

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20860081

研究課題名(和文) 大気圧下プラズマを適用したミスト CVD 法による ZnO 薄膜の室温下成長
 研究課題名(英文) Development of atmospheric-pressure plasma applied mist chemical
 vapor deposition and ZnO thin film growth under room temperature
 using the method.

研究代表者

川原村 敏幸(KAWAHARAMURA TOSHIYUKI)

高知工科大学・ナノデバイス研究所・助教

研究者番号：00512021

研究成果の概要（和文）：

省エネルギー省資源な手法であるミスト化学気相成長(CVD)法を、低温領域でも高効率に高品質な薄膜を作製する技術とする為に、本法に対して大気圧プラズマを適用した装置を考案し、試作した。また本技術開発に伴い、反応場におけるミスト液滴の挙動に注目し、反応が非常に高効率に進行していることを明らかとした。さらに関連技術としてミストを利用した新たなエッチング技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：

A novel low temperature thin-film fabricating method was created and developed using mist chemical vapor deposition with atmospheric-pressure plasma. In the development, the dynamics of the mist droplets at a reaction area were analyzed and the reaction of the mist rapidly proceeded with high reaction efficiency was revealed. Moreover, a novel etching technique using the mist was developed as a related technology. The developed methods can save the usages of chemical resources and total energy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：機能薄膜作製プロセスの開発

科研費の分科・細目：5502E (反応工学・プロセスシステム 反応装置)

キーワード：ミスト化学気相成長(CVD)法、大気圧プラズマ、薄膜成長、酸化亜鉛(ZnO)、ミスト液滴、機能薄膜、薄膜エッチング

1. 研究開始当初の背景

現在我々の周りに溢れる電子機器には、多くの薄膜が用いられている。薄膜は材料により様々な機能を有しており、金属酸化物薄膜等は、信頼性・安定性が高く、環境性に優れており、電子、光、磁気、熱、機械、化学などに関する様々な機能を兼ね備えた、非常に優れた機能薄膜であり、現在多くの電子・光デバイスへ応用されている。その中でも酸化亜鉛(ZnO)は、人体への影響がほとんどない材料であり、古くから人類の歴史上に存在し、現在ではセラミックスや衣料品、反応触媒や塗料やタイヤの添加剤などに用いられるだけでなく、電子材料などにも多用される優れた材料である。酸化亜鉛(ZnO)は 3.4 eV とワイドバンドギャップであるため可視光線を全て透過し、融点が 2000 °C と非常に高く安定でかつ熱伝導率も比較的優れており、導電性も兼ね備えている。そのため、透明導電膜としてディスプレイや太陽電池などの電極への適用が進んでいる。また、近年品質の優れた酸化亜鉛(ZnO)基板の供給が可能となり、それに伴い発光ダイオードとしての開発も進んでいる。そもそも、熱的な安定性に対して励起子の結合エネルギーが高いため、これまでの発光ダイオードと比べ高効率化が期待されている。この様に酸化亜鉛(ZnO)薄膜は非常に期待された機能薄膜である。

ところで現在、薄膜は、真空状態で作製されており、製品の品質を保つためには装置を常にその状態に保たなければならず、非常に大きなエネルギーを浪費している。また、真空中で使用できる特殊原料を用いる必要もあり、資源性や安全性にも問題が多い。これらの理由から、大気圧下で成長させる技術は、環境負荷などの点から所望されている。

そこで申請者は、大気圧下で金属酸化物薄膜を作製する手法：「ミスト化学気相成長(CVD)法」の研究開発を行ってきた^[1]。本手法は、①溶液を何らかの手法で「霧(ミスト)状」とし、②キャリアガス等によって運び、③反応させる、という非常に単純な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、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省資源な手法である。申請者はこのミスト化学気相成長(CVD)法の中でも、マイクロレベルの平行平板に対して原料ミストガスを導入する事により、圧倒的に原料利用率に優れた、金属酸化物薄膜作製手法「ファイ

ンチャネルミスト化学気相成長(FCM-CVD)法」を考案し、汎用レベルまで技術を確立させてきた。

[1] 川原村 敏幸, 京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 博士論文, (2008).

