

平成 28 年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「高い絶縁破壊電界強度を持った
ナノ構造セラミックス成膜技術の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成 29 年 3 月

担当局	関東経済産業局
補助事業者	株式会社つくば研究支援センター

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	3
1-2	研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	10
1-3	成果概要	11
1-4	当該研究開発の連絡窓口	14

第2章 本論

2-1	高い絶縁性を持つナノ構造アルミナ膜の成膜方法について	15
2-2	用いた原料粉	16
2-3	特性評価	16
2-4	エアロゾル化ガスデポジション(AGD)の成膜メカニズム	16
2-5	T-AGDによるアルミナ成膜およびその評価結果	20

最終章	全体総括	45
-----	------	----

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

I. 研究開発の概要

薄膜電子デバイスの実用化にあたり、被覆膜の絶縁性を高めることは積層デバイス設計上重要な開発項目であり、薄くて高い絶縁破壊電界強度の被覆膜の形成が切望されている。今回取り上げたアルミナは絶縁特性と low-k を兼ね備えた成膜材料で、そのバルクの絶縁破壊電界強度は、100～160kV/cm である。微細薄膜デバイス製造などに対応するために、アルミナ絶縁膜（10μm以下の厚み）の特性として3kVの耐電圧が必要となっている。その切望される絶縁破壊電界強度はバルク体の約20倍の3MV/cmが必要である。微細なセラミックス・ナノ粒子が緻密に結合した構造は、多くの結合界面が増えることよりバルク体よりも絶縁抵抗が理論的に高くなると言われている。バルク体よりも高い絶縁破壊電界強度を得るためには、ナノ粒子構造が残存し、そのナノ粒子が緻密に結合した被覆膜の形成が必要である。またナノ粒子性を残存するためにもその成膜プロセスは低温化が必須である。

そこで、洸田ナノ技研が保有する常温成膜のエアロゾル化ガスデポジション（以下 AGD という）成膜技術を取り上げた。従来 AGD は、表 1 に示すように成膜速度が速く、要求される密着力が

あり構造材料などの成膜に十二分に利用できるが、大きな粒子の巻き込み堆積があり、ナノ粒子が緻密に結合した構造の膜形成技術に

更なる開発が必要であった。ノズルから基板への直接噴射において、大きな粉が巻き込まないように原料粉の質（微細化、孤立分散性など）をさらに最適化させ、絶縁性能の向上を図る試みも考えられるが、更なる微細な粒子の使用においても凝集した集合体である原料粉の

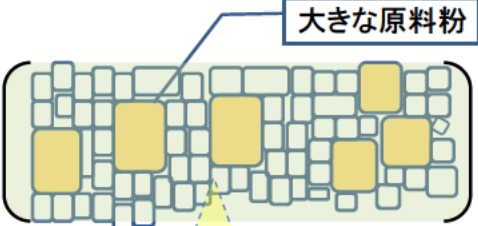
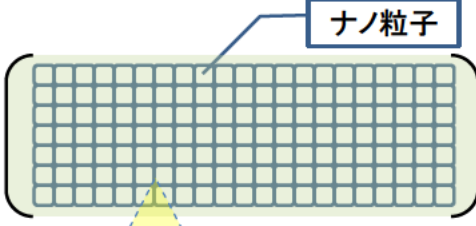
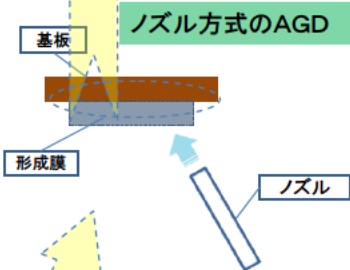
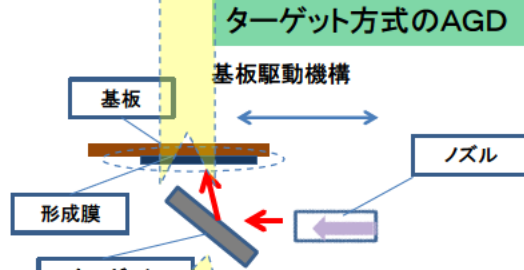
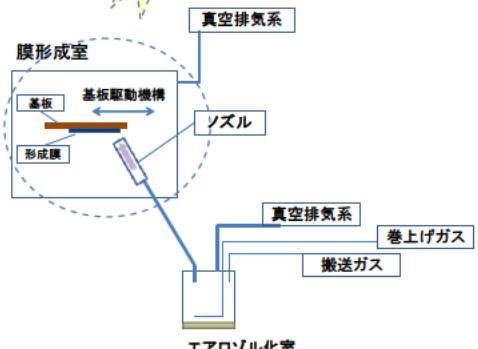
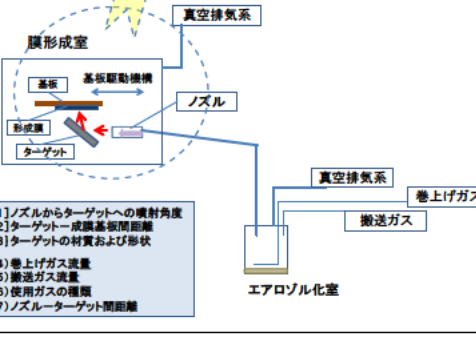
表1 成膜方法の異なるアルミナ膜の絶縁破壊電界強度などの比較				
	新規AGD	従来AGD	スパッタ	CVD
絶縁破壊電界強度 (バルク体：100～160 kV/cm)	3MV/cm (膜厚0.5μm)	<100kV/cm バラツキ大きい (膜厚10μm)	3MV/cm (膜厚1μm)	7MV/cm (膜厚130nm)
成膜基材温度	常温	常温	常温	250℃
成膜レート	200nm/min.	1000nm/min.	10nm/min.	10nm/min.
成膜時の圧力	250pa	～200Pa	0.5pa	50pa
使用ガス種 ガス流量	N2 8 L/min.	N2 ～8 L/min	Ar 0.5 mL/min.	アルミニウムイオン 10L/min.
真空排気ポンプ	効能高 ロータリーポンプ	効能高 ロータリーポンプ	ターボ分子ポンプ ロータリーポンプ	効能高 ロータリーポンプ
設備電力	6 kVA (高圧電源なし)	6 kVA (高圧電源なし)	12 kVA (高圧電源必要)	12 kVA (高圧電源必要)
備考（出典）	チャンピオンデータ (洸田ナノ技研)	(洸田ナノ技研)	最新値 (アルバック)	最新値 (アルバック)

解体・分散は容易ではなく、また分級技術の導入など複雑な装置構成が必要となる。

そこで改良型であるターゲット方式の新規 AGD 装置を使用した、高い絶縁破壊電界強度の被覆膜形成の研究開発を行なう。ここで、新規 AGD はスパッタに比べて、プラズマを発生させる高圧電源が不要であることより、使用する電力量が少なく、また成膜圧力が 200Pa 程度で、排気系として高価なターボ分子ポンプなどが不要で装置コストを抑えることができる。一般にセラミックスであるアルミナ膜の形成技術として、プラズマスプレー法、電子ビーム物理蒸着法 (EBPVD) およびレーザー CVD 法などが知られている。それらの成膜時の基材温度は 900℃以上と高温であり、微細ナノ構造を維持することが困難である。

本研究の比較対象となるスパッタ法は常温成膜が可能で、絶縁破壊電界強度も 3MV/cm が得られているが、その成膜速度は 10nm/min と遅い。本研究開発の新規 AGD 法を使用して、バルク体の 20 倍の 3MV/cm の絶縁破壊電界強度を持ち、スパッタ法の 20 倍の 200nm/min の成膜速度を目指した研究開発を行なう。

<イメージ図>

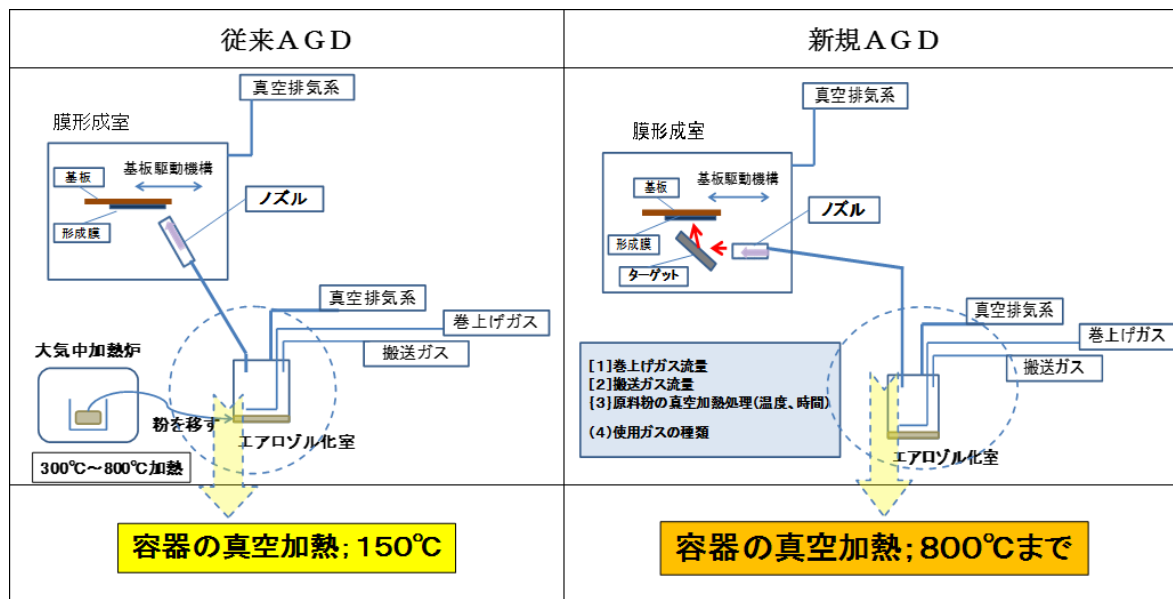
従来AGD	新規AGD
 図1 従来のAGDの膜模式図 (ノズル方式) ○ナノ粒子と大きな原料粉が混在 ○隙間が粒子間に入る	 図2 新規AGDの膜模式図 (ターゲット方式) ○ナノ粒子のみが存在 ○隙間がなく、緻密な構造
ノズル方式のAGD  アルミナ膜の絶縁破壊電界強度 低い(バラツキ多い)	ターゲット方式のAGD  アルミナ膜の絶縁破壊電界強度 バルク体よりも高い(3MV/cm)
膜形成室  エアロゾル化室	膜形成室  エアロゾル化室 [1]ノズルからターゲットへの噴射角度 [2]ターゲットー形成基板間距離 [3]ターゲットの材質および形状 (4)巻上げガス流量 (5)搬送ガス流量 (6)使用ガスの種類 (7)ノズルーターゲット間距離

課 題 1

- ・ 形成膜に原料粉および破壊粉が混入する
- ・ 粒子間に隙間がある
- ・ 絶縁破壊電界強度がバルク体よりも小さい

特 徴 1

- ・ 形成膜への原料粉などの混入を避ける
- ・ 緻密なナノ粒子構造の膜形成が可能
- ・ 絶縁破壊電界強度がバルク体の 20 倍以上大きい
- ・ ターゲット材質が任意に選定でき、交換も可能



課題 2

- ・原料粉の加熱処理は別の加熱炉で実施
- ・真空加熱処理温度は150℃

(再吸着水がある)

特徴 2

- ・原料粉は加熱処理後大気暴露が無い
- ・真空加熱処理温度は800℃まで可能

(吸着水・結合水や炭酸系吸着の脱離が可能)

Ⅱ. 研究開発の背景及び当該分野における研究開発動向

(六) 表面処理に係わる技術に関する事項

1 表面処理に係わる技術において達成すべき高度化目標

(4) 川下分野特有の事項 4) その他の川下分野に関する事項

b. 情報通信・エレクトロニクス分野に関する事項

①川下製造業者等の特有の課題及びニーズ

ウ. 電磁気特性

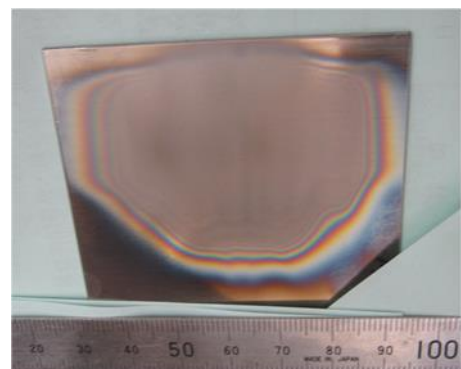
被覆膜による製品等の電磁気特性のひとつである絶縁性向上の効果を高めるために、薄くて高い絶縁破壊電界強度の被覆膜の形成が切望されている。微細薄膜デバイス製造などに対応するために、アルミナ絶縁膜(10μm以下の厚み)の特性として3kVの耐電圧が必要となっている。厚みから計算するとバルク値の比抵抗値よりも一桁以上高い電気抵抗特性が必要であり、被覆膜の絶縁破壊電界強度の向上が必要である。

②研究開発の背景

大規模集積回路において、そ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る。熱伝導率が大規模集積回路の基板材料であるシリコンダイに近く、熱伝導の良い材料が望まれる。一方、アルミナが持つ絶縁特性と、かつ適用仕様にもよるが、比較的小さな low-k 材料である物性値とが相まって、アルミナ薄膜の需要が高まっている。しかし、絶縁性が良好な材料ではあるが、アルミナの熱伝導性はシリコン、窒化アルミなどの材料に劣る物性を有している。設計者は、熱伝導が厚みに反比例して増大することを考慮し、熱伝導の悪さをそのアルミナ膜厚の減少で補うことを考えた。その結果、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切望されてきた。バルク体よりも高い絶縁抵抗を持つためには、微細なセラミックス・ナノ粒子が緻密に結合した構造を持つ必要があると理論的に言われている。多くの結合界面が増えることにより絶縁耐力が上がると説明されている。バルク体よりも高い絶縁破壊電界強度を得るためには、微細なナノ粒子構造が残存し、そのナノ粒子が緻密に結合した被覆膜の形成が必要である。またナノ粒子性を残存するためにもその成膜プロセスは低温化が必須である。

洵田ナノ技研が保有する常温成膜技術である AGD 装置を使用して作製したセラミックス膜は、ナノ粒子性が残存し、その個々のナノ粒子が緻密に結合した構造を有している。当初、ノズルから微粒子を噴射堆積させる従来の AGD 法（ノズル方式）でアルミナ膜を形成し、電気抵抗を測定したところ、バルク体よりも低いものであった。膜内への原料粉などの混入が電気抵抗を下げる原因と考え、AGD プロセスの見直しを行なった。

AGD 成膜技術ではガス搬送された原料粉の濃度が増加すれば、成膜速度は増大する。成膜中にプラズマ放電が確認されることを洵田ナノ技研が発見しすでに学会発表しているが、摩擦帯電粒子の飛来が膜形成プロセスに影響を与えると提唱している。（特願 2012-145311「成膜方法」など）ガス搬送過程で静電荷電された微粒子を効率よく成膜に利用すること、および原料粉の混入などを避けることを目的にして、ノズルからの噴射粒子を一度平板ターゲットに衝突させ、その衝突により帯電した粒子を利用する新規成膜方法を考案し、予備実験を行なったところ、従来 AGD の白色系透明なアルミナ膜から透明なアルミナ膜へ膜質が改良され、右の写真に示すように膜エッジに放電痕のほかに干渉縞（モアレ）構造が確認できた。その



予備実験によるアルミナ膜の写真
（新規成膜方法、ステンレス鋼基板使用）

アルミナ膜の抵抗測定の結果、一部はバルク体の体積抵抗値（ $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$ ）を超えるものであった。（特許申請済）予備実験ではつかみきれていない新規 AGD の装置パラメーター（ノズルからターゲットへの噴射角度、ターゲットー成膜基板間の距離、ターゲット材質、および原料粉の真空加熱処理温度などの成膜条件）の最適化を図り、100mm 角（4 インチ）サイズの成膜基板に対応した、高い絶縁破壊電界強度を持つナノ構造セラミックス成膜技術を確立するために本研究開発を行なう。

Ⅲ．研究開発の高度化目標及び技術的目標値

高度化目標

オ．装飾性・高意匠性、耐候性、難燃性、電磁波シールド性及び電気伝導特性／電気絶縁特性の付与及び向上

アルミナ被覆膜の絶縁破壊電界強度として、3MV/cm（膜厚 0.5 μm ）以上を目指す。これは、現在微細薄膜デバイス製造などに多用されているスパッタ成膜法によるアルミナ被覆膜の最新値（膜厚 1 μm 、常温成膜）と同じ値である。ちなみにバルク体のアルミナ磁器は 100～160kV/cm の絶縁破壊電界強度であり、本高度化目標はその 20 倍である。

高い絶縁破壊電界強度を持つアルミナ被覆膜形成技術に新規手法のエアロゾル化ガスデポジション法(新規 AGD)を使用する。新規 AGD は従来の AGD とは異なり、ノズルからの噴射粒子を一度ターゲットに衝突させ、その衝突により摩擦帯電された粒子を利用した成膜方法である。ターゲットへの噴射角度およびターゲットー成膜基板間の距離などの条件を最適化させることにより、高い絶縁破壊電界強度を持つセラミックス被覆膜形成技術を開発する。

さらに、成膜速度の高速化を目指す。AGD 成膜技術ではガス搬送された原料粉の濃度が増加すれば、成膜速度は増大する。成膜中にプラズマ放電が確認されることより、摩擦帯電粒子の飛来が膜形成プロセスに影響を与えられと考える。一般に乾燥した環境下では、物質の摩擦帯電量が増加することが知られている。原料粉の真空加熱処理条件（現状の 150℃から、高温の 800℃までの加熱処理を行なう）により、ガス搬送される粉濃度および摩擦帯電量を最適化させ、成膜速度の高速化技術を確立する。

また、高い絶縁破壊電界強度を持ったナノ構造セラミックス膜およびその成膜装置の市場調査を行なう。調査項目として、成膜仕様（絶縁破壊電界強度、成膜面積など）、成膜タクト（成膜処理時間）、装置コストなどを意見聴取し、研究開発の方向性の確認・修正に役立つ

てる。新規顧客を開拓するためにナノテク展などの展示会への出展を毎年 1 回程度行なう。

技術的目標値

【1】絶縁破壊電界強度

アルミナ被覆膜の絶縁破壊電界強度として、3MV/cm（膜厚 0.5 μ m）以上を実証する
（バルク体の 20 倍の値）
（スパッタ法と同じ絶縁破壊電界強度）

【2】アルミナ膜の成膜速度

常温成膜で、3MV/cm 以上の絶縁破壊電界強度を持つアルミナ被覆膜の成膜速度を
200nm/min 以上を実証する
（スパッタ法よりも 20 倍速い成膜速度）

【3】マーケティング調査の目標値

展示会等での意見聴取調査企業数 100 件以上を目指し、その引き合い企業のうちサンプル提供を 10 件以上とする。調査項目は、成膜仕様、成膜タクトおよび装置コストなどとする。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

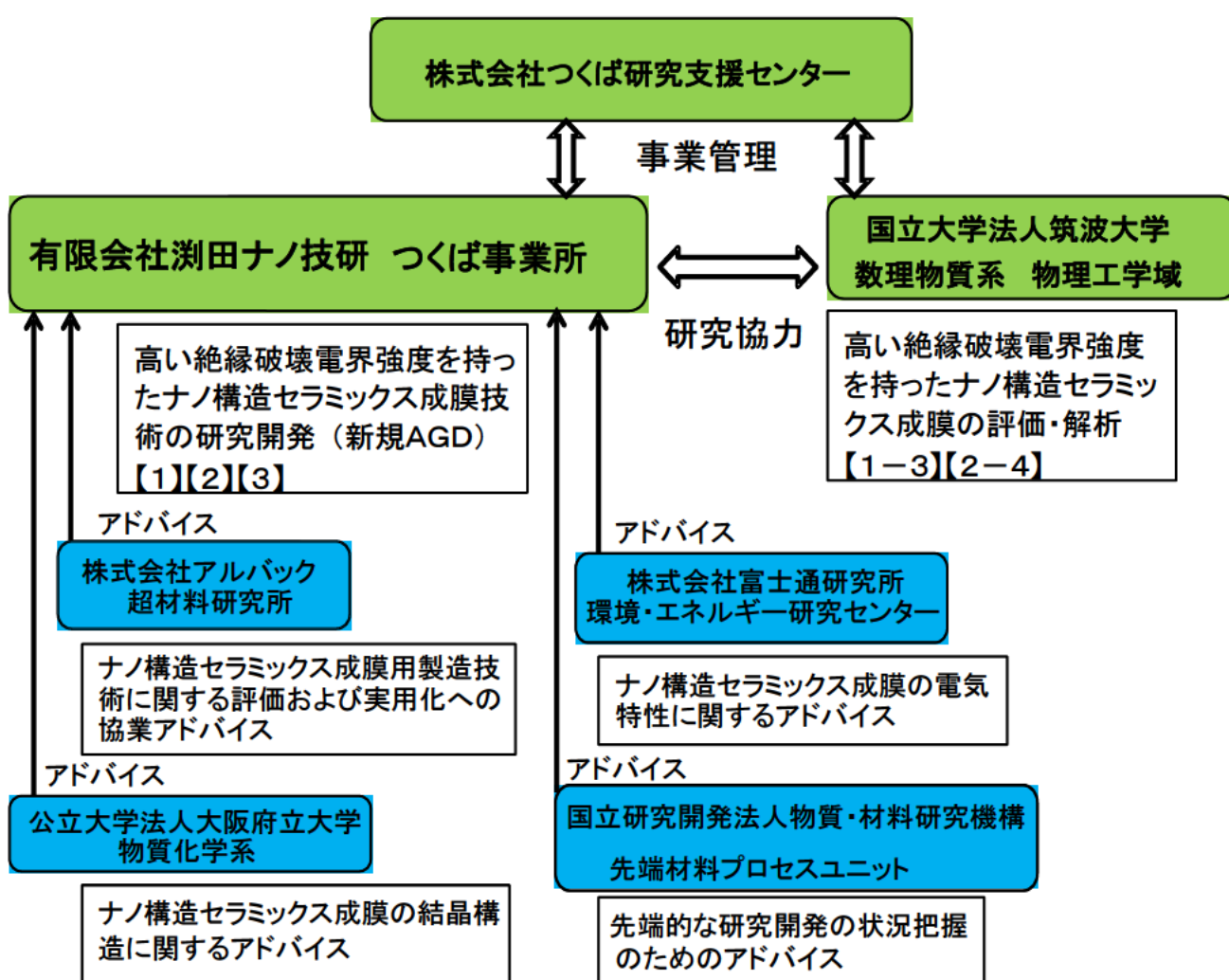
事業管理：株式会社つくば研究支援センター

研究組織 ①有限会社澁田ナノ技研

研究者氏名：澁田英嗣、小澤英一、時崎栄治

②国立大学法人筑波大学

研究者氏名：喜多英治、谷本久典



1-3 成果概要

	研究項目	研究目標	研究達成状況	達成度
平成 26 年度	【1】アルミナ膜の絶縁破壊電界強度	1MV/cm (30 mm角)	1. 2MV/cm (30 mm角)	100%
	【2】アルミナ膜の成膜速度	100nm/min (30 mm角)	410nm/min (30 mm角)	100%
	【3】マーケティング調査	展示会に出展し、市場調査する	ナノテク 2015に出展、装置仕様調査した	100%
平成 27 年度	【1】アルミナ膜の絶縁破壊電界強度	2MV/cm (50 mm角)	2.5MV/cm (50 mm角)	100%
	【2】アルミナ膜の成膜速度	150nm/min (50 mm角)	400nm/min (50 mm角)	100%
	【3】マーケティング調査	展示会に出展し、市場調査する	ナノテク 2016に出展、装置仕様調査した	100%
平成 28 年度	【1】アルミナ膜の絶縁破壊電界強度	3MV/cm (100 mm角)	2MV/cm (100 mm角)	70%
	【2】アルミナ膜の成膜速度	200nm/min (100 mm角)	750nm/min (100 mm角)	100%
	【3】マーケティング調査	成膜装置の市場調査のために、毎年 1 回程度展示会に出展	イノベーション・ジャパン 2016 およびナノテク 2017に出展、成膜適用分野および装置仕様調査	100%
			川下企業が要求するサンプル膜を試作し、特性評価を行う。	多くの川下企業では、研究開発期間中の無償対応ではなく、プロジェクト終了後直ちに、成膜評価を行いたいとのこと。今後、およそ20社の要求するサンプルを試作し、特性評価を行なう。

研究開発実施内容	平成 28 年度目標	進捗状況
【1】アルミナ膜の絶縁破壊電界強度		
【1-1】 ノズルからターゲットへの 噴射角度	105 度、120 度、135 度などの 噴射角度で成膜し、絶縁破壊の最適化	90 度、105 度、120 度、135 度、 150 度の噴射角度で成膜し、絶縁破壊の最適化 ⇒120 度が最適
【1-1-2】 ノズル入射角度	基板に対するノズルの入射角度の効果を調べ、最適化	60 度、75 度、90 度、105 度のノズル入射角度で成膜した。 ⇒60 度の入射角度が良好
【1-1-3】 ターゲット材質	アルミナ、ステンレス鋼、銅などのターゲット材質の影響を調べ、最適化	アルミナ、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、テフロンターゲットで成膜した。 ⇒ステンレス鋼が良好
【1-2】 ターゲットー成膜 基板間の距離	25mm から 50mm などのターゲットー基板間の距離で成膜し、絶縁破壊の最適化	25mm、50mm、70mm、102mm、150mm のターゲットー基板間の距離による成膜試験を行ない、絶縁破壊強度に及ぼす効果について調べた ⇒25mm、50mm の距離で良好
【1-3】 絶縁破壊電界強度の評価、解析	アルミナ膜の絶縁破壊電界強度； 3MV/ cm (100 mm 角の面積)	アルミナ膜の絶縁破壊電界強度； 2MV/cm (100 mm 角の面積) <成膜条件> ノズル；60 度 ターゲット；120 度 ターゲットー基板間の距離；50mm ターゲット材質；ステンレス鋼 窒素ガス使用
【2】アルミナ膜の成膜速度		
【2-1】 ノズルからターゲットへの 噴射角度	105 度、120 度、135 度などの噴射角度で成膜し、成膜速度の高速化	90 度、105 度、120 度、135 度、150 度の噴射角度で成膜し、絶縁破壊の最適化 ⇒プラズマ領域の広がりから、120 度が最適
【2-1-2】 ノズル入射角度	基板に対するノズルの入射角度の効果を調べ、最適化	60 度、75 度、90 度、105 度のノズル入射角度で成膜した。 ⇒成膜速度の適性から、60 度の入射角度が良好
【2-1-3】 ターゲット材質	アルミナ、ステンレス鋼、銅などのターゲット材質の影響を調べ、最適化	アルミナ、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、テフロンターゲットで成膜した。 ⇒ステンレス鋼が良好

【2-2】 ターゲットー成膜 基板間の距離	25mm から 50mm などの ターゲットー基板 間の距離で成膜 し、成膜速度の最 適化	25mm、50mm、70mm、102mm、 150mm のターゲットー基板間の距離に よる成膜試験を行ない、絶縁破壊強度に 及ぼす効果について調べた ⇒25mm、50mmの距離で良好
【2-3】 エアロゾル化容器の真空加 熱 【2-3-1】 ガス搬送される粉濃度 高濃度最適化 【2-3-2】 摩擦帯電量の最適化	300℃から 800℃まで、エ アロゾル化容器の 真空加熱処理（原 料粉の真空加熱処 理）を施し、成膜 速度の高速化	800℃までの加熱処理できることを確認 した。 300℃の真空加熱処理後のガス導入で、 アルミナ膜の成膜処理は十二分である。
【2-4】 成膜速度の評価、解析	アルミナ膜の成膜 速度； 200nm/min （100 mm角の面 積）	アルミナ膜の成膜速度；750nm/min （100 mm角の面積） <成膜条件> ノズル；60 度 ターゲット；120 度 ターゲットー基板間の距離；50mm ターゲット材質；ステンレス鋼 窒素ガス使用
【3】マーケティング調査		
【3-1】 展示会へ出展する	成膜装置の市場調 査のために、毎年 1 回程度展示会へ の出展	① イバ-ショ-ジ ャ-ソ 2016 に出展 （2016 年 8 月 25 日～26 日）東京 ビックサイト コンタクト企業；120 件 ② Nano tech 2017 に出展(2017 年 2 月 15 日～17 日) 東京ビックサイ ト コンタクト企業；80 件
【3-2】 新規顧客開拓を含め、市場 調査する	成膜仕様（絶縁破 壊電界強度、成膜 面積など）、成膜 タクト（成膜処理 時間）、装置コス トなどを意見聴取 し、研究開発の方 向性の確認・修正 に役立てる。	成膜仕様、成膜タクト、装置コストなど の市場調査を行なっている。 ⇒絶縁破壊；1kV～3kV の要求が多く寄 せられている。また有機基材へのセラ ミックス成膜の要求を多くいただいでい る。 多くの川下企業では、研究開発期間中の 無償対応ではなく、プロジェクト終了後 直ちに、成膜評価を行いたいとのこと。 今後、国内外の川下企業およそ 20 社の 要求するサンプルを試作し、特性評価を 行なう。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

対外的な問い合わせの担当者

所属 株式会社つくば研究支援センター

氏名 高田 青史

電話 029-858-6000

FAX 029-858-6014

E-mail tci-is@tsukuba-tci.co.jp

第2章 本論

2-1 高い絶縁性を持つナノ構造アルミナ膜の成膜方法について

Fig. 1 は、実験で使用した新型 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 ($0.4\ \mu\text{m}$) 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。

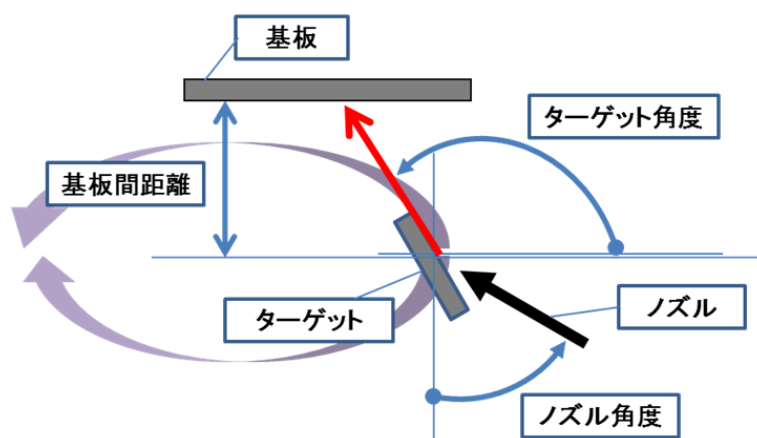


Fig. 1 ターゲット方式エアロゾル化ガスデポジション装置のノズル周りの構成図
(ノズル、ターゲットおよび基板の位置関係)

Fig. 2 は、ターゲット方式 AGD 装置の概要を示している。原料粉は密閉したガラス製あるいは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（今回は窒素ガスあるいはヘリウムガスを用いている）すると、

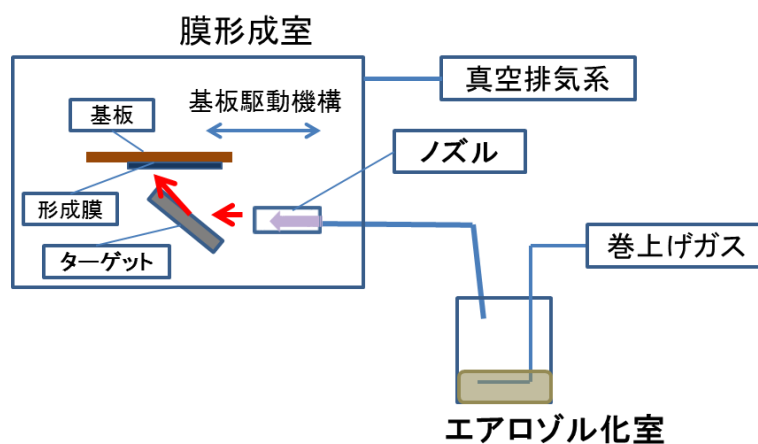


Fig. 2 ターゲット方式AGD装置の概要図

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、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 30 mmおよび幅 100 mm)先端から、対向するターゲット（主にステンレス鋼を使用した）へ噴射され、プラズマ中でのスパッタ現象により、生成された活性種（原子、分子あるいは微細ナノ粒子）が基板（Si ウエハー、アルミナ、ステンレス鋼、銅およびアルミニウム）へ飛来し、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（例えば、駆動速度 1 mm/s）させると、ノズル幅 X30 mm 長さよりも少し広がった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。

2-2 用いた原料粉

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 μ m)である。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

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、 ϕ 2 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 200nm 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、200kV）にて観察した。

2-4 AGD の成膜メカニズム

2.4.1 発光現象

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バー壁、およびその後方のチャンバー壁に、放電痕が認められる。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。チャンバー外部から覗き窓を通してライトを当てた状態（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（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バー内壁へ、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、使用した窒素ガスのプラズマ発光となる。

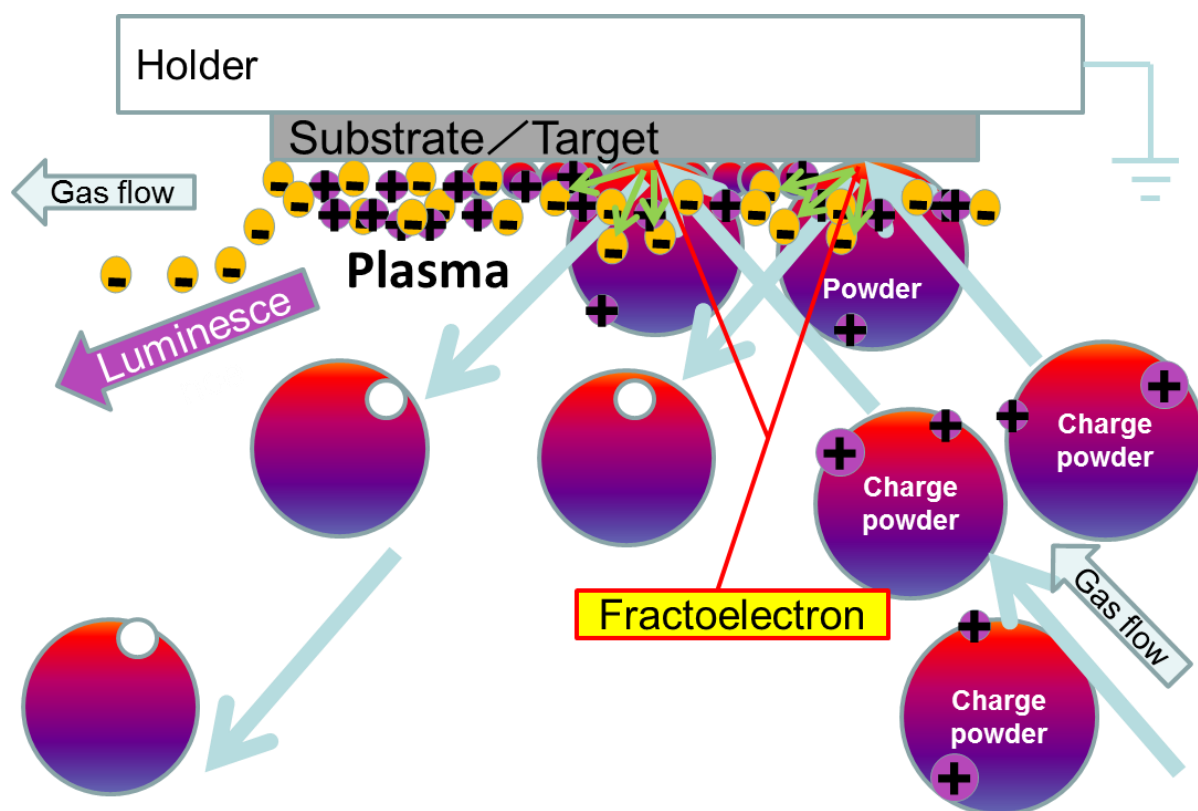


Fig. 3 荷電された粒子がノズルから噴射し、ターゲット（あるいはノズル方式AGDの場合は基板）近傍でのプラズマ現象などのT-AGD成膜原理の説明図

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氣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り、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

つまり、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、ターゲットあるいは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.3に、荷電された粒子がノズルから噴射し、ターゲット（あるいはノズル方式AGDの場合は基板）近傍でのプラズマ現象などの成膜原理を説明したものである。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、ターゲット（あるいは基板）側から電子が荷電粒子に向かうが、その際に電子は供給されるガス分子と衝突し、供給されるガスを電離させ、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、その時たたき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られる。すなわち、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であると結論した。

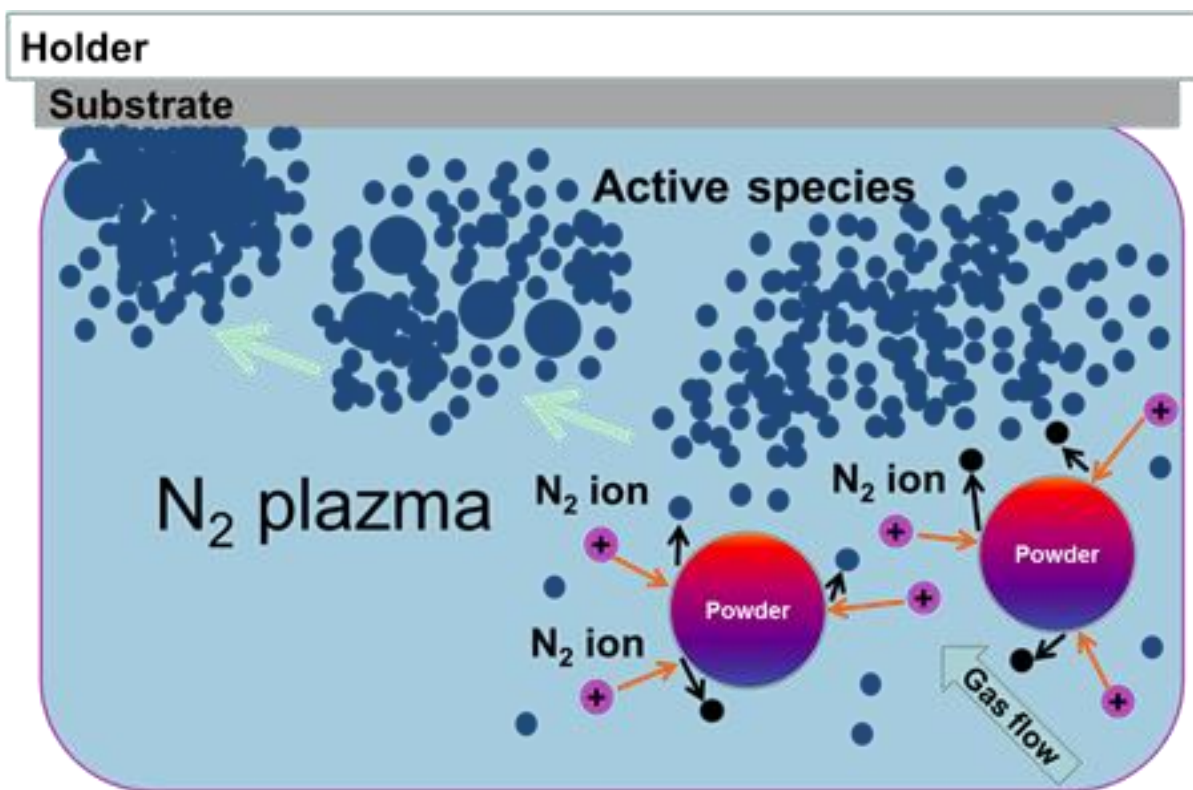


Fig. 4 T-AGDにおけるプラズマ中のスパッタ現象、微細ナノ粒子への合体成長、そしてそれら活性種の成膜メカニズムの説明図

Fig.4にプラズマ中のスパッタ現象、微細ナノ粒子への合体成長、それら活性種の成膜メカニズムを示す。プラズマ中での現象を説明している。静電荷電された粒子の飛来により誘発

されたプラズマ中で、スパッタ現象により飛来する粒子表面からの原子のたたき出し、ガス雰囲気中でたたき出し原子の合体、微細ナノ粒子への成長、そしてそれら原子および微細ナノ粒子の活性種が堆積すると考えている。

2.4.2 膜—基板界面の TEM 観察

Fig.5 にターゲット方式 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 10nm 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

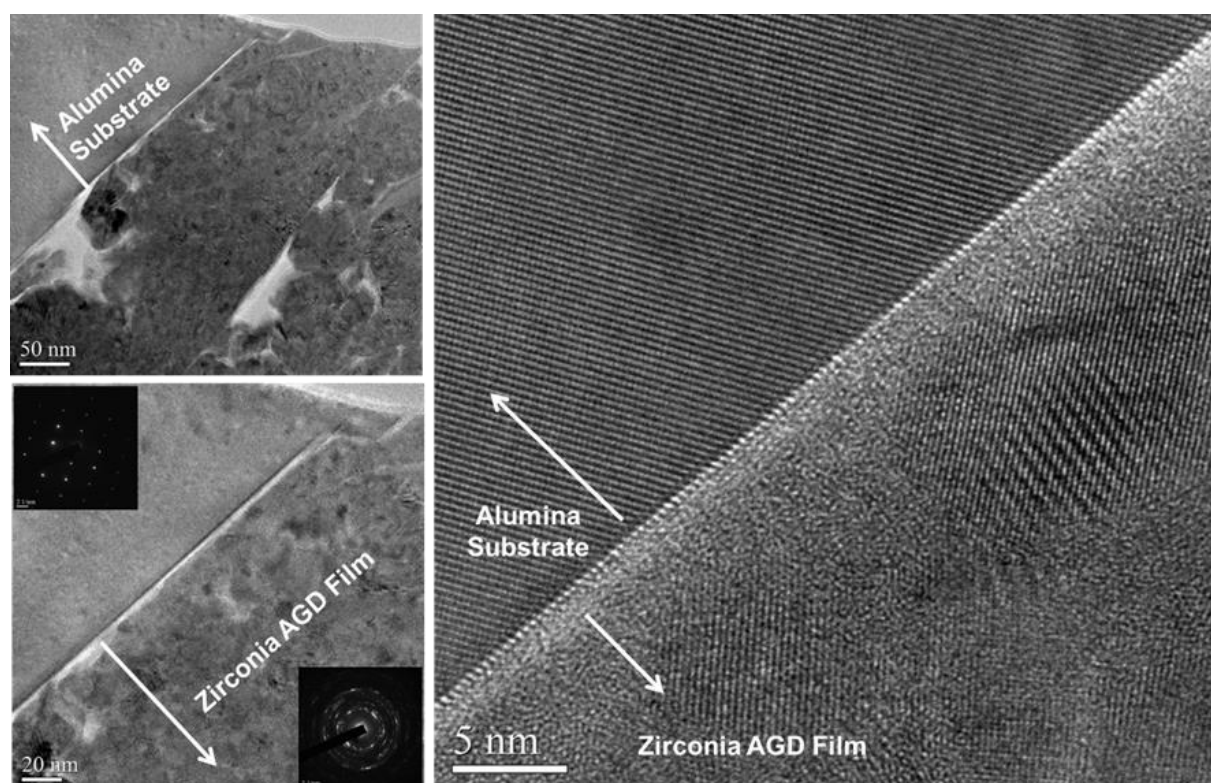


Fig. 5 ターゲット方式 AGD で作製したジルコニア膜断面の TEM 写真

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、格子間隔が伸びた数原子層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。これは粉の粉碎物が堆積してできる界面ではない。

2-5 T-AGD によるアルミナ成膜およびその評価結果

(I) 30 mm幅ノズル使用によるターゲット式エアロゾル化ガスデポジション成膜

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。

【成膜方法】

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 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（20x70x2mmt）をノズル噴射方向から傾けてセットし（Fig. 6 および Fig. 7 参照）、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。

(1) 30 mm角の成膜

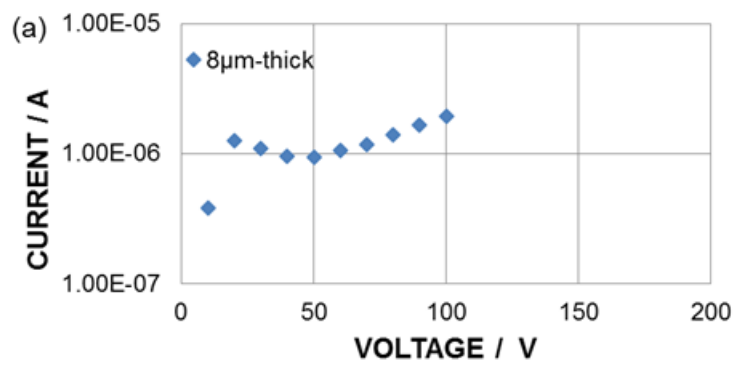
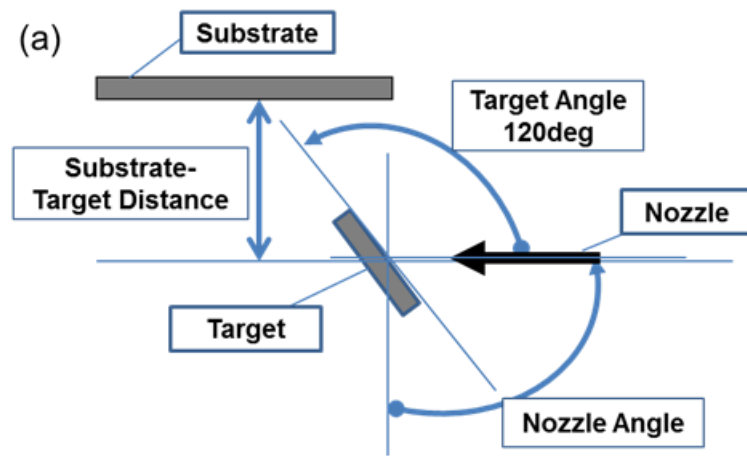
新規ターゲット式エアロゾル化ガスデポジション装置（小型）を使用して、30 mm角の大きさの成膜を行った。ノズルは 30 mm幅ノズルを使用し、Si ウエハー基板をノズル幅方向と直角に 30 mm駆動させて成膜した。ノズルの角度は 90 度に固定し、ターゲット角度を 120 度、135 度、150 度とした。

① 絶縁破壊電界強度

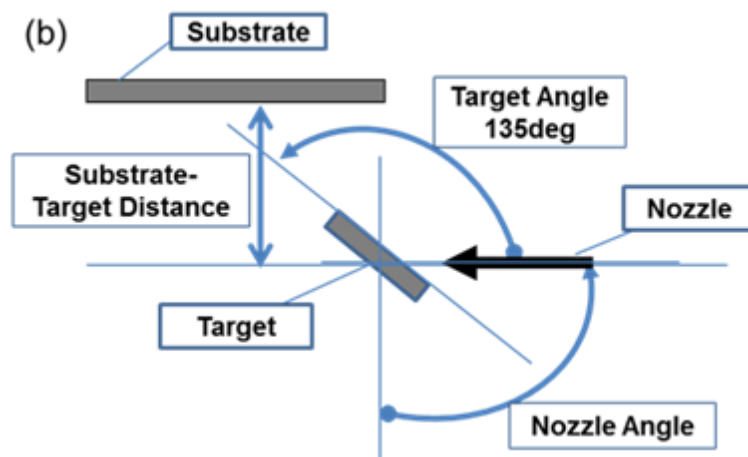
◎ターゲット角度によるI-V 特性について

Fig.6 にターゲット角度(a) 120 度および(b) 135 度の場合のI-V 特性を示す。120 度の場合、リーク電流値が大きく、また 135 度の②膜厚 1 μ m の場合、200V で絶縁破壊を引き起こし、各々絶縁抵抗の悪いものであった。さらなるターゲット角度の検討が必要である。

(a) ターゲット角度 120 度



(b) ターゲット角度 135 度



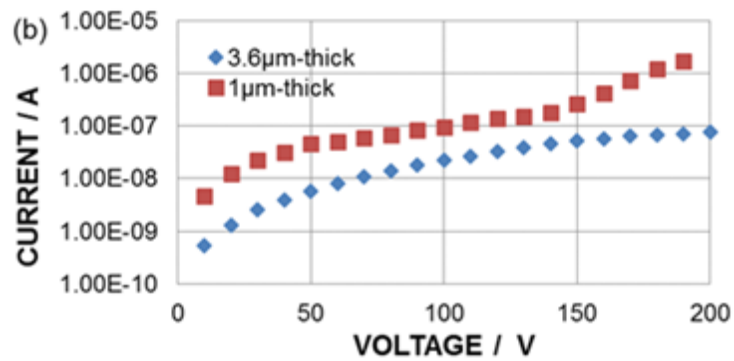


Fig. 6 ターゲット角度(a) 120 度および(b) 135 度の場合のアルミナ膜の I-V 特性

(c) ターゲット角度 150 度

Fig.7 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 $4\mu\text{m}$ および②周辺の膜厚 $0.5\mu\text{m}$ 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 $500\text{kV}/\text{cm}$ 以上、② $3.7\text{MV}/\text{cm}$ 以上と推定される。

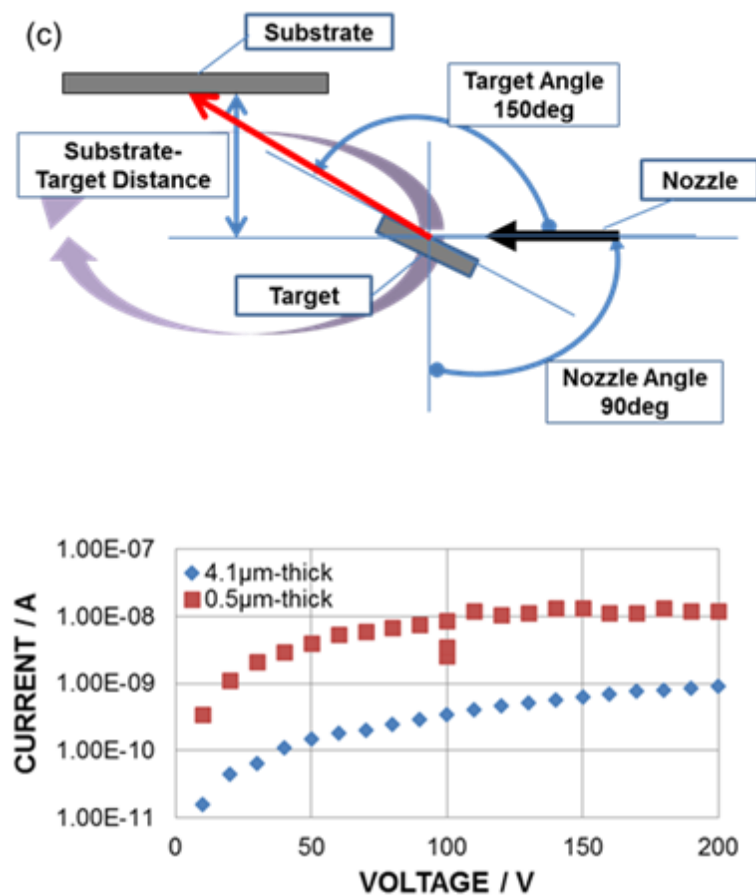


Fig. 7 ターゲット角度 150 度の場合のアルミナ膜の I-V 特性

アルミナ膜の絶縁破壊電界強度および成膜レート

① -2 ノズルからターゲットへの噴射角度、およびターゲットと基板間の距離

<1>ノズルの入射角度およびターゲット角度に対する、絶縁性および成膜レート

ノズル入射角度(deg)		ターゲットの角度(deg)							備考
		160	155	150	135	120	105	90	
90	絶縁性	×		◎	○	×		×	ターゲット 20mmx70mm
	膜厚(μm)	減	2	4.1	3.7	8		5	
75	絶縁性								T材質 SUS304
	膜厚(μm)			2	2	7	4	1	
60	絶縁性								使用ガス 窒素
	膜厚(μm)							...	
45	絶縁性								N-T距離 13mm
	膜厚(μm)								

基板; Siウエハー、アルミナ原料粉; 0.4 μm、ターゲットと基板間の距離; 32mm

ノズル 90 度の条件では、ターゲット角度 135 度、150 度が良好な絶縁性および成膜特性を示した。さらにターゲットを倒し、ノズルからの粒子噴射が狭角となるターゲット角度 160 度では、ターゲット材の異常スパッタを引き起こすために不適成膜条件となった。

<2>ターゲットと基板間の距離に対する、絶縁性および成膜レート

ターゲットと基板間距離(mm)	ノズル入射角度(deg)		ターゲットの角度(deg)						備考
			150	140	135	120	110	90	
32	90	絶縁性	◎		○	×		×	T材質 SUS304
		膜厚(μm)	4.1		3.7	8		5	
70	90	絶縁性	○						使用ガス 窒素
		膜厚(μm)	4		3	15		2	

ターゲットと基板間の距離が短いほど、絶縁性および成膜レートが良好であった。

② 成膜レート

ターゲット角度 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。400nm/min の成膜速度、これはスパッタ法のおよそ 40 倍の速さである。

③ アルミナ成膜の構造観察（TEM 観察）

【ターゲット式 AGD 膜と従来方式であるノズル式 AGD 膜の違いについて】

Fig.8 にターゲット角度 150 度の場合のアルミナ膜断面の 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。

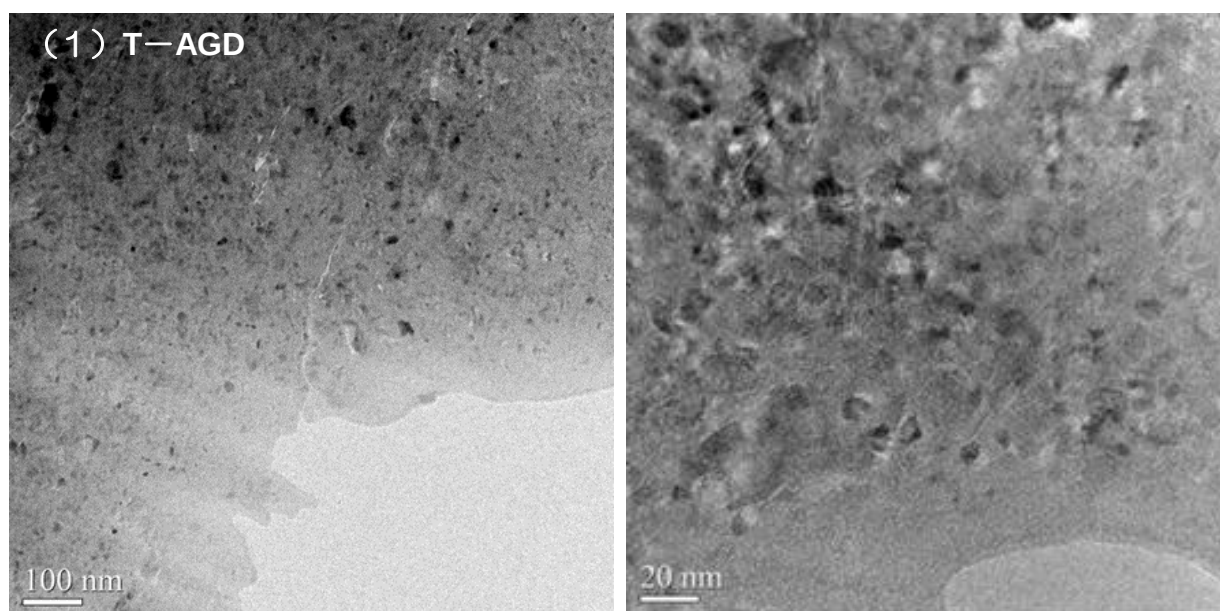


Fig. 8 アルミナ膜の TEM 写真（ターゲット角度 150 度、左部；低倍率、右部；高倍率）
(5nm から 15nm のナノ結晶粒子が緻密に結合している)

従来（比較のためノズル方式と呼ぶ）の AGD アルミナ膜断面の 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。この原料サイズである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。

絶縁破壊電界強度の高い膜形成には、従来のノズル方式は不向きであり、原料粉を極力基板へ噴きつけないターゲット方式 AGD の優位性が示された。また、ノズル方式でも 5nm から 15nm のサイズのナノ結晶粒子が存在し、これらが誘起プラズマによるスパッタで生成される活性種の堆積であると推察される。

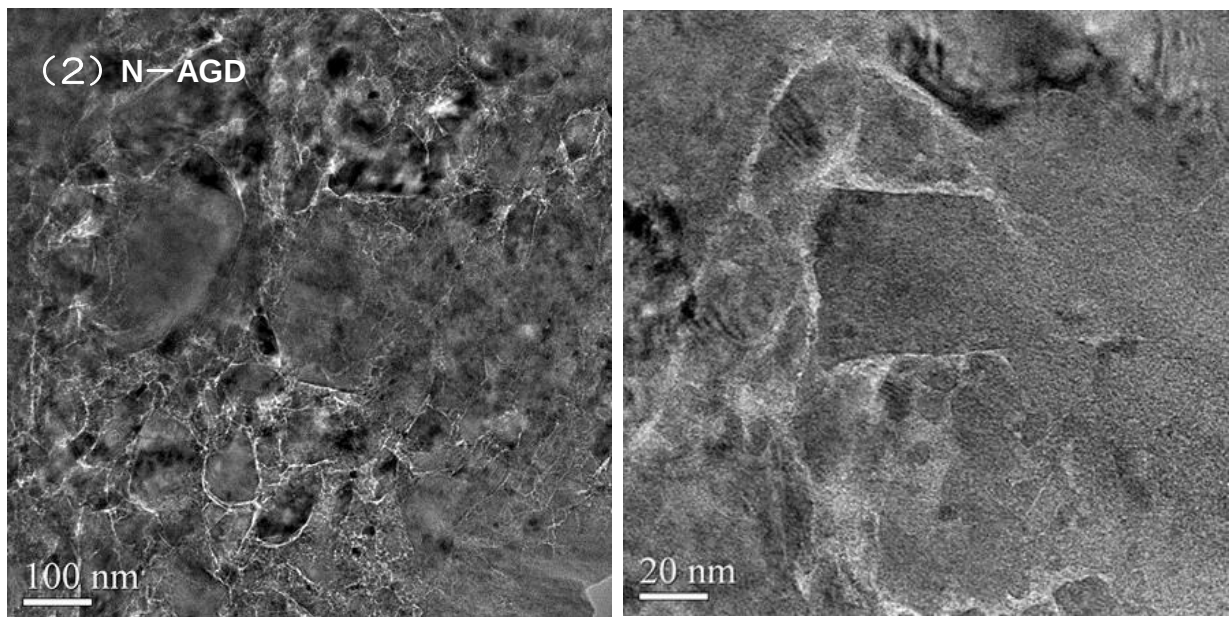


Fig. 9 アルミナ膜の TEM 写真（従来法 N-AGD、左部；低倍率、右部；高倍率）
 （5nm から 15nm の粒子の他に、200nm から 300nm の大きな原料粒子の混在が認められる）

④ T-AGD アルミナ成膜の表面層・中間層・基板界面における TEM 観察

T-AGD により、作製したアルミナ膜の表面層近傍、膜中間部、そして基板との界面層の TEM 観察を行った。各部共に、5nm から 15nm のナノ結晶粒子が存在し、それらが隙間なく緻密に結合している様子がうかがえる。

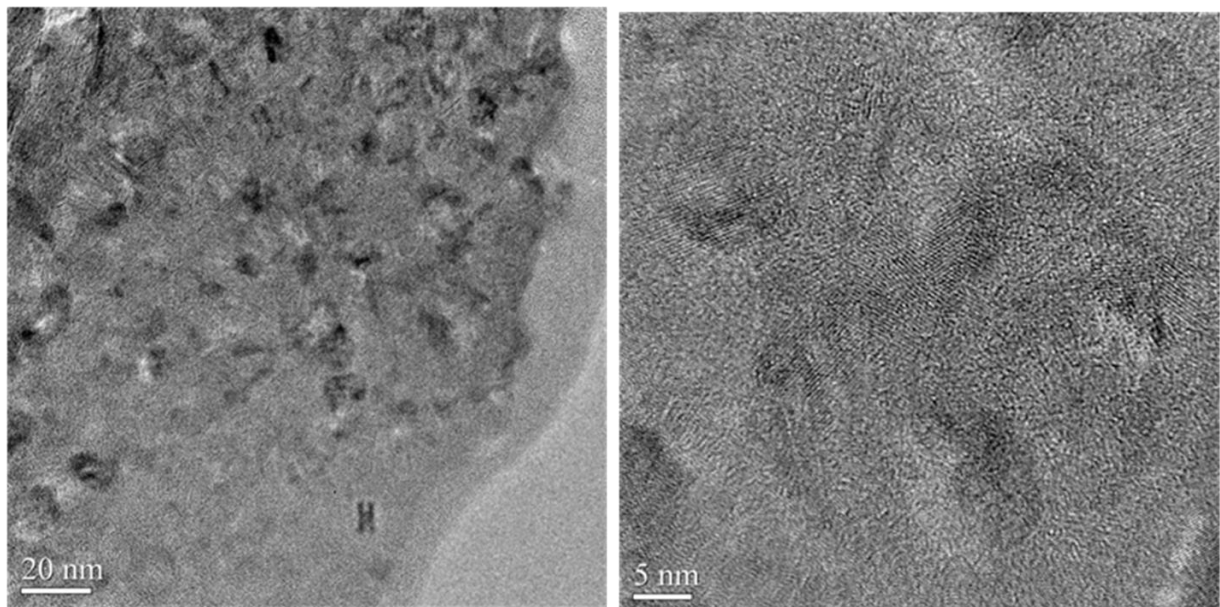


Fig. 10 アルミナ膜の表面層の TEM 写真（T-AGD、左部；低倍率、右部；高倍率）

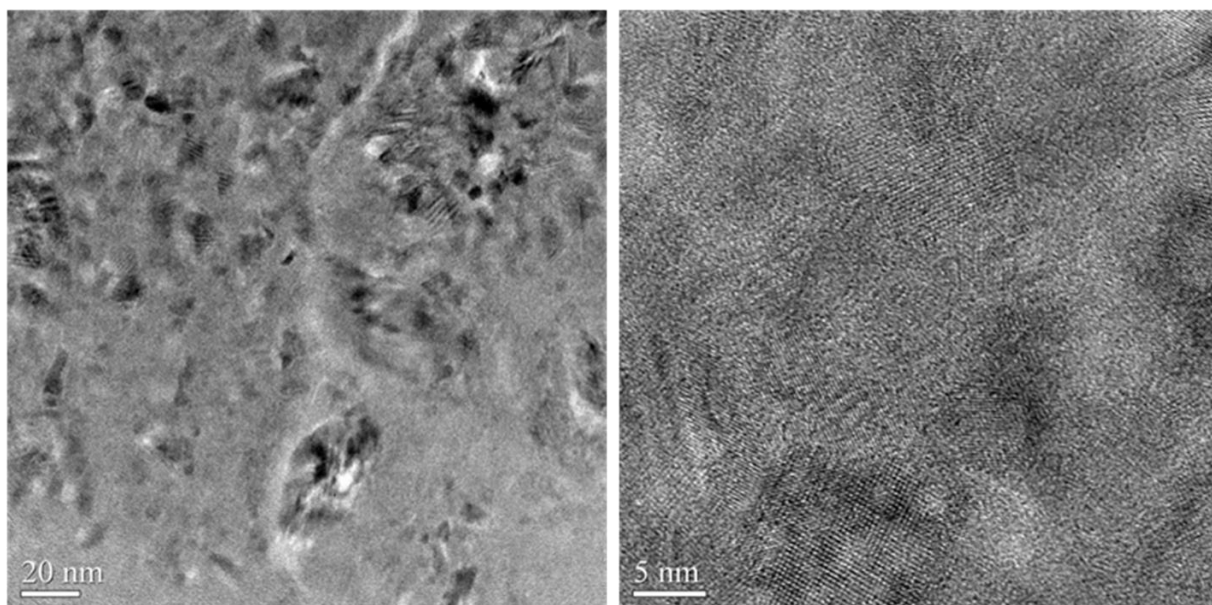


Fig. 11 アルミナ膜の膜中間部の TEM 写真 (T-AGD、左部；低倍率、右部；高倍率)

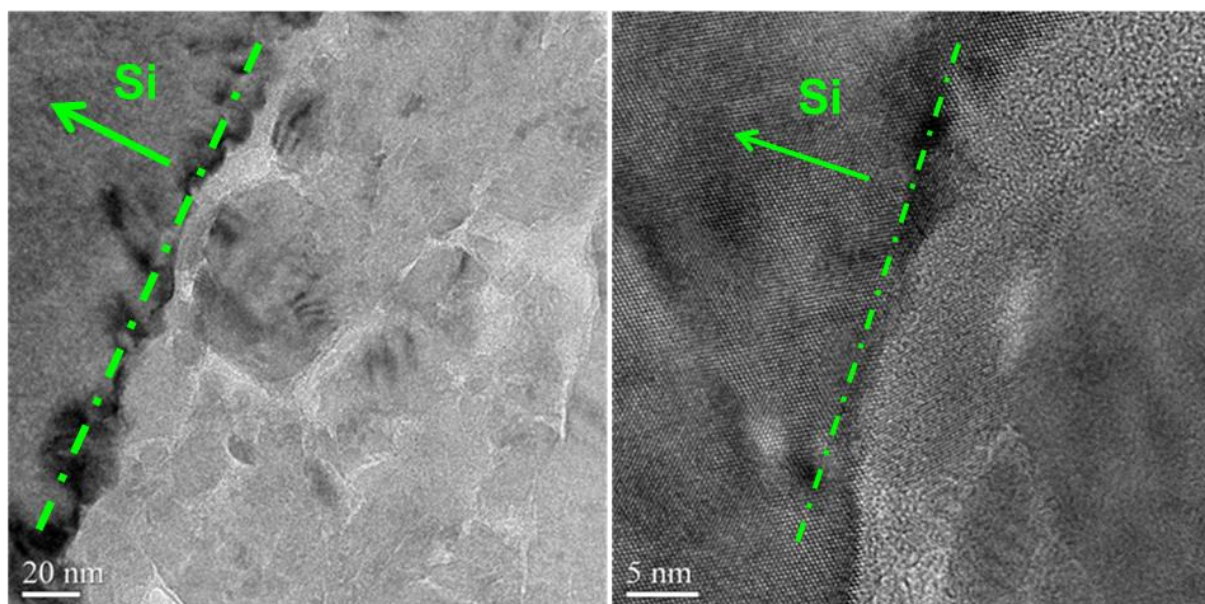
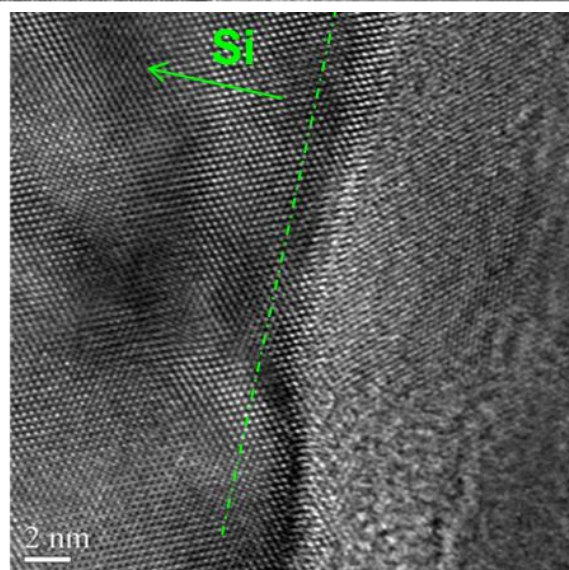


Fig. 12 アルミナ膜の Si ウエハー基板との
界面近傍の TEM 写真 (倍率、3 水準)

(各写真の左側が Si ウエハー基板部であり、
右側が T-AGD アルミナ膜である)

[高倍率の観察で、界面部に隙間がなく、ま
た原子レベルの結合も覗える]



