

2017（平成 29）年度 修士学位論文

ミスト CVD による Ag 系薄膜の作製

Fabrication of Ag of based thin film by Mist CVD

2018 年 3 月 9 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械システム工学コース

1205059 山沖 駿友

指導教員 川原村 敏幸

目次

第1章 序章	1
1.1 電子機器	1
1.2 半導体	2
1.3 機能性薄膜	2
1.4 薄膜作製手法	3
1.5 本研究の目的	5
1.6 論文構成	6
第2章 ミスト CVD 法	7
2.1 ミスト CVD 法について	7
2.1.1 大気圧薄膜作製手法の意義	7
2.1.2 ミスト CVD 法	8
2.2 ミスト CVD の種類と特徴	10
2.2.1 ファインチャンネル式(FCM)	10
2.2.2 リニアソース式(LSM)	11
2.3 O ₃ 支援ガスと O ₃ 洗浄	12
第3章 評価方法	14
3.1 分光光度計	14
3.1.1 分光光度計と測定原理	14
3.1.2 半導体の光吸収とバンドギャップ	15
3.2 X線回折(XRD)装置	16
3.3 走査型電子顕微鏡(SEM)	18
3.4 ホール測定装置	19
第4章 Ag 薄膜作製	21
4.1 FCM による Ag 薄膜	21
4.1.1 成膜条件	22
4.1.2 成膜結果と評価	22
4.2 LSM による Ag 薄膜	25
4.1.1 成膜条件	25
4.1.2 成膜結果と評価	26
4.3 FCM と LSM を用いた Ag 薄膜の比較	28

第5章 AgOx 薄膜作製	30
5.1 O ₃ 支援	30
5.1.1 成膜条件	31
5.1.2 成膜結果と評価	30
5.2 熱処理(アニリング)による効果	34
5.2.1 熱処理条件	34
5.2.2 評価	34
5.3 AgOx 薄膜の作製の可能性	36
5.3.1 試薬の熱分解過程	36
5.3.2 イオン化傾向	38
5.3.3 ギブスの自由エネルギー解析	38
第6章 概括	41
6.1 Ag 薄膜	41
6.2 AgOx 薄膜	42
6.3 本研究でやり残したこと	42
謝辞	44

第1章 序論

1.1 電子機器

現在の社会では、スマートフォンやパーソナルコンピューター、テレビなど様々な電子機器が人々の日常生活に溢れている。電子機器とは、情報をデジタル処理する機器や、映像・音声を電氣的にアナログ処理する機器のことであり、電子工学の技術を応用したものである。これらは、今日まで人々の生活を利便性や嗜好性など多岐にわたって豊かにしてきた。

図 1.1 はコンピューターと電子デバイスの進歩の関係を表している。大規模に設置されていたものが、現在では手のひらサイズまで進歩している。言うまでもなく性能も格段に上がっている。これは電子デバイスの要素である機能薄膜の形成技術が向上して高品質な膜が作製できるようになったことや、集積化技術やナノテクノロジーの発展が大きな要因である[1.1]。



図 1.1 電子機器と電子デバイスの進歩

1.2 機能薄膜

薄膜とは物質形態の一つであり、文字通り薄い膜のことである。薄さの尺度はややあいまいであるが、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の厚さの膜を言うことが多い。それ以上の厚さは厚膜とされている[1.2]。

機能薄膜とは半導体、絶縁体、導電体、超電導体など様々な機能を持つ薄膜の総称である。例えば、一般的な回路は半導体、絶縁体、導電体を堆積させることによって形成されている。これらの薄膜がより小さく、より高品質に作製されてきた為、現在に至るまで電子機器は進化を遂げてきた。つまり、機能薄膜とは電子工学と非常に密接な分野である。

1.3 半導体

半導体とは絶縁体の一種であるがバンドギャップ(禁制帯)内に存在する不純物などの準位から分子運動や光、電気エネルギーにより電子を励起し、電流発生を制御できる材料である(図 1.2)。半導体は多くの用途があり、ダイオードやトランジスタ、それらを集積させた LC(Integrate Circuit: 集積回路)、センサー素子、レーザー素子などが代表的である。半導体は現代のエレクトロニクスシステムの基礎材料として形成されており、産業の米と言われるほど非常に重要な分野である。

ここで、半導体で電流が流れる原理を簡単に説明する。まず導電体は半導体、絶縁体と異なり、金属原子の価電子が原子から離れて自由電子となる為、容易に電流が流れることができる。一方、絶縁体では禁制帯が極めて広いため価電子帯の電子が伝導帯へ励起することがあまりない。特に室温($T_{RT} \approx 26\ \text{meV}$)では伝導帯にほとんど電子が存在しないので、電流を通しにくい。しかし、半導体は価電子帯の電子が禁制帯を越えて伝導帯へと励起することができる[1.3]。機能薄膜の種類によってバンドギャップの広さが異なり、それが電子デバイスの性質を決めている。

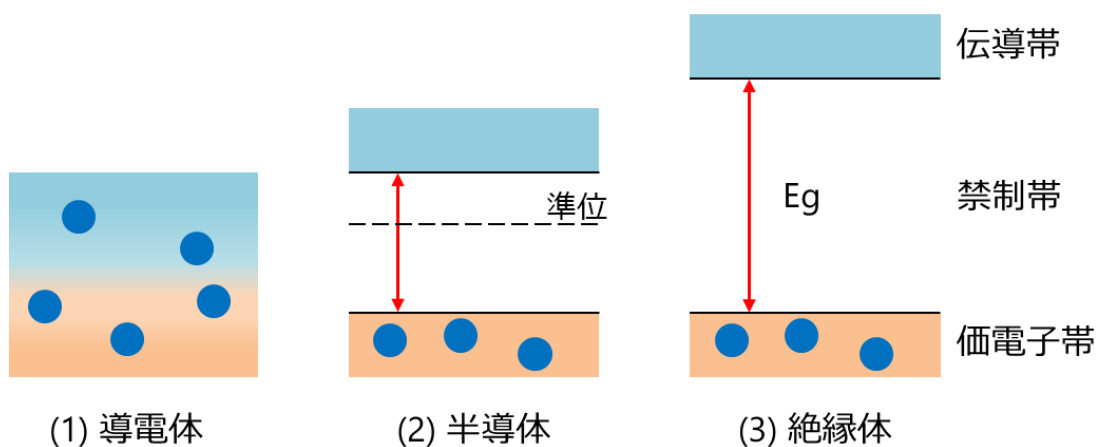


図 1.2 エネルギーバンド構造

1.4 薄膜作製手法

ある基材に原子や分子を堆積反応させ薄膜を形成することを一般に薄膜成長という。成長の過程は様々あり、それに伴い薄膜作製手法も数多くある(図2.1)。薄膜の作製法は反応時の原料状態から気相成長と液相成長に大別される。

気相成長は大きく物理気相成長(Physical Vapor Deposition : PVD)法と化学気相成長(Cheical Vapor Deposition : CVD)法に分けられる。PVDは固体の原料を熱プラズマ、イオンビーム、電子線など物理的手法によって一旦気体状態にして、基材上に目的とする物質の薄膜を堆積する手法である。巨大かつ複雑で緻密性の高い装置が必要となる。CVDは気体の原料を基板に配給し、化学反応により分解して基材上に反応させ薄膜形成をする手法である。原料が液体であれば気化させ、固体であれば融解気化、昇華、もしくは溶媒に溶かした後に気化させる等により、原料を搬送する。

液相成長は塗布法やスピコート、ゾルゲル法などがある。材料を溶解させた溶液もしくは液体原料を基板表面に塗布して薄膜を形成する。真空を必要としない簡易な成膜技術である[1.4]。

現在、実用化されている多くの薄膜作製装置は真空を用いている。その内の一つであるCVD法は気相状態で原料を搬送させる必要が伴う為、蒸気圧の高い原料が使用される。その為発火の危険性が高まり、扱いが困難である。しかし、現在真空プロセスは莫大なエネルギーを要するため、環境に配慮した大気圧下での成膜可能なシステムが望まれる。しかしながら、大気圧下での手法であるゾルゲル法や塗布法では不純物が混入しやすいことや、大規模面積に薄膜を均質に成長させることなどが困難である。

一方、ミスト化学気相成長(Mist Chemical Vapor Deposition : Mist-CVD)法はこれらの問題を改善した薄膜作製手法である。大気圧下の薄膜作製手法であるが、原料を超音波などを利用して強制的に数マイクロスケールに液滴化し、ガス状にする為、原料の汎用性が高く、さらに整流することにより均質性の高い薄膜を作製することなどにも優れている。さらには反応炉内の雰囲気容易に制御可能であり、他の手法との差別化なども図られている。

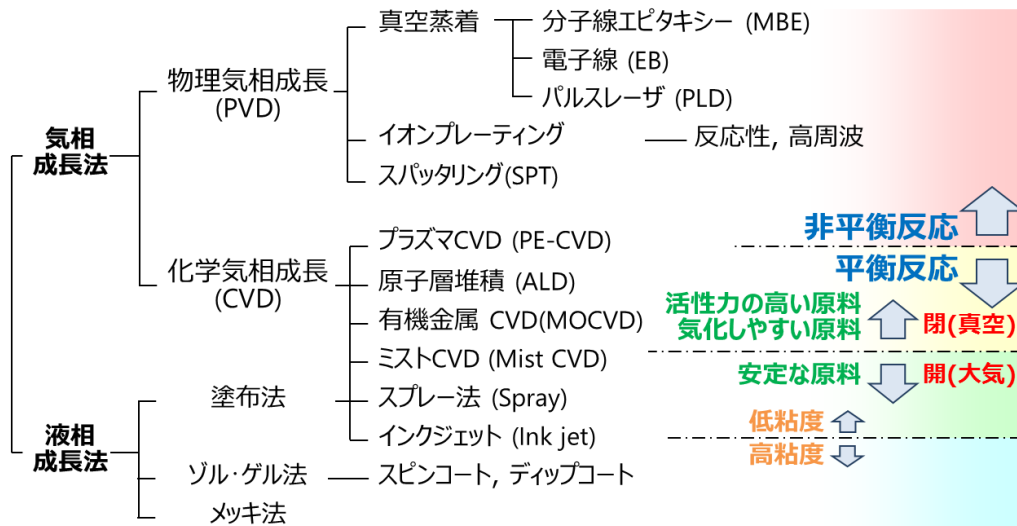


図 1.4 成膜手法の分類

1.5 本研究の目的

我々の研究室では大気圧プロセスであるミスト化学気相成長(ミスト CVD)法の技術と装置の開発を行っている。真空プロセスと同じかそれ以上の膜質を得られるようになることで、大気圧プロセスを使用するメリットが非常に大きくなるからである。最近の研究では、このミスト CVD を利用して様々な金属酸化物が成膜されている。

そこで本研究では、大気圧プロセスであるミスト CVD を用いて作製報告がほとんど無い Ag 系薄膜(Ag、AgOx)の作製の実現を目指す。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。主に導電体として応用されることが多く、特徴として Cu や Al よりも安定、低抵抗であり、Au や Pt よりも安価であることが挙げられる。また、抗菌作用も重要な特徴である。AgOx 薄膜は主に真空蒸着法やスパッタリングが用いられており、ワイドバンドギャップを有することから半導体としての応用が多岐にわたることが特徴である。これらをミスト CVD によって高品質な膜を作製することを考えた。まず、Ag 単体と Ag 酸化物の 2 種類の作製条件の最適化を行う。最終目的は、図 1.5 のような電子デバイスをミスト CVD のみで作製することである。それにより、電子デバイスの作製段階からのエネルギー削減や環境負荷の低減が実現される。本研究は、Ag 系薄膜を用いた電界効果トランジスタを皮切りにディスプレイにまで応用させることを見据えている。

