

2017年9月26日

(有) 湊田ナノ技研

湊田英嗣

補足説明：静電誘導プラズマ場中セラミックスの常温・高速成膜技術

第43回（平成29年度）発明大賞応募案件である「静電誘導プラズマ場中セラミックスの常温・高速成膜技術」における当社の発明に関する業績を記す前に、いかにしてこの技術が開発されるに至ったのかについて、簡単に述べる。

1) AGD法の発明までの経緯

本技術は、ナノ粒子を利用した膜形成技術に端を発している。すなわち、当社社長湊田が所属した真空冶金（株）は1970年代からナノ粒子製造技術の研究開発を開始し、1980年前後からナノ粒子による成膜技術の研究開発を加え、ナノ粒子単独の応用開発とともに、ナノ粒子を用いた成膜技術や配線技術の開発を行った。真空冶金ではこの成膜技術をガスデポジション法（GD法）と呼称した。このナノ粒子による成膜技術を実用化する上で重要になったのは、ナノ粒子の大量生産技術の開発と粒径制御技術であったが、それに加えて予め大量に製造されたナノ粒子を通常の粉体のように扱う必要上、ナノ粒子の安定化処理が必須となっていた。そこで、化学的に極めて活性なナノ粒子を大気中で安全に利用できるようにする安定化処理法として、徐酸化処理法が開発された。この方法によって安定化されたナノ粒子を大量に貯蔵しておき、これを原料貯蔵タンクに挿入し、ガス流を吹き込んでエアロゾル化して成膜する技術が開発されたのである。そして安定化したナノ粒子をエアロゾル化するというので、後にこの技術をGD法にならってAGD法としたのであった。従って徐酸化処理したナノ粒子を扱っていた当時におけるAGD法の成膜のメカニズムは、あくまでもナノ粒子の表面活性の利用すなわちナノ粒子の融点低下の利用であった。ちなみに湊田はその当時から、開発に携わっており、その技術進歩にも貢献した。また当社技術顧問の小澤も、AGD法開発の直前にERATOの研究者として真空冶金に派遣されており、そうした技術の進展を目の当たりにしていた。AGD法がセラミックス粉の室温成膜技術として完全に意識され出したのは、高温超伝導材料が開発され、世界的なブームが起きた頃である。すなわち高温超伝導材料が世間を賑わした1986年当時、真空冶金では湊田、上司の賀集誠一郎をはじめとする関係者らが、PZTやチタン酸バリウムの成膜について研究していたが、翌年の1987年に、超伝導材料粉についてもAGD法による成膜を試みたのである。その結果、見事、室温での超伝導膜の成膜に成功したのだった。真空冶金はこれを直ちに特許化した。こうして真空冶金は、ナノ粒子の利用だけでなく通常のセラミックス粉による成膜技術としての「AGD法による膜形成技術」開発に自信を深めていった。そして1996年に、現在のAISTに所属していた明渡氏にこの装置を、国際入札を経て納入した。明渡氏は、

微粒性を意識して 0.5 ミクロン前後の粉を原料粉として用い、本方法における最適な粒径の粉として研究を重ね、同時に彼らは、この技術をエアロゾルデポジション法（AD 法）と命名、以後今日まで電子デバイス用の圧電素子等の膜特性を中心に精力的に研究を行っている。また、セラミックスが室温で成膜できる理由についてはナノ粒子性によるのではなく、ノズルから吹き出た高速原料粉の基板上における塑性変形によると主張している。その結果真空冶金と AIST グループでは、装置的には同様と考えられるにもかかわらず、その名称を AGD 法あるいは AD 法というように異なる名称で呼んでいるばかりでなく、生成のメカニズムでも「ナノ粒子性による」とする考え方と「粒子の塑性変形による」とする考え方に分かれて、あたかも異なる技術であるかのように扱われてきた。こうした状況の下で、2004 年に当社は関連特許を譲渡受けした上で真空冶金から独立し、本格的に本技術の改良を開始したのである。

