

薄膜製造プロセスのための超音波噴霧システムの開発

Development of Ultrasonic Atomization System for Thin Film Deposition Process

○鈴木勇人*, 關成之*, 末永貴俊*

○Hayato Suzuki*, Shigeyuki Seki*, Takatoshi Suenaga*

*仙台高等専門学校

*National Institute of Technology, Sendai College

キーワード： 超音波噴霧 (ultrasonic atomization), 透明導電膜 (transparent conducting film),
傾斜機能構造 (functionally graded structure)

連絡先： 〒 989-3128 仙台市青葉区愛子中央 4-16-1
仙台高等専門学校

末永貴俊, Tel.: (022)391-5531, E-mail: sue@sendai-nct.ac.jp

1. はじめに

現代において薄膜製造技術の進歩は人間生活をより豊かにするために欠かせないものとなっている。最近では表示素子や発光素子として有機 EL が普及したり薄膜太陽電池の開発が進むなど、エレクトロニクス分野に大きな発展をもたらしている。

これまでに薄膜を生成する方法は多数考案されており、こんにちの生産現場や研究機関における薄膜製造プロセスではそれらが用途に応じて使い分けられている。とりわけ研究機関においては、試料の作製だけでなく製膜技術の研究なども行われているため、多岐に渡る製膜方法が実験に供されている。

しかし、それらの方法の多くにおいて製膜装置の導入には環境構築も含め膨大な費用が掛かるため、成長著しい分野でありながらその研究には高い敷居が存在する。また、昨今の半導体

デバイスの微細化・高性能化にともない、研究用の装置にも高度な水準の性能が要求されている。

そのような状況の中で、比較的安価に高機能な製膜ができる装置を開発すれば薄膜の研究に大きな恩恵をもたらすと考えられる。そこで安価に細かな微粒子を生成でき、電子的な制御性のよい超音波噴霧を利用することで、このような要件を満たす装置が実現可能であると考えた。本研究では、低コストでありながら簡便に高品質な薄膜を生成する装置の開発を目指し、超音波噴霧を利用した成膜プロセスの設計と製作を行った。

2. 製膜方法の比較

透明導電膜の形成など良好な表面平滑性が求められる場合は薄膜の材料を混合した原料、あるいは材料そのものを気相にして基板に堆積させる手法が主となっている。そのほかには基板

を原料に浸して引き上げるディップコーティングといった方法が存在する。気相の原料，材料から生成する手法は PVD 法と CVD 法に大別される。

2.1 PVD 法

PVD(Physical Vapor Deposition: 物理気相成長)法は目的の薄膜の材料を物理的に堆積させる手法である。PVD法にはスパッタ法，PLD(Pulse Laser Deposition)法，真空蒸着法などが存在する。

中でもスパッタ法は比較的古くから成膜に用いられている手法である。真空中で高電圧放電によりプラズマを発生させ，そのプラズマ中の陽イオンを負電極の，薄膜にしたい材料(スパッタリングターゲット)に衝突させる。これにより飛び出た金属を対象の基板の上に堆積させることで目的の薄膜を作製する。この手法は原理の発見からの歴史が長い上，大型の基板の作製が容易であるという特徴がある。そのため，特に生産現場においてはこの方法が主に使用されている。

2.2 CVD 法

CVD(Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長)法は気相の薄膜原料を基板表面に供給し，化学反応により薄膜を生成する手法である。熱分解を利用する熱 CVD やプラズマで反応を促進させるプラズマ CVD などが存在する。この方法は良質な膜が作成でき，平坦面以外の形状にも蒸着が可能であるという特徴がある。ただし，この方法は知識や技術の蓄積が必要で，報告されているものの多くは再現性に難があるとされている¹⁾。また，原料には反応性や毒性のある物質を混合することがあり，その取り扱いには注意を要する。