2. 研究の目的

上記背景に対し、本申請では、より低温領域でも高品質な薄膜を高効率に作製する技術の開発を試した。これは、ディスプレイ関連の機器をはじめとした最新電子機器において、フレキシブル化やコンパクト化が付加価値の一つとして要望されており、そのためには薄膜成長の低温化が必要不可欠な技術の一つであるからである。

ところが、これまでにミスト化学気相成長(CVD)法では高品質な酸化亜鉛(ZnO)薄膜を低温で高効率に成長させることに成功していない。これは原料の熱分解に頼っている化学気相成長(CVD)プロセスに物理的な限界が存在するためである。そこで本申請に於いて、大気圧下プラズマとミスト化学気相成長(CVD)法の組み合わせを提案した。近年の研究により大気圧下でもプラズマが安定的に発生できるようになり^[2]、この技術と大気中で均質な膜の成長が可能なるミスト化学気相成長(CVD)法とを組み合わせることにより、室温でも十分に高品質な酸化亜鉛(ZnO)薄膜を高効率に成長できる可能性が示唆される。つまり、室温で酸化亜鉛(ZnO)薄膜の成長を可能とする新規成長手法：「大気圧下プラズマミスト化学気相成長(CVD)法」の開発は、上記に示したような背景を全て踏まえた要望に応えることが出来る新しい可能性を持った手法であり、この手法を確立させる研究の意義は非常に高い。そこで本申請では、大気圧下プラズマミスト化学気相成長(CVD)法を用いた酸化亜鉛(ZnO)薄膜の室温下成長を研究の目的とする。

[2] S. Kanazawa, et al, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.21 (1988) pp.838-840.

3. 研究の方法

本申請を達成させるために、以下の3つの観点で実験を進めた。それぞれに関して研究の方法を示す。

(1) 装置開発

まず、「大気圧下プラズマミスト化学気相成長(CVD)法」を完成させる為、従来のミスト化学気相成長(CVD)法を利用した装置に大

気圧プラズマ発生装置を設計・製作し、酸化亜鉛(ZnO)薄膜作製実験を試み、薄膜物性の評価を進めた。

(2) 界面操作

これまで実験室レベルで確立してきたミスト化学気相成長(CVD)法を用いた金属酸化物薄膜作製に関して、再度原点に戻り、表面反応に関して見直すこととした。そこで、2つの方法を提案する。1つ目が、バッファ層として酸化マグネシウム(MgO)薄膜を用いる方法である。酸化マグネシウム(MgO)薄膜をバッファ層として用いることにより高結晶な酸化亜鉛(ZnO)薄膜を成長できることができると言う報告がされている^[3]。もう一つが、表面を改質することによりその濡れ性を改善する方法である。これらの手段により、ミスト化学気相成長(CVD)法でも、高品質な酸化亜鉛(ZnO)薄膜を成長できるかを確かめた。

(3) エッチング手法の提案

ミスト化学気相成長(CVD)法の詳細な反応メカニズムを知るために、薄膜の成長とは相反する反応である薄膜のエッチングを行ってみた。本法では原料溶液を調整することにより薄膜の成長とエッチングを行う事が可能である。そこで、高周波放電(RF)スパッタリング法を用いて酸化亜鉛(ZnO)薄膜、酸化亜鉛マグネシウム(ZnMgO)薄膜、酸化インジウム錫(ITO)薄膜を用意し、原料溶液を塩酸や塩酸と硝酸の混合溶液とし、それぞれの薄膜のエッチング実験を行った。実験には、ミスト化学気相成長(CVD)法の中でも反応効率に優れたファインチャンネル(FC)構造を持った装置を用いた(図1)。

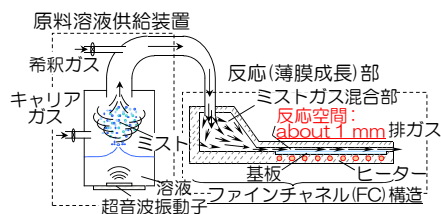


図1. ファインチャンネル(FC)式ミスト法を用いた薄膜成長装置

[3] Y. Chen, et. al, Appl. Phys. Lett., 78 (2001) pp.3352.

