

超微粒子による新しい膜形成法

——ガスデポジション法——

渕田 英嗣* 小田 正明** 林 主税***

1. はじめに

超微粒子はサイズが小さいことから生ずる特異な性質を示す。たとえば、強磁性体では単磁区粒子になり、保磁力が急激に上昇する。また、融点が降下する。それは粒子の表面が活性であることを反映している。さらに超微粒子になると比表面積も増え、触媒としての活性が高まる。粒径がさらに小さくなり5 nmを切ると、その内部の電子のバンド構造にも変化が生ずることが予想され、新たな触媒作用も期待される。以上のことから今までに、触媒、センサー、磁気記録、医薬品、化粧品、顔料等への応用研究が数多く行われてきている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。しかしながら、超微粒子は通常の状態では活性であるため、酸化したり、凝集を起こしやすく、その利用に際しては新しい技術開発が必要であった。

我々は、超微粒子のこのような取扱い上の問題点を克服し、その利用範囲を広げる目的で超微粒子のハンドリング法の開発を行った⁽⁷⁾。この方法は創造科学技術推進制度(ERATO)の超微粒子プロジェクトで考案されたガスデポジション法⁽⁸⁾と呼ばれているものの展開である。当初は生成、収集された超微粒子の評価法としての位置付けでスタートしたものであったが、現在では、超微粒子を利用した完全ドライ法による膜形成法としての地位を築きつつある。この方法は環境保全と省資源の条件を充たすと言う点でもユニークなものである。

ガスデポジション法においては超微粒子を真空度差を利用したガス流に乗せてノズルをとおして基板上に高速で噴射することにより膜形成が行われる。この超微粒子の生成には不活性ガス中で生成された直後の粒子を使う蒸発方式ガスデポ

ジション法⁽⁹⁾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ガスデポジション法とがある⁽¹⁰⁾。

今では蒸発法により数10 μm 幅の回路配線、電極、接点、局所コーティング、ロー材デポ、封止等多く分野での利用が始まっている(図1)。また、エアロゾル法ではBi系微粒子(平均粒径<1 μm)を使い膜形成し、超伝導特性を示す膜が得られている⁽¹⁰⁾。そのほか、PZT 強誘電体膜の形成も行われ、他の方法では得難い特性を示すことが見い出されている⁽¹¹⁾。

ガス中蒸発法では金属をはじめ、酸化物、有機物の超微粒子を生成することも可能で、これらの超微粒子はすべてデポジションの対象となる。また、異種粒子の混合膜を任意の組成組織に作ることもできる。本報では、ガスデポジション法

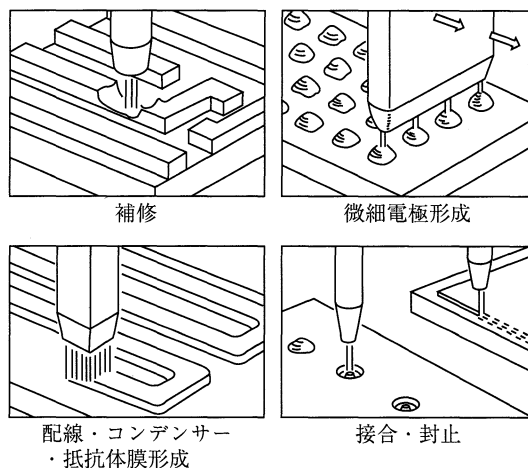


図1 ガスデポジション法の応用分野の例。

* 真空冶金株式会社 UFP 部課長(〒289-12 千葉県山武郡山武町横田516)

** 真空冶金株式会社 UFP 部部长

*** 真空冶金株式会社 会長

New Maskless Film Making Method Using Ultra Fine Particles; Eiji Fuchita, Masaaki Oda, Chikara Hayashi (Vacuum Metallurgical Co., Ltd., Sanbu-machi, Chiba)

Keywords: ultra fine particles, maskless film making method, gas deposition technique, local deposition, adhesion strength, conductivity, fine pattern, valveless shutter system, differential pressure

1994年11月21日受理

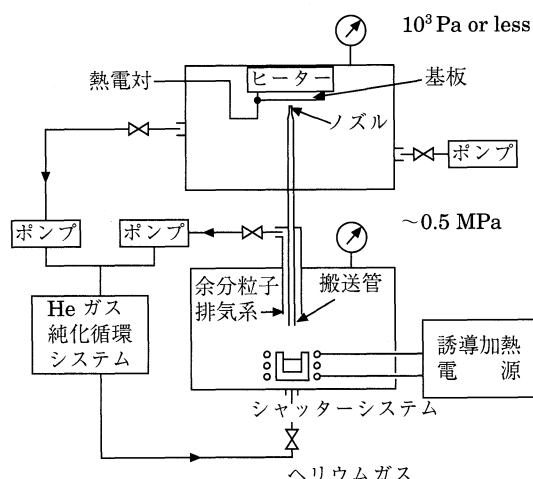


図2 蒸発方式ガスデポジション装置の概要.

の概要を述べるとともに、配線、電極等への応用としての貴金属系材料を中心としたガスデポジション膜について述べる。

2. 蒸発方式ガスデポジション法装置の概要

蒸発方式ガスデポジション法の装置の概要を図2に示す。装置は超微粒子が生成される生成室、膜形成室、その間を連結する搬送管、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、ここで数 100 kPa (数気圧) に加圧されたヘリウムガス中で蒸発された原子はヘリウムガス分子と衝突し、冷却され超微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 100 m/s 以上の速度で吹き出し、基板に衝突し、膜を形成する。膜形成室は 1.3×10^3 Pa 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超微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。清浄な基板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。

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。ガスとしてはヘリウムガスが最も良い。これは、ヘリウムガス中で生成される粒子はそのサイズ分布が小さいこと、また、ヘリウムガスの音速が他の窒素ガス、アルゴンガス等に比べ数倍も大きいため (970 m/s)、超微粒子に大きな慣性速度を与えることができる、という2つの主な理由による。ヘリウムガスは蒸発源の下方から導入され、搬送管を通る排気量に応じた高速流として生成室内に噴出される。ヘリウムは比較的高価であることから中規模以上の装置では、使用されるヘリウムガスを循環し、再使用する。その際、クライオスタード面 (約 30 K に冷却されたパイプ) に不純ガスを含むヘリウムガスを導入し、不純ガスを吸着させることにより、ヘリウムガスの精製を行うことができる。

また、均質な堆積膜を連続して形成するためには、生成粒

子が多数凝集された粒子群 (凝集体) の発生およびその堆積を防止する必要がある。生成粒子はガス搬送過程で、搬送管およびノズル内壁に付着する場合がある。その粒子群がそのまま付着していればよいが、たまたま剥離すると、それが凝集体となり、ノズルを詰まらせたり、膜の密着力を低下させたりし、問題となる。一つの防止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。これは超微粒子の熱泳動と呼ばれる現象を利用するためであり⁽¹²⁾、搬送管内壁近傍にダストフリースペースを作る。実際に用いる場合は搬送管は 573 K 程度の温度に加熱されている。

3. ガスデポジション膜の特徴

(1) 蒸発室の圧力および基板温度による効果

前述のように超微粒子は生成室の圧力と膜形成室との圧力差により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影響について、その一例を図3および図4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ガスデポジション膜の破断面の走査型電子顕微鏡写真 (図3) である。差圧力を 0.013 ~ 0.5 MPa まで変化させることにより膜密度および基板に対する密着力に大きな変化が現われている。まず、13 kPa の小さな差圧力では約 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。(0.3 MPa および 0.5 MPa の結果から明らかのように) 差圧力の増大とともに隙間が無くなり、高密度化されるとともに膜表面も平滑になっている。これらの結果から、差圧力の制御により、ポーラスな膜 (比表面積の大きな成形体や超微粒子サイズの孔のフィルターなどの応用が考えられる) から、高密度な膜 (しかし、粒子性が残っており、いわゆるナノクリスタルである) までの形成が可能となる。基板に対する密着力についても差圧力とともに大きく増大していることがわかる (図4)。さらに、例えば、基板を 473 ~ 523 K に加熱すると密着力の大幅な向上が通常実現できる。

