ミスト技術の応用 -薄膜作製技術への挑戦-

高知工科大学 ナノデバイス研究所 助教 川原村 敏幸

<u>1. 背景</u>

薄膜は、電気電子的機能、光機能、磁気的機能、熱的機能、機械的機能、化学的機能など様々な機能を兼ね備えた、現代社会において我々の身の回りで最も広く活用されているものの一つである。例えば、メガネやカメラのレンズに使われるような反射防止膜、菓子袋やペットボトルに使われるような保護膜、ドリルの歯などに活用される硬質膜、照明具に用いられる反射膜、ディスプレイやタッチパネルに用いられる透明導電膜、汚れから守る防汚膜、宇宙産業などに活用される耐熱膜、環境保護に役立つ熱制御膜・光触媒膜などがあげられる(図1)。様々な用途に活用される薄膜は、それぞれの用途に合った機能を持ち合わせ、そのため材料も種々数多なものが用いられている。



図1 生活必需品のいたるものに利用されている薄膜

これらの薄膜の中でも、酸化物薄膜の注目度は高い。地球上には大気中に酸素が 20%も存在するため、全ての物質は最終的に酸化されてしまうが、酸化物薄膜は、この酸化という現象が最初から起こっている為、非常に安定である。つまり、酸化物薄膜を用いたデバイスは、安定性や信頼性が最初から保障されていると言える。

表 1	各種金属酸化物とその活用用途

性質	材料	応用例
透明導電膜	ZnO, ITO, SnO ₂	タッチパネル、ディスプレイ、太陽電池
半導体	Cu ₂ O, ZnO, CuA1O ₂	薄膜トランジスタ、センサ、バリスタ
絶縁膜	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	電子デバイス、コンデンサ
超伝導膜	YBCO	超伝導デバイス、線材
圧電体	STO, PZT, BST, ZnO	SAWフィルター、センサ
磁性体	(Ni,Zn)Fe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄	記録デバイス、スピン制御デバイス
光触媒	TiO ₂	エネルギー源、空気清浄、表面保護
反射防止膜	MgO, CeO ₂ , ZrO ₂	光部品、メガネ、紫外線防止ガラス
表面処理膜	Cr ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	表面保護

ところで、薄膜を作製する方法は、様々な方法が開発されており、ガス状の原料を反応させるプロ セスと、液状である原料を反応させるプロセス等に大きく分けることができる。ガス状の原料を用い るプロセスは、さらに物理的に反応を引き起こす Physical Vapor Deposition (PVD) と、化学的に反 応を起こす Chemical Vapor Deposition (CVD)の2種類に大きく分けることが出来る(図2)。



図2 各種薄膜作製手法

PVDは、例えば電子やプラズマなどを利用し、非平衡反応で薄膜を作製させる手法で、原理上真空を必要とする。大型基板への対応は、装置の巨大化や複雑化、緻密性を必要とするため困難である。 また同様に、大量生産を可能とする連続システムへの応用も困難である。

一方で CVD は、平衡反応系であり、上記 PVD が抱える問題を解決しうる可能性を持つ。ただし現 行の CVD の多くが、真空プロセスを必要としている。これは、CVD プロセスにおいて、蒸気圧が高 く反応性に優れた金属元素を用いるためである。代表的なものとして有機金属化合物やシランガスと いった材料が上げられる。これらは発火性を伴う極危険な材料でもあり、扱いが困難で排ガス処理装 置を含めた大規模な成膜装置を必要とする。

液状である原料を反応させる成長プロセスとしてゾルーゲル等が上げられる。このプロセスは、粘 度の高い液体を遠心力で基板に広げたり(スピンコート)、溶液槽から基板を引き上げたり(ディップ コート)することで成膜する方法であるが、原料の利用効率や均質度などの点にまだまだ多くの問題 点がある。

これからの地球環境保護という立場に立つとき、成膜プロセスにおいても、環境負荷の少ない安全 な原料、エネルギー消費が少ない成膜技術を開発していこうとする考えは極めて重要である。真空プ ロセスや CVD に代わりうる、あるいはそれ以上のメリットを持ち、かつ地球に優しい成膜プロセス の開発はこの観点で意義が高い。このことから私はまず、「大気圧中での成長プロセスの利点」に着目 した。

大気圧プロセスは、大気圧であるため真空状態にする必要性が無く、ユーティリティーコストが低減し、さらにそれに伴い複雑な装置が必要なくなるため、装置コストが低減する。省エネは勿論、これまでのデータの蓄積により使用できる原料が数多存在するため、安全面でも優れている。これは、 金属酸化物薄膜に使用するような原料に関しても例外ではなく、多様に存在する。しかもそれらの多くが一般的な化学薬品として多く利用されており、扱いが容易で、また高純度なものが安価に市販されている。ところが、これらの原料は蒸気圧が低いために、気相で輸送することができず、これまで 大気圧での成膜プロセスとしての応用を妨げていた。つまりこの阻害面を何とか克服できれば、安全 で低コストであり、開放系のシステムを採用して連続システムにも展開出来る。この観点での研究と して、スプレーで噴射する、超音波で噴霧する、といった「原料霧化」技術を用いて、原料を供給す る方法が試みられている。しかし、大面積基板に対応することを観点にした製造・装置技術の開発は、 これまであまり行われていなかった。そこで、私は原料霧化技術の一種である、「ミスト法」を用いて、 高品質な薄膜の成長を試み、将来的に 1~2 m 角基板を対象として、高品質な薄膜作製技術である、 ミスト CVD 法の開発を行った。

<u>2. ミストCVD法</u>

ミスト法とは、① 溶液を何らかの手法で「霧状」とし、② キャリアガス等によって運び、③ 反応 させる、というプロセスからなる手法で、特殊な部品や真空を必要とせず簡単な構成が可能で、汎用 高純度試薬を原料として用いることができ、プラズマ等の高エネルギー付与を必要としない、安全で 低コストで省エネルギーな手法である(図 3)。これまでの研究に於いて、このミスト法を応用したミス ト化学気相成長(CVD)法を用いて、金属酸化物薄膜を大面積基板へ作製する為の技術開発と、作製薄 膜の評価を行ってきた 1)。ミスト法の最大の特徴は、「ミスト(霧)」を扱うことである。これについて は次節で説明する。



3. ミスト法という名前の由来

微小液滴を発生させる手法は、図4に記すように各種存在する。私が開発しているミスト法は、超音 波を用いて原料溶液を微小液滴とし、反応部へ搬送し、薄膜化させるという原理を基本としている。こ れは、超音波等によって発生させられる微小液滴が、他の方法で発生させられた微小液滴とは異なる特 徴を有しており、その特徴が均質膜を作製するのに最も適していると考えられた為、ミスト法の開発に 用い、また、この特徴がミスト法の名前の由来であるが、以下に、その理由を記す。



図4 各種微小液滴発生手法

	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	-	0
加圧式+分級	0.7 – 6	数百a~数p	1.5	0
回転ディスク式	3 - 150	数十 f ~ 数 p	1.1	0
超音波式	1-10	数百a~数p	1.5	×
ピエゾ式	$10\sim$	数p~	-	0
サーマル式	$10\sim$	数p~	—	0
静電式	0.3-4	数 $+a \sim$ 数 $+f$	-	×
スチーム式	5~1000	数 $+ f \sim $ 数m	—	0

表2 それぞれの手法によって発生する液滴サイズとその特徴

さて、あらゆる現象に於いて、自由度が高いほど、制御性は豊かになる。微小液滴を利用して薄膜成 長をする手法を例とすると、原料を微小液滴としたとき、液滴が速度を持つ場合と、持たない場合では、 原料溶液の行方について、制御することの困難さが変わることが容易に想像できると思う。つまり、速 度を持つ場合は、液滴の行方が束縛されており、均質な薄膜を作製しにくくなり、速度を持たない場合 は、液滴を他の手法で操作することができる為、反応空間に搬送して、均質に作製する事も可能となる。 これは、各手法によって発生した微小液滴のサイズについても言える。つまり、サイズが大きいと、地 球上では重力の影響を受け落下するからである。以下では、本現象について説明する。

一般に、微粒子の落下速度は、運動方程式に従い計算することが出来る(式(1))。

$$\frac{\pi}{6}d^{3}\rho\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{3\pi\eta_{g}d}{C_{c}}(\vec{u}-\vec{v}) + \frac{\pi}{6}d^{3}\rho_{g}\frac{d\vec{u}}{dt} \qquad (1)
+ \frac{\pi}{12}d^{3}\rho_{g}\left(\frac{d\vec{u}}{dt} - \frac{d\vec{v}}{dt}\right)
+ \frac{3}{2}d^{2}(\pi\rho_{g}\eta_{g})^{\frac{1}{2}}\int_{t_{0}}^{t}\left[\frac{d\vec{u}}{dt'} - \frac{d\vec{v}}{dt'}\right]\frac{dt'}{(t-t')^{1/2}}
+ \overline{F_{E}} + \overline{F_{NU}}$$

 $(d: 粒子径、<math>\vec{v}:$ 粒子の速度ベクトル、 $\vec{u}:$ 周囲流体の速度ベクトル、 $\rho: 粒子の密度、<math>\rho_g: 周辺流体の密度、\eta_g: 周辺流体の粘度、t_0: 粒子の加速開始時刻、$ Cc:スリップ補正係数(カニンガムの補正係数))

$$C_{C} = 1 + Kn \left\{ 1.257 + 0.4 exp\left(\frac{-1.1}{Kn}\right) \right\}$$
(2)

$$Kn = 2\frac{\lambda_g}{d} \tag{3}$$

これらの式に関する詳しい説明は ref.3 に記されているが、第1項はストークスの抵抗、第2項は粒 子が流体を加速させるとき生じる粒子周りの流体の圧力勾配による力、第3項は流体に対する粒子の見 かけ質量を加速するのに必要な力、第4項は粒子が加速されるとき流体が得た総運動量の時間的変化を 表すバセット(Basset)項、第5項は外力、第6項はブラウン運動や泳動のような媒体の不均質性による 運動を起こす外力を表している。Ccはスリップ補正係数とよばれ、ガスの希釈度を表す無次元数: クヌ ーセン係数の関数で表される。u = 0の静止流体中重力場においてt = 0でv = 0の粒子が沈降する時、粒 子の運動は重力方向の1次元運動となり、周囲流体より、 $\vec{F_E} = m(1 - \rho_g \rho)g$ の力を受ける。また、粒子が球形あると仮定すると、球が排除した流体の質量の半分だけ加わったような影響を受けるため粒子の見かけ上の質量は $m = m(1 + \rho_g 2\rho)$ となる。静止流体中なので、バセット項も無視でき、結局式(1)は

$$\frac{dv}{dt} = \frac{3\rho_g v^2 C_D}{4(\rho + \rho_g) dC_C} + \frac{(\rho + \rho_g)g}{\rho + \rho_g 2}$$
(4)
(C_D: 抵抗係数)

と表される。ここで、*C_D*は孤立した1つの球形粒子(速度*v*)が流体(速度*u*)の中を運動するとき、流 体から受ける抵抗に関する係数であり、式(5)によって表される。

$$C_{D} = \frac{24}{Re} : Re \leq 2 (ストークス域)$$

$$C_{D} = \frac{10}{\sqrt{Re}} : 2 \leq Re \leq 500 (アレン域) \quad (5)$$

$$C_{D} = 0.44 : Re \geq 500 (ニュートン域)$$

つまり、静止流体中における粒子の運動方程式は

$$\frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau}v = \frac{(\rho + \rho_g)g}{\rho + \rho_g 2} \tag{6}$$

と簡略化できる。ここで、τは粒子速度の緩和時間、つまり、定常状態に達する時間を表しており、

$$\tau = \frac{d^2 \left(\rho + \rho_g \ 2\right) C_C}{18\eta} \tag{7}$$

である。これらの方程式を解くと微小液滴の沈降速度および緩和時間が求められる。代表して水を微小 液滴としたときのその粒径と空気中における落下速度との関係を図5に示した。図5に示すように10 µm以上のサイズの微小液滴では1~100 mm/sの速度を持ち、これは目に見えて落下している様子がう かがえる。一般にスプレー法と言われる手法は、このサイズの微小液滴を扱っており、生み出された微 小液滴は空間中にほぼ滞留しない状態であることがわかる。また、スプレー法の多くが微小液滴を生み 出すとき必ず速度を持っている。つまり生み出された微小液滴はすぐに重力や発生時に持っている速度 などによって周りに付着してしまうなどの弊害が生じるため、原料の扱いは非常に困難であること分か る。一方、表2から超音波式や静電式などによって発生する微小液滴は、他の手法より小さくかつ発生 時に速度を持たないという特徴を持っている。



ここで、このサブµm~数µmで、速度を持たずに空中に滞留(浮遊)している微小液滴は、蒸発・拡散 しやすく、重力場の中でも落下速度が格段に遅い、等の挙動を示す。この挙動のため、

(1) 「気」及び「液」の両方の性質を持ち合わせたものとして扱うこと、

(2) 搬送、整流、形成すること

等を可能とする。これは、10 µm 以上で初速度を持つ微小液滴では、難しい。つまり、発生した微小液 滴が空間中にミスト(霧)状に浮遊し、ミスト(霧)のように空気中に蒸散する様子から、この手法を「ミス ト法」と名付けた(図 6)。



図6 超音波による噴霧現象と、キャビテーションの発生機構

<u>4. 超音波噴霧ミスト CVD 法</u>

超音波噴霧ミスト CVD 法とは、超音波によって原料溶液を霧化させ、薄膜を作製する手法である。 超音波による液体の噴霧は、どのように発生するか様々な説がある。その中の有力説を簡単に説明する。 超音波の振動エネルギーを液体に与えると、液面や液内部に周波数固有のキャピラリ波(毛細表面波, capillary wave)やキャビテーション(空洞現象, cavitation)が発生し、液面に無数の毛細表面波がで きる。このとき液の表面張力よりもその振幅が大きくなると、液の規則的分裂が起こり、液体が噴霧す る(図 7)。また、毛細表面派によって水の表面張力が減少し、霧状になりやすくなると言う報告もある。 キャビテーション発生のメカニズムは、図 7 に示すように、音圧を大きくしていくと、その音圧の振幅 により負圧部分が生じ、伝播媒体が液体であれば分子が動くことにより、圧力変化で分子密度の疎な部 分が生じ、発生する。このような分子密度の疎な部分には、急速に周りから分子が押し寄せ、破裂・消 滅し、局所的であるがその消失エネルギーは数百 atm もの圧力に相当すると言われている。



図7 超音波による噴霧現象と、キャビテーションの発生機構

音圧と表面張力の釣り合いを考えた運動方程式は、

$$\rho gh = P(x, y) + \gamma \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right)$$
(8)

と表せ、この方程式を解くことによって液界面の様子をシミュレートすることも可能である。液滴のサイズも Lang⁴)によって

$$d = 0.68 \left(\frac{\pi\sigma}{\rho f^2}\right)^{1/3} \tag{9}$$

と導き出されている。

5. ミスト CVD システムの構築

これまでの超音波噴霧ミスト CVD 法では管状炉を利用するものが一般的である。しかしながら、このままの状態で薄膜成長をしても、均質な膜を成長することは難しい。特に大面積に渡って均質な膜を成長することは不可能と言える。半導体分野ではこの大面積化という技術は、太陽光発電パネルや映写ディスプレイなどの分野で日々新しく改良が行われており、熱望されている。そこでこの大面積化に適した手法として、私は様々な原料の整流手法を考案した。ここでは、細い空間(Fine Channel)に原料ミストガスを供給する Fine Channel Mist (FCM) CVD 法と Linear Source Mist (LSM) CVD 法という 2 つ手法について、説明する。

5.1. ファインチャネル方式

ファインチャネル(Fine channel:FC)方式は、成膜効率を上げるために原料ミストガスの成膜基板への 押しつけ効果を狙い、成膜基板上の反応空間を狭く設計した構造を持つ成膜手法である。外観図を図8 に記す。



図8 ファインチャネルミスト CVD システム

この構造を簡単に作るためには峡差二平板構造を用いるのが適している。峡差二平板構造とは二つの 平板をマスクなどによって重ね合わせた構造であり、本研究における FC 方式の成膜空間では、1 mm 程度の隙間を空けた峡差二平板構造を有する成膜装置を用意した。噴霧された原料ミストガスが整流さ れ細い反応路に導入される。反応基板上にくるとき原料ミストガスは、整流部で整流された後急激に狭 くなった反応空間に導入されるため、流体の圧力降下によってその運動エネルギーが減少し、速度を失 ったミストは重力方向へ沈降する。このため原料の基板への押しつけ効果が期待できる。また、反応炉 での加熱を試みる際、反応空間が広いと反応ガスは比較的加熱されにくいが、峡差二平板に導入された 気体は効率よく加熱され反応温度に達する。そのため FC 構造は高い反応効率の達成も期待できる優れ た構造である。

5.2. リニアソース方式

リニアソース(Linear source:LS)方式は、生産性をあげるために考えた方式であり、原料ミストガス をカーテン状に整流させ、基板に押しつける成膜手法である。図9に示すように連続プロセスへの対応 に優れている。またこの方法では整流部と反応部が独立していることにより、熱分解課程を経る反応で も、整流部における原料の損失を心配する必要性がない。しかし、一方で反応部が開放されているため、 不純物などの混入を出来る限り軽減させたい時には、周りの雰囲気の調整が必要であったり、原料ミス トガスが基板に到達したまさにそのとき熱が加わり原料が急激な温度変化を伴って反応を起こすため、 結晶性膜を成長する時には粗い結晶構造の膜が成長する可能性が心配される。



図9 リニアソース方式ミスト CVD 法

5.3. ミストの整流機構の開発

一般の薄膜成長において最も重要視されることはその均質性である。ミスト CVD 法のような、大気 圧雰囲気下では熱による対流が発生し、基板温度が 400 °C であれば 1 m/s 近くもの上昇気流が生じる (図 10)。



図 10 一般的な反応チャンバー内における熱対流の影響 加熱基板温度:400 °C、キャリアガス:N₂、同流速:1 m/s、壁面温度:25 °C

ミストを整流する際には、熱対流だけではなく、ミストの結露が大きな問題となる。つまり、邪魔板 などを用いて流れを整流することは不可能である。そこで、私は、衝突混合という手法を開発し、ミス ト含有ガス同士を衝突させることによって、整流させるという手法を開発した。この手法を用いると、 非常に均質な薄膜が作製可能であり、数値計算によれば、150 mmにわたって、流速偏差率を1%程度 に収めることが可能となる(図 11)。



図 11 衝突混合とその整流性

6. ミスト CVD システムによる酸化亜鉛薄膜の成長

ミスト CVD 法を整流する機構を構築し、実際に 100mm 角基板上に酸化亜鉛薄膜を作製した。作製した薄膜は、平均膜厚:144.2 nm,標準偏差:1.30 nm であり、偏差率は±0.45%と、大面積に渡って極めて均質な膜の成長に成功したことが分かる(図 12)。



図 12 100 mm 角基板上への酸化亜鉛薄膜の成長と作製した薄膜の特性

<u>7. まとめ</u>

ミスト CVD 法という手法を確立する為に、薄膜を作製する為の基礎的な原理から、薄膜の特性に関 する研究、現在では薄膜のデバイス化に至るまでありとあらゆる研究を行ってきている。今後の開発に より、ミスト CVD 法を安価で安全な原料をもとに非真空プロセスで成膜できる経済性に優れ環境負荷 の少ない手法として確立・実用化できると思う。

参考文献

- 1) 川原村 敏幸, 京都大学博士論文 2008.3.
- 2) M. Kerker, "LABORATORY GENERATION OF AEROSOLS", Advances in Colloid and Interface Science, Vol.5 (1976) pp.105-172.
- 3) 奥山 喜久夫ら,「微粒子工学」,オーム社出版局,(1992).
- 4) R.J. Long, "Ultrasonic Atomization of Liquids", J. Accousticai Sot. Amer., Vol.34 (1962) pp.6-8.