マイクロ液体から直接に薄膜デバイスを形成する技術

—マイクロ液体プロセス—

2. 無機薄膜への適用と興味ある応用

下 田 達 也*

2.1 はじめに

前回の入門講座において、マイクロ液体プロセスの概要を説明した後、有機 EL デバイスと有機トランジスタを例にとり、機能性有機薄膜をインクジェット法によって形成する技術を紹介した。今回はその続編として最初に同じくインクジェット法による無機の薄膜の形成例を紹介する。次にインクジェット法以外の微小液滴生成技術についても述べ、それによる無機膜の形成技術を紹介する。最後に薄膜以外の興味ある応用例として微小マイクロレンズの形成についても述べる。

2.2 無機系薄膜

無機系の薄膜材料の候補としては、金属材料、セラミックス材料、半導体材料とある。それぞれマイクロ液体プロセスによる薄膜あるいはデバイスの形成例が報告されている。無機物を溶液化するには二つのアプローチがある。一つは、微粒子を溶媒に分散させて溶液化する方法、もう一つは溶解可能な前駆体を利用する方法である。金属では微粒子法が主流で、Au, Ag, Cu, Pt, Pd 等のインク開発例が既に報告⁽¹⁾されており、それ以外の金属インクの試作も活発化している。セラミックスはゾル液や MOD (Metal Organic Decomposition) 用溶液等、いわゆる前駆体化合物からの形成が主流であり、

種々のセラミックスの液体が比較的容易に手に入る。半導体は不純物を極端に嫌うのでインク化が難しいが微粒子法で化合物半導体の溶液化が報告されている⁽²⁾。我々のところではいままでに金属薄膜とセラミックス薄膜を形成したのでここで紹介する。両者においてインクジェット以外の方法も試みている。

2.2.1 金属薄膜

プラズマディスプレイ用のバス配線を形成する目的でインクジェット法により Ag の金属薄膜形成を試みた⁽³⁾。Ag 微粒子を有機溶媒に分散させて金属インクを作成した。図2.1に用いた Ag 微粒子の TEM 写真を示す。これらの粒子はアルバック社で開発されたものを用いた⁽⁴⁾。その作成法はガス蒸発法と呼ばれるプロセスで、金属蒸気をガス冷却して微粒子に凝縮させる方法である。その粒度分布を図2.2に示した。平均粒径が 5.8 nm で粒度のそろったナノ粒子である。テトラデカン溶媒中に Ag 微粒子を 60 mass% 分散固溶させ粘度 20 mPa・s の金属インクを作製した。

前回の入門講座で述べた有機デバイスでは、あらかじめ表面エネルギーの差異を利用したガイドを基板上に設けておいて微小液体の自己組織的アライメント能力を引き出して液体をパターンニングした。一方ここで紹介する例ではインクジェット法で基板上にバス配線を直接描画した。基板はガラス上に ITO 透明薄膜が形成されたものを用い、その上に Ag の

* セイコーエプソン株式会社研究開発本部副本部長・プラットフォーム研究所所長(〒399-0293 諏訪郡富士見町富士見281)
Micro Liquid Process; Fabrication of Thin Film Devices Directly from Micro Functional Liquids (2) Formation of Inorganic Thin Films and Noteworthy Application; Tatsuya Shimoda (Technology Platform Research Center, Corporate R&D, Seiko Epson Corporation, Suwa, Nagano)
Keywords: inkjet printing method, micro lens, silver nano particle, silver ink, PZT epitaxial thin film, self assembled monolayer (SAM), platinum nano particle, liquid source misted chemical decomposition (LSMCD), SBT thin film, vertical cavity surface emitting laser (VCSEL)
2004年12月15日受理

図2・1 Ag 微粒子の TEM 写真(アルバック社)⁽³⁾.

図2・2 Ag 粒子の粒度分布(アルバック社)⁽³⁾.

配線を形成する。紙のような吸水性のある表面にインク滴を着弾させる場合と異なり、ある幅を有する細線をきれいに形成するには基板の表面状態、基板の表面エネルギーの大きさ、描画法、乾燥等に工夫が必要である。例えば、全くの親液性の表面ではインクはかなりの大きさに濡れ広がってしまい、細い線は形成できない。反対に、撥液性の大きい表面では、インクは基板上に定着せず容易に移動してしまう。そこで我々は最適条件として基板の表面エネルギーを Ag インクとの接触角で $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$ の範囲に調整した。描画方法に関していうと、着弾後の液滴と液滴の重なり具合も重要ポイントである。重なりが無いと線にならないし、重なり合いが大きいと図2・3に示すようなバルジが発生してしまう。これは Ag インクに限らず、インクジェットで非吸水性基板に直接描画するときによく観測される現象である。適当な重なり合いを選ぶとバルジ発生無しで細線が描画できる。このようにして、2 pL の液滴で線幅 50 μm 、厚さ 2 μm の細線をプラズマディスプレイ用に形成できた。図2・4に形成した Ag 配線を示す。乾燥後に 300°C で 30 分熱処理してバルク銀の値に近い 2 μcm の抵抗値が得られた。

図2・3 細線形成に現れるバルジ。

図2・4 Ag 微粒子インクを用いてインクジェット法で直描したプラズマディスプレイ用バスライン。

2・2・2 セラミック薄膜

Si 基板上にインクジェット法で PZT のエピタキシャル膜の作製を試みた⁽⁵⁾。最初に Si (100) 基板上に SRO (100) / CeO_2 / YSZ / Si (100) 構造を有するエピタキシャルな SRO (SrRuO_3) 電極を PLD 法で製膜した⁽⁶⁾。ただし、YSZ はイットリウム安定化ジルコニア、PLD はパルスレーザデポジションの略である。次に PZT ($\text{Zr}/\text{Ti} = 56/44$) 原料液体として通常のゾル液をエタノール系溶媒で希釈したものをインクとして使い、インクジェット法で上記基板上に連続均一膜(ベタ膜)と細線の形成を試みた。SRO 基板はそのままでは PZT インク滴との接触角は 0° の完全な親液性面であり、インクジェット法で溶液の塗布を行ったところ厚みむらの激しい薄膜しか得られなかった。しかし SRO 基板表面を自己組織化単分子膜 SAM (Self Assembled Monolayer) 膜で改質して適度な撥液性(接触角 $\sim 30^{\circ}$)を持たせて、PZT のインクジェット塗布を行うと大変平滑な表面が得られる。SRO 基板一面にインクジェット法で PZT 溶液を塗布後に 200°C で 10 分、続いて 400°C で 10 分の仮焼成を行うのを一工程としてこれを数回繰り返して数層の仮焼結体を形成した。その後、 $600 \sim 700^{\circ}\text{C}$ で 10 分間の RTA (Rapid Thermal Annealing: ランプ加熱) 熱処理を施して本焼結して PZT 固体のベタ膜を得た。図2・5に SAM 処理の有無による PZT 薄膜の形成状態

の光学顕微鏡写真を示した。SAM 膜無しではむらが顕著な
のに対し、SAM 膜で表面処理することで液滴の定着状態が
飛躍的に改善されることがわかる。図2・6に10層塗りした後
600°C焼成した膜の表面状態図2・6(a)と断面写真図2・6(b)を
示した。SRO 上に大変緻密で平滑な PZT 薄膜が形成できて
いる。図2・7にその XRD パターンと(110)極点図を示した。
その PZT 膜(200)のロッギングカーブの半値幅は1.0°で、良
好な結晶性をもったエピタキシャル膜が形成されている。さ
らに上部に Pt 電極を形成して電気特性を測定した。残留分

極 $Pr = 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 $36 \text{ kV}/\text{cm}$ を有する良好なヒス
テリシス特性と高い絶縁特性($10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$)が得られた。以
上はベタ膜の結果であるが、次にインクジェット法により
SAM で処理した表面に直接 PZT 細線の形成を試みた。イ
ンクジェットで5層塗りをを行い、幅 $30 \mu\text{m}$ の良好な細線
の形成に成功した。図2・8に図には PZT 細線とその断面プロ
ファイルを示した。この結果から微細な PZT 素子もインク
ジェット法によるマイクロ液体プロセスで直接形成できる可
能性が示された。

2・3 インクジェット法以外の方法

前回の入門講座の冒頭で述べたように、マイクロ液体プロ
セスでは液体をパターンニングするのにインクジェット法で直
描する機械的な方法とともに基板や液滴の表面エネルギーを
うまく利用して高精度なパターンニングを行っている。微小液
体を位置決めする(アライメントする)のに機械的なものと表
面エネルギー由来のものとを精度において比べてみると前者
は数十 μm オーダ、後者は μm ～サブ μm オーダになる。従
って、有機 EL や有機 TFT 素子のようなデバイスの単位大
きさが数10～数 100 μm で、しかもサブ μm オーダのアライ

(a) 平面

(b) 断面

図2・6 インクジェット法で製膜した PZT 薄膜(焼結後)の(a) 平面写真と(b) 断面写真。

図2・7 インクジェット法で製膜した PZT 薄膜(焼結後)の(a) XRD パターンと(b) 極点図。 エピタキシャル成長が確認できる。

図2-8 インクジェット法で直描したPZT細線の(a)光学顕微鏡写真と、(b)その断面プロフィール。

メントが要求される応用にはインクジェット法と表面エネルギー法の併用が最適である。無機薄膜の項で紹介した金属配線、セラミック細線ではインクジェット法のみによる直描なので数十 μm の幅が限度である。この章ではインクジェット法を用いず主に表面エネルギーだけで溶液を基板上に領域選択的に堆積させ、薄膜を直接パターンニング形成した例を紹介する。

2-3-1 Pt薄膜の領域選択形成⁽⁷⁾

我々は、Pt金属微粒子をインク化してLSMCD (Liquid Source Misted Chemical Deposition)装置でaL(アトリットル)オーダの超微小液滴のミストを発生させ、前もって表面エネルギーの大小を付けておいた基板上に堆積させた。するとミストは表面エネルギーが大きい領域のみに選択的に堆積し、液体のパターンニングが行えた。このようにして直接に微細な金属薄膜が形成できた。

Pt金属の前駆体としてhexachloroplatinic acid hexahydrate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を用いた。これを3Naクエン酸塩水溶液に溶してから還元剤として NaBH_4 を加えると平均粒径が1.8 nmの大きさを持ったクエン酸で保護されたPtのナノ粒子が水溶液の状態で作られる⁽⁸⁾。基板にはSiウェハを用いた。通常その表面には自然酸化膜 SiO_2 が形成されている。それをUV光でクリーニングするとOH基が表面に出る。その上に、代表的なSAMであるFAS (1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilane)をCVD蒸着させた。CVD蒸着といっても極めて簡単な方法で、コンテナの中にSAM溶液の入ったビーカーと基板を置いて、シールしてコンテナを150 $^{\circ}\text{C}$ のオープンに入れ12時間以上放置しただけである。基板上にFAS膜が形成されると表面は撥液性の高い面になる。水との接触角を測定したところ110 $^{\circ}$ という極めて表面エネルギーの低い面が得られた。その後、波長 $\lambda = 172 \text{ nm}$ のVUV光を選択的に照射すると、照射部のみSAMが取除かれて表面エネルギーの高い領域が選択的に形成できる。照射部の水との接触角は23 $^{\circ}$ まで低下した。図2-9に表面に形成されたSAMとそれがVUV光で

剥ぎ取られて表面にOH基のある親液性面が形成される様子を模式的に描いた。図中に水滴の接触角の写真も挿入した。次にLSMCD装置でミストを生成し、それを親液/撥液のパターンを形成した基板上に堆積させた。図2-10にはLSMCD装置の概要を示した。溶液はキャリアーガスの力によりアトマイザー装置で機械的にミスト化される。この装置(米国Primaxx社製)の特長は大変小さな粒径を持ったミストが生成できる点にある⁽⁹⁾。平均粒径は0.2 μm 以下になる。ミストは帯電しているので基板に静電場を印加して電気的な力によって基板上に堆積させる。図2-11に結果を示す。親液性の部分のみに選択的にPt微粒子が堆積していることがわかる。このような方法によっても機能性溶液を用いて微細薄膜の直接パターンニング製膜が可能であることが実証できた。

2-3-2 セラミックス薄膜の領域選択形成

同じくLSMCD装置を用いて、強誘電体であるSBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)薄膜、透明電極のITO薄膜を領域選択的に形成したので紹介する。最初にSBT形成の例から述べる⁽¹⁰⁾。Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si基板上に、代表的なSAM膜であるFASのパターンを形成した。FASパターンの作成法2-3-1項で述べた方法と少し異なり図2-12の左図に示すようにレジストのパターンを利用した。図にはFAS上とレジスト除去後のガラス基板上での接触角のそれぞれの値と可視化のために水滴の写真も挿入した。次に表2-1で示されるようなSBT原料液を調査してLSMCD装置でミスト化して基板上に堆積させた。アニールによって結晶化させた後に、強誘電体薄膜上のみにPt上部電極を形成して強誘電体キャパシターを作成した。図2-13に作成した試料の一例としてSBTを50 μm 角に領域選択形成してPt上電極を形成したものを示す。図2-14にこの試料が強誘電体になっていることを証明するヒステリシスカーブを示した。残留分極 $Pr = 7.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ をもつ良好な特性が得られている。微細素子へ向けての基礎実験として、サブミクロンの強誘電体薄膜の領域選択形成にもチャレンジした。図2-15に0.5 μm のラインアンドスペースで形成

図2・9 SAMによる基板上に親水-撥水パターン形成の模式的な説明と水の接触角の変化.

図2・10 LSMCD 製膜装置概念図(Primaxx 社製).

表 2.1 LSMCD 用 SBT 原料液の成分と比率.

成分名	含有量(mass%)
2-エチルヘキサン酸タンタル	30~40
2-エチルヘキサン酸ビスマス	25~30
2-エチルヘキサン酸ストロンチウム	6~7
n-オクタン	25~30
2-エチルヘキサン酸	2~3

図2・11 LSMCD 法による Pt 薄膜の領域選択製膜.

図2・13 (a) 薄膜の形状と素子の模式的な断面. (b) SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) 薄膜の領域選択形成写真.

図2・12 フォトリソを用いた SAM による表面エネルギーパターンの付け方. SAM として FAS (フッ化アルキルシラン)を使用した例.

図2・14 領域選択形成した SBT 薄膜(図2・13)のヒステリシスループ.

した SBT 薄膜の電顕写真を示した．平均直径が $0.2\ \mu\text{m}$ の微小液滴のミストを利用することでこのようなサブミクロンのパターンが明瞭に形成できることが実証された．

同様な手法により ITO 薄膜をガラス基板上に領域選択形成した⁽¹¹⁾．この形成実験においては，ITO 薄膜が領域選択形成できることの確認とともに，LSMCD 法で領域選択がいかに行われるのかも検討した．まず領域選択性の確認であるが，図2・16に示すように ITO ミストが FAS で修飾したガラス基板上で良好な選択能を示し，ITO 薄膜の領域選択形成ができた．次にこのプロセス解明のために基礎的な実験を行った．図2・17に示すような FAS のあるラインと FAS の無いライン(Non-FAS)が交互にあるパターンを持った基板を数種類作成した．各々のライン幅は図中の表に示されているとおりで，Non-FAS ラインの幅は $3, 5\ \mu\text{m}$ の2種類，FAS ラインの幅は， $1, 0.5, 0.2, 0.1\ \mu\text{m}$ の4種類である．合計で， $2 \times 4 = 8$ 種類の基板を作成した．この上に ITO 溶液ミストを2.5～10分の時間で製膜した．溶剤は酢酸ブチルで，その FAS 表面上での接触角は 65° である．従って，直

径が $0.2\ \mu\text{m}$ のミスト滴が FAS 上に着陸したときの接触直径は $0.31\ \mu\text{m}$ と計算できる．一方，Non-FAS 表面での接触角は図2・12で見られるように 10° 以下である．図2・18に7.5分間製膜した後の ITO パターンの形成状態を示した．これから次の三つの興味ある結果が得られた．すなわち，

- (1) FAS ラインの幅が $0.2, 0.1\ \mu\text{m}$ の基板では ITO 溶液が分離されず，領域選択形成ができなかった．

図2・16 (a) LSMCD 法による ITO 薄膜の領域選択形成(製膜時間10分)．(b) 一部分の AFM 観測．

図2・15 LSMCD 法による微細 SBT 薄膜の領域選択形成．

図2・17 LSMCD の ITO 製膜実験に用いたガラス基板の FAS パターンの付け方．FAS 面の幅が4条件，FAS の無い面(Non-FAS)の幅が2条件で全てで 2×8 の16条件になる．

図2・18 LSMCD 製膜時間が7.5分時の基板条件と ITO 製膜結果．

(2) FAS ラインの幅が $0.5\ \mu\text{m}$ の基板では Non-FAS ラインの幅が $5\ \mu\text{m}$ の基板の方が幅 $3\ \mu\text{m}$ の基板より明瞭に領域選択形成が行われる傾向を示した。これは堆積時間が7.5分のものに限らず5分と10分の試料でも同様に観測された。

(3) FAS ラインの幅が $1\ \mu\text{m}$ の基板では Non-FAS ラインの幅が $3\ \mu\text{m}$ と $5\ \mu\text{m}$ のどちらの場合でも明瞭に領域選択形成がなされた。

である。まず、(1)であるが、FAS 領域に着陸するミスト滴の直径は $0.3\ \mu\text{m}$ 程度なので FAS の幅が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下ではたとえ FAS 領域の真中にミストが着陸しても両端の液体領域に接触してしまい、領域選択性は難しいことが直感的に予想されが、ここではそのとおりの結果になった。これとは逆に(3)においては FAS のライン幅が $1\ \mu\text{m}$ もあるので、両端の液体と接触せずに FAS 面上に孤立して着陸する可能性のある液滴が多数存在する。しかしながら現実には領域選択形成が起こっており FAS 上には殆ど ITO 溶液ミストは付着していない。図2・11の Pt 溶液の実験でも同様な結果がより大規模に得られている。この結果の解釈は二通り考えられる。一つは、着陸した後に何らかの作用でミスト滴が Non-FAS 表面上に移動した、というもの。もう一つは、FAS 上にはそもそも着陸せず、ミストの着陸が領域選択的に起こっている、というものである。どちらが正しいのが、あるいは両方の現象が起きているのか現在は明らかではない。いずれにせよ大変興味ある結果である。また(2)も大変興味深い結果で、隣接する液体の表面積が大きいほど、ミストの領域選択性が高いということである。これは領域選択性という現象に大きな示唆を与えていると思われる。

2.4 そ の 他

最後に薄膜以外の興味ある例について述べる。面発光レーザ用マイクロレンズはマイクロ液体プロセスの大変ユニークな応用例である。光通信の重要性は以前から指摘されており、幹線系から家庭・職場内、機器間、さらに IC ボード内

の通信の適応へも構想が広がっている。そのためには、電気-光変換を実現する光トランシーバの高性能化、小型化、低コスト化はぜひとも達成すべき技術課題である。中でも低

図2・19 面発光レーザの模式的な断面図(セイコーエプソン製)。

図2・20 面発光レーザ上に形成したバンクとインクジェット法によって形成したUV樹脂のマイクロレンズ。

図2・21 IJ マイクロレンズ VCSEL 放射パターン(レーザ出力9 mW時)。

文 献

(1) 大久保 聡：日経エレクトロニクス 2002.6.17, 67-78.
(2) B. Ridley, B. Nivi and J. Jacobson: Science, **286**(1999), 746.

- (3) M. Furusawa, T. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimoda, H. Hasei, T. Hirai, H. Kiguchi, H. Aruga, M. Oda, N. Saito, H. Iwashige, N. Abe, S. Fukuta and K. Betsui: Technical Digest of SID02 (2002), 753.
- (4) T. Suzuki, N. Imazeki, G.H. Yu, H. Ito and M. Oda: Proc. of the 9th International Microelectronics Conference, (1996), 34-70.
- (5) 岩下節也, 橋本貴志, 樋口天光, 石田正哉, 下田達也: 第64回応用物理学会学術講演会予稿集, (2003), 502.
- (6) 樋口天光, 岩下節也, 両角浩一, 石田方哉, 下田達也: 第63回応用物理学会学術講演会予稿集, (2002), 531.
- (7) 西川尚男, 寺西利治, 大久保貴志, 三谷忠典, 下田達也: 第63回応用物理学会学術講演会予稿集, (2002), 160.
- (8) T. Teranishi: *Metallic colloids, in Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, ed. by A. Hubbard and Marcel Dekker, New York, (2002), 3314.
- (9) <http://www.primaxxinc.com>
- (10) 高桑敦司, 石田正哉, 下田達也: 第64回応用物理学会学術講演会予稿集, (2003), 142.
- (11) 高桑敦司, 古沢昌宏, 下田達也: 山口尚登, 安田拓朗, 三谷忠典: 第65回応用物理学会学術講演会予稿集, (2004), 1074.
- (12) 鬼頭 聡, 金子 剛, 長谷井宏宣, 金子丈夫, 下田達也: 第63回応用物理学会学術講演会予稿集, (2002), 989.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
下田達也

1977年 東京大学工学部金属材料学科卒業，同年株式会社諏訪精工舎(現セイコーエプソン)入社

1996年 セイコーエプソン株式会社基盤技術研究所・
所長

2002年 セイコーエプソン株式会社理事（フェロー）
2005年-現職

セイコーエプソン株式会社研究開発本部副本
部長，兼テクノロジープラットフォーム研究
所所長

JAIST(北陸先端科学技術大学院大学)材料科学科客員教授,工学博士

専門分野：磁性材料，電子デバイス，溶液科学

本誌に紹介のマイクロ液体プロセス，薄膜トランジスタ関係，有機電子デバイス，セラミックデバイス等の研究開発に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★