CVD法を拡張したものとして，スプレー CVD 法や SPD 法，ミスト CVD 法などが存在する。

これらは原料を基板表面まで気相ではなく液滴状態で輸送する方法である。

スプレー CVD 法，SPD(Spray Pyrolysis Deposition: スプレー熱分解)法は Fig.1 のように加熱した基板にスプレーで原料を吹き付ける方法で，化粧用のアトマイザや電動スプレーなどが用いられる。大気圧下での作製が可能で他の方法と比べて構成が非常に単純なため，安価に環境を構築できる。また，一般的な CVD 法と比較して原料の安全性が高いという特徴がある。

ミスト CVD 法も同様の手法であるが，スプレーで生成する場合に比べて粒径が小さい液滴を使用する。そのため重力の影響が小さく，生成されたミストは空気中に滞留するため高い自由度での輸送が可能である²⁾。今回は超音波噴霧を用いてミスト CVD のシステム的设计を行った。

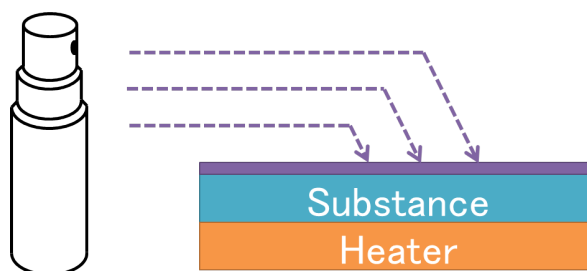


Fig. 1 スプレー CVD 法

3. システムの設計

まず，超音波で霧化させる液体として薄膜の原料をエタノールや純水などに溶解させた原料を用意する。続いて，この原料を超音波で霧化させると原料が空中でエアロゾルとなり，薄膜の原料を含有したミストが生成される。これを熱した基板上に誘導して接触させることにより溶媒が熱分解し，材料が蒸着しすることで目的の薄膜が生成される。

このように，超音波噴霧による薄膜製造には「原料の霧化」，「ミストの輸送」，「基板への蒸着」の3つの過程があり，これらを組み合わせることにより薄膜の生成が可能となる。

まず、「原料の霧化」を行う装置として TDK 製の超音波加湿ユニット NB59S に防湿加工が施されものを使用した。このユニットは 30[W] の消費電力で、振動子が 1.6[MHz] の周波数で駆動して超音波噴霧を行う。なおこのユニットは液体がない状態での駆動が禁止されている上、水道水の使用を前提としているため、薄膜原料を直接霧化することができない。そこで、Fig. 2 に示すように水を貯めた水槽の上に厚さ 15[μm] のポリエチレン製フィルムで作製した原料受けを乗せ、間接的に霧化を行うようにした。

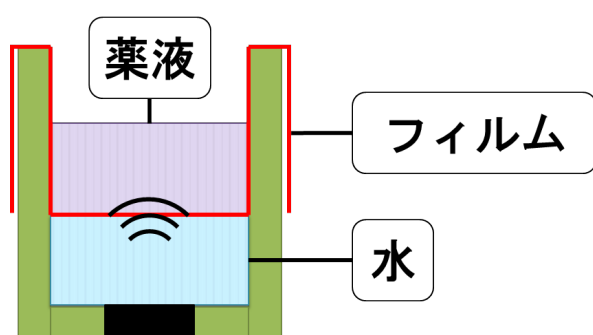


Fig. 2 原料受けの構造

次に、「ミストの輸送」は多翼ファンで装置外部の空気を流し込むことにより生じる気流で輸送を行うことにした。この際、気流が偏って送り込まれるとミストの誘導にむらが生じることが予想されたため、原料の液面上部に Fig. 3 に示すようなミストの出力を一様にするための機構を設けた。この機構は外部から風を送ると中に設置した筒の外周を沿うようにらせん状に流れ込み、内部全体に流動を引き起こすためミスト誘導のもれを防ぐことができる。Fig. 4 にこの機構に気流を送り込んだ際のシミュレーションの結果を示す。この図のとおり今回設けた機構により偏りのない気流が生じていることがわかる。

最後に、「基板への蒸着」は、基板加熱用のホットプレートとして CORNING 製の PC-400D を用意し、その上に基板を設置することで実現した。

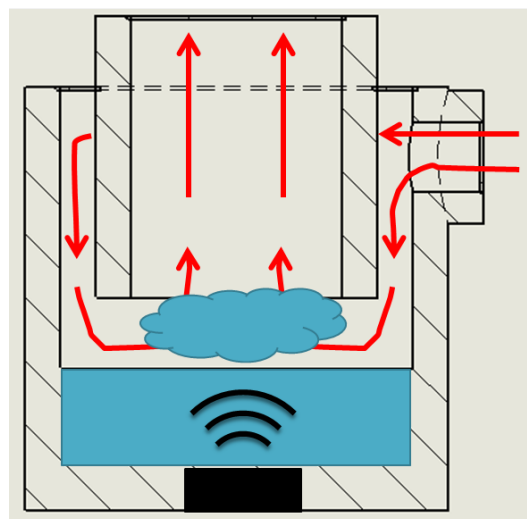


Fig. 3 気流を制御する機構

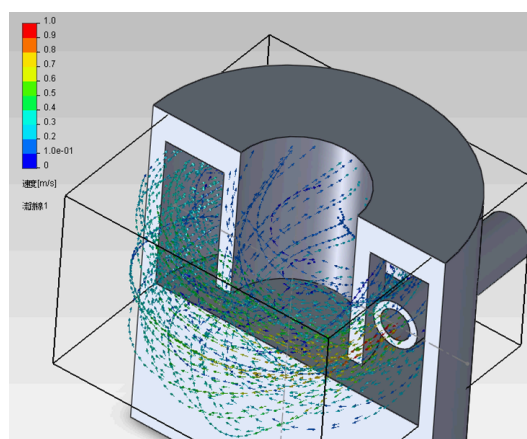


Fig. 4 機構のシミュレーション結果

4. 超音波噴霧の原理

圧電素子を液体内に入れて高周波電圧を印加すると、素子の振動方向上にある液体と気体との界面でミストが生成される。

通常、可聴周波数帯域での音波は放射状に伝播するが、超音波帯域では音源の振動方向への指向性をもつようになり、周波数が高くなるにつれてその傾向はより顕著になる。圧電素子に音波の広がりがほとんど発生しない帯域の周波数の電圧を印加すればそのエネルギーはごく狭い領域に集中する。これが液体と気体との界面上であれば液面は張力に逆らうように盛り上が

り液柱が生成される。この液柱の表面ではキャピラリ波の破断が、内部ではキャビテーションが生じる。これらのいずれか、あるいは両方がミスト生成の要因となっていると考えられている³⁾。

5. 装置の製作

本装置は特殊な形状をした部品を作製する必要がある上、霧化装置に流れる電流による霧化装置内部での電食を防ぐため金属の使用を控える必要がある。そのため、本研究では装置の部品の大部分を3DCADによるモデルデータ生成と3Dプリンタによる造形で作製した。また、これに伴う装置設計とパーツ製作の一体化で作業速度の向上を図った。

5.1 上方噴霧型の装置

まず、Fig.5に示す装置の試作を行った。この装置は、基板を装置上部に設置してミストを下方から当てることを想定した。これはホットプレートの熱によって生じる上昇気流の影響を防ぐため、微細なミストが確実に当たるようになっている。ミストを輸送する管がS字に曲がっているが、これはまれに飛び出る粒径の大きな液滴が飛び出すのを防ぐ効果がある。Fig.6にその仕組みを示す。赤で示した粒径の小さな液滴は管内を気流にのって通過することができるが、青で示した粒径の大きな液滴は気流による影響が小さく、カーブの壁に衝突する。そのミストは管の壁をつたって原料受けまで戻される。これにより、ミスト中の特異な液滴による基板への影響を防ぐことができる。

