

FC 式ミスト CVD における高品質金属酸化物薄膜作製を目的とした 反応メカニズム解析 (II)

Reaction mechanism analysis for fabricating high quality metal oxide thin film
by Fine Channel type Mist CVD (II)

高知工大 シスエ¹, 総研² ○西 美咲¹, 刘 丽¹, 佐藤 翔太¹, Phimolphan Rutthongja¹,
坂本 雅仁¹, 上田 真理子¹, E.K.C. Pradeep², 鄧 太江², 川原村 敏幸^{1,2}

School of Sys.Eng.¹, Res.Inst.², Kochi Univ. of Tech. ○Misaki Nishi¹, Liu Li¹, Phimolphan Rutthongja¹,
Masahito Sakamoto¹, Ueda Mariko¹, E. K. C. Pradeep², Giang T. Dang², Toshiyuki Kawaharamura^{1,2}
E-mail: 215023n@gs.kochi-tech.ac.jp, kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】 現在低コスト・高品質な薄膜作製が期待できるミスト CVD が注目を集めており、多種多様な金属酸化物薄膜作製に挑戦してきた [1]。これらのデバイス応用に向けて、性能や信頼性の高さを追求するためには、結晶制御や不純物制御が必須である。そのためにミスト CVD の本質的な反応メカニズムを解明しなければならない。最近ではミストの利点を生かし複合反応を考慮する必要がない組成制御が可能であることが分かった[2]。前回の報告では ZnO 薄膜作製に際し、溶媒の選定によって律速段階が異なり、結晶性と大きく関連があることを示した[3]。本発表では温度変化、濃度変化による反応メカニズムを解析したところ、これまで不明瞭だった反応炉内においてミスト液滴がライデンフロスト状態であることを裏付ける結果が得られたので報告する。

【実験】 ファインチャネル(FC)式のミスト CVD 装置を使用し、石英基板上に ZnO 薄膜を成膜した。亜鉛原料に亜鉛アセチルアセトナートを使用し、溶媒にはメタノール:水:アンモニア(90:7:3)の混合溶媒を使用した。原料溶液の濃度変化に当たり、2つの噴霧器とミスト混合器を用いた新たなシステムを構築した。片方の容器に亜鉛原料を溶解し、もう片方の容器に溶媒のみを入れ、それぞれのキャリアガス流量を変更することにより、反応炉に届く原料濃度の制御を行う。本実験ではガス流量を 10 段階に分けて濃度制御を検討したが、実験の精度を高めるため亜鉛溶液の原料仕込み量を 0.008M, 0.020M, 0.030M, 0.050M と変化させて実験を行った。

【結果・考察】 濃度変化による成膜速度の変化を Fig.1 に示す。横軸の濃度はミスト化された原料供給量から推定される反応炉内に到達した原料の計算濃度である。原料仕込み量が 0.008 M のとき計算濃度の増加とともに成膜速度も線形的に増加していることが分かる。次に仕込み量 0.020 M に注目すると計算濃度の上昇に伴い成膜速度も増加している。しかし、0.011 M 近傍で成膜速度は 20~25 nm/min と一定となっている。この結果より、反応炉内に到達した計算濃度が 0.011 M 以下の薄い濃度領域では原料供給量が少なく、十分に反応が進行するため濃度増加とともに成膜速度が上昇する供給律速状態となっている。それ以上の濃い濃度領域では原料供給量が反応速度を上回り、飽和状態となるため成膜速度は一定となる反応律速状態となっている。続いて 0.030 M, 0.050 M の原料仕込み量に注目する。濃い濃度領域で成膜を行うと反応律速状態に到達しやすいので成膜速度は一定となるはずだが、0.020 M と同様の挙動を示している。それぞれの結果を原料仕込み量 0.020 M に換算するとすべての挙動変化が一致した(Fig.2)。つまり、ライデンフロスト効果により発生する液滴と蒸気膜の境界層から原料が拡散する速度に制限があることを示していると考えられる。

本講演では表面構造との関係性からライデンフロスト効果について議論を行い、温度変化による成膜メカニズムの検討についても報告する予定である。

[1] Li Liu et al. ,JJAP 56, 04CJ02 (2017)

[2] 川原村 敏幸 他, 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 17a-502-10

[3] 西 美咲 他, 2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会 15p-502-14

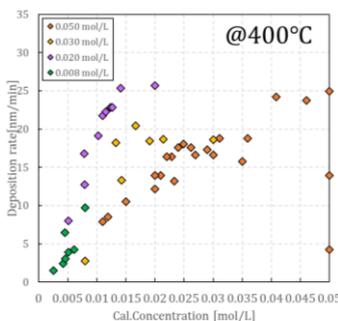


Fig.1 Concentration dependences of Deposition rate

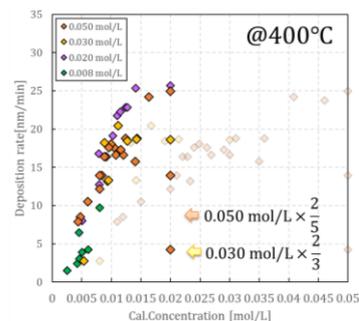


Fig.2 Concentration dependences of Deposition rate by converting to 0.020 M