

バルク体の絶縁破壊電界強度を超えるアルミナ絶縁膜を常温・高速で作る装置

新規エアロゾル化ガスデポジション・マスク付きターゲット方式成膜装置

有限会社湊田ナノ技研 取締役社長 工学博士 湊田 英嗣



1. はじめに

近年、集積回路の集積度が高まるに従い発熱量の増大が生じ、その放熱対策がデバイス設計上重要なものとなっていた。アルミナの絶縁性は良好だが、その熱伝導性はシリコン、窒化アルミなどの材料に劣る。つまり、アルミナの絶縁性は高いが熱伝導が悪いため、高集積回路では放熱時の逃げ場がないため、回路が壊れてしまう。熱伝導性を下げるため厚みを薄くすればよいが絶縁性が低下することが否めない状況であった。デバイス設計者は、熱伝導が厚みに反比例して増大すること、つまり熱伝導の悪さを膜厚の減少で補うことを考えた。それにはバルク体よりも高い絶縁破壊強度を持つセラミックス成膜方法が必要であり切望された。高い絶縁抵抗には、微細なナノ粒子が緻密に結合した構造が必要であり、多くの結合界面が増え、バルク体よりも絶縁抵抗が高くなると理論的に言われていた。微細なナノ粒子構造が残存するには、その成膜プロセスは低温化が必須であった。

本開発は、薄くても絶縁性を担保するため、粒子のサイズを微細化しナノレベルとし、粒子同士がコンタクトする「界面」を増やし、かつ微細ナノ粒子が隙間なく緻密に結合した膜構造を作り上げ、薄くても絶縁性の高い成膜技術（静電誘導プラズマセラミックス常温成膜装置）の開発に取り組んだものである。その装置の構成やアルミナの絶縁特性について紹介する。

2. AGD 成膜装置の概要

ガス搬送された微粒子のノズル噴射による膜形成技術であるエアロゾル化ガスデポジション AGD 装置の概要を Fig.1 に示す。原料粉は、Aerosol container（密閉容器）に入れられ、導入されたガスによって巻き上げられ、エアロゾル化されて搬送管を経て、ノズルより対向する基板へ噴射される。この装置には、真空ポ

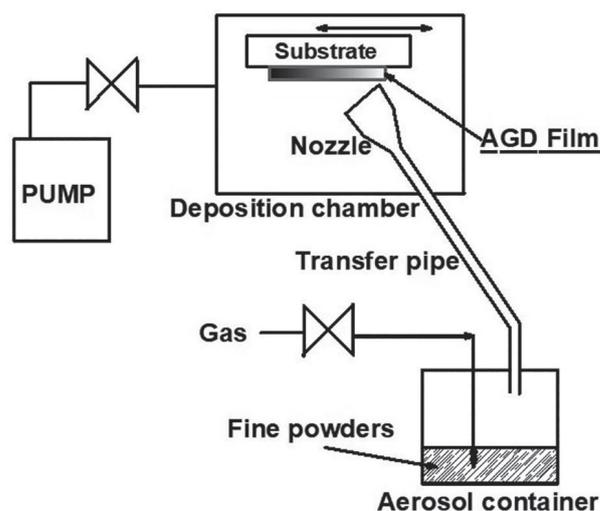


Fig.1 エアロゾル化ガスデポジション AGD 装置の概要図

ンプを除いて特殊な設備は存在しない。エアロゾル化容器（SUS 製上部蓋）、SUS 製搬送管、SUS 製ノズル、Cu 製基板ホルダーおよび SUS 製膜形成室などが設備の構成要素で、それらは全て接地アースされている。

3. AGD 膜形成時におけるプラズマ生成と成膜メカニズム

AGD 装置を組み立てて最初に成膜実験を行う際に、しばしばチャンバー内で強い放電が見られること、さらに長年使用しているチャンバーの内面が放電によるらしい黒色の焼けが観察されることなどは、本装置の製造者である筆者らはよく知っていた。しかし、NEDO の支援を受けて製作された量産型成膜装置（今までの 30mm 幅ノズルよりも大型の 100mm 幅ノズルを装備）において、この放電現象がより鮮明に起こった。この量産装置では、ガス流量を始め aerosol container のサイズが大きくなり、container 内に挿入される原料粉の量も大量となった。そのため原料粉は大量に巻き上げられながら強い静電気を帯びるように

なったのである。そこで、成膜中に、ノズル先端部を注意深く観察したところ安定的に放電が生じていることを発見した。放電現象を観察した際のノズルおよび基板近傍のイラスト構成図を Fig.2 に示す。この放電は Fig.3 b に見られるように青白い光でノズルから基板に向けて発光しており、同時に基板の端で放電していた。原料粉のノズルからの噴射時の堆積進行状況の写真撮影である。写真撮影時の詳細は以下の通りである。Fig.3a の明視野写真では、成膜室に取り付けた窓からライトを照射した時の写真であり、ノズル先端から原料粉が吹き出ている様子が白いライン状に見える。一方 Fig.3b の暗視野写真では、ライト照明を除去し、直接成膜基板を撮影したものである。暗視野写真では、噴射堆積される近傍では、ノズルに向けて円弧状の青白い発光が見られ、さらに噴射堆積地点から 20mm 以上離れた基板のエッジ部分から強い赤紫色の発光がみられる。その色からこの発光は、搬送ガスとして使用している窒素プラズマによるものと考えられた（アル

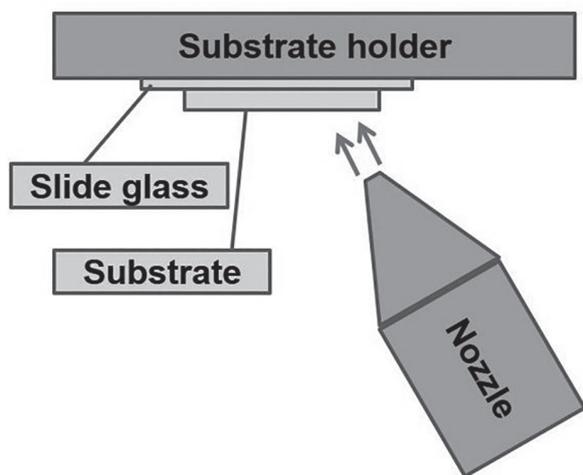


Fig.2 ノズルおよび基板近傍のイラスト図

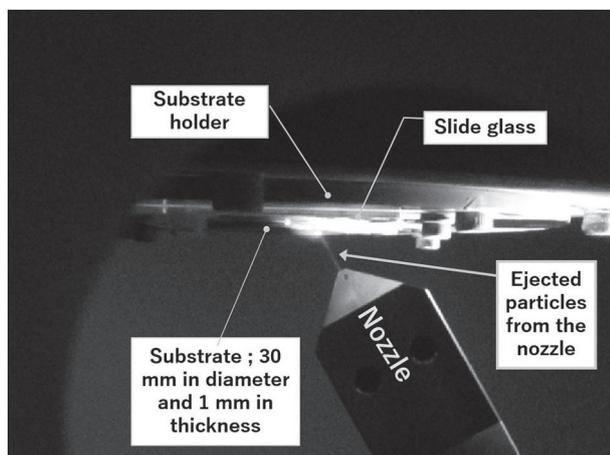


Fig.3a AGD 噴射堆積時の写真 (ライトを付けた明視野写真)

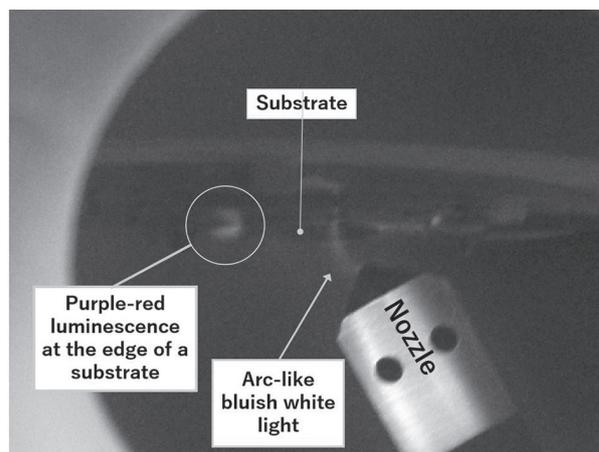


Fig.3b AGD 噴射堆積時の写真 (ライトを消した暗視野写真、放電が目視できる)

ゴンガスを使用した場合には、青白い発光色を呈する)。

では、このプラズマはどのようにして発生するか。パッシェンの法則によれば、放電は放電電圧と放電元と放電先との間の距離によって決まる。放電現象が見られる以上数十万ボルトはかかっていると考えられ、そうすると数 μm で十分に放電する。次に粒子の荷電が正なのか負なのかが問題となる。エアロゾル化容器内では、粉同士の場合と粉と容器 Aerosol container 内壁との衝突によって静電気が発生するが、粉同士の衝突では、片方が正に荷電すると他方には電子が移る。電子をもらった粒子は、大量に衝突してくるガス分子に電子を取られ、最終的にもとの電氣的に中性に戻ると考えられる。また室内壁と衝突した粉は電子を内壁に与えて正に荷電すると考えられる。搬送管及びノズル内壁との衝突でも電子を与えて正に荷電し、最終的に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ものと考えられる。これら正に帯電した粒子が、基板に近づくと基板側から電子が飛び出して放電すると考えられた。すなわち放電条件を満たした途端に、基板側から電子が正に荷電した粒子に向かうが、電子は粒子に衝突するより先に搬送ガス分子と衝突し、その場の雰囲気ガスを電離させ、プラズマ発生を引き起こしてしまうのである。静電荷電された原料粉がガスとともに基板へ噴射され、基板近傍で放電を引き起こす様子を Fig.4 のイラスト図に示す。

ここで、プラズマが生じただけでは、成膜は進まないと考えている。生成した窒素プラズマの陽イオンは激しく原料粉表面を叩き、原料粉分子を叩き出し、そのたたき出された原料の分子、活性種が成膜を推進すると考えている。AGDでは電気陰性度の度合いがマッチングすれば原料セラミックス粉は静電荷電し、それ

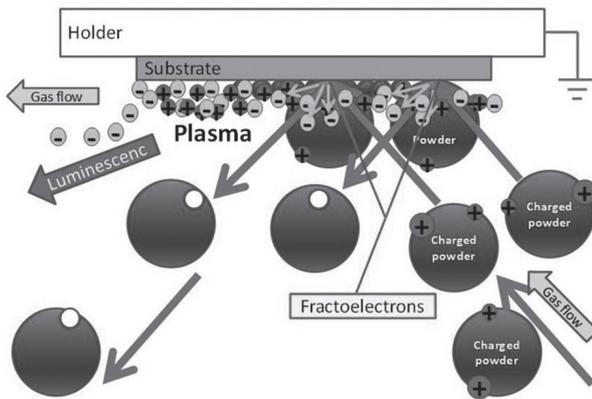


Fig.4 荷電された原料粉が基板近傍で放電を引き起こすイラスト図

がガス搬送され、供給ガス量およびポンプ排気能力のマッチングにより、結果として自己発生的にプラズマが発生するが、その発生したプラズマ中を飛行する粒子の表面をスパッタし、生成する活性種が成膜に寄与すると提唱している。プラズマ場で飛行する粉の表面を窒素ガスの陽イオンが叩き、そのたたき出された原料の分子、つまり活性種が生成され、それらが合体成長した微細ナノ粒子とともに基板へ堆積する成膜イラスト図を Fig.5 に示す。これは通常のスパッタ法における成膜が真空度を良くしてたたき出された粒子の平均自由行程を長くして成膜するのとは比べれば大変な違いである。AGD 法でたたき出された原料分子、活性種は窒素ガスや原料ガスに衝突を繰り返しながら基板に到達していると考えられるからである。ナノ粒子膜の成膜条件もガス中で行われ、その経験からすると AGD 法においても基板までにナノ粒子が形成され、それが基板に到達することで堆積速度を稼いでいるのではないかと考えている。

