

ミストデポジション法の開発

— 特徴等 —

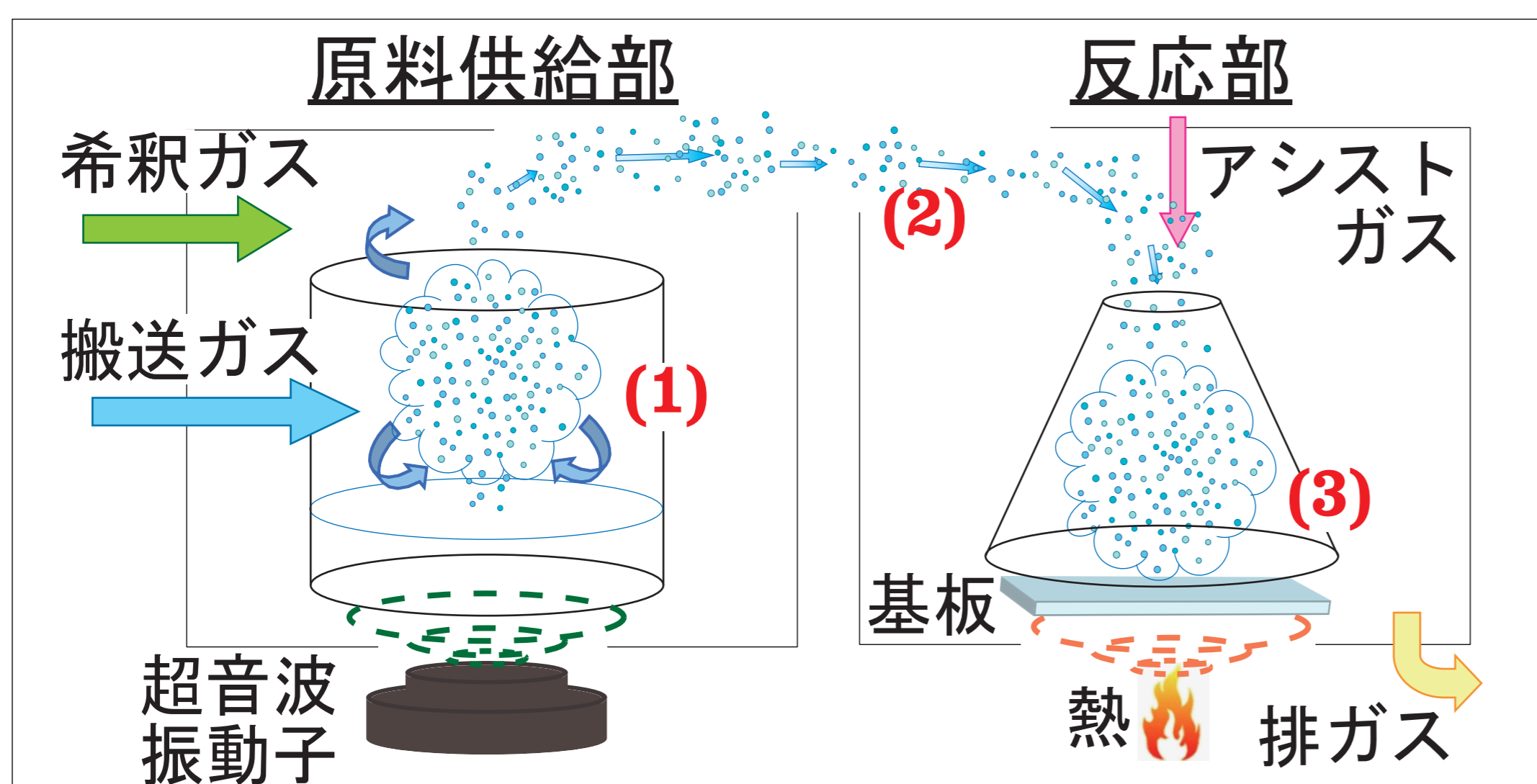
高知工科大学 ナノデバイス研究所 所長・教授 平尾 孝
助教 川原村 敏幸

ミストデポジション法とは、

スプレー法の類似手法。原料供給を制御する事で均質薄膜作製に特化した大気圧下で各種機能薄膜の作製を可能とした手法。

京都大学大学院工学研究科にて、川原村、西中、藤田らによって開発。

概略図



1) 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。

2) ミストガス搬送

原料ミストをガスにより搬送する。

3) 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。

利点

環境への負荷が少なく、汎用性が高く、酸化物の作製に適している。

A 溶液プロセス

1. 簡単に様々な種類の薄膜を作ることができる。
2. 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

1. 真空を保つ必要が無く、非常に簡単なシステム構成を組める。
2. 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

1. 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。

Mist deposition

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

作製可能薄膜

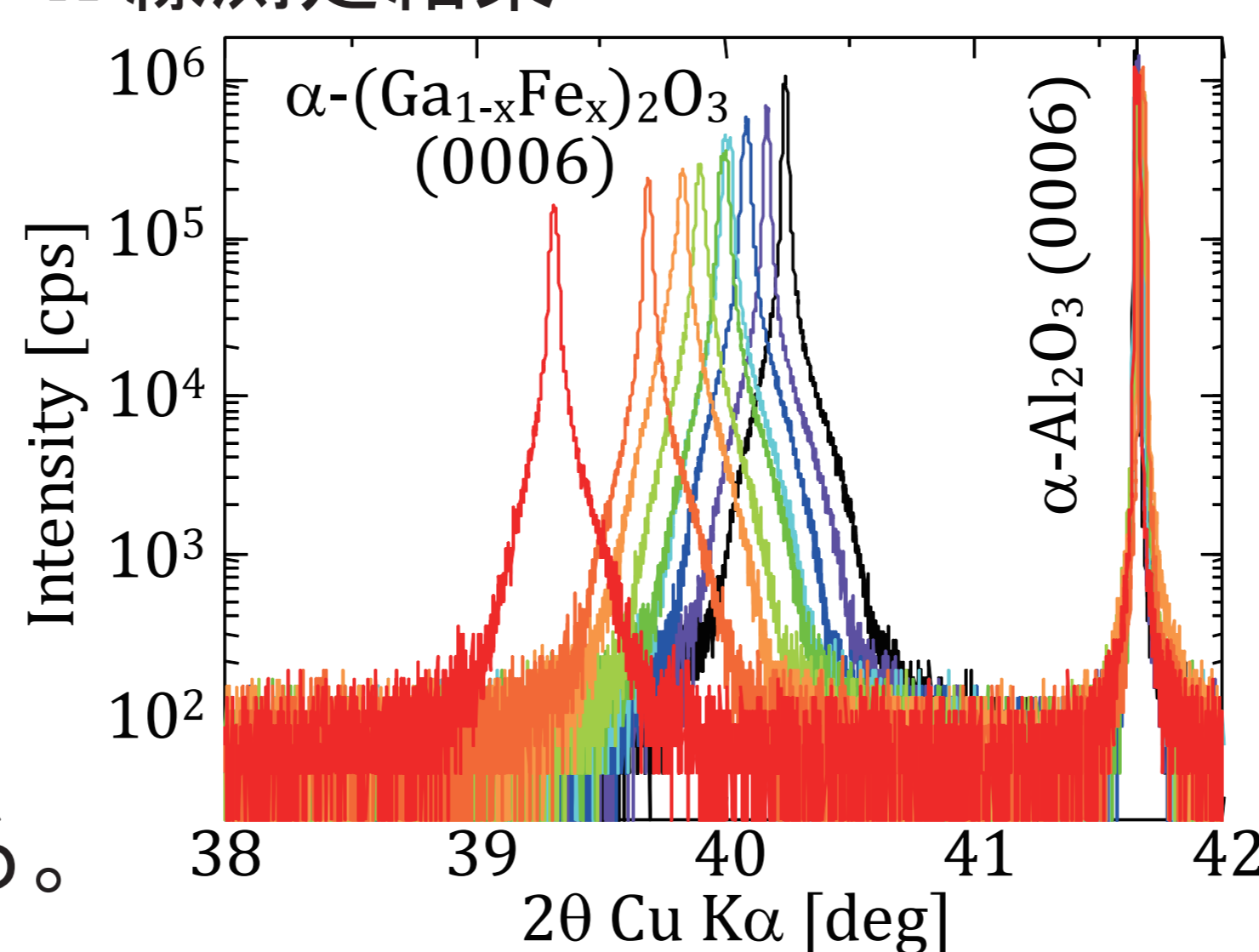
京都大学大学院 工学研究科 藤田静雄研究室にて、各種金属酸化物薄膜の製膜を実証。

cf. 酸化ガリウム (Ga_2O_3) & 酸化鉄 (Fe_2O_3)

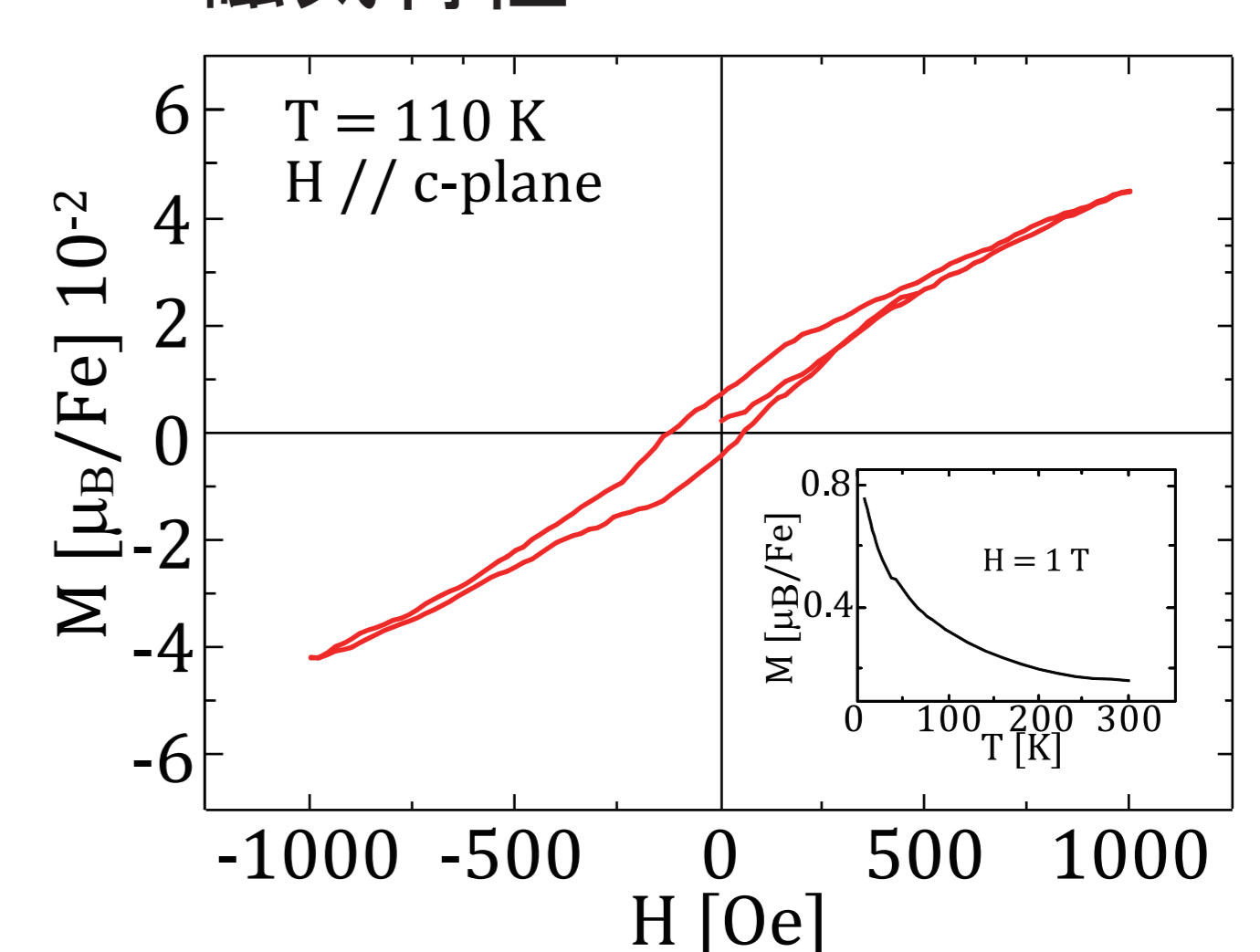
酸化亜鉛 (ZnO)[1]
酸化ガリウム (Ga_2O_3)[2]
酸化錫 (SnO_2)
酸化インジウム (In_2O_3)
酸化鉄 (Fe_2O_3)[3]
酸化マグネシウム (MgO)

等、各種金属酸化物薄膜やそれらの混晶薄膜などの作製に成功している。
非常に高品質な薄膜作製ができる。

X線測定結果



磁気特性



京都大学大学院 工学研究科
藤田静雄研究室より提供

- [1] T. Kawaharamura, H. Nishinaka, and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.47 pp.4669-4675 (2008)
- [2] D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.47 pp.7311-7313 (2008)
- [3] K. Kaneko, T. Nomura, I. Kakeya, and S. Fujita, Appl. Phys. Express, Vol.2 pp.075501-1-3 (2009)



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

公立大学法人 高知工科大学 ナノデバイス研究所
助教 川原村 敏幸

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185
電話：0887-57-2747

E-mail:kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

ミストデポジション法の開発

— 酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の作製 1 —

高知工科大学 ナノデバイス研究所 所長・教授 平尾 孝
 助教 川原村 敏幸

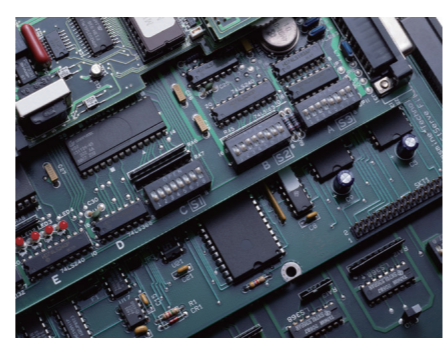
酸化亜鉛 (ZnO) とは

ZnO の物性

酸化亜鉛 (ZnO) 物性値	(ZnO) 物性値
モル質量 (g/mol)	81.391
密度 (g/cm ³)	5.676
結晶構造	Wurtzite
(personal symbol)	hP4
(Space group)	186, P6 ₃ mc
格子長	a (Å) 3.249
	c (Å) 5.207
融点 (加圧下) (°C)	1975
沸点 (1 atm) (°C)	1950
屈折率 (可視, 赤外)	1.9-2.0
誘電率 (298K, 赤外)	8.15
比熱容量 (298K)(JK ⁻¹ mol ⁻¹)	40.3
熱伝導率 (300K)(WK ⁻¹ m ⁻¹)	54
熱膨張係数 (α c, 300K)(K ⁻¹)	2.92 × 10 ⁻⁶
(α _⊥ c, 300K)(K ⁻¹)	4.75 × 10 ⁻⁶
バンドギャップ (eV)	3.374

ZnO の活用途

電子材料



- ・バリスタ
- ・フェライト
- ・蛍光体
- ・太陽電池
- ・透明導電膜
- ・発光ダイオード
- ・トランジスタ

医療品・化粧品

- ・湿布薬
- ・軟膏
- ・歯科材料
- ・UV カット



- ・タイヤ
- ・ゴム
- ・電線皮膜
- ・比重調整
- ・ゴルフボール



ゴム

紙・繊維

- ・電子写真
- ・マスタ紙
- ・UV カット



- ・ガラス
- ・ブラウン管
- ・釉薬
- ・圧電素子
- ・振動子
- ・振動子発電



セラミック・ガラス

- ・インク
- ・絵具
- ・UV カット
- ・雛形
- ・フィルム



塗料・樹脂

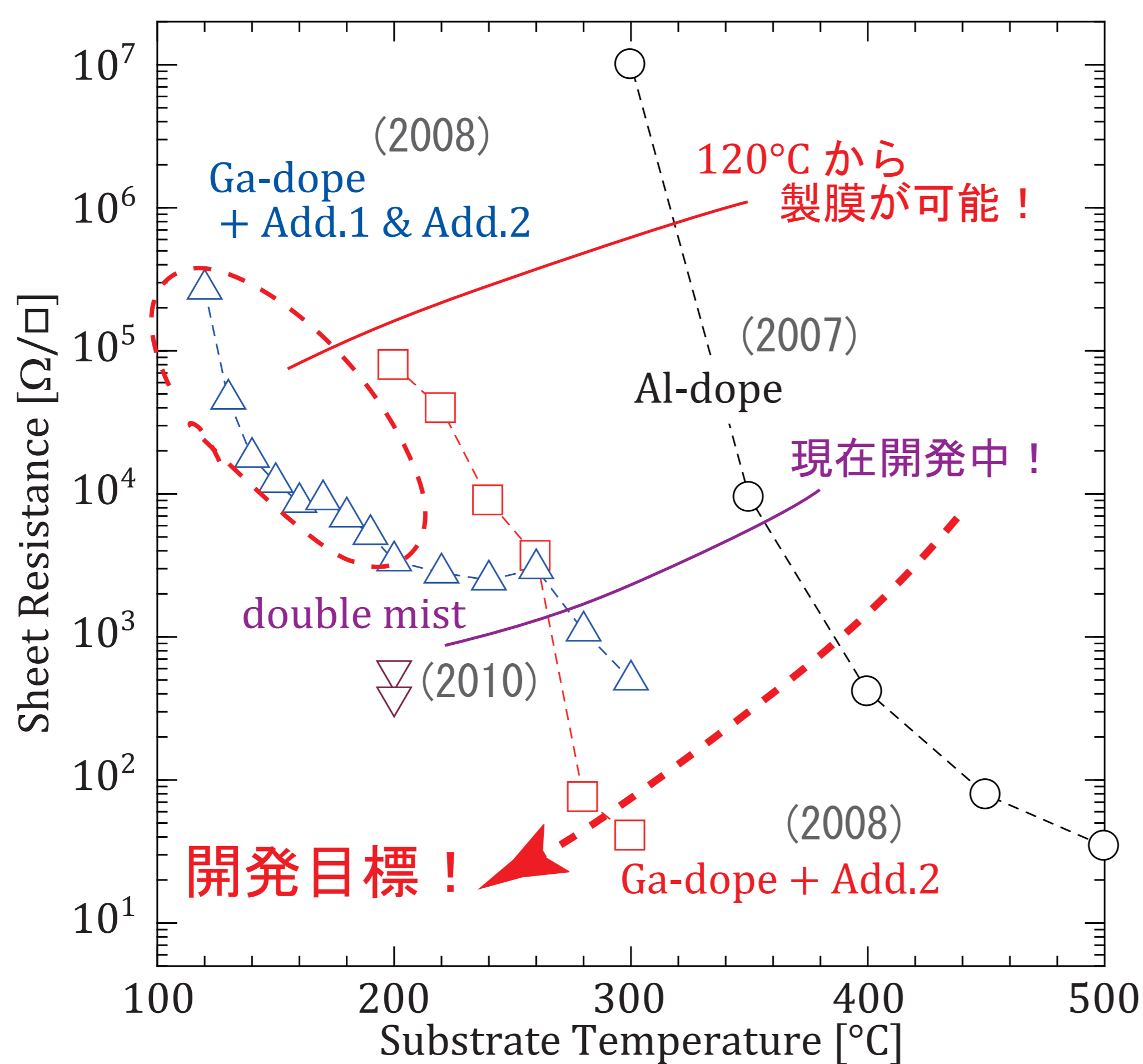
- ・触媒
- ・光触媒
- ・抗菌
- ・抗微生物
- ・脱臭



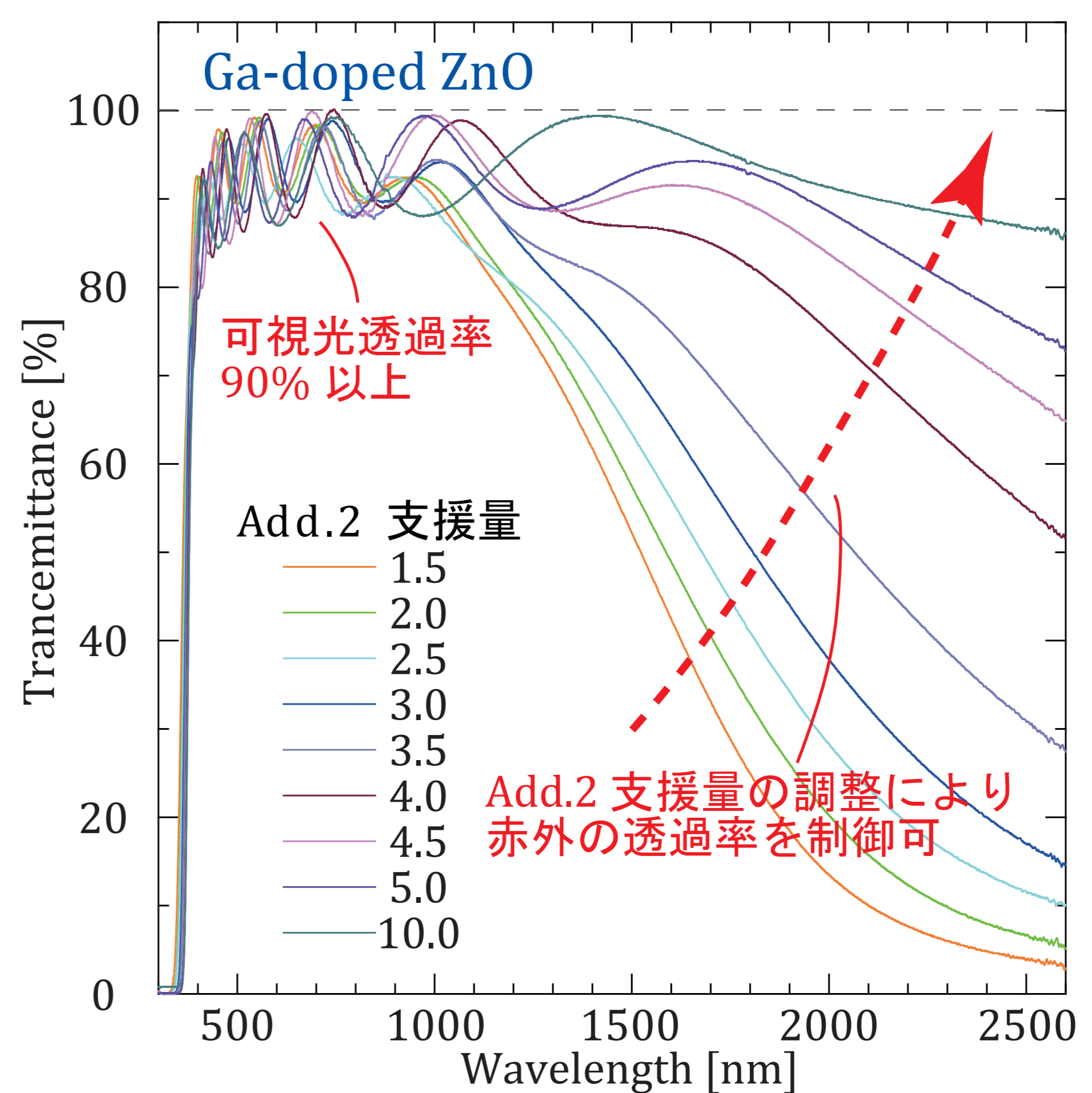
化学反応 他

透明導電膜として

シート抵抗の制御



赤外領域における透過率の制御



まとめ

低温で低抵抗な酸化亜鉛 (ZnO) 透明導電膜の開発を行ってきた。
 アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga) 等をドーパントとした。
 支援剤を用いることで、120 ~ 300°C 程度の低温でも低抵抗な薄膜作製に成功している。
 現在 200°C にて、< 500 Ω/□ に到達。

支援 京都環境ナノクラスター



高知工科大学
 KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

公立大学法人 高知工科大学 ナノデバイス研究所
 助教 川原村 敏幸

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185
 電話：0887-57-2747

E-mail:kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

ミストデポジション法の開発

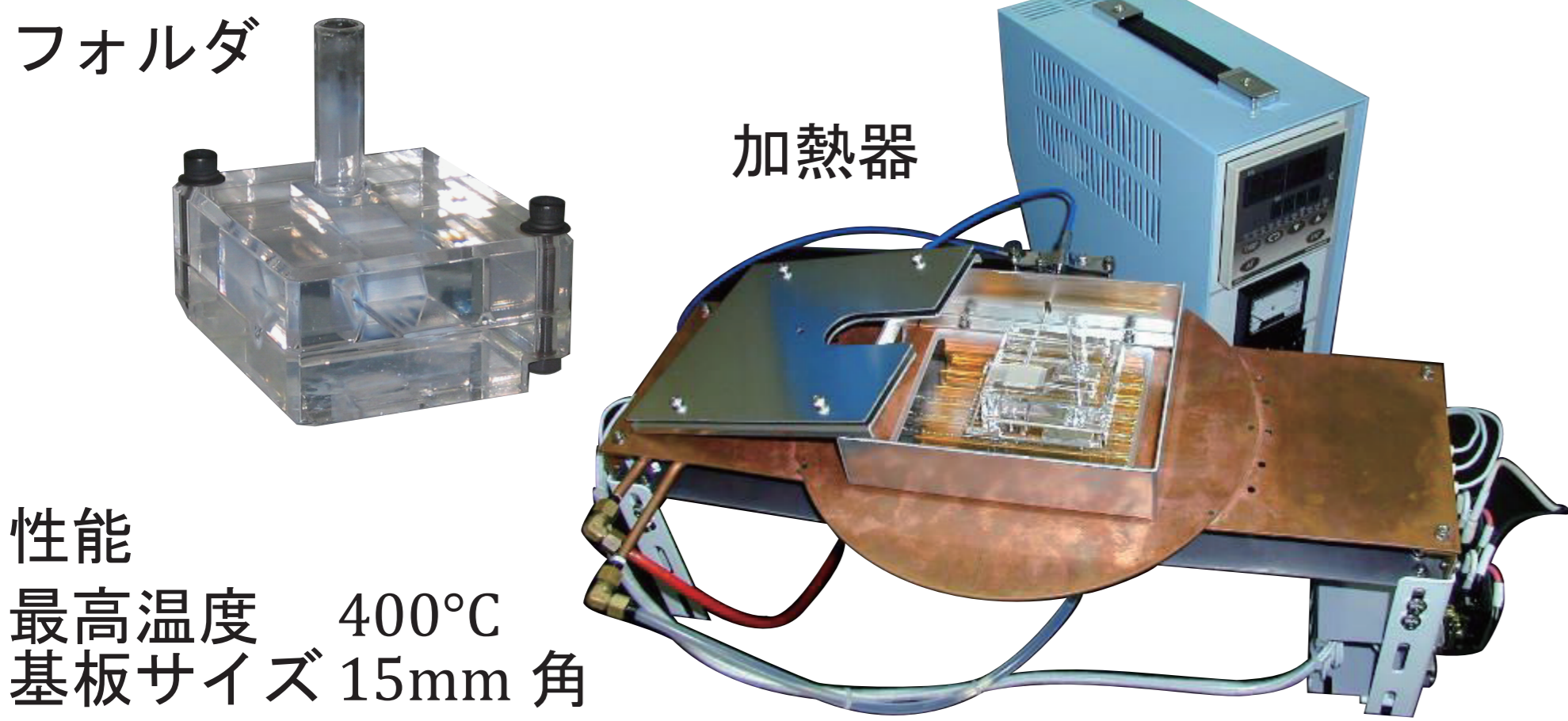
— 酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の作製 2 —

高知工科大学 ナノデバイス研究所 所長・教授 平尾 孝
助教 川原村 敏幸

単結晶薄膜

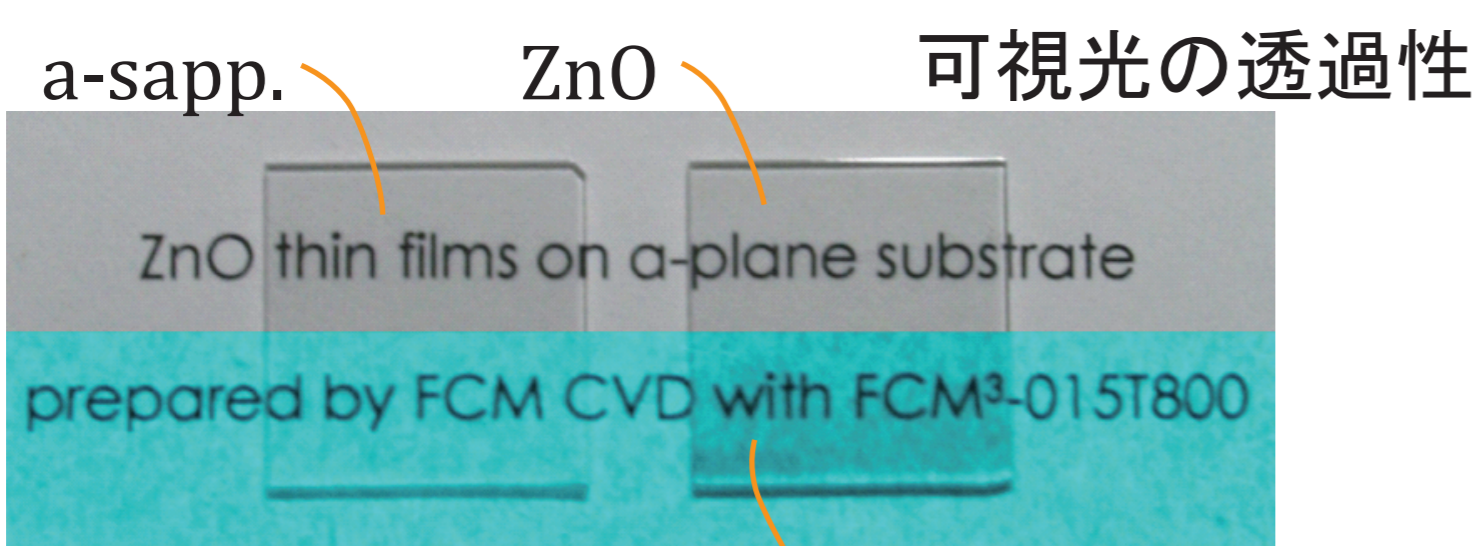
「ミストCVD法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究」
川原村 敏幸, 京都大学大学院工学研究科 博士論文(2008)
<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/57270/1/26041.pdf>

高温タイプ
フィンチャンネル式ミストデポジション装置



性能
最高温度 400°C
基板サイズ 15mm 角

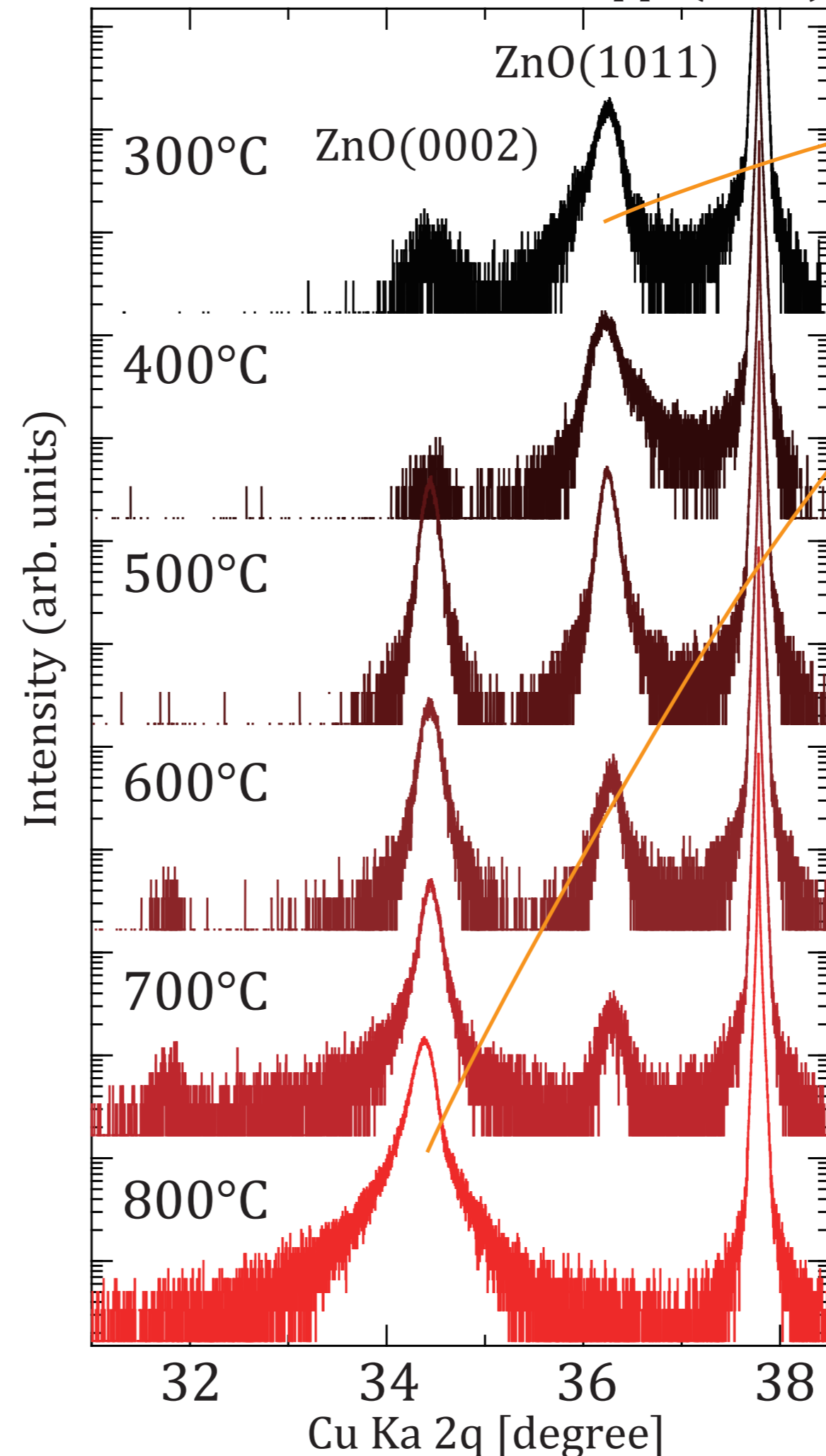
作製した酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜
結晶 (a 面サファイア) 基板上に酸化亜鉛薄膜を作製した。



365 nm の透過性

・ZnO の吸収により黒く見える。
・ムラが少ない。

XRD 測定結果 Sapp. (1120)



低温では多結晶であるが、
成長温度が高くなると、X線回折ピークが
一つになり、高配向の結晶性薄膜が成長し
ていることが分かる。

- ・高温対応装置を開発。
- ・結晶性基板上に、非常に配向性の高い ZnO 薄膜の作製に成功。

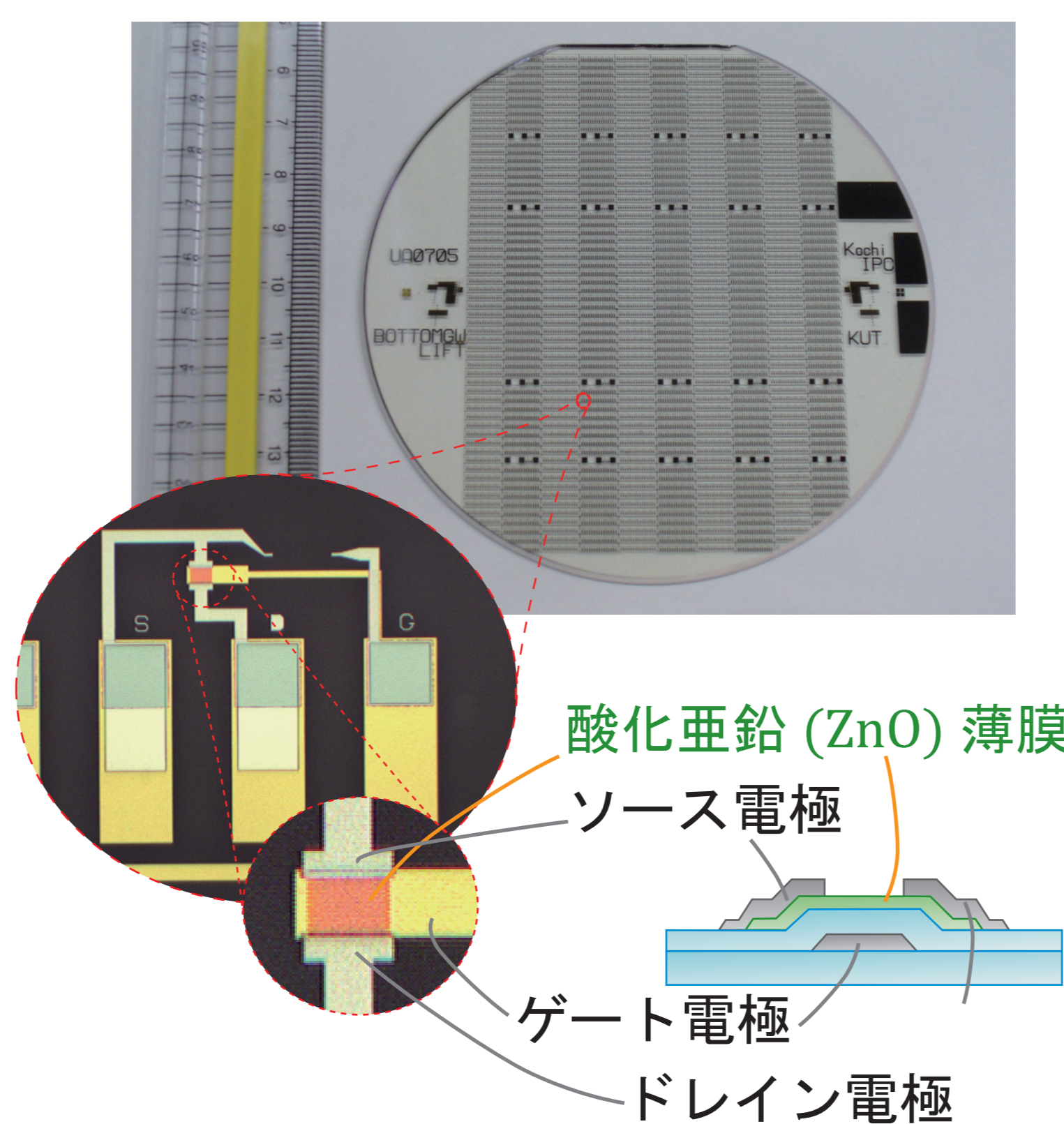
デバイスとして

ボトムゲート型酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜トランジスタ (TFT) を作製して評価した。

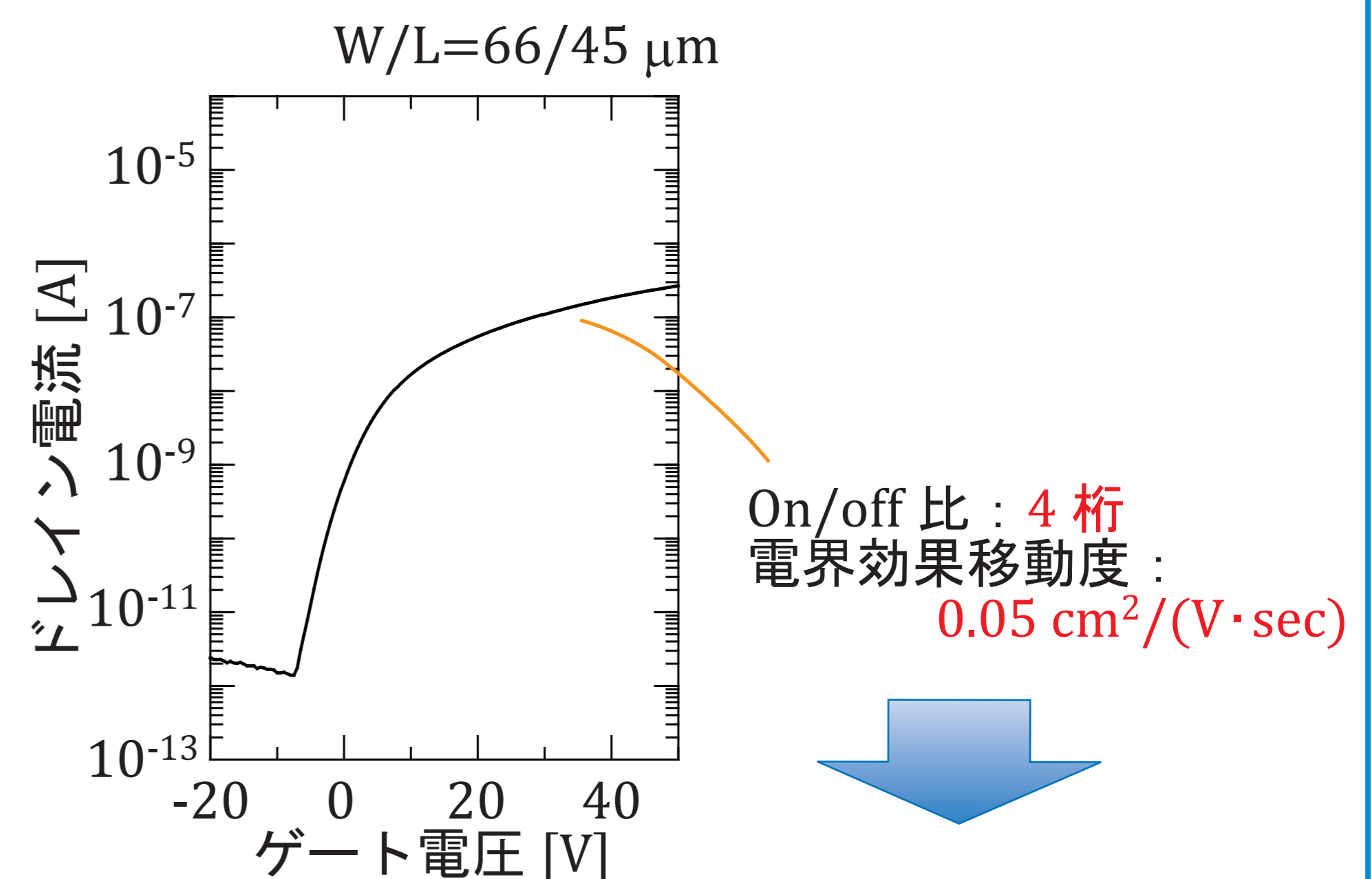
作製工程

- (1) ゲート電極形成
Cr: 50 nm (SPT法) 150°C
基板 (ガラス) 電極 (Cr)
- (2) ゲート絶縁膜形成
SiO₂: 150 nm (CVD法) 350°C
絶縁膜 (SiO₂)
- (3) チャンネル層形成
ZnO: 20 ~ 50 nm
(ミストデポジション法) 200°C, 300°C
活性層 (半導体 ZnO)
- (4) ソース・ドレイン電極形成
Cr: 50 nm (SPT法) RT
電極 (Cr)

作製した ZnO TFT



Mist ZnO TFT の特性



- ・ミストデポジション法 (非真空系プロセス) を用いて酸化亜鉛薄膜トランジスタ (ZnO TFT) を作製した。
- ・駆動を確認した。
- ・改善の余地はあり。

支援 京都環境ナノクラスター



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

公立大学法人 高知工科大学 ナノデバイス研究所
助教 川原村 敏幸

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185
電話 : 0887-57-2747

E-mail:kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

ミストデポジション法の開発

—酸化マグネシウム (MgO) 薄膜の作製 1—

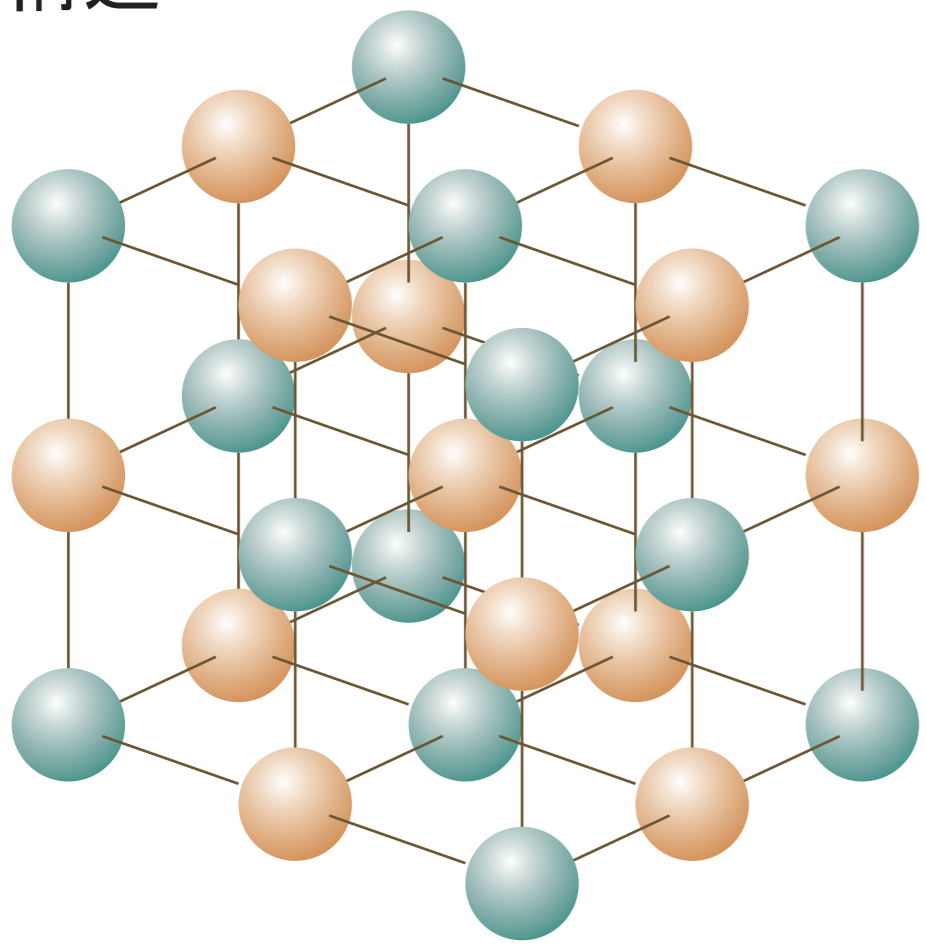
高知工科大学 ナノデバイス研究所 所長・教授 平尾 孝
 助教 川原村 敏幸

酸化マグネシウム (MgO) とは

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 ³)	3.58
結晶構造 (personal symbol)	NaCl
(Space group)	cF8
格子長 (Å)	225, Fm $\bar{3}$ m
融点 (°C)	4.203
沸点 (°C)	2826
屈折率	3600
誘電率	1.72
熱膨張係数 (K ⁻¹)	9.85
透過波長域 (nm)	13.8 × 10 ⁻⁶
バンドギャップ (eV)	250 - 8500
二次電子放出係数	7.83
	0.25-0.5

結晶構造



MgO の活用途

ディスプレイなどの保護膜

- ・非常にスパッタされにくく、プラズマ耐性が高い。
- ・紫外～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により、基板界面～膜表面に向かって屈折率を変化可能。
- ・広いバンドギャップを持つ。

既存製膜手法

物理気相成長法 (PVD)

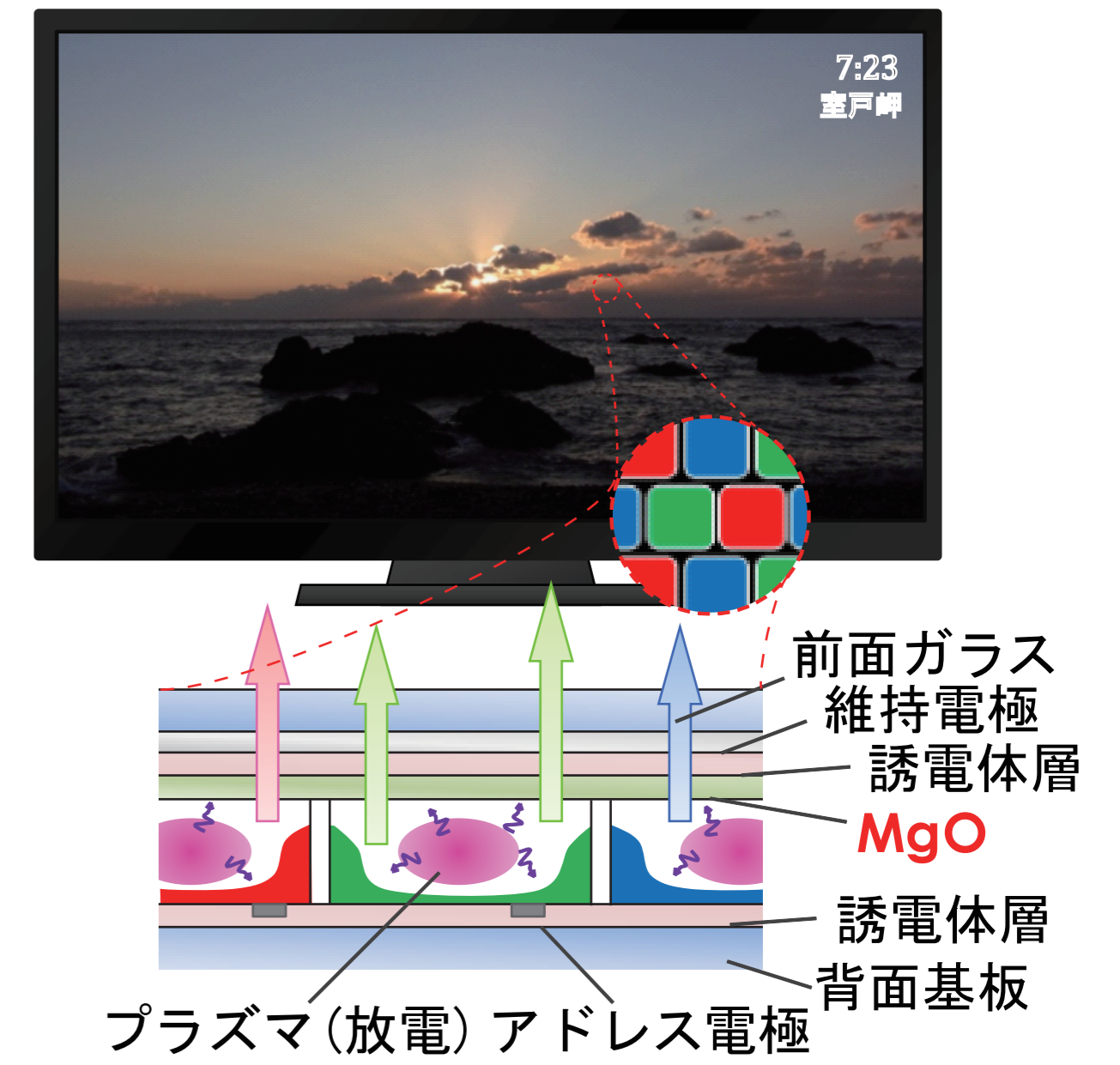
- EB 蒸着 [M.O.Aboelfotoh, JAP 48 (1977) 2910]
- RF スパッタリング (RF-SPT) [P.Vuoristo, JVST A, 4 (1986) 2932]
- イオンビームスパッタリング [T.Ishihara, JCSJ 97 (1986) 771]
- 原子層成長法 (ALD) [R.Huang, APL 61 (1992) 1450]
- 分子線成長法 (MBE) [S.Yadavalli, Phys. Rev. B 41 (1990) 7961]
- イオンプレーティング [梶山博司, 信学技報 EID2000-248, (2001)]

化学気相成長法 (CVD)

- 有機金属化学気相成長法 (MOCVD) [T.Okada, JJAP 47 (2008) 1699]
- プラズマ有機金属化学気相成長法 (PE-MOCVD) [E.Fujii, JJAP 33 (1994) 6331]

- ・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！

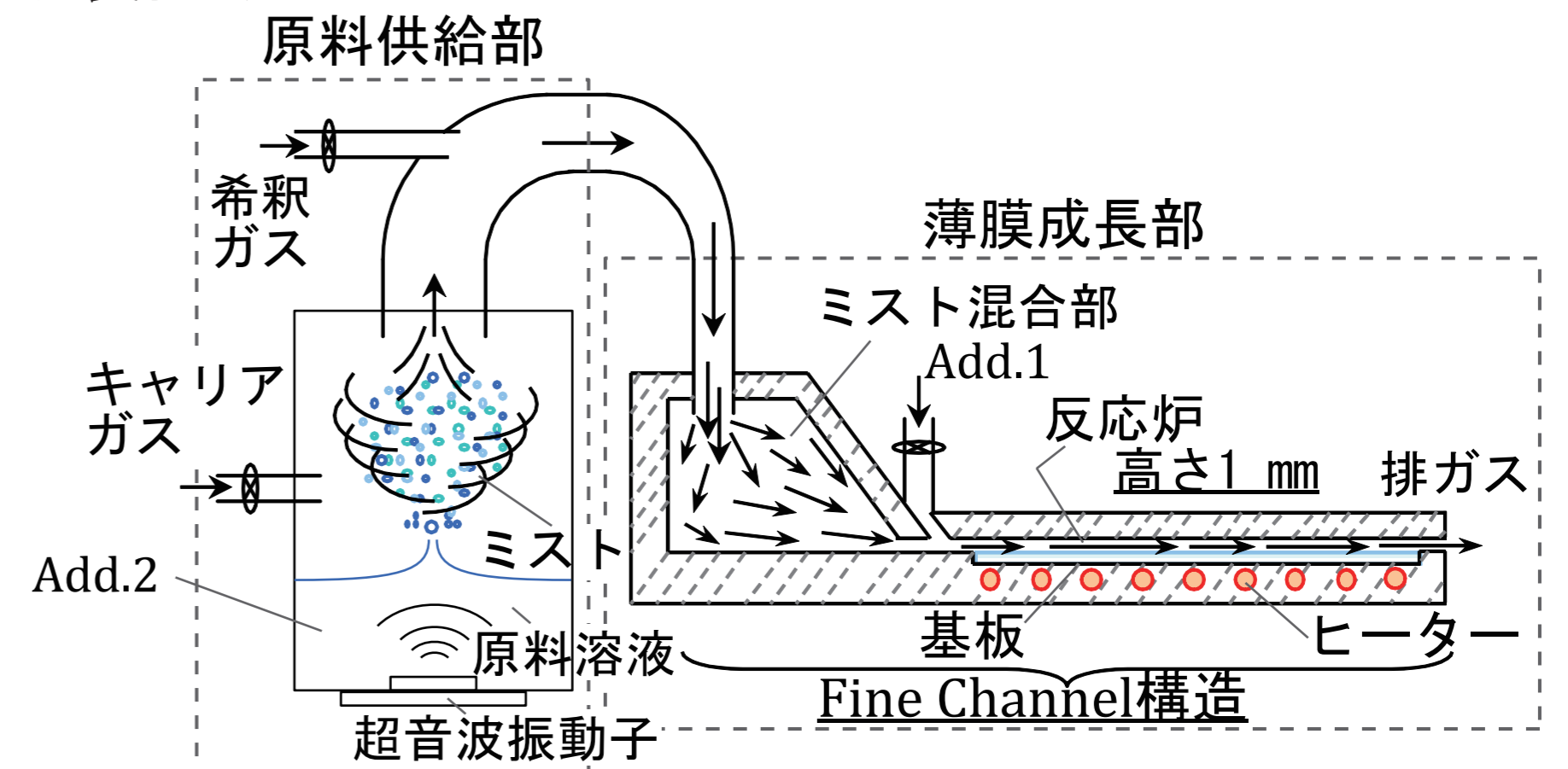


作製条件 & 装置

作製装置タイプ	: ファインチャンネル (FC)
溶質	: マグネシウムアセチルアセトナート (MgAcac ₂)* ²
溶媒 1	: メタノール (MeOH)* ³
溶媒 2	: 純水
溶媒混合比	: 9:1 (溶媒 1:2)
溶液濃度	: 0.020 mol/L
支援剤	: Add.1, Add.2
成長時間	: 20 min
基板温度	: 250-500°C (50°C間隔)
基板	: 青板硝子* ⁴
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* ¹ 振動数	: 2.4 MHz
個数	: 2
電圧・電流	: 24 V・0.625 A

*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 水戸理化ガラス製

実験装置概略図



簡易型卓上
 ファインチャンネル(FC)式
 ミストデポジション(MD)装置

支援 財団法人 放送文化基金, 京都環境ナノクラスター



高知工科大学
 KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

公立大学法人 高知工科大学 ナノデバイス研究所
 助教 川原村 敏幸

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185
 電話: 0887-57-2747

E-mail: kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

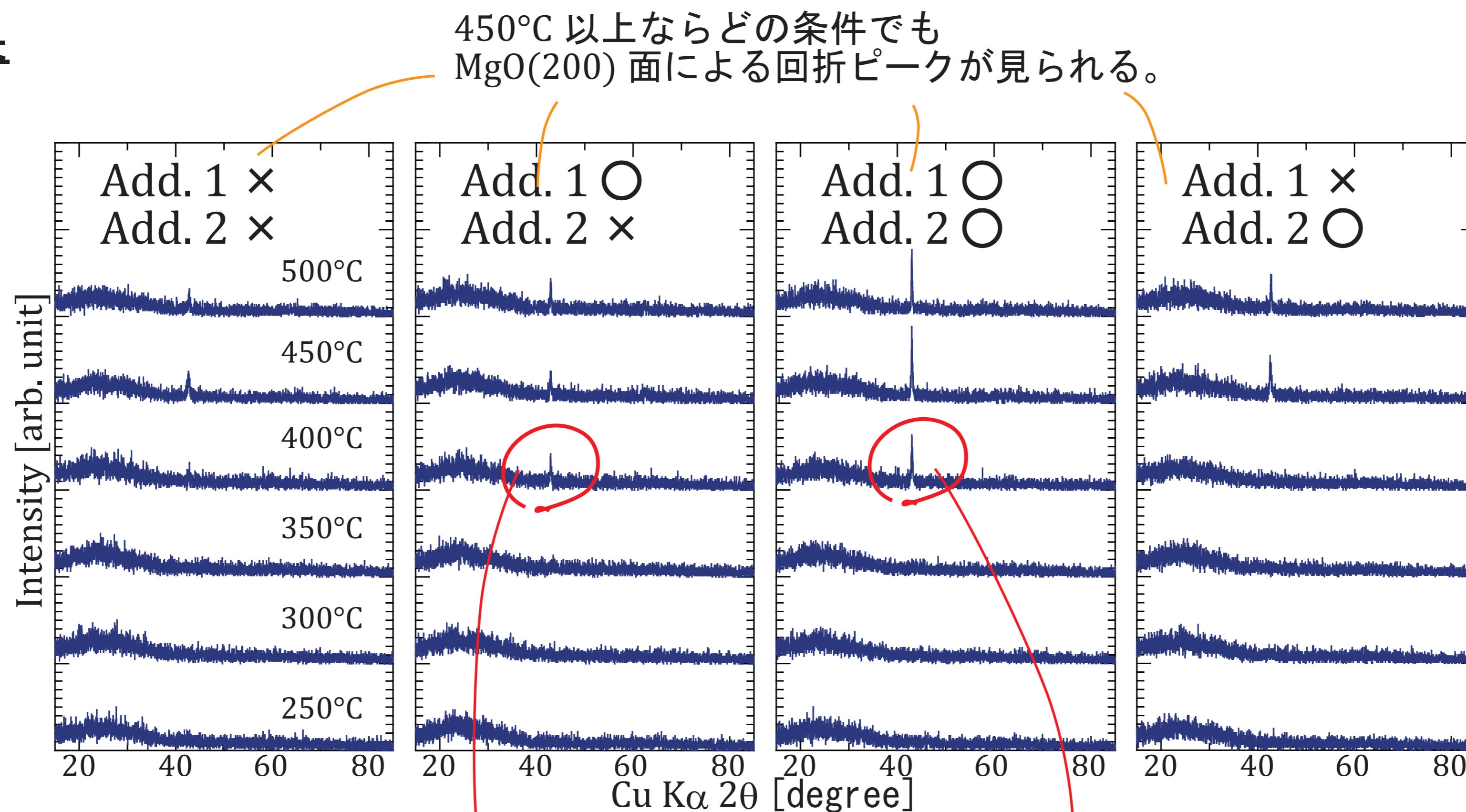
ミストデポジション法の開発

—酸化マグネシウム (MgO) 薄膜の作製 2—

高知工科大学 ナノデバイス研究所 所長・教授 平尾 孝
 助教 川原村 敏幸

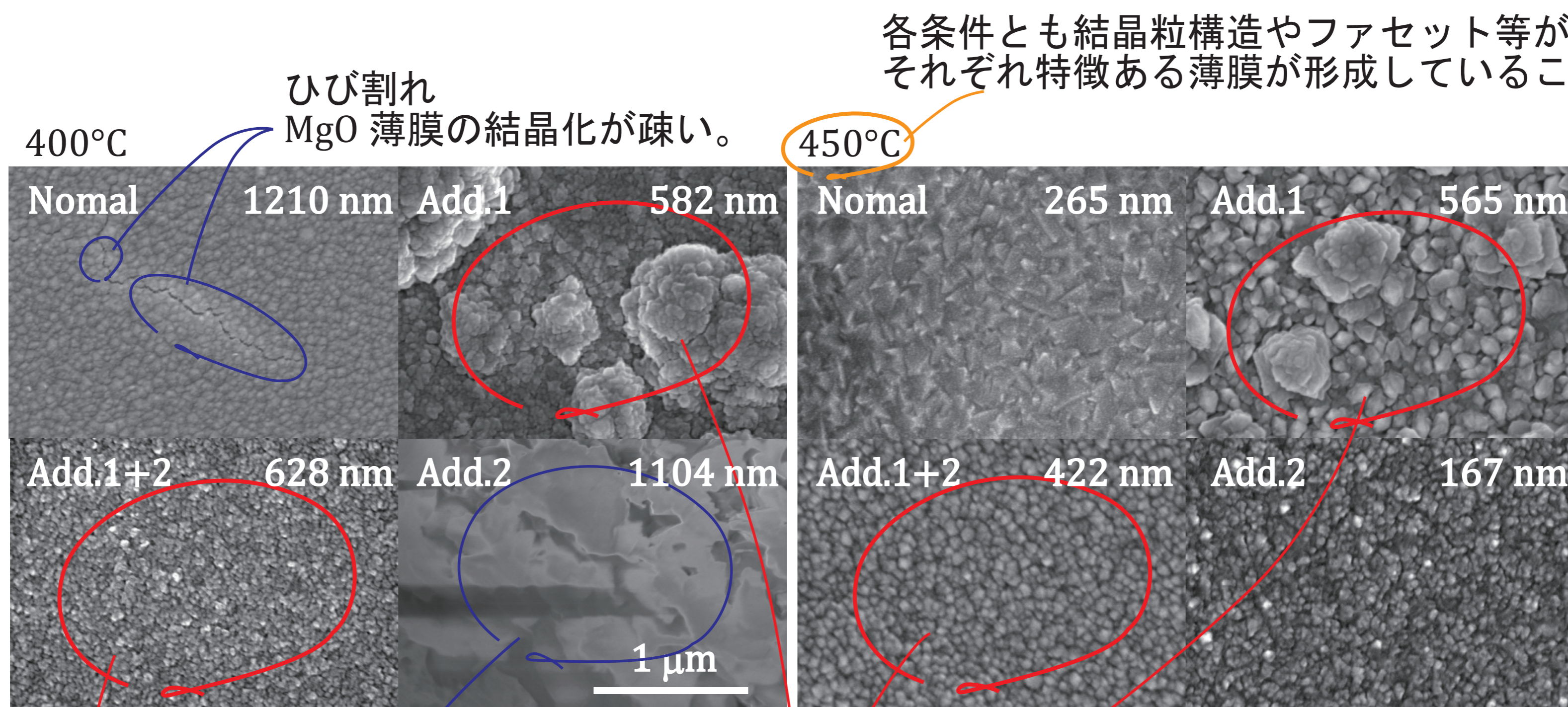
ミストデポジション法で作製した酸化マグネシウム (MgO) 薄膜

XRD 測定結果



Add.1 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。
 Add.2 支援によりさらに良い結晶性を得られる。

SEM 測定結果



特徴のある結晶粒構造が見られない。

どちらの温度でも結晶粒構造が見られる。
 特に、Add.1 と Add.2 の両支援の場合は、表面が非常に滑らかで、均一な結晶粒が見られる。

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。
- ・ Add.1 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。
- ・ Add.2 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。

特許出願済

支援 財団法人 放送文化基金，京都環境ナノクラスター



高知工科大学
 KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

公立大学法人 高知工科大学 ナノデバイス研究所
 助教 川原村 敏幸

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

電話：0887-57-2747

E-mail:kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

ミストデポジション法の開発


— 原理 供給系 —

高知工科大学 ナノデバイス研究所 所長・教授 平尾 孝
 助教 川原村 敏幸

大気圧下薄膜成長手法を開発するためには。

化学気相成長(Cheical Vapor Deposition)法において原料は、供給時には安定で、反応時には高活性な材料が理想的であるが、実際にはそのような原料は存在しない。真空下の薄膜作製法で用いる原料は活性力の強い材料であり、大気圧下での薄膜成長法に用いるのは難しい。一方で安定な原料は、大気圧下では固体であり、搬送が困難である。そこで、材料を溶解して液滴にして反応炉に供給する、溶液手法がとられる。スプレー法が最も代表的な手法である。

各種液滴生成技術とその比較




冷えて凝結した液滴
 水蒸気

注意：熱い

- 揮発成分、不揮発成分を分離できる。(蒸留)
- 加熱が必要。
- 液滴サイズ制御の機構は別に必要。



	液滴サイズ [μm]	液滴量 [L]	標準偏差	噴霧直後の 速度の有無
加圧式	> 10	数p	—	○
加圧式 + 分級	0.7 - 6	数百a ~ 数p	≈ 1.5	○
回転ディスク式	3 - 150	数十f ~ 数p	≈ 1.1	○
超音波式	1-10	数百a ~ 数p	≈ 1.5	×
ピエゾ式	10 ~	数p ~	—	○
サーマル式	10 ~	数p ~	—	○
静電式	0.3-4	数十a ~ 数十f	—	×
スチーム式	5 ~ 1000	数十f ~ 数m	—	○

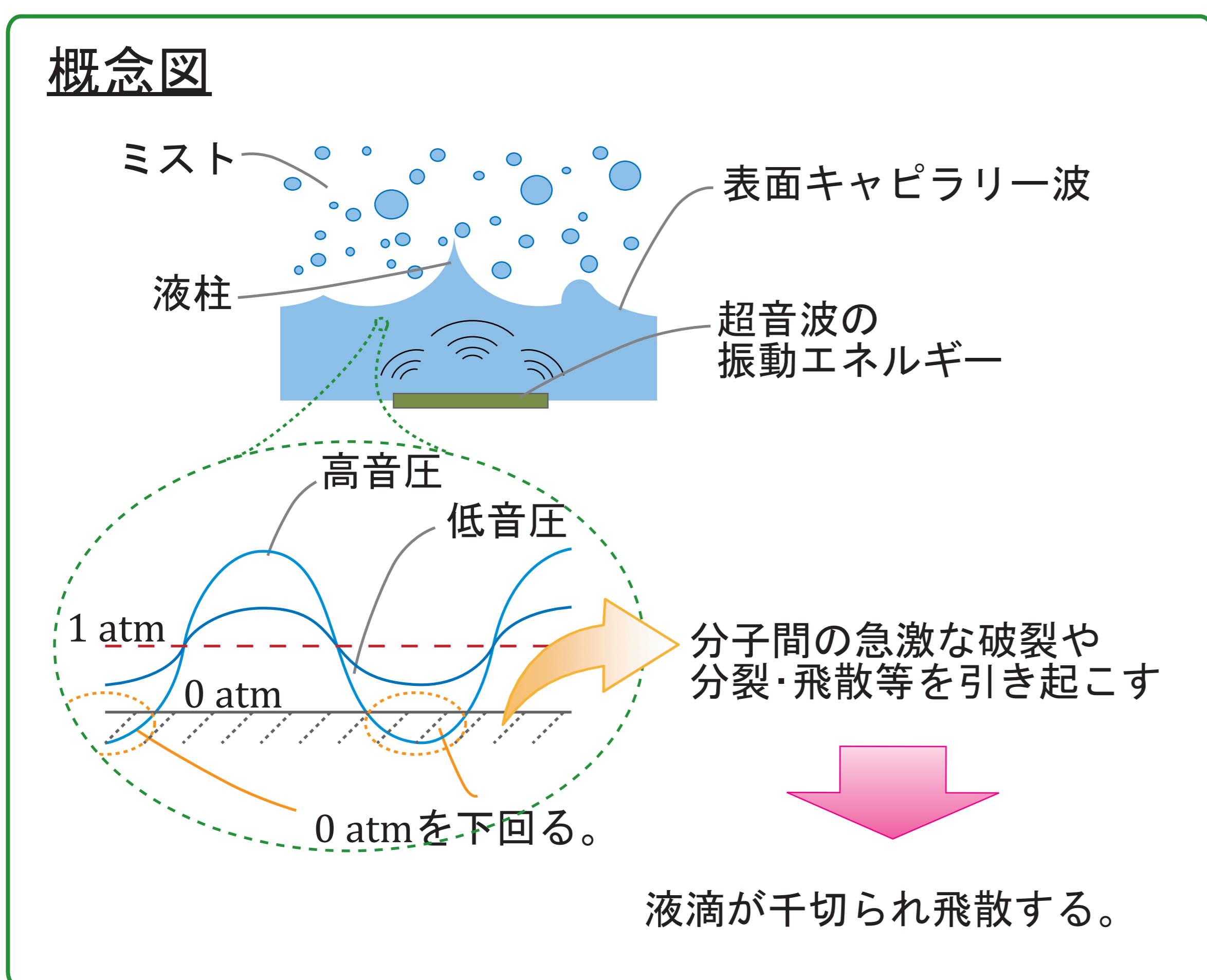


液を物理的に
微小液滴化

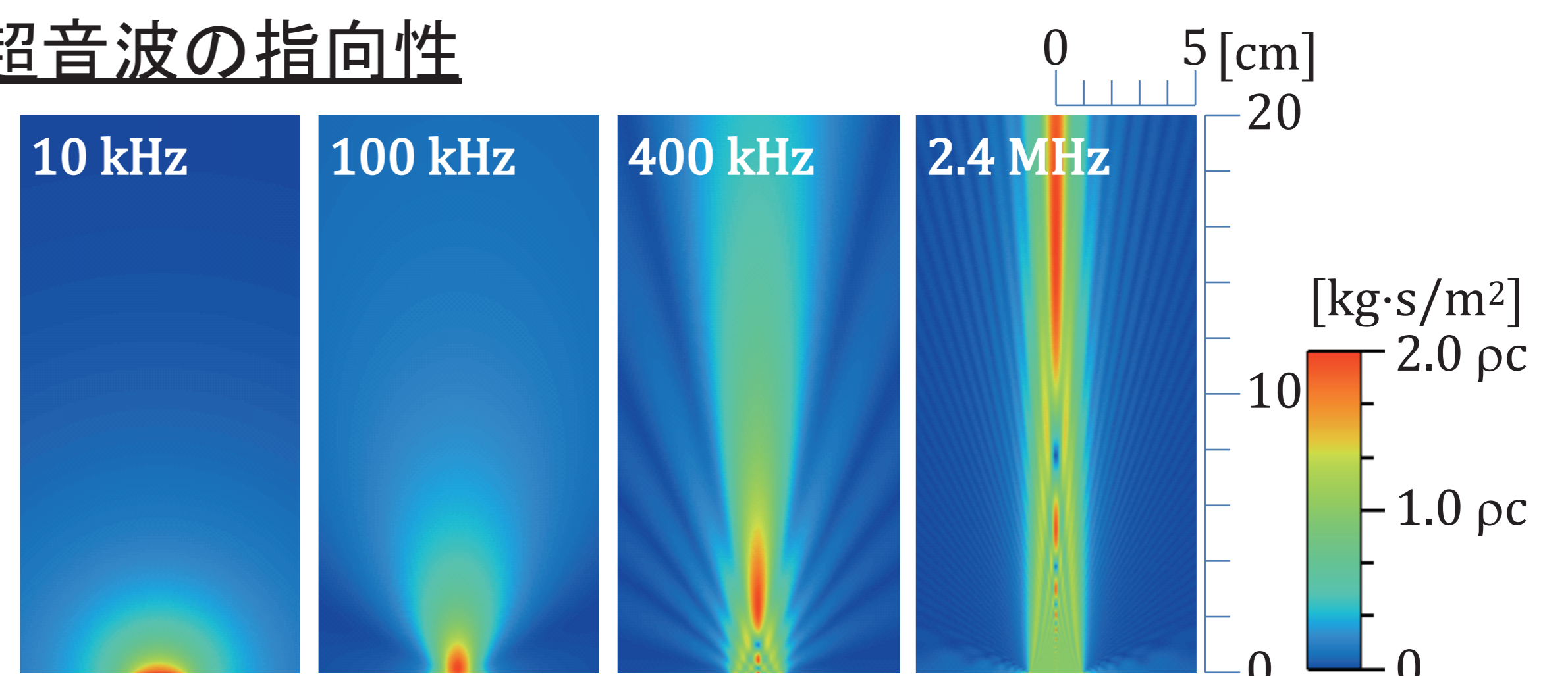
注意：ウィルス・微生物なども混入

- 液、固(微粒子)を同時に霧化可能。
- 液体の温度を一定にできる。
- 液滴サイズの制御が可能。

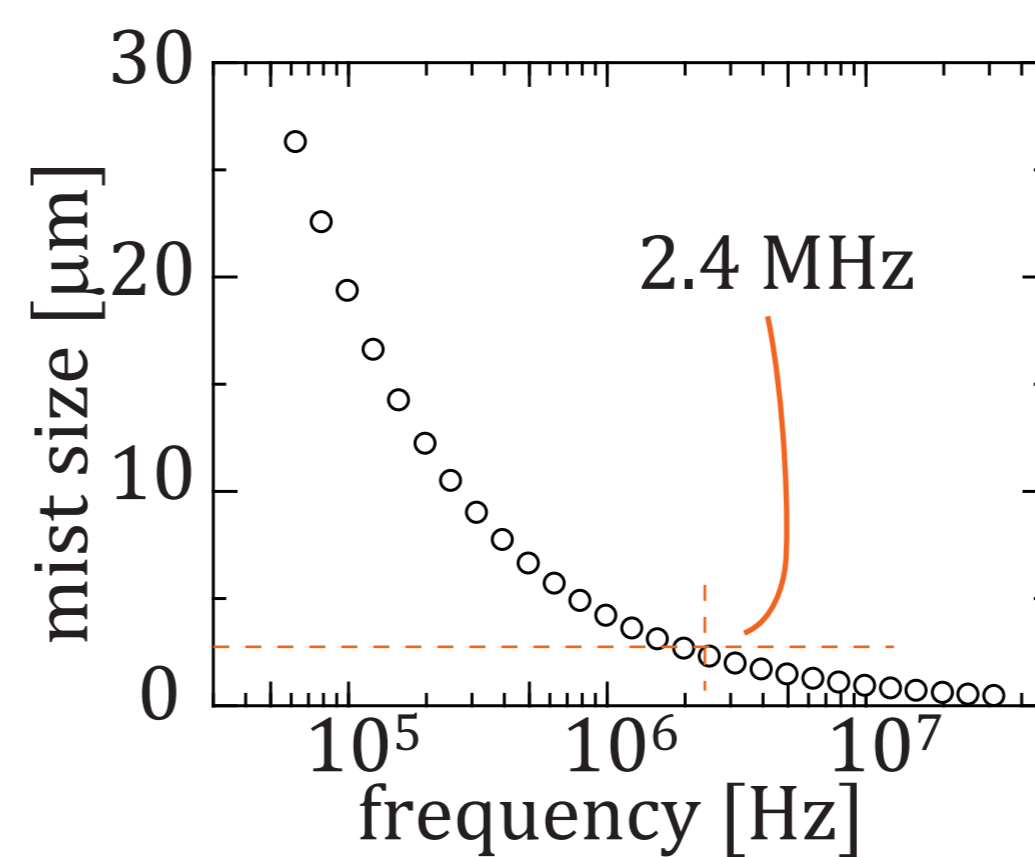
超音波噴霧



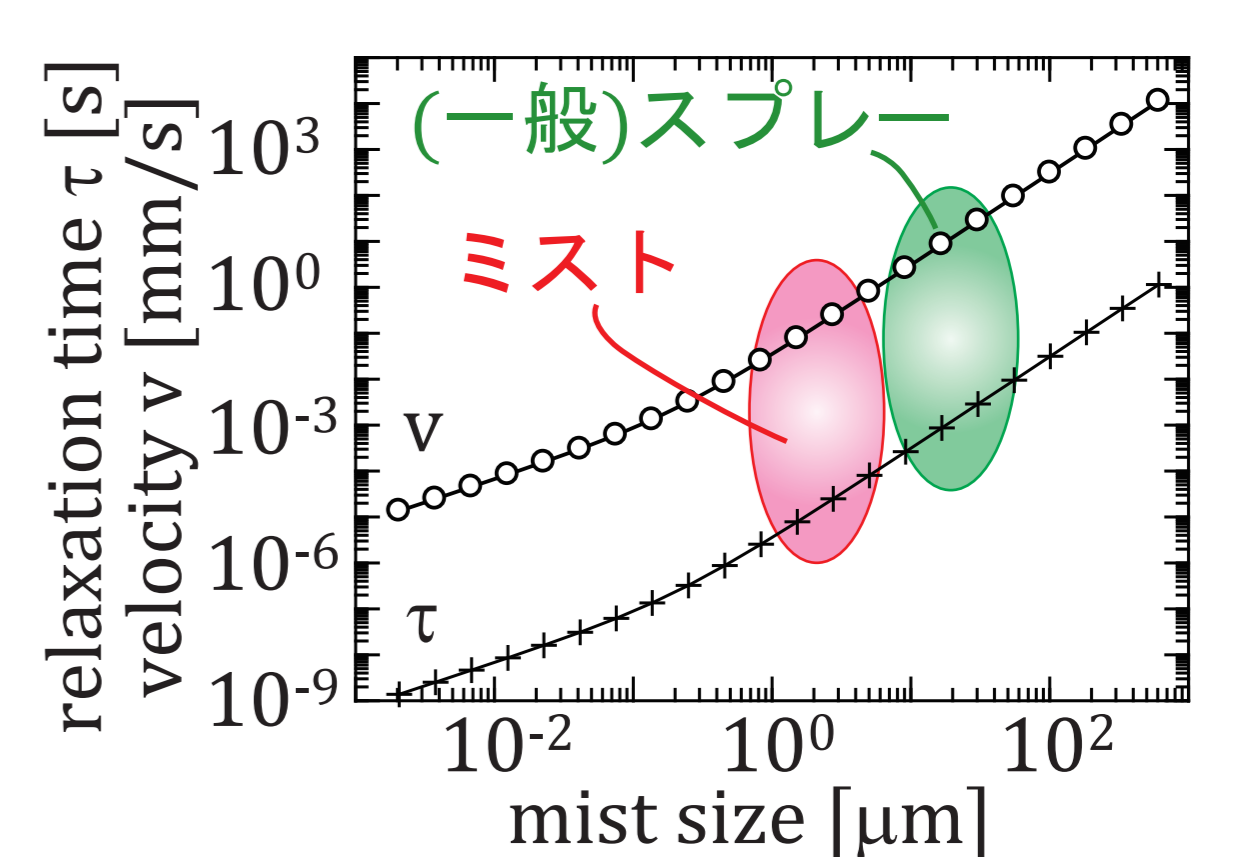
超音波の指向性



周波数と液滴サイズ



液滴の落下速度と滞留時間



これらの原理・技術を応用して、使い勝手の良い超音波噴霧器を開発した。



高知工科大学
 KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

公立大学法人 高知工科大学 ナノデバイス研究所
 助教 川原村 敏幸

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

電話：0887-57-2747

E-mail:kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

ミストデポジション法の開発

— 原理 反応系 —

高知工科大学 ナノデバイス研究所 所長・教授 平尾 孝
助教 川原村 敏幸

液を用いた薄膜作製手法

液を用いた薄膜作製手法は、大別すると2種類存在する。

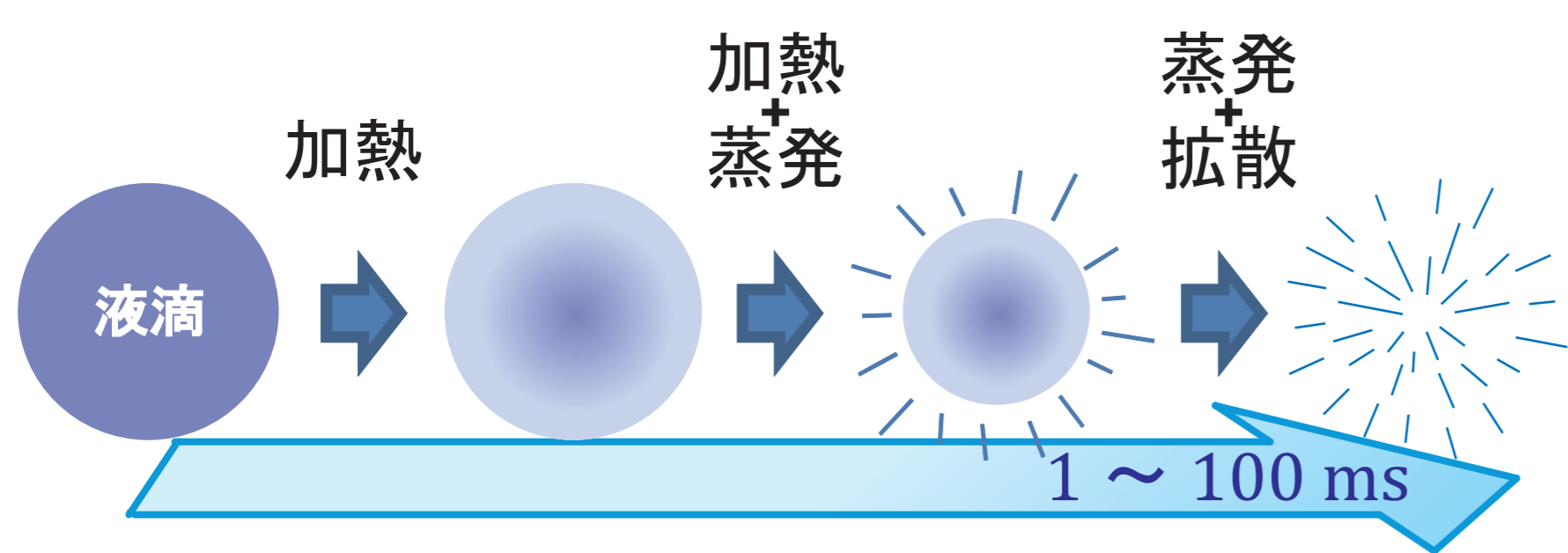
- 1) 原料を液のまま基板に付着させ、熱分解させる手法
- 2) 一度原料を気化させ、基板上で熱分解させる手法

前者は反応速度が非常に速いが、ムラや膜内歪みが生じやすく、後者はその逆になる。一般には、前者は有機薄膜に適しており、後者は無機薄膜に適していると言える。

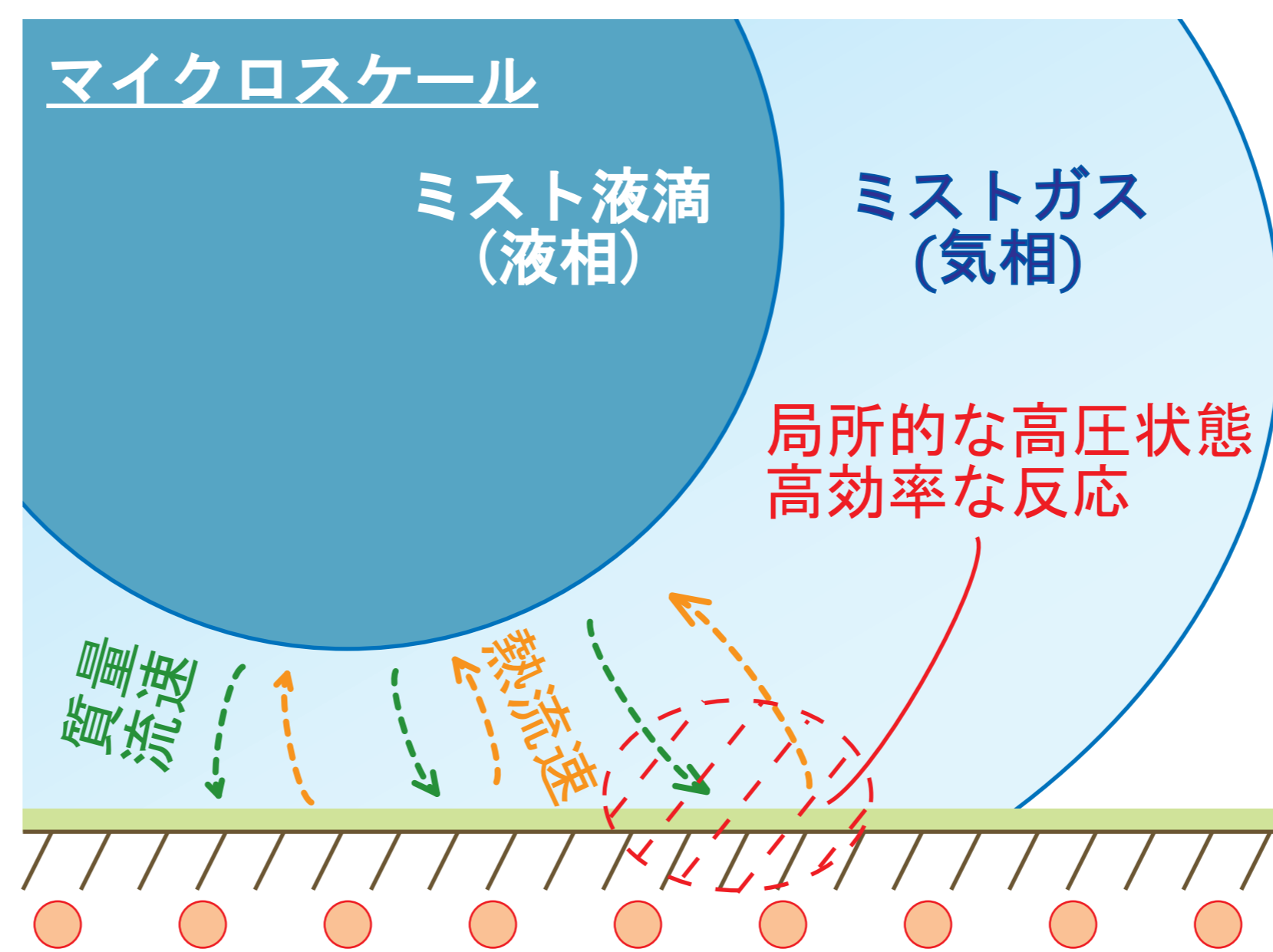
本学ではこれまでの研究により、金属酸化物薄膜作製時におけるミストデポジション法の反応系について一つの見解を得た。

液滴に関する反応系

気相中での液滴の挙動



基板近傍での液滴の挙動



加熱基板上ではミスト液滴は瞬時にガス化し液滴が基板に付着せず気相に浮遊する。(ライデンフロスト現象)

J.G. Leidenfrost, Duisburg on Rhine (1756)

液滴の熱収支

液滴の昇温に関わる熱収支式

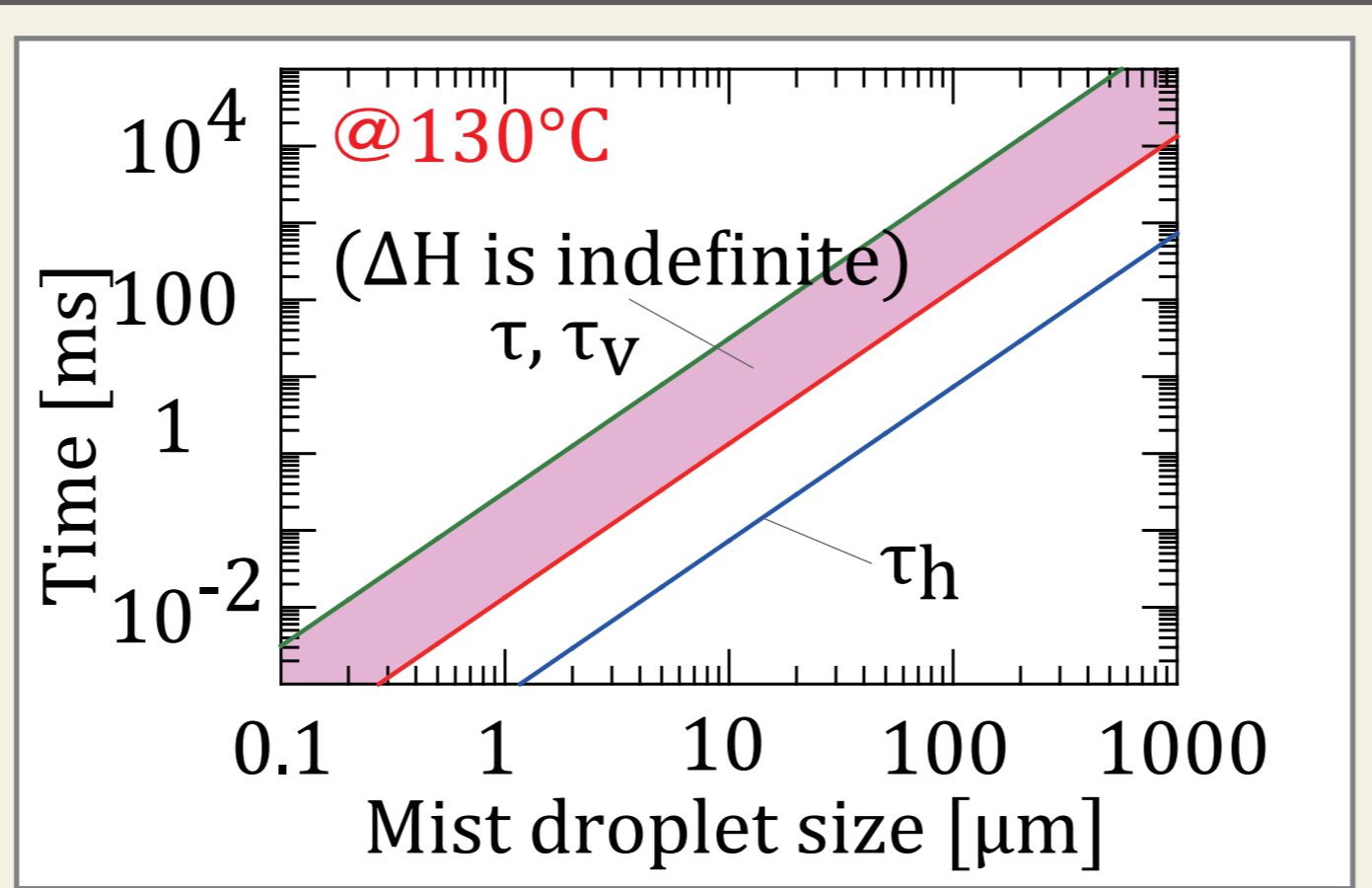
$$C_d \frac{\pi}{6} d_d^3 \rho_d dT_d = h \pi d_d^2 (T_{air} - T_d) dt,$$

$$\tau_h = \frac{C_d \rho_d d_d^2}{12k} \ln \frac{T_{air} - T_{d,0}}{T_{air} - T_{d,b}}$$

液滴の蒸発に関わる熱収支式

$$-d \left(\frac{\pi}{6} d_d^3 \rho_d \Delta H \right) = h \pi d_d^2 (T_{air} - T_{d,b}) dt,$$

$$\tau_v = \frac{d_d^2}{K_0}, K_0 = \frac{8D_{AB} p_{v,S}}{\rho_d R_v T_m} = \frac{8k}{\rho_d \Delta H} (T_{air} - T_{d,b})$$



ミストデポジション法の重要な特徴

液滴が速度を持たない。
気化した原料による反応。
液滴が基板上で浮遊。

ミストデポジションの最大の利点

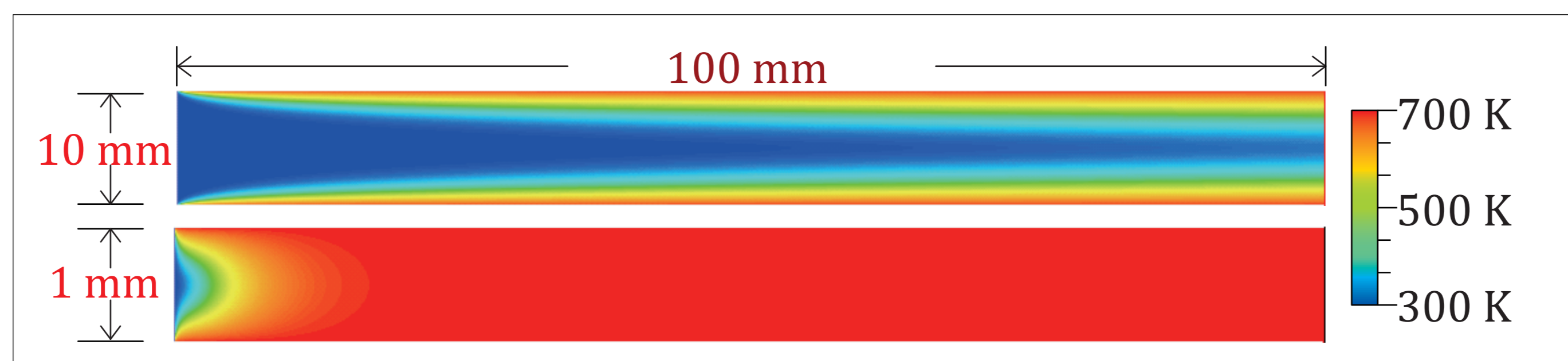
安易な原料供給制御。
均質膜の作製。
マイクロサイズの分散型原料供給。

液滴の昇温時間は非常に短いですが、液滴の蒸発時間は、気化熱の大きさや蒸気の熱伝達係数の低さなどのため、非常に長くなる。

ミスト液滴を効率よく昇温させる手法

特開：川原村 他, 2005-307238, 2007-138230, 2007-254869

雰囲気や液滴の温度を均一化させるための手法として、ファインチャネル (FC) の利用するという手法がある。計算結果によれば、1 mm 程度の流路にすると非常に効率よく昇温することが分かった。



計算条件
壁面温度：700K
流体：N2
流速：3 m/s
チャンネル奥行：150 mm.

これらの原理・技術を応用して、薄膜成長装置を開発した。



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

公立大学法人 高知工科大学 ナノデバイス研究所
助教 川原村 敏幸

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185
電話：0887-57-2747

E-mail:kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

ミストデポジション法の開発

— 装置 —

高知工科大学 ナノデバイス研究所 所長・教授 平尾 孝
助教 川原村 敏幸

原料供給器の開発

これまでの研究において、ミストデポジション法の原料供給器として超音波振動子を用いた超音波噴霧器を開発してきた。本研究所ではより使いやすく応用展開が可能なシステムを構築した。

超音波式噴霧器

Ultrasonic type Mist Generator (UMG)

UMG-2010-01-3b-A4

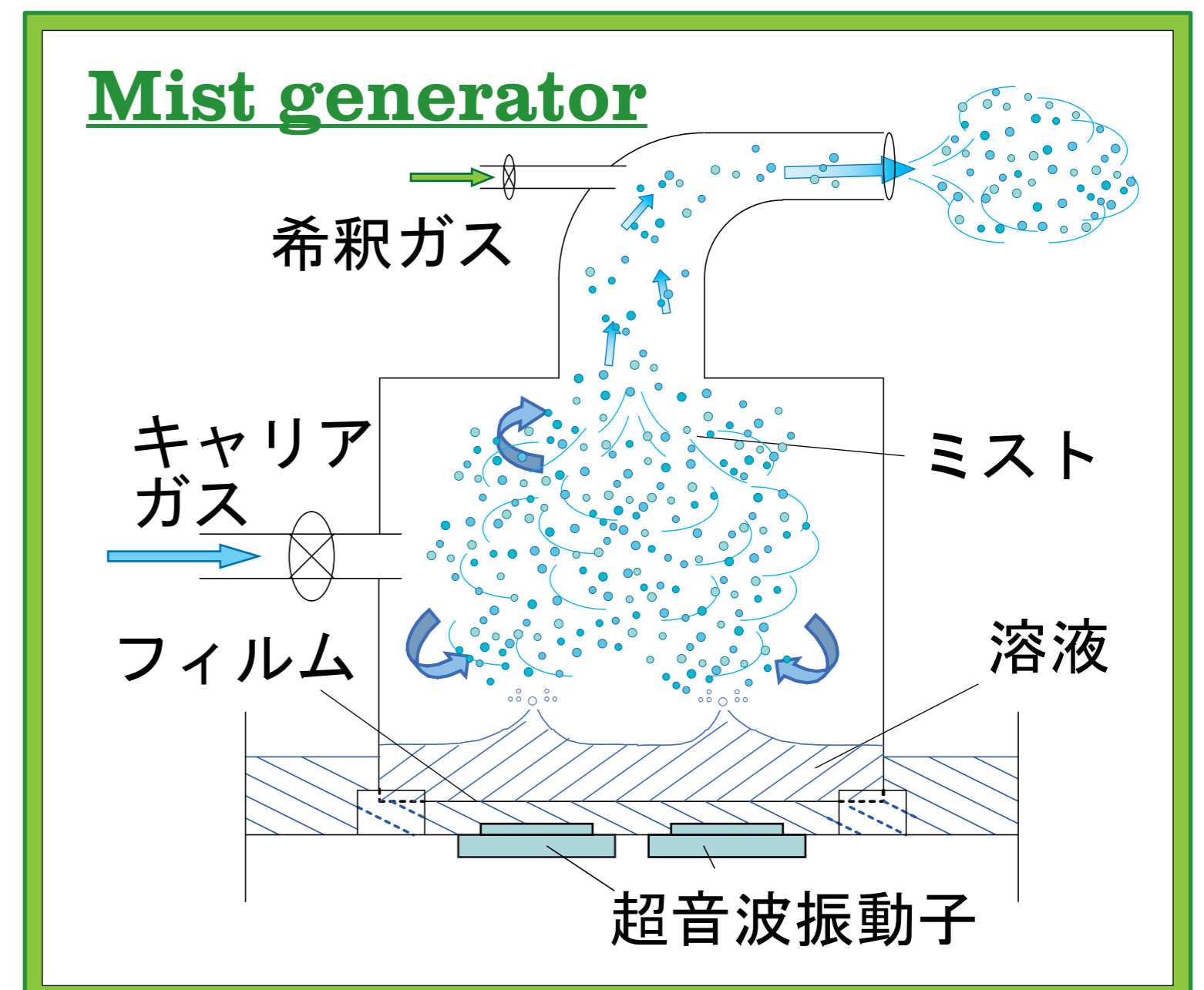
概念図

仕様

2.4MHz 超音波振動子
振動子増設可能 (2, 3 連式)
各種溶剤への耐性有り (酸, アルカリ, 有機)
コンパクト設計 - A4(210 mm × 297 mm) サイズ

性能

液滴サイズ: 5 μm
供給量: 1ml/(min・振動子)
液滴供給数: 2.5 億個 /s



支援 財団法人 池谷科学技術振興財団

反応器の開発

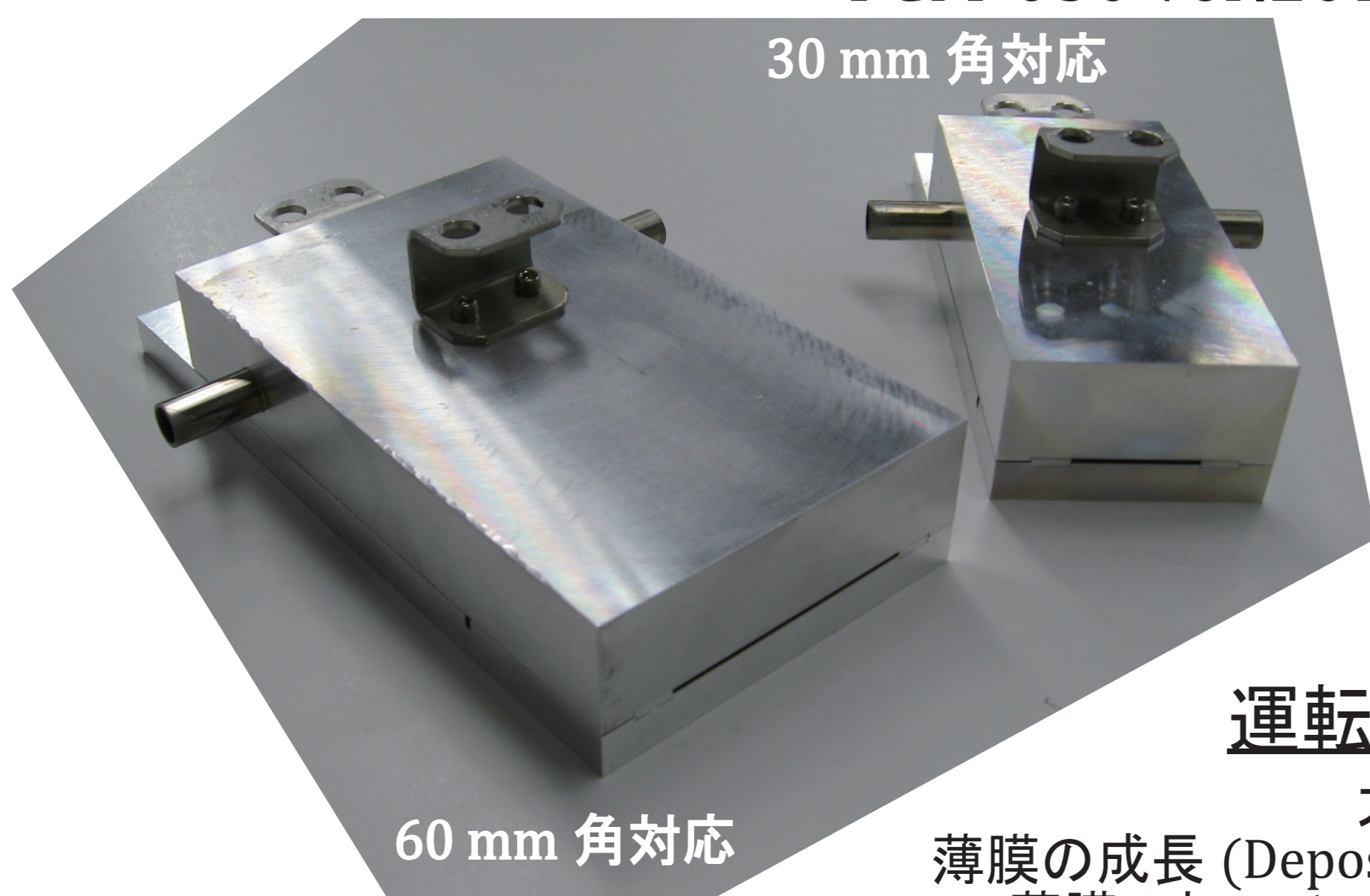
ミストデポジション法を用いて均質膜を効率よく作製する為には、ミスト化した原料ガスを整流・制御する必要がある。本研究所では、流体制御技術を駆使した2種類の反応器を開発した。研究用に、**使いやすく汎用性豊かな装置仕様**。

回分式

Fine Channel type Mist (FCM) system

FCM-030 ver.2010

30 mm 角対応



60 mm 角対応

FCM-060 ver.2010

30, 60, 100 mm ~ サイズ基板対応

運転仕様

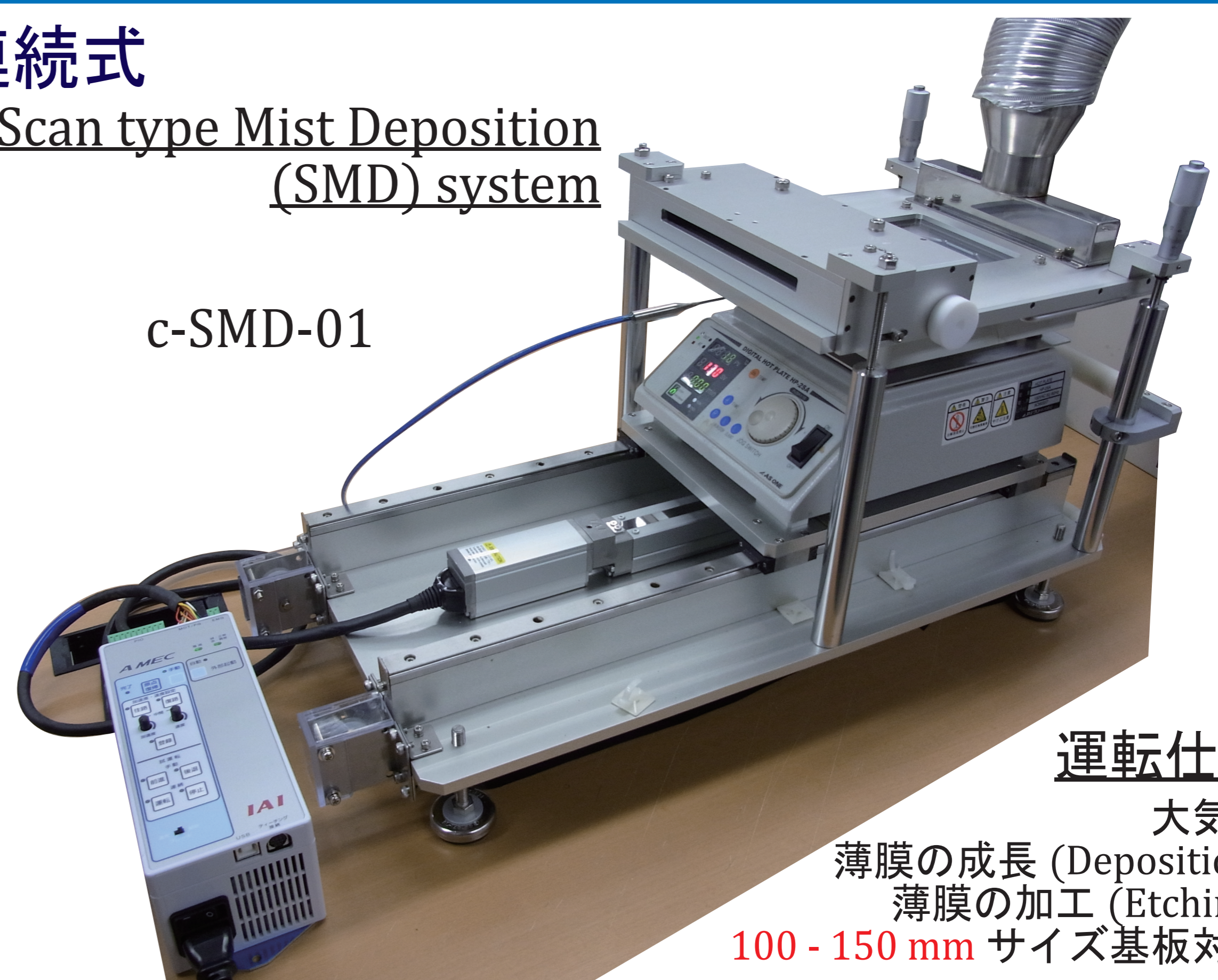
大気圧
薄膜の成長 (Deposition)
薄膜の加工 (Etching)

支援 科学研究費補助金

連続式

Scan type Mist Deposition (SMD) system

c-SMD-01



運転仕様

大気圧
薄膜の成長 (Deposition)
薄膜の加工 (Etching)

100 - 150 mm サイズ基板対応

支援 京都環境ナノクラスター



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

公立大学法人 高知工科大学 ナノデバイス研究所
助教 川原村 敏幸

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185
電話: 0887-57-2747

E-mail: kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp