

エアロゾルデポジション法の紹介とその応用

清原正勝^{*, **}

^{*}名古屋工業大学先進セラミックス研究センター客員教授
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

^{**}TOTO 株式会社 総合研究所
〒 253-8577 神奈川県茅ヶ崎市本村 2-8-1

Introduction of the Aerosol Deposition Method and Its Applications

Masakatsu Kiyohara^{*, **}

^{*}Guest Professor of Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

^{**}Research Institute, TOTO LTD.
2-8-1, Honson, Chigasaki, Kanagawa 253-8577, JAPAN

Aerosol Deposition Method (ADM) is a new technology of ceramics film deposition. Using this method, we can deposit various ceramics thick films (one-several hundred micrometer of thickness) on metal, glass and ceramics substrates. It's normal temperature process and doesn't require any heating expedient. Films have dense, nano-crystalline structure, good adhesion on many substrate and good mechanical properties. For several years, we have been developing this process. In this paper, overview of application to semiconductor manufacturing equipment parts by ADM was reported.

Keywords: Aerosol Deposition Method (ADM), Yttrium Oxide, Semiconductor Manufacture Equipment

1. 緒言

基材上にセラミック膜を形成する方法としては、これまでに、物理蒸着 (PVD) 法、化学気相成長 (CVD) 法、ゾルゲル法、溶射法などが知られている。本稿で紹介するエアロゾルデポジション法 (AD 法) は、セラミック微粒子を高速で基材上に吹き付け緻密質な製膜体を得る手法であり、図 1 に示すセラミックス膜形成方法と膜厚の関係からわかるように、数~数十 μm といった他の形成方法ではカバーできない膜厚形成を得意とする形成技術である。従来の膜形成技術は、緻密化のために加熱工程が必要であったのに対して、本手法は加熱工程を必要としない新しいセラミック膜形成技術である。

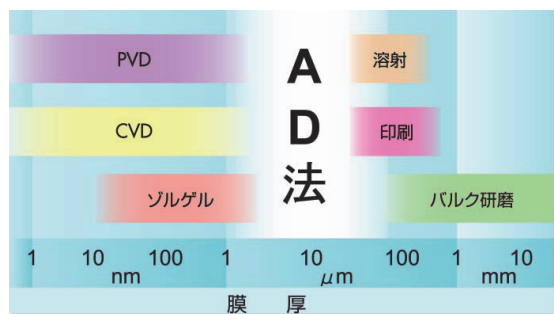


図 1 セラミックス膜形成方法と膜厚の関係

本稿では、AD 法について説明を行い、その特徴を活かし世界で初めて実用化した例について紹介する。

2. エアロゾルデポジション法 (AD 法)

緒言でも説明したように、AD 法とは、セラミックスの微粒子をガス中に分散させた煙草の煙状のガス (エアロゾル) をノズルから高速で、基材に向けて噴射して衝突させることで、基材上にそのセラミックスの膜を形成する方法である。製膜の様子を図 2 に示す。一見溶射法に似ているように思えるが、大きく異なる点は、溶射法はノズル付近で加熱して粉体を熔融状態で噴射させるのに対して、AD 法はそのような加熱手段を全く用いておらず、粉体を固体状態で噴射するといった、完全な常温での製膜技術である。

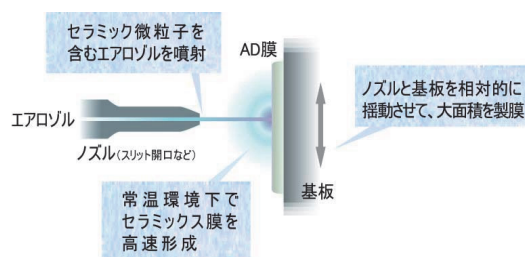


図 2 エアロゾルデポジション法製膜

AD法に用いる粉体はサブミクロン領域の粒径を有する微粒子が用いられることと、微粒子の衝突速度も実用400m/s以下と、溶射法に比べると比較的小さいことが特徴であり、雰囲気を高真空状態などに制御する必要がなく、ほとんどのセラミック材料が製膜可能である。

図3に、金属転写文字を施した約100mm角のガラス基板上に約20 μ mのアルミナ製膜体をAD法により形成させたサンプルを示す。単純にセラミック微粒子を基材に衝突させるだけであるにも関わらず、透明で緻密な膜が金属転写部分にも形成できることは、本製膜方法の興味深いところである。

