

層状化合物CuFeTe₂薄膜酸素センサにおける遠心力エッチング効果

神崎, 雅俊

九州大学大学院システム情報科学府電気電子工学専攻 : 博士後期課程

永島, 伸彦

九州大学大学院システム情報科学府電気電子工学専攻 : 修士課程

池田, 晃裕

九州大学大学院システム情報科学研究院情報エレクトロニクス部門 : 助教

栗焼, 久夫

九州大学大学院システム情報科学研究院情報エレクトロニクス部門 : 准教授

他

<https://doi.org/10.15017/1546809>

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 20 (1), pp.15-20, 2015-01-01. 九州大学大学院システム情報科学研究院

バージョン :

権利関係 :

層状化合物 CuFeTe_2 薄膜酸素センサにおける遠心力エッチング効果

神崎雅俊*・永島伸彦**・池田晃裕***・栗焼久夫***・都甲潔***

Effect of Centrifugal Etching in Micro-fabricated CuFeTe_2 Thin Films for Oxygen Sensor Devices

Masatoshi KOZAKI, Nobuhiko NAGASHIMA, Akihiro IKEDA, Hisao KURIYAKI and
Kiyoshi TOKO

(Received November 27, 2014)

Abstract: New types of oxygen sensor that can operate at room temperature using the intercalation of oxygen molecules for the layered compounds CuFeTe_2 have been developed. In our previous experiment, response time for oxygen partial pressure was improved by using wet etching and photolithography for forming many fine holes on the surface of single-crystal CuFeTe_2 thin films. However, the resistance change was small in an oxygen gas response because sufficient etching depth was not obtained. In this study, we report application of deep etching onto CuFeTe_2 single crystal using of centrifugal etching in order to improve the aspect ratio and the etching depth.

Keywords: Layered compounds, Oxygen sensor, Centrifugal etching, Micro-fabrication

1. はじめに

ある種の適当な原子や分子が層状化合物のファンデルワールスギャップに挿入する現象のことをインターカレーション, また可逆的に脱離する現象のことをデインターカレーションと呼ぶことが知られている¹⁾. スマートフォンに使用されているリチウムイオンバッテリーはこの現象を利用した典型例である. ここでグラファイトと層状酸化物で形成された二つの電極間においてリチウムイオンの可逆的なインターカレーションにより充放電が行われている.

我々は層状化合物 CuFeTe_2 における酸素分子のインターカレーション, デインターカレーション現象を発見し, 全く新しい動作原理の室温動作型酸素センサへの応用を目指し開発を行ってきた²⁻⁴⁾. CuFeTe_2 の結晶構造は, 層状構造(正方晶系, 格子定数: $a = 0.3934 \text{ nm}$, $c = 0.6078 \text{ nm}$)の半導体である⁵⁾. Te-M-Te (MはCu, Fe原子)の順に3枚の原子平面から成る”単位層”がファンデルワールスギャップを介して c 軸方向に積層している. ファンデルワールスギャップの存在により c 軸に垂直方向に強い劈開性が生じる. 全圧1気圧の雰囲気中で, CuFeTe_2 における c 軸方向の電気抵抗が酸素分圧に対応して可逆的に変化することを我々は見出し²⁾. これは酸素分子のインターカレーションにより CuFeTe_2 のファンデルワールスギャップが広がることで c 軸方向の電気抵抗が増大することに起因していると考えられる. この現象を利用した酸素ガスセンサを実用化するためには応答時間の短縮が

望ましい. 通常, 市販の酸素センサにおける応答時間は0.5分以内である. 酸素分子は CuFeTe_2 単結晶の破断面からインターカレートして結晶内部に向かって拡散していく. もし破断面からの酸素拡散距離が短くなれば酸素ガス応答時間を短縮できると考えた. そこで, 我々は単結晶表面に多数の細孔を施すことで酸素が侵入できる破断面の領域を増やすためにフォトリソグラフィによる微細加工を行ってきた. CuFeTe_2 単結晶薄膜試料に微細加工によって多数の細孔を施すことで20%酸素ガスの応答時間が7.4分から2.5分となり約0.34倍に短縮できた⁶⁾. このことから単結晶表面の微細加工が応答時間の短縮に有効であることを報告した. しかし微細加工において, 応答時間の短縮は達成できたが, エッチング深さが得られていないため酸素ガス応答において, 単結晶試料に比べて大きな抵抗変化が得られないという問題点があった. この問題点の解決のためには, より深いエッチング深さが得ること, さらに深さ方向に異方性のあるエッチング手法の検討が必要であり, H.K.Kuiken らによって開発された遠心力エッチングはこれらを満たす手法であると考えた⁷⁾.

そこで今回は, 大きな加工比率の微細加工を行うために, エッチング液および遠心力エッチングの検討を行った.

2. 試料作製

2.1 微細加工プロセス

スコッチテープ法によって採取した CuFeTe_2 厚膜の中から3mm角程度のサンプルを選別する. その後サンプル表面と1.5cm角のシリコン基板表面に金スパッタを行い. その後, 金スパッタが施されていない CuFeTe_2 裏面とシリコン基板表面と導電性樹脂材料(ドータイト D-362, 藤倉

平成26年11月27日受付

* 電気電子工学専攻博士後期課程

** 電気電子工学専攻修士課程

*** 情報エレクトロニクス部門

化成)を用いて張り付ける.その後イェロールーム内でパターンニングを行う.マスクパターンを **Fig.1** に示す.中央部に端子付けスペースを設け,その周りに細孔エリアが存在している.パターンニングが終わったサンプルをエッチング液に浸漬することで,パターンに沿った孔が形成される.その後,レジストを除去する.その後サンプルの側面に真空装置の補修材 (TORR SEAL, Loctite Corporation) を塗布してガスバリアを行う.未加工部の酸素応答を排して,加工の影響のみを観察するためである.作製した微細加工試料に銅線の接着を行う.完成した試料のイメージを **Fig.2** に示す. CuFeTe_2 は層状物質の劈開性によって剥離し貼り付けているため, c 軸方向が図中の高さ方向となる.

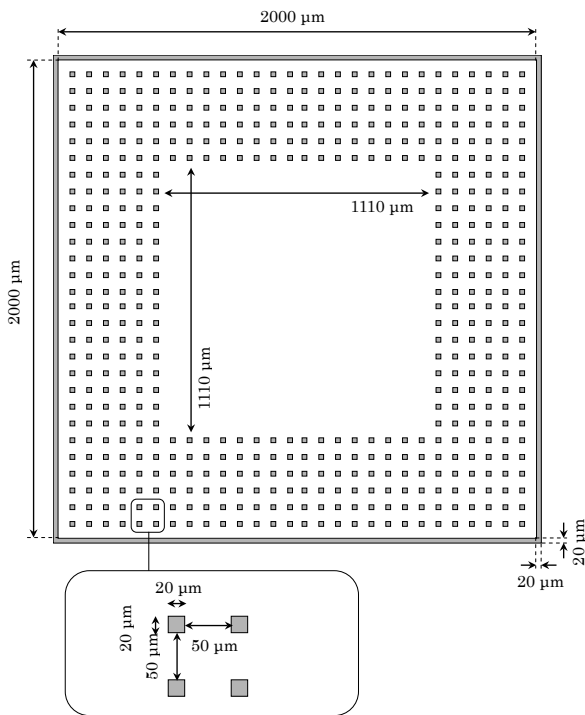


Fig.1 Photomask pattern.

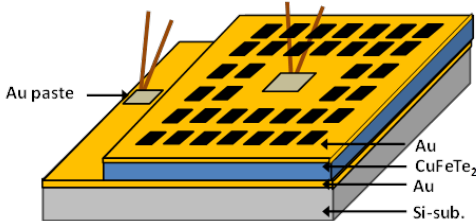


Fig.2 Image of micro-fabricated single-crystal CuFeTe_2 thin-film sample.

