

ミスト CVD 法を用いた製膜装置の開発及び酸化亜鉛薄膜の製膜と評価

仲林 裕司

ナノマテリアルテクノロジーセンター 工作室

概要

本件は、技術サービス部業務における自己研鑽業務の中で実施したものであり、ミスト CVD 法を用いた製膜装置の設計製作を行い、装置性能と酸化亜鉛膜の評価を行ったものである。現在は学内共同研究として酸化亜鉛の薄膜化と再現性の向上を目指し本装置の改良と製膜品の評価を行っている。

今回は、本装置の製作と性能評価、作製した酸化亜鉛膜の表面状態、結晶状態及び膜厚の評価を行ったのでその一部について抜粋して紹介する。

1 自己研鑽業務におけるミスト CVD 法を用いた装置開発の位置づけ

技術サービス部業務のひとつに自己研鑽業務がある。これは、自身の見識の幅を広げる為の自主的な活動が認められており、自身の専門分野内外を問わず実施できる特徴を持つ。私の場合、機械工作分野とは異なる、材料科学分野の見識を深め、これまで本学の技術職員が行っていない横断的な業務を遂行できる人材形成を図ることを目的として実施した。今回、ミスト CVD 法に着目したのは製膜原理の理解に必要な物理学、無機・有機化学の見識を深めることができ、製膜装置の初期投資額が安価に抑えられる点が理由である。

2 本装置の開発目的

金属酸化物薄膜は、透明導電膜や絶縁膜などエレクトロニクスの重要な部分を担っており、主にスパッタ法や蒸着法によって作製されている[1, 2, 3]これらの手法は、真空設備などに多くの電気エネルギーを消費する為、生産性が良いとは言い切れない。したがって、生産プロセスにおける「脱真空」は、環境負荷という観点から意義が高い[4]。川原村らは、ミスト CVD 法を用いて酸化物薄膜の成膜手法を開発し、大気圧下における新たな成膜プロセスの要素技術を開拓した[5]。本件は、ミスト CVD 法による製膜技術の有用性を確認することを目的として装置の製作と金属酸化物の成膜試験を行い、装置性能と成膜品の特性を評価した。

3 装置開発

本装置は、ミスト生成ユニット、ミスト混合ユニット、製膜ユニットから構成される。各ユニットは全て、自身で設計及び製作を担当した。なお、本章では各ユニットの構造及び特徴について述べる。

3.1 ミスト生成ユニット

本装置のミスト生成ユニットは、図 1 の通りバット、超音波振動子、薬液瓶、キャリアガス流入口、排出口で構成される。バットは、底に超音波振動子を設置し一定量の水が貯められている。超音波振動子の真上にはガラス筒製の薬液瓶が設置され、瓶底はテフロンフィルムで構成している。超音波振動子から発せられる超音波は、薬液瓶底のテフロンフィルムを透過して薬液をミスト化させる。ミストは、キャリアガスによって排出口へ搬送し、ミスト混合・製膜部へと進む。なお、このミスト生成ユニットは、超音波振動子と薬液が直接触れないように、所謂ダブルチャンバー方式を採用し様々な薬液に対応できる仕様となっている。

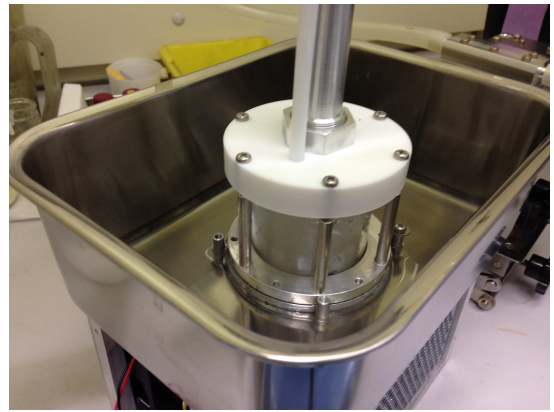
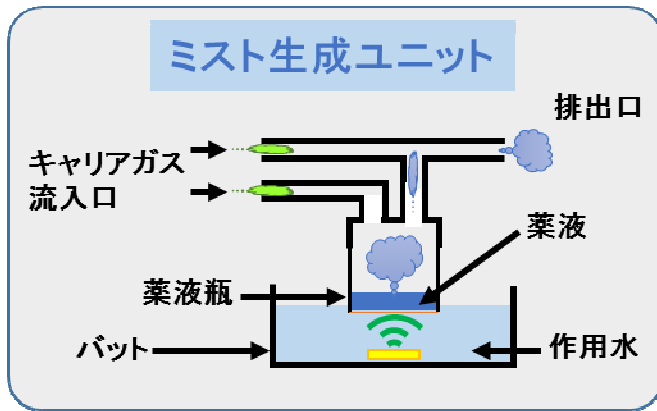


図1：ミスト生成ユニット（左：概略図 右：作製したミスト生成ユニット）

3.2 ミスト混合・製膜ユニット

本装置で作成、使用したミスト混合・製膜ユニットは、FCM(Fine Channel Method)方式と LSM(Line Source Method)方式の2種類であり、共に、川原村らが考案、開発した方式を採用した[6]。図2左にFCM方式、右にLSM方式のミスト混合・製膜ユニットを示す。

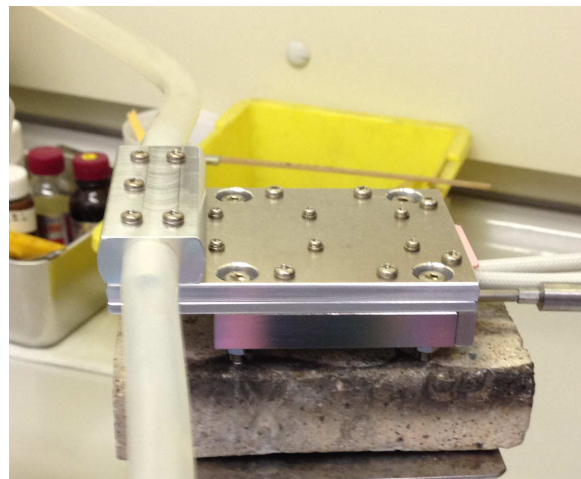
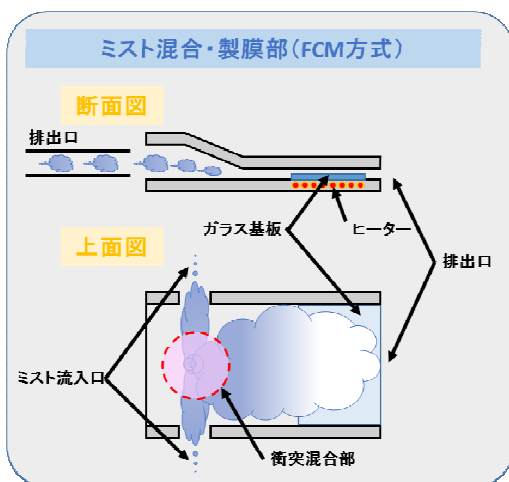


図2：FCM方式ミスト混合・製膜ユニット（左：概略図、右：作製したユニット）

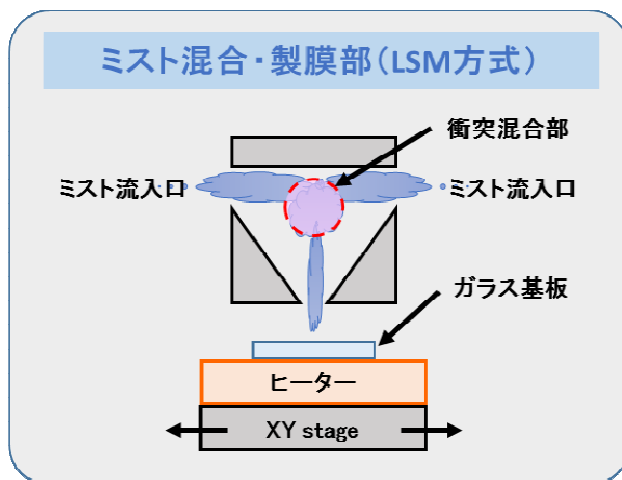


図3：LSM方式ミスト混合・製膜ユニット（左：概略図、右：作製したユニット）

FCM方式は、ミストを衝突混合させる整流部とミストの流入量 V_{in} に対し流出量 V_{out} を減らした狭差二平板構造を有する製膜部から構成される。製膜部にはヒーターを内蔵し、ミストを反応温度まで加熱させる。ミストは、同空間内で加熱されたガラス基板へ製膜され余分なミストは排出される。FCM方式は、ユニット

全体が駆動系部品を用いることなく機構によって製膜プロセスを構築することができ、もの作りの観点において比較的容易な工作で実現することができる。

一方、LSM方式はFCM方式と同様なミストを衝突混合させる整流部と製膜基板とミストを反応温度に加熱させるヒーターを内蔵した駆動ステージから構成される。整流部と製膜部が完全に独立している為、原料の損失を心配する必要がない反面、製膜部が大気に暴露されている為、製膜時の雰囲気調整が必要不可欠である。また、製作面においても駆動ステージを採用する為、電気回路系の知識が必要となり、機械工作だけのノウハウでは対処できない。

4 本装置の性能評価及び酸化亜鉛薄膜の作製

4.1 本装置を用いた基板の加熱温度特性

ミストCVD法を用いた製膜法は、その方式を問わずガラス基板と原料を反応温度まで加熱させる必要がある。そこで、ヒーターと製膜部が一体構造となっているFCM方式の製膜装置の加熱特性を評価した。図4に任意の加熱温度 T_t に対して、FCM方式のミスト混合・製膜ユニット内のガラス基板表面温度 T_s の時間変化を示す。 T_t と T_s の差 ΔT は、 $T_s = 450$ ℃まで0であり装置の安定性の高さを示している。なお、LSM方式は加熱部と製膜評価が独立している為、加熱損失が発生せず評価を実施していない。

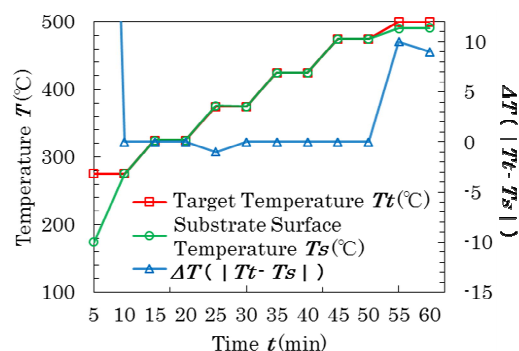


図4：本装置の基板加熱温度の推移

4.2 酸化亜鉛の作製とその評価

本装置を用いて有機金属塩を出発原料として金属酸化物薄膜の作製を行った。今回は、国内の資源埋蔵量が多く、人体への毒性が無く、次世代半導体材料として注目されている酸化亜鉛に注目し、酢酸亜鉛を用いた製膜を実施した。表1に製膜条件、図5にガラス基板に製膜した酸化亜鉛膜を示す。

表1：酸化亜鉛の製膜条件

Source - Concentration	ZnAc ₂ 98.0% - 0.05 M
Solvent	H ₂ O
Carrier Gas - Rate	Ar. - 3 L/min
Substrate temperature	400 °C
Growth time	20 min



図5：製膜した酸化亜鉛膜

更に、断面接触計 (Dektak5000) を用いて、膜厚が約 1500nm (1.5 μm) 程度であることが明らかになった。この時の、製膜の結晶性及び光透過率の特性を評価した結果、図6,7の通りとなった。

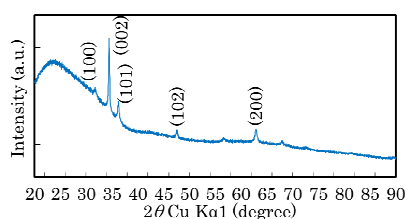


図6：酸化亜鉛膜のXRD測定結果

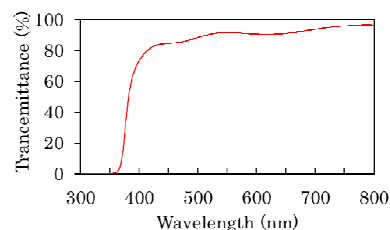


図7：酸化亜鉛膜の光透過率

本装置を用いて表1の製膜条件で製膜下結果、75nm/minのデポーレートで製膜することができた。その結果、酸化亜鉛膜は、(002)方位に強いピークをもつ多結晶膜が得られると共に、光透過率も可視領域において80%以上の高い光透過率を有していることが明らかになった。

以上の結果から、CVD法を用いた本装置において、酸化亜鉛膜は高額な真空設備等を用いることなく光透過率が高い製膜が行われることが明らかとなった。詳細は、平成25年度北海道大学総合技術研究会の予稿集をご覧ください。

5 本装置における水平展開

ミストCVD法を用いた本装置を更に発展させ、学内共同研究を通じて様々な測定装置の操作技術及び見識を深めると共に学内への技術移転を目指し、LSM方式を用いた酸化亜鉛薄膜を作製することに挑戦している。

5.1 酸化亜鉛薄膜の作製への挑戦

ある研究室と共同研究を行い、本装置で作製した酸化亜鉛薄膜を使ったデバイスの評価を実施している。具体的な進捗状況は割愛するが、本装置を用いた場合、薄膜化において最も重要な製膜レートの再現性を左右するパラメーターを発見し、そのパラメーターの制御が行えないか模索している最中である。図8には、本装置で作成した酸化亜鉛薄膜のAFM像である。酸化亜鉛の結晶サイズは100~200 nm程度の粒径の酸化亜鉛が製膜されていることがわかる。図8左の膜厚は約27 nmであるが、同条件で製膜を行い再現性の評価を行った結果、図8右の膜厚は約38 nmで倍程度異なる場合があり、薄膜化を目指す上では製膜レートを制御する必要が重要であることがわかる。

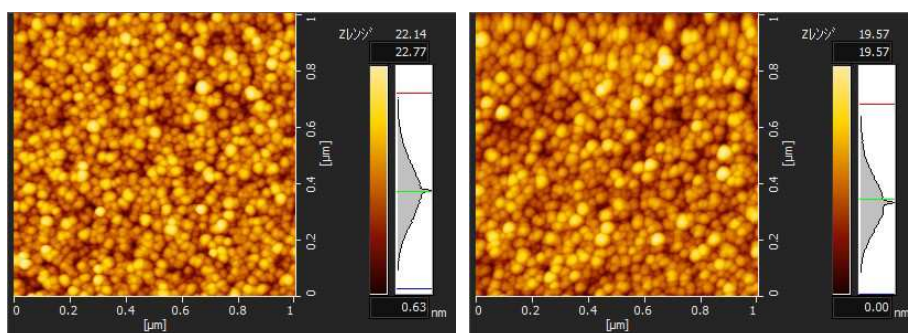


図8：酸化亜鉛薄膜のAFM像（左：膜厚約27 nm、右：膜厚約38 nm）

また、この他、この機会を通じて薄膜評価を行うための装置について技術習得を実施した。今秋以降にはXRD, SEMの操作方法を習得し、本件の業務をより加速させていく予定である。下には既に実施した技術習得と現在以降の予定を記す。

● 技術習得

1. AFM (SII SPI3800, SPA-400・KEYENCE VN-8000) の操作技術及び測定原理の理解
2. XRD (RIGAKU MINI FLEX) の操作技術及び測定原理の理解 (今秋予定)
3. SEM (HITACHI S-5200) の操作技術及び測定原理の理解 (今冬予定)

参考文献

- [1] R.Tahar *et al.*: J. Appl. Phys. 83 , 2631-45(1998).
- [2] H. Nakai *et al.*: Nuc. Ins. Phys. B. 121 , 125-28 (1997).
- [3] Q.A. Xu *et al.*: J. Cryst. Growth, 289,44-47 (2006).
- [4] T. Huang : Solid State Technol. 51 ,10, 30 (2008).
- [5] T. Kawaharamura *et al.*: J. Soc. Mater. Sci. 55 , 2 , 153-158 (2006).
- [6] T. Kawaharamura *et al.*: J. Soc. Mater. Sci. 57 , 5 , 481-487 (2008).