

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4094521号  
(P4094521)

(45) 発行日 平成20年6月4日 (2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日 (2008.3.14)

(51) Int.Cl.

C23C 24/04 (2006.01)

F1

C23C 24/04

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-357608 (P2003-357608)  
 (22) 出願日 平成15年10月17日 (2003.10.17)  
 (65) 公開番号 特開2005-120440 (P2005-120440A)  
 (43) 公開日 平成17年5月12日 (2005.5.12)  
 審査請求日 平成18年5月30日 (2006.5.30)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100110777  
 弁理士 宇都宮 正明  
 (74) 代理人 100100413  
 弁理士 渡部 温  
 (72) 発明者 中村 隆  
 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地  
 富士写真フイルム株式会社内  
 審査官 市枝 信之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 構造物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の主面上に、熱酸化させることによって除去可能なレジスト材料であって、ポリイミド、P M M A (ポリメチルメタクリレート)、ノボラック樹脂系、エチルセロソルブアセテート系、又は、ナフトキノンジアミド系のレジスト材料によって、 $2.4\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する中間層を形成する工程 (a) と、

前記中間層が形成された前記基板に向けて材料の粉体を吹き付けて堆積させる噴射堆積法を少なくとも用いることにより、脆性材料層を含む構造物を前記中間層上に形成する工程 (b) と、

前記中間層を熱酸化させて除去することにより、前記構造物から前記基板を剥離する工程 (c) と、  
 を具備する構造物の製造方法。

【請求項 2】

前記中間層が、 $1.0\mu\text{m}$ 以下の厚さを有する、請求項 1 記載の構造物の製造方法。

【請求項 3】

工程 (b) が、前記中間層上に導電体層を形成し、前記中間層及び前記導電体層が形成された前記基板に向けて材料の粉体を吹き付けて堆積させることにより、導電体層及び脆性材料層を含む構造物を形成することを含む、請求項 1 又は 2 記載の構造物の製造方法。

【請求項 4】

前記脆性材料層が誘電体を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の構造物の製造方法

10

20

。

## 【請求項 5】

前記脆性材料層が P Z T (チタン酸ジルコン酸鉛)を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の構造物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、成膜技術を用いた構造物の製造方法に関し、特に、噴射堆積法を用いた構造物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

従来より、薄膜や厚膜を形成する技術として、スパッタ法や、ゾルゲル法や、蒸着法や、溶射法や、噴射堆積法等が知られている。噴射堆積法とは、原料の粉体を下層に向けて高速で吹き付けることによって堆積させる成膜方法である。この噴射堆積法は、特に、セラミックス等の硬脆材料を用いて強固な厚膜が形成できる技術として注目されている。なお、噴射堆積法は、ガスデポジション法、エアロゾルデポジション (A D) 法、微粒子ビーム堆積法とも呼ばれている。これらの成膜技術を用いることにより、積層コンデンサや、圧電ポンプや、圧電アクチュエータや、超音波トランスデューサのように、複数の材料層を含む積層構造体を容易に作製することができる。

## 【0003】

20

A D 法においては、材料の粉体が下層に衝突するときの衝突エネルギーを利用して材料を下層に付着させるので、成膜時には、一般に、シリコンや、ガラスや、サファイアや、S U S (特殊用途用鋼) 等のある程度の硬度を有する基板が用いられる。また、特許文献 1 には、樹脂基材上に樹脂基材を削ることなく脆性材料構造物を形成するために、樹脂基材表面に硬質材料からなる下地層を形成した後に、その下地層の上に微粒子ビーム堆積法によって脆性材料を衝突させ、一部が下地層に食い込んでアンカー部を形成し、多結晶で実質的に結晶配向性なく更に結晶同士の界面にガラス層からなる粒界面が実質的に存在しない脆性構造物を形成することが開示されている。特許文献 1 に開示されている方法によれば、A D 法を用いて樹脂基板上にも構造物を形成できる。

## 【0004】

30

ところで、A D 法等の成膜技術を用いて基板上に形成された構造物は、基板と強固に密着しているので、そこから基板を剥離することは困難である。そのため、そのような構造物は、基板をつけたまま利用されることが多い。しかしながら、基板の存在により、構造物やそれを用いた装置の機能の低下を招いてしまうことは少なくない。例えば、上記のような基板を用いて作製された超音波トランスデューサにおいては、基板によって超音波の伝播効率が低下してしまう。そのため、研磨等によって構造物から基板を除去することも考えられる。しかしながら、この場合には、構造物の下部も研磨されてしまうので、基板を除去した後の研磨面に新たに電極層等を形成しなくてはならなくなり、製造工程が煩雑になると共に、構造物と電極層との密着性が低下するおそれがある。さらに、研磨の際の応力によって構造物に破損を生じてしまうこともある。そのため、構造物から基板を容易に剥離することができる方法が望まれている。

40

## 【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 3 4 0 0 3 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

そこで、上記の点に鑑み、本発明は、成膜技術を用いて基板上に形成された構造物から、基板を容易に剥離することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記課題を解決するため、本発明に係る構造物の製造方法は、基板の主面上に、熱酸化

50

させることによって除去可能なレジスト材料であって、ポリイミド、PMMA（ポリメチルメタクリレート）、ノボラック樹脂系、エチルセロソルブアセテート系、又は、ナフトキノンジアミド系のレジスト材料によって、 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する中間層を形成する工程（a）と、前記中間層が形成された前記基板に向けて材料の粉体を吹き付けて堆積させる噴射堆積法を少なくとも用いることにより、脆性材料層を含む構造物を前記中間層上に形成する工程（b）と、

前記中間層を熱酸化させて除去することにより、前記構造物から前記基板を剥離する工程（c）とを具備する。

#### 【発明の効果】

10

#### 【0007】

本発明によれば、熱酸化させることによって除去可能な中間層を予め基板に形成し、その上に成膜することによって構造物を形成した後に中間層を除去するので、構造物を破損することなく、基板を容易に剥離することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0008】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら詳しく説明する。なお、同一の構成要素には同一の参照番号を付して、説明を省略する。

図1は、本発明の一実施形態に係る構造物の製造方法を示すフローチャートである。また、図2は、本実施形態に係る構造物の製造方法を説明するための図である。本実施形態においては、脆性材料層を含む複数の層によって構成される積層構造体を製造する。例えば、脆性材料として誘電体（強誘電体）を用い、その両側に電極が形成された積層構造体は、コンデンサ等に利用することができる。また、脆性材料としてPZT（チタン酸ジルコン酸鉛：Pb(lead) zirconate titanate）等の圧電材料を用いた積層構造体は、超音波撮像装置において超音波を送受信する超音波トランスデューサや、圧電アクチュエータ等に利用することができる。

20

#### 【0009】

図1の工程S1において、図2の（a）に示すように、基板10を用意し、そこに中間層11を形成する。基板10としては、例えば、シリコンや、ガラスや、サファイアや、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）や、SUS（特殊用途鋼）等が用いられる。このような基板10に、ポリイミドフォトレジストを、スピコートを用いて、厚さが0.5ミクロンになるように回転数をコントロールしながら基板10上に塗布する。さらに、塗布されたポリイミドフォトレジストをベークによって乾燥させることにより、中間層11が形成される。なお、中間層11の材料としては、熱酸化によって分解される熱分解性ポリマーを用いることができ、例えば、ポリイミドや、PMMA（ポリメチルメタクリレート）や、ノボラック樹脂系や、エチルセロソルブアセテート系や、ナフトキノンジアミド系を含むその他のレジスト材料が挙げられる。

30

#### 【0010】

工程S2において、図2の（b）に示すように、中間層11の上に層12～16を積層することにより、積層構造体を形成する。即ち、まず、スパッタ法を用いてチタン（Ti）層12及び白金（Pt）層13を成膜することにより、2層電極を形成する。チタン層12は、他の材料との密着性が比較的低い白金を下層に密着させるために配置され、10nm～100nm程度、より好ましくは、10nm～50nmの厚さを有している。白金層13は、上層14に電圧を印加するために用いられる導電層であり、50nm～150nm程度の厚さを有している。

40

#### 【0011】

次に、白金層13の上に、噴射堆積法（エアロゾルデポジション法、以下において「AD法」ともいう）を用いて、PZT層14を形成する。

図3は、AD法による成膜装置を示す模式図である。この成膜装置は、原料の粉体（例えば、平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ のPZT単結晶粉体）21を配置するエアロゾル生成容器22

50

を有している。ここで、エアロゾルとは、気体中に浮遊している固体や液体の微粒子のことをいう。エアロゾル生成容器 22 には、キャリアガス導入部 23、エアロゾル導出部 24、振動部 25 が設けられている。キャリアガス導入部 23 から窒素ガス ( $N_2$ ) 等の気体を導入することによってエアロゾル生成容器 22 内に配置された原料の粉体が噴き上げられ、エアロゾルが生成される。その際に、振動部 25 によってエアロゾル生成容器 22 に振動を与えることにより、原料の粉体が攪拌され、効率良くエアロゾルが生成される。生成されたエアロゾルは、エアロゾル導出部 24 を通って、成膜チャンバ 26 に導かれる。

#### 【0012】

成膜チャンバ 26 には、排気管 27、ノズル 28、可動ステージ 29 が設けられている。排気管 27 は、真空ポンプに接続されており、成膜チャンバ 26 内を排気する。エアロゾル生成容器 22 において生成され、エアロゾル導出部 24 を通って成膜チャンバ 26 に導かれたエアロゾルは、ノズル 28 から基板 10 に向けて噴射される。これにより、原料の粉体が基板 10 上に衝突して堆積する。基板 10 は、3 次元に移動可能な可動ステージ 29 に載置されており、可動ステージ 29 を制御することにより、基板 10 とノズル 28 との相対的位置が調節される。

#### 【0013】

さらに、図 2 の (b) に示すように、PZT 層 14 の上に、スパッタ法を用いてチタン層 15 及び白金層 16 を成膜する。これにより、圧電材料の両側に電極が形成された振動子の構造が形成される。更に、白金層 16 の上に、PZT 層、チタン層、及び白金層を所望の回数だけ順次積層することにより、複数層を有する積層構造体を形成しても良い。

#### 【0014】

なお、白金層 13 及び 16 を下層に密着させる層 12 及び 15 としては、チタンの替わりに、酸化チタン ( $TiO_2$ ) 層を用いても良い。予め酸化された材料を用いることにより、後に行われる熱処理時や焼成時に生じる PZT 層を透過した酸素による材料の変質と、それに起因する密着層としての機能低下を防ぐことができる。

#### 【0015】

図 1 の工程 S3 において、例えば、500 の空気中において約 2 時間熱処理を行うことにより、ポリイミドフォトリソ膜を熱酸化させて分解することにより、中間層 11 を除去する。それにより、基板 10 が剥離されて、図 2 の (c) に示す積層構造体 12 ~ 16 が得られる。必要であれば、この後で、積層構造体 12 ~ 16 を焼成しても良い。

以上説明したように、本実施形態によれば、形成された積層構造体に負荷をかけることなく、基板を容易に剥離することができる。

#### 【0016】

次に、本実施形態において形成される各層の厚さについて、詳しく説明する。

図 4 は、中間層の厚さ  $t$  ( $\mu m$ ) と AD 法によって形成された PZT 層の成膜レートとの関係を示している。図 4 において、縦軸の成膜レートは、成膜が良好に行われた範囲における成膜レートを 1 として規格化すると共に、規格化された成膜レートに剥離可能性を掛けた値を示している。なお、一般に、成膜レートは、原料の単位消費量に対する膜厚によって表される。

#### 【0017】

所定の範囲内の厚さを有する中間層を設けることにより、構造体の最下層 (図 2 においては、チタン層 12) と基板との間の相互作用をなくして両者を剥離することが可能になる。また、 $0 < t \leq 0.7 \mu m$  の範囲においては、良好な成膜レートが示されている。そして、厚さ  $t$  が  $0.7 \mu m$  となる付近から徐々に成膜レートが低下し始め、厚さ  $t$  が  $1.0 \mu m$  となる付近において、成膜レートが 0.8 を下回るようになる。さらに、厚さ  $t$  が  $1.0 \mu m$  を越えると、成膜レートが急激に低下し始め、厚さ  $t$  が  $2.4 \mu m$  を越えると、AD 法による成膜が不可能になる。

#### 【0018】

このように、中間層の厚さの増加に伴って成膜レートが低下する理由は、次の通りであ

10

20

30

40

50

る。即ち、ＡＤ法は、高速に加速された原料の粉体の下層に衝突する衝突エネルギーを利用して、原料の粉体を下層に付着させる成膜方法である。そのため、下層の弾性（クッション性）が大きすぎると、原料の粉体の衝突エネルギーが吸収されたり、弾かれてしまい、下層に堆積することができなくなるからである。

そこで、本実施形態においては、 $0 < t \leq 4 \mu\text{m}$ の範囲を、ＡＤ法による成膜が可能であり、且つ、形成された構造体を基板から剥離できる範囲とし、成膜レートが $0.8$ 以上を示す $t \leq 1.0 \mu\text{m}$ の範囲（図４の斜線に示す領域）を、良好に成膜できる範囲としている。

#### 【００１９】

次に、本実施形態において、白金層１３の厚さを $50 \text{ nm}$ 以上とする理由は、次の通りである。即ち、ＡＤ法においては、原料の粉体の下層（図１においては、白金層１３）に食い込む現象（「アンカーリング」と呼ばれる）が生じる。このアンカーリングによって生じるアンカー層（粉体が食い込んだ層）の厚さは、下層の材質や粉体の速度等によって異なるが、一般には、 $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 程度である。従って、十分にアンカーリングを生じさせてＰＺＴ層と白金層とを密着させると共に、白金層の導電性を良好に機能させるためには、白金層の厚さが少なくとも $50 \text{ nm}$ あることが望ましいからである。また、白金層１３の厚さを $150 \text{ nm}$ 以下とする理由は、中間層と同様に、白金層のクッション性が大きすぎると、ＰＺＴ層が堆積し難くなるからである。

#### 【００２０】

以上説明したように、本実施形態によれば、ＡＤ法を用いて形成された脆性材料層を含む構造物から、基板を容易に剥離することができる。従って、電極層や脆性材料層の形成を含む一連の成膜工程を終えてから次の工程に移行することができるので、構造物の最下層に別途電極層を成膜するといった手間を要することがなくなる。また、上層にＡＤ法を用いて脆性材料層が形成された電極層を、基板を剥離した後にそのまま使用できるので、両者の強固な密着性を維持することが可能になる。

本実施形態においては、誘電体層の両側に電極層が形成された積層構造体を製造したが、脆性材料層のみの単層の構造物を製造しても良い。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【００２１】

本発明は、成膜技術を用いた構造物の製造方法において利用することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【００２２】

【図１】本発明の一実施形態に係る構造物の製造方法を示すフローチャートである。

【図２】本発明の一実施形態に係る構造物の製造方法を説明するための図である。

【図３】エアロゾルデポジション法を用いた成膜装置を示す模式図である。

【図４】中間層の厚さとＡＤ法によって形成されたＰＺＴ層の成膜レートとの関係を示す図である。

#### 【符号の説明】

#### 【００２３】

- １０ 基板
- １１ 中間層
- １２、１５ チタン層
- １３、１６ 白金層
- １４ ＰＺＴ層
- ２１ 原料の粉体
- ２２ エアロゾル生成容器
- ２３ キャリアガス導入部
- ２４ エアロゾル導出部
- ２５ 振動部

10

20

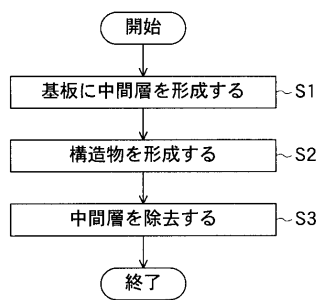
30

40

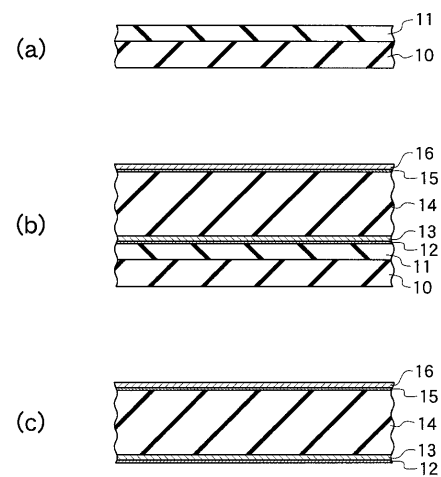
50

- 2 6 成膜チャンバ
- 2 7 排気管
- 2 8 ノズル
- 2 9 可動ステージ

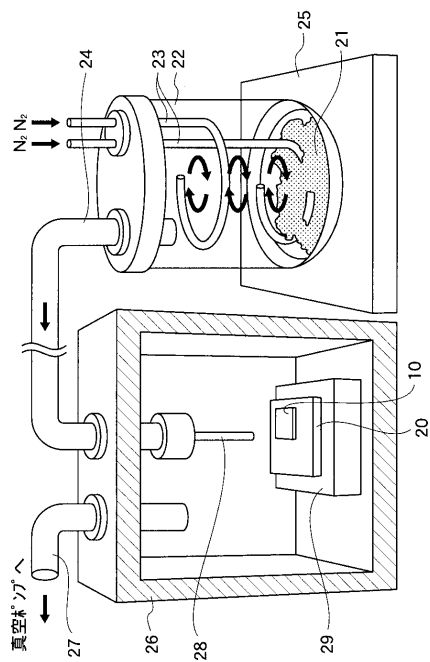
【図 1】



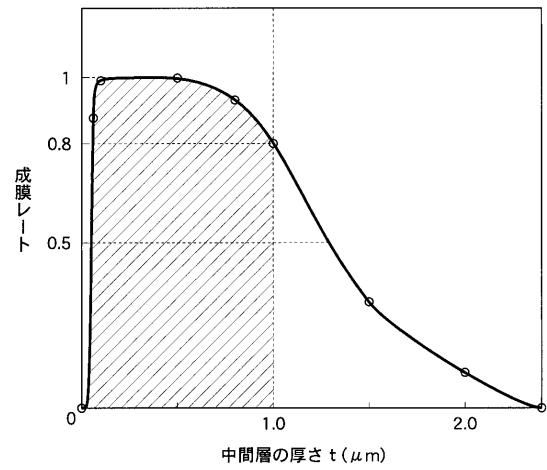
【図 2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-291387(JP,A)  
特開昭53-115694(JP,A)  
特開2003-034003(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C	24/00	~	30/00
C23C	4/00	~	6/00
B29D	9/00		
B32B	1/00	~	35/00