

エアロゾルデポジション法の電子デバイス応用

中田 正文・川上 祥広・岩波 瑞樹・大橋 啓之

要 旨

酸化物は多様な構造に起因する優れた機能を持ち化学的に安定なため、ユビキタス社会に必要とされる多岐にわたるデバイスの機能材料として期待されています。エアロゾルデポジション(AD)法は、超微粒子材料の衝突付着現象を利用したナノ結晶膜形成方法であり、酸化物膜を、基板材料を選ばずに形成することが可能です。AD法の応用として圧電デバイスと光デバイスの開発を進めています。

キーワード

- エアロゾルデポジション法 ●成膜技術 ●圧電デバイス ●光変調器
- ファイバーセンサ ●電界センサ

1. はじめに

機能性酸化物は多様な構造に起因する優れた機能を持つだけでなく、化学的に安定なため多岐にわたるデバイスの機能材料として実用化されています。その応用分野にはIT社会を陰で支えるセラミックスコンデンサ、超音波診断装置に使われる圧電センサ、高出力レーザ用YAG結晶などが広範囲に広がっています。光通信の分野でも、LiNbO₃単結晶を用いた高速変調器や、ガーネット膜を用いたアイソレータなどが現在の光通信を支える必須のデバイスとして用いられています。これらの光デバイスはいずれも、機能性酸化物に多く見られる強誘電性に起因する電気光学(EO)効果や、強磁性に起因する非相反性といった性質を利用しています。

機能性酸化物の多くは一般組成式がABO₃と書かれるペロブスカイト型結晶構造を持ち、圧電性、EO効果などの多様な機能性を示すことが知られています。図1にペロブスカイト酸化物の結晶構造を示します。六面体をAイオンが作り、その中心にBイオンが位置しています。その空隙を酸素イオンが埋める構造になっています。この結晶構造では、電界、磁界などの影響により、Bイオンの微小な位置ずれが起こりやすく、それが多様な機能性を示す要因になっています。したがって、電子デバイスで圧電性などを利用するためには、この結晶構造を持った酸化物膜を各種基板上に集積化して形成する必要があります。

薄膜形成方法として知られているスパッタ、MBE、CVD、蒸着などはすべて、目的の薄膜を構成する物質を原子レベルの粒子として基板上に堆積させます。このため、これらの手

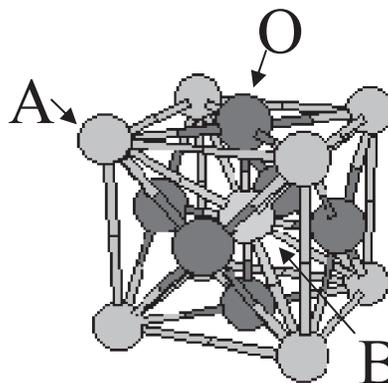


図1 ペロブスカイト酸化物の結晶構造

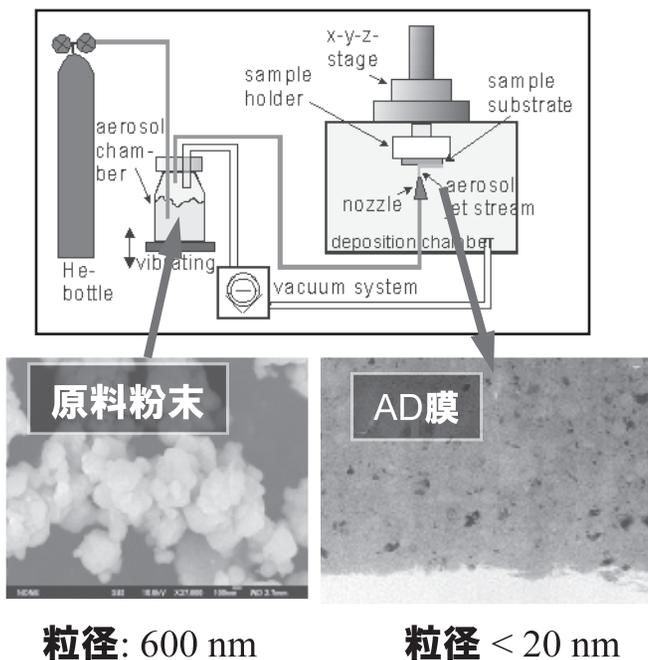
法で機能性酸化物をガラスなどの基板上に室温で形成すると、アモルファス構造となり、圧電性などの機能は発現しません。機能を発現するペロブスカイト型結晶構造を形成するためには、原子移動が可能な基板温度で、下地の表面エネルギーを利用して原子を配列させる必要があります。したがって、適当な下地層上に高い基板温度で酸化物を成長させることが、必須と考えられてきました。また、これらの手法では原子レベルの粒子から非平衡プロセスで結晶を再構成するため、形成された膜中には格子欠陥が多く含有され、EO効果などの低減を引き起こしていました。

これらの課題を克服した成膜方法がエアロゾルデポジション(AD)法です。本稿では、第2章でAD法の特徴を、第3章でその電子デバイス応用を紹介します。

2. エアロゾルデポジション法の特徴

エアロゾルデポジション(AD法)は、産業技術総合研究所の明渡氏によって1997年に発明された成膜技術で、超微粒子材料の衝突付着現象を利用した膜形成方法です^{1,2)}。その膜形成するモデルとしては、高速粒子(サブミクロン径)が基板と衝突した際に大量に発生する結晶面のずれにより、結晶粒の微細化(10nm程度)が起こり、その微細結晶粒がメカノケミカル反応による粒子間結合を形成するモデルが提案されています。AD法では、微細結晶粒の再構成により膜が形成されるため、膜形成において原材料の結晶構造が維持されますので、原料粉末と同じ結晶構造の膜を多くの場合形成可能です。原料粉末はほとんどの材料で通常の形成プロセスにより作成可能です。このため、大きな圧電効果などが期待でき、膜特性が下地層に依存しないという大きな特徴があります。このことにより、たとえば従来不可能であった光学素子のシリコンやSiO₂上への膜の直接形成によるLSIや回路基板との複合化が可能になります。

AD 成膜システム



粒径: 600 nm

粒径 < 20 nm

図2 AD成膜システムの概略図と、原料粉末とAD膜の電子顕微鏡写真

図2に、AD成膜システムの概略図を、原料粉末とAD膜の電子顕微鏡写真とともに示します。平均粒径600nmの原料粉末は搬送ガスと混合されエアロゾル化されます。エアロゾル室と真空室の圧力差により、エアロゾルはノズルから噴出され、基板に衝突、破碎します。これだけの簡単なプロセスで、AD膜の断面写真が示すような数十nm径の微細な結晶粒の集合体のAD膜が形成できます。

2.1 エアロゾルデポジション法の圧電デバイス応用

NECトーキンでは近年のデジタル機器の小型化、高機能化の要望に応え、デジタルカメラの手振れ検出用圧電振動ジャイロ、携帯カメラのAF用圧電アクチュエータなどの製品を実用化しています。

圧電材料は他の材料、たとえば磁性体などに比べて電気エネルギーと機械エネルギーを効率よく変換できる特徴を持っています。従来、それらの電気機械エネルギーの変換素子には粉末を焼き固めたバルク状の圧電セラミックが使用されてきましたが、今後のデジタル機器に使用される圧電部品には、さらなる小型化、薄型化が要求されると考えられます。今後応用が予想される圧電製品例を図3に示します。図に示すように音響、位置決めなどに使用される圧電アクチュエータは、基板上に集積化した膜型の圧電デバイスが必要不可欠になると考えられます。

圧電膜を形成する技術は各種検討されていますが、アクチュエータのように機械的エネルギーを外部に取り出すには数 μm 以上の厚さが必要となります。既存の薄膜技術、たとえばスパッタ法、化学溶液法などを用いて数 μm 以上の厚膜を基板上に成膜した場合には、成膜速度が遅いことや、組成変動が発生しやすいという課題があり、薄膜によるセンサなどの限られた用途でしか実用化されていないのが実状です。

一方、厚膜形成技術としてはセラミック粉末を結合剤と混合したペーストを印刷する方法がありますが、既存のセラミック技術をベースとしているため、1,000°C以上の高温で焼結させる必要があります。そのため、使用できる基板がセラミックに限定されるという課題があります。

AD法は基板上に直接緻密な数 μm 程度の圧電膜を室温で形成することが可能で、その絶縁耐圧も600kV/cm以上と良好と報告されています。今回このAD法を用いて特性評価を検討したのは、圧電特性に優れ広く圧電アクチュエータとして実用化されているニッケルニオブ酸鉛-ジルコン酸チタン酸

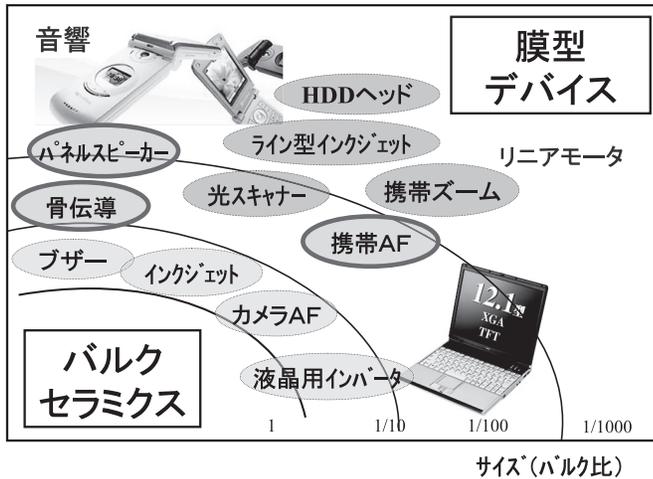


図3 圧電応用製品

鉛の固溶体(PNN-PZT系)の材料です。基板としては成膜後に熱処理をすることを想定し、高温にも耐えられるジルコニアのセラミック、実用デバイス用に安価で加工性や耐蝕性に優れたステンレスを使用しました。成膜は室温で行い、成膜レートも10×10mmの面積で10 μ m/分以上と高速で、生産性にも優れていることが確認されました。AD法により形成した圧電膜と既存の成膜法で形成した膜の特性を比較した結果を図4に示します。

AD法で成膜した圧電膜はステンレス基板上でも圧電定数-d31が158pm/Vと既存技術とほぼ同程度であり、ジルコニア基板上ではバルクのセラミックとほぼ同等な360pm/Vの特性を示すことが確認されました³⁾。以上のように、AD法を用いて

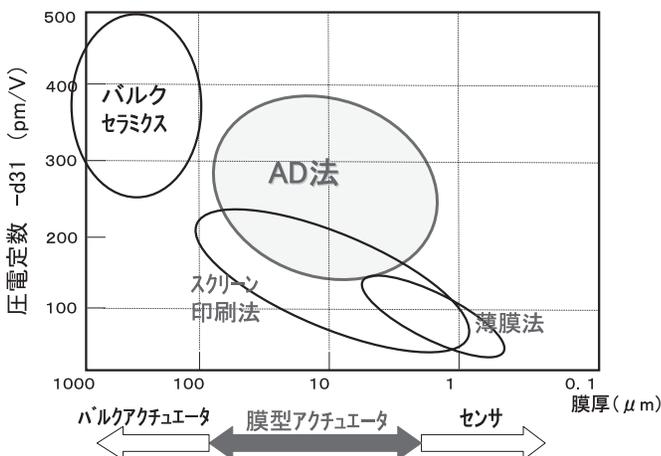


図4 圧電膜形成技術と圧電特性比較

実用化を検討できる特性を示す圧電膜を得ることができました。今後は、この膜型圧電アクチュエータを用いて具体的な応用製品を検討していく予定です。

2.2 エアロゾルデポジション法の光デバイス応用

(1) 超小型光変調器

IT分野への光通信技術の導入が進み、光とエレクトロニクスの集積を可能とするナノフォトニックデバイスが求められています。なかでも、電気信号を光に変換する電気-光高速変換素子の小型化、低電力化は、ナノフォトニックデバイスの実現のための最重要課題です⁴⁾。これを実現するためにはEO効果の大きなペロブスカイト構造を持った材料薄膜をシリコンやSiO₂上にいかに形成するかという成膜手法が重要であり、NECではAD法による超小型光変調器の開発を進めています。

AD法で形成した酸化物薄膜は、粒径が数十nmと光の波長と比較して非常に小さいため、酸化物自身が光学吸収を持たない場合には、その薄膜を透明化させることができます⁵⁾。図5に3 μ m膜厚のジルコン酸チタン酸鉛(PZT)膜の分光スペクトルと外観写真を示します。PZTは光学異方性が大きいいため、バルクセラミクスでは不透明であることが知られています。透明度の高いPZT薄膜が形成されていることが分かります。また、このPZT膜で現行の変調器材料であるLiNbO₃の値を10倍のEO効果を得ることができました⁶⁾。これは、従来の成膜方法による薄膜のEO効果を大きく上回るものであり、AD膜を用いることで電気-光変換素子の寸法あるいは駆動電圧を従来の1/10にできることを意味しています。

ファブリ・ペロー(FP)変調器は超小型、低電圧駆動の電気-光変換素子の実現でき、構造が単純なことから、LSIチップ内の光配線に広く使われる可能性があります。しかし、機能性酸化物からなるEO薄膜をFP変調器の構成する電極膜上に従来の成膜手法で形成することは困難であったことから、我々は、AD法により、FP変調器用EO膜の形成を試みました。その結果、FP変調器の透過スペクトルの電圧印加による変化が測定され、光変調の基本動作が確認できました⁷⁾。今後、EO材料の高周波化を進めるとともに、導波路型変調器の開発を進めます。

(2) 光ファイバ電界センサ⁸⁾

電子機器の小型化、高機能化に伴い、機器の不要電磁波

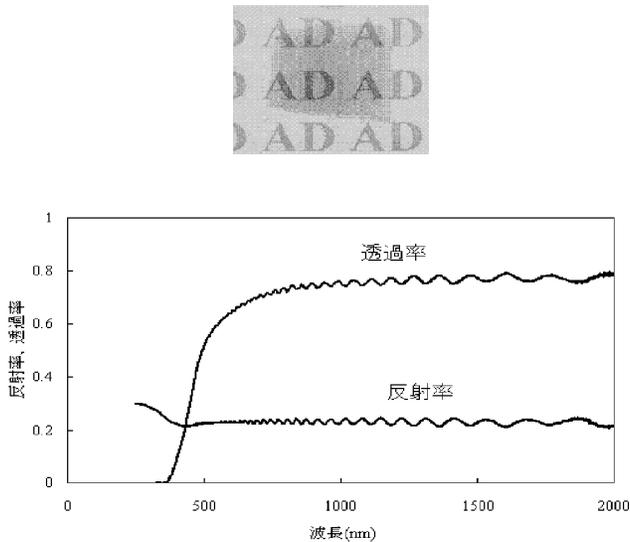


図5 ジルコン酸チタン酸鉛膜の分光スペクトルと外観写真

放射対策、信号/電源品質対策がますます重要となっており、高密度LSIパッケージの電気設計にフィードバック可能な近傍電磁界プローブの開発に期待が高まっています。光技術を活用した光ファイバ端電気光学/磁気光学(FEEO/MO)プローブは、低侵襲で高空間分解能かつ広帯域といった優れた特徴を有するため、強力な実装電気設計用ツールになります。しかし、高密度化、大規模化が急速に進んでいる先端LSIパッケージにおいては、極めて微細な領域での評価が求められるため、当該プローブを有効活用するためには、プローブのさらなる小型化が望まれています。

AD法を用いてFEEOプローブを作製することにより、極小プローブが実現可能なほか、EO効果の大きな材料を直接ファイバ端に形成できるため高感度化が図れる、センサ部が薄くなるためプローブ光進行方向の空間分解能が高くなる、製造コストが下げられる、などの従来プローブにない利点を持つことが期待されます。

我々は、AD法を実際にプローブ作製に適用し、EO材料であるPZT膜を光ファイバ端部に形成することに成功しました⁸⁾。これによりセンサ部サイズがファイバと同径の125 μ m、厚さ5 μ m程度の超小型EOプローブが実現することができました。このようなファイバ端面のガラス面上への機能性酸化物の形成は、他の成膜手法では実質的に困難であり、AD法の有効性を示すものです。

3. むすび

微細結晶粒の再配列により膜を形成するAD法は、原子レベルから膜を形成する従来のスパッタ法などとは異なったユニークな膜形成です。AD法を電子デバイス形成に適用した場合の利点は、膜形成において原材料の結晶構造が維持されるため、基板材料を選ばずに高い機能を持った膜を形成することが可能なことです。このAD法によるデバイス適用例として、圧電デバイスと光デバイスについて紹介しました。

AD法は日本発の技術であり、本稿で紹介した電子デバイスへの応用は、AD法の高いポテンシャルを示す一例です。AD法が適用可能な分野は数多くあると考えられますので、本稿を機会に多くの方がAD法に関心を持っていただければ幸いです。

参考文献

- 1) J. Akedo and M. Lebedev; "Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38, Part 1, No. 9B, Sep. 1999, 5397..
- 2) J. Akedo and M. Lebedev; "Piezoelectric properties and poling effect of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thick films prepared for microactuators by aerosol deposition", Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1710.
- 3) Y. Kawakami, et al.; "Annealing Effect on $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_3\text{-}0.5\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Thick Film Deposited By Aerosol Deposition Method" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 44, No. 9B, Sep. 2005, 6934..
- 4) K. Ohashi, et al.; "Optical Interconnect Technologies for High-speed VLSI Chips Using Silicon Nano-photonics", International Solid-state Circuits Conference, Solicited Paper, #23.5, Feb. 5-9, 2006.
- 5) M. Nakada, et al.; "Optical and electro-optical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ and $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ films prepared by aerosol deposition method", J. Cryst. Growth, Vol. 275, e1275, 2005.
- 6) M. Nakada, et al.; "Electro-Optic Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.6$) Films Prepared by Aerosol Deposition." Jpn. J. Appl. Phys. 44(2005)L1088.
- 7) M. Nakada, et al.; "Fabry-Perot optical modulator fabricated by aerosol deposition", Proc. of SPIE Vol. 6050 605004-1.
- 8) M. Iwanami, et al.; " Microscopic Fiber-Edge Electro-Optic Probe Fabricated by Aerosol Deposition Method" IEICE ,2006 Spring meeting,C-14-4

執筆者プロフィール

中田 正文
基礎・環境研究所
主任研究員

川上 祥広
NECTオーキン 研究開発本部
主任

岩波 瑞樹
生産技術研究所
主任

大橋 啓之
基礎・環境研究所
研究部長