

ファインチャネルを用いたフロー式液相成膜における装置の 改善と新規プロセスの検討

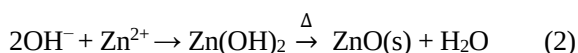
日大生産工 ○大林 真斗 日大生産工 稲角 海人 日大生産工 森 健太郎
日大生産工 大坂 直樹 日大生産工 山根 庸平
日大生産工 中釜 達朗

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おり、今後も需要の拡大が予想される。需要拡大に伴い、工業化の観点から高品質で低コストな成膜法の開発が求められている。

成膜プロセスには、大きく分けて気相成長法と液相成長法がある。一般に気相成長法による成膜は高品質であるが、原料を気体にするための高エネルギーが必要なことから、コストが高い。液相成長法は、比較的低温で成膜できるためコストが低い、気相成長法より高品質に成膜することが難しい。そこで、品質向上の余地がある液相成長法に着目した。

近年、液相成膜プロセスにおいて、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、化学反応を進行させ成膜させる方法である。このCBD法の特長として、低温条件、低コストであることが挙げられる。CBD法によるZnO成膜には、多くの場合、原料に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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のように二段階で表される。



反応(1)ではHMTが熱分解を起こし、アンモニアを生成するとともに水酸化物イオンが発生する。反応(2)では水酸化物イオンと亜鉛イオンが反応することで水酸化亜鉛が形成される。さらに加熱すると脱水反応により、酸化亜鉛が形成される。一般にCBD法は密閉された系（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経過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型にする方法が考察された¹⁾。これにより常にフレ

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ると報告されている。¹⁾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。

本研究室では、フロー型CBD法による酸化亜鉛薄膜の評価を行ってきた。²⁾これまで、水を溶媒として用いた成膜の場合、基板上の膜に、成膜されない領域（スポット）ができてしまうという問題があった。水は表面張力が大きい、ファインチャネル内にうまく濡れ広がらないことが原因と考えられた。そこで、より濡れ性が高いエタノール水溶液を溶媒としたところ、スポットをなくすことができた。しかし、エタノール水溶液を使用した場合よりも水を使用した場合のほうが、薄膜の配向性が高い。本研究では、溶媒の違いによる成膜への影響を確認するため、従来の装置より均一に溶液が流れるように、装置を再設計、作製した。

2. 成膜装置

成膜装置全体図をFig.1に示す。前駆体溶液をシリンジポンプで成膜部に送液し、その後溶液が排出される。改良した点は、溶液導入部である。成膜部の筐体を上から見た図をFig.2に示す。(a)の従来型装置は、基板に対して垂直な2つの穴が入口となっており、対称の位置に同様の出口が2つある。改良型装置の上から見た図をFig.2(b)に、断面図をFig.3に示す。改良型装置は、溶液導入部と出口に空間を設け、溶液がスリット状にあふれ出てスリット状に流れ出るように設計した。成膜部の筐体にはPTFEを使用している。成膜部は、幅20 mm、奥行き20 mm、深さ1 mmの構造となっている。加熱は、ラバーヒーターを用いた。ヒーターと基板の間に銅板を設置し、銅板の温度を測ることで温度制御を行った。

Modifications of deposition device with liquid-phase fine channel and application of new process

Masato OBAYASHI, Kaito INAZUMI, Kentaro MORI, Naoki OSAKA,
Yohei YAMANE and Tatsuro NAKAGAMA

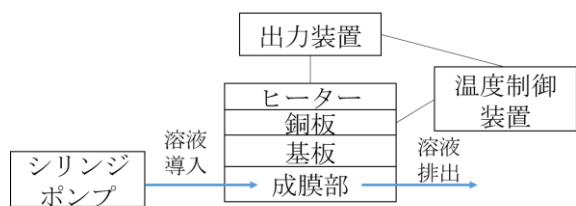


Fig.1 成膜装置の全体図

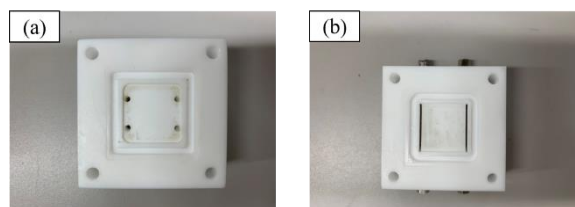


Fig.2

(a)従来型装置の筐体, (b)改良型装置の筐体

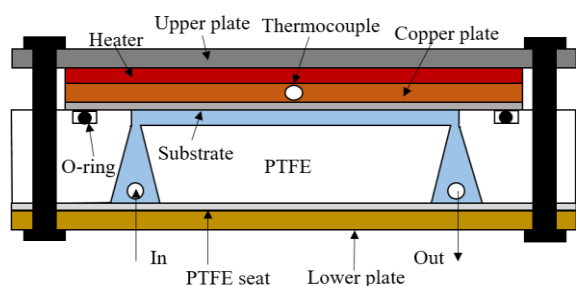


Fig.3 改良した成膜部の断面図

3. 実験方法

比較のため、従来型装置と改良型装置による成膜を行った。成膜の条件は、 H_2O を溶媒とし、 $30 \text{ mM Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 225 mM HMT を溶かした。基板はソーダ石灰ガラスを使用し、成膜温度 90°C 、成膜時間 1 時間、流量を 0.33 mL/min とした。また、改良型装置において、水を溶媒とした場合と、50%エタノール水溶液を溶媒とした場合の薄膜を比較した。成膜の条件は、上記と同じである。

水を溶媒として用いた場合の至適条件を明らかにするために、溶液濃度と流量を変化させた。濃度や流量は Table 1 に示す。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。

Table 1 溶液の濃度，流量の条件

	水溶媒	エタノール 水溶液溶媒
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (mM)	10~40	30
HMT (mM)	75~300	225
流量 (mL/min)	0.16~0.67	0.33

3. 結果及び考察

各装置で水を溶媒として成膜した薄膜の様子を Fig.4 に示す。従来型装置では、スポットができていたのに対し、改良型装置では、スポットができなかった。チャンネル内の溶液の流れを向上させることができたためだと考えられる。

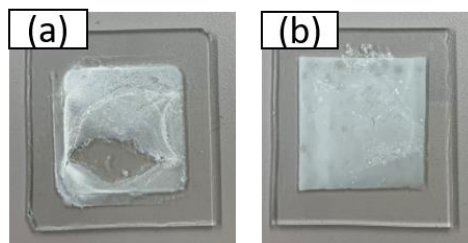


Fig.4 (a)従来型装置, (b)改良型装置で水を溶媒として用いて成膜した薄膜の様子

つぎに、改良型装置で水を溶媒として用いた場合とエタノール水溶液を溶媒として用いた場合の XRD パターンを Fig.5 に示す。共通して 002 配向の ZnO が析出していることが確認できる。水溶媒のときのほうが、エタノール水溶液の場合より 002 方向の配向性が高く、強度も大きい。エタノール水溶液を溶媒として使用した場合、 17° 付近に原料である HMT が析出しているが、水を溶媒として使用した場合、HMT のピークが見られない。また、水を溶媒として使用した場合、 10° 付近に副生成物である層状水酸化亜鉛(ZHN)のピークが出ているが、ピーク強度が非常に小さいためかなり析出を抑えられていると思われる。水を溶媒とした場合の方が、結晶性が高く純度が高い薄膜を得ることができた。

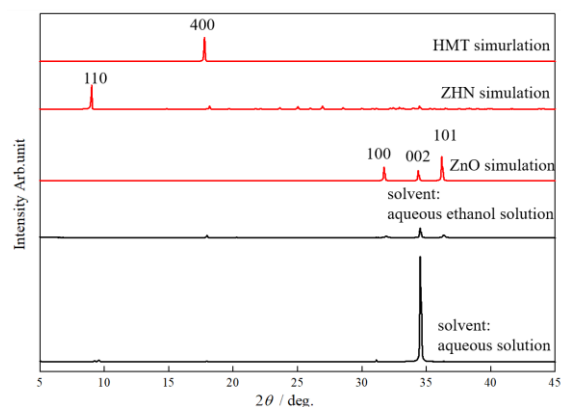


Fig.5 従来型装置及び改良型装置より成膜した薄膜の XRD

5. 結言

溶液の流れを最適化することを目的とし、成膜部の流路形状を再設計し作製することで、標準物質としたZnOの成膜において改善が見られた。

この装置には、成膜できる対象物が少ないという問題点がある。この問題を解決するために、今後はファインチャネルを持つフロー型装置に電気化学プロセスを取り入れた装置の設計、作製を行うことで、低コストで他の金属酸化物の高品質薄膜を成膜する事を目指す。

参考文献

- 1) Kevin M. McPeak, Jason B. Baxter, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 5954–5961
- 2) 長谷川太郎, 日本大学大学院生産工学研究科 修士論文, (2021), 1-34