


# ミストデポジション法による酸化マグネシウム (MgO) 薄膜作製 ～ 大気圧下、低温成長への挑戦 ～

川原村 敏幸<sup>1</sup> 織田 容征<sup>2</sup> 白幡 孝洋<sup>2</sup> 井川 拓人<sup>3</sup> 伊藤 大師<sup>3</sup> 吉田 章男<sup>2</sup> 藤田 静雄<sup>3</sup> 平尾 孝<sup>1</sup>

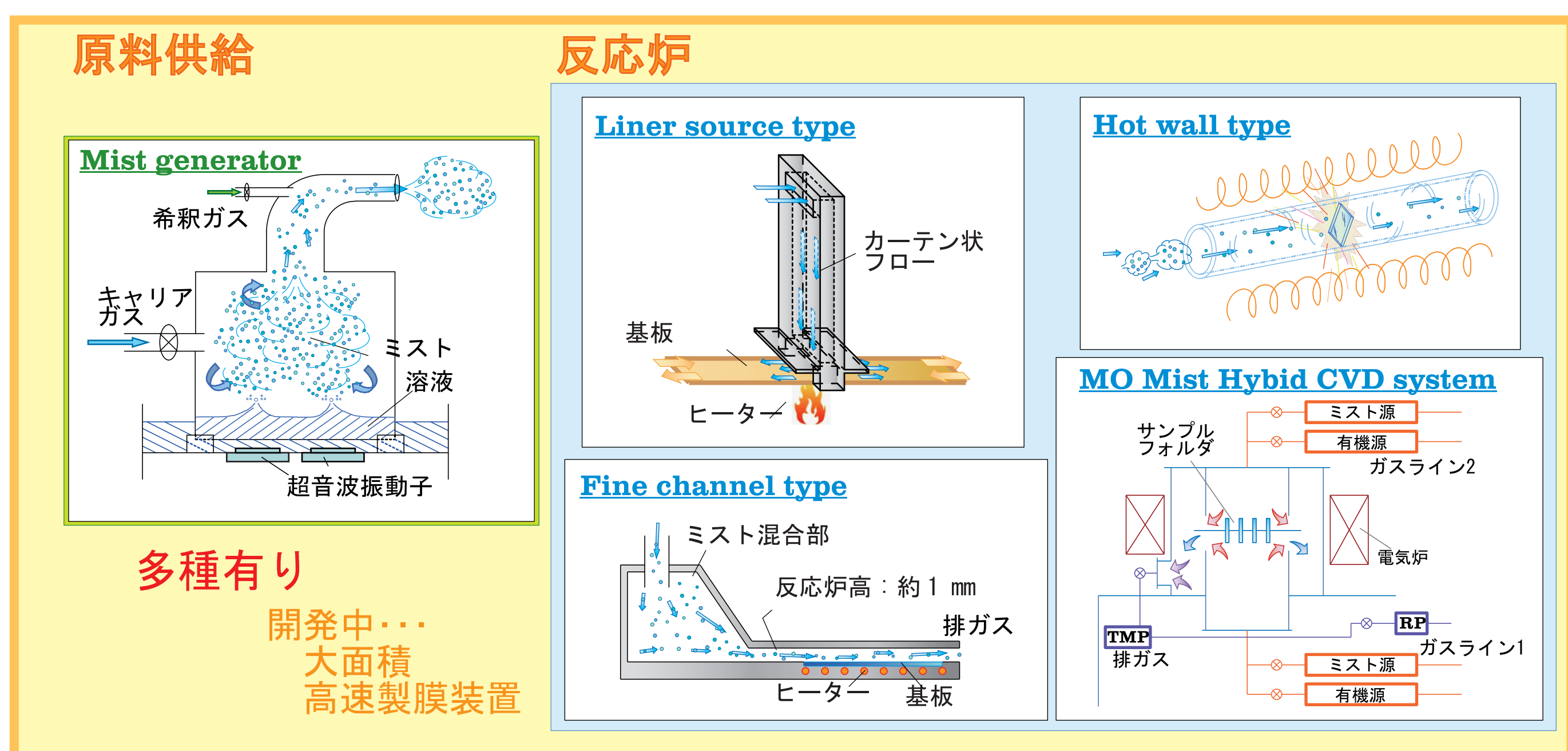
<sup>1</sup> 高知工科大学 ナノデバイス研究所, <sup>2</sup> 東芝三菱電機産業システム株式会社, <sup>3</sup> 京都大学大学院 工学研究科電子工学専攻

## Mist 法とは。。。



**1. high Efficient**  
**2. high COst performance**  
**3. NO vacuum systems**  
**4. Mist from many materials**  
**5. Yield various films**

## ミスト法を適応した装置



**原料供給**  
Mist generator  
希釈ガス  
キャリアガス  
ミスト溶液  
超音波振動子

**反応炉**  
Liner source type  
カーテン状  
基板  
ヒーター

Hot wall type  
MO Mist Hybrid CVD system  
サンプルホルダー  
ミスト源  
有機源  
ガスライン2  
電気炉  
ガスライン1  
ミスト源  
有機源

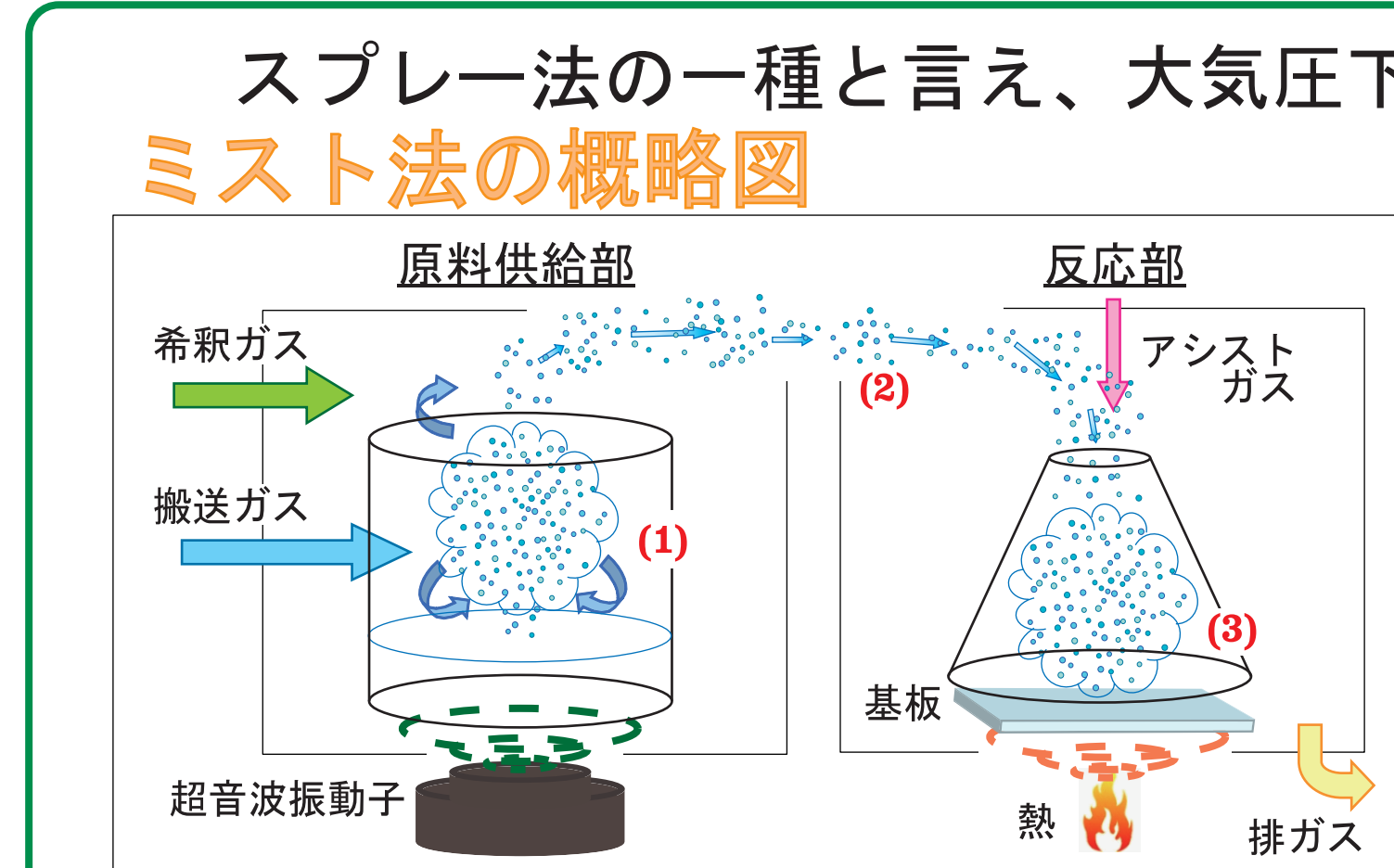
Fine channel type  
ミスト混合部  
反応炉高: 約 1 mm  
排ガス  
ヒーター  
基板

多種有り  
開発中...  
大面積  
高速製膜装置

## ミスト法の特徴

スプレー法の一つと言え、大気圧下で機能薄膜を作製できる手法である。

**ミスト法の概略図**



- 原料供給部**  
原料溶液を超音波等のエネルギーによってマイクロサイズ程度のミスト(液滴)にする。
- ミストガス搬送**  
原料ミストをガスにより搬送する。
- 反応部**  
熱などのエネルギーにより原料を反応させ、薄膜や微粒子を生成する。

## ミスト法の利点

環境への負荷が少なく、汎用性が高く、酸化物を作製に適している。

**A 溶液プロセス**

- 簡単に様々な種類の薄膜を作ることができる。
- 人体や環境に対して無害な材料を選択できる。

**B 大気圧プロセス**

- 真空の筆余生が無く、非常に簡単なシステム構成を組める。
- 連続プロセスや大面積化に適している。

**C ドライとウェットの両特徴を有したプロセス**

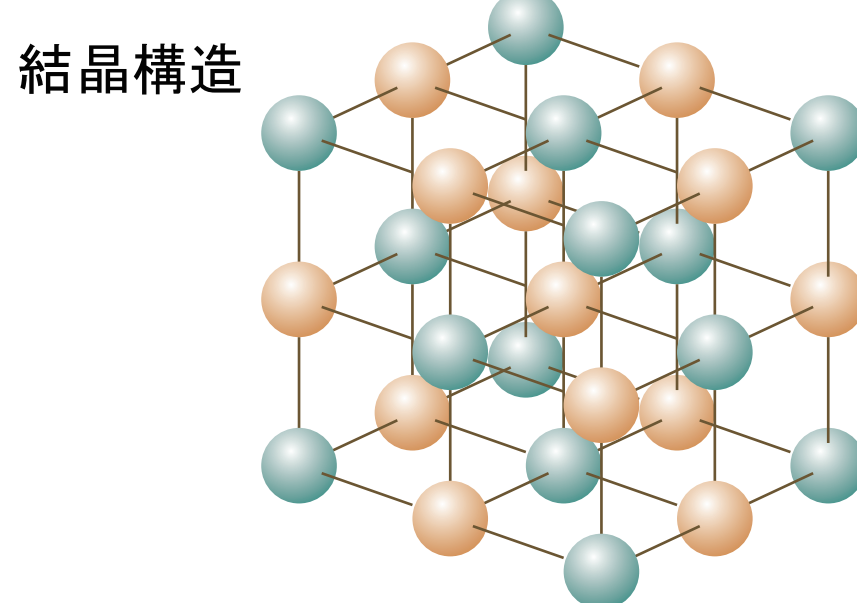
- ミスト液滴は外部エネルギーによって気・液・固と変化させることが可能である。

「ミストCVD法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究」  
川原村 敏幸, 京都大学大学院工学研究科 博士論文(2008)  
<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/57270/1/26041.pdf>

## 酸化マグネシウム(MgO)

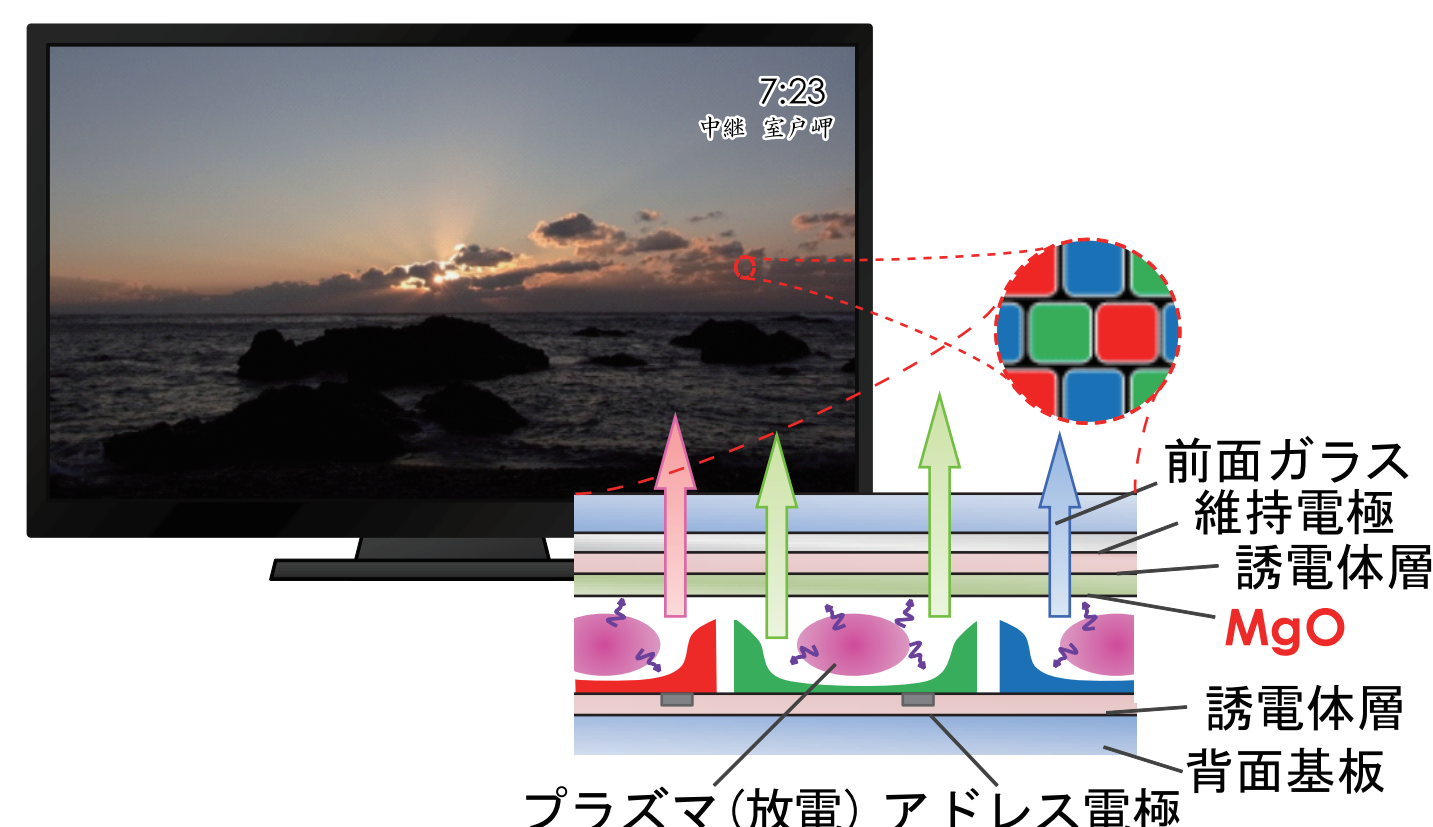
### MgO の物性

酸化マグネシウム (MgO)	物性値
モル質量 (g/mol)	40.3044
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.58
結晶構造 (personal symbol)	NaCl
(Space group)	cF8
格子長 (Å)	4.203
融点 (°C)	2826
沸点 (°C)	3600
屈折率	1.72
誘電率	9.85
熱膨張係数 (/°C)	13.8 × 10 <sup>-6</sup>
透過波長域 (nm)	250 - 8500
バンドギャップ (eV)	7.83
二次電子放出係数	0.25-0.75*



### 使用用途

- ディスプレイなどの保護膜**
- 非常にスパッタされにくい材料であり、プラズマ耐性が高い。
  - 紫外光～遠赤外光まで大きな光学透過率を有する。
  - 二次電子放出係数が比較的高い。
- 反射防止膜・バリア層・絶縁膜**
- 基板との格子ミスマッチによる歪みの影響から、基板界面から膜表面に向かって屈折率の変化を変化させられる。
  - 広いバンドギャップを持つ。

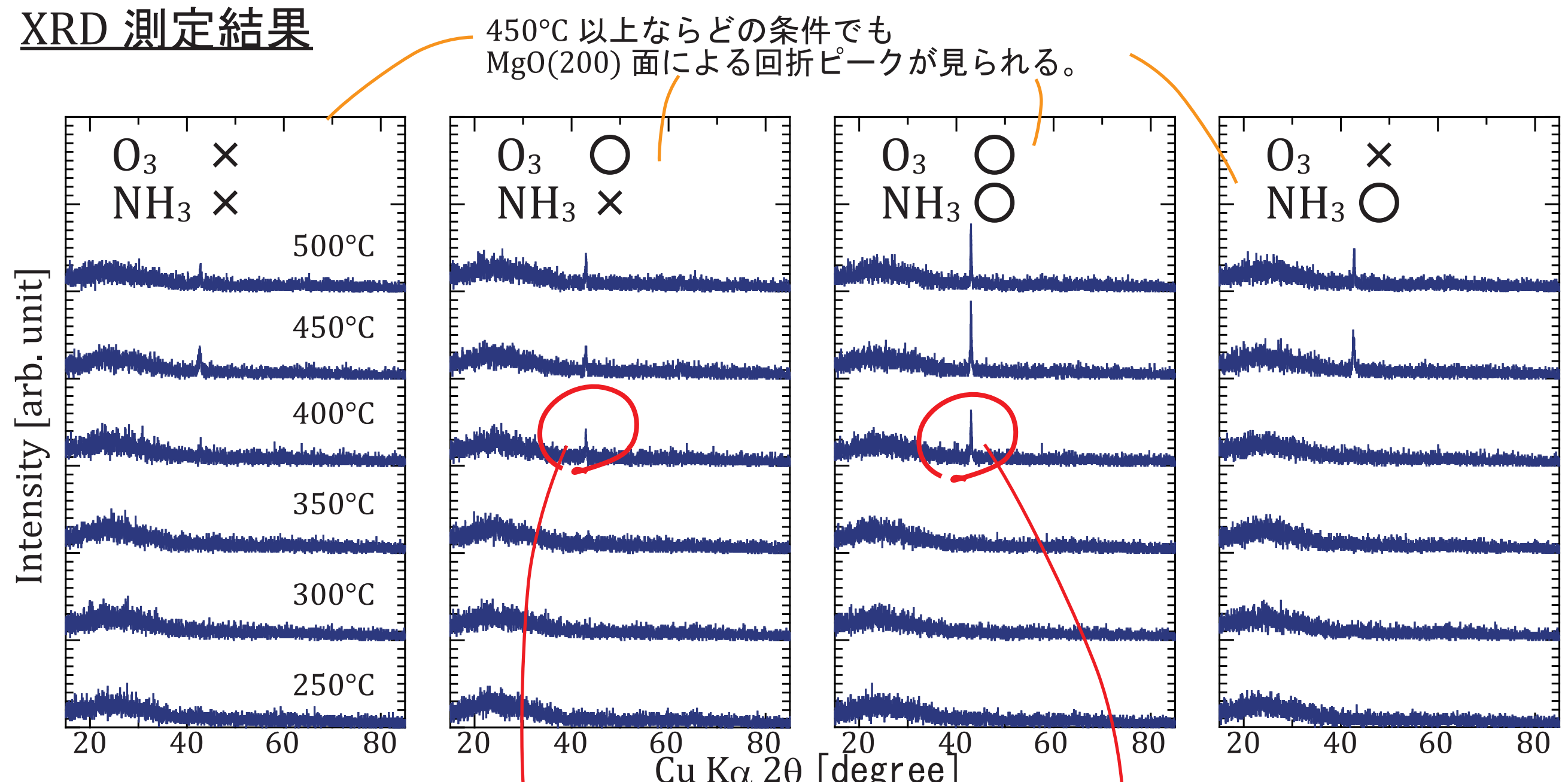


### 製膜手法

- 物理気相成長法 (PVD)**
- EB 蒸着 [M.O. Aboelfotoh, et al., J. Appl. Phys., Vol.48 pp.2910 (1977)]
  - ラジオ周波数スパッタリング (RF-SPT) [P. Vuoristo, et al., J. Vac. Sci. & Technol. A, Vol.4 pp.2932 (1986)]
  - イオンビームスパッタリング [T. Ishihara, et al., J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.97 pp.771 (1986)]
  - 原子層成長法 (ALD) [R. Huang, et al., Appl. Phys. Lett., Vol.61 pp.1450-1452 (1992)]
  - 分子線成長法 (MBE) [S. Yadavalli, et al., Phys. Rev. B, Vol.41 pp.7961 (1990)]
  - イオンプレーティング [梶山 博司, 他, 信学技報, EID2000-248, (2001)]
- 化学気相成長法 (CVD)**
- 有機金属化学気相成長法 (MOCVD) [T. Okada, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol.47 No.3 pp.1699-1705 (2008)]
  - プラズマ有機金属化学気相成長法 (PE-MOCVD) [E. Fujii, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol.33 pp.6331-6335 (1994)]
- ・どの手法も真空手法である。  
・化学的に行う場合、高温 (>500°C) やプラズマ等の支援が必要である。  
目標: **大気圧手法かつ低温化!**

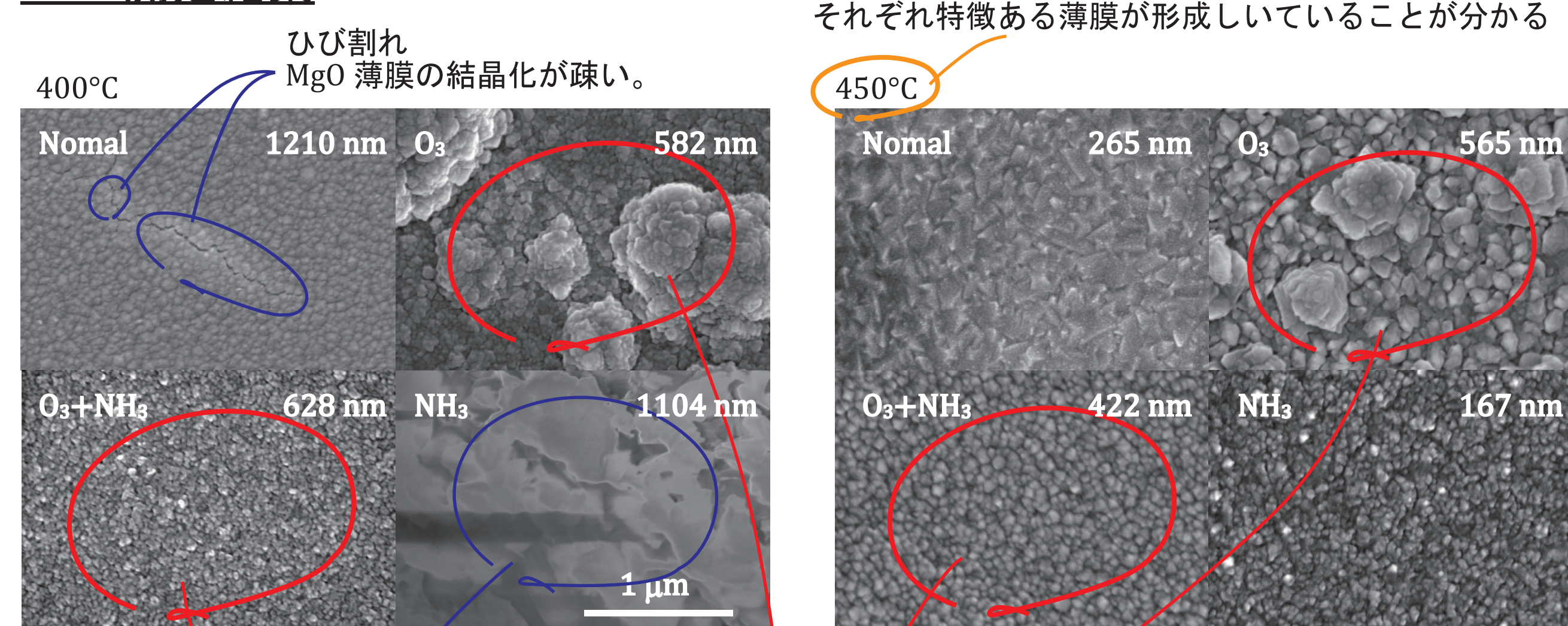
## 実験結果 & 議論

### XRD 測定結果



オゾンを導入すると、400°C という低温で、他の条件よりも結晶性の良い MgO 薄膜を作製できる。アンモニア支援によりさらに良い結晶性を得られる。

### SEM 測定結果



### まとめ

- 大気圧下で金属酸化物薄膜の成長が可能であるミストデポジション法を用いて MgO 薄膜の作製を試みた。
- ガラス基板対応温度 (< 550°C) での成長が可能であることを示した。
- オゾンガスの支援により、基板温度 400°C でも MgO 薄膜の作製に成功した。
- アンモニア溶液との両支援により、結晶性をさらに向上させることに成功した。

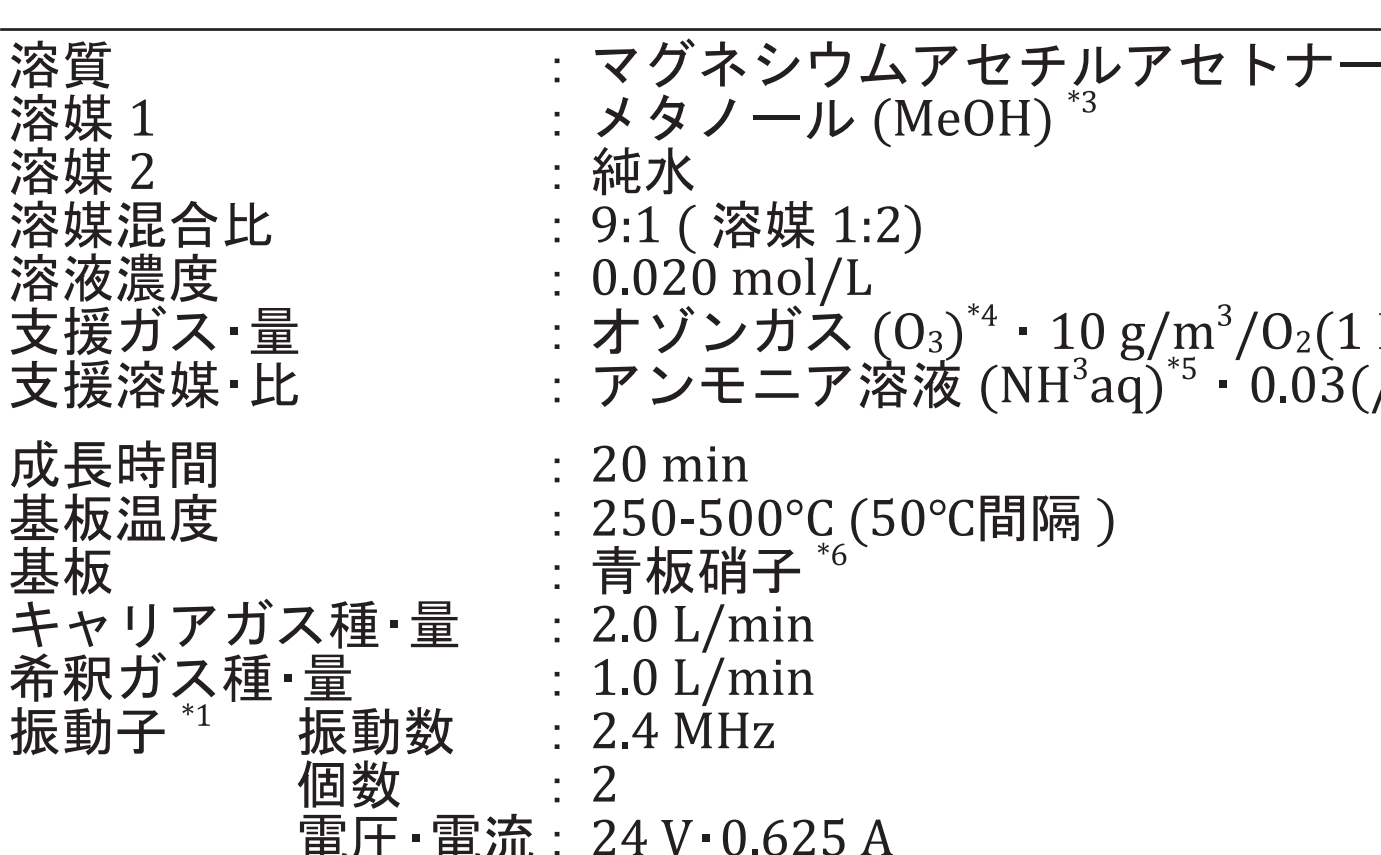
## 連絡先

川原村 敏幸 (Toshiyuki Kawaharamura)


所属: 高知工科大学 ナノデバイス研究所  
住所: 〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185  
電話: +81-887-57-2747,  
FAX: +81-887-57-2714  
E-mail: kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp



**実験装置概略図**



**装置写真**



原料供給部  
希釈ガス  
キャリアガス  
ミスト  
原料溶液  
超音波振動子

薄膜成長部  
ミスト混合部  
オゾンガス  
反応炉  
高さ1mm  
排ガス  
基板  
ヒーター  
Fine Channel構造

溶質 : マグネシウムアセチルアセトナート (MgAcac)<sup>2</sup>  
溶媒 1 : メタノール (MeOH)<sup>3</sup>  
溶媒 2 : 純水  
溶媒混合比 : 9:1 (溶媒 1:2)  
溶液濃度 : 0.020 mol/L  
支援ガス・量 : オゾンガス (O<sub>3</sub>)<sup>4</sup>・10 g/m<sup>3</sup>/O<sub>2</sub> (1 L/min)  
支援溶媒・比 : アンモニア溶液 (NH<sub>3</sub>aq)<sup>5</sup>・0.03 (/混合溶媒)

成長時間 : 20 min  
基板温度 : 250-500°C (50°C間隔)  
基板 : 青板硝子<sup>6</sup>  
キャリアガス種・量 : 2.0 L/min  
希釈ガス種・量 : 1.0 L/min  
振動子<sup>1</sup> : 振動数 : 2.4 MHz  
個数 : 2  
電圧・電流 : 24 V・0.625 A

TMEIC 製  
窒素ガス無添加方式オゾン発生装置  
OP-150C-2U

\*1 本多電子製 HM-2412  
\*2 Magnesium acetylacetonate dihydrate, 98%, SIGMA-ALDRICH, Co.  
\*3 Methanol, 99.8%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.  
\*4 東芝三菱電機産業システム (TMEIC) 窒素ガス無添加方式オゾン発生装置 : OP-150C-2U  
\*5 Ammonia Solution 28%, KANTO CHEMICAL Co., INC.  
\*6 水処理化ガラス製