

ナノ粒子を使用したガスデポジション成膜装置とその応用

渕田 英嗣*

Gas Deposition Apparatus Using Nanoparticles as Coating and Those Applications

Eiji FUCHITA*

Received 8 November 2006

Accepted 22 January 2007

Abstract — This paper introduces dry film fabrication systems, i.e., Gas Deposition (GD) system and Aerosol Gas Deposition (AGD) system, and their applied fields. Nanoparticles of inorganic materials can be formed by the gas evaporation method (the gas condensation method). In gas deposition method, particles formed by the gas evaporation method in an evaporation chamber are transported to another chamber (a deposition chamber) through a transfer pipe. Particles are accelerated in the pipe with a gas flow and ejected through a nozzle to form a film in the deposition chamber which is evacuated at a pressure lower than 1 kPa. With the aerosol gas deposition method, particles formed elsewhere are dispersed into a gas flow and ejected through a wide nozzle to form films. Ceramics particles are deposited on a substrate, forming a high density film with a strong adhesion under a room temperature condition.

Key Words : Gas Deposition Method, Nanoparticle, Gas Evaporation Method, Mask-Less & Direct Printing, Aerosol Gas Deposition Method, Dry Film Making, Low Temperature Process.

1. 緒 言

金属導体や絶縁体、誘電体の薄膜は、電子デバイスなどの各種デバイスにおいて必要不可欠なものである。その形成には、一般にスパッタ法、真空蒸着法、メッキ法等が用いられるが、近年、ナノ粒子や微粒子を用いた乾式の成膜方法が、高いスループットや低温で高品質な薄膜が形成できる点で注目されている。そのような乾式直接描画の成膜方法をガスデポジション法と呼んでいる。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行われる。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ガスデポジション装置 (AGD)^{5,6)} がある。ナノ粒子を利用した完全ドライ法による直接描画膜形成法として、マスクレスで局所成膜にメリットを出し、電子デバイス分野、エネルギー分野等での適用が進められている。また、AGD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AGDについて、装置の概要と現状を解説するとともに、現在検討されている応用分野についても紹介する。

2. ガスデポジション装置 (GD) の概要

GDの概要をFig. 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、真空排気系およびガス純化・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

* 有限会社渕田ナノ技研
(〒286-0011 成田市玉造2-25-57)

* Fuchita Nanotechnology Ltd.
2-25-57 Tamatsukuri, Narita 286-0011

管先端にあるノズルより数 100 m/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 kPa 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、幅広ノズル（例えば、幅 80 mm のノズル）を使用すれば、80 mm 幅の成膜が 1 スキャンで可能である。

ヘリウムガスは蒸発源の下方から層流状態で導入される。蒸発源から生成された粒子のうち、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利用する。その際、クライオ面（約 20 K 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。搬送管およびノ

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。373 K ~ 573 K 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、おも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 Fig. 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 kPa ~ 0.5 MPa 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 kPa 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 MPa および 0.5 MPa の条件では隙間がなくなり、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わかる。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 ~ 523 K に加熱すると密着力に大幅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（円錐状・円柱状への高さ成長速度）の依存性を Fig. 3 に示す。これは内径 5 mmφ のカーボンルツボを蒸発源とし、内径 600 μmφ のノズルを使用し、差圧力を 0.2 MPa として膜形成を行った例である。Au 膜の場合、蒸発源温度 1,773 K で 0.2 μm/sec であったものが 1,973 K では 15 μm/sec と増大している。Ag 膜および Cu 膜の場合 1,773 K で 200 μm/sec、また、1,723 K で 10 μm/sec と

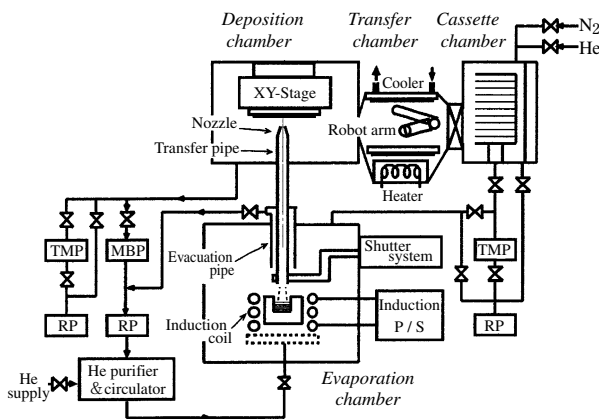


Fig. 1 Outline of gas deposition system.

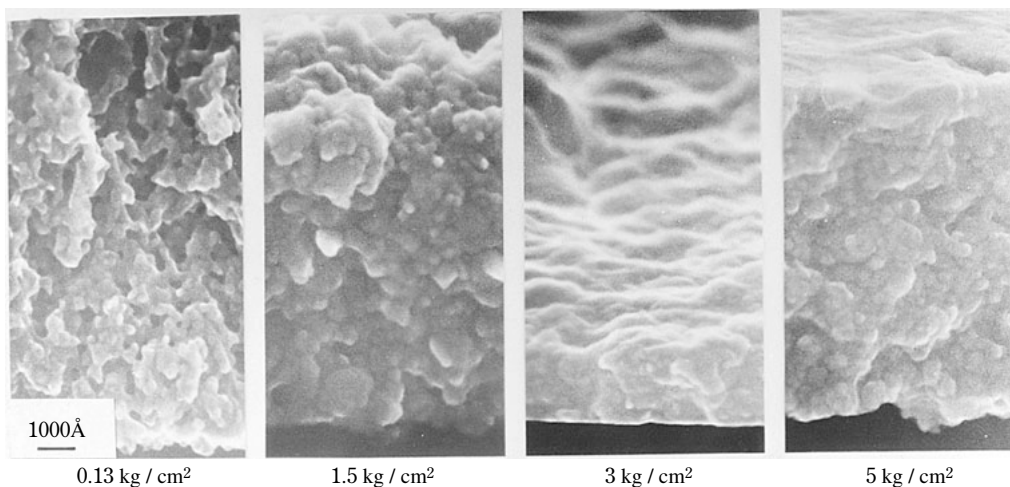


Fig. 2 SEM photograph on a cross section and surface of Ag GD film, as a function of the differential pressure between the formation chamber and the deposition chamber.

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。一例として、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幅の依存性について Fig. 4 に示す。これは内径50 μ m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幅も減少している。ギャップが約200 μ mで膜幅は最小の50 μ m程度となり、さらにギャップが減少すると膜幅は大きくなる。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幅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幅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、膜パターン形成を行う。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行われる。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すべて余分粒子排気管に吸引され膜堆積が中断される (Fig. 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行う。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100万回の動作テストを行っているが、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、基板に対する密着性に影響がないことが確認されている。また、自動プログラムによる微小平面コイル状Cuパターンの形成例を Fig. 6 に示す。ライン/スペースが130 μ m/90 μ mで、厚みが30 μ mである。ここで、送り速度を制御し、厚み方向を調整することにより、コイルの周回抵抗を一定とする微細コイルの形成も可能と考えている。

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およびSn膜の基板に対する密着力を Table 1 に示す。スポット状に形成させた膜を水平方

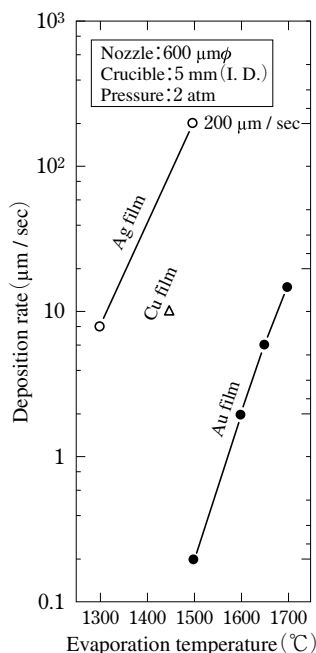


Fig. 3 Deposition rate, as a function of the evaporation temperature.

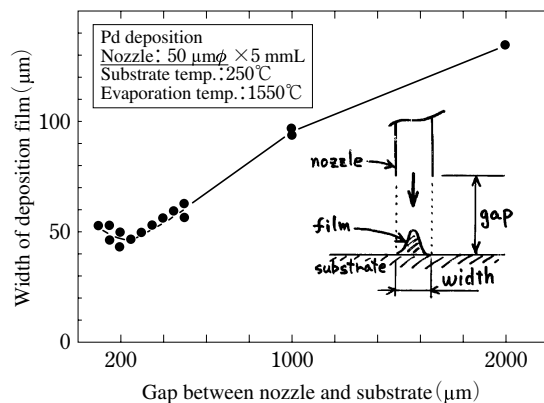


Fig. 4 GD film width as a function of the gap between the edge of nozzle outlet and the surface of substrate.