(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5に示す。これは内径 5 mm のカーボンルツボを蒸発源とし、内径 600 μ m 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 1773 K で 0.2 μ m/s であったものが 1973 K では 15 μ m/s と増大している。Ag 膜および Cu 膜の場合 1773 K で 200 μ m/s、また、1723 K で 10 μ m/s とそれぞれ堆積速度が得られている。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。Au 堆積膜の光学顕微鏡写真を図6に示す。

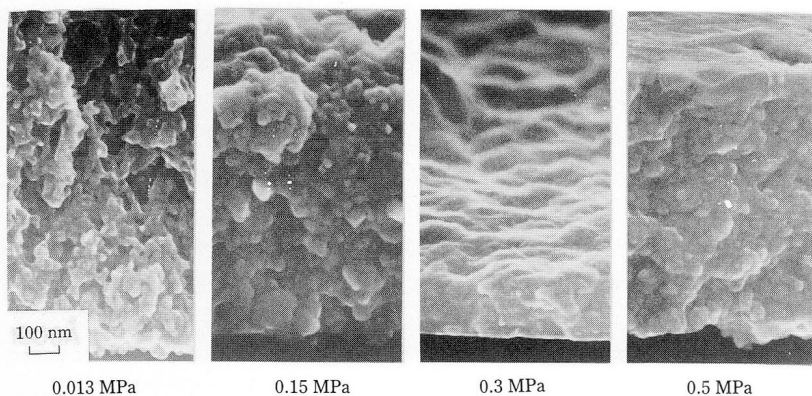


図3 ガスデポジション Ag 膜の断面および表面の走査型電子顕微鏡写真。

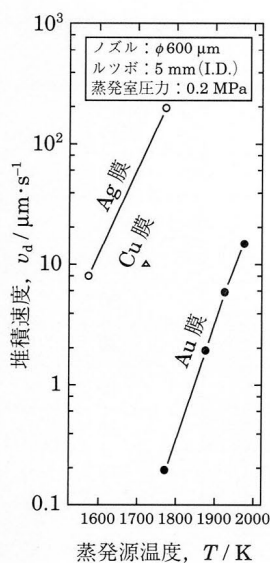


図5 蒸発源温度に対する膜堆積速度の依存性。

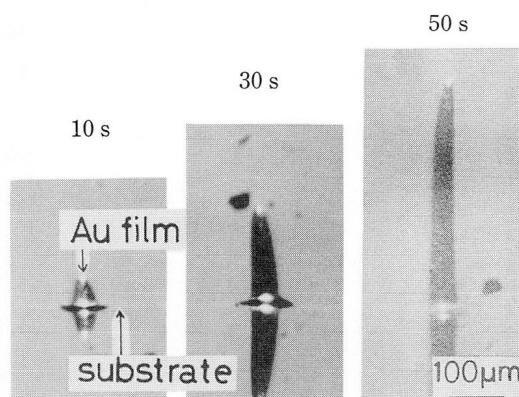


図6 スポット状のガスデポジション Au 膜の光学顕微鏡写真。

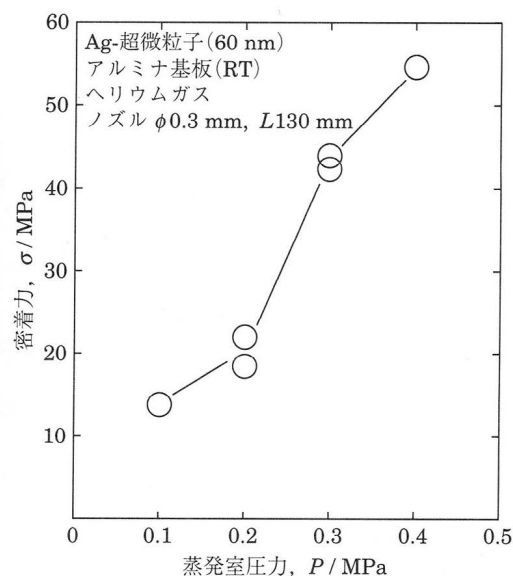


図4 ガスデポジション Ag 膜の Al_2O_3 基板に対する密着力。

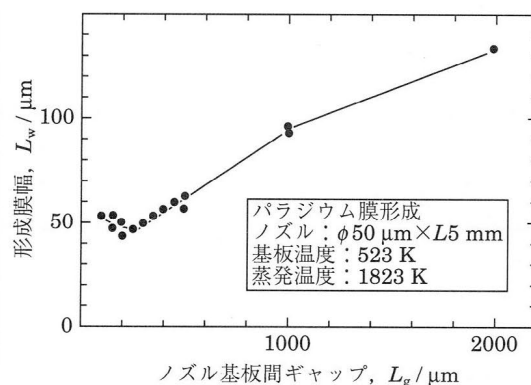


図7 基板とノズル出口間ギャップに対する堆積膜幅の依存性。

(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図7に示す。これは内径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のノズルを使用し、パラジウム膜を堆積した例である。基板、ノズル間ギャップが減少するにしたがって膜幅は減少する。ギャップが約 $200\text{ }\mu\text{m}$ で膜幅は最小の $50\text{ }\mu\text{m}$ 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結果、膜幅が広くなると考えられる。ノズルから出るガス流の基板と平行方向への速度が十分に減速される条件を見積もってみると、ノズル内径を D 、ノズル出口の面積を A 、ノズル基板間ギャップを L 、ノズル基板間でガスが排出される円筒状の側面の面積を S とする。

$$A = \pi D^2 / 4$$

$$S = \pi DL$$

ガスが側面方向に排出される速度がノズル出口速度の $1/10$ 程度になる条件を考えると、 $S = 10A$

$$\pi DL = 10 \times \pi D^2 / 4$$

$$L = 10D / 4 = 2.5D$$

このことから、 L がノズル内径の 2.5 倍程度以上になると側面への噴出速度は十分に減速されることになる。実測値では基板、ノズル間ギャップがノズル内径の 4 倍程度で膜幅は最小となっている。実測値と計算結果のズレは衝撃波の発生の効果を含めて、精密な実験と理論の構成を必要としているが、定性的には上記のように理解できる。

(4) シャッターシステムを使った膜パターン形成

次に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った結果を示す。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

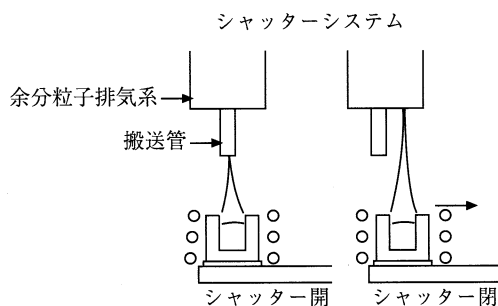


図8 シャッターシステムの動作原理。

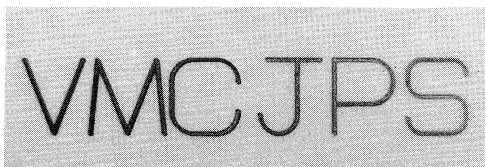


図9 シャッターシステムを動作させ形成されたNi膜パターン。

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30 mm 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(図8)。実際には生成粒子が搬送管に吸い込まれてからノズルで噴射するまで0.1~0.2 s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。上記のようにシャッターシステムを動作させアルミナ基板上に形成されたNi膜のパターンを図9に示す。膜堆積速度10 $\mu\text{m/s}$ の条件で約60 sで形成されたものである。各文字間はシャッターシステムを動作させることにより粒子のデポが完全に中断されていることがわかる。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行っているが、パルプ切り換え方式で起こるような、一次粒子が塊を作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。

(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およびAl膜の基板に対する密着力を表1に示す(差圧力0.2 MPa)。スポット状に形成させた膜(図6のように)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ウエハー上に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。

(6) 電気伝導性

523 Kに加熱したガラス基板上に本方法で成膜されたAu, Ag, Cu, Pd, NiおよびAl膜の比抵抗値を表2に示す(差圧力

0.2 MPa)。いずれの膜の結果も単結晶材の抵抗値の1.2倍~2.4倍程度の低い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、差圧力を減少させたり、音速の遅いアルゴンガスなどを使用することにより、抵抗値、また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(図10)。323 K 95%RHの環境下で950 ks(11 d)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。

表1 基板温度を変えて形成した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 (K)	密着力 (MPa)
Au	ニ ッ ケ ル	423	20
		473	200
		523	220
Ag	ア ル ミ ナ	303	20
		473	30
		673	40
Cu	ア ル ミ ナ	523	20
Pd	ポリイミド	523	40
Ni	パラジウム	573	80
	ア ル ミ ナ	573	60
	ポリイミド	573	20
Al	ニ ッ ケ ル	523	20
	シ リ コ ン	523	20
	ポリイミド	523	20
	ガ ラ ス	523	20
	ア ル ミ ナ	523	20

表2 各種ガスデポジション膜の比抵抗値。

	JPS膜の比抵抗値 <A>(10 ⁻⁸ $\Omega \cdot \text{m}$)	単結晶(293 K) (10 ⁻⁸ $\Omega \cdot \text{m}$)	<A>/
Au	2.6	2.20	1.2
Ag	2.1	1.61	1.3
Al	3.6	2.66	1.4
Cu	2.7	1.70	1.6
Ni	16	7.04	2.3
Pd	25	10.55	2.4

基板温度：523 K

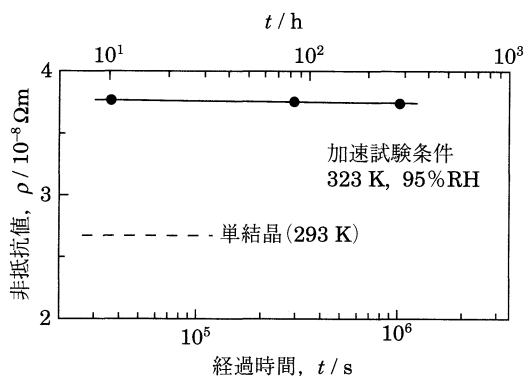


図10 ガスデポジション Al 膜の比抵抗値の経時変化.

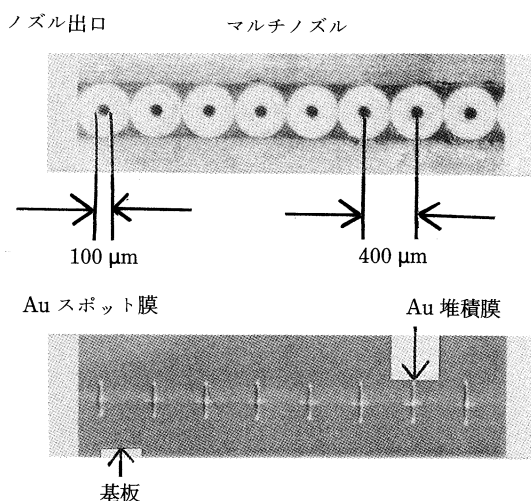


図11 50本の穴を持つマルチノズルを使用して形成したスポット状 Au 膜の光学顕微鏡写真.

(7) マルチノズルを使用した膜形成

膜形成処理スピードを上げる目的で、マルチノズルによる成膜を行った。50本の穴を持つマルチノズルを使用して形成した Au スポット膜の光学顕微鏡写真を図11に示す。膜堆積速度 $8 \mu\text{m/s}$ で形成されたものである。個々のスポット膜の高さに若干の不均在りがあるが、これは各穴の径が少しずつ異なり、穴におけるガス流量が少しずつ異なるために生じているものと考えられる。またこのマルチノズルは10 ks 程度使用すると搬送経路で粒子の凝集の発生が顕著となり、ノズルに粉づまりを生ずるようになった。搬送管からマルチノズルの各穴への分岐流路の設計および各穴の内面平滑度を上げることによりこれらの問題点が改善されるものと思われる。

4. 配線回路の補修

(1) 補修法

スーパーコンピュータ用の高価な基板回路の断線箇所の補修についての例を示す。ガラス基板に $10 \mu\text{m}$ 厚のポリイミド膜が接着された表面に約 $50 \mu\text{m}$ 幅の金導体配線が形成されている。この配線の一部をレーザー光により溶かし切断

させ、この部分をガスデポジション法により補修接続した。ガスデポジション膜形成条件として内径 $50 \mu\text{m}$ のノズルを使用し、蒸発圧力を 0.2 MPa に設定し、基板温度を変えて Pd 膜により補修を行った。

(2) 補修膜の評価

表3に各基板温度に対する補修部のポリイミド基板に対する密着力を示す。各温度において $34 \sim 40 \text{ MPa}$ の値を示し、これはポリイミド-ガラス界面における剝離モードで破壊されており、十分な密着力を示している。

次に補修部の電気抵抗値について図12に示す。抵抗値は $0.3 \sim 0.8 \Omega$ で、抵抗率にして $5 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ となり、十分低い値を示している。この補修部の熱ストレス安定性を見るために室温から $623 \text{ K} \cdot 10.8 \text{ ks}$ (3 h) を1サイクルとした熱サイクルによる抵抗値変化を測定した。25サイクルテストの結果、5箇所についてはほとんど変化せず3箇所では抵抗値の大幅な上昇が認められたが、補修法としての目処が得られた。

5. ガスデポジション膜の利用分野

以上のように、ガスデポジション膜は多様な特徴を備えているため、多くの利用法が考えられる。このシステムによる成膜方法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、前述の配線回路の断線部の補修では、幅 $50 \mu\text{m}$ 、長さ $100 \mu\text{m}$ 程度の断線に対して約10 s間で補修可能であり、比抵抗値も十分低いものが得られた。最近、プラズ

表3 ポリイミド基板上的補修部の密着力。
密着力(ポリイミドコーティングガラス)

基板温度 (K)	密着力(MPa) (ポリイミド上)	基板温度 (K)	密着力(MPa) (ポリイミド上)
473	37.8	423	32.8
	40.2		20.0
	43.0		24.6
	40.2		28.9
	81.2		57.6
	59.7		31.6
	59.3		56.7
	29.4		32.8
	21.6		平均34.5(最大, 最小値を除く)
	6.8		
	27.3		
	平均40.5(最大, 最小値を除く)		

※ 膜の破壊はすべてポリイミド-ガラス界面において生じていた。

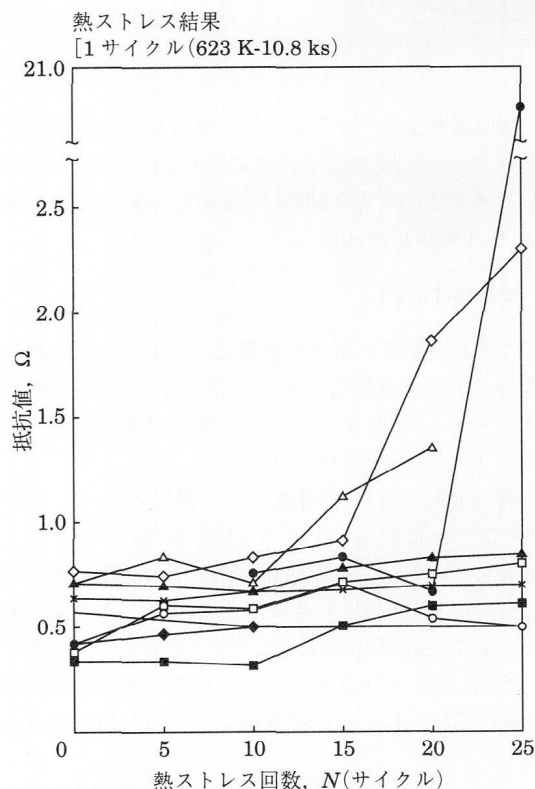


図12 補修部の電気抵抗値.

マディスプレイの電極欠陥部補修への適用にも注目されている.

また, 本方法は完全なドライプロセスにより, マスクレスで1工程で高速にパターン膜形成が行える. 現在, エレクトロニクス業界で一般的に行われている導電体, 抵抗体, 誘電体等の膜形成には蒸着法, スパッタリング法, メッキ法, スクリーン印刷法などが一般的であるが, パターン形成には数工程を要することが多い. この中で線幅 $20\ \mu\text{m}$ 程度までのものについては工程の簡略化, 節資源という意味で本方法は大変有効となる. 利用分野の例を挙げると, ①半導体関連の検査装置用のパンプ(突起状電極)の形成(図13), ②チップコンデンサー, チップ抵抗体およびチップ集積回路部品の外部電極の形成(ハンダ付けのための Ag あるいは Ni 膜形成), ③IC の配線回路形成にあたり, Si 基板表面の Au パッド(ターミナル)から基板端面(側面)を通して Au ラインを形成し, さらに裏面のパッドにも Au ラインを形成する(図14, IC チップを回転させながら膜形成させる), IC チップの高密度実装技術および多層構造の IC 実装にも利用できる.

これ以外にも, ガスデポジション法は国内および海外で話題となっているナノコンポジット材料⁽¹³⁾の安価な形成法としても使われており, さらに, 二元系混合材料や傾斜組成機能材料の形成にも使われている.

文 献

(1) 野田道雄, 篠田純雄, 斎藤泰和: 日本化学会誌, (1984),

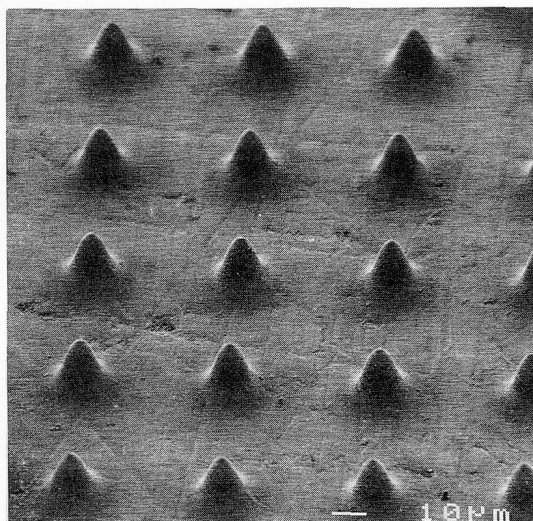


図13 Au パンプの走査型電子顕微鏡写真.

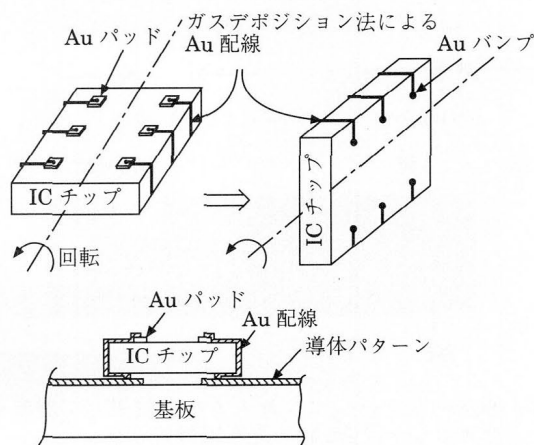


図14 IC チップの高密度実装のための配線回路形成方法.

- 1017.
- (2) H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe: J. Appl. Physics, **53**(1982), 4448.
- (3) 小田正明, 田崎 明: 固体物理別冊特集号, 超微粒子, (1984), 103.
- (4) 豊玉英樹: コロイドおよび界面化学討論会要旨集, (1986).
- (5) 豊玉英樹: 機能材料, **7**(6)(1987), 44.
- (6) 貫井義昭, 瀬戸口和宏, 小田正明, 北村孝司: 電子写真学会誌, **30**, No. 1(1991), 30.
- (7) 賀集誠一郎: 創造科学技術推進事業, 林超微粒子プロジェクト, 1984研究報告会講演要旨, (1984), 11.
- (8) 林 主税: 応用物理, **54**(1985), 687.
- (9) E. Fuchita, K. Setoguchi, I. Katsu, R. Mizutani and M. Oda: Proceedings of the 8th International Microelectronics Conference(IMC 94), Omiya, Japan, April 20-22, (1994).
- (10) S. Kashu, Y. Matsuzaki, M. Kaito, M. Toyokawa, K. Hatanaka and C. Hayashi: Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity(ISS 89), Tsukuba, Japan, November 14-17, (1989).
- (11) 賀集誠一郎, 野沢義晴: 新素材, **5**, 9, (1994), 68.
- (12) 高橋幹二: 基礎エレクトロニクス, 養賢堂出版, (1972), 35.
- (13) H. Gleiter: Nano Structured Materials, **1**, No. 1(1992), 1.