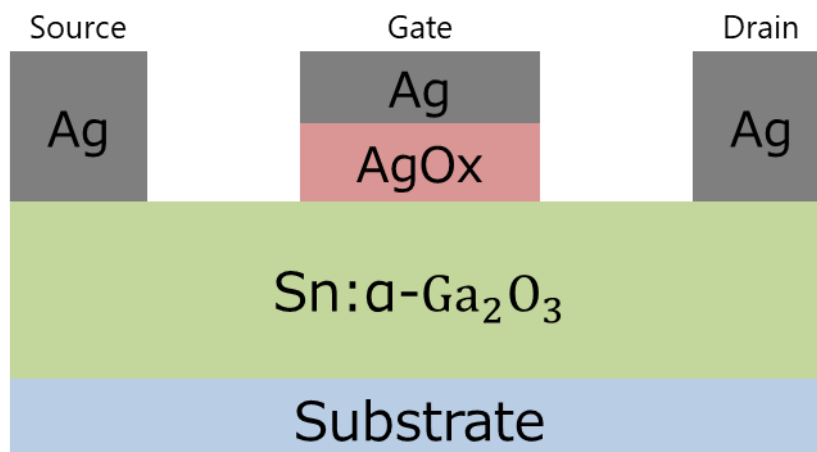


図 1.5 Ag 系薄膜用いた電子デバイスの例

1.6 本論文構成

第1章 本研究の背景および目的を述べる。

第2章 大気圧プロセスの意義と共にミスト化学気相成長法の特徴を述べる。

第3章 本研究に用いる装置と評価方法について原理から述べる。

第4章 ミスト CVD の二つの手法を用いて作製した Ag 薄膜の条件、評価を示し、比較した結果を述べる。

第5章 AgOx 薄膜をミスト CVD によって得るために、いくつかの酸化条件を用いて成膜実験を行った結果と評価を示し、AgOx 薄膜の作製の可能性について述べる。

第6章 本研究の概括を示した上で課題と展望を述べる。

参考文献

[1.1] 石原直, “電子デバイス開発における課題と提言” 精密工学会誌 Vol.66 , No1 (2000)

[1.2] Ludmila Eckertoa 著, “薄膜物性入門” 内田老鶴圃 (1994)

[1.3] B.L.アンダーソン著, “半導体デバイスの基礎 上” シュプリンガー・ジャパン (2008)

[1.4] 傳田精一著, “最新 わかる半導体” CQ 出版社 (2003)

第2章 ミスト CVD 法

本章では現在用いられている成膜技術の真空プロセスに対し、大気圧プロセスを用いる利点を示した後、本研究で用いた大気圧で成膜が可能なミスト CVD 法について詳しく述べる。

2.1 ミスト CVD 法について

2.1.1 大気圧薄膜作製手法の意義

真空プロセスの装置はその名の通り真空を使用する為、運用に莫大なエネルギーが必要となる。実際、工場などで使われているエネルギーの約 20%が真空ポンプを運転するために消費されているという報告がある(図 2.1.1) [2.1]。そこで我々の研究室ではミスト化学気相成長(Mist Chemical Vapor Deposition : Mist-CVD)法という手法の開発を行なっている。次項で詳しく説明するが、ミスト CVD 法では真空を必要としないため、エネルギー、環境負荷の低減につながる。これはコストや環境の面において短期的にも長期的にも非常に優位であると言える。

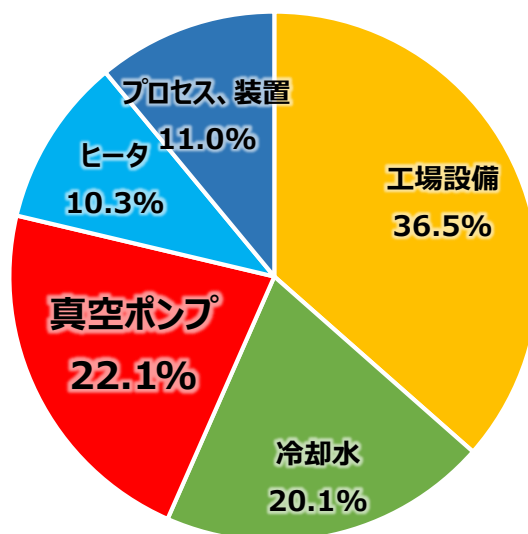


図 2.1.1 半導体工場の電力割合(2007)

2.1.2 ミスト CVD 法

ミストCVD法とはミストを利用して薄膜を作製する手法である。図2.1.2(a)に簡易的な構造を示す。この手法の最大の特徴は大気圧下で運用可能であり、簡単な装置で構成されていること、汎用な試薬をミストにすることによりガスのように搬送することが可能であるということの3点である^[2.2]。また、これまで様々な原料で薄膜の作製が可能であると報告されている^[2.3]。

成膜の過程は以下のようになる。目的とする薄膜を構成する金属の化合物を溶解させた溶液を作製し、超音波などのエネルギーを用いて原料溶液を物理的にミスト化する。そして搬送ガスにより反応炉内(チャンバー)へ供給し、熱分解や化学反応等によって反応炉内の基板上に成膜する。原料供給システムは室温であるが反応炉内は高温である為、供給されたミストは急激に加熱される。反応炉内では無数に起こる図2.1.2(b)のようなライデンフロスト現象によって上流、下流ともに均質性の高い薄膜が作製可能であるとされている^[2.4,5]。

また、反応炉はいくつか種類があり、本実験で使用したのはファインチャンネル(Fine Channel : FC)式とリニアソース(Linear Source : LS)式である。前者は反応効率や結晶性に、後者は生産性に優れているという特徴を持つ。これらの他にもホットウォール(Hot Wall)式等がある。現在、我々の研究室では、ミストの諸現象の解明、シミュレーションなどを行われており、これから更なる改善や開発が期待されている^[2.6,7]。

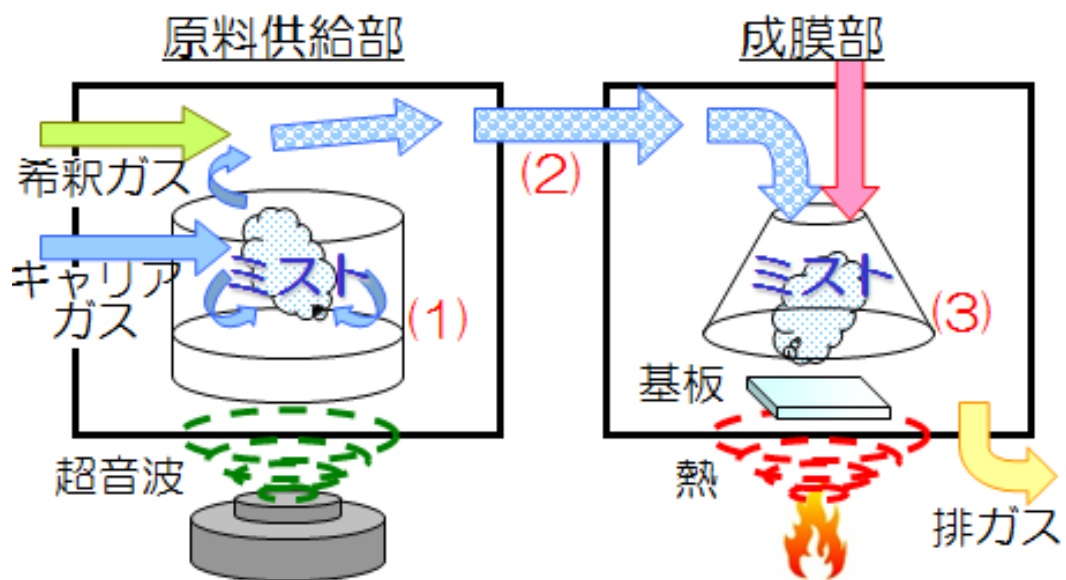


図 2.1.2(a) ミスト CVD 法の概略図

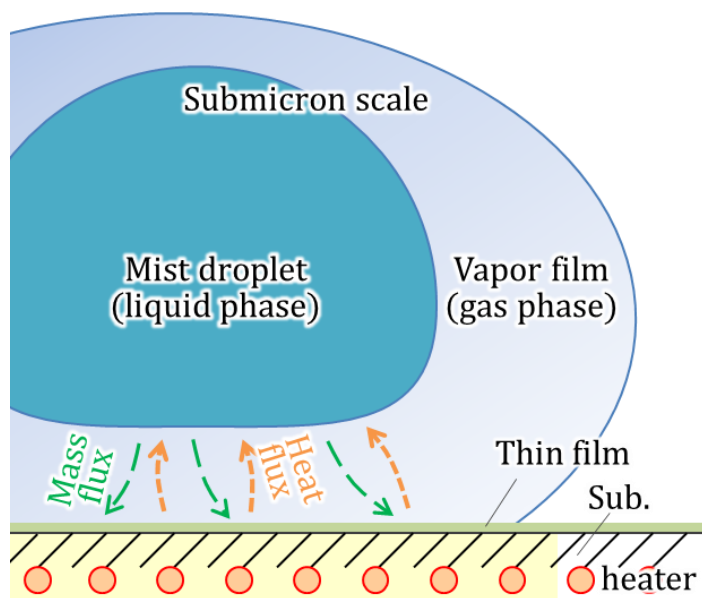


図 2.1.2(b) ライデンフロスト現象の概略図

2.2 ミスト CVD の種類と特徴

2.2.1 ファインチャンネル式(FCM)

FCM の構造を図 2.2.1 に示す。左が原料供給部である。反応炉内部は狭差二平板(ファインチャンネル：FC)で構成されており、1~2 mm 程度の狭い流路となっているのが特徴である。原料ミストガスが基板上に搬送され、整流部で整流された後、急激に狭くなった反応空間に導入される為、流体の圧力降下によってその運動エネルギーが減少し、速度を失ったミストは重力方向へと沈下するサフマン効果^[2,3]が起きる。この為、原料溶液の押しつけ効果が期待できる^[2,3]。この効果とライデンフロスト現象によって、効率よくより均一な薄膜を成長させることが可能となっている。

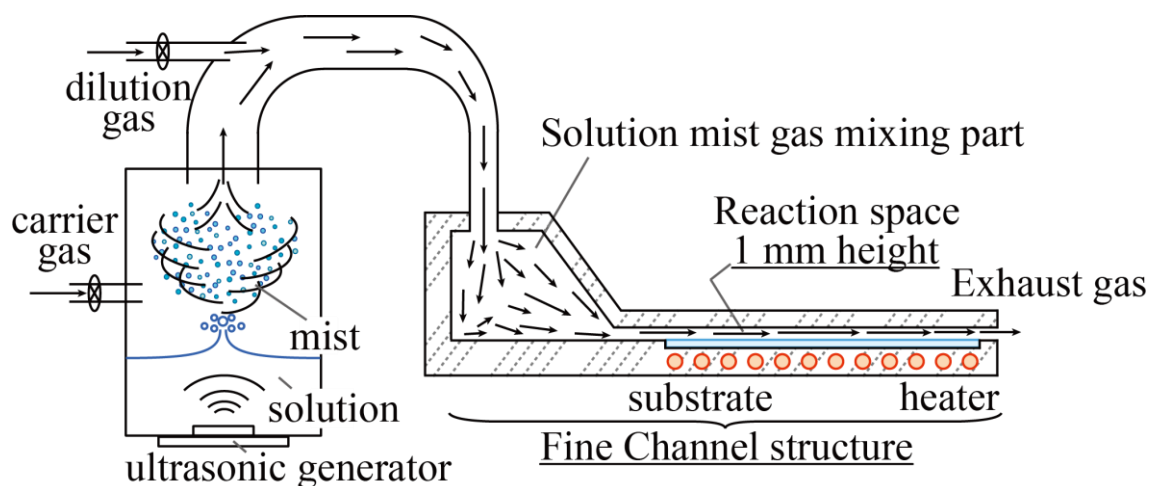


図 2.2.1 ファインチャンネル式の装置の概略図

2.2.2 リニアソース式(LSM)

LSM の構造を図 2.2.2 に示す。左が原料供給部である。反応部は開放的となっている。原料溶液はミストとなって整流部によって整流され、基板上へ搬送される。搬送された原料溶液はノズルが一定の速度で基板上を走査し、基板に押し付けられるように成膜される。また、この手法では整流部と反応部がそれぞれ独立していることにより、熱分解過程を経る反応でも、整流部における原料の損失を心配する必要がない。さらに原料ミストガスを直接吹き付けているため、ミストとなっている物質を基板上に堆積させることができる。しかし、一方で大気からの不純物混入の可能性が高く、急激な温度変化を伴って反応する為、薄膜が粗い結晶構造を持って成長する可能性がある。