2.2 遠心力エッチング

遠心力エッチング (Centrifugal etching) は, H.K.Kuiken⁷⁻⁸⁾らによって開発された, より深く, 精度の高いエッチングを実現するための手法である. Kuiken ら

は銅の基盤に遠心分離器を用いた遠心力エッチングを行いその際のエッチングレート, エッチングファクタの算出を行い, 遠心力エッチングがこれらの向上に有効であることを示した. 通常, エッチャントにターゲットを浸漬させると, 細孔の側壁, 及び底面付近では, 反応によって比重の大きな反応生成物が生じる. これらの生成物は液面の振動や拡散などで取り除かれ, 新鮮なエッチャントが新たに供給される. 仮に, この状態で孔の外方向に重力がかかるとすると, 比重の大きい生成物はそれを受けて同方向に排出され, 結果として対流が生じ, より異方性のあるエッチングが行われると考えられる. 遠心力をかける装置にはテーブルトップ遠心機 5200 (久保田製作所) を用いた. サンプルホルダは **Fig.3** に示すように Centrifuge tube (FisherBrand) と $\phi 25 \text{ mm} \times 23 \text{ mm}$ のクリアカップを組み合わせて制作した. 2か所に孔を開け, 内部にエッチング液が入るようにしたカップを, 底面を下にしてチューブの蓋に接着剤で固定する. この底面にサンプルを両面テープで接着する. チューブをカップに適量のエッチング液を入れ, 上記の蓋を閉めることで, サンプルが下向き状態でエッチング液に浸漬される. その後即座に 500 rpm から 1200 rpm の回転速度で遠心分離機にかけ, エッチングを行う. 今回はペルオキシ二硫酸アンモニウム, 塩化鉄(III), 塩化鉄・塩酸混合溶液の3種類のエッチング液を用いて浸漬エッチング, 遠心力エッチングを行い, これらの CuFeTe_2 の溶解の評価を行った.

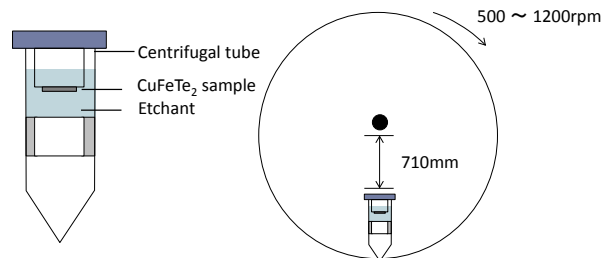


Fig.3 Detailed cell design of centrifugal tube.

2.3 微細加工表面の観察

作製した微細加工試料を, 3D レーザ顕微鏡にて表面形状の観察を行うことで, エッチングレート, 及びエッチングファクタを算出した. エッチングレートは, 時間に対する孔の深さを表すパラメータとして以下に定義する.

Fig.4 に示すようにエッチング時の細孔の深さを d_e , エッチング時間を t (min) とするとエッチングレートは d_e/t として定義した. また, ウェットエッチングはその性質上, 孔の深さ方向だけではなく横方向へのエッチング (サイドエッチング) が発生する. このとき, マスク端下部領域のエッチングをアンダーカットと呼ぶ. このアンダーカット部

分の長さを **Fig.4** に示すように d_u とすると、エッチングファクタは孔の深度とアンダーカットの比率を表わすパラメータであり、 d_e/d_u で定義される。エッチングレートを決める要素は幾つかあるが、一般的にはエッチング液の拡散または表面における反応のどちらかに律速される。拡散速度の改善方法についてはエッチング液の粘性（濃度）などを調整する方法や、液の攪拌や、液をスプレー状に吹き付けて強制的に液を流動させるなどの手法が挙げられている。反応速度については、エッチング液とターゲットの選択に依存する。また、ウェットエッチングはその性質上、孔の深さ方向だけではなく、エッチングファクタが高いほど精密なエッチングが可能とされる。

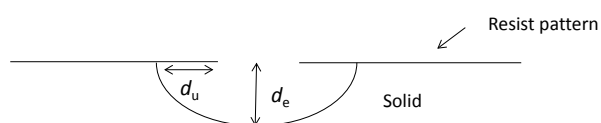


Fig.4 Schematic profile of a fine pore obtained by wet etching of a solid through a window in a mask.

3. 実験結果及び考察

3.1 エッチング液の検討

ペルオキシ二硫酸アンモニウム、塩化鉄(III)、塩化鉄・塩酸混合溶液におけるエッチングレート、エッチングファクタを **Table 1** に示す。以後の実験においてペルオキシ二硫酸アンモニウムは5分、塩化鉄(III)、塩化鉄塩酸混合溶液は2分の浸漬時間としている。ペルオキシ二硫酸アンモニウムと塩化鉄(III)については大きな違いは見られなかったが、塩化鉄塩酸混合溶液に関してはエッチングレートがペルオキシ二硫酸アンモニウムと比べて10倍以上、エッチングファクタは3倍以上と高い値を示すことが分かった。また塩酸単独でも実験を行ったが反応が見られなかった。

Table 1 Etching rate and etching factor dipped in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ FeCl_3 HCl solution and mixed solution of FeCl_3 and HCl .