2) 発明の業績

淵田らが AGD 法における発明にいかなる形で寄与したかについては次のように言うことができる。まず第 1 点は、淵田が AGD 法それ自体の開発者の一人であることである。第 2 点は、これまで成膜が難しかったジルコニウム粉を用いて、その成膜の条件の検討を行い、数ミクロン粒径という大きな粒径でかつ比表面積が $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 前後の場合のみが成膜できることを突き止め、この条件から外れた場合には単なる原料粉の堆積物となり、実用に耐えないことを示した。このことは、従来のナノ粒子性によるとする真空冶金的考え方を完全否定したばかりでなく、AIST グループの粒子塑性変形説をも疑わせるものだった。このジルコニア膜の成膜条件を見出す過程で、本 3 件目に挙げた YSZ の発明となった。さらに、生成したジルコニア膜が高温相と室温相の混合相であることを示した。これによって AGD 膜が原料粒子の塑性変形によるとする AIST グループの説も完全に否定された。そして第 3 点において、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ガス化されノズルから吹き出る過程で粒子に発生した静電気の放電に起因する基板上におけるプラズマの発生（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）による一種のスパッタ現象によることを、プラズマ発光の直接観察によって示したことである。その間、淵田らは、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ており、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、300mm 角基板上に成膜可能な装置を開発した。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のである。このプラズマ発光の観察から、本 1 件目の荷電粒子が誘導する室温成膜メカニズムの発明となった。

第 4 点は、淵田ナノ技研では、静電気誘導の最適化に向けた装置改造を行った結果、本 2 件目に挙げた発明となったことである。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（原子、分子および微細ナノ粒子）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。原料粉を基板へ直接噴射させることを極力避けることにより、成膜内への原料粉の巻き込みが減少し、緻密なナノ構造体が形成でき、電気絶縁性、ガスバリアなどに優れた膜形成が可能となる。

3) 発明の要約

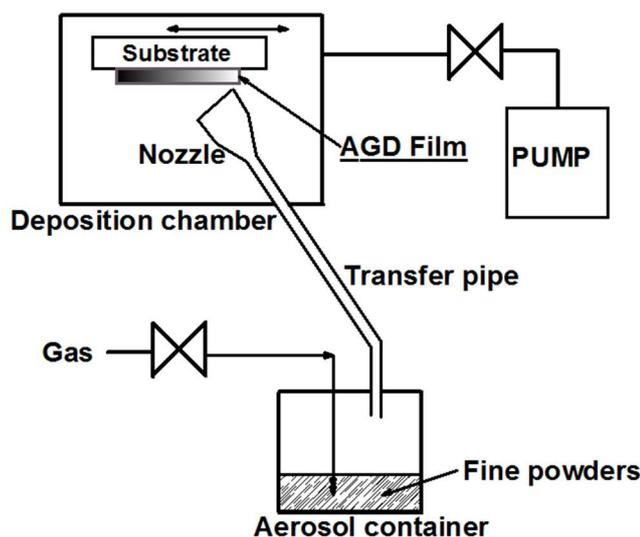
涿田ナノ技研は創設当初、材料としてはアルミナ、ジルコニアなどを利用して AGD 成膜を開始した。特にジルコニア膜には多くの応用分野があるにもかかわらず、ジルコニア粉を用いた AGD 成膜に関する論文はほとんどなかった。ただ、2 件の特許出願が公開されていた。その特許において用いられていたジルコニア粉の粒径は $0.5\mu\text{m}$ 程度であり、それによって緻密膜が形成できると記述されていた。そこでその記載通りに成膜を試みたのだが、緻密膜は形成されず、擦れば脆く剥がれる圧粉体しかできなかった。そのため、実用性における有用性を考慮して、ジルコニア粉による成膜の研究開発を開始したのである。

3-1) AGD 成膜に適したジルコニア粉の決定

最初の成果は、2010 年になされたジルコニア粉で最適成膜粉サイズが数ミクロンという結果を得たことである。これはいわば通常の粉でも成膜できることを意味していた。その詳細は以下の通りである。

(1) AGD 成膜装置の概要

右図は、ガス搬送された微粒子のノズル噴射による膜形成装置の概要である。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堆積される。この装置には、真空ポ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。



(2) 成膜実験の概要

実験に際しては、用いる粉体の特性が大きく影響すると考え、できるだけ多くのジルコニウム粉を用意した。すなわち、市販品で粒子サイズおよび比表面積の異なる、湿式化学反応製法で作製されたジルコニア粉および乾式電融・粉砕製法で作製したジルコニア粉である。成膜されたジルコニア膜は、主にX線回折を用いて評価した。

(3) 用いたジルコニア粉

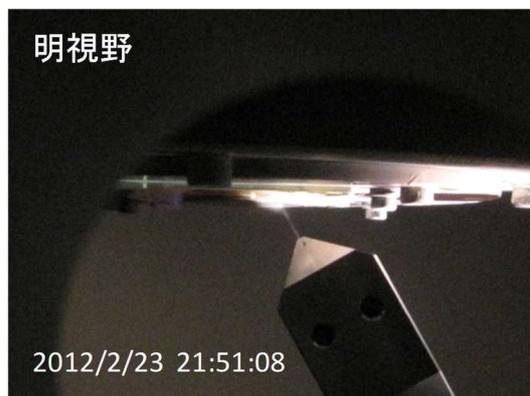
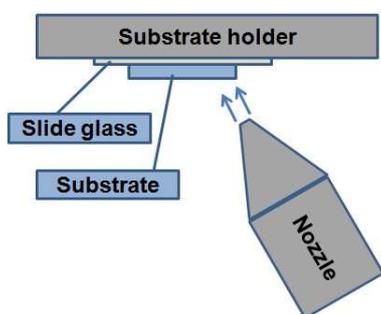
使用した湿式粉は、第一稀元素化学工業製のジルコニア粉で、平均粒子径

が $0.47\mu\text{m}$ ～ $7.3\mu\text{m}$ の範囲にあり、比表面積は $4.4\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $82.7\text{ m}^2/\text{g}$ 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 $0.73\mu\text{m}$ ～ $10.2\mu\text{m}$ にあり、比表面積は $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $6.1\text{ m}^2/\text{g}$ のもので、異なるスペックの 5 種類の原料粉であった。表は、用いた粉体のスペックと成膜できたかどうかを good あるいは Green compact などとまとめて記したものである。これらの原料粉は、はじめに脱気用加熱炉を用いて、同一の乾燥度になるようにした。粒径 $2.7\mu\text{m}$ 、比表面積 $6.5\text{ m}^2/\text{g}$ と粒径 $3.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $6.1\text{ m}^2/\text{g}$ のジルコニア粉を使用した場合、膜厚が $5\mu\text{m}$ から $24\mu\text{m}$ までの白色透明系の緻密な膜を形成することが出来た。次に平均粒子径を $2.1\mu\text{m}$ および $2.2\mu\text{m}$ 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、 $5.1\text{ m}^2/\text{g}$ から $26.1\text{ m}^2/\text{g}$ の中で、比表面積 $5.1\text{ m}^2/\text{g}$ 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、微細粉（粒径 $0.47\mu\text{m}$ および $0.58\mu\text{m}$ 、比表面積 $21.6\text{ m}^2/\text{g}$ および $82.7\text{ m}^2/\text{g}$ ）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、大きな粒子径 $7.3\mu\text{m}$ （比表面積 $9.3\text{ m}^2/\text{g}$ ）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。以上の結果から、数ミクロンの粒子径で数 m^2/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解った。

乾式のジルコニウムでは、平均粒子径が、 $0.73\mu\text{m}$ 、 $1.12\mu\text{m}$ 、 $2.9\mu\text{m}$ 、 $7.4\mu\text{m}$ および $10.2\mu\text{m}$ の 5 種類の電融製法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。膜厚は $6\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ までの膜である。イットリア安定化ジルコニア粉についても同様のデータ取りがなされている。

No.	Characteristics of powders		Results of film fabrication	Remark		
	Mean particle size D_{50} (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Quality of film	Zirconia Powder		
1	0.47	21.6	Green compact	Wet type	Green compact	
2	0.58	82.7	Green compact		⇒圧粉体	
3	2.2	5.1	Good		⇒付着力なし	
4	2.1	7.1	Peeled off partially			
5	2.1	13	Green compact		Good	
6	2.2	22	Green compact		⇒緻密膜	
7	2.1	26.1	Green compact		⇒ピンセットで擦っても剥がれない	
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		Dry type	
13	1.12	4.7	Good			
14	2.9	2.7	Good			
15	7.4	1.6	Good			
16	10.2	1.5	Good			

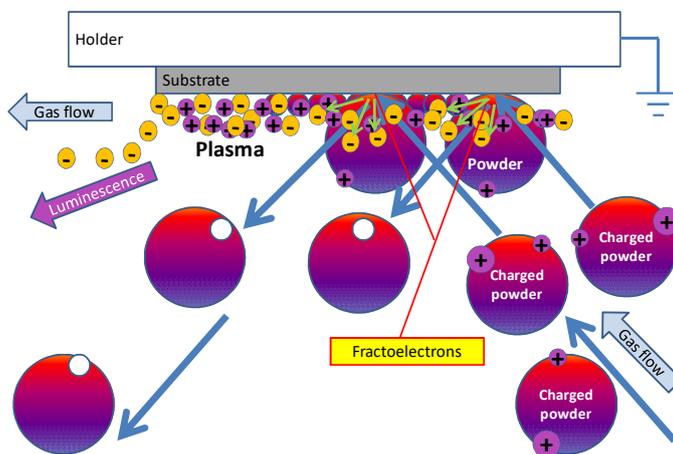
3-2) AGD 膜形成時におけるプラズマ生成と成膜メカニズム



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、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湊田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。この放電は写真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。写真撮影時の詳細は以下の通りである。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。(a) 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線で見える。一方 (b) 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、窒素プラズマによるものと考えられた (アル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



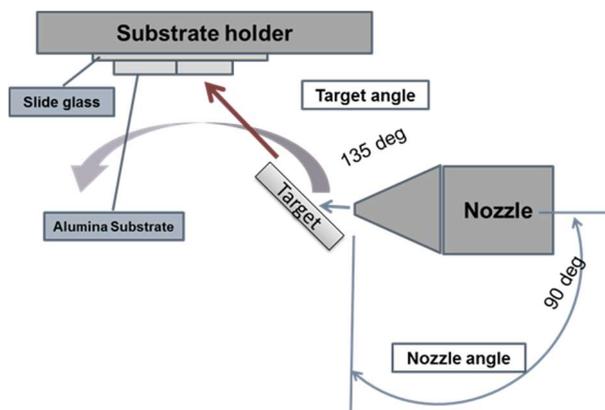
した途端に、基板側から電子が正に荷電した粒子に向かうが、電子は粒子に衝突するより先に搬送ガス分子と衝突し、搬送ガスを電離させ、プラズマ発生を引き起こしてしまうのである。生成した窒素プラズマの陽イオンは激しく原料粉表面を叩き、原料粉分子を叩き出し、そのたたき出された原料の分子が成膜を推進すると考えられるのだ。これは通常のスパッタ法における成膜が真空度を良くしてたたき出された粒子の平均自由行程を長くして成膜するのとは比べれば大変な違いである。AGD法でたたき出された原料分子は窒素ガスや原料ガスに衝突を繰り返しながら基板に到達していると考えられるからである。ナノ粒子膜の成膜条件もガス中で行われ、その経験からすると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。

3-3) 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（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压電源も不要である。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。

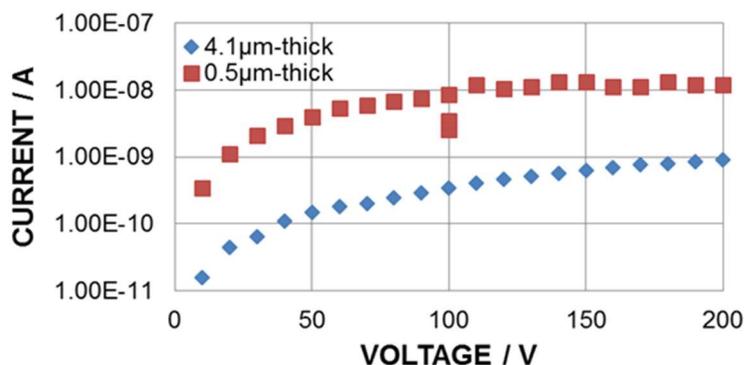
3.3.1 30 mm幅ノズル使用のターゲット方式 AGD の実験方法

右図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 20L/min とし、ノズル（開口 30mmx0.3mm）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（20x70 x 2mm）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、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 30kPa, 250Pa 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 μ m 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。



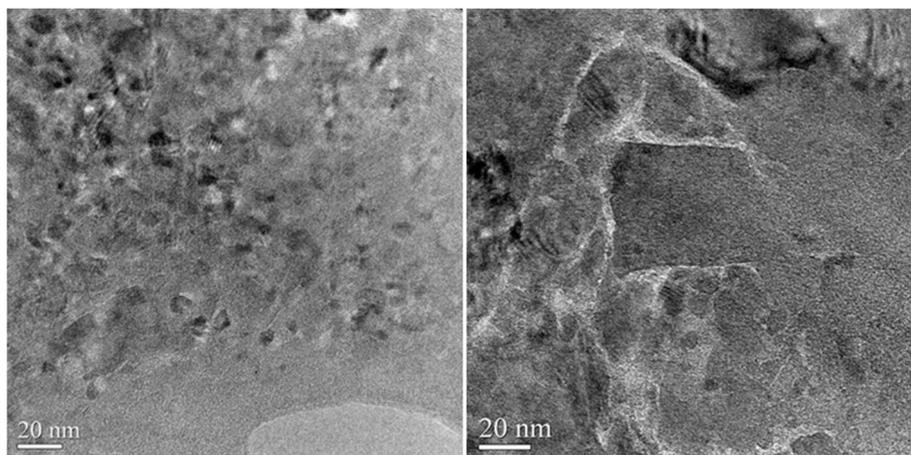
3.3.2.1 絶縁破壊電界強度

右図にターゲット角度 150 度の場合の I-V 特性を示す。作製した①膜厚 4 μ m および②周辺の膜厚 0.5 μ m のアルミナ膜は、200V 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 500kV/cm 以上、② 3.7MV/cm 以上と推定される。



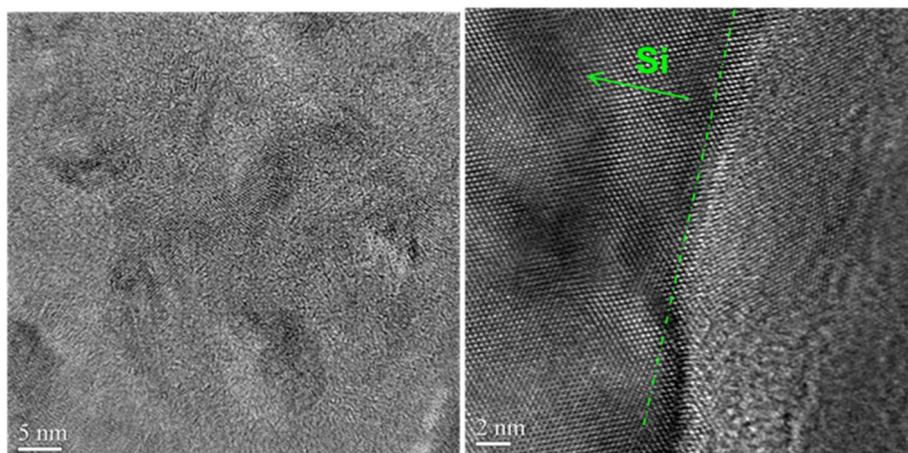
3.3.2.2 TEM 観察

下左図にターゲット角度 150 度の場合のアルミナ断面の TEM 観察結果を示す。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。従来（比較のためノズル方式と呼ぶ）の AGD 膜断面の TEM 観察結果を右図に示



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。

右左図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。(上右図に示す)

4) まとめ

エアロゾル化ガスデポジション(AGD)法において、(1)ジルコニア膜形成課程で、ジルコニア粉を原料とした場合最適粉体粒径が数ミクロンであり、ナノ粒子性によるものではないことを示した。(2) プラズマの発生を観察し、これが原料粉の静電気に起因することを提案し、その放電により発生したプラズマ中におけるスパッタ現象が成膜の原因であるという新たなメカニズムを提案した。(3) 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)を発明した。この装置を用いてアルミナ膜を形成し、その絶縁特性がバルク体を超えること、そしてスパッタ法(10nm/min の成膜速度)に比べて、成膜速度が一桁以上速くでき、かつ結晶質の膜が常温成膜でできることを示した。

最後に、常温成膜の膜形成機構が新たに提唱でき、すでに学会活動などを通じて、エアロゾル化ガスデポジション装置を利用している多くの研究者からは、成膜中のプラズマ発光が確かに確認できたとの情報を得ている。室温成膜のメカニズムを静電気によるプラズマの発生とそれによるスパッタ現象とした考えは、高い技術の裏付けと豊富なナノ粒子の知識によるものであった。さらに、ジルコニア原料粉の性状に関する AGD 関連のアメリカへの特許請求では、10 個の請求項目全てが申請内容のままいち早く承認され、イットリア安定化ジルコニア粉を含めた AGD 成膜に関して特許化された。国内 3 件、続いてジルコニア成膜に関する韓国、中国での特許出願も権利化された。さらに、荷電粒子の飛来による常温成膜方法(AGD)のアメリカ出願の特許権がいち早く許可され、韓国に続き、国内

でも権利化された。最近のターゲット方式 AGD に関して、韓国でいち早く権利化され、中国そして米国で権利化の手続きが進んでいるとの連絡を受けている。我々の研究成果の新規性が証明されたものと考えている。

以上