[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 2-25-57E-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50µm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ヘリウムガスはす 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



図2 Ag膜の破断面および表面のSEM写真

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60 nmのAg粒子を使っ て形成されたGD膜の破断面の走査型電子顕微鏡写真である。差圧力を 13 k P a ~ 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、13 k P a の差圧力では約60 nm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473K~523K 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 kPa)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 mm ϕ のカーボンルツボを蒸発源とし、内径600 μ m ϕ のノズルを 使用し、差圧力を0.2 M P 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 μ m/sec であったものが 1973K

では 15μ m/sec と増大している。Ag 膜及びCu 膜の場合 1773K で 200μ m/sec、また、1723K で 10μ 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

ン幅1mmで1 μ m厚みのAg膜の形成速度は300mm/s以上が得られている。これは10mm角の基材の30%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10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5 0μmφ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200μmで膜巾は最小の50μm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Cu膜をライン/スペース、130 μ m/90 μ mのコイルパターン状に成膜した例を示す。厚みは30 μ 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、C u、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

523Kに加熱したガラス基板上に成膜されたAu、Ag、 Cu、Pd、Ni、Al及びSn膜の比抵抗値を表2に示 す。単結晶材の比抵抗値に比べて、1.2倍~2.4倍程度 の低い比抵抗値に納まっている。すなわち、プロセス条件 の吟味により、電気抵抗値をバルクの純材料と同じ程度に することができる。さらに、抵抗値、又は温度係数を制御 させた値にすることも可能である。Alの膜については比 抵抗値の経時変化を測定した。これを図7に示す。323K、 95%RHの環境下で40日間経過後も大きな変化が見られな い安定な膜であることが分かる。

(5) エアロゾル化GD

すでに微細化された微粒子(粒径1µm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

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1μm以下のサブミクロン粒子(微粒子とよばれ



図6 微小平面コイル状Cuパターン

1 ガスデポジション膜の

各種基板に対する密着力					
	基板	基板温度	密着力		
		(°C)	(kgf/mm [*])		
Au	ニッケル	150	2		
		200	20 ጰ		
		250	22 🔇		
Ag	アルミナ	зо.	2		
		200.	3		
		400.	4		
Сu	アルミナ	250	2		
Ρd	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 Q	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		
Sn	ニッケル	250	5		
	シリコン	250	2		
	アルミナ	250	2		

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℃)	$\langle A \rangle / \langle B \rangle$
	⟨A⟩(µû•cm)	⟨B⟩(µû•cm)	
A u	2.6	2.20	1.2
Аg	2.1	1.61	1.3
A 1	3.6	2.66	1.4
Сu	2.7	1.70	1.6
Ni	16	7.04	2.3
Ρd	2 5	10.55	2.4
基板温度:250℃			

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 GD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PZTは、比較的成膜が容易 な材料である。エアロゾル化GDで成膜した破断面のSEM写 真を図8に示す。成膜時の基板の加熱温度は373K~473K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1.2µm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EPMA分析結果を示す。原料粉と膜とでのPZT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(ϵ r)の周波数依 存性を図 10 に示す。773K、1.8x10³sec 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70µmのP ZT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。⁷⁾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

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。^{8,9)}

このように、エアロゾル化GDは、ドライプロセスで数10~数100µm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1.0mm、厚み15 μ mのA1膜を10 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 μ m 角の切り 欠き部(基板を貫通した穴)を利用している。170 μ m ϕ 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 μ m、He供給ガス流量;9SLM、ノズル開口;5mmx0.3mm)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 μ m厚みの膜で耐電圧が300V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 8th 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)「NED0 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