4. 研究成果

(1) 装置開発

装置開発にあたって、かつて大気圧下でミストの様な液滴が存在してもプラズマが発生するのかを確かめた実験(図2)を基に、装

置の構造を考案し、簡易装置を設計・製作した(図3)。この簡易装置を用いたところ、プラズマを用いたことによる効果が見られ、酸化亜鉛(ZnO)薄膜が成長していることが確認された。しかしながら、酸化亜鉛(ZnO)薄膜の成長速度が極端に遅く、原料利用効率が悪い。これは、装置構造による原因の他に、大気圧プラズマによって、気相中で亜鉛(Zn)原料が反応を起こし酸化亜鉛(ZnO)微粒子となってしまう、表面反応が著しく阻害されているからであると考えられる。



図2. ミストを導入したときの大気圧プラズマ放電の様子

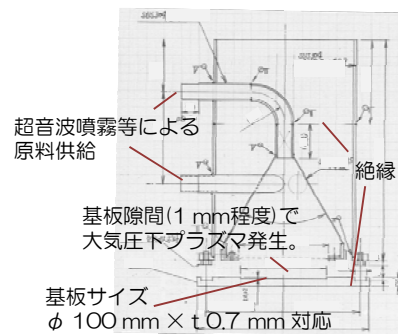


図3. 大気圧プラズマ発生対応ミスト化学気相成長(CVD)装置

(2) 界面操作

そこで、改めてミスト化学気相成長(CVD)法における反応に関して見直すこととした。

大気圧下における化学気相成長(CVD)では気相反応と表面反応が同時に進行する。一般に真空中で薄膜を成長する場合は、加熱されるのは基板のみであり、気相に漂う原料は加熱されにくい。そのため、基板に到着した原料のみ反応が起こるが、大気圧下では、気相中に漂う物質が極端に多くなる為、基板と同時に雰囲気も加熱され、基板表面における反応だけではなく気相中での反応も増加する。そこで、

表面反応 ≧ 気相反応 ≧ 0

となるように、反応を制御する必要がある。この方法として、一般に

① 表面への衝突確率の調整

- ② 表面滞留時間の調整
- ③ 基板表面のみの温度調整

などの手法が考えられる。ミスト化学気相成長(CVD)法の中でも反応効率に優れているファインチャンネル(FC)構造を有した装置(図 1)は①を追求した技術であるといえる。本研究ではバッファ層や基板表面の改質により②を制御しようと考えた。

—バッファ層—

Ref.3 によると、酸化マグネシウム(MgO)薄膜は、高結晶酸化亜鉛(ZnO)薄膜を作製する為には最も適したバッファ層の一つである。そこで、まずは酸化マグネシウム(MgO)薄膜の状態を確認する為、電子ビーム(EB)蒸着装置を用いて酸化マグネシウム(MgO)薄膜を作製しその表面張力や結晶性等を測定した。図 4 及び図 5 に作製した酸化マグネシウム(MgO)薄膜の特性を示すが、作製条件によりその特性が大きく変化していることがわかる。

