Atomic Layer Deposition 技術のガラス産業への応用

川名　喜之

Applications of Atomic Layer Deposition Technology to Glass Industry

Y. Kawana

はじめに

Atomic Layer Deposition（ALD）技術は古く1970年代に開発された技術であるが，半導体技術への応用が注目されるようになってから急速にその応用を拡大してきた。ガラス産業への応用はALD技術の大面積，高速堆積技術が無かったために遅れてきた。しかし，最近これらの問題を解決する技術が現れてきたためにその応用が注目されている。その中の幾つかについて報告し，今後の発展の参考になればと考える。

ALD技術の概要とその特徴

ALD技術は表面化学の発展の成果に基づいている。まずはそのプロセスの概要を述べる。反応炉は通常真空で基板加熱（数10度Cから400℃）されている。

第1ステップ

Precursor 1をパルス的に反応室中に注入する。基板表面に1原子層が吸着する。

第2ステップ

Precursor 1の表面吸着以外の分子を排気して取り除く。

第3ステップ

Precursor 2をパルス的に注入する。先のmonolayerと反応を起こさせ，新しいmonolayer分子を作る。

第4ステップ

第3ステップの反応で反応した生成物および未反応のprecursor 2を排気する。

以上を繰り返すことによって目標とする厚さの分子層を形成することが出来る。以上から基板に化学吸着したprecursor 1は1原子層以上吸着しない化学構造でなければならない。またprecursor 2は一般的には酸化剤，窒化剤，還元剤，硫化剤などがある。そこで出来たmonolayer moleculeは再び第1ステップを行ったと

〒243-0036　神奈川県厚木市長谷1331-2
TEL　046-247-3513
FAX　046-247-3513
E-mail : kawana@asahi-net.email.ne.jp

きに同様な基板へのmonolayer吸着が出来る構造にならなければならない。様々な分子がこうして形成できるように開発が行われてきた。

次のページに示すのはCambridge Nano Tech社のprecursorとALD分子である。なおこの中でplasmaとあるのはchamber中にplasmaによるradicalを供給して反応を起こさせるものである。ALD成膜の特徴は以上から分かるように，

1．厚さ制御が極めて正確であること，極めて薄い膜が出来ること。
2．化学吸着（主としてOH基への結合）による為吸着力が強い。
　Conformalityが極めて優れていること。Aspect比2000対1でも一様に成膜する。
3．Pin Holeがほとんど出来ない。異物があってもその下および上に成膜するため。
4．極薄異分子を積層して新しい特性を発揮すること，3元化合物を形成すること。

などである。

下にALDで形成される酸化物，窒化物，金属のとprecursor 2の例を示す。

薄板ガラスの割れ防止

最近Displayや携帯装置に使うガラスの厚さが薄くなってきて，その割れ防止が注目されている。薄いガラスの表面に微細な傷が存在する場合には，それがstressによって割れの引き金になる場合がある。この場合，ALDで微細な溝を満たし，尚表面を平坦化すれば割れにくくなることが知られている。ALDの材料によっても効果が異なることが報告されている。AVS 55 International Symposium and Exhibitionで M. Rajala等はAl 2 O 3およびSiO 2を0. 3 mmおよび3 mmのガラス板厚で20×50 mmおよび1200 mm×1200 mmのガラス板上

Film List

Oxides	Precursor 2
Al_2O_3	H_2O, O_3, O_2 plasma
CoO	H_2O
Er_2O_3	O_3
Fe_2O_3	H_2O, O_3, O_2 plasma
Ga_2O_3	H_2O
HfO_2	H_2O, O_3, O_2 plasma
ITO	O_3
In_2O_3	O_3
MgO	H_2O, O_2 plasma
Nb_2O_5	H_2O
NiO	H_2O, O_3
SiO_2	O_3, O_2 plasma
SnO_2	H_2O, O_3
Ta_2O_5	H_2O
TiO_2	H_2O, O_2 plasma
WO_3	H_2O
ZnO	H_2O, O_2 plasma
Al:ZnO	H_2O
ZrO_2	H_2O, O_2 plasma

Nitrides	Precursor 2
AlN	NH_3 thermal and plasma, N_2/H_2 plasma
CoN_x	NH_3
FeN_x	NH_3
Hf_3N_4	N_2 plasma
HfSiON	O_2 plasma, N_2 plasma
NbN	N_2 plasma
NiN_x	NH_3
TiN	N_2 plasma
WN	NH_3

Metals	Precursor 2
Co	N_2/H_2 plasma
Ni	N_2/H_2 plasma
Pt	O_2 thermal, O_2 plasma
Ru	O_2 thermal

Sulfides	Precursor 2
ZnS	H_2S

Cambridge NanoTech Inc. Confidential
Film List 20120430

CambridgeNanoTech
Simply ALD

ALD Film List（Cambridge NanoTech）
●酸化物，窒化物，金属などが成膜出来る。
●plasma ALDはplasma damageを防ぐためremote plasmaによるradicalを用いる。
●thermal ALDではH 2 O酸化とO 3酸化がある。

