

# ミスト CVD 法の開発

## — 特徴等 —

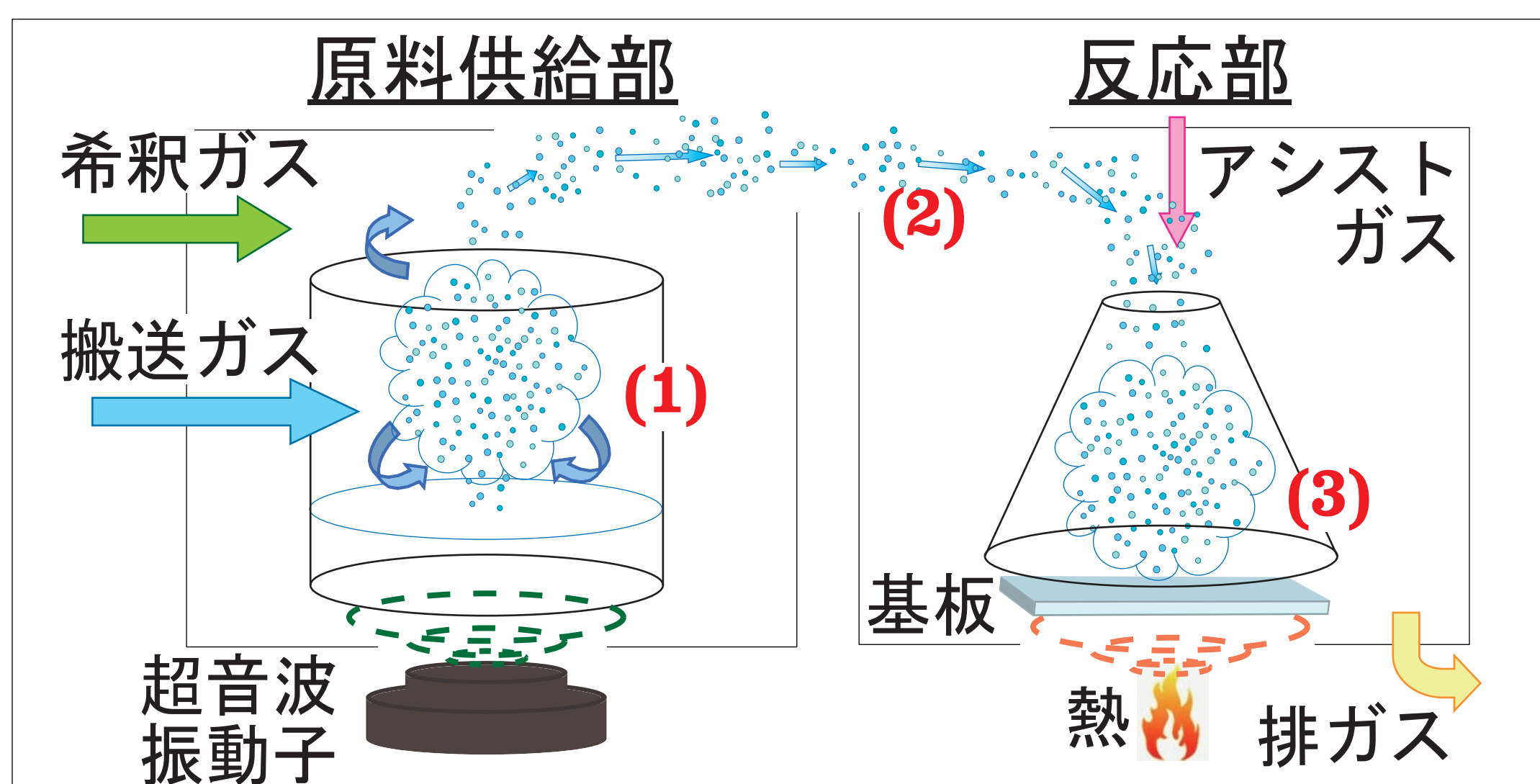
高知工科大学 ナノテクノロジー研究所 助教 川原村 敏幸

ミスト CVD 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 Chemical Vapor Deposition

