

ミスト化学気相成長法による金属酸化物の薄膜作製と膜厚再現性への取組み

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、技術サービス部の業務のひとつである自己研鑽業務の中で実施した取組みについて一部を抜粋して報告する。

筆者は、これまでミスト化学気相成長(CVD)法を用いた製膜装置に関する研鑽業務を続けており、装置の設計、試作及び評価を行い装置が抱える諸課題について様々な手法で対策を講じてきた。今年度の自己研鑽業務では、製作した製膜装置が抱える金属酸化物薄膜の膜厚再現性が乏しい点に着目して改良を加えた結果について評価を行った。

また、同装置を用いた学内外で共同研究が開始されているが、これらについて一部抜粋して紹介する。

1 自己研鑽業務における技術力・知識の習得効果

技術サービス部の業務のひとつである自己研鑽業務は、自身の技術及び見識の幅を広げる為の活動として位置づけられており、自身が興味、関心を持つ分野について業務時間内に研鑽することが許可されている。

私の場合、自身の専攻分野である機械工学分野とは異なる、有機・無機化学などの材料科学の分野の見識を深めることで、これまで以上に横断的な業務を遂行できる人材となることを目的として研鑽を行っている。これまでの成果として、過去2年間ミスト CVD 法に関する業務を行ったことで、有機化学に関する基礎的知識を得ただけではなく、表面分析装置である XRD や AFM などの動作原理や操作方法を習得することができている。また、自らの装置を開発する上で必要となる材料力学や熱力学、流体力学の知識の補充が行えたことは、もの作りを行う上で有益に働いている。更に、自己研鑽業務に時間を割くには、業務全体の見直しや最適化が必要不可欠となる。これが、本来の業務の作業内容を見直すきっかけとなり、作業の無駄時間や加工待ち時間を可能な限り排除することに努めた結果、作業効率の最適化に繋がった。

以上の点から自己研鑽業務を行うことは、新たな技術力や知識力の習得だけではなく、自身の「本来の業務を客観的に見直す」良いきっかけとなっている。

2 ミスト化学気相成長法を用いた製膜装置が抱える薄膜作製時の問題点

エレクトロニクス分野において金属酸化物薄膜は、太陽電池をはじめとする透明伝導膜や絶縁膜などエレクトロニクスデバイスの重要な部分を担っている。現在は、主にスパッタ法や蒸着法によって作製[1, 2, 3]されているが、設備の高額なインシャルコストや真空設備などに多くの電気エネルギーを消費する為、生産手法としては「対環境性」と「生産プロセス」の問題が解決されているとは言い難い。特に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と言える[4,5]。

これまで我々は、川原村らが作製したミスト CVD 法を用いた製膜装置について金属酸化物製膜の有用性を確認し、自ら製膜装置を設計・試作して薄膜を作製する為の諸条件や問題点を評価してきた。その結果、製膜領域内の膜厚再現性が乏しいことが明らかとなり、それが超音波振動子の自己発熱に起因していることを突き止めた。本報告では、超音波振動子に接する冷却水温度の制御を行う為の熱交換器を搭載し、金属酸

化物薄膜の作製を行ない、薄膜の膜厚再現性について従来の製膜装置との比較を行ったので報告する。

3 装置開発

製膜装置は、主に3つに大別され、ミストの生成・製膜・熱交換器から構成される。各部は全て、自身で設計及び製作を行った。本章では各部の構造及び特徴について述べる。

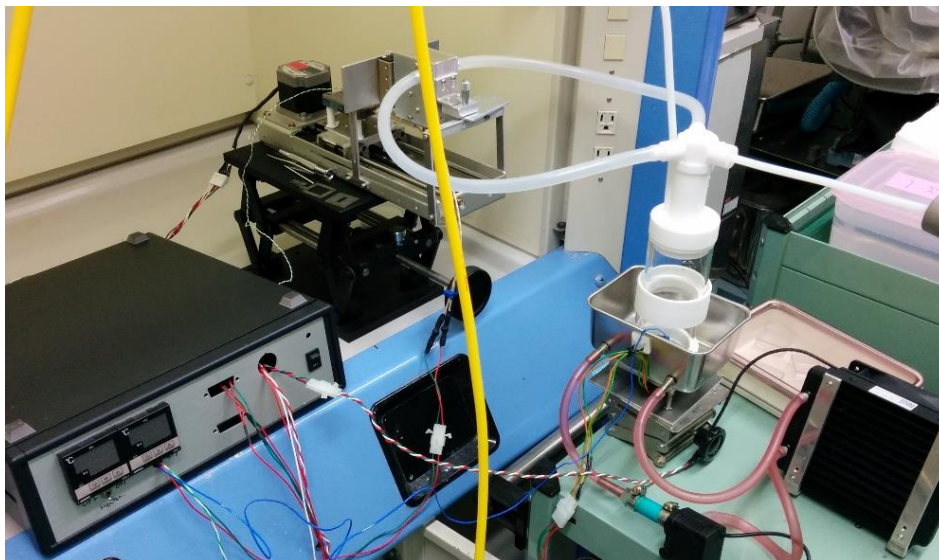


図1：ミストCVD法を用いた製膜装置

3.1 ミスト生成ユニット

図2に原料溶液を超音波振動子によってミスト化するミスト生成ユニットを示す。超音波振動子から発するミスト化に必要なエネルギーを伝播する為に、原料溶液はガラス製の筒とテフロン製の底膜で構成されている。また、その間は超音波振動子を冷却水によって満たされている。生成されたミスとはキャリアガスによって原料溶液から押し出され、シリコンチューブ内を通過して製膜ユニットへ搬送される。

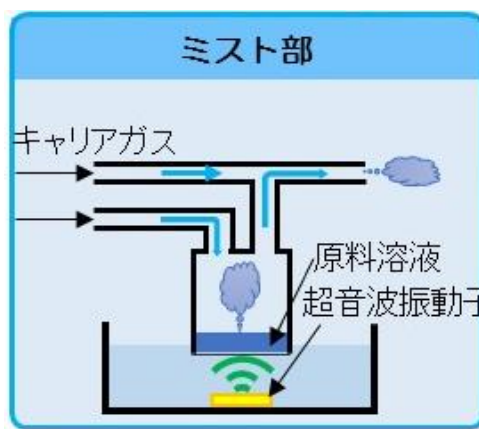


図2：ミスト生成ユニットと概略図

3.2 製膜ユニット

図3に、製膜ユニットを示す。製膜方式はLSM(Line Source Method)方式と呼ばれるミストを整流、排出されるノズル部と薄膜成長を行われるヒーター及び基板が分離された機構を採用した。LSM方式は、ミストの流れを層流にする整流部と基板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。ミストが排出されるノズルと反応部が完全に独立しているため、大型化などの応用に向く特徴を持つが、周辺雰囲気温度や風などの影響を受けやすく、製膜部近傍の雰囲気調整が必要不可欠である。

製膜のプロセスは、ノズルから排出されたミストがヒーターによって加熱された基板に吹き付けられ、基板表面近傍でCVD工程を経ることで金属酸化物膜が形成される。

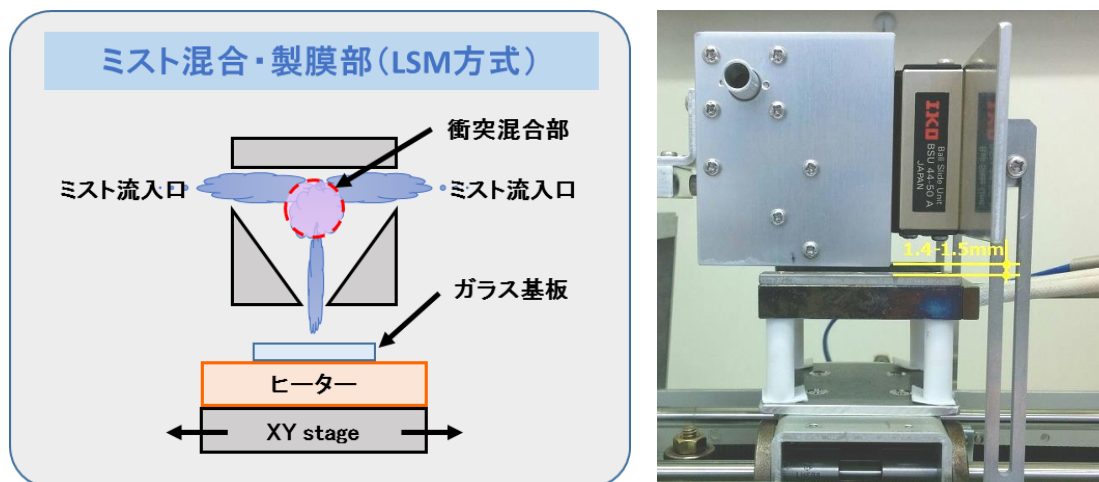


図3：LSM方式ミスト混合・製膜ユニット(左：概略図、右：作製したユニット)

4 実験

4.1 従来の製膜装置の問題点を明確にする為の予備実験

従来の製膜装置では、超音波振動子の自己発熱を吸熱する仕組みが存在せず、冷却水の水温は、ミストを生成し続けることで上昇する傾向にある。図4に超音波振動子を3基使用し、純水をミスト化している時の冷却水の温度推移を示す。ミスト生成開始後30分が経過すると、開始前と比較して25℃上昇していることがわかる。また、原料溶液も冷却水とはテフロン膜で遮られているのみである為、同様の温度上昇が疑われ、薄膜の膜厚再現性に影響を与えるものと示唆される。それを確認する為に、表1の条件にて製膜実験を行い、膜厚の変化を図5に示す。

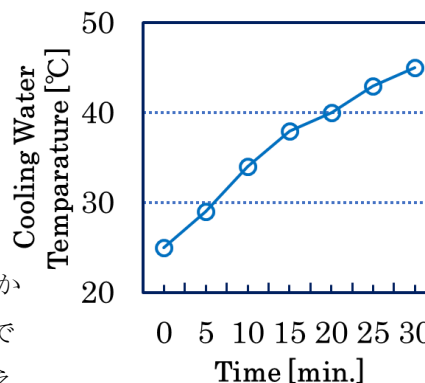


図4：超音波振動子の自己発熱による冷却水温度の変化

表1：製膜条件

Source and Concentration	ZnAc ₂ 98.0% , 0.01 mol/L
Solvent and Ratio	H ₂ O:MeOH = 1 : 9
Carrier Gas and Rate	2 L/min. using by N ₂
Substrate Temperature	400 °C
Clearance Distance	3 mm

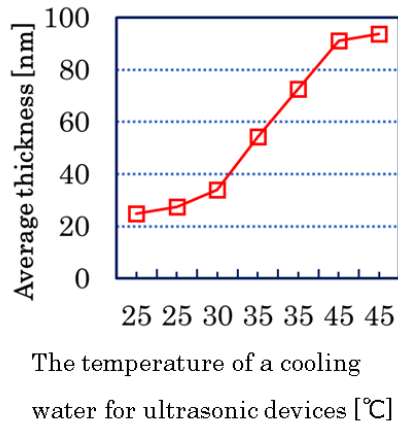


図 5：冷却水温度を制御しなかった場合の冷却水温度と酢酸亜鉛薄膜の膜厚変化の推移

4.2 装置改良を行った装置での薄膜再現性評価

冷却水温度を成業する為に、図 6 に示す熱交換機構を設置した。廃棄予定の水冷パソコンから部品を取り出し、熱交換機構を構成し冷却水温度を室温近傍である 25 °C 付近で制御する仕組みを構築した。

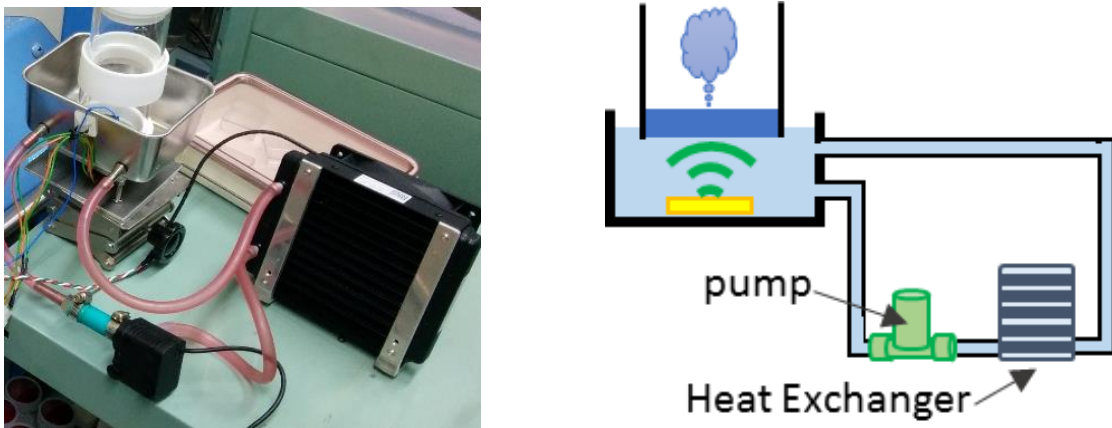


図 6：作製した熱交換ユニット(左：熱交換機構 右：模式図)

熱交換機構を動作させ、前述した同条件で冷却水温度の推移を確認した結果を図 7 に示す。

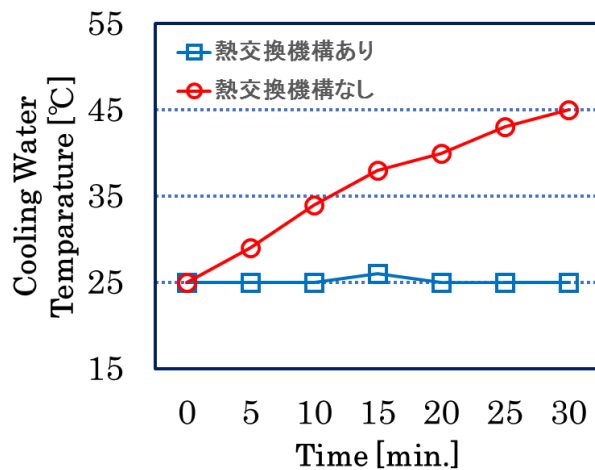


図 7：熱交換機構の有無による、冷却水温度の時間変化の推移

ミスト生成開始 30 分経過後、熱交換機構を動作させると冷却水温度の変化は見られなくなり、熱交換機構によって超音波振動子の自己発熱を吸熱していることがわかる。次に、表 1 に示した製膜条件で製膜を行い、膜厚再現性の評価を行った。その結果を図 8 に示す。

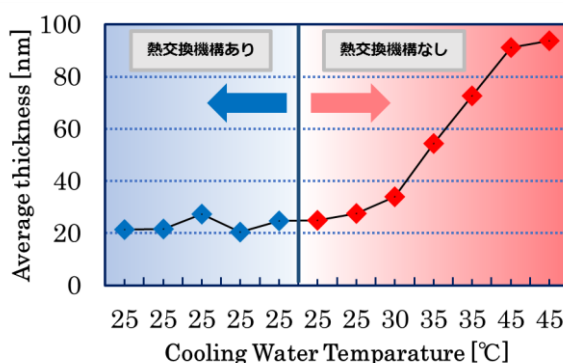


図 8：冷却水温度と膜厚再現性の関係

冷却水温度が 25°C の時、膜厚は約 20～30 nm の膜厚が得られた。熱交換機構によって冷却水温度が一定に維持され製膜雰囲気が安定した結果、最大 50～60 nm 以上の変化があった膜厚が最大 1/5 程度まで減少した。詳細は、平成 26 年度山口大学総合技術研究会の予稿集をご覧ください。

5 まとめ

製膜装置の薄膜の膜厚再現性を改善する為に熱交換機構を採用したことで下記の知見を得ることができた。

- ・冷却水温度の変化は薄膜作製においては弊害となる
- ・冷却水温度を一定にすることで薄膜の再現性を向上させる一助となった

6 学内外との共同研究

本件で用いた製膜装置を利用した学内外で共同研究を実施しているので紹介する。情報秘匿の面から詳細は明らかにできないのでご留意いただきたい。

【学内】

- ・ A 研究室 X 金属酸化物の多層膜
- ・ B 研究室 Y 金属酸化物の単層膜
- ・ C 研究室 Z 金属酸化物及び有機物堆積膜

【学外】

- ・ A 企業 有機物堆積膜(現在、検証段階)
- ・ B 大学 Z 金属酸化物及び有機物堆積膜
- ・ C 大学 Z 金属酸化物を利用したセンシングデバイスの開発

謝辞

本学技術職員の宇野宗則 氏にはミスト CVD 装置における駆動ステージの制御部の開発に多大な貢献をしていただきました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

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).