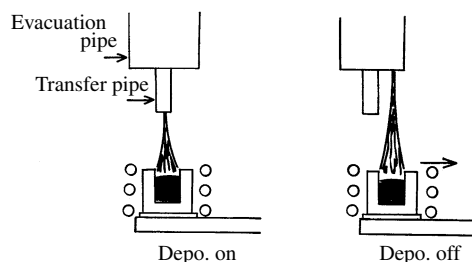


Fig. 5 Shutter system.

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 473 K 以上では 20 MPa 以上と十分な密着力が得られている。特に、Si ウエハ上に Ni コーティングされた基板上の Au 膜は 200 MPa 以上と化学メッキ (100 MPa) 以上の密着力を示している。

3.6 電気伝導性

523 K に加熱したガラス基板上に成膜された Au, Ag, Cu, Pd, Ni, Al および Sn 膜の比抵抗値を **Table 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。Cu の膜については比抵抗値の経時変化を測定した。これを **Fig. 7** に示す。323 K, 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わかる。

4. エアロゾル化ガスデポジション

すでに微細化された微粒子 (粒径 1 μm 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 AGD 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。**Fig. 8** 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。**Fig. 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。**Fig. 9** に AGD 装置の写真を紹介する。

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。AGD で成膜した破断面の SEM 写真を **Fig. 10** に示す。成膜時の基板の加熱温度は 373 K ~ 473 K で、きわ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 μm 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。**Fig. 11** 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。

Pattern deposition sample (9811A)
Line / Space = 130 μm / 90 μm

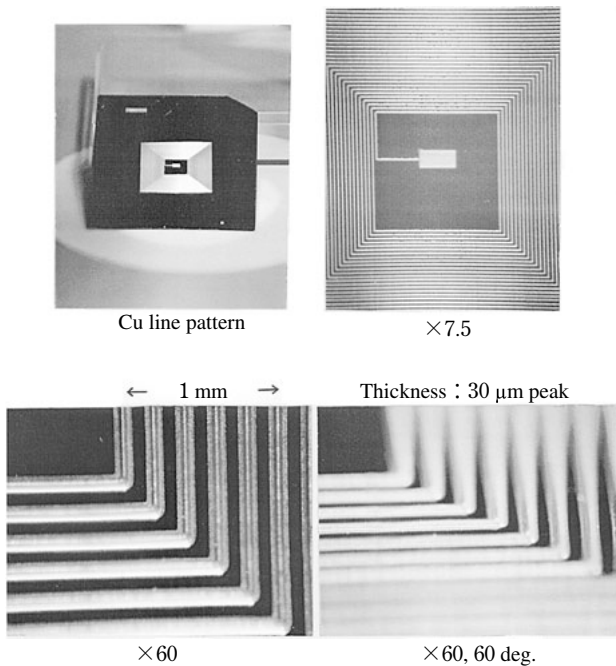


Fig. 6 Fine Cu pattern of a plane coil.

Table 1 Adhesion strength on several substrates for GD films

Material of GD film	Substrate	Temperature of substrate (K)	Adhesion strength (MPa)	Remarks
Au	Nickel	423	20	
		473	200	
		523	220	
Ag	Alumina	303	20	
		473	30	
		673	40	
Cu	Alumina	523	20	
Pd	Polyimide	523	40	
		573	80	
		573	20	
Ni	Alumina	573	60	
		573	20	
		573	20	
Al	Nickel	523	20	Breaking of all in aluminum GD film
	Silicon wafer	523	20	
	Polyimide	523	20	
	Glass	523	20	
Sn	Alumina	523	50	
		523	20	
		523	20	

Table 2 Specific resistance for GD films

Material of GD film	Specific resistance for GD films	Specific resistance for single crystal (293K)	Ratio 〈A〉 / 〈B〉
	〈A〉 (Ωm)	〈B〉 (Ωm)	
Au	2.6×10^{-8}	2.20×10^{-8}	1.2
Ag	2.1×10^{-8}	1.61×10^{-8}	1.3
Al	3.6×10^{-8}	2.66×10^{-8}	1.4
Cu	2.7×10^{-8}	1.70×10^{-8}	1.6
Ni	1.6×10^{-7}	7.04×10^{-8}	2.3
Pd	2.5×10^{-7}	1.05×10^{-7}	2.4

(Temperature of substrate : 523 K)

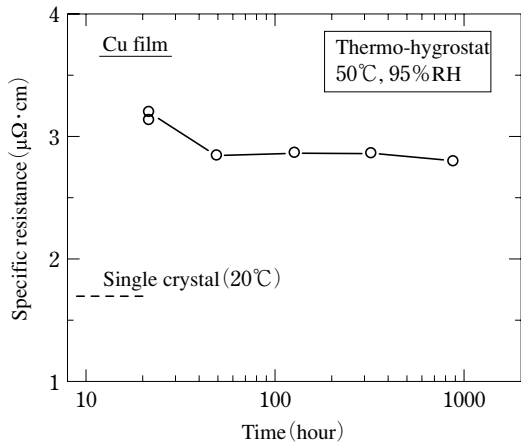


Fig. 7 Aging on specific resistance of Cu GD film.

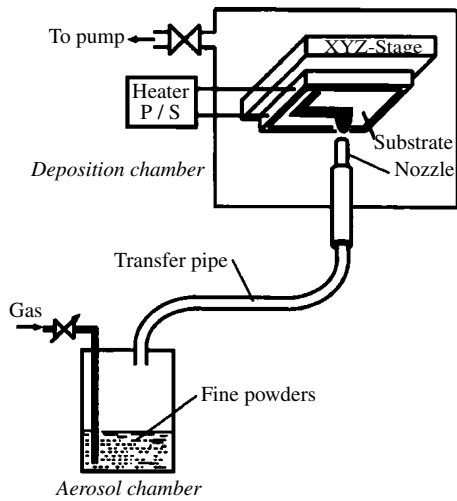


Fig. 8 Outline of Aerosol Gas Deposition system.

AGDで形成したPZT堆積膜を、電気炉内にて大気雰囲気中で573 K ~ 873 K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Fig. 12に示す。773 K, $1.8 \times 10^3 \text{ sec}$ の熱処理で700 ~ 820の比誘電率となっている。



Fig. 9 Photograph of an Aerosol Gas Deposition system.

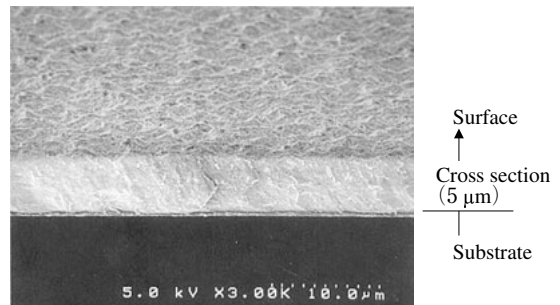


Fig. 10 SEM photograph on a cross section and surface of PZT AGD film.

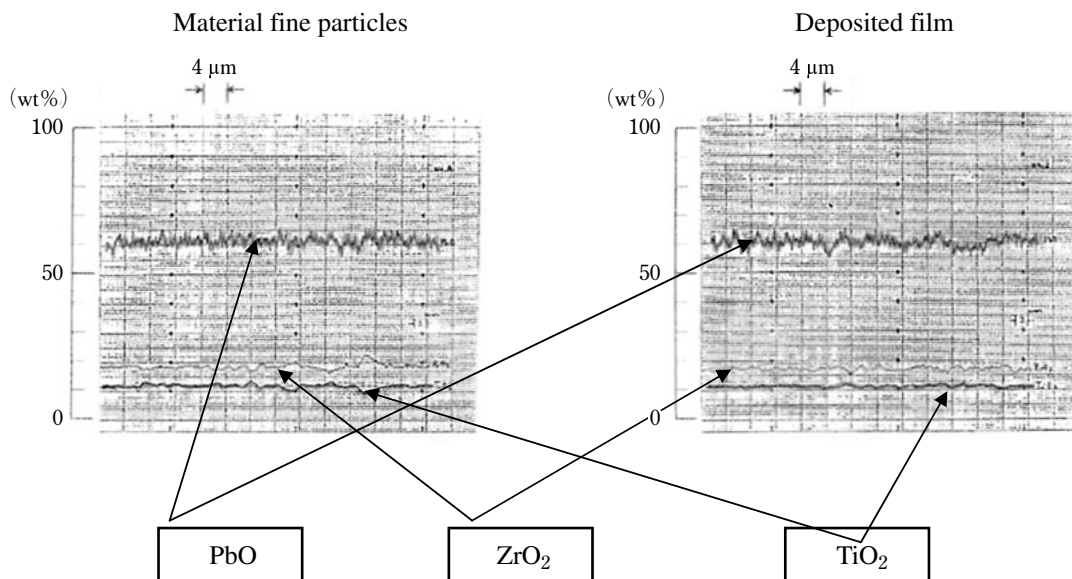


Fig. 11 EPMA analysis of PZT material fine particles and deposit film.

5. 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、Al 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 (Fig. 13)。

幅 1.0 mm、厚み 15 μm の Al 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。

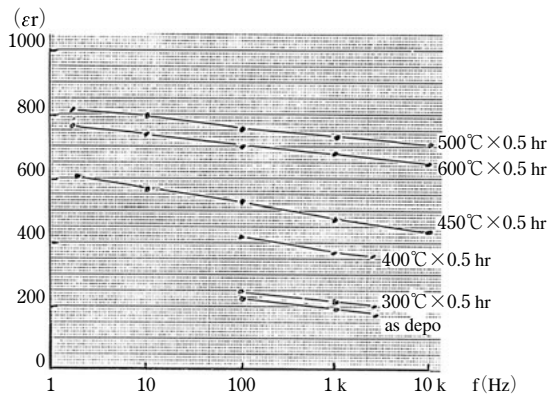


Fig. 12 Frequency dependency on dielectric constant of PZT AGD film.

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。Fig. 14 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 μm 角の切り欠き部 (基板を貫通した穴)

Nano Particles Jet Printing System Series No.1

Common Electrode Formation Equipment for Thermal Head

- Local Fine Film Formation Direct Drawing System -



Characteristic of JPS Film

Mat.	Electric Resistivity $\times 10^{-8} \Omega\text{m}$	Adhesion Kg f/mm ²	Substrate
Al	3.5	2	Alumina Gloss Polyimide Alumina
Cu	2.1	2	

(Heating Temperature : 250°C)

This jet printing system was designed and produced as the system used in common electrode formation process for thermal head

[Example of Aluminum Deposition]

Deposition Speed : 1mm wide line x 10mm/sec.

Film Thickness : 5~15 μm

Stable Deposition : Continuous deposition more than 12 hours

[Transition of Al Film Thickness in Continuous Deposition]

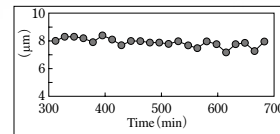


Fig. 13 Common electrode formation equipment.

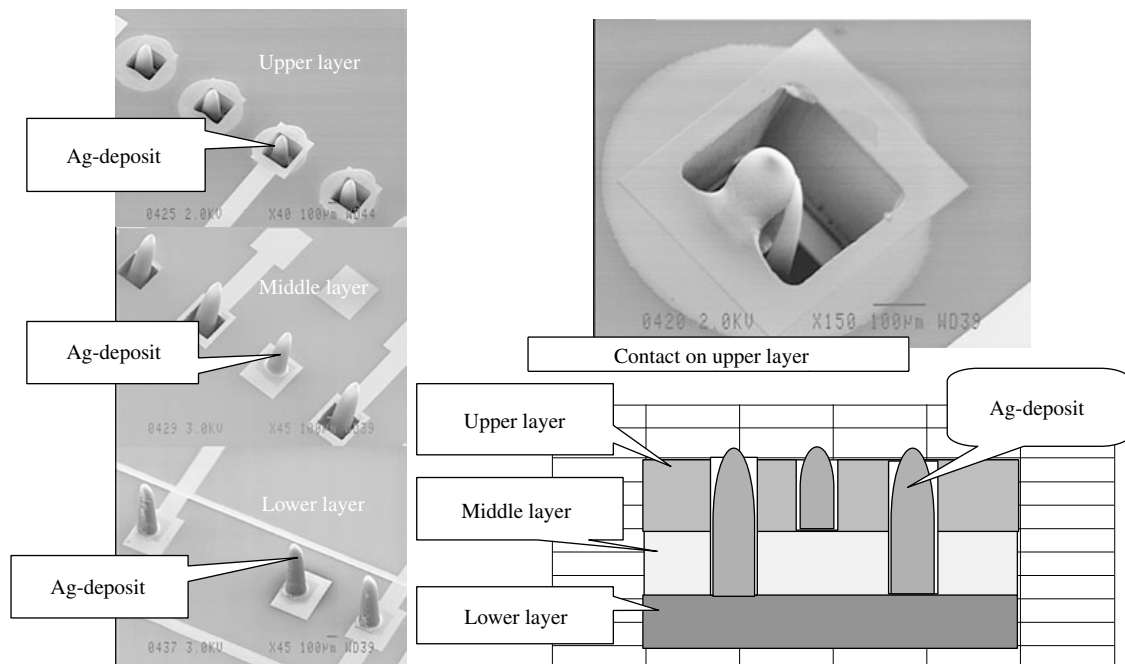


Fig. 14 Connecting between substrate layers using a GD process.

を利用している。170 $\mu\text{m}\phi$ 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。

最近、Yamakawa *et al.*⁷⁾ は、ガス中蒸発により生成したリチウムナノ粒子を高純度なヘリウムガス流で運び、銅箔基材上やプラスチックフィルム上に、高品質な電池用リチウム金属薄膜を作製することに成功している。その電池特性を Fig. 15 に示す。1 μm から 20 μm の膜厚で、95 % 以上の Li 純度が確保されている。この応用は、危険物である Li メタルの取扱方法として、局所・マスクレスのガスデポジション法の特徴を活かし、真空チャンバー壁への Li 付着や Li 金属薄膜の品質上の問題などを解決したものである。現在、ポリプロピレン上に形成された転写可能な薄膜 Li が、各種二次電池やキャパシタのドーブ材として、利用検討されている。

6. AGD の応用分野

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。Adachi *et al.* (オリンパス) の報告⁸⁾ では、厚さ 70 μm 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。Akedo *et al.*^{9,10)} (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、773 K ~ 973 K 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。

また、Yamakawa *et al.*¹¹⁾ は、リチウムイオン電池の高容量負極材料として有望視されている合金系電極の

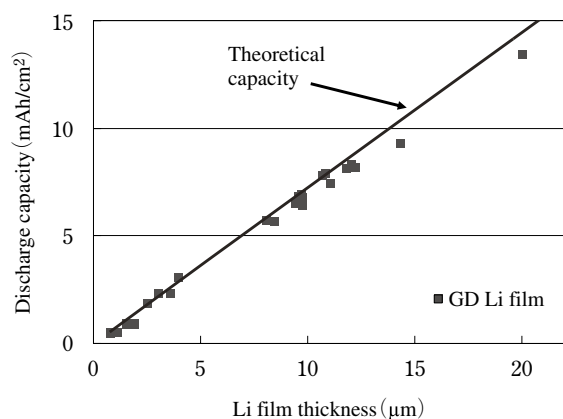


Fig. 15 Discharge capacity vs thickness of lithium film.

作製に AGD 法を試みている。Sn-35 % Cu 電極のサイクル特性を Fig. 16 に示す。塗布電極と比較すると顕著にサイクル特性の改善が見られる。このことは、AGD 法で作製した電極では、適度に多孔性であるため充放電に伴う体積変化を緩和でき、かつ、合金粉末と銅箔集電体とが強固に密着しているためと考えられている。今後の体系的な技術開発によって、安価で高性能な合金系電極を提供できるものと期待される。

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 Akedo 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 μm , He 供給ガス流量; 9 SLM, ノズル開口; 5 mm \times 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 μm 厚みの膜で耐電圧が 300 V 以上であることを確認している。Akedo *et al.*¹²⁾ 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。今後、多くの応用分野への展開が計られるものと推察する。

7. ま と め

ガスデポジションおよびエアロゾル化ガスデポジションについて、それらの概要と公表できる範囲での応用分野について紹介した。最後に、今後の展望について述べ、まとめとする。

GD については、直接描画の特徴を活かし、局所成膜、つまり余分な所へは成膜しないことにメリットの出せる分野への積極的な適用が進められている。スパッタや真空蒸着では、基材以外の所へも成膜されているが、その削除に多大の労力 (物質によっては、その取扱いに危険が伴う場合もある) が必要であり、本法を適用することにより、プロセスコストの低減が図られる。また、ポーラスな膜や垂直方向への成長膜についても、本法のメリットが出せる分野と考えている。

AGD については、ERATO の林超微粒子プロジェクト

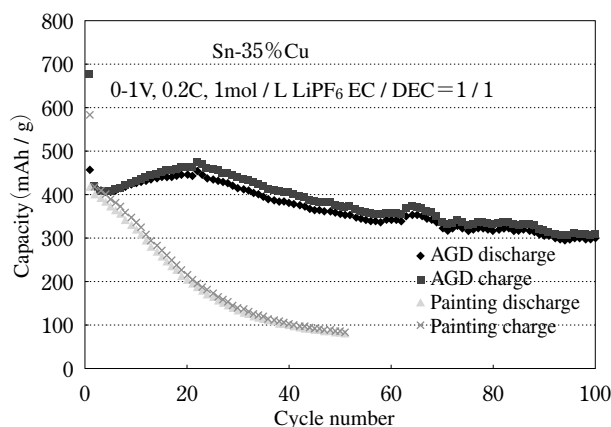


Fig. 16 Alloy electrode cycle characteristic.

トでシーズ開発された技術が、約20年の歳月を経て、NEDOの明渡プロジェクトリーダーたちにより、基礎研究および実用化研究の検討が進められ、世界的な反響を得ている。アルミナ絶縁膜をはじめとするセラミックスの常温成膜については、実用化段階まで進んでいるものもある。今後、多くの分野で、応用展開されるものと確信している。また、ニッケルや銅などの微粒子メタル（内部にメタル成分を多く残した大きさ）を成膜することに関しても、今後展開が計られるものと思う。

References

- 1) Eds. Hayashi, C., Ueda, R. and Tasaki, A.: "Ultra Fine Particles -Exploratory Research for Advanced Technology", p.310, Mita Shuppankai, Tokyo (1988) (in Japanese)
- 2) Kashu, S., Fuchita, E., Manabe, T. and Hayashi, C.: Deposition of Ultra Fine Particles Using a Gas Jet, *Japanese Journal of Applied Physics*, **23**, 910 (1984)
- 3) Fuchita, E., Setoguchi, K., Katsu, I., Mizutani, R. and Oda, M.: *Proceedings of the 8th International Microelectronics Conference (IMC 94)*, 20 (1994)
- 4) Jpn. Patent 1595398, Jpn. Patent 2524622, Jpn. patent 3452617, US-Patent 5536324, *et al.* (in Japanese)
- 5) Kasyu, S. and Mihara, Y.: Preparation of PZT Deposited Films by Using an Aerosol Jet Printing System and Their Electric Properties, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **42**, 314 (1994) (in Japanese)
- 6) Jpn. Patent 1660799, Jpn. Patent 1513241 (in Japanese)
- 7) Yamakawa, Y., Yamamoto, S., Honjo, Y., Fuchita, E. and Sakai, T.: The Electrical Property of the Lithium Thin Film Produced by the Gasdeposition Method, *73th Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan*, Abstr., 252 (2006) (in Japanese)
- 8) Adachi, H., Kuroda, T., Imahashi, T. and Yanagisawa, K.: Preparation of Piezoelectric Thick Films Using a Jet Printing System, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 1159 (1997)
- 9) Akedo, J.: Deposition Method Using an Ultrafine Particle Beam and Its Application to Microfabrivation, *OUYO BUTURI*, **68**, 44 (1999) (in Japanese)
- 10) Akedo, J. and Lebedev, M.: Ceramics Coating Technology Based on Impact Adhesion Phenomenon with Ultrafine Particles -Aerosol Deposition Method for High Speed Coating at Low Temperature-, *Materia Japan*, **41**, 459 (2002) (in Japanese)
- 11) Yamakawa, Y., Honjo, Y., Fuchita, E., Wada, H. and Sakai, T.: Manufacture of an Alloy System Cathode for Lithium Batteries by Aerosol Deposition, *74th Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan*, Abstr., 178 (2006) (in Japanese)
- 12) AIST *et al.*: NEDO -Nanotechnology Program / Nanostructure Forming for Ceramics Integration Project, The Middle Evaluation Report (2004) (in Japanese)