

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-105642  
( P2002-105642A )

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002. 4. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 3 C	16/44	C 2 3 C 16/44	A 4 G 0 4 2
C 0 1 B	13/14	C 0 1 B 13/14	Z 4 G 0 4 7
C 0 1 F	5/06	C 0 1 F 5/06	4 G 0 7 6
	7/30		4 K 0 3 0
C 0 1 G	9/03	C 0 1 G 9/03	5 F 0 4 5

審査請求 有 請求項の数10 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-297832(P2000-297832)

(22) 出願日 平成12年9月29日(2000. 9. 29)

(71) 出願人 500455489  
長岡技術科学大学長  
新潟県長岡市上富岡町字長峰1603番地 1

(72) 発明者 斎藤 秀俊  
新潟県長岡市深沢町1769番地 1

(72) 発明者 大塩 茂夫  
新潟県三島郡越路町大字来迎寺甲1641番地 2

(74) 代理人 100102299  
弁理士 芳村 武彦

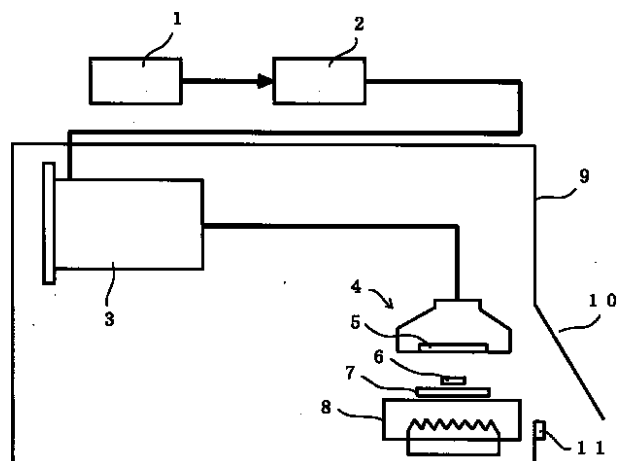
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物膜の構造を制御する方法及び該方法に使用する装置

(57) 【要約】

【課題】 大気開放型 C V D 法において、各種の基材表面に堆積する酸化物膜の構造、特に酸化物膜内の 0 . 1 n m ~ 1 0 0 μ m の微細な構造を制御する方法、及び該方法に使用する装置を提供する。

【解決手段】 気化させた原料をキャリアーガスとともに大気開放下に加熱された基材表面に吹付けて基材表面に酸化物膜を堆積する大気開放型化学気相析出法において、反応空間場に電界を印加することを特徴とする基材表面に形成する酸化物膜の構造を制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気化させた原料をキャリアガスとともに大気開放下に加熱された基材表面に吹付けて基材表面に酸化物膜を堆積する大気開放型化学気相析出法において、反応空間場に電界を印加することを特徴とする基材表面に形成する酸化物膜の構造を制御する方法。

【請求項 2】 印加する電界が直流電界であることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

【請求項 3】 電界の強度が  $0.1 \sim 10000 \text{ V/mm}$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

【請求項 4】 電界の方向が酸化物膜を形成する基材に対して正又は負であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

【請求項 5】 酸化物膜内の  $0.1 \text{ nm}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下の構造を制御することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

【請求項 6】 基材表面に堆積する酸化物膜がアモルファスあるいは多結晶構造であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

【請求項 7】 基材が金属、金属酸化物、ガラス、陶磁器、セラミックス又はプラスチックから選択されたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

【請求項 8】 キャリヤーガス供給手段、原料気化器、気化した原料の吹付手段及び基材の加熱手段を具備する大気開放型化学気相析出装置において、基材の加熱手段に近接する位置に電界印加手段を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法に使用する装置。

【請求項 9】 基材の加熱手段と電界印加手段が電氣的に絶縁されていることを特徴とする請求項 8 に記載の装置。

【請求項 10】 少なくとも気化した原料の吹付手段、基材の加熱手段及び電界印加手段を覆う防護チャンパーを設け、防護チャンパーの扉の開閉と電界印加手段のスイッチの開閉を連動させたことを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気開放型化学気相析出法により各種基材表面に酸化物膜を形成する際に、酸化物膜の構造を制御する方法及び該方法に使用する装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】気化させた原料をキャリアガスとともに大気開放下に加熱された基材表面に吹付けて基材表面に酸化物膜を堆積する大気開放型化学気相析出 (CVD) 法

