

成膜手法に、気液混相流を用いる事は、 「相・界面」という 操作変数の利用を可能にする！



システム工学群 & 総合研究所
教授 川原村 敏幸

本日はよろしく
お願いいたします。



1. 緒言
2. 機能膜合成技術の現状とミストCVD
3. ミストCVDで作製できる機能膜と素子
4. ミストCVDの物理 1
5. 液体と気体の相と界面の利用が薄膜合成技術へもたらす恩恵
6. まとめ

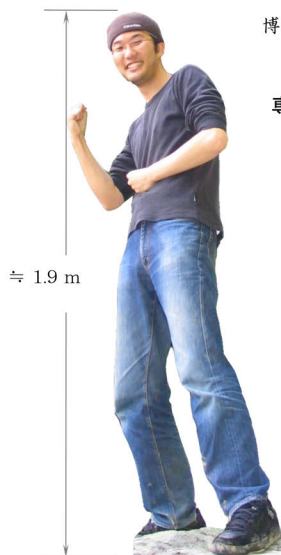
1. 緒言

- 1.1 自己紹介
- 1.2 大学や研究所について
- 1.3 研究設備について



研究会・勉強会の様子 2015.10.16

材料革新サスティナブルテクノロジー研究室 MIST Lab.



博士(工学) **川原村 敏幸**

Kawaharamura Toshiyuki

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

専門分野 **化学工学** (修士課程)
電子工学 (博士後期課程)
機械工学 (現在の所属)
総合研究所 (もう一つの所属)

1. 学歴

1999.03 私立 洛南高等学校 卒業
1999.04 - 2003.03 京都大学 工学部 工業化学科
2003.04 - 2005.03 京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 (谷垣昌敬教授)
2005.04 - 2008.03 京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 (藤田静雄教授)
2008.03 博士(工学) 取得

2. 職歴

2004.04 - 2007.03 大阪桐蔭中学校・高等学校 数学科講師
2006.01 - 2007.03 有限会社 大学技術回生舎 取締役
2007.04 - 2008.03 日本学術振興会 特別研究員 (DC2) (次職の為1年目辞退)
2008.04 - 2011.03 高知工科大学 ナノデバイス研究所 助教
2011.04 - 2012.03 高知工科大学 ナノテクノロジー研究所 助教
2012.04 - 2014.03 高知工科大学 ナノテクノロジー研究所 講師
2013.05 - 2013.08 University of California Los Angeles (UCLA), Device Research Lab, Department of Electrical Engineeringにて Visiting Scholar (客員研究員)
2014.04 - 2018.12 高知工科大学 総合研究所 & システム工学群 准教授
2019.01 - 高知工科大学 システム工学群 & 総合研究所 教授
2025.04 - 高知工科大学 総合研究所 ミスト成膜先端技術研究室 室長

特筆点

ミストCVDの開発者。
関連するあらゆる知識やノウハウを有する
第一人者。右にでるものは現時点で皆無。
化学・電子・機械などあらゆる工学の分野
に関して精通。
数学・反応工学・半導体物理、流体力学な
どについても精通。

研究室・研究内容

研究内容

- ✓ ミストCVDの開発と新機能膜・機能素子の開発
- ✓ ミスト液滴の挙動解析と動力源開発
- ✓ 革新的移動手手段の開発

人数が多い! (≈ 25 人)
 進学率が高い!! ($> 75\%$)
 外国人が多い!!!! ($> 13\%$)



やること

実験・装置試作・評価・素子作製・数値計算。。。

分野

化学工学・電子工学・機械工学・反応工学、熱力学・流体力学・量子力学。。。



エンタルピー
 エントロピー

広義に“熱”力学に関する内容を行っています!

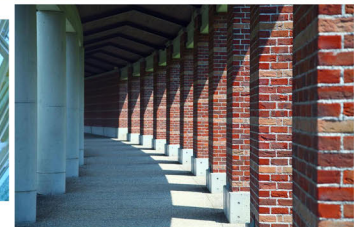
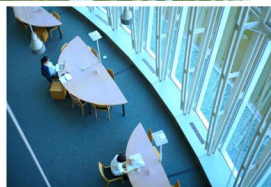
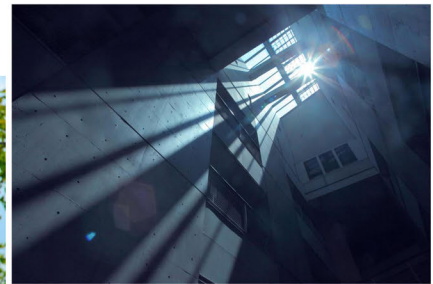
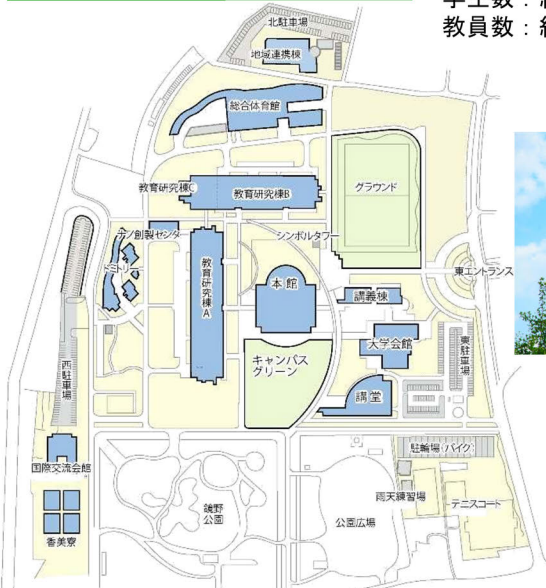
マクスウェル
 ボルツマン分布
 正規分布

エネルギー保存則
 運動量保存則
 質量保存則

高知工科大学

創立 : 1997年
 学生数 : 約2500人
 教員数 : 約230人

県立鏡野公園とひと続きになった、
 美しいキャンパス



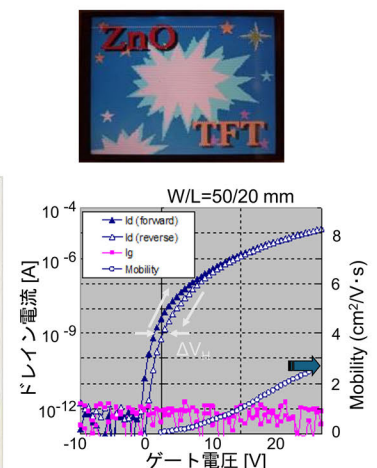
研究設備 1. クリーンルーム



電子デバイスの作製及び評価。
 クリーンルームの利用や評価機器の利用。



酸化物TFTを世界で初めて駆動

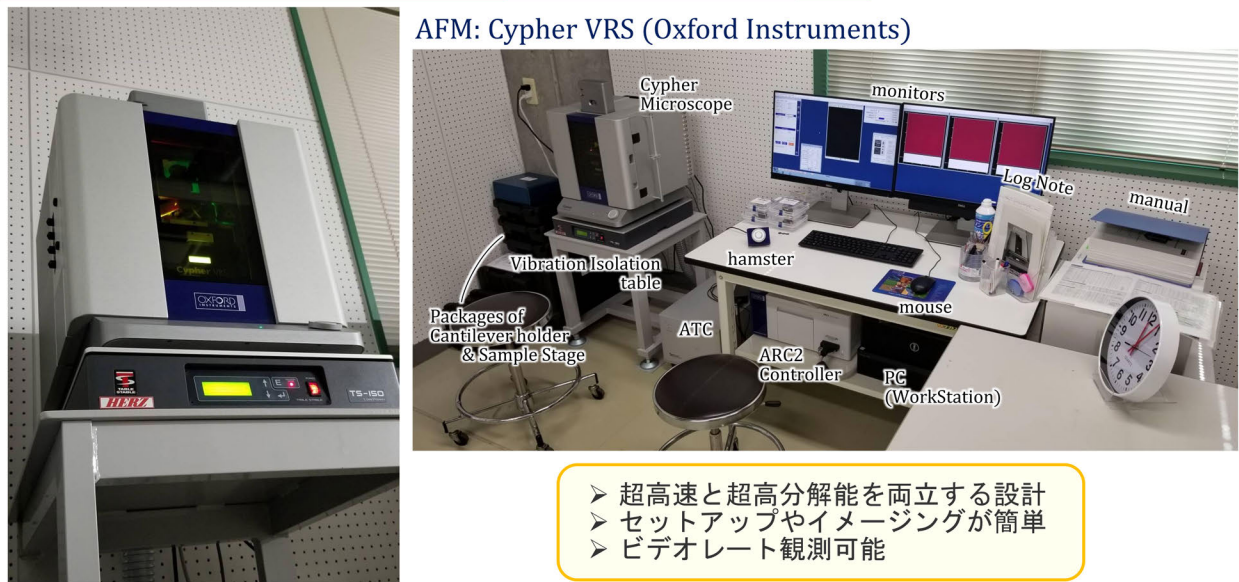


研究設備 2. 諸々



最先端の機器が揃っているんです！

研究設備 3. お勧め1



- 超高速と超高分解能を両立する設計
- セットアップやイメージングが簡単
- ビデオレート観測可能

研究設備 3. お勧め2

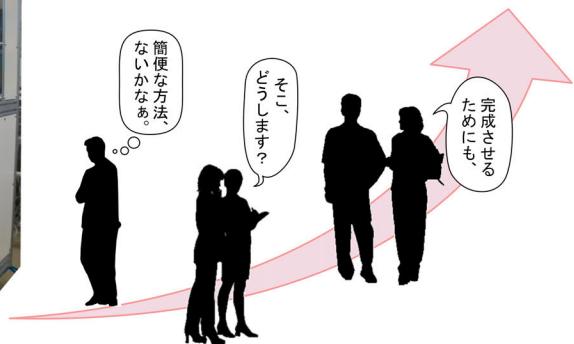
企業様や諸研究者への
研究用汎用装置の貸出し！



TMEiC
We drive industry

パイオから宇宙まで
日油

使おう ミスト そうだ、
CVD



2. 機能膜作製技術の現状と これからの開発ポイント

- 2.1 デバイスの進展
- 2.2 各種薄膜合成技術
- 2.3 省エネプロセスの必要性和それが達成されない理由

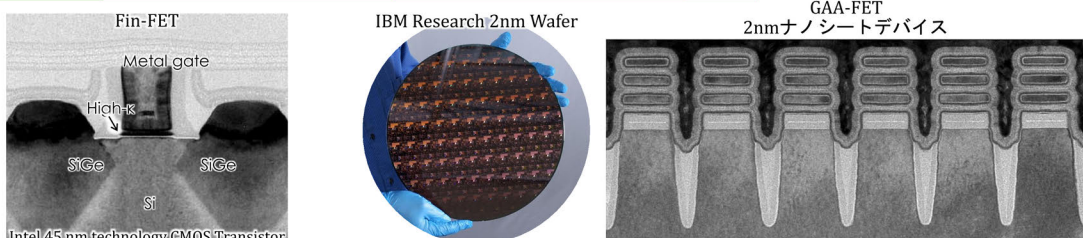
背景：デバイスの進展

我々は電子デバイスの恩恵を受けている。

Switch → 自動化 → Vacuum tube → Relay → 微細化 → Transistor, IC, LSI...

自動高速化、微細軽量化を目的に電子デバイスは進化！

背景：ムーアの法則はまだまだ健在。我々の需要を満たすべく。。

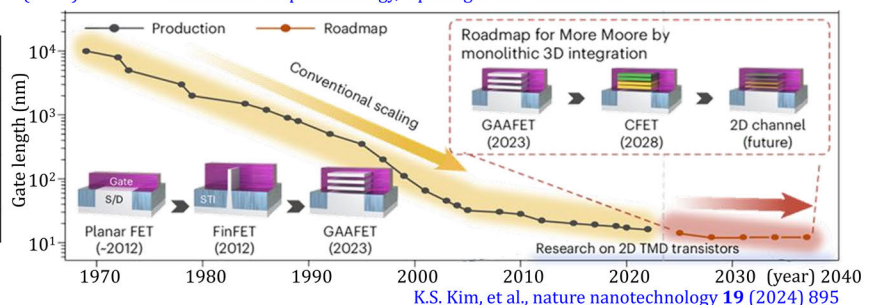


K. Mistry, et al., IEEE IED Meeting Technical Digest (2007) 247

<https://newsroom.ibm.com/2021-05-06-IBM-Unveils-Worlds-First-2-Nanometer-Chip-Technology-Opening-a-New-Frontier-for-Semiconductors>

Foundry	Intel	TSMC	IBM	Fujitsu
L_{gate} (nm)	35	30	35	35
Contact pitch (nm)	160	126	140	140
Gate stack	Metal high-k	Poly Si SiON	Poly Si SiON	Poly Si SiON
EOT (nm)	1.0	1.25	1.25	-

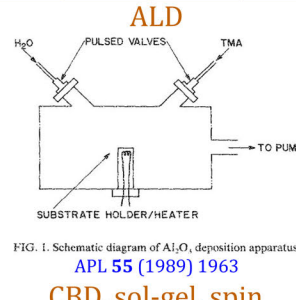
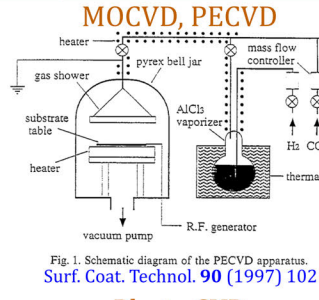
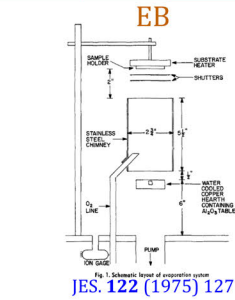
X. Wang, Univ. of Glasgow, (2008) Ph.D Thesis



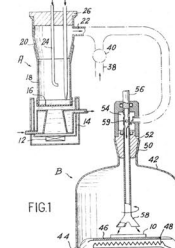
K.S. Kim, et al., nature nanotechnology 19 (2024) 895

各種薄膜合成技術

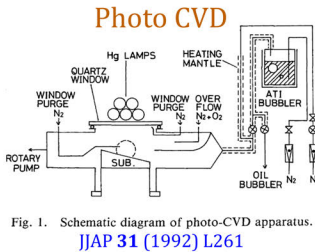
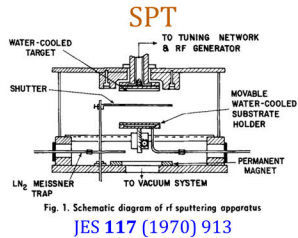
基板合成 → 洗浄 → **成膜** → 像露光 → 食刻 → 後処理 → 平坦化 → 切削 → 中継基板 → 表面実装 → 配線接続 → 封止 → 成型 → 成型



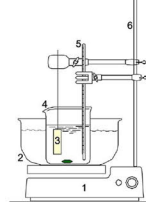
Spray, AACVD, mist



French patent 2110622 (1972)
US patent 3840391 (1974)
Japanese patent 83-845-7 (1971)



CBD, sol-gel, spin



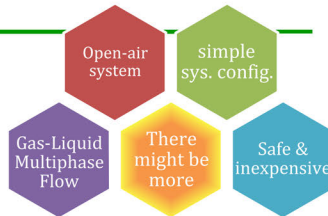
Appl. Surf. Sci. 307 (2014) 724

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

13

ミストCVDシステム

- ✓ Simple system structure
- ✓ Cheap initial & operating cost
- ✓ Easy maintenance



Atomization of Solution >>> Transportation with a carrier gas >>> Film formation by thermal decomposition



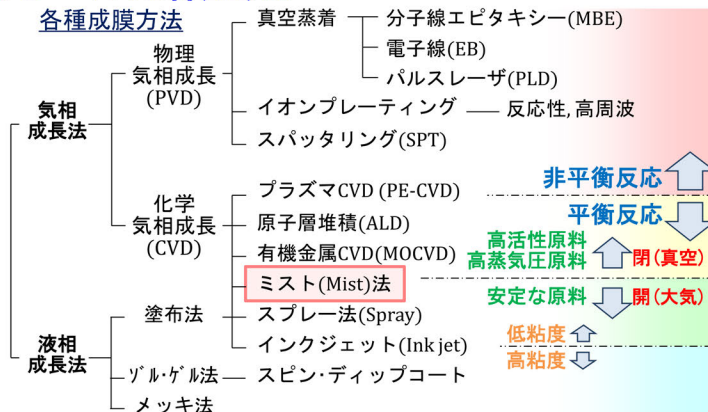
Details : <http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/57270>

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

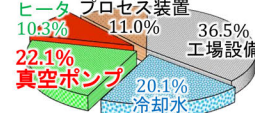
14

開発のポイント

川原村 他, コンパテック 39 [6] (2011) 111



300 mm半導体工場の電力割合 (2007)
T. Huang, Solid State Technol 51 [10] (2008) 30.



非平衡反応手法の弱点!
環境負荷、膜へのダメージ、等の問題が不可避

非真空プロセスの弱点
副反応と外乱の影響を無視できない!!
高品質で均一な薄膜を作製する為
原料流と雰囲気温度の厳格な制御が必至!

溶液法の弱点!
原料の変化に伴う体積変化、
大面積化、膜厚制御性、
下層への影響 等の問題が不可避

- 環境への負荷をかけない
 - 高品質な薄膜を作製できる
- ⇒ **平衡反応系のCVDやスプレー等の成膜手法**

	手法	材料の状態	
		供給時	反応時
現実	CVD法	不安定	高活性
	スプレー法	安定	低活性
理想	—	安定	高活性

KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

15

ミスト法 vs. スプレー法

Spray

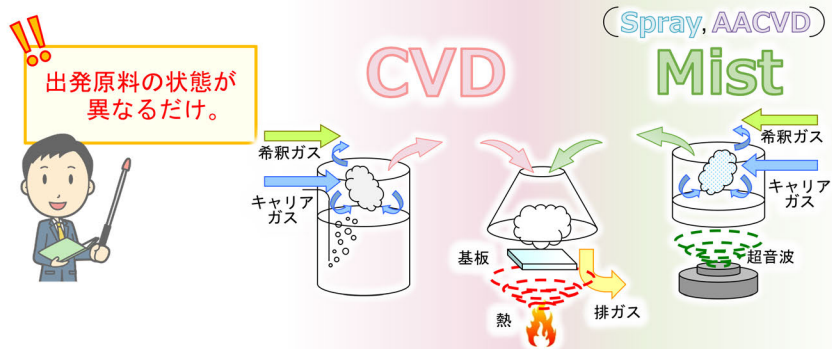
1. 実験効率が非常に良い。
2. 酸素欠陥のほとんど無い酸化物薄膜を作製可能。

Mist

1. 「安定な原料」を「ガス」のように取り扱える。
2. 液滴の特殊な状態を積極的に利用。

A 液滴が「直接」基板に付着 → ムラのある膜
 B. 液滴はまず「気化」 → 化学気相成長(CVD)法的 → ムラのない膜
 C. 液と気両方の性質：ライデンフロスト状液滴

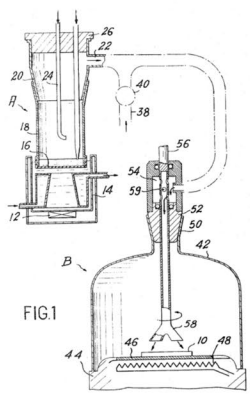
CVD vs ミストCVD



	CVD	ミストCVD
供給方法	バブリング等	超音波噴霧
出発原料の状態	気体・液体 (高揮発性・高蒸気圧)	液体・固体溶解溶液 (低蒸気圧・安定)
装置構造	安全対策の複雑化	簡易

第1世代ミスト法 - 超音波霧化を用いた成膜技術

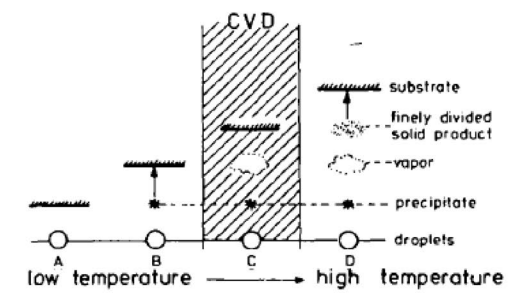
1970年代から開発!



French patent 2110622 (1972),
 US patent 3840391 (1974),
 Japanese patent 83-845-7 (1971)

Thin Solid Films 77 (1981) 81
THIN LAYERS DEPOSITED BY THE PYROSOL PROCESS*

GÉRARD BLANDINET, MICHEL COURT AND YVES LAGARDE
 Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Département de Metallurgie, Service d'Etudes des Matériaux,
 Laboratoire d'Etudes des Matériaux Minces, 85 X 38041 Grenoble Cédex (France)



過去文献 1 - 金属酸化物の形成、および、ミストを活かした成膜装置

TABLE I
CONDITIONS FOR THE DEPOSITION OF OXIDES BY THE PYROSOL PROCESS

Coating	Source material	T _s [*] (°C)	T _{de} [*] (°C)	Solvent	Carrier gas	Reaction temperature (°C)	Type of substrate studied
Fe ₂ O ₃	Iron acetyl-acetonate	181	200	Butanol	Air	300-500	Glass, stainless steel
Cr ₂ O ₃	Chromium acetyl-acetonate				Air	520-560	Glass, In ₂ O ₃ -coated glass
Al ₂ O ₃	Aluminium isopropoxide	248		Butanol	Air	650	Glass
In ₂ O ₃	Indium acetyl-acetonate	260	280	Acetyl-acetone	Air	480	Glass, alumina, silica (plates and fabric)
Y ₂ O ₃	Yttrium acetyl-acetonate	190		Butanol	Air	600	Glass
V ₂ O ₅	Vanadium acetyl-acetonate				Air	300-360	Glass
VO ₂	Vanadyl acetyl-acetonate (AA) ₃ OV	180	200	Butanol	Air	360	Glass
SnO ₂	Anhydrous stannic chloride			Methanol	Nitrogen, air	300-500	Glass, alumina
TiO ₂	Butyl orthotitanate			Acetyl-acetone, butanol	Air, nitrogen	400	Glass, stainless steel
ZrO ₂	Butyl ortho-zirconate			Butanol, acetyl-acetone	Air		Glass, stainless steel

Thin Solid Films 77 (1981) 81

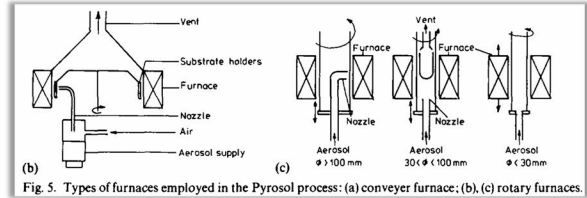
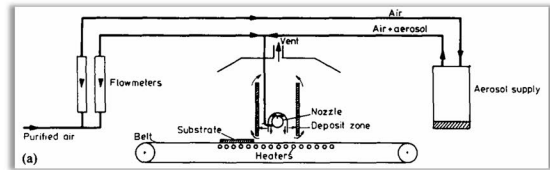


Fig. 5. Types of furnaces employed in the Pyrosol process: (a) conveyor furnace; (b), (c) rotary furnaces.

過去文献 2 - 金属硫化物の形成

Thin Solid Films 232 (1993) 28

Properties of CdS films prepared by the chemical mist deposition process

Gil Yong Chung, Hye Dong Kim, Byung Tae Ahn and Ho Bin Im
Department of Electronic Materials Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Koosung-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701 (South Korea)

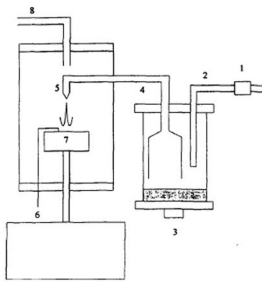


Fig. 1. Schematic diagram of the CMD process: 1, flow meter; 2, carrier gas line; 3, ultrasonic vibrator; 4, in-line pipe; 5, mist injection; 6, thermocouple; 7, hot plate; 8, out-line.

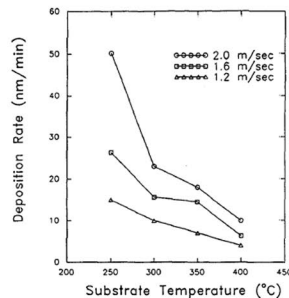


Fig. 2. Deposition rate of the CdS films as a function of substrate temperature at various mist velocities.

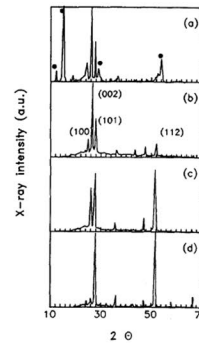


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the CdS films deposited at various substrate temperatures (mist velocity, 1.6 m s⁻¹): (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 350 °C; (d) 400 °C.

過去文献 3 - ミストを利用した薄膜形成の利点

ミストを利用するメリットが、当時の文献に、記載されている。

Solar Energy Materials 17 (1988) 407

Sb-DOPED SnO₂ FILMS DEPOSITED BY THE CMD (CHEMICAL MIST DEPOSITION) METHOD

Hideyo IIDA, Toshio MISHUKU, Atsuo ITO, Koumei KATO
Taiyo Yuden Central Research Institute, 562 Tsukanaka, Hongo, Haruna-machi, Gumi-gun, Gumma, 370-33 Japan

Mitsuyuki YAMANAKA and Yutaka HAYASHI
Electrotechnical Laboratory, 1-1-4, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305 Japan

Received 10 February 1988; in revised form 11 May 1988

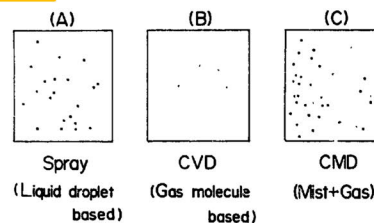


Fig. 1. Difference between the CMD method and ordinary spray and CVD methods.

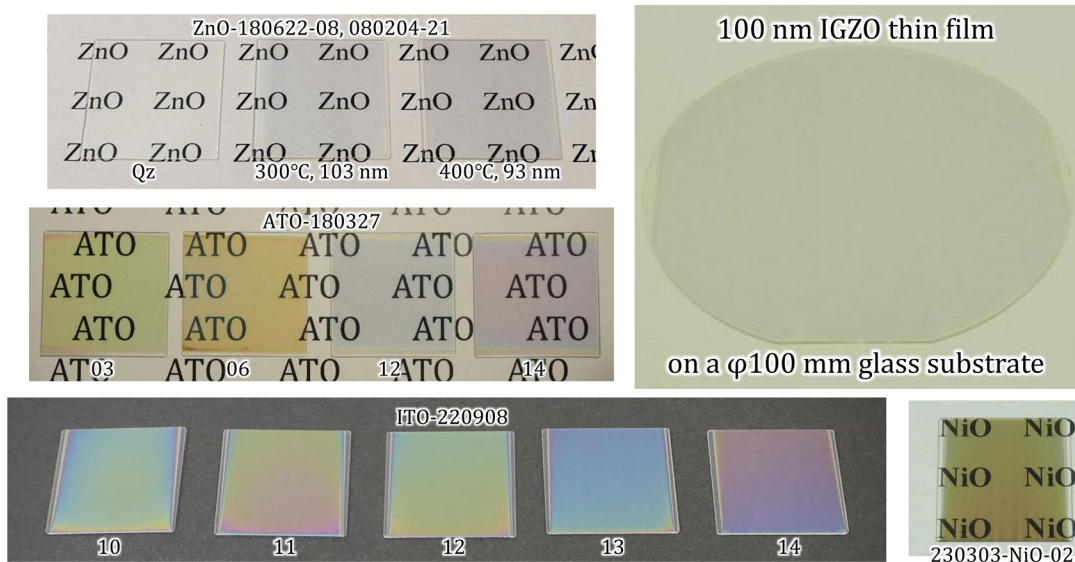
- (1) A characteristic film quality is obtained compared with the spray and CVD methods. Most significantly, a suitable surface morphology for solar cell applications can be obtained.
- (2) High deposition rates and large areas can easily be accommodated by taking advantage of the mist and gas. It is possible to achieve high deposition rates of more than 10 Å/s by an improved CMD system.

スプレー法やCVD法と比較して、特徴的な膜質が得られる。
ミストとガスを利用することで、高い成膜速度と大面積化を容易に実現できる。

3. ミストCVDで作製できる機能膜と素子

- 3.1 これまでに形成できた薄膜種
- 3.2 酸化亜鉛系(ZnO)
- 3.3 コランダム系酸化物(Ga, Fe, In)
- 3.4 酸化アルミニウム(AlOx)
- 3.5 酸化インジウムガリウム亜鉛(IGZO)
- 3.6 層状硫化モリブデン(MoS₂)
- 3.7 有機膜
- 3.8 付き周り性
- 3.9 デバイス応用
(IGZO TFT, MESFET, GaN MOSFET, 有機太陽電池, 他)
- 3.10 量子井戸

Fabricated samples



List of thin film producible by mist method

2019.04

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	lanth anoid	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Actin oid	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

- Inorganic
- Metal : Ni, Cu, Ag, Pt, Au
 - Oxide : Li, Mg, Al, Si, T, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb, Hf, Ir
 - Sulfide : Zn, Sn, Mo
 - Carbide : W
 - Nitride : Cu
- Organic : PEDOT:PSS, etc....

Among all the films that we tried, we were able to grow them without exception.

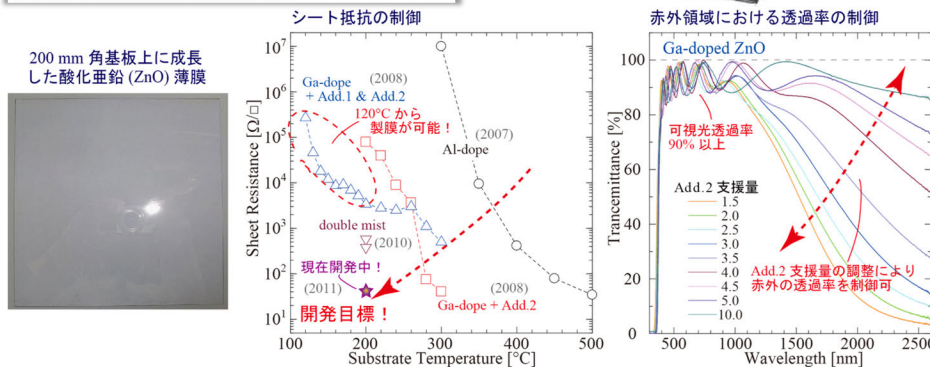
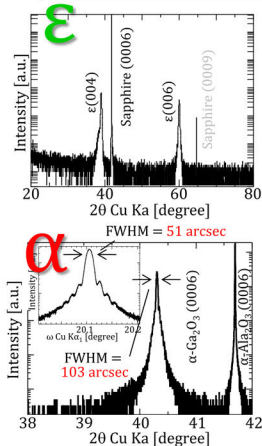


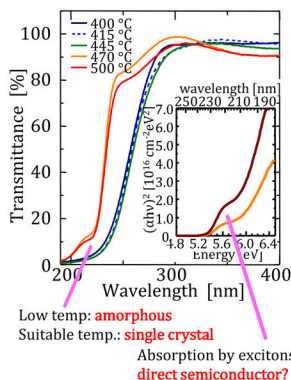
図10 ミストCVD法で作製した酸化亜鉛薄膜とその特性

History of Ga₂O₃

α -Ga₂O₃ can be only grown by mist CVD

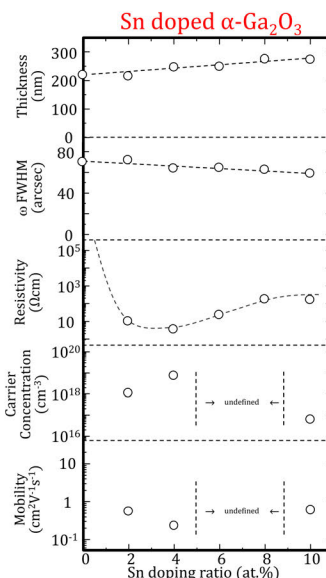


2007.10.09 First poster
2008.03.28 First presentation
2008.04.01 Growth of α -Ga₂O₃
2011.08.24 submitted Conductive α -Ga₂O₃
2015.03.04 submitted Grown by other method



Low temp.: amorphous
Suitable temp.: single crystal
Absorption by excitons?
direct semiconductor?

Our research, the 14th International Workshop on Oxide Electronics, PII-54
Our research, the 55th JSAP Spring Meeting 2008, 28a-W-2
S. Fujita, *JJAP* 47 (2008) 7311
T. Kawaharamura, *JJAP* 51 (2012) 040207
Y. Oshima, *APEX* 8 (2015) 055501



Fe₂O₃薄膜

Selective growth of α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ at low temperatures and under ambient pressure

Daisuke Kan¹, Satoshi Sugano¹, Yoshihisa Kosugi¹, Kento Kobayashi¹, Nao Uebayashi¹, Tomoyuki Koganezawa², and Yuichi Shimakawa³

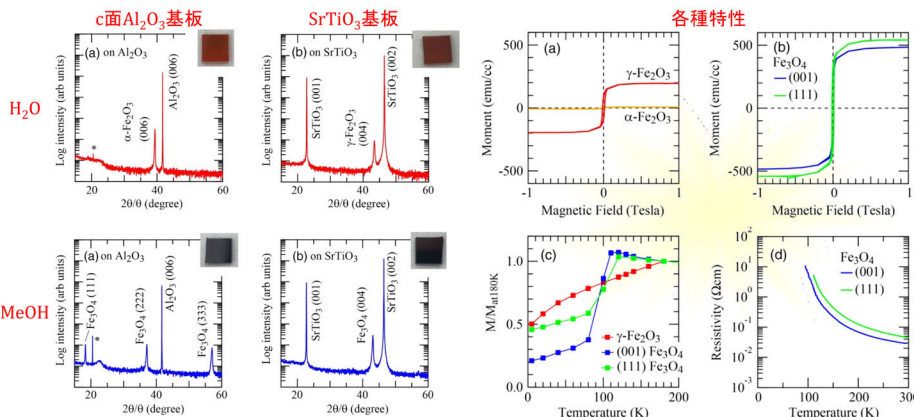
¹Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan
²Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan
³Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

E-mail: dkan@sci.kyoto-u.ac.jp

Received June 13, 2019; revised July 30, 2019; accepted August 8, 2019; published online August 27, 2019

Table I. Growth conditions for iron oxides by mist CVD.

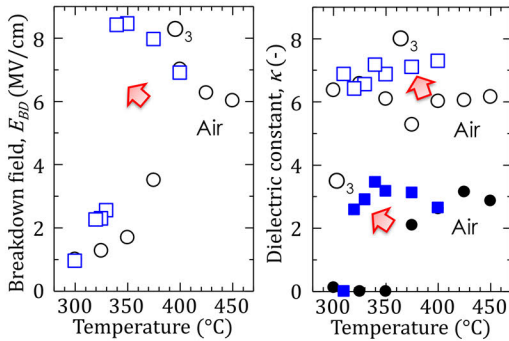
Precursor	Iron (III) acetylacetonate Fe(acac) ₃ (0.004 M l ⁻¹)
Solvent	100% H ₂ O or 98% CH ₃ OH and 2% H ₂ O
Carrier gas	N ₂ 5 l min ⁻¹
Substrates	(001) Al ₂ O ₃ and (001) SrTiO ₃
Substrate temp	400 °C
	(furnace's tube temp.)



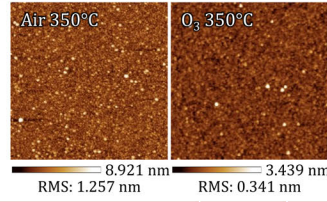
AlO_x 薄膜

絶縁膜や保護膜として
利用されるアルミナ薄膜

O₃支援により
各特性向上！
60°C近い低温化に成功！



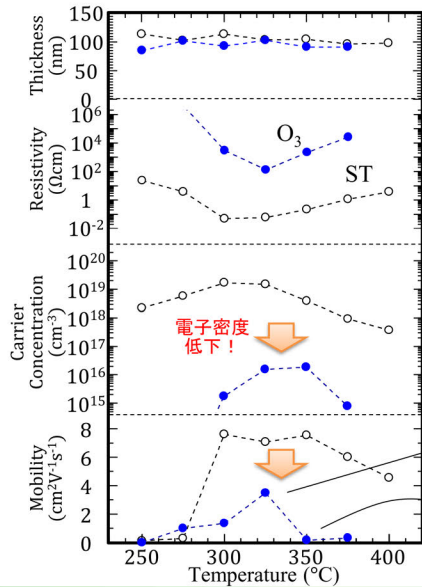
Air	
Solute	Al(acac) ₃
Solvent (Mixing ratio)	Distilled water, Methanol (10 : 90)
Concentration (mol/L)	0.020
Thickness (nm)	≈ 50, 200
Temperature (°C)	300-450
Substrate	p-Si, p ⁺ -Si
System	30 mm ver. FC system
Carrier gas (flow rate)	Air, 2.5 L/min
Dilution gas (flow rate)	Air, 4.5 L/min
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V · 0.6 A, 3



	Air	O ₃
Min. Temp. (°C)	>400	>340
E _{BD} (MV/cm)	6.0	8.0
κ ₀ (-)	6	7
RMS (nm) @350°C	1.2	0.3



IGZO 薄膜

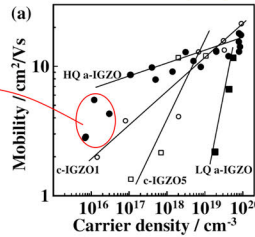


Solute1	Indium acetylacetonate (In(acac) ₃)
Solute2	Gallium acetylacetonate (Ga(acac) ₃)
Solute3	Zinc acetylacetonate (Zn(acac) ₂)
Solvent	Distilled water, Methanol (mixing ratio: 10 : 90)
Solution concentration	0.030 (1:1:1) mol/L
Thickness	≈ 200 nm
Substrate temperature	250-400°C, interval 25°C
Substrate	Quartz, Eagle XG
Growth system	φ100 mm ver. Fine Channel type mist CVD system
Carrier gas / flow rate	Air, 2.5 L/min × 2
Dilution gas / flow rate	Air, 10.0 L/min × 2
Assistance gas / flow rate	O ₃ > 8000 ppm in Air 1.5 L/min
Ultrasonic transducer	2.4 MHz, 24 V · 0.625 A, 6 (Frequency, Power, Number)

	ST	O ₃ 支援
H	2.0 × 10 ²¹	7.9 × 10 ²⁰
C	2.0 × 10 ²⁰	1.2 × 10 ²⁰
N	1.4 × 10 ¹⁸	6.6 × 10 ¹⁷

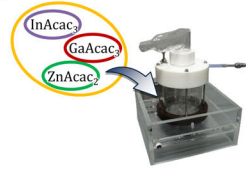
電子密度 : 低下
不純物濃度 : ほぼ変わらず

Toshio Kamiya, et al.
Sci. Technol. Adv. Mater., 11 (2011) 044305.



O₃支援により改善

> 350°C : 凹凸により悪化

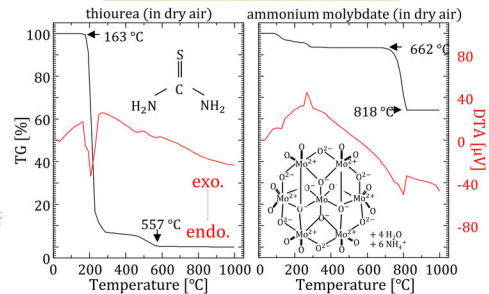
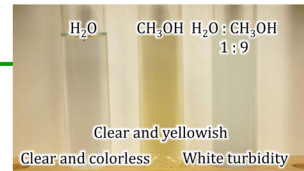
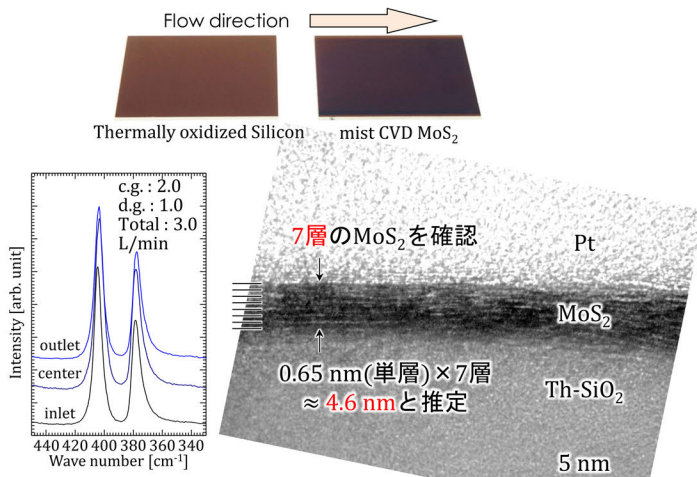


O₃支援により薄膜の結合状態の改善や、酸素欠陥の量が改善する事によりIGZO薄膜の特性が向上!

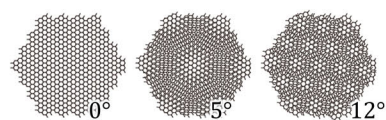


MoS₂

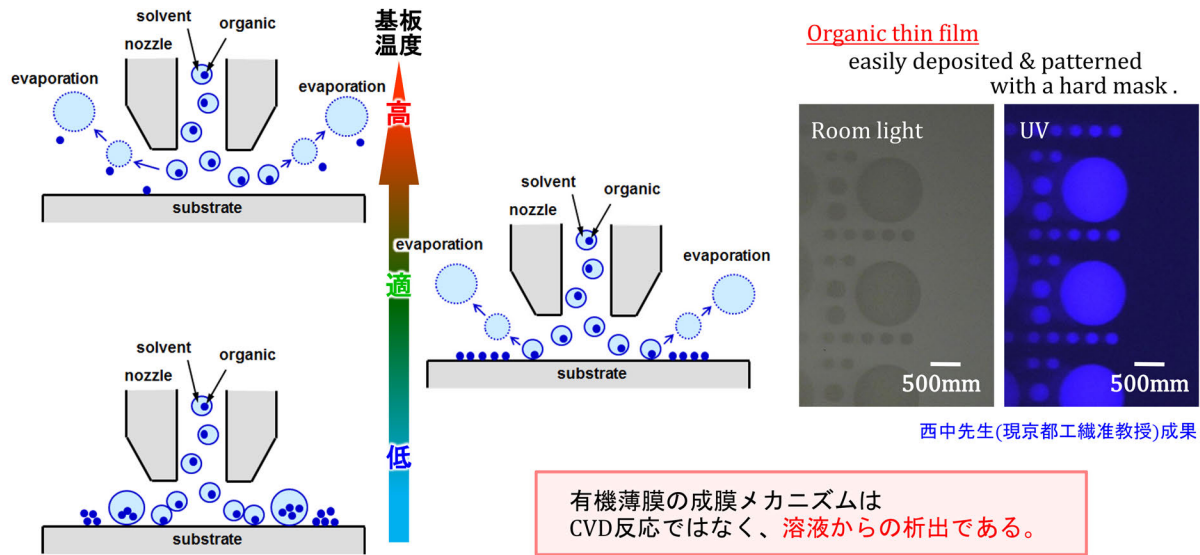
400°Cという、従来のMoS₂薄膜形成手法では考えられないほど極めて低温で形成する事が可能。



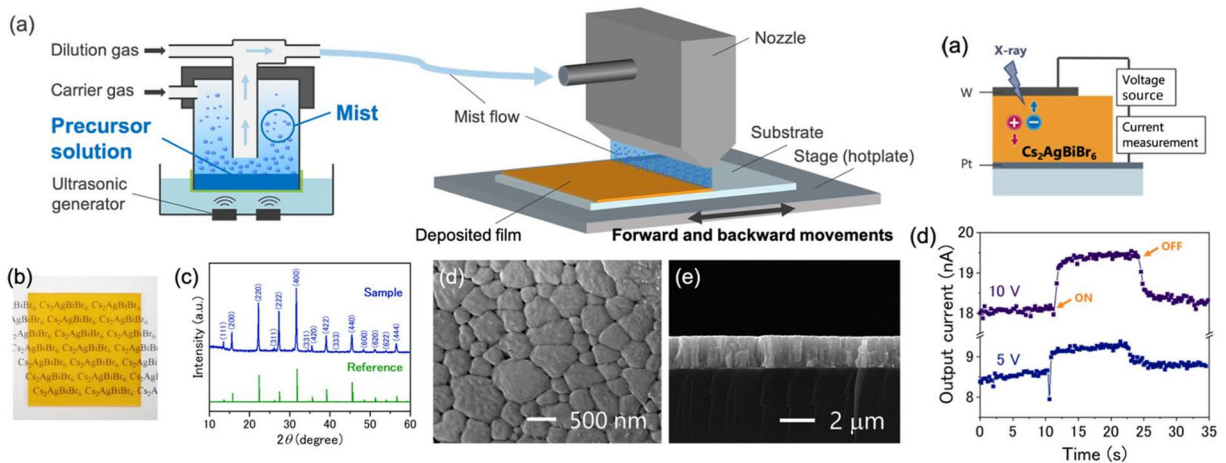
溶液中での変質?



有機薄膜 –成膜メカニズム

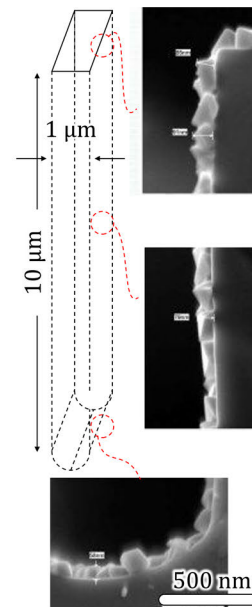
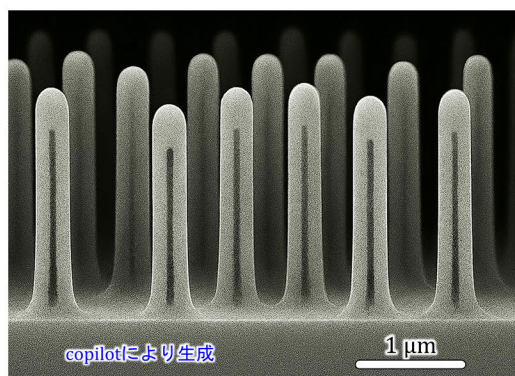


ペロブスカイト系

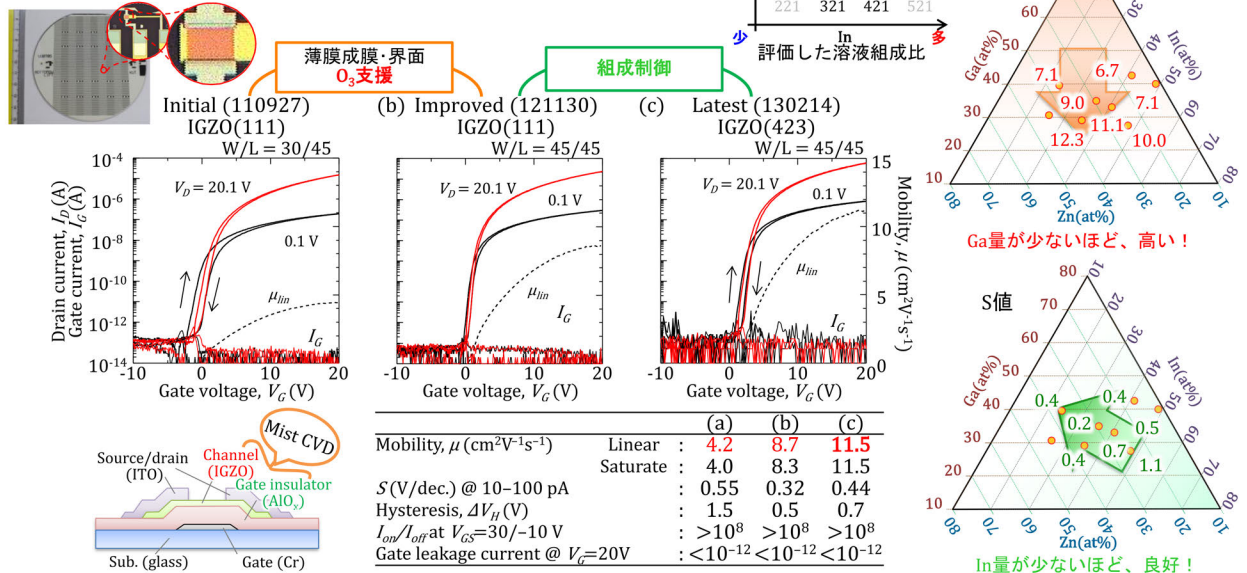


成膜付きまわり性

縦横比10以上の凸部と凹部への被覆を
ミスTCVDで達成させている！

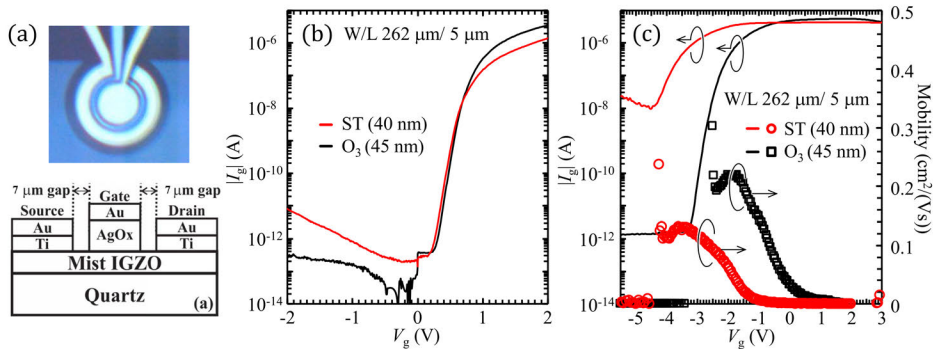


デバイス応用 1: IGZO TFT



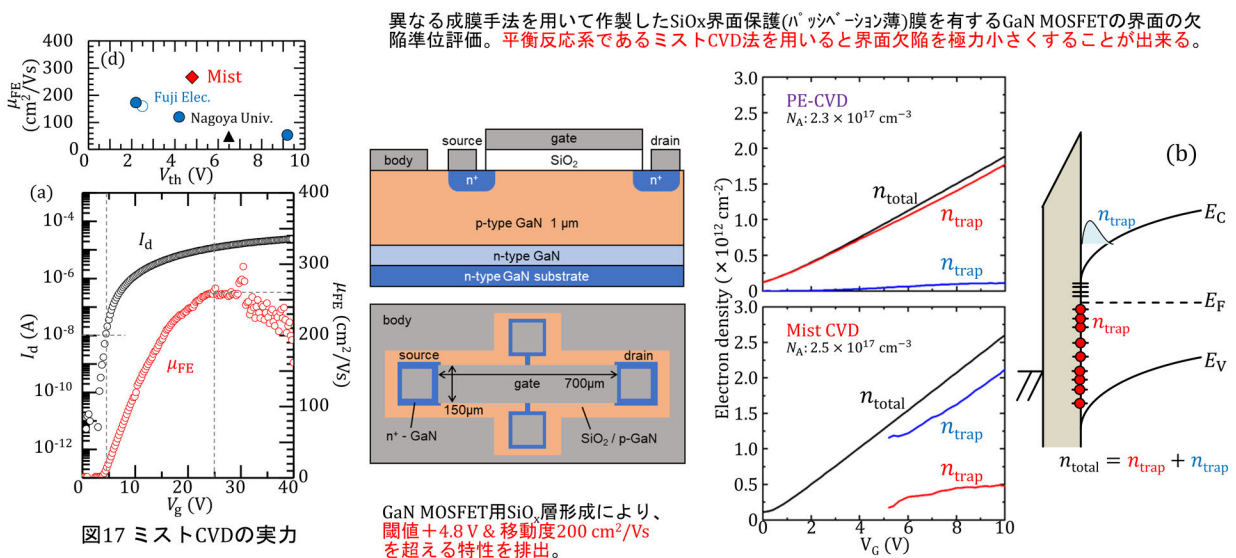
デバイス応用 2: IGZO MESFET

ミスドCVDにより作製したIGZO MESFETの(a) 構造、(b) I-V特性、及び、(c) 伝達特性。



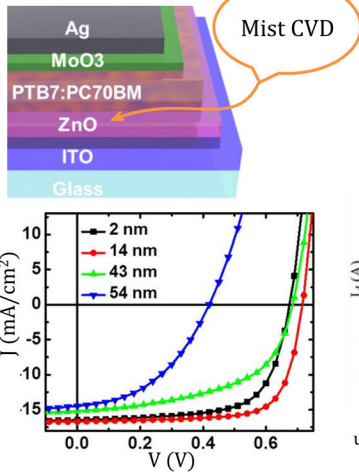
O₃支援によりIGZO薄膜形成時にO₃を支援することにより膜品質が向上しIGZO MESFETの特性が向上している。

デバイス応用 3: GaN MOSFET



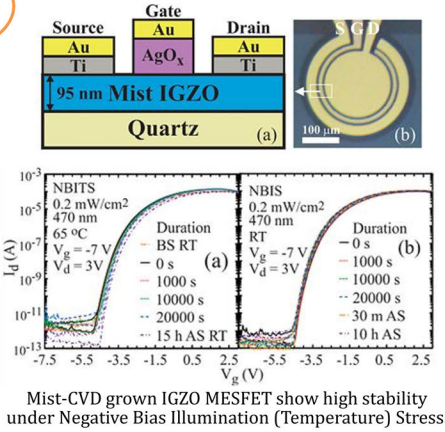
デバイス応用 4: 諸々

有機太陽電池



Nano Letters 15 (2015) 4948

各種 MESFET



Mist-CVD grown IGZO MESFET show high stability under Negative Bias Illumination (Temperature) Stress.

APL 107 (2015) 143504

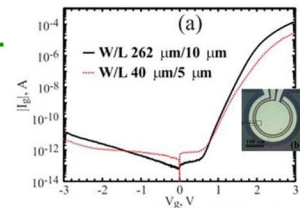


Fig. 3. Sn-doped α-Ga₂O₃ Schottky diodes show high rectification ratios. IEEE TED 62, 3640 (2015)

IEEE TED 62 (2015) 3640

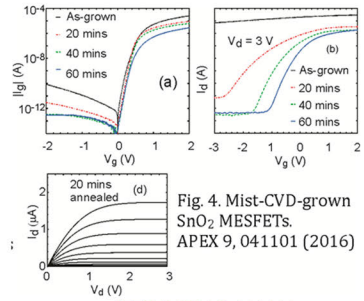
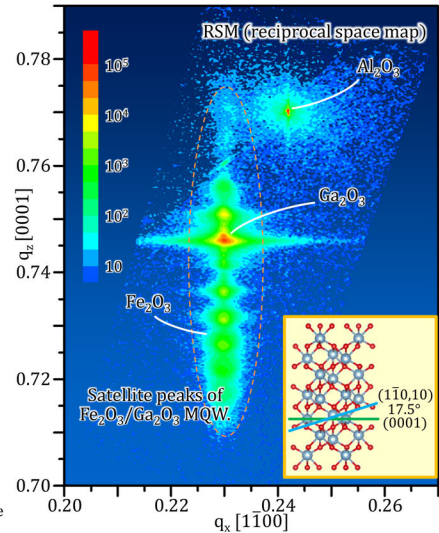
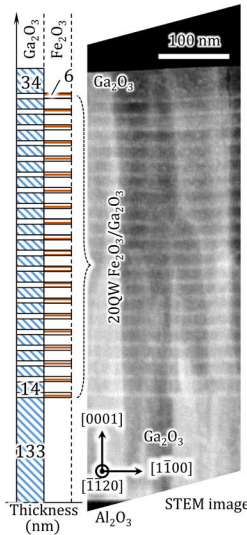
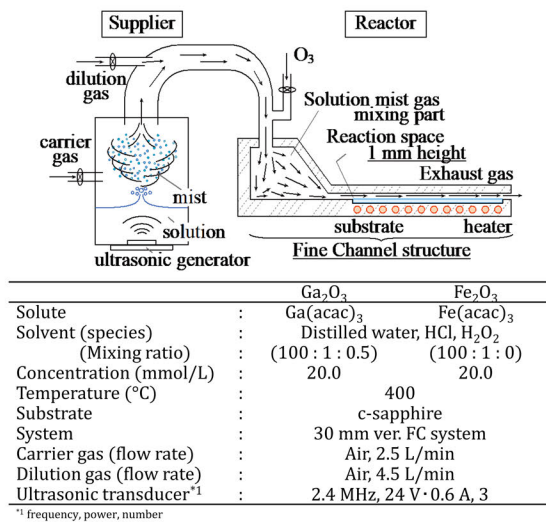


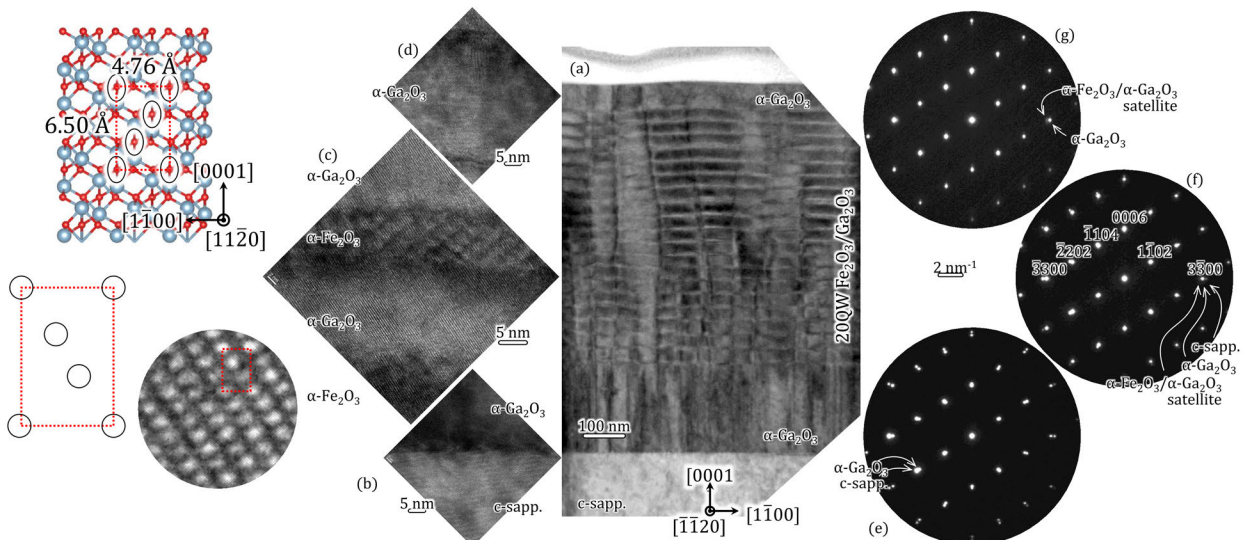
Fig. 4. Mist-CVD-grown SnO₂ MESFETs. APEX 9, 041101 (2016)

APEX 9 (2016) 041101

量子井戸 1



量子井戸 2

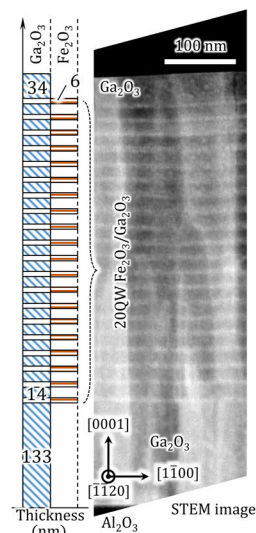
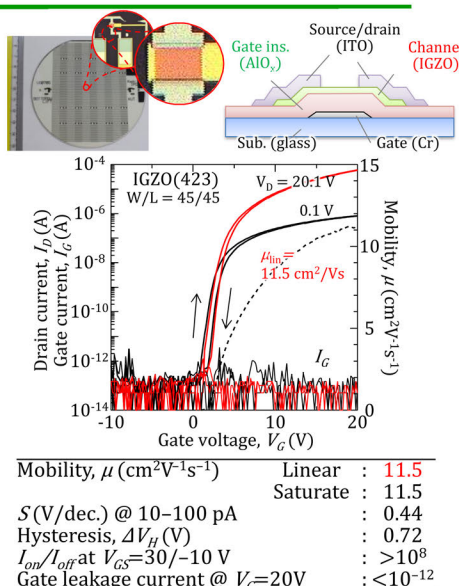
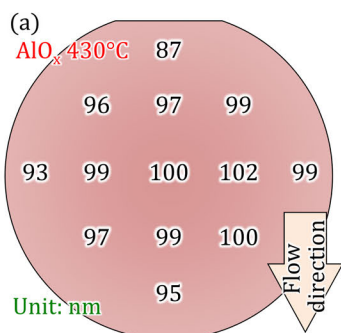


4. ミストCVDの物理 1

- 4.1 ミストCVD開発10年で得られた成果のまとめ
- 4.2 ミストCVDの可能性
- 4.3 高温場におけるミスト液滴の状態

研究開始から10年間の研究成果まとめ

- 1. 大面積均質
- 2. 従来プロセスとの差異無し
- 3. 大気圧プロセスで量子井戸形成



ミストCVDの可能性

表1 各種機能膜作製技術の特徴とミストCVD

各種手法	気相成長法 真空(閉鎖系)	液相成長法 溶液(開放系)	ミストCVD		
			気液混相		
主な運転環境			1st gen.	2nd gen.	3rd gen.
低環境負荷 (安心・安全・低価格)	×	○	○	○	○
高均一化 (大面積・立体表面)	○	○	△	○	○
高品質化 (結晶性・純度)	○	×	△	○	○
組成制御	△	△	△	△	○

ミストCVDに、従来手法を超えられる位の技術になれる可能性はあるのか！？

そもそも、ミストCVDが従来プロセスと劣っていると思われる理由は何？

→ 制御が難しそうだから → 気液混相流だから → 自由度が高い

自由度の高い、気液混相流をもしうまく制御(活用)できるならば。。。
従来手法では不可能であった何か(今回は組成制御)を解決出来るのではないか！？

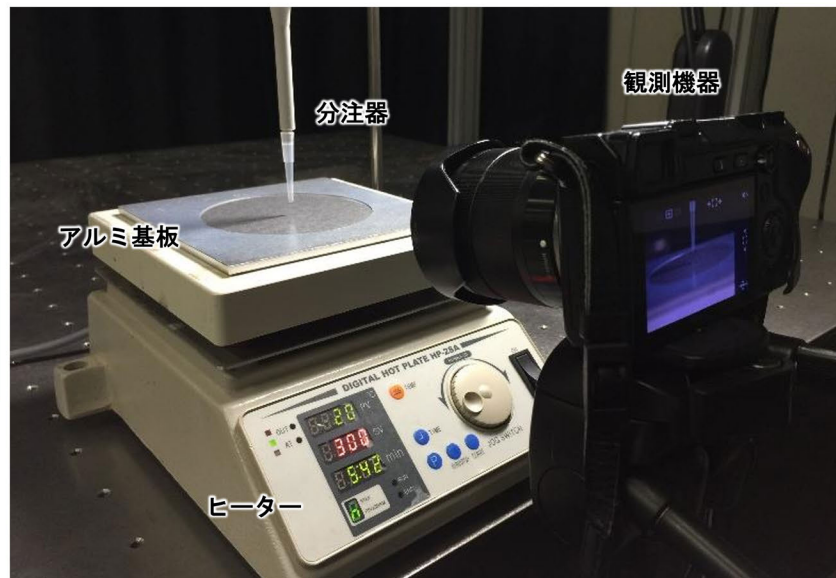


水の沸点
(100°C)
以上

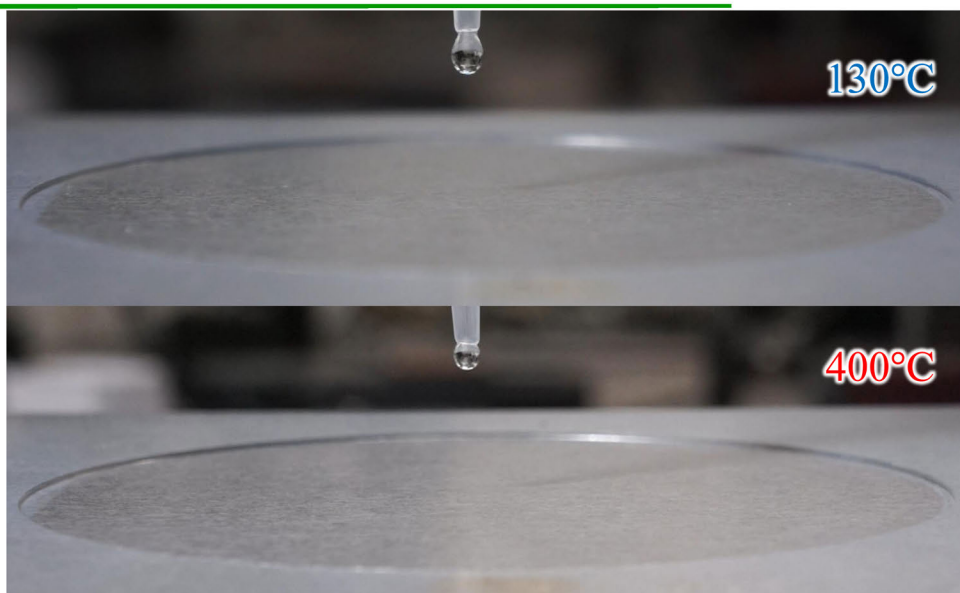
加熱された鉄板の上に
液滴を落としたらどうなる？

液滴挙動観測実験 1

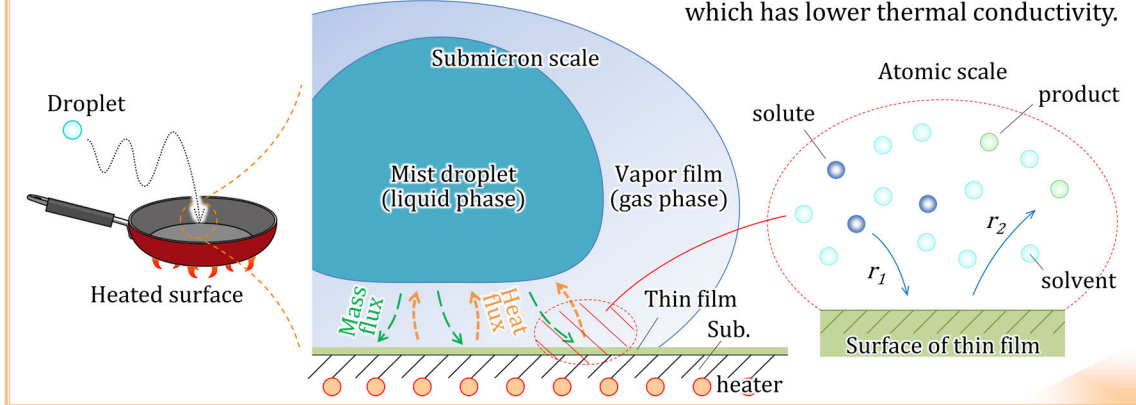
- 表面粗さの異なるアルミニウム基板を用意
- 直径4 mm程度の液滴を滴下し、その蒸発時間を測定する



Behavior of droplet on the hotplate



part of liquid begins to evaporate due to contacting or approaching the heated surface, the momentum of the evaporation causes the droplets to float. And an evaporation time is longer because the droplets are covered with the steam which has lower thermal conductivity.

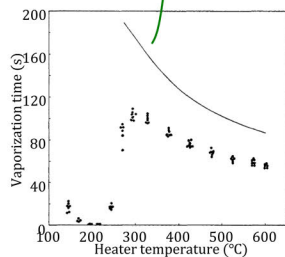


The similar phenomenon is occurring in mist CVD.

液滴消滅時間

* 球状液滴の熱収支による理論式

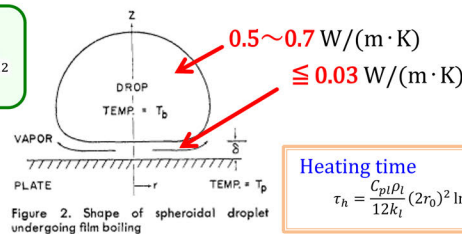
$$\tau_e = \left(\frac{12}{5\pi} \right) \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{7/12} \left[\frac{9\mu\rho_1^3(\lambda^*)^3}{8k^3\Delta T^3\rho_v g} \right]^{1/4} V_0^{5/12}$$



直径4 mm程度の水液滴の基板温度に対する蒸発時間

拡散をうまく組み込めない!
液滴蒸発に影響する物性値で次元解析

$$\tau_e = \tau(k, \Delta T, \rho_v, \rho_l, \lambda, \mu, C_p, D, r_0, g)$$



Heating time

$$\tau_h = \frac{C_{pl} D_l}{12k_l} (2r_0)^2 \ln \frac{T_s - T_0}{\Delta T} \quad (1)$$

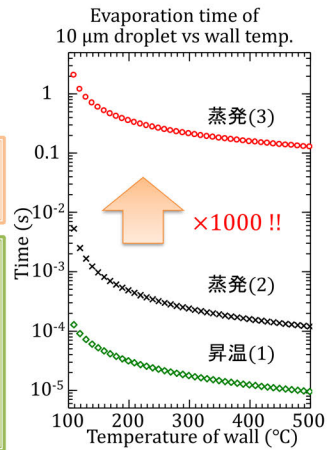
Evaporation time

Theoretical: droplet surface = heater temp. & ignoring diffusion effect

$$\tau_e = (2r_0)^2 / \left[\frac{8k_l}{\rho_l \lambda} (\Delta T) \right] \quad (2)$$

Leidenfrost effect: calculated from dimensional analysis

$$\tau_e = 37.8 \sqrt{\frac{r_0}{g}} \left(\frac{k_{vs} \Delta T}{\rho_{vs} D \lambda} \right)^{-0.735} \left(\frac{\rho_l}{\rho_{vs}} \right)^{0.407} \left(\frac{C_{ps} \mu_{vs}}{k_{vs}} \right)^{-0.874} \left(\frac{\mu_{vs}}{\rho_{vs} D} \right)^{0.714} \left(\frac{D}{\sqrt{g r_0^3}} \right)^{-1/3} \quad (3)$$

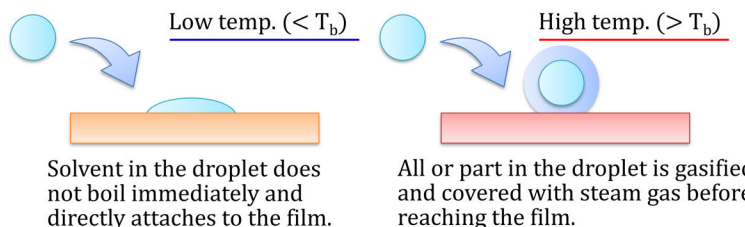
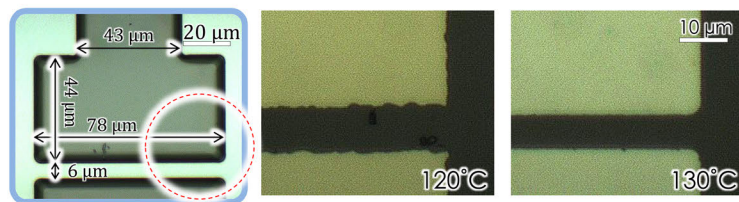


Due to the Leidenfrost effect, the droplet evaporation time is extended by 1000 times.

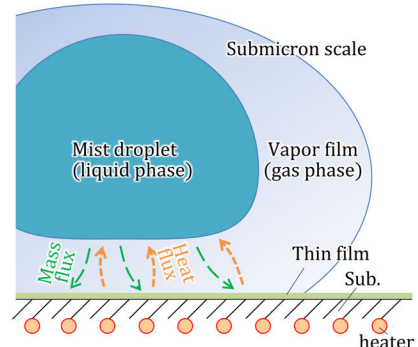
One evidence of Leidenfrost state droplet in mist CVD

This phenomenon was demonstrated by mist etching. ZnO thin films were etched and patterned with mist of acid etchants. The shapes of patterned edge are changed depending on the temperature.

化学気相成長(CVD)法



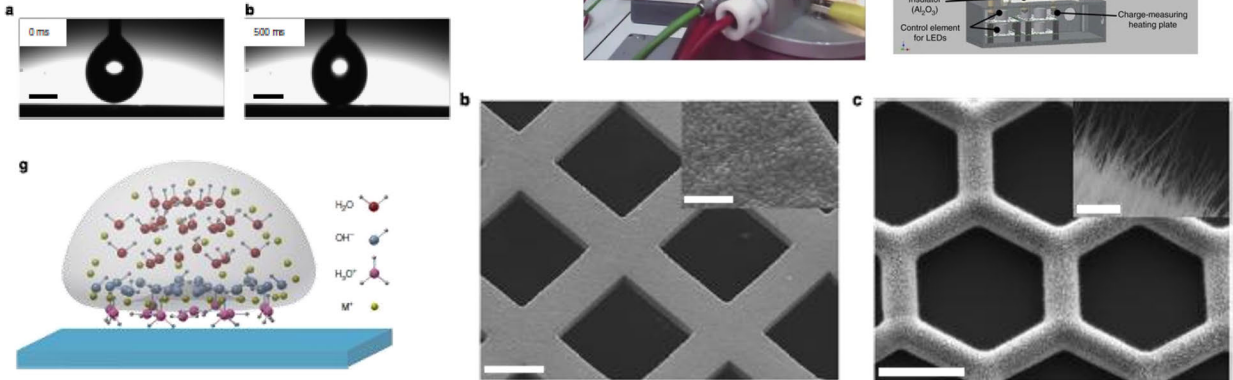
ファインチャネル式ミストCVD法では、積極的にライデンフロスト状態の液滴を利用することにより、液滴が基板に直接付着せずに薄膜成長が進行している。



類似報告例

ARTICLE
 Received 23 Jan 2013 | Accepted 5 Aug 2013 | Published 29 Oct 2013
 DOI: 10.1038/ncomms3400 OPEN
Green chemistry and nanofabrication in a levitated Leidenfrost drop

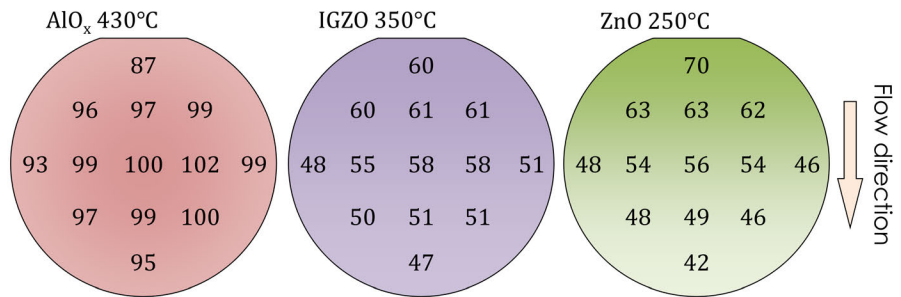
Ramzy Abdelaziz¹, Duygu Disci-Zayed¹, Mehdi Keshavarz Hedayati¹, Jan-Hendrik Pöhl¹, Ahnaf Usman Zillouh², Burak Erkarta¹, Venkata Sai Kiran Chakravadhana^{3,1}, Viola Duppe⁴, Lorenz Kienle³ & Mady Elbahri^{1,2}



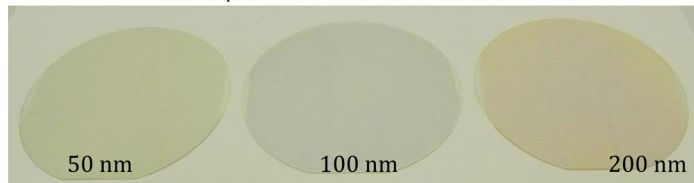
ミスロCVDによる均質膜の形成



溶液供給量 : 数ml/minの溶液
 液滴サイズ : 数μm
 供給液滴数 : 数億個/秒



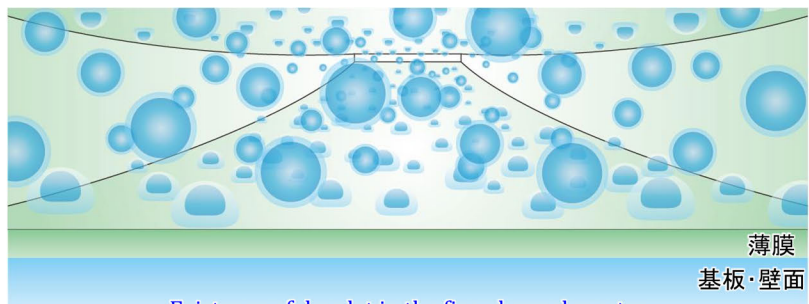
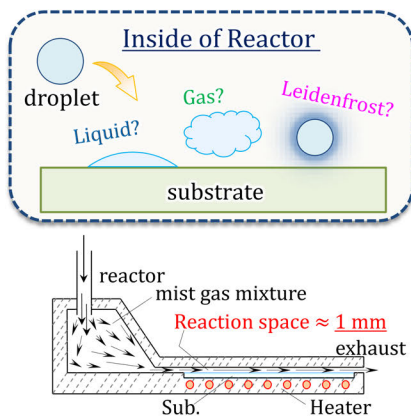
実際に薄膜をφ100 mm基板上に作製したIGZO薄膜。



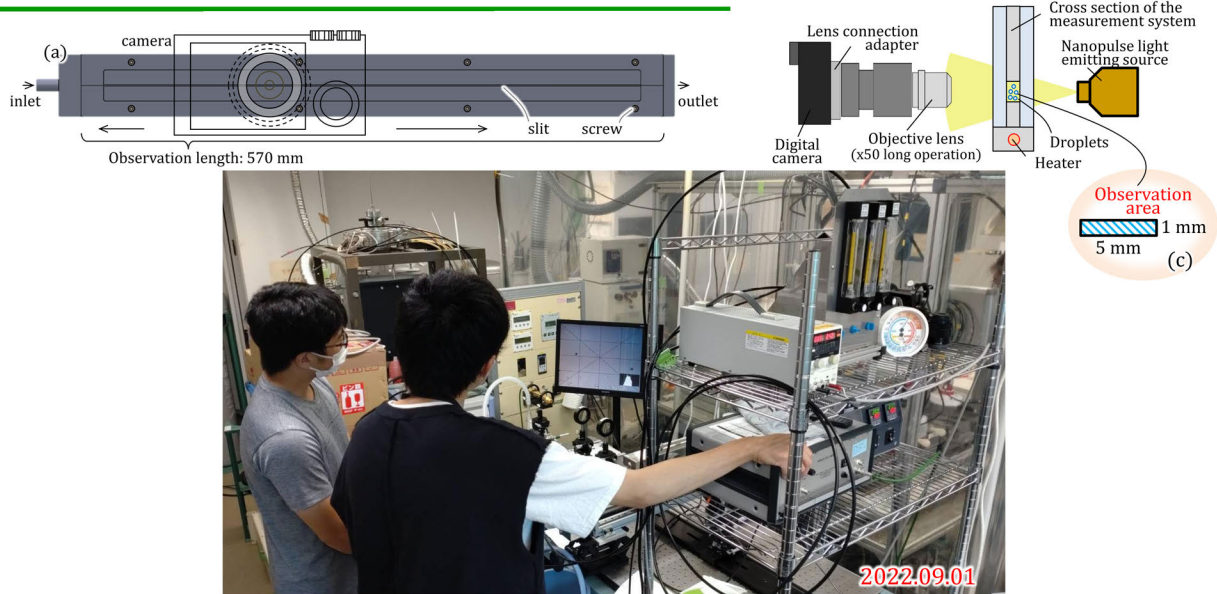
均質膜作製のポイント

1. 均一な濃度での原料供給
2. 均熱場
3. 反応律速
4. ライデンフロスト状液滴

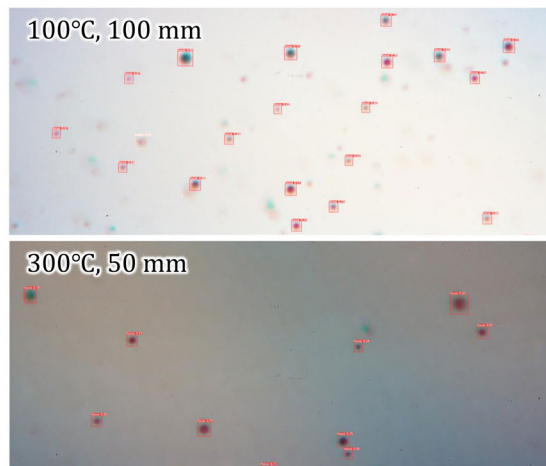
Gas or Leidenfrost state @ high T?



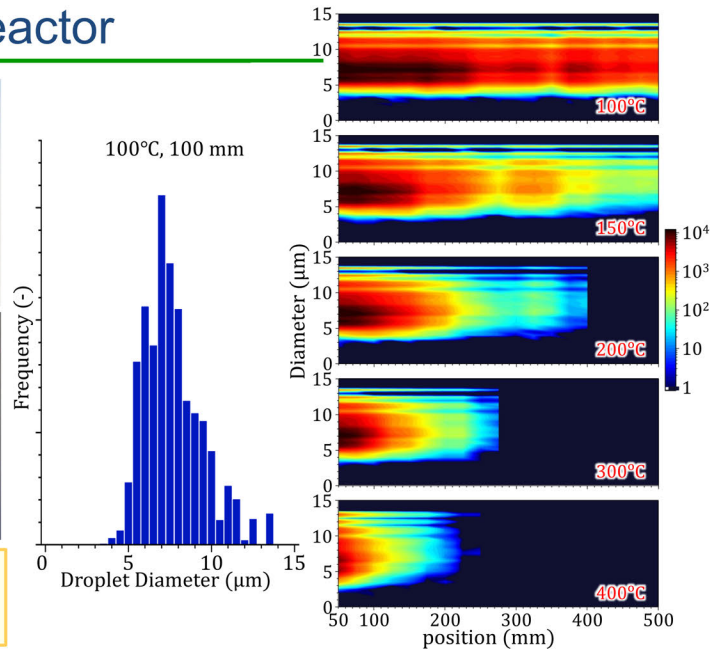
高温場の液滴挙動を観測するために自作した装置



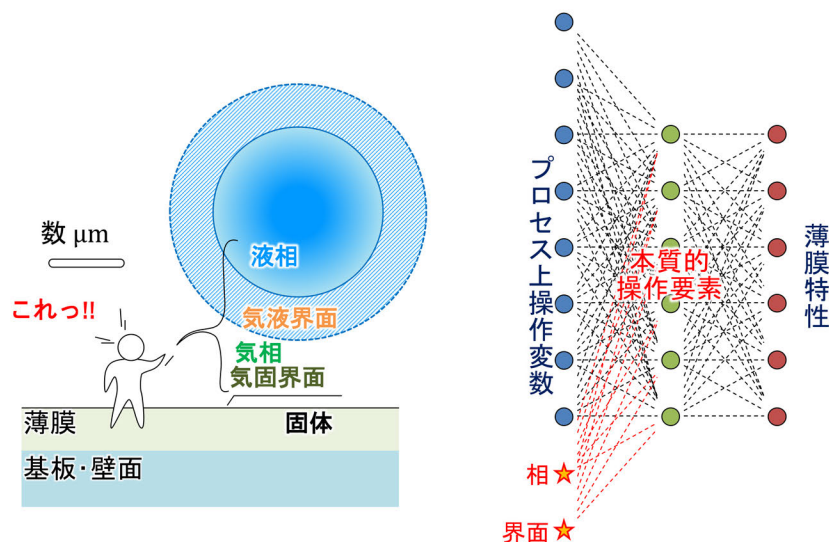
Droplets survive in the reactor



It has been confirmed that droplets **definitely present** in the reactor set at 300°C.



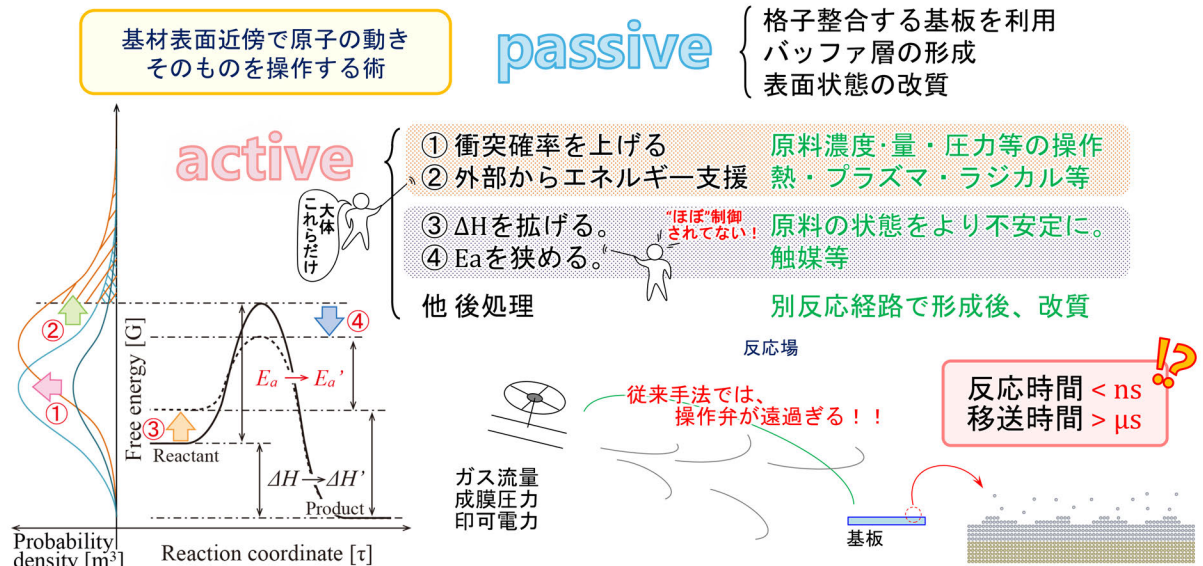
ミスト流を利用することの真髄



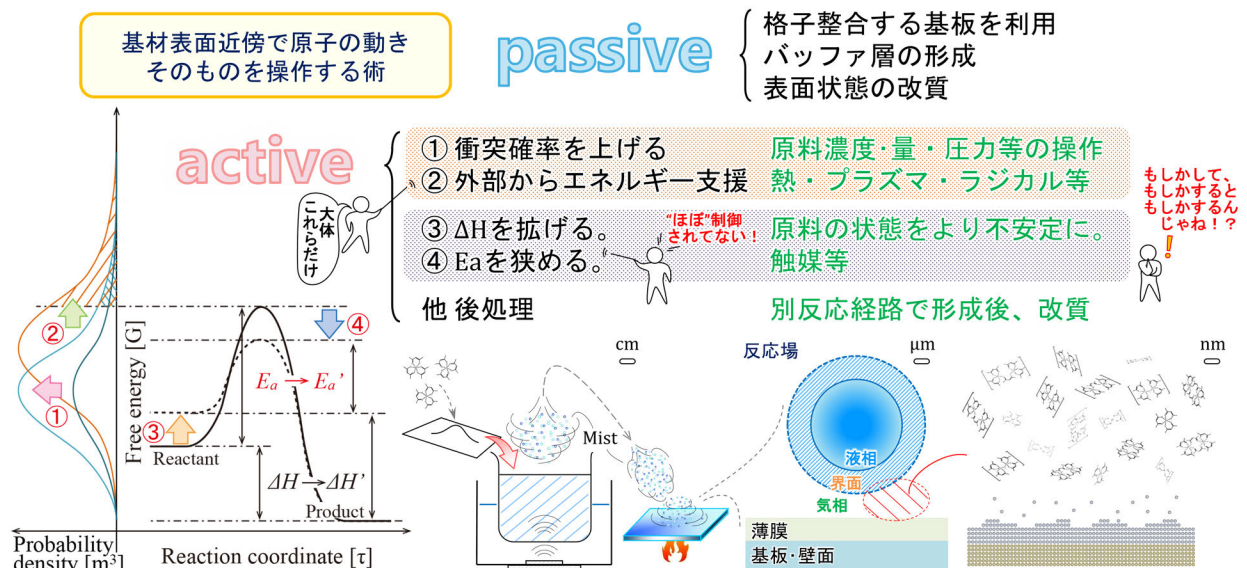
5. 液体と気体の相と界面の利用が 薄膜合成技術へもたらす恩恵

- 5.1 ナノテクノロジーにおける現行成膜技術の弱点
- 5.2 恩恵その1：高い成膜反応制御性
- 5.3 恩恵その2：ナノ構造体への均質膜形成
- 5.4 恩恵その3：成膜過程の推定

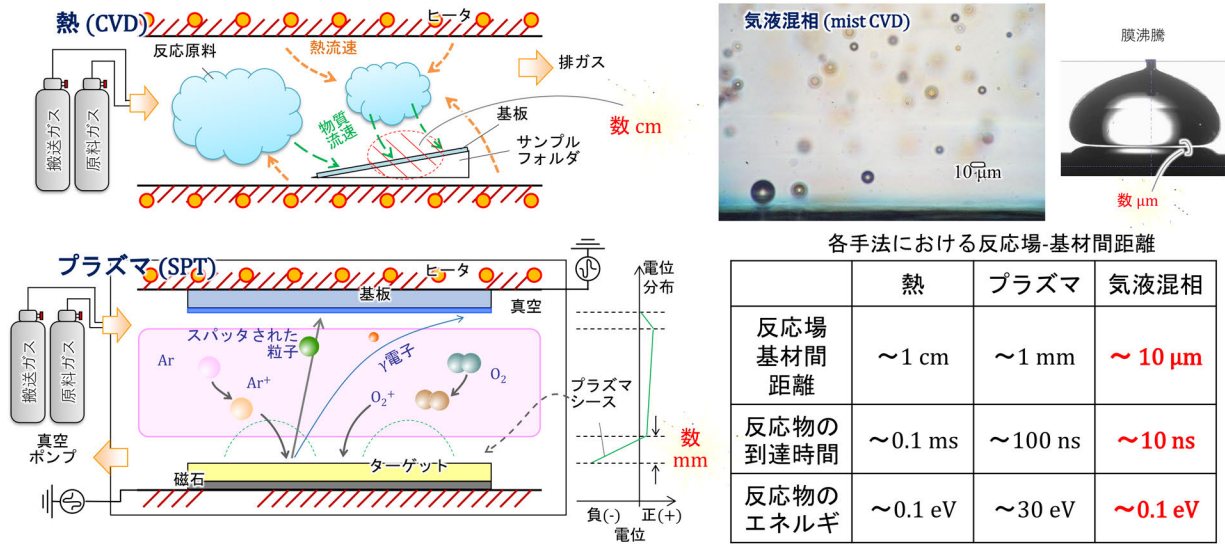
動機：ナノテクノロジーにおける成膜手法の最大の弱点



ミスト流の利用：成膜手法の最大の弱点を克服できる？

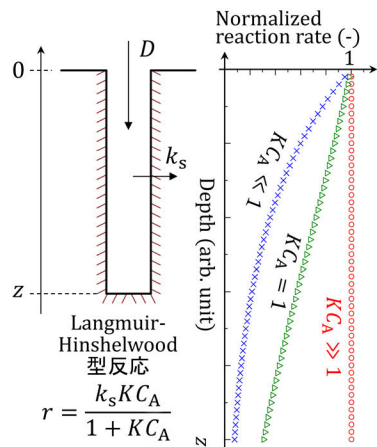


恩恵 その1：高い成膜反応制御性



恩恵 その2：ナノ構造体への均質膜形成

T. Momose, et al., JJAP 49 (2010) 05FF01,
T. Kawaharamura, et al., JJAP 63 (2024) 015502,
川原村, 応用物理94 (2025) 10月号



トレンチ構造への薄膜成長

ナノサイズの複雑な3次元構造体に対する薄膜形成技術は、**CVDやALDの利用が主流**。

縦方向と横方向の長さが大きく異なるナノ構造体への成膜は、**始端と終端で膜厚差が生じるのを避けられない**。

この問題の解決は「**表面反応律速状態**」にするだけであるが、単純な気相成長では流体の密度が小さすぎる (~1 kg/m³) ため中々達成できない。

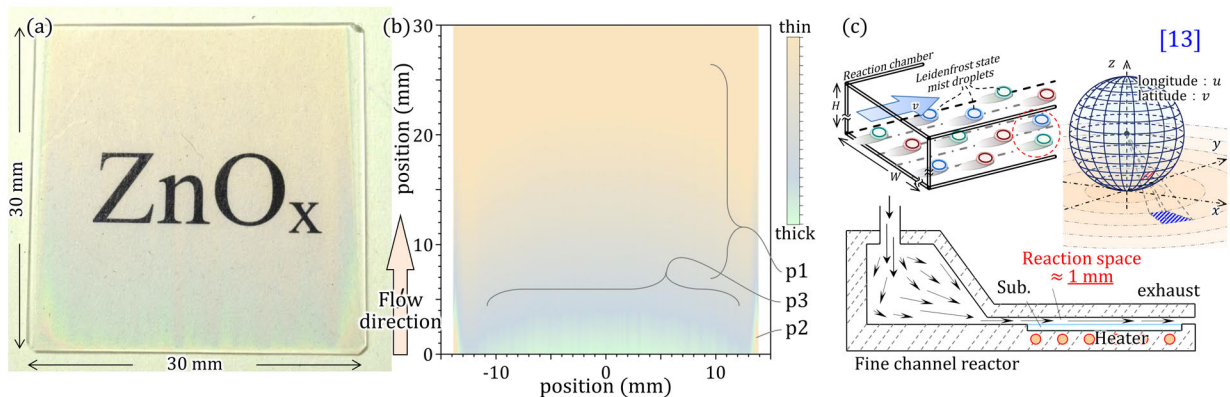
最近、**超臨界流体(SCF)成膜が注目されている!**

表1 各流体の密度と拡散係数

	気体	ミスト	超臨界	液体
拡散係数 (m ² /s)	~10 ⁻⁵	~10 ⁻⁶	~10 ⁻⁸	~10 ⁻¹⁰
密度 (kg/m ³)	1	~1000	~1000	> 1000

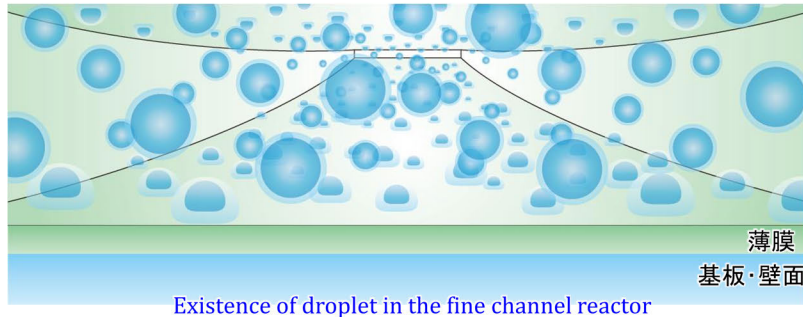
ミストCVDはナノ構造体への均質膜形成の申し子?!

恩恵 その3：成膜過程の推定

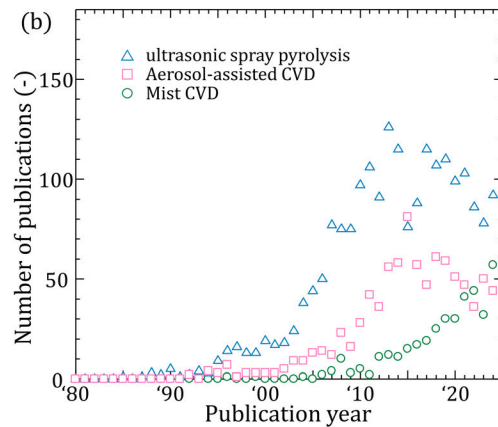
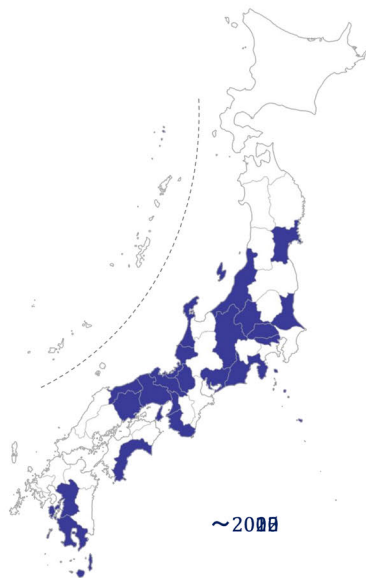


6. まとめ

- 6.1 ミストCVDの進展
- 6.2 ミストCVDに関する情報
- 6.3 宣伝：装置貸し出し
- 6.4 開発中技術：高温対応ミストCVDシステム



ミストCVDの進展



ミストCVDに関する情報

川原村敏幸
「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」
京都大学大学院 工学研究科 博士論文, (2008)
<https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/57270>



Toshiyuki Kawaharamura
"Physics on development of open-air atmospheric pressure thin film fabrication technique using mist droplets: Control of precursor flow"
Jpn. J. Appl. Phys., 53 (2014) 05FF08
<https://doi.org/10.7567/JJAP.53.05FF08>



Toshiyuki Kawaharamura, Misaki Nishi, Li Liu, Phimolphon Rutthongjan, Yuna Ishikawa, Masahito Sakamoto, Tatsuya Yasuoka, Kanta Asako, Tamako Ozaki, Miyabi Fukue, Mariko Ueda, Shota Sato, Giang T. Dang,
"Growth mechanism under the supply limited regime in mist CVD: presumption of mist droplet state in high temperature field"
Jpn. J. Appl. Phys., xx (202x) xxxxx
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ad0faa>



宣伝：装置貸出し

研究用汎用装置をC355に設置して、企業や研究者に貸し出す仕組みを構築する。

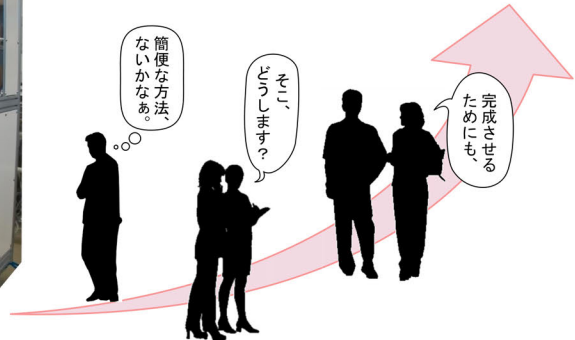


TMEIC
We drive industry

バイオから宇宙まで
日油

KU 高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

KU KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



宣伝：装置貸出し



高知工科大学 総合研究所 ミスト成膜先端研究室 教授 川原村 敏幸
システム工学群 知能機械システム工学教室 Professor Toshiyuki Kawaharamura

Contact me at
Tel: +81-887-57-2316
Fax: +81-887-57-2320

ホーム 研究内容 研究室 講義関連 装置利用 その他

装置利用 装置予約状況

今日 < > 2025年 11月

日	月	火	水	木	金	土
26	27	28	29	30	31	11月 1日
2	3	4	5	6	7 [TMMist] 川原村	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18 [TMMist] 川原村 川原村	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	12月 1日	2	3	4	5	6

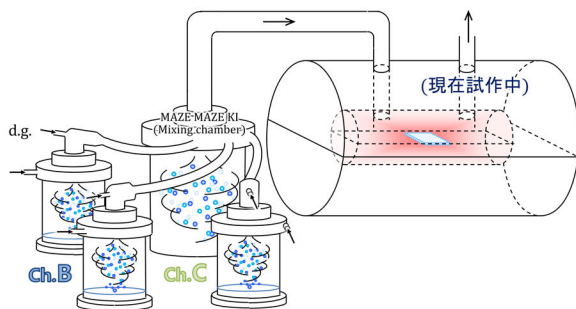
リンク
高知工科大学
ナノテクノロジー研究所
統合量子素子研究室(UQD)
ミスト成膜先端技術研究室 (Lab. AMDT)

アクセス
高知工科大学 C棟 C355

KU KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

開発中技術

新開発・高温対応ミストCVDシステム



- ・整流機構搭載
- ・大気下1000°C運用可
- ・サンプル直接交換式



KU KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY