

受賞記念講演 平成26年度技術進歩賞

エアロゾル化ガスデポジションによる膜形成技術の進展 —歴史, 成膜原理そして実用化研究—

澗田 英嗣*, 時崎 栄治, 小澤 英一

(有) 澗田ナノ技研, 〒286-0011 成田市玉造2-25-57.

Progress Film Forming Technique by the Aerosol Gas Deposition Method (History, Mechanism and Practical Application)

Eiji FUCHITA*, Eiji TOKIZAKI and Eiichi OZAWA

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

Received June 23, 2016; Revised July 12, 2016; Accepted July 15, 2016

ABSTRACT

The aerosol gas deposition method (AGD) is a low temperature method. No heating procedure exists in the AGD process during the formation of the AGD films. We can form even ceramic films by using AGD method. However, the mechanism of synthesizing ceramic film has not been made clear. The experimental results indicated that in wet type zirconia powder the film could be formed in the limited conditions of diameter and the specific surface area of powders although in dry-milled zirconia powder all powders used could form the films. At the same experiments we observed the high temperature phase of zirconia in the film and a light emission phenomenon at the deposition site during AGD process. The mechanism is as follows. A source powder is positively charged in an aerosol chamber, carrier gas tubing and a nozzle during transportation. The powder with positive charge induces plasma of carrier gases such as helium gas, nitrogen gas, etc. Then, the ceramic film is formed on a substrate put near side of plasma by active species.

KEY WORDS

Aerosol gas deposition, plasma, sputter, mean particle size, high-temperature phase

1 はじめに

今般, 我々が長年行ってきたエアロゾル化ガスデポジションの技術開発に対し, 技術進歩賞をいただき, 厚く御礼申し上げます。そこで, その技術進歩の内容と我々が経験したナノ粒子研究を含む研究開発の歴史について, 述べることにする。ナノ粒子研究は, 金属ナノ粒子¹⁻⁴⁾から始まったが, カーボン系の粒子におけるフラーレンの発見からさらに飛躍的な発展を遂げた。1996年のノーベル化学賞を受賞したS. H. W. Kroto, R. E. Smalley, R. F. Curl Jr. らによるフラーレン (C60) の発見⁵⁾, 1991年の飯島澄男によるカーボンナノチューブの発見⁶⁾が人々を驚かせた。そして, 2000年の米国クリントン元大統領のナノテクノロジーを国家戦略プロジェクト (NNI: National Nanotechnology Initiative) に取り上げることに繋がった。更に2002年には, ノーベル化学賞を受賞した田中耕一およびJ. B. Fenn, K. Wüthrichによる生体高分子の同定および

構造解析のための手法の開発⁷⁾ (試料調整に20 nmのCoナノ粒子が使用されていた), 2010年のノーベル物理学賞を受賞したA. Geim, K. Novoselovによる二次元物質グラフェンに関する革新的実験⁸⁾, などがある。いずれも世界の注目をナノテクノロジー分野に集めるに十二分な話題性があった。

我々の研究の発端は, 1971年に, 澗田が所属した真空冶金(株)が, 現(国)科学技術振興機構から『高性能磁気テープ用超微粒子の開発』の委託開発を受けたことを契機としている。磁性体超微粒子の安定した製造プロセス開発と超微粒子自体の物性研究の開始である。1981年に, 創造科学技術推進制度で林主税がプロジェクトリーダーを務める「林超微粒子プロジェクト」がスタートし, 澗田もこれに参画した。このプロジェクトの中でガスデポジション (Gas Deposition) 法という成膜プロセスが考案された。ガスデポジションの由来は, 真空を利用した成膜法であるVacuum Depositionとの対比から, ガスを利用した成膜法としてGas Depositionと命名された。また, 加熱蒸発を伴わないものをエアロゾル化ガ

* Corresponding author, E-mail: fuchita@nanotechjp.com

スデポジション (Aerosol Gas Deposition) とした。林主税から、超微粒子を成膜して超微粒子の持つ物性を評価するというアイデアが示され、超微粒子の微粒子性による低融点化を念頭に、室温から 250°C という低温で超微粒子を吹き付けて一様な厚みの膜を形成する方法が開発され、ガスデポジションの基礎特許となった^{9,10)}。

次に、本題のエアロゾル化ガスデポジション (AGD) 法の経緯について述べる。

★1981年～ 金属ナノ粒子 (粉体) の特性評価のための膜形成技術¹¹⁻¹⁵⁾

賀集誠一郎が Ni 超微粒子を瓶に詰め、アルゴンガスを導入し、ノズルとして使用した注射針から対向する基板に、Ni 超微粒子を噴出させ膜形成した。当時は、金属超微粒子を大気中で取り扱うためには、その表面に酸化被膜を形成する必要があった。粉の耐候性がその処理膜の良否で変動した。耐候性の良い被膜形成のために、粉の集合体である膜として評価することを考え、膜の電気特性を評価した。Fe, Cu, Ag などの成膜事例もある。

★1986年～ 誘電体膜の形成とその特性評価¹⁶⁻¹⁸⁾

賀集誠一郎、林主税らがセラミックスのチタン酸バリウム (BTO)、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の成膜とその特性評価を行なった。チタニア、アルミナなどの成膜事例もある。

★1987年～ 高温超伝導体粉の厚膜加工技術、そしてその特性評価¹⁹⁻²¹⁾

世界中の研究者が研究開発に取り掛かった高温超伝導体について、その粉の AGD 厚膜加工およびその特性評価を始めた。賀集誠一郎、松崎泰之らが YBaCuO 系、BiPbSrCaCuO 系などの高温超伝導体を厚膜化し、その特性を評価した。

★1996年～ 生体 (アパタイト) 膜への応用【歯科および脳外科】²²⁾

賀集誠一郎、美原康雄らが生体膜として、アパタイト AGD 成膜の歯科的あるいは外科的医療応用を模索した。アパタイト粉を厚膜形成し、歯ブラシでの摩擦試験などを行なった。

★1996年～ 旧工業技術院機械技術研究所において、アルミナ、PZT などの成膜

現 (国) 産業技術総合研究所の明渡純、Maxim Lebedev が研究開発を始めた^{23,24)}。マイクロマシン技術研究開発プロジェクト (1991年～2000年)²⁵⁾ や多くの研究開発プロジェクトが遂行され、多くのデバイス応用が現在も進められている²⁶⁻³¹⁾。2004年から2008年までの期間、(国) 産業技術総合研究所、明渡純らにより、NEDO ナノテクノロジープログラム「ナノレベル電子セラミックス材料低温成形・集積化技術」で研究開発が行われた。東陶機器(株)、ブラザー工業(株)、富士通(株)、他7団体などが参画した。常温固化現象 (塑性変形) での成膜メカニズムを提唱している。1 μm 以下の微粒子を使用しノズルから噴射堆積させる成膜方法で、彼らはこれをエアロゾルデポジション (AD) 法と呼んでいる。

★2004年～ アルミナ、ジルコニア膜の形成とその評価、そして成膜メカニズムの探求

本研究の内容である。淵田は真空冶金(株)から AGD 技術のライセンスを受け、アルミナ、ジルコニアなどの AGD 成膜を始める。特にジルコニア膜は、多くの応用分野があるにもかかわらず、その AGD 成膜の論文がない状態であった。ただ、2件の特許出願が公開されており、その当時アルミナ成膜で使用していた 0.5 μm 程度の粒子サイズで、緻密膜が形成できるとの記述であった^{32,33)}。そこで、その記載通りに成膜を試みたが、緻密膜が形成出来ず、擦れば脆く剥がれる圧粉体となった。その成膜の失敗から、2007年にジルコニア粉の製造メーカーである第一稀元素化学工業(株)の協力のもと、研究開発を本格化させた。

本報で述べる実験項目の内容は、[1] 成膜適用粉について、[2] ジルコニア AGD 膜の構造解析、[3] AGD の成膜メカニズム、[4] ターゲット方式 AGD 装置、[5] 大型 AGD 装置についてである。

2 実験方法の概要

2.1 成膜方法について

Fig. 1 は、本実験 [1] から [3] で使用した AGD 装置の概要を示している。原料粉は密閉したガラス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 (今回は窒素ガスを用いている) 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。巻き上げられた原料粉は、窒素ガスとともに、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 (幅広ノズル: 幅 5 mm, 幅 30 mm および幅 100 mm) 先端から、対向する基板 (スライドガラス, アルミナ, ステンレス鋼, 銅, アルミニウムおよび Ni 基合金) 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 30 mm 長さを往復動作 (駆動速度 1 mm/s) させると、ノズル幅で 30 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。

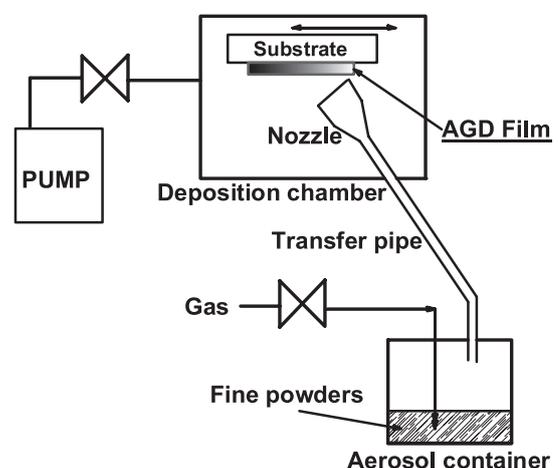


Fig. 1 Schematic diagram of the AGD apparatus.

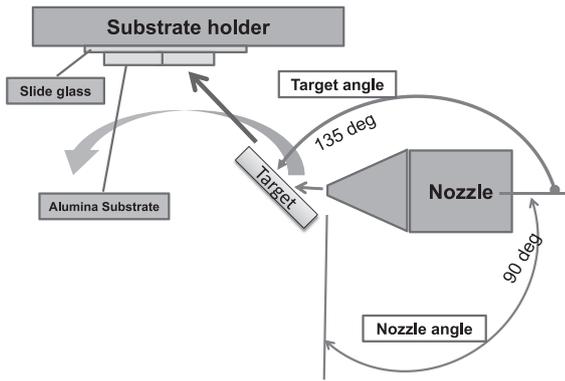


Fig. 2 Illustrations of nozzle, target and substrate at deposition site arrangement. Geometry of target type AGD.

Fig. 2は、実験 [4] で使用した新型 AGD 装置のノズル周りの構成図であり、ターゲット方式 AGD と呼んでいる。ノズルから噴射されたアルミナ微粒子 (0.4 μm) を一度ターゲット板に衝突させ、飛来粒子の荷電を均一化させ、安定してプラズマを誘起させ、基板上に緻密な膜形成を行う。成膜は、ターゲット面に沿った矢印方向に原子状あるいは微細なナノ粒子形状に成長した活性種が飛来して基板上に成膜される。

2.2 用いた原料粉

実験 [1] から [3] および [5] で用いた原料粉は、湿式の化学反応製法で製造されたジルコニア粉と乾式電融・粉砕製法のジルコニア粉の 2 種類である。二つの粉は、粉の形状、結晶状態、粒径分布など相違点が多く、これが AGD 法による膜形成にどのように影響するかは、AGD 装置の製造者である我々にとって、知っておくべき重要な点と考えられた。

実験 [1] に使用した湿式粉は、第一稀元素化学工業製のジルコニア粉で、平均粒子径が 0.47 μm~7.3 μm の範囲にあり、比表面積は 4.5 m²/g~82.7 m²/g の範囲にある 11 種類の原料粉である。一方、乾式電融・粉砕製法のジルコニア粉は、同じく第一稀元素化学工業製の電融法製法ジルコニア粉で、平均粒子径が 0.73 μm~10.2 μm にあり、比表面積は 1.5 m²/g~6.1 m²/g のもので、異なるスペックの 5 種類の原料粉である。実験 [2] [3] [5] では、7.4 μm の乾式ジルコニア粉を使用した。実験 [4] で用いたアルミナ原料粉は、昭和電工製 AL-160SG-3 (結晶子サイズ; 0.4 μm) である。これらすべての原料粉は、実験を行う前に脱気用加熱炉を用いて、原料粉の乾燥度が同じになるように調整した。

2.3 特性評価

作製されたジルコニア膜の膜断面観察および構造解析には、走査型電子顕微鏡 (SEM) および X 線回折装置 (CuK α 線) を使用し、膜厚測定には、マイクロメータおよび SEM を使用した。アルミナ絶縁膜の 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、φ2 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、その電極と基材間に順次電圧を印加し、リーク電流値を測定した。アルミナ AGD 膜の内部構造は、ミーリング処理後、日本電子製 TEM (JEM-2100F) にて観察した。

Table 1 Results of film fabrication.

No.	Type	Characteristics of powders		Results of film fabrication
		Mean particle size D ₅₀ (μm)	Specific surface area (m ² /g)	Quality of film
1		0.47	21.6	Green compact
2		0.58	82.7	Green compact
3		2.2	5.1	Good
4		2.1	7.1	Peeled off partially
5		2.1	13	Green compact
6	Wet	2.2	22	Green compact
7		2.1	26.1	Green compact
8		2.7	6.5	Good
9		3.5	6.1	Good
10		3.4	4.4	Good
11		7.3	9.3	No film
12		0.73	6.1	Good
13		1.12	4.7	Good
14	Dry	2.9	2.7	Good
15		7.4	1.6	Good
16		10.2	1.5	Good

3 実験結果の詳細および考察

3.1 成膜適用粉について

3.1.1 成膜結果^{34,35)}

湿式化学反応法製ジルコニウム粉である SPZ-a (D₅₀; 2.7 μm) と SPZ-b (D₅₀; 3.5 μm) という 2 種類のジルコニア粉を使用した場合、膜厚が 5 μm から 24 μm までの白色透明系の緻密な膜を形成することが出来た。Table 1 に、各種ジルコニア粉の成膜結果をまとめて示した。

次に、平均粒子径を 2.1 - 2.2 μm で一定とし、比表面積の異なる粒子の場合における成膜の状態を見てみると、使用した 5 種類の粉の比表面積、5.1 m²/g から 26.1 m²/g の中で、比表面積 5.1 m²/g の場合だけが緻密な成膜が可能であった。その他の比表面積の大きなものでは、緻密な膜の形成はできず、密着力のない、ポーラスな圧粉体となった。一方、粉の粒径の影響をみるために、2 種類の微細粉すなわち UEP 粉 (D₅₀; 0.47 μm および 0.58 μm) を使用したものでは、すべてポーラスな圧粉体となっており、逆に用いた原料粉の中では、大きな粒子径である WG-8S 粉 (D₅₀; 7.3 μm) では、噴射堆積過程において、粉の堆積と膜剥離が同時に観察され、結果として成膜されなかった。以上の結果は、数ミクロン粒子径で数 m²/g の比表面積を持つ原料粉が成膜に適した原料粉であることがわかった。作製された膜を SEM で調べてみると、基板と堆積膜は良く接合しており、膜を形成している粒子はおおよそ 100 nm 径の丸みをおびた粒子で、原料粉に比べ 10 分の 1 以下に微細化していることがわかる (Fig. 3)。原料粉が破碎して堆積しただけでは、丸みを帯びた理由が理解できない。

乾式のジルコニウムでは、平均粒子径 D₅₀ が、0.73 μm, 1.12 μm, 2.9 μm, 7.4 μm および 10.2 μm の 5 種類の電融製法

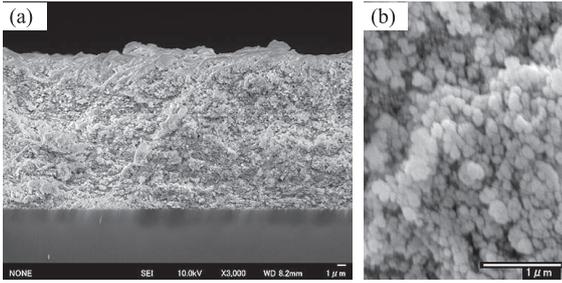


Fig. 3 (a) SEM image of cross section of deposited film obtained from SPZ (2.7 μm) powder. (b) High-magnification image.

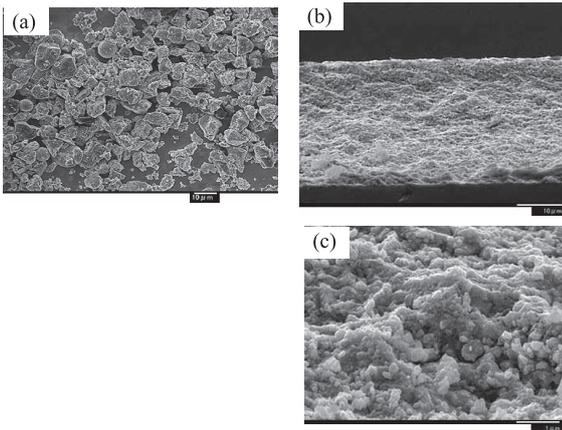


Fig. 4 (a) SEM micrograph of the BR-QZ (7.4 μm) powder. (b) SEM image of cross section of deposited film obtained from BR-QZ (7.4 μm) powder. (c) High-magnification image.

ジルコニア粉を使用して成膜したところ、全ての粉において、緻密な膜が形成出来た。7.4 μmの平均粒子径のジルコニア粉 (BR-QZ) のSEM写真 (Fig. 4 (a)) をみると、7 μm程度の角ばった不定形な粉砕粒子が多く観察され、粒度分布測定値と一致する。そこで、この粉を用いて生成した堆積膜の断面SEM像 (Fig. 4 (b), (c)) をみてみると、膜厚25 μmの緻密な膜が形成されており、かつ基板との接合も良好で、膜表面も平坦である。Fig. 4 (c)の膜断面中央部の高倍率の像によれば、100 nmから200 nmの粒子が高密度に詰まっており、また、この粒子は、原料粉の平均粒子径 (一次素粒子径) 7.4 μmに比べて、50分の1程度に小さくなっている。膜構成粒子も湿式法の原料粉の場合と同様に丸みを帯びている。

緻密膜を形成するためには、粒子サイズ0.7 μmから10 μmまで、比表面積6.5 m²/g以下の粉、つまり使用粉の粒子径と比表面積において、極めて限られた条件のみが有効であることが明らかとなった。これらの粒子径および比表面積の領域が、後述するが、静電気の発生とプラズマ誘起、また噴射過程での破壊電子の誘発に効用を働かせると考える。

3.2 ジルコニア AGD 膜の構造解析

3.2.1 ジルコニア AGD 膜に高温相の正方晶が出現³⁶⁾

Fig. 5に、6組のAGD成膜および代表的な原料粉のXRDのデータを示す。ここでは、全ての原料粉は、単斜晶と同定される。一方、AGD成膜のXRDピーク強度において、すべ

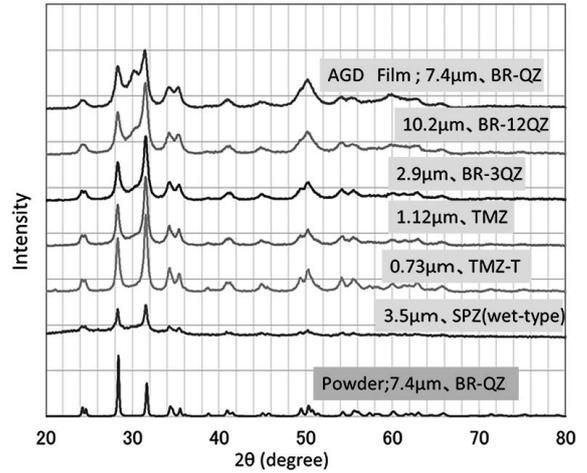


Fig. 5 XRD figures of AGD 6-films and starting powder.

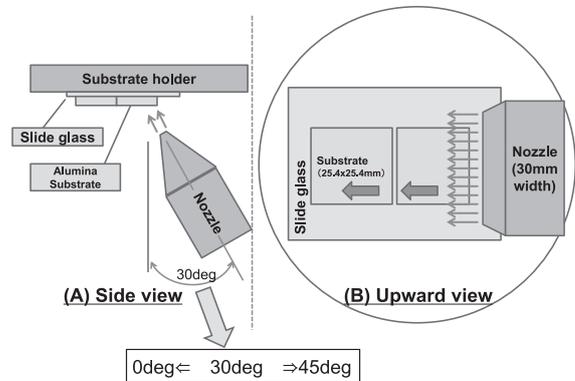


Fig. 6 Illustrations of nozzle with width of 30 mm and substrate of 25.4 mm square at deposition site arrangement. (A) Side view, (B) Upward view. Nozzle angle; 0 deg, 30 deg and 45 deg.

での膜で (-111) と (111) の強度ピークが逆転し、形成した膜では (111) の強度が強くなっている。何らかの配向があることが解ります。また、全てのAGD成膜において、単斜晶のピークの他に、高温相の正方晶ピークが30度近辺に観察される。特に顕著に表れているのが、7.4 μmの原料粉を使用した場合である。

Fig. 6に、AGD成膜時のノズルと基板の配置関係を示す。Fig. 5の6枚の成膜は30 mm幅のノズルの入射角度を基板法線に対して30度傾けて成膜している。すなわち、ガス搬送されたジルコニアの粉は、30度の傾きをもって基板に衝突することになる。次に、ノズルの角度を0度 (垂直) および45度の条件で成膜したジルコニア膜のXRDピークをFig. 7に示す。垂直噴射膜のピークは30度の傾きのピークに対して、正方晶のピークが小さいがほぼ等しいものである。一方、45度の傾きでは、単斜晶111ピークが激減し、替って正方晶101ピークが極大化している。立体角であるので少し角度にズレがあるが、45度の噴射方向の結晶ピークが減少し、低角度側のピークが増加したと考えることができる。Fig. 7の下部に次章で述べるターゲット方式の膜のXRDピークを併記した。このターゲット方式は、原料粉を成膜面に極力衝突

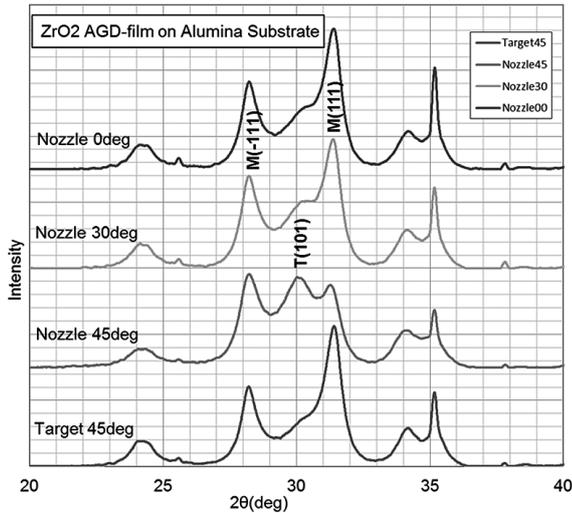


Fig. 7 XRD figures of AGD 4-films. Nozzle angle; 0 deg, 30 deg, 45 deg, and T-AGD film. At nozzle angle 45 deg.-film the tetragonal (101) peak is bigger, and the monoclinic (111) peak is smaller, than others.

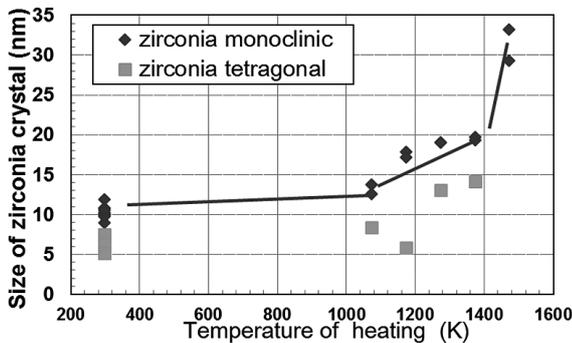


Fig. 8 Relation between crystallite size and annealing temperature.

させない方法と考えている。そのターゲット方式のジルコニア膜のXRDでは、正方晶ピークが非常に少なくなっている。これらのことから、AGD膜の結晶性が、粉の噴射（入射）方向と関係していることがわかる。

3.2.2 ジルコニア AGD 膜の熱安定性³⁷⁾

室温成膜で形成されたAGD膜の高温相を含めた熱安定性を調べるために、10 K/minの昇温速度で、873 Kから100 K刻みで1473 Kまで加熱処理を施し、XRD測定を行なった。また、シェラーの式より結晶サイズを求めた。

Fig. 8に加熱処理後のXRDの結晶子サイズを示す。横軸が加熱温度で、縦軸が結晶子サイズである。as-depo時の結晶子サイズは、原料粉の7.4 μmに比べおよそ1/1000の大きさの単斜晶10 nm, 正方晶6 nmとなる。1073 Kまで、そのサイズの変化が無く、安定であることがわかる。

Fig. 9に1073 Kから1473 Kまでの加熱による膜破断面のSEM写真を示す。1173 K以上で、ジルコニアナノ粒子の粒成長が始まるのがわかる。以上により、ジルコニアAGD膜は、少なくとも800°Cまで安定であることがわかった。

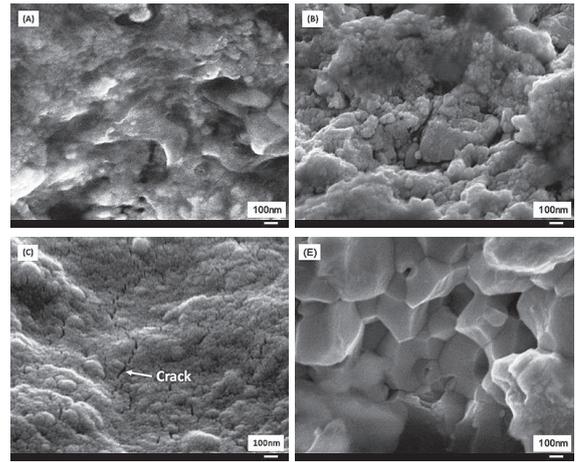


Fig. 9 SEM images of AGD zirconia films heated at (A) 1073 K, (B) 1173 K, (C) 1273 K and (E) 1473 K (holding time: 1.8 ks).

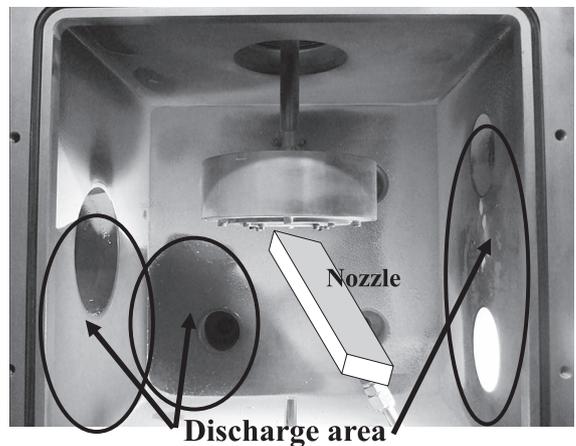


Fig. 10 Photograph of electrical discharge phenomena on the inner chamber wall.

3.3 AGDの成膜メカニズム

3.3.1 発光現象^{36,38)}

AGD成膜中に、ノズル先端部から成膜室内壁へ向かってしばしば放電現象が見受けられる。そのため、ノズル先端部から30度の傾きで粒子が噴射される前方のチャンパー壁、およびその後方のチャンパー壁に、放電痕が認められる。Fig. 10に、その放電痕の様子を示す。ノズルから200 mm以上離れたSUS製内壁にある黒色の付着痕は、簡単には削り取れない。従ってAGD成膜中に大きな電氣的な力が働いていることは十分に考えられた。そこで我々は、成膜時のノズルと基板近傍の状況をデジタルカメラで撮影した。Fig. 11はジルコニア粉のAGD成膜中の写真となる。チャンパー外部から覗き窓を通してライトを当てた状態 (a. 明視野) では、ノズル先端から白い筋が認められ、その筋が粒子の噴射軌跡と考えられる。基板上では煙のように白くなっている。ライトを消した状態 (b. 暗視野) では、はっきりと放電している状態がわかる。ノズル噴射方向の下流側の基板エッジからチャンパー内壁へ、そして成膜近傍の基板側面からノズルに向かってプラズマ放電している。赤紫色の発光色であり、使

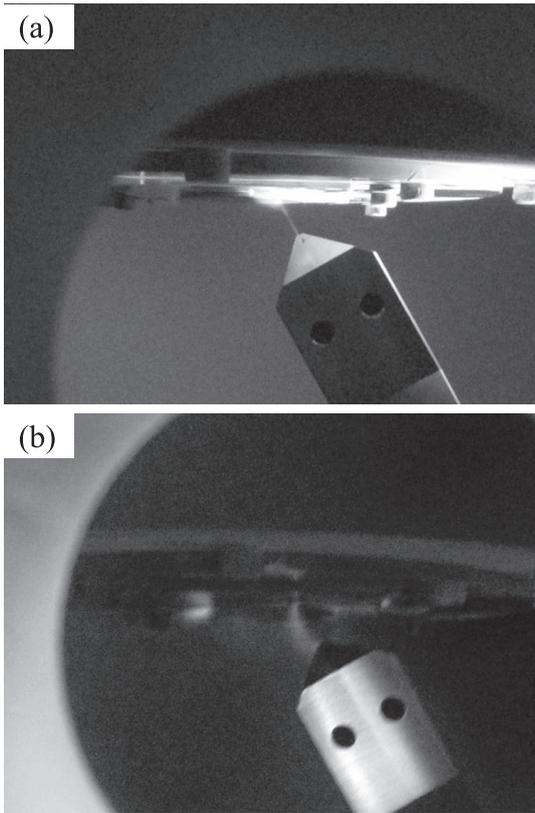


Fig. 11 (a) Deposition site in bright field; the ejected particles from the nozzle are clearly seen as a white line between the nozzle and a substrate. (b) Deposition site in dark field; arc-like bluish white light is observed at the deposition site and purple-red luminescence is also observed at the edge of a substrate 20 mm far from the deposition site.

用した窒素ガスのプラズマ発光となる。

成膜中のプラズマ発光現象は、AGD成膜メカニズムにとって、重要な因子と考えた。先に述べたようにエアロゾル化容器、搬送管、そしてノズルおよび基板はすべてアースされている。アースされている経路を通り、原料粉がノズルからガス搬送・噴射される状況下では、このプラズマの発生は原料粉の電気的帯電しか想起出来ない。原料粉を入れた容器にガスを吹き込むと、粉が舞い上がり、その際に粉同士がぶつかる、あるいは容器壁とぶつかると、一度接触して離れるときに、電荷の分離が起こり、セラミックスは帯電列の序列によりプラスに摩擦帯電する。また、ガス搬送される原料粉の一部は、搬送管およびノズルの内壁とぶつかり、プラスに摩擦帯電される。セラミックス粉の常温成膜方法であるエアロゾル化ガスデポジションでは、ガス搬送原料微粉は、エアロゾル化室内壁、搬送管及びノズル内壁との衝突で電子を与えて正に荷電し、基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と考えられる。

Fig. 12に成膜メカニズムを示す。ノズル噴射により荷電粒子が基板表面に接近し、放電条件を満たした途端に、基板側から電子が荷電粒子に向かうが、その際に電子は搬送ガス分子と衝突し、搬送ガスを電離させ、プラズマ発生させる。プラズマの陽イオンは激しく原料粉表面を叩き、その時たつき

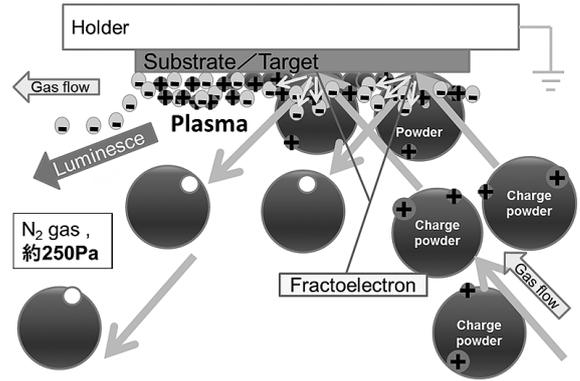


Fig. 12 Illustration of the AGD film formation. In the generated plasma, positive ions attack the surface of particles and scatter powder elements in the plasma atmosphere.

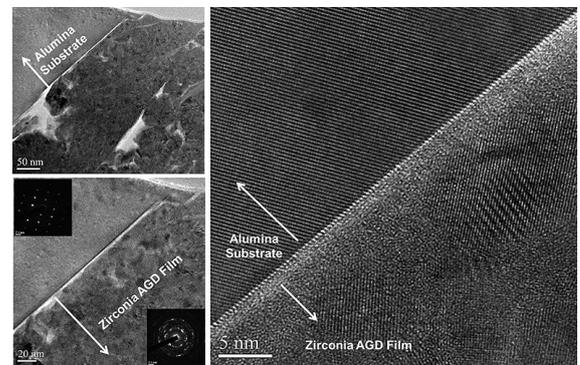


Fig. 13 TEM images of the T-AGD zirconia film on an alumina substrate.

出された原料の活性種、つまり原子、分子あるいは成長した微細ナノ粒子が成膜に寄与していると考える。

3.3.2 膜—基板界面のTEM観察

Fig. 13に後述するターゲット方式AGDで作製したジルコニア膜断面のTEM写真を示す。常温での成膜である。アルミナ基板上に整合性のある界面を持ったジルコニア膜が形成されている。左上がアルミナ基板で、右下がジルコニアAGD膜である。ジルコニアAGD膜は10 nm程度の結晶が隙間なく緻密に結合している。結晶方位の異なるナノ粒子および原子状（アモルファス状）の結合相から構成されているように見受けられる。非常にアクティブな原子状、あるいは微細なナノ粒子が成膜されたプロセスとしか考えられない。また、基板との界面において、輝度の高い1~2 nmの境界層が見受けられる。格子定数が大きく異なる物質同士が、このように格子配列がきれいな結合相を形成することは、常温成膜ゆえの作法と考えられる。これは粉の粉砕物が堆積してできる界面ではない。

3.4 ターゲット方式AGD装置

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。そしてこの装置を用いてアルミナ膜を形成し、その絶縁特性を評価したところ、良好な特性を得た。新規AGDはスパッタ法（10 nm/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

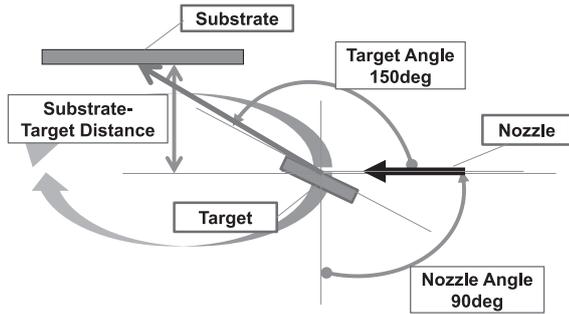


Fig. 14 Geometry of target type AGD at 150 deg.

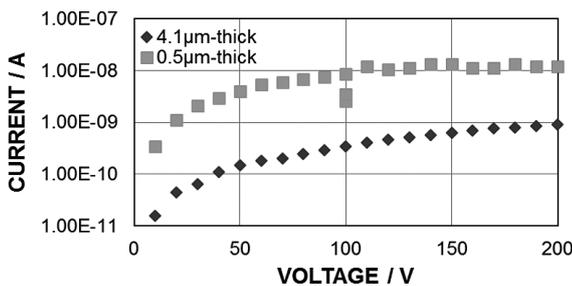


Fig. 15 Volt-ampere characteristics of T-AGD alumina films at 150 deg. target angle.

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200 Pa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、装置製造コスト的にも有利である。

3.4.1 30 mm 幅ノズル使用のターゲット方式 AGD の実験方法

Fig. 2 に示したターゲット式 AGD を使用して、アルミナ膜を形成した。この方法は、ノズルから噴射された微粒子を一度ターゲット板に衝突させ、飛来粒子の荷電を均一化させ、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膜される。巻上げ窒素ガス流量を 20 L/min とし、ノズル（開口 30 mm × 0.3 mm）を基板（2" P 型 Si ウエハー）と平行に 30 mm の距離でセットした。SUS304 製のターゲット（20 × 70 × 2 mm）をノズル噴射方向から 120 度、135 度および 150 度傾けてセットし（Fig. 14 ターゲット 150 度の場合）、成膜した。エアロゾル化室および成膜室の圧力は、それぞれ約 30 kPa、250 Pa であった。150 度の場合、10 分間の成膜時間で、30 mm 角の形成膜厚は約 4 μm であった。これはスパッタ法のおよそ 40 倍の速さであった。

3.4.2.1 絶縁破壊電界強度

Fig. 15 にターゲット角度 150 度の場合の I-V 特性を示す。作製した①膜厚 4 μm および②周辺の膜厚 0.5 μm のアルミナ膜は、200 V 印加でも絶縁破壊しなかった。それ故に絶縁破壊電界強度は① 500 kV/cm 以上、② 3.7 MV/cm 以上と推定される。ターゲット角度 120 度の場合、リーク電流値が大きく、また 135 度の場合、②膜厚 1 μm では、200 V で絶縁破壊を引き起こし、各々絶縁抵抗の悪いのものであった。

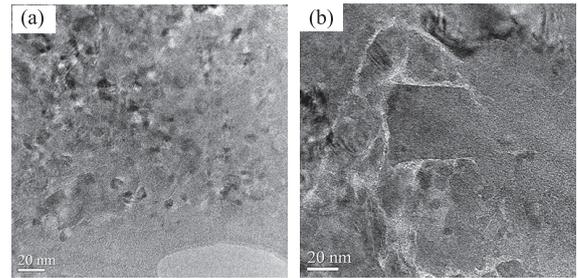


Fig. 16 TEM images of (a) the T-AGD alumina film, (b) the nozzle type-AGD alumina film.

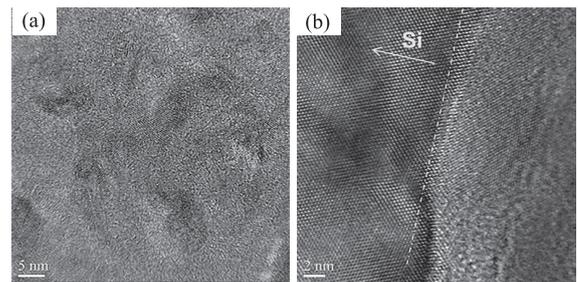


Fig. 17 High-magnification TEM image of the T-AGD alumina film (a) a cross section, (b) an interface section on the Si-wafer.

3.4.2.2 TEM 観察

Fig. 16 (a) にターゲット角度 150 度の場合のアルミナ断面の TEM 観察結果を示す。5 nm から 15 nm 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。従来（比較のためノズル方式と呼ぶ）の AGD 膜断面の TEM 観察結果を Fig. 16 (b) に示す。5 nm から 15 nm のサイズの他に、200 nm から 300 nm の大きな粒子の混在およびその大きな粒子の周りに隙間が確認できる。この大きな粒子の混入がその周りのリーク電流値を増加させ、絶縁抵抗のバラツキおよび低下を引き起こしているものと推察される。

Fig. 17 (a) にターゲット方式の場合の 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。電子線回折で α アルミナ単体であることが解っており、不純物の混入は認められない。また、Si ウエハー基板との界面では、きれいな原子状の結合界面が観察されており、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。（Fig. 17 (b) に示す）

3.4.3 100 mm 幅ノズル使用のターゲット方式 AGD の成膜結果

3.4.3.1 ターゲットと基板間距離

Fig. 18 に幅 100 mm のノズルを使用し、ターゲットと基板間距離に対する、アルミナ膜の膜厚を示す。N90/T120 はノズル角度 90 度、ターゲット角度 120 度を示す。ターゲット角度 120 度とし、ノズル角度を 90 度、75 度および 60 度とした条件での成膜結果である。10 分間のスキャン成膜である。ターゲットと基板間距離が短いほど、バラツキはあるが、膜厚は厚くなる。

3.4.3.2 ターゲット角度

Fig. 19 にターゲットの角度に対する膜厚を示す。ノズル

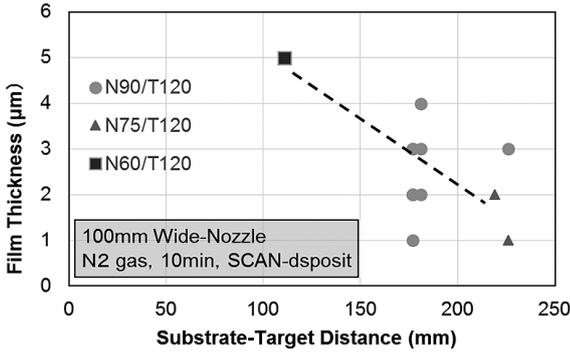


Fig. 18 Relation between film thickness and substrate-target distance by using a 100 mm wide nozzle.

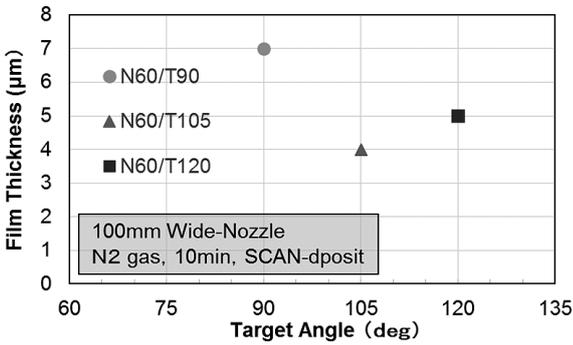


Fig. 19 Relation between film thickness and target angle by using a 100 mm wide nozzle.

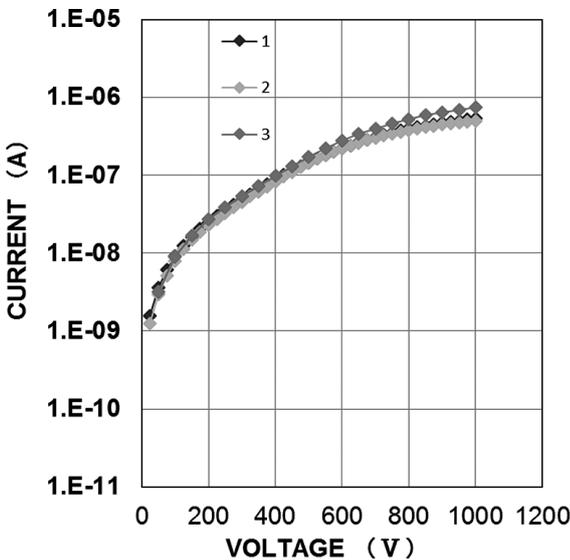


Fig. 20 Volt-ampere characteristics of T-AGD alumina films by using nitrogen gas.

噴射角度は60度の条件である。ターゲット角度が90度の場合、膜厚は厚くなるが、膜の一部に膜剥離があり、良好な条件ではない。また、膜表面の凹凸解析から、ターゲット角度90度の場合、大きな針状の窪みが観察される。ターゲット角度は120度近辺の条件のほうが、膜質が良好となる。

3.4.3.3 絶縁破壊電界強度

Fig. 20 にノズル60度, ターゲット135度, ギャップ50 mm

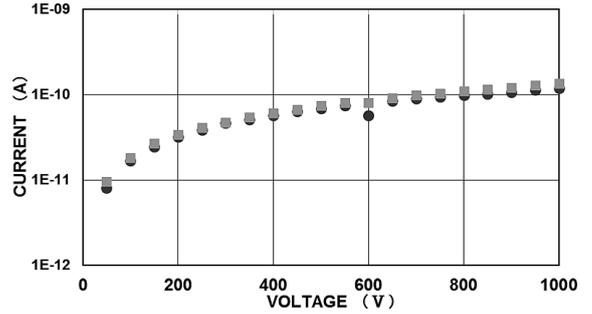


Fig. 21 Volt-ampere characteristics of T-AGD alumina films by using helium gas.

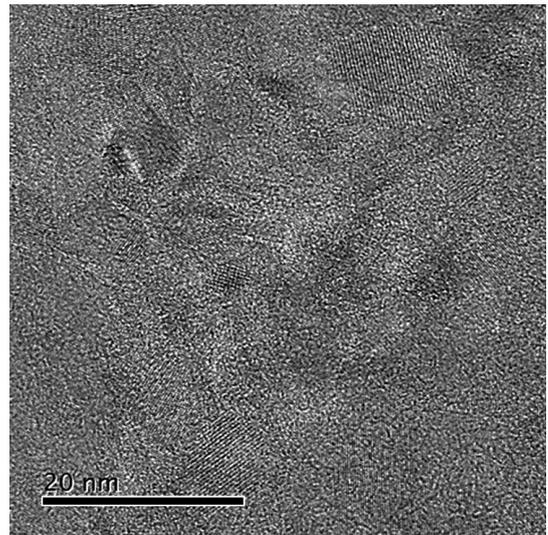


Fig. 22 TEM image of a cross section of the T-AGD alumina film by using helium gas.

の成膜条件で作製した13 μm厚みのアルミナ膜のI-V特性を示す。1 kv印加でも絶縁破壊はしないが、絶縁抵抗は低いものとなっている。そこで、その原因は成膜過程でのプラズマの効果が足りないためと考え、使用した窒素ガスをHeガスに替えて、成膜した結果をFig. 21に示す。Heガスでは、成膜速度が速く、18分間の成膜時間で30 μm厚みの膜を形成できた。そのI-V特性は、1 kv印加時においても、リーク電流が10⁻¹⁰ A程度で、良好な絶縁抵抗を示した。比抵抗値が10¹⁴ Ωcmとなる。また、この膜は2 kv印加でも絶縁破壊しないことを確認している。

3.4.3.4 100 mm幅ノズルのTEM観察

Fig. 22にHeガス使用により作製したアルミナ膜の表面層のTEM写真を示す。膜を構成するナノ粒子のサイズは5 nmから15 nm程度の大きさで、結晶質の粒子間に隙間がなく、緻密に結合している様子が見取れる。この構造が、リーク電流値の低さを検証しているものと考えている。

3.5 大型AGD装置

3.5.1 大型AGD装置の概要

幅100 mmの幅広ノズルを3本並列に並べて、300 mm × 300 mmの大面积を成膜する装置の外観をFig. 23に示す。中

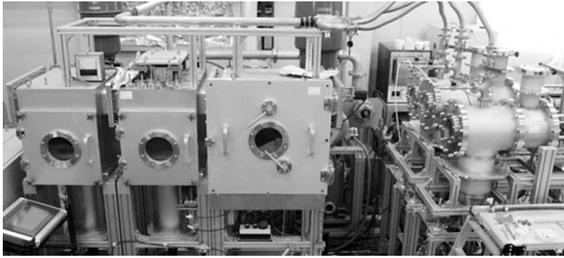


Fig. 23 Photograph of the AGD system designed for a 300 mm square area deposit.

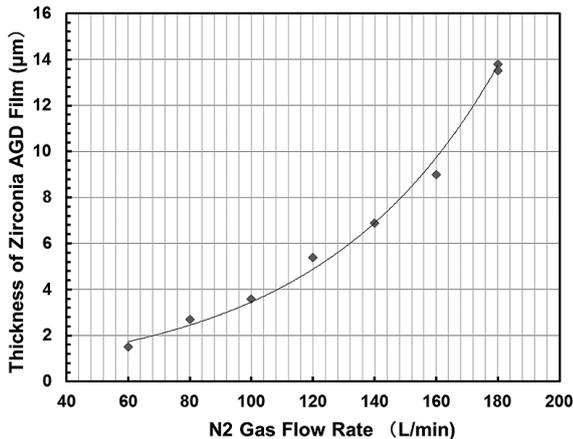


Fig. 24 Relation between zirconia film thickness and nitrogen gas flow rate by using a 100 mm wide nozzle.

中央が膜形成室，左側が基板のロード，アンロード，そして右側が原料粉の供給機構である。

3.5.2 ジルコニア厚膜のガス供給量に対する膜厚

粒子径 $7.4\ \mu\text{m}$ のジルコニア粉 (BR-QZ) を使用し，幅 100 mm ノズルを使用した成膜における，ガス流量に対するジルコニア膜厚を（データを 30 積層に換算した），Fig. 24 に示す。ガス流量の増加と共に，膜厚が指数関数的に増大していることがわかる。また，100 mm 幅ノズル 3 本での並列処理も確認でき，300 mm 幅の膜を一気に描画する大型 AGD 装置では， $10\ \mu\text{m}$ 厚みで，300 mm 角の緻密膜を作製する所要時間は，約 20 分となる。これは，スパッタ装置より桁違いに早い成膜速度である。

4 まとめ

ジルコニア粉による AGD 成膜実験を通じて，AGD 成膜では，用いる原料粉の粒径，比表面積それに原料粉の製法に起因する粉の構造が成膜の成否に大きく影響すること，それに成膜中に発光が生じることが明らかになった。また生成された膜中の構成粒子の大きさは原料粉の平均径に比べ 10 分の 1 から 1000 分の 1 と微小化しており，高温相も出現し，更に膜と基板は強固に結合していることが示された。

また，従来の AGD 装置を改良し，静電気誘導の最適化を考慮した新たな静電気誘導プラズマ成膜装置（ターゲット方式 AGD）を開発した。そしてこの装置を用いてアルミナ膜を形成し，その絶縁特性を評価したところ，バルク体を超える

良好な絶縁特性を得た。またアルミナおよびジルコニアの膜構造では，原子状を含むアルミナおよびジルコニア活性種の堆積と考えられる格子構造を含む緻密構造が確認された。

以下に内容をまとめる。

4.1 成膜適用粉について

粒子サイズおよびその比表面積の異なる市販品の 10 種類以上のジルコニア粉を入手し，多くの成膜条件で成膜を試みた。その結果，緻密膜を形成するためには，粒子サイズ $0.7\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ まで，比表面積 $6.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下の粉，つまり使用粉の粒子径と比表面積において，極めて限られた条件のみが有効であることが明らかとなった。大きな $10\ \mu\text{m}$ の原料粉でも緻密膜が形成できるとした結果は，従来のナノ粒子性により成膜するとのこれまでの AGD の考え方を完全否定したばかりでなく，粒子塑性変形説をも疑わせるものとなった。

4.2 ジルコニア AGD 膜の構造解析

AGD は室温成膜にもかかわらず純ジルコニア粉を成膜した膜に高温相の正方晶が検出された。原料粉の粉碎・破壊では，高温相は出現しない。また，ジルコニア膜の単斜晶の特定の回折ピーク強度および正方晶の回折ピーク強度がノズルと基板の入射角度により大きく異なり，AGD 膜の結晶性状が，粉の噴射（入射）方向と関係していることがわかった。正方晶の熱安定性についても調べ，ジルコニア AGD 膜は 800°C まで安定であることがわかった。

4.3 AGD の成膜メカニズム

AGD 法の膜形成のメカニズムに関して，原料粉が原料貯蔵室からエアロゾル化されノズルから吹き出る過程で帯電した粒子が放電を誘発し，基板上にプラズマを発生（キャリアガスがこの時窒素だったので窒素プラズマの発生）。このプラズマに起因した一種のスパッタ現象による原料粉表面からの活性種の生成とその堆積と考えられた。また，この際のプラズマ発光の直接観察と膜断面の TEM 観察を示した。

4.4 ターゲット方式 AGD 装置

静電気誘導の最適化に向けて装置改造（ターゲット式 AGD）を行なった結果，ナノ粒子のみが緻密に結合したアルミナ膜の形成を可能とし，そのアルミナ膜がバルク体の 20 倍の絶縁破壊電界強度を持つことを示した。

4.5 大型 AGD 装置

エアロゾル化粒子における静電気の発生と散逸を考慮して，原料貯蔵庫の材質や搬送管の材質等について検討を重ね，AGD 法に最適な装置作りを目指すとともに，産業応用を念頭にして大面積膜形成装置の開発を行い，300 mm 角基板上に成膜可能な AGD 装置を開発した。実はこの大面積化用装置が，原料粉のエアロゾル化に際し静電気誘発を増大させた結果，小型装置では明瞭に観察されなかったプラズマ発光の直接観察を可能にした。

文 献

- 1) R. Uyeda, K. Kimoto: OYO BUTURI, **18** (1949) 76.
- 2) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama, R. Uyeda: J. J. Appl. Phys., **2** (1963) 702.

- 3) A. Tasaki, S. Tomiyama, S. Iida, R. Uyeda: *J. J. Appl. Phys.*, **4** (1965) 707.
- 4) C. G. Granqvist, R. A. Buhrman: *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 2200-2219.
- 5) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smally: *Nature*, **318** (1985) 162.
- 6) S. Iijima: *Nature*, **354** (1991) 56.
- 7) K. Tanaka, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida: *Proc. Second Japan-China Joint Symp. Mass Spectrometry*, (1987) 185-188.
- 8) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: *Science*, **306** (2004) 666-669.
- 9) Japanese Patent A, S61-87077 (1984).
- 10) E. Fuchita, M. Oda, C. Hayashi: *Materia Japan*, **34** (1995) 455-460.
- 11) S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L910-912.
- 12) C. Hayashi: *OYO BUTURI*, **54** (1985) 687-693.
- 13) S. Kashu: ERATO Project, HAYASHI Ultra-Fine Particle, *Proceedings* (1984) 11.
- 14) C. Hayashi: *Mater. Sci. Forum*, **246** (1997) 153-180.
- 15) Japanese Patent, P S60-106964A (1985).
- 16) S. Kashu, Y. Mihara: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **42** (1995) 314-317.
- 17) S. Kashu, Y. Mihara, C. Hayashi, M. Sato, M. Iijima: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **42** (1995) 1411-1414.
- 18) Japanese Patent, P3084286 (2000).
- 19) S. Kashu, Y. Matsuzaki, M. Kaito, M. Toyokawa, K. Hatanaka, C. Hayashi: *Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity (ISS89) Tsukuba Japan*, **II** (1989) 413-418.
- 20) Japanese Patent, P H3-93606A (1991).
- 21) S. Kashu, Y. Matsuzaki, M. Kaito, M. Toyokawa, K. Hatanaka, C. Hayashi: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, **37** (1990) 94-98.
- 22) Japanese Patent, P H11-299879A (1999).
- 23) J. Akedo, M. Lebedev: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 5397-5401.
- 24) J. Akedo, M. Lebedev: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 1710-1712.
- 25) H. Adachi, Y. Kuroda, T. Imahashi, K. Yanagisawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 1159-1163.
- 26) J. Akedo: *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006) 1834-1839.
- 27) H. Hatono, A. Itou, K. Iwata, J. Akedo: *Int. J. Appl. Cera. Tech.*, **3-6** (2006) 419-427.
- 28) Y. Imanaka, N. Hayashi, M. Takenouchi, J. Akedo: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (2007) 2789-2795.
- 29) R. Sakamaki, T. Hoshina, H. Kakemoto, K. Yasuda, H. Takeda, J. Akedo, T. Tsurumi: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116** (2008) 1299-1303.
- 30) J. Akedo: *J. Thermal Spray Technol.*, **17** (2008) 181-198.
- 31) T. Miyoshi: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** (2009) 899-903.
- 32) Japanese Patent, P2003-73855A (2003).
- 33) Japanese Patent, P2008-137860A (2008).
- 34) E. Fuchita, E. Tokizaki, Y. Sakka: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** (2010) 767-770.
- 35) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118** (2010) 948-951.
- 36) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119** (2011) 271-276.
- 37) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, H. inoue, Y. Sakka, E. Kita: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121** (2013) 333-337.
- 38) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka, E. Kita: *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, (2016) submitting.