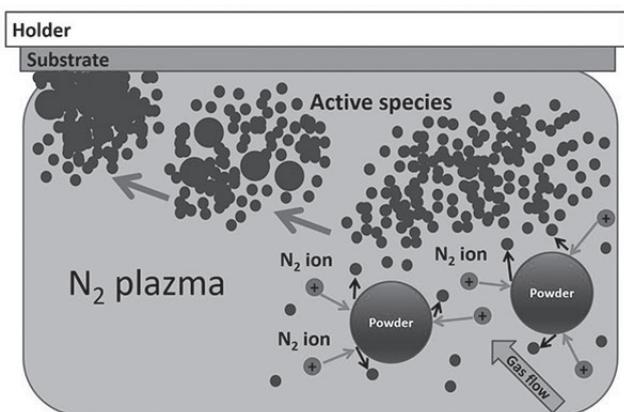


Fig.5 プラズマ場で粉の表面を窒素ガスの陽イオンが叩き、活性種が生成され、合体成長した微細ナノ粒子とともに基板へ堆積する成膜イラスト図

4. ターゲット方式 AGD 装置

従来の AGD 装置を改良し、新たにエアロゾル化ガスデポジション装置（静電誘導プラズマ成膜装置、ターゲット方式エアロゾル化ガスデポジション装置：T-AGD）を開発した。さらに、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（T m-AGD）を追加して成膜したところ、良好な膜質が得られた。新規 T m-AGD はスパッタ法（10nm/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 200Pa 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。

4-1. ターゲット方式 AGD の成膜方法

Fig.6 は、本実験で使用した新型マスク付きターゲット方式 AGD 装置のノズル周りの構成図である。このターゲット式 AGD に 100mm 幅ノズル（開口サイズ 100mmx0.3mm）あるいは 30mm 幅ノズル（開口サイズ 30mmx0.3mm）をセットし、アルミナ膜を形成した。ノズルから噴射された微粒子を一度ターゲット板（角度調節される）に衝突させ、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。ノズルからの噴射粒子が直接基板へ入射することを避ける方法である。成膜は、ターゲット面に沿った矢印 A 方向に活性種が飛来して基板上に成膜される。

また、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、成膜への寄与を終えたその B 方向などの飛来粉をカットする新たなステンレ

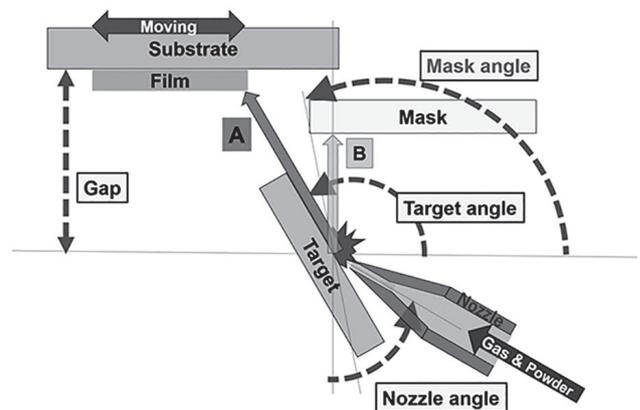


Fig.6 新型マスク付きターゲット方式 AGD 装置のノズル周りの構成図

ス鋼製のマスク板を設置した。その挿入エッジ角度は、99度、90度、81度とした。

100mm幅ノズル使用の場合、巻上げ窒素ガス流量を30L/minから50L/min、搬送窒素ガス流量を10L/minから30L/minとし、エアロゾル化容器圧力がおよそ25kPaとなるように調節した。ノズル入射角度を60度、基板（6”P型Siウエハーおよび150mm角SUS304など）とターゲット間の距離を50mmにセットした。SUS304製のターゲット（30 x 155 x 2mmt）角度は120度、135度とした。ノズルおよびターゲットは固定で、基板駆動距離を100mmとした。その際5mm/sの駆動速度で、30から150往復駆動させ、所望の膜厚を形成させた。成膜室のガス圧力は、約160Paであった。

30mm幅ノズル使用の場合、ノズルを基板（アルミニウムバフ研磨品、50mm角）に対して60度傾けてセットした。ステンレス鋼製のターゲット板（30x80 x 2mmt）は水平方向から105度あるいは120度傾け、基板から45mmの距離でセットした。

アルミナ膜の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φ2mm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200nm成膜した。各アルミ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6mm、手前に6mm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5mm、左に5mmの位置）の電極と基材間に順次電圧を10V刻みで1kV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態顕微鏡を使用した。

4-2. アルミナの成膜速度

100mm幅ノズルを使用して、基材を100mm、50回往復させると100mm角のアルミナ膜が形成できる。厚みは13μmであった。基材駆動速度が5mm/sであり、成膜時間は約17分である。成膜速度を計算すると、750nm/minとなり、スパッタ法に比べて50倍以上の速さとなる。

4-3. マスク板の挿入エッジ角度の効果 [I-V特性]

ターゲット角度105度に一定とし、マスク挿入角度を変えて膜を作製した。作製したアルミナ膜のI-V特性をFig.7 A、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16μmであった。DC1kV印加時のリーク電流は $3.2E^{-10}A$ であり、薄い膜厚においても高い絶縁性能を示した。

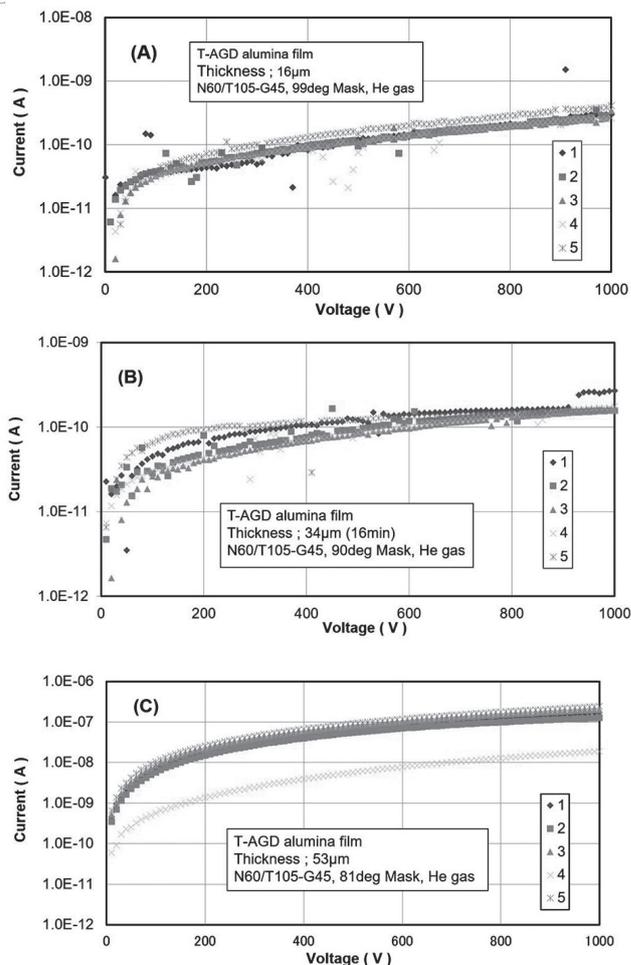


Fig.7 Tm-AGD アルミナ膜のI-V特性 [ターゲット角度105度]
(A) マスク挿入角度99度、(B) マスク挿入角度90度、
(C) マスク挿入角度81度

(B) マスク挿入角度90度のアルミナ膜は膜厚34μmであった。DC1kV印加時のリーク電流は $1.8E^{-10}A$ 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53μmであった。DC1kV印加時のリーク電流は $1.5E^{-7}A$ 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、絶縁性にはマスク挿入角度が重要であることがわかった。

4-4. TEM観察

Fig.8にターゲット方式AGDにより作製したアルミナ膜断面のTEM観察結果を示す。5nmから15nm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様子がわかる。比較のために従来のノズル方式AGDで作製した膜断面のTEM観察結果をFig.9に示す。5nmから15nmのサイズの他に、200nmから300nm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。

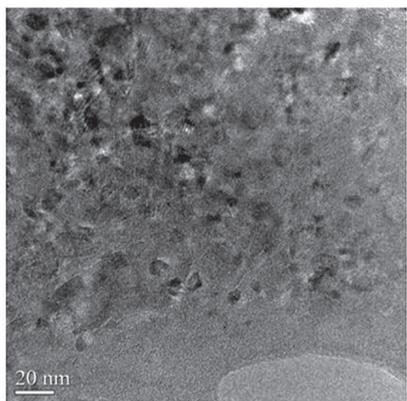


Fig.8 ターゲット方式 AGD により作製したアルミナ膜断面の TEM 像

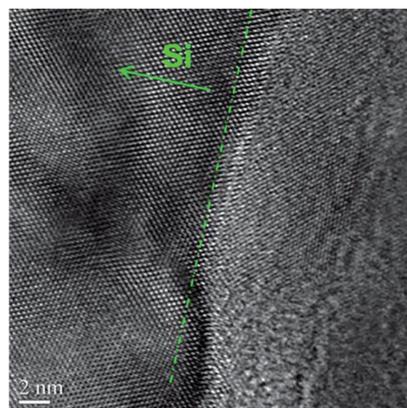


Fig.11 アルミナ膜・Si ウエハー基板の界面の TEM 像

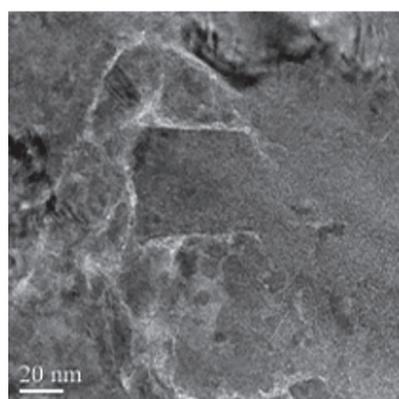


Fig.9 従来のノズル方式 AGD で作製したアルミナ膜断面の TEM 像

Fig.10 にターゲット方式 AGD の場合のアルミナ膜の 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。このナノ粒子間に隙間がない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。また、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、Fig.11 に示すように、アルミナ膜を Si ウエハー基板に付けた界面では、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。

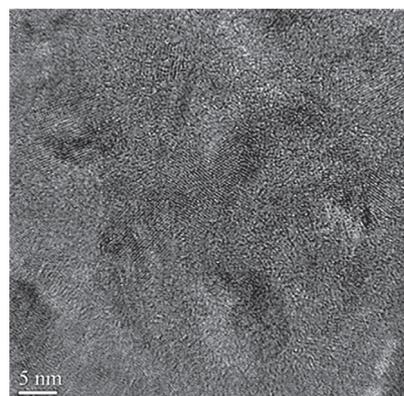


Fig.10 ターゲット方式 AGD で作製したアルミナ膜断面の TEM 拡大像

5. AGD 装置の外観

AGD 装置の一例の外観写真を Fig.12 に示す。基板駆動 100mm 角の仕様である。

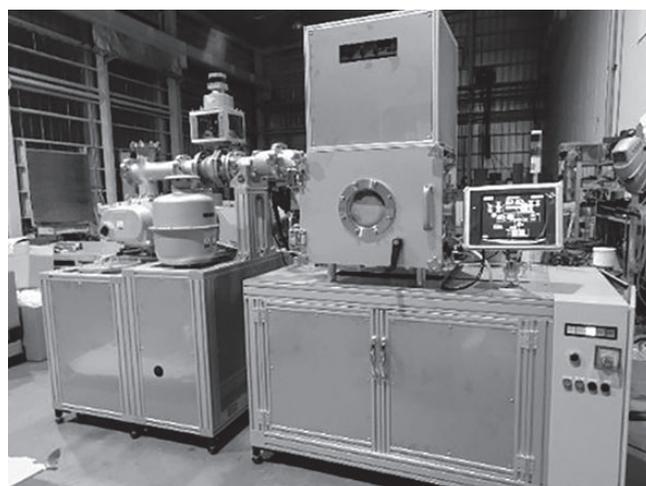


Fig.12 AGD 装置の一例の外観写真

6. まとめ

従来の AGD 装置にターゲット板を装備する改良を行い、静電気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。アルミナ活性微細ナノ粒子が緻密に結合した形成には、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。

また、エアロゾル化ガスデポジション装置では、成膜条件の最適化によりアルミナの成膜速度が750nm/minとなり、スパッタ法に比べて50倍以上の速さとなった。さらに、アルミナ膜のTEM観察では、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に見える物質が隙間なく埋めている様子がわかった。この微細ナノ粒子間に隙間がない構造がリーク電流値の低さを検証しているものと考えられる。

参考文献

- 1) S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe and C. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L910-912.
- 2) Y. Imanaka, N. Hayashi, M. Takenouchi and J. Akedo: J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007) 2789-2795.
- 3) E. Fuchita, E. Tokizaki and 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 and Y. Sakka: J. Ceram. Soc. Jpn., 118 (2010) 948-951.
- 6) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa and Y. Sakka : J. Ceram. Soc. Jpn., 119 (2011) 271-276.
- 7) E. Fuchita, E. Tokizaki and E. Ozawa: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 63(2016) 937-946.
- 8) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa, Y. Sakka and E. Kita: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 64 (2017) 558-562.
- 9) E.Fuchita, H. Tanimoto and Y. Sakka: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 67 (2020) 220-223.