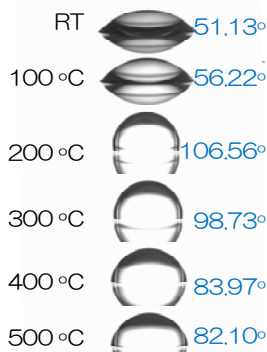


図4. 電子ビーム(EB)蒸着装置を用いて作製した酸化マグネシウム(MgO)薄膜の成膜温度と表面張力の関係

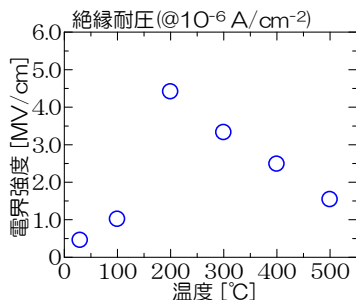


図5. 電子ビーム(EB)蒸着装置を用いて作製した酸化マグネシウム(MgO)薄膜の成膜温度と絶縁耐性の関係

—基板表面の改質—

原子レベルで薄膜成長を考えると、基板を構成する原子は重要である。しかしながら、一般に空気中では基板表面に、水分や二酸化

炭素や有機物などの汚れが吸着しており、その基板を構成する原子との相互作用を検証するためには、これらの汚れを除去する必要がある。汚れの除去によりその表面状態が変わるため、基板表面の表面張力(濡れ性)を測定することで、その表面状態の変化を調べることができる。そこで本実験では、有機溶液を用いた洗浄や紫外線(UV)照射や酸素プラズマ処理等によりそれらの汚れの除去を試みた。結果として、酸素プラズマ処理が最も効果的であり、基板表面の汚れを完全に除去できることが確認できた。図 6 にはシリコン(Si)基板上に高周波放電(RF)スパッタリング法を用いて成膜したアルミナ(Al_2O_3)薄膜の表面張力の変化を示しているが、生基板では表面に汚れが付いているため、撥水しているが、2 分間の酸素プラズマ処理により、親水性に変化していることが分かる。

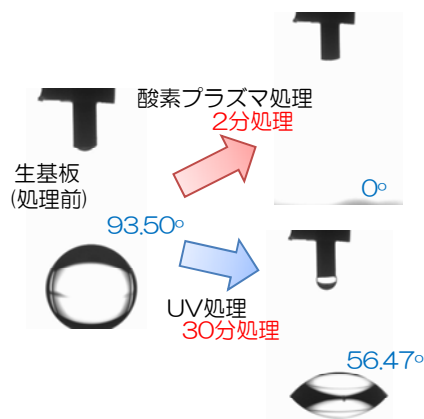


図6. シリコン(Si)基板上に高周波放電(RF)スパッタリング法を用いて成膜したアルミナ(Al_2O_3)薄膜の、純水に対する表面張力の変化

本申請期間中では、界面の評価しかできず、バッファ層上や表面処理した基板への酸化亜鉛(ZnO)薄膜の作製及びその評価までには至らなかった。

(3) エッチング手法の提案

一方で、上記実験を行う過程で、ミストを用いて薄膜のエッチングが可能であることを発見した。

パターン化したフォトリソを酸化亜鉛(ZnO)薄膜上に転写したサンプルを用意し、ファインチャンネル(FC)構造を有した装置(図 1)を用いて、50 倍に薄めた塩酸で薄膜のエッチングを行ってみた。その結果、パターン再現性はそれほど高くはないが、薄膜のエッチングが確認された。そこで、本法において、

供給される原料の量に関わるパラメータ(エッチング時間、ガス流量)と、反応度合いに関わるパラメータ(溶液種、溶液濃度、基板温度)を最適化したところ、図7に示すような非常に精細なパターン化に成功した。そこで、酸化亜鉛(ZnO)薄膜だけでなく、他の薄膜でもエッチングが可能であるかを確かめるため、酸化マグネシウム(ZnMgO)薄膜、酸化インジウム錫(ITO)薄膜を用意しエッチング実験を行ったところ、各薄膜とも非常に精細なパターンが可能である事を確認した。

