

V-4 ② 3次元ナノ構造形成プロセス技術の開発 (3)宇宙適用 3次元ナノ構造形成
技術の開発

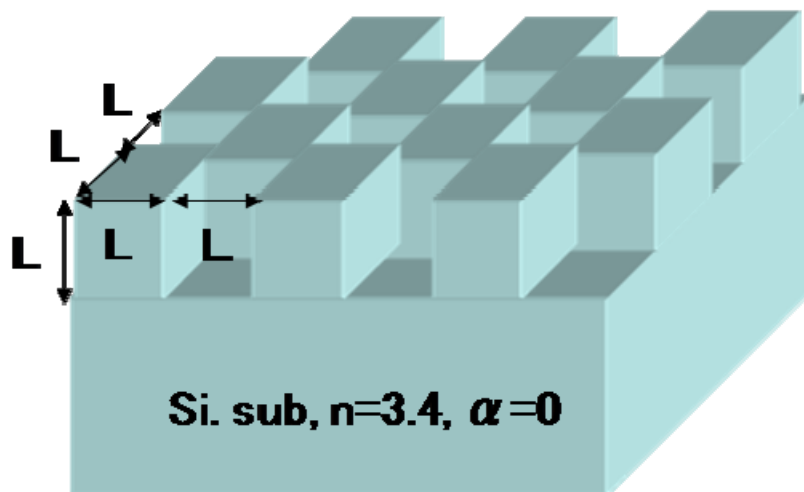
(3) 宇宙用 3次元ナノ構造形成技術

(3)-1 3次元マイクロ・ナノ構造形成プロセスの開発

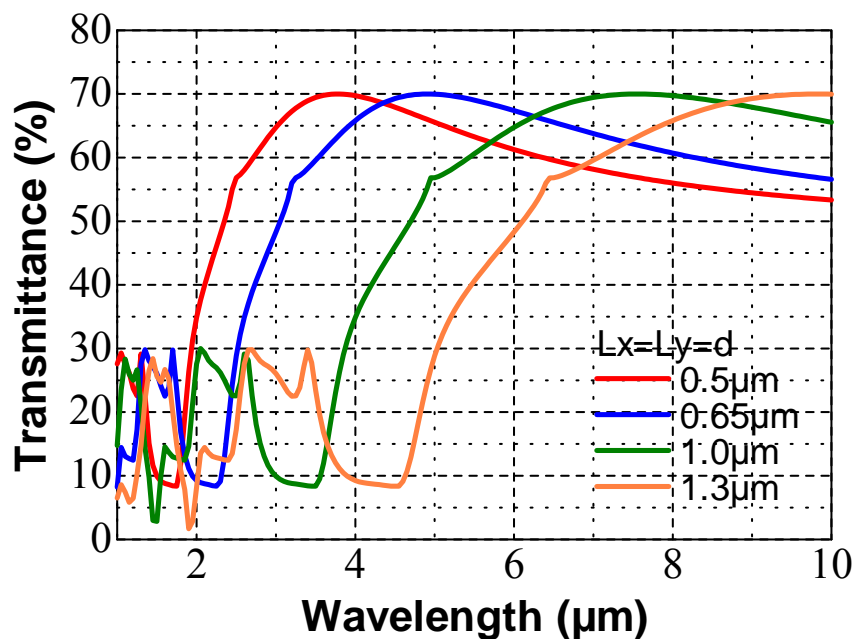
(3)-1-1 光学解析シミュレーション結果の精度向上

(3)-1-1-1 はじめに

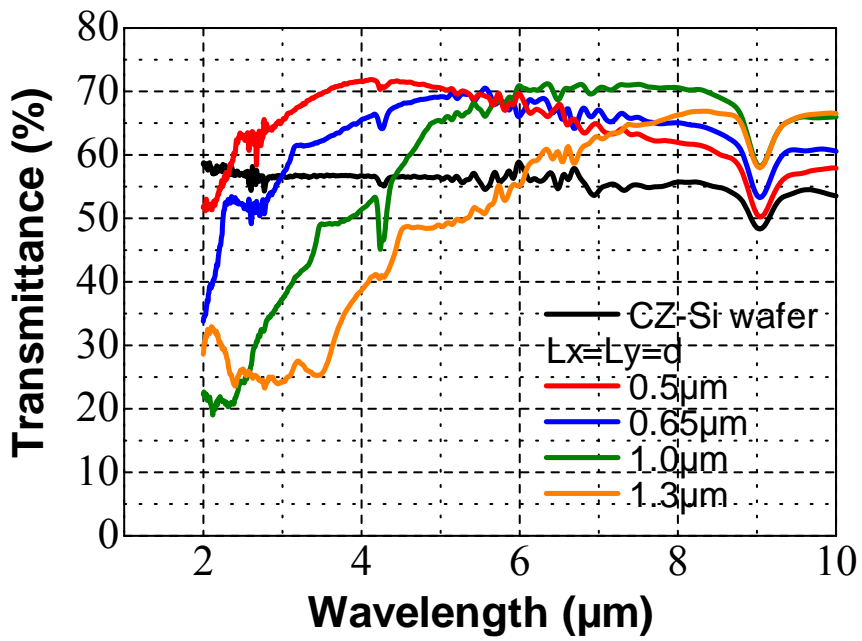
昨年度は、厳密結合波解析（Rigorous Coupled Wave Analysis：以下、RCWA）法¹⁻²⁾により、二波長選択構造の基本設計を行うとともに、設計した構造を試作・評価し、二波長選択構造について検討した。以下図②-(3)-1-1-1.1~3 に、試作構造、解析結果、光学特性評価結果を簡単にまとめる。



図②-(3)-1-1-1.1 1層 SWS 構造の模式図

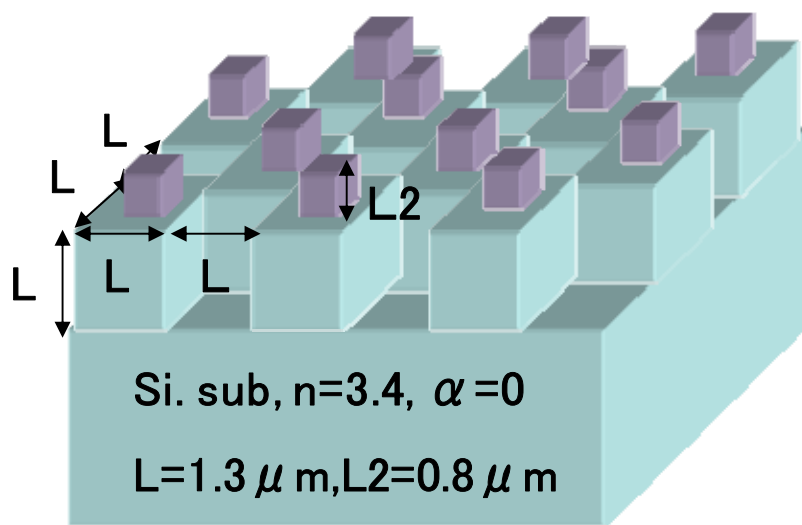


図②-(3)-1-1-1.2 RCWA の解析結果

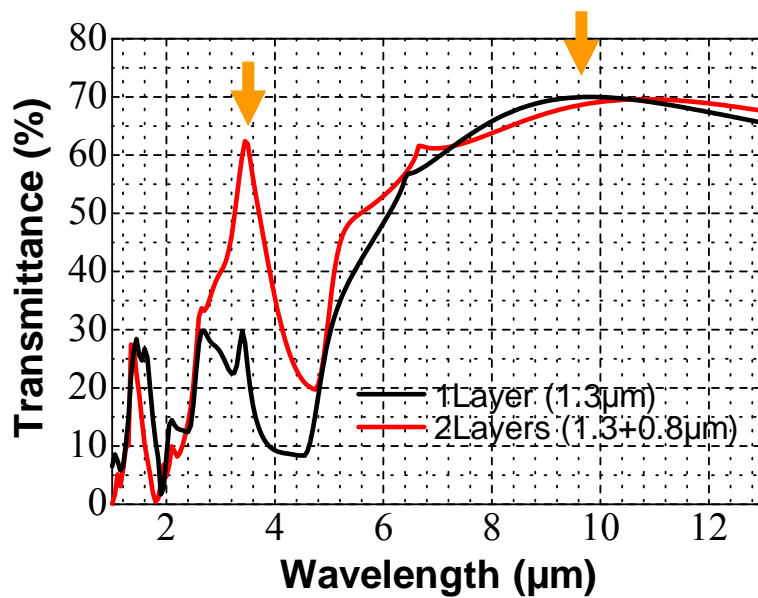


図②-(3)-1-1-1.3 光学特性評価結果

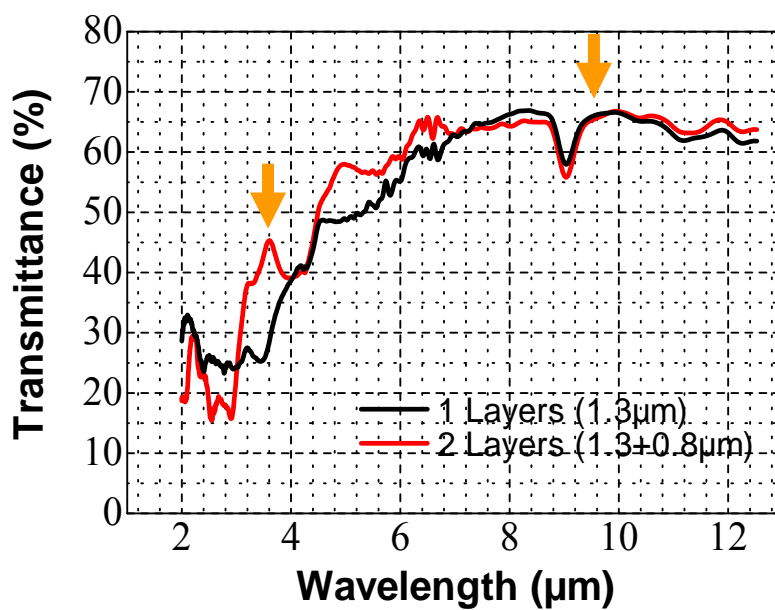
同様に、2層構造について図②-(3)-1-1-1.4~6に示す。



図②-(3)-1-1-1.4 2層 SWS 構造の模式図(L=1.3, L2=0.8μm)



図②-(3)-1-1-1.5 RCWA の解析結果



図②-(3)-1-1-1.6 光学特性評価結果

以上のように、昨年度の検討からは以下の知見を得た。

1. ミクロン/サブミクロンのブロックの周期構造を 2 層に重ねることで、それぞれ周期構造に対応する 8-12 μm 帯(LWIR)、3-5 μm 帯(MWIR)の 2 波長帯が制御可能であり、2 波長の選択性をもつことを解析的に示した。

2. RCWA 法において、特に 3-5 μm 帯(MWIR)に透過率のピークが現れるが、実測においては、明確に現われない。
3. 2 層構造の測定結果には 2 波長選択性は明確には現れていない。これはサブミクロンレベルの構造ゆらぎから、特に MWIR 付近の回折効率が低下したことが原因でると考えられるが、RCWA 法固有の特徴である可能性も排除できない。
4. 2 層構造のうち最も構造ゆらぎの少ない構造 I:L=0.8 μm においては、設計で意図した 2 波長選択性を示唆する結果を得た。

今年度は解析精度向上のために、電磁界解析においては一般的な手法である時間領域差分(Finite Difference Time Domain、以下 FDTD)法³⁻⁴⁾を新たに検討した。さらに、昨年度の RCWA 法、実測結果と比較することでより高効率、高精度な赤外波長域における解析手法を提案した。

(3)-1-1-2 FDTD法の基礎検討

FDTD 法は、マクスウェルの方程式を直接、空間・時間領域での差分方程式に展開して逐次計算をする電磁界解析法である。精度を高める場合には、時間・空間の分割を細かくする必要があるが、それに伴い解析時間が増加するという欠点がある。近年では計算機能力が飛躍的に向上したため、3 次元構造を FDTD 法で解析するような計算も一般のコンピュータで行えるようになった。しかし、構造によっては計算時間が数日単位となることもあり、分割数や境界条件には注意が必要である。

FDTD 法のソフトウェアは複数市販されている。本研究では、カタログ等から基本的な性能を検討し、代表的なソフトウェアに関して試用することで最適なソフトウェアを選択した。試用を行ったのは以下の 3 つである。

- [1]. MemsONE
- [2]. サイバネット社:PoyntingforOptics
- [3]. RSOFTEC 社 FullWave

MemsONE は、FDTD 機能を有しているものの、光ナノインプリントの開発用に樹脂内部の光強度分布を求めることを目的としており、透過率・反射率を求める光学解析機能が無いためまず除外した。

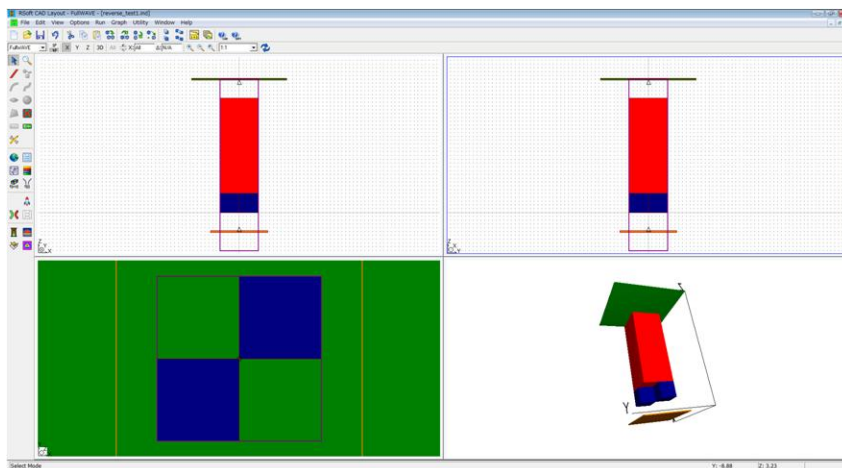
PoyntingforOptics、FullWave に関し試用を行った結果、FDTD の性能、例えば吸収境界条件や解析速度に関しては差はないと判断した。両者で異なる点を表②-(3)-1-1-2.1 にまとめる。

表②-(3)-1-1-2.1 試用した FDTD 法市販ソフトウェア

| ソフト種類 | CAD 性能 | 分散素材モデリング | パラメータ解析機能 |
|------------------------------|------------------|---|-----------|
| サイバネット社 PoyntingforOptics | 3 次元モデリング可能 | Single Lorentz のため適用波長域に制限あり | 無 |
| RSOFT 社 FullWave | 2 次元 3 平面でのモデリング | Drude&Multiple Lorentzian&Debye を用いているため高精度 | 有 |

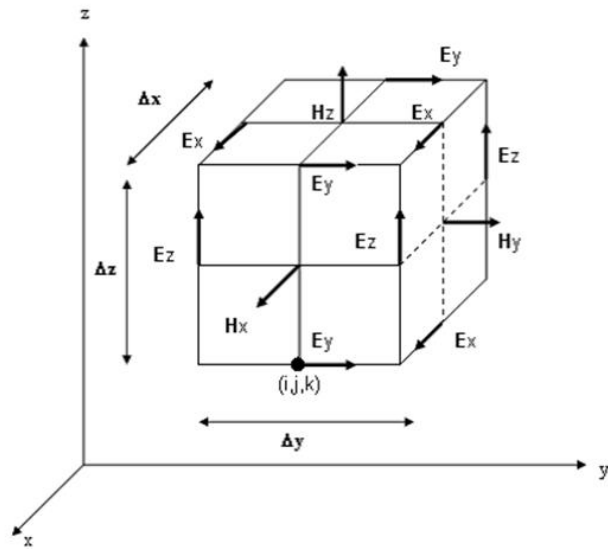
PoyntingforOptics では、実際の構造をモデル化する際の物性定数、特に金属の物性定数に関しては適用波長が狭く、広い波長域での連続的な解析が行えないことが分かった。また、例えば深さ d をパラメータとし、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ($\Delta d = 0.1 \mu\text{m}$) といったパラメータを連続的に変化させるような解析を行うといった、変数を用いる解析ができない。よって、本研究のように最適構造を見出す解析においては適さない。

以上の主な二点によって本研究では RSOFT 社製の FullWave を採用した。FullWave の解析画面を図②-(3)-1-1-2.1 に示す。



図②-(3)-1-1-2.1 FullWave 解析画面

以下、基本的な概念のみを述べる。詳細な式の導出は参考文献 3)、4)を参照のこと。



図②-(3)-1-1-2.2 FDTD法：差分を示す模式図(FullWave マニュアルより引用)

図②-(3)-1-1-2.2にFDTD法の空間的差分を表す模式図を示す。数式的に書き下せば、以下に示す一般のマクスウェル方程式を、

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \frac{\delta \vec{H}}{\delta t} \quad (2-20)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon \frac{\delta \vec{E}}{\delta t} - \sigma \vec{E}$$

Yeeの格子に空間:(Δx , Δy , Δz)、時間: Δt に分割したものである。図②-(3)-1-1-1.2に示す格子点(i, j, k)における電磁界は

$$H_{x(i,j,k)}^{n+1/2} = H_{x(i,j,k)}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu \Delta z} (E_{y(i,j,k)}^n - E_{y(i,j,k-1)}^n) - \frac{\Delta t}{\mu \Delta y} (E_{z(i,j,k)}^n - E_{z(i,j-1,k)}^n) \quad (2-21)$$

$$E_{x(i,j,k)}^{n+1/2} = E_{x(i,j,k)}^n + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta y} (H_{y(i,j+1,k)}^{n+1/2} - H_{y(i,j,k)}^{n+1/2}) - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta z} (H_{z(i,j,k+1)}^{n+1/2} - H_{z(i,j,k)}^{n+1/2})$$

と表せる。

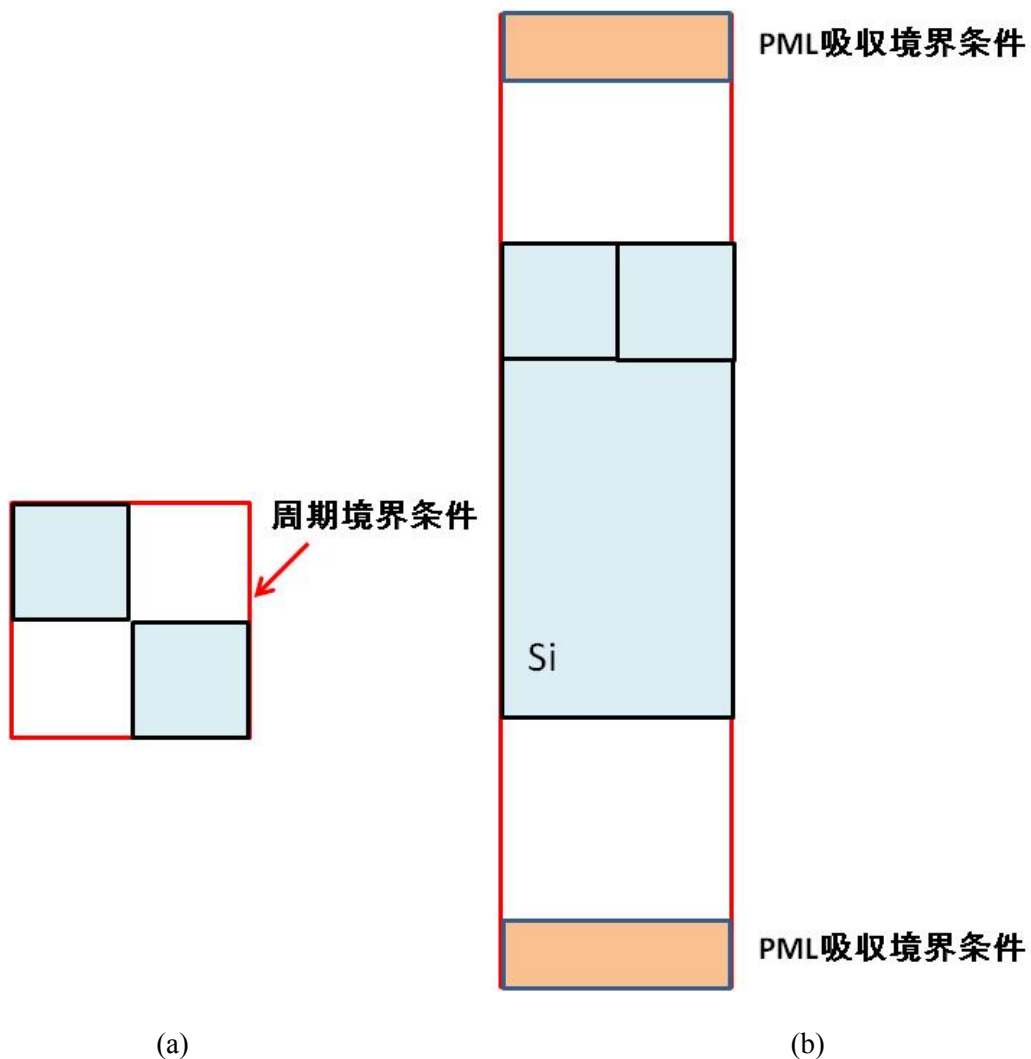
但し、解の安定のためには次のCourant安定条件を満たさなくてはならない。

$$c\Delta t < \frac{1}{\sqrt{(1/\Delta x^2 + 1/\Delta y^2 + 1/\Delta z^2)}} \quad (2-22)$$

Courantの安定条件は、精度を向上させるために空間的な刻みを小さくした場合、同時に時間的な刻み幅に制限があり、両者を考慮しなければならないことを示している。つまり、FDTD解析においては、精度と計算時間の制限が重要となる。

また、FDTD解析において重要である境界条件は、周期境界条件、PML吸収境

界条件³⁻⁴⁾を用いている。図②-(3)-1-1-1.1の1層構造を例として、境界条件を図②-(3)-1-1-2.3(a)上面図、(b)断面図に示す。



図②-(3)-1-1-2.3 各観測点における透過・反射率(a)上面図、(b)断面図

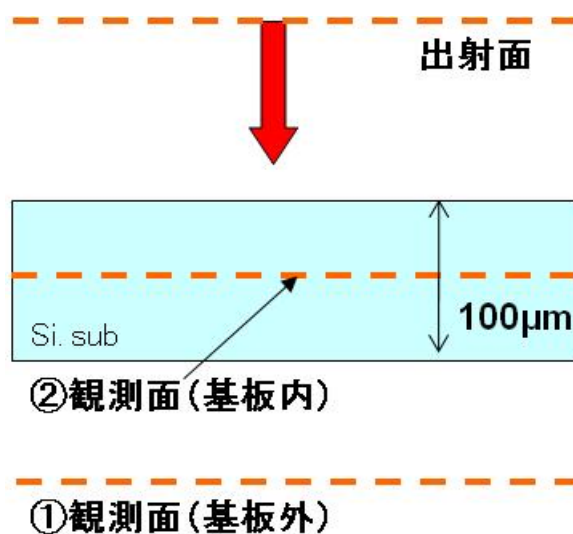
図②-(3)-1-1-2.3(a)に示すように、周期構造については周期境界条件を用いて単位周期構造のみについて解析を行っている。また、同図(b)のように入射面、出射面についてはPML吸収境界条件を用いて、境界面で生じる不要な反射を除去している。

(3)-1-1-3 FDTD法による透過率の解析方法

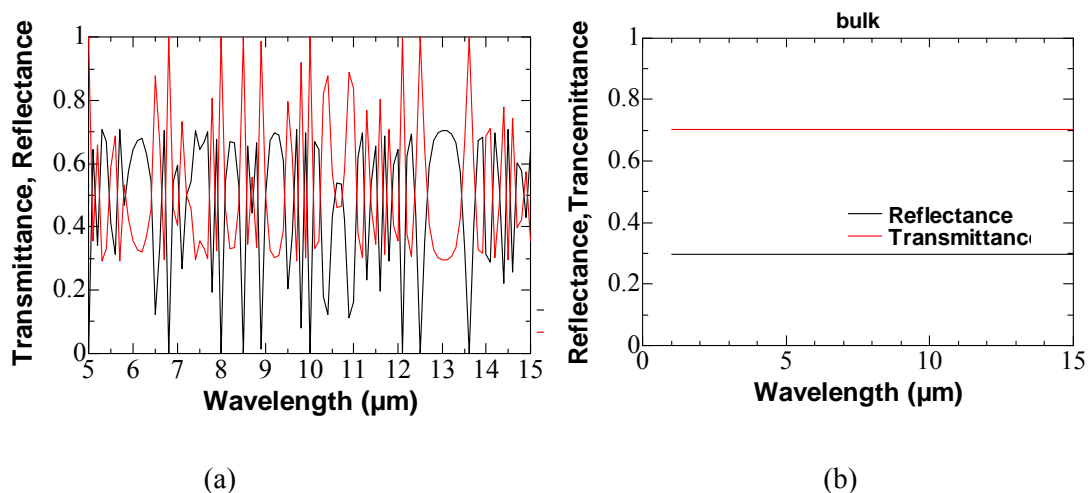
FDTD法による透過率の解析について検討するために、昨年度のRCWA法の解析における問題点をより詳細に検討した。

図②-(3)-1-1-3.1に示す二種類の観測点で、RCWA法によりSi基板の透過・反射

率を求めた結果を図②-(3)-1-1-3.2(a)、(b)に示す。

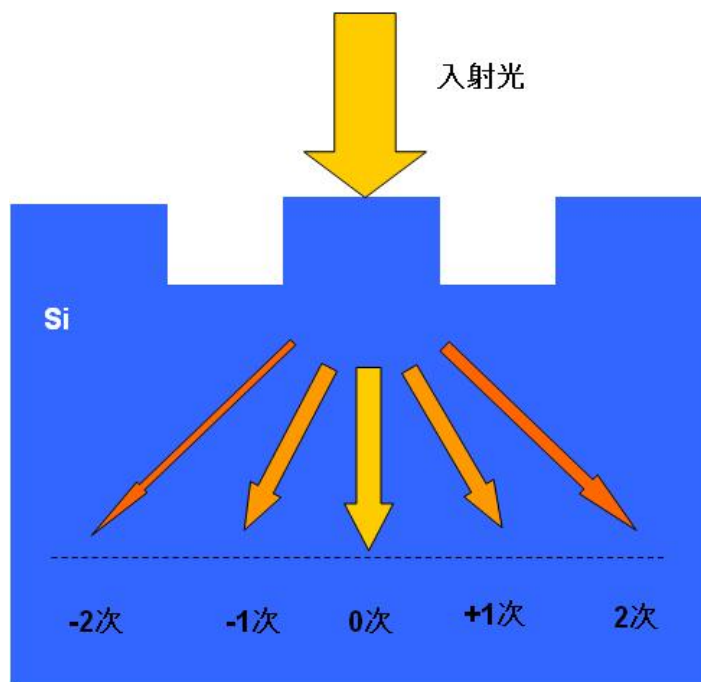


図②-(3)-1-1-3.1 観測点



図②-(3)-1-1-3.2 各観測点における透過・反射率

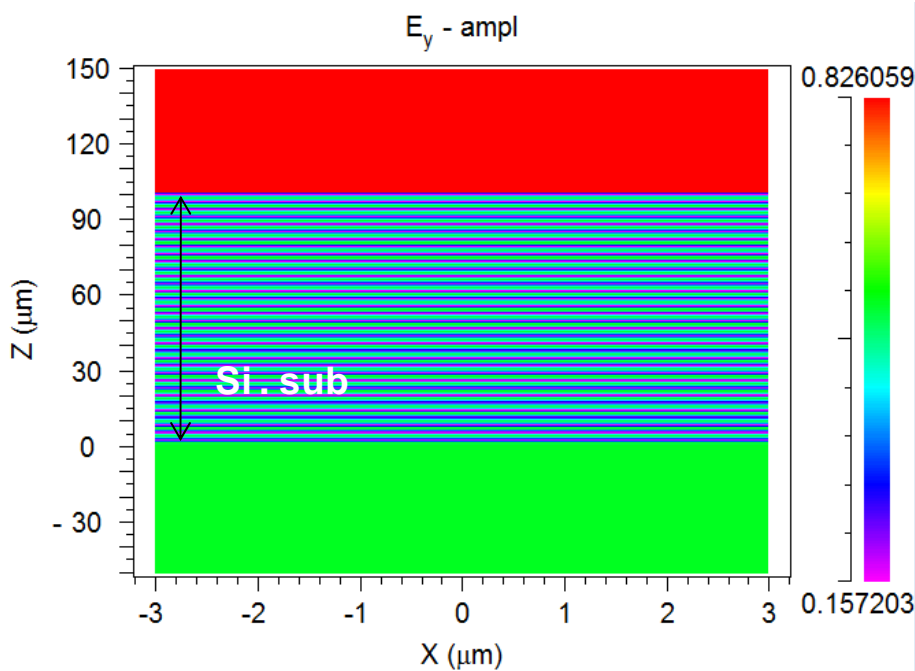
図②-(3)-1-1-3.2(a)に示すように、RCWA 法では基板から出射される透過光を直接的に観測する場合、実際の結果とは大きく異なる。このため、昨年度の検討では、図②-(3)-1-1-3.3 に示すような光線追跡法を用い、全反射角以下の回折角をもつ透過光を積分して透過率を求めている。本研究の場合は昨年度検討したように0次回折光が透過光に対応する。



図②-(3)-1-1-3.3 光線追跡法

以上のような検討により RCWA 法では、定性的には実際の測定結果と近い解析結果を得た。しかし、基板表裏の共振により直接的な解析解が得られないことが問題となっている。既に述べたように、RCWA 解析結果のみに現れる MWIR における透過率の特徴的なピークも、基板表裏の共振が原因となっている可能性が高い。

よって、本年度の検討ではこの共振を検討し、FDTD 解析に反映することとした。まず、RCWA 法によって任意の断面における電磁界分布を求めた。RSOFT 社製の DiffractMOD では 2 次元解析のみに電磁界分布出力が可能であるため、図②-(3)-1-1-1.4 の構造には適用できない。よって図②-(3)-1-1-3.1 の Si 基板について電磁界分布を求めた。代表的な結果を図②-(3)-1-1-3.4 に示す。

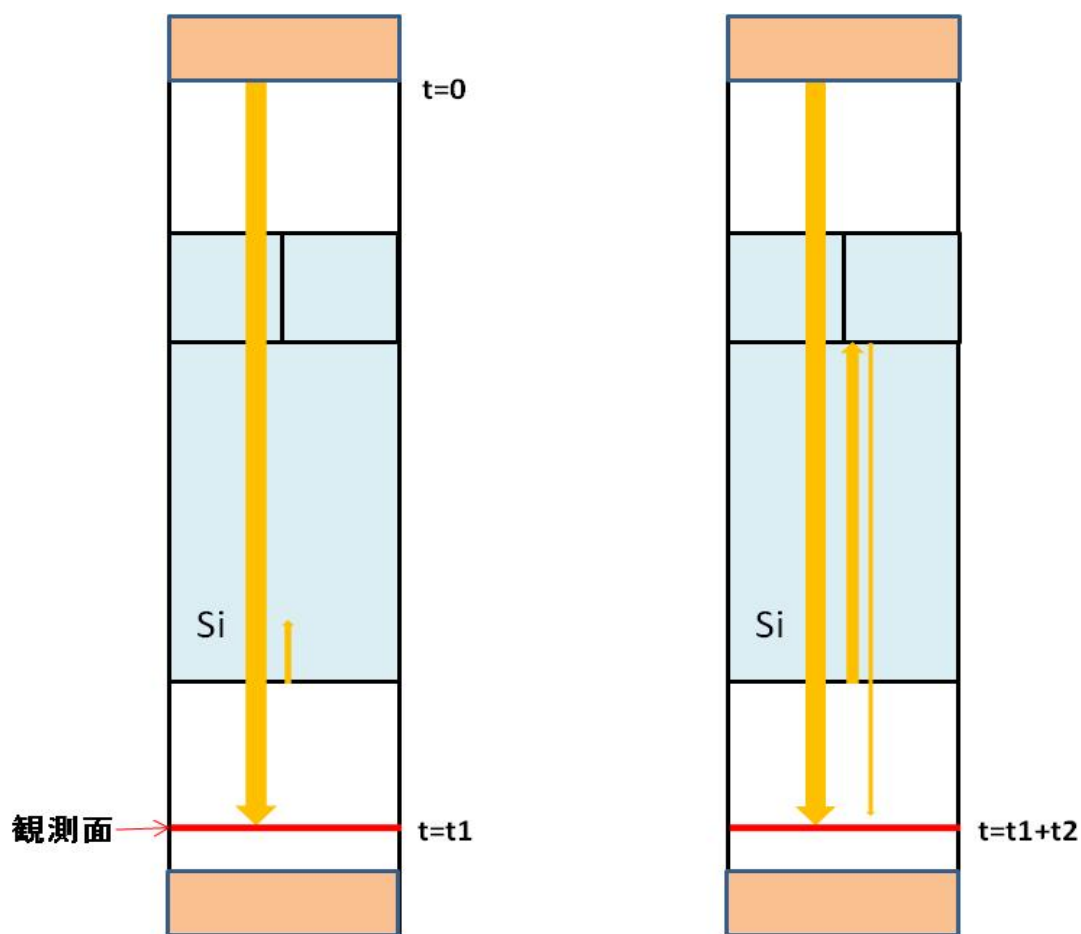


図②-(3)-1-1-3.4 電磁界分布

図②-(3)-1-1-3.4 の電磁界分布から明らかなように、基板の表と裏で共振が生じていることが分かる。現実的には Si 基板が鏡面であっても、上記のような共振は生じない。

よって、透過率を解析的に求めるためには、基板表裏での反射が生じない条件で解析しなければならない。RCWA 法は定常状態の解析であるため、特に共振の影響が大きくなると考えられるが、基板の表と裏で理想的な平行面を仮定する FDTD 法においても、同様の現象が解析条件により発生する可能性がある。

FDTD 法では、実際の解析は時間軸に沿って逐次計算を行う。つまり、光が解析構造表面から入射し、一部の透過光が基板内に透過する。その透過光は基板裏面に到達し、一部が透過光として出射する。同時に、基板裏面での反射光は基板表面に到達し、一部は表面で再度反射し、さらに基板裏面に到達する。そしてその一部が透過光として観測面に到達する。このように、解析が安定状態になるまで解析時間を十分長くした場合、その時間内に複数の透過光が観測されるため解に振動が生じる可能性がある。



図②-(3)-1-1-3.5 パルス到達時間と解析時間

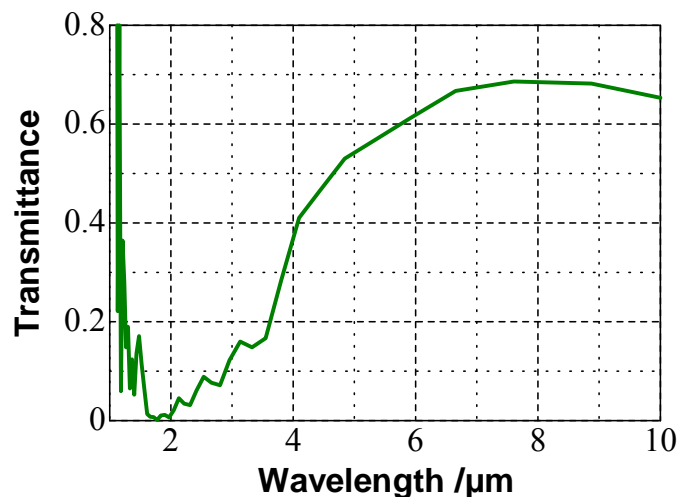
図②-(3)-1-1-3.5 に示すように、最初に基板裏面で透過する光が観測面に達し ($t=t_1$)、次の透過光が観測面に達するまで ($t=t_1+t_2$) を解析時間として選択することで共振の影響を減じることにした。つまり、解析時間は $0 \leq t < t_1+t_2$ である。

入射光はパルス入射とし、時間軸上の解析結果をフーリエ変換することで、比較的広い波長域である赤外波長域：2~13 μm における透過率を一度の解析で同時に求めた。

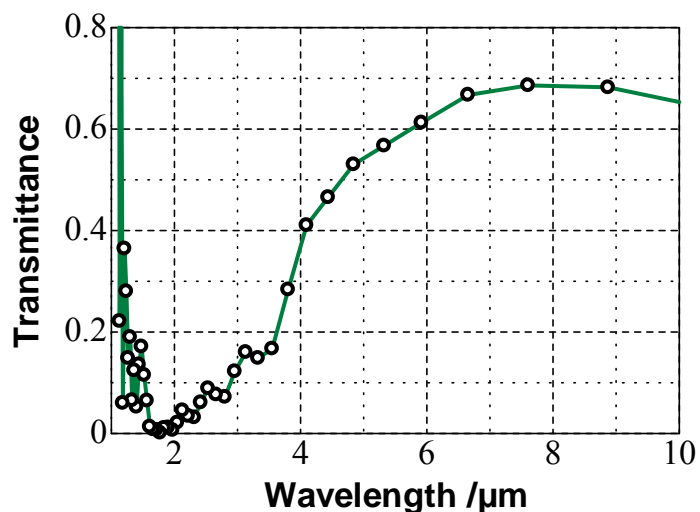
Si 基板の実際の厚さは 500 μm である。しかし、吸収係数がほぼゼロであること、上記のような解析時間の設定により基板内での干渉が起こらないため、厚さ 5 μm 程度まで薄くしても、得られる結果は同じと考えられる。よって解析モデルの基板厚は 5 μm とし、解析時間を短縮した。

(3)-1-1-4 FDTD法による1層SWS構造の解析結果

図②-(3)-1-1-1.1 に示す1層 SWS 構造(L=1.0 μm)の FDTD 法による解析結果を図②-(3)-1-1-4.1 に示す。



図②-(3)-1-1-4.1 FDTD法で求めた透過率：1層 SWS 構造(L=1.3 μm)

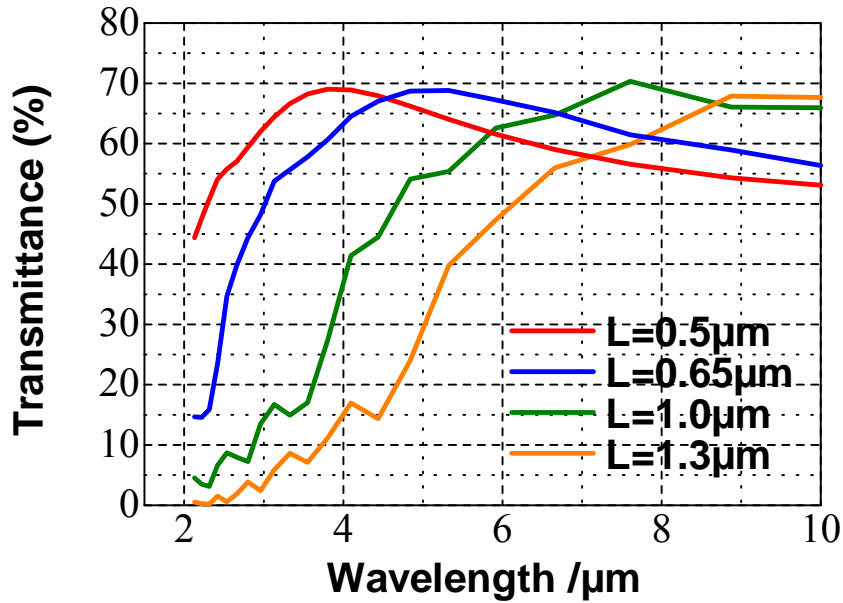


図②-(3)-1-1-4.2 フーリエ変換により求めた解析点

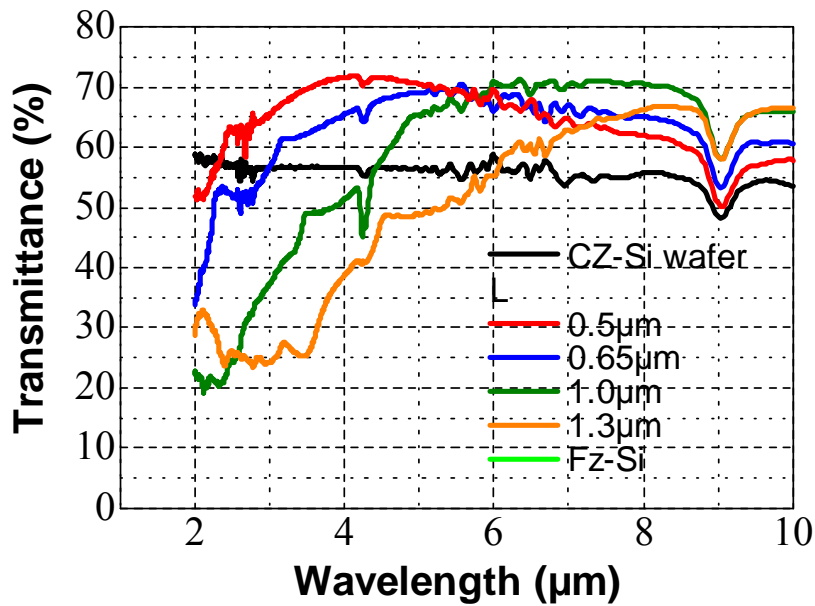
Siの吸収端が1 μm であるため、波長1 μm 付近では解が発散する傾向にある。しかし、波長2 μm 以上においては図②-(3)-1-1-1.3の実測結果とよく一致しており、3 μm 付近に見られたピークも観測されていない。また、図②-(3)-1-1-4.2にフーリエ変換で求めた解析点をあわせて示す。対象波長域において十分な解析がなされ

ていることが分かる。

このように解析対象とする赤外波長域において、適切な波長間隔で透過率が求められていることが分かる。次に、 L を変化させた場合について、図②-(3)-1-1-4.3(a)、(b)にそれぞれ FDTD 法と実測結果を、図②-(3)-1-1-4.4(a)、(b)にそれぞれ FDTD 法と RCWA 法の解析結果を比較する。

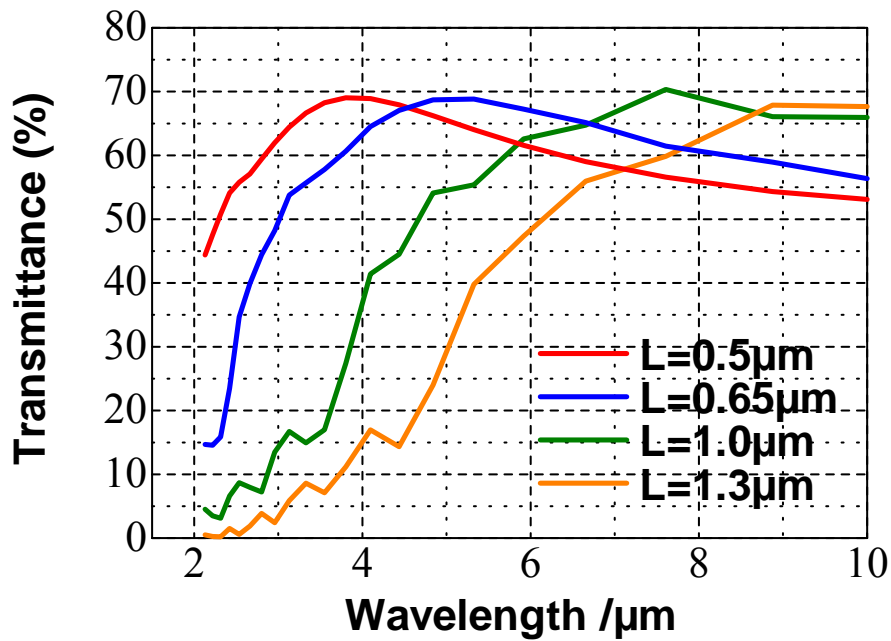


(a)

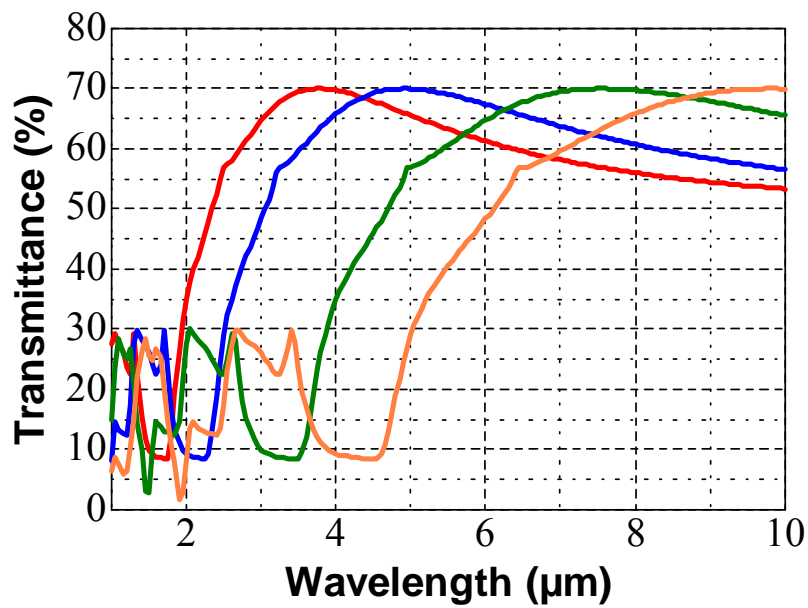


(b)

図②-(3)-1-1-4.3 1層 SWS 構造の透過率(a)FDTD 法、(b)実測結果



(a)



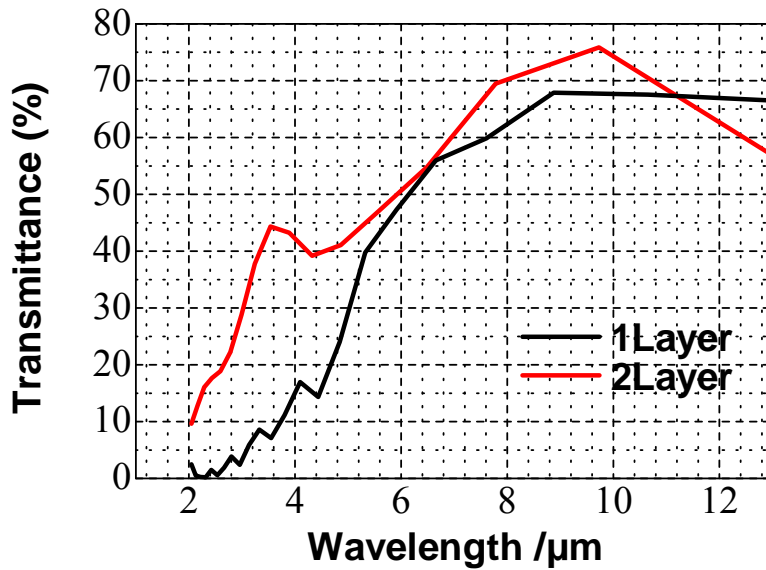
(b)

