

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 9 月 29 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560891

研究課題名(和文)超音速フリージェットPVDによるナノ結晶Si半導体膜の開発

研究課題名(英文)Nanocrystalline Silicon Films Prepared by Supersonic Free-Jet PVD

## 研究代表者

湯本 敦史 (Yumoto, Atsushi)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：20383987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超音速フリージェットPVDを用いて無酸素銅およびガラス基板上にナノ結晶Si膜の形成を試みた。本法は、超音速ガス流により加速させたナノ粒子を基材に堆積させることで皮膜を形成させるコーティング技術であり、厚膜の形成が可能な手法である。本法を用いて緻密なSi膜の形成に成功した。形成させた膜の結晶性は、XRDおよびラマン分光法により分析した。本法により形成させたSi膜は5～12nmの結晶粒を呈しており、基板の加熱や熱処理を施すことなくナノ結晶膜の形成を達成した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated nanocrystalline Si films on Oxygen-Free Copper substrate and glass substrate produced with Supersonic Free-Jet PVD (SFJ-PVD). The SFJ-PVD is a technique to deposit nanoparticles with supersonic gas flow and to form a thick coating film. Using SFJ-PVD technique, we obtain a uniform high-density Si coating films. Film crystallinity was analyzed with XRD and Raman spectroscopy. Si films have a poly-nanocrystalline structure with a grain size of 5 - 12nm. High crystallinity has been achieved without substrate heating and post annealing.

研究分野：薄膜工学，材料加工処理

キーワード：ナノ結晶材料 ナノ粒子 超音速ガス流 シリコン半導体

1. 研究開始当初の背景

現在の高度情報化社会を支えているシリコン(Si)は、様々な半導体デバイスや製品で使用されている。中でも急速に普及している薄膜トランジスタや薄膜太陽電池において、Si膜の性能が非常に重要である。これらには、アモルファスシリコン(a-Si)膜が主に使用されているが、その電子移動度は多結晶Siの100分の1以下であるため、より高電子移動度を有するデバイスを形成するためには、a-Si膜から多結晶Si膜への転換が必要不可欠であると指摘されている。したがって、良質な多結晶Si膜を形成する技術の確立が重要であり、さらに、低温で多結晶Si膜が形成できれば、ガラス基板上に作製できるシートコンピュータなどの次世代半導体製品開発に大きな役割を担うと考えられる。a-Si膜の結晶化技術としてレーザーアニール法や金属誘起結晶化法など様々な手法が用いられているが、工程が複雑になる上、大面積の多結晶Si膜の形成が困難であることや基板にダメージを与えること等が技術的課題となっている。したがって、後処理工程が必要ないas depositで多結晶Si膜の形成が可能なコーティングプロセスの開発が模索されている。

多結晶Si膜を形成させる新しいコーティング技術として現在求められていることは、(1)成膜速度が速く実用化する際に量産性が高いこと、(2)良好なデバイス特性を確保するため緻密な膜が形成できること、(3)薄膜トランジスタや薄膜太陽電池に用いる基板材質としてガラス、フレキシブル金属シート(薄板)、ポリマーフィルムなど様々な材質が検討されており、多様な材質に成膜できること、(4)基板へのダメージを与えないよう低温で成膜できること、等が挙げられる。

2. 研究の目的

超音速フリージェットPVDは、生成直後の活性なナノサイズの粒子(ナノ粒子)を5km/s以上の超音速ガス流によって加速・基板まで搬送し、高い速度を付加したナノ粒子を基板上に堆積させることにより膜形成させる新しいコーティング法である。当研究グループは、「高い成膜速度」と「緻密な膜形成」の両立を可能とする技術として超音速フリージェットPVDを提案開発している。

本研究は、超音速フリージェットPVDにより結晶粒径がナノサイズの多結晶Si膜を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

3.1. 超音速フリージェットPVD法

超音速フリージェットPVD(Supersonic Free-Jet PVD)は、不活性ガス雰囲気中で皮膜となる素材を蒸発させることにより生成させたナノ粒子をマッハ数4.2、ガス流速が5km/s以上の超音速ガス流により搬送、基板上に堆積・成膜させる技術である。

本装置の概略図を図1に示す。本装置は、ナノ粒子を生成する「ナノ粒子生成室」(図1の下のチャンバ)と、基板上にナノ粒子を堆積、皮膜形成をおこなう「膜形成室」(上のチャンバ)、および排気システムで構成されている。ナノ粒子生成室と膜形成室の間は、ナノ粒子を搬送するための「搬送管」により連結され、搬送管先端には超音速ノズルが接続されている。

不活性ガス雰囲気とした生成室内では、膜素材となる材料を加熱・蒸発させ、それに伴いナノ粒子の生成がおこなわれる。生成室と膜形成室の差圧により発生するガスの流れを超音速ノズルにより超音速に加速し、各々の生成室で生成させたナノ粒子を、搬送、基板上に堆積させ成膜させる。

膜素材(ターゲット)を加熱蒸発させる加熱源には、波長=532nmのQスイッチNd:YAGパルスレーザー(最大出力420mJ)を用いた。また、ターゲットに照射するレーザーは、集光レンズによりスポット径(レーザー径)を絞り、集光レンズを可動(Z=0mm~174mm)させることでスポット径を制御した。(図2参照)

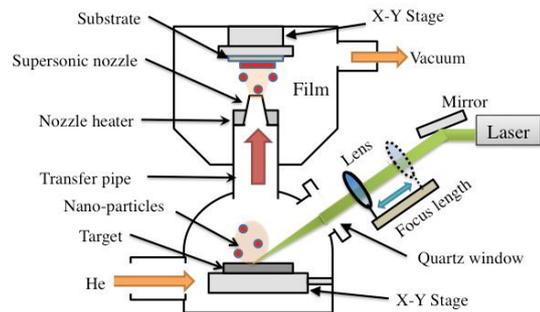


図1 超音速フリージェットPVD装置概略図

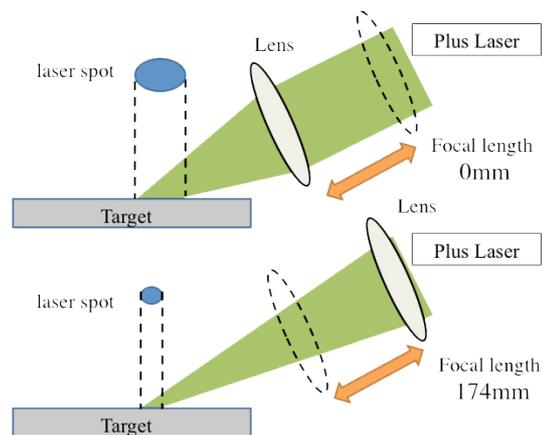


図2 焦点距離とレーザースポット径の関係

3.2. 超音速ノズル

超音速ノズルとは、管路の途中に最小断面積部(スロート部)を持つ縮小拡大管である。特殊な内壁形状によりガス流を超音速に加速させることができる。圧縮性流体力学の理論において、超音速ノズルのマッハ数は、ノ

ズルの入口側と出口側の圧力比によって決定される。マッハ数の決定により、各種理論を用いることで、様々な壁面形状のノズルを設計できる。ノズルの壁面形状は、ノズル内のガス流の加速度やノズル内衝撃波に大きく影響を与える。

本研究では、ノズルスロート後ガス流の加速度に注目して検討を行った。使用したノズルは圧縮性流体力学の理論に基づき、ノズル内のガス流を一次元等エントロピ流れと仮定したノズル内衝撃波を考慮に入れていない一次元ノズル、特性曲線法を用いてノズル内衝撃波を考慮に入れた特性曲線ノズルの2種類である。また、一次元ノズルについてはスロート後ガス流の加速度が異なる3種類を用いた。3種類の加速度とは、スロート後ガス流のマッハ数が単調に増加するように加速度を設定したもの（単調増加ノズル）、スロート後ガス流の加速度を一定にしたもの（等加速度ノズル）、スロート部からノズル出口の管軸方向の断面が直線状になるように加速度を設定したもの（直線ノズル）である。

特性曲線ノズルと等加速度ノズルのノズル形状とスロート後ガス流の加速度の関係を図3に示す。

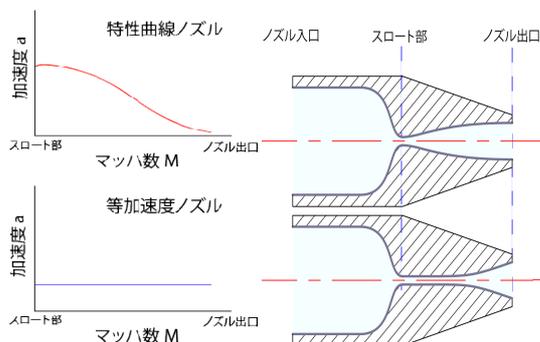


図3. 特性曲線ノズル, 単調増加ノズルのスロート後のガス流の加速度とマッハ数

### 3.3. 成膜条件

ターゲットには Si (純度 99.999%) を用い、基板には無酸素銅 (20 × 20 × t=1mm) 及び、無アルカリガラス EAGLE XG (20 × 20 × t=1mm) を用いた。また、生成室内圧力は 40kPa 及び 80kPa とし、ノズル加熱温度を 550 とし、成膜をおこなった。

成膜に使用した Si ターゲットの成分を表1に示す。

表1 Si ターゲット組成(%)

Si	Fe	Cu	Pb	Zn
99.999	0.00002	0.00001	0.00001	0.00002
Ga	Ti	Au	In	-
0.00001	0.00002	0.00001	0.00001	-

## 4. 研究成果

図4は、銅基板上に形成させた Si 膜 (図4(a)) 及び石英ガラス基材上に形成させた Si

膜 (図4(b)) の表面写真である。両材質の基板に成膜させた Si 皮膜共に、皮膜表面にはき裂などの欠陥は確認されず、また、膜断面の SEM, TEM 観察においても欠陥は確認されず、緻密な Si 膜が形成されていることが確認された。

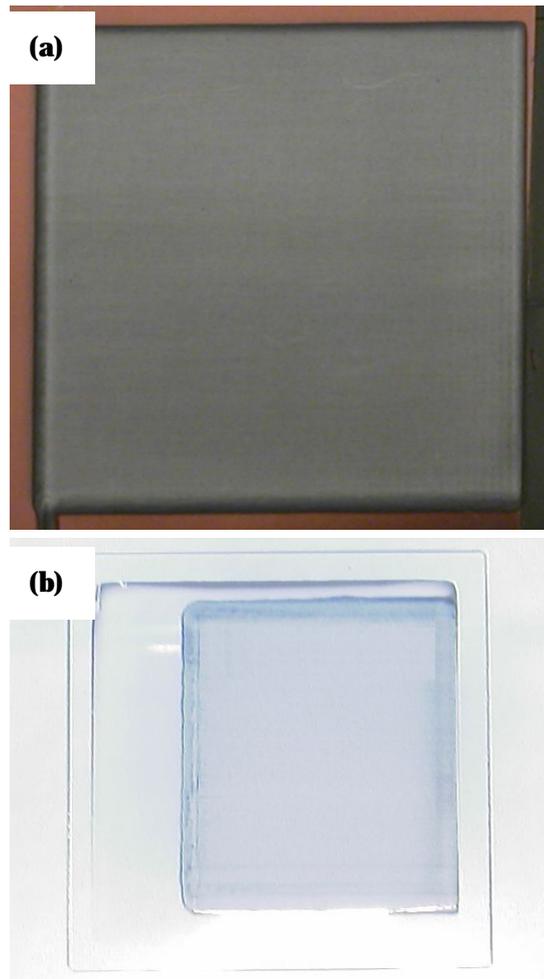


図4 Si 膜表面写真。(a)C1020銅基板,(b)無アルカリガラス基板

皮膜を XRD 分析した結果を図5, 図6に、XRD 測定結果から式(1)による Scherrer の式を用いて結晶子サイズを算出した結果を表2及び表3に示す。

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots (1)$$

T: 結晶子の大きさ [nm], K: 形状ファクタ, λ: 使用 X 線波長 [nm], β: 結晶子の大きさによる回折線の広がり (半値幅) [rad], θ: 回折角 [rad]

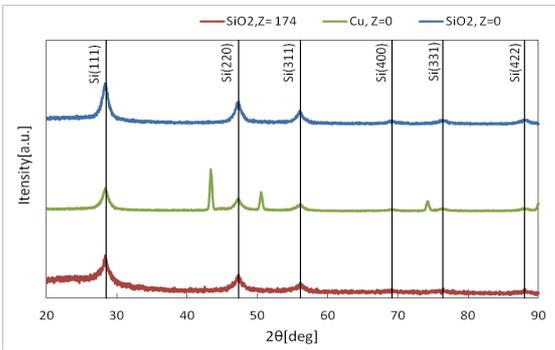


図5 X線回折結果(生成室内圧力 80kPa)

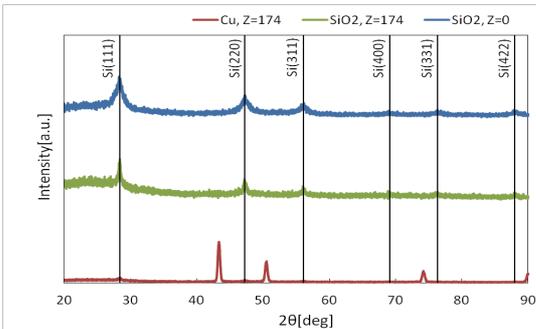


図6 X線回折結果(生成室内圧力 40kPa)

図5及び図6から(111)や(220)などの明瞭なピークが確認され、成膜させたSi膜は多結晶膜であることが確認された。また、表2および表3からSi膜は5.11nm~11.3nm程度の微結晶で構成されていることが確認された。また、Si膜の結晶性において、ナノ粒子生成室圧力及び基板材質による顕著な差異は確認されなかった。

表2 結晶子サイズ算出結果(80kPa)

生成室内圧力[kPa]	80		
焦点距離 [mm]	Z=174	Z=0	Z=0
基板材質	SiO <sub>2</sub>	Cu	SiO <sub>2</sub>
結晶子サイズ[nm]	5.22	6.17	6.80

表3 結晶子サイズ算出結果(40kPa)

生成室内圧力[kPa]	40		
焦点距離 [mm]	Z=174	Z=174	Z=0
基板材質	Cu	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
結晶子サイズ[nm]	11.3	8.87	5.11

また、ラマン分光分析結果を図6に示す。図6からは結晶Si成分に起因した520cm<sup>-1</sup>付近の鋭いピークと、アモルファスSi成分に起因した480cm<sup>-1</sup>付近の幅の広いピークが重畳したT0モードピークが確認された。

以上の結果により本法により形成されるSi膜はナノオーダ微結晶であることが明らかとなった。

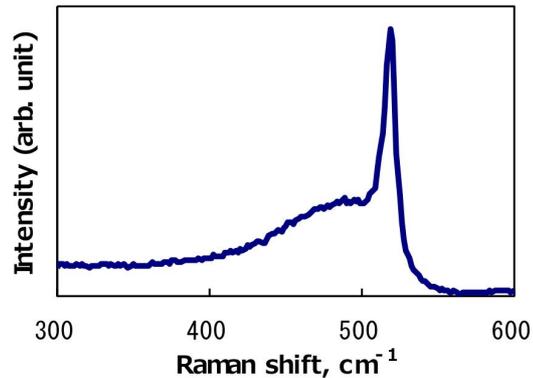


図6 ラマン分光分析結果

本研究は、超音速フリージェットPVDにより無酸素銅基板及び石英ガラス基板上にSi膜の形成を試み、膜組織および結晶構造を評価検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 超音速フリージェットPVDにより、ガラス及び銅基板上に膜厚数μm~数百μmのナノ結晶Si膜が形成可能であることを示し、50μm以上の厚膜Si膜においても~12nm程度の微結晶組織を呈する皮膜を形成させることに成功した。

(2) Si膜が適用・応用される各種デバイスに多く用いられるガラス及び銅を基板として、基材材質の差異に関わらず高い密着性を有する緻密なSi膜の形成を達成した。

(3) 成膜条件が及ぼすSi膜性状(組織及び構造)への影響並びに成膜速度の詳細を明らかとし、膜厚数μm~数百μmの範囲で膜厚を制御したSi膜を形成させることに成功した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

Kazuaki Naoe, Masahi Nishiki and Atsushi Yumoto: Relationship Between Impact Velocity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles and Deposition Efficiency in Aerosol Deposition Method, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 22 No.8 December 2013, pages 1267-1274(2013), DOI: 10.1007/s11666-013-0031-8, 査読有り

Hitoshi Kohri, Ichiro Shiota, Koji Tanaka, Masahiko Kato, Atsushi Yumoto, Susumu Sasaki and Takayoshi Yagasaki:

Novel Debris Protector for Artificial Satellite by Oblique Collision, GSTF International Journal of Engineering Technology (JET), Vol.2 No.1, May 2013, pages 258-262(2013), ISSN: 2251-3701, DOI: 10.5176/2251-3701\_2.1.63, 査読有り  
Ichiro Shiota, Hitoshi Kohri, Atsushi Yumoto, Masahiko Kato, Koji Tanaka, Susumu Sasaki: Advantage of oblique collision for debris protector, Nanomaterials and Energy, Volume 1, Issue 2, January 2012 pages 87 -95 , ISSN: 2045-9831, E-ISSN: 2045-984X, DOI: 10.1680/nme.11.00015 , 査読有り

〔学会発表〕(計5件)

榊 和彦, 中村 純一, 中西 良太, 湯本 敦史: 超音速フリージェット PVD による次世代リチウムイオン二次電池用 Si 負極の充放電時の電流密度の影響, 日本金属学会 2015 年春期(第 156 回)大会, 東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区), 2015 年 3 月 18~3 月 20 日(19 日), (No.271)

湯本 敦史(招待講演): ナノ結晶厚膜形成技術としての超音速フリージェット PVD, 長野県溶射技術研究会 平成 26 年度第 3 回研究会, 長野県工業技術総合センター(長野県長野市), 平成 27 年 1 月 9 日

中西 良太, 榊 和彦, 中村 純一, 湯本 敦史: 超音速フリージェット PVD による次世代リチウムイオン二次電池用 Si 負極の作製と評価, 日本溶射学会第 100 回(2014 年度秋季)全国講演大会, 穂の国とよはし芸術劇場プラット 1F アートスペース(愛知県豊橋市) 2014 年 11 月 5~6 日(5 日), pp.1-2(No.101)

湯本 敦史(招待講演): 超音速フリージェット PVD によるナノ結晶厚膜の形成, (一社)日本溶射学会 関東支部平成 26 年度第 2 回支部講演会, 首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス(東京都千代田区), 平成 26 年 10 月 15 日

湯本 敦史(招待講演): 超音速フリージェット PVD によるナノ結晶膜の形成および膜特性, 日本真空学会 産学連携委員会 平成 25 年度 10 月例会(第 268 回), 機械振興会館(東京都港区), 平成 25 年 10 月 23 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

湯本 敦史 (YUMOTO ATSUSHI)

芝浦工業大学・工学部材料工学科・准教授  
研究者番号: 20383987