# 「招待講演」 ナノ粒子を使用したガスデポジション成膜装置

# 渕田 英嗣

(有)渕田ナノ技研 〒286-0011 千葉県成田市玉造 2-25-57 E-mail: fuchita@nanotechjp.com

#### (1) はじめに

乾式直接描画のガスデポジション法においては、ナノ粒子をガス流に乗せてノズルより高速で噴射することにより膜形成がおこなわれる。このナノ粒子にはガス中で生成された直後の粒子を使うガスデポジション装置(GD)  $^{1-4}$  と他の方法で生成された粒子を粉状で容器に入れ、ガスをこの容器に供給しエアロゾル状にして利用するエアロゾル化GD(AE-GD)  $^{5,6}$  がある。ナノ粒子を利用した完全ドライ法による膜形成法として電子デバイス分野への適用が進められている。GDにより50  $\mu$  m巾の回路配線、局所コーティング等の分野での利用が始まっている。また、エアロゾル化GDでは、絶縁体膜、圧電体膜および強誘電体膜などの形成が広く検討されている。ここでは、ナノ粒子を用いた乾式成膜法としてのGDおよびエアロゾル化GDについて、応用分野を含めて紹介する。

# (2) ガスデポジション装置(GD)の概要

GDの概要を図1に示す。装置はナノ粒子が生成される生成室、膜形成室、その間をつなぐ搬送管、搬送管を取り巻く余分粒子排気管、真空排気系及びガス純化、循環システムから構成されている。生成室中央に蒸発源があり、数気圧に加圧されたヘリウムガス中で蒸発された金属原子はヘリウムガス分子と衝突し、冷却されナノ粒子となって搬送管に吸い込まれ、搬送管先端にあるノズルより数100m/sec以上の速度で吹き出し、基板に衝突し、金属膜を形成する。膜

形成室は1.3 k P a 以下に排気されており、ノズルより吹き出すへリウムガスはすぐ拡散するが、これに比べ十分大きな質量を持つナノ粒子はノズル径の数倍程度の距離ではほとんど直進し基板に堆積する。清浄表面には強く付着するので基板を動かすことにより微細なパターンをマスクなしで形成することができる。もちろん、ノズル形状や基板駆動方法を選択すれば、大面積の成膜も可能である。

ヘリウムガスは蒸発源の下方から層流

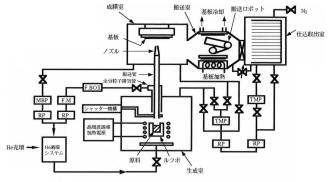


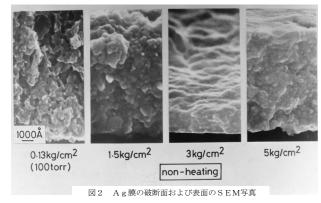
図1 ガスデポジション装置の概要図

状態で導入される。蒸発源から生成された粒子の内、搬送管に吸い込みきれない粒子は余分粒子排気系に吸い込まれ、フィルター回収系で回収される。このことにより蒸発室に粒子が滞留し凝集粒子を形成することが防止される。使用するヘリウムは比較的高価だから中規模以上の装置には、使用されるヘリウムガスを循環再使用する。その際、クライオ面(約20Kに冷却されたパイ

プ)にヘリウムガス(不純ガスを含む)を導入し、不純ガスを吸着させ、精製させている。 搬送管及びノズルはその内壁に粒子が付着し 凝集体を発生することを防止することが望ま しい。一つの方法は搬送管の温度をガスの温 度に比べて高くすることである。これはナノ 粒子の熱泳動と呼ばれる現象を利用するため である。573K 程度の温度に加熱されている。

# (3) GD膜の特徴

3-1 蒸発室の圧力による効果 ナノ粒子は生成室の圧力と膜形成室との



圧力差により主にノズル内で加速されて基板上に衝突し膜が形成される。この圧力差が膜質に与える効果についてその一例を図 2 に示す。これは基板温度を室温とした条件で平均粒径 6 0 n mの A g 粒子を使って形成された G D 膜の破断面の走査型電子顕微鏡写真である。差圧力を 1 3 k P a  $\sim$  0. 5 M P a まで変化させることにより膜密度に大きな変化が現われている。まず、1 3 k P a の差圧力では約 6 0 n mの一次粒子が融着している部分もあるが、粒子間に隙間が多数認められる。差圧力の増大とともに 0. 3 M P a 及び 0. 5 M P a の条件では隙間が無くなり、一次粒子の形態を残したまま高密度化されていることが分かる。また、差圧力が増大するとともに膜表面も平滑になっている。さらに、基板を例えば 473 K  $\sim$  523 K に加熱すると密着力に大巾な向上が通常実現できる。逆に、低温で差圧力(例えば 0. 1 k P a) の小さな条件ではポーラスな膜形態を示す。

