

## テクニカルレポート

### 新規なエアロゾル化ガスデポジションによるアルミナ絶縁膜の作製

渕田 英嗣<sup>1\*</sup>, 谷本 久典<sup>2</sup>, 目 義雄<sup>3</sup>

<sup>1</sup> (有)渕田ナノ技研, 〒305-0822 つくば市苅間 1561-3.

<sup>2</sup>筑波大学, 〒305-8577 つくば市天王台 1-1-1.

<sup>3</sup>物質・材料研究機構, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

### Fabrication Alumina Film with High Breakdown Field Strength by New Aerosol Gas Deposition Technology

Eiji FUCHITA<sup>1\*</sup>, Hisanori TANIMOTO<sup>2</sup> and Yoshio SAKKA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Fuchita Nanotechnology, Ltd., 1561-3 Karima, Tsukuba 305-0822, Japan.

<sup>2</sup>University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8577, Japan.

<sup>3</sup>National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.

Received December 24, 2019; Revised February 3, 2020; Accepted February 4, 2020

#### ABSTRACT

The aerosol gas deposition (AGD) is a low temperature method for film formation. No heating procedure exists in the AGD process during the formation of the AGD films, where even ceramic films can be fabricated. We have demonstrated the advanced AGD with the practical application of a room temperature film-forming device for ceramics that can form a thin insulating film with excellent electrical insulation at a high deposition rate. For example, an alumina film having a withstand voltage of 5 kV with a film formation of about 300 mm round area is required. In order to obtain such a high dielectric breakdown electric field strength, it is necessary to form a homogeneous film in which alumina particles are densely bonded. In this report the conventional AGD system has been improved and a new target AGD has been developed. The deposition has been performed by the arrival of active species (atoms, molecules and fine nanoparticles) along the target surface. In order to handle homogeneous large areas and high-speed film formation, a new mask plate was added for cutting flying particles in specular direction. Good alumina film quality was obtained by the new target AGD added the mask plate using 30 mm wide nozzle.

#### KEY WORDS

aerosol gas deposition, plasma, sputter, mask-plate, target-plate

#### 1 緒 言

セラミックス粉を常温成膜するエアロゾル化ガスデポジション (AGD) は、グリーンテクノロジーとしての位置づけで、環境・エネルギー分野、耐熱材料分野、電子・デバイス分野などの研究開発が進められている<sup>1-5)</sup>。我々は、薄くて電気絶縁に優れた絶縁膜を高速レートで成膜できるセラミックスの常温成膜装置の研究開発を進めている<sup>6-14)</sup>。例えば、およそ 300 mmΦ の成膜面積で、5 kV の耐電圧のアルミナ膜が要求されている。高い絶縁破壊電界強度を得るために、ナノ粒子が緻密に結合した均質な膜形成が必要とされる。

エアロゾル化ガスデポジション (AGD) 成膜は、原料粉をガス搬送しノズルから基板上へ噴射・堆積する方法である。その際、原料粉を基板へ直接噴射させると、形成された膜内に大きな粒子・粉が混入・取り込まれる。粉の混入状況は、本文献 7 の Fig. 16 の TEM 像に掲載している。大きな粒子の周りには、隙間ができる確率が高くなり、結果としてリーク電流の増大につながり絶縁性を阻害する。そこで、大きな粒子を混入させない方法として、従来の AGD 装置を改良し、新たにターゲット方式 AGD を開発し、実験手法で示すようにターゲット面からの微細ナノ粒子の飛来により成膜を行ってきた<sup>7)</sup>。ただ、大面積の均質な成膜が阻害される事例も出ていた。ここで、AGD はノズルから噴射する粉量に

\* Corresponding author, E-mail: info@nanotechepd.com

に対する成膜効率は1%以下であり、成膜への寄与を終えた粉の始末が重要と考えるに至った。

そこで、大面積・高速成膜の安定対応の際に、成膜への寄与を終えた粉を形成膜に混入させないため、ノズル入射に対するターゲット面での正反射方向などの飛来粒子をカットする必要があると考え、新たなマスク板を追加して成膜したところ、良好な膜質が得られた。本レポートでは、新たに開発したAGD法のアルミナ膜の作製条件を検討し、作製したアルミナ膜の絶縁性能について報告する。

## 2 実験方法

Fig. 1は、AGD装置の全体概要を示している。原料アルミニナ粉は密閉したステンレス鋼製エアロゾル化容器に入れられており、エアロゾル化容器底部に設けられたガス供給口からガス供給すると、ガスに吹きあげられて舞い上がり、エアロゾル化される。巻き上げられたアルミニナ粉は、ガスとともに、搬送管を通して、真空排気されている膜形成室に送られる。そして、搬送管の先端部に取り付けられたノズル先端から、対向する基板へ噴射され、膜となって堆積する。基板は、駆動系に取り付けられており、プログラム制御により、目的の成膜幅に相当する長さを往復運動させている。例えば40 mm長さを往復動作（駆動速度5 mm/s）させると、ノズル幅で40 mm長さの積層膜が形成される。この装置の構成要素は全て接地アースされている。

Fig. 2は、本実験で使用した新型AGD装置のノズル周り

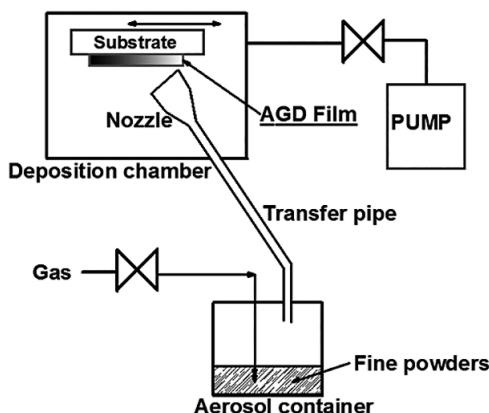


Fig. 1 Schematic diagram of the AGD apparatus.

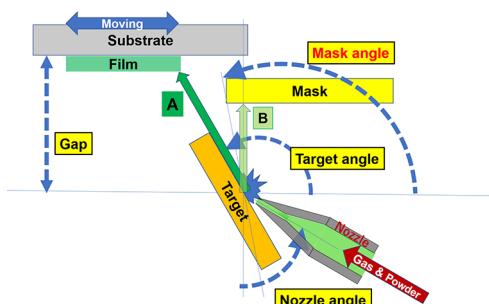


Fig. 2 Illustrations of nozzle, target, mask and substrate at deposition site arrangement. Geometry of target type AGD with mask.

の構成図であり、マスク付きのターゲット方式AGDと呼んでいる。この方法は、ノズルから噴射されたアルミニナ微粒子（今回は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ と $3\text{ }\mu\text{m}$ 粒子を3対1の重量比で混合した80 g／バッチの粉）を一度ターゲット板に衝突させ、原料飛来粒子の荷電を均一化させるとともに、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（原子、分子および微細なナノ結晶粒子）を使用して、基板上に緻密な膜形成を行う<sup>2)</sup>。成膜は、ターゲット面に沿ったA方向に活性種が飛来して成膜される。巻上げヘリウムガス流量を60 L/min（換算値）とし、幅広ノズル（開口30 mm x 0.3 mm）を基板（アルミニウムバフ研磨品、50 mm角）に対して60度傾けてセットした。今までの実験で、この60度の角度で良好な結果が得られたので、この条件に固定した。ステンレス鋼製のターゲット板（30 x 80 x 2 mm<sup>3</sup>）は水平方向から105度あるいは120度傾け、基板から45 mmの距離でセットした。

ノズル入射に対するターゲット面での正反射方向をB方向で示しているが、そのB方向などの飛来粒子をカットする新たなステンレス鋼製のマスク板の挿入エッジ角度は、99度、90度、81度とした。エアロゾル化室および成膜室の圧力はそれぞれ約50 kPa、約900 Paであった。成膜サイズ40 mm x 30 mm、成膜時間16分とした。

アルミニナ膜のI-V特性評価にはデジタル超高抵抗／微小電流計（ADC製、5450）を使用した。上部電極は $\phi 2\text{ mm}$ の穴が開いているパンチングメタルをマスクとし、スパッタでアルミニウムを約200 nm成膜した。各アルミニナ膜に対して十字の位置の5点（1は膜中心、2および3はノズルからの噴射方向に対して膜中心からそれぞれ奥に6 mm、手前に6 mmの位置、また4および5はノズルの噴射方向に対して膜中心からそれぞれ右に5 mm、左に5 mmの位置）の電極と基材間に順次電圧を10 V刻みで1 kVまで印加し、リーク電流値を測定した。膜厚測定には、マイクロメータおよび実体顕微鏡を使用した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 マスク板設置の効果

ターゲット角度120度、マスク無し・有りの条件でのアルミニナ成膜の表面写真をFig. 3a, bに示す。基板両端はカプトンテープで固定した。成膜は黒色を呈している。マスク無しの条件では、スキャン距離20 mmの成膜（8分間の成膜）に

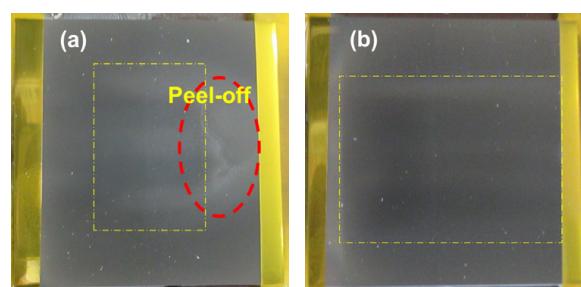


Fig. 3 Photograph of T-AGD alumina films at the target angle 120 deg. (a) no mask (scanning 20 mm), (b) equipped mask (scanning 40 mm).

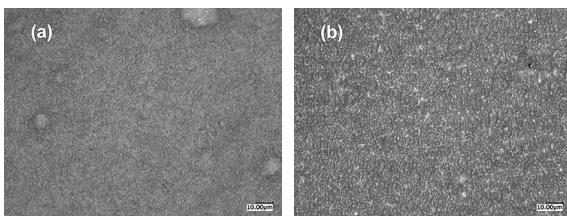


Fig. 4 Microscope images of T-AGD alumina films at the target angle 105 deg. (a) no mask, (b) equipped mask. (Nitrogen gas)

おいて、成膜開始付近で膜剥離が観察される。これは、ノズルから噴出し、ターゲット面で正反射したB方向の原料粉が寄与しているものと考えられる。一方、マスク有（マスク先端までの角度は99度）の条件では、スキャン距離40 mmの成膜においても、膜剥離は起きず、正反射の粉を遮蔽するマスクの設置が有効であることがわかる。尚、ターゲット方式AGDアルミナ形成膜をEDS分析したところ、ターゲット材であるステンレス鋼の構成元素は検出されず、ターゲットからのコンタミは無いと判断した。

ターゲット角度105度、マスク無し・有りの条件でのアルミナ成膜の実体顕微鏡像をFig. 4a, bに示す。窒素ガスを使用した成膜で、マスク無しのアルミナ膜aは膜厚13 μmであった。a膜平面の凹凸は0.2 μm以下の膜であるが、その表面の一部に10 μmから20 μmの大きさの凝集粒子の付着が多数認められる。一方、マスク挿入角度81度のアルミナ膜b（膜厚19 μm）には、大きな付着物は無く、マスクの設置が緻密膜を形成するのに有効であることがわかる。

### 3.2 マスク板の挿入エッジ角度の効果

ターゲット角度105度に一定とし、マスク挿入角度を変えた膜を作製した。ヘリウムガスを使用して作製した各アルミナ膜厚で規格化したI-V特性をFig. 5A, B, Cに示す。各アルミナ膜に対して実験方法に記載の5点の位置の値をそれぞれ示している。

- (A) マスク挿入角度99度のアルミナ膜は膜厚16 μmであった。DC1 kV印加時のリーク電流は $3.2 \times 10^{-10}$  Aであり、薄い膜厚においても高い絶縁性能を示した。
- (B) マスク挿入角度90度のアルミナ膜は膜厚34 μmであった。DC1 kV印加時のリーク電流は $1.8 \times 10^{-10}$  Aであり、高い絶縁性能を示した。
- (C) マスク挿入角度81度のアルミナ膜は膜厚53 μmであった。DC1 kV印加時のリーク電流は $1.5 \times 10^{-7}$  Aであり、厚い膜にもかかわらず、絶縁低下が見られた。これらのことから、絶縁特性にはマスク挿入角度が重要であることがわかった。

### 3.3 使用ガス種の影響

使用ガス種の影響を見るために、ヘリウムガスで厚い膜が得られたターゲット角度105度、マスク挿入角度81度の条件で、窒素およびアルゴンガスを使用して膜を作製した。Fig. 6A, Bに窒素およびアルゴンガスを使用して作製した各アルミナ膜厚で規格化したI-V特性を示す。

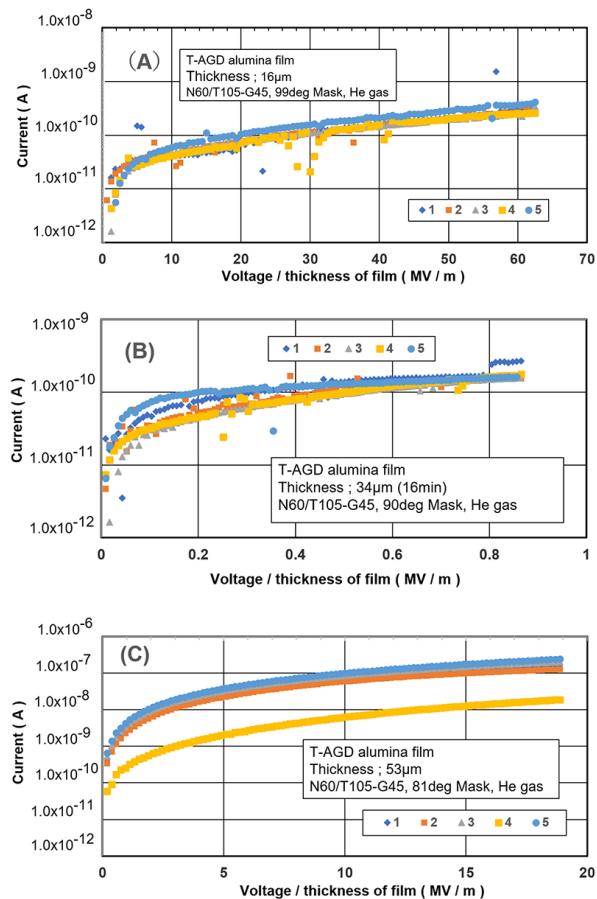


Fig. 5 Volt/thickness-ampere characteristics of T-AGD alumina films at 105 deg. target angle with mask (A) 99 deg. angle, (B) 90 deg. and (C) 81 deg.

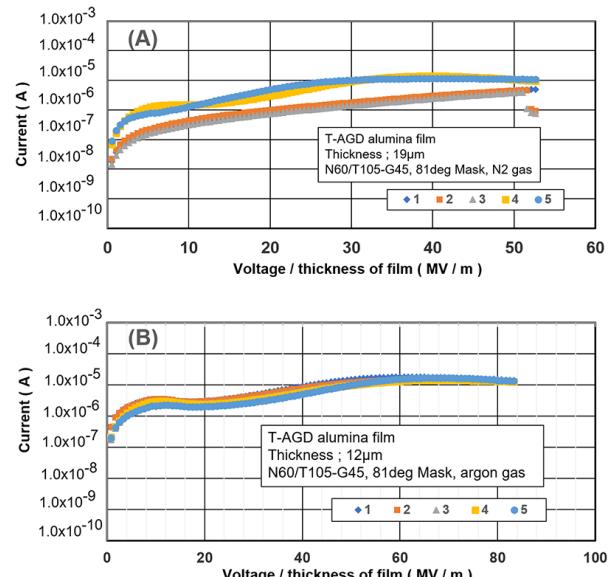


Fig. 6 Volt/thickness-ampere characteristics of T-AGD alumina films at 105 deg. target angle with mask 81 deg. angle by using (A) nitrogen gas, (B) argon gas.

- (A) 窒素ガスを使用したアルミナ膜は、成膜速度がヘリウムガスに比べおよそ1/3で、膜厚19 μmであった。そのI-V特性は、絶縁破壊は生じないが、DC1 kV印加時に

において  $1.0 \times 10^{-6}$  A のリーク電流値を示し、絶縁性能の低下が見られた。

- (B) アルゴンガスを使用したアルミナ膜は、さらに成膜速度が低下し、 $12 \mu\text{m}$  の膜厚であった。そのI-V特性は、絶縁破壊は生じないが、DC1 kV印加時において  $1.0 \times 10^{-5}$  A のリーク電流値を示した。

#### 4 結 言

従来のAGD装置にターゲット板を装備する改良を行い、静電誘導の最適化を考慮した新たな静電誘導プラズマ成膜装置（ターゲット方式AGD）を構築した。今回、さらにマスク板を装備する改良を行ったところ、絶縁性能の向上および特性の安定化が図られた。

マスクエッジ挿入角度が90度から開口度を広げた81度では、3桁のリーク電流値の増大がみられた。アルミナ粒子が緻密に結合した膜の形成には、マスク挿入位置の最適値があるものと推察された。マスク付きのターゲット方式AGDで作製したアルミナ膜が安定してバルク体の絶縁破壊電界強度を超える特性を持つことを示した。

#### 文 献

- 1) S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984) L910-912.
- 2) Y. Imanaka, N. Hayashi, M. Takenouchi, J. Akedo: J. Eur. Ceram. Soc., **27** (2007) 2789-2795.
- 3) E. Fuchita, E. Tokizaki, Y. Sakka: J. Ceram. Soc. Jpn., **118** (2010) 767-770.
- 4) J. Akedo: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 1834-1839.
- 5) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka: J. Ceram. Soc. Jpn., **118** (2010) 948-951.
- 6) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka: J. Ceram. Soc. Jpn., **119** (2011) 271-276.
- 7) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **63** (2016) 937-946.
- 8) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka, E. Kita: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **64** (2017) 558-562.
- 9) E. Fuchita, et al.: JPN Patent, 6485628.
- 10) E. Fuchita, et al.: USA Patent, 9752227.
- 11) E. Fuchita, et al.: USA Patent, 10266938.
- 12) E. Fuchita, et al.: KOR Patent, 10-1671097.
- 13) E. Fuchita, et al.: CHN Patent, ZL201510292827.9.
- 14) E. Fuchita, et al.: EU appl. No., 15 168 657.3.