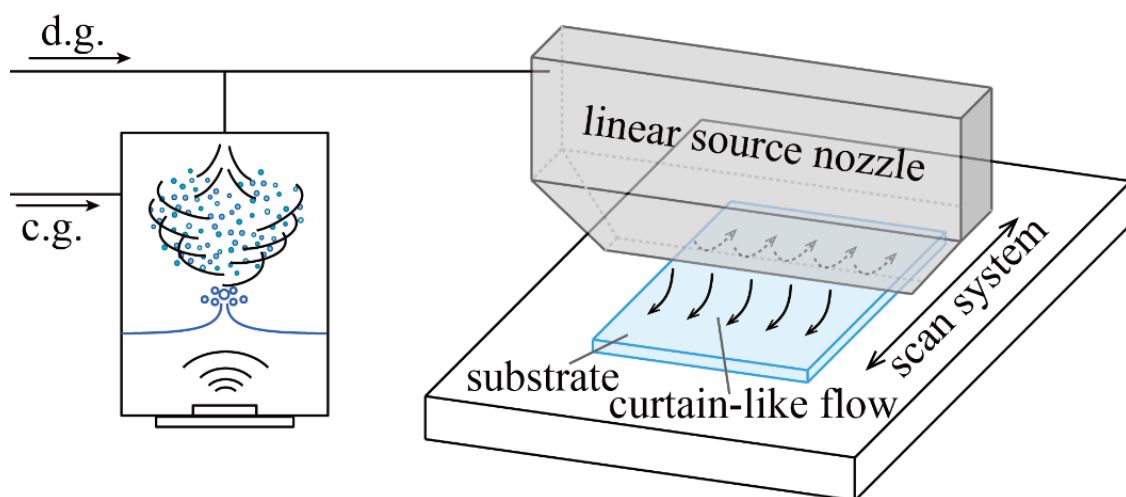


図 2.2.2 リニアソース式の装置の概略図

2.3 O₃ 支援ガスと O₃ 洗浄

原料を搬送する際に搬送ガス、希釈ガスと共に支援ガスとしてオゾン(O₃)を流すことにより、原料の反応性を向上させる効果がある^[2,8]。IGZO 成膜時における O₃ の反応メカニズムを図 2.3 に示す。オゾンは成膜中にラジカル化し酸素ラジカル(O \cdot)を発生させる。ラジカル化した物質は他の物質とラジカル反応を起こし、供給した原料の結合を容易に切断することによって反応が促進されるという。実際にオゾンを用いることで反応性が向上し、結果的には反応に必要な温度を下げることができ、基板温度を下げることで省エネルギー化することが可能となった。

また、O₃ 洗浄はチャンバー内に基板を設置した後、成膜前に O₃ ガスのみを流すことによりチャンバー壁面や基板表面にある炭素などの不純物を二酸化炭素(CO₂)などに変化させて洗浄する効果がある。

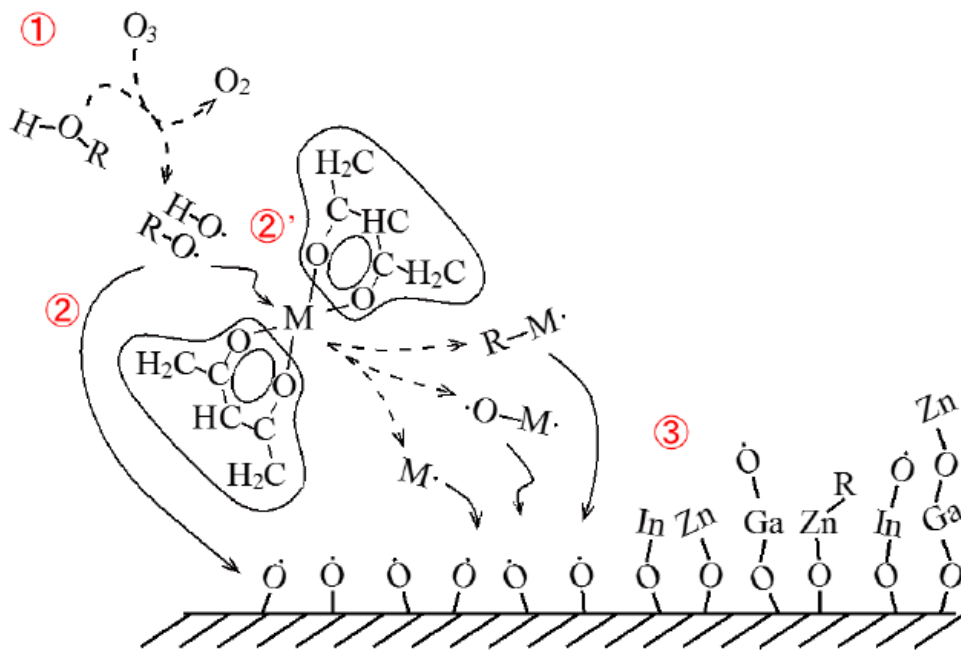


図 2.3 O₃ 支援時の反応メカニズム

- ① オゾンが雰囲気中存在する溶媒をラジカル化
- ②' ラジカル化した酸素源が基板に付着
- ② ラジカル化した酸素源が金属原料を攻撃、金属源を含んだラジカルが生成
- ③ ラジカル化した金属源が基板や薄膜に付着もしくは反応

参考文献

- [2.1] T.Huang, Solid State Technol. 51 [10] , 30 (2008)
- [2.2] T.Kawaharamura, H.Nishinaka, and S.Fujita, "Growth of Crystalline Zinc Oxide Thin Films by Fine-Channel-Mist Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47 (2008) pp.4669.
- [2.3] 川原村敏幸, 他, ITE Technical Report 35 No.4 (2011) IDY2011-3
- [2.4] T.Kawaharamura, "Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets; control of precursor flow", Japanese. J. Appl. Phys, Vol.53 (2014) 05FF08.
- [2.5] B.S. Gottfried et al., Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 (1966) 561.
- [2.6] 太田垣知輝, "高環境下にある微小液滴に対するライデンフロスト効果の観測", 高知工科大学 修士論文(2015)
- [2.7] 松崎俊祐, "狭差二平板間における微小液滴の挙動 i", (2015)
- [2.8] T. Uchida, T. Kawaharamura, M. Furuta, M. Sanada, "The Effect of O₃ Support for Fabrication of AlO_x Thin Film by Mist CVD Technique", Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol. 62, No. 11, pp.663-667, 2013.

第3章 評価方法

本章では本実験で作製した薄膜を評価する為の装置とその特徴をまとめる。

3.1 分光光度計

3.1.1 分光光度計と測定原理

分光光度計(Ultra-Violet and Visible Spectrophotometric : UV-VIS)はスペクトルの各波長について強度を測定する装置である。これにより透過率と反射率を測定することができる。装置は図 3.1.1(a)のような構造を持つ。本実験で用いた装置は光源として重水素ランプとハロゲンランプが用いられており、光源から出た光をプリズムに通すことにより分光され、約 170 nm～2500 nm の波長範囲で計測が可能である。

本実験では日立製 U-4100 を用いて測定した。

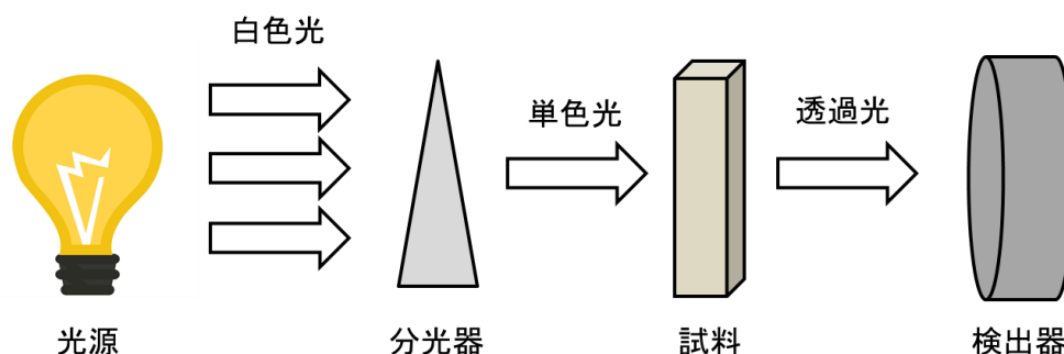


図 3.1.1(a) 分光光度計の概略図

3.1.2 半導体の光吸収とバンドギャップ

半導体のバンド構造を図 3.1.1(b)に示す。図の縦軸は電子エネルギーを示し、横軸は電子や正孔の運動量を示している。伝導帯では電子の運動量、価電子帯では正孔の運動量を表している。図 3.1.1(b)の(1)は直接遷移型半導体と呼ばれ、伝導帯の最下部と価電子帯の最上部の運動量が一致する半導体であり、図 3.1.1(b)の(2)は間接遷移型半導体と呼ばれ、直接遷移型と同様のそれぞれの運動量が一致していない半導体である。これら半導体にバンドギャップエネルギー E_g より大きな光子エネルギー $h\nu$ の光が入射すると、価電子帯から伝導帯への電子遷移が起きる。これが半導体における光吸収過程である。 $h\nu$ が E_g より小さいと電子の移動が起きないため、光の吸収は起こらない^[3.1]。

3.2 X線回折(XRD)装置

X線回折(X-ray diffraction : XRD)は薄膜結晶構造を評価するために用いられてきた一般的な測定方法である。X線結晶構造解析とも呼ばれる。この測定は結晶内部で原子がどのように配列しているか決定する手法である^[3.3]。装置は図 3.2(a)のような構造を持つ。結晶内部では原子が周期的に規則性を持って配列し、空間格子を数 Å~数 nm 間隔で形成している。X線(1 pm~10 nm 程度の電磁波)を入射すると結晶格子が回折格子の役割を担い、X線が散乱する。散乱された X 線が互いに干渉し、特定の方向の波が強め合う。この干渉現象を X 線回折という^[3.4]。この回折した X 線を検出器で受け取ることによって試料の結晶構造を調べられる。

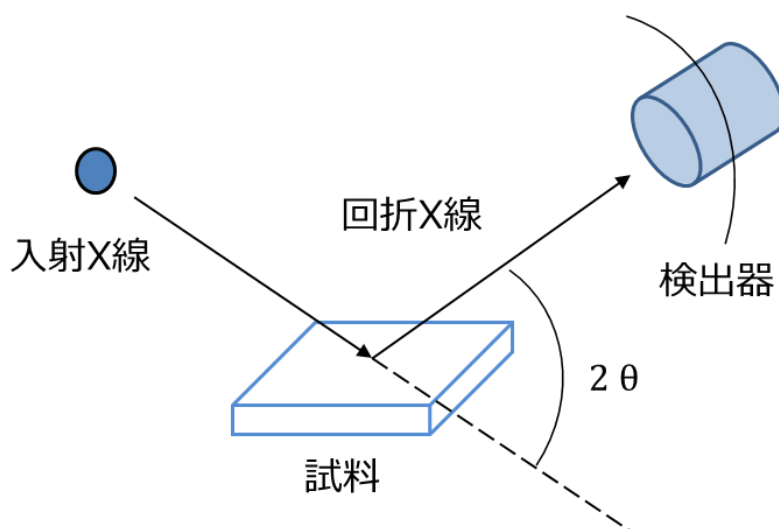


図 3.2(a) XRD 測定の概略図

図 3.2(b)のように面間隔が d の結晶に X 線が入射するとする。X 線の入射角と反射角がある角度で一致すると波は互いに干渉し、強め合う。これはブラッグの法則と呼ばれ、異なる面の散乱波が隣り合う面からの行路差 $2d \sin \theta$ と波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい時、つまり

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

の時に散乱した光が強め合い、回折光を観測することができる。この原理を利用して薄膜や粒子の結晶構造を評価するという装置が X 線回折装置(XRD, Rigaku 製 Smart Lab.)である。X 線の波長は CuK α 線($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)を使用した。

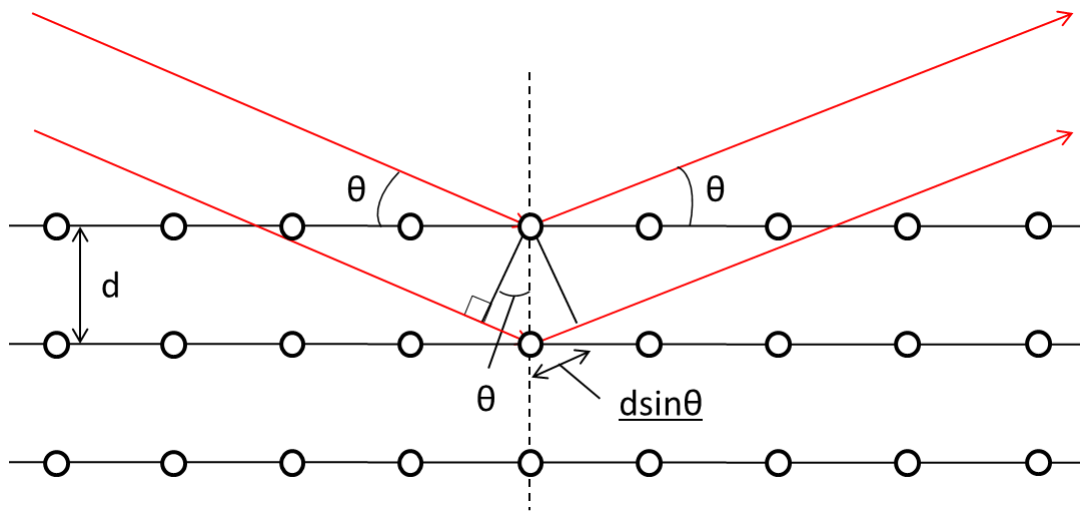


図 3.2(b) ブラッグの法則

3.3 走査型電子顕微鏡(SEM)

