九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

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 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 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*·永島伸彦**·池田晃裕***·栗焼久夫***·都甲潔***

Effect of Centrifugal Etching in Micro-fabricated CuFeTe₂ 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 CuFeTe₂ 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 CuFeTe₂ 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 CuFeTe₂ 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 使わ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 CuFeTe2 における酸素分子のインタ ーカレーション,デインターカー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ている 2-4). CuFeTe2 の結晶構造は, 層状構造(正方晶系,格子定数:a=0.3934 nm, c=0.6078 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、CuFeTe2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ている 2). これは酸素分子 のインターカレーションにより CuFeTe2 のファンデルワ ールスギャップが拡がることで 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

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

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CuFeTe2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. CuFeTe2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倍に短縮できたの.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 微細加エプロセス

スコッチテープ法によって採取した CuFeTe2 厚膜の中 から 3 mm 角程度のサンプルを選別する. その後サンプル 表面と 1.5 cm 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 CuFeTe2 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 化成)を用いて張り付ける.その後イエロールーム内でパタ ーニングを行う.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. CuFeTe2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.





Si-sub.

2.2 遠心力エッチング

遠 心 力 エ ッ チ ン グ (Centrifugal etching) は, H.K.Kuiken^{7:8)}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った 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 Centrifigure tube (FisherBrand) と ¢ 25 mm×23 mmh のクリアカップを 組み合わせて制作した. 2 か所に孔を空け,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,サンプルが下向きの状 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.今回はペルオキソ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 CuFeTe2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レーザー顕微鏡にて表面 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 する孔の深度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,ウエ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du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、de/du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、液の撹拌や、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、ウエットエッチングはその性質上、孔の 深さ方向だけでは無く、エッチグファクターが高いほど精 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

ペルオキソニ硫酸アンモニウム,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ソニ 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.ペルオキソニ硫酸アンモ 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 ペルオキソニ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 $(NH_4)_2S_2O_8$ FeCl₃ HCl solution and mixed solution of FeCl₃ and HCl.

	Etching rate [μm/min]	Etching factor
$(NH_4)_2S_2O_8$ 30wt%	0.35	0.24
FeCl ₃ 20wt%	0.24	0.36
HCl 7vol%	0	
FeCl ₃ 20wt%	4.4	0.94
HCl 7vol%	4.4	0.84

3.2 微細加工時表面の観察

ペルオキソニ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 れペルオキソ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 にペルオキソ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.6 Micro-fabricated CuFeTe₂ etched using FeCl₃ + 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 による影響が大きく、エッチング液と CuFeTe2の表面反応 による影響が小さくなるためだと考えられる. エッ チ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. また、ペルオキソニ硫酸アンモニウム、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.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 FeCl₃ solution.



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,

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

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, v 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 の点で 酸濃度を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 Roで規格化 したΔR/R₀としている.加工比率の向上に伴い,酸素ガス のΔR/R₀ 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Δ*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、従来の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、CuFeTe2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

 M. Stanly Whittingham: Intercalation Chemistry, ed.
M. Stanly Whittingham, Allan J. Jacobson (ACADEMIC PRESS, New York, 1982) Chap. 1..

- K. Kishiro, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys, **32** (1993) pp.674-675.
- K. Kishiro, S. Takemoto, H. Kuriyaki and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys, **33** (1994) pp.1069-1073.
- H. Kuriyaki, K. Kishiro and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys, 29 (1990) pp. 1604-1607.
- A. Rivas-Mendoza, F. González-Jiménez, J. M. Broto, H. Rakoto, J. González: Rev. Cub. de Fis, 28 (2011) pp. 14-17.
- 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.
- R. P. Tijburg, J. G. M. Ligthart, H. K. Kuiken , J. J. Kelly, J.Electrochem. Soc. 150 (2003) pp.440-444.