#### 3-2 膜堆積速度

蒸発源温度に対する膜堆積速度の依存性を図3に示す。これは内径  $5 \text{ mm} \phi$ のカーボンルツボを蒸発源とし、内径  $6 \text{ 0 0 } \mu \text{ m} \phi$ のノズルを使用し、差圧力を 0.2 MP a として膜形成をおこなった例である。 A u 膜の場合、蒸発源温度 1773K で  $0.2 \mu \text{ m/sec}$  であったものが 1973K

では  $15 \mu$  m/sec と増大している。Ag 膜及びCu 膜の場合 1773Kで  $200 \mu$  m/sec、また、1723Kで  $10 \mu$  m/sec とそれぞれ堆積速度が得られている。生成された超微粒子のうち約 90%以上が膜形成に利用されており、蒸気圧の大きな元素ほど、また蒸発温度が高いものほど、膜形成速度は大きくなっている。

さらに、差圧力を大きく、そして、蒸発面積を大きくすれば、比例して堆積速度が増大することもわかっている。ここで、基板のノズルに対する移動速度を制御することにより形成膜厚をコントロールすることができる。1例として、ライ

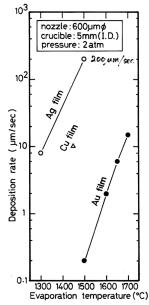
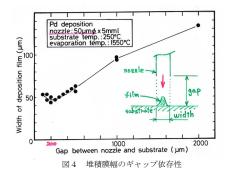


図3 蒸発温度に対する膜堆積速度



ン幅 1 mmで  $1 \mu \text{ m}$ 厚みの A g 膜の形成速度は 3 0 0 mm / s 以上が得られている。これは 1 0 0 0 mm角の基材の 3 0 % を塗りつぶすようなパターンを描く場合において、 1 秒間に 1 0 枚の描画処理能力となる。

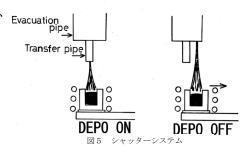
## 3-3 ファインパターン形成

基板とノズル出口間ギャップに対する堆積膜巾の依存性について図4に示す。これは内径50 $\mu$ m $\phi$ のノズルを使用し、パラジウム膜を堆積した例であるが、基板、ノズル間ギャップが減少するに従って膜巾も減少している。ギャップが約200 $\mu$ mで膜巾は最小の50 $\mu$ m程度となり、さらにギャップが減少すると膜巾は大きくなる。ギャップが大きい条件ではノズルより噴出する粒子はギャップ間のガスに散乱され広がるため膜巾は広くなると理解される。またギャップが小さくなり過ぎると、ノズルより噴出するガスが基板と平行方向に加速されるため膜巾が広くなると考えられる。

#### 3-4 シャッターシステムを使った膜パターン形成

基板を自動プログラムにより走査し、膜パターン形成をおこなう。膜パターン形成において 粒子の堆積を中断するときにシャッターシステムを使用する。通常は生成した粒子は搬送管に吸 い込まれ、ノズルより噴射され膜形成がおこなわれる。

中断する場所に来ると蒸発源を搬送管吸い込み口に対し、横に約30mmすばやく移動させる。この状態では生成粒子は全て余分粒子排気管に吸引され膜堆積が中断される。(図5)実際には生成粒子が搬送管に吸い込まれてからノズルより噴射するまで0.1~0.2秒かかるので、この間、基板はその位置に留まっている。堆積開始時にも同様の操作をおこなう。シャッターシステムと基板移動は自動プログラムの中で同期させ操作する。シャッタ



ーシステムは現在までのところ約10万回の動作テストをおこなっているが、バルブ切り換え方式でおこるような、 一次粒子が塊をつくるいわゆる凝集体の発生は観察されず、膜質、基板に対する密着力に影響がないことが確認されている。

図 6 は C u 膜をライン/スペース、1 3 0  $\mu$  m/9 0  $\mu$  mのコイルパターン状に成膜した例を示す。厚みは 3 0  $\mu$  mである。使用するノズル径を小さくすることでさらに 微細なパターンを形成することができる。

## 3-5 膜の密着力

基板温度を変えて各基板上に形成したAu、Ag、Cu、Pd、Ni、Al及びSn膜の基板に対する密着力を表1に示す。スポット状に形成させた膜を水平方向に引っ掻き、その剪断強度を測定したものである。基板温度 473K以上では20MPa以上と十分な密着力が得られている。特に、Siウエハー上にNiコーティングされた基板上のAu膜は200MPa以上と化学メッキ(100MPa)以上の密着力を示している。

#### 3-6 電気伝導性

## (5) エアロゾル化GD

すでに微細化された微粒子(粒径  $1 \mu m$  以下)を気体中に舞い上げ、エアロゾル状にしてガスとともに搬送して基板上に堆積膜を形成するエアロゾル化GDは、複数の元素の組成からなるセラミックス原料に適した成膜方法である。図 7 はその概要図である。材料組成を調整したサブミクロンの粒径をもつ微粒子原料をエアロゾル化容器に入れ、ガス流入弁よりガスを導入し、容器内の微粒子原料をエアロゾル化する。膜形成室は真空ポンプで排気されており、容器内の微

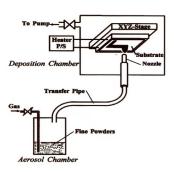


図7 エアロゾル化GD装置の概要図

粒子はガスとともに搬送管を通して膜形成室へ運ばれ ノズルより噴出して基板上 に堆積膜を形成する。図1の 金属ナノ粒子生成室のよう なナノ粒子生成のための蒸 発過程がないので、材料組成

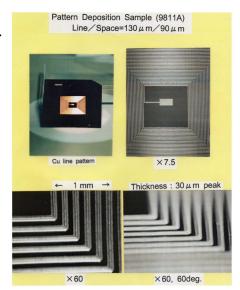


図6 微小平面コイル状Cuパターン

## 表1 ガステポジション膜の 各種基板に対する塗装

	基 板	基板温度	密着力
		(°C)	(kgf/mm <sup>2</sup> )
Αu	ニッケル	150	2
		200	20 🚷
		250	22 🔇
Ag	アルミナ	30.	2
		200.	3
		400.	4
Cu	アルミナ	250	2
Рđ	ポリイミド	250	4
Ni	パラジウム	300	8
	アルミナ	300	6
	ポリイミド	300	2
A &	ニッケル	250	2
	シリコン	250	2
	ポリイミド	250	2
	ガラス	250	2
	アルミナ	250	2
S n	ニッケル	250	5
	シリコン	250	2
	hand 17 . 751-	0 = 0	-

表 2 各種 J P S 膜の比抵抗値

	J.P.S.膜の	単結晶		
	比抵抗值	(20℃)	⟨A⟩/⟨B⟩	
	(A) (μΩ·cm)	⟨B⟩ (#û•cm)		
A u	2.6	2.20	1.2	
Αg	2.1	1.61	1.3	
A 1	3.6	2.66	1.4	
Cu	2.7	1.70	1.6	
Ni	1 6	7.04	2.3	
Рd	2 5	10.55	2.4	

基板温度:250℃

の変動を起こすことなく、目的とする機能を保持した状態で微粒子を成膜に利用できる特徴がある。

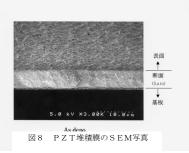
近年、さまざまな機能を持ったセラミックス粉が市販されており、それらはユーザサイドでの加工工程や特性面の要求から、 微粉砕した粒径  $1~\mu~m$  以下のサブミクロン粒子(微粒子とよばれ

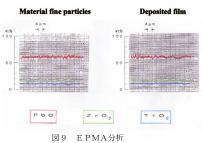
ている)として入手可能である。これらの材料はエアロゾル化 G D により成膜が可能な原料であり、さらに材料を添加して微粉砕したものを使うことで機能性を高めた膜を形成できる。

誘電体および圧電材料である P Z T は、比較的成膜が容易な材料である。エアロゾル化 G D で成膜した破断面の S E M 写真を図 8 に示す。成膜時の基板の加熱温度は 373 K  $\sim 473$  K で、極めて緻密な膜が形成されており、膜表面も平滑である。原料粉の平均粒径は  $1.2\mu$  m であるが、膜の形成にはサブミクロンの微粒子だけが関与している。図 9 に、a ) 原料粉とb ) as depo膜の E P M A 分析結果を示す。原料粉と膜とでの P Z T の組成変化は見られないことがわかる。

ガスデポジション法で形成した P Z T 堆積膜を、電気炉内にて大気雰囲気中で 573K~873K の加熱処理を行い誘電特性を測定した。堆積膜および熱処理膜の比誘電率( $\epsilon$ r) の周波数依存性を図 10 に示す。773K、1.8x10<sup>3</sup>sec の熱処理で 700~820 の比誘電率となっている。

マイクロマシンのアクチュエータとして、PZT厚膜を形成する方法として、本手法が用いられている。安達(オリンパス光学工業)の報告では、厚さ $70\mu$ mのPZT膜についての結晶性と微細構造の検討を行い、電気特性の測定から圧電性を確認し、マイクロ触覚センサー用の圧電厚膜振動子開発の可能性を示している。 1 明渡(産業技術総合研究所)は、機能性セラミックスの厚膜形成を、圧電材料としてPZT、磁性材料としてNiZn、光触媒としてTiO2 微粉を用いて成膜しており、773K~973K 程度の熱処理を施すことにより、X線回折のピークがシャープとなることより、結晶性が向上することを