に10～20 nmの厚さで堆積してかなりの割れ強度の改善があった事を記している。なお，成膜法，或いは堆積材料，厚さなどによってはさらなる改善がもたらされるかもしれない。この論文では撮像素子用の赤外線フィルターを例として挙げている。

ガスバリア膜

ALD膜が水蒸気の浸透を防止する作用が強いことは良く知られている。太陽電池の裏面反射材料としてガラス板上にAg膜を付けることがあるが，その上に酸化防止のためにALDでバリア膜を付けることは有効である。ALDのAl_2O_3がそのために良く検討されているが，Al_2O_3膜は水によるcorrosionには弱いのでAl_2O_3／ZrO_2の多重積層膜が用いられることがある。この際ZrO_2は温度と厚さによって結晶化するので，薄い膜とし，Al_2O_3との多層膜を作る。下に例を示す[1)]。MLD（Molecular Layer Deposition）との併用によって更に特性を改善し，また厚さを厚くできる利点を生かすことも検討されていると思われる（Colorado University）。下にNano-laminate膜の水蒸気バリア性のデータを示す。（WVTRはWater Vapor Transmission Rate）

透明導電膜

ガラス板上に透明導電膜を付けて色々なデバイス用として供給することが行われている。ITOに対してALDのAZO（Al_2O_3を少量混入したZnO）はInがないのでもし特性が良ければ将来性があると考えられてきた。抵抗値はAl_2O_3のZnOに対する濃度によって決まる。ZrO_2付加でも同様で，下に例を示す。厚さは20～30 nmである。

更にその次の図にはplasma enhanced ALDによってpure ZnOを成膜した場合の光透過率を示す。極めて優れた透過率が示されている。温度を高くし，plasma enhanced ALDにしたことで結晶性が改善されているとされている[2)]。結晶性の改善が透過率改善の第一の理由ではあろうが，不純物の低減も影響していると考え

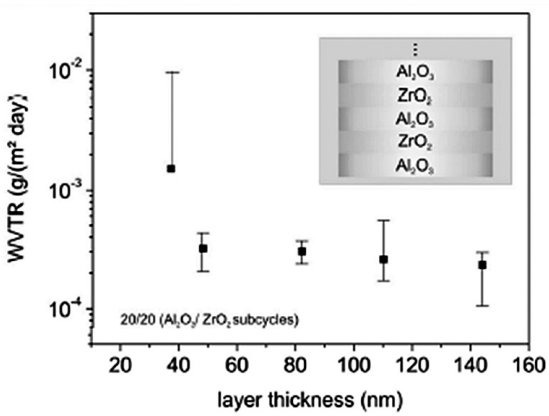
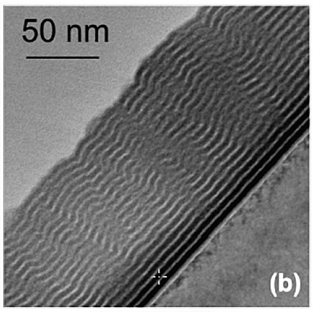


Figure 3. WVTR for NL barrier layers with varied thickness (here measured at 80 °C/80% rh). The inset sketches the NL layer sequence.

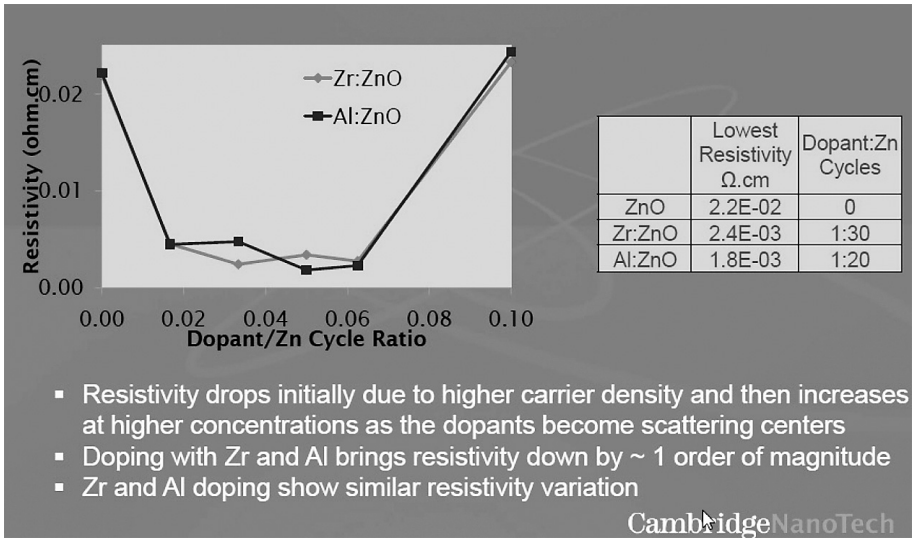


Al2O3/ZrO2 nano-laminate
Prepared at 80℃

Reliability Aspects of Organic Light Emitting Diodes

Thomas Riedl
Institute of Electronic Devices
University of Wuppertal
Wuppertal, Germany
+49--202- 439-1965, t.riedl@uni-wuppertal.de

