化物薄膜の作製を実現した。

続いて、W 薄膜の成膜を試みた。W 膜の形成には塩化タングステン(VI)のアセトニトリル溶液を用いて成膜を行った。その結果、Mo の場合と同様に 600°C 以下では WO_2 薄膜が得られるが、 650°C 以上の成膜条件で WC が得られることがわかった。

(2)ミスト CVD 法の雰囲気検討

前述のようにミスト CVD 法により、Mo や W の金属単体膜は得られなかったが、 Mo_2C や WC のような炭化物薄膜が得られることがわかったので、この理由について熱力学的に考察することとした。

ミスト CVD 法では大気圧の石英管内で成膜を行っている。また、前駆体を含む原料溶液が蒸発・熱分解してその雰囲気を形成していると考えられる。熱分解反応の速度や中間反応についても、考慮する必要があると考えられるが、簡単のため、全圧を 10^5 Pa (約 1 気圧) 気相を C-O 系として Mo および W の金属化合物の安定領域を標準ギブスエネルギー変化より求めることとした。

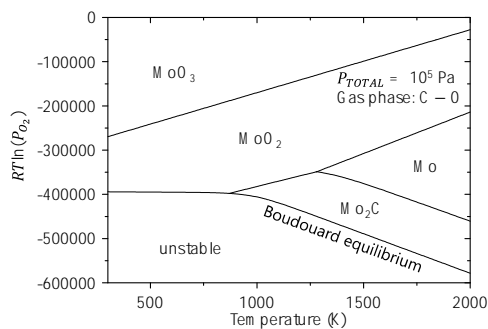


図 3. Mo-C-O 系の酸素ポテンシャル-温度図における各相の安定領域 ($P_{\text{TOTAL}}=10^5 \text{ Pa}$)

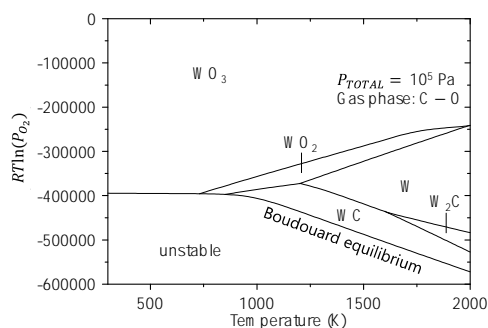


図 4. W-C-O 系の酸素ポテンシャル-温度図における各相の安定領域 ($P_{\text{TOTAL}}=10^5 \text{ Pa}$)

図 3 および図 4 は、この条件で求めた Mo-C-O 系および W-C-O 系の酸素ポテンシャル-温度図における各相の安定領域である。それぞれの図からわかるように、酸素ポテンシャルの高い領域には酸化物の安定領域が広がっている。このことは、通常の大気圧プロセスで想定される酸素ポテンシャルでは、ほぼ酸化物が成長してしまうということを示唆しており、酸化されやすい卑な金属では想像に難くない結果である。しかし、酸素ポテンシャルを十分に低くすると、約 900 K から炭化物の安定領域が存在している。この結果は、ミスト CVD 法で 600°C 以下で酸化物が、 650°C 以上で炭化物が得られた結果と一致しており、前駆体と溶媒の熱分解生成物の平衡反応で成膜プロセスを説明できることを示唆している。炭化物が得られたのは、溶媒に用いたアセトニトリルの熱分解によって炭素のポテンシャルが高くなり、その結果酸素ポテンシャルが低くなったためと考えることができる。

目的とする Mo 単体または W 単体の安定領域は約 1300 K でようやく存在することがわかる。すなわち、当初の目的である Mo および W 単体膜を得るには、約 1000 °C 以上の高温が必要であると考えられる。この金属単体の安定領域についても検討を企図したが、装置の性能の問題もあり、それぞれの金属単体膜の実現には至らなかった。

以上のように、大気圧プロセスであるミスト CVD 法を用いたりフラクトリーメタルの成膜を試みた結果、Mo および W の単体を得るには至らなかった。しかしながら、ミスト CVD 法で初めての炭化物薄膜の形成となる、Mo₂C および WC の成膜を実現した。それぞれの炭化物膜は平坦で金属光沢を有しており、高い電気伝導性を示した。この炭化物成膜の実現は、酸素ポテンシャルの十分な低下を示しており、酸素分圧に換算して 10⁻²¹ Pa を達成したと考えることもできる。このことは、大気圧プロセスであり、主に酸化物薄膜の形成に利用されてきたミスト CVD 法を、低酸素分圧のプロセスとしても利用できることを示しており、低環境負荷で高品質な成膜が可能なプロセスとして酸化物以外の成膜への応用可能性を示したといえる。

5 . 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計2件)

吉田拓司, 上野仁希, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, "ミスト CVD 法による炭化モリブデン薄膜の成膜と評価", 第 18 回関西表面技術フォーラム, 甲南大学, 2016.11.17.

Takuji YOSHIDA, Takumi IKENOUE, Masao MIYAKE, Tetsuji HIRATO, "Preparation of WC_{1-x} thin films by mist chemical vapor deposition method", The 15th International Conference on Advanced Materials, Kyoto, 2017.08.31. (発表決定)

[図書](計0件)

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mater.energy.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

池之上 卓己 (IKENOUE, Takumi)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：00633538

(2)研究分担者

三宅 正男 (MIYAKE, Masao)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：60361648

平藤 哲司 (HIRATO, Tetsuji)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：7208833