

フロー型化学浴堆積法による ZnO の成膜に関する研究

日大生産工 (院) ○長谷川 太郎 日大生産工 山根 庸平
日大生産工 中釜 達朗

1. 背景

金属酸化物薄膜はレンズ等の保護膜, タッチパネルの透明導電膜など様々な分野で用いられている. さらに近年では次世代全固体電池への適用が研究されている. 例えば全固体電池には薄膜型とバルク型があり, 概略図をFig.1に示す. バルク型では全ての材料が粉末であるため粉末間の接触が不十分となってしまう. そこで各固体材料を薄膜化して積層することでバルク型に比べて界面抵抗が低減し, 加えて材料利用効率の向上により高速充放電が可能となる. 現在の成膜プロセスには大きく分けて物理気相成長法(PVD)や化学気相成長法(CVD)がある. 物理的に対象物質を気化させて成膜するPVDは比較的低温で行えるが均一性が低く, 化学反応を伴うCVDでは膜質や成膜速度で優位であるが高コストであることが問題である. これらの理由から低コストな成膜プロセスの開発が求められる.

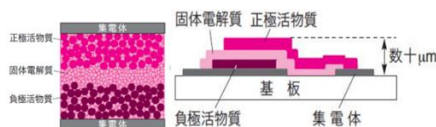
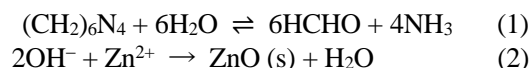


Fig.1 バルク型(左)・薄膜型(右)電池

近年, 成膜プロセスにおいて単純な方法の一つである化学浴堆積法 (CBD法) が注目されている. CBD法は前駆体溶液に基板を入れ, 加熱することで化学反応を進行させる方法である. このCBD法の特長として大気圧下, 低温条件や低コストであることが挙げられる. 対象物質の適用範囲も広く, 二元化合物に限らず三元化合物への適用も行われている²⁾. ZnOの場合CBD法では多くの場合, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とヘキサメチレンテトラミン($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (HMT) の溶液が使用される. ZnOへの反応機構は以下に示される.



(1)の反応により HMT の加水分解によってアンモニアが形成され, 水酸化物イオンが形成さ

れる. (2)の反応から水酸化物イオンと亜鉛イオンが反応することによって水酸化亜鉛が形成され, 加熱されることで脱水して酸化亜鉛が生成される.

一般に CBD 法では密閉された系 (バッチ式) で反応が行われる. この方法では反応溶液が時間と共に組成変化してしまう. この問題を解決するために反応部をフローにする方法が考えられた²⁾. これによって常にフレッシュな原料の供給を行え, 正確に一定の条件下とすることができ, より高品質の膜を得ることができる. 局所的な加熱が可能になり, 利用効率の向上も期待できる.

本研究ではフロー型の成膜装置を設計・作製し, 成膜した酸化亜鉛の評価を行う. 酸化亜鉛を成膜するにあたって配向性条件の探索や装置の環境構築を行う.

2. 装置作製

フロー型のCBDを作製した三宅らの成膜装置を参考にし, 設計・作製を行ったマイクロフローリアクターを用いた成膜を行った²⁾. 全体の写真をFig.2に示す. 前駆体溶液をシリンジポンプで成膜部に送液し, その成膜部の温度制御を制御装置で行っている. 成膜部の断面図をFig.3に示す. 本体にPTFEを用い, 基本構造として成膜部は幅20mm, 奥行き20mm, 深さ1mmの構造となっている. 手前の溶液の入口2つ (3mm φ) と対称の位置に同様の出口2つがある. 成膜部での漏れを防ぐOリングの溝が成膜部の周りに掘ってあり, またボルト締め穴が四隅に空いている. 加熱はラバーヒーターを用い, ヒーターと基板の間に銅板を設置することで熱の変化を少なくすることと成膜部全体を均等に加熱することを目的とした. さらにこの銅板に熱電対を入れることによって温度制御を行った. 基板を沈殿物の影響を防ぐために下向きに取り付けた.