は、密閉された反応容器内で減圧下に反応を行なう従来の CVD 法に比較して、板状体やパイプ等の長尺物からな基材を連続的に加工することができること、及び原料の気化温度や供給量、キャリアガスの流量、基材温度等を調整することによって、基材表面に形成する酸化物膜の膜厚や結晶構造等のある程度制御することができることから、注目を集めている。本発明者らは、この大気開放型 CVD 法において、基材表面に堆積する酸化物膜の構造を用途に合わせて制御することを鋭意検討した結果、本発明を完成したものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明は、このような大気開放型 CVD 法において、各種の基材表面に堆積する酸化物膜の構造、特に酸化物膜内の  $0.1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$  の微細な構造を制御する方法、及び該方法に使用する装置を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためにつぎのような構成を採用する。

1. 気化させた原料をキャリアガスとともに大気開放下に加熱された基材表面に吹付けて基材表面に酸化物膜を堆積する大気開放型化学気相析出法において、反応空間場に電界を印加することを特徴とする基材表面に形成する酸化物膜の構造を制御する方法。

2. 印加する電界が直流電界であることを特徴とする 1 に記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

3. 電界の強度が  $0.1 \sim 10000 \text{ V/mm}$  であることを特徴とする 1 又は 2 に記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

4. 電界の方向が酸化物膜を形成する基材に対して正又は負であることを特徴とする 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

5. 酸化物膜内の  $0.1 \text{ nm}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下の構造を制御することを特徴とする 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

6. 基材表面に堆積する酸化物膜がアモルファスあるいは多結晶構造であることを特徴とする 1 ~ 5 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

7. 基材が金属、金属酸化物、ガラス、陶磁器、セラミックス又はプラスチックから選択されたものであることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法。

8. キャリヤーガス供給手段、原料気化器、気化した原料の吹付手段及び基材の加熱手段を具備する大気開放型化学気相析出装置において、基材の加熱手段に近接する位置に電界印加手段を設けたことを特徴とする 1 ~ 7 のいずれかに記載の酸化物膜の構造を制御する方法に使用する装置。

9. 基材の加熱手段と電界印加手段が電氣的に絶縁されていることを特徴とする 8 に記載の装置。

10. 少なくとも気化した原料の吹付手段、基材の加熱手段及び電界印加手段を覆う防護チャンパーを設け、防護チャンパーの扉の開閉と電界印加手段のスイッチの開閉を連動させたことを特徴とする8又は9に記載の装置。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明で、表面に酸化物膜を形成する基材としては特に制限はなく、原料吹付け時の加熱に耐えられる材料はいずれも使用可能であるが、通常は金属、金属酸化物、ガラス、陶磁器、セラミックス、又はプラスチック等が使用される。基材の種類は、目的とする用途等に応じて選択されるが、好ましい基材としては、ステンレス鋼や鉄等の導電性材料、酸化亜鉛や酸化チタン等の誘電体多結晶又は単結晶材料、n型Si単結晶材料等が挙げられる。

【0006】基材表面に形成する酸化物膜としては特に制限はないが、好ましい酸化物としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、サファイア、Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO: Indium Tin Oxide)等の金属酸化物が挙げられる。酸化物膜を構成する原料としては、それを揮発させ大気に放出した際に、大気中の酸素あるいは水分等と反応して酸化物を形成するものであれば特に限定されない。その例としては、例えば各種金属のアルキル化合物、アルケニル化合物、フェニルあるいはアルキルフェニル化合物、アルコキシド化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物、EDTA化合物等が挙げられる。これらの中でも、安全性面等からアルコキシド化合物が特に好ましい。これらの原料は、原料気化器内で60～300程度に加熱気化され、気化された原料は、通常は流量0.5～4.0l/min程度のキャリアーガスとともに、ノズルに送られる。