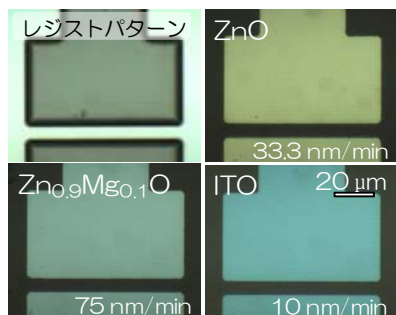


図7. ミストを用いた新規エッチング手法による各薄膜のエッチングの様子。レジストパターンが同精度でパターンされている様子が分かる。

酸化亜鉛(ZnO)薄膜は非常に化学的耐性が弱く、これまでウェットエッチングによる精度の高いエッチングは非常に困難であり、一般にはドライエッチングを利用して行われる事が多い。酸化亜鉛マグネシウム(ZnMgO)も、酸化亜鉛(ZnO)と同様に、非常に化学的耐性が弱いが、プラズマ耐性に強い材料であり、有効的なエッチング手法が得られていない材料である。酸化インジウム錫(ITO)は、化学的耐性及びプラズマ耐性どちらも高い材料であり、難エッチング材料と言われている。しかしながら今回提案したミスト利用した新規エッチング手法は、これらの薄膜を比較的簡単に精度良くエッチングする事ができた。この原理を調べるため、基板温度を変えてエッチング実験を行ってみたところ、温度が低い条件下ではパターンサイドに液滴痕が見られたが、温度をある程度以上にすると、綺麗にエッチングされている様子が確認された(図8)。これはある温度を境として液滴が気化しガス状で反応が進行していることが考えられた。つまり、サンプル上に飛来したマイクロサイズのみスト液滴が熱により気化し、溶液成分を含んだガスが薄膜をエッチングしている事が判明した。

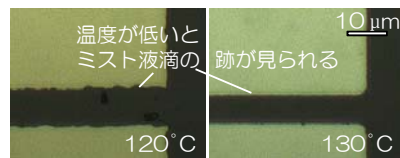


図8. 基板温度を変えた時の酸化亜鉛薄膜のエッチングパターン。

この実験から、様々な特徴を持つ薄膜がエッチングできる理由も判明した。つまりこのミストを用いたエッチングでは、溶液成分が気化し、溶液状では過剰な反応成分の量を適度な量にすることができ、さらに熱によって反応度合いの強さを適度な強さとする事が可能な手法である。つまり、従来のウェットエッチングやドライエッチングがそれぞれ不得意とするエッチング材料のエッチングを可能とする新規手法であると言える。

以上の実験を通して、省エネルギー省資源な手法であるミスト化学気相成長(CVD)法を、低温領域でも高効率に高品質な薄膜を作製する技術とする為、大気圧プラズマを適用した、「大気圧下プラズマミスト化学気相成長(CVD)法」の開発を促進させることができた。また、ミストを用いた新規エッチング手法「ミストエッチング」の特許申請に至った。今後、これらの実験を基に、更なる研究促進を目指す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

大気圧下での薄膜作製として、数年前から申請者が開発を行っているミスト法は、まだ、未完成的な項目が多く、本期間中に論文にまとめるだけの成果を残すことができなかった。ただし、本研究をとおして、多くの知見を得ることができた。これらの結果を生かし、現在 1 報投稿中である。

[学会発表] (計 2 件)

- ①発表者名：川原村 敏幸
発表課題：ミスト技術の応用 — 薄膜作製技術への挑戦 —
学会等名：CVD 研究会
発表年月日：平成 21 年 12 月 4 日
発表場所：名古屋大学環境総合館 LH
- ②発表者名：川原村 敏幸
発表課題：ミスト法を用いた新規エッチング手法の開発

学会等名：2010 年春季第 57 回応用物理学
関係連合講演会

発表年月日：平成 22 年 3 月 19 日

発表場所：東海大学

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：ミストエッチング装置及びミストエッ
チング方法

発明者：川原村 敏幸

権利者：高知工科大学

種類：特許権

番号：特願 2010-45991

出願年月日：2010 年 3 月 2 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

本人博士論文：

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

本人通年成果一覧：

http://www.kochi-tech.ac.jp/kut_J/uni/versity/pdf/prof/kawaharamura-toshiyuki.pdf

6. 研究組織

(1)研究代表者

川原村 敏幸 (Kawaharamura Toshiyuki)
高知工科大学 ナノデバイス研究所・助教
研究者番号：00512021

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし