## 科学研究費助成事業

平成 30 年 6月 14 日現在

研究成果報告書

機関番号: 34310 研究種目: 基盤研究(C)(一般) 研究期間: 2015~2017 課題番号: 15K06427 研究課題名(和文)正方晶二珪化モリブデンの3次元選択形成と評価

研究課題名(英文)The 3D formation of cubic MoSi2 by aerosol deposition

研究代表者 佐藤 祐喜 (SATO, Yuuki)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号:20512693

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,700,000 円

研究成果の概要(和文):MoSi2は常温で高い導電性を有し、化学的安定性が高い物質である。しかし、その結 晶構造により耐酸化特性や伝導率が大きく異なり、正方晶が実用的に最も好ましい特性を示す。しかし、一般的 な手法でMoSi2を堆積すると結晶構造が六方晶などに変化する。AD法により結晶構造を保持したまま意図した場 所・形状でMoSi2を堆積できることはその実用的に大変有益であり研究を遂行した。同様に、透明導電性薄膜 をガラス基板、PETなどのプラスチック、有機物上にも堆積ができ、十分低い抵抗率、光透過性を示す薄膜を形 成した。これらの成果は国内、国際学会(ICC6)などで研究成果を報告し、2編の査読付学術論文を掲載された。

研究成果の概要(英文): The Investigation of functional materials, MoSi2 and oxide-semiconductor materials were carried out by aerosol deposition method (ADM). The advantages are a deposition at RT, maintenance of raw material's crystal structure, and a deposition on wide area thick film. MoSi2 is well known as a high conductivity, high melting temperature, and high chemical stability. It is also known that cubic structure is suitable compare to diagonal structure. The MoSi2 thin films with cubic crystal structure were deposited on the sapphire substrate selectively by ADM. We also fabricated Nb-doped TiO2 or ITO films with high electrical conductivity and high optical transparency. The resistivity of the ITO films was 3.0 × 10

研究分野: 電気電子材料

キーワード: エアロゾルデポジション 二珪化モリブデン 透明導電性薄膜

2版

## 1. 研究開始当初の背景

我々はこれまでに金属並みの高い電気伝 導率を有し, 半導体デバイスの電極材料や 配線材料として有望視されている金属珪化 物,特に二珪化モリブデン(MoSia),二珪化 タングステン(WSia)をスパッタ法で作製し その物性評価を行なってきた. MoSi2は常 温で最も高い導電率を有し, 融点も約 2030℃と高く,高い化学的安定性を有する ことが知られており、また, MoSi2は他の金 属珪化物と同様にその結晶構造により抵抗 率, 耐酸化性能が大きく異なり, 正方相が 実用上最も好ましいと考えられている.し かし、従来のスパッタ法などでは 1000℃ 近 い高温下での処理が必要であったため半導 体や金属、プラスチックとの複合化・集積 化の妨げとなっていた.

このような状況の中,新たな機能性材料 薄膜の堆積方法として,産業技術総合研究 所・明渡らによって結晶性セラミックス微 粒子をエアロゾル化し,このエアロゾルを 高速ジェット気流に乗せて基板に高速に堆 積させるエアロゾルデポジション(AD)法 が開発された.この技術の特徴は、低コス トであることと共に、高速に厚膜を堆積で きること,また,高温の熱処理を伴わずに, 焼結したセラミックス膜と機械的・電気的 に同程度の特性を示すセラミックス膜が堆 積できる点にある.

MoSi<sub>2</sub>薄膜作製に AD 法に着目し, 常温 程度の低温下での正方晶の MoSi<sub>2</sub>作製に成 功し特許出願を行なった(特願 2010-273405 号). この特許では記載していないがシリ コン, サファイア, プラスチック(PVC), 多結晶アルミナなど種々の基板で実験検討 を行ったが, 多結晶サファイア基板上のみ 基板温度によって異なった表面形状となっ た. 300°C で基板加熱を行ないながら成膜 した場合, 垂直に切り立った高さ約 2 µm のハニカム状の MoSi<sub>2</sub>が選択的に堆積され た. まだ確証はないが, この堆積可能/不 可能な位置は多結晶アルミナ基板の結晶の 粒界に対応しているのではないかと考えて いる. 原子間力顕微鏡でブランク (MoSi<sub>2</sub> が堆積していない)の多結晶アルミナ基板 の表面を観察したところ,基板表面に現れ ている粒界は20nm程度の凹であった.こ の微小な凹に対応しているのか,または粒 界での電気的・化学的表面ポテンシャルな どに依るのか現在は不明ではある.この 任意形状・位置への選択的な MoSi<sub>2</sub>堆積を 用いれば,例えば,これまで困難であった 半導体基板上への直接金属珪化物配線や最 近流行の3Dプリンター的な応用の可能性 が広がる.

2. 研究の目的

上記の背景およびこれまでの研究成果をも とに、本研究ではエアロゾルデポジション 法による常温下での正方晶金属珪化物薄膜 を任意の場所に選択的に細線などの任意形 状の薄膜堆積を行なう方法を確立する.研 究期間内に以下の事を明らかにする.

(1) 300°C に加熱した多結晶アルミナ基板 上に MoSi<sub>2</sub>膜を AD 法により作製した時に 顕著になるハニカム構造の原因とその結晶 性・電子物性を究明する.具体的には,多 結晶アルミナ基板の粒界に生じる約 20nm の微小な凹凸,または,粒界に生じる界面 電位ポテンシャルらを既設の原子間力顕微 鏡(AFM),表面電位顕微鏡(KFM)により評 価し,堆積の有無を明らかにする.

(2) (1)と平行して、アルミナの単結晶であ るサファイア基板を用いて、AD 法による 意図した位置への選択的な自己形成 MoSi<sub>2</sub> 膜の形成を行なう.具体的には、成膜の可 能/不可能が粒界に起因する約 20nm の凹凸 による場合、集束イオンビーム加工装置 (FIB)により、サファイア基板表面へ深さ、 線幅をパラメータとした種々の極微小な溝 を作製し、その上に、AD 法による MoSi<sub>2</sub> 膜の堆積を試みる.また,裏面から金属電極 を形成し電位を与える、化学薬品による表 面改質等、基板の状態を変化させて MoSi<sub>2</sub> 膜の形成を行なう.

(3)現在,色素増感太陽電池の負極として 期待されている酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)膜に関し ても AD 法による堆積を試みたところ, MoSi<sub>2</sub> 膜形成と同様に作製条件によりハニ カム構造が形成される場合があった.酸化 チタンは作製条件により,ニオブをドープ することで導電性を有する可視光透過膜が レーザアブレーション法で実現されている. AD 法による Nb ドープ酸化チタン薄膜の 導電性可視光透過薄膜の形成も目指す.

3. 研究の方法

初年度に現在確認できている MoSi<sub>2</sub>によ る選択的な堆積の詳細な成膜条件について 明らかにする.具体的には基板表面の形状, 電気的特性,化学的特性について詳細に調 べ,成膜の可能/不可能の関係性を明らかに する.並行して,FIB,フォトリソグラフィ などにより基板側への高精細なパターンを 形成し,このパターンと AD 法による成膜 の関係を探る.

2年目以降は,前年度に明らかにした相 関性と共に形成された MoSi<sub>2</sub>膜の物性測定, 特に結晶性と電気特性,熱安定性について 明らかにすることをめざした.並行して, 酸化チタンなどの他の機能性材料での選択 的な堆積の可能性とアプリケーション(色 素増感太陽電池を想定)への適応,メタマ テリアルへの応用の可能性について研究を おこなった.

## 4. 研究成果

FIB 加工により,深さ 10nm~2µm,幅 50nm ~10µm までの溝をサファイア基板上に作製 し,MoSi<sub>2</sub>薄膜のエアロゾルデポジション を行なった.予備実験ではサファイア基 板の表面,特にGaNなどの結晶成長用に用 いられる原子オーダーでフラットな基板上 にはMoSi<sub>2</sub>薄膜を堆積することはできなか った.そのため,FIBで加工した溝上にのみ MoSi<sub>2</sub>が堆積すると予想していたが,溝上 には厚く,溝のない平面上にも薄く MoSi<sub>2</sub> が堆積する結果となった.FIB 加工するた めに導電性を得るために,いったん全面に 金属アルミを薄く蒸着し,導電性のある表 面をつくった後にFIB でイオンビームを照



Fig. 1 XRD patterns of TNO sintered body and TNO thin film deposited on sapphire substrate.