【0007】キャリアーガスとしては、加熱下で使用する原料化合物と反応する媒体でなければ、特に限定されないが、例えば、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス、炭酸ガス、有機フッ素系ガスあるいはヘキサン、ヘプタン等の有機物等が挙げられる。安全性、経済性の上から不活性ガスが好ましく、この中でも窒素ガスが経済性の面より最も好ましい。ノズルからキャリアーガスとともに大気中に噴出した原料は、空気中で分解され、150～800程度に加熱された基材表面に堆積し、酸化物膜を形成する。

【0008】本発明では、大気開放型CVD法の反応空間場に電界を印加することによって、基材表面に堆積する酸化物膜の構造、特に酸化物膜内の0.1nm～100μm程度の微細な構造を制御するものである。印加する電界としては直流電界が好ましく、電界の強度は0.1～10000V/mm程度、特に10～1000V/mm程度とすることが好ましい。このような、電界印加装置としては、例えば直流高電圧電源或いは、交流高圧

電源が挙げられる。

【0009】電界は基材側に印加することが好ましく、基材加熱台が接地極より電氣的に浮いているときには、基材加熱台に直接電圧を印加することができる。基材加熱台が接地極と電氣的に接続されているときには、アルミナ板のような薄い絶縁材料を電圧印加装置と基材加熱台の間に挿入し、電氣的に絶縁する。電圧印加は連続的であってもよいし、間欠的であってもよい。間欠的である場合には、例えば電圧を一秒間印加して一秒間無印加するような不連続印加でもよい。電圧の極性は電圧印加部が接地極に対して正でも負でもよい。

【0010】本発明の酸化物膜の構造を制御する方法に使用する装置は、キャリアーガス供給手段、原料気化器、気化した原料の吹付手段及び基材の加熱手段を具備する通常の大気開放型CVD装置の、基材の加熱手段に近接する位置に電界印加手段を設けることによって構成する。この装置では、少なくとも気化した原料の吹付手段、基材の加熱手段及び電界印加手段を覆う防護チャンパーを設け、防護チャンパーの扉の開閉と電界印加手段のスイッチの開閉を連動させることによって、安全性を確保することが好ましい。

【0011】本発明の酸化物膜の構造を制御する方法を使用することによって、これまで例を見ることのできない基材表面の酸化物膜の構造制御が可能となった。制御される構造は、膜表面の凹凸、ウイスカーおよびエピタキシャル膜等である。本発明の構造制御法を利用することにより、比表面積が極めて大きいアモルファスおよび多結晶酸化物膜や、表面平滑性に優れるアモルファス、多結晶あるいは単結晶酸化物膜を得ることができる。比表面積が極めて大きいアモルファスあるいは多結晶膜は、有機合成に用いられる酸化物触媒やガスセンサー等として高い効率を示す。一方、表面平滑性に優れるアモルファスあるいは多結晶酸化物膜は、明るい光学素子等の光・電子材料として利用することができる。

#### 【0012】

【実施例】つぎに、実施例により本発明を説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。図1は、本発明において、大気開放型CVD法により各種基材表面に酸化物膜を形成するのに使用する装置の1例を示す模式図である。図1において、符号1はキャリアーガスとなる乾燥窒素を供給するポンプなどの乾燥窒素供給源、符号2は流量計、符号3は酸化物膜を形成する原料気化器を表す。また、符号4は所定幅のスリット5を設けたノズルを表し、符号6は基材、符号7は基材6に直流電界を印加するための直流電界印加装置(高電圧電極)、符号8は基材6の加熱台を表す。直流電界印加装置7と加熱台8はアルミナ板等の絶縁材料(図示せず)により電氣的に絶縁されている。また、気化器3、ノズル4、基材6、直流電界印加装置7及び加熱台8は、防護チャンパー9により覆われており、防護チャンパー9

にはアクリル樹脂等からなる扉10を設け、インターロックスイッチ11によって扉10の開閉と直流電界印加装置7のスイッチの開閉を連動させている。

【0013】原料気化器3内で加熱蒸発させた原料は、窒素ガスとともにノズル4に送られ、ノズル4に設けた所定幅のスリット5から大気中に噴出させて、加熱された基材6の表面に吹付けられる。吹付けられた原料は空气中で分解され、基材表面に酸化物膜を堆積するが、その際に直流電圧印加装置7により基材側に直流電界を印加することによって、酸化物膜の構造を制御する。基材加熱台8が電圧印加装置7と電気的に接続されていない場合には、基材加熱台8に直接直流電界を印加するようにしてもよい。

【0014】(実施例1：酸化チタン膜の表面平滑化) 図1の大気開放型CVD装置を使用し、気化器にチタンテトライソプロポキシドを仕込んだ。気化器を120に加熱し、加熱台を350に加熱した。吹き出しスリットの下、10mmの位置に、厚み0.5mmのn型Si単結晶基材を置いた。気化器に乾燥窒素ガスをN<sub>2</sub>流量2.8l/minで導入し、チタンテトライソプロ

ポキシドを大気圧雰囲気中に放出し、n型Si単結晶基材上に100分間吹き付けた。チタンテトライソプロポキシドは大気中の水と反応し酸化チタンとなり、これがn型Si単結晶基材上に堆積し、膜厚約1μmのアナターゼ型酸化チタン結晶配向膜が生成した。生成した酸化チタン結晶の優先配向方向は(101)および(001)方位であった。この例では、ノズルをアース電位として、基板に正の直流高電圧を印加した。直流高電圧の強度を1kVとしたところ、ノズル-基板間距離が10mmであるので、CVD反応場における電界は100V/mmとなる。

【0015】(比較例1)比較のために、直流高電圧を印加しないほかは、実施例1と同様にして、n型Si単結晶基材上に酸化チタン結晶配向膜を形成した。上記実施例1及び比較例1で得られた酸化チタン膜を対比するために、その表面粗さRa値をJIS B0601-1994に基づいて測定し、結果を表1に示した。

【0016】

【表1】

	実施例1	比較例1
印加電界 (V/mm)	100	0
表面粗さRa (nm)	10	100
結晶配位方向	(101) & (001)	(101) & (001)
膜の色	無色透明	白色

【0017】直流電界を印加した実施例1の酸化チタン膜では、表面粗さRa値が10nmまで下がり、平滑な表面を有する無色透明の酸化チタン膜が得られた。これに対して、直流電界を印加しなかった比較例1の酸化チタン膜は、Ra値が100nmと粗い表面を有するものであり、白色を呈していた。

【0018】(実施例2及び比較例2：酸化チタンウイスカーの高速成長) 図1の大気開放型CVD装置を使用し、気化器にチタンテトライソプロポキシドを仕込んだ。気化器を120に加熱し、加熱台を400に加熱した。吹き出しスリットの下、10mmの位置に、厚み0.5mmのn型Si単結晶基材を置いた。気化器に乾燥窒素ガスをN<sub>2</sub>流量3.6l/minで導入し、チタンテトライソプロポキシドを大気圧雰囲気中に放出し、n型Si単結晶基材上に100分間吹き付けた。チタンテトライソプロポキシドは大気中の水と反応し酸化チタンとなり、これがn型Si単結晶基材上に堆積し、長さ30μmのウイスカー集合体であるアナターゼ型酸化チタン結晶配向膜が生成した。生成した酸化チタン結晶の優先配向方向は(101)および(110)方位であった。この例では、ノズル-をアース電位として、基板に正の直流高電圧を印加した。直流高電圧の強度を1kVとしたところ、ノズル-基板間距離が10mmであるので、CVD反応場における電界は100V/mmとな

る。比較のために、直流高電圧を印加せずに同様に基材を処理したところ、長さ3μmのウイスカー集合体である、(101)及び(110)方位に配向したアナターゼ型酸化チタン結晶配合膜が得られた。すなわち、本発明の方法は、酸化チタンウイスカーの高速成長に顕著な効果を示した。

【0019】(実施例3及び比較例3：酸化亜鉛ウイスカーの高速成長) 図1の大気開放型CVD装置を使用し、気化器にアセチルアセトナト亜鉛を仕込んだ。気化器を115に加熱し、加熱台を550に加熱した。吹き出しスリットの下、20mmの位置に、厚み0.5mmのn型Si単結晶基材を置いた。気化器に乾燥窒素ガスをN<sub>2</sub>流量1.5l/minで導入し、アセチルアセトナト亜鉛を大気圧雰囲気中に放出し、n型Si単結晶基材上に100分間吹き付けた。アセチルアセトナト亜鉛は大気中で反応し酸化亜鉛となり、これがn型Si単結晶基材上に堆積し、長さ30μmの酸化亜鉛配向ウイスカー集合体膜が生成した。生成した酸化亜鉛配向ウイスカー膜の優先配向方向は(0001)方位であった。この例では、ノズルをアース電位として、基板に正の直流高電圧を印加した。直流高電圧の強度を1kVとしたところ、ノズル-基板間距離が20mmであるので、CVD反応場における電界は50V/mmとなる。比較のために、直流高電圧を印加せずに同様に基材を処

理したところ、長さ10 $\mu\text{m}$ で同方位に配向した酸化亜鉛配向ウイスカー集合体膜が得られた。すなわち、本発明の方法は、酸化亜鉛ウイスカーの高速成長に効果があった。

【0020】(実施例4及び比較例4：酸化マグネシウム膜の表面平滑化)図1の大気開放型CVD装置を使用し、気化器にアセチルアセトナトマグネシウムを仕込んだ。気化器を220に加熱し、加熱台を550に加熱した。吹き出しスリットの下、20mmの位置に、厚み0.5mmのSUS316ステンレス鋼基材を置いた。気化器に乾燥窒素ガスをN<sub>2</sub>流量2.8l/minで導入し、アセチルアセトナトマグネシウムを大気圧雰囲気へ放出し、SUS316ステンレス鋼基材上に100分間吹き付けた。アセチルアセトナトマグネシウムは大気中の水と反応し酸化マグネシウムとなり、これがSUS316ステンレス鋼基材上に堆積し、酸化マグネシウム結晶膜が生成した。この例では、ノズルをアース電位として、基板に正の直流間欠高電圧を1秒サイクルで印加した。印加時の直流高電圧の強度を1kVとしたところ、ノズル-基板間距離が20mmであるので、CVD反応場における電界は1秒の間50V/mmとなり、次の1秒は0V/mmになる。比較のために、直流間欠高電圧を印加せずに同様に基材を処理して、基材上に酸化マグネシウム結晶膜を生成させた。それぞれ得られた酸化マグネシウム結晶膜について、表面粗さRa値と常法により測定した絶縁破壊電圧の値を表2に示した。実施例4の酸化マグネシウム膜では、表面粗さRa値が10nmまで下がって結晶粒界が目立たなくなり、絶縁破壊電圧も向上した。

【0021】

【表2】

	実施例4	比較例4
印加間欠電界 (V/mm)	50	0
表面粗さRa (nm)	10	100
絶縁破壊電圧 (V/ $\mu\text{m}$ )	180	150

【0022】(実施例5及び比較例5：サファイア膜のエピタキシャル成長)図1の大気開放型CVD装置を使用し、気化器にアセチルアセトナトアルミニウムを仕込んだ。気化器を220に加熱し、加熱台を750に加熱した。吹き出しスリットの下、20mmの位置に、厚み0.5mmの(0001)配向したサファイア単結晶基材を置いた。気化器に乾燥窒素ガスをN<sub>2</sub>流量2.8l/minで導入し、アセチルアセトナトアルミニウムを大気圧雰囲気へ放出し、サファイア基材上に100分間吹き付けた。アセチルアセトナトアルミニウムは大気中の水と反応し酸化アルミニウムとなり、これがサファイア基材上に堆積し、(0001)方位にエピタキシャル成長した、表面粗さRa値が10nmのサファイア結晶配向膜が生成した。この例では、ノズルをアース

電位として基板に負の直流高電圧を印加した。印加時の直流高電圧の強度を1kVとしたところ、ノズル-基板間距離が20mmであるので、CVD反応場における電界は50V/mmとなる。比較のために、直流高電圧を印加せずに同様に基材を処理したところ、エピタキシャル成長したサファイア膜は得られず、(1000)、(1100)及び(0001)方位に無秩序に成長した、表面粗さRa値が100nmの結晶膜が得られた。

