

# 超音速フリージェットPVDによる ナノ結晶膜の創製

芝浦工業大学 工学部 材料工学科  
教授 湯本 敦史

2021年9月7日

# ＜従来技術＞薄膜／コーティング技術

## [ドライプロセス]

- ・ PVD (真空蒸着, スパッタ, PLD 等)
- ・ CVD (熱CVD, MOCVD, レーザーCVD 等)
- ・ 溶射 (プラズマ溶射, SPS, コールドスプレー 等)

## [ウェットプロセス]

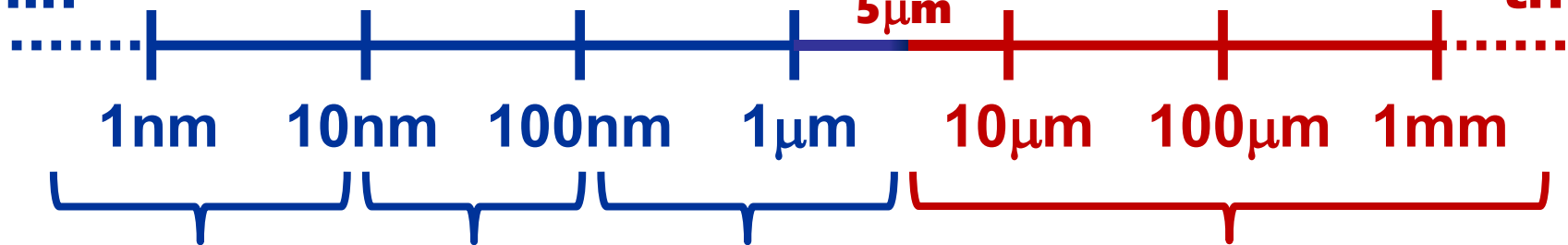
- ・ めっき (電気めっき, 無電解めっき 等)
- ・ ゾルゲル
- ・ 塗布法

目的 (膜／基材材質, **膜厚**, 成膜面積) に合わせてプロセスを選択

# <従来技術> 薄膜／コーティング技術の現状

Film thickness

thin thick



極超薄膜

↓  
単原子層膜  
金属超格子膜  
ハーフミラー用金属膜

超薄膜

↓  
光磁気記録膜  
磁気抵抗効果膜  
磁気記録媒体磁性膜

薄膜

↓  
超電導膜  
太陽電池膜  
LSIの配線・電極

厚膜

↓  
パワースパイク半導体  
熱電変換膜  
電磁デバイス  
全固体二次電池  
マイクロモータ  
MEMS  
耐摩耗膜  
環境保護膜  
耐熱・熱遮蔽膜  
工具用硬質膜

プロセス開発

材料設計

複製、無断転用を禁ずる。

Copyright © SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, All Rights Reserved.

# 現在検討されている新規コーティングプロセス

**PVD** : **EB-PVD** , **HIPIMS** (大電力パルスマグネトロンスパッタリング)

**CVD** : **レーザCVD** , **MOCVD** , **ミストCVD**

**Spray** : **SPS/SPPS** (サスペンション・プリカーサ溶液プラズマ溶射法)  
**Cold Spray**, **PS-PVD** (**Plasma Spray PVD**)  
**Twin Hybrid Plasma Spray**, **ウォームスプレー**  
**Aerosol Deposition/HAD**

# コーティング(厚膜)形成技術への期待

## [要求性能]

- ・高い成膜速度・歩留まり
- ・緻密な皮膜の形成
- ・組織制御
- ・高い密着性
- ・低応力
- ・低温成膜

## [用途別機能・拡張機能]

- ・難成膜材料(昇華材料や難焼結性材等)の施工
- ・マスクレス・パターン成膜(必要な部位に成膜)
- ・結晶構造制御

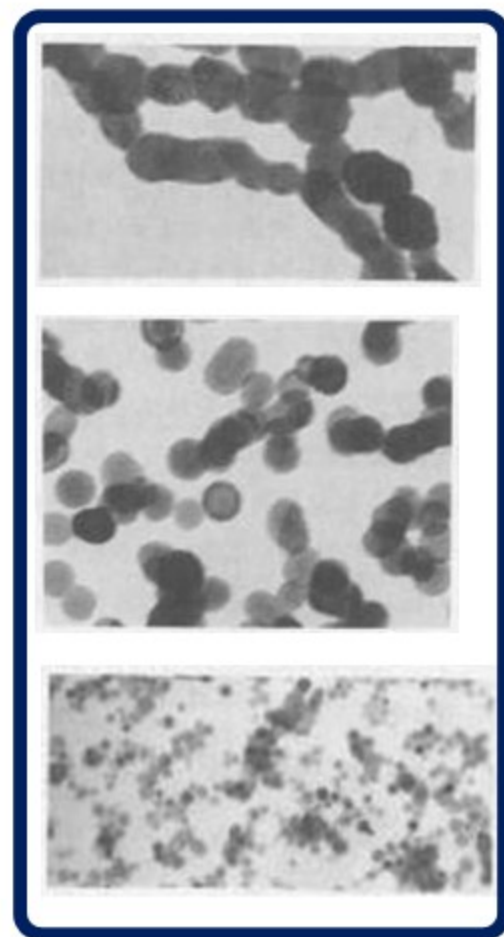
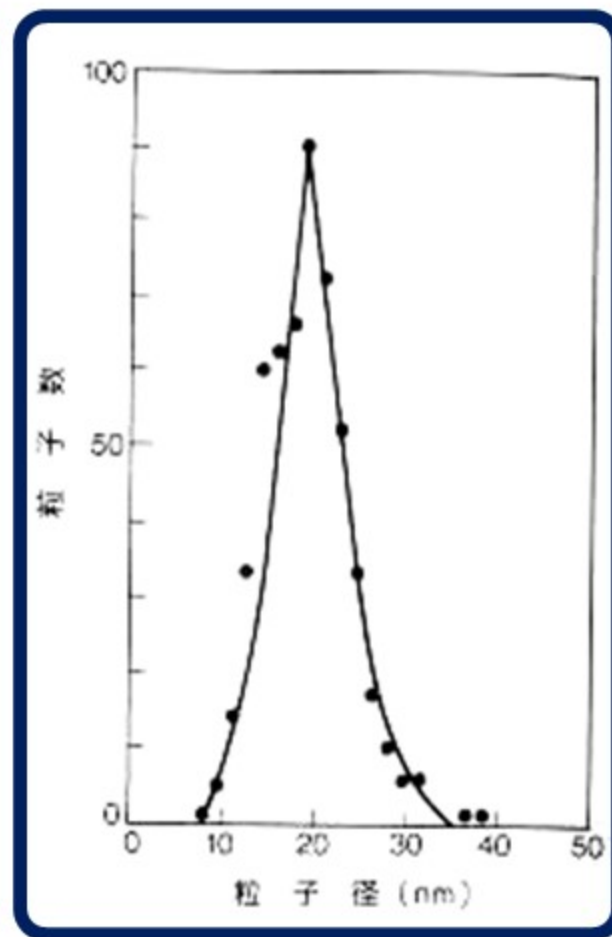
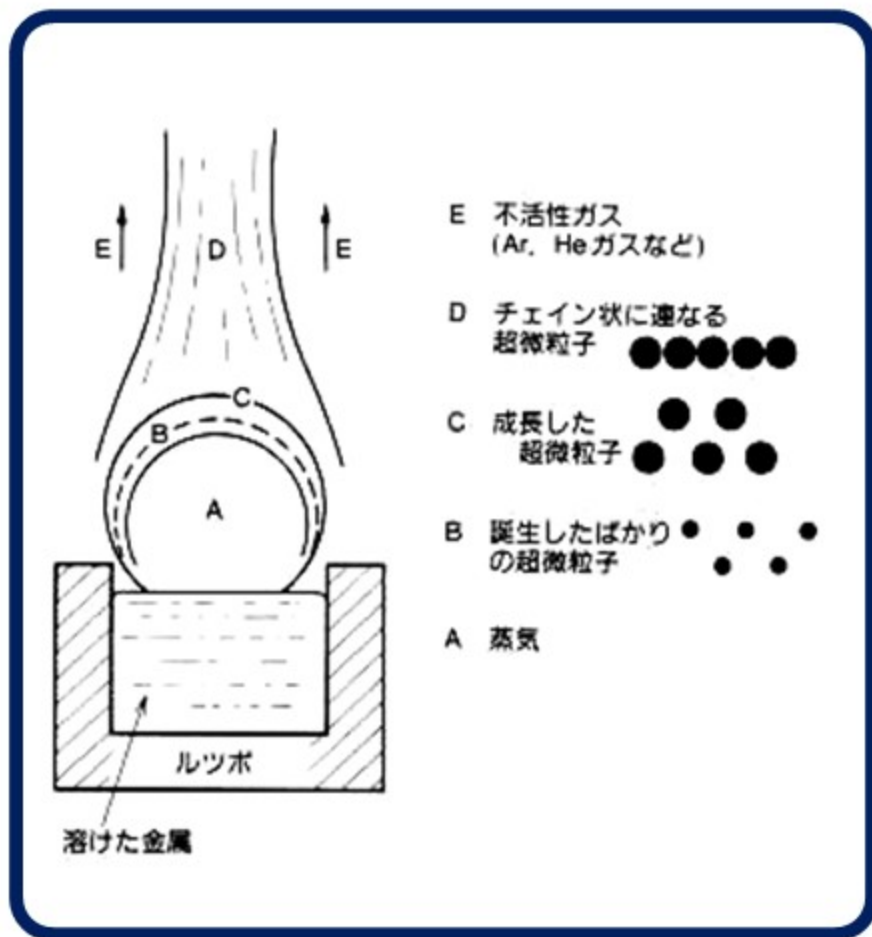
**高い成膜速度**

+

**緻密な厚膜**

を可能とする新規プロセス  
の開発が期待されている。

# ガス中蒸発(Gas Evaporation)



# <新技術の概要> 超音速フリージェットPVD

ガス中蒸発により生成させた**ナノ粒子**を，超音速ガス流により加速させ  
ナノ粒子に**高い運動エネルギー**を付加し，**基板にナノ粒子を堆積**させるこ  
とにより成膜させる**新しい原理による成膜法**。

Step①：直径数nm程度のナノ粒子を生成

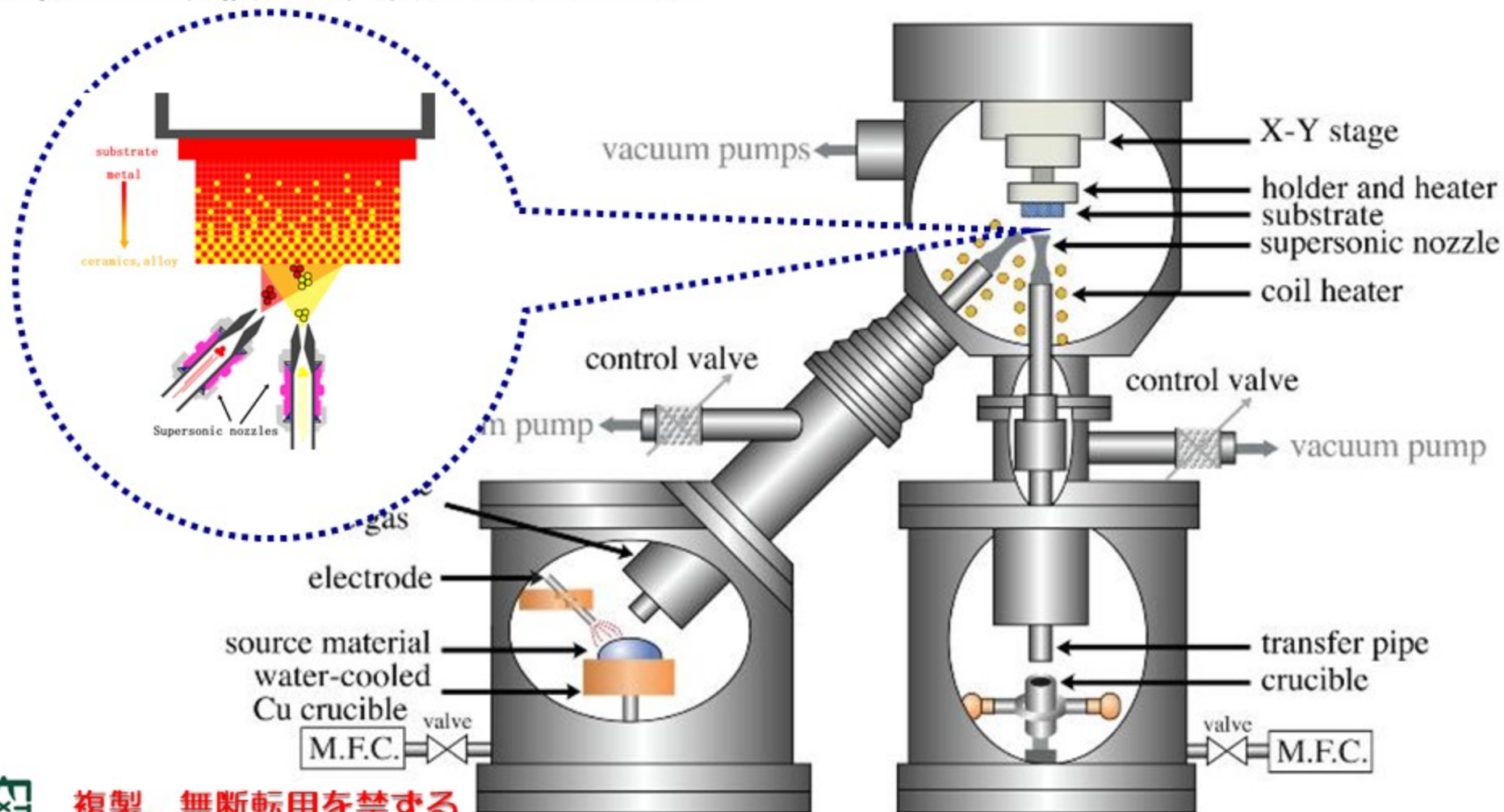
Step②：マッハ4.2（5000m/s程度）の超音速ガス流によりナノ粒子を  
高速に加速

Step③：高速に加速させた生成直後の活性なナノ粒子を基板に吹き付け，  
ナノ粒子の堆積させることより膜形成させる



# 超音速フリージェットPVD

生成直後の活性なナノ粒子をチャンバ間の差圧により基板が設置されている膜形成室まで搬送し、超音速ノズルによりマッハ4.2(5km/s以上)高速ガス流で加速させた粒子を基板上に堆積させ、膜が形成される。



複製、無断転用を禁ずる。

Copyright © SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, All Rights Reserved.



# 主な成膜制御因子

皮膜原料 (Source materials)	金属、セラミックス、高分子、etc.
加熱方式・電力量 (Evaporation power)	アーク、抵抗加熱、レーザ、etc.
ノズルタイプ (Nozzle)	一次元ノズル、特性曲線ノズル、etc.
キャリアガス (Carrier Gas)	He, Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , etc.
ノズル加熱 (Nozzle heater)	無加熱～700℃
基板温度 (Substrate heater)	無加熱
成膜範囲 (Deposition Area)	任意
基板移動速度 (Scanning speed)	～11.2 (mm/s)
成膜時間 (Deposition time)	任意

# 超音速フリージェットPVDの特徴(概略)

①：膜原料を高い歩留まりで成膜，高い成膜速度の達成が可能 → 数 $\mu\text{m}$ ~1mm程度の膜厚の皮膜の形成が可能

②：皮膜の結晶粒が微細（ナノ結晶膜）

①+②を同時に達成可能なことが既存の成膜法と比較して本法が特に優れている特徴。

③：金属，セラミックス，粒子分散膜など幅広い種類の膜形成が可能

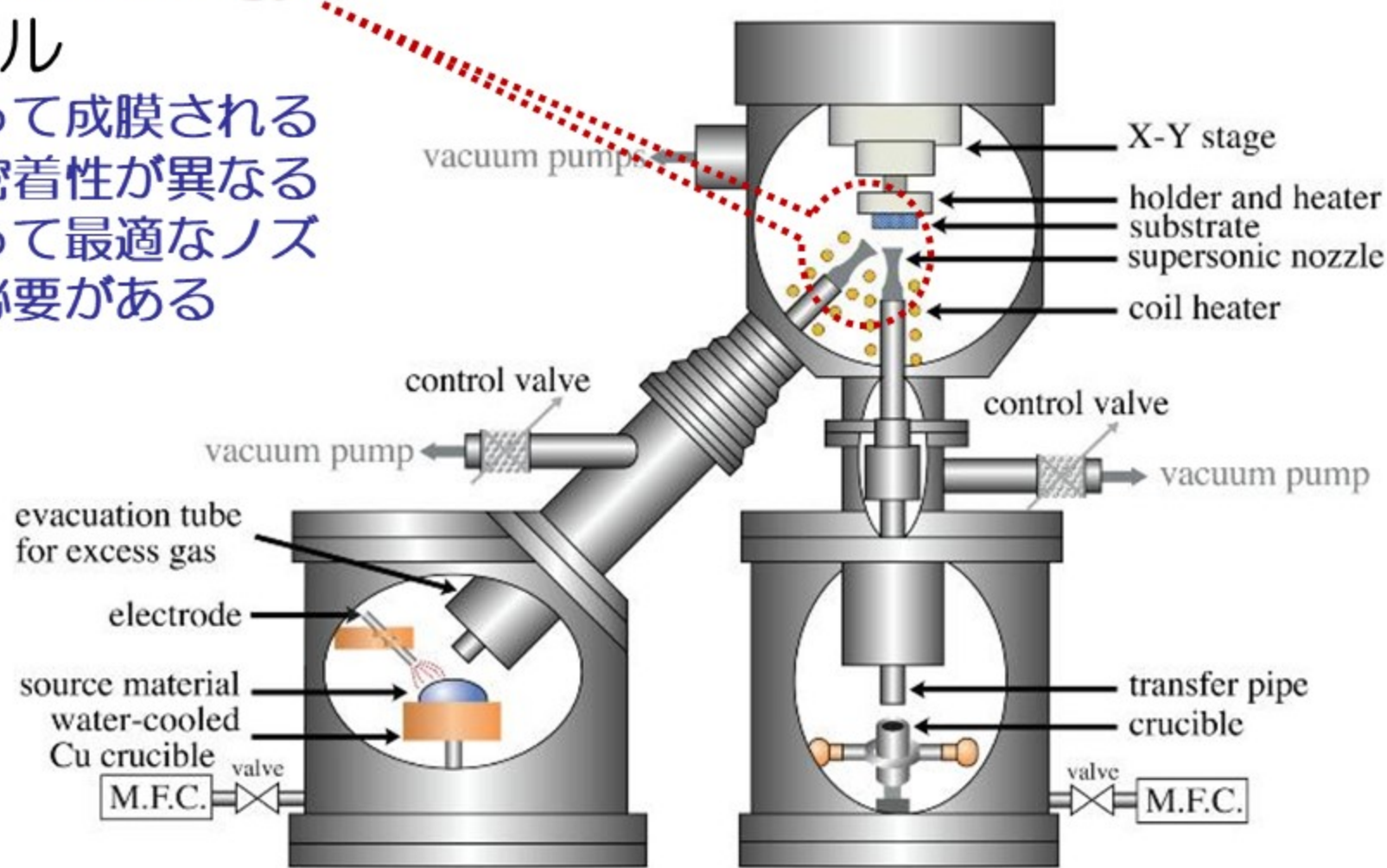
➡ **高い成膜速度(生産性) と ナノ結晶膜(高品質) が両立**

# 本法における重要技術

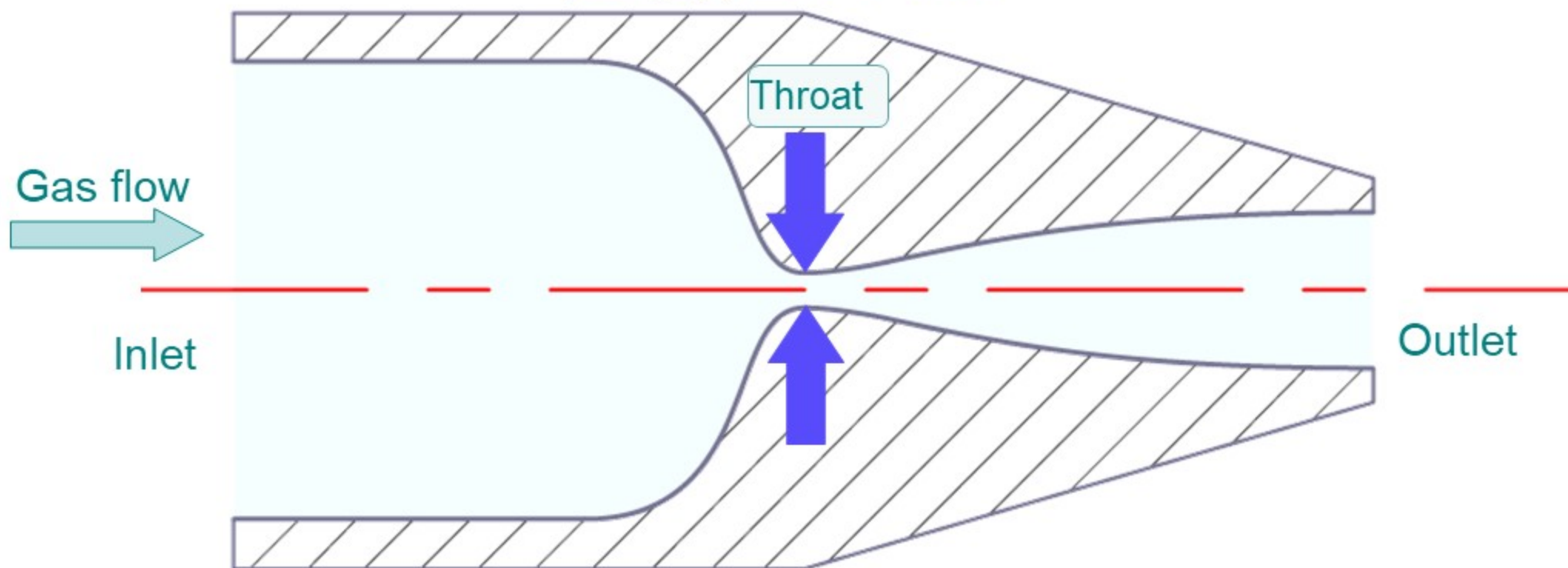
## 本法のkey technology

### 超音速ノズル

- ・ノズルによって成膜される皮膜の特性，密着性が異なる
- ・膜材質によって最適なノズルを選定する必要がある



# 超音速ノズル



$$M = \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left\{ \left( \frac{p_0}{p_b} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right\}}$$

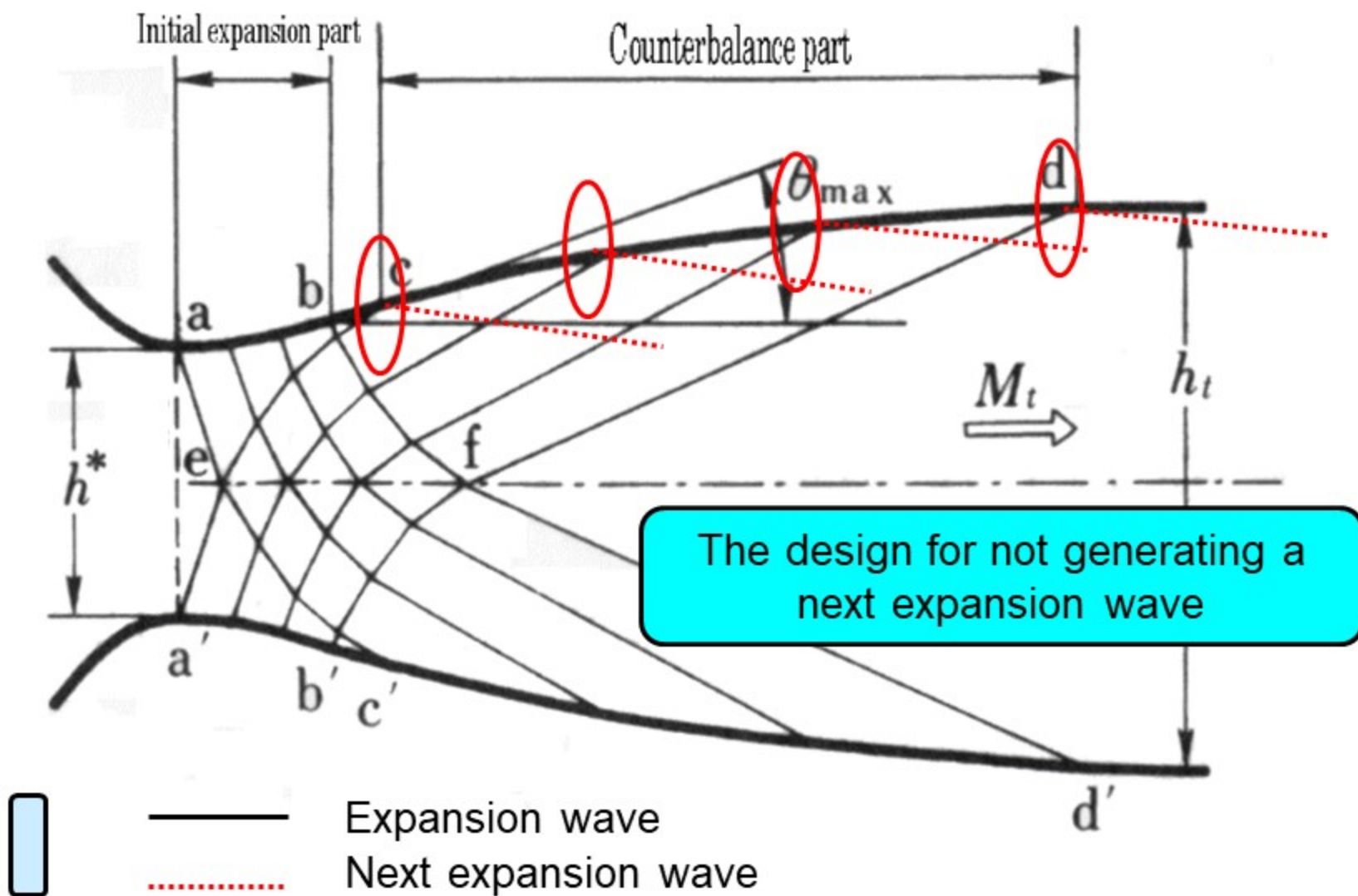
$p_0$  : Static pressure  
 $p_b$  : Back pressure  
 $M$  : Mach number at the nozzle outlet  
 $\gamma$  : Ratio of specific heats

複製、無断転用を禁ずる。

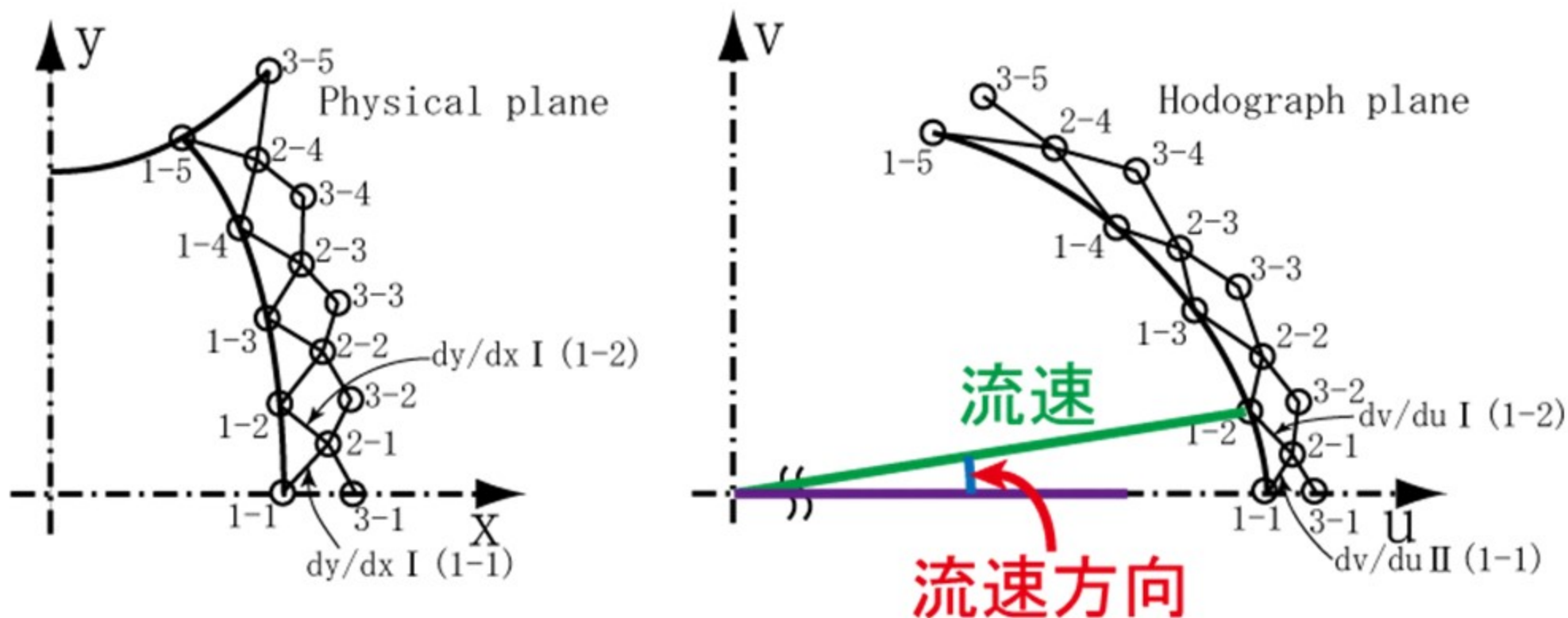
Copyright © SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, All Rights Reserved.



# プラントルマイヤー関数を用いたノズル設計手法



# 特性曲線法を用いた超音速ノズル設計



特性曲線網をノズルの物理面とホドグラフ面において構築していくことで、ノズル出口において希望するマッハ数の一様な流れを得ることのできるノズル



# 特許概説1(フッ化セラミックス YF<sub>3</sub>)

## YF<sub>3</sub> -フッ化イットリウム-

沸点2230℃ 融点1152℃

透過波長域：0.2-14μm

利用用途

- ・ 固体レーザーおよびシンチレータ
- ・ 光学薄膜(ARコート)

## 優れた特性

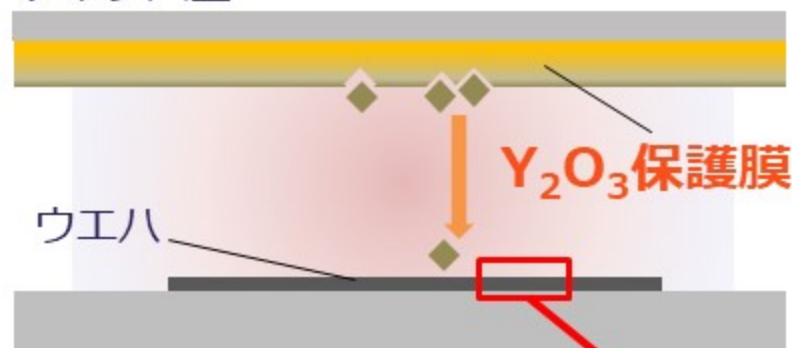
耐プラズマ浸食性

絶縁耐力

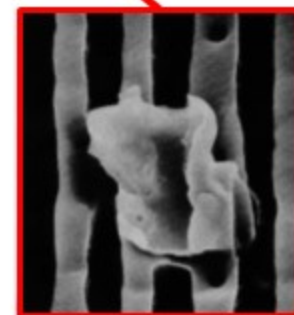
## 次世代の耐プラズマ材料

半導体製造装置の内壁・部材保護

チャンバ壁



表面がフッ化  
→汚染粒子発生



汚染粒子を  
起点とした不良例

歩留まりの低下  
⇒YF<sub>3</sub>耐プラズマ保護膜

複製、無断転用を禁ずる。

Copyright © SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, All Rights Reserved.

## 特許概説2

### 主な評価方法

#### 機械的，電気的特性評価

→膜硬さ，絶縁耐力など

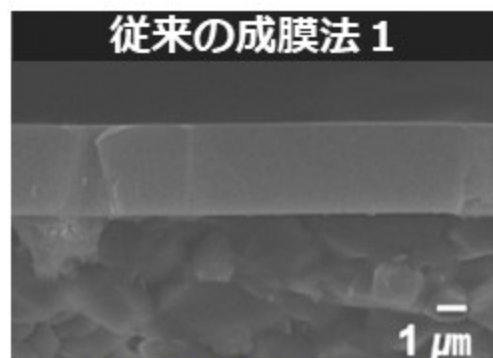
#### プラズマ照射

→膜表面粗さ

反応生成物の有無  
エッチング速度など

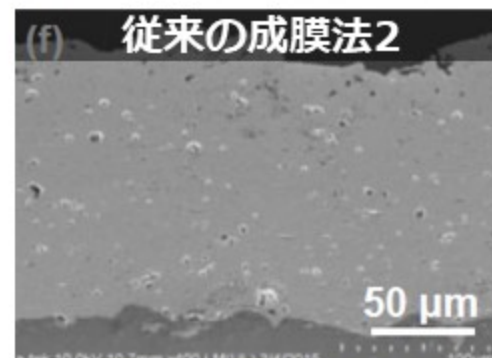
他の成膜方法で作製されたYF<sub>3</sub>膜

従来の成膜法 1



成膜速度が低い

(f) 従来の成膜法 2



膜中欠陥が多い

十分な膜厚  
(成膜速度)

緻密性

=

良好な耐プラズマ性

→緻密厚膜作製が可能な新規プロセスが求められる

### ■ 出願目的 ■

新規成膜法である超音速フリージェットPVDによって，室温近傍の低温環境下で緻密なYF<sub>3</sub>厚膜を形成させることに成功した。

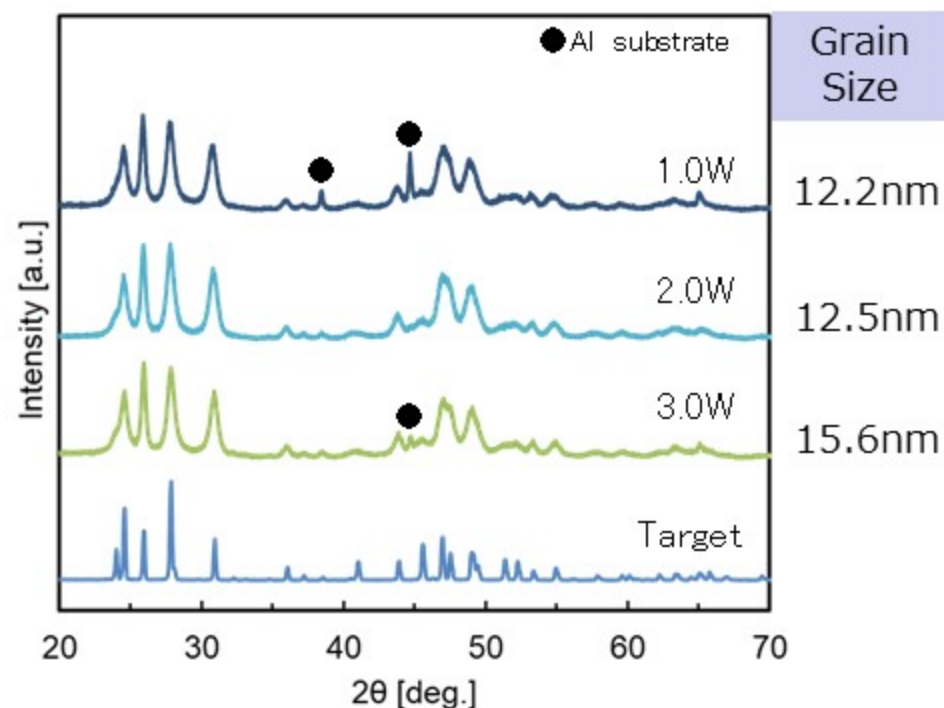
複製，無断転用を禁ずる。

Copyright © SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, All Rights Reserved.

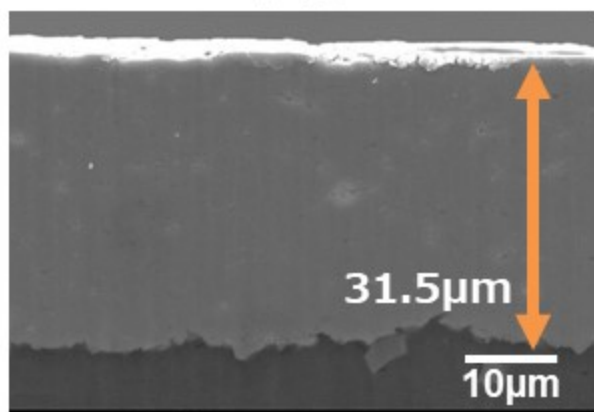
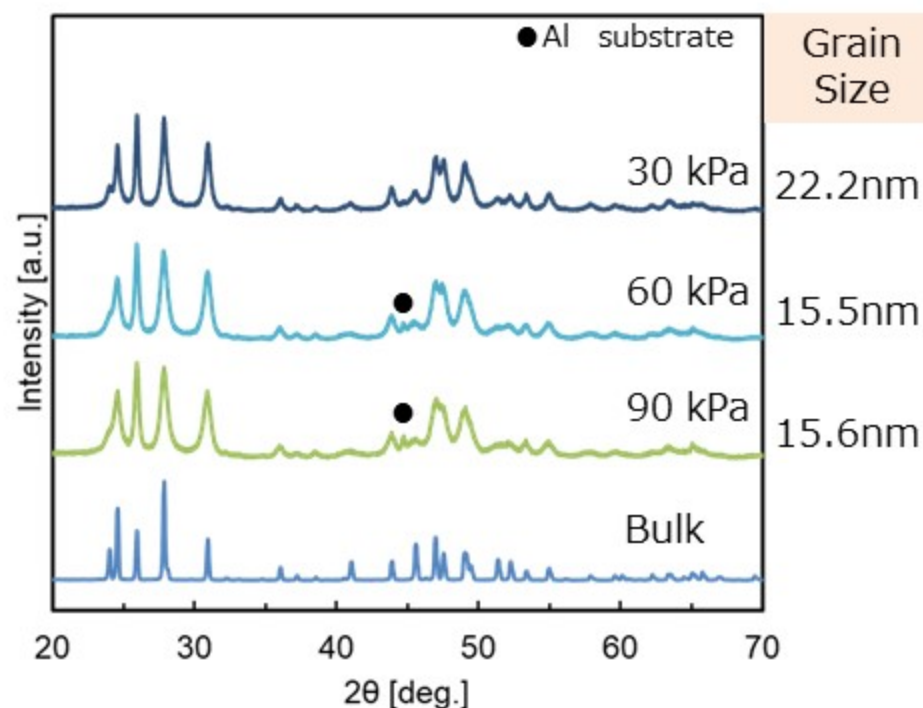


# 特許概説3

## レーザ出力影響



## 圧力影響

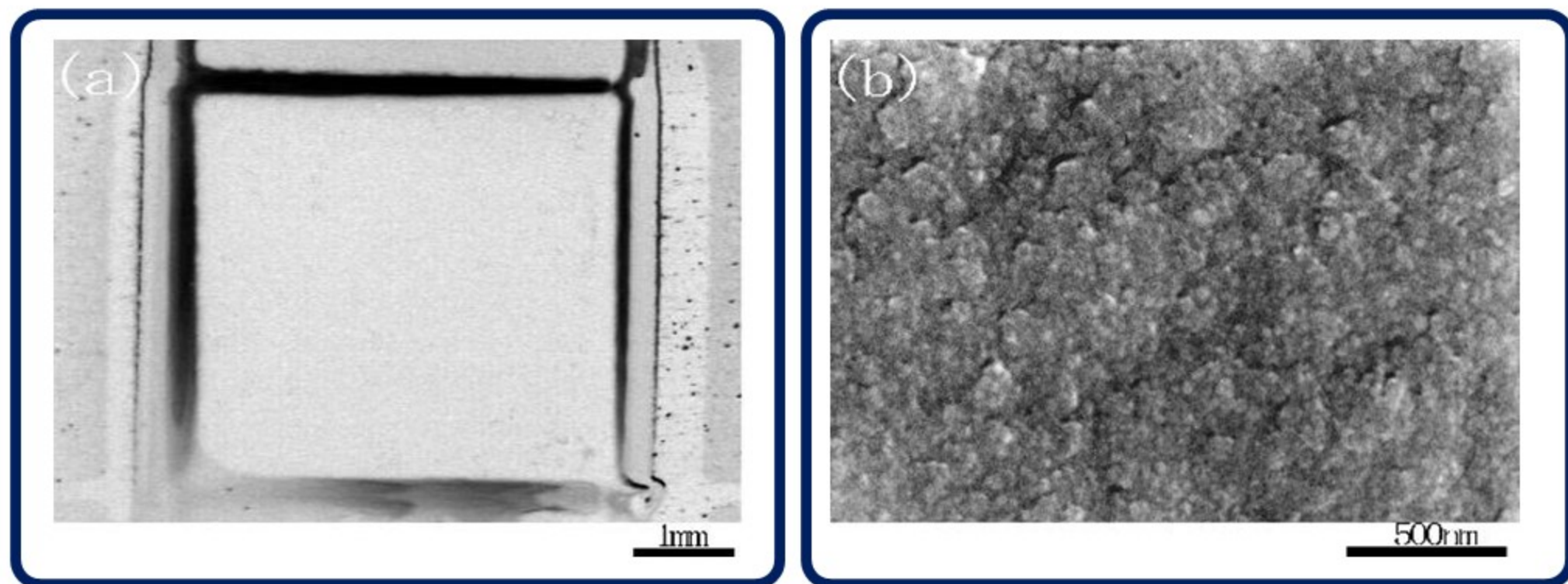


膜厚数十 $\mu\text{m}$ の緻密な  
ナノ結晶 $\text{YF}_3$ 膜  
の形成を達成

複製、無断転用を禁ずる。

Copyright © SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, All Rights Reserved.

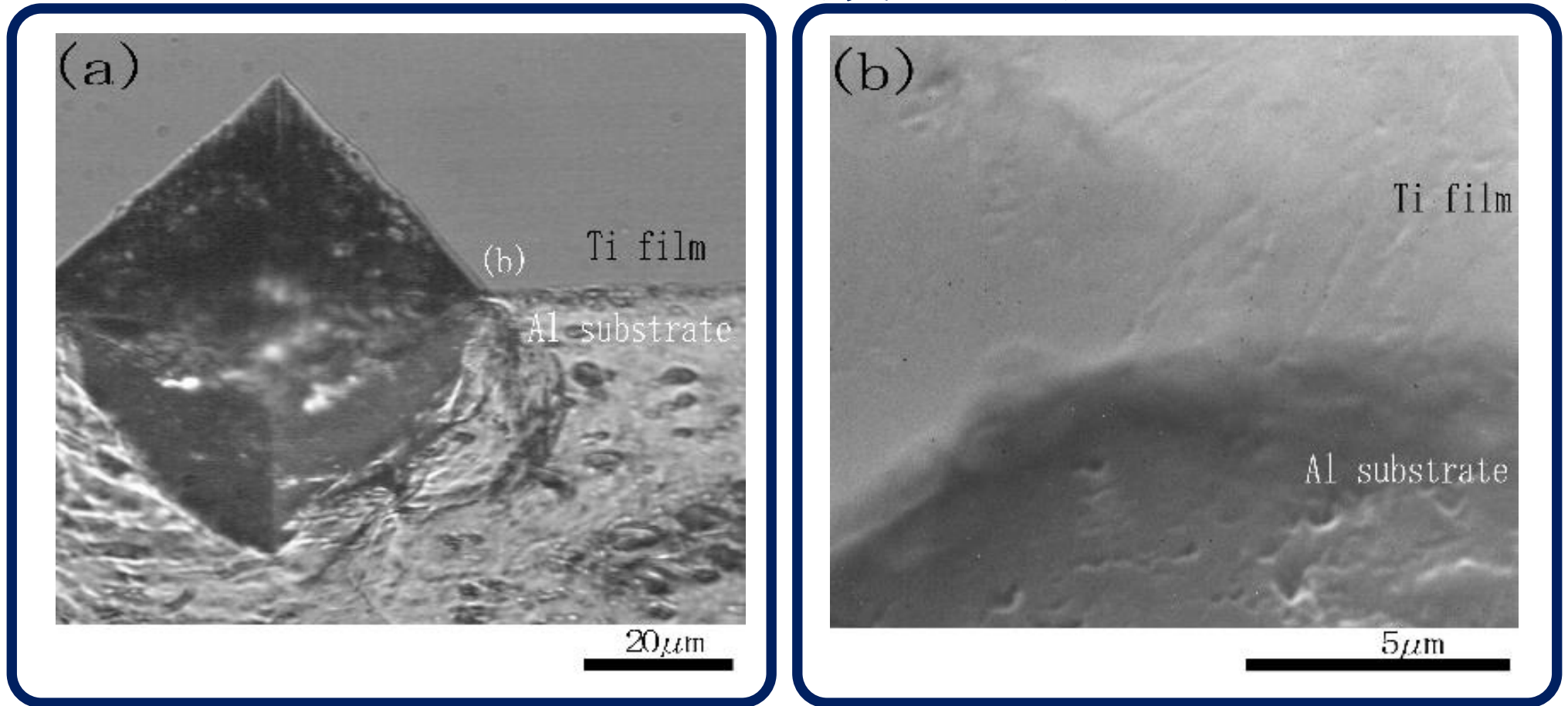
## 本法による皮膜の膜表面性状



Photograph of the surface of a Ti film.

(a) Uniform film was formed, and (b) The film surface consists of nanoparticles.

# 本法による厚膜の密着性



Indentation at the interface between Ti film and Al substrate by micro Vickers hardness tester with applied load of 4.9N. No crack is observed at the interface.

複製，無断転用を禁ずる。

Copyright © SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, All Rights Reserved.



# 超音速フリージェットPVDの特徴と可能性

## ◆ 低温で高密度皮膜の形成が可能

生成直後の活性なナノ粒子を超音速のガス流により加速，高い運動エネルギーを付与して基材に堆積・皮膜形成させるため**低温で緻密な皮膜を形成**させることができる。

## ◆ 高効率・高い成膜速度の達成

蒸発させた原子を捕集しナノ粒子として，基材に堆積・皮膜形成させるため膜素材を効率良く皮膜にすることが可能であり，**高い成膜速度を達成**することができる。

## ◆ ナノサイズの結晶粒，ナノコンポジット膜の達成

ナノ粒子の堆積により皮膜形成させ，基板温度を高温にする必要がないので，ナノサイズの皮膜結晶組織が得られる。また，異種ナノ粒子を基板上で混合させることで，ナノコンポジット膜の形成も容易である。

## ◆ 幅広い基材と皮膜の組み合わせ，傾斜組成が可能

ナノ粒子を物理的に堆積させ皮膜形成させるため，**基材と皮膜の組み合わせの自由度が広く**，異種ナノ粒子を基板上で混合させることで皮膜組成を自由に制御することが可能であり，基材からの連続性を保った傾斜組成皮膜を形成させることが可能である。

## ◆ 特別なエネルギーや高真空環境が必要ない

本法では，差圧により生起するガス流を超音速に加速する超音速ノズルは，チャンバ間の圧力比さえ一定に保てば良く，高価なエネルギーを必要とせずナノ粒子に高い運動エネルギーを付与させることが可能である。また，必ずしも減圧雰囲気にする必要性が無いため高真空環境を必要とせず，使用する雰囲気ガスも循環利用することが可能である等，**コストや前後工程数（時間）の面でのメリットも大きい。**



## 想定される用途

- ・ 本技術の特徴を生かすためには、数百nm～数百 $\mu$ mの厚膜を高品質で成膜する必要がある箇所に適用することで生産性のメリットが大きいと考えられる。皮膜を必要な箇所(任意の形状)に成膜できることも本法のメリット。
- ・ 上記以外に、ナノ結晶膜による効果(優れた磁気特性, 電気抵抗率)が得られることも期待される。
- ・ また、達成された皮膜材質の種類に着目すると、様々な分野や用途に展開することも可能であると思われる。

## 実用化に向けた課題

- 現在、各種金属およびセラミックス皮膜の形成に成功し、本法による皮膜はナノ結晶由来の優れたな特徴を有していることが明らかとなっている。
- 今後は、実応用を念頭に、アプリケーションに合わせた皮膜の特性評価、皮膜の再現性について検討する必要がある。
- 大型基材への成膜／更なる成膜速度の向上について検討、プロセスを開発・装置の最適化を図る必要もあり。

## 企業への期待

- 実用化に向けたアプリケーションの決定（用途探索）と、実使用環境下でのデバイス化・性能評価。
- 大面積成膜に向けた装置の大型化・プロセスの最適化。

**本技術を利用した製品開発を一緒に推進して  
頂ける企業を広く募集します。**

# 本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称：  
YF3成膜体の製造方法
- ・ 出願番号： 特願2018-007116
- ・ 出願人： 芝浦工業大学
- ・ 発明者： 湯本敦史，武井美緒奈

# 産学連携の経歴

2014年-2015年 JST研究成果展開事業

研究成果最適展開支援プログラム(A-step)FSステージ  
シリーズ顕在化タイプに採択

# お問い合わせ先

**芝浦工業大学**

**研究推進室 研究企画課**

**TEL 03-5859-7180**

**FAX 03-5859-7181**

**e-mail [sangaku@ow.shibaura-it.ac.jp](mailto:sangaku@ow.shibaura-it.ac.jp)**