

フロー型液相原子層堆積法による酸化鉄薄膜の合成条件の検討

日大生産工(院) ○高柳 充希

日大生産工 森 健太郎・大坂 直樹・山根 庸平

1. 緒言

原子層堆積法(ALD: Atomic Layer Deposition)は化学気相堆積法の一つであり、基板上に原料ガスと反応性ガスを交互に導入、排気を繰り返すことで製膜を行う。複雑な 3D 構造の表面に均一で緻密な薄膜が形成できる手法であり、半導体デバイスやエネルギー変換デバイスの製造には欠かせない技術となっている。一方で、製膜プロセスに高真空条件が必要であること、原料に十分な熱安定性と揮発性を要するため、その選択が制限されることなどの課題が存在する¹⁾。

液相原子層堆積法(LP-ALD: Liquid-Phase Atomic Layer Deposition)は、原子層堆積法とは異なり、気体原料の代わりに液体原料を使用する薄膜形成技術である。原子層堆積法の主な利点を受け継ぎながらも、高価な真空装置が不要となるため、装置の簡素化とコストの低減が実現できる。また、原料選択の制限が緩和されるため、その応用範囲の拡大が期待できる²⁾。

液相原子層堆積法の基本原理は基板上での複数原料の交互化学吸着である。製膜プロセスは前駆体溶液の導入および化学吸着、パージ溶液による未吸着前駆体の除去、反応溶液導入による目的層の形成、再度のパージという一連のサイクルで進行する。液相原子層堆積法の特徴は自己制御的な堆積にあり、表面吸着サイトの制限により各サイクルで一層ずつ制御された堆積が行われる。これにより、従来の CBD 法における連続堆積とは異なり、原子層レベルでの精密な膜厚制御が可能となる。

本研究ではこの液相原子層堆積法をフロー型製膜装置に適用し、酸化鉄薄膜の作製および評価を行った。フロー型製膜は、常に反応器へ新鮮な溶液が供給できるため単相合成が可能、スケールアップが比較的容易など複数の利点を有する。適切な合成条件を探索することで、薄膜の品質向上および製膜プロセスの最適化を行うことを目的とする。

2. 実験操作

2.1 製膜装置

製膜に用いた反応器の断面図を Fig.1(a)に示す。ガラス基板は銅板を介して、ラバーヒーターにより加熱されている。銅板には熱電対が差し込まれており、制御装置(Chino DB-1000)と繋げることで定温となるように温度制御を行った。製膜装置の全体図を Fig.1(b)に示す。各原料溶液はシリンジポンプを用いて反応器に送液した。

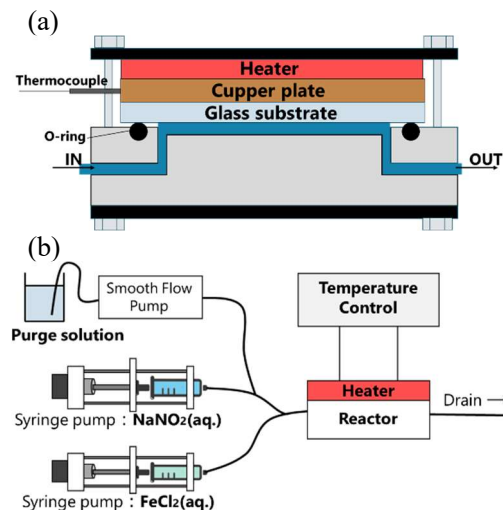


Fig.1 (a)反応器の断面図, (b)製膜装置の全体図

2.2 酸化鉄薄膜の作製

ソーダ石灰ガラス基板を以下の手順で洗浄した。まず、純水に浸漬し 10 分間超音波洗浄を行い、続いてエタノール、アセトンと溶媒を順次変え、それぞれ 10 分間超音波洗浄を行った。洗浄後の基板は、メタノール/HCl 混合溶液(体積比 1:1)に 1 日間浸漬して親水化処理を施し、反応器に設置した。

Fe 源として 20 mM FeCl_2 溶液を、酸化剤として 20 mM NaNO_2 溶液をそれぞれ調製し、シリンジに充填した。

製膜条件として、基板温度は 75°C に設定した。各原料溶液は 1.25 mL/min, パージ溶液は

Investigation of Conditions in the Preparation of Iron Oxide Thin Films
by Flow-Type Liquid-Phase Atomic Layer Deposition.

Mitsuki TAKAYANAGI, Kentaro MORI, Naoki OSAKA and Yohei YAMANE

4mL/min の流速で反応器に導入した。最適な溶媒を探索するため、純水または 10 wt% 2-Propanol(aq.)を、それぞれ溶媒およびパージ溶液として使用し、その影響を比較した。

製膜プロセスは、反応器内への FeCl_2 溶液の導入、溶媒の導入による未反応溶液の排出(パージ)、 NaNO_2 溶液の導入、パージ、という一連のステップを 100 サイクル繰り返すことで行った。各溶液は 30 秒ごとに交換した。

作製した薄膜は、XRD により結晶相および結晶性の評価、XPS により化学結合状態の分析、SEM により表面形態の観察を行った。

3. 結果および考察

作製した薄膜の XRD 測定結果を Fig.2 に示す。いずれの製膜条件においても、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対応するピークは確認されず、作製した膜が非晶質であることが示唆された。液相原子層堆積法は比較的低温(<100°C)で行われるため、結晶化に必要なエネルギーが不足している可能性がある。

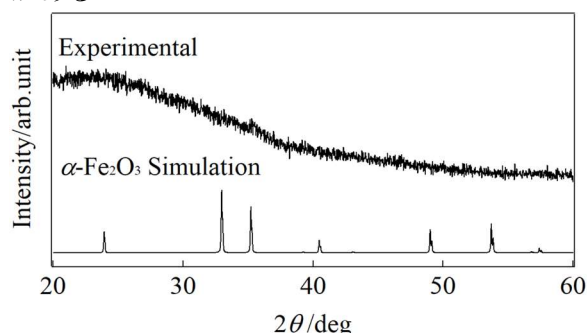


Fig.2 XRD 測定結果

XPS 測定結果を Fig.3 に示す。 Fe^{3+} および O^{2-} に帰属されるピークが得られ、作製した膜が Fe-O 結合を有することが示唆された³⁾。また、Cl などの原料に由来するピークは確認されなかった。

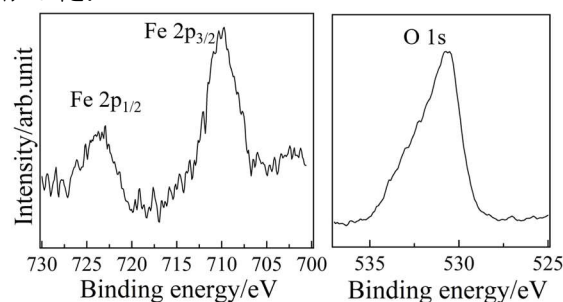


Fig.3 XPS 測定結果

膜の表面形態を SEM で観察した結果を Fig.4 に示す。溶媒およびパージ溶液に水(Fig.4(a)), または 10 wt% の 2-Propanol(aq.)(Fig.4(b))を用いた場合について比較を行った。両者ともに特徴

的な結晶は現れず、微細な粒子により緻密に被覆されていることが確認できた。相対的に 10 wt% 2-Propanol(aq.)を用いた場合で、より平滑な表面形態を取ることが分かった。

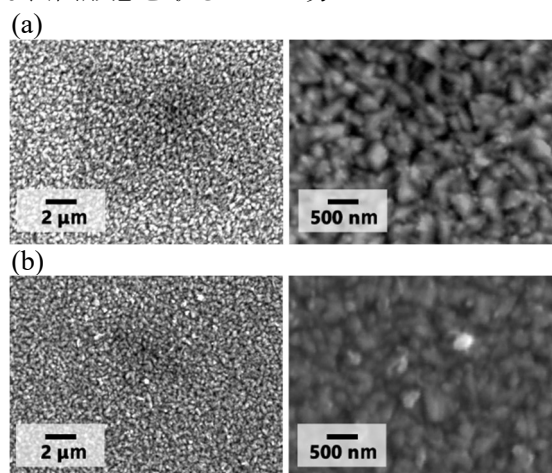


Fig.4 SEM により観察された膜の表面形態
(a)溶媒: 純水, (b)溶媒: 10 wt% 2-Propanol(aq.)

4. 結言

本研究では、酸化鉄を対象物質として、液相原子層堆積法における合成条件の検討を行った。実験の結果、溶媒の種類により薄膜の表面粗さ、均一性に顕著な差異が観察された。このことから、溶媒の種類が薄膜の表面形態を制御する上で重要なパラメータであることが明らかとなった。一方で、溶媒の種類にかかわらず、得られた薄膜はいずれも非晶質構造を示した。

今後は基板温度や流速などの他のパラメータが薄膜の成長過程に与える影響について調査を行う。また、膜厚の評価を行うことで、製膜条件が膜の成長速度に与える影響などを明らかにする。

5. 参考文献

- 1) Li, Jinxiong, Gaoda Chai, and Xinwei Wang. "Atomic layer deposition of thin films: from a chemistry perspective." *International Journal of Extreme Manufacturing* 5 (2023): 032003.
- 2) Graniel, Octavio, Josep Puigmartí-Luis, and David Muñoz-Rojas. "Liquid atomic layer deposition as emergent technology for the fabrication of thin films." *Dalton Transactions* 50.19 (2021): 6373-6381.
- 3) Taniguchi, Asako, Yuta Kubota, Nobuhiro Matsushita, Kento Ishii and Tetsuo Uchikoshi. "Solution-mediated nanometric growth of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with electrocatalytic activity for water oxidation." *Nanoscale Advances* 2.9 (2020): 3933-3941.