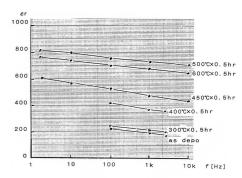


図 10 比誘電率の周波数依存性

報告している。またPZTの圧電特性はバルクに比べて劣るが、室温で成膜したものでアクチュエータとして動作させている。<sup>8,9)</sup>

このように、エアロゾル化GDは、ドライプロセスで数10~0 $\mu$ mの膜厚のセラミックス厚膜を容易に形成可能であり、また簡単にパターン描画が可能である。また必要に応じて

マスクを用いることで微細なパターン形成も可能であり、エッジ部のシャープな立ち上がりを得ることができる。

さらに図1の生成室部分にエアロゾル化機構を付加することにより機能性セラミックスと電極を複合的に形成できる装置も利用されている。今後、さまざまな基板に対して成膜が行われれば、厚膜用途に限らず応用はさらに拡がるであろうと期待されている。

## (7) GDの応用分野

GDはノズルからの噴射による膜形成のため、 局所的な成膜を特徴としており、またその成膜速度 も大きい。一つの利用例として、コモン電極形成に 使用された。従来、真空蒸発によりマスクを使用し、 A1のパターン形成を行っていたが、成膜後の真空 槽内の除膜、クリーニングに時間を費やすこと、コ モン電極がゆえに全成膜面積の数%しかパターンと して利用されないこと、および多種類のマスク管理 の煩雑さを解消する目的で導入された。(図 11)



幅 1.0 mm、厚み  $1.5 \mu \text{ m}$  の A.1 膜を 1.0 mm/sec 以上の描画速度で形成でき、比抵抗値も十分低いものが得られている。

また、GDは垂直方向への膜成長が可能なことから、積層基板間の結線に使用が試みられている。図 12 に試作基板への成膜例を示す。3 段の積層基板の表面それぞれに導体配線が形成されており、個々の基板間の結線は  $300\,\mu\,\mathrm{m}$  角の切り欠き部(基板を貫通した穴)を利用している。170 $\mu\,\mathrm{m}\,\phi$ のノズルを用いて成膜したAg-depoの例であるが、最下層から、あるいは 2 層目から上層

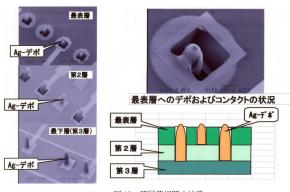


図 12 積層基板間の結線

面への垂直方向への結線が実施され、各々の導通が確認されている。さらに微細な配線への試みが行われている。

また、近年、エアロゾルデポジション(AD)法と称し、(独)産業技術総合研究所の明渡純グループ長が中心となり、ガスデポジションの応用展開が進められている。筆者もその一つの成膜条件(アルミナ粒子径; $0.4\mu$  m、He供給ガス流量;9 S L M、ノズル開口;5 mm x 0.3 mm)にて、アルミナ膜を形成したところ、常温成膜にもかかわらず、透明性のあるアルミナ膜ができ、その  $2\mu$  m 厚みの膜で耐電圧が 3 0 0 V以上であることを確認している。明渡らによれば、ナノ粒子衝突による常温衝撃固化現象と説明されている。10 今後、多くの応用分野への展開が計られるものと推察します。

#### (装置の一例)



ガスデポジション装置、400mm/sの描画速度



エアロゾル化ガスデポジション装置、電子デバイス分野

## (参考文献)

- 1) 林,上田,田崎:「超微粒子,一創造科学技術一」,(三田出版会,1988) p. 310
- 2) Chikara Hayashi: Materials Science Forum, Vol. 246 (1997) 153
- 3) E. Fuchita, K. Setoguchi, I. Katsu, R. Mizutani and M. Oda: Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Microelectronics Conference(IMC 94), (1994).
- 4) 特許第 1595398 号、特許第 2524622 号、特許第 3452617 号ほか
- 5) 賀集誠一郎, 美原康雄: 粉体および粉末冶金, 第42巻, 第3号, (1994)314
- 6) 特許第 1660799 号、特許第 1513241 号ほか
- 7) H. Adachi et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, (1997) 1159
- 8) 明渡純:応用物理, 第68巻, 第1号, (1999)44
- 9) 明渡純,マキシム・レベデフ:まてりあ,第41巻,7号(2002)459
- 10)「NEDO ナノテクノロジープログラム/ナノ加工・計測技術;ナノレベル電子セラミックス 材料低温成形・集積化技術」,平成14年度成果報告書:(独)産業技術総合研究所ほか