射する.加工終了後,酸でアルミを除去す る工程を行なう必要がある.このアルミの 蒸着・除去時に表面を荒らしている、もし くは,電荷の帯電が影響している可能性が あり,アスペクト比 5~10 位の堆積比の成 膜はできたが,完全な選択的堆積は困難で あった.今後は物理的は表面状態のみなら ず,化学的,電気的な側面も考慮した研究 を進める必要がある.

3種の酸化チタン(TiO, アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の混合物に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を 6 wt%添加した混 合粉末を約 300 MPa で直径 20 mm のペレッ ト状に成型し,700 °C で 30 分間,また 1100 °C で 300 分間,空気中で焼成し,TNO 焼結体を 作製した。アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>は 900 °C でルチ ル型に転移するので,今回はアナターゼの結 晶構造を維持できる温度である 700 °C とルチ ル型に完全に転移すると考えられる 1100 °C で焼成を行った。焼成後,TNO 焼結体ペレ ットに In 電極を取り付けて,二端子法によっ て電気抵抗率 $\rho$ を測定した。測定後,TNO 焼 結体をアルミナ乳鉢で粉砕して微粒化し,AD 法の出発材料とした。TNO 微粒子とガラスビ



Fig. 2  $\rho$ -V characteristics for TNO sintered at 700°C or 1100°C.



Fig.3 Dependence of both the film thickness and the resistivity on the gas flow rate at room.

ーズ(平均粒径 1 mm)の混合物をエアロゾル
 化し、サファイア基板上に TNO 膜を作製し
 た。SEM による膜表面の形状観察,および
 XRD による結晶構造解析を行った。

Fig.1 に 700 ℃ で焼成した TNO 焼結体と その粉砕微粒子を原料として AD 法で堆積さ せた TNO 膜の XRD 像を示す。焼結体ではア ナターゼ構造がほぼ維持されていたが、TNO 膜ではアナターゼの回折ピークが減少し、 Al(OH)3 の回折ピークが観察された。これは 粉砕の際にアルミナ乳鉢から Al が不純物と して混入したためだと考えられる。

TiO: 8.5 wt%, TiO<sub>2</sub>: 77 wt%, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 8.5 wt%の混合比で作製したアナターゼ型, ルチ ル型 TNO 焼結体ペレットの抵抗率・電圧 ( $\rho$ V) 特性を Fig. 2 に示す。この混合比率の ルチル型 TNO の $\rho$ が最も低くなり,その値は 約 1 × 10<sup>6</sup> [ $\Omega$ cm] であった。導電性は 4 価の Ti を 5 価の Nb で置き換える際に供給された 電子によって生じるので, ルチル型 TNO で  $\rho$  がアナターゼ型に比べて一桁小さくなった のは, ルチル型構造ではアナターゼ型構造と 比較して金属原子間距離が短く, 電気伝導に 寄与する電子間の波動関数の重なりが増加 するためであると考えられる。

Figure 3 にガラス基板上に成膜した ITO 薄膜の膜厚と抵抗率のガス流量依存性を示 す。ガス流量が 2 L/min の時, ITO 薄膜の 膜厚は 0.7  $\mu$ m となった。また 8 L/min の時, 膜厚は 4.7  $\mu$ m となり, ガス流量の増加に伴 い膜厚が増加した。またそれぞれの ITO 薄 膜の抵抗率は膜厚に依存せず,約 3 × 10<sup>-3</sup> Ωcm と均一な値となった。



Fig. 4 The wavelength dependence of the optical transmittance for the ITO thin films.

