

ミストCVD法

京都大学 工学研究科

藤田 静雄

Mist CVD Technology

Shizuo Fujita

Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. ミスト CVD 法について

薄膜の形成には、目的とする薄膜の種類、厚さ、機能等に応じてさまざまな技術が用いられ、真空蒸着法やスパッタリング法などの真空成膜法、CVD法などの気相成膜法、ゾルゲル法やスピコーティング法などの液相法に分類される。このうち、気相成膜法は、真空チャンバを要さず、高品質の薄膜を制御性良く成膜できる技術である。

多様な薄膜の中でも、酸化物薄膜には多くの種類があり、種々の電氣的、磁氣的、化学的特性を示し、コーティングから半導体まで広く用いられている。ここで、酸化亜鉛 (ZnO) を気相成膜法により成膜する場合を考える。気相成膜法では、Zn 原料および O 原料をともにガス

状で加熱された反応部に送り、化学反応により ZnO を成膜する。ここで、O 原料としては O₂ ガスや水蒸気を用いればいいが、Zn 原料としてはガス状で輸送可能なものは有機金属化合物 (例えばジエチル亜鉛: Zn(C₂H₅)₂) など高価で危険なものがほとんどである。しかし、Zn を含み水に可溶で安全な原料は多数存在する。この水溶液に超音波を印加すると、溶液が霧化されてミスト (霧) が形成される。このミストは原料溶液をベースとする化学組成を持つ微粒子で、気中に漂うために、キャリアガスの流れにより輸送することができる。すなわち、液体を原料としつつ、ガスを原料とする気相成膜法と等価な原理で成膜に寄与するわけである。この技術をミスト CVD 法と呼ぶ [1]。

図 1 に、ミスト CVD 装置の例を示す。超音波霧化に用いられる一般的な周波数 2.4 MHz を用いた場合、ミストの直径は約 3 μm となる。図 1 (a) は基板上 1 mm 程度の狭い空間に原料を流すことにより熱対流を抑え効果的に成膜することを意図した装置で、図 1 (b) は基板を移

〒 615-8520

京都市西京区京都大学桂

TEL 075-383-3075

FAX 075-383-3050

E-mail: fujitasz@kuee.kyoto-u.ac.jp

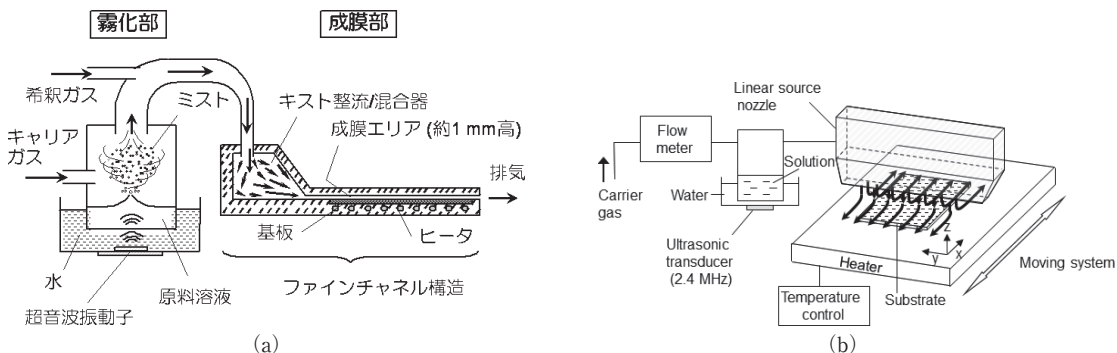


図1 ミストCVD法に用いられる装置の例。霧化部の構造は共通するが、成膜部の構造により、(a) ファインチャンネル型装置、(b) リニアソース型装置と呼んでいる。

動させつつ、ライン状のノズルより原料を基板に吹き付ける構造で、大面積基板への対応を考慮している。

2. ミストCVD法による成膜例

ミストCVD法による成膜に最も適しているのは酸化物薄膜である。酸化は多くの金属元素にとって最も生じやすい反応であるため、酸化物薄膜の成膜では大気雰囲気下で行っても大気中の窒素が混入することは少ない。そのため装置の簡素化が可能で、ミストCVD法の特徴を良く活かすことができる。

一般に酸化物薄膜の成膜では、酸素の欠損が起こりやすいという問題がある。これは、スパッタリングやイオンプレーティングのような真空成膜法では、導入する酸素ガスの流量を増すと真空度が悪くなる、原料や部品が腐食される、といった問題があり、一方、気相成膜法では、

原料と酸素の前反応が起こりやすいため、いずれの場合も大量の酸素を流すことができないためである。しかし、ミストCVD法では、溶媒である水が有効な酸素原料となるため、十分に過剰の酸素雰囲気下で成膜を行うことができる。これは、酸素欠損の生成を抑えるという観点できわめて有利である。