IPRS 2010



ALD による透明導電膜の特性

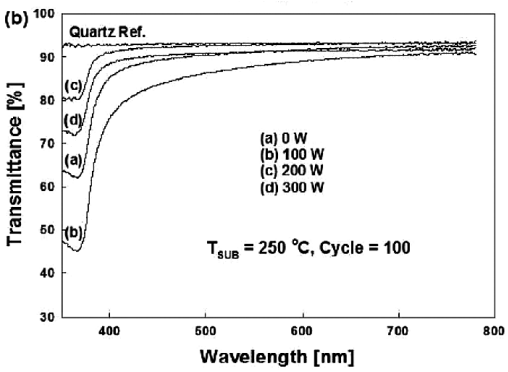


Fig. 5. Optical transmittance of the ZnO films grown by using remote VHF ICP ALD for various (a) substrate temperatures at an ICP power of 300 W and for various (b) ICP powers at a substrate temperature of 250 °C.

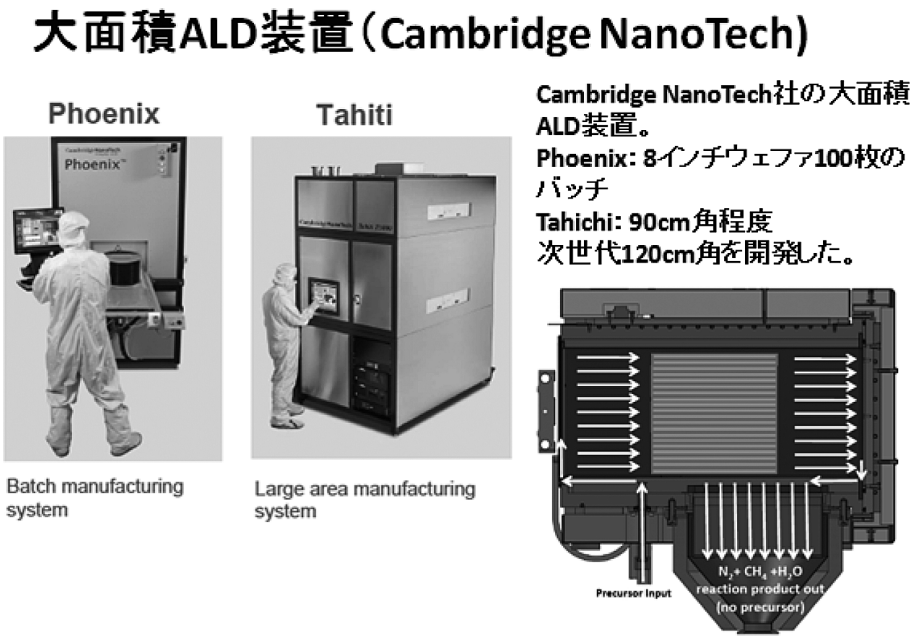
"Effect of Process Parameters on Remote PEALD for Highly Transparent ZnO Film Growth", Sung-ku Kwon et al, J. of Korean Physical Society, Vol. 55, No. 3 Sept. 2009

る。ただ Al を加えた時の透過率および抵抗率のデータが無いので今後の実験に期待したい。

一方，最近の研究によれば，250℃ の thermal ALD 法（H2O 酸化）で Al を 2〜8% ドープした 250 nm 厚さの ZnO 膜（AZO）では可視光範囲での透過率はすべて 80〜90% になっていると報告されている。また，この膜の導電率は成膜後に 400℃，30 分間アルゴン－水素雰囲気でアニールしたものでは 1.4 E−3 Ωcm が得られている。[3)]

無反射膜

太陽電池を作る上で無反射膜は極めて重要である。ただし膜厚は目標とする波長の 1／4 が



大面積 ALD 装置（Cambridge NanoTech）

必要とされる。低屈折率の Al_2O_3 や SiO_2 と高屈折率の TiO_2 などを組み合わせる。ALD は厚さの制御や均一性が極めて良く，他の成膜法に対して大きく優れている。しかし，大きな欠点とされてきたのが大面積成膜技術の不足と低い生産性である。最近この両者に対して大きな改善がもたらされつつある。下の図は一例であるが，120 cm角のガラス基板も成膜可能であり，そのサイクルタイムは 2 ないし 4 秒程度であり，大量の大きなガラスが処理できるようになっている。従って今までは困難だった 1／4 波長程度の厚さの膜も容易に成膜が可能である。以上幾つかのガラス基板への応用を上げたがこれに止まることではない。今後の開発を期待して筆を置く。

文献

1) Reliability Aspect of Light Emitting Diode, T. Riedl et al, IRPS 2010
2) Effect of Process Parameters on Remote PEALD for High Transparent Film Growth, S. Kwon et al, J. of Korean Institute of Physical Society, Vol. 55 No. 3, Sept. 2009
3) Growth morphology and electrical/optical properties of Al-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition, T. Dhakal et al, J. of Vac. Sci. Technol. A 30 (2), Mar/Apr 2012