Figure 4 にガラス基板上に成膜した ITO 薄膜の可視光透過率を示す。ランベルト・ ベールの法則に従い、可視光透過率は膜厚 の減少に伴い上昇した。本実験で作製した 膜厚 0.24 µm の ITO 薄膜の可視光透過率は, 波長400 - 780 nmの間で82.9 - 95.4%と高 透過率を示した。図中の波線は、市販され ている膜厚 0.23 nm の ITO 基板の可視光透 過率を示している。AD 法で作製した ITO 薄膜は、これと比較して同等かそれ以上の 可視光透過率を示していた。この要因とし て、ITO 薄膜を構成する ITO 粒子が微粒子 化されることにより、可視光の散乱因子が 減少したことが考えられる。また, AD 法に より作製した ITO 薄膜の吸光係数は波長の 増加に伴い,指数関数的に減少し,いずれ の波長域でも市販の ITO 薄膜よりも小さい 値を示した. このことから AD 法を用いて 作製した ITO 薄膜は市販されている ITO 薄 膜よりも高透過率であることがわかった。

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 2 件)

- Y. Hasegawa, <u>Y. Sato</u> and S. Yoshikado, "Effects of mixing Al2O3 particles with tin-doped indium oxide particles on the properties of aerosol-deposited thin films", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査 読有, vol. 125[6], 2017, pp.482-486.
- ② Y. Hasegawa, <u>Y. Sato</u>, S. Yoshikado, "Fabrication of Tin-doped Indium Oxide

Thin Films using Aerosol Deposition", Journal of Ceramics Science and Technology, 査読有, *vol.* 7, 2016, pp.429-432.

〔学会発表〕(計 9 件)

- 佐藤祐喜,長谷川悠,森大輔,吉門進三 「エアロゾルデポジション法による電子セラミ ックス薄膜の作製と評価」平成 29 年度電 気関係学会関西連合大会,G6-14,(2017) 近畿大(大阪)(招待講演).
- 2 森大輔,西岡大輝,<u>佐藤祐喜</u>,吉門進三 「エアロゾルデポジション法による酸化物高 温超伝導体BiSrCuO薄膜の作製と評価」第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6a-PB1-22, (2017) 福岡国際会議場 (福 岡).
- ③ 松井大輔,長谷川悠,<u>佐藤祐喜</u>,吉門進 三「エアロゾルデポジション法による酸化イ ンジュウム薄膜のスズ添加量依存性」第36 回エレクトロセラミックス研究討論会,(2017), 富士通労働会館 (神奈川県).
- Y. Hasegawa, <u>Y. Sato</u> and S. Yoshikado," Fabrication of composite film of tin-doped indium oxide and Al2O3 using aerosol deposition", 第35回エレクトロセラミックス研 究討論会, 2016年10月13日~2016年10 月14日,富士通労働会館(神奈川)
- ⑤ Yutaka Hasegawa, <u>Yuuki Sato</u> and Shinzo Yoshikado, "Fabrication of Tin-doped Indium Oxide Thin Films by Aerosol Deposition Method", 6th International Congress on Ceramics (ICC-6), 2016 年 08 月 21 日~ 2016 年 08 月 25 日, Dresden, Germany (国際会議).
- ⑤ 長谷川 悠, <u>佐藤 祐喜</u>, 吉門 進三「エア ロゾルデポジション法によるスズドープ酸化 インジウム薄膜の作製と評価」日本セラミック ス協会 2016 年年会, 2016 年 03 月 14 日~
   2016 年 03 月 16 日, 早稲田大学.
- 金谷康平、<u>佐藤祐喜</u>、吉門進三「エア ロゾルデポジションによる酸化物超電導体 YBa2Cu3O7-δ膜の作製と評価」第63回応

用物理学会春季学術講演会,2016年03月 19日~2016年03月22日,東京工業大学.

- 長谷川 悠, <u>佐藤 祐喜</u>, 吉門 進三「エア ロゾルデポジション法によるニオブ添加酸化 チタン透明導電性膜の作製」エレクトロセラ ミックス研究討論会 2015, 2015 年 10 月 22 日~2015 年 10 月 23 日,東京工業大学.
- ③ 金谷 康平、<u>佐藤 祐喜</u>、吉門 進三「エア ロゾルデポジションによる YBa2Cu3O7-δ 膜 の作製」エレクトロセラミックス研究討論会 2015, 2015 年 10 月 22 日~2015 年 10 月 23 日,東京工業大学 (東京).

〔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://syoshika.doshisha.ac.jp/index.ht ml

6.研究組織
(1)研究代表者
佐藤 祐喜(SATO Yuuki)
同志社大学・理工学部・准教授
研究者番号:20512693

(4)研究協力者吉門 進三(YOSHIKAD0 Shinzo)同志社大学・理工学部・教授