図②-(3)-1-1-4.4 1層 SWS 構造の透過率(a)FDTD 法、(b)RCWA 法

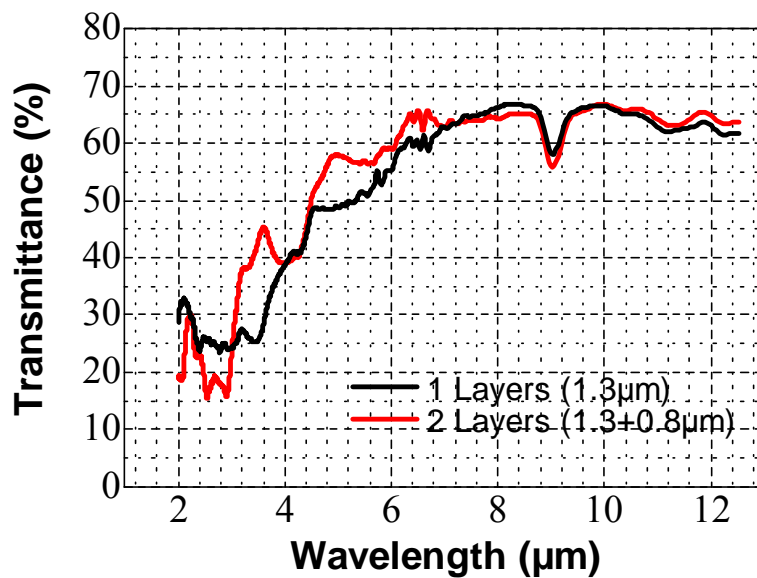
図②-(3)-1-1-4.3,4 の比較から、構造パラメータ L を変化させた場合についても、RCWA 法における MWIR に発生した透過率の特徴的なピークは発生せず、実測結果とよく一致することが示された。

(3)-1-1-5 FDTD法による2層SWS構造の解析結果

同様に、図②-(3)-1-1-1.4に示す実測結果の存在する $L=1.3\mu\text{m}$ 、 $L_2=0.8\mu\text{m}$ の2層SWS構造について、図②-(3)-1-1-5.1(a)、(b)にそれぞれFDTD法と実測結果を、図②-(3)-1-1-5.2(a)、(b)にそれぞれFDTD法とRCWA法の解析結果を比較する。

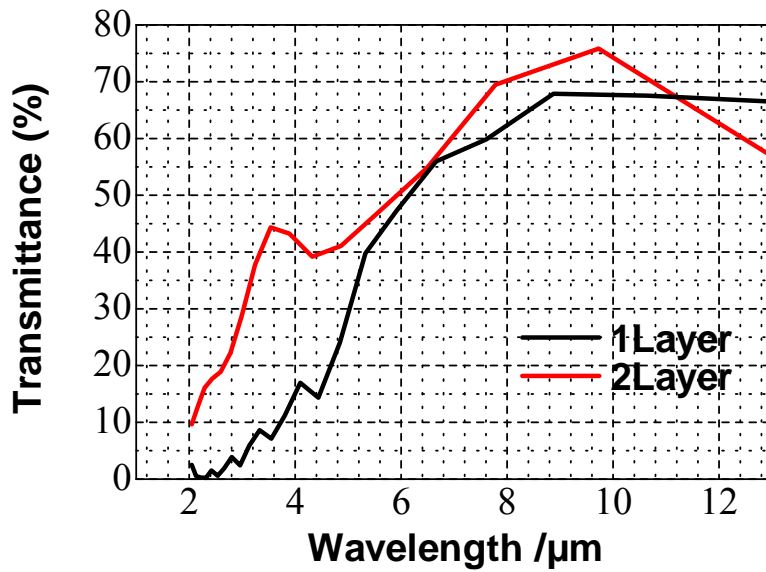


(a)

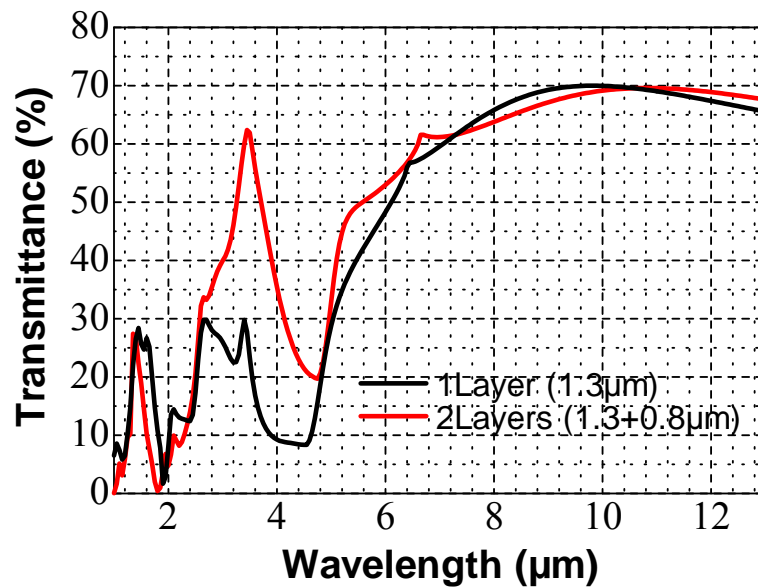


(b)

図②-(3)-1-1-5.1 2層SWS構造の透過率(a)FDTD法、(b)実測結果



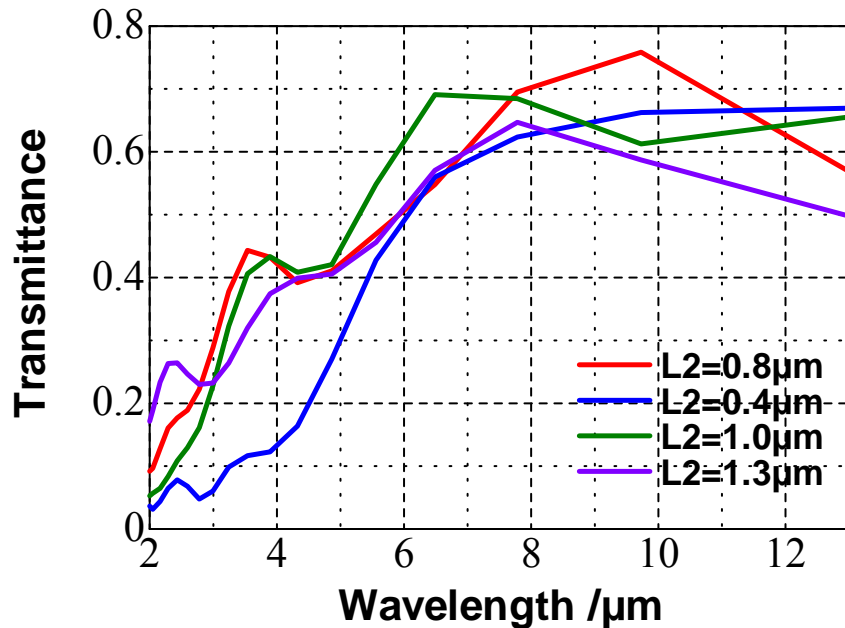
(a)



(b)

図②-(3)-1-1-5.2 2層 SWS 構造の透過率(a)FDTD 法、(b)RCWA 法

以上の結果より、2層 SWS 構造においても、RCWA 法の解析結果に現れている MWIR(3.5 μm 付近)に発生した急峻なピークは発生せず、実測結果とよい一致を示している。次に、L2 を変化させた場合についても FDTD 解析を行った。結果を図 ②-(3)-1-1-5.3 に示す。



図②- (3)-1-1-5.3 2層 SWS 構造の透過率

図②- (3)-1-1-5.3 より、 $L_2=0.8\mu\text{m}$ の場合について MWIR と LWIR に最適な透過率ピークが形成されていることが分かる。しかし、MWIR において図②- (3)-1-1-5.2(b)に示したような急峻なピークは形成されない。

このように昨年度検討を行った RCWA 解析では、 $L_2=0.8\mu\text{m}$ において共振が強調される一種の特異点が形成されている可能性が高い。ただし、FDTD 法によって得られた結果により、昨年度から検討を行っている 2 層構造によって、MWIR、LWIR の 2 波長において透過率が増大することは確認された。積層方向への周期性が増加すれば、RCWA 法によって現われた透過率ピークのように急峻な波長選択が可能となると考えられる。

(3)-1-1-6 考察

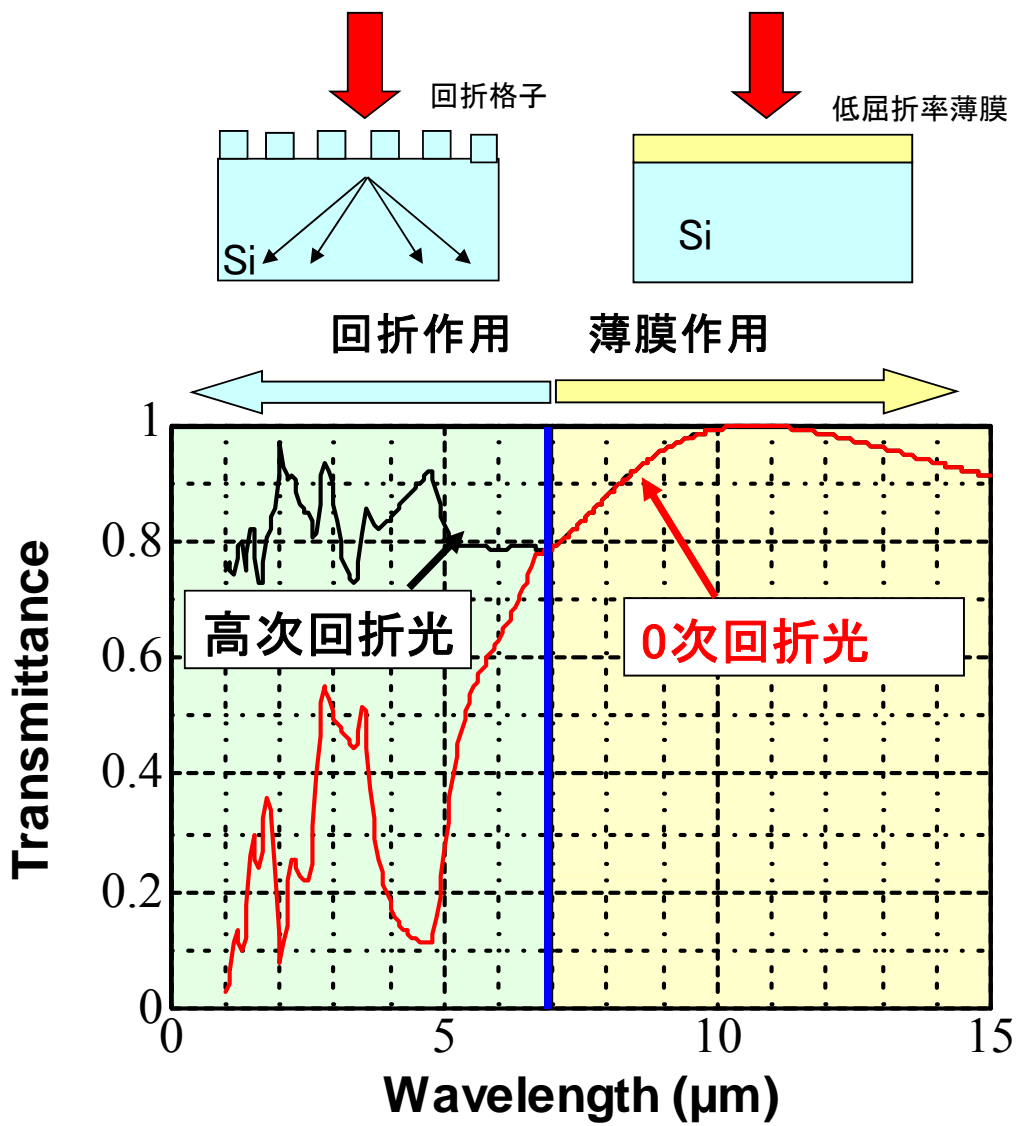
本年度の検討により、FDTD 法を用いた解析によって、より実測に近い精度の高い解析が可能になった。但し、1 層構造において実測結果における LWIR 側の透過率が解析結果とは異なり、ゼロに近づいていないのは、サブミクロンレベルの構造揺らぎの影響により回折効率が低下していることが原因と考えられる。ここでは、昨年度の RCWA 法の成果を踏まえ、より優れた解析方法について考察する。

1 層 SWS 構造についての解析結果、実測結果の比較(図②- (3)-1-1-4.3、4)、2 層

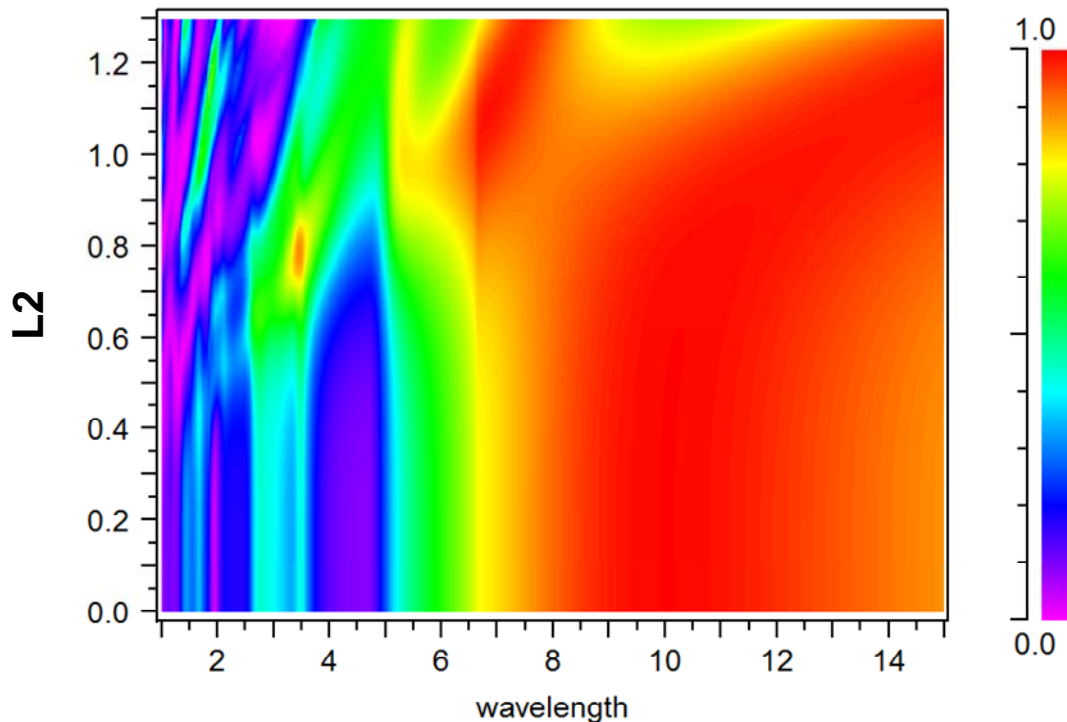
SWS 構造についての解析結果、実測結果の比較(図②-(3)-1-1-5.1、2)についてみれば、LWIR 付近の長波長側における結果は FDTD、RCWA、実測共にほぼ一致している。よって、この波長域については解析時間が短い RCWA 法を用いることにより、高効率化することができる。

光学的に整理すれば、構造パラメータ(ここでは L、L2)と波長域との関係が重要である。つまり、周期構造に近い波長域である MWIR 付近では、光に対して屈折率分布が周期構造として作用するため、精度の高い解析が必要となる。よって FDTD 法を用いた精度の高い解析が必須となる。しかし、周期構造が波長に比較して十分小さい LWIR 付近では、光に対する屈折率分布は有効屈折率的に作用する。このような波長域では回折の影響が無視できるため、RCWA 法によっても精度の高い結果が得られる。図式的に示すと図②-(3)-1-1-6.1 になる。

特に図②-(3)-1-1-6.2 に示すような、構造パラメータ L2 に対する透過率の分布図などを求める解析においては計算時間が短い RCWA 法が非常に有効である。構造による透過率制御の基礎設計においては、透過率を増加させる構造の分布が明確になる。



図②-(3)-1-1-6.1 構造パラメータと屈折率分布作用



図②- (3)-1-1-6.2 RCWA 法で求めた L2 と透過率分布

このように、構造パラメータと波長域の関係から、精度が高いが解析時間の長い FDTD と、解析時間の短い RCWA 法を適宜組み合わせることで、より高効率で高精度の電磁界解析が可能となる。

以上の電磁界解析手法は、波長域の広い赤外線センサ分野で非常に有用である。

(3)-1-1-7 まとめ

以上、今年度の電磁界解析について得られた知見をまとめる。

1. 昨年度検討した RCWA 法を再検討し、電磁界分布から基板の表と裏において入射光が共振していることを明らかにした。
2. RCWA 法と実測の相違点は、主に上記の共振が強調されていることが原因である。
3. FDTD 法のソフトウェアとして、精度、解析機能の面から RSOFT 社の FullWave を選定した。
4. FDTD 法を用いて、基板表と裏での共振を回避する解析時間を検討した。
5. FDTD 法により 1 層 SWS 構造の透過率を求めた。構造を変化させた場合についても実測結果と良い一致が見られた。

6. FDTD 法により 2 層 SWS 構造の透過率を求め、実測結果と良い一致を見た。
7. FDTD 法、RCWA 法、実測結果を比較することで、それぞれ有効な波長域があることを見出した。
8. 周期構造において特に周期を基準として、周期に近い波長域は精度の高い FDTD 法が有効であり、波長域が周期に比較して十分長い場合は、解析時間の短い RCWA 法を用いることで高効率かつ高精度な解析が可能となった。
9. 赤外線センサが対象とする波長域は非常に広いため、上記の解析方法は赤外線センサの開発に有効である。

(3)-1-2 アルミ陽極酸化による細孔形成の最適化検討

(3)-1-2-1 はじめに

異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクトの中の 3 次元ナノ構造形成プロセス技術の開発では、宇宙空間でのマルチバンド観測を実現するための、窓構造体をシリコン基板で作製する基本プロセスを構築することを目的としている。

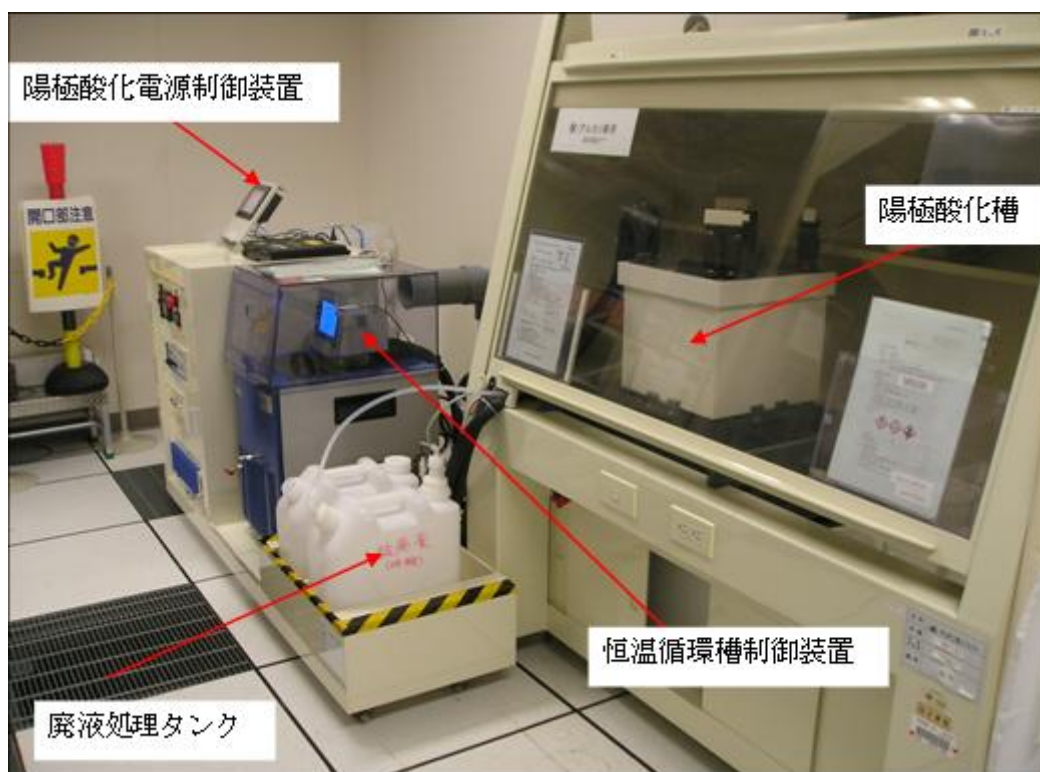
従来波長選択は、薄膜フィルタによって行ってきたが、フィルタはガラス、接着剤、ホルダーといった膨張係数の大きく異なる材料で構成されているために使用時の温度に制限がある。また、急激な温度変化でフィルタの割れや破損が発生するため使用環境にも制約があった。

この有力な解決手段として、シリコン単体の表面に微細な加工を施した窓が提案されている。この窓は、透過する波長を構造体により制御してマルチバンド観測を行うというものであり、単一構造材で形成されているので薄膜フィルタでは実現できないような温度環境での使用が可能になると期待されている。

しかし、このような波長制御を行うためにはナノ構造体をシリコン単体に均一に形成する必要がある。ナノ構造の形成技術として、光や電子線や X 線を使ったリソグラフィによるトップダウン方式と自己組織化に基づいたボトムアップ方式があるが、トップダウン方式は、大面積のパターニングには、低いスループットとハイコストという課題がある。一方、ボトムアップ方式では、シンプルかつ安価に大面積に均一にナノ構造の転写形成ができるため、近年注目を集めている⁵⁻¹³⁾。

本研究ではボトムアップ方式として、Si 基板上に成膜した Al を陽極酸化することによってナノ細孔を形成する方法を検討した。陽極酸化アルミナは、アルミの酸化と電解液による溶解のバランスにより、ナノ細孔が自己組織的に形成される技術である。一般的には、アルミの耐久性向上や着色技術として工業的には広く用いられている。自己組織化によりナノ細孔が均一に大面積にわたって形成されるため、光学的な周期構造を形成するマスクとしても有用であると考えられる。

昨年度は図②-(3)-1-2-1.1 に示すように、アルミ陽極酸化装置を立ち上げ、基礎検討を行った。ここでは昨年度の成果を簡単にまとめるとともに、今年度の課題について述べる。



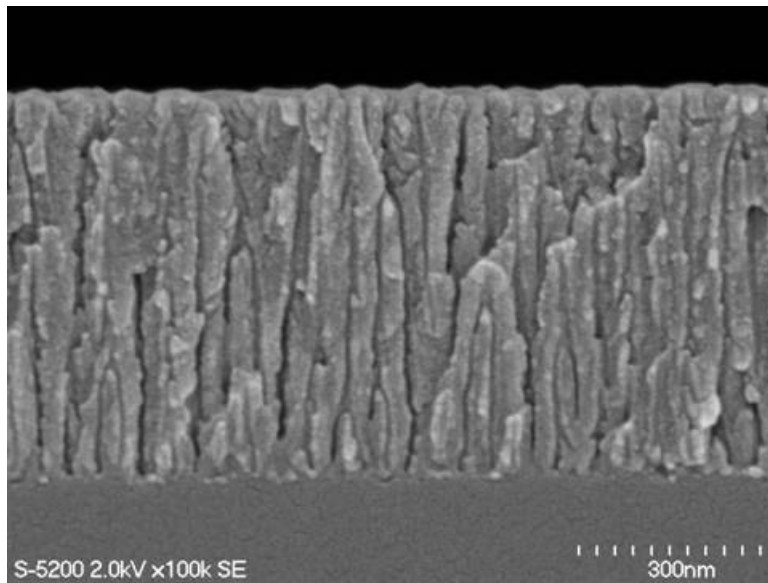
図②-(3)-1-2-1.1 陽極酸化装置外観

昨年度、今年度ともに陽極酸化に用いた試料を図②-(3)-1-2-1.2 に示す。

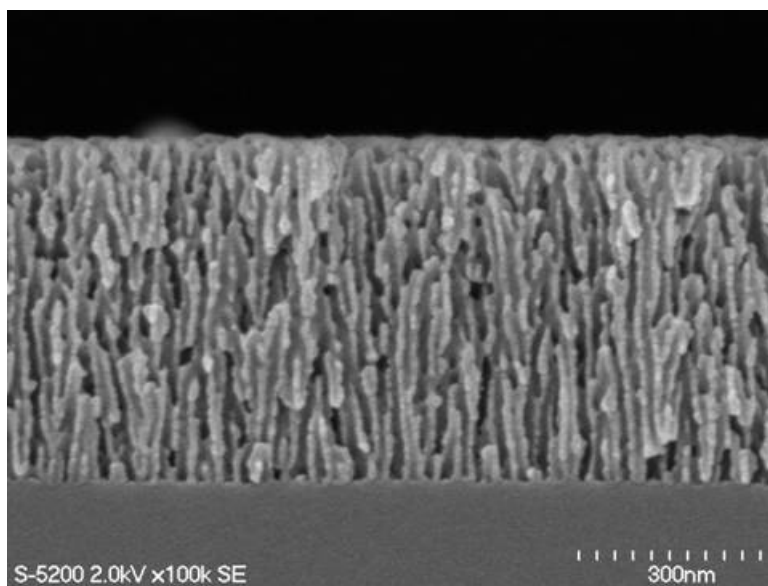


図②-(3)-1-2-1.2 陽極酸化処理用ウエハの構造

Al は厚さ 0.5μm であり、スパッタで白濁しない最大の厚さである。昨年度は電解液を硫酸に固定して、印加電圧等を最適化した。昨年度得られたなかで最適な細孔形状をもつ試料と、孔径拡大処理を行った後の断面 SEM 写真を、それぞれ図②-(3)-1-2-1.3、図②-(3)-1-2-1.4 に示す。



図②-(3)-1-2-1.3 硫酸 20V によって形成されたナノ細孔の断面形状

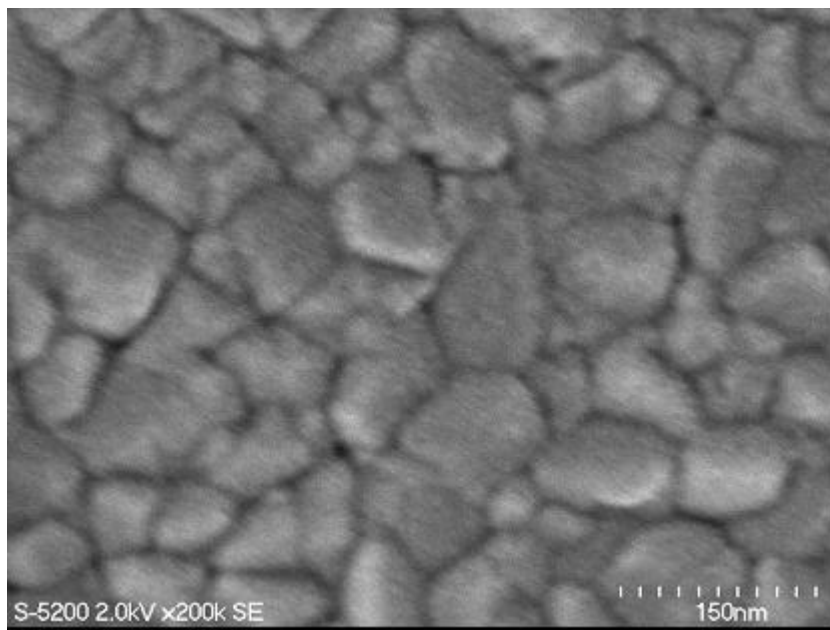


図②-(3)-1-2-1.4 孔径拡大処理：リン酸処理 5 分

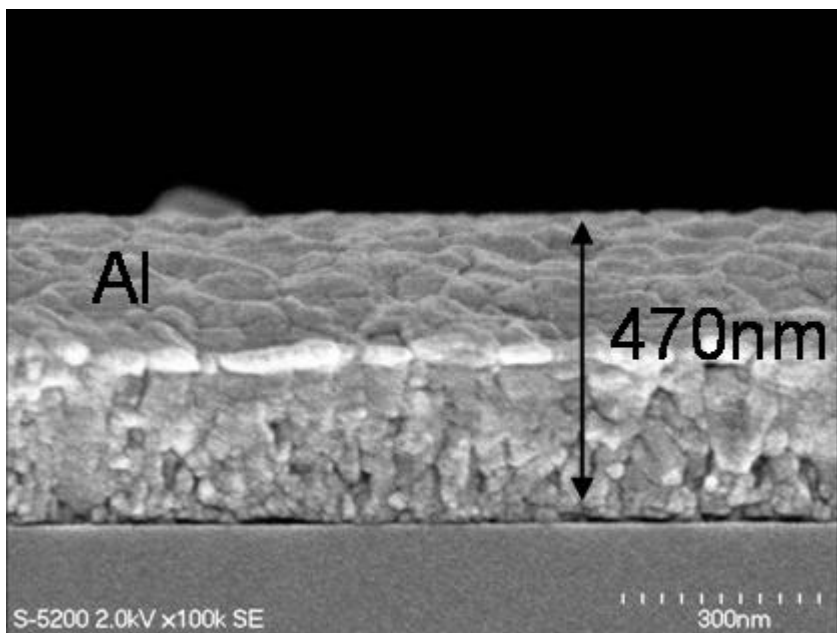
0.3mol/l の硫酸を電解液として、印加電圧 10V～30V で陽極酸化を行い膜剥離の無い、数十 nm の細孔を形成することができた。また孔径拡大処理により、細孔径を拡大することに成功した。しかし、細孔は不規則に形成されており、基板の表面に垂直ではなく蛇行している。最終的な目標であるエッチングマスクとして使用には適さない。また、赤外波長域に適用するためには、細孔径のさらなる拡大が必要である。よって今年度の目標としては、以下の 3 点が挙げられる。

1. 基板表面に垂直なナノ細孔を形成する。
2. 周期 100nm 程度の細孔を形成する。
3. 印加電圧、処理時間等の様々な作製条件を検討する。

形成された細孔が垂直に形成されない原因として、まず Al の粒界の影響を検討した。Al スパッタ後の表面、断面をそれぞれ図②-(3)-1-2-1.5、 6 に示す。



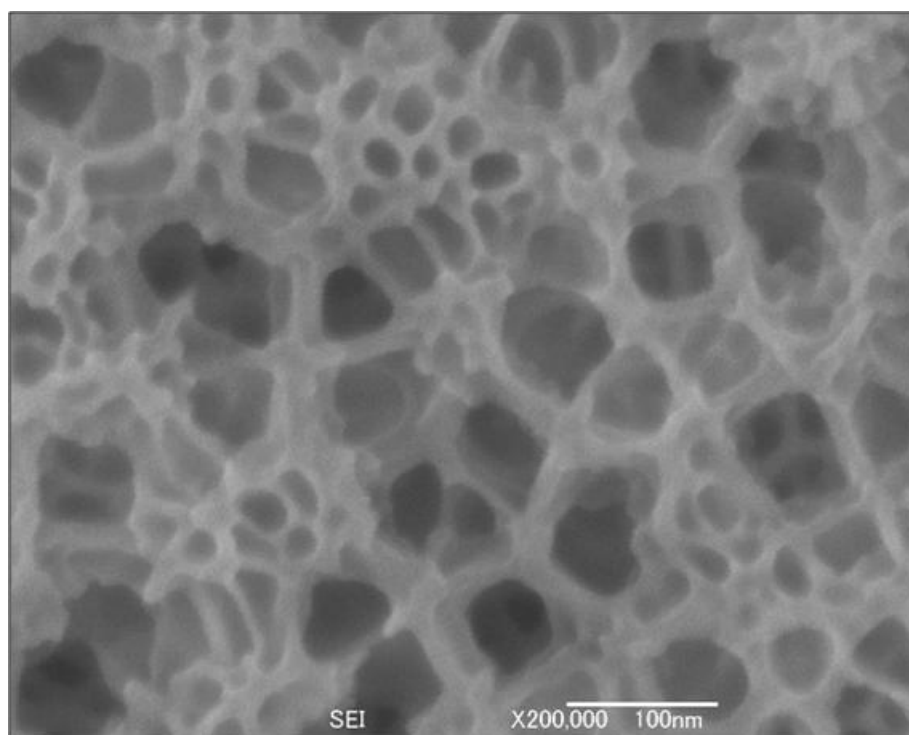
図②-(3)-1-2-1.5 Al スパッタ後の表面



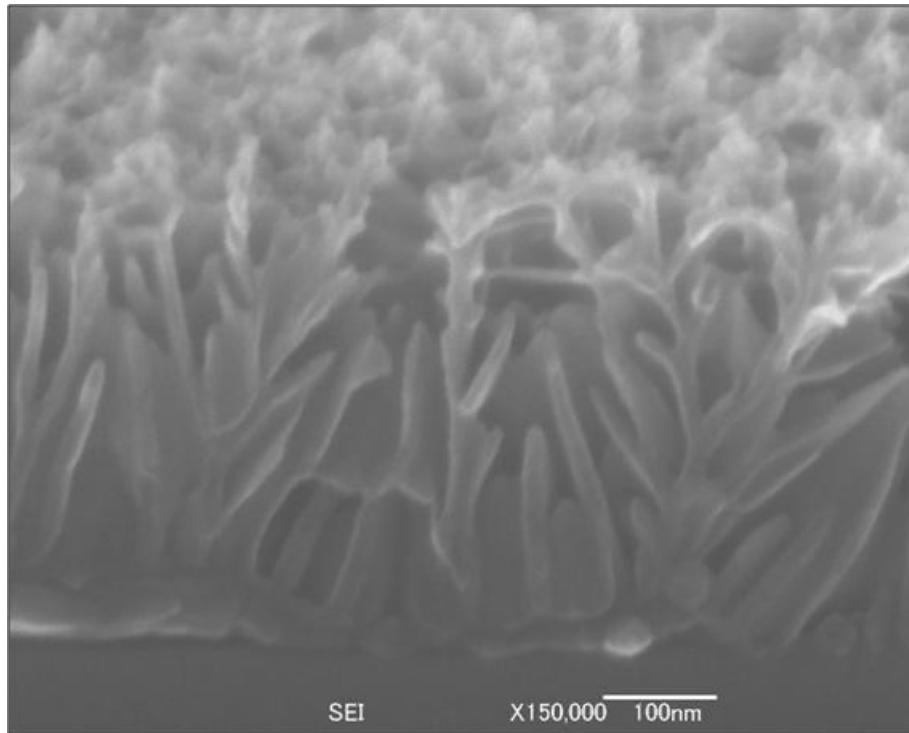
図②-(3)-1-2-1.6 Al スパッタ後の断面

以上の観察結果から Si 基板との境界に近い領域では Al 粒界が小さく、表面に近いほど粒界が大きくなっており、不均一である。このような粒界の状態がナノ細孔の垂直な形成を阻害している可能性がある。よって、Al の粒界を均一に大きくするため、スパッタ時には冷却を行わず、スパッタによる基板加熱により結晶粒を成長させることで粒界を拡大した。

電解液は、孔径拡大効果のあるリン酸、印加電圧 25V、処理時間は 25min とした。表面と断面の観察結果をそれぞれ図②-(3)-1-2-1.7、 8 に示す。



図②-(3)-1-2-1.7 リン酸アルマイト処理後の表面



図②-(3)-1-2-1.8 リン酸アルマイト処理後の断面

細孔径は 100nm 程度まで拡大したものの、形状は垂直ではなく幾つかの細孔が結合した枝状となっている。結果的には昨年度得られた細孔形状より劣化している。処理電圧に関しては 60V、印加時間も 5 分も試みたが、図②-(3)-1-2-1.7、8 とほぼ同じ結果であるため省略する。

以上の検討から、スパッタ時の加熱によって粒界を大きくすると均一性がさらに損なわれ、細孔形状が悪化することが分かった。よって今年度検討を行った試料のアルミは、スパッタ時に冷却を行い、粒界を緻密にする条件で成膜した。以下述べるように、緻密な膜により良好な細孔が得られることが分かった。

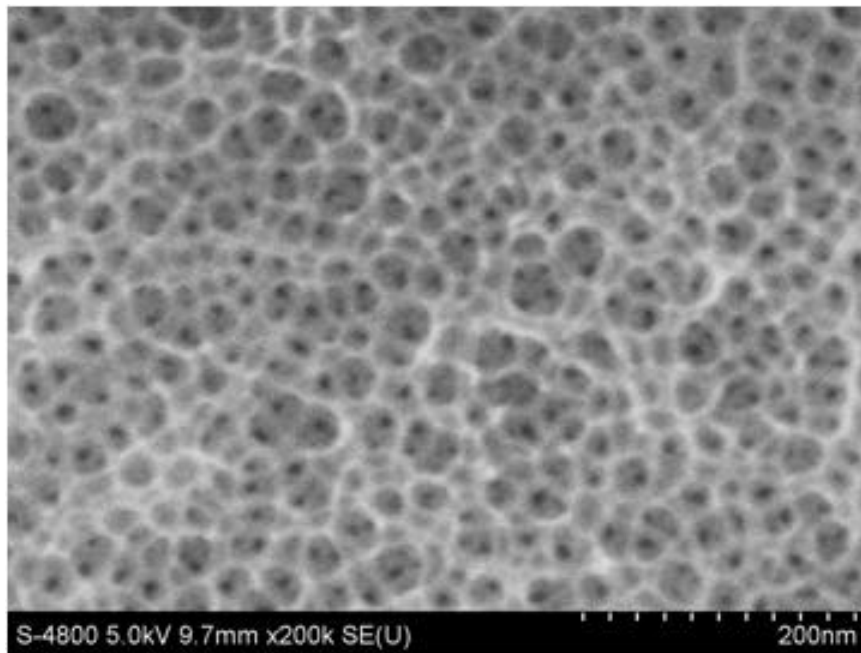
(3)-1-2-2 電解液種類の検討

a. 硫酸アルマイト処理

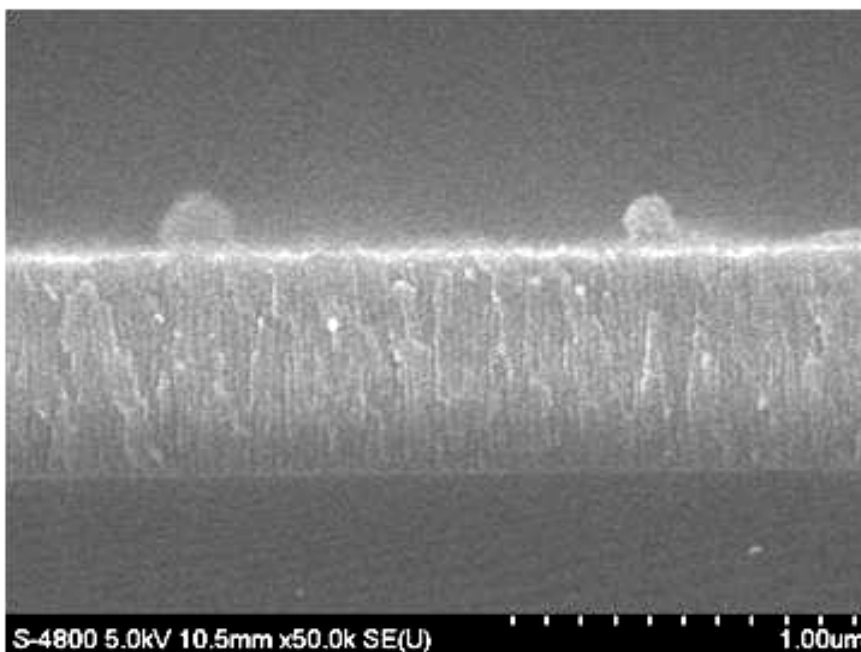
硫酸による陽極酸化処理(以下、硫酸アルマイト処理と呼ぶ)の検討結果について述べる。昨年度の結果を参考に、細孔径の拡大を目的として硫酸濃度を 10%とした。この場合、昨年度の検討と同様に硫酸アルマイト処理では電圧を 30V 程度以上に高くすると膜剥がれが生じる。また濃度を 0.5%と低くした場合は、試料への通電が悪化し、陽極酸化自体が不可能であった。

ここでは、比較的良好な細孔が得られた、印加電圧：10V、15V、処理時間：

5min の場合について、それぞれ表面と断面 SEM 写真を図②-(3)-1-2-2-1.1、 2 に示す。

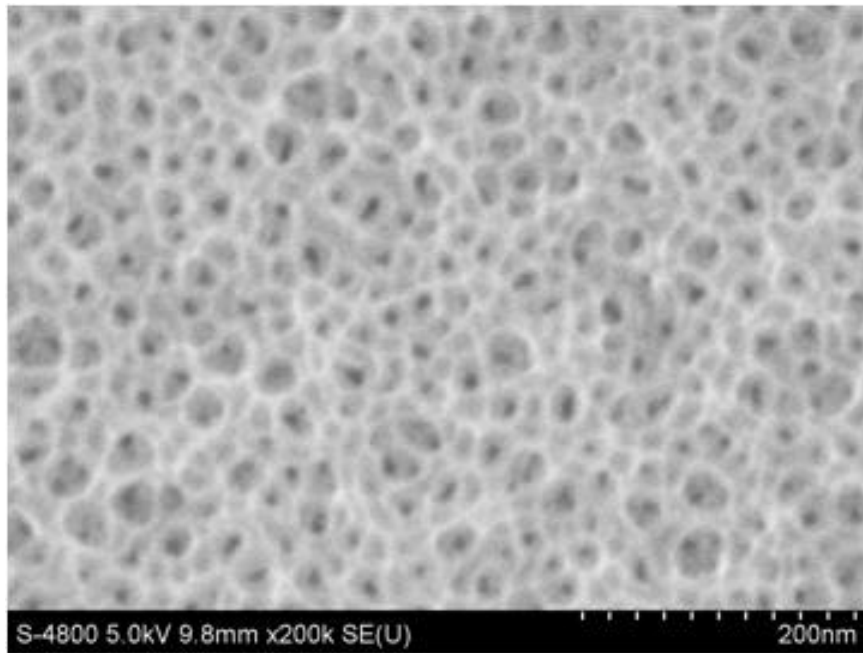


(a)

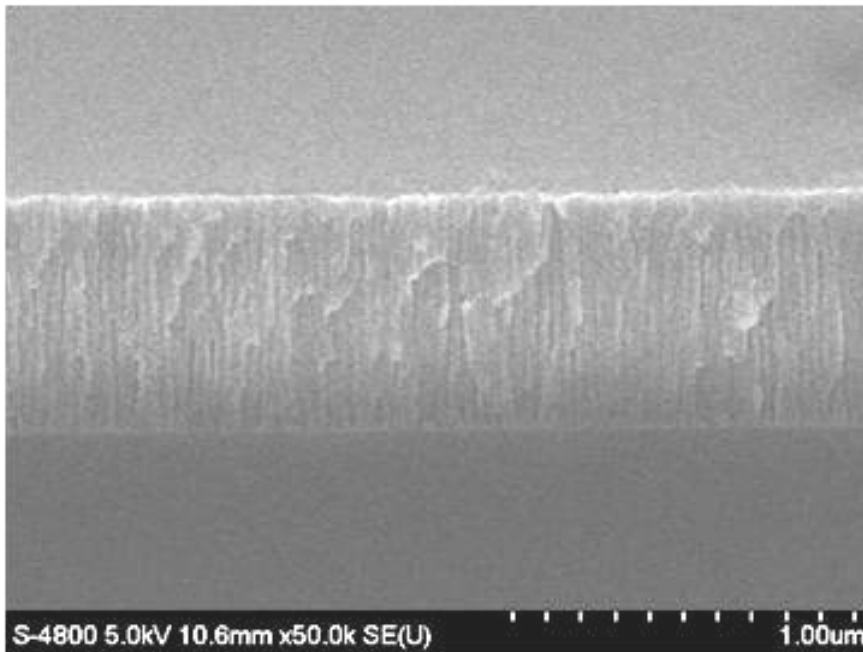


(b)

図②-(3)-1-2-2-1.1 硫酸アルマイト(10V、5min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真



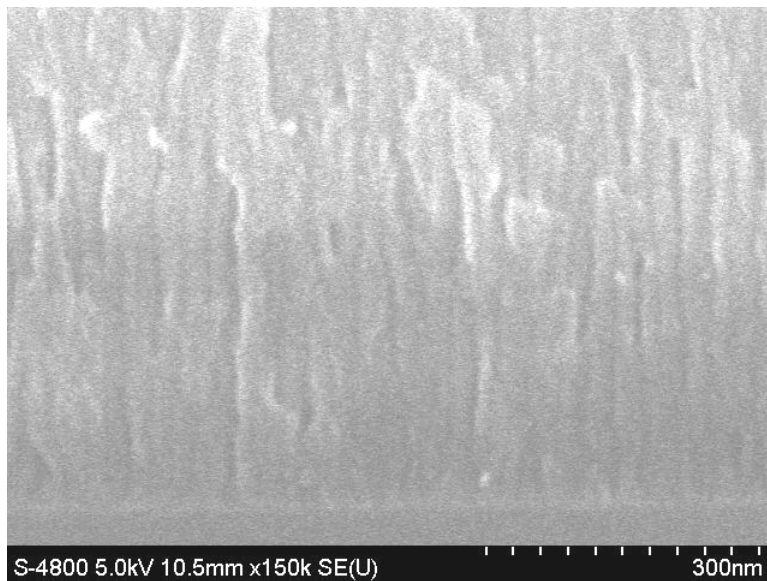
(a)



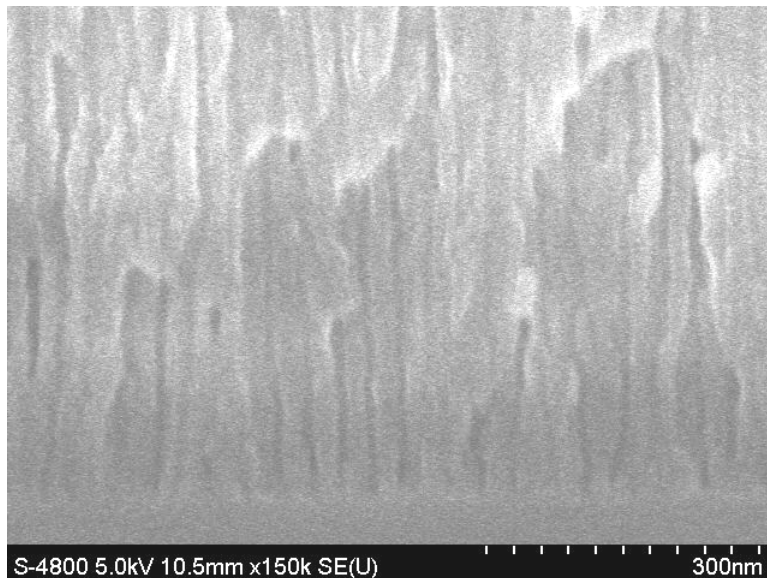
(b)

図②-(3)-1-2-2-1.2 硫酸アルマイト(15V、5min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

それぞれ断面の拡大写真を図②-(3)-1-2-2-1.3 に示し、比較する。



(a)



(b)

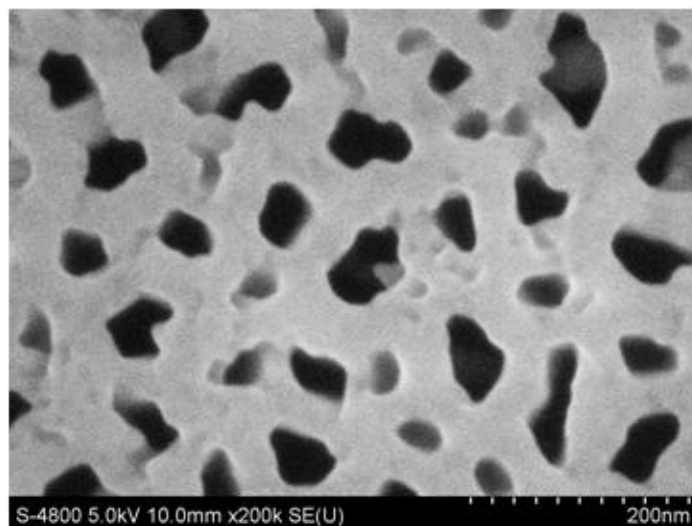
図②-(3)-1-2-2-1.3 硫酸アルマイト : 5min 断面写真(a)10V、(b)15V

Al 粒界を緻密し硫酸濃度を高くすることにより、細孔が比較的垂直に形成されるようになったことが分かる。また、電圧を上昇させることで僅かながら細孔径が拡大する効果が確認された。しかし、既に述べたように印加電圧のレンジが狭いこと、細孔径が高々10nm 程度と微細なことから、硫酸アルマイト処理は目的とする光学的周期構造には適さないといえる。

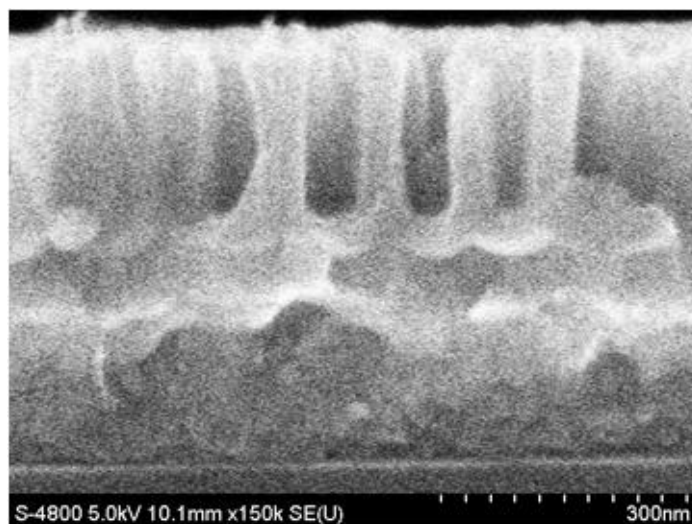
b. リン酸アルマイト処理

次に、リン酸アルマイト処理を検討した。リン酸は昨年度の検討結果から細孔径が拡大する傾向があることが分かっている。濃度は3wt%とした。

まず処理時間を8minに固定し、印加電圧を40, 50, 60Vに変化させた場合のSEM写真を図②-(3)-1-2-2-2.1~3(a)、(b)に示す。

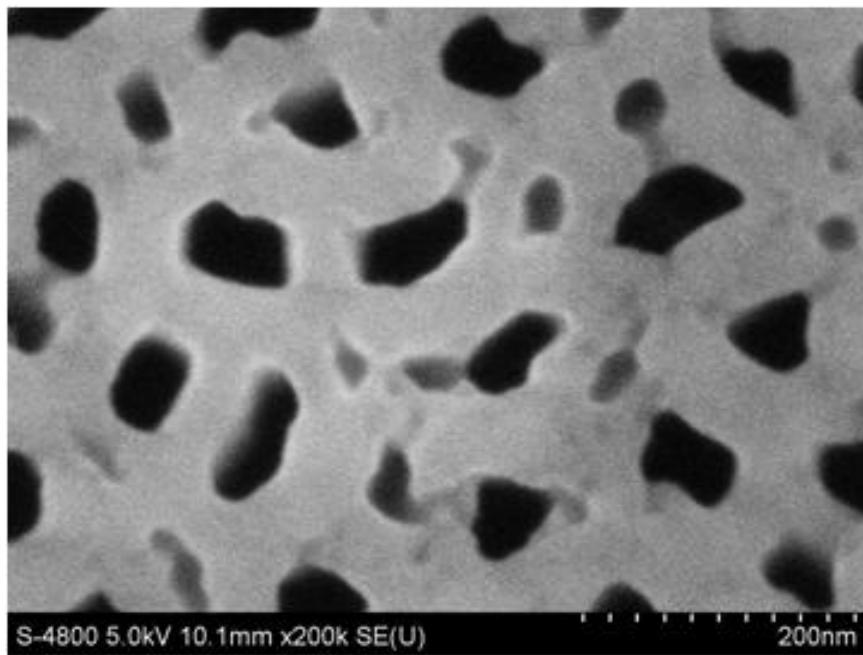


(a)

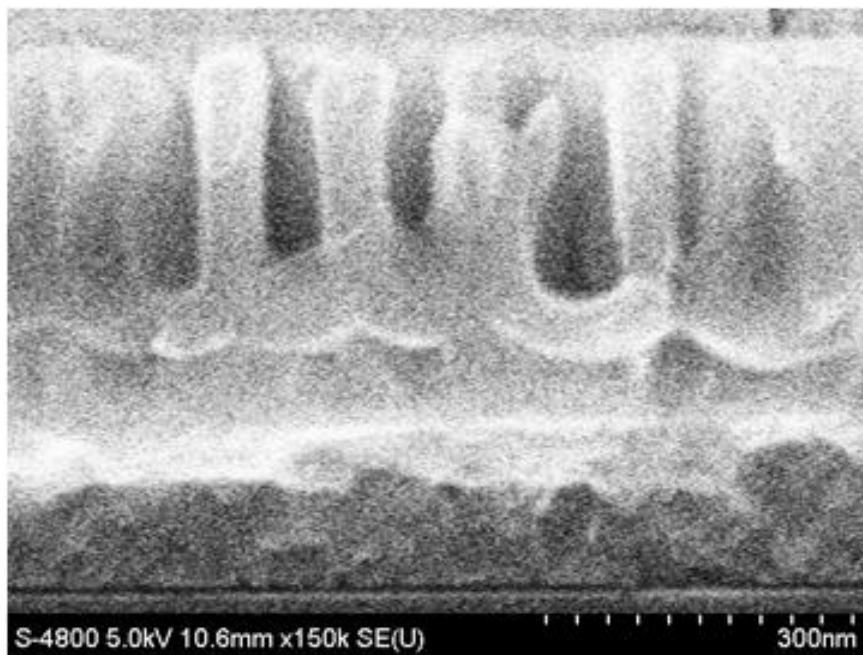


(b)

図②-(3)-1-2-2-2.1 リン酸アルマイト処理(40V、8min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

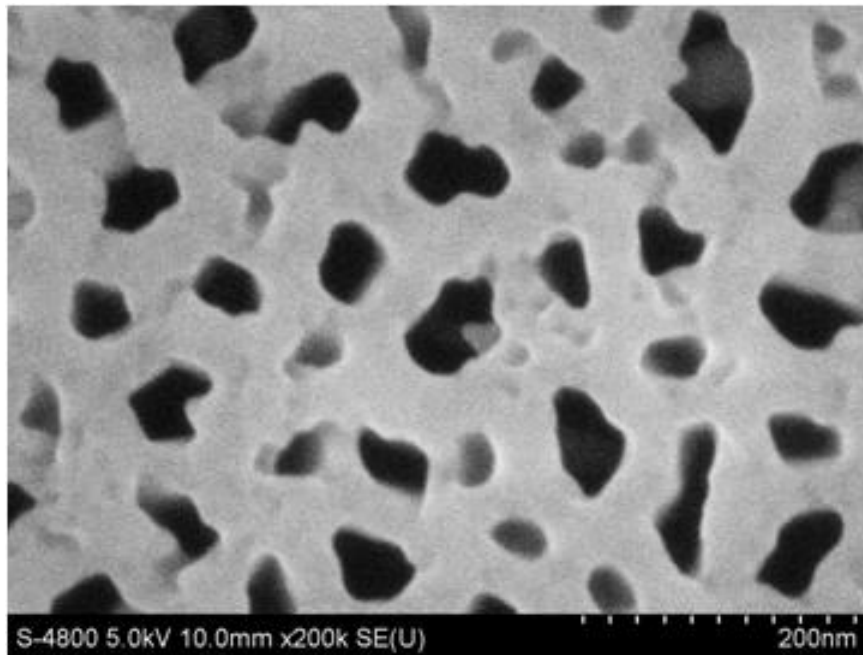


(a)

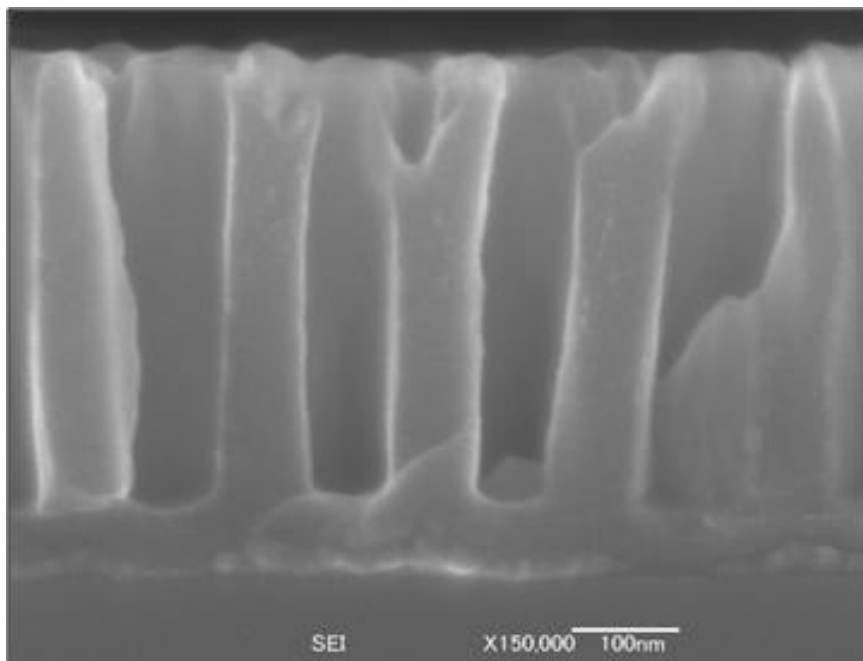


(b)

図②-(3)-1-2-2-2.2 リン酸アルマイト処理(50V、8min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真



(a)



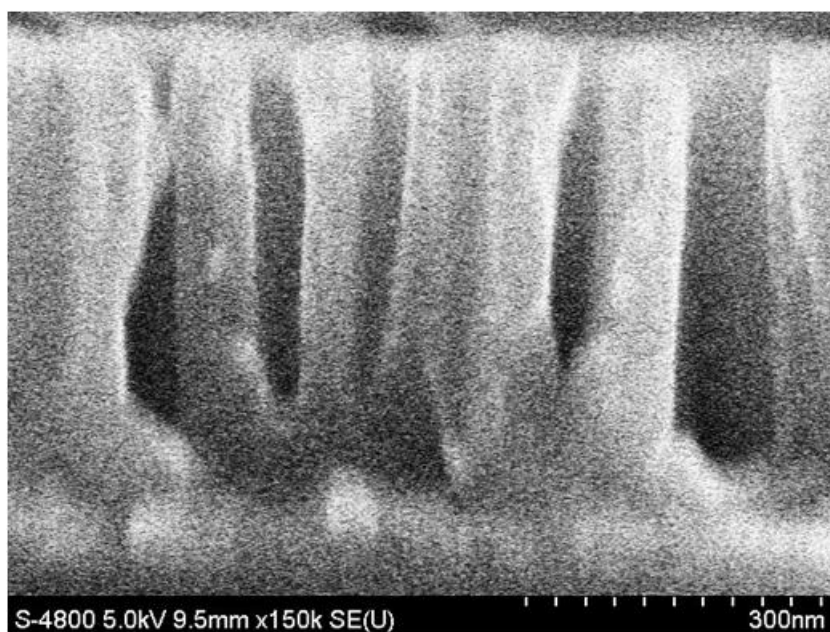
(b)

図②-(3)-1-2-2-2.3 リン酸アルマイト処理(60V、8min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

以上の結果から、電解液をリン酸としてアルマイト処理することによって、細孔径 100nm 程度の垂直な細孔が形成されることが分かった。また、印加電圧を高くすることにより、細孔径はほぼ変化しない一方、孔が深くなる効果があ

る。

しかし、図②-(3)-1-2-2-2.3(b)に示すように Si との界面にはバリア層が存在するため貫通孔にならない。この状態で Si をエッチングするマスクに用いることは不可能である。そこで、アルマイト処理後にリン酸に浸漬し、バリア層を除去することで孔を Si 表面まで貫通させることを試みた。結果を図②-(3)-1-2-2-2.4 に示す。



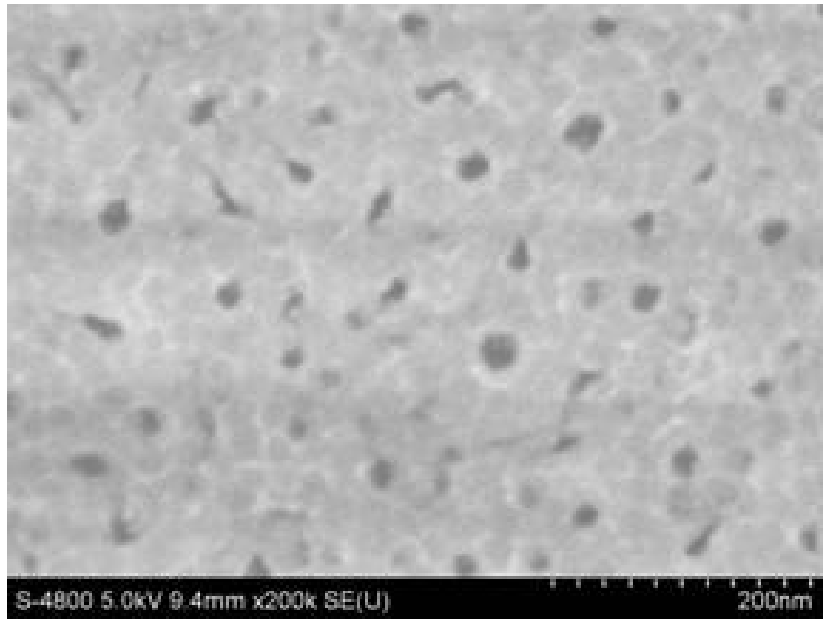
図②-(3)-1-2-2-2.4 リン酸アルマイト処理(60V,8min)後にリン酸浸漬 10min

図②-(3)-1-2-2-2.2(b)、図②-(3)-1-2-2-2.4 を比較すると、Si 界面付近のバリア層は除去されないことが分かる。リン酸アルマイト処理によって、Si との界面付近に形成されたバリア層は、硫酸アルマイト処理で形成されたバリア層と異なり、リン酸浸漬処理によっても除去できない。

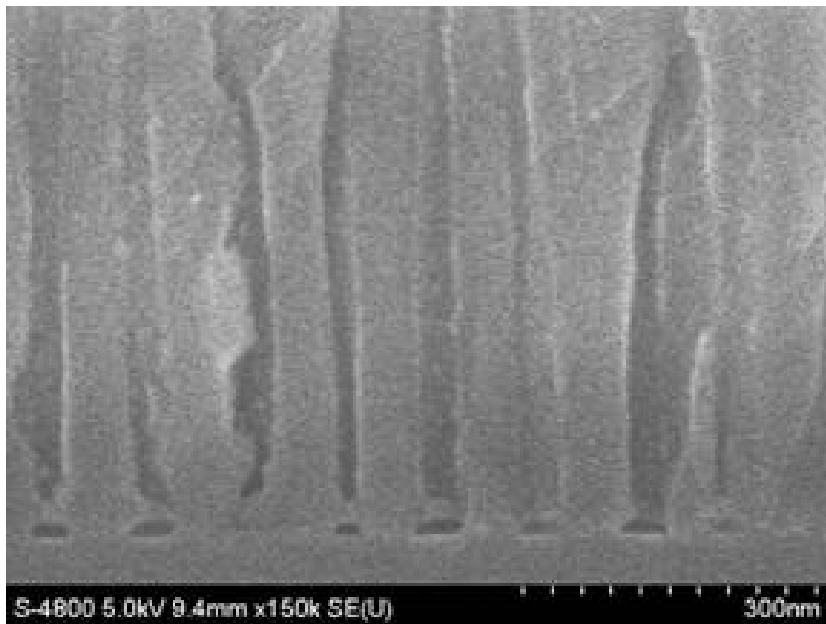
また、細孔は 100nm 程度の大きさをもつが、形状が円形ではないため、パターンが Si に転写された場合、偏光依存性を持つ可能性があるなど光学設計には不利である。

c. シュウ酸アルマイト処理

次に、シュウ酸アルマイト処理を検討した。濃度は 4wt%、処理時間を 10min に固定し、印加電圧を 40、50、60V に変化させた場合の SEM 写真を図②-(3)-1-2-2-3.1~3(a)、(b)に示す。

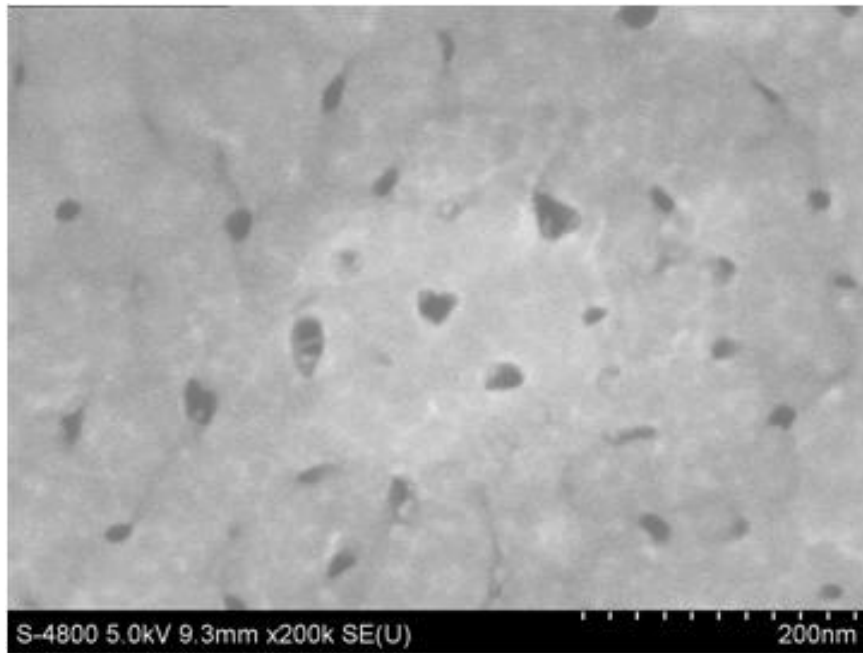


(a)

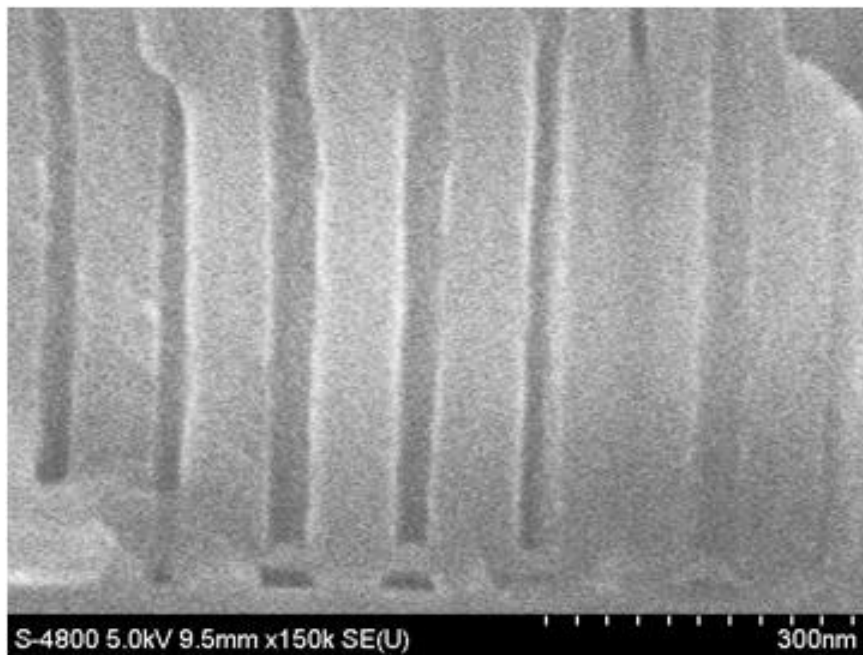


(b)

図②-(3)-1-2-2-3.1 シュウ酸アルマイト処理(40V、10min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

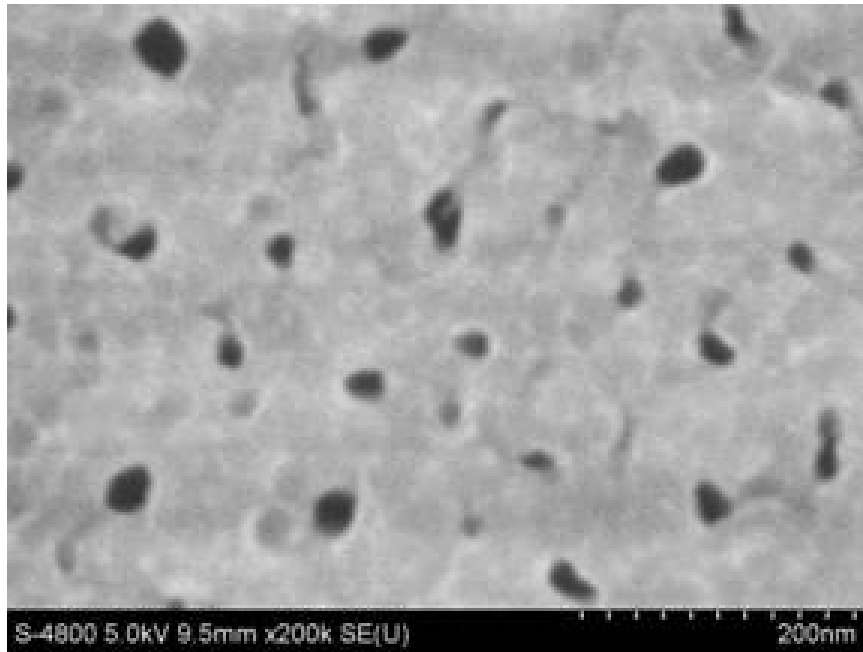


(a)

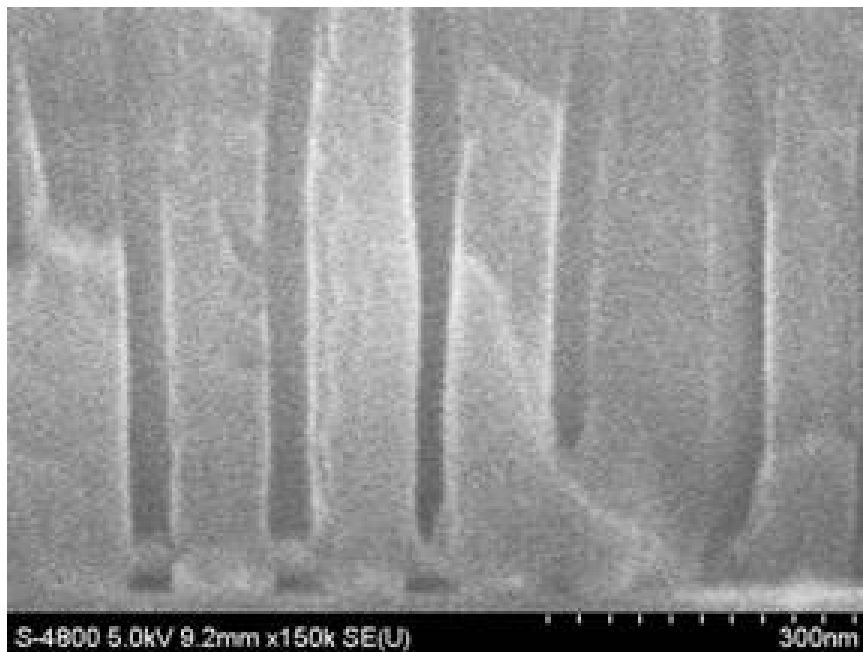


(b)

図②-(3)-1-2-2-3.2 シュウ酸アルマイト処理(50V、10min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真



(a)

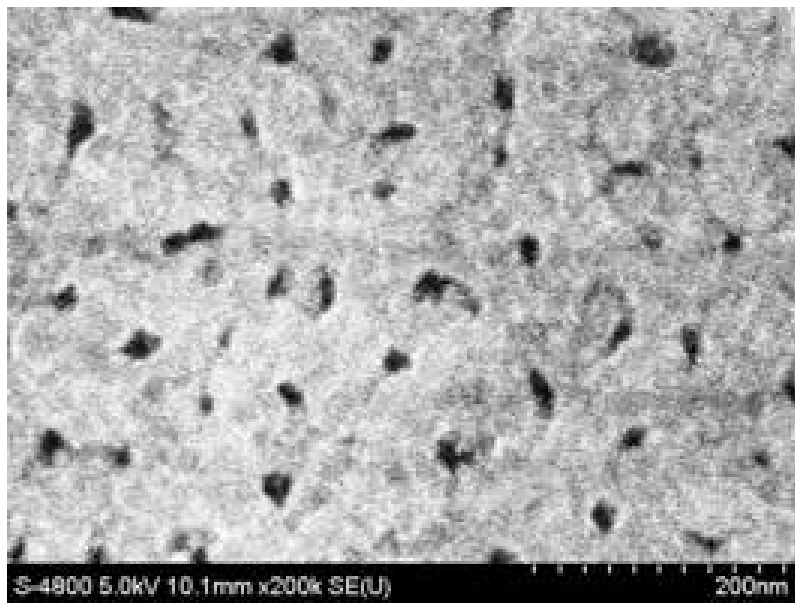


(b)

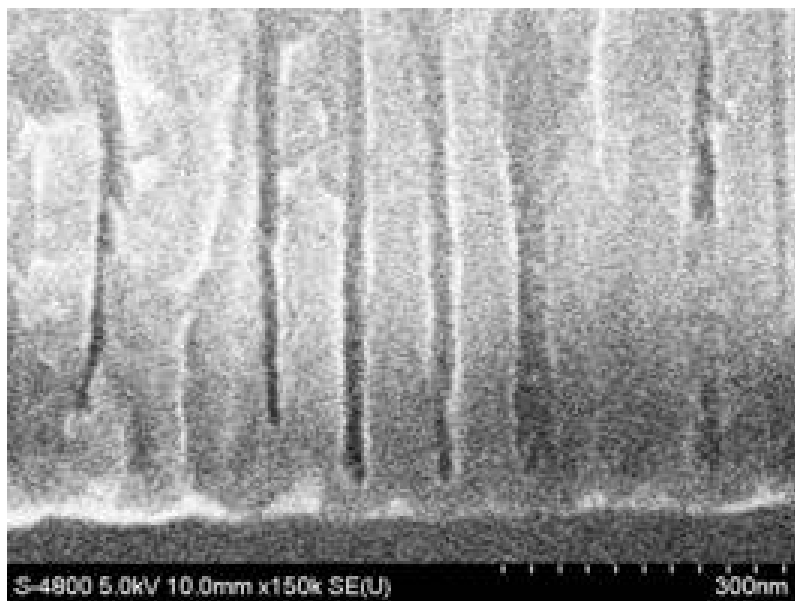
図②-(3)-1-2-2-3.3 シュウ酸アルマイト処理(60V、10min)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

以上の結果から、電解液をシュウ酸としてアルマイト処理することによって、細孔径 20nm 程度、周期 100nm 程度の垂直な細孔が形成されることが分かった。また、印加電圧を高くすることにより、細孔径が僅かに拡大する効果があるが、細孔径状・深さに大きな影響はない。次に、印加電圧を一定とし、処理時間時間を 5, 15min に変化させ、処理時間の影響を検討した。ここでは印加電圧 40V

の場合を代表して図②-(3)-1-2-2-3.4、5に示す。

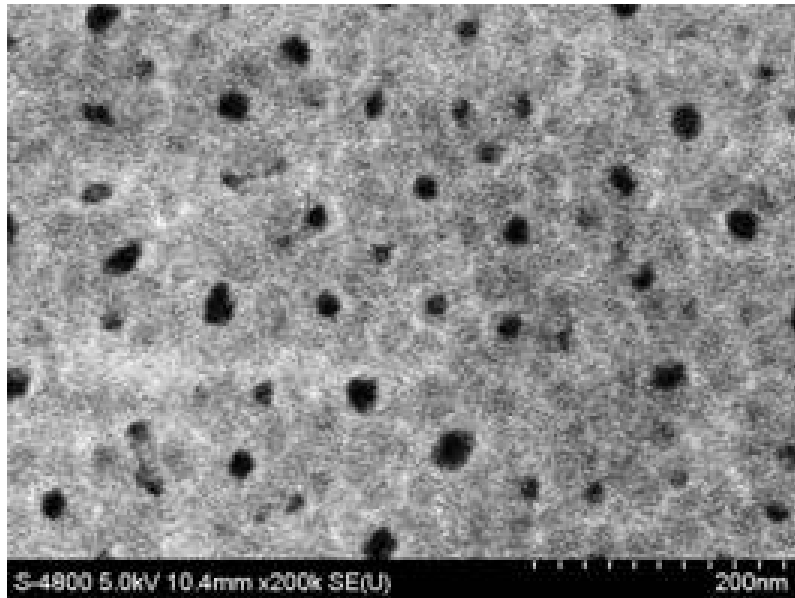


(a)

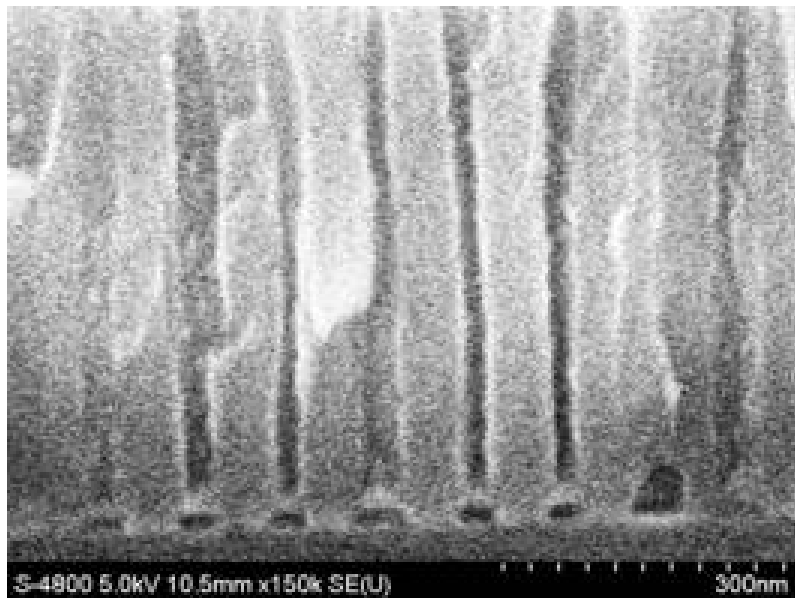


(b)

図②-(3)-1-2-2-3.4 シュウ酸アルマイト処理(40V、5mn)(a)表面、(b)断面 SEM 写真



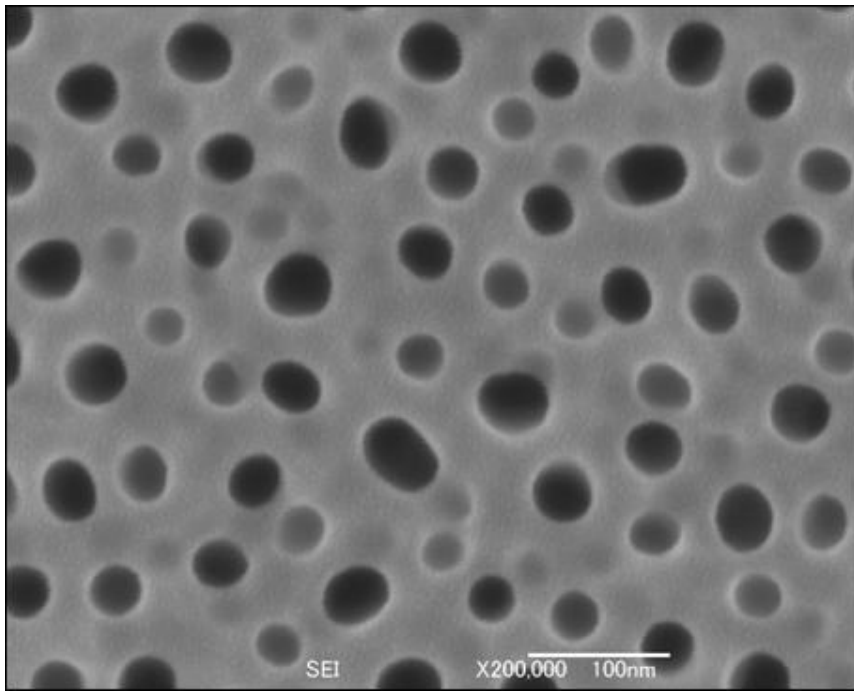
(a)



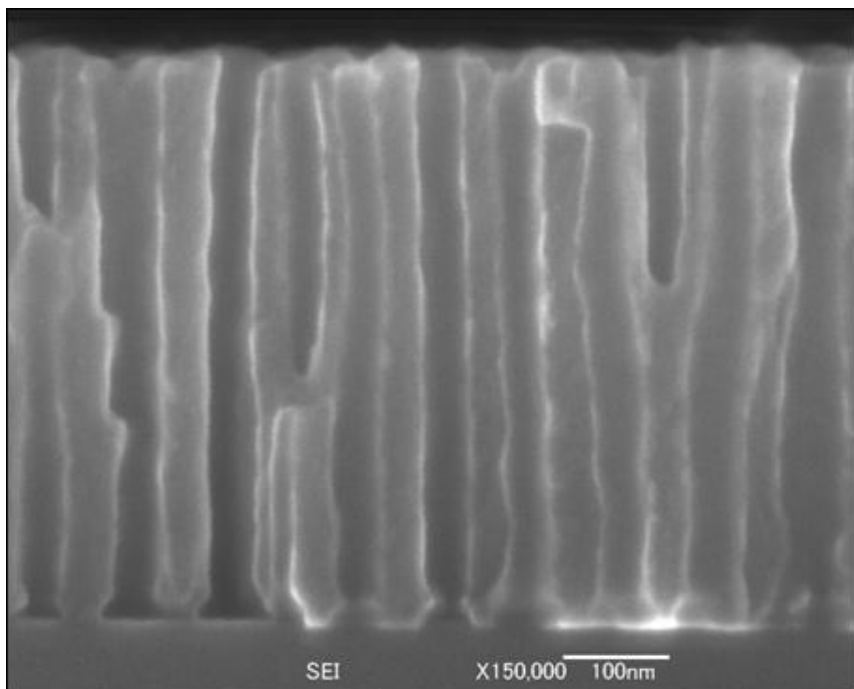
(b)

図②-(3)-1-2-2-3.5 シュウ酸アルマイト処理(40V、15mn)(a)表面、(b)断面 SEM 写真

処理時間を延長することで、細孔が成長することが示された。図②-(3)-1-2-1.2 に示す $0.5\mu\text{m}$ の Al の場合、アルマイト処理は 10min 程度で細孔の成長は飽和する。また、リン酸アルマイト処理と同様に、細孔底面にはバリア層が形成される。マスク適用のために、アルマイト処理後にリン酸(120cc/L)に 10min 浸漬し、バリア層の除去を試みた。リン酸処理は、前述の印加電圧 40、50、60V の各条件の試料について行った。結果を図②-(3)-1-2-2-3.6-8 に示す。



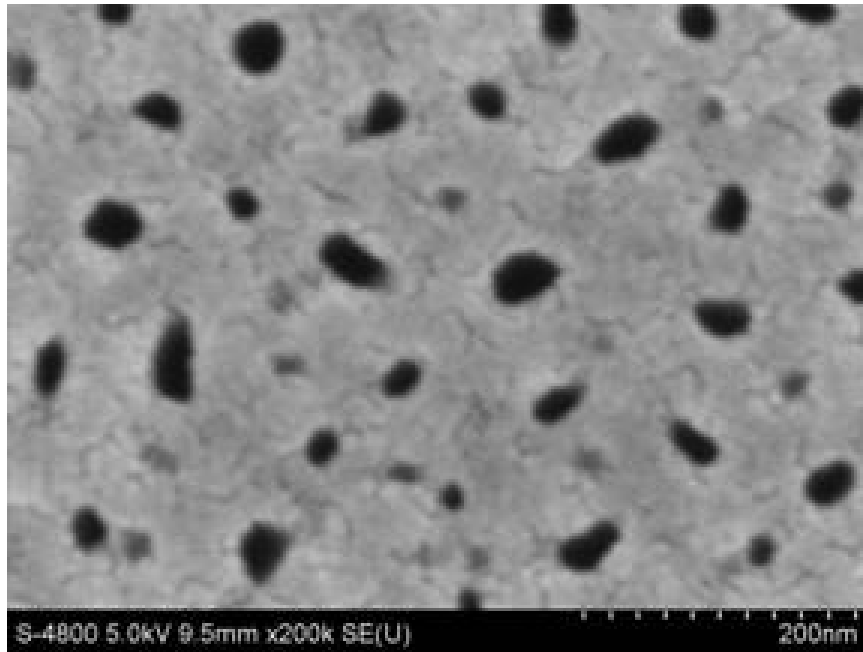
(a)



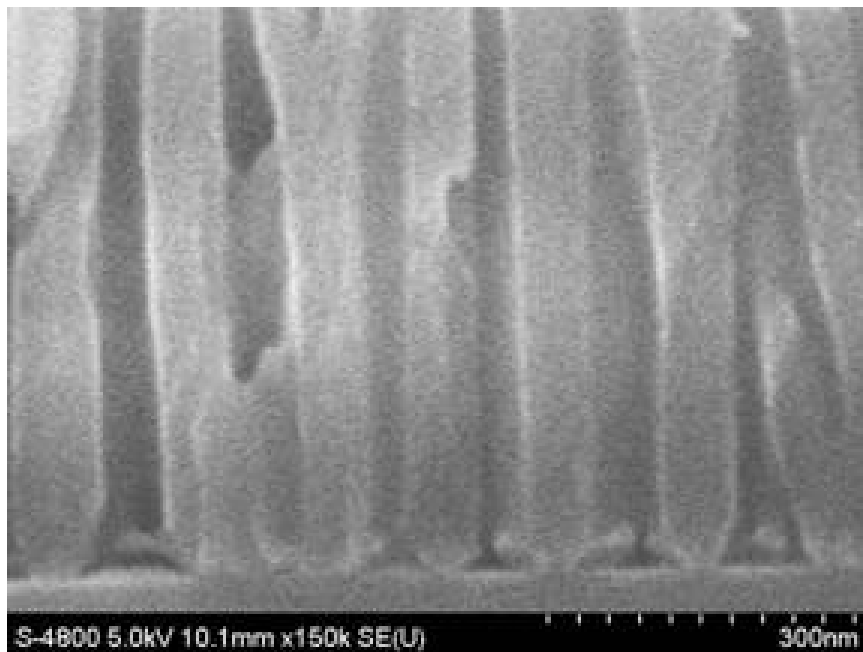
(b)

図②-(3)-1-2-2-3.6 リン酸バリア層除去処理(シュウ酸アルマイト処理：40V、10min)

(a)表面、(b)断面 SEM 写真



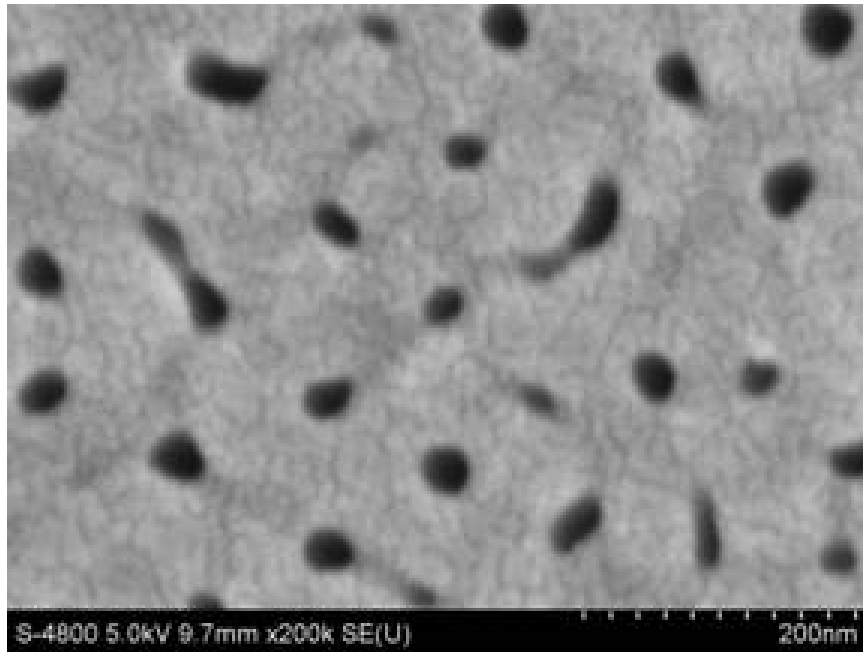
(a)



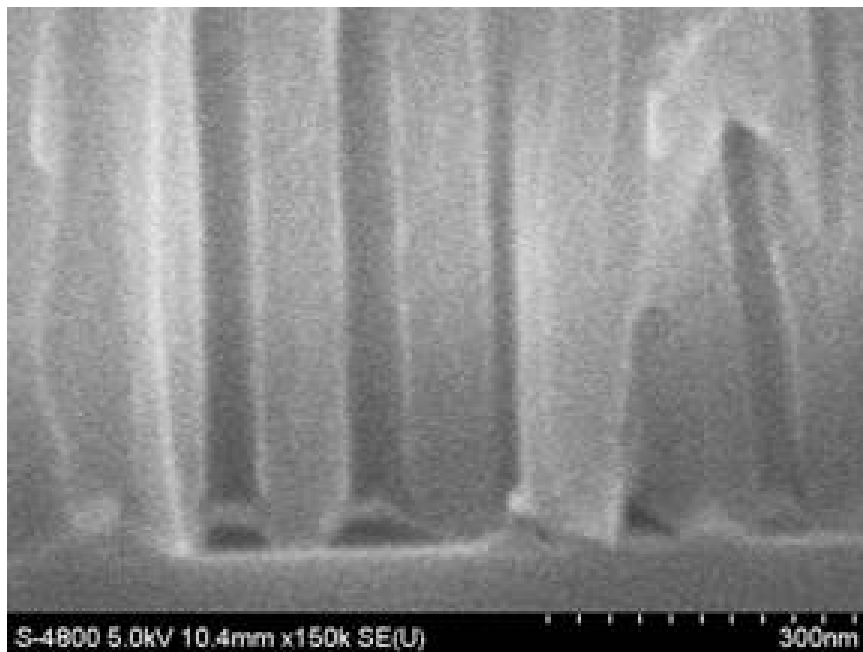
(b)

図②-(3)-1-2-2-3.7 リン酸バリア層除去処理(シュウ酸アルマイト処理：50V、10min)

(a)表面、(b)断面 SEM 写真



(a)



(b)

図②-(3)-1-2-2-3.8 リン酸バリア層除去処理(シュウ酸アルマイト処理：60V、10min)
(a)表面、(b)断面 SEM 写真

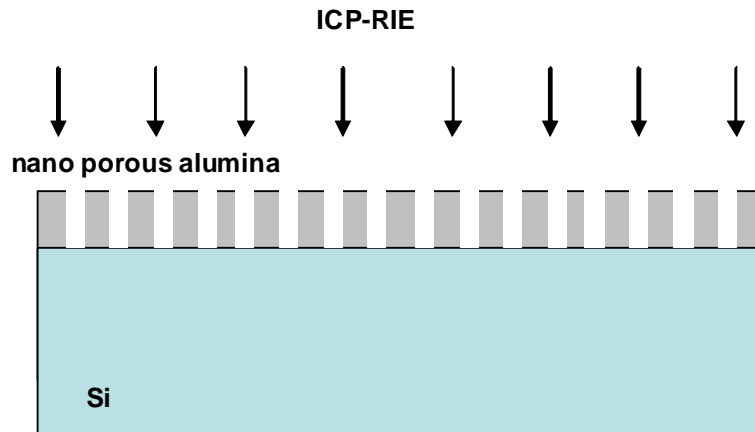
図②-(3)-1-2-2-3.6~8 から印加電圧 40V の試料が、最もバリア層の除去率が高い。同時に、細孔径も拡大され、細孔径 50nm、周期 100nm 程度と当初目標を満たす構造を達成している。50V 以上の印加電圧の高い陽極酸化では、バリア層がより強固な耐酸性をもちリン酸によってバリア層が除去不可能になる。

d. 陽極酸化処理の最適条件

電解液の種類について 1)硫酸、2)リン酸、3)シュウ酸について陽極酸化条件を検討した。スパッタ Al の状態を検討することで、いずれの電解液についても垂直な細孔が得られた。また、細孔径、バリア層の考察から最適な電解液はシュウ酸であることを明らかにした。さらに、シュウ酸アルマイト処理条件については印加電圧、処理時間を詳細に検討した。また、バリア層除去の観点から、マスクに最適な条件を検討した。結果、シュウ酸アルマイト処理：印加電圧 40V、印加時間 10min、リン酸バリア層除去処理 10min が最適であることを見出した。この条件は今年度の目標である垂直な細孔形状の形成、100nm 程度の細孔形状の形成を満たすものである。

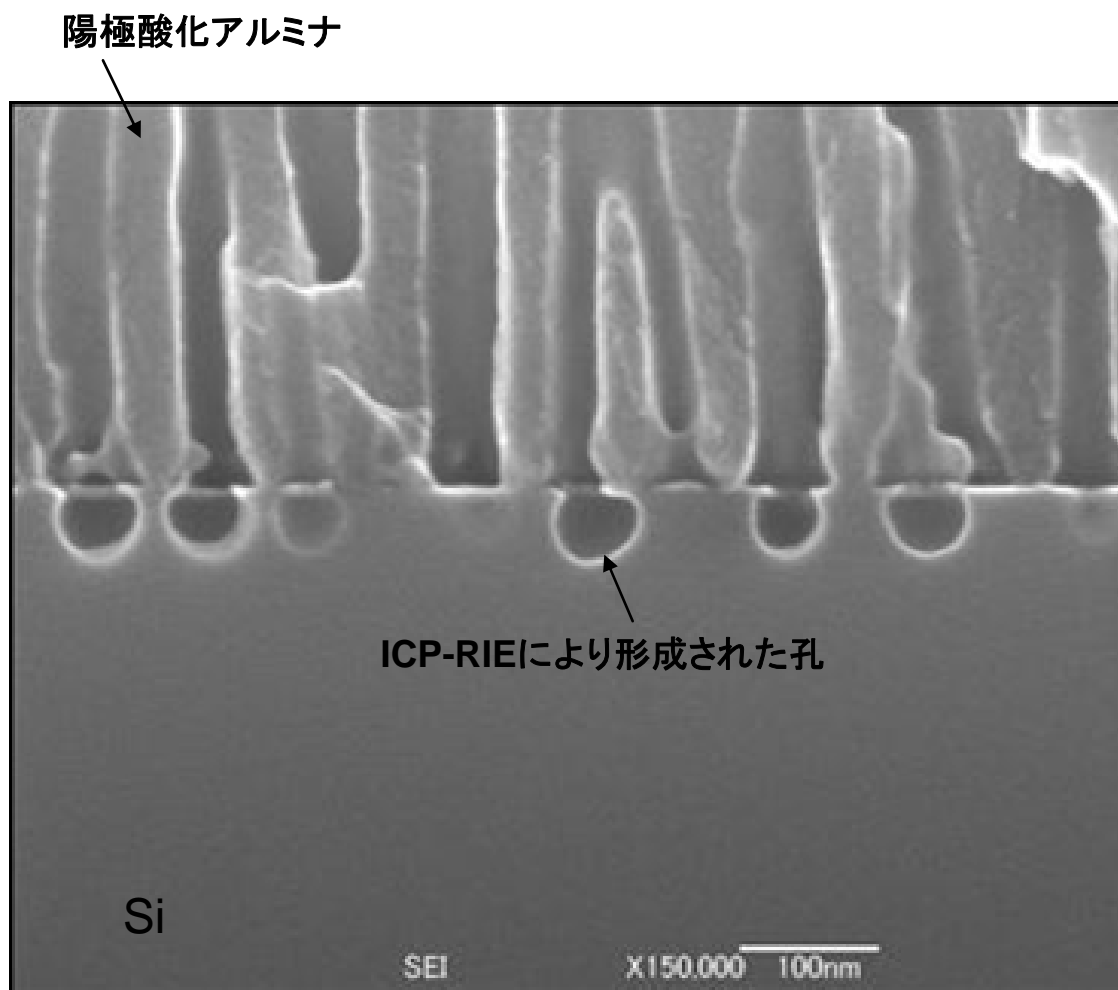
(3)-1-2-3 陽極酸化アルミナのマスク適用

前述したように、最適なシュウ酸アルマイト処理により得られた試料を ICP-RIE(住友精密製、MUC-21)によりエッチングし、マスクとしての機能を検討した。図②-(3)-1-2-3.1 に模式図を示す。



図②-(3)-1-2-3.1 陽極酸化アルミナのマスク機能確認実験

ICP-RIE は 10cycle とした。エッチング後の断面を図②-(3)-1-2-3.2 に示す。



図②-(3)-1-2-3.2 ICP-RIE 後の断面 SEM 写真

上図より、陽極酸化アルミナの細孔がマスクとして機能し、Si がエッチングされていることが分かる。一部エッチングされていない細孔部分もあるが、これはバリア層の除去が不均一であったか、細孔と劈開断面の関係により上図の断面では観察されていない可能性が考えられる。

以上より、本年度最適化を行った陽極酸化アルミナが、マスクとして機能することが示された。

(3)-1-2-4 まとめ

今年度得られた陽極酸化アルミナ形成についての知見をまとめる。

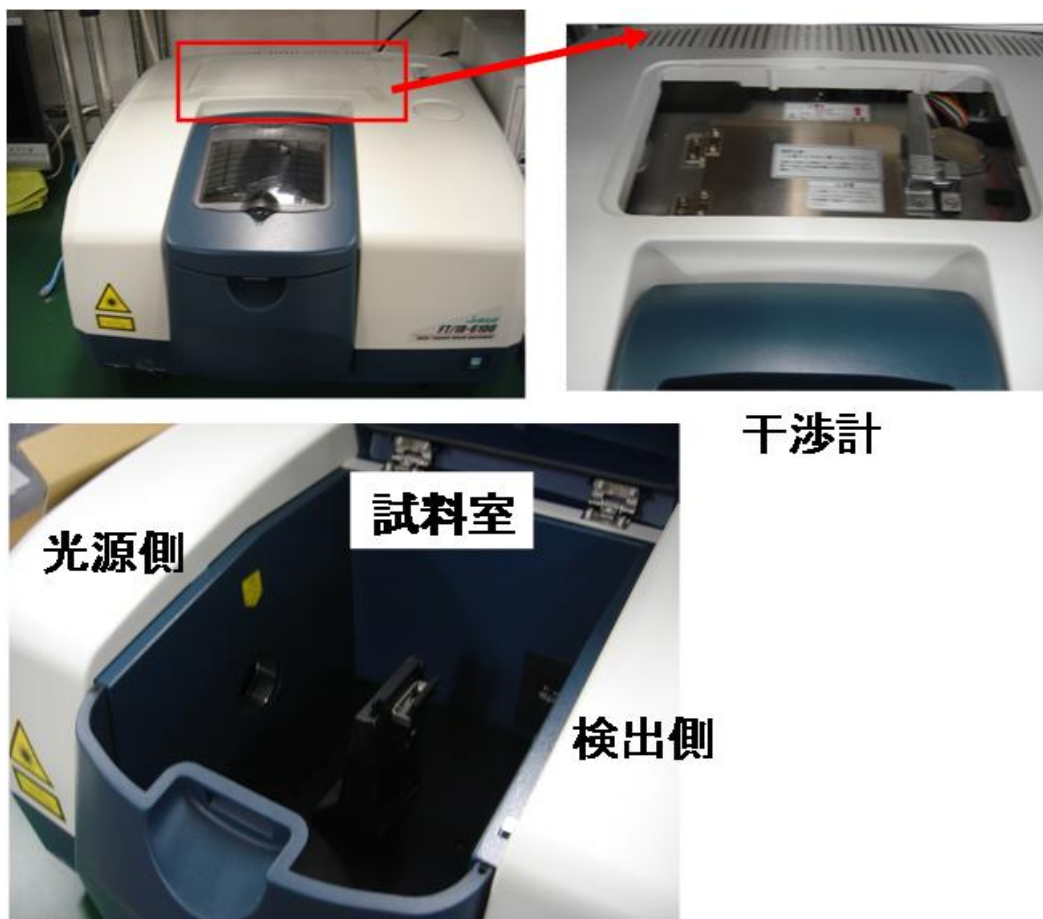
1. 電解液について、硫酸、リン酸、シュウ酸によるアルマイト処理を検討した。
2. 電解液について、硫酸、リン酸、シュウ酸によるアルマイト処理を検討した。

3. 硫酸アルマイト処理によって得られる細孔は、垂直に近い形状をもつが、細孔径は高々10nm程度である。また印加電圧のレンジが狭く、膜剥がれを生じやすい。
4. リン酸アルマイト処理によって得られる細孔は、垂直な形状をもち、細孔径も100nm程度であるが、周期性が悪い。
5. リン酸アルマイト処理においては、印加電圧が細孔の成長に支配的である。
6. リン酸アルマイト処理によって得られた細孔底面、即ちSiとの界面に形成されたバリア層はリン酸浸漬処理によっても除去できないためマスクとしては不適である。
7. シュウ酸アルマイト処理によって得られる細孔は、垂直形状であり、細孔径20nm程度、周期100nm程度である。
8. シュウ酸アルマイト処理においては、リン酸処理と比較して印加電圧の細孔の成長に与える影響は小さい。処理時間によって細孔の成長が確認された。
9. シュウ酸アルマイト処理によって得られた細孔底面、即ちSiとの界面に形成されたバリア層はリン酸浸漬処理によって除去可能である。しかし、印加時間が50V程度以上になると除去できなくなる。
10. マスクとして機能する最適な陽極酸化処理は、シュウ酸アルマイト処理：印加電圧40V、印加時間10min、リン酸バリア層除去処理10minである。
11. 最適条件で形成した陽極酸化アルミナを表面にもつSiをICP-RIEすることで、アルミナ細孔部分がエッチングされることを示した。つまり、陽極酸化により形成したアルミナはマスクとしての機能を有する。

(3)-2 3次元ナノ構造の光学評価

(3)-2-1 顕微FTIR系の構築

昨年度は、3次元ナノ構造の光学評価装置として、下図②-(3)-2-1.1に示す、日本分光製のFT/IR-6100の立ち上げを行い、1層SWSならびに2層SWS構造の測定を行った。



図②-(3)-2-1.1 日本分光製 FT/IR-6100 の外観と試料室

以下に本装置の詳細仕様を示す。

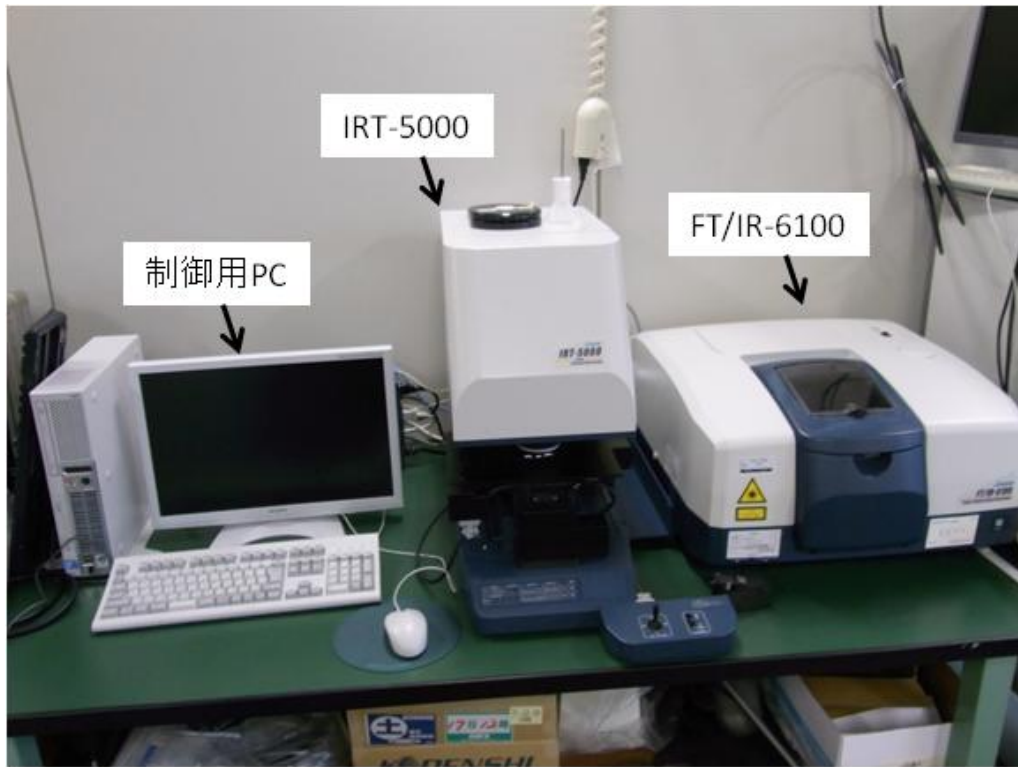
- 測定波数範囲：7800～350cm⁻¹以上
- 波数拡張範囲：将来的に波数範囲を 15000～20cm⁻¹ に拡張可能
- 最高分解能：最高分解能が 0.5cm⁻¹
- S/N 比：42000:1(4cm⁻¹ 分解、1 分積算、2200 cm⁻¹ 近傍、P-P)以上
- 検出器：DLATGS 検出器(温調付き)を搭載
- ビームスプリッタ：Ge/KBr 材質のビームスプリッタ
- 光源：高輝度セラミック光源

- 干渉計：28°入射マイケルソン型でDSP制御。コーナーキューブミラー、オートアライメント機構を装備
- N2パージ：干渉計・試料室・検出器部をN2パージ可能
- データ処理部：パーソナルコンピュータにて装置制御・データ処理が可能。通信仕様はUSB2.0
- データ処理：差スペクトル・四則演算・ズーム・ベースライン補正・ピーク検出・ATR補正・KM変換・KK変換・カーブフィッティング・デコンボリューション・性能確認試験の機能を含む
- 検索機能：データベース検索プログラム KnowItAll（検索、部分構造解析支援、ユーザーデータベース構築、1万データ付）を装備

日本分光製の FT/IR-6100 は干渉計コントロールに DSP 制御を採用し干渉計を常にモニタして高精度、高速処理することにより、安定した走査が可能となっている。測定結果については図②-(3)-1-1-1.3、6 に既に示しているため、ここでは示さないが透過率の測定によって波長選択性についての評価が可能となった。

昨年度構築した FT/IR-6100 は、フィルタ面内中の一点の光学特性を評価する系である。アレー状の赤外線センサへ適用する場合、フィルタ面内の空間的な光学特性の分布を測定することが重要である。よって、今年度はフィルタの光学特性をより詳細に評価するために空間分布を測定する(以下、マッピング測定)を可能とする顕微 FTIR 系を導入した。

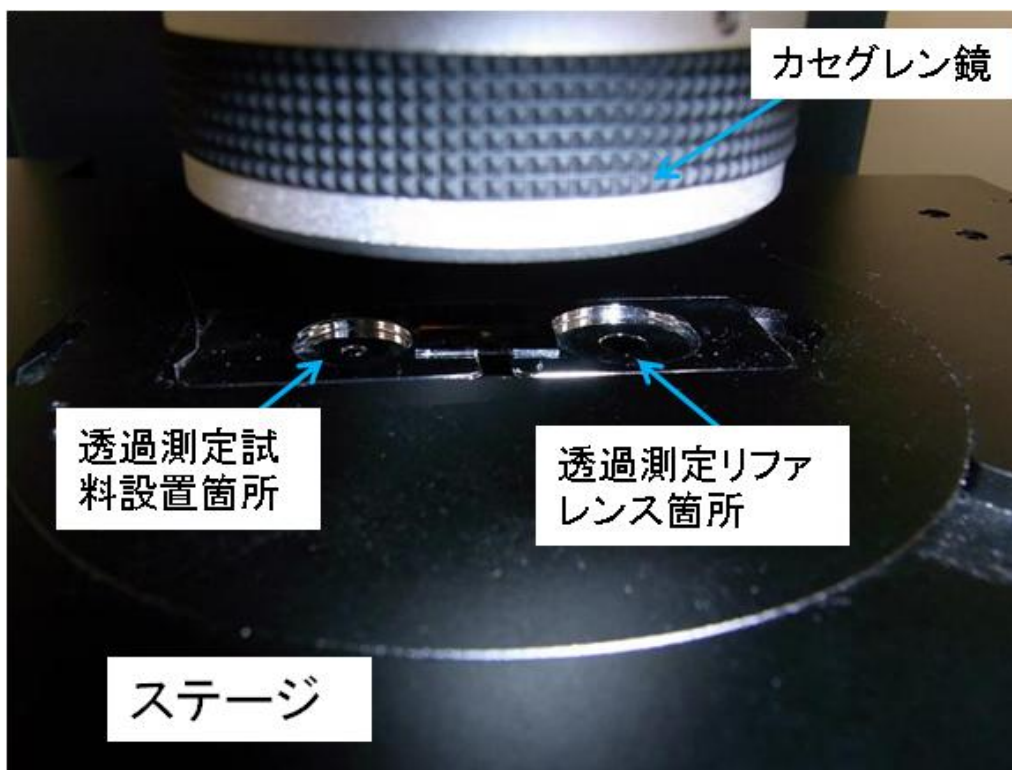
顕微 FTIR は日本分光製の IRT-5000 であり、昨年度立ち上げた FT/IR-6100 と組み合わせて使用する。図②-(3)-2-1.2(a)、(b)、(c)に今年度構築した顕微測光系の写真を示す。



(a)



(b)



(c)

図②-(3)-2-1.2 顕微測光系(a)概観、(b)IRT-5000、(c)試料ステージ

次に、IRT-5000 の仕様を表②-(3)-2-1.1(日本分光社ホームページより転載)に示す。

表②-(3)-2-1.1

| | |
|------------|--|
| 型式 | IRT-5000 |
| 対応 FTIR 本体 | FT/IR-4000 シリーズ、6000 シリーズ |
| 測光方式 | 透過・反射測定 |
| 観察方式 | ダイレクト・スルー方式 |
| 検出器 | ミッドバンド MCT 検出器 |
| オプション | ナローバンド MCT 検出器 ワイドバンド MCT 検出器 DLATGS 検出器 InSb 検出器 |

| | |
|-----------------------------------|---|
| | InGaAs 検出器 リニアアレイナローバンド MCT リニアアレイ InSb 検出器 リニアアレイ InGaAs 検出器 |
| 検出器切り換え | オプション：2 検出器搭載可能（ソフト切換） オプション：第 2 検出器着脱機構 |
| SN 比 | 5000 : 1 |
| 観察 | スマートモニタ（試料測定、観察同時可能） CMOS カメラ：3 倍光学ズーム付 オプション：カラー液晶モニタ、 二眼鏡筒（ATOS 機構内蔵） |
| 観察照明 | オートブライトネス機能付き |
| 対物鏡 | 10 倍、16 倍、32 倍選択 |
| 対物レンズ | オプション：10 倍、20 倍 |
| 対物鏡切換機構 | 4 穴電動レボルバー切換、対物自動認識機構付 |
| 集光鏡 | 10 倍、16 倍、32 倍選択 |
| 集光鏡自動調整 | 標準機能 |
| アパーチャ | 自動 2 軸独立可変、回転 |
| 試料ステージ オプション | マニュアルステージ 自動 XYZ ステージ（オートフォーカス機能付き） ジョイスティック |
| スマートマッピング機能 | ステージ移動を伴わないエリアマッピング、 ATR マッピング、ラインマッピング、多点測定 |
| 自動 XYZ ステージ制御 （自動 XYZ ステージ取付時） | ステージ移動、センターリング、エリアマッピング、 ATR マッピング、ラインマッピング、多点測定、 オートフォーカス、ATR 圧力制御、 マルチ ATR マッピング |
| データ処理 | ピーク高さ、2 ピーク高さ比、ピーク面積、 2 ピーク面積比、ピークシフト、ピーク半値幅、 |

| | |
|--------|--|
| | 距離計測 |
| イメージ表示 | カラー3D表示、鳥瞰図表示、等高線表示、色分け表示、 三次元表示、二次元表示、オーバーレイ表示 |

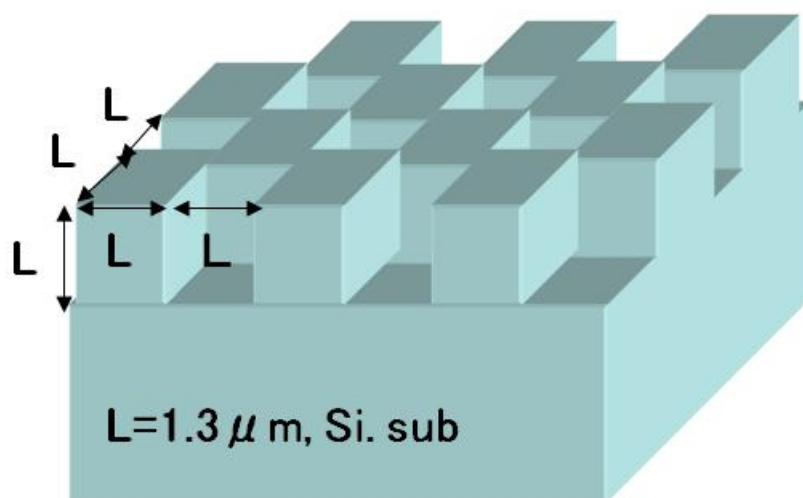
図②-(3)-2-1.2(a)に示す制御用のPCにより、同図(b)に示すIRT-5000の電動ステージを制御駆動し、各測定点において所望の波長範囲について透過・反射を測定する。同図(c)に示す試料を設置するステージの位置再現性は $\pm 1.0 \mu\text{m}$ であり、位置的に高精度なマッピング測定が可能である。透過・反射測定における参照光(測定部分の透過・反射光を規格化する光)は同図(c)に示すように試料設置箇所付近に参照光用の貫通穴が設けてあり、この部分から直接ステージ下部からの入射光を参照光として測定する。

測定データはPCで処理され、特定の波長における透過・反射率の面内分布が得られる。同時に特定測定点における個別のスペクトルとしても出力することが可能である。

本検討で用いたSiの透過率は約60%であり、昨年度の測定したSWS構造の透過率は最大でも約70%である。この場合、検出器の感度限界から最小空間分解能は $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ となる。この分解能はIRT-5000内に設けられた電動ピンホールによって制御する。

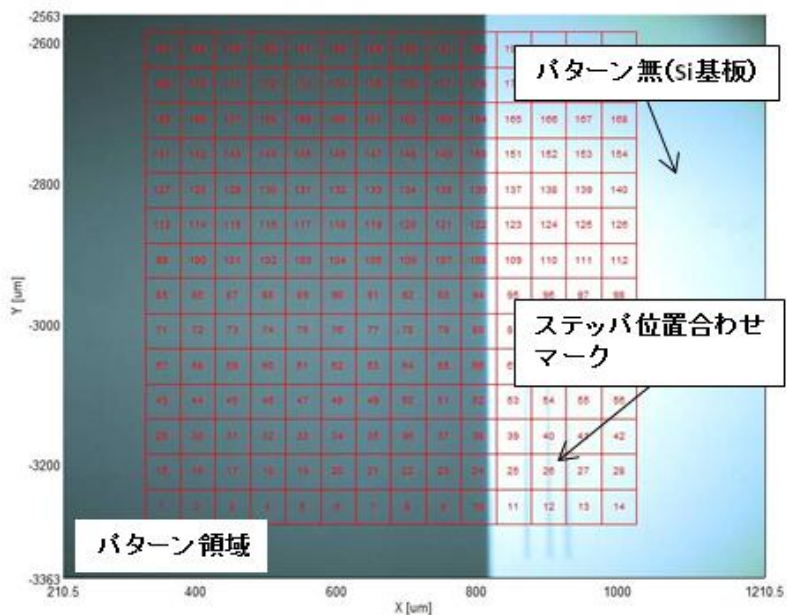
(3)-2-2 単波長帯域フィルタ面内の透過率マッピング評価

最初に、図②-(3)-2-2.1に示す1層SWS構造についてマッピング測定を行った。



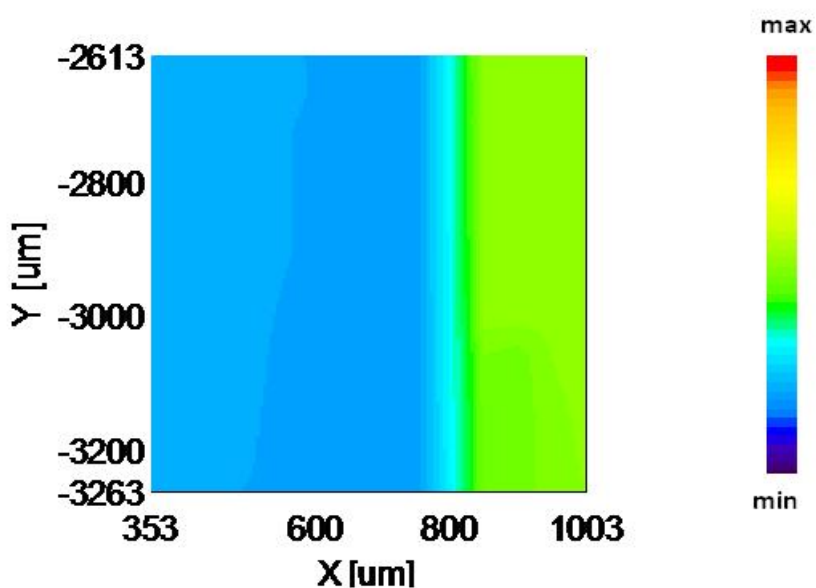
図②-(3)-2-2.1 マッピング測定した1層SWS構造の模式図

マッピング測定の効果を確認するために、図②-(3)-2-2.2 の IRT-5000 で撮影した写真に示すように、周期構造を有するパターン領域とパターンの無い平坦な Si 基板領域を同時にマッピング測定した。

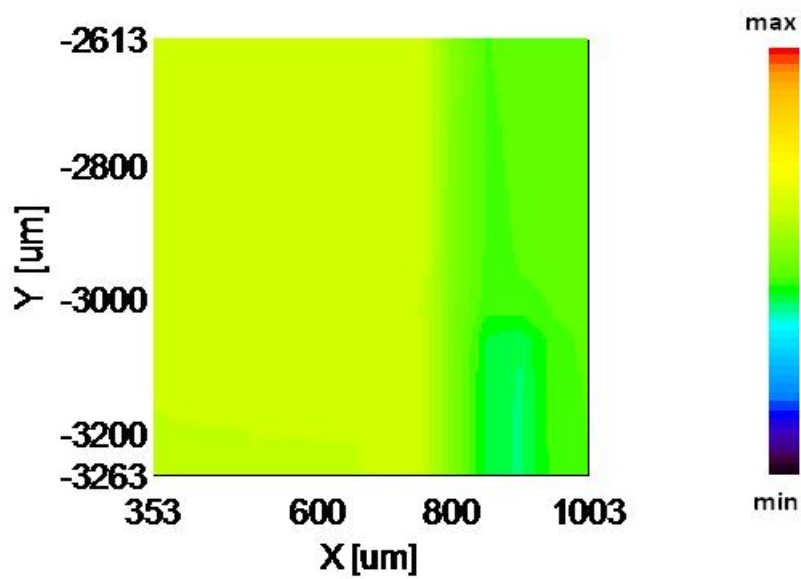


図②-(3)-2-2.2 測定領域の顕微鏡写真

図②-(3)-2-2.2 に示した赤い□が $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 領域の測定点である。今回は 14×14 点測定を行った。各測定点の透過率は昨年度の結果とほぼ同じであるため、代表して測定波長 $4\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ におけるマッピング測定結果を図②-(3)-2-2.3(a)、(b)に示す。



(a)

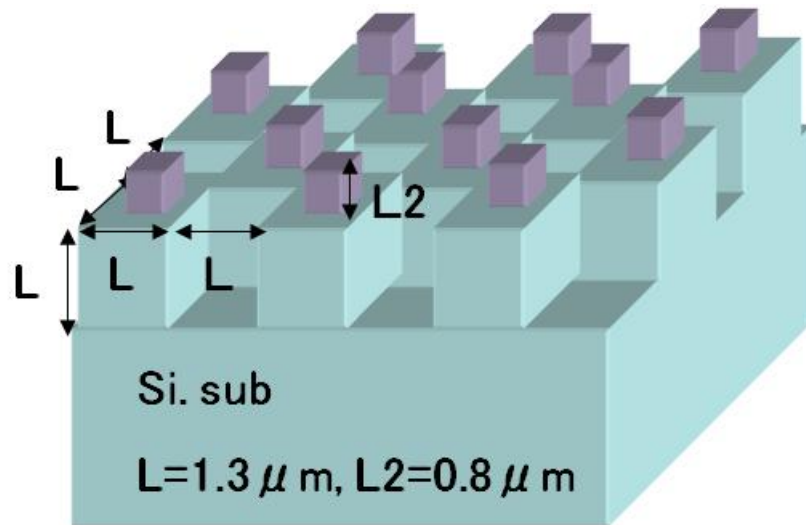


図②-(3)-2-2.3 マッピング測定結果(a) 4 μ m 、(b)10 μ m

以上の結果から、パターンの有無によって透過率に明確な差が現れており、またパターン領域ではほぼ一定の透過率分布が得られている。境界において透過率が連続的に変化しているのは、分解能が 50 μ m \times 50 μ m であるため、境界部分においてはパターンの有る領域と無い領域での平均的な透過率が現れていると考えられる。特に図②-(3)-2-2.3(b)ではステップの位置合わせマークの影響により、透過率の差が現れていることが分かる。

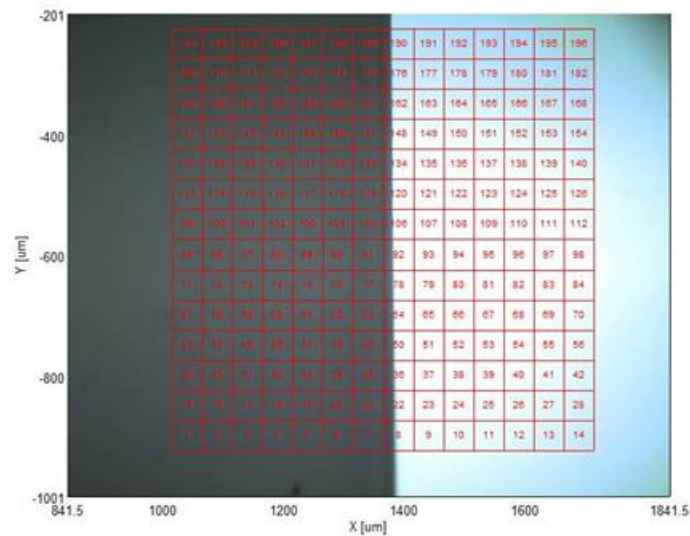
(3)-2-3 2 波長帯域フィルタ面内の透過率マッピング評価

最初に、図②-(3)-2-3.1 に示す 2 層 SWS 構造についてマッピング測定を行った。



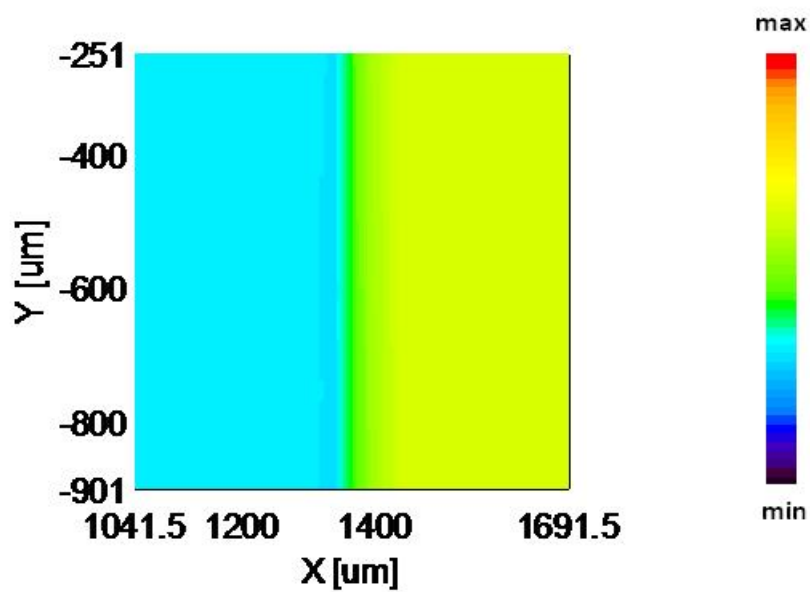
図②-(3)-2-3.1 マッピング測定した 2 層 SWS 構造の模式図

1 層の場合と同様に測定領域の顕微鏡写真を図②-(3)-2-3.2 に示す。

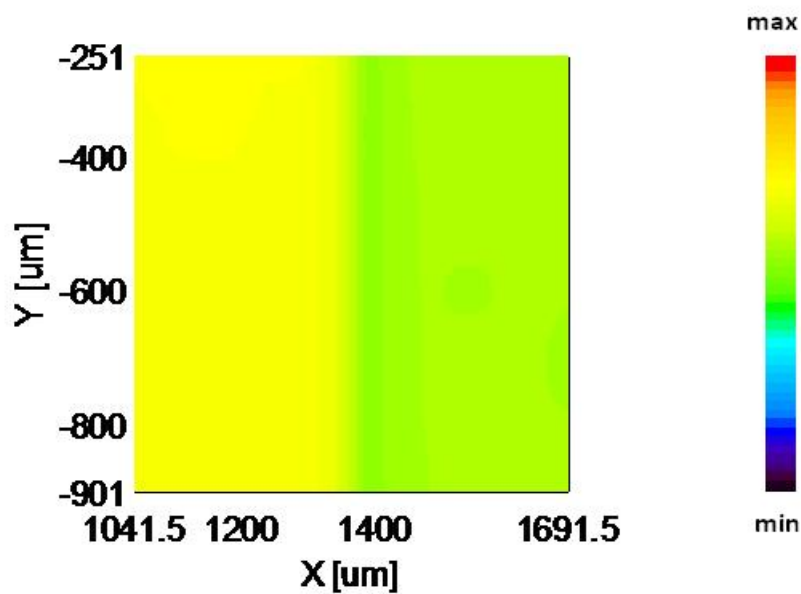


図②-(3)-2-3.2 測定領域の顕微鏡写真

1 層の場合と同様に分解能： $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 、測定点： 14×14 点である。測定波長 $4\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ におけるマッピング測定結果を図②-(3)-2-3.3(a)、(b)に示す。



(a)



(b)

図②-(3)-2-3.3 マッピング測定結果(a) 4μm 、(b)10μm

以上の結果から、パターンの有無によって透過率に明確な差が現れており、またパターン領域ではほぼ一定の透過率分布が得られている。波長によってパターンの無い領域と有る領域で透過率が逆転していることが分かる。

以上のように、今年度構築した顕微測光系により、フィルタの面内分布を測定が可能になった。

(3)-2-4 まとめ

本章で得られた、マッピング測定における知見をまとめる。

1. マッピング測定系として日本分光製 ITR-5000 を立ち上げた。
2. 透過率 60～70%のフィルタにおけるマッピング測定の最小空間分解能は $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ である。
3. 1層・2層 SWS についてマッピング評価を実施した。
4. 昨年度検討を行ったフィルタの透過率のマッピング測定を完了し、周期構造における透過・反射率の空間分布が測定できることを示した。

(3)-3 3次元ナノ構造の評価

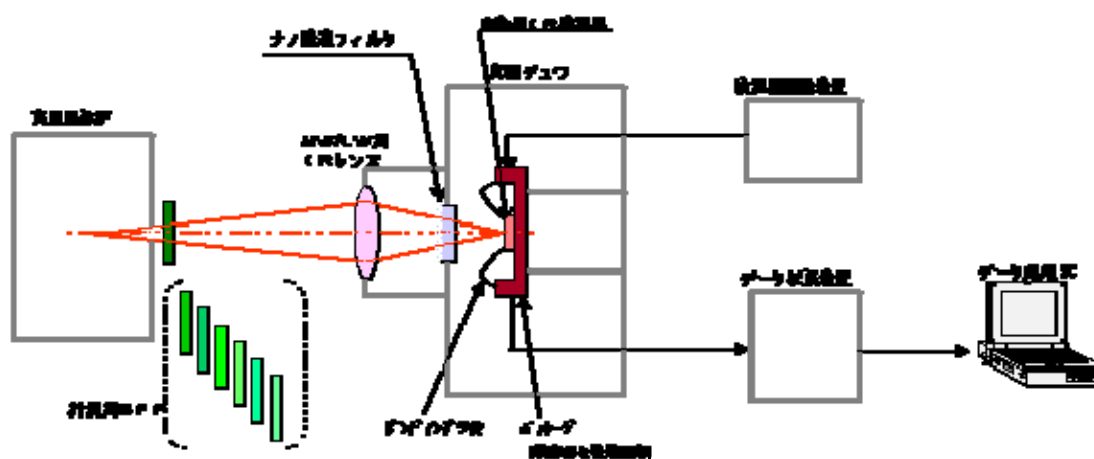
3次元ナノ構造フィルタに関し、MWIR (3~5 μm) から LWIR (8~12 μm) の波長範囲の光学特性を評価する場合は、広帯域で平坦な感度特性を有する2次元センサが必要となる。ここでは、640 \times 480画素の小規模画素構造を有する非冷却赤外センサを用いた3次元ナノ構造フィルタの光学特性評価について報告する。

(3)-3-1 非冷却赤外センサによる3次元ナノ構造フィルタの面平均透過率の測定評価

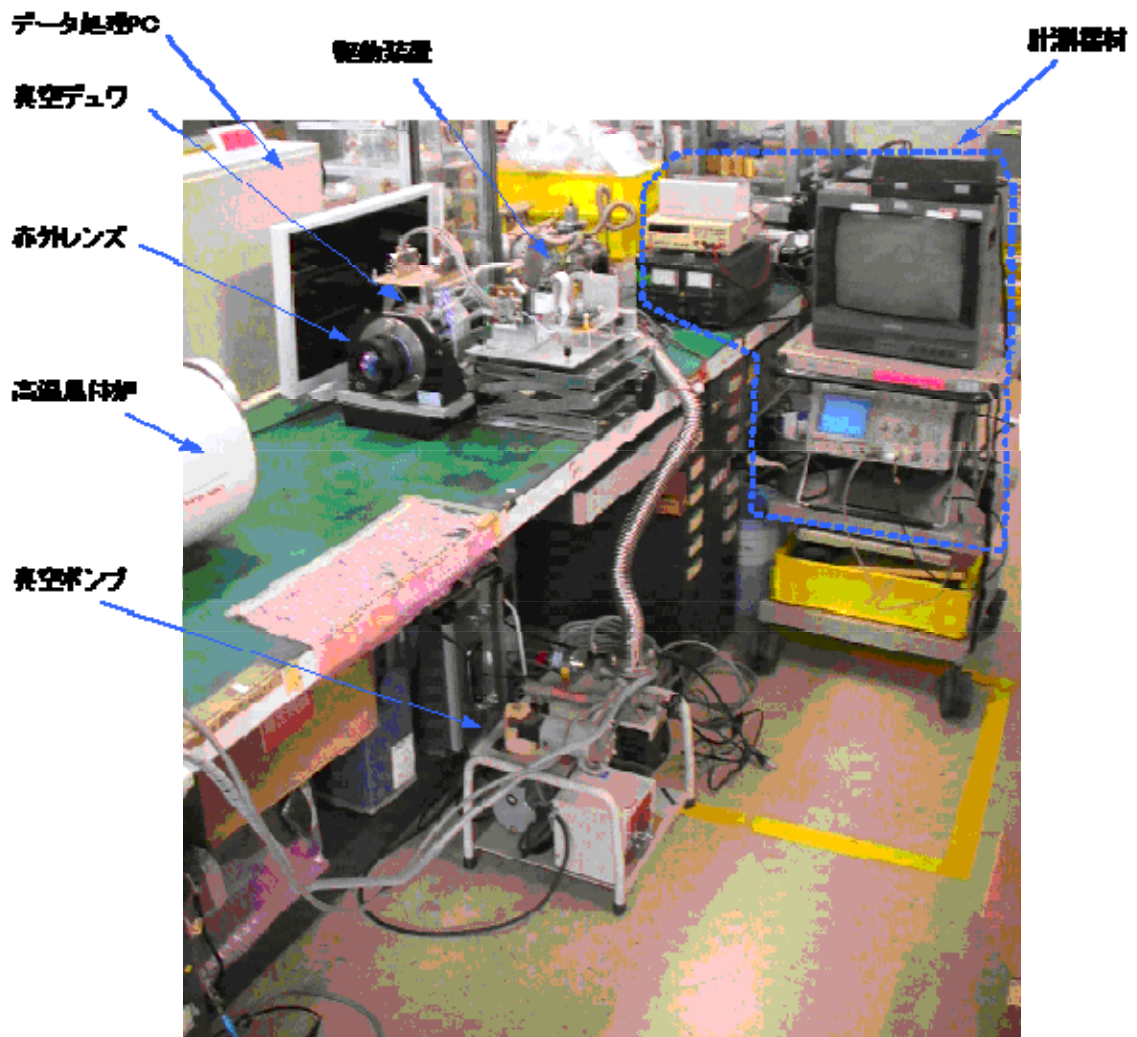
3次元ナノ構造フィルタの透過面全体の平均分光透過率の測定評価を行った。

(3)-3-1-1 測定系

図②-(3)-3-1-1.1 に測定系の構成を示す。約1000 $^{\circ}\text{C}$ まで設定できる高温黒体炉を赤外光源とし、2~14 μm の表②-(3)-3-1-1.1に示す複数のバンドパスフィルタで帯域制限を行う。帯域制限された赤外光をMWレンズ又はLWレンズで赤外センサに結像し、輝度データを取り込む。ナノ構造フィルタ有りとなしの状態の輝度データの平均値を取得し、フィルタ有りを1として規格化することでナノ構造フィルタの透過率を求める。これを各種バンドパスフィルタ帯域で行い、ナノ構造フィルタの平均波長透過特性を求める。図②-(3)-3-1-1.2に実測定の状況を示す。



図②-(3)-3-1-1.1 3次元ナノ構造フィルタの光学特性測定系の構成



図②-(3)-3-1-1.2 3次元ナノ構造フィルタ光学特性実測定の状況

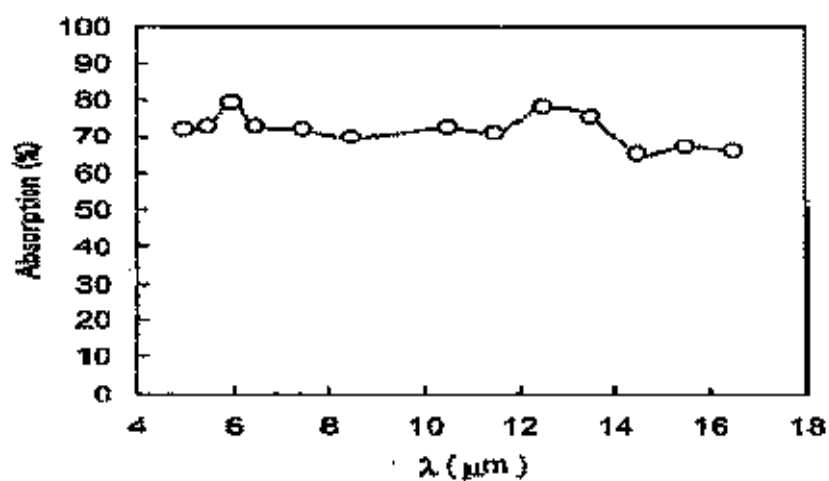
表②-(3)-3-1-1.1 バンドパスフィルタ特性一覧

| 型名 | 中心波長[nm] | 帯域幅[nm] |
|------------------|----------|---------|
| BP-1937.5-180 nm | 1937.5 | 180 |
| BP-2725-225 nm | 2725 | 225 |
| BP-3050-200 nm | 3050 | 200 |
| BP-3420-250 nm | 3420 | 250 |
| BP-3900-200 nm | 3900 | 200 |
| BP-4500-160 nm | 4500 | 160 |
| BP-4790-175 nm | 4790 | 175 |
| NB-5190-200 nm | 5190 | 200 |
| NB-5320-245 nm | 5320 | 245 |
| BP-5680-165 nm | 5680 | 165 |
| NB-6150-138 nm | 6150 | 138 |
| NB-6500-190 nm | 6500 | 190 |
| NB-7500-180 nm | 7500 | 180 |
| NB-7900-210 nm | 7900 | 210 |
| NB-8500-180 nm | 8500 | 180 |
| NB8925-175 nm | 8925 | 175 |
| NB-9620-230 nm | 9620 | 230 |
| NB-10500-240 nm | 10500 | 240 |
| NB-12380-190 nm | 12380 | 190 |

(3)-3-1-2 非冷却赤外センサの構造・特性

MWIR～LWIRの広帯域で平坦な感度特性を有する2次元非冷却赤外センサとして、SOIダイオード方式の非冷却赤外センサを用いる。後述する透過率のエリア依存性評価のために、平成20年度に用いた320×240画素から640×480画素に拡大している。

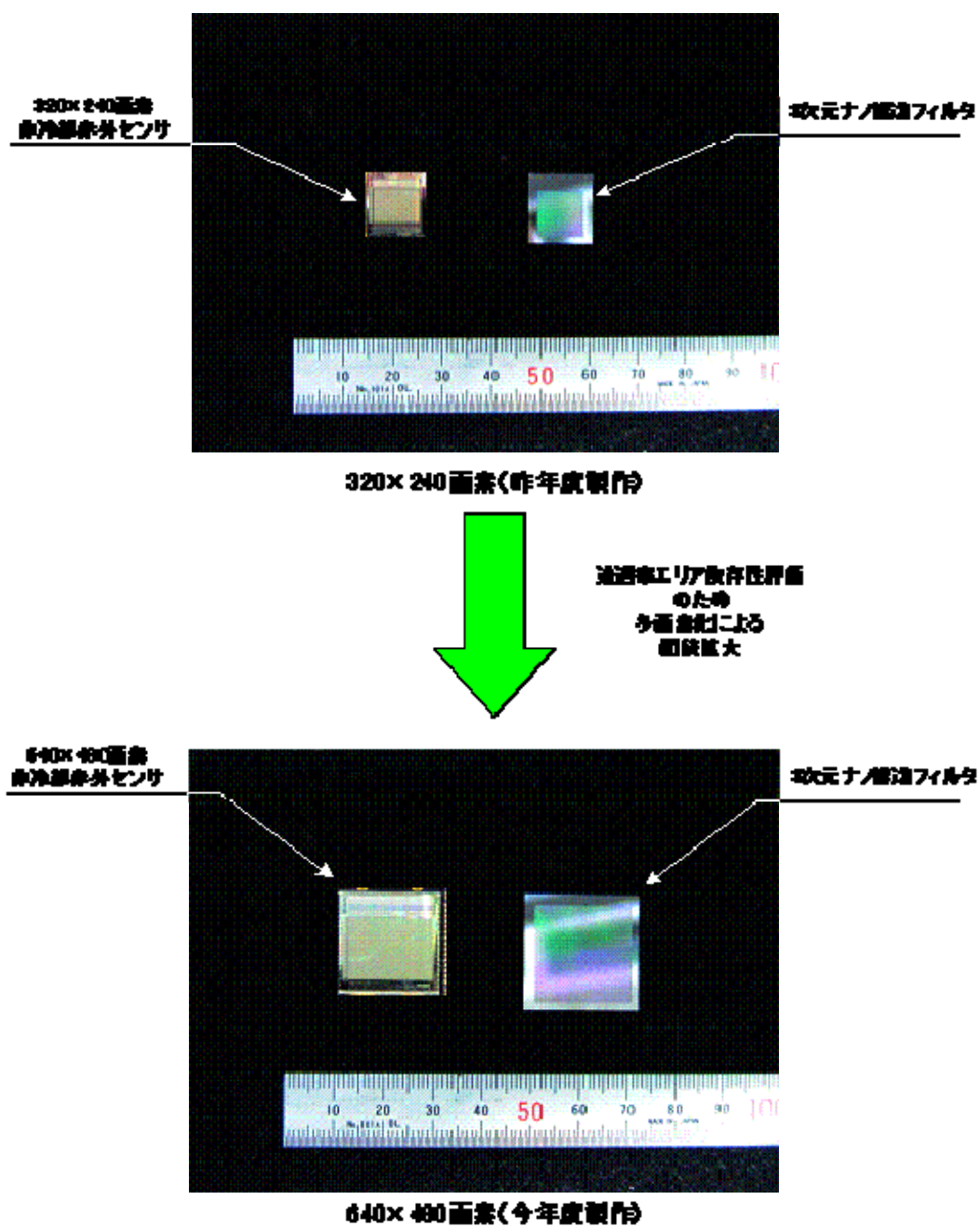
図②-(3)-3-1-2.1に非冷却赤外センサの分光感度特性(例)を示す。また、表②-(3)-3-1-2.1に製作した非冷却赤外センサの仕様、図②-(3)-3-1-2.2に多画素化による非冷却赤外センサの面積拡大の状況を示す。



図②-(3)-3-1-2.1 非冷却赤外センサの分光感度特性 (例)

表②-(3)-3-1-2.1 非冷却赤外センサの仕様

| No | 項目 | 規格 | 単位 |
|----|-------|-----------------------|-------|
| 1 | 機能 | 入射赤外線に応じた電気信号を出力すること。 | |
| 2 | 検知方式 | 熱型、SOIダイオード方式 | |
| 3 | 画素サイズ | | 25 μm |
| 4 | 画素数 | 640×480 | |
| 5 | NETD | 50以下 | mK |

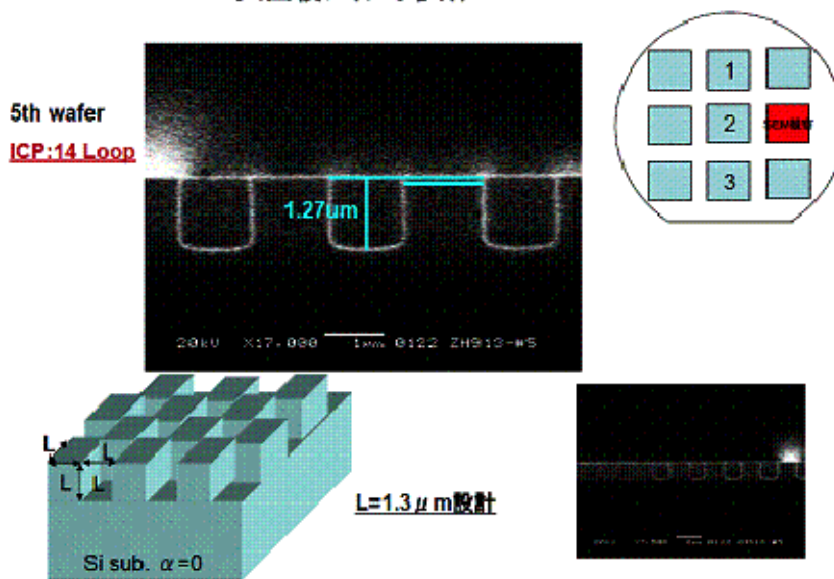


図②-(3)-3-1-2.2 非冷却赤外センサの多画素化による面積拡大

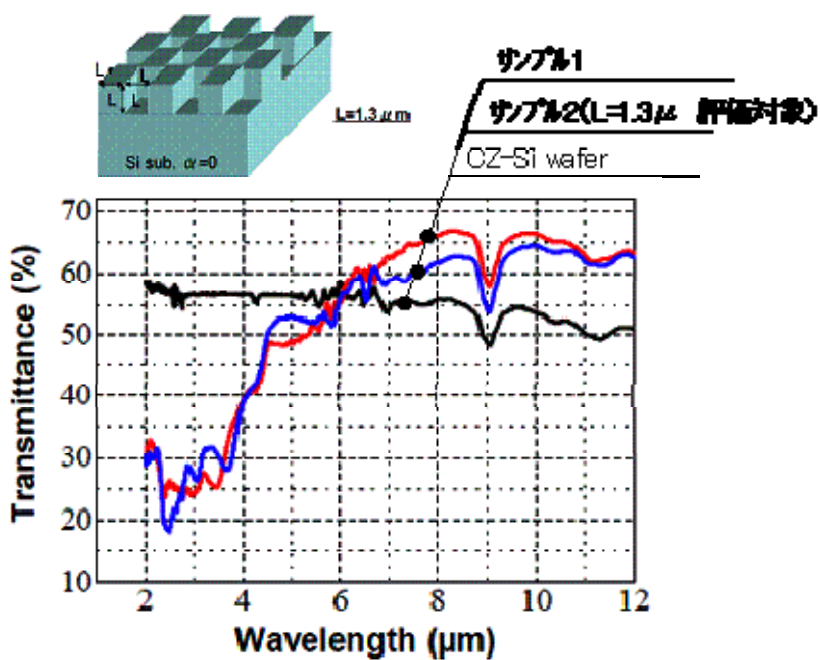
(3)-3-1-3 3次元ナノ構造フィルタ試料

試料として用いたナノ構造フィルタの構造および予想透過特性を図②-(3)-3-1-3.1、および図②-(3)-3-1-3.2に示す。試料は1.3 μm のナノ構造を有し、透過率のエリア依存性を評価するために20mm \times 20mmの大面積としている。

大面積フィルタ試作05 100121



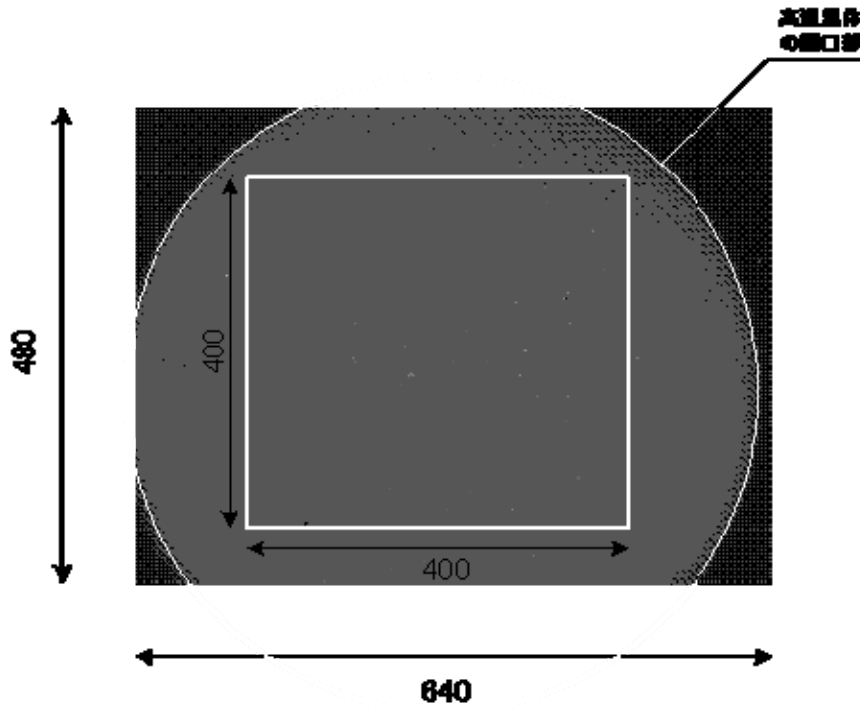
図②-(3)-3-1-3.1 ナノ構造フィルタの構造



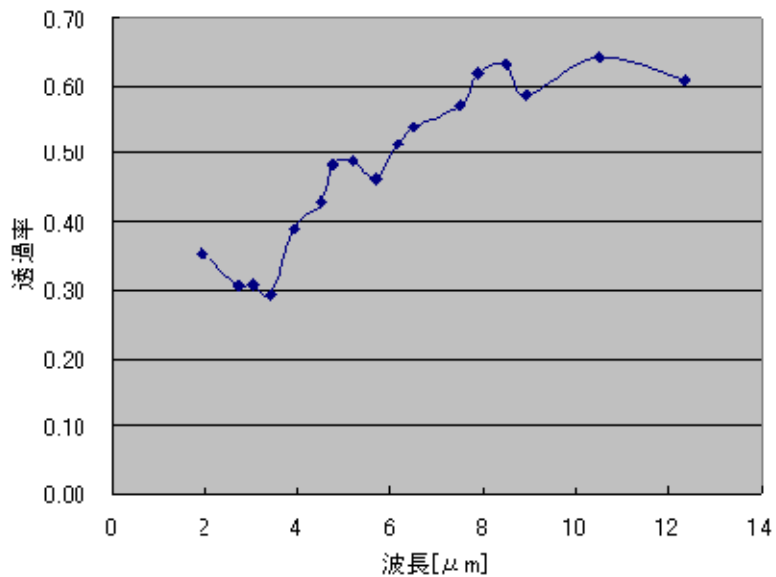
図②-(3)-3-1-3.2 ナノ構造フィルタの予想透過特性 (テストピース測定値)

(3)-3-1-4 面平均透過率測定結果

面平均透過率は図②-(3)-3-1-4.1 に示すように高温黒体開口の撮像エリア内の400×400画素の平均輝度より求める。図②-(3)-3-1-4.2 に分光透過率測定結果を示す。ほぼ予測透過特性と等しい特性となっている。



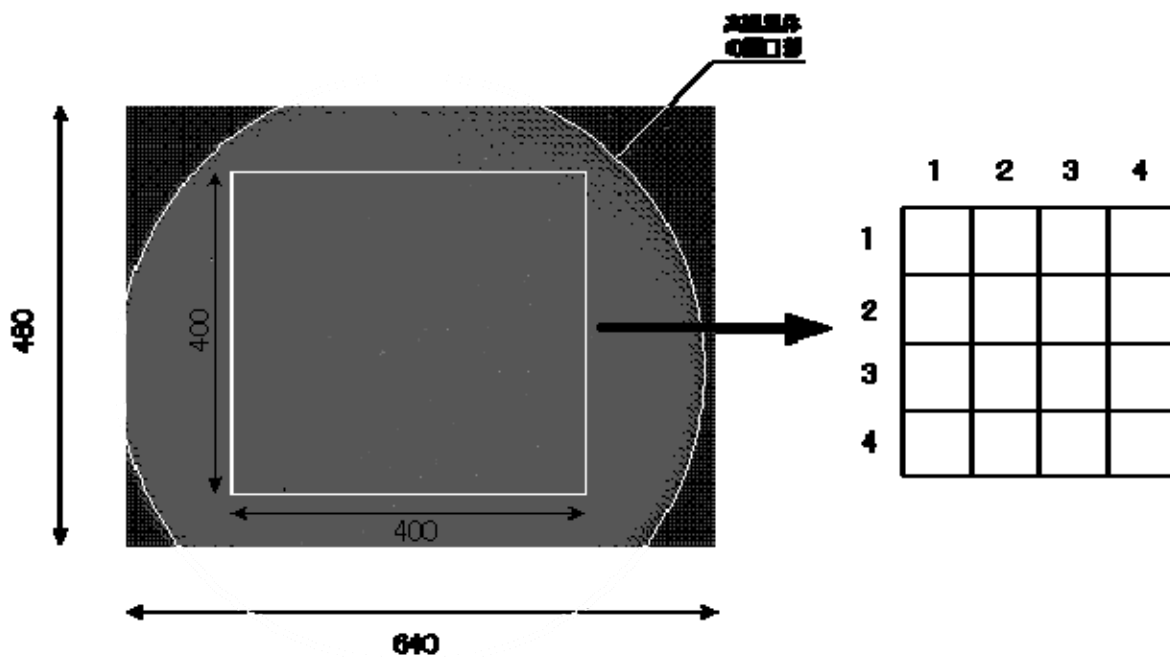
図②-(3)-3-1-4.1 面平均透過率測定領域



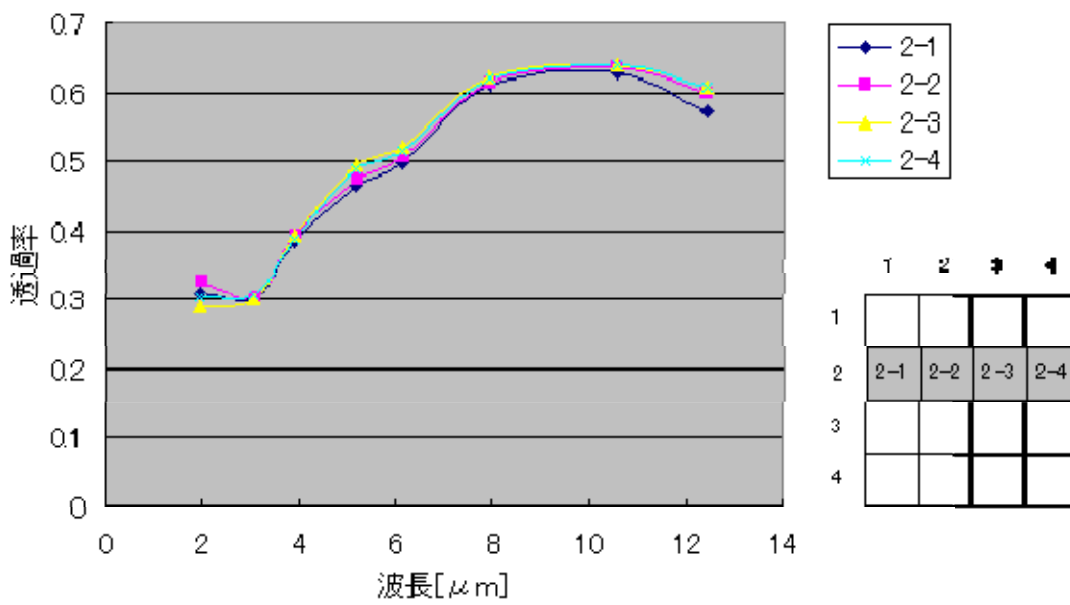
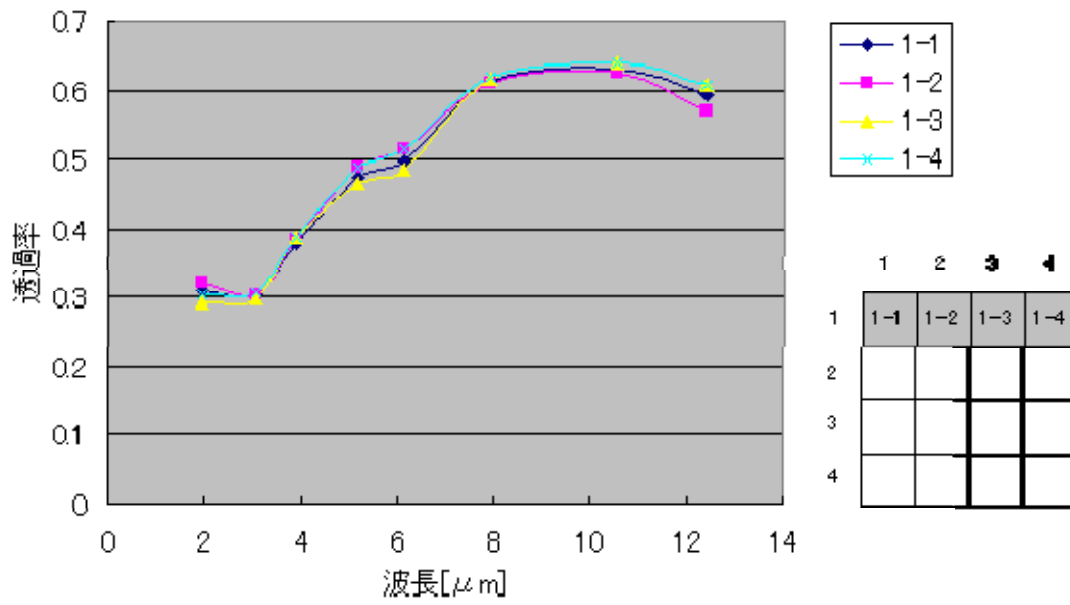
図②-(3)-3-1-4.2 面平均透過率の測定結果

非冷却赤外センサによる 3次元ナノ構造フィルタの透過率のエリア依存性測定評価

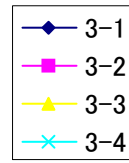
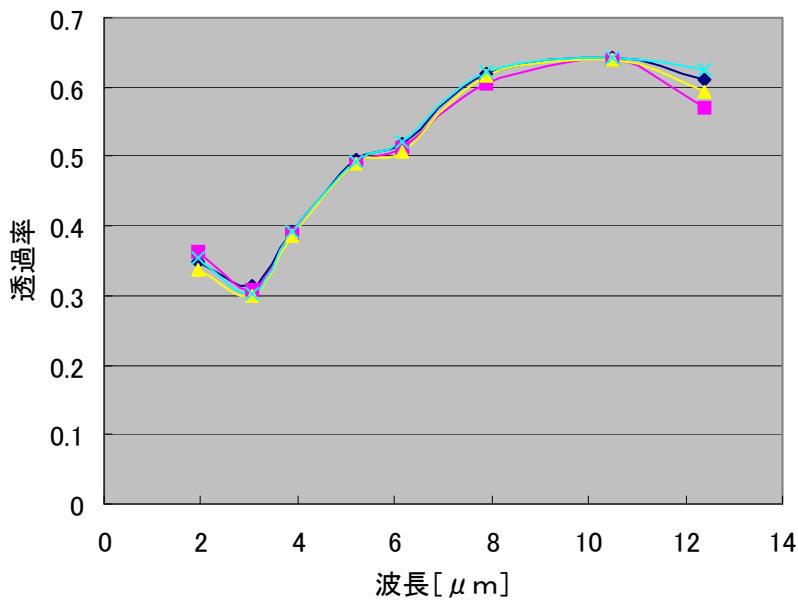
3次元ナノ構造フィルタの透過率のエリア依存性の測定評価を行った。エリア依存性の測定評価は前述の面平均透過率測定評価と同じ試料及び測定系で実施した。エリア依存性は、図②-(3)-3-2.1 に示すように高温黒体開口の撮像エリア内の 400×400 画素を 4×4 のエリアに分割し、各エリアの平均輝度より求める。図②-(3)-3-2.2 に各エリアの透過率測定結果を示す。また、図②-(3)-3-2.3 に面内透過率分布を示す。各エリアの透過率はほぼ一致しており、面内で均一な透過率を有していることを確認した。



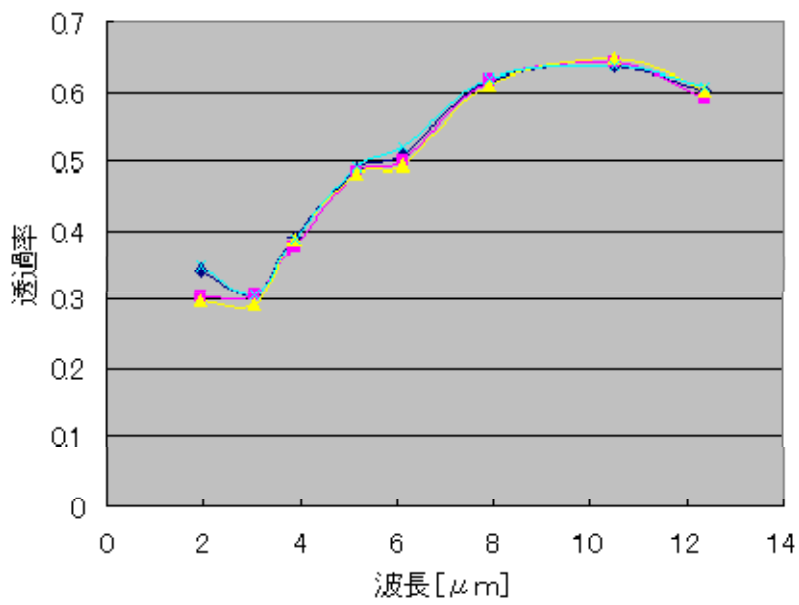
図②-(3)-3-2.1 透過率エリア依存性測定のエリア分割



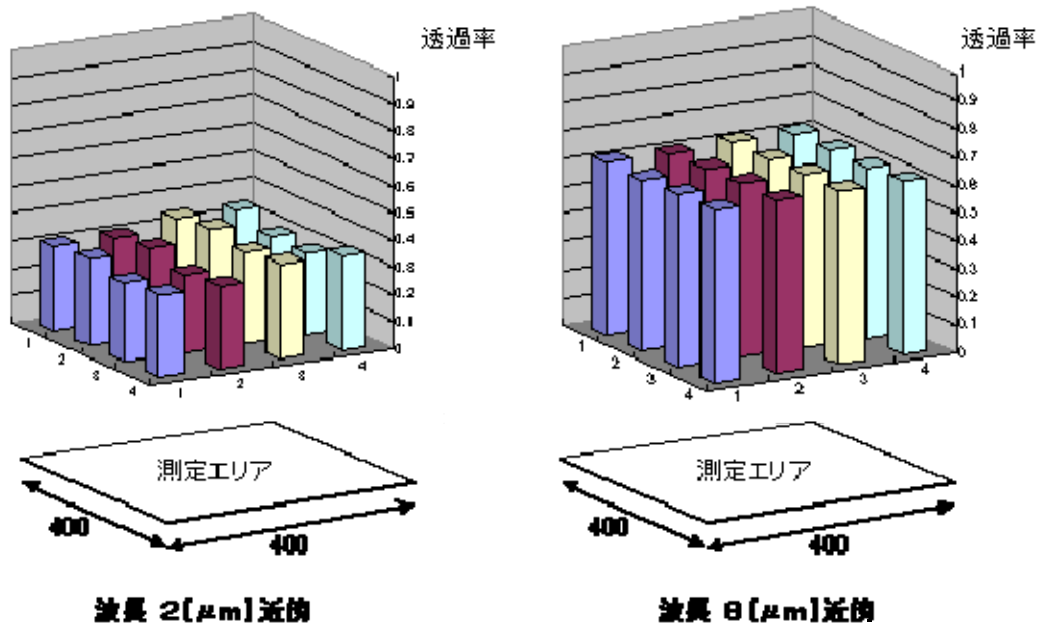
図②-(3)-3-2.2 各エリアの透過率 (1 / 2)



| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 3-4 |
| 4 | | | | |



| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----|-----|-----|-----|
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | 4-1 | 4-2 | 4-3 | 4-4 |



図②-(3)-3-2.3 面内透過率分布 (2μm、8μm)

(3)-3-2 まとめ

3次元ナノ構造フィルタについて、小規模画素構造 (640×480画素) を有する非冷却赤外センサを用いた測定系により、面平均分光透過率特性測定及び透過率のエリア依存性測定を行い、予想透過特性 (テストピース測定値) とほぼ等しい面平均分光透過率特性及び均一な透過率のエリア依存性を確認した。

(3)-4 適用性評価指標の検討

(3)-4-1 まえがき

宇宙適用の 2 波長帯域選択フィルタとこれを適用した非冷却赤外線撮像素子の基本評価にあたり、宇宙において所望の機能を発現するための設計、評価指標の検討を行うものである。

(3)-4-2 非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用

(3)-4-2-1 技術動向調査

ナノ/マイクロメータ構造を持つ MEMS/NEMS は高機能、小型軽量、高信頼性等が期待できることから宇宙で使用できるデバイスとして期待されている。ここでは、現在開発中の 2 波長選択赤外線フィルタを装荷する予定の非冷却赤外線撮像素子とその宇宙応用について技術動向調査を行った。

(3)-4-2-2 非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用

非冷却赤外線撮像素子は、冷却装置が不要でかつ波長応答範囲が広いことから地上分解能は小さいが、広帯域の応答が必要なセンサとして使用もしくは使用が計画されている。惑星探査用としては、冷却装置が不要なため今までにも搭載例があり、平成 20 年度に報告した。本年度は地球観測用赤外線センサについて調査した。それらの搭載衛星は、(ア)NASA : STS-85(Space-Shuttle)¹⁴⁾、(イ)NASA/CNES : CALIPSO¹⁵⁾、(ウ)NASA/アルゼンチン : Aquarius/SAC-D¹⁶⁻¹⁸⁾、(エ)ESA/JAXA : EarthCARE¹⁹⁾、(オ)シュトゥットガルト大学 : Flying Laptop²⁰⁾、(カ) JAXA : SDS-3²¹⁻²²⁾である。搭載衛星/センサの一覧を表②-(3)-4-2.1 に示す。(ア)はスペースシャトル搭載の技術実証を目的とした実験装置であり、(イ)は大気中の雲の鉛直分布、エアロゾルの鉛直分布及びそれに伴う放射量の計測を行うことを主眼としている。IIR は雲頂温度を測定することを主目的とした赤外線画像放射計で、波長 8.5-12.4 μm に 3 バンドを持ち、空間分解能は約 1kmx1km である。非冷却赤外線撮像素子数は 320x240 であるが、そのうち 64x64 素子を使用している。(エ)は CALIPSO 同様の目的のもので、詳細は平成 20 年度に報告した。(オ)と(カ)は衛星質量 100kg 程度の小型衛星で、技術実証、地表面温度分布計測、森林火災・火山観測を目的としている。(カ)の搭載赤外カメラは市販品をベースとして改良し宇宙環境に耐えるようにしたものである。(ウ)は海面水温計測、塩分濃度計測、地表面水分量計測、森林火災検知、雨量、海氷分布計測等の多種の目的を持った実用衛星で 2010 年 5 月に打上げを予定している¹⁶⁾。

表②-(3)-4-2.1 地球観測衛星と搭載赤外線センサーの一覧

| 地球観測 | | | | | | |
|--------------------------|--|--|---|---|--|---|
| センサー名 | ISIR | IIR | NIRST | MSI/BBR | TICS | CIRC |
| 搭載衛星 (機関) | STS-85 (NASA) | CALIPSO (NASA/CNES) | Aquarius/SAC-D (NASA/加/アルゼンチン) | EarthCARE (ESA) | Flying Laptop (University of Stuttgart) | SDS-3 (JAXA) |
| 打上げ (予定) | 1997 年 | 2006 年 4 月 | 2010 年 5 月 | 2013 年 | 2010 年 | 2012 年? |
| 検出器 ピクセルサイズ (メーカー) | 320x240 46x46 μm^2 (LMIS) | 320x240 51x51 μm^2 (BOEING) | 2x(512x3) 39x39 μm^2 (TNO) | 384x288/3x(32x1) 35x35 μm^2 (ULIS/TNO) | 320x240 (TIR) 46x46 μm^2 | 640x480 25x25 μm^2 (MELCO) |
| ミッション | 技術実証 雲頂温度他 | 雲頂高度/温度 | 森林火災/海面水温 | 雲頂高度/温度 | 技術実証 温度計測/BRDF 計測他 | 森林火災/ 火山観測他 |

ISIR:Infrared Spectral Imaging Radiometer, IIR:Infrared Imaging Radiometer, NIRST:New IR Sensor Technology

MSI:Multi-spectral Imager, BBR:Broadband Radiometer, TICS:Thermal Infrared Camera System, CIRC:Compact InfraRed Camera

LMIS:Lockheed MartinSystems, CALIPSO:Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observation

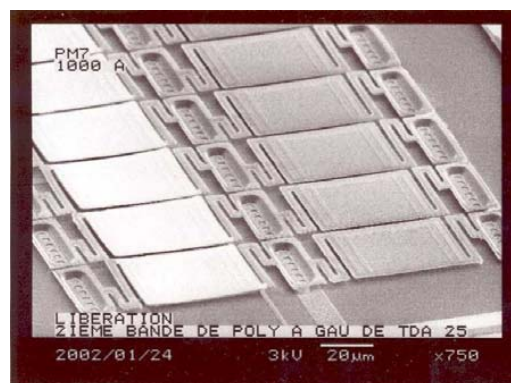
SAC-D:Satelite de Aplicaciones Cientificas - D, SDS:Small Demonstration Satellite

本衛星には 7 つのミッション機器が搭載されているが、非冷却赤外線撮像素子を用いた機器は NIRST(New InfraRed Sensor Technology : 森林火災検知、海面水温計測)である¹⁸⁾。NIRST は森林火災の検知をするため MWIR(Mid Wave InfraRed)と LWIR(Long Wave InfraRed)の 2 種類のセンサから構成されており、非冷却赤外線撮像素子は MWIR と LWIR とともに用いられている。観測バンドは MWIR:3.4-4.2 μm 、LWIR1:10.4-11.3 μm 、LWIR2:11.4-12.3 μm である。カメラモジュールの外観写真を図②-(3)-4-2.1 に示す。左が MWIR、右が LWIR である。



図②-(3)-4-2.1 NIRST カメラモジュール外観 (INO,Canada)¹⁸⁾

非冷却赤外線撮像素子は、素子数 512x3 のマイクロボロメータ検出器アレーで、カナダ INO 社製である。ピクセルピッチは 39 μm である。1 素子の構造(ピクセル)を図②-(3)-4-2.2 に示す。赤外線を吸収する表面は酸化バナジウム VOx で作製されている¹⁸⁾。本素子は、宇宙での耐環境試験で用いられる試験規格 MIL-STD-810,883 等に準拠した試験を満足している²³⁾。



左側がアクティブ素子、右側がリファレンス素子

図②-(3)-4-2.2 マイクロボロメータ検出器の構造(INO,Canada)¹⁸⁾

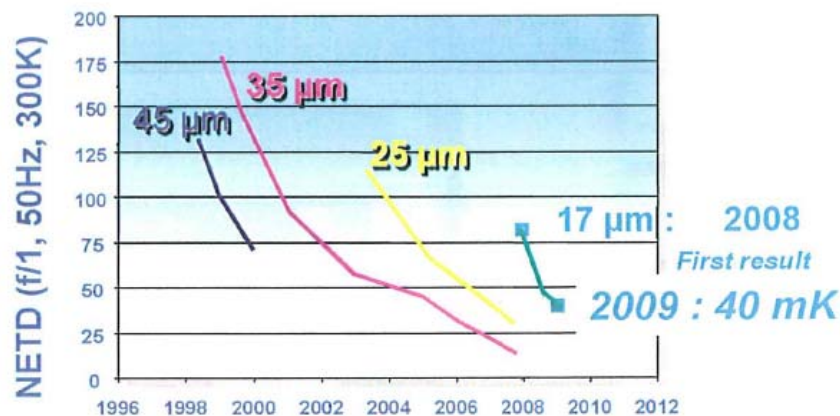
(3)-4-2-3 MWIR/LWIR領域における赤外線センサへの要求事項

中波長赤外波長域 MWIR:3-5 μm と長波長赤外波長域 LWIR:8-12 μm における NETD、GSD、測定温度領域などの赤外センサへの要求事項をまとめると、表②-(3)-4-2.2 のようになる²⁴⁾。観測温度範囲は火山監視、森林火災の監視等では 275K \sim 1500K となっており、その他の用途では 200K \sim 350K となっている。火山監視、森林火災の監視等では、MWIR/LWIR の 2 波長による観測が特に有用である。

(3)-4-2-4 非冷却赤外線撮像素子の現状とその素子を用いた赤外センサの検討

a. 非冷却赤外線撮像素子の現状

アレー素子化が進んでおり、素子数は 630x480 pixels (\sim 25 μm pitch)、1024x1024 or 768 pixels (\sim 17-19 μm pitch)などの素子の実現されている。通常フレームレートは 30Hz or 60Hz が標準であるが、100Hz 動作のものも実験的には報告されている。素子サイズの小型化に伴い、熱時定数も小さくなり \sim 4-18ms となっている。また、素子の感度を示す等価雑音温度 NETD は <40mK at 60Hz, F/1 optics and 8ms time constant (300K background)が報告されている。図②-(3)-4-2.3 に非冷却赤外線撮像素子の特性例²⁵⁾を示す。



例：ULIS カタログ(講習会資料 2009/7)

図②-(3)-4-2.3 非冷却赤外線撮像素子の特性例²⁵⁾

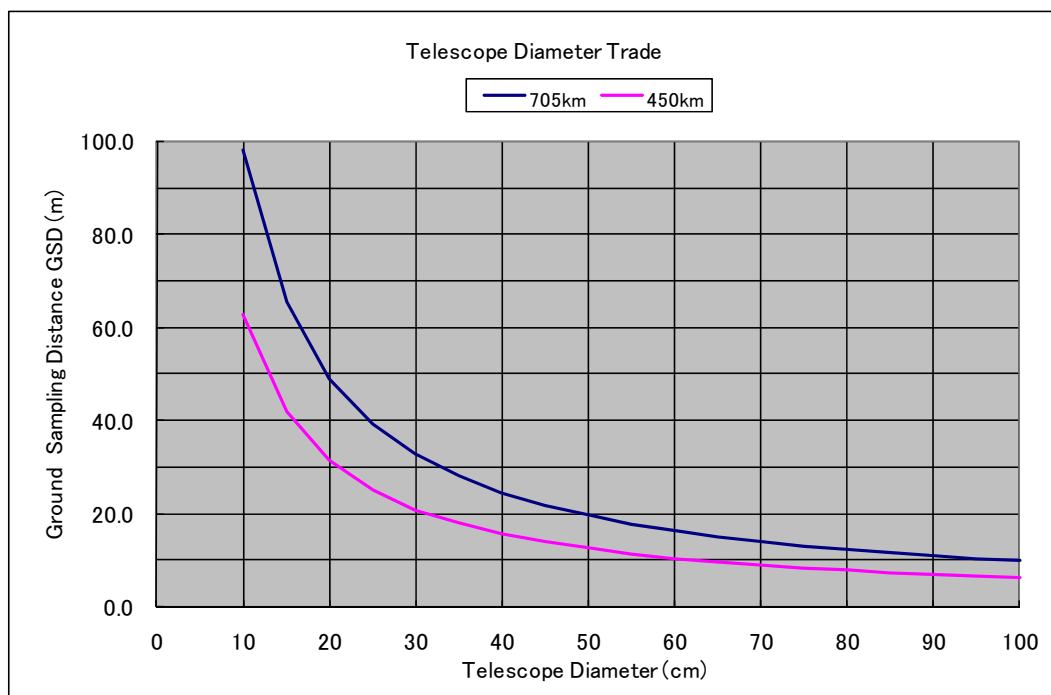
表②-(3)4-2.2 MWIR/LWIR 領域における赤外線センサーへの要求事項²⁹⁾

| 応用分野 | NETD (K) | T _{min} (K) | T _{max} (K) | 温度精度 (K) | 観測波長域 | GSD (m) | 回帰日数(日) |
|----------------|----------|----------------------|----------------------|----------|-----------|----------|---------|
| 陸域被覆/陸域観測 | 0.3-0.5 | 265 | 340 | 1 | LWIR | 60-90 | 16 |
| 地質マッピング/資源探査 | 0.3 | 275 | 375 | 2 | LWIR | 15 | 16 |
| 都市域観測 | 0.5 | 273 | 320 | 1 | LWIR | 100 | 16 |
| 表面エネルギー・水流モニタ | 0.2 | 273 | 310 | 0.5 | LWIR | 2-120 | 1-16 |
| 雲科学/気候モデル | 0.5 | 198 | 310 | 2 | LWIR | 60-500 | 1-16 |
| 都市ヒートアイランド | 0.3 | 275 | 325 | 2 | LWIR | 5-30 | 7 |
| 農業・穀物生育監視 | 0.1 | 273 | 313 | 0.5 | LWIR | 20-120 | 1-7 |
| 海洋表面温度観測 | 0.1 | 273 | 320 | 0.1 | LWIR | 300-1000 | 1 |
| 火山観測 | 1 | 275 | 1500 | 2 | LWIR/MWIR | 15 | 1 |
| 水生システムにおける物質移動 | 0.3 | 273 | 305 | 0.2-1 | LWIR | 60-100 | 0.1-1 |
| 沿岸域のモニタ | 0.1 | 273 | 320 | 0.1 | LWIR | 100 | 0.5 |
| (森林) 火災モニタ | 1 | 400 | 1000 | 2 | LWIR/MWIR | 100-1000 | 0.1 |

MWIR: 3-5 μ m , LWIR: 8-12 μ m,

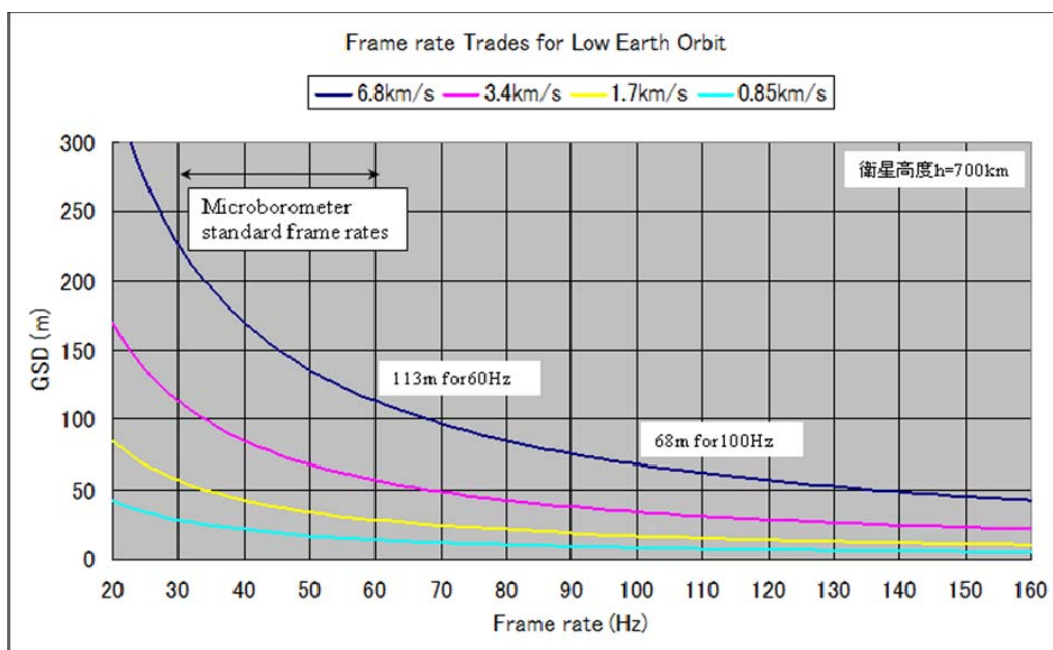
b. 赤外センサの検討

上記の結果を踏まえて、非冷却赤外検出素子を用いた場合の赤外センサの実現性能について概略の検討を行う。光学系口径と GSD との関係を、衛星軌道高度をパラメータとして図②-(3)-4-2.3 に示す。波長は $11.4\mu\text{m}$ である。光学系口径を 20cm とすると衛星軌道高度 700km のとき GSD は 50m、30cm とすると 30m 程度となる。



図②-(3)-4-2.3 光学系口径と GSD との関係

非冷却赤外線検出素子は熱時定数が大きく、衛星の移動を地上に投影したとき GSD を通過する時間が熱時定数と同程度もしくはそれ以上にしないと感度、分解能が低下する。衛星軌道高度を 700km としたとき、非冷却赤外線検出素子のフレームレートと GSD の関係を図②-(3)-4-2.4 に示す。フレームレート 60Hz で、衛星移動速度の地上投影速度 6.8km/s では、GSD は 113m となる。衛星の視線方向を変化させ同じ目標をしばらく見るように制御する(ボックスキャン)と見かけの投影速度を下げるができる。たとえば速度が $1/2$ になると GSD は半分の 56.5m となる。ボックスキャンと GSD の関係を表②-(3)-4-2.3 に示す。また、NETD を良くするためには TDI(Time Domain Integration)が有効で、NETD は TDI 段数の平方根に逆比例して減少する。



図②-(3)-4-2.4 非冷却赤外線検出素子のフレームレートと GSD の関係

表②-(3)-4-2.3 バックスキャンと GSD の関係

| Frame rate (Hz) | GSD (m) | | | |
|--------------------|----------|------------|------------|------------|
| | standard | Backscan/2 | Backscan/4 | Backscan/8 |
| 30 | 227 | 113.5 | 56.8 | 28.4 |
| 60 | 113 | 56.5 | 28.3 | 14.1 |
| 100 | 68 | 34.0 | 17.0 | 8.5 |
| 120 | 57 | 28.5 | 14.3 | 7.1 |

(3)-4-3 適用性評価指標の検討

2 波長選択赤外線フィルタを装着した非冷却赤外線撮像素子を有する赤外光学センサを衛星に搭載するための適用性評価指標を検討する。まず、高分解能熱赤外放射計の実現可能性を確認するための赤外光学センサの目標性能として、衛星高度：700km、観測波長域：3-5 μ m/8~12 μ m、地上(空間)分解能：~60m、観測幅：~60km、NETD：0.3K~0.5Kat 300K、光学系有効径：~30cm を仮定する。

(3)-4-3-1 非冷却赤外線撮像素子の主要パラメータ(案)と取得データ項目

ここでは、上記目標性能を達成するための非冷却赤外線撮像素子の主要パラメータと取得データ項目について述べる。

a. 非冷却赤外線撮像素子の主要パラメータ(案)

主要パラメータとしては、以下の項目が挙げられる。ただし、素子パラメータの具体的な値については、ミッション目的により今後詳細に検討する必要がある。

主要パラメータ(案)：(ア)感度波長範囲(3～5 μ m/8～12 μ m)、(イ)画素サイズ(17 μ m x 17 μ m,TBR)、(ウ)画素ピッチ(17 μ m、TBR)、(エ)画素数(1024×768 画素、XGA 相当、TBR)、(オ)開口率(>90%TBR)、(カ)NETD(0.3K～0.5K @ 300K、TBR)、(キ)時定数(or 周波数応答特性)(TBD ms or TBD Hz(cut-off 周波数)、(ク)読出し周波数(TBD Hz)、(ケ)TDI 動作有り(TBD)、(コ)動作温度範囲(TBD)、(サ)消費電力(TBD)

b. 取得データ項目(案)

2 波長選択赤外線フィルタを装荷した赤外線検出器では、フィルタの分光特性と光検出器としての特性評価の二面がある。取得すべきデータ項目(案)としては(3)-4-3-1-1 節で述べた主要パラメータに対応した項目が挙げられる。

取得すべきデータ項目(案):(ア)波長/感度特性 (a)2 波長選択赤外線フィルタの分光特性(分光透過率、偏光特性、入射角依存性、上記特性の真空/空気中の差異の有無、周期構造による不要回折光の有無)、(b)検出器分光感度特性(D*or V/W)、(イ)NE δ T 特性/各波長帯、(ウ)時定数(or 周波数応答特性)、(エ)入射光量/出力特性(直線性等)、(オ)ダイナミックレンジ (測定可能温度範囲)、(カ)雑音特性(周波数)/NEP、(キ)MTF 特性、(ク)2 次元アレー画素間感度偏差、(ケ)TDI 動作特性、(コ)その他

(3)-4-3-2 耐環境性能の目標

耐環境性能の目標としては、宇宙用電子部品・光学部品に準拠するものと考えられる。試験項目として以下の項目を抽出するとともに一部試験については暫定的な試験レベルについて検討した。

a) 熱サイクル試験(温度範囲、サイクル数)

MIL-STD-810 Method 501 相当

例: 30 cycles -55 to 85 C, ramp 20 min. dwell 20min.

b) 熱真空試験温度範囲、サイクル数)

c) 振動試験 QT/PFT レベル

MIL-STD-810 Method 514 相当

例: $0.06 \text{ g}^2/\text{Hz}$ 10 Hz - 2 kHz; 平行軸、垂直軸; 10.9 grms; 1 hour/ axis

d) 衝撃試験 QT/PFT レベル、

MIL-STD-810 Method 516 相当

例: 20 g, 10 ms; 平行及び垂直軸, 2shocks per axis

MIL-STD-883 Method 2002 相当

例: 1500 g, 0.5 ms; 平行及び垂直軸, 2shocks per axis

e) 放射線(γ 線、プロトン等)

60 MeV, $10^{12} /\text{cm}^2$

f) EMC

(3)-4-4 まとめ

非冷却赤外線撮像素子の宇宙応用への実施状況及び素子の現状に関わる技術動向調査結果を述べた。これらの調査を踏まえ、2波長帯域フィルタ選択を装荷した非冷却赤外線撮像素子を宇宙環境で使用するのに必要な取得データ項目及び耐環境性能の試験項目の抽出と試験レベル(案)について検討した。さらに、具体的な値についてはミッション目的、搭載衛星の状況を踏まえ検討する必要がある。

(3)-5 ナノ構造関係の最新の技術動向調査

(3)-5-1 概要

ナノ構造関係の最新の技術動向調査として、カルフォルニア州サンディエゴで行われた国際光学学会（SPIE：OPTICS+Photonics）へ参加した。これを通して宇宙適用の光学系に関連した NANO 関連適用技術、宇宙光学センサ技術、宇宙適用応用事例に関する最新状況を調査した。

学会は、Optics+Photonic であるが、NanoScience+Engineering, Solar Energy+Application, Photonic Devices+Applications, Optical Engineering+Application の4つの分科会から構成され、それぞれの分科会が基調講演と10～60のカンファレンスを持っている。さらに各カンファレンス毎に10～50件ほどの論文発表が行われた。

(3)-5-2 論文発表状況（聴講した発表は、約60件）

●ナノ技術：ナノ加工については、太陽電池を高製造効率で製作することを目的としたボトムアップ方式や、太陽電池の酸化亜鉛コーティングをインクジェット技術により広面積に対して行う方式などが報告された。また、ファイバ製造技術を応用したナノワイヤ製作技術の紹介や、光部品を全面的に取り入れた光PCの試作や実現課題なども報告された。実際の適用用途を念頭に置いての研究が進んでいるとの印象を受けた。

●プラズモニクス技術：金属 Nano 構造と光学分野を融合したプラズモニクス技術について、金属表面に局在化するプラズモンの特性は、表面に形成したナノ構造形状に依存してさまざまな特徴を示すこと等が多数報告された。その他、シミュレーションと実験的検証結果との比較報告や理論発表などの多くのセッションが開催され、急速な進展が期待される技術と感じとれた。

●宇宙分野へのナノ構造の適用技術：宇宙用高度計測用や追尾用レーザー発振装置の仕様や仕様諸元の発表があり、小型軽量化あるいは省電力化にナノ技術の適用が行われていることが紹介された。また、地球温暖化の解決に向け、地球から宇宙への熱放射が可能である $7.9\sim 13\mu\text{m}$ に注目した放射特性の良いフィルム材研究への取り組みなども紹介があった。まだアイデアレベルの報告であったが、今後の研究進展が注目される。

(3)-5-3 その他

今回の学会は発表も展示もすべて撮影/録音が厳禁であった。また、論文集は、

学会終了後 3 ヶ月程度で郵送された。(関係分野の論文が入った CD-ROM はすべて購入した。)

(3)-5-4 発表論文(宇宙ナノ・ナノ構造・ナノ構造プロセス関連の主要発表論文のみ)

(3)-5-4-1 Nano engineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices

a. 7402-3: Novel fabrication and optoelectronic property of semiconductor filaments by optical-fiber thermal

光ファイバでの熱延引製造技術を応用した、セレンウム半導体繊維のナノワイヤ製造工程の発表。これにより、電気・光学両方の機能を併せ持つファイバが出来上がっている。医療関係のファイバなどの高機能化に寄与可能である。

b. 7402-5: Fabrication and engineering of dimensionally constrained functional oxide nanopatterns

光 CIGS (Copper Indium Gallium Selenide)を使って、精密な制御でナノ構造をボトムアップ生成した結果、非集光型太陽電池としては最高効率となる 24% (セル状態で 14%, 1x0.66cm) を実現した。この方法で大量生産に移行しようという取り組みであり、発表者は米国オースティンの HelioVolt 社 (ベンチャー企業、従業員 100 名)。ボトムアップ形成時の複雑な製造工程での温度コントロールがキーポイント。製品化まであとわずかであり、現在 30x30cm まで出来、120x60cm に取り組んでいる。

c. 7402-6: Ultraviolet photoresponses of ZnO-based polycrystalline thin film by inkjet printings

太陽電池などのコーティングとして、広域に塗布することを念頭においたインクジェットプリント技術でガラス上に塗布する ZnO フィルムの特性についての考察。アルミニウムを含浸させると室温で明らかな劣化を起し、また、紫外線によるフィルム厚の減少により、導電性が劣化する。発表は Sweden Royal Institute of Technology。

(3)-5-4-2 Nanostructured Thin Films

a. 7404-10: Novel low-refractive-index materials and their applications

光の反射はフィルム表面の分子と入射角度に依存することを利用し、フィルム上に斜めに成長させた分子を、角度を変えて幾層にも形成させることにより、

これまでになかったフィルム材を開発中。LED,反射板、吸収板、フィルタ、センサなど多方面に及ぶ用途が考えられる。他の聴講者の関心も非常に高く、大きさの制約、湿度の影響などの課題提起的な質問が多く出された。

b. 7404-19: Angular selectivity ; impact on optimized coating for night sky radiative cooling

地球温暖化、エネルギー問題、ヒートアイランド現象などの観点から、熱の入射を抑え、放出を効果的に行う素材についての取り組み。宇宙の窓の $7.9\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$ に注目した放射特性の良いフィルムの研究報告。宇宙にも関連した興味ある取り組みであるが、まだ具体的な糸口は見えていない模様。引き続き注目してゆくべき研究の一つである。報告は University of Technology, Sydney。

(3)-5-4-3 Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments

a. 7467-1: Topographic mapping from space

NASA Goddard Space Flight Center からの報告。ナノ技術の宇宙への適用はレーザーの小型・高性能化に寄与している。過去に衛星搭載した高度計の仕様や特性、及びそれらの性能向上推移などが示された。また、今計画されている高度計に関する、システムあるいはミッション側からの仕様要求が紹介された。

b. 7467-2: Development of a low SWAP(Space,Weight, and Power) laser transmitter

レーザー発振機の小型軽量省電力化に関する取り組みとして、排熱をいかに効率よく行うかが鍵であるという観点からの取り組み。レーザーチップのトッププレートに直接冷却するという、斬新的なアイデアを取り上げ成果を出した。NASA の SPIR プログラムの成功に貢献した。

(3)-5-4-4 Plasmonics : Metallic Nanostructures and their Optical Properties

a. 7394-7: Photonic metamaterials; three-dimensional structures and loss compensation

半導体フィルム上に、らせん形状の3次元ナノ構造を形成し、さらにその周波数特性などを計測した報告。右巻きらせんと左巻きらせんでは特性が異なり、さらにはその組み合わせによって特徴ある特性が生まれる。ナノ構造を作ってみて特性を考察するというものである。

b. 7394-38: Optical spectroscopy of tunneling electrons and conductive molecules in plasmonic cavities

電子がトンネル効果でプラズモニック空隙を移動するとき、その空隙の大きさによって発生する光のスペクトルが変化する。あらかじめそこに存在する分子の正体が分かっている場合には、空隙の特定ができる。さらにはこの考えが他のプラズモニック構造の分析にも役立つ。

(3)-6 まとめ

短波長領域におけるシミュレーションと実測の不一致の問題を新しく導入した FDTD 法によるシミュレーションで解決するとともに、精度とシミュレーション時間を考慮して、短波長側では FDTD 法を、長波長側では RCWA 法を用いる効率的な設計手法を確立した。アルミ陽極酸化に関し、シュウ酸を電解液に用い陽極酸化した後、リン酸で開口径拡大を行うことで、目標とする垂直な 100nm レベルのナノ開口が形成できる技術を確立し、アルミ陽極酸化膜が期待通りエッチングマスクとして使用できることを確認した。顕微 FTIR 装置フィルタの透過特性の微小領域の透過特性をマッピング、および画素サイズ 25 μm の 640 \times 480 画素の非冷却赤外線イメージセンサを用いた評価システムにより平均透過と面内分布の評価を行い、実用上十分な均一性を有していることを確認した。また、赤外光学センサを衛星に搭載するための適用性評価指標を検討し、試験レベルを設定するとともに、国内外の最新の技術動向調査結果をまとめ、その結果をデータベースに登録した。

参考文献

- 1) M. G. Moharam and T. K. Gaylord, "Rigorous coupled-wave analysis of metallic surface-relief gratings," *J. Opt. Soc. Am. A* **3**, pp.1780-1787 (1986).
- 2) M. Jiang, T. Tamir, and S. Zhang, "Modal theory of diffraction by multilayered gratings containing dielectric and metallic components," *J. Opt. Soc. Am. A* **18**, pp.807-820 (2001).
- 3) 宇野亨 「FDTD 法による電磁界およびアンテナ解析」、コロナ社、1998
- 4) 橋本修 「実践 FDTD 時間領域差分法」、森北出版、2006
- 5) 阿相英孝、小野幸子 “スパッターアルミニウムのアノード酸化を利用したシリコンナノ構造体の作製” *機能材料* 2007 年 7 月号 Vol.27 No.7 30-36
- 6) Hideki Masuda, Masato Yotsuya, Mari Asano, Kazuyuki Nishio, Masashi Nakao, Atsushi Yokoo, and Toshiaki Tamamura, "Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina", *Appl. phys. Lett.* **78**, 826 (2001).
- 7) Y. Kanamoria, K. Hane, H. Sai and H. Yugami, "100 nm period silicon antireflection structures fabricated using a porous alumina membrane mask", *Appl. phys. Lett.* **78**, 142 (2001).
- 8) Y.C. Sui, B.Z. Cuic, L. Mart'inez, R. Perez, D.J. Sellmyer, "Pore structure, barrier layer topography and matrix alumina structure of porous anodic alumina film", *Thin Solid Films* **406**, 64 (2002).
- 9) Hidetaka Asoh, Mamoru Matsuo, Megumi Yoshihama, and Sachiko Ono, "Transfer of nanoporous pattern of anodic porous alumina into Si substrate", *Appl. phys. Lett.* **83**, 4408 (2003).
- 10) N. W. Liu, A. Datta, C. Y. Liu, and Y. L. Wang, "High-speed focused-ion-beam patterning for guiding the growth of anodic alumina nanochannel arrays", *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1281, (2003).
- 11) Hidetaka Asoh, Akihiko Oide, Sachiko Ono, "Fabrication of self-ordered nanohole arrays on Si by localized anodization and subsequent chemical etching", *Applied Surface Science* **252**, 1668 (2005).
- 12) Woo Lee, Roland Scholz, and Ulrich Gösele, "A Continuous Process for Structurally Well-Defined Al₂O₃ Nanotubes Based on Pulse Anodization of Aluminum", *Nano Lett.* **8**, 2155 (2008).
- 13) Joshua T. Smith, Qingling Hang, Aaron D. Franklin, David B. Janes, and Timothy D. Sands, "Highly ordered diamond and hybrid triangle-diamond patterns in porous anodic alumina", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 113101 (2007).

- alumina thin films” Appl.Phys. Lett. **93**, 043108 (2008).
- 14) R.LANCASTER et al.:” Combined Infrared Stereo and Laser Ranging Cloud Measurements from Shuttle Mission STS-85”, J.of Atmos.and Ocean.Tech.Vol.20,67-78,Jan.,2003
 - 15) G.CORLAY:”THE INFRARED IMAGING RADIOMETER FOR PICASSO-CENA”, IIR_ICSO00_S2-06
 - 16) H.Marraco :”NIRST, a satellite based IR instrument for fire and sea surface temperature measurement”, Proc.of SPIE Vol.6213, 24 May 2006
 - 17) F.Châteauneuf:"Test campaign results for the engineering model of the SAC-D/NIRST radiometer" *Proceedings of the 7th International Conference on Space Optics- ICSO 2008*,Toulouse, France
 - 18) Timothy Pope et al:”Space qualification of a 512x3 pixel uncooled microbolometer FPA”, Proc.of SPIE, 7298-079, April,2009
 - 19) EarthCare Mission Requirement Document, EC-RS-ESA-SY-012, 2 November 2006
 - 20) Hans-Peter Roser:”The Micro-Satellite *FlyingLaptop*” Doc.No.FLP-Brochures-00000-001
 - 21) H.Katayama:”Development of the Compact InfraRed Camera (CIRC) for wildfire detection”, Proc.of SPIE, 7458-06, April,2009
 - 22) H.Katayama:”Design and concept of the compact infrared camera (CIRC)with uncooled infrared detector” 26th International Symposium on Space Technology and Science,2008-n-30p, 6/2-6,2008
 - 23) T.D. Pope et al:”512x3 PIXEL UNCOOLED FPA FOR THERMAL INFRARED PUSHBROOM IMAGING”, IAC-04-IAF-B.3.08
 - 24)M.Pagnutti:”Next Generation Thermal Imaging Satellite Systems and their Cal/Val Requirement”, JACIE09
 - 25) ULIS カタログ(講習会資料 2009/7)

V-5 ③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

③ マイクロ・ナノ構造大面積・連続製造プロセス技術の開発

環境・エネルギー、健康・医療分野では、メーター級大面積エネルギーハーベスティングデバイスの大幅な低コスト化とともに、マイクロ・ナノ構造搭載による高機能化が期待されている。また、ウェアラブル発電、安全・安心ジャケット、シート型健康管理デバイス等の3次元自由曲面に装着可能な新形態のフレキシブルシートデバイスの実現が望まれている。

本開発項目では、上記メーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のために、マイクロ・ナノ構造を有する高品位機能膜をメーター級の基板に真空プロセス装置を用いずに形成する製造技術を開発する（非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発）。また、メーター級のフレキシブルシートデバイスを基板の大面積化を伴うことなく実現する、製織技術などを活用した新たな製造技術を開発する（繊維状基材連続微細加工・集積化プロセス技術の開発）。

(1) 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の開発

局所雰囲気制御下でのプラズマ制御技術、ナノ材料塗布技術、自己組織化技術などを活用した、非真空薄膜堆積プロセスにより、電子デバイスに適用可能なマイクロ・ナノ構造の高品位機能膜を形成するプロセスを開発し、大型基板への展開を図る。

まず、プラズマ制御技術では、高品位ナノ機能膜を実現するためのプラズマ制御因子を、大気圧プラズマ装置による実験とシミュレーションによる解析の両側面から検証していく。ナノ材料塗布技術および自己組織化技術では、大面積均質塗布の実現を目指して、ミストジェット法やエレクトロスプレー法などの開発を行う。最終的な大型基板への展開として、上記の研究開発成果を、これと平行して開発する局所雰囲気制御技術と融合させ、スキャン型成膜装置の試作によって検証する。

上記の開発項目の実施内容にそって、平成21年度は大気圧プラズマ技術について、平成20年度に導入した密閉型大気圧プラズマ方式評価設備を用いて、プラズマ周波数10～200 MHzの範囲における安定放電条件および成膜寄与種の効率的生成条件の解明に取り組んだ。また、大気圧プラズマの放電開始電圧を計算により予測するためのモデル構築に取り組んだ。これらの検討で得られた知見は、噴出し型大気圧プラズマの電極構造設計に反映した。ナノ材料塗布技術に関しては、ミストジェット機能材料塗布実験設備の設計・試作を完了した。本装置による塗布実験を通じて、目標とするパターンニング分解能200 μmを確認した。さらに、機

能膜形成時に必要となる不純物混入量の評価およびその低減に取り組んだ。自己組織化技術に関しては、エレクトロスプレー法を用いて酸化チタンや酸化スズなどのナノ構造を厚さ $1\mu\text{m}$ 以上、膜厚誤差 10%以内で形成できた。また、ナノ構造熱処理装置を導入して、ナノ構造の基板固定化の熱処理温度を低温化する手法とナノ構造の形成制御について検討した。局所雰囲気制御技術に関しては、平成 20 年度から着手している流体の数値解析手法を用いて、新規着想した雰囲気制御構造の具体化を進めた。本結果を基に雰囲気制御評価モデル機を設計し、その製作を完了した。また、局所環境制御された開放型装置を設計するための限界条件に関して、スキャン時のシミュレーションを通して課題抽出を行った。なお、前述した噴出し型大気圧プラズマ成膜装置の機能は、雰囲気制御評価モデル機に付与することで効率的な装置開発・設計を行った。

(1)-1 非真空マイクロ・ナノ構造高品位機能膜形成プロセス

プラズマ制御技術において、高品位ナノ機能膜を実現するためのプラズマ制御因子を、大気圧プラズマ装置による実験とシミュレーションによる解析の両側面から検証していく。本年度は、昨年度に導入した装置を用いて大気圧プラズマの安定放電条件を探索し、大気圧近傍の圧力下でシリコンを成膜できる条件を見出した ((1)-1-1 節)。また、プラズマシミュレーションでは、ヘリウムでの大気圧放電モデルを構築した ((1)-1-2 節)。

(1)-1-1 密閉型大気圧プラズマ方式によるSi成膜技術の開発

シリコン (Si) 成膜を非真空下の噴き出し型装置で実現するために、大気圧プラズマを用いた成膜技術を開発している¹⁾。本年度は、圧力、ガス組成を制御した環境下において放電条件を検討し、プラズマ化学輸送法²⁾を応用した Si 成膜および作製した膜の特性評価を実施した。以下に詳細を述べる。

(1)-1-1-1 放電条件の検討

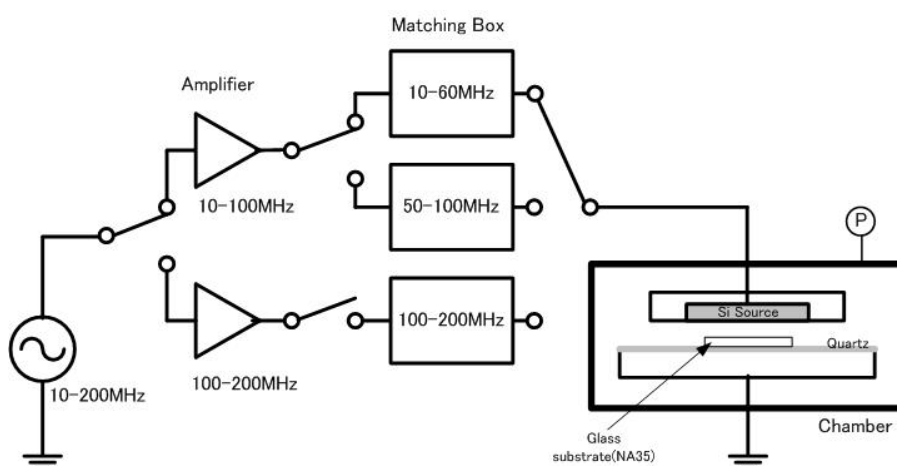
a. 基本検討

導入設備を用いて Si 成膜を行うには、まず放電条件の把握が必要である。昨年度はヘリウム (He) ガスでの放電条件を報告したが¹⁾、プラズマ化学輸送法を用いて成膜するには、反応ガスとなる水素 (H_2) の混合が必須である²⁾。一方、 H_2 ガスは He ガスに比べ電離に必要な励起エネルギーが高いため、放電開始電力 (点火電力) が高くなることが予想される。さらに、数 100 Torr に達する大気圧近傍の圧

力下になると、電子と気体との衝突回数が増加し、電子温度が低下する。電子温度の低下は放電現象の基本となるなだれ電子による衝突電離を減少させる方向へ働き、結果として放電が生じにくい状態を招く。つまり、 H_2 混合 He ガスを用いた大気圧近傍下の放電では、低圧のスパッタリングや CVD に比べ、安定放電が得られる制御範囲が狭くなることが想定される。以上のことから、種々の放電制御パラメータと放電開始電力の相関を実験的に調査した。

図③-(1)-1-1.1 に放電・成膜実験に用いた密閉型大気圧プラズマ評価設備の装置構成を示す。上部電極には固体 Si ソースを設置し、プラズマ励起源となる高周波電源が接続される。下部電極は基板ステージを兼ね電氣的に接地されている。放電させる箇所は上部電極と下部電極の間隙（以下、放電ギャップと称す）である。高周波電源は 10~200 MHz の可変帯域を持ち、信号出力を帯域によって 2 種の増幅器で増幅し、さらに 3 つの帯域に応じたマッチングボックスによりインピーダンス整合する。プラズマ化学輸送法では、固体 Si ソース側を冷却、基板側を加熱し、その温度差で基板側に成膜種を堆積させる。よって、上部電極は水冷機構を、下部電極はヒーター加熱機構を備えている。大気圧放電では、前述したように電子と気体の衝突回数が増加し、気体温度が増加するためアーク放電に移行しやすい。アーク放電は周辺部位の熱的損傷を招くため回避する必要があるため、本装置構成では下部電極上に石英板を設置した誘電体バリア放電方式³⁾を利用した。

上記の装置を用いて実施した放電実験の制御パラメーター一覧を表③-(1)-1-1.1 に示し、以下に実験結果を述べる。

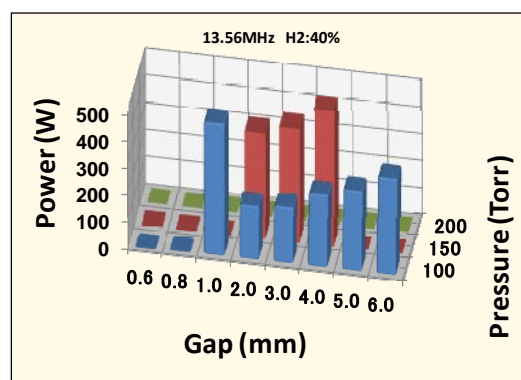


図③-(1)-1-1.1 密閉型大気圧プラズマ評価設備の装置構成

表③-(1)-1-1.1 放電実験の制御パラメータ

| | |
|---------------------|-----------------|
| 高周波電源周波数 | 13.56～200 MHz |
| 高周波電源電力 | 0～500 W |
| 固体 Si ソース（上部電極）のサイズ | φ 75 mm、φ 50 mm |
| 放電ギャップ | 0.6～6 mm |
| 圧力 | 20～700 Torr |
| H ₂ 濃度 | 3.8～100% |

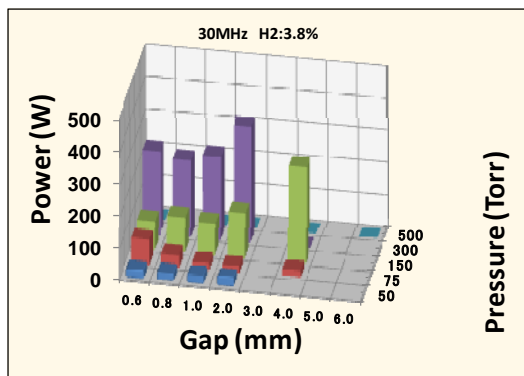
まず、低周波側の励起源として工業用周波数である 13.56 MHz を用いて放電条件を検討した。H₂濃度は 40%、固体 Si ソースはφ 75 mm とした。放電ギャップと圧力をパラメータとした時の放電開始電力を図③-(1)-1-1.2 に示す。棒グラフが 0 W の条件は、電源の最大投入電力 500 W を印加しても放電しなかった場合を意味する。圧力が高いほど放電領域が狭ギャップ側にシフトする傾向があり、200 Torr およびそれ以上の圧力では放電が認められなかった。また、H₂濃度 100%では、圧力範囲 100～200 Torr において放電が認められなかった。以上から、13.56 MHz において大気圧近傍の 700 Torr（0.9 気圧）で放電を実現するには、H₂濃度を 40%以下にすること、あるいは電極での電力密度向上が必要であることがわかった。



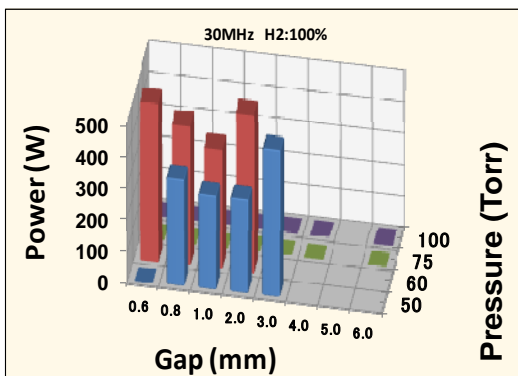
図③-(1)-1-1.2 13.56 MHz における放電ギャップ、圧力と放電開始電力の関係
(H₂濃度 40%、上部電極 φ 75 mm)

上記 13.56 MHz での結果を受け、30 MHz 以上の周波数では、H₂濃度を 3.8%に下げた場合と、100%の場合について比較検討した。本結果を図③-(1)-1-1.3～図③-(1)-1-1.6 に示す。いずれの周波数においても 700 Torr での放電は認められず、周波数、H₂濃度が高くなるほど放電可能圧力が低下する傾向が認められた。また、

150 MHz および 200 MHz については、図③-(1)-1-1.6 に示す 150MHz の条件でかろうじていくつかのデータは得られたが、その他は電極間以外での不要放電が、13.56 MHz では見られなかった条件で発生し、安定な放電状態が得られなかった。

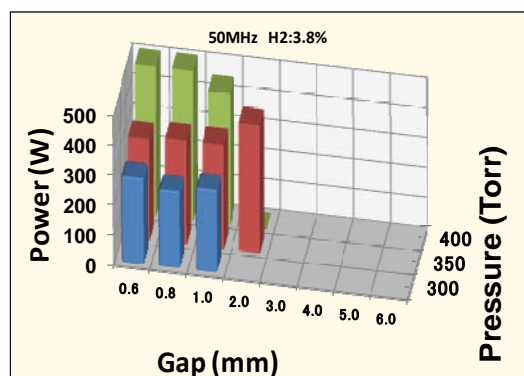


(a) H₂ 濃度 3.8%

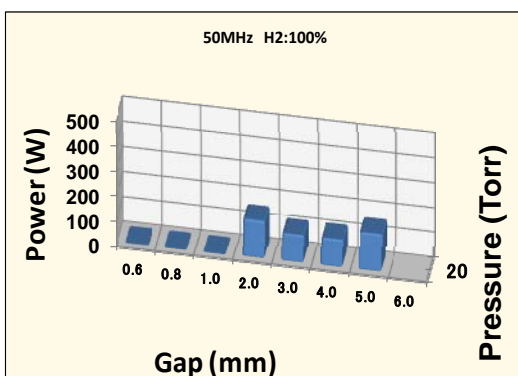


(b) H₂ 濃度 100%

図③-(1)-1-1.3 30 MHz における放電条件検討結果 (上部電極 φ 75 mm)

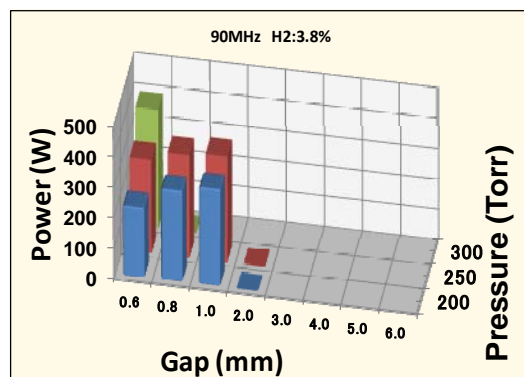


(a) H₂ 濃度 3.8%

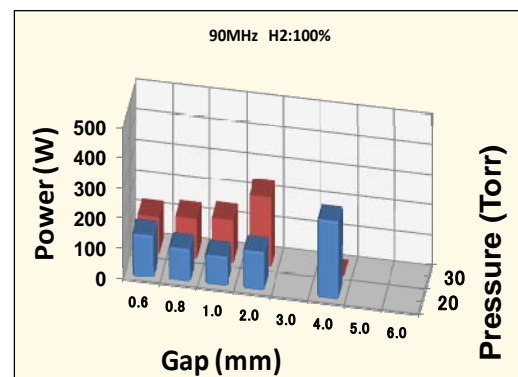


(b) H₂ 濃度 100%

図③-(1)-1-1.4 50 MHz における放電条件検討結果 (上部電極 φ 75 mm)

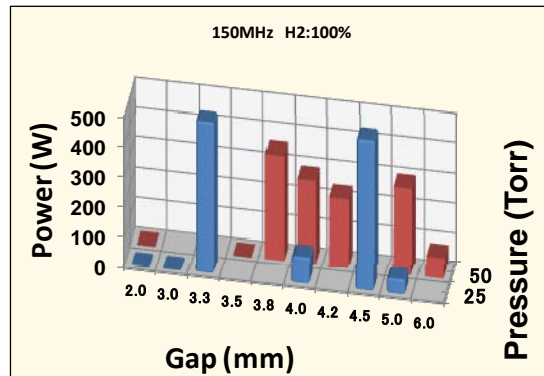


(a) H₂ 濃度 3.8%



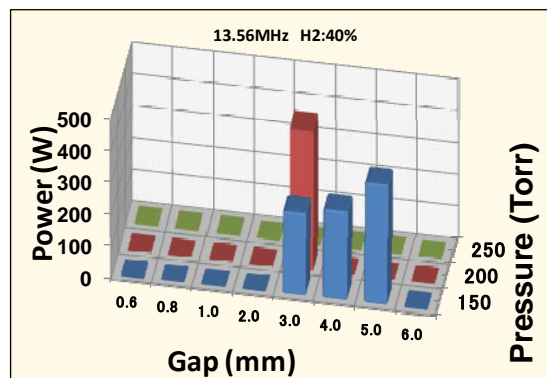
(b) H₂ 濃度 100%

図③-(1)-1-1.5 90 MHz における放電条件検討結果 (上部電極 φ 75 mm)



図③-(1)-1-1.6 150 MHz における放電条件検討結果（上部電極 φ 75 mm）

次に、電極の単位面積当たりの投入電力を高めることを目的に、上部電極（固体 Si ソース）を φ 75 mm から φ 50 mm に小さくした。面積は 44% に小さくなり、固体 Si ソースに印加される電力密度は約 2.2 倍に向上する。本固体 Si ソースを用いて、13.56 MHz、H₂ 濃度 40% で行った放電結果を図③-(1)-1-1.7 に示す。φ 75 mm の場合（図③-(1)-1-1.2）には放電しなかった 200 Torr において放電が確認された。上部電極の面積を小さくすることは一定の効果があることがわかった。

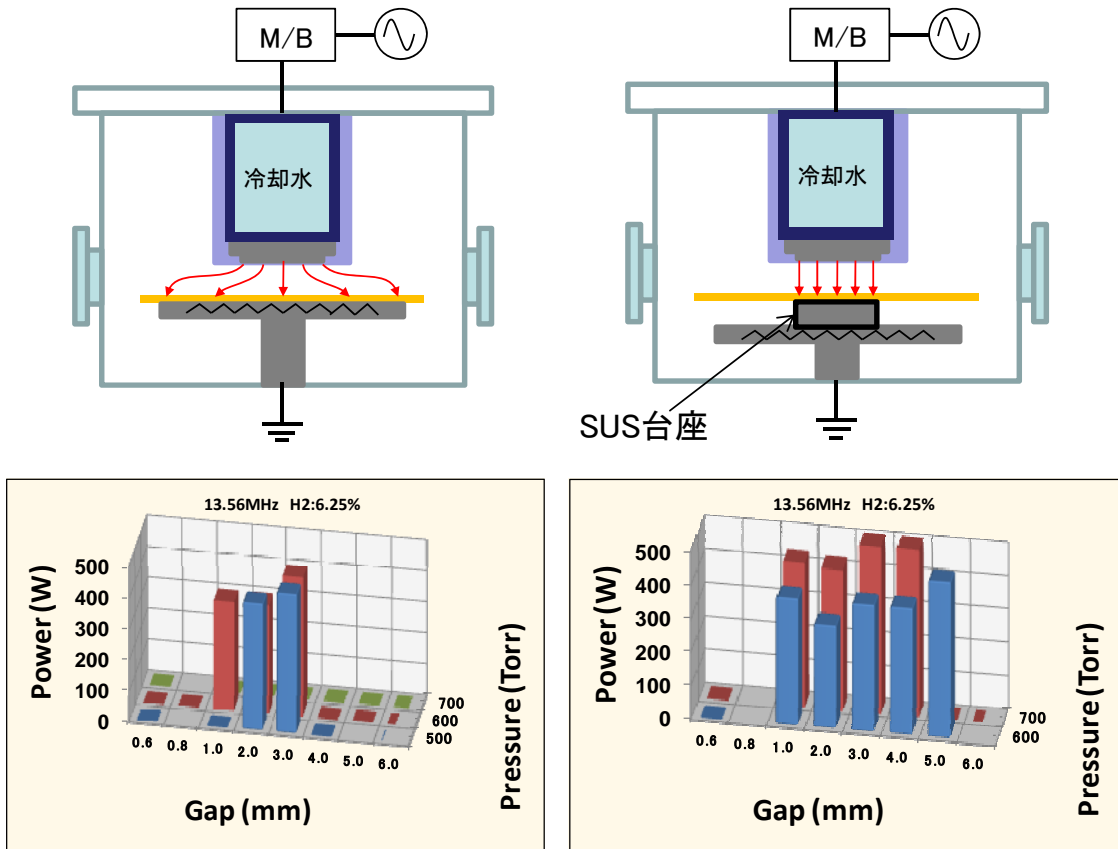


図③-(1)-1-1.7 上部電極 φ 50 mm における放電条件検討結果
(13.56 MHz、H₂ 濃度 40%)

b. 下部電極小径化の効果

電極の単位面積当たりの投入電力を高める手法には、前節で述べた上部電極（固体 Si ソース）の小径化以外に、下部電極の小径化が考えられる。しかし、下部電極は接地されたヒーターステージであり、その面積を変更するためにはヒーターステージ自体を交換する必要がある。そこで、簡便に効果を見るためにヒーターステージ上に SUS 製の治具を用いて見掛け上の面積を縮小し、効果を調べた。そ

の放電結果を図③-(1)-1-1.8 に示す。H₂ 濃度 6.25%においても 700 Torr で放電可能な条件が存在することがわかった。



(a) ヒーターステージのみ

(b) ヒーターステージ+SUS 製治具

図③-(1)-1-1.8 ヒーターステージ小径化による放電範囲拡大を示す結果

(13.56 MHz、H₂ 濃度 6.25%、上部電極 φ 50 mm)

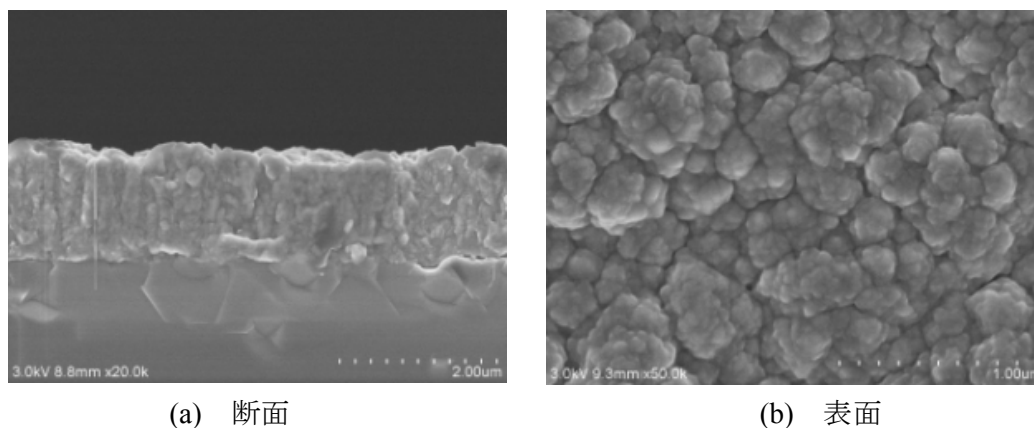
以上の実験から、H₂ 混合 He ガスを大気圧近傍下 (700Torr) で放電させるためには電極、特に下部電極の面積の縮小が効果的であることがわかった。一方、電源の高周波化は大気圧下での放電を困難にする方向に働くことがわかり、電源出力の向上および効率のよい伝送が必須であると言える。これらは装置改造を伴うものであり、今年度は放電範囲が広い 13.56 MHz の励起周波数を用いて 700 Torr での Si 成膜可能性を追求することとした。

(1)-1-1-2 成膜および評価

前節までに述べた放電条件の検討過程では、基板温度を設定しておらず、基板への成膜寄与種の輸送が生じる条件ではなかった。そこで、前節で述べた放電条

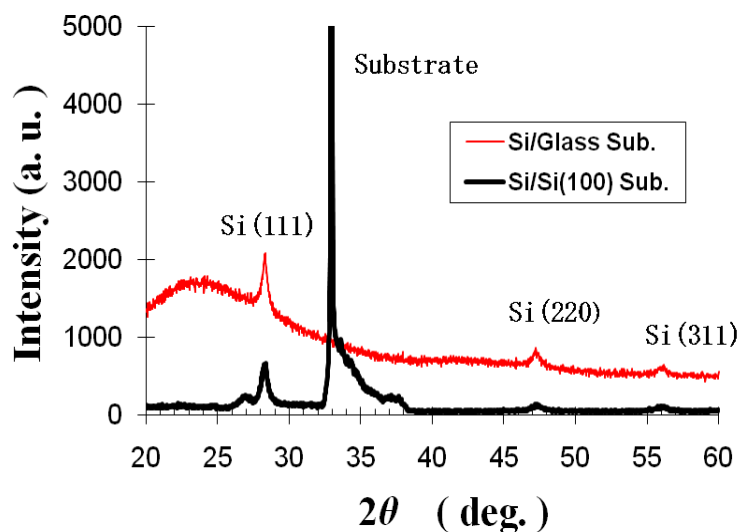
件の中で、基板温度を 300~350°C に設定することにより Si 成膜を試みた。その結果、150 Torr (H₂ 濃度 : 40%) と 700 Torr (H₂ 濃度 : 6.25%) においてプラズマ化学輸送法による成膜を確認できたので、その膜構造を評価した。

H₂ 濃度 40%、圧力 150 Torr、放電ギャップ 4 mm の条件でガラス基板上に 2 時間成膜した試料の表面および断面写真を図③-(1)-1-1.9 に示す。



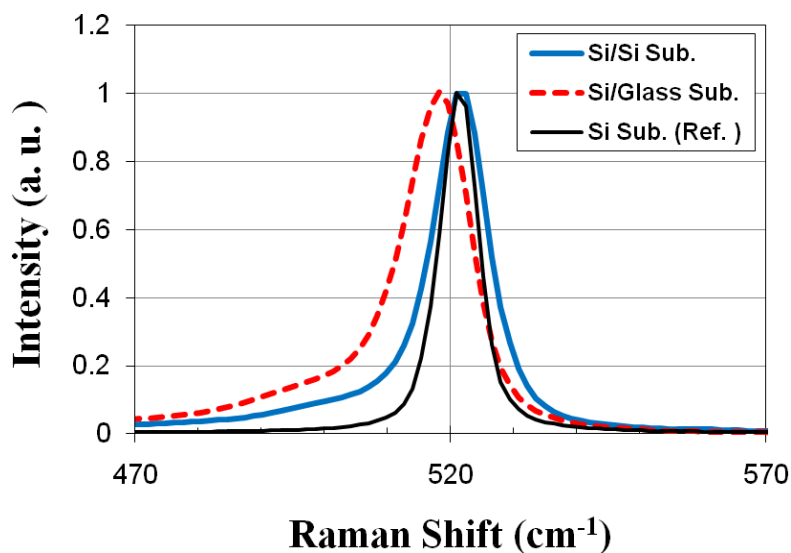
図③-(1)-1-1.9 SEM 観察結果 (150 Torr 成膜)

断面観察の結果から成膜速度は 6.5 nm/min であり、表面写真からサブミクロンのサイズで粒成長していることがわかる。次に X 線粉末回折法 (X-ray Diffraction Technique、XRD (θ -2 θ 法)) を用いて構造解析を行った結果を図③-(1)-1-1.10 に示す。ガラス基板上および Si 基板上に成膜したものについて評価した。どちらの基板上に成膜した Si 膜も同じ面方位が観察され、(111)面配向が強い多結晶膜であることがわかった。

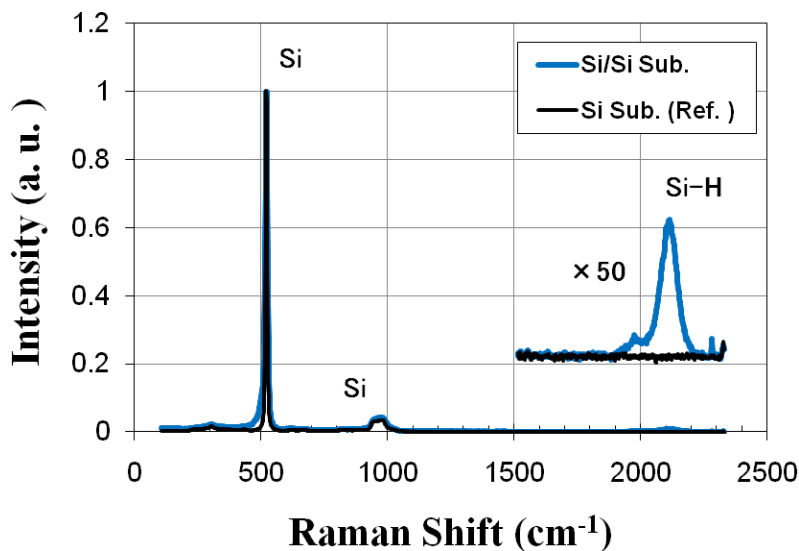


図③-(1)-1-1.10 XRD 測定結果 (150 Torr 成膜)

結晶構造をさらに詳しく調べるため、ラマン分光測定を行った。その評価結果を図③-(1)-1-1.11に示す。光源には、ビーム径 $1\mu\text{m}$ 以下、波長 514.5 nm の Ar+レーザーを用いた。



(a) 低波数側



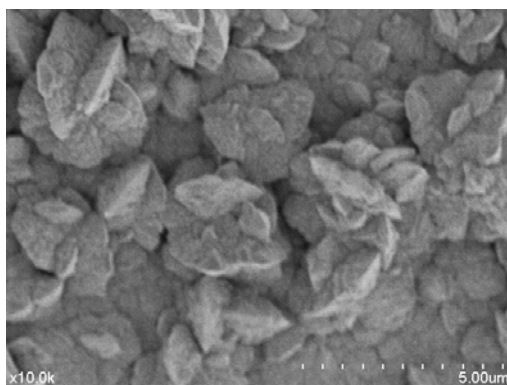
b) 全波数域

図③-(1)-1-1.11 ラマン分光測定結果

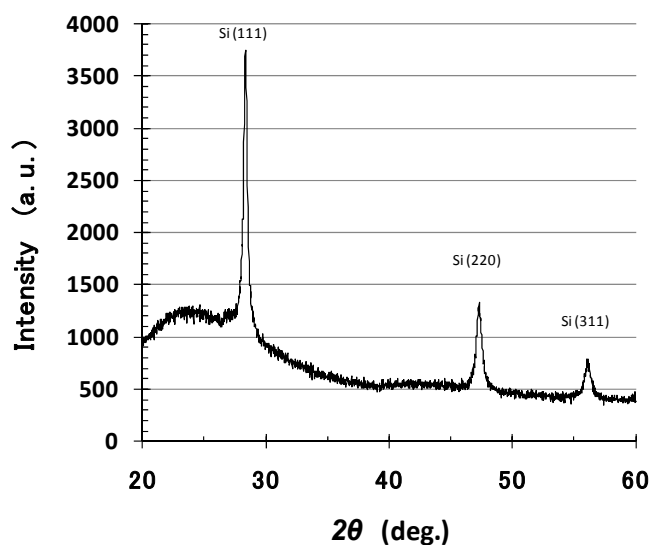
これから、結晶 Si に起因する 520 cm^{-1} のピークが見られるが、アモルファス Si で現れる 480 cm^{-1} にはピークは見られない。また 520 cm^{-1} の半値幅は、単結晶基板

より大きいことから、Si 基板上の膜は多結晶であると言える。一方、図③-(1)-1-1.11(b)では、Si-H 結合に同定される 2000 cm^{-1} 、 2100 cm^{-1} ピークが現れており、多結晶を主相とするが Si-H 結合も存在すると言える。また、ガラス基板上の Si 膜では 520 cm^{-1} ピークが低波数側にシフトし、かつその半値幅が大きくなっている。従って、ガラス基板上の膜は、Si 基板上の膜に比して結晶子サイズは小さいと考えられる⁴⁾。以上の評価から、Si 基板およびガラス基板に本手法を用いて成膜した Si は、共に多結晶構造を主とする膜であると言える。また、今回の条件で Si 基板に成膜した Si 膜の残留応力は、成膜前後の反り測定から 300 MPa 程度（圧縮応力）であることがわかった⁵⁾。

次に、 700 Torr でガラス基板に成膜した膜評価結果を示す。この条件で成膜した膜の表面モフォロジー（図③-(1)-1-12）は、 150 Torr の場合と異なり角状の結晶粒が見られる。図③-(1)-1-1.13 に示す XRD の結果から 150 Torr の場合と同様に多結晶膜であることがわかった。



図③-(1)-1-12 表面 SEM 観察結果（ 700 Torr 成膜）

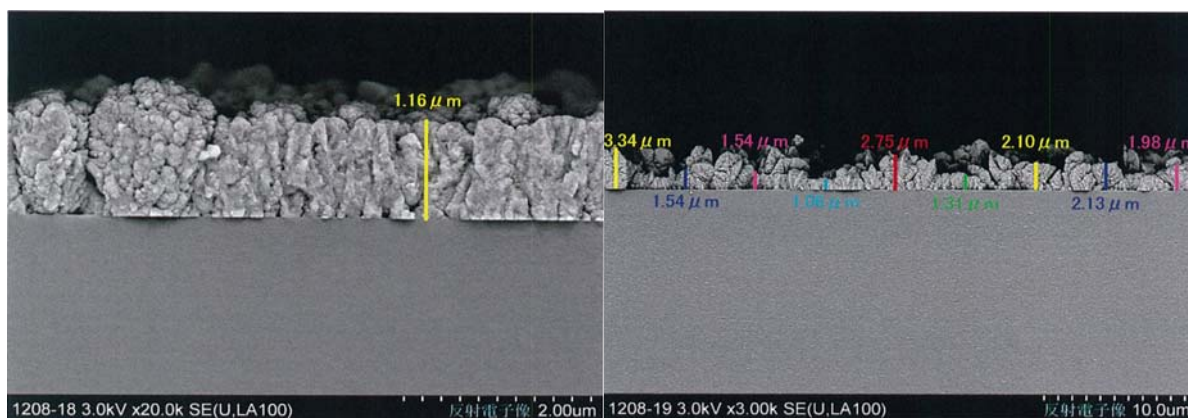


図③-(1)-1-1.13 XRD 測定結果（ 700 Torr 成膜）

以上に述べた2種類の条件(150 Torr、700 Torr)で作製した膜について、ホール効果測定により電気特性を評価した。測定したホール係数 R_H からキャリア濃度は $n=1/(R_H/q)$ 、移動度は $\mu=|R_H|/\rho$ として算出される。ここで、 q は電荷素量で 1.6×10^{-19} C、 ρ は測定した比抵抗である。ホール係数算出に必要な膜厚は面内9か所の平均値を用いた。主な成膜条件とその結果を表③-(1)-1-1.2に示す。本結果から、150 Torrで作製した膜の方が、比抵抗が低く、キャリア濃度が高いにも関わらず高移動度であって膜質が良いと考えられる。この原因を調べるためSEMによる断面観察を行った。その結果を図③-(1)-1-1.14に示す。条件1(150 Torr)の膜に比べ、条件2(700 Torr)では膜厚分布、粒界ともに大きいことがわかる。この粒界における抵抗が移動度に影響していると考えられ、今後、成膜条件の適正化を行う予定である。

表③-(1)-1-1.2 電気特性評価結果

| | 条件1 | 条件2 |
|------------------------------------|----------|----------|
| 成膜圧力(Torr) | 150 | 700 |
| 水素濃度(%) | 40 | 6.25 |
| ヒーター温度(°C) | 300 | 350 |
| 膜厚(μ m) | 1.16 | 1.97 |
| 比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) | 1.92E+00 | 5.02E+02 |
| キャリアタイプ | N | N |
| キャリア濃度(cm^{-3}) | 1.35E+18 | 1.41E+17 |
| キャリア移動度(cm^2/Vs) | 2.41E+00 | 9.01E-02 |



150 Torr 成膜

(b) 700 Torr 成膜

図③-(1)-1-1.14 断面SEM観察結果

(1)-1-1-3 まとめ

大気圧近傍のプラズマでは、高周波化、 H_2 高濃度化に伴い放電ウィンドウが狭くなることが判明した。本知見を基に放電ウィンドウが広い 13.56 MHz を採用し、大気圧近傍で Si 成膜可能な条件探索に取り組んだ。プラズマ生成時の電力高密度化を狙い、固体 Si ソースに対向する下部電極を擬似的に小型化する改良を実施した。その結果、700Torr (0.9 気圧) での放電及び Si 成膜が可能となった。

150 Torr、700 Torr で成膜した Si 膜特性を評価し比較を行った。XRD およびラマン分光の結果から共に多結晶膜であり、ホール効果測定により 150 Torr 成膜で $2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、700 Torr 成膜では $0.09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度であることが判った。今後は、700 Torr 成膜の膜質向上に向け、下部電極の小型化、電源の高出力化、電力伝送経路の低損失化に取り組む予定である。

(1)-1-2 大気圧プラズマシミュレーションモデルの構築

(1)-1-2-1 はじめに

大気圧プラズマの安定放電条件を明らかにすることを目的に、大気圧プラズマ解析シミュレーションを実施した。今年度は、プラズマ解析シミュレータ FabMeister-PB⁸⁾に誘電体材料および誘電体表面の電荷蓄積モデルを追加し、大気圧プラズマ解析において荷電粒子のトラップとなる誘電体材料を含む解析を実施した。また、今年度は He-H の混合ガス系では反応が複雑であるため、解析は非常に困難であると判断し、He100%の系において放電開始電圧とギャップの関係を求めることにした。

大気圧プラズマシミュレーションに関しては、RF 周波数が 1MHz 以下のシミュレーションを実施している文献^{6),7)}は複数ある。これらの文献における大気圧プラズマシミュレーションでは、誘電体表面において、拡散項、電場によるドリフト項による電荷蓄積、およびイオン衝突による二次電子放出が考慮されている。今回のシミュレーションでは、電場によるドリフト項による電荷蓄積を考慮して解析を実施した。

(1)-1-2-2 プログラムの改良

a. 誘電体モデルの追加

ポアソン方程式で誘電体を考慮し、計算格子単位で比誘電率を設定できるようにする。

$$-\nabla \cdot (\epsilon_r \epsilon_0 \nabla \phi) = e \left(\sum n_{ion} Z_{ion} - n_e \right) \quad (3-1)$$

ここで、 ϕ : 電位、 ϵ_0 : 真空の誘電率、 ϵ_r : 比誘電率、 n : 電子/イオン密度である。

b. 誘電体表面電荷モデルの追加

表面電荷 Q は、

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = e \left(\sum_i J_i^{(p)}(t) - J_e(t) - \sum_j J_j^{(n)}(t) \right) \quad (3-2)$$

を満足する。ここで、 e は素電荷であり、 \sum_i と \sum_j は全ての正イオンと負イオンに亘る和を表す。また、 $J_e(t)$ 、 $J_i^{(p)}(t)$ 、 $J_j^{(n)}(t)$ は、それぞれ、電子、正イオン、負イオンのフラックスに関係しており、

$$J_e(t) = \begin{cases} -n_e(t) \mu_e \vec{E}(t) \cdot \hat{n} & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} < 0 \\ 0 & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} > 0 \end{cases} \quad (3-3)$$

$$J_i^{(p)}(t) = \begin{cases} n_i^{(p)}(t) \mu_i \vec{E}(t) \cdot \hat{n} & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} > 0 \\ 0 & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} < 0 \end{cases} \quad (3-4)$$

$$J_j^{(n)}(t) = \begin{cases} -n_j^{(n)}(t) \mu_j \vec{E}(t) \cdot \hat{n} & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} < 0 \\ 0 & \text{for } \vec{E}(t) \cdot \hat{n} > 0 \end{cases} \quad (3-5)$$

である。但し、 $n_e(t)$ 、 $n_i^{(p)}(t)$ 、 $n_j^{(n)}(t)$ 、 μ_e 、 μ_i 、 μ_j は、それぞれ、電子、正イオン i 、負イオン j の時刻 t での密度と移動度である。また、電子移動度は電子温度の関数である。また、 \hat{n} は界面における誘電体側への単位法線ベクトルである。

表面電荷の時間発展の離散化として、クランクニコルソン法⁹⁾を用いる。ここで、 c はニコルソン係数である。従って、解くべき方程式は、

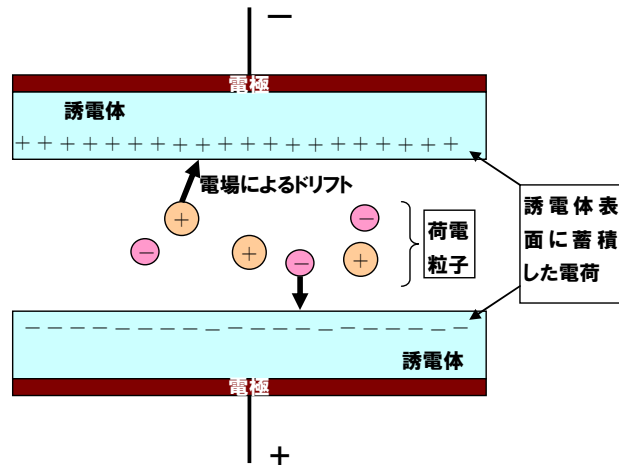
$$\frac{Q(t + \Delta t)}{\Delta t} - (1 - c) \frac{\partial Q(t + \Delta t)}{\partial t} = S_Q(t) \quad (3-6)$$

と書くことができる。ここで、

$$S_Q(t) = \frac{Q(t)}{\Delta t} + c \frac{\partial Q(t)}{\partial t} \quad (3-7)$$

である。

誘電体モデルのイメージを図③-(1)-1-2.1に示す。誘電体表面に荷電粒子が、ドリフトにより入射すると、誘電体表面に電荷が蓄積する。表面電荷を考慮してポアソン方程式を解きポテンシャルを求める。



図③-(1)-1-2.1 誘電体モデルのイメージ

c. その他の機能改良

解析結果を安定的に得るため、その他の機能改良として、次の機能を追加した。

- ✓ 計算開始粒子密度分布の設定機能
 - ただし、本報告で示した解析では、全て計算開始粒子密度分布は一様分布とした。
- ✓ 時間刻みの自動分割機能
 - 計算が収束しない場合、時間刻みを自動分割する機能を設けた。しかし、同時に時間刻みを元に戻す機能が必要であることが分かり、その判定機能は今後の課題となった。
- ✓ リスタート計算機能
 - 1 ケース 70 時間程度の計算時間 (CPU : AMD Opteron 2 GHz, Memory: DDR PC3200 8GB) を要するため、リスタート機能の利用価値は大きいと思われる。

(1)-1-2-3 追加機能の検証計算

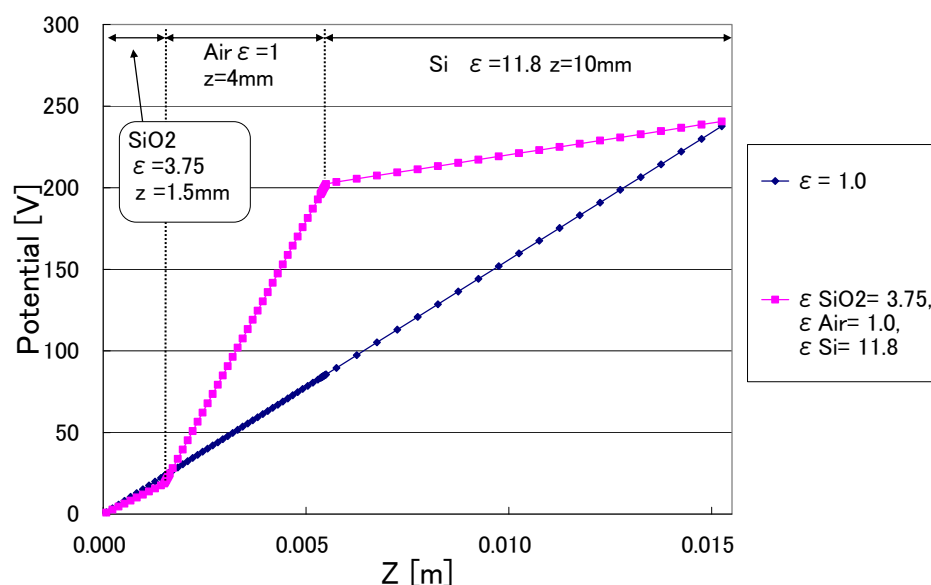
誘電体モデルがプログラム上正しく組み込まれていることを確認するため、荷電粒子の分布がない場合のポテンシャル変化を図③-(1)-1-2.2に示す。荷電粒子の分布を考慮していないため、境界面と垂直方向に電束密度の連続性、

$\epsilon_{SiO_2} E_1 = \epsilon_{Air} E_2 = \epsilon_{Si} E_3$ 、が成り立ち、ポテンシャルの勾配（電場）は比誘電率に反比例することが確認できれば良いことになる。

表③-(1)-1-2.1に示すように、電場と比誘電率を掛け合わせたものは（計算誤差、評価誤差の範囲）で一致している。このことから、電束密度の連続性が保たれており、誘電体の影響がポテンシャルに適切に反映されていることが確認できる。ここで、1ステップは、RF周期 13.56MHzを 20 分割した 3.6873×10^{-9} 秒である。

表③-(1)-1-2.1 電場と比誘電率の対応関係

| 材料名 | 厚さ[m] | 比誘電率 | ポテンシャル変化[V] | 電場[V/m] | 電場×比誘電率 |
|------------------|--------|------|-------------|---------|---------|
| SiO ₂ | 0.0015 | 3.75 | 18.416 | 12277.3 | 46040.0 |
| Air | 0.004 | 1.0 | 184.159 | 46039.8 | 46039.8 |
| Si | 0.01 | 10 | 39.025 | 3902.5 | 46049.5 |



図③-(1)-1-2.2 誘電体を含む系におけるポテンシャル分布

(1)-1-2-4 解析条件

a. 設定条件

設定条件を表③-(1)-1-2.2に示す。気体ガスの種類はHeのみ、圧力を 700Torr、電圧の振幅を 50V～700Vの交流とした。

表③-(1)-1-2.2 設定条件

| 項目 | 設定条件 | 備考 |
|-------------|----------------------------|--|
| 圧力[Torr] | 700 | |
| 最大電圧[V] | 50,100,200,300,420,500,700 | |
| RF 周波数[MHz] | 13.56 | |
| ギャップ[mm] | 0.6,1,2,4,6 | |
| 比誘電率[-] | 石英 : 3.75 | 参考値 : 3.5-4.5 ¹⁰⁾ 、3.75 ¹¹⁾ (1MHz) |
| | シリコン : 11.8 | 参考値 : 11.8 ¹²⁾ -11.9 ¹³⁾ (周波数不明) |
| | アルミナ : 11.9 | (周波数不明) |

b. 反応式及び反応速度定数

シミュレーションにおいて考慮する反応と反応速度定数を表③-(1)-1-2.3に示す。条件は昨年度シミュレーションと同様である。

表③-(1)-1-2.3 反応および反応速度定数

| No. | 反応式 | 反応速度[cm ³ /sec or cm ⁶ /sec] |
|-----|--|---|
| 1 | He + e ⁻ → He ⁺ + e ⁻ + e ⁻ (電子との衝突によるイオン化) | <ul style="list-style-type: none"> ・ (0.692518 ≤ E /p ≤ 1.30416) の場合、 k = 3.0p_{He} exp(-34.0p/ E) [cm³/sec] ・ E /p ≤ 0.692518 の場合、 k = 1.0×10⁻¹⁸[cm³/sec] ・ E /p ≥ 1.30416 の場合、 k = 1.0×10⁻⁸ [cm³/sec] |
| 2 | He + e ⁻ → He* + e ⁻ (電子との衝突による励起) | k = 9.0×10 ⁻¹⁶ [cm ³ /sec]* |
| 3 | He* + He* → He ⁺ + He + e ⁻ (準安定原子同士による電離) | k = 8.7×10 ⁻¹⁰ [cm ³ /sec] |
| 4 | He* + He* → He ²⁺ + e ⁻ (準安定原子同士による電離) | k = 2.03×10 ⁻⁹ [cm ³ /sec] |
| 5 | He* + e ⁻ → He + e ⁻ (電子との衝突による準安定原子の消滅) | k = 2.9×10 ⁻⁹ [cm ³ /sec] |

* 実際にはBoltzmann solverを用いて解くべきである

| No. | 反応式 | 反応速度[cm ³ /sec or cm ⁶ /sec] |
|-----|--|---|
| 6 | He ²⁺ + e ⁻ → He + He (He ²⁺ イオン再結合) | k=9.0×10 ⁻⁹ [cm ³ /sec] |
| 7 | He ⁺ + e ⁻ + e ⁻ → He + e ⁻ | k=8.0×10 ⁻²⁰ (T _g /T _e) ⁴ [cm ⁶ /sec] |
| 8 | He ⁺ + He + He → He ²⁺ + He (He ⁺ イオンと He 原子による衝突) | k=1.5×10 ⁻³¹ [cm ⁶ /sec] |
| 9 | He ^{*+} + He + He → He ²⁺ + He + e ⁻ (準安定原子のイオン化) | k=13.2×10 ⁻³⁴ [cm ³ /sec] |

c. 移動度

移動度は拡散係数からアインシュタインの関係式 ($D=kT/q \cdot \mu$, D : 拡散係数 [cm²/sec], k : ボルツマン定数[J/K], T : 温度[K], q : 電荷[C], μ : 移動度[cm²/Vsec]) を用いて変換する。拡散係数は昨年度と同様とした。各粒子種の拡散係数を表③-(1)-1-2.4に示す。ここで、 T_e は電子温度[eV]、 T_g はガス(雰囲気)温度[eV]である。

表③-(1)-1-2.4 拡散係数

| 粒子種 | 拡散係数[cm ² /sec] |
|------------------------------|----------------------------|
| 電子 (e) | 1140T _e |
| He ⁺ | 13.1T _g |
| He ₂ ⁺ | 19.7T _g |
| He [*] | 0.60 |

d. 計算開始密度

各粒子の計算開始密度及び分布形態を表③-(1)-1-2.5に示す。今回の解析では一様分布とした。ここで、変更条件は、ギャップ 0.6mm-最大電圧 500V、ギャップ 1.0mm-最大電圧 500Vに適用した。

表③-(1)-1-2.5 各粒子種の計算開始密度

| 粒子種 | 基本条件 | 変更条件 | 分布形 |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|------|
| | 密度[m ⁻³] | 密度[m ⁻³] | |
| He | 1.77×10 ²⁴ | 1.77×10 ²⁴ | 一様分布 |
| e ⁻ | 2.0×10 ¹⁷ | 6.0×10 ¹⁷ | 一様分布 |
| He ⁺ | 1.0×10 ¹⁷ | 1.0×10 ¹⁷ | 一様分布 |
| He ₂ ⁺ | 1.0×10 ¹⁷ | 5.0×10 ¹⁷ | 一様分布 |
| He [*] | 1.0×10 ¹⁵ | 1.0×10 ¹⁵ | 一様分布 |

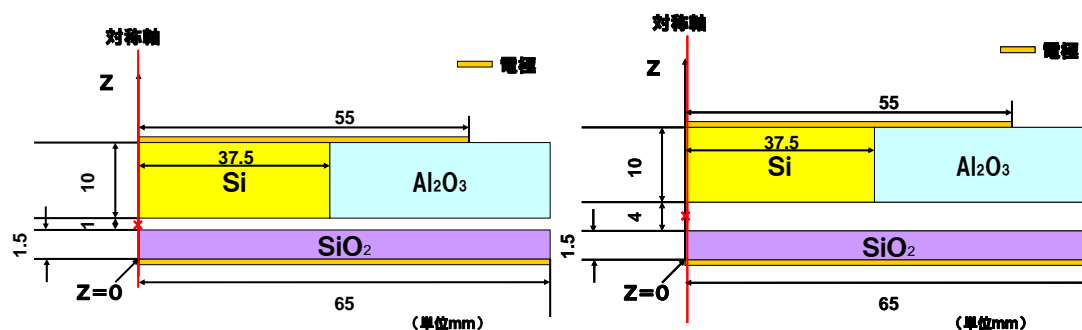
e. 装置条件

表③-(1)-1-2.6 装置条件に示す構造に対して行った解析結果を報告する。また、
 図③-(1)-1-2.3にギャップ 1mm,4mmの構造図を示す。

表③-(1)-1-2.6 装置条件

| No | ギャップ [mm] | 装置半径 [mm] | 上部電極半径 [mm] | 上部誘電体領域 | |
|----|--------------|--------------|----------------|---------|-------------------------------------|
| | | | | Si[mm] | Al ₂ O ₃ [mm] |
| 1 | 0.6 | 65 | 55 | 37.5 | 27.5 |
| 2 | 1 | 65 | 55 | 37.5 | 27.5 |
| 3 | 2 | 65 | 55 | 37.5 | 27.5 |
| 4 | 4 | 65 | 55 | 37.5 | 27.5 |
| 5 | 6 | 65 | 55 | 37.5 | 27.5 |

以降のグラフにおいて、密度分布などの空間分布は対称軸に沿って抽出した。
 時間変化はギャップ中心の一点を観測点とした。



図③-(1)-1-2.3 ギャップ 1mm,4mm の構造

f. 印加電圧の条件

印加電圧の条件と解析結果を表③-(1)-1-2.7に示す。

表③-(1)-1-2.7 印加電圧の条件

| 電圧[V] | ギャップ[mm] | | | | |
|-------|----------|---|---|---|---|
| | 0.6 | 1 | 2 | 4 | 6 |
| 50 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 100 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 200 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 300 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 420 | □ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 500 | ★ | ★ | ○ | ○ | ○ |
| 700 | □ | ○ | ○ | ○ | ○ |

○ : 基本条件で解析したケース

□ : 基本条件から時間刻みを半分に変更したケース

★ : 上記、□条件に加えて、計算開始の粒子密度を表③-(1)-1-2.5のように変更したケース

ここで、基本条件の時間刻み Δt は、RF周期 13.56MHz を 8000 分割し、 $\Delta t=9.218 \times 10^{-12}\text{sec}$ としている。

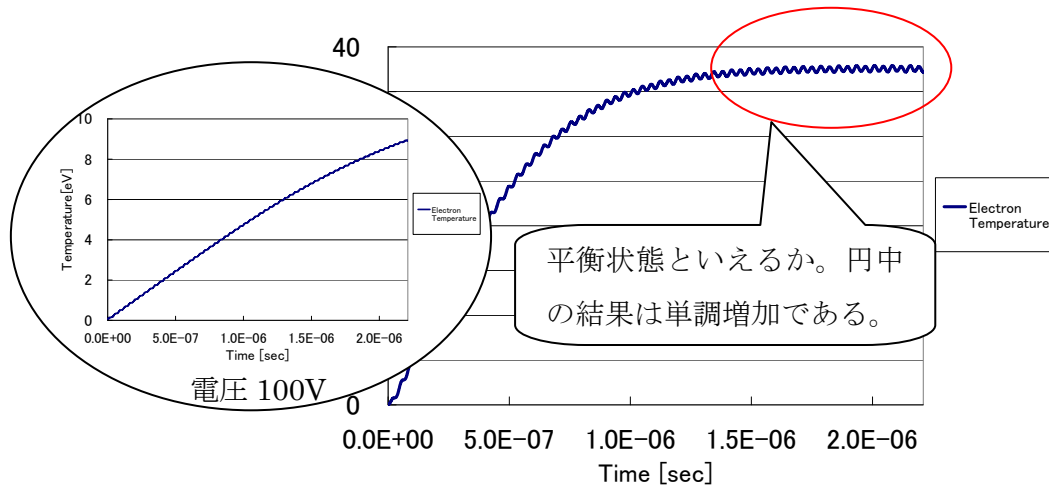
(1)-1-2-5 解析結果

a. 解析結果の評価手法

プラズマ状態とは、電氣的に中性であり、原子・分子は電離して荷電粒子となる。数値解析上は、電氣的な中性を保存して解くため、プラズマ状態であるかの判断として、荷電粒子の生成が確認できること、および平衡状態に達して安定的であることとした。具体的には、解析結果に対して、以下の基準でプラズマ状態であるかを判断し、各ギャップ条件での放電開始電圧を評価した。

✓ 観測点の電子温度の時間変化から平衡状態といえるか

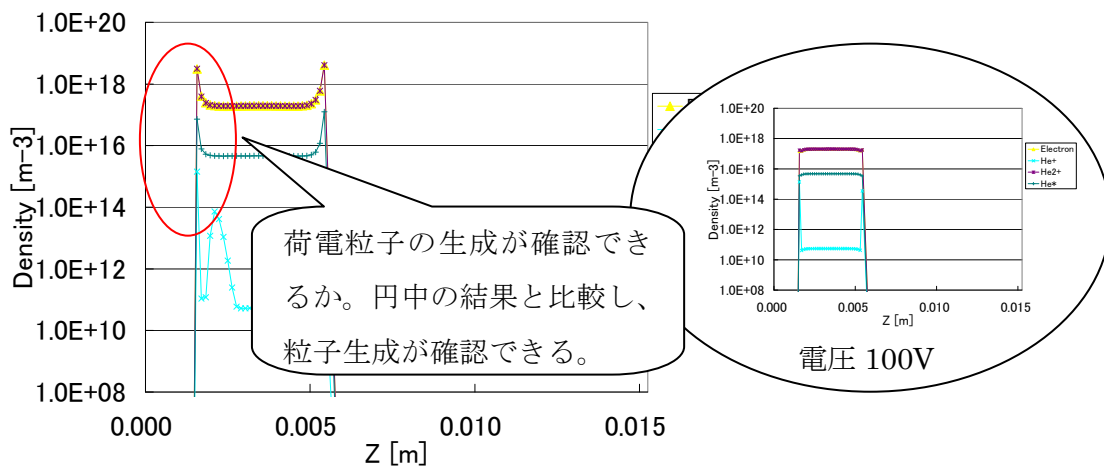
図③-(1)-1-2.4に電子温度が平衡状態になっていると思われる例（ギャップ 4mm、RF電圧 300V）の結果を示す。円中は、ギャップ 4mm、RF電圧 100Vの結果であり、このときの電子温度の変化は平衡状態になっていないと考えられる。



図③-(1)-1-2.4 放電開始電圧の判断材料とする電子温度の平衡状態
(ギャップ 4mm、電圧 300V、円中は電圧 100V のとき)

- ✓ 空間分布、表面電荷の時間変化から電場の集中する電極近傍（ギャップ境界）において荷電粒子生成があるか

図③-(1)-1-2.5にギャップ境界付近に荷電粒子の生成があることが確認できる例（ギャップ 4mm、RF電圧 300V）の結果を示す。円中は、ギャップ 4mm、RF電圧 100Vの結果であり、このときの荷電粒子の生成はないと考えられる。



図③-(1)-1-2.5 放電開始電圧の判断材料とする粒子の空間分布
(ギャップ 4mm、電圧 300V、円中は電圧 100V のとき)

b. 印加電圧とパワーの関係

印加電圧とパワーの関係を表③-(1)-1-2.8にまとめた。ここで、放電開始条件（評価方法は第a節を参照）には、■色をつけて示した。プラズマ解析シミュレータ FabMeister-PBを用いたシミュレーションでは、印加電圧を境界条件として与える。その結果として得られる電流値と与えた電圧からパワーを求めた。境界条件とし

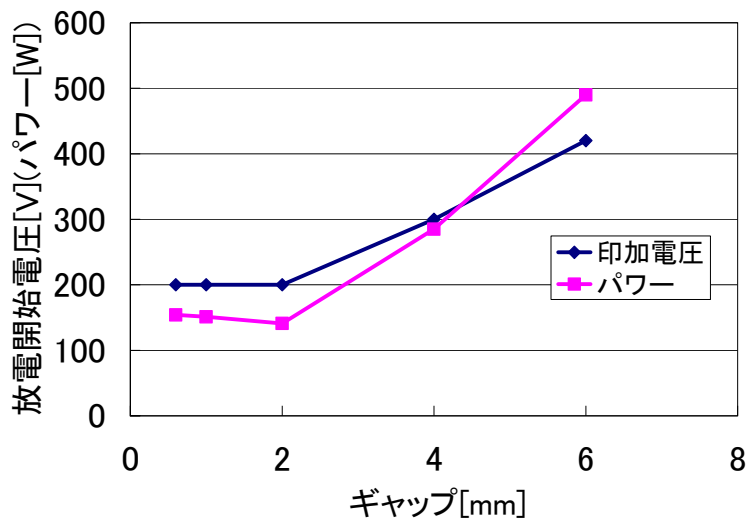
てパワーを与える機能は、現在、FabMeister-PBには用意されていない。

表③-(1)-1-2.8 印加電圧とパワー[W]の関係

| 電圧[V] | ギャップ[mm] | | | | |
|-------|----------|------|------|------|------|
| | 0.6 | 1 | 2 | 4 | 6 |
| 50 | 9 | 9 | 8 | 7 | 6 |
| 100 | 38 | 37 | 35 | 29 | 25 |
| 200 | 154 | 151 | 141 | 125 | 105 |
| 300 | 354 | 346 | 326 | 285 | 243 |
| 420 | 697 | 686 | 674 | 460 | 490 |
| 500 | 991 | 990 | 966 | 895 | 745 |
| 700 | 1951 | 1933 | 1921 | 1829 | 1702 |

(1)-1-2-6 解析結果のまとめ

前節の放電開始電圧の評価手法を用いて、表③-(1)-1-2.7の結果にあてはめて判断した結果を図③-(1)-1-2.6にまとめる。本結果から、ギャップ幅が広がるにしたがって、放電開始電圧、放電開始電力ともに高くなる傾向がわかった。

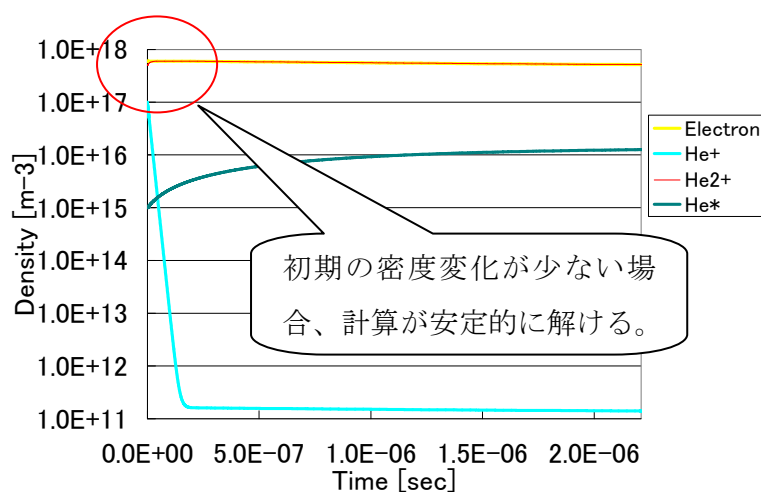


図③-(1)-1-2.6 ギャップと放電開始電圧の関係

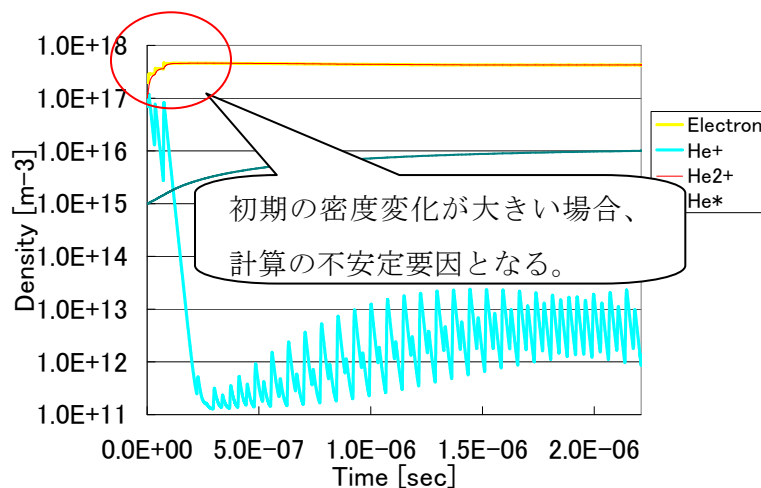
(1)-1-2-7 数値解析手法に関する考察

表③-(1)-1-2.7に示したとおり、ギャップが 0.6、1mmと狭く、高電圧となると基

本条件では4ケースで計算が安定的に解けなかった。計算時間はステップ数にほぼ比例して増大するが、2ケースでは、時間刻みを半分（ステップ数は倍）にして解けるようになった。しかし、それでも収束解が得られない計算ケースの場合、荷電粒子の大部分を占める電子と He_2^+ 粒子の計算開始条件を表③-(1)-1-2.5のように変更すると安定的に解けるようになった。この要因として、図③-(1)-1-2.7に示すとおり、RF電圧が高くなるケースでは、計算初期に電子などの粒子に大きな密度変化があり、計算が安定しないためと考えられる。したがって、できるだけ、平衡状態に近い粒子密度を計算初期値にすることにより計算が安定的に解けることになった。



ギャップ 1mm、電圧 500V



ギャップ 1mm 電圧 700V

図③-(1)-1-2.7 ギャップ 1 mm 電圧 500V、700V の電子、 He_2^+ 密度の時間変化

(1)-1-2-8 今後について

今年度は、He100%の系で放電開始電圧の評価が可能であることを示すことができた。また、計算の安定性に関する解析上の知見を得ることができた。反応式の詳細な検討が必要となるが、同様な手法でHe-Hの混合での解析は可能であると考ええる。

また、実際には電離してはじめて生成する荷電粒子を計算開始の初期値として設定している。反応のトリガーとなる少量の荷電粒子はあらかじめ注入しておく必要があるが、計算開始の初期値を実際と同じHe100%とし、計算が安定的に解けかつ現実的な時間で結果を得ることができれば、大気圧プラズマシミュレーションは装置条件の方向性を導くのに有用と思われる。

今後は、上記の可能性を検討し、プロセス開発に有用な知見が得られるようなシミュレーションの実施を考える。

(1)-2 ナノ材料大面積均質形成プロセス

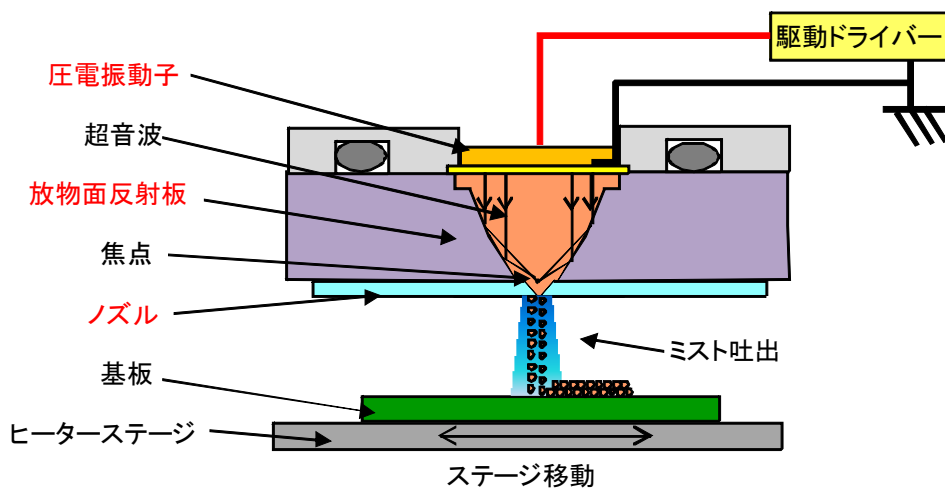
高品位ナノ機能膜形成の要素技術として、ミストジェット技術をベースとした均質塗布技術、自己組織化の応用であるエレクトロスプレー塗布によるナノ構造制御を検討する。これらを通して、大面積均質塗布に必要な仕様確定を行い、大型基板への展開を図る。本年度は、ミストジェット塗布に関して、パターン分解能の検証と塗布膜への不純物混入量の低減に取り組んだ((1)-2-1節)。また、自己組織化応用成膜技術では、発電デバイスの下地層となる酸化チタンおよび酸化スズに関し、大面積応用を念頭に置いたナノ構造制御に取り組んだ((1)-2-2節)。

(1)-2-1 ミストジェット均質塗布技術の開発

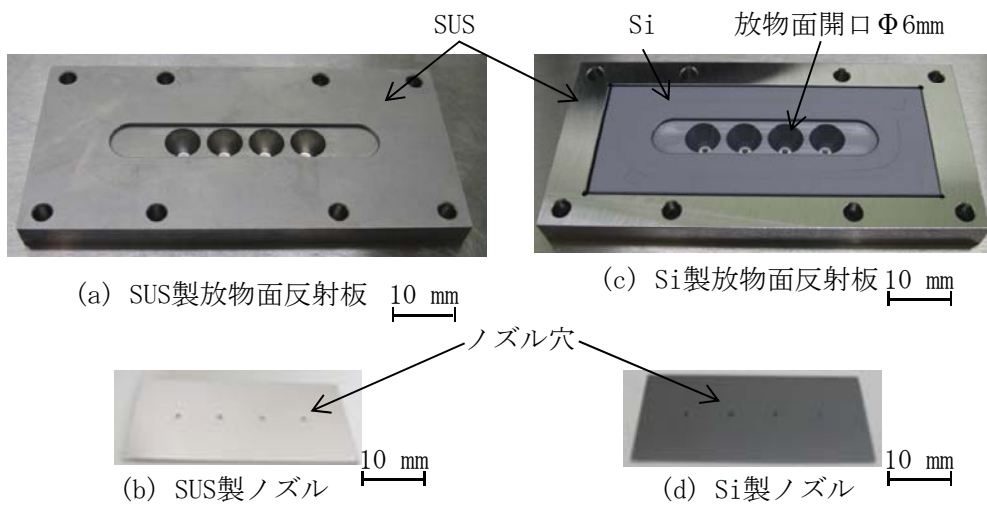
革新的な製造コスト低減を目指した非真空プロセスによるSi成膜技術の開発を行う。本技術としてSi微粒子分散液を用いた塗布と大気圧プラズマ化学輸送法による成膜を組み合わせて、Si成膜の高速化を図る手法を検討している。この塗布の要素技術として、ミストジェット技術によるSi微粒子塗布の研究開発を進めている。ミストジェット技術では、微細なミストの連続吐出が可能のため、乾燥時の凝集が少なく、大面積に均質な塗布が可能だと考えられる。本年度は、ミストジェット機能材料塗布実験設備を設計・試作して、パターンニング実験を行った結果及び不純物混入量の評価を行った結果について報告する。

ミストジェットヘッドは、図③-(1)-2-1.1 に示すように、圧電振動子、超音波を

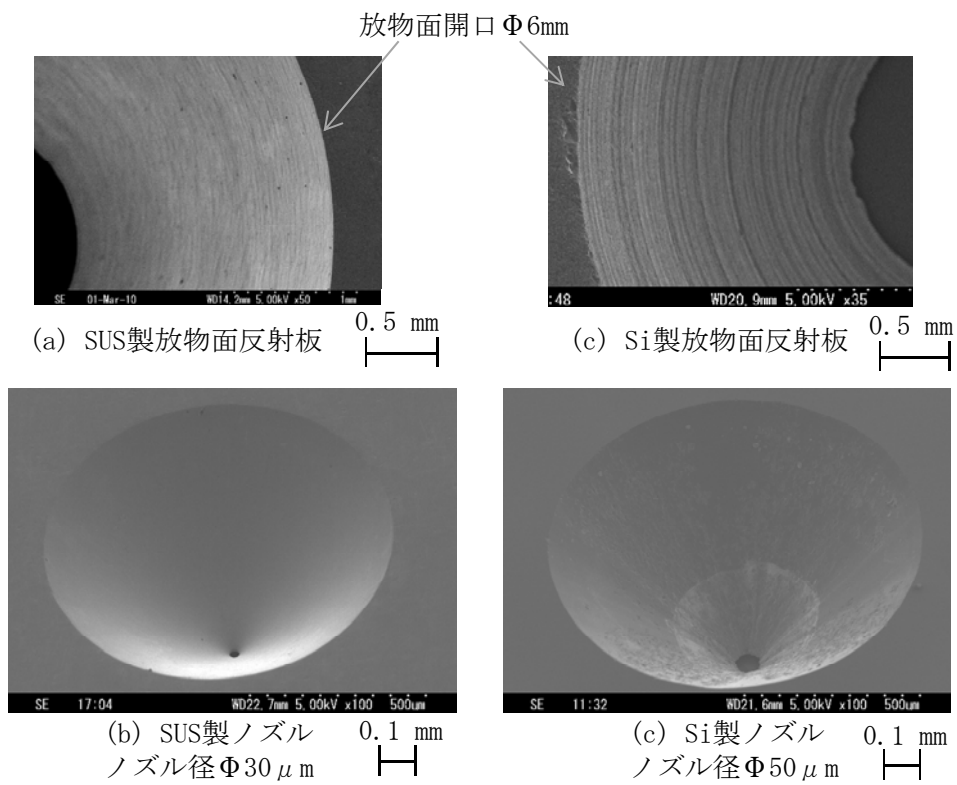
集束するための放物面反射板、及びノズルから構成されている。吐出液体は、放物面反射板とノズル・絶縁シート間に囲まれた空間に充填されている。まず、圧電振動子に高周波の電圧を印加することで、超音波を発生させる。この超音波圧力を液体に伝達し、放物面反射板で集束することで、超音波のエネルギー密度が高くなり、ノズルからミスト群が吐出される。本年度は超音波の集束を円錐台状の放物面反射板で行い、パターンニング分解能の確認を行うこととした。Si 微粒子を塗布した際の不純物混入量の低減を狙いとして、放物面反射板とノズルの材質を、SUS だけでなく、Si でも検討した¹⁴⁾。吐出する材料と同じ材質で製作すれば、放物面反射板などが削られたとしても、不純物増加にはつながらないと考えられる。Si は脆性材料のため加工は難しいが、放物面反射板及びノズルとも図③-(1)-2-1.2 に示すように製作することができた。図③-(1)-2-1.2 (c)に示すように Si の加工部をできるだけ少なくするため、Si 放物面反射板の周囲をネジ穴つきの SUS 台で押さえる構成とした。図③-(1)-2-1.3 に各材料で製作したパーツの SEM 観察結果を示す。SUS 製と比較して、Si 製放物面反射板には細かい凹凸が見られるが、吐出液体（水）内の超音波の波長（ $300\mu\text{m}@5\text{MHz}$ ）に比べ十分に小さいため、ミスト吐出への凹凸の影響は小さいと考えられる。これらのパーツを組み込み、図③-(1)-2-1.4 に示すようにミストジェットヘッドを組み立てた。図示したヘッドは、Si ノズル&放物面反射板を使用したもので、図③-(1)-2-1.1 の向きと異なり、Si ノズルの状態やミスト吐出の観察が容易な上向きに設置している。



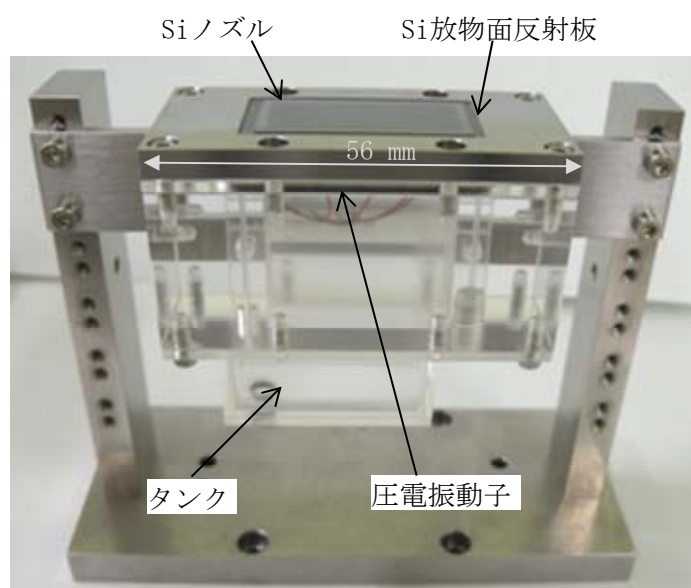
図③-(1)-2-1.1 ミストジェットヘッド構成



図③-(1)-2-1.2 SUSおよびSiを母材とする放物面反射板とノズルの外観



図③-(1)-2-1.3 放物面反射板とノズルの拡大図



図③-(1)-2-1.4 ミストジェットヘッド

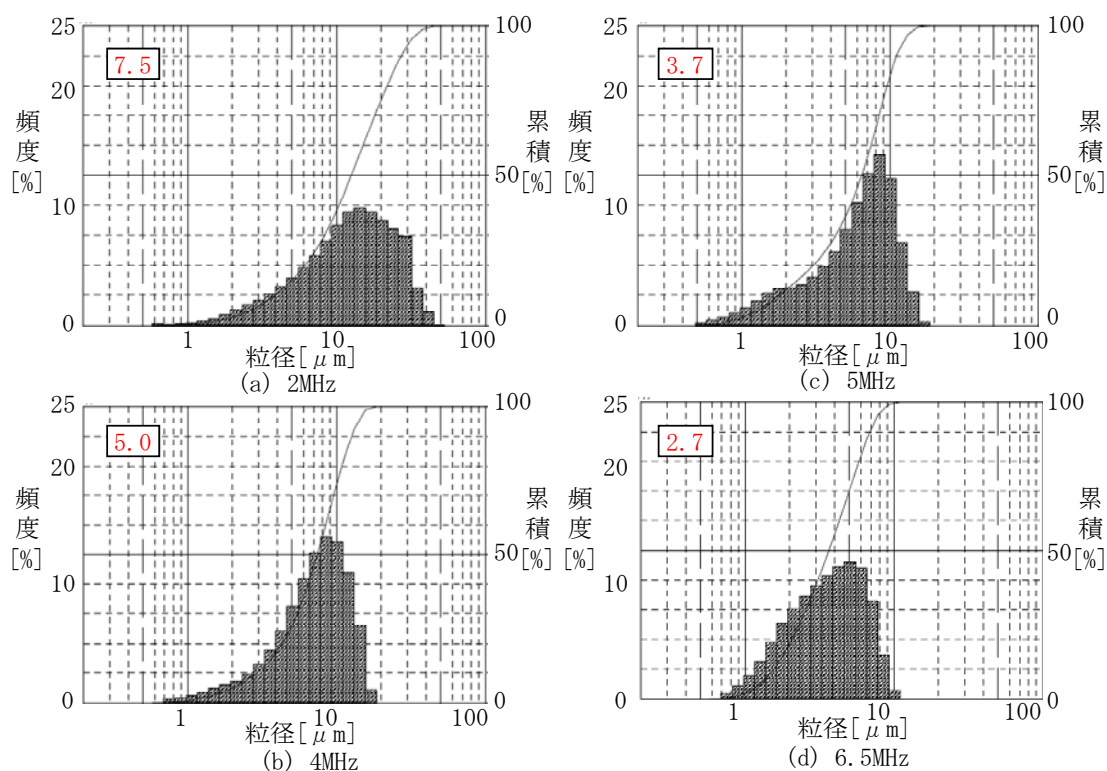
ミスト吐出時のノズルからの液体のあふれ出しを防止¹⁵⁾するために、ノズルへの撥水膜コートを検討した。撥水膜として、ダイキン工業製オプツール DSX（フッ素系表面防汚コーティング剤）とネオフロン FEP ND-110（フッ素塗料）を用いた。オプツール DSX は、分子性の被膜を構成するため、膜厚は 1~10 nm と非常に薄く、特にガラスに対する被膜の付着効果が高い。また、ネオフロン FEP ND-110 は、テフロン[®]のディスパージョンとして知られ、熔融粘度が低いため熔融流動性に優れ、ピンホールの少ない塗膜を得ることが可能である。約 1~3 μm の塗膜を得ることができた。まずは、接触角を測定するために、Si と SUS の基材上に各々スプレーで塗布し、ベークを行った。これらの基板を用いて水に対する接触角を測定した結果を表③-(1)-2-1.1 に示す。いずれの場合も 115° 程度と高く、撥水膜の初期性能として十分な値であると判断した。

これらの SUS 製と Si 製のミストジェットヘッドを用いて、ミストの吐出試験を行った。図③-(1)-2-1.4 に示す構成で、上向きに吐出させたミスト粒子をレーザ光散乱方式粒度分布測定装置によって測定した。吐出条件は、駆動電圧 100 Vpp、バースト波数 6、バースト周波数 50 kHz とし、基本信号を 2, 4, 5, 6.5 MHz と変化させた。図③-(1)-2-1.5(a),(b)に、それぞれ Si 放物面反射板および SUS 放物面反射板使用時の条件で吐出させたミストの粒径分布を示す。各図内の数値は、ミストの平均粒径に相当する SMD 値（ザウテル平均粒径：粒子群の直径の代表値として、表面積に基づく平均粒径を表す）である。ミスト吐出時の平均粒径は、ノズルエ

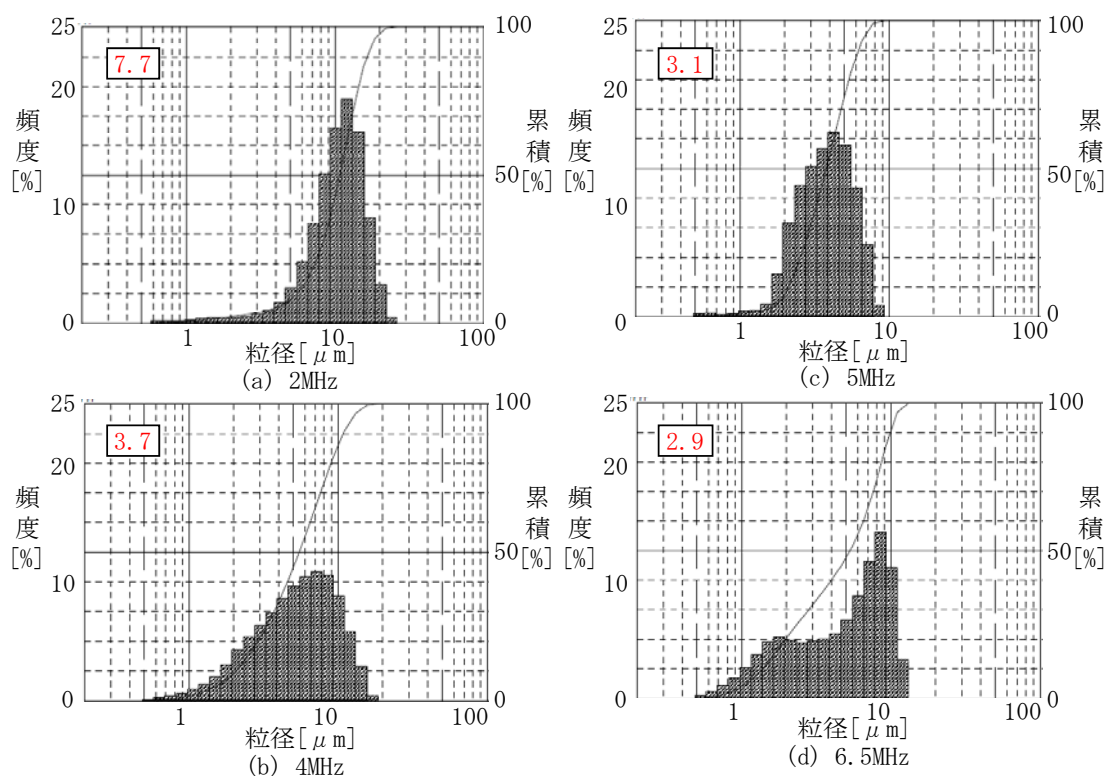
ッジでの表面進行波波長に基づく計算からおおよそ予測することができる¹⁶⁾。その計算値と SMD 値を比較したグラフを図③-(1)-2-1.6 に示す。実測による粒径は、計算値より若干大きいのが、駆動周波数が高いほど吐出粒径が小さくなるという傾向で一致していることがわかる。また、SUS 製と Si 製の放物面反射板の粒度分布に有意差は認められなかった。

表③-(1)-2-1.1 接触角

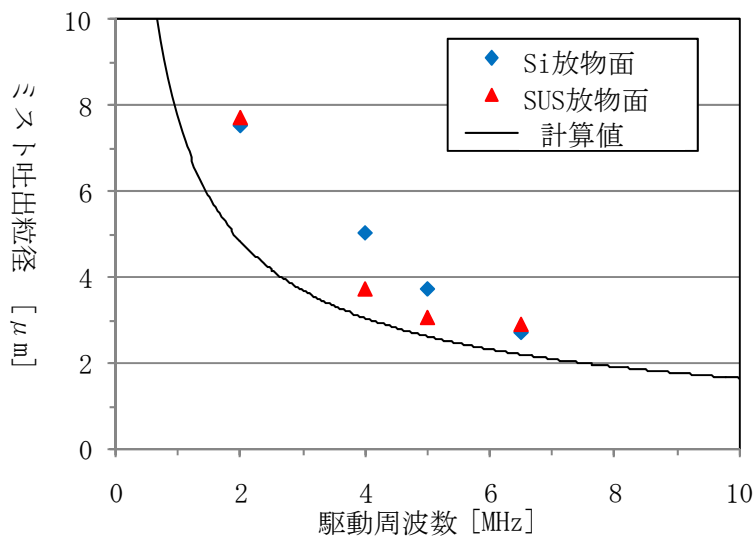
| 基材 | 表面材質 | 液体 | 接触角[°] |
|-----|--------|----|--------|
| SUS | — | 水 | 95.3 |
| Si | — | 水 | 79.6 |
| SUS | ND-110 | 水 | 114 |
| Si | ND-110 | 水 | 113 |
| SUS | DSX | 水 | 116 |
| Si | DSX | 水 | 115 |



図③-(1)-2-1.5 (a) Si 放物面反射板使用時のミスト吐出粒径の分布



図③-(1)-2-1.5 (b) SUS放物面反射板使用時のミスト吐出粒径の分布



図③-(1)-2-1.6 駆動周波数に対するミスト吐出粒径の変化（実測と計算）

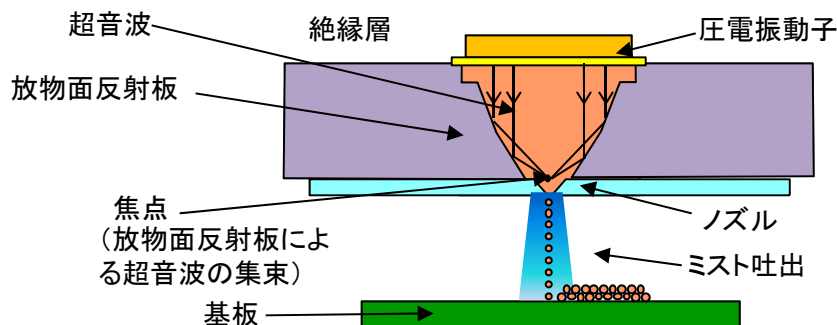
次にミストの直進性を向上させるため、気流制御の検討を行った。シミュレーションでの基本検討事項は、実機のミスト制御における「不活性ガス流量」、「ミスト粒径」、「ミスト吐出角度」の条件設定であり、その目的のために3次元流体シミュレーションを行った。具体的にはデバイス形状についてミスト制御に関連

する構造をモデル化し、それに基づいて種々のパラメータを変えてシミュレーションを行った。なお、解析には Fluent6.3 を用いた。解析対象となるミストジェットの出断面図を図③-(1)-2-1.7 に示す。それに基づいた 3 次元解析モデルを図③-(1)-2-1.8 に示す。計算対象とする流体は不活性ガス (N₂)、Air の 2 成分気体とし、粘性係数は一定とした。ミストの運動方程式は式(③-8)に示す通りである。なお、境界条件は、壁面では速度 0 m/s および質量流速 0 kg/s、流出面では圧力 0 Pa および質量流速 0 kg/s、そして流入面では速度固定および濃度固定とした。さらに不活性ガスと空気の拡散係数は $2.88 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ とした。シミュレーションでは Air100% の状態から始まり、不活性ガス流入口から不活性ガスを流入させ、ミスト吐出口よりミストを吐出させる。ミストの粒径は一定でミスト吐出口より円錐上に吐出される。

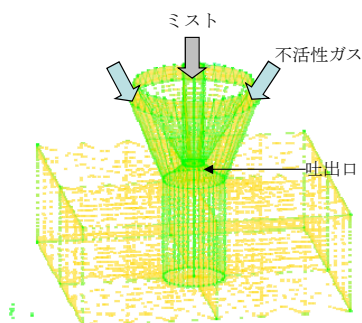
$$\text{ミストの運動方程式} \quad \frac{du_p}{dt} = F_D(u - u_p) + \frac{g(\rho_p - \rho)}{\rho_p}, \quad F_D = \frac{18\mu}{\rho_p d_p^2} C_D \text{Re} \quad (\text{③-8})$$

ただし、

u_p : ミスト粒子の速度、 u : 混合気体の流速、 ρ_p : ミスト粒子の質量密度
 ρ : 混合気体の質量密度、 μ : 混合気体の粘性係数、 d_p : ミスト粒子の粒径
 g : 重力加速度、 C_D : 抵抗係数、 Re : 相対レイノルズ数



図③-(1)-2-1.7 ミストジェット吐出断面図



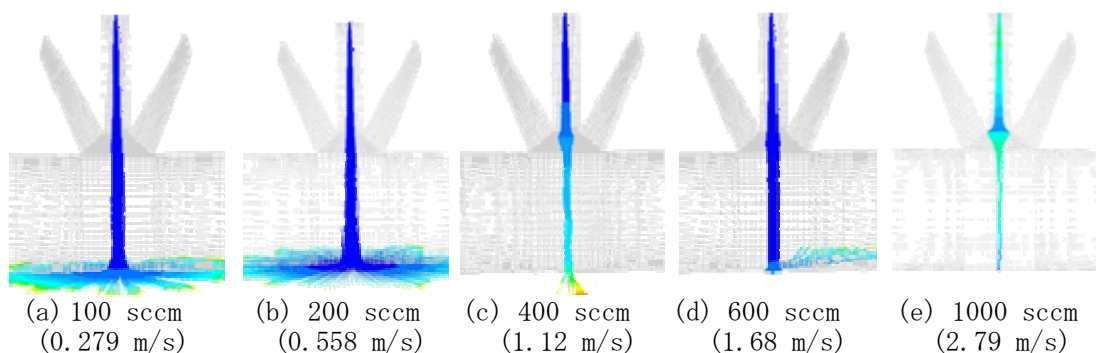
図③-(1)-2-1.8 ミストジェット 3 次元解析モデル

表③-(1)-2-1.2 に計算パラメータを示す。まずは、不活性ガス流量をパラメータとした計算結果を図③-(1)-2-1.9 に示す。400sccm 以上のケースでは不活性ガスの流れによってミストの軌跡が絞られていることがわかる。

なお、図中でミストが基板面に水平に拡がっているのは、ミスト軌跡を追うための時間ステップが大きいことに起因し、軌跡が基板面を突き抜けて基板面水平方向に長く描かれているためである。また、カラーマップで表している物理量が異なるため、ここではミスト軌跡のみを比較対象とした。

表③-(1)-2-1.2 各パラメータでの計算条件

| ミストの条件 | 不活性ガス流量 | ミスト粒径 | 吐出角度 |
|-------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|
| ミスト粒径 [μm] | 5 | 2, 5, 10 | 5 |
| ミスト流入質量速度 [kg/s] | 4.19×10^{-7} | 2.68×10^{-8} , 4.19×10^{-7} , 3.35×10^{-6} | 4.19×10^{-7} |
| ミスト初速度 [m/s] | 10 | 10 | 10 |
| ミスト吐出周期 [kHz] | 64 | 64 | 64 |
| ミスト吐出数 [-] | 100 | 100 | 100 |
| ミスト吐出角度 [$^{\circ}$] | 5 | 5 | 5, 10 |
| 不活性ガス流量 [sccm] | 100, 200, 400, 600, 1000 | 100, 400, 600 | 400 |
| 不活性ガス流入速度 [m/s] | 0.279, 0.558, 1.12, 1.68, 2.79 | 0.279, 1.12, 1.68 | 1.117 |

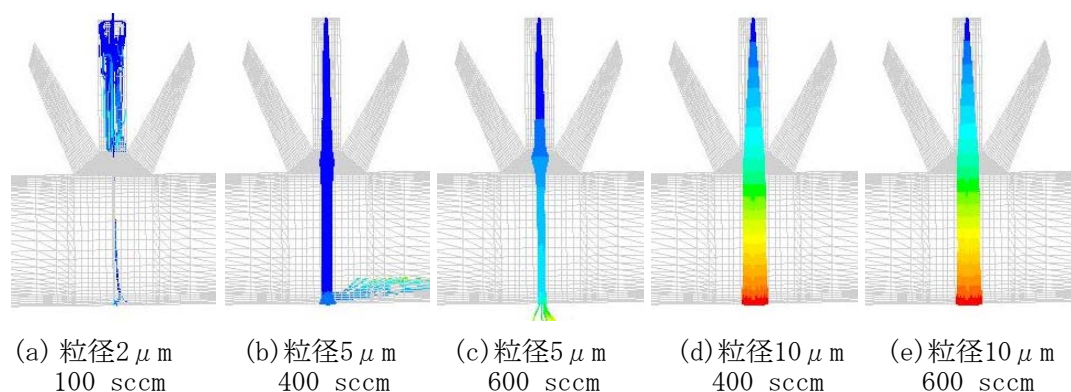


図③-(1)-2-1.9 不活性ガス流量とミスト軌跡との関係 (粒径 $5\mu\text{m}$)

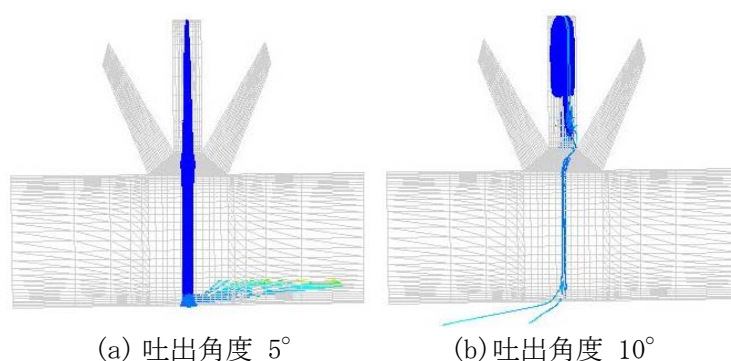
次に、ミスト粒径をパラメータとした計算結果を図③-(1)-2-1.10 に示す。まずミスト粒径を $2\mu\text{m}$ とし不活性ガス流量を 100sccm としたケースの結果を図③-(1)-2-1.10(a)に示す。この場合粒径が小さいためミストの速度は急激に減衰し、ミストがデバイス上部に漂う結果となった。この程度の粒径のミストは制御が難しいと考えられる。また、不活性ガスの流量 (400、600sccm) と粒径 (5、 $10\mu\text{m}$) を

変えたケースの結果を図③-(1)-2-1.10(b)~(e)に示す。粒径が $5\mu\text{m}$ の場合、不活性ガスの流量を 600sccm にするとミストの軌跡を絞り込むことができる。しかし、粒径が $10\mu\text{m}$ の場合、 600sccm にしても絞り込むことがほとんど出来ないことがわかる。以上より、ミストを制御するためには、ミスト粒径の均一性とその大きさが、重要な因子となることが分かった。

さらに、不活性ガス流量を 400sccm 、ミストの粒径を $5\mu\text{m}$ として、ミスト吐出の角度を 5° と 10° に変えて比較した結果を図③-(1)-2-1.11 に示す。 5° の場合ではミストの流れは制御されているが、 10° の場合はデバイス上部にミストが循環し、一部のみが下方に流出する結果となった。これは、吐出角度が大きいと、側壁近くの気流の乱れに巻き込まれて、ミストの制御が難しくなるためと考えられる。



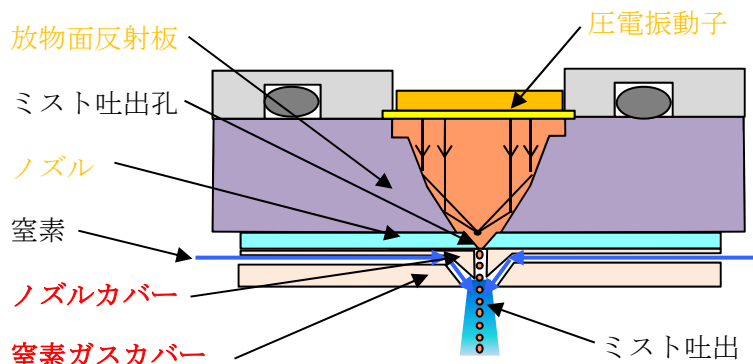
図③-(1)-2-1.10 ミスト粒径、不活性ガス流量を変えたときのミストの軌跡



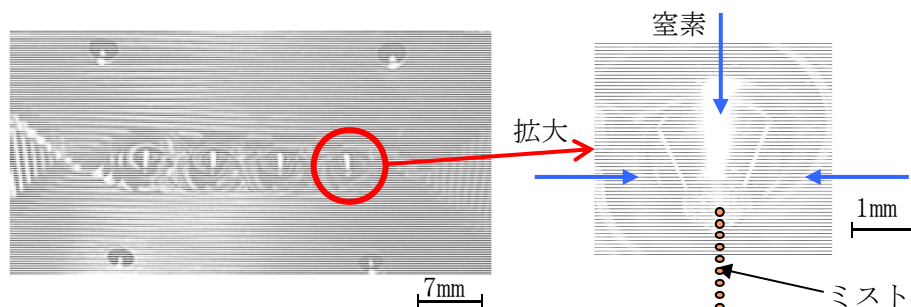
図③-(1)-2-1.11 吐出角度を変えたときのミストの軌跡

気流制御の数値シミュレーションで得られた結果を以下にまとめる。不活性ガス流量 400sccm 以上でミストの軌跡が絞られ、さらに流量が大きいほうがより絞られる。ミスト吐出角度が 10° の場合はデバイス上部にミストが循環し不適であるが、 5° の場合は流れ制御が可能である。

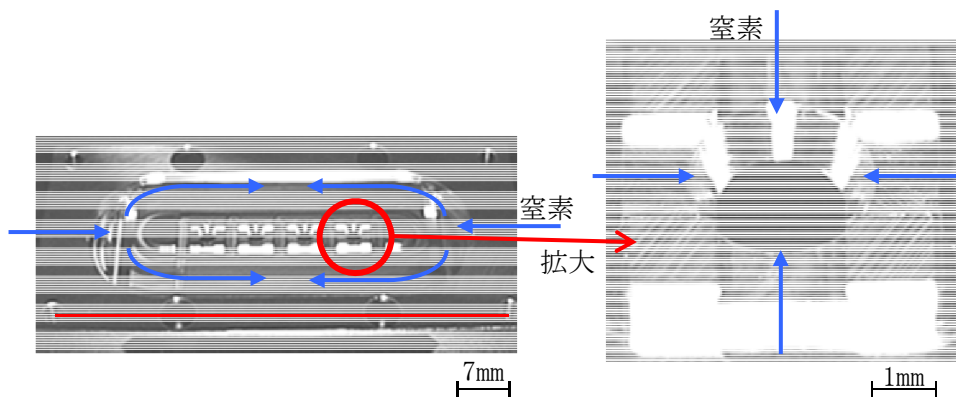
次に、実際に気流制御を行うため、図③-(1)-2-1.12 に示すようなノズルの周囲に下向きの窒素流を生成するためのノズルカバー及び窒素ガスカバーを付与した。上述の数値シミュレーションの結果は、ミスト粒径が小さい場合、このカバー内でミストが漂う可能性を示唆している。そのため、ノズルカバーの突起の長さを2.5 mm から1 mm に短くし、吐出後すぐに気流制御が可能となるように改善した。図③-(1)-2-1.13 と図③-(1)-2-1.14 に、製作したノズルカバー及び窒素ガスカバーを示す。また、ノズルカバーと窒素ガスカバーを組み立てた吐出口の拡大図を図③-(1)-2-1.15 に示す。中心部をミストが通過し、周辺部に気流制御を担う窒素ガスが流れる。これらの気流制御機構を組み込んだミストジェットヘッドを図③-(1)-2-1.16 に示す。ミストジェットヘッドの側面から窒素を導入し、ノズルの周囲に窒素ガスを充填し、下向きに窒素ガスの流れを生成する。1つのヘッドに4個のノズルがついており、1つあたり0, 100, 250 sccm 流した場合の気流制御の結果を図③-(1)-2-1.17 に示す。気流制御を行っていないときは、ミスト流の曲がる量が多いが、250 sccm の流量で気流制御を行っているとき、ほぼミスト流が直進していることが判る。



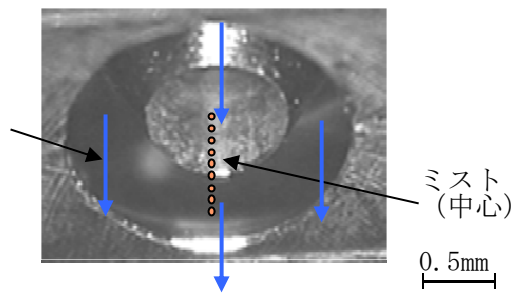
図③-(1)-2-1.12 気流制御によるミスト直進性の改善



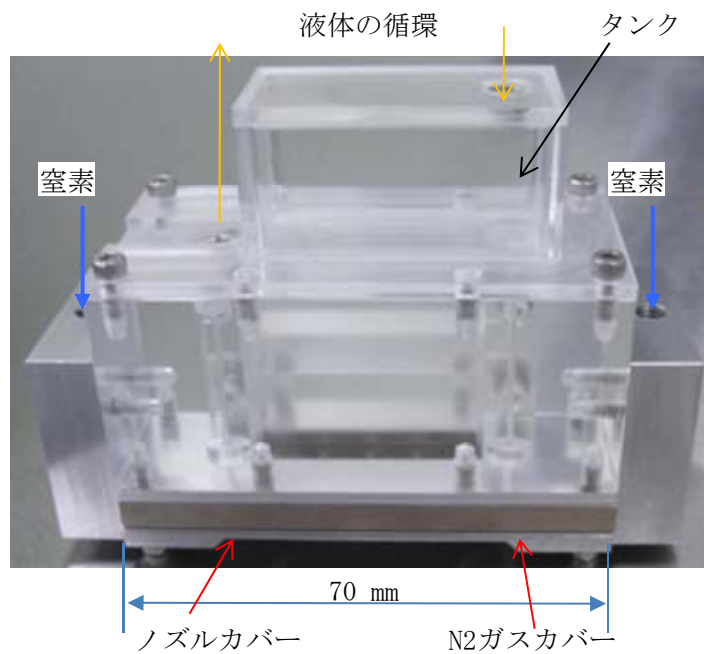
図③-(1)-2-1.13 ノズルカバー



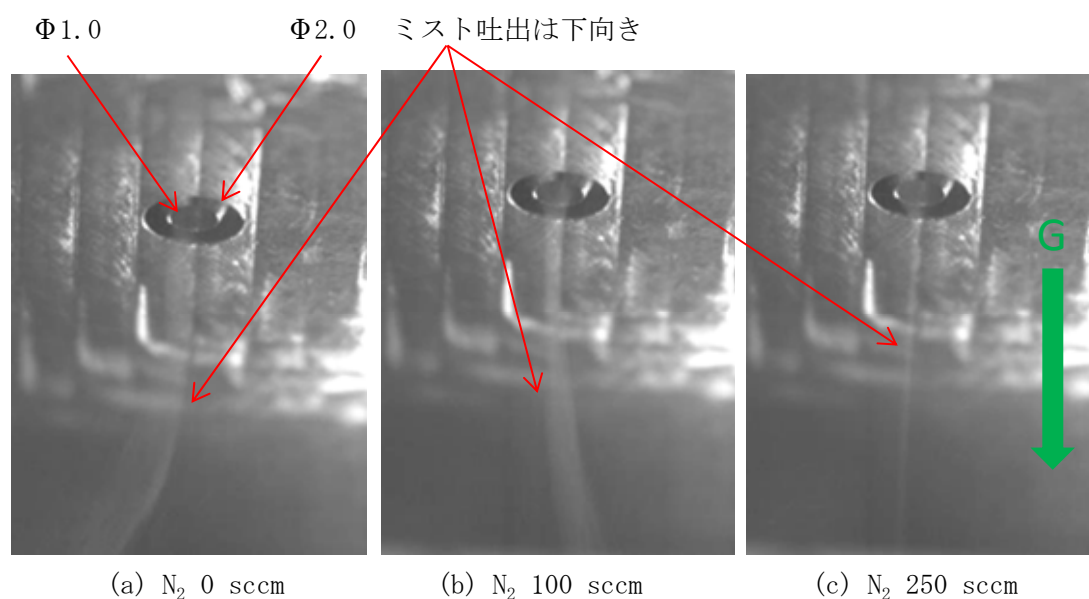
図③-(1)-2-1.14 窒素ガスカバー



図③-(1)-2-1.15 ノズルカバーと窒素ガスカバーを組み立てた後の吐出口の拡大写真

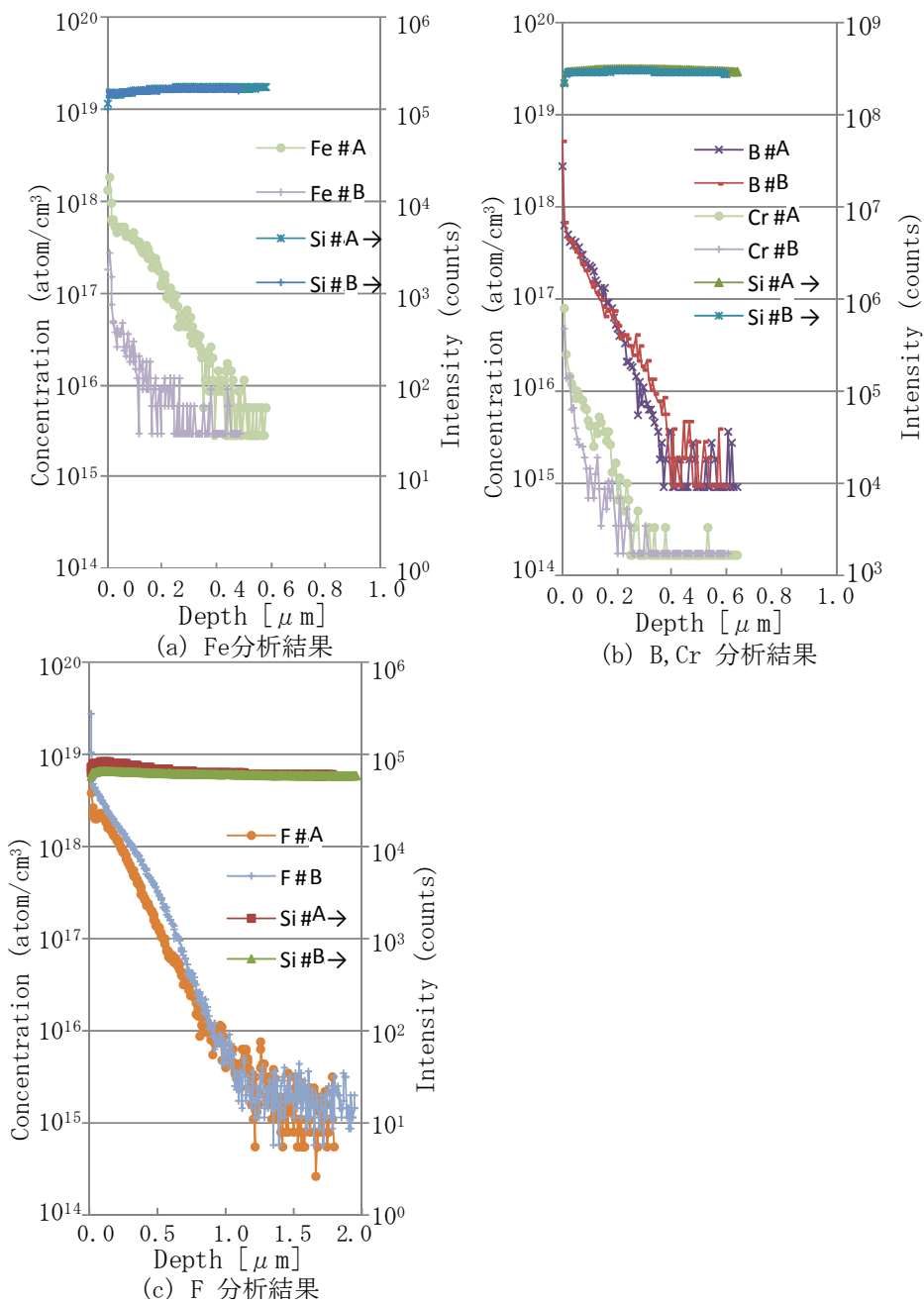


図③-(1)-2-1.16 気流制御機構付きミストジェットヘッド



図③-(1)-2-1.17 気流制御によるミスト直進性向上

次に、ミスト吐出時の不純物混入量を評価するために、二次イオン質量分析（SIMS 不純物分析）を行った。分析した試料は、硫酸と過酸化水素水による洗浄を行った Si 基板上に、ミスト吐出で形成した Si 微粒子膜である。Si 微粒子の粒径は 50-100 nm で、純度 98%のものを使用した。評価対象とした不純物は、SUS 製放物面反射板とノズルの主材料である Fe, Cr、撥水膜に使用している F、Si 製放物面反射板とノズルに含まれているドーパントの B である。深さ分析結果を図③-(1)-2-1.18 に、本図に基づいて算出した平均濃度を表③-(1)-2-1.3 に示す。SUS 製を用いた場合、Si 製に比べ、Fe に関しては 7.1 倍、Cr に関しては 1.7 倍に汚染が増大する結果となった。つまり、放物面反射板とノズルの材質に Si を使用した方が、不純物汚染が少なくなることが明らかとなった。なお、各元素の検出下限は、Fe: 5×10^{15} atoms/cm³、Cr: 2×10^{14} atoms/cm³、F: 2×10^{15} atoms/cm³、B: 2×10^{15} atoms/cm³ である。



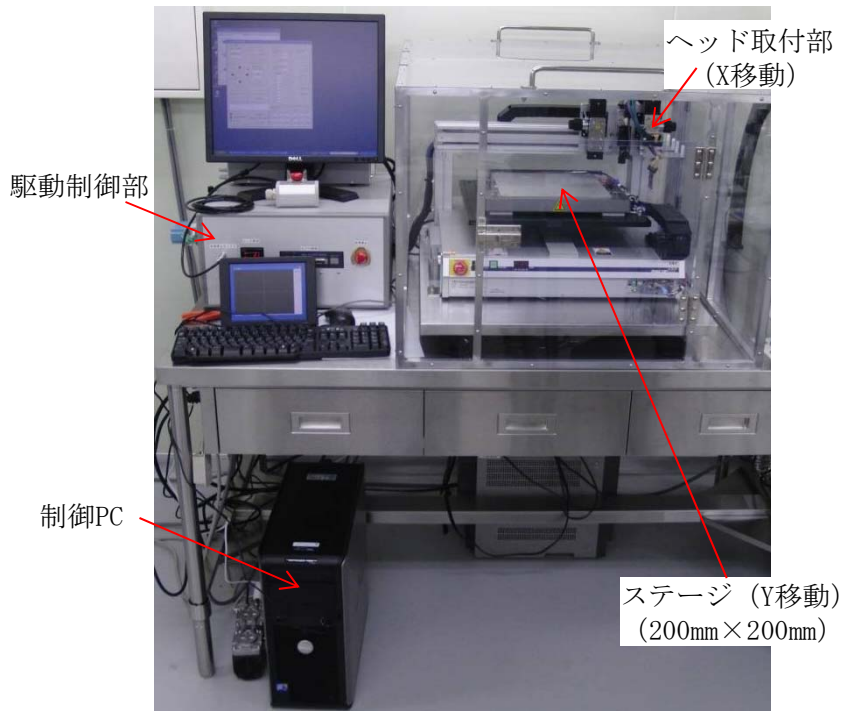
図③-(1)-2-1.18 ミスト吐出した Si 微粒子膜の SIMS による不純物分析結果

表③-(1)-2-1.3 平均濃度

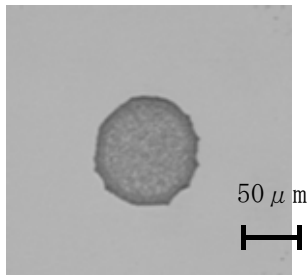
| 平均濃度[atom s/cm ³] | Fe [×10 ¹⁷] | Cr [×10 ¹⁵] | F [×10 ¹⁸] | B [×10 ¹⁷] |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| SUS放物面&ノズル #A | 1.5 | 7.4 | 0.95 | 1.9 |
| Si放物面&ノズル #B | 0.21 | 4.3 | 1.2 | 1.8 |

次に、パターンニング分解能を検証する目的で、ミストジェット機能材料塗布実験設備を設計・製作した。装置の全体写真を図③-(1)-2-1.19 に示す。本機は 200 mm 角のヒーターステージを有し、任意の位置でミスト吐出が可能な装置である。図③-(1)-2-1.20(a)に、Si 微粒子攪拌水を Si 基板上に塗布した結果を示す。ミストジェットヘッドの駆動条件は適正化し、基本周波数 5 MHz、バースト周波数 50 kHz、駆動電圧 100 Vpp を採用した。図③-(1)-2-1.20 (b)に、ステージ温度 80℃、移動速度 30 mm/s としてライン状に吐出した結果を示す。これらの静止吐出、及びライン状吐出の検討結果を通して、パターンニング分解能 200 μ m を達成した。図③-(1)-2-1.20(c)に、気流制御（図③-(1)-2-1.12 参照）を付与した場合の吐出結果を示す。各ノズルあたり 250 sccm の窒素を流し、ステージ温度 80℃、移動速度 10 mm/s によりピッチ 400 μ m でライン状に連続吐出した。気流制御によりミスト直進性が増すことを図③-(1)-2-1.17 で示したが、ラインの境界が判別できない結果となった。これは、気流が基板に衝突後、左右に広がっていく流れを生み、基板に着弾できなかったミストがその流れに乗って広がったためと思われる。一方、(b)で明瞭に観察された凝集は見られなくなった。これは、気流制御に用いる不活性ガス流によりミストの乾燥速度が増し、基板に着弾する際にはミストが水分をほとんど含まない状態になったためと思われる。つまり、本結果は、気流制御が塗布時の膜凝集抑制に有効であることを示唆している。

本年度は、吐出ミストへの金属不純物混入低減を目的に、吐出ヘッド部品の Si 化を実施した。Si 製に改良した放物面反射板及びノズルを用い、塗布膜試料の分析を行った結果、金属不純物が低減していることを確認した。またスキャン機構を有するミストジェット機能材料塗布実験設備を導入し、条件適正化によりパターン分解能 200 μ m を達成した。また、ミスト吐出時の気流制御が、塗布時の膜凝集抑制に有効であることを示唆する結果が得られた。

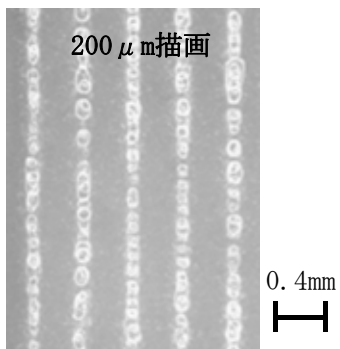


図③-(1)-2-1.19 ミストジェット機能材料塗布実験設備

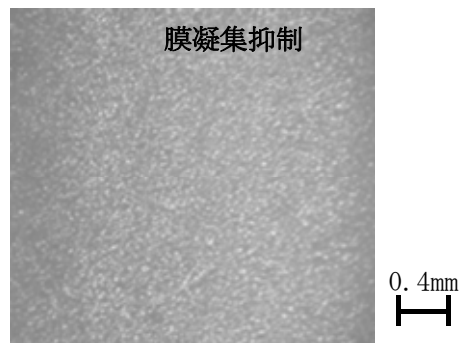


条件 (a)
静止吐出 (1秒)

| パラメータ | 条件 | | |
|---------------|------|------|------|
| | (a) | (b) | (c) |
| ノズル形状 Φ [mm] | 0.05 | 0.03 | 0.03 |
| ヘッド基板間距離 [mm] | 0.3 | 0.5 | 0.5 |
| 気流制御 | × | × | ○ |
| 乾燥温度 [°C] | 25 | 80 | 80 |



条件 (b)
0.4mmピッチライン状吐出5本



条件 (c)
0.4mmピッチライン状吐出6本

図③-(1)-2-1.20 Si 基板上への吐出結果

(1)-2-2 自己組織化応用成膜技術の開発

自己組織化という言葉は、基本的に「自発的に秩序だった構造が形成される」ことを表している。自己組織化をデバイス等の製造技術に適用するには、自発的構造を積極的に制御する手法の開発が必要である。また本 Macro BEANS で現在、研究を行っている大面積基板への適用のための成膜法の確立と実用的な成膜速度の確保も大きな課題となってくる。本課題ではこういった自己組織化の大面積基板への応用を目指したプロセスとして噴霧技術、いわゆるスプレー法をもとにした技術に着目し、大面積に高速成膜できるプロセス技術の確立を目指し研究を行っている。

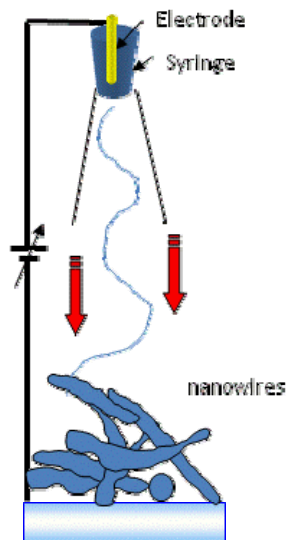
当プロジェクトにおいてはエネルギーハーベストデバイスのための新プロセス確立が一つの大きな目標になっている。本年度は昨年度に引き続き、エレクトロスプレーによる酸化チタンナノワイヤーの作製と低温熱処理と新規にシリコン薄膜との融合を目指しシリコン薄膜の基板となりえるエレクトロスプレーによる酸化スズのマイクロナノ構造作製に取り組んだ。

ナノ構造作製の観点からはナノ構造の構造制御（ワイヤー、ドット等の作りかえ）、大面積化に対応した高速成膜、より低温での構造形成プロセスの確立という3点が重要な課題となる。これを踏まえて本年度の目標は、1) エレクトロスプレー法を用いて酸化チタンなどのナノ構造を厚さ1 μm 以上、膜厚誤差10%以内で形成すること、2) ナノ構造の基板固定化の熱処理温度を低温化する手法とナノ構造の形状制御について検討する、こととした。

(1)-2-2-1 酸化チタンナノワイヤーの作製と低温熱処理

自己組織化を元にし、かつ大面積適用可能なプロセスで製造することを一つの目標とした。色素増感型デバイス¹⁷⁾は酸化物（酸化チタン、酸化亜鉛）のナノ粒子もしくはナノワイヤー上に色素の自己組織化膜が形成されたハイブリッド型デバイスである。酸化物のナノ構造を10ミクロン程度の厚さで透明導電膜上に形成し、この上に色素の自己組織化膜を形成した場合、平坦な酸化物基板に色素の自己組織化膜を形成した場合と比較して、1000倍以上の光電流を発生させることができるといわれている。また有機薄膜太陽電池においても導電性酸化物のナノ構造上に有機薄膜を形成することで下地の表面凹凸の増大により光電流が増大する効果が大きいことが知られており、有機・無機ハイブリッド化により効率が上がってきている。このナノ構造体の形成として、まずエレクトロスプレー法による酸化チタンナノワイヤー作製について報告する。原理は以下のとおりである（図

③-(1)-2-2.1)¹⁸⁾。基板とキャピラリーに数-数十 kV の高電界を印加することで材料が基板に飛び出す。粘度の高い試料であればこの際にキャピラリーの細い部分でファイバー化され、ナノファイバーとして基板に堆積される。

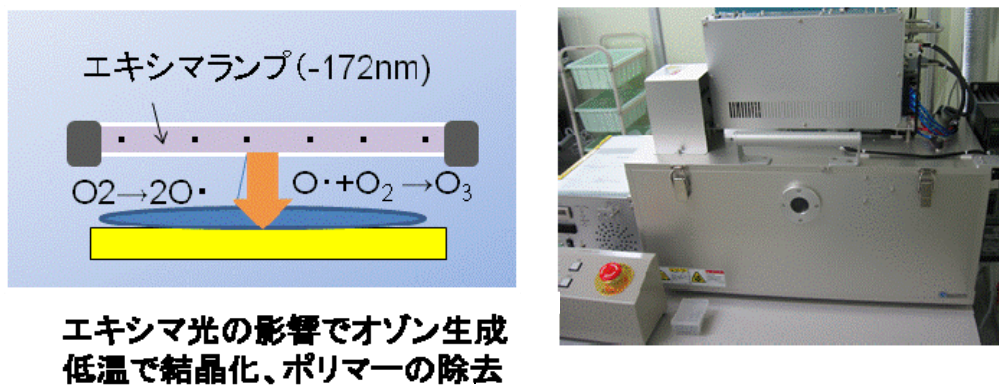


図③-(1)-2-2.1 エレクトロスプレー法の概念図

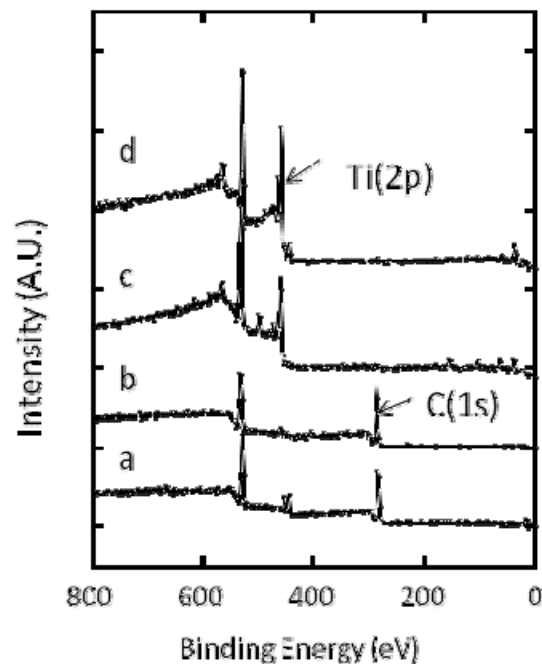
当初は粘度の高い高分子と酸化チタンを形成する試薬（TAS-FINE： $(\text{NH}_4)_4[\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{O}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ フルウチ化学製）の 2wt% の水溶液とポリビニルアルコールを 1:1 で混合したゲル溶液を ITO 基板上にスプレーする実験を行った。ITO 上に作製した酸化チタンファイバーの試料の評価は走査型電子顕微鏡(SEM)と X 線光電子分光法 (XPS) で行った。すでに断面観察で PVA と TAS-FINE が混合していると思われるナノワイヤーが 5 ミクロン程度 ITO 上に堆積しこれを 500°C 大気中で加熱した場合には膜厚は 1 ミクロン程度と薄くなることが判明している¹⁹⁾。Ti のある部分が TiO_2 であることはケミカルシフトがより明瞭である XPS から確認できた。ただし単純なナノワイヤーの体積減少というわけではなくナノ構造からポリマーを取り去る際に堆積した上部構造が一緒にはがれている可能性もあり、低温でマイルドな条件でのワイヤーの熱処理法の検討を考えていた。また熱処理の低温化はプラスチック基板などへの展開も可能であるため製造プロセスの研究として重要である。

本年度はその低温熱処理を行うためにエキシマランプ照射下での加熱によるポリマー除去を検討した。現在、エキシマランプとして 100mWcm^{-2} の強度を出せる装置であるエムディエキシマ社の装置を用いた(図③-(1)-2-2.2)。図(1)-2-2.3 に XPS の結果を示す。まず加熱処理前のもものではポリマーに帰属される炭素による C(1s)

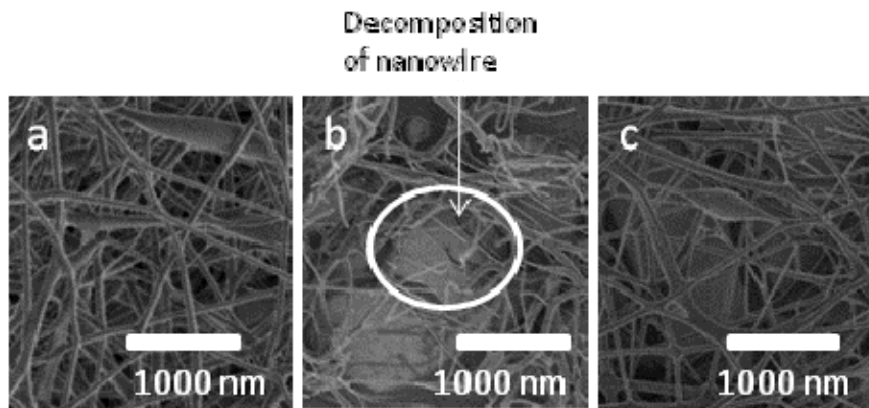
軌道のピークが非常に大きく観察される (図③-(1)-2-2.3a)。大気中 150℃の加熱ではこの C(1s) ピーク強度はあまり減少しなかった。ただし加熱温度を 300℃にすることで C(1s)ピークが大きく減少し、この代わりに酸化チタンの形成を示す Ti(2p) ピークの強度が増大した。エキシマランプ照射の場合には 150℃の加熱においても 300℃大気中加熱と同様の変化を示し、ポリマーがほぼ消失したことが確認された。エキシマランプ照射は室温と 100℃の加熱下でも試したがこの 2 条件では C(1s)ピークの変化は見られなかった。



図③-(1)-2-2.2 エキシマランプ照射の概念図 (左) と装置の外観図 (右)



図③-(1)-2-2.3 酸化チタンナノワイヤーを形成した ITO 基板上の XPS スペクトル: (a) 熱処理なし; (b) 150℃大気中熱処理; (c) 300℃大気中熱処理; (d) 150℃エキシマランプ照射下熱処理



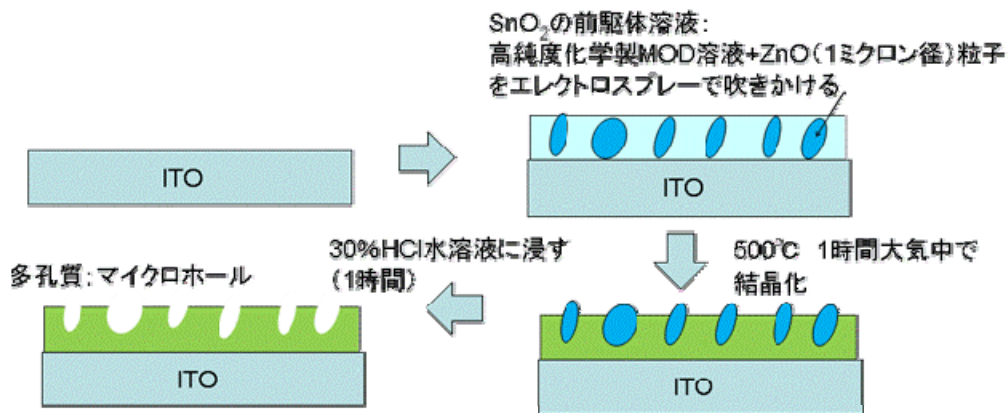
図③-(1