⑤ T-AGD アルミナ成膜内の不純物分析

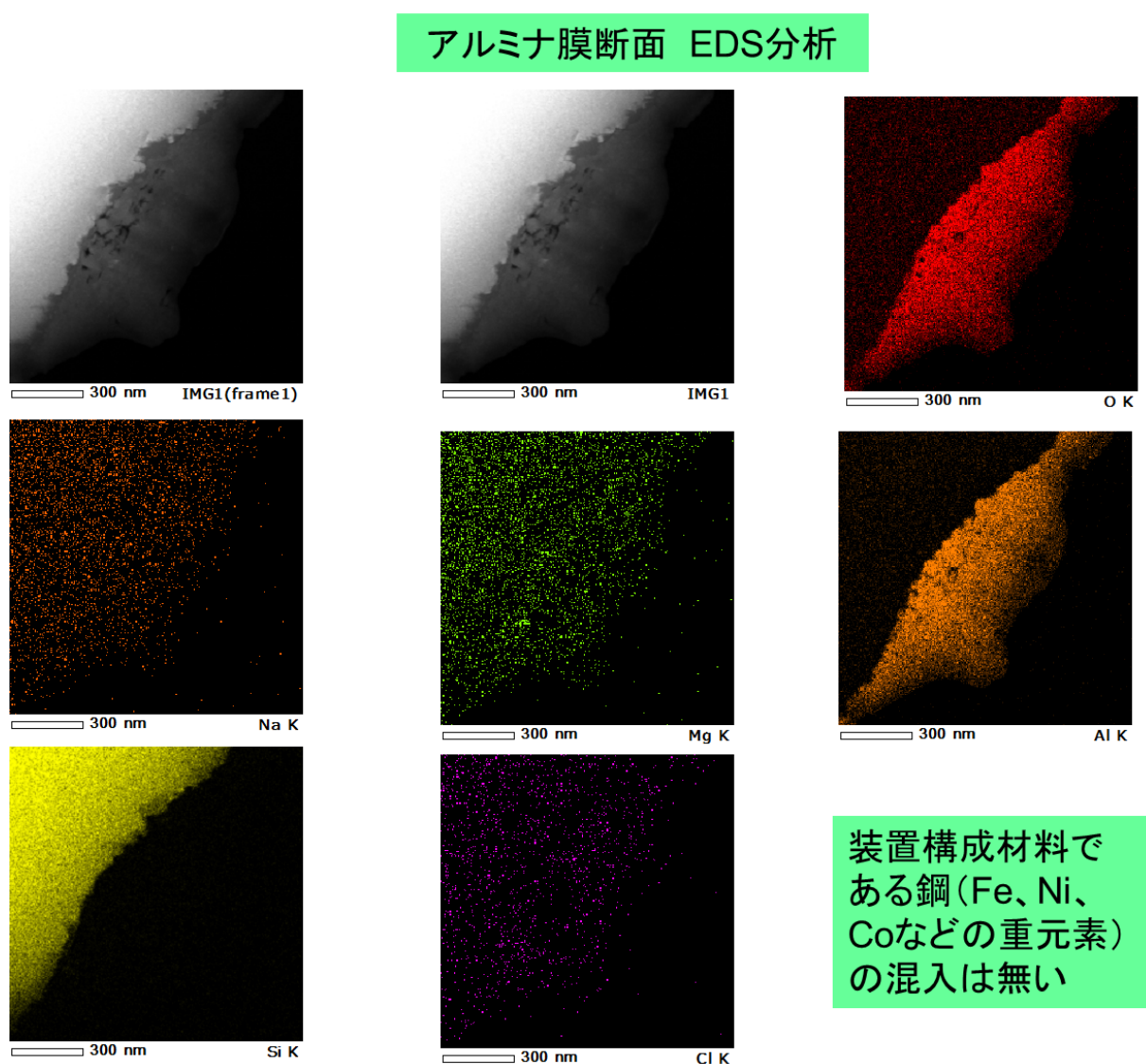


Fig. 13 T-AGD アルミナ膜の不純物分析結果 (EDS 面分析)

ノズルの角度 90 度、ターゲット角度 150 度、ターゲットと基板間の距離 32 mm の場合の T-AGD アルミナ膜の EDS 面分析を行った。基材は Si ウエハーを使用した。結果を Fig. 13 に示す。原料粉に含まれる微量の不純物である Mg や一般的な不純物である Na, Cl など以外は検出できず、アルミナと基材の Si のピークのみとなった。つまりターゲット材として、ステンレス鋼 (SUS304) を使用したが、その構成元素は検出されなかった。(ppm オーダー以下である)

(2) 50 mm角の成膜

ターゲット式エアロゾル化ガスデポジション装置（大型）を使用して、50 mm × 100 mmの大きさの成膜を行った。ノズルは 100 mm幅ノズルを使用し、Si ウエハー基板をノズル幅方向と直角に 50 mm駆動させて成膜した。ノズル入射角度を、0度、60度、75度、90度および 110度とし、ターゲット角度を、45度、75度、90度、105度、120度、135度とし、成膜レートを検討した。

＜1＞ノズルの入射角度およびターゲット角度に対する、成膜レート

ノズル入 射角度 (deg)	ターゲットの角度(deg)						備考
	135	120	105	90	75	45	
	膜厚(μm)						
110	1						ターゲット 20mmx70mm T材質 SUS304 使用ガス 窒素 N-T距離 13mm
90	9、7、 5						
75	5	15		5 圧粉			
60	8		13 剥離		18 剥離		
0						3	

- (a) ノズル入射角度を 60 度とした場合に、他の条件より成膜レートが速い傾向にあることがわかる。
- (b) ノズル入射角度が 60 度、ターゲット角度 135 度の条件では、ノズルとターゲット間の角度が 15 度の狭角しかなく、20 度以下の角度でターゲット材の異常スパッタを引き起こす不具合の原因となると懸念されるので、ターゲット角度は 120 度以下の条件を検討した。

＜2＞膜厚に及ぼすターゲット角度の影響

T-AGD アルミナ膜の膜厚に及ぼすターゲット角度の影響を調べた。ノズル入射角度が 60 度の場合の結果を Fig.14 に示す。100 mm幅のノズルを使用し、10 分間の成膜である。

ターゲット角度 90 度では 7 μm 、120 度の場合 5 μm であった。

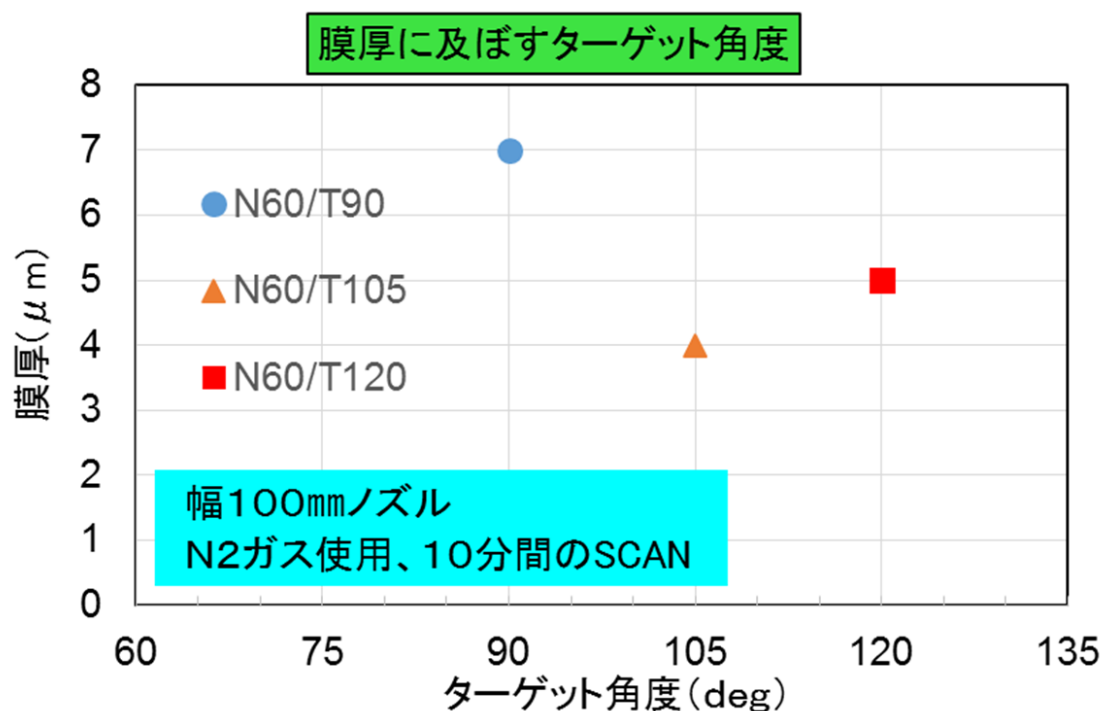


Fig. 14 T-AGD アルミナ膜の膜厚に及ぼすターゲット角度 (ノズル 60 度)

ターゲット角度 90 度の場合、生成したナノ粒子群は基材へ垂直に入射することになる。一方、ターゲット角度 120 度の場合、基材へ 30 度の傾きをもって入射堆積することになる。次に、これら角度の影響について、それら膜表面の形状を実体顕微鏡観察で評価した。

Fig. 15 および Fig.16 に、ターゲット角度 120 度およびターゲット角度 90 度の場合の実体顕微鏡観察結果を示す。膜表面の高さデータを、面状解析マッピングおよび線状解析した結果である。Fig. 15 のターゲット角度 120 度の場合、線状解析で、凹凸は 0.2 μm ~ 0.3 μm 程度で、均一な表面性を示している。(最大高低差は 1 μm 以下であった)

一方、Fig.16 のターゲット角度 90 度では、凹凸は 0.2 μm ~ 0.7 μm で、最大高低差は 1.5 μm 以上で、かつ針状欠陥が認められる。この針状欠陥の存在は絶縁耐性を損なうことになる。ゆえに、垂直入射 (ターゲット角度 90 度) の条件は不適と判断した。

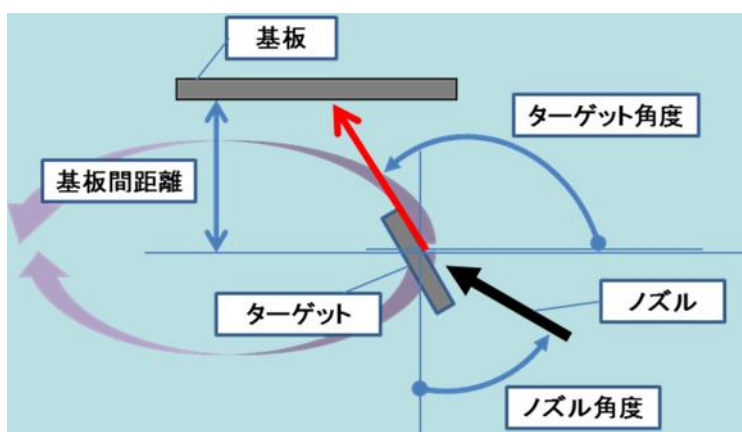
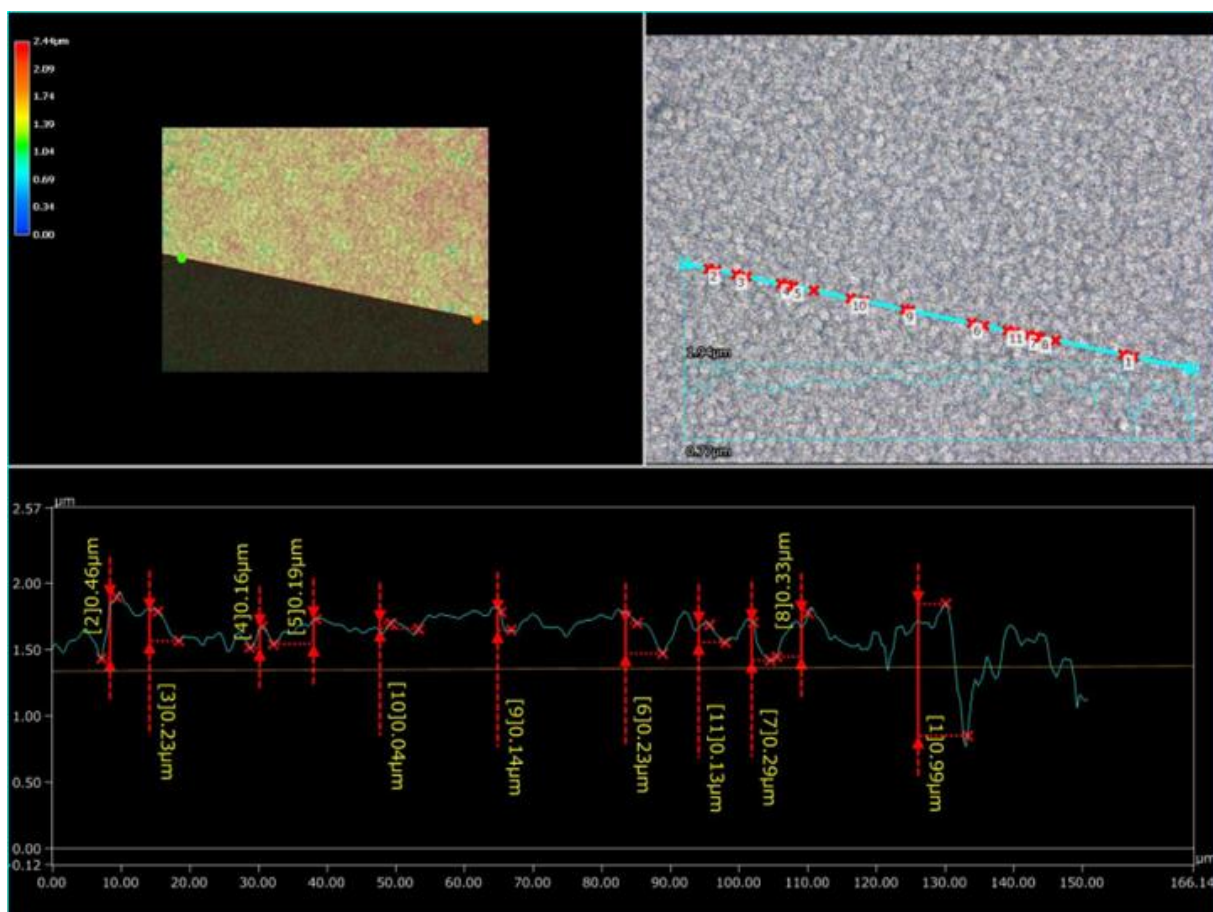


Fig. 15 ターゲット角度 120 度の場合の実体顕微鏡観察結果
 (ノズル、ターゲットおよび基板の位置関係を示す)
 (生成したナノ粒子群は基材へ 30 度の傾きをもって入射堆積する)

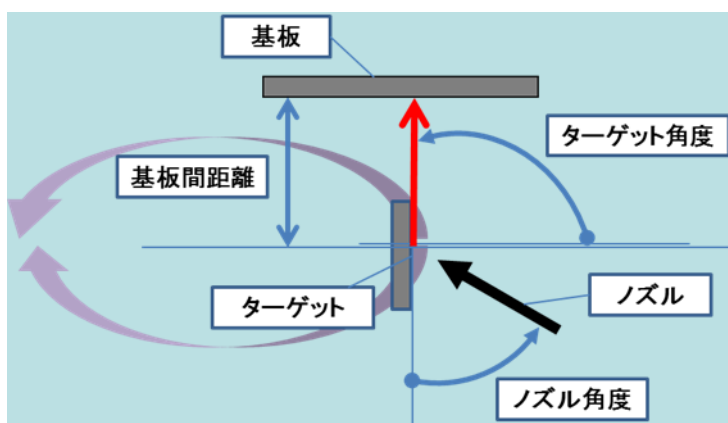
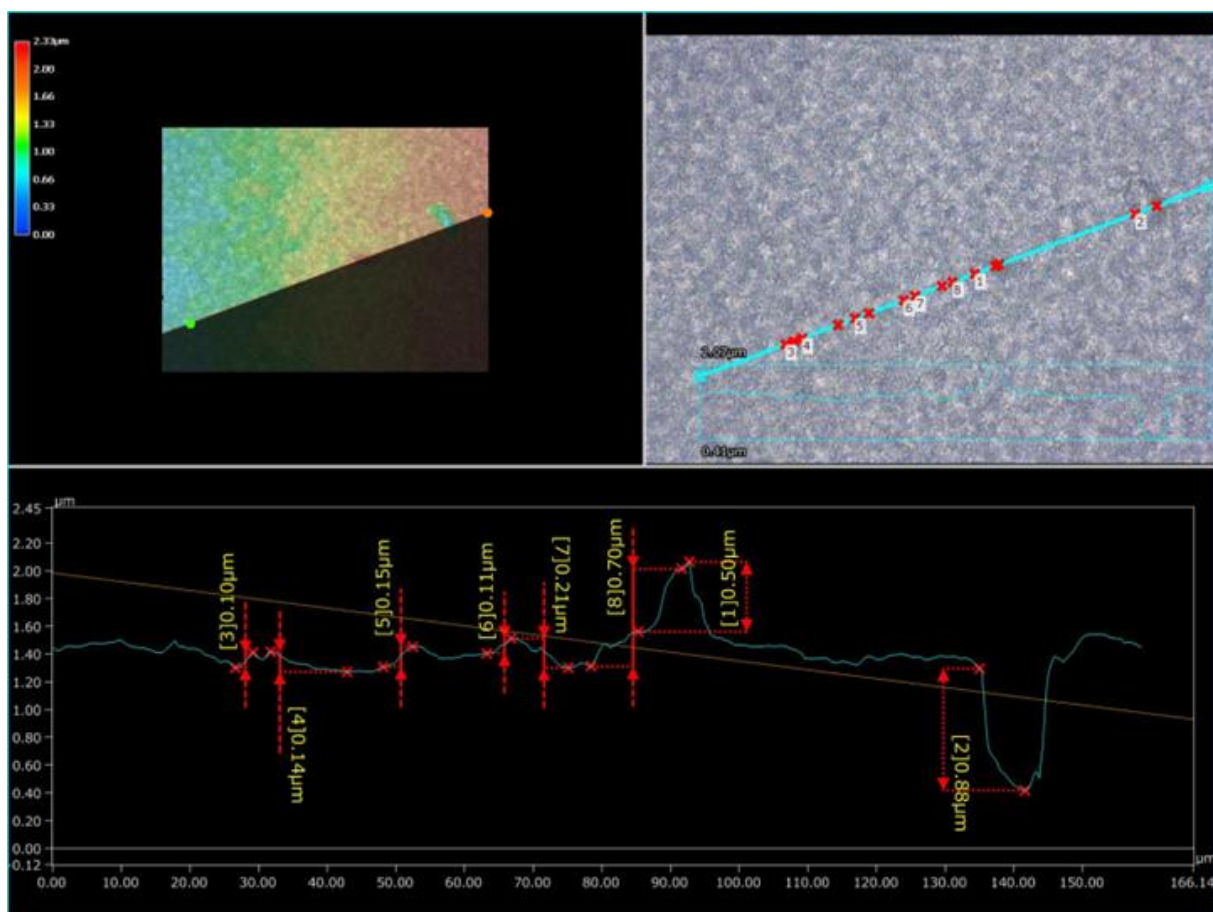


Fig. 16 ターゲット角度 90 度の場合の実体顕微鏡観察結果
 (ノズル、ターゲットおよび基板の位置関係を示す)
 (生成したナノ粒子群は基材へ垂直に入射堆積する)

＜３＞ 絶縁破壊電界強度

ターゲット式エアロゾル化ガスデポジション装置（小型）を使用して、50 mm×50 mmの大きさの成膜を行った。ノズルは 30 mm幅ノズルを使用し、Si ウエハー基板をノズル幅方向と直角に 50 mm駆動させ、かつ Y 方向に 20 mm移動させて成膜した。

Fig. 17 に 50 mm角のアルミナ膜の I-V 特性を示す。ノズル入射 90 度、ターゲット角度 150 度、ターゲットと基板間の距離 32 mm、ターゲット材質はアルミニウムを使用した。10 分間の成膜である。1000V 印加においても、リーク電流が 10^{-9} A と少なく、良好な絶縁特性を示した。絶縁破壊電強度は 2.5MV/cm、成膜レートは 400nm/min であった。

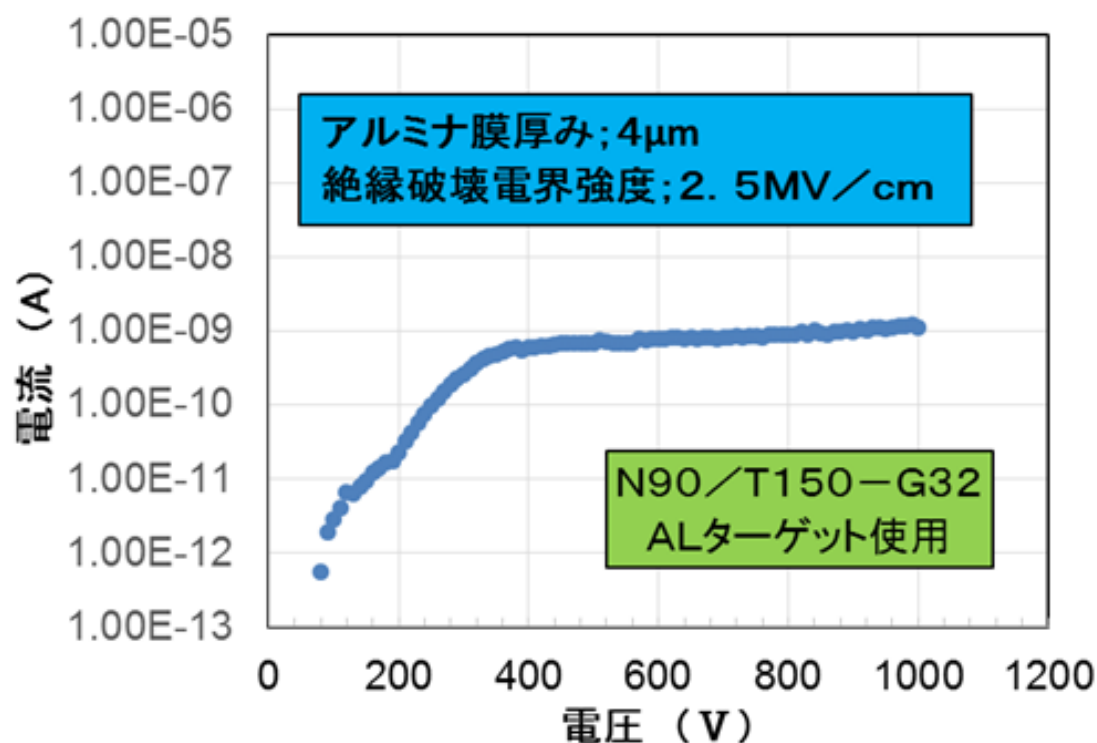


Fig. 17 T-AGD アルミナ膜の I-V 特性 (50 mm角)

＜４＞ エアロゾル化容器加熱（原料粉の前処理加熱）

原料粉の脱気処理（加熱温度など）としての仕様を、成膜レートの観点から検討した。真空加熱（800℃まで）できるエアロゾル化容器(ステンレス製)機構を使用して、成膜レートに及ぼす前処理加熱の効果を調べた。

600℃および800℃の真空加熱では、ノズル詰まりを起こし、成膜できない結果となった。この詰まりは、搬送管、ノズル部などに残る水分が悪影響を及ぼしていると考えている。

そこで、ガスフロー加熱を施した。結果はノズル詰まりはないものの、成膜ゼロの結果となった。加熱処理を十二分に施し、粉の搬送性良くすることは、成膜レートを向上させるものでは無いことがわかった。

300℃の大気あるいは真空加熱で、5 μm から9 μm 厚みの膜形成が可能である。つまりアルミナ原料粉の前処理として、300℃の加熱で十二分に有用であることがわかった。

原料粉の加熱処理	大気300℃、真空150℃	真空300℃ x1h	真空300℃ x3.5h	真空600℃	真空800℃	真空800℃、ガスフロー	真空800℃、ガスフロー
膜厚	9 μm	5 μm	7 μm	ゼロ (ノズル詰まり)	ゼロ (ノズル詰まり)	ゼロ	ゼロ

基板; Siウエハー、アルミナ原料粉; 0.4 μm 、ターゲットと基板間の距離; 96mm

<5> 膜厚に及ぼすターゲットと基板間の距離

Fig. 18 に T-AGD アルミナ膜の膜厚に及ぼすターゲットー基板間距離の影響について示す。距離が離れれば、膜厚が薄くなる。成膜レートを上げるためには、ターゲットー基板間距離を短くする条件が良いことがわかる。

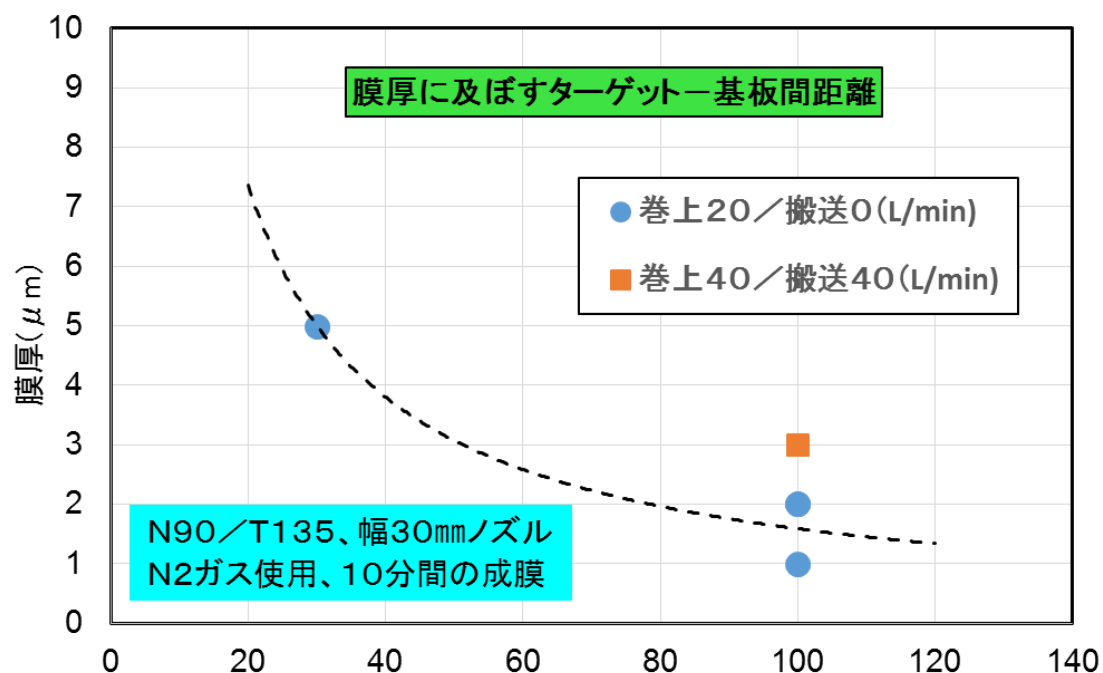


Fig. 18 T-AGD アルミナ膜の膜厚に及ぼすターゲットー基板間距離 (50 mm角)

<6> T-AGD アルミナ膜の基板界面部の TEM 観察

(STO 基板、サファイヤ基板および MgO 基板を使用した)

(STO 基板)

アルミナ膜が STO 基板との界面部と隙間なく結合している。STO 基板の結晶方位が界面で乱れているが、その乱れを埋めるような構造に見える。またアルミナ膜には 10nm から 15nm サイズの格子縞が、ランダムにかつ緻密に結合している。さらに小さな微細粒子が STO 基板界面およびアルミナナノ粒子の間を埋めているように見える。

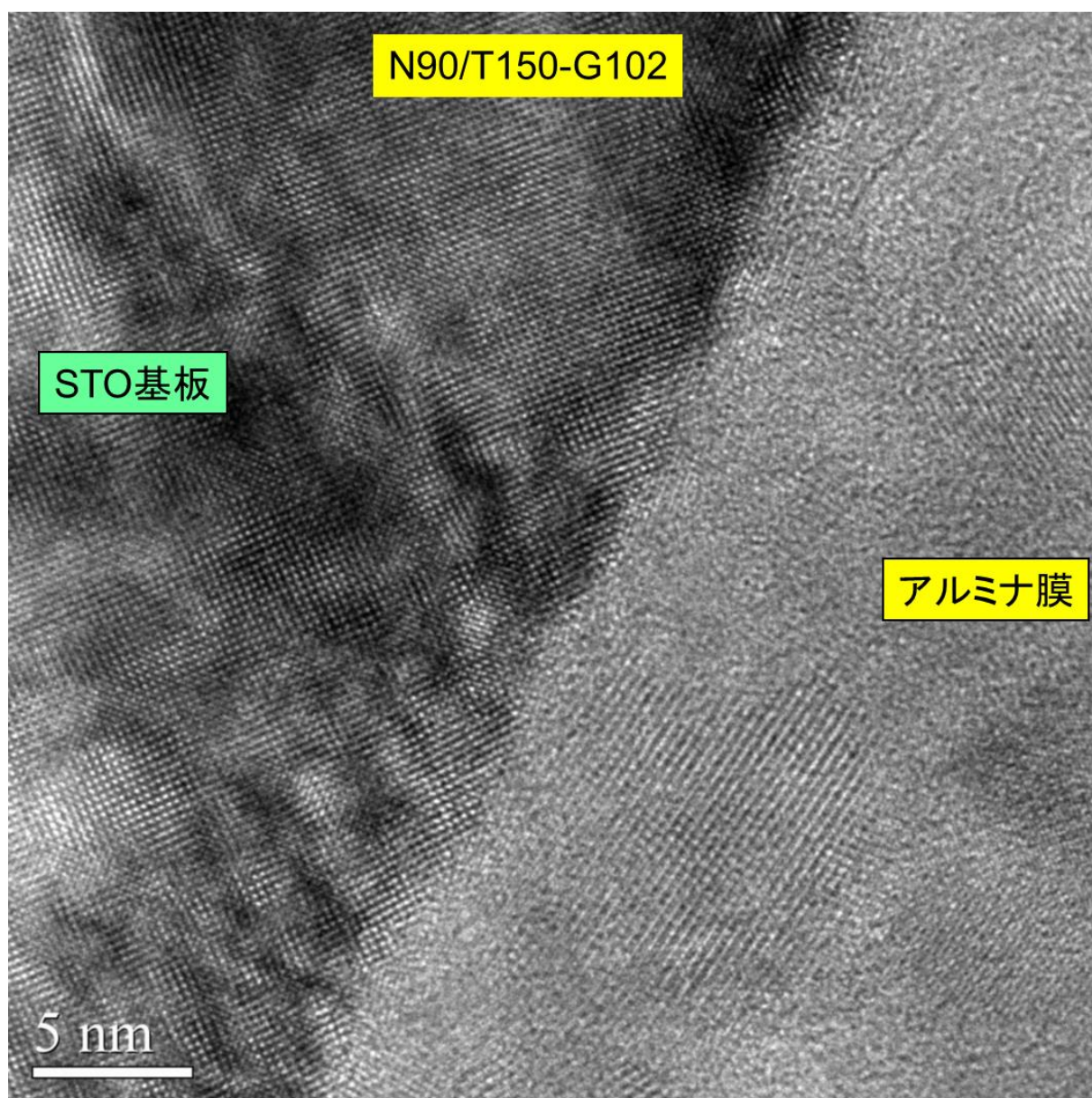


Fig. 19 T-AGD アルミナ膜の STO 基板界面の TEM 写真

(サファイヤ基板)

アルミナ膜がサファイヤ基板との界面部と隙間なく結合している。サファイヤ基板の結晶方位の乱れはほとんど見られない。またアルミナ膜には 10nm 程度の格子縞が覗えるが、さらに大きな格子縞が多数覗え、また方位はランダムである。アルミナ膜はサファイヤ基板にエピタキシャル成長することはなく、ランダム成長と考えられる。

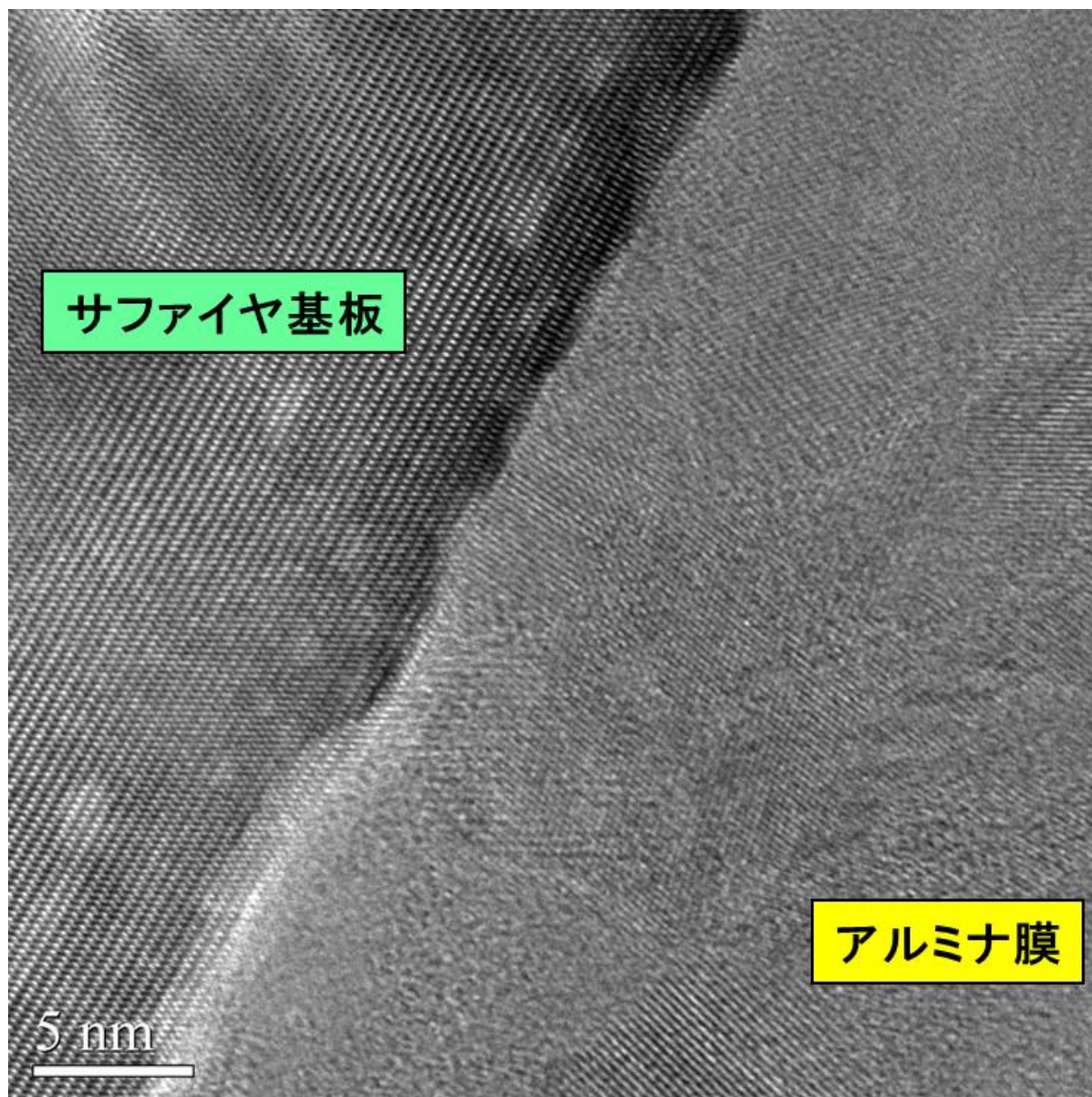


Fig. 20 T-AGD アルミナ膜のサファイヤ基板界面の TEM 写真

(MgO 基板)

アルミナ膜が MgO 基板との界面部と隙間なく結合している。MgO 基板の結晶方位が界面で乱れているが、その乱れを埋めるような構造に見える。アルミナ膜には 5nm から 10nm サイズの格子縞が覗える。写真中央部付近のアルミナ格子が数個の粒子群をまたいで方位をそろえているが、基板界面と離れた領域では、ランダム方位の格子縞が存在する。またアモルファス状に見える小さな微細粒子が MgO 基板界面を埋めているように覗える。

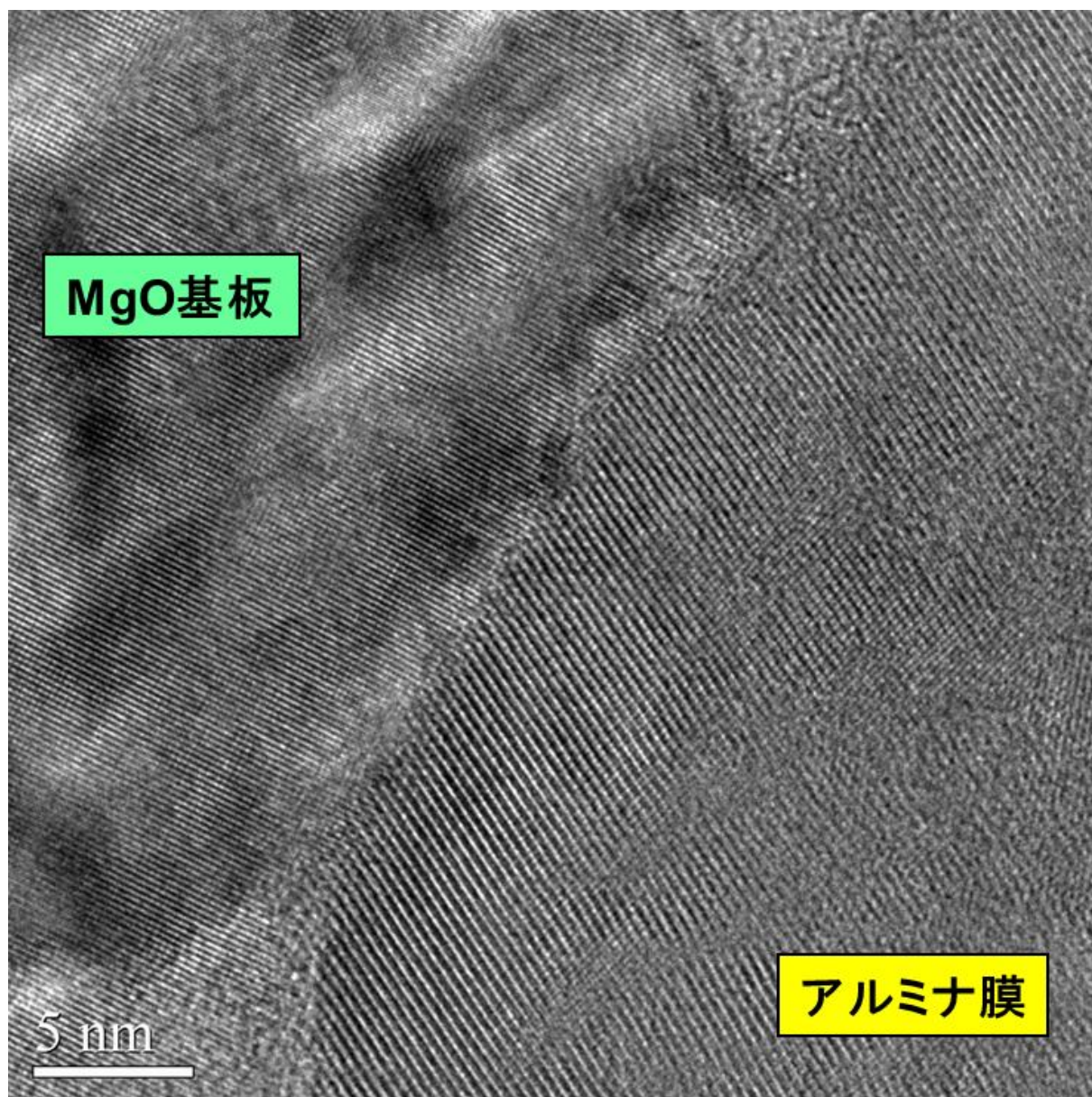


Fig. 21 T-AGD アルミナ膜の MgO 基板界面の TEM 写真

（Ⅱ）100 mm幅ノズル使用によるターゲット式エアロゾル化ガスデポジション成膜

（100 mm角のアルミナ成膜）

【成膜方法】

Fig.2 に示したターゲット式 AGD と同等であるが 100 mm幅ノズルがセットできる大型機を使用して、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 30L/min から 50L/min、搬送窒素ガス流量を 10 L/min から 30 L/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（開口サイズ 100mmx0.3mm）入射角度を60度、基板（6” P 型 Si ウエハーおよび 150 mm角 SUS304）とターゲット間の距離を 50 mmにセットした。SUS304 製のターゲット（30×155×2mmt）角度は 120 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 100 mm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。成膜室の圧力は、約 160Pa であった。

〔1〕 膜厚に及ぼすターゲットー基板間距離

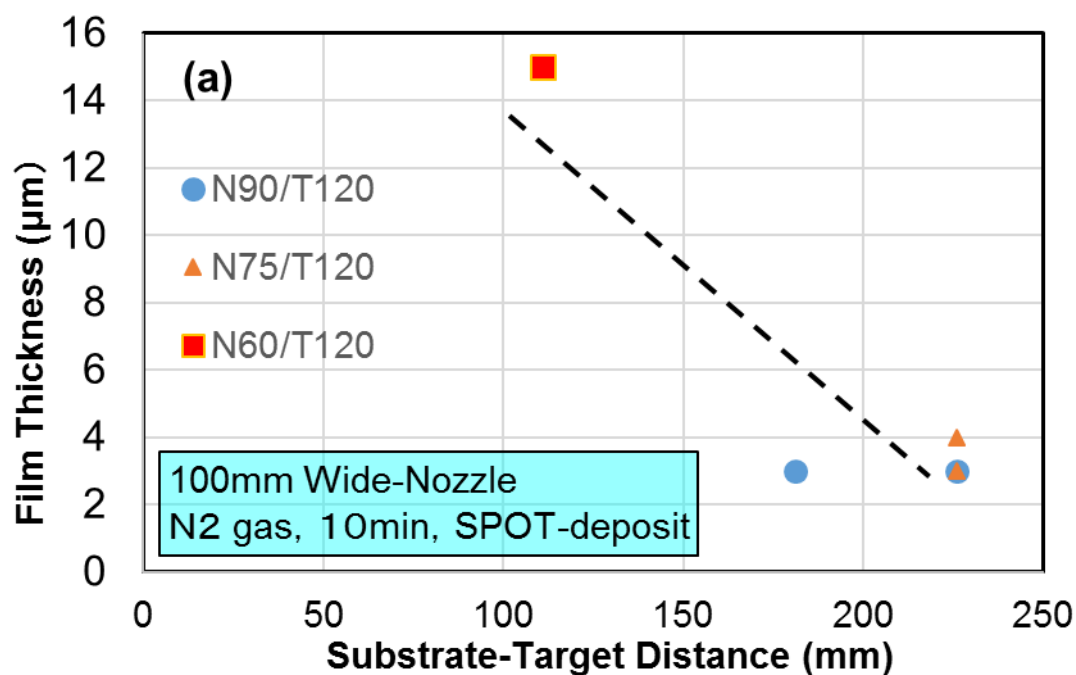


Fig. 22 T-AGD アルミナ膜の膜厚に及ぼすターゲットと基板間の距離（SPOT）

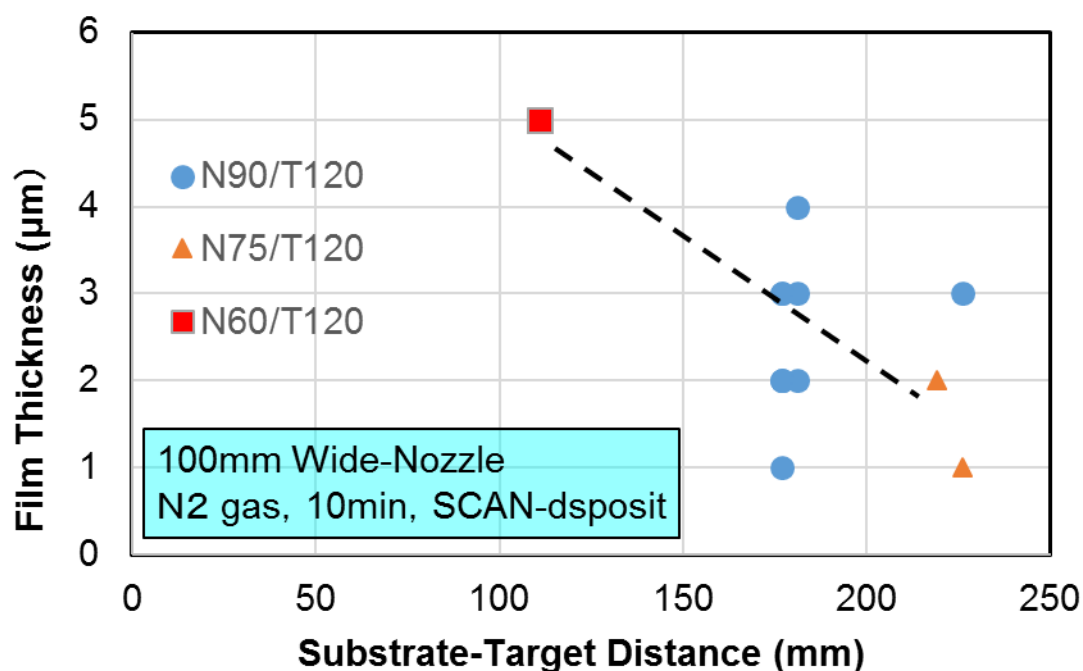


Fig. 23 T-AGD アルミナ膜の膜厚に及ぼすターゲットと基板間の距離 (SCAN)

Fig. 22 および Fig. 23 に、ターゲットー基板間の距離を変化させた場合の膜厚を、SPOT および SCAN の 10 分間の成膜条件で、それぞれ示す。ターゲットー基板間の距離が短いほど、厚い膜形成となった。また、ターゲット角度は 120 度と固定したが、ノズル入射角度を 60 度、75 度および 90 度の条件で成膜した。ノズル角度 60 度の場合が、成膜レートの観点で、優れていることがわかった。

[2] アルミナ膜の成膜レート (100 mm角の成膜面積)

Fig. 24 に、T-AGD アルミナ成膜の積層回数に対する成膜レートを示す。本成膜試験では、毎回原料粉をエアロゾル化容器に入れ、成膜を始めるバッチ方式ゆえに、成膜初期はエアロゾル化される粉濃度が高く、成膜速度が速い。時間経過とともに、成膜レートが安定する。50 積層の場合の成膜レートは、750nm/min となった。

[4] アルミナ膜の絶縁破壊電界強度（100 mm角の成膜面積）

Fig.25 にノズル 60 度、ターゲット 135 度、ギャップ 50 mm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。1kV 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.26 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、1kV 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 $10^{14}\Omega\text{cm}$ となる。また、この膜は 2kV 印加でも絶縁破壊しないことを確認している。

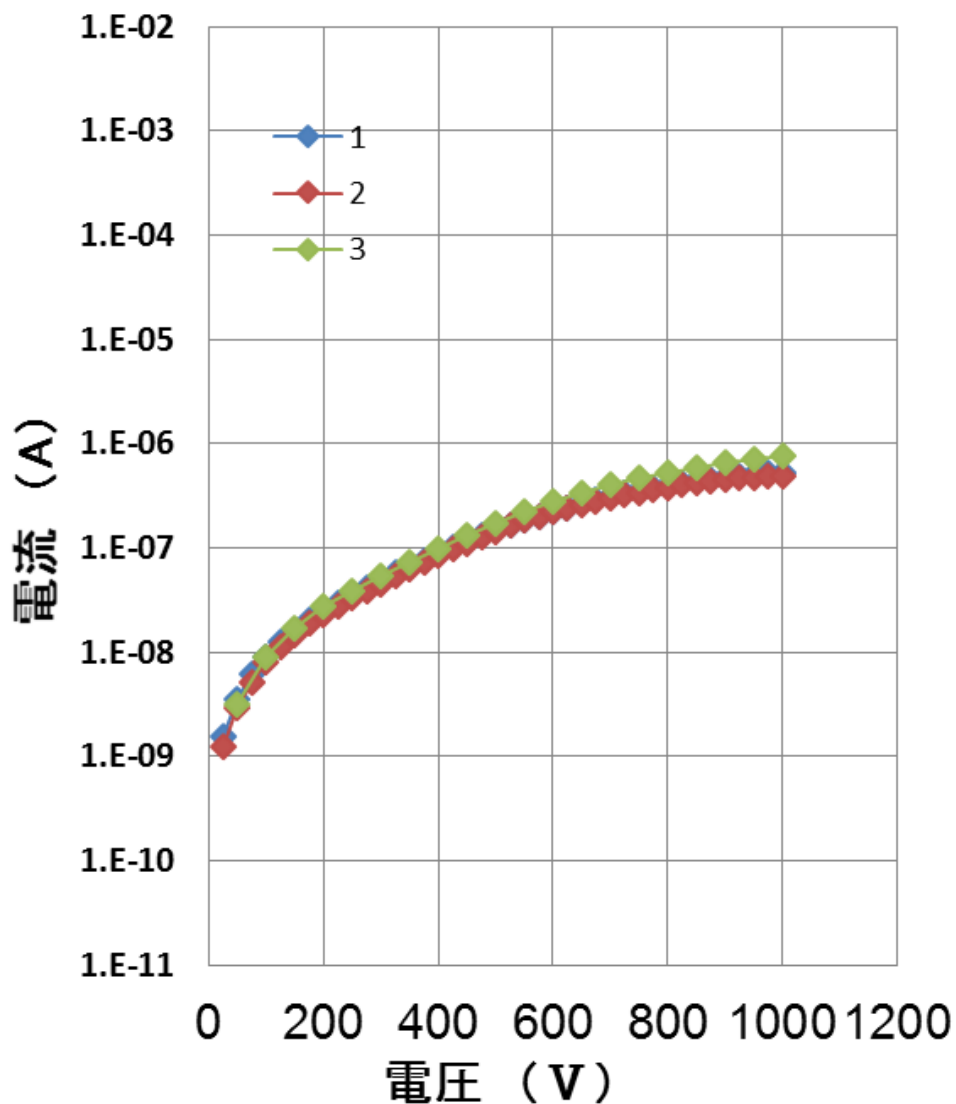


Fig. 25 T-AGD アルミナ膜の I-V 特性（窒素ガス使用、膜厚 13 μm ）

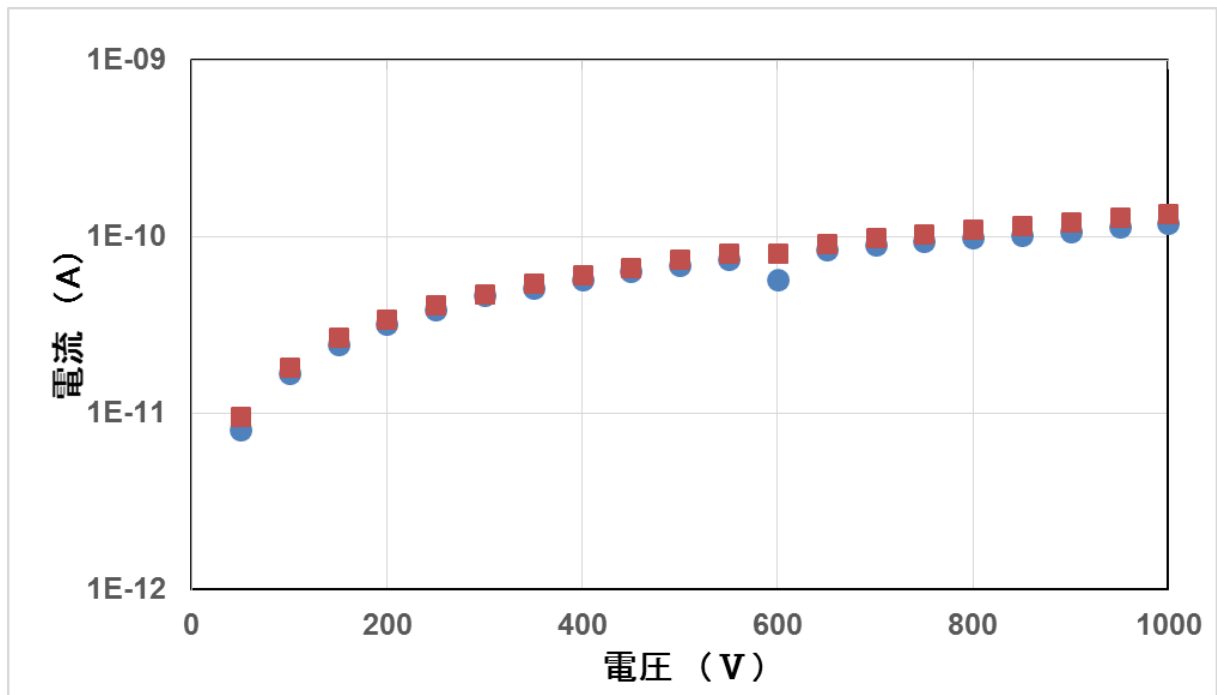


Fig. 26 T-AGD アルミナ膜の I-V 特性 (ヘリウムガス使用、膜厚 $30\ \mu\text{m}$)

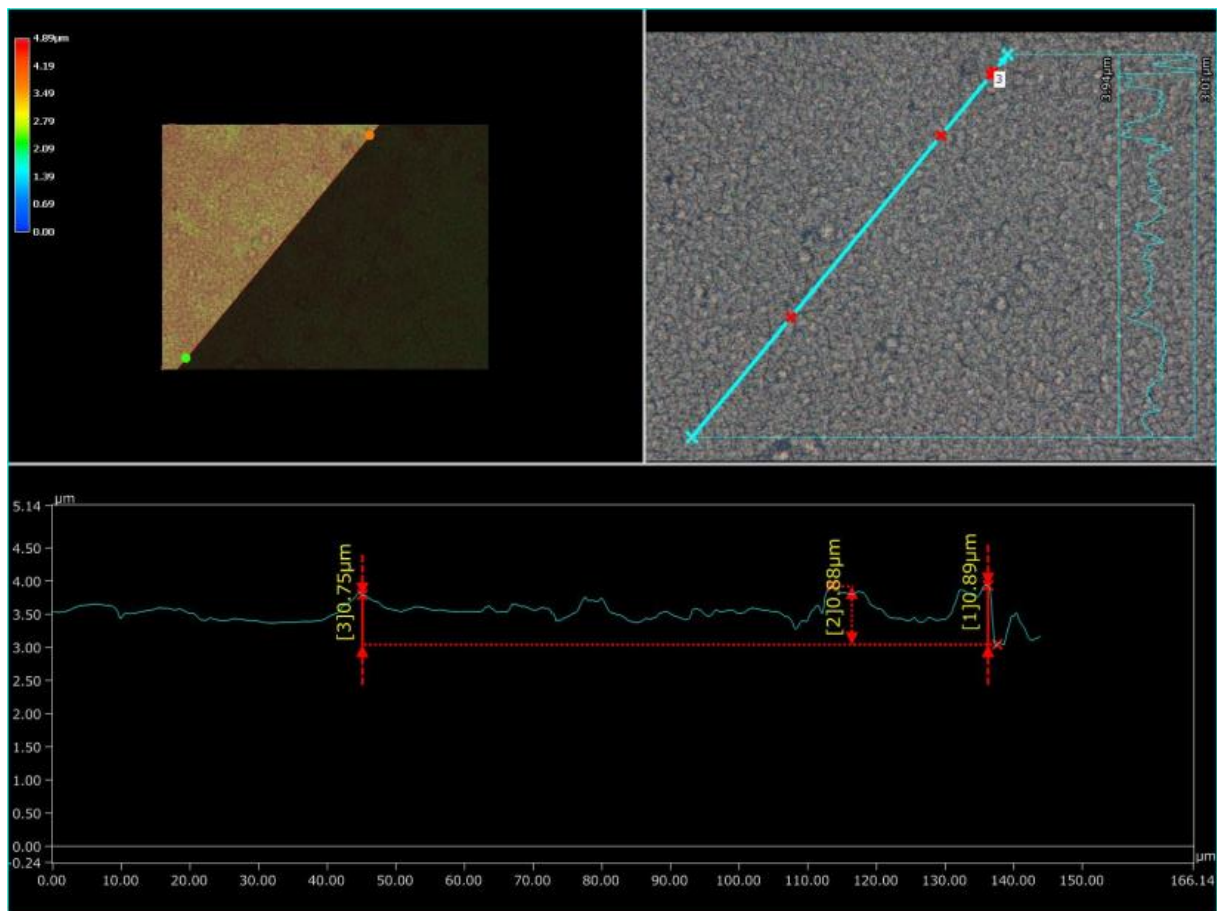


Fig. 27 T-AGD アルミナ膜の実体顕微鏡観察結果 (窒素ガス使用)

〔5〕 アルミナ膜の表面粗度（窒素ガスとヘリウムガスの違い、100 mm角の成膜面積）

Fig.27 および Fig.28 に、窒素ガス使用およびヘリウムガス使用により形成されたアルミナ膜の実体顕微鏡観察による表面性状をそれぞれ示す。Fig.27 の窒素ガス使用によるアルミナ膜の表面凹凸は、 $0.7\mu\text{m}$ から $0.9\mu\text{m}$ である。一方、Fig.28 のヘリウムガス使用によるアルミナ膜の表面凹凸は、 $0.15\mu\text{m}$ 程度で滑らかな表面性を示している。ヘリウムガス使用による T-AGD 成膜において、プラズマ中スパッタされ生成される活性種の粒子サイズが、窒素ガス使用の場合に比べて、小さいことが窺える。

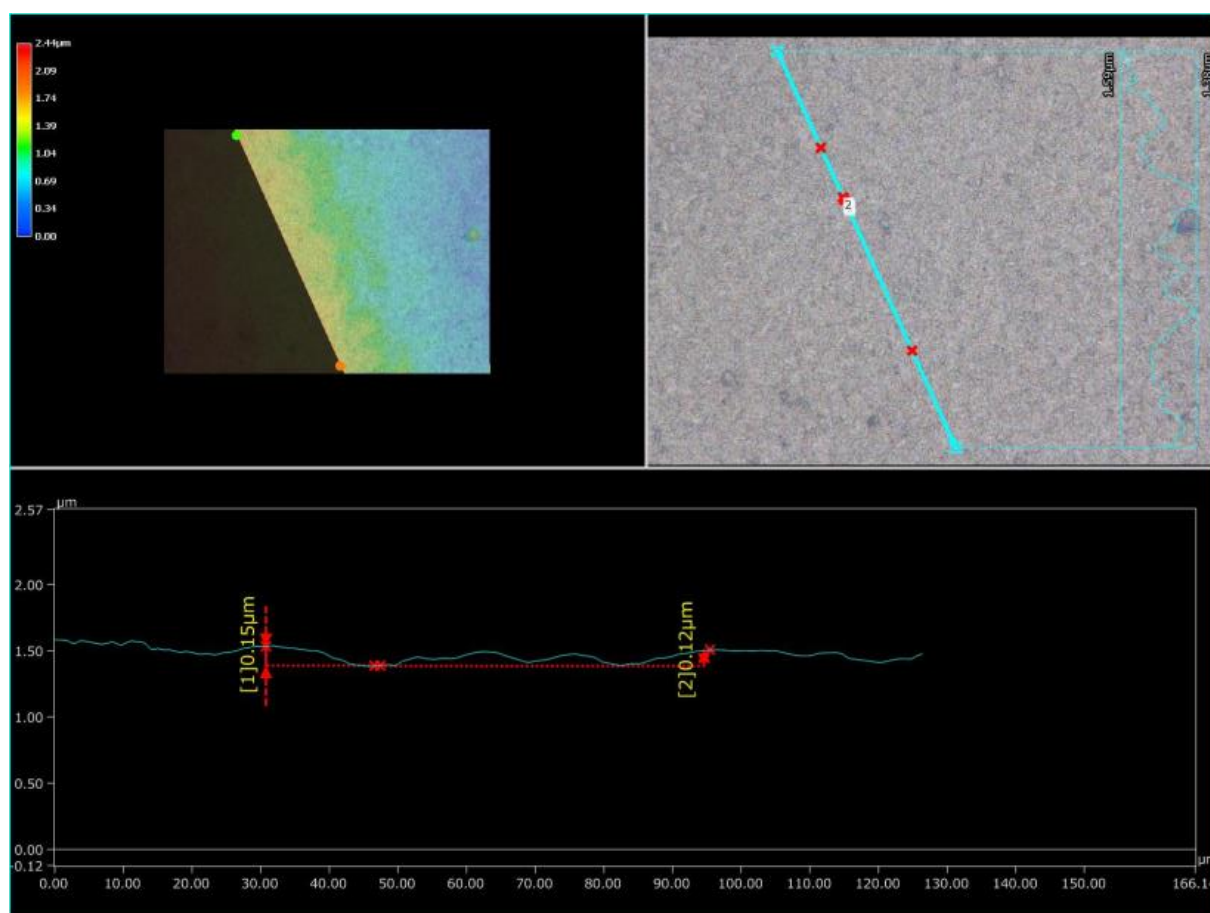


Fig. 28 T-AGD アルミナ膜の実体顕微鏡観察結果（ヘリウムガス使用）

〔6〕 アルミナ膜の TEM 観察（ヘリウムガス使用、100 mm角の成膜面積）

Fig.29 に 100 mm幅ノズルそしてヘリウムガス使用により作製したアルミナ膜の TEM 写真を示す。膜を構成するナノ粒子のサイズは 5nm から 15nm 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て取れる。格子縞がランダム方向に見受

けられ、また格子縞が見えない（アモルファス状に見える）ナノ粒子との間に隙間がない。これらの構造が、リーク電流値の低さを検証しているものと考えている。

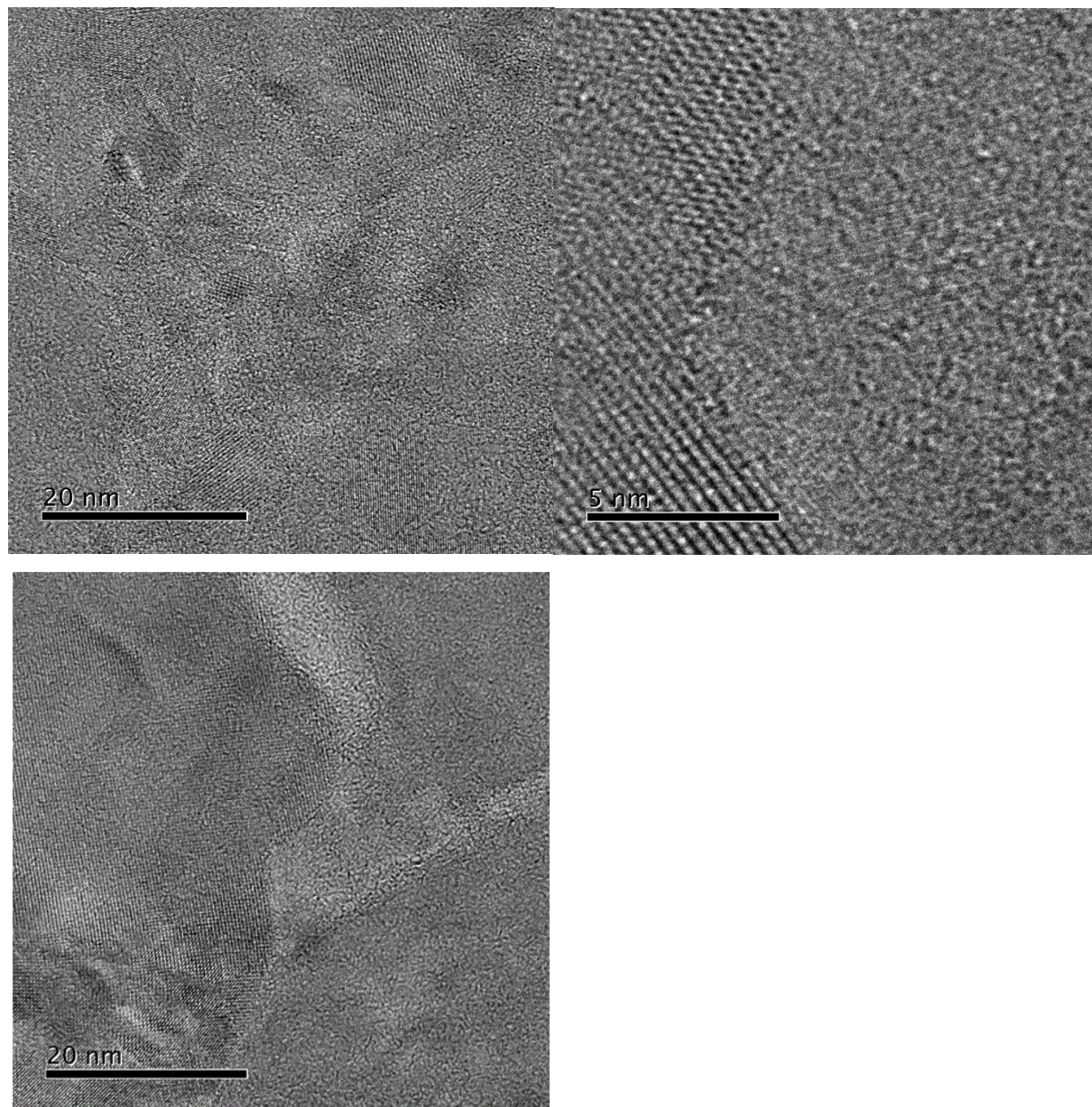


Fig. 29 アルミナ膜の TEM 写真（100 幅ノズル、ヘリウムガス使用）

（Ⅲ）まとめ

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、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、バルク体を超える良好な絶縁特性を得た。また、比較するスパッタ法に比べ、桁違い（75 倍）の成膜速度 750nm/min（100 mm角）が得られた。

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（キャリアガスが窒素の場合、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る。

[口頭発表および論文等]

（１）応用物理学会年会(東海大学)2015 年 3 月 13 日 18:00～18:45（13p-D10-9）

（２）日本セラミックス協会年会(岡山大学)2015 年 3 月 19 日 17:15～17:30（2L34、トピックス研究）

（３）粉体粉末冶金協会春季大会(早稲田大学)2015 年 5 月 27 日 16:35～17:15(技術進歩賞受賞講演)

（４）粉体粉末冶金協会春季大会(早稲田大学)2015 年 5 月 27 日 17:15～17:30（2-44A）

（５）涇田英嗣；第 22 回無機高分子クローズドセミナー(東京理科大学森戸記念館)2015 年 12 月 4 日 14:20～15:40（33p）

（６）涇田英嗣；WEB Journal 7 月号(2015)p15-18.

（７）涇田、時崎、小澤、目、谷本、喜多；粉体粉末冶金協会 平成 28 年度春季大会「ナノ粒子が緻密に結合したアルミナ絶縁膜の形成（その２）」2016 年 5 月 24 日発表、3-21A

（８）涇田英嗣、時崎栄治、小澤英一；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 ー歴史、成膜原理そして実用化研究ー，粉体および粉末冶金，63 (2016) 937-946.

最終章 全体総括

複数年の研究開発成果

	研究項目	研究目標	研究達成状況	目標の達成度 (比較に対する倍率)
平成 26 年度	【1】アルミナ膜の 絶縁破壊電界強度	1 MV/cm (30 mm角)	1. 2 MV/cm (30 mm角)	1 2 0 % (バルク体の 8 倍)
	【2】アルミナ膜の 成膜速度	100nm/min (30 mm角)	410nm/min (30 mm角)	4 1 0 % (スパッタ法の 41 倍)
平成 27 年度	【1】アルミナ膜の 絶縁破壊電界強度	2MV/ c m (50 mm角)	2.5MV/cm (50 mm角)	1 2 5 % (バルク体の 16 倍)
	【2】アルミナ膜の 成膜速度	150nm/min (50 mm角)	400nm/min (50 mm角)	2 6 6 % (スパッタ法の 40 倍)
平成 28 年度	【1】アルミナ膜の 絶縁破壊電界強度	3MV/ c m (100 mm角)	2MV/cm (100 mm角)	6 6 % (バルク体の 13 倍)
	【2】アルミナ膜の 成膜速度	200nm/min (100 mm角)	750nm/min (100 mm角)	3 7 5 % (スパッタ法の 75 倍)

研究開発後の課題・事業化展開

研究開発後の課題	膜特性の高度化とタイムリーな実用化が望まれていると実感している。AGD 技術には、原料粉の定量供給を含めた研究開発の加速が必要と認識している。 実用化のための新たな技術開発に、NEDO 等の研究開発の採択を目指す。
事業化展開	多くの川下企業では、研究開発期間中の無償対応ではなく、プロジェクト終了後直ちに、成膜評価を行いたいとのこと。 現時点で海外企業を含め 10 数社にお待ちいただいている状態であり、2017 年 4 月以降、順次川下企業の要求するサンプルを試作し、特性評価を行なう。
	2017 年度の売上見込み：おおよそ 1 億円 (2 台から 3 台の実験機を見込む)
	市場調査により電気自動車関連の耐絶縁・耐熱膜としての要求が多く寄せられている。また多くの企業から電池材料への成膜応用も、共同研究を含め要求されている。