【0023】(実施例6及び比較例6：ITOウイスカーの高速成長)図1の大気開放型CVD装置を使用し、気化器にアセチルアセトナトインジウムおよびアセチルアセトナトスズを仕込んだ。気化器を115に加熱し、加熱台を550に加熱した。吹き出しスリットの下、10mmの位置に、厚み0.5mmのn型Si単結晶基材を置いた。気化器に乾燥窒素ガスをN<sub>2</sub>流量1.5l/minで導入し、アセチルアセトナトインジウムおよびアセトナトスズを大気圧雰囲気へ放出し、n型Si単結晶基材上に100分間吹き付けた。アセチルアセトナトインジウムおよびアセチルアセトナトスズは大気中の水と反応しITO(Indium Tin Oxide)となり、これがn型Si単結晶基材上に堆積し、長さ5 $\mu\text{m}$ のITOウイスカー集合体である結晶膜が生成した。この例では、ノズルをアース電位として基板に正の直流高電圧を印加した。直流高電圧の強度を1kVとしたところ、ノズル-基板間距離が10mmであるので、CVD反応場における電界は100V/mmとなる。比較のために、直流高電圧を印加せずに同様に基材を処理したところ、ウイスカーの生成は見られず、一様なITOの連続膜が生成した。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、各種基材表面に堆積する酸化物膜の0.1nm~100 $\mu\text{m}$ 程度の微細な構造を制御し、基材表面に所望の凹凸、ウイスカー、エピタキシャル膜等を有する酸化物膜を形成することが可能となる。本発明により製造される、比表面積が極めて大きいアモルファス及び多結晶酸化物膜や、表面平滑性に優れたアモルファス、多結晶或いは単結晶膜は触媒等の化学材料やセンサー、光学素子等の電子材料等として幅広い用途に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

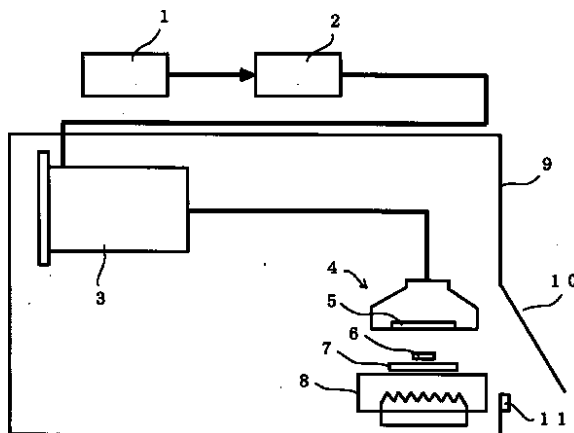
【図1】本発明の酸化物膜の構造を制御する方法に使用する装置の1例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 乾燥窒素供給源
- 2 流量計
- 3 原料気化器
- 4 ノズル
- 5 スリット
- 6 基材
- 7 直流電界印加装置

- 8        加熱台
- 9        防護チャンバー
- 10       扉
- 11       インターロックスイッチ

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.7	識別記号	F I	テ-マ-ド' (参考)	
C 0 1 G	19/00	C 0 1 G	19/00	A 5 F 0 5 8
	23/07		23/07	
H 0 1 L	21/205	H 0 1 L	21/205	
	21/31		21/31	B
	21/316		21/316	X

- F タ-ム (参考)
- 4G042 DA01 DB06 DB35 DD02 DD08 DD11 DE16
  - 4G047 AA02 AB01 AD01 CA02 CB04 CC03 CD02 CD05 CD07
  - 4G076 AA02 AB11 BA04 BG01 BH01 CA10 CA32 CA34 DA01 DA11 FA10
  - 4K030 AA11 AA18 BA42 BA43 BA46 BA47 CA01 CA04 FA17 JA01 JA14
  - 5F045 AA03 AB26 AB40 AD09 AE29 AF03 DP03 DQ10 EF05 EK07
  - 5F058 BA20 BB05 BB06 BC01 BF03 BF27 BJ01