この装置は原料受けのフィルムが固定されておらず原料の注入に手間が掛かるという問題を生じた。ほかにも、ミストを上に出すために基板を装置の上部に配置しなければならず、基板の固定やホットプレートの設置の安定性に難があった。



Fig. 5 試作した装置

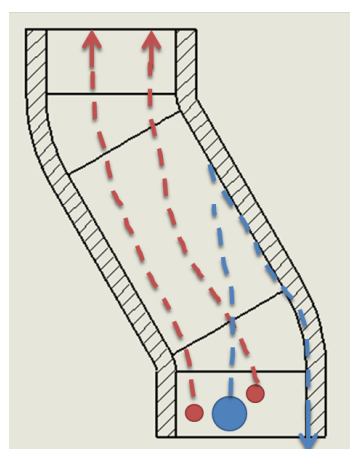


Fig. 6 S字の管 (赤: 粒径小, 青: 粒径大)

5.2 下方噴霧型の装置

上方噴霧型の装置の設計で得られた問題点を解決するためにFig.7に示す装置を新たに製作した。まず、Fig.8に示すような原料受けを新たに作製し、取りまわしを容易にした。また、霧化した原料が下向きに放出されるように管を取り付けた。このことにより、上方噴霧型の装置で必要だった基板の保持が、この装置では必要なくなった。地面に設置したホットプレート上に置くだけでよいため、装置全体の安定性を確保できた。ここで、管の壁に溜まった原料が基板上に落下するのを防ぐため、ラッパ状の開口部と原料を受けとめる皿を用意した。この機構の仕組みをFig.9に示す。管の壁面に張り付い

た原料の液は表面張力と重力により壁に沿って落下し、下部に用意した皿に貯められる構造になっている。

この装置は下方へ噴霧を行うため、ミストへの上昇気流の影響の懸念があったが、ミストがホットプレート上まで到達することを目視で確認できたため上昇気流の影響はほとんどないと考えられる。



Fig. 7 改良後の装置



Fig. 8 原料受けの構造

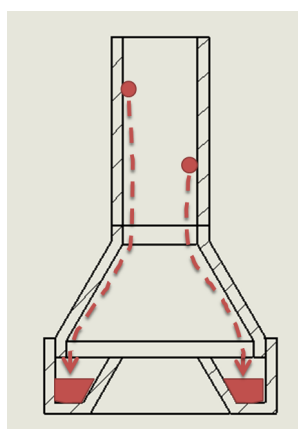


Fig. 9 装置の開口部

6. 成膜実験

下方噴霧型の装置を用いて実際に IO(酸化インジウム)の成膜を行った。超純水内に IO の材料を投入して攪拌を行い、これを原料の液体とした。噴霧口から 15[cm] 離れたホットプレートの上に設置した 50[mm] × 60[mm] のガラス基板に噴霧を行い、IO を 240[nm] まで堆積させ、その体積抵抗率を確認した。

その結果、5102[s] の駆動で基板上に 240[nm] 相当の干渉色が得ることができた。一方、体積抵抗率は $1.70 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{m}]$ で、一般的なものと比較して高い値となった。この原因として、導電性に乏しい結晶構造が形成されたこと、長時間にわたる基板への加熱によって酸化が過度に進行したことなどが挙げられる。

7. おわりに

本研究では薄膜製造プロセスのための超音波噴霧システムの開発を行い、実際に薄膜が堆積されることが確認された。

今後は成膜に最適な条件を探し、薄膜の特性向上を図る。また、装置の改良を行い、高度な制御が行えるようにする。特に、傾斜機能構造といった複雑な組成の薄膜を作製する機能の実装を目指す。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 15K06446 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 澤田豊: 透明導電膜 II, 113/121, シーエムシー出版 (2002)
- 2) 川原村敏幸: ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究, 京都大学大学院工学研究科博士論文, 甲第 13825 号, 21/42 (2008)
- 3) 千葉近: 超音波噴霧, 185/206, 山海堂 (1991)