# エアロゾルセラミックス常温成膜技術の進展

有限会社渕田ナノ技研 渕田英嗣

## はじめに

長年、筆者はナノ粒子の作製技術およびナノ粒子を利用した膜形成技術の研究開発に携わってきた。<sup>1-14)</sup>またこの間多くの微粒子を用いた膜形成技術の研究が行われてきた。<sup>15-25)</sup>近年、筆者はエアロゾル化ガスデポジションの常温・高速成膜技術の研究開発を行ってきた。<sup>26-32)</sup>(1)ジルコニア膜形成課程で、ジルコニア粉を原料とした場合の最適粉体粒径が数ミクロンであり、 ナノ粒子性によるものではないことを示した。(2)ガス搬送原料微粉は、エアロゾル化室内壁等と の衝突で電子を与えて正に荷電し、基板へ正に荷電した粒子と中性粒子の集合体で吹き付けられる。 基板側から出る電子が搬送ガス分子と衝突し、プラズマ発生(確認されている)させる。すなわち、 室温成膜のメカニズムを静電気によるプラズマの自己発生とそれによるスパッタ現象(たたき出さ れた原料のナノ粒子が成膜に寄与する)と提唱した。(3)従来のAGD 装置を改良し、新たに静電誘 導プラズマ成膜装置(ターゲット方式 AGD)を考案した。この装置を用いてアルミナ膜を形成し、 その絶縁特性がバルク体の10倍以上、そしてスパッタ法(10nm/minの成膜速度)に比べて、成膜速 度が50倍以上速くでき、かつ結晶質の膜が常温成膜でできることを示した。

本報では、新規のターゲット方式 AGD について詳しく述べる。集積回路の集積度が高まるに従い 発熱量の増大が生じ、その放熱対策がデバイス設計上重要なものとなっていた。設計者は、熱伝導 の悪さを膜厚の減少で補うことを考えた。それにはバルク体よりも高い絶縁破壊強度を持つセラミ ックス成膜方法が必要であり切望された。高い絶縁抵抗には、微細なナノ粒子が緻密に結合した構 造が必要であり、多くの結合界面が増え、バルク体よりも絶縁抵抗が高くなると理論的に言われて いた。

### 開発のねらい

本開発は、薄くても絶縁性を担保するため、粒 子のサイズを微細なナノレベルとし、粒子同士が コンタクトする「界面」を増やし、かつ微細ナノ 粒子が隙間なく緻密に結合した膜構造を作り上げ、 薄くても絶縁性の高い成膜技術(静電誘導プラズ マセラミックス常温成膜装置)の開発に取り組ん だものである。



図1 AGD 装置概要

# 装置の概要

(1) AGD 成膜装置の概要

図1は、ガス搬送された微粒子のノズル噴射による膜形成技術である AGD (Aerosol Gas Deposition)装置の概要である。原料粉は、Aerosol container (密閉容器)に入れられ、導入されたガスによって巻き上げられ、エアロゾル化されて搬送管を経て、ノズルより対向する基板へ噴射される。

(2) プラズマ生成と成膜メカニズム

AGD 装置を使用した成膜実験の際に、チャンバー内で強い放電が見られていた。



図2 AGD 成膜状況

図4 活性種の生成

図2は、原料粉のノズルからの噴射時の堆積進行状況の写真である。下部明視野写真では、成膜室 に取り付けた窓からライトを照射した時の写真であり、ノズル先端から原料粉が吹き出ている様子 が白いライン状に見える。一方上部暗視野写真では、ライト照明を除去し、直接成膜基板を撮影し たものである。暗視野写真では、噴射堆積される近傍では、ノズルに向けて円弧状の青白い発光が 見られ、さらに噴射堆積地点から 20mm 以上離れた基板のエッジ部分から強い赤紫色の発光がみられ る。その色からこの発光は、搬送ガスとして使用している窒素プラズマによるものと考えられた。

では、このプラズマはどのようにして発生するか。パッシェンの法則によれば、放電は放電電圧 と放電元と放電先との間の距離によって決まる。放電現象が見られる以上数十万ボルトはかかって いると考えられ、そうすると数µmで十分に放電する。次に粒子の荷電が正なのか負なのかが問題 となる。エアロゾル化容器内では、粉同士の場合と粉と容器内壁との衝突によって静電気が発生す るが、粉同士の衝突では、片方が正に荷電すると他方には電子が移る。電子をもらった粒子は、大 量に衝突してくるガス分子に電子を取られ、最終的にもとの電気的に中性に戻ると考えられる。ま た室内壁、搬送管及びノズル内壁と衝突した粉は電子を内壁に与えて正に荷電する。最終的に基板 あるいは後述するターゲット板に吹き付けられるときには、正に荷電した粒子と中性粒子の集合体 になっているものと考えられる。これら正に帯電した粒子が、基板に近づくと基板側から電子が飛 び出して放電すると考えられた。すなわち放電条件を満たした途端に、基板側から電子が正に荷電 した粒子に向かうが、電子は粒子に衝突するより先に搬送ガス分子と衝突し、搬送ガスを電離させ、 プラズマ発生を引き起こす。(図 3) 生成した窒素プラズマの陽イオンは激しく原料粉表面を叩き、 原料粉分子を叩き出し、そのたたき出された原料の分子、活性種が成膜を推進すると考えられる(図 4)。ここで通常のスパッタ法の真空度とは異なり高いので、平均自由行程は短い。EPD 法でたたき 出された原料分子、活性種は窒素ガスや原料ガスに衝突を繰り返しながら基板に到達していると考 えられる。つまり AGD 法ではガス中を飛行中に微細なナノ粒子が形成され、それが基板に到達する ことで堆積速度を稼いでいるのではないかと考えている。

### 技術上の特徴

従来の AGD 装置を改良し、新たに静電誘導プラズマ成膜装置 (ターゲット方式 AGD) を開発した。 新規 AGD はスパッタ法 (10nm/min の成膜速度)に比べて、成膜速度が一桁以上速く、またプラズマ を発生させる高圧電源も不要である。消費電力量も少なく、また成膜圧力が 200Pa 程度で、排気系 に高価なターボ分子ポンプなどが不要であるなど、装置製造コストが安価である。

(3-1) ターゲット方式 AGD の成膜方法

図5に示したターゲット式 AGD に大きな 100 mm幅 ノズルをセットし、アルミナ膜を形成した。ノズル から噴射された微粒子を一度ターゲット板(角度調 節される)に衝突させ、安定してプラズマを誘起させ、 その場で形成される活性種を使用して、基板上に緻 密な膜形成を行う方法である。成膜は、ターゲット 面に沿った矢印方向に活性種が飛来して基板上に成



図5 ターゲット方式 AGD

膜される。ノズルからの噴射粒子の正反射による成膜ではない。

(3-2) アルミナの成膜速度

100 幅ノズルを使用して、基材を 100 mm、50 回 往復させると 100mm 角のアルミナ膜が形成できる。 厚みは 13  $\mu$  m であった。基材駆動速度が 5 mm/s で あり、成膜時間は約 17 分である。成膜速度を計算 すると、750nm/min となり、スパッタ法に比べて 50 倍以上の速さとなる。



(3-3) 絶縁抵抗

ノズル 60 度、ターゲット 135 度、ギャップ 50

mmの成膜条件で作製した。He ガスでは、成膜速度が速く、18分間の成膜時間で 30 µm 厚みの膜が形

成できた。その I-V 特性を図 6 に示す。1kV 印加時においても、リーク電流が 10<sup>-10</sup>A 程度で、良好 な絶縁抵抗を示した。比抵抗値が 10<sup>14</sup> $\Omega$  cm となる。また、この膜は 2kV 印加でも絶縁破壊しないこ とを確認している。

(3-4) TEM 観察

図7左図にターゲットAGDによるアルミナ膜 断面のTEM像を示す。5nmから15nmのアルミナ ナノ粒子結晶が隙間なく緻密に結合している。 比較のため、従来のノズルAGDの膜断面のTEM 像を図7右図に示す。5nmから15nmのサイズの 他に、大きな300nmの粒子の混在およびその周 りに隙間が確認できる。図8左図にターゲット 方式AGDの場合のアルミナ膜のTEM拡大像を示 す。結晶方位の異なる微細ナノ粒子の周りをア モルファス状の物質が隙間なく埋めている様子 がわかる。このナノ粒子間に隙間がない構造が リーク電流値の低さを検証していると考える。 また、アルミナ膜をSiウエハー基板に付けた界 面では、原子状物質を含むアルミナ活性種が堆積 しているものと考えられる。(図8右図)



図7 アルミナ膜断面 TEM 像(左;ターゲット方式、右;従来法)



図8 TEM 拡大像(左; 膜中央、右; 界面)

# むすび

ターゲット方式の新規エアロゾルセラミックス常温成膜装置で作製したアルミナ膜は、電気絶縁 がバルク体を超える特性を持つことがわかり、電気絶縁および遮蔽バリアーが必要な部位への成膜 応用を進めている。

#### 文献

- 1) S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe and C. Hayashi : Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L910-912.
- 2) S. Kashu : ERATO Project, HAYASHI Ultra-Fine Particle, Proceedings (1984) 11.
- 3) C. Hayashi : OYO BUTURI, 54 (1985) 687-693.
- 4) E. Fuchita, M. Oda and C. Hayashi : Materia Japan, 34 (1995) 455-460.
- 5) C. Hayashi : Mater. Sci. Forum, 246 (1997) 153-180.
- 6) Japanese Patent A, S61-87077 (1984).
- 7) Japanese Patent, P S60-106964A (1985).
- 8) S. Kashu and Y. Mihara : J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 42 (1995) 314-317.

<sup>9)</sup> S. Kashu, Y. Mihara, C. Hayashi, M. Sato and M. Iijima : J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 42 (1995) 1411-1414.

10) Japanese Patent, P3084286 (2000).

11) S. Kashu, Y. Matsuzaki, M. Kaito, M. Toyokawa, K. Hatanaka and C. Hayashi : Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity (ISS89) Tsukuba Japan, II (1989) 413-418.

12) S. Kashu, Y. Matsuzaki, M. Kaito, M. Toyokawa, K. Hatanaka and C. Hayashi : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 37 (1990) 94-98.

- 13) Japanese Patent, P H3-93606A (1991).
- 14) Japanese Patent, P H11-299879A (1999).
- 15) J. Akedo and M. Lebedev : Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 5397-5401.
- 16) J. Akedo and M. Lebedev : Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 1710-1712.
- 17) H. Adachi, Y. Kuroda, T. Imahashi and K. Yanagisawa : Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 1159-1163.
- 18) J. Akedo : J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 1834-1839.
- 19) H. Hatono, A. Itou, K. Iwata and J. Akedo : Int. J. Appl Cera. Tech., 3-6 (2006) 419-427.
- 20) Y. Imanaka, N. Hayashi, M. Takenouchi and J. Akedo : J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007) 2789-2795.
- 21) R. Sakamaki, T. Hoshina, H. Kakemoto, K. Yasuda, H. Takeda, J. Akedo and T. Tsurumi : J. Ceram. Soc. Jpn., 116 (2008) 1299-1303.
- 22) J. Akedo : J. Thermal Spray Technol, 17 (2008) 181-198.
- 23) T. Miyoshi : J. Ceram. Soc. Jpn., 117 (2009) 899-903.
- 24) Japanese Patent, P2003-73855A (2003).
- 25) Japanese Patent, P2008-137860A (2008).
- 26) E. Fuchita, E. Tokizaki and Y. Sakka : J. Ceram. Soc. Jpn., 118 (2010) 767-770.
- 27) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa and Y. Sakka : J. Ceram. Soc. Jpn., 118 (2010) 948-951.
- 28) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa and Y. Sakka : J. Ceram. Soc. Jpn., 119 (2011) 271-276.

29) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa and Y. Sakka: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 58 (2011) 463-472 (in Japanese).

30) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, H. inoue, Y. Sakka and E. Kita : J. Ceram. Soc. Jpn., 121 (2013) 333-337.

31) E. Fuchita, E. Tokizaki and E. Ozawa: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 63 (2016) 937-946.

32) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka and E. Kita : J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 64 (2017) 558-562.