電子顕微鏡は、主に透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)と走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)の二種類に分けられる。また、走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope : STEM)も近年注目されている。ここでは薄膜の評価方法の一つとして用いた走査型電子顕微鏡について紹介する。

SEMは電子源から発生した電子線を絞って電子ビームとして試料に二次元走査して、発生した信号から画像を取得する。真空中で電子ビームを照射することによって二次電子(Secondary Electron : SE)、後方散乱電子(Backscattered Electron : BSE)、X線、蛍光、吸収電子などの信号が発生する(図 3.4)。SEは表面情報、BSEは組成情報、X線は元素情報を有している。これらの信号を結像して画像を取得する^[3.5]。これにより微細な形状を観測することができる。

本実験では日立製 SU8020 を用いて測定した。

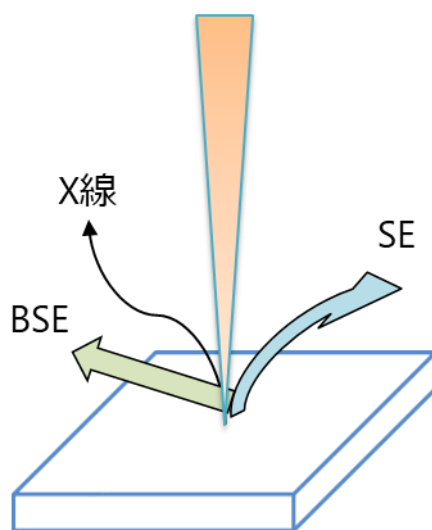


図 3.3 電子線照射によって試料から発生する信号

3.4 ホール効果測定

ホール効果測定とは電気的な特性を調べるにあたり基本的な測定の一つである。この測定法はホール効果を利用する方法である。試料に対して電流および磁場を印加することによって抵抗率やキャリア密度、ホール移動度、そしてそれらの温度依存性を評価することができる。ホール効果測定には短冊状の試料を用いる方法と van der Pauw(4端子)法^{3,6)}などの方法がある。一般に金属のような低抵抗試料の抵抗率測定の場合には接触抵抗 R_c が問題となるため、van der Pauw 法を今回は用いた。この方法はオーミック特性を有する4つの電極端子を取り付け、2つの端子に電流を印加し、残り2つの端子間に発生する電圧を測定する。電流端子および電圧端子の組み合わせはスキャナーによって自動的に切り替えられる。

本実験では ACCENT 製 HL5500PC を用いて測定した。

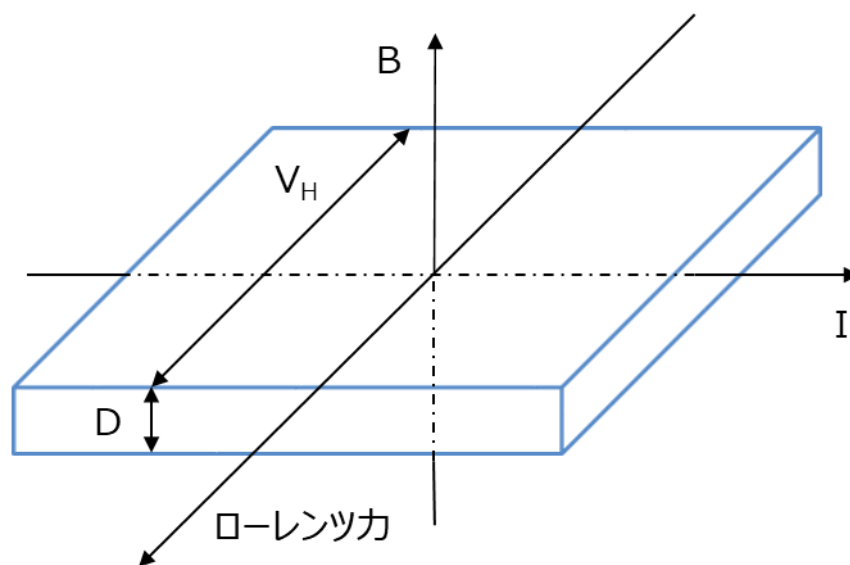


図 3.4 ホール効果

参考文献

- [3.1] 佐藤勝昭著, “「太陽電池」のキホン”, ソフトバンククリエイティブ(2011)
- [3.2] 工藤恵栄, “光物性基礎”, オーム社 (1996)
- [3.3] 宇佐美晶著, “半導体評価技術”, 工業調査会 (1989)
- [3.4] 菊田惺志, “X線回折・散乱技術”, 東京大学出版会 (1992)
- [3.5] 渡邊俊哉, “走査電子顕微鏡の原理と応用(観察、分析)” 日立ハイテクノロジーズ
- [3.6] 庄野克房, “半導体技術-上”, 東京大学出版会

第4章 Ag 薄膜作製

ミスト CVD を用いて高品質かつ低抵抗な Ag 薄膜の作製を目指した。そのために、表 4 に示すいくつかの条件で成膜実験を行った。どの条件も Ag 薄膜が作製されたが、抵抗率に大きな差があった。本章では FCM、LSM それぞれの代表的な結果を示す。

表 4 Ag 薄膜の成膜条件

手法	原料溶液		条件	
	試薬	溶媒	温度	時間
FCM	Ag(ac)	MeOH + NH ₃	300 ~ 400 °C	20 分
		MeOH + EDA		
		MeOH + AMS		
LSM	Ag(ac)	MeOH + AMS		20 分
	AgNO ₃	H ₂ O + NH ₃		10 分

4.1 FCM による Ag 薄膜作製

4.1.1 成膜条件

Ag 薄膜の成膜条件は表 4.2.1 に示す。溶質は酢酸銀：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：4%メタノール溶液、2.0 mol/L) を用いた。溶質濃度は 0.02 mol/L とし、メタノールとアンモニア・メタノール溶液の濃度比は 97.5 : 2.5 とした。搬送ガスと希釈ガスは共に窒素ガス (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 (CH₃COCH₃)、イソプロパノール (CH₃CH(OH)CH₃)、超純水 (H₂O) の順で 2 分間ずつ超音波洗浄器によって洗浄を行った。成膜時間を 20 分間、温度を 300 °C から 400 °C の 50 °C 間隔と 420 °C とした。

この溶媒の場合、酸化剤である H₂O を一切含まず、還元することが期待できる。つまり、原料溶液中で Ag(ac) が持つ酢酸イオンとアンモニアイオンが中和反応することで銀イオンのみが残り、熱分解によって Ag のみ成長できると想定した。

成膜温度 420 °C は現在使用しているヒーターの安定供給できる限界温度である。

表 4.1.1 FCM による Ag 薄膜の成膜条件

Reagent	Ag(ac) 0.02 mol/L
Solvent	MeOH / AMS 97.5% / 2.5%
Substrate	Quartz
Temp.	300 ~ 400 °C , 420 °C
CG	N ₂ 2.5 L/min
DG	N ₂ 4.5 L/min
Time	20 min

4.1.2 成膜結果と評価

成膜結果のサンプルの様子は図 4.1.2(a)のようになった。すべてのサンプルにおいて上流から下流において膜のムラが確認できた。350 °Cから 420 °Cにおいて銀色の膜の上に白色の膜が成長しているように見える。300 °Cでは褐色を示していることから、複数層の構造を持っていることが考えられる。これらのサンプルを XRD 測定と抵抗率測定によって評価をした。その結果を以下に示す。

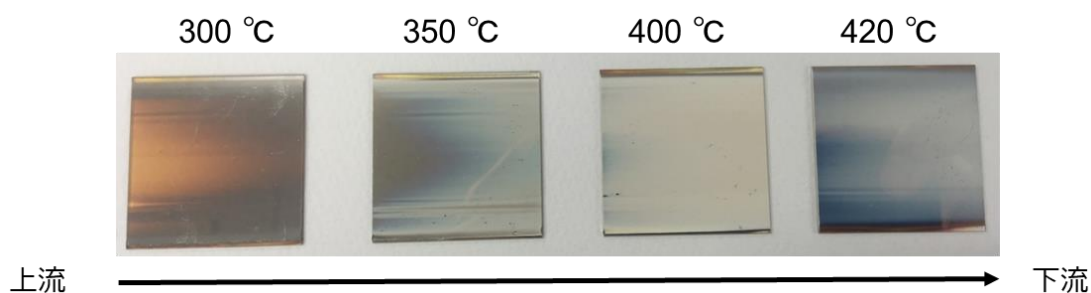


図 4.1.2(a) 成膜結果

XRD 測定によりどのような結晶が形成しているか評価した結果を示す。測定結果は図 4.1.2(b)のようになった。縦軸が強度、横軸が 2θ である。測定条件は薄膜をターゲットとした $2\theta/\omega$ に設定した。成膜温度全てのサンプルにおいて 38°付近で Ag に由来するピーク Ag(111)を検出し、350 °Cから 420 °Cのサンプルでは 44.1°、64.2°、77.1°付近において Ag に由来するピーク Ag(200)、Ag(220)、Ag(311)が現れた。300 °Cではそれぞれのピークが

小さく、Ag を形成するための温度(エネルギー)が低かったことによって結晶性が良くなかったことが推測される。一方、400 °Cと 420 °Cでは 350°Cに対して Ag を示すピークが強く顕著に表れているが、400 °Cと 420 °Cではあまり差が見られない。このことから、高温であるほど Ag 薄膜の結晶性が良くなることが推定される。420 °Cでは 400 °Cの時と変わらなかったのは装置の運転限界の為なのか反応過程などに律速があった為などが推察される。また、350 °Cから 420 °Cで酸化銀(Ag₂O)に由来するピーク Ag₂O(002)が現れた。これは成膜後に反応炉からサンプルを取り出す時、高温状態で大気と触れてしまったことが原因であると考えられる。実際に、FCM で Cu 薄膜を作製した際に反応炉を開いた時は褐色(Cu)を示しており、数十秒後には青色(CuO)に変化したという報告が我々の研究室内であった。本実験でも同様の現象が起きたと推察される。

抵抗率の測定結果を表 4.1.2 に示す。測定は図 4.1.2(c)に示す 3 箇所を行った。膜厚は後述するが、同様の条件で作製したサンプルの断面 SEM 像(図 4.3(a),(b))から得られた値 250 nm を利用した。薄膜の白い部分のみ抵抗率が検出されたことが分かった。Ag 金属の抵抗率は $1.59 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ である。結果から 10^{-6} オーダーが検出されている箇所が存在した。同じ膜でも他の色を示した箇所では高抵抗率を示した為、白色の Ag を均一に成膜できたならば導電体への応用が可能であると考えられる。

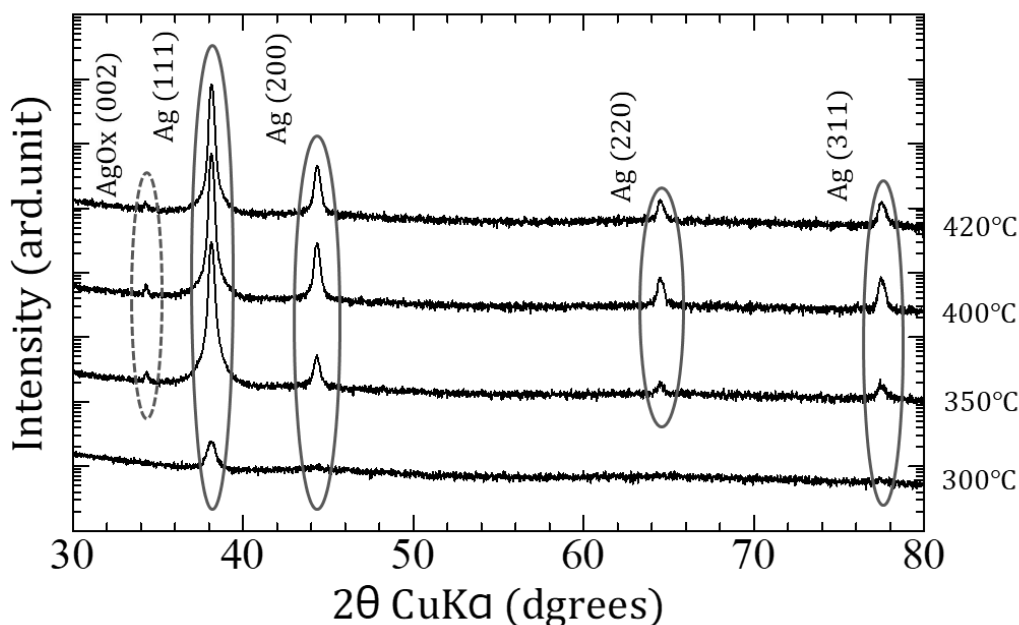


図 4.1.2(b) XRD 測定結果

表 4.1.2 抵抗率 (単位 : $\Omega \cdot m$)

	300 °C	350 °C	400 °C	420 °C
1	×	×	1.04×10^{-5}	1.02×10^{-5}
2	×	7.83×10^{-5}	5.15×10^{-6}	7.04×10^{-6}
3	×	1.87×10^{-5}	4.09×10^{-6}	6.33×10^{-6}

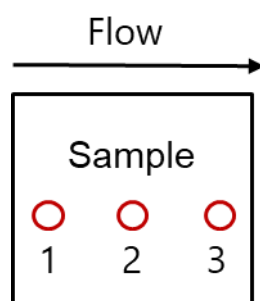


図 4.1.2(c) 抵抗率の測定箇所

4.2 LSMによるAg薄膜作製

4.2.1 成膜条件

Ag薄膜の成膜条件は表4.2.1に示す。溶質は硝酸銀： AgNO_3 、溶媒に超純水(H_2O)とアンモニア水溶液を用いた。溶質濃度は0.02 mol/Lとし、超純水とアンモニア水溶液の濃度比は97：3とした。搬送ガスと希釈ガスは共に窒素ガス(N_2)を用い、流量をともに5.0 L/minに設定した。基板は石英(Quartz： SiO_2)を選択し、成膜前にアセトン(CH_3COCH_3)、イソプロパノール($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)、超純水(H_2O)の順で2分間ずつ超音波洗浄器によって洗浄を行った。成膜時間を20分間、温度を300℃から400℃の50℃間隔と420℃とした。

この原料溶液を用いた場合、FCMでは満足な成膜ができなかった(先行研究)。ここで、LSMで成膜することにより原料ミストを直接基板に吹き付けることができることから、原料ミストに含まれる成分を堆積させられるのではないかと考えた。またFCMの場合、流路も高温に熱せられている為、基板上に到達する以前に熱分解が進行してしまい、Agが粒子状として形成されることで基板表面と反応する頃には原料が少なくなっている可能性がある。その為、満足に成膜されなかったと考える。

そこで、上記の影響を調査した。

表 4.2.1 LSMによるAg薄膜の成膜条件

Reagent	AgNO_3 0.02 mol/L
Solvent	H_2O / NH_3 97 % / 3 %
Substrate	Quartz
Temp.	300 ~ 400 °C , 420 °C
CG	N_2 5.0 L/min
DG	N_2 5.0 L/min
Time	10 min

4.2.2 成膜結果と評価

成膜結果のサンプルの様子は図 4.2.2(a)のようになった。4.1 節に FCM を用いて作製したサンプルの結果と異なって比較的に一様な膜となっていることがわかる。さらに全ての成膜温度において白色の膜が成長しているように見える。これらのサンプルを XRD 測定とホール測定によって評価をした。その結果を以下に示す。

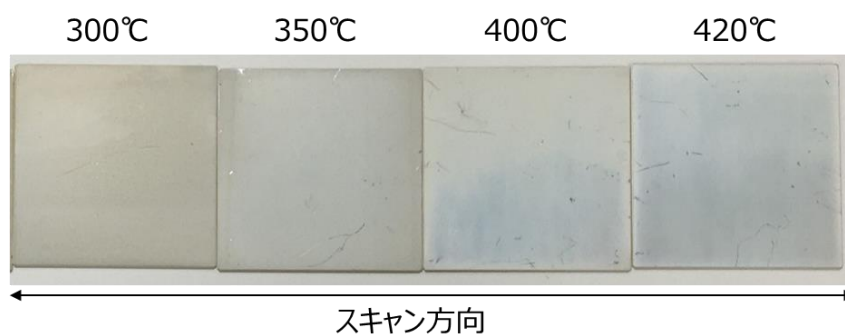


図 4.2.2(a) 成膜結果

XRD 測定によるどのような結晶が形成されているか評価した結果を示す。測定結果は図 4.2.2(b)のようになった。どの成膜温度においても Ag に由来する全てのピーク Ag(111)、Ag(200)、Ag(220)、Ag(311)が現れた。ピークの強度もほとんど同じである。酸化銀に由来するピークが確認できなかったことから、表面の酸化がなかったと考えられる。

次に、ホール測定結果を表 4.2.2 に示す。4.1 節の結果とは異なり LSM では全ての領域で均一に膜が形成しているように見える為、中央の 1 点のみを評価した。膜厚は先に記したように 250 nm とした。全ての成膜温度において Ag 金属に匹敵する抵抗率を検出している。この抵抗率は導電体として十分に応用可能だと考えられる。

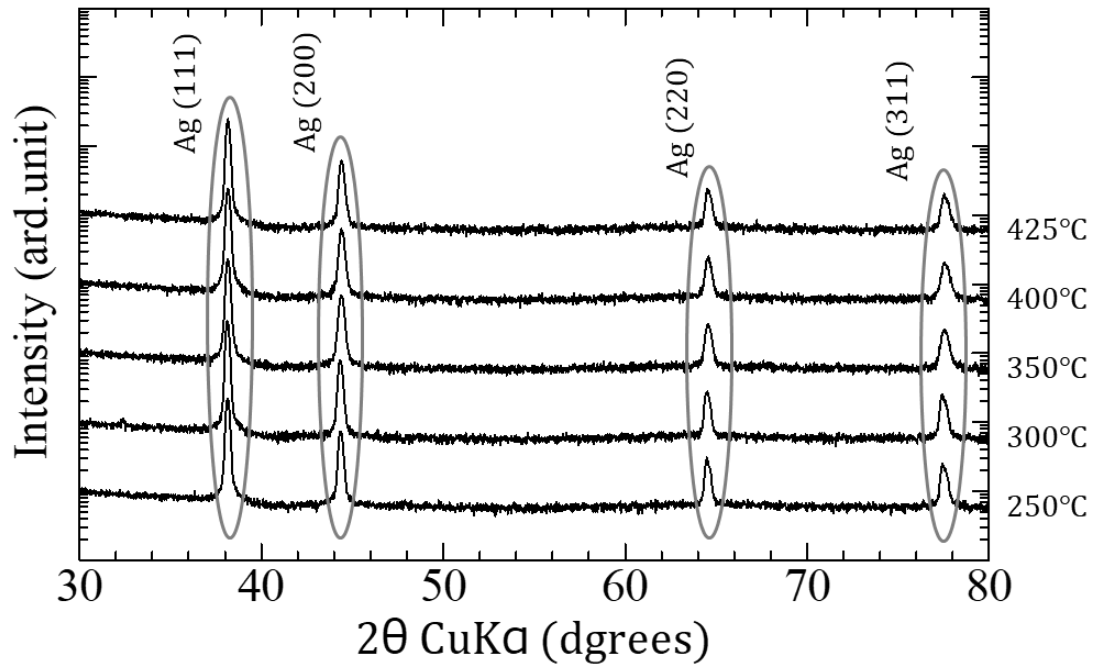


図 4.2.2(b) XRD 測定結果

表 4.2.2 ホール測定結果

	300 °C	350 °C	400 °C	420 °C
抵抗率	2.41×10^{-6}	2.57×10^{-6}	3.32×10^{-6}	2.58×10^{-6}

4.3 FCM と LSM を用いた Ag 薄膜の比較

ここで、二種類の手法による Ag 薄膜の形状を SEM を用いて比較した。SEM による観測結果を図 4.3(a),(b)に示す。Ag 薄膜が白色や銀色、褐色など様々な色を示した為、複数の層によって堆積しているのではないかと考えて断面を観測した。結果は、複数の層は見られず一様な層となっていた。FCM、LSM とともに膜状な箇所と粒子状な箇所が点在していたことが分かった。さらに LSM の方が膜厚が一定であることが確認できる。この膜厚の均一性が抵抗率に影響を及ぼしていると考えられる。また、この結果から Ag 薄膜はどちらの手法で作製しても粒子状に堆積している箇所が存在し、これを改善し全面により密な膜の作製が実現できたならば導電体への応用が可能になるのではないかと推察される。

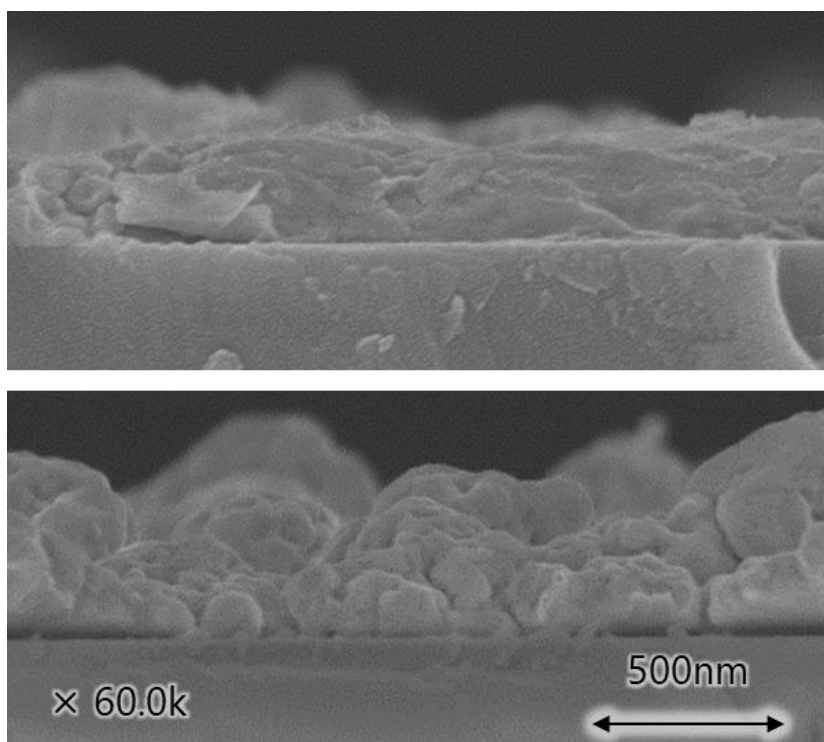


図 4.3(a) SEM 像 FCM : 400 °C

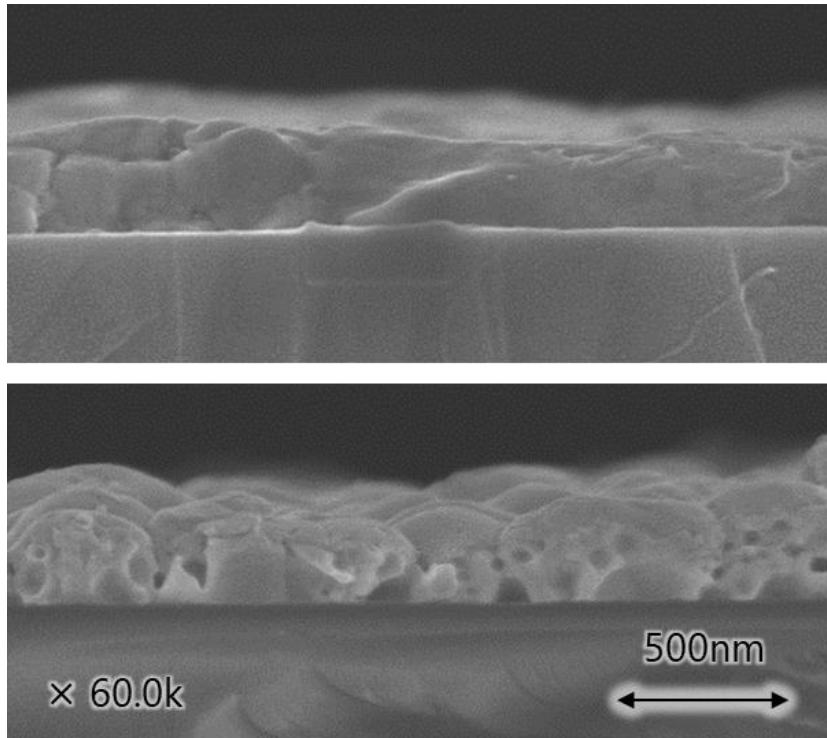


図 4.3(b) SEM 像 LSM : 400 °C

第5章 AgOx 薄膜作製

半導体への応用を想定し、AgOx 薄膜を作製することを目的とした。AgOx 薄膜の作製は今回 2 種類の酸化条件を検討した。まずミスト CVD で AgOx を直接形成する方法、もう一つはミスト CVD で Ag 薄膜を作製した後に酸化処理によって AgOx 薄膜を得る方法である。

5.1 O₃ 支援

5.1.1 成膜条件

成膜条件は表 5.1.1 に示す。ミスト CVD の FCM を用いた。溶質は酢酸銀：Ag(ac)を選択し、濃度は 0.02 mol/L とした。溶媒は超純水(H₂O)とアンモニア水(NH₃)とし、濃度比率は 95:5 とした。搬送ガスと希釈ガス、支援ガスの流量は合計が 7.5 L/min となるように設定した。基板は Quartz を選択し、成膜前の洗浄過程は 4.1.1 項と同じ手順を行った。成膜時間を 10 分間、温度を 250 °C から 400 °C の 50 °C 間隔とした。

これまでの条件で膜形成を行ったところ Ag 薄膜のみしか得られなかったため、酸化力を強める為に O₃ 支援を行うことにした。

表 5.1.1 成膜条件

Method	FCM
Reagent	Ag(ac) 0.02 mol/L
Solvent	H ₂ O / NH ₃ 95 % / 5 %
Substrate	Quartz
Temp.	250 ~ 400 °C
CG	N ₂ 2.5 L/min
DG	N ₂ 3.0 L/min
AG	O ₃ 1.5 L/min
Time	10 min

5.1.2 成膜結果と評価

成膜結果のサンプルの様子は図 5.1.2(a)のようになった。O₃ 支援では満足な成膜がされず、ムラが目立つ結果となった。300 °C以下では膜が形成されているかどうか分からない様子である。これらを XRD 測定、透過率、SEM 観測によって評価をした。その結果を以下に示す。

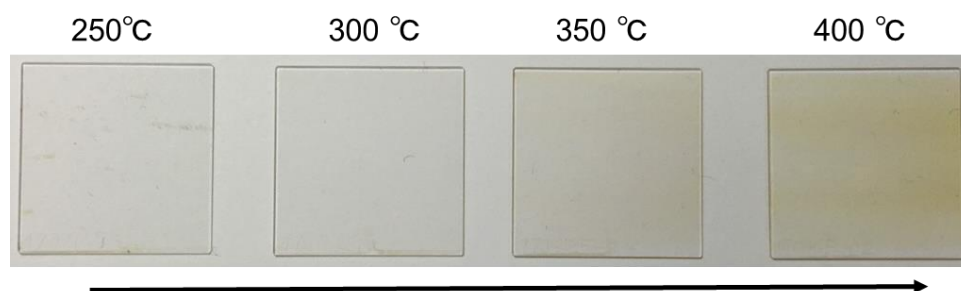


図 5.1.2(a) 成膜結果

XRD 測定結果は図 5.1.2(b)に示す。O₃ 支援では一切ピークを検出することができなかった。同じ原料溶液で O₃ 支援なしでは僅かに Ag 由来である Ag(111)と Ag(200)のピークが現れている。これらの結果から、O₃ 支援により原料が基板上に到達する前に分解され反応してしまうことで基板上に膜形成ができなかったのではないかと考えられる。

透過率の結果を図 5.1.2(c)に示す。波長 420 nm 付近のみで光の吸収端が生じていることが読み取れる。非常に珍しい現象であったので過去文献を調査したところ、粒子によるプラズモン共鳴であることが判明した^[5.1]。そこで、400°Cの時の SEM による表面解析(図 5.1.2(d))を行い、微粒子状になっていることが確認できる。粒径は数 nm～数百 nm となっており、粒子間に隙間がある。つまり、Ag が粒子状として基板上に堆積しており、結晶が様々な方向を向いているもしくは非晶質状となっていることから XRD 測定ではピークが検出されず、粒子間に隙間があることから電流を通さなかったと考えられる。

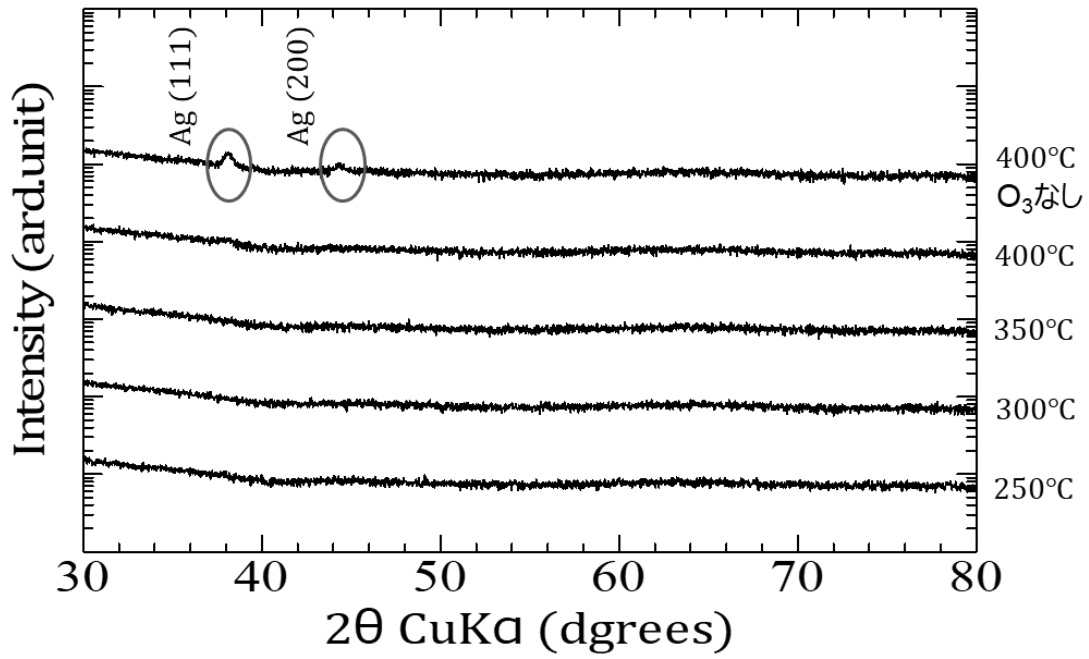


図 5.1.2(b) XRD 測定結果

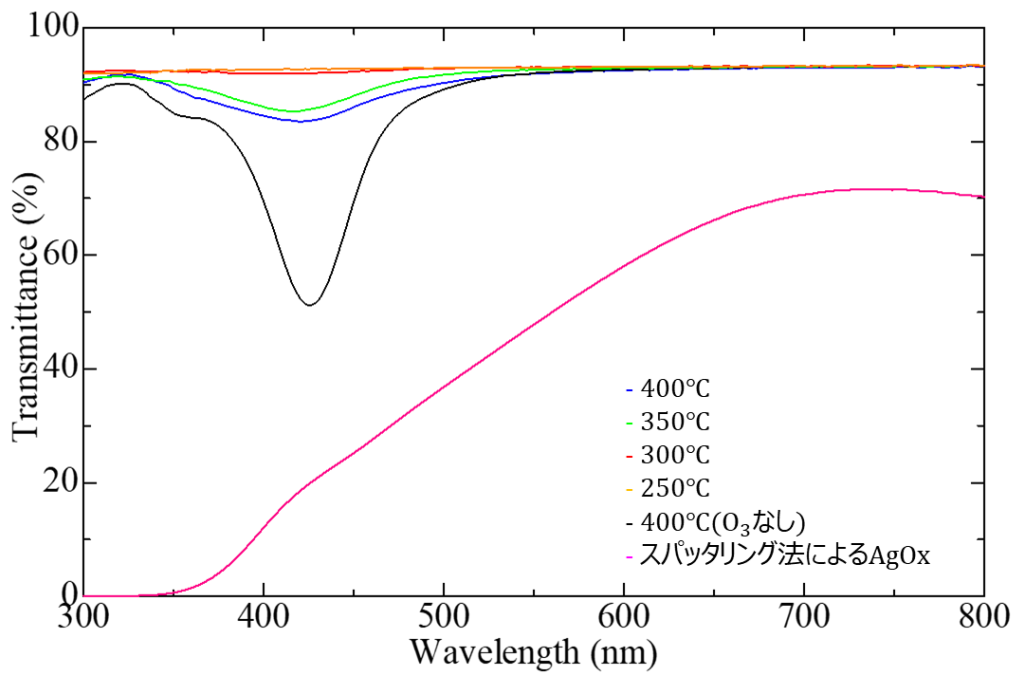


図 5.1.2(c) 透過率

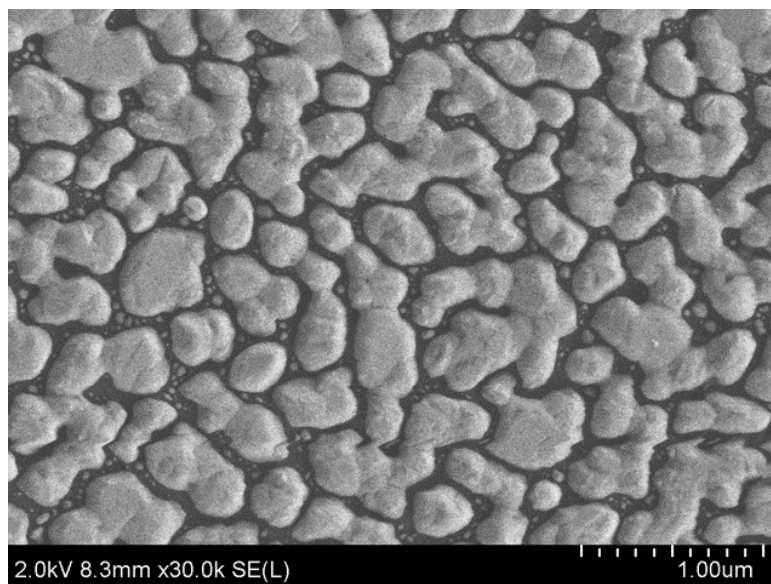


図 5.1.2(d) SEM 像

5.2 熱処理(アニリング)による効果

5.2.1 熱処理条件

これまでの結果から、AgOx 薄膜を基板上に直接成長することに至らなかった為、Ag 薄膜を作製してから熱処理によって酸化させることを考えた。

Ag 薄膜は 4.2 節の LSM を用いた成膜温度 400 °Cのものを使用した。熱処理条件は表 5.2.1 に示すように温度を 450 °C、500 °C、550 °Cとし、時間を 1 時間とした。反応炉内は Air 雰囲気とした。熱処理装置は ULVAC-RIKO 製 MILA-3000 を用いた。

表 5.2.1 熱処理条件

Annealing	
Temp.	450 , 500 , 550 °C
Time	1 hour
Gas	Air

5.2.2 評価

評価方法として XRD 測定と透過率を用いて熱処理前後の変化について調査した。

XRD 測定結果は図 5.2.2(a)に示す。熱処理前と後では変化がなく、Ag に由来するピーク Ag(111)、Ag(200)、Ag(220)、Ag(311)のみ現れており AgOx に由来するピークは一切検出されなかった。また、図 5.2.2(b)の透過率でも熱処理前後でほとんど同じ挙動を示していることが分かる。これらの結果からアニール前後の変化が見られず、効果はなかったと推察される。この原因は後述するが AgOx に比べ Ag の方が安定であり、今回行った条件では酸化させるに至らなかったのではないかと考えられる。

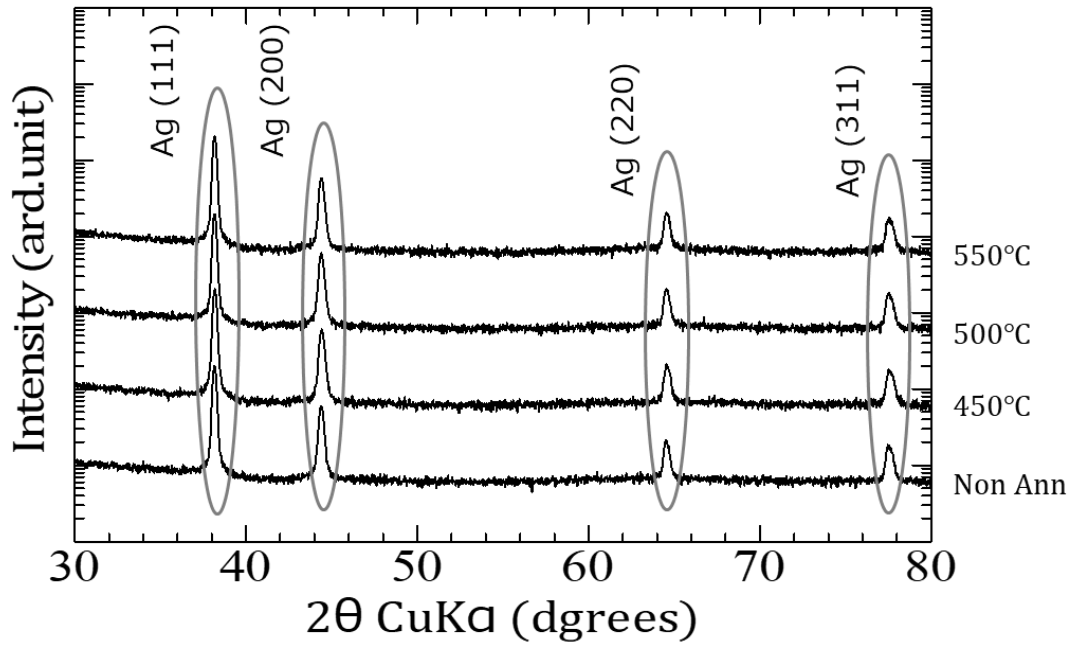


图 5.2.2(a) XRD 測定結果

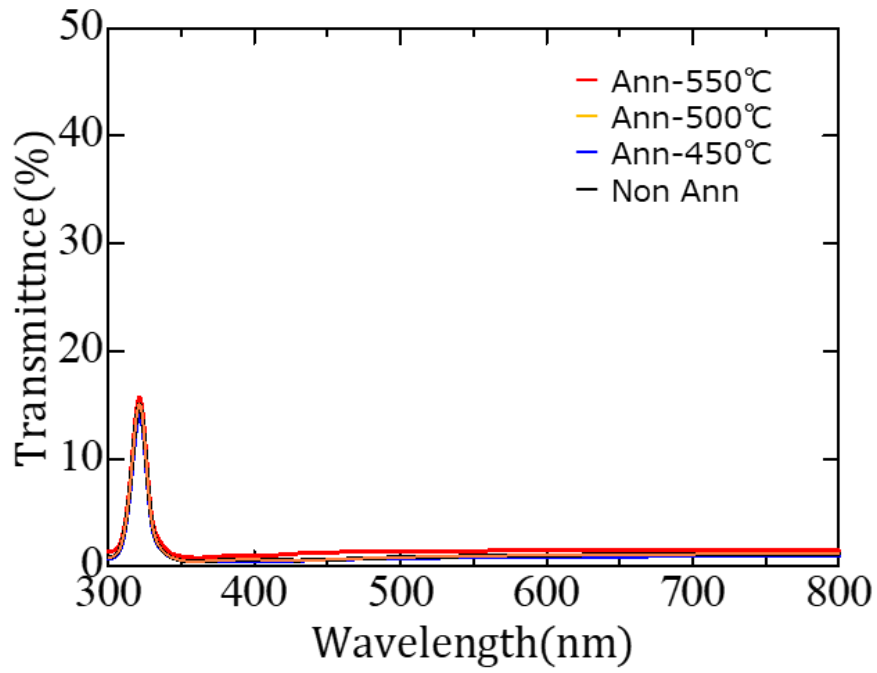


图 5.2.2(b) 透過率

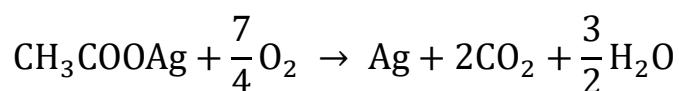
5.3 AgOx 薄膜の作製の可能性

これまでの実験で本研究室において考えうる酸化条件を試したが AgOx 薄膜の作製に至らなかった。そこで酸化できなかった原因をいくつかの観点から考察した。

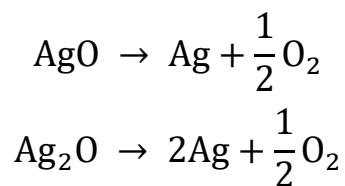
5.3.1 試薬の熱分解過程

試薬 Ag(ac)の熱分解過程において AgOx を経由して Ag へ分解しているか調査した。熱分解過程は熱重量・示差熱分析法(TG-DTA)を用いて測定した。TG は試料を一定速度で加熱しながらその重量変化を連続的に測定、DTA は基準物質とともに試料を加熱した時の両方の温度差の変化を測定する試料分析手法の一つである。この測定によって熱分解過程に試料の状態の特定、反応過程を推測することができる^[5.2]。反応炉の雰囲気は調整でき、本実験では Air 雰囲気とした。TG-DTA 装置は HITACHI 製 STA-7200RV を用いた。

TG-DTA による測定結果は図 5.3.1 に示す。また、試薬、AgOx、Ag の分子量と試薬に対する質量比を表 5.3.1 に示す。図の青が TG、緑が DTA を表している。TG より 200 °C 付近から約 270 °C にかけて Ag(ac)は直接 Ag へと熱分解されていることが分かる。DTA からも熱分解はその時の一回のみであることが読み取れる。考えられる反応式は以下のようになった。



つまり、Ag(ac)の熱分解過程では AgOx を経由していない。また、文献から AgOx は融点が 300 °C であるが約 200 °C から Ag と O₂ へ分解するという報告がある^[5.2]。このことから、200 °C 以下でなければ AgOx は形成されないと考えられる。



FCM、LSM いずれの手法においても AgOx 薄膜の形成が確認できなかったのは成膜時の設定温度が高すぎたからではないかと推定できる。しかしながら、TG-DTA の測定結果から本材料では 270 °C 前後の成膜温度が必要であり、出発原料そのものを選定する必要があるかもしれない。

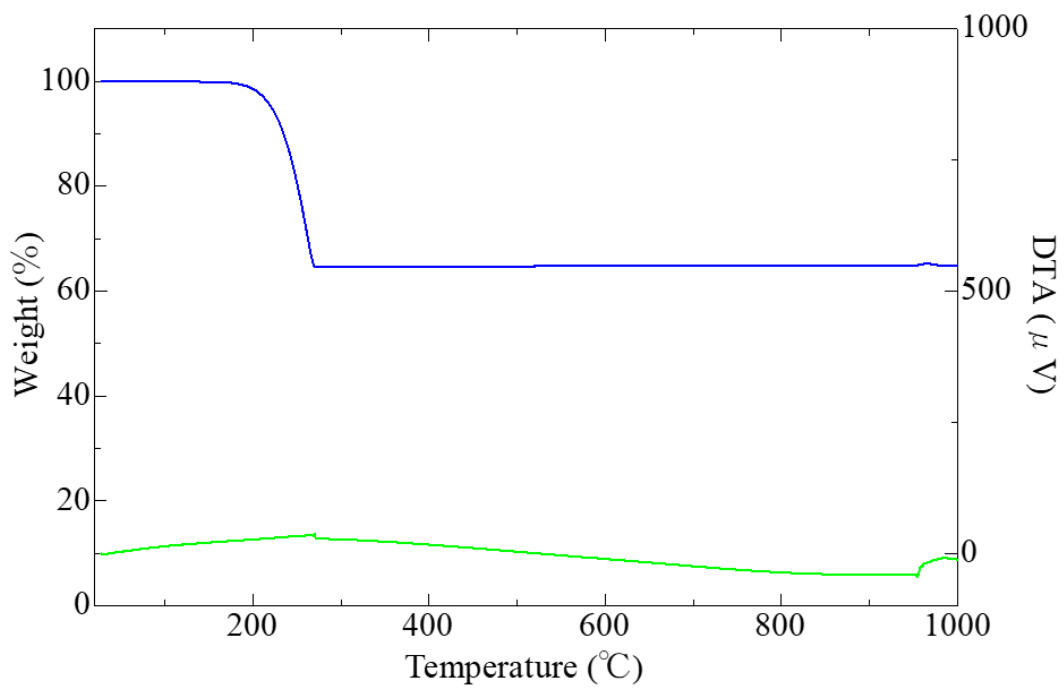


図 5.3.1 TG-DTA 測定結果

表 5.3.1 分子量と質量比

	分子量	質量比
Ag(ac)	166.91	1.000
AgO	123.87	0.742
1/2Ag ₂ O	115.87	0.694
Ag	107.85	0.646

5.3.2 イオン化傾向

イオン化傾向とは、溶液中における元素のイオンへのなりやすさを表している^[5.3]。図 5.2.3 にイオン化傾向を示す。左に行くにつれてイオン化傾向が大きく、右に行くにつれて小さくなる。Ag が H₂ よりもイオン化傾向が大きいため還元されやすく、酸素イオンは H₂ と反応しやすい。そのため、Ag が生成されやすい。これが原因で溶液を扱うミスト CVD では AgOx が成膜できなかつたと考えられる。

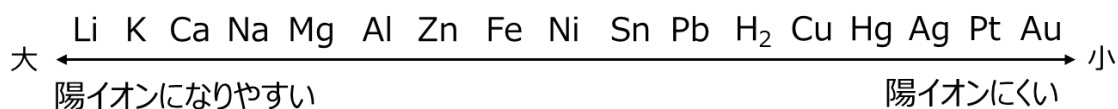


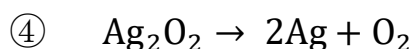
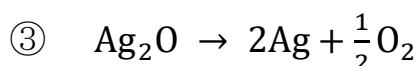
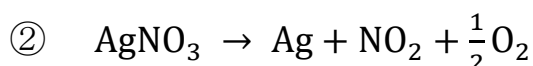
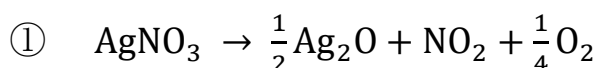
図 5.3.2 イオン化傾向

5.3.3 ギブスの自由エネルギー解析

ギブスの自由エネルギーとは、等温等圧条件下で非膨張の仕事として取り出し可能なエネルギーを表す示量性状態量である。熱力学的観点から反応が起こりうるかどうかをこのギブスの自由エネルギーを求めることにより検討することができる。ギブスの自由エネルギーを求める式はエンタルピー H 、エントロピー S 、温度 T として以下のようになる^[5.4]。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

今回、AgNO₃ と AgOx の考えうる分解反応におけるギブスの自由エネルギーを求めることで、どの反応が実際に起きているかを検討した。考えうる分解反応は以下の①から④とした。Ag(ac)のデータは現段階で得られなかつたので今回行った実験の中でも用いた AgNO₃ を対象に解析した。



それぞれの反応における ΔH 、 ΔS を表 5.3.3(a) の物性値を用いて求めた結果を表 5.3.3(b) に示す。

表 5.3.3(a) 各物における H 、 S 、 G

	H (kJ/mol)	S (J/Kmol)	G (J)
Ag (s)	0	42.55	0
Ag ₂ O (s)	-31.05	121.34	-11.21
Ag ₂ O ₂ (s)	-24.27	117.15	27.61
AgNO ₃ (s)	-124.39	140.92	-33.47
O ₂ (g)	0	205.03	0
NO ₂ (g)	33.18	210.65	85.55

表 5.3.3(b) それぞれの反応における ΔH 、 ΔS 、 G

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)	G (J)
①	142.05	181.66	113.42
②	157.57	214.80	119.02
③	31.05	66.28	11.21
④	11.42	87.28	-14.23

この表 5.3.3(b) の値をそれぞれ上式に代入すればギブスの自由エネルギーが求められる。それぞれの反応のギブスの自由エネルギーを温度に対してプロットしたグラフを図 5.3.3 に示す。 $\Delta G \geq 0$ の場合は反応が左へ進行し、 $\Delta G < 0$ の場合は反応が右へと進行する。また $\Delta G_1 < \Delta G_2$ の場合は①の反応が進行する。これらを踏まえて解析を行った。

①から Ag₂O は約 450 °C 以上において形成されやすいことが分かる。しかし、①と②の関係から 200 °C 以上では Ag₂O よりも Ag が形成されやすいことが分かり、AgNO₃ から AgO_x の形成は事実上不可能であることが言える。また一方、③を見ると 200 °C 以上では反応の右へ進行し、④に関しては常温でも反応が右へ進行してしまい酸化銀が形成されないことが分かる。したがって、これらの反応ではそもそも銀酸化膜を形成するには 200 °C 以下で膜形成を行う必要があり、その為には材料もしくは周囲の雰囲気などを見直す必要がある。

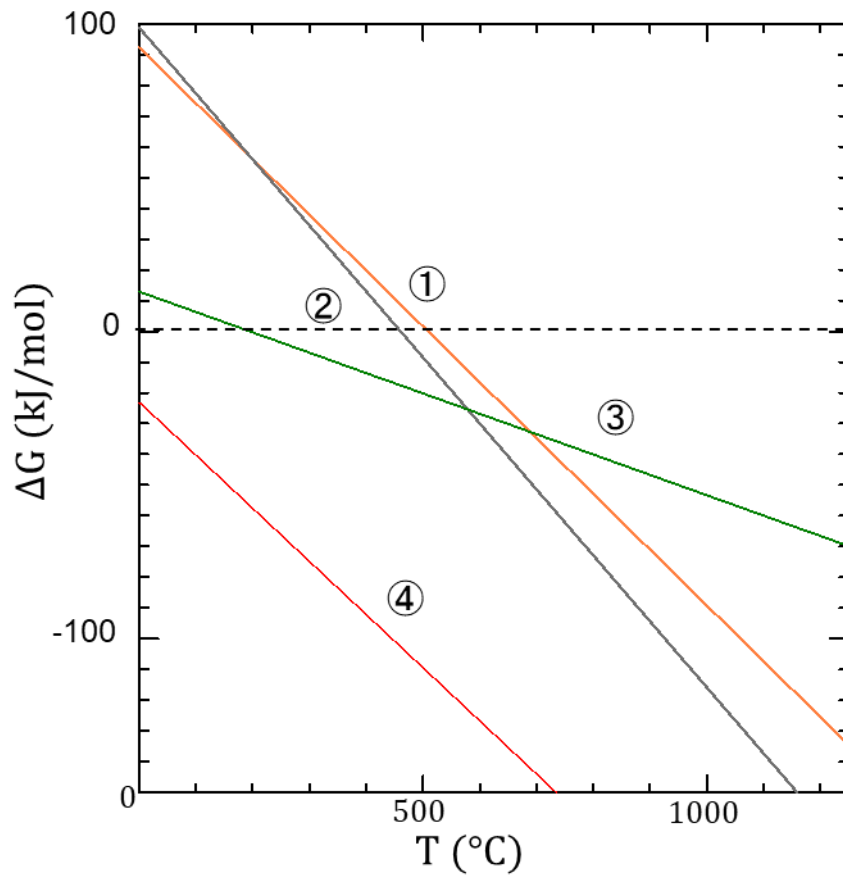


図 5.3.3 ギブス自由エネルギー解析

参考文献

- [5.1] 谷武晴, “銀ナノ粒子の光散乱制御技術とその応用” 光散乱制御のためのテクノロジー 43 巻 11 号 (2014)
- [5.2] 葉山忠徳, “TG,DTA の化学量論的解析” Netu Sokutei 18(1)38-40 (1991)
- [5.3] 日本化学会, “化学便覧 基礎” 丸善出版社 (1993)
- [5.4] 日本機械学会, “熱力学” 丸善出版社 (2002)

第6章 概括

本研究では Ag 薄膜と AgOx 薄膜の作製を行った。Ag 薄膜は FCM、LSM の二つの手法を用いて作製を試み、それらを XRD 測定による組成評価、抵抗率測定とホール測定によって抵抗率を評価、SEM 観測による表面、断面像の形状評価を行った。AgOx 薄膜では本研究において考えうる酸化条件を試したが、AgOx 薄膜の形成には至らず、またそれらの原因の究明を行った。

6.1 Ag 薄膜

Ag 薄膜の作製は FCM、LSM の二つの手法を用いて試みた。XRD 測定結果から FCM では表面の酸化が生じ、LSM では生じなかった。抵抗率は FCM では膜厚を 250 nm と仮定しているが、成膜温度 400 °C の時に Ag 金属の抵抗率($1.59 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$)の数倍程度の値となり、LSM では温度依存があまり見られず Ag 金属の抵抗率の数倍程度の値となった。FCM より LSM の方が低抵抗率であった。さらに断面の SEM 像からはともに膜状な箇所と粒子状な箇所が点在していたが、LSM の方が一様かつ密な膜が得られていたことが観測できた。つまり、LSM の方が Ag 薄膜の均一性が良かった。この原因は、FCM は整流部を経て反応炉に到達する構造である為、不均一な膜が形成されたことが考えられる。その反面 LSM では常温状態の原料ミストを高温状態の基板へ垂直方向から直接塗布しているため、より均一に成膜されたことが考えられる。LSM では反応炉が大気に暴露しているが低抵抗率を示したのは、5.3 節に記したように材料の問題やそもそもイオン化傾向、ギブスの自由エネルギーの観点などから AgOx よりも Ag が形成されやすかったことが推察される。また、Ag 膜だけでなく粒子としても基板上に堆積している箇所も確認された。これを膜として結合させて基板上に成長できればさらなる低抵抗率化が実現すると考えられる。そこで、全面により均一かつ密な膜が形成できるような条件を見出せば、ミスト CVD による導電体として応用可能な Ag 薄膜の作製が達成すると考える。

また FCM、LSM に限らず温度、時間によって膜の色が変化しているのは、基板上の Ag 粒子の密集度と粒子のプラズモン共鳴によって本来の Ag の色と異なる色を示していることが原因であると考えられる。Ag 薄膜が白色を示さなければ抵抗率が検出されなかったのは粒子間に隙間が生じていたと推察される。

6.2 AgOx 薄膜

先行研究では FCM でも LSM でも成膜を試みたが AgOx 薄膜は得られなかった。そこで、O₃ 支援による酸化力の強化と Ag 薄膜作製後に酸化雰囲気での熱処理の本研究室で考えうる酸化条件を試みた。O₃ 支援は支援なしと比較して酸化されるどころか満足な成膜がされず、これは酸化反応が進み過ぎたことにより原料が基板に到達する前に既に原料が反応してしまい基板上に膜が形成されなかったことが考えられる。熱処理も前後で変化が見られなかった。これは、AgOx よりも Ag が安定あることから酸化に至らなかったと考える。つまり、これらの酸化条件の効果はなかったと言える。

そこで、そもそも AgOx 薄膜がミスト CVD をによって形成するかどうかを TG-DTA による試薬の熱分解過程とイオン化傾向、ギブスの自由エネルギー解析から検討を行なった。試薬の熱分解過程から Ag(ac)は AgOx を経ずに Ag へ直接熱分解していることが確認できた。また、イオン化傾向から酸素イオンは Ag より H₂ と結びつきやすいことが分かり、ギブスの自由エネルギー解析から今回用いた材料、成膜条件では AgOx は形成されにくいことが確認された。

6.3 本研究でやり残したこと

本研究でやり残したこととして以下の項目を挙げる。

① Ag 膜の色と粒子の関係の究明

Ag 微粒子はそれだけでも電子デバイスとして応用することができるという報告がある [6.1.2]。粒子のサイズや形状によって特性が変化する。これらをミスト CVD による Ag 微粒子でも制御可能となれば新たな分野を築くことが可能となる。その為に、温度や時間によって変化している Ag 膜の色とサンプルの表面形状や堆積量の関係の解明が必要となる。様々な温度、時間の条件で成膜を行い、評価することで解明されたいと考える。

② ギブスの自由エネルギーにおいて Ag(ac)の解析

本研究期間内に Ag(ac)のデータを得ることに至らなかった。Ag(ac)のギブスの自由エネルギーの解析で銀酸化膜の形成の糸口が見つかるかもしれない。今後、ミスト CVD において AgOx 薄膜の作製を目指すのならばこれは必ず必要となるだろう。また、他の Ag 系化合物の解析から試薬の選定が可能になるかもしれない。

③ AgOx 薄膜の作製条件の模索

現在、考えられる条件は Ag イオン以外の陽イオンを極力減らし(イオン化傾向から Ag 以外と酸素イオンが結びつくことを防ぐ為)、特に H₂ を排除して且つ酸素イオンが含まれるような原料溶液の作製や反応炉内に H₂O を含まない雰囲気を作ることが挙げられる。現状では難しいが何か手はあるはずである。

参考文献

- [6.1] Steven J. Oldenburg, PH.D., “Silver Nanoparticles : Properties and Applications” nanoComposix, Inc.
- [6.2] Xi-Feng Zhang., “Silver Nanoparticles : Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches” Int J Mol Sci , v.17(9) (2016)

謝辞

はじめに、本研究を遂行するにあたりご指導、ご協力を頂いた多くの方々に感謝申し上げます。研究室に配属されてからの約3年半を振り返ると、恵まれた学生生活でした。元々、機械系だった私は新たな分野に飛び込みたいという気持ちから本研究室を選択しました。しかし、現実は甘くなく、0からの勉強を強いられて知識の乏しさを常に実感してきました。このままでは半導体分野を満足に自分の知識として落とし込めていないと強く感じ、大学院へ進学することを決意しました。その結果、実験を行っていく中で気付く点など視野が広くなり、今ではこの選択が間違いでなかったと胸を張って言うことができます。

私は高知工科大学に在学中、多くの素晴らしい方々と出会い、互いに刺激し合った結果、本修士論文を完成させることができたと考えております。

指導教員である高知工科大学大学院 知能機械システム工学コース 川原村敏幸准教授にはやりがいのある研究テーマや研究の指針、実験装置の使用方法など多くのご指導を頂くと同時に有意義な研究をできる環境を与えて頂きました。いつもの確な指摘を頂いて自分に足りないものを多く埋めることができました。特に、大学院2年間で研究に関係のない課外活動に勤しむ時期がありましたが、それを受け入れて頂いて私が満足のいく所まで活動することができました。これらの経験がこれからの新しい人生において私という人間を決定付ける要素となり、大きな成長を遂げたと確信しております。この場を借りて厚く感謝申し上げます。まだまだ関わるがあると思いますが、その際は宜しくお願い致します。

川原村研究室の Dang Thai Giang 氏とは AgOx 薄膜の作製で共に研究を進行していく中、様々な装置の扱い方や多くの助言を頂きました。私だけではここまで研究を遂行できませんでした。深く感謝申し上げます。

同研究室の第一期生の先輩である佐藤翔太氏には研究に関する多くの助言を頂き、私の研究を支えて下さいました。ご多忙の中、本論文の添削や発表練習に付き合ってください感謝申し上げます。

同研究室の中曽根義晃君は私と同期配属された学生の一人です。同じ機能性薄膜を扱う研究分野であったため、互いに切磋琢磨し合える大学院では唯一の同期でした。研究、発表のセンスには常に自分にはないものを持っており非常に刺激となりました。ありがとうございます。

同研究室の E.K.Chandima Pradeep 氏、劉麗氏、Phimolphan Rutthongian 氏にはいくつかの装置の扱い方や研究の助言を頂きました。さらに、英会話の上達をさせて頂き感謝申し上げます。

また同研究室の先輩の太田垣知輝氏、中島大貴氏、須和祐太氏、松崎俊祐氏、藤川涼平氏、高木耕平氏には研究や論文、発表の助言はもちろん人間性の成長についても導いて頂きました。尊敬する先輩達であり、私の目指す目標となって頂き感謝申し上げます。これからも先輩達の背中を追い続けます。

同研究室の後輩達にはあまり先輩として導いてあげられなかったと反省しております。時には私の研究の相談をして頂くなど助けられたこともありました。本当にありがとうございます。これからの川原村研究室の発展を優秀な皆さんの力で成し遂げて下さい。期待しています。ベアリングロードの試乗会には招待して下さい。

最後に、これまで様々な面で私を支えて頂いた全ての方に厚くお礼申し上げます。なにより、この大学生活 6 年間を無事終えることができたのは両親のおかげです。今更ながらこの上ない感謝の気持ちでいっぱいです。両親の自慢な息子となれるよう一層精進して参りますのでこれまでのように見守っていて下さい。