	Etching rate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Etching factor
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 30wt%	0.35	0.24
FeCl_3 20wt%	0.24	0.36
HCl 7vol%	0	
FeCl_3 20wt%	4.4	0.84
HCl 7vol%		

3.2 微細加工時表面の観察

ペルオキシ二硫酸アンモニウム及び塩化鉄・塩酸混合溶液の遠心力エッチング時における遠心装置の回転数を0及

び800 rpmで微細加工試料を作製し、その際の細孔形状を **Fig.5** および **Fig.6** に示す。**Fig.5(a)** と **Fig.5(b)** はそれぞれペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いて0 rpm, 800 rpmでのエッチングを行った際の表面形状、また **Fig.6(a)**, **Fig.6(b)** はそれぞれ塩化鉄塩酸混合溶液を用いて0 rpm, 800 rpmでのエッチングを行った際の表面形状を示している。塩化鉄塩酸混合溶液では、前節の結果からわかるようにペルオキシ二硫酸アンモニウムでのエッチングよりも大きなエッチング深さが得られていることが分かる。また回転速度を上げることでより深く細孔が形成されていることがわかる。このように得られた表面形状の情報をもとにエッチングレート及びエッチングファクタの算出を行う。

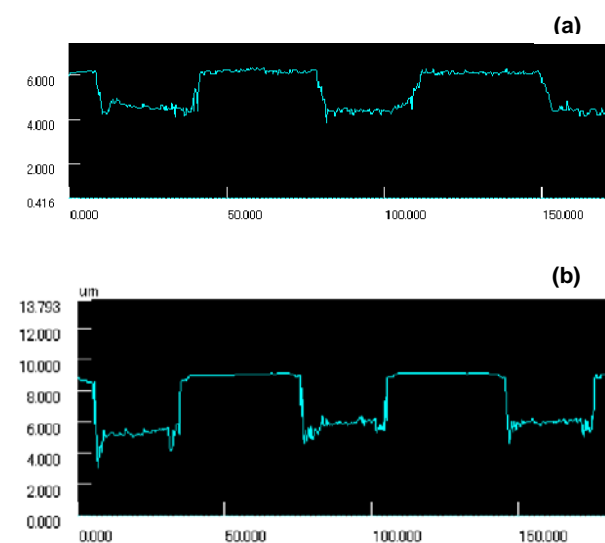


Fig.5 Micro-fabricated CuFeTe_2 etched using $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ at (a) 0 rpm and (b) 800 rpm of surface and depth profile observed by 3D laser scanning microscope.

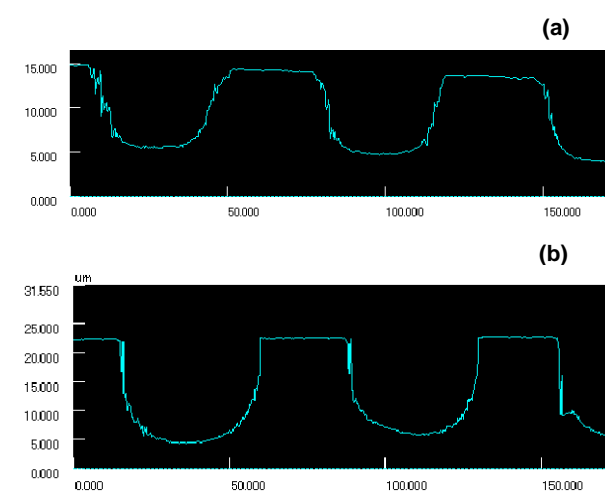


Fig.6 Micro-fabricated CuFeTe_2 etched using $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ at (a) 0 rpm and (b) 800 rpm of surface and depth profile observed by 3D laser scanning microscope.

3.3 CuFeTe₂のエッチング

塩化鉄(III)でのエッチングにおいて、エッチングレート、エッチングファクタを Fig.7 に示す。遠心装置の回転数から、遠心加速度 a を求め地球の重力加速度 $g = 9.80 \text{ m/s}^2$ で規格化したものを a_n として、横軸とした($a_n = a/g$)。エッチングレートについては、遠心加速度が低い領域で大きな改善がみられているが、高い領域ではあまり変化がみられていない。これは遠心力が弱い間は拡散律速(対流律速)による影響が大きく、エッチング液と CuFeTe₂の表面反応による律速過程が支配的になる高遠心力領域においては、遠心力による影響が小さくなるためだと考えられる。エッチングファクタについても遠心力エッチングを行うことで向上を示している。遠心力を掛けることで相対的にサイドエッチングを抑制できたことを示している。

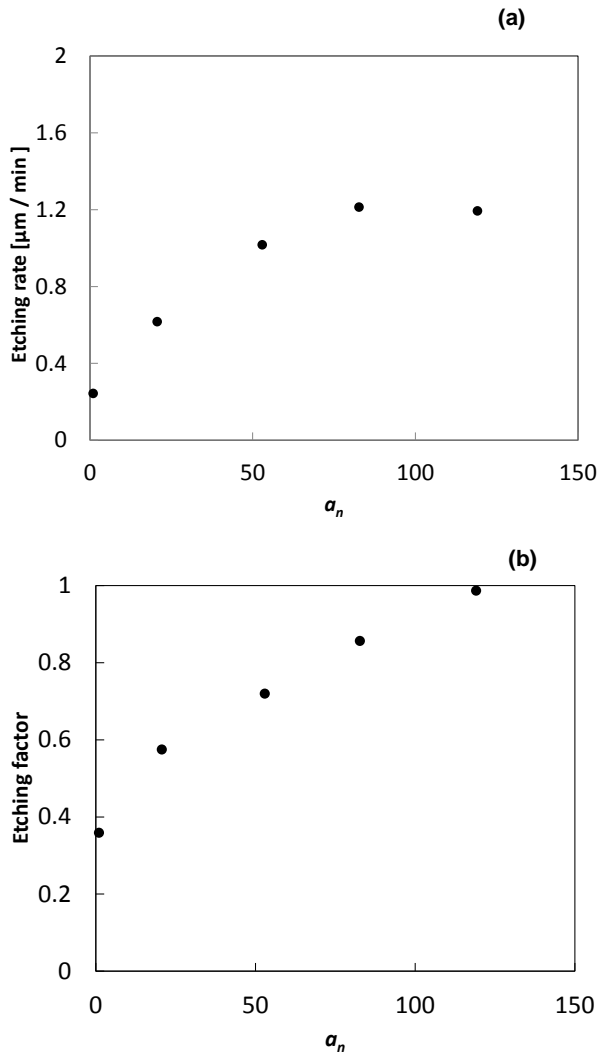


Fig.7 Dependence of (a) etching rate and (b) etching factor on the a_n value for the etching of $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ square holes using FeCl_3 solution.

また、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、塩化鉄・塩酸混合溶液についても、遠心力エッチングを行いエッチングレート及びエッチングファクタの算出を行った。その結果を Fig.8 に示す。先述の塩化鉄でのエッチングの場合とエッチング液によってそれぞれ違いはあるものの、エッチングレート、エッチングファクタが向上するという傾向が得られている。CuFeTe₂においても遠心力エッチングの効果が見込めるという結果になった。特に塩化鉄と塩酸の混合溶液についてはエッチングファクタが1を超える値を実現している。遠心力エッチングにより反応生成物の押し出しや未反応のエッチング液を最深部に効率よく送ることができ、より異方的なエッチングが行われていると考えられる。

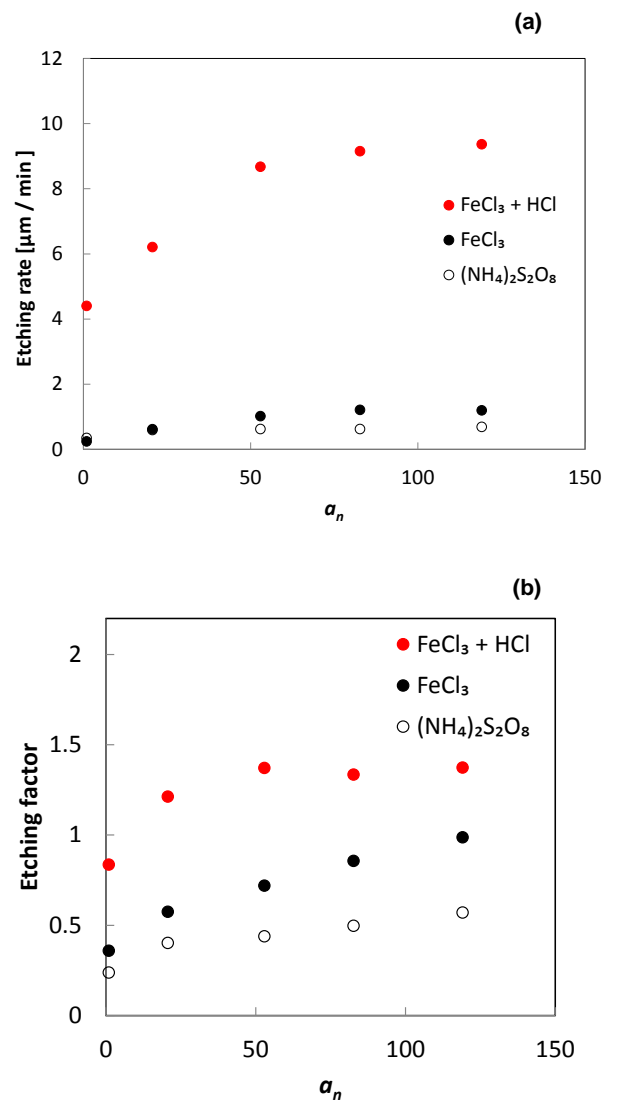


Fig.8 Dependences of (a) etching rate and (b) etching factor on the a_n value for the etching of $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ square holes using some solutions.

通常、エッチング液の更新は濃度勾配によって与えられる。浸漬エッチングにおいて、浸漬の向きを変えた場合、対流の条件を与えるレイリー数 Ra は、

$$Ra = \frac{\alpha\beta(\Delta c)L^3}{\nu D} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 α は加速度、 β は膨張係数、 Δc は濃度差、 L は代表寸法、 ν は動粘度、 D は拡散係数である。 Ra が十分に大きければ、細孔内で対流が生じる。今回のような場合は L が非常に小さいため、これだけで対流が起きるとは限らない。Kuiken らは 100 μm の細孔について浸漬エッチングを行った際に、 $Ra = 10$ という試算を提示している。対流が発生するためには最低でも Ra が 100 程度は必要であるとの知見から、遠心力によって a を底上げし、対流を起こす有用性の根拠としている⁷⁾。エッチング条件見直しに伴う加工比率（全体を CuFeTe₂ 結晶膜の厚さとした時のエッチングによる加工部と未加工部の比率とする）の上昇が、実際にどのような影響を与えたのか検証した。膜厚が 25 μm 前後、細孔直径が 46 μm 前後で、かつ加工比率が 0.1, 0.5, 0.9 と異なるサンプルを選別してそれぞれの酸素応答を測定した。作製した酸素ガス応答試料を、ホルダにセットし、はんだで抵抗測定用の 4 端子に接続する。これをチャンバ内（パイレックス管、内径 11.5 mm、外径 14.3 mm、長さ 50 cm）に入れ、全圧 1 気圧下で、酸素ガスと窒素ガスの混合ガスをフローする。混合ガスはマスフローメータを通すことで、流量合計を常に 100 ml/min に保っている。酸素ガス応答試料には、直流定電流 10 mA を流し、チャンバ内雰囲気中の酸素濃度を 0% から 20% に変化させ、市販の酸素ガスセンサ（Fujikura, FCX-SW α ）の指示値とともに、酸素分圧に対する試料の抵抗変化を PC により測定・記録した。加工比率が異なる 3 つの試料での 20% 酸素導入時の応答を Fig.9 に示す。0 min の時点で酸素濃度を 0 から 20% に切り替えた。横軸を時間、縦軸は電気抵抗の変化 ΔR を 0 min 時点での試料抵抗 R_0 で規格化した $\Delta R/R_0$ としている。加工比率の向上に伴い、酸素ガスの $\Delta R/R_0$ が向上していることがわかる。加工比率 0.1 のものに比べて加工比率 0.9 のものは約 9.4 倍の電気抵抗変化率を得ることができた。このことから、応答特性向上のために遠心力エッチングによるエッチングファクタの向上が有効であることが分かった。

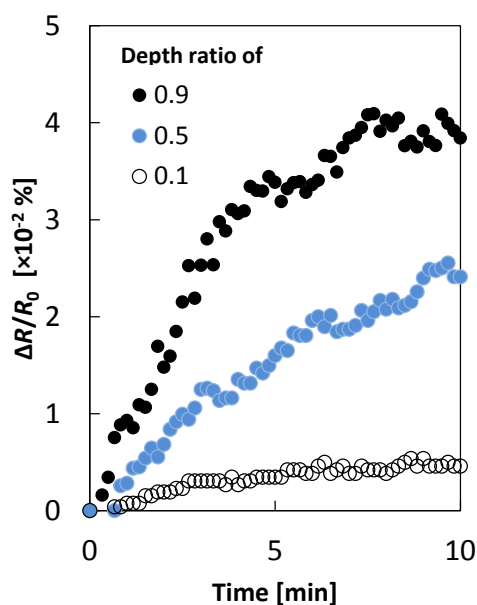


Fig.9 Time dependences $\Delta R/R_0$.

さらに酸素ガス濃度を 10% から 50% まで 10% 毎に設定しその時の酸素ガス応答時の抵抗変化率の測定を行った。酸素濃度を変化させ、その時の $\Delta R/R_0$ を 3 回測定した。その結果を Fig.10 に示す。

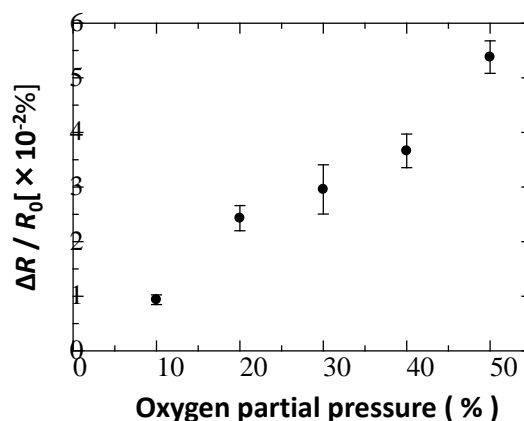


Fig.10 Relationship between oxygen partial pressure and normalized resistance

横軸を酸素分圧、縦軸を飽和時の電気抵抗変化率とする。図より酸素分圧の増大とともに、電気抵抗変化率は増大する傾向を示している。

4. ま と め

層状物質 CuFeTe₂ のインターカレーションを用いた新規室温動作型酸素センサの開発を目指し、単結晶表面に細

孔を施すことによる微細加工によるセンサ性能の改善を試みた。エッチング溶液の変更, さらに遠心力エッチングによる対流制御の導入により, 従来手法よりも高いエッチングファクタを得ることができ, これまで微細加工にあまり用いられていない遠心力エッチングが層状物質においてもエッチング性能の向上に有効であることを示した。酸素応答についても, 加工比率を上げたサンプルは, 従来型と比較して約 9.4 倍の電気抵抗変化率を示し, CuFeTe_2 の酸素ガス応答特性向上のために微細加工による加工比率向上が有効であることが分かった。

参 考 文 献

- 1) M. Stanly Whittingham: Intercalation Chemistry, ed. M. Stanly Whittingham, Allan J. Jacobson (ACADEMIC PRESS, New York, 1982) Chap. 1..
 - 2) K. Kishiro, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys, **32** (1993) pp.674-675.
 - 3) K. Kishiro, S. Takemoto, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys, **33** (1994) pp.1069-1073.
 - 4) H. Kuriyaki, K. Kishiro and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys, **29** (1990) pp. 1604-1607.
 - 5) A. Rivas-Mendoza, F. González-Jiménez, J. M. Broto, H. Rakoto, J. González: Rev. Cub. de Fis, **28** (2011) pp. 14-17.
 - 6) M. Kozaki, Y. Higuchi, A. Ikeda, H. Kuriyaki and K. Toko: Sensor Mater, **25** (2013) pp.471-477.
 - 7) H. K. Kuiken, J. Eng. Math., **34** (1998) pp.181-200.
 - 8) R. P. Tijburg, J. G. M. Ligthart, H. K. Kuiken, J. J. Kelly, J. Electrochem. Soc. **150** (2003) pp.440-444.
-