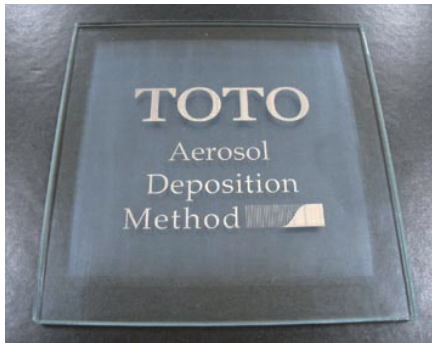


図3 ガラス基板上へのアルミナ製膜体

この技術は1990年代後半に産総研の明渡ら¹⁻³⁾が、マイクロマシンに用いるアクチュエータ素子作製としてPZT微粒子で数百 μ mの圧電セラミック材料をシリコン基板上に室温で形成させるのに成功したことを発端としている。

2.1 AD法製膜体の特徴

図4は、本手法にてアルミナ粉体を用いて作製された製膜体を、走査型電子顕微鏡(SEM)で膜表面と断面から観察した結果を示す。観察写真からはポアや粒子の存在が確認できないほど緻密化されており、溶けたような膜質であることが判る。製膜体厚みは、膜質や製膜面積・製膜させる基材の種類により異なるが、サブ μ m～数百 μ m程度の厚みまで製膜が可能である。

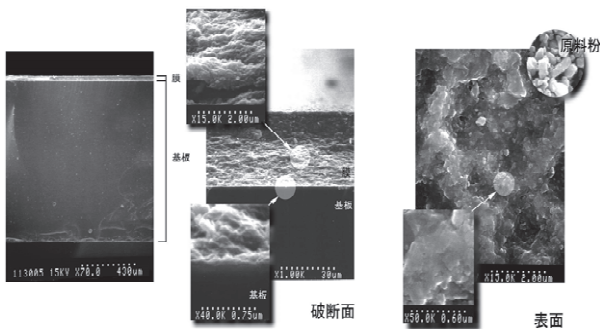


図4 ADアルミナ膜のSEM観察像

この膜質の物性について電気・機械的物性結果を溶射法・焼成体・単結晶と比較できるように表1にまとめた。なお、密着力については、引き倒し法^{4,5)}を用いて評価を実施した。

表1 ADアルミナ膜の物性比較

	厚み (μ m)	硬度 (GPa)	密着力 (MPa)	耐電圧 (V/mm ²)	体積抵抗値 (Ω cm)
AD法	10	13.7	65	100	$>10^{14}$
溶射法	100	9.8	25	50	$>10^{14}$
焼成体	-	15.6	-	12	$>10^{14}$
単結晶	-	21.5	-		

その結果、AD製膜体の硬度については、バルク焼成体並とはいかないものの、溶射膜以上の高い値を有し、基材との密着力は、溶射法より優れているのがわかった。体積抵抗値は $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と焼成体並の値を示し、絶縁耐圧は $100\text{V}/\mu\text{m}$ 以上と、焼成体に対して約10倍といった極めて高い値を示した。このことは、本製膜体が気孔等の大きな欠陥も含まず緻密質な膜であることを裏付ける結果であり、本製膜体の特徴として挙げられる。

3. AD法によるY₂O₃膜の応用

デジタル化が進むに連れて、携帯電話からスマートフォンに代表される情報端末機器の高機能化が進化し、今ではいつでも、どこでも、人と情報とが繋がるユビキタス社会が実現されている。これらの携帯情報端末の高機能化を支えて来たのがIC、LSI、超LSI等に代表される半導体デバイスである。このユビキタス社会は、今後ますます発展し、その情報は大容量化し、通信スピードの高速化に対応する必要が出てくる。それを実現させるためには、半導体デバイスの高集積化、すなわち小型化、多ピン化、モジュール化を進める必要があり、これらデバイスに用いられる回路線幅はMooreの法則に従い細線化が加速することが予測される。一例として、図5に2000年から2013年におけるDRAMの線幅と単位時間当りスループット(生産スピード)の推移を示す。

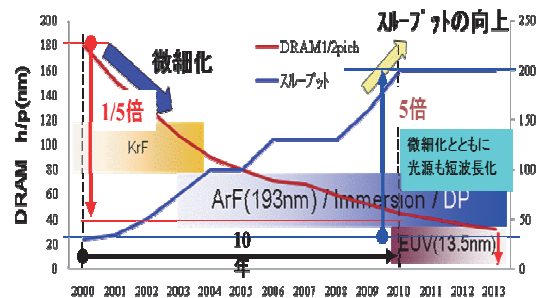


図5 DRAMの線幅と生産性と推移

2000年からの10年間で、線幅は1/5、生産スピードは5倍まで加速している。このような半導体デバイスは、すべての産業の中で、最も先端的技術を駆使して製品を生み出す分野であり、それを支えているのが半導体製造装置である⁶⁾。また、細線化の需要の増加に伴って、特に半導体製造プロセス中で回路パターニングの細線化形成するエッチング工程が最も重要な工程となっている。図6には、その工程で用いられるエッチング装置図を示す。

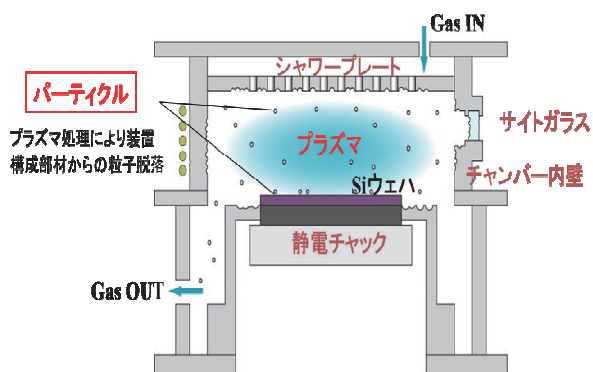


図6 エッチング工程のエッチャー構成図

この工程では、Siウェハ上に形成された酸化物絶縁膜をハロゲン系の腐食性ガスとプラズマで、部分的に除去し回路パターン形成を行う。ここで問題になるのが、Siウェハ上の絶縁膜の除去と同時に、装置の構成部材も暴露され、構成部材から粒子の脱落が生じ、Siウェハ上に付着、パターニング形成した回路を断線させデバイスの歩留まりを低下させることである。細線化に伴いこの断線数が増加し、急激に半導体デバイスの歩留まりを低下させる。現在、Siウェハに影響が少ない石英ガラスやプラズマ耐候性を向上させる目的で、サファイアコート、窒化アルミニウム (AlN) やイットリア (酸化イットリウム: Y_2O_3) の材料が注目され、最近では、自由度の高さから溶射法によるイットリアコーティングが実用化されている⁷⁾。

そこで我々は、AD法で作製した製膜体が、ポアも含まず透光性の緻密質であり、構成粒子サイズもナノサイズの粒子径からなることに着目し、この工程に用いられる耐プラズマ性に優れた低発塵性を実現すると考え、化学的に腐食性ガス耐候性に優れた Y_2O_3 材料をコートした商品開発を推進することにした。

耐プラズマ性に優れた Y_2O_3 を石英ガラス上にAD法にて製膜した製膜体を図7に示す。その製膜体は、透光性であることからポアも無く緻密質であることがわかる。



図7 AD法による Y_2O_3 コーティング石英ガラス

表2には、部材として用いられている Y_2O_3 の焼成体や溶射法と比較を行うためにAD法で作製した Y_2O_3 製膜体の物性比較を行った結果を示す。なお、溶射法とAD法の製膜体については、アルミ合金上に製膜した試料を用いて比較を行った。AD法での製膜体は、 $10\mu m$ 程度の膜厚で製膜⁸⁻¹⁰⁾し、溶射法は約 $100\mu m$ の製膜体を評価に用いた。焼成体については、出来るだけポアを無くすためにHIP処理した試料を用いた。

表2 各種 Y_2O_3 製品の物性評価結果

	Y_2O_3 焼成体	Y_2O_3 溶射法	Y_2O_3 AD
ビッカース硬度(Gpa)	6.7	5.4	9.2
密着強度(Mpa)	-	24	80
体積抵抗値($\Omega \cdot cm$)	$>10^{14}$	-	$>10^{14}$
絶縁耐電圧(V/ μm)	15	-	300

AD法製膜体は、焼成体をも上回る硬度を有し、さらに、膜と基材の密着力は、溶射法の24MPaに比べ、80MPa以上と高い密着力があることが明らかになった。耐電圧試験結果においても、AD法で作製した膜の耐電圧は、 $1\mu m$ 当り300Vと焼成体の約20倍の値を示した。今回AD法で作製された Y_2O_3 膜も、上記で述べた Al_2O_3 膜同様の高密着で、緻密な膜質であることが確認された。

次に、商品の機能性の評価として、実際に腐食性の強いガス中でプラズマを照射した際の侵食性を比較する耐プラズマ性評価を行った。耐プラズマ性評価については、上記で作製した各種試料片を、平行平板型の反応性イオンエッチング (RIE: Reactive Ion Etching) 装置内に入れ、実際にエッチング工程で用いられる $CF_4 + O_2$ の混合ガスを用い、投入電力1kWで、6hrsの照射エッチングを行うことで試料に損傷を与えた。比較評価として、プラズマに暴露された部分とされていない部分を触針式表面形状測定器により測定し、その段差を侵食深さとして求め、さらに、表面粗さの違いやSEM観察による表面組織の変化を評価した。

① 侵食深さ

② 表面粗さの変化

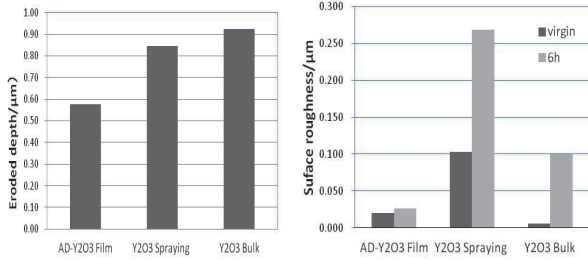
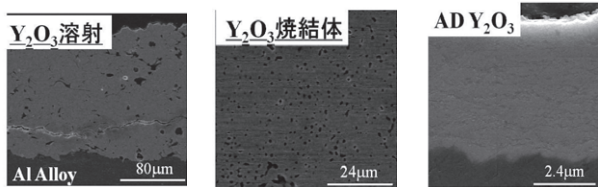


図8 プラズマ照射 6h 後の侵食性評価結果

図8に、プラズマ照射6hrs後の各種材料の侵食深さと表面粗さの比較結果を示す。この結果からは、プラズマ6hrs照射後、AD法で作製した膜の侵食深さは、溶射法・焼成体とほぼ同程度の600~800nmであった。しかし、表面粗さの変化を比較すると、溶射膜・焼成品は、照射前に比べて2~3倍程度に粗れているのに対して、AD法膜は、ほとんど変化が無いことがわかった。

この結果は、図9に示す試験前後でのSEM観察からも明らかであり、溶射や焼成品では、表面が粒子の脱落を示唆するクレータ状になっているのに対して、AD法で作製した膜では、表面性状の変化がほとんど無いことが確認できた。

Before erosion test



After erosion test



図9 各種製品のプラズマ照射試験後の組織比較

これらのことは、実機に装着し一定時間使用し、装着のSiウェハ-上に発生したパーティクル数を測定した結果からも、従来品に対してAD法品はパーティクル数が約1/20以下に抑制できたことを示唆する結果であった。

以上のことより、AD法で作製した Y_2O_3 製膜体は、現在半導体プロセス工程で重大な問題になっている構成部材から粒子の脱落に伴う発塵を抑制できることが明らかになった。なお、AD製膜体は従来品に対し部材の長寿命化も実現できることが、これまでのフィールド試験結果から実証され、現在、本技術を応用した部材^{11,12)}は、国内外を始めプラズマ耐候性部材として、エッチャー装

置用部材を中心に展開中である。

4. 結言

今回、AD法技術とその実用化事例について紹介した。AD製膜体の特徴を解析することによって、従来の溶射法・焼成法の技術では達成できない特性を発現した低発塵性部材の製品化に成功した。ただし、AD法においては、粉体から直接製膜体になる製膜効率は数%と低いことや、広い面積や複雑な形状体への製膜技術開発等の生産性に係る部分の課題が、まだまだ残されており、この課題解決レベルが今後の実用化・技術普及のための重要なカギになると考えている。

参考文献

- 1) 明渡純, 「超微粒子ビームによる成膜法と微細加工への展開」, 応用物理, **68**[1], (1999) 44.
- 2) J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, R. Maeda, Sensor & Actuator A-Phys., **69**, (1998) 106.
- 3) J. Akedo, M. Levedev, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, P1-9B, (1999) 5397.
- 4) D. W. Butler, J. Phys. E, **3**, (1970) 970-971
- 5) J. M. Burkstrand, J. Vac. Sci. Technol. (1982) **20** 440-441
- 6) K. Maeda : Hajimete no handoutai soutei, kougyoutyousakai, Tokyo (1999) 12th ed. p. 10
- 7) M. Nakahara, Text of 38th Seminar on Engineering Ceramics, Osaka, Japan, 2006, (2006) 34-39
- 8) J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, K. Uematsu, J. Am. Ceram. Soc., **90**[8], (2007) 2327-2332.
- 9) 岩澤順一・西水亮一・常田昌広・清原正勝・植松敬三, J. Ceram. Soc. Jpn, **114**[3], (2006) 272-276
- 10) J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Kiyohara, Trans. Mater. Res. Soc., Jpn, **30**[4], (2005) 1009-1012
- 11) M. Kiyohara, H. Hatono, J. Iwasawa., J. Vacuum. Soc. Jpn, Vol53, No10 (2010) 573-577
- 12) M. Kiyohara, FC Report, **33**[2], (2014) 106-111