われわれのグループを中心に、さまざまな材料の成膜が実証されてきた。代表例を表1にまとめる。この中で、 Al_2O_3 は太陽電池のパッシベーション膜 [2]、 ZnO は透明導電膜 [3]としてデバイス応用の実績を得るに至っている。また、 $InGaZnO$ は、スパッタリング法で作製される通常のデバイスに比肩しうるデバイスが実証されている [4]。 SnO_2 は、燃料電池用SUS製セパレータにコーティングし、耐食性と電気伝導性に優れた特性を示している [5]。

表2 ミストを原料に用いる成膜例。ここで、acac = アセチルアセトナト、メタ = メタノール、の略である。

材料	原料1	原料2	応用例
Al_2O_3	$Al(acac)_3$	オゾン, 空気	パッシベーション, ゲート絶縁膜
$InGaZnO$	$M(acac)_2$, $M=In, Ga, Zn$	H_2O , メタ, オゾン	薄膜トランジスタ
ITO	$In(acac)_3$, $Sn(acac)_2$	H_2O , メタ	透明導電膜
$LiMn_2O_4$	$Li(acac)$, $Mn(acac)_3$	H_2O , 空気	Liイオン電池正極
MgO	$Mg(acac)_2$	H_2O , メタ, オゾン	コーティング
SiO_2	ポリシラザン	H_2O , オゾン	絶縁膜
SnO_2	$SnCl_2$	H_2O , メタ	導電・耐食コーティング
ZnO	酢酸亜鉛, $Zn(acac)_2$	H_2O , O_2	透明導電膜

3. ミスト CVD 法による 単結晶半導体成長とデバイス応用

発光ダイオード (LED), レーザダイオード (LD), トランジスタ等の光・電子デバイスは半導体の単結晶を用いて作製されている。このような応用では、欠陥の少ない単結晶であること、不純物の混入がきわめて少ないこと、nm レベルで膜厚が制御できること、といった高い要求があり、分子線エピタキシ (MBE) や有機金属 CVD (MOCVD) のような高度な成長技術が用いられることが一般である。不純物の混入を避けるための部品の選定、装置の普段の維持も重要である。さらに、GaAs や InP といった化合物半導体の成長では、危険なガス (AsH_3 , PH_3) や可燃性の高い有機金属などを原料に用いるため、安全装置や排ガス処理装置が不可欠である。

一方、2000 年代になって、金属酸化物半導体の応用が注目されるようになった。それまでは、酸化物は酸素欠損が本質的で、物性の制御が難しく、デバイスへの応用は困難であると考えられてきた。しかし、MBE や MOCVD といった高度に制御された結晶成長技術を用いることで高品質の単結晶が得られるようになり、このようなデバイスへの応用に関心が向けられるようになった。

最近になって大きな関心が集まっている酸化物として酸化ガリウム (Ga_2O_3) がある。そのターゲットの一つはパワーデバイスである。パワーデバイスとは、電力変換の際に用いられるデバイスで、シリコン (Si) にかわり電力ロスの少ない SiC や GaN を用いるデバイスが活発に研究開発されている。これらに対し、 Ga_2O_3 はその大きなバンドギャップゆえにより大きな耐圧を持つデバイスへの応用が期待されている。株式会社 FLOSFIA [6] では、サファイア基板を用い、ミスト CVD 法による結晶成長によって Ga_2O_3 パワーデバイスの研究開発を行っており、安価で特性の優れたデバイス供給を目指している [7]。また、酸化マグネシウム亜鉛

(MgZnO) はバンドギャップが非常に広く、遠紫外領域での光機能を持つ。ミスト CVD 法で結晶成長した MgZnO から波長 200 nm 以下の発光が得られるようになり [8]、今後、殺菌、光化学、露光等の遠紫外線応用に用いる固体光源への展開が考えられている。

4. ミスト CVD 法の展望

ミスト CVD 法は、当初金属酸化物薄膜に適した成膜法と考えられていたが、最近になって、硫化物、窒化物、有機薄膜、金属等の成膜が示されている。また、この技術は、立体的な形状を持つ物体表面への成膜や深い溝表面への成膜などにも、優れた特性を持つことが分かってきた。今後、コストメリットが高い安全で制御性の高い成膜技術としての進展をなすものと期待される。

参考文献

- [1] T. Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FF08 (2014).
- [2] T. Uchida, T. Kawaharamura, K. Shibayama, T. Hiramatsu, H. Orita, and S. Fujita, Appl. Phys. Express 7, 021303 (2014).
- [3] T. Shirahata, T. Kawaharamura, S. Fujita, and H. Orita, Thin Solid Films, 597, 30 (2015).
- [4] T. Kawaharamura, T. Uchida, D. Wang, M. Sanada and M. Furuta: Phys. Stat. Solidi (c) 10, 1565 (2013).
- [5] K. Kaneko, M. Ono, T. Tanaka, T. Uchida, and S. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 117103 (2018).
- [6] <http://flosfia.com>
- [7] M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanikawa, T. Sasaki, and T. Hitora, Appl. Phys. Express 9, 021101 (2016) および株式会社 FLOSFIA よりの最近のプレスリリース。
- [8] K. Ishii, M. Ono, K. Kaneko, T. Onuma, T. Honda, and S. Fujita, Appl. Phys. Express 12, 052011 (2019)