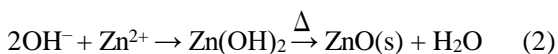
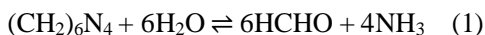


フロー型液相製膜プロセスにおける ZnO 膜質の向上

日大生産工(院) ○大林 真斗 森 健太郎 大坂 直樹 山根 庸平

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製膜法の開発が求められている。製膜プロセスには、大きく分けて気相成長法と液相成長法がある。気相成長法は一般に高品位であるが、原料調達や装置の構築に高コストが必要である。液相成長法は、比較的低温で製膜できるためコストが低いが、気相成長法より高品位に製膜することが難しい。そこで、液相プロセスの高品位化を目指した。液相成長法の中で、化学浴堆積法(CBD法)を用いた。CBD法は、前駆体溶液に基板を浸け、化学反応を進行させ無機物質を製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。本研究では、ZnOを対象とした。ZnOを対象としたCBD法では、多くの場合、原料に $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ とヘキサメチレンテトラミン($(CH_2)_6N_4$ (HMT)) 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。



(1)の反応では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。バッチ式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り、これにより常にフレッシュな原料の供給を行え、正確に一定の条件とすることができるため、より高品質の膜を得ることができることが報告されている。¹⁾ また、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。

当研究室では、フロー型 CBD 法のさらなる高品位製膜を目指し、酸化亜鉛を標準物質として評価を行ってきた。²⁾ 今研究では、溶液が整流するよう改良を加えた製膜装置を用い、数多く存在する製膜パラメーターの

至適範囲の探索を実施したので報告する。

2. 製膜装置

製膜装置全体図をFig.1に示す。前駆体溶液をシリンジポンプで製膜部に送液し、加熱された基盤によって溶液加熱され反応が進行される。その後溶液は排出される。製膜部の筐体を上から見た図をFig.2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。製膜部の筐体にはPTFEを使用した。製膜部は、幅20 mm、奥行き20 mm、深さ1 mmとした。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。

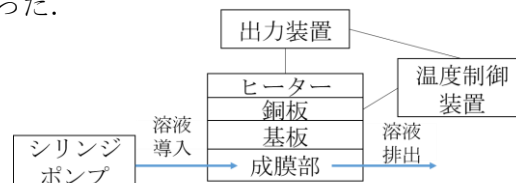


Fig.1 製膜装置の全体図

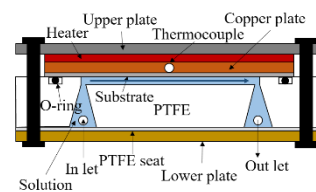


Fig.2 筐体の上面

Fig.3 筐体断面図

3. 実験方法および評価方法

フロー型製膜には、整流させるための流路の設計、複数のパラメーターが存在し複雑であるなどの課題が存在する。これまでに流路の改善、加熱温度の至適条件探索を行った。今回は、改善した流路を用いて、溶液濃度の至適条件の探索を行った。また、徐々に製膜したほうが結晶成長しやすいため、膜質向上を狙い流速を変化させた。

3.1 溶液濃度の至適条件の探索

原料 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を 10~50 mM, HMT を 75~375 mM とそれぞれ変化させ、製膜への影響を調べた。

基板はソーダ石灰ガラス(3×3 cm), 加熱温度 100 °C, 流速20 mL/h, 製膜時間は30分とした。

3.2 流速の至適条件の探索

3.1にて明らかになった溶液濃度の至適条件を用いて, 流速を10~50 mL/hに変化させた. 加熱温度100 °C, 流量を10 mL, 製膜時間は流量と流速から決定した。

評価方法は, 見た目から均一性, XRDより副生成物の有無, 結晶性, 配向性などを評価した。

4. 結果及び考察

4.1 溶液濃度の至適化

流路を改善したことで再現性良くスポットの少ない薄膜を製膜することができるようになった。また, 幅広い濃度範囲で配向性と結晶性が高いZnOの製膜が確認できた。二つの原料の濃度比HMT/Zn(NO₃)₂ = 7.5のとき, 結晶性, 配向性が高く, 均一な薄膜となる傾向が確認できた。

4.2 流速の至適化

4.1の結果を受けて, 濃度比をHMT/Zn(NO₃)₂ = 7.5固定し, Zn(NO₃)₂の濃度10~50 mMの条件において流速が製膜に与える影響を調べた。

Fig.4に製膜されたZnO薄膜を示す。XRDはどの濃度条件でもほとんど変わらなかったため, Fig.5にZn(NO₃)₂ 40 mMにおけるXRDを示す。

XRDより, 幅広い条件で単相ZnOを得られた。また, c軸配向であったため, 002ピークのみ現れた。Fig.4の丸で囲った条件では, 部分的に透明度の高いZnO薄膜を得ることができた。最も高品位な単結晶ZnO薄膜は透明であることから, 良い傾向であるといえる。透明かつ構造色がみられることから透明ZnO薄膜であると判断した。またFig.5より, 10 mL/hとそれ以外の流速のときのピーク強度が明らかに異なることから, 丸で囲った薄膜は製膜量が少ないのではなく透明な薄膜が形成されていることが分かった。予想と反し, 流速が速い条件でより透明な薄膜が形成された。

ZnO生成は基板表面以外の液中でも進行するが, 溶液が流れているため基板表面以外で生成されたZnO粒子は除去されると予想される。³⁾ そのため, 流速が速い場合, 基板表面に付着したZnO結晶核の成長が優先され, 成長しやすい方向にのみ成長したと考えられる。

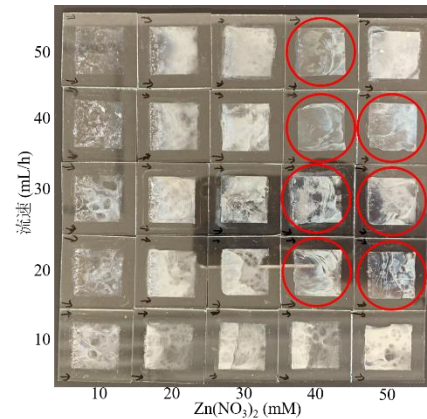


Fig.4 異なる流速により製膜されたZnO薄膜

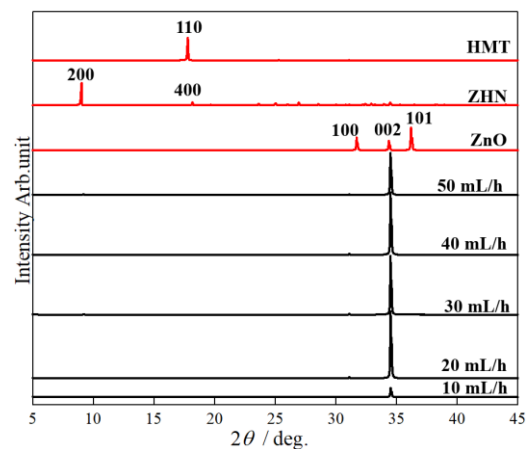


Fig.5 Zn(NO₃)₂ 40 mMのときの異なる流速による薄膜のXRD

5. まとめ

装置の製膜部を改良したことで, 幅広い範囲で結晶性, 配向性が高いZnO薄膜を得ることができた。溶液濃度はHMT/Zn(NO₃)₂ = 7.5のとき最も高品位であった。流速は, 高い濃度かつ流速が速い条件で透明ZnO薄膜を製膜することができた。

今後は, 走査型電子顕微鏡(SEM)で膜断面を観察することで膜厚を明らかにする。また, 配向性基盤を使用することでより高品位な製膜を目指す。

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
- 3) 我田 元, 手島 勝弥, 大石 修治, 是津 信行, 先端的セラミックス材料の開発と応用, 2013, (467) 67 - (473) 73