Study on ZnO film formation by flow reactor type Chemical Bath Deposition

Taro HASEGAWA, Yohei YAMANE and Tatsuro NAKAGAMA

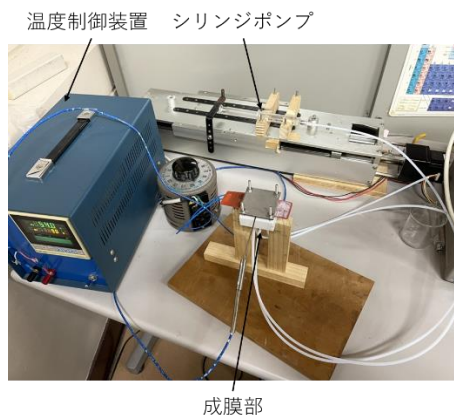


Fig.2 成膜装置の全体像

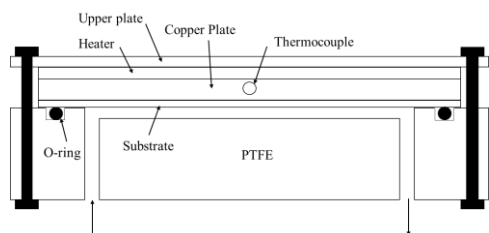


Fig.3 成膜部の断面図

3. 実験方法

フロー型との比較のためバッチ式での成膜を行った。溶媒 H_2O で $0.04M Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と $0.4M HMT$ の混合溶液に基板のソーダ石灰ガラスを入れ成膜温度 $80^\circ C$ 、3時間で成膜した。

フロー型での成膜の条件として溶媒 H_2O で $0.04M Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と $0.4M HMT$ 、基板をソーダ石灰ガラス、成膜温度 $80^\circ C$ 、成膜時間3時間、流量を $63\mu L/min$ によって成膜した。濃度、基板、流量、成膜温度、成膜時間、等をパラメータとし酸化亜鉛の最適条件化を行った。薄膜はX線回折(XRD測定)によって成膜物の同定及び配向性の確認を行った。

4. 結果及び考察

バッチ式及び作成したマイクロフローリアクターを用いて成膜した ZnO のXRDパターンをFig.5に示す。

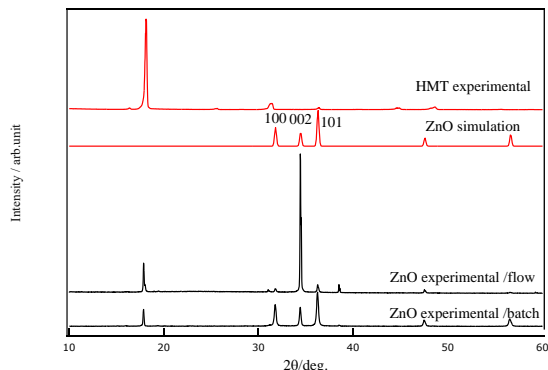


Fig.4 ZnO の XRD パターン

バッチ式では ZnO のシミュレーションパターンと強度比が一致したことから配向性はないことが分かる。一方、フロー型では 34° のミラー指数002のピークが強く出ていることが確認できる。

またバッチ式で成膜した薄膜は白い粒子が確認されたのに対し、フロー型では基板表面での粒子は確認できない。このことからフロー型では溶液中で生成された酸化亜鉛は排出され、基板上で核形成された酸化亜鉛に堆積することで成長しやすい002の配向性の高さが現れたと考えられる。

5. 結言

マイクロフローリアクターを用いて成膜することによって配向性の高い酸化亜鉛を成膜することが可能となった。従来のバッチ式による問題を解決し、溶液中での核生成が減少したため利用効率の向上にも繋がった。

参考文献

- 1) 辰巳 砂昌弘・林 晃敏, *CHEMISTRY 化学* JULY 2012, Vol.67, 7.
- 2) Gary Hodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 2181-2196.
- 3) Masao Miyake, Hiroshi Fukui, Toshiya Doi and Tetsuji Hirato, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 161, No. 14, 2014, D725.