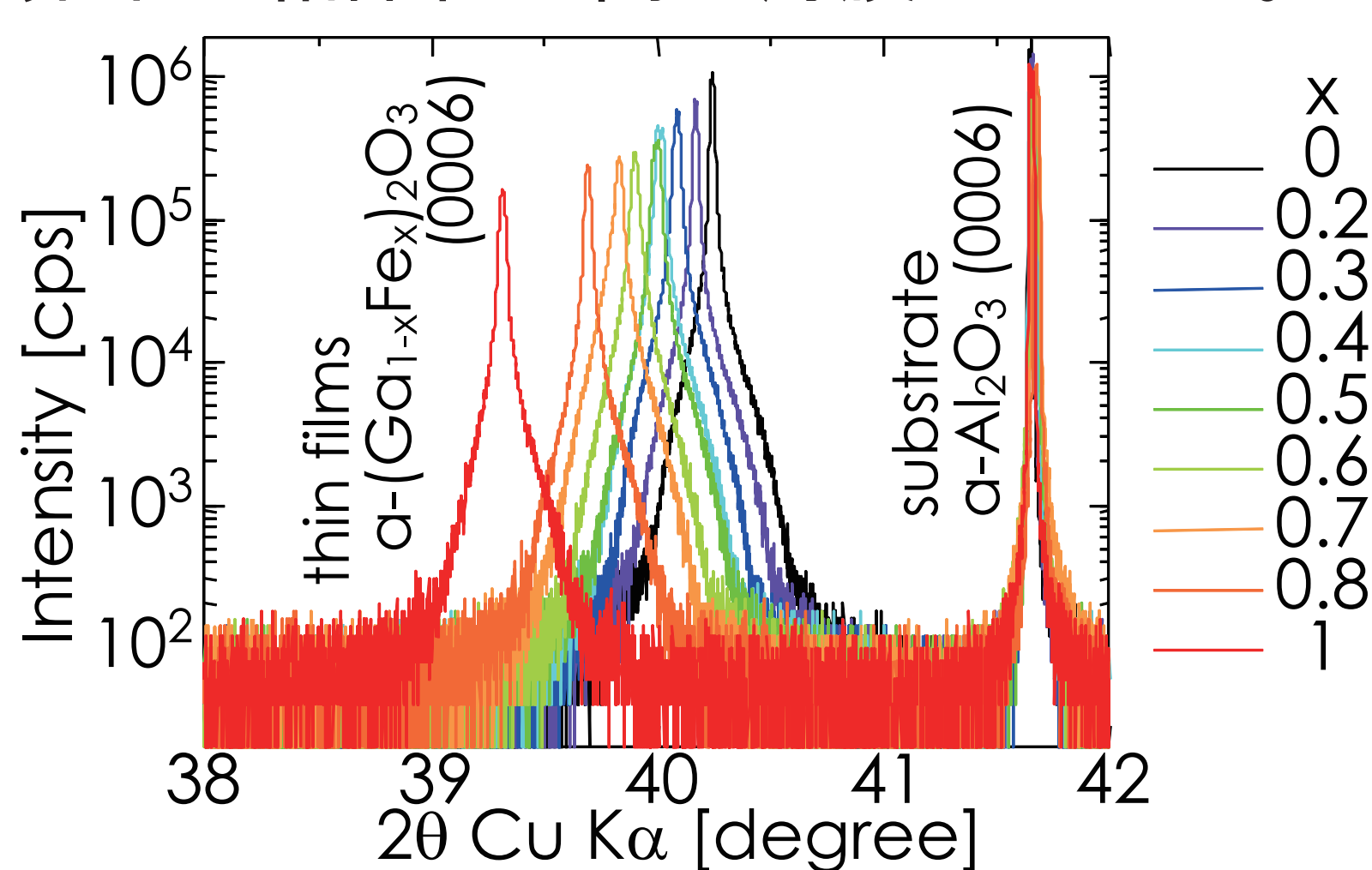
1. high Efficient
2. high COst performance
3. NO vacuum systems
4. Mist from many materials
5. Yield various films

### 作製可能膜とその特徴

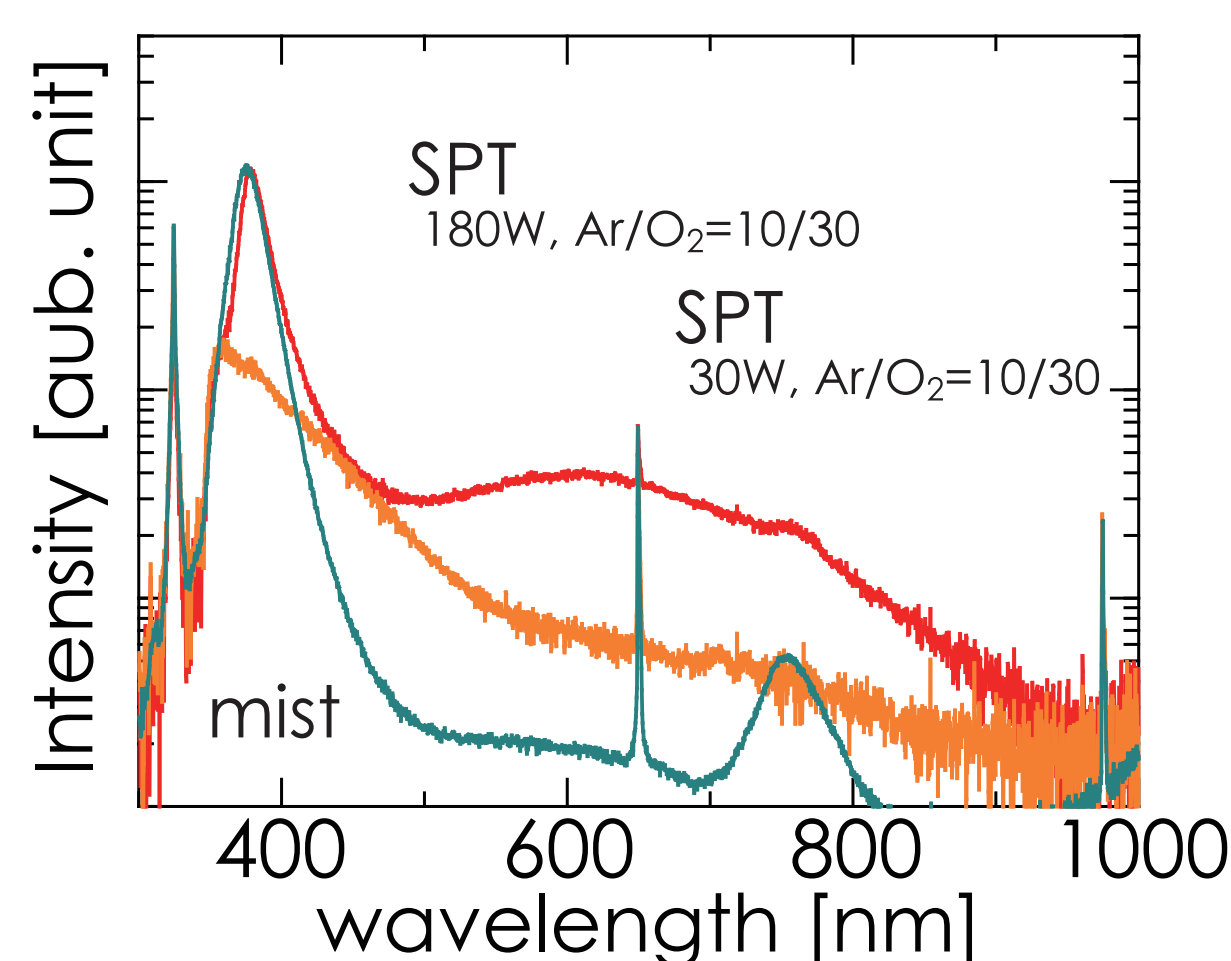
これまでに以下に示すような各種金属酸化物薄膜の作製に成功してきた。

酸化亜鉛 (ZnO) [1], 酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) [2], 酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [3],  
酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ), 酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ), 酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ),  
もしくはそれらに関連する金属酸化物薄膜。  
[1] T. Kawaharamura, S. Fujita, and et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol.47 pp.4669 (2008)  
[2] D. Shinohara and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.47 pp.7311 (2008)  
[3] K. Kaneko, S. Fujita, and et al., Appl. Phys. Express, Vol.2 pp.075501 (2009)

Case1,  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$  thin films  
非常に結晶性の高い薄膜ができる。



Case2, ZnO (Mist vs Sputtering)  
酸素欠陥の少ない薄膜を作製可能。



Case3, Uniformity  
各種整流機構を工夫して、均質な薄膜の作製が可能である。





# ミスト CVD 法の開発

## — 原理 反応系 —

高知工科大学 ナノテクノロジー研究所 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(Chemical 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。

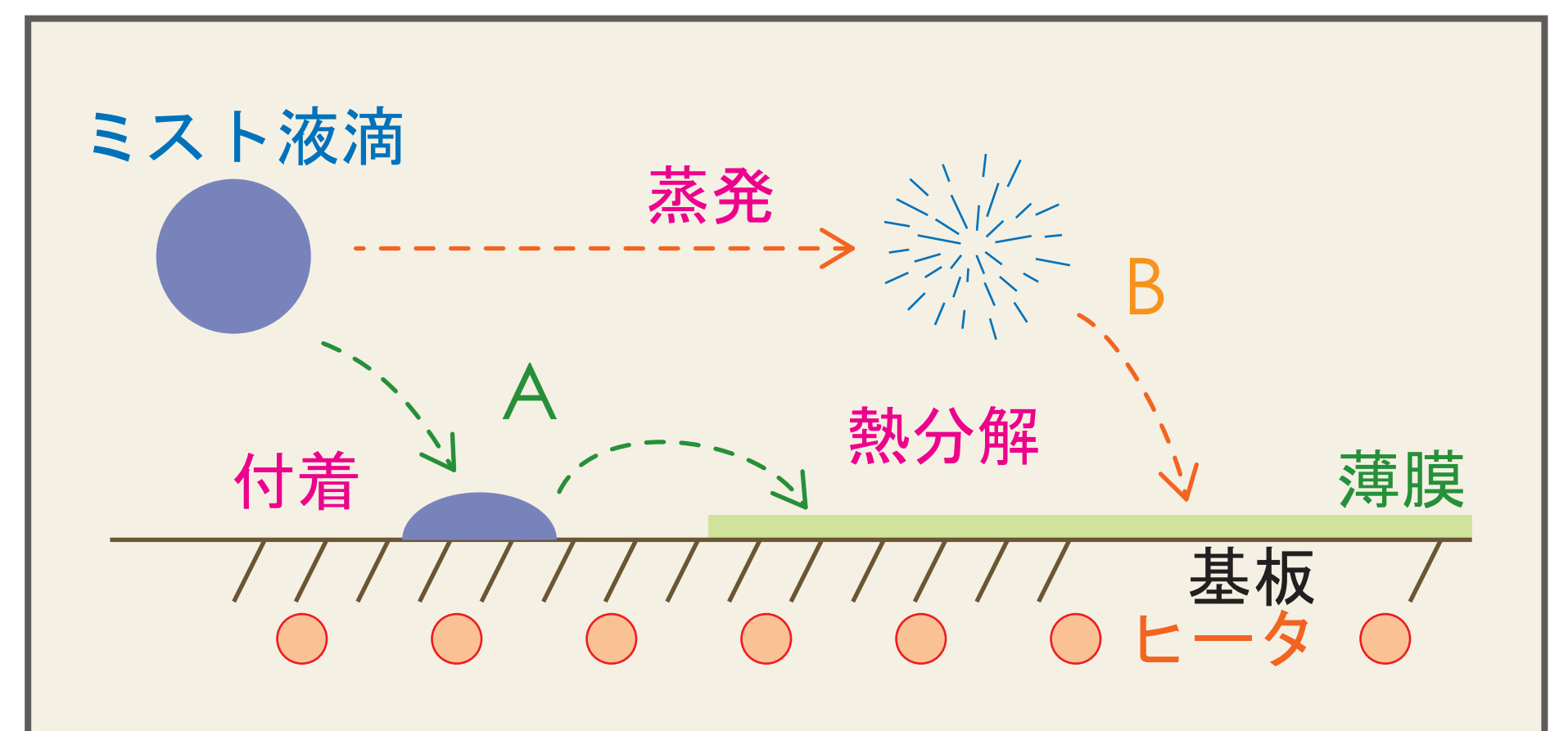
### 液を用いた薄膜作製手法

液を用いた薄膜作製手法は、大別すると2種類存在する。

A) 原料を液のまま基板に付着させ、熱分解させる手法

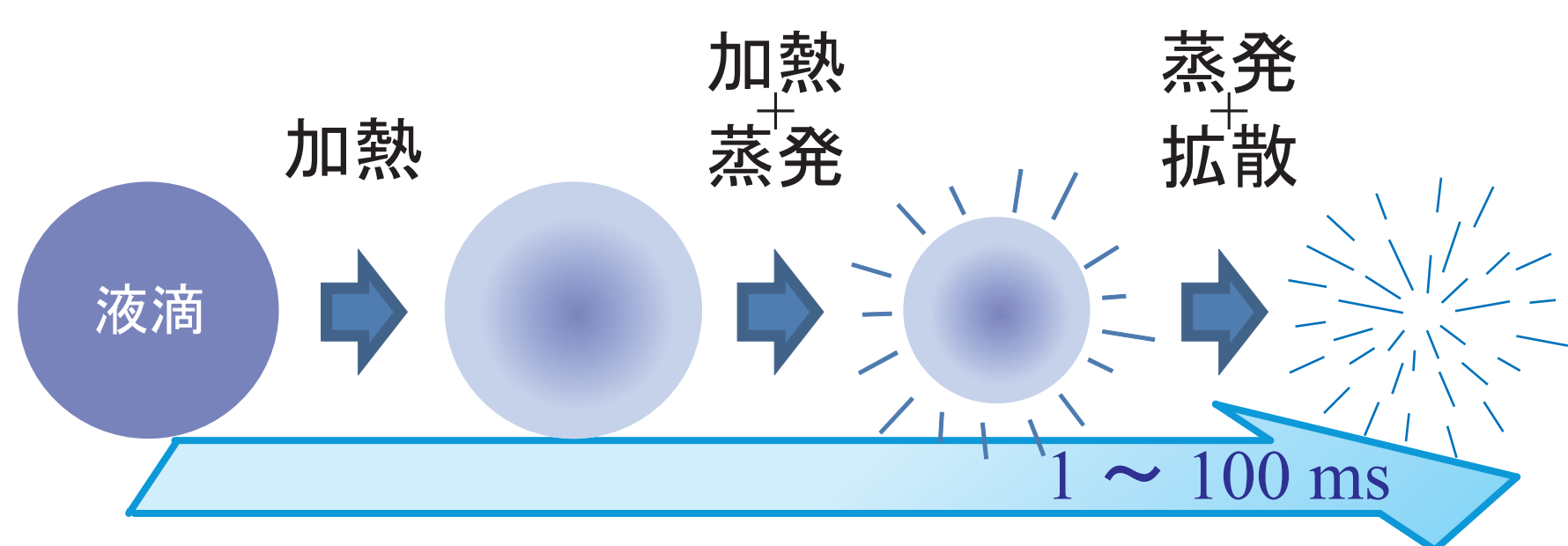
B) 一度原料を気化させ、基板上で熱分解させる手法

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CVD法の反応系について一つの見解を得た。

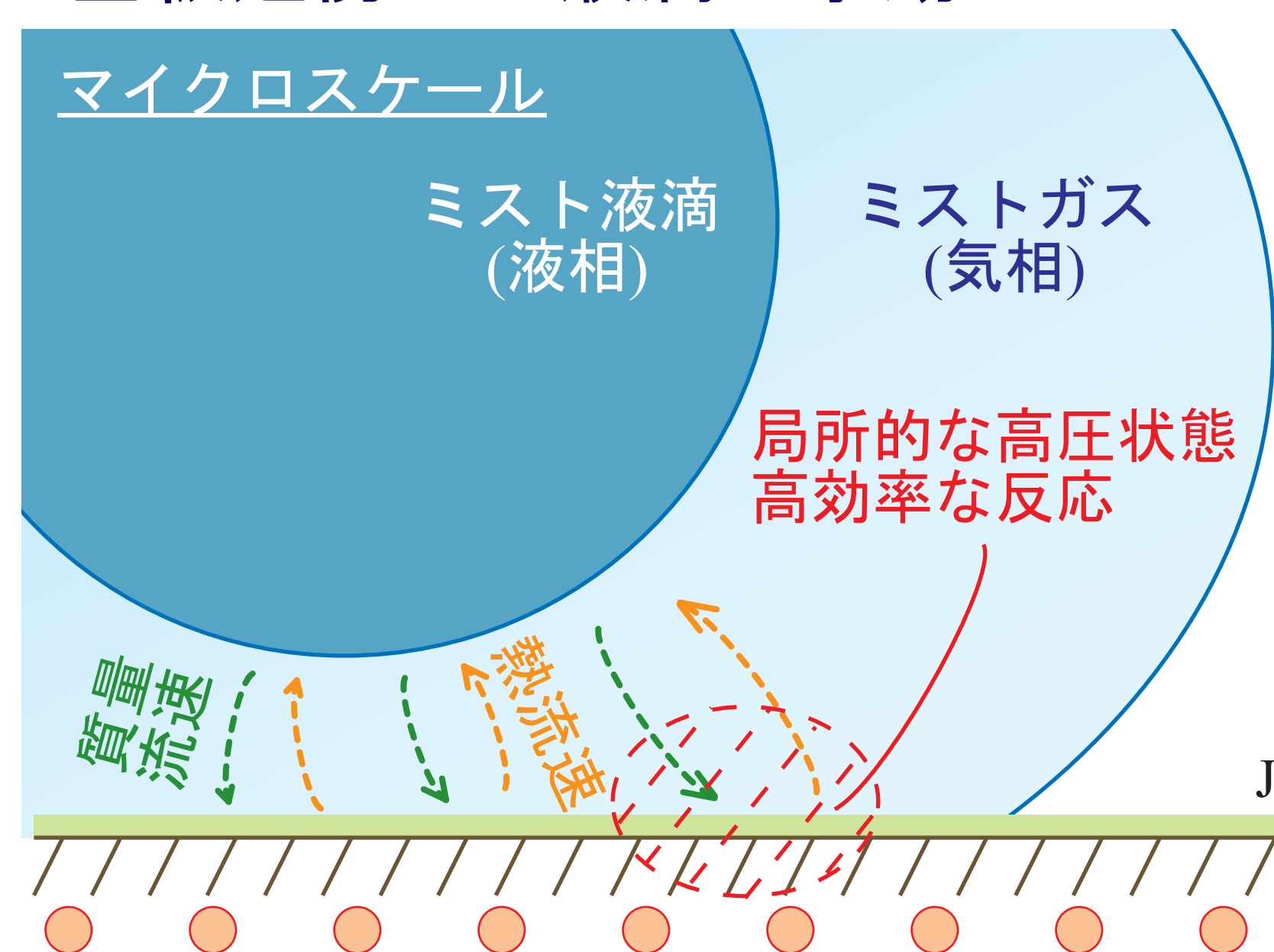


### ミスト CVD 法における反応メカニズム

#### 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

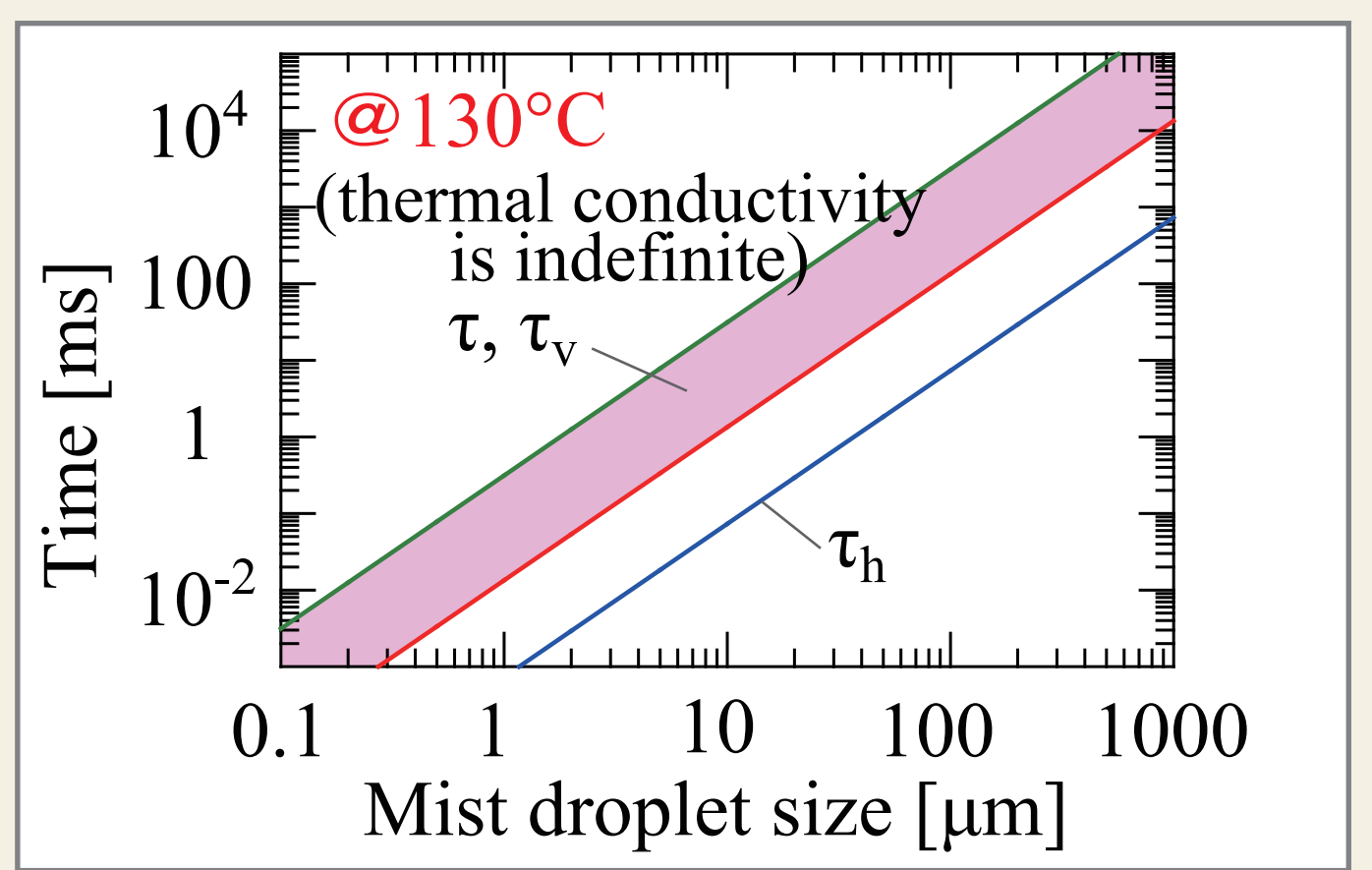
$$C_d \frac{\pi}{6} d_d^3 \rho_d dT_d = h \pi d_d^2 (T_{air} - T_d) dt,$$

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

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 CVD 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 CVD 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CVD法の開発

## — 装置 —

高知工科大学 ナノテクノロジー研究所 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CVD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)

##### 仕様

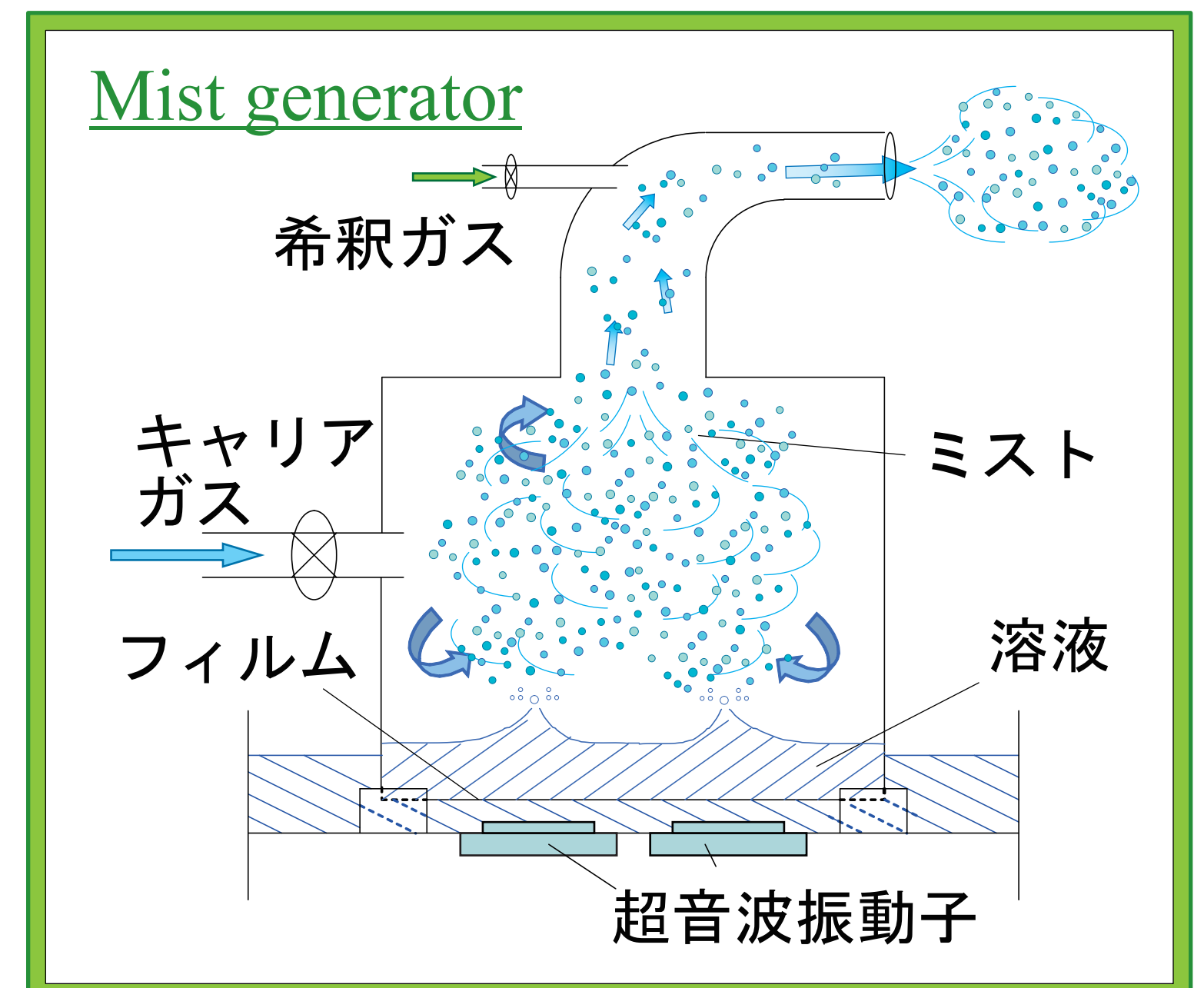
2.4MHz 超音波振動子  
振動子増設可能 (2, 3 連式)  
各種溶剤への耐性有り (酸, アルカリ, 有機)  
コンパクト設計 - A4 (210 mm × 297 mm) サイズ

##### 性能

液滴サイズ:  $\approx 5 \mu\text{m}$   
供給量: 1 ml/(min・振動子)  
液滴供給数: 2.5 億個/(s・振動子)



##### 概念図



支援 財団法人 池谷科学技術振興財団

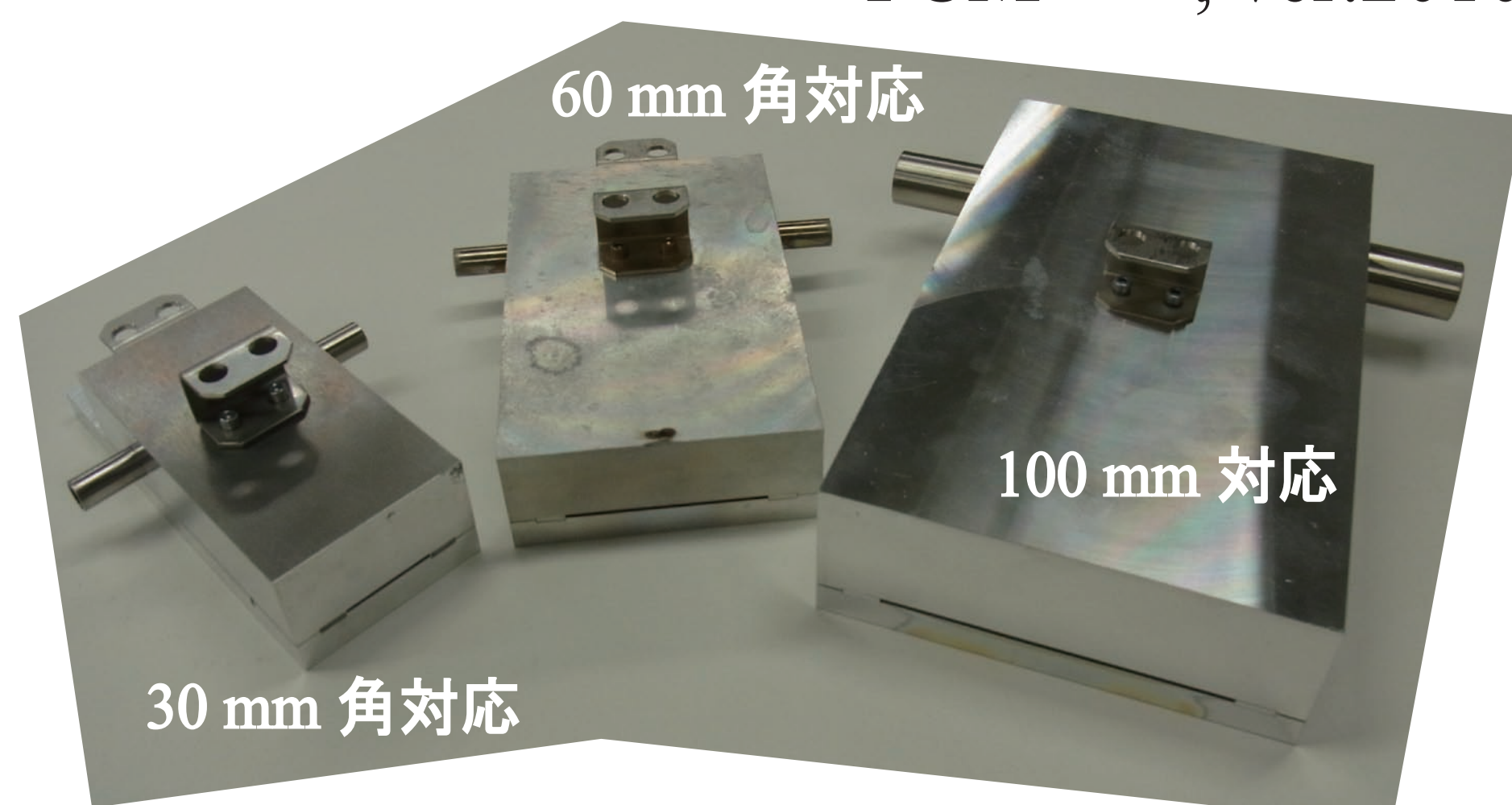
### 反応器の開発

ミストCVD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-\*\*\*, ver.2010



##### 運転仕様

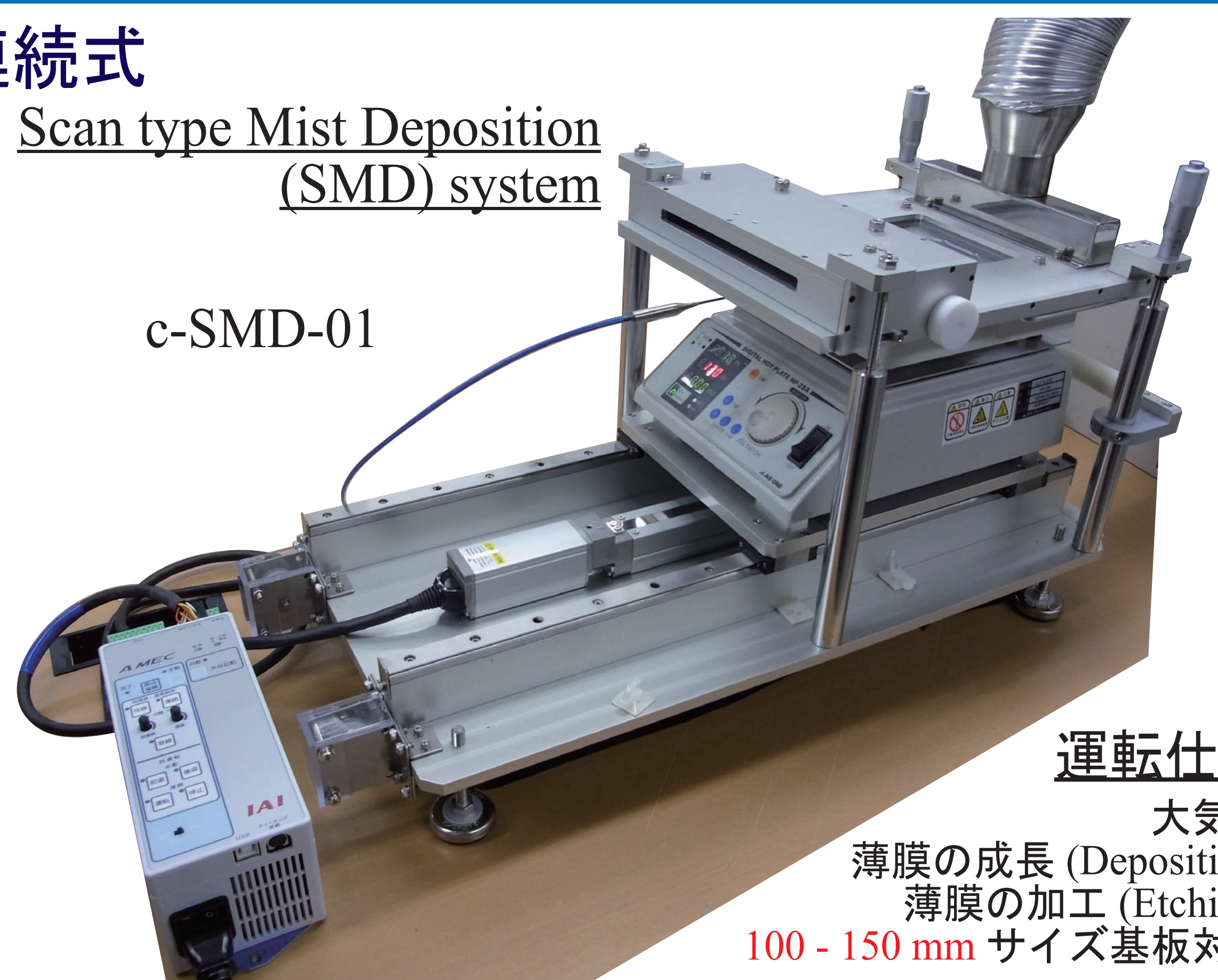
大気圧  
薄膜の成長 (Deposition)  
薄膜の加工 (Etching)  
30, 60, 100 mm ~ サイズ基板対応

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

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185  
公立大学法人 高知工科大学 ナノテクノロジー研究所 助教 川原村 敏幸  
TEL: 0887-57-2747 E-mail: kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp