

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4219476号
(P4219476)

(45) 発行日 平成21年2月4日 (2009.2.4)

(24) 登録日 平成20年11月21日 (2008.11.21)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 14/22 (2006.01)

C 2 3 C 14/22 Z

B 0 1 J 19/00 (2006.01)

B 0 1 J 19/00 K

C 0 3 C 17/245 (2006.01)

C 0 3 C 17/245 Z

請求項の数 16 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-97425
 (22) 出願日 平成11年4月5日 (1999.4.5)
 (65) 公開番号 特開2000-290769 (P2000-290769A)
 (43) 公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)
 審査請求日 平成17年12月26日 (2005.12.26)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100095555
 弁理士 池内 寛幸
 (74) 代理人 100076576
 弁理士 佐藤 公博
 (72) 発明者 西川 和宏
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内
 (72) 発明者 筒井 裕二
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法及び薄膜形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原料溶液を超音波振動槽で微粒子化した後、得られた微粒子をキャリアガスと共に微粒子吹き付けノズルを介して加熱基板上に吹き付けて薄膜を形成する方法において、

前記微粒子吹き付けノズル内の供給経路と排出経路は共に複数のゾーンに分割されており、前記分割されたゾーン毎に流量調節弁が設けられて前記微粒子の流量及び流速を独立して制御すると共に、前記分割されたゾーン毎に温度調節器が配置されて前記微粒子の温度を制御することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】

前記微粒子吹き付けノズルの吹き出し口から排気口までの周囲に囲いを設けた状態で薄膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】

前記微粒子を含むキャリアガスを前記微粒子吹き付けノズルに供給するに先立って、微粒子の分級を行ない粗大粒子を除去することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 4】

前記微粒子を含むキャリアガスを圧力緩衝器に通過させた後に、前記微粒子吹き付けノズルに供給することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 5】

前記超音波振動槽に前記原料溶液を供給するとともに、前記超音波振動槽内の所定高さ

10

20

に設置した排出口に前記原料溶液をオーバーフローさせて、前記原料溶液の液面を一定に維持することにより前記微粒子化量を制御することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 6】

前記薄膜が太陽電池の化合物半導体膜に供される請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 7】

前記薄膜がプラズマ・ディスプレイ・パネルの透明導電性膜及び／又は誘導体保護膜に供される請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 8】

前記薄膜がスピンコーティング用膜に供される請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 9】

原料溶液を微粒子化する超音波振動槽と、得られた微粒子をキャリアガスと共に加熱基板上に吹き付けて薄膜を形成する微粒子吹き付けノズルとを有する薄膜形成装置において、

前記微粒子吹き付けノズル内の供給経路と排出経路は共に複数のゾーンに分割されており、

前記分割されたゾーン毎に前記微粒子の流量及び流速を制御する流量調節弁と、前記分割されたゾーン毎に前記微粒子の温度を制御する温度調節器とが設置されていることを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項 10】

前記微粒子吹き付けノズルの吹き出し口から排気口までの周囲に囲いが設置されていることを特徴とする請求項 9 に記載の薄膜形成装置。

【請求項 11】

前記超音波振動槽と微粒子吹き付けノズルとの間に微粒子の分級装置を備えたことを特徴とする請求項 9 に記載の薄膜形成装置。

【請求項 12】

前記微粒子吹き付けノズルの直前に圧力緩衝器を備えたことを特徴とする請求項 9 に記載の薄膜形成装置。

【請求項 13】

前記超音波振動槽は、その内部に所定高さに設置した排出口を有し、供給される前記原料溶液を前記排出口からオーバーフローさせて、前記原料溶液の液面を一定に維持することにより前記微粒子化量が制御できるようにしてあることを特徴とする請求項 9 に記載の薄膜形成装置。

【請求項 14】

前記薄膜が太陽電池の化合物半導体膜に供される請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載の薄膜形成装置。

【請求項 15】

前記薄膜がプラズマ・ディスプレイ・パネルの透明導電性膜及び／又は誘導体保護膜に供される請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載の薄膜形成装置。

【請求項 16】

前記薄膜がスピンコーティング用膜に供される請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載の薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄膜形成に用いられる原料溶液を微粒子化し、基板上に吹き付けて製膜する方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、薄膜形成方法としては、減圧下でソースを蒸発させてガラス基板に膜を形成するスパッタリング法及び物理的蒸着法や、塗布焼結法及び化学的蒸着法（CVD法）等が知られている。

【0003】

スパッタリング法や物理的蒸着法は減圧のための真空装置を必要とするために装置費用が非常に高くなる。特に大面積の膜を作製するには大型の装置が必要になり装置費用が極めて高額になる。さらに均一な膜質のものを得ようとするすると製膜速度が遅くなり大量生産上問題があった。

【0004】

また塗布焼結法は、原料ペーストを基板上にスクリーン印刷した後、連続ベルト炉で焼結するものであり、装置費用は比較的安価であるが、原料ペースト中の粒径が比較的大きいことに依存して焼結時の空隙が多数残り、高品位で均一な膜を得ることは難しい。

【0005】

CVD法は、原料ガスが高温に加熱されているために、直接原料ガスの流量を制御することが難しく、これまではキャリアガスの流量調節と原料容器の加熱設定により、原料ガスの導入量を制御していた。このため反応容器の形状、容量及び原料残量により流量が変化してしまい、均一な膜質が得ることが困難である。またソース材料とドーブ材料の蒸気圧が異なるために膜中のドーブ量を制御することも難しい。

【0006】

また、最近、前記CVD法の欠点を改良する目的で、液体原料の供給量を液体流量制御器で制御すると共に、前記流量制御器の直後に前記原料分子が吸収し得る振動数の振動を与え、液体流量制御器出口から流出する前記原料を微粒子化することで均一な膜質の薄膜を得る方法が開発されている。しかしながら前記方法を用いても大面積の基板に均一に膜を形成するのは困難であり、量産性にも問題がある。

【0007】

さらに大面積の基板に安価で再現性良く膜を形成する方法として、原料溶液を超音波振動により微粒子化した後、加熱して溶媒を気化分離し、さらに原料を液化した後に基板上に吹き付けて膜を形成する方法が考案されている。しかしこの方法では、微粒子化してから吹き付けまでの間に微粒子が再凝集して巨大粒子となり膜質を低下させたり、また基板上各部への微粒子の吹き付け流量が不安定になると同時に基板温度のバラツキも大きくなり膜質が低下する。さらに大型の基板の場合、加熱による変形が大きいため、基板上各部で微粒子の膜形成量が異なってくる結果、膜厚のバラツキが生じる。

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

上記問題に鑑み、本発明は、大面積でかつ均一な膜質の薄膜を安価に再現性良く製造できる工業的方法を提供することを目的とする。また、本発明はそのような薄膜を工業的に製造しうる装置を提供することを目的とする。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するため、本発明の薄膜の形成方法は、原料溶液を超音波振動槽で微粒子化した後、得られた微粒子をキャリアガスと共に微粒子吹き付けノズルを介して加熱基板上に吹き付けて薄膜を形成する方法において、前記微粒子吹き付けノズル内の供給経路と排出経路は共に複数のゾーンに分割されており、前記分割されたゾーン毎に流量調節弁が設けられて前記微粒子の流量及び流速を独立して制御すると共に、前記分割されたゾーン毎に温度調節器が配置されて前記微粒子の温度を制御することを特徴とする。

【0015】

また、本発明の薄膜の形成装置は、原料溶液を微粒子化する超音波振動槽と、得られた微粒子をキャリアガスと共に加熱基板上に吹き付けて薄膜を形成する微粒子吹き付けノズルとを有する薄膜形成装置において、前記微粒子吹き付けノズル内の供給経路と排出経路

10

20

30

40

50

は共に複数のゾーンに分割されており、前記分割されたゾーン毎に前記微粒子の流量及び流速を制御する流量調節弁と、前記分割されたゾーン毎に前記微粒子の温度を制御する温度調節器とが設置されていることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

前記本発明の方法（又は装置）は、上記の微粒子吹き付け用ノズルを採用することにより、大型基板上に再現性良く均一に且つ安価に薄膜を形成することができる。

【 0 0 2 2 】

すなわち、微粒子化した原料溶液を、加熱された基板上に吹き付け、微粒子が気化乾燥し基板上で熱分解し薄膜が形成される工程において、上記の微粒子吹き付け用ノズルを設置することで、大型の基板に対しても均等に微粒子を吹き付けることができ、且つ熱分解のバラツキが低減されるので、薄膜の均一な堆積が可能になる。

10

【 0 0 2 3 】

さらに本発明の方法及び装置は、反応容器の形状、容量に制約されることなく付加的に設置できるので、太陽電池の化合物半導体膜や、プラズマ・ディスプレイ・パネル（PDP）の透明導電性膜及び／又は誘導体保護膜等の形成に使用する薄膜形成用反応装置のみならず、スピコートをはじめとする各種のコーティング装置へも適用することができる。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

以下図面に基づき、本発明の一実施の形態を示す。

【 0 0 2 5 】

20

図 1 に、本発明の微粒子化装置の概略構成を示す。

【 0 0 2 6 】

1 は原料溶液 1 2 を微粒子化するための微粒子化槽であり、その内部の底面には原料溶液 1 2 に超音波振動を伝えるための超音波振動子 2 が固定されている。超音波振動子 2 により微粒子化された原料は、流量計 1 0 を介して供給されるキャリアガスと共に微粒子流出口 1 1 より流出され、後述する微粒子吹き付けノズル（図 2 参照）へ送られる。

【 0 0 2 7 】

3 は微粒子化槽 1 に原料溶液を供給するための供給槽である。供給槽 3 内の原料溶液 1 2 はポンプ 4 により微粒子化槽 1 に供給される。過剰に供給された原料溶液は、微粒子化槽 1 内に設置したオーバーフロー管 5 から供給槽 3 に戻され、微粒子化槽 1 内の原料溶液の液面が常に一定に保たれるようになっている。これにより、微粒子化量の経時的な変動が少なくなる。

30

【 0 0 2 8 】

前記供給槽 3 の外部には原料溶液 1 2 を貯蔵する主タンク 8 が設置され、主タンク 8 内の原料溶液 1 2 がポンプ 9 を介して供給槽 3 に随時供給される。供給槽 3 内には液面レベルセンサー 6, 7 が設置されており、これからの信号をもとに制御回路 1 3 がポンプ 9 を駆動して、供給槽 3 内の原料溶液 1 2 の液面レベルが所定高さとなるように管理される。

【 0 0 2 9 】

図 2 に、本発明の微粒子吹き付けノズル、分級装置及び圧力緩衝器の構成例を示す。

【 0 0 3 0 】

40

1 5 は分級装置であり、微粒子化装置 1 4（図 1 の微粒子化槽 1 に相当する）から流出してきた微粒子の内、粗大粒子が遠心力により壁面に付着し系外に除外され、残りの微粒子のみが圧力緩衝器 1 6 に流入する。粗大粒子が除去される結果、微粒子の粒径が均一化され、膜厚が均一で、経時的な膜厚変動が少ない薄膜が得られる。

【 0 0 3 1 】

圧力緩衝器 1 6 に流入してきた微粒子は、圧力緩衝器 1 6 の内部にほぼ均一に拡散されるとともに、キャリアガスの圧力変動が緩和される。この結果、経時的に安定した微粒子の供給が可能となり、均一な膜厚を有する薄膜を形成することができる。

【 0 0 3 2 】

その後、微粒子は、反応装置 1 8 内に組み込まれた微粒子吹き付けノズル 1 7 に導入され

50

る。微粒子吹き付けノズル 17 内の、微粒子供給経路 20 と微粒子排出経路 21 は共に複数に分割されており、それぞれのゾーンには流量調節弁 19 が設けられ、各経路の流量及び流速を独立して制御できるようになっている。これにより大面積を有する基板に対しても均一な薄膜を形成することができる。

【0033】

さらにこれらのゾーン毎に、温度調節器 23 が配置され、微粒子温度を制御できる構造になっている。本実施の形態の温度調節器 23 は、ゾーンの温度を検知する温度センサー 23a と、ゾーン内の微粒子の加熱を行なう微粒子加熱用ヒーター 26 と、温度センサー 23a からの信号をもとにヒーター 26 に給電を行ない所定温度に制御する制御装置 23b とから構成される。これにより、大面積を有する基板に対しても、熱分解のばらつきを抑えることができるので、膜質の均一な薄膜が形成できる。

10

【0034】

微粒子吹き付けノズル 17 の下部には、微粒子の吹き出し口から排気口までの周囲に囲い 22 が設けてあり、微粒子吹き付けノズル 17 の外部からの影響が及びにくい構造になっている。これにより、上記により設定された各ゾーンの微粒子の流量と流速、及び温度条件を一定に維持することが容易になり、安定した薄膜形成が可能になる。

【0035】

微粒子は、これらの機構を具備したノズル 17 に流入して、微粒子加熱用ヒーター 26 により加熱され、流出口から出て、基板加熱用ヒーター 25 で加熱された基板 24 上に吹き付けられた後、排出口から吸入され、系外に排出される。

20

【0036】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を示すことにより本発明をより具体的に説明する。

【0037】

(実施例 1)

原料溶液として、ジブチルチンスズクロライド 20 重量%とフッ酸 0.5 重量%を含有する水溶液を図 1 の微粒子化装置に入れた。超音波振動子の出力を 100 V、6 A、100 kHz とし、キャリアガスとして空気を 260 リットル/分流通した。図 1 に示す本発明の装置により、原料溶液の微粒子化量は約 3 g/分に制御できた。微粒子化装置の後には、図 2 の分級装置、圧力緩衝器及び微粒子吹き付けノズルを備え付けた装置をセットした。ノズルは 5 分割し、中央のゾーンの流量調節弁の開口度を 50%、その両側のゾーンの開口度を 75% とし両端の開口度を 100% とし、約 600℃ に加熱したガラス基板 24 に向けて微粒子を吹き付けた。この時、各ゾーンの温度は 300℃ になるように制御した。また同様に、連続的に 60 分間原料溶液を流し、膜厚の時間的変化も追跡した。

30

【0038】

ガラス基板として、図 3 に示すように、35 cm × 35 cm の正方形のものをを用いた。前記本実施例に従って酸化スズ膜を形成した時のガラス基板を図 3 のように 9 つの領域に分割して、各部の膜厚分布を測定した結果を図 4 に示す。また、前記の膜厚の時間変化を図 5 に示す。図 5 において横軸は時間、縦軸は膜厚を示す。

【0039】

(比較例 1)

実施例 1 で使用した図 1、図 2 の装置に代えて、図 6 及び図 7 に示したような装置を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で酸化スズ膜を形成した。

40

【0040】

図 6 において、32 は原料溶液 37 を微粒子化するための微粒子化槽であり、その内部の底面には原料溶液 37 に超音波振動を伝えるための超音波振動子 33 が固定されている。超音波振動子 33 により微粒子化された原料は、流量計 36 を介して供給されるキャリアガスと共に流出口 38 より流出され、後述する図 7 の反応装置 29 へ送られる。35 は微粒子化槽 32 に原料溶液を供給するための供給槽である。供給槽 35 内の原料溶液 37 はポンプ 34 により微粒子化槽 32 に供給される。

50

【 0 0 4 1 】

図 7 において、微粒子化装置 2 7（図 6 の微粒子化槽 3 2 に相当する）から流出してきた微粒子はキャリアガスとともに反応装置 2 9 内に供給され、基板加熱用ヒーター 3 1 で加熱された基板 3 0 上に吹き付けられ、反応装置 2 9 の下端と基板 3 0 との間の隙間から系外に排出される。2 8 は供給された微粒子を加熱する微粒子加熱用ヒーターである。

【 0 0 4 2 】

実施例 1 と同様に、図 3 のガラス基板上に形成された酸化スズ膜の各部の膜厚分布を図 4 に示す。また、膜厚の時間的变化を図 5 に示す。

【 0 0 4 3 】

図 4、図 5 より明らかなように、本実施例によると、基板内での膜厚のバラツキが少なく、また時間的な膜厚の変化も少ない、均一な薄膜が形成できることが分かる。

【 0 0 4 4 】

【 発明の効果 】

以上のように、本発明によると、大面積でかつ均一な膜質の薄膜を安価に再現性良く製造することが可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の原料溶液の微粒子化装置の一例を示した概略図。

【 図 2 】 本発明の薄膜形成装置の一例を示した概略図。

【 図 3 】 実施例で使用したガラス基板の大きさ及び領域分割を示した平面図。

【 図 4 】 本発明の効果を示すために、本発明により酸化スズ膜を形成した実施例 1 と、従来法により酸化スズ膜を形成した比較例 1 の、基板各部の膜厚のバラツキを比較して示した図。

【 図 5 】 本発明の効果を示すために、本発明により酸化スズ膜を形成した実施例 1 と、従来法により酸化スズ膜を形成した比較例 1 の、膜厚の時間的变化を比較して示した図。

【 図 6 】 従来の薄膜形成装置に使用される微粒子化装置の概略図。

【 図 7 】 従来の薄膜形成装置の概略図。

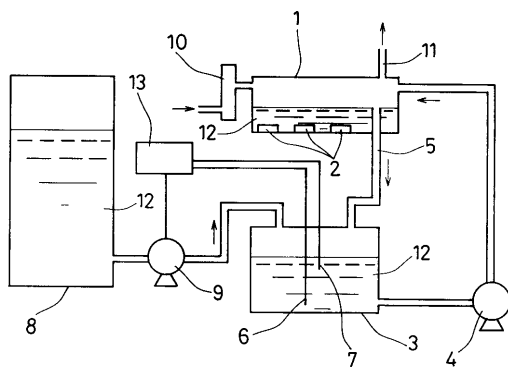
【 符号の説明 】

1	微粒子化槽	
2	超音波振動子	
3	供給槽	30
4	ポンプ	
5	オーバーフロー管	
6	液面レベルセンサー	
7	液面レベルセンサー	
8	主タンク	
9	ポンプ	
1 0	流量計	
1 1	微粒子流出口	
1 2	原料溶液	
1 3	制御回路	40
1 4	微粒子化装置	
1 5	分級装置	
1 6	圧力緩衝器	
1 7	微粒子吹き付けノズル	
1 8	反応装置	
1 9	流量調節弁	
2 0	微粒子供給経路	
2 1	微粒子排気経路	
2 2	囲い	
2 3	温度調節器	50

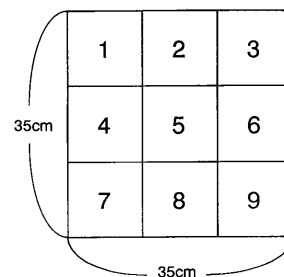
- 2 4 基板
- 2 5 基板加熱用ヒータ
- 2 6 微粒子加熱用ヒータ
- 2 7 微粒子化装置
- 2 8 微粒子加熱用ヒータ
- 2 9 反応装置
- 3 0 基板
- 3 1 基板加熱用ヒータ
- 3 2 微粒子化槽
- 3 3 超音波振動子
- 3 4 ポンプ
- 3 5 供給槽
- 3 6 流量計
- 3 7 原料溶液

10

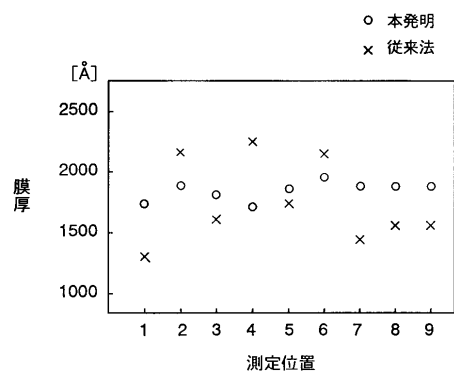
【図 1】



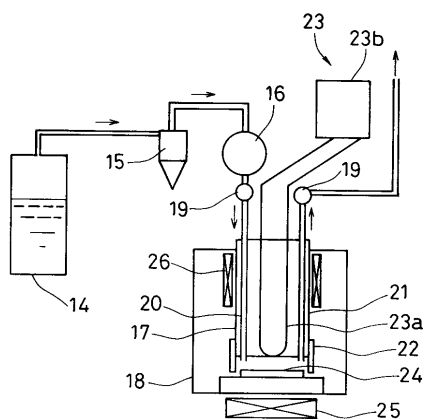
【図 3】



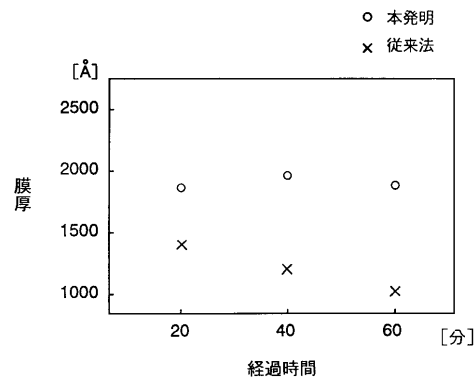
【図 4】



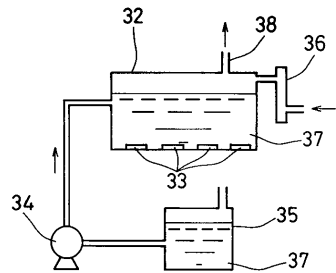
【図 2】



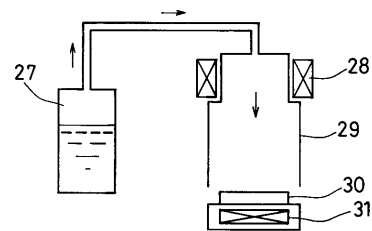
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 中 裕之

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 6 5 6 8 4 (J P , A)

実開平 0 7 - 0 0 6 2 6 3 (J P , U)

特許第 2 6 4 1 3 5 1 (J P , B 2)

特開平 0 4 - 2 9 9 5 3 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C23C 14/00-14/58

C23C 16/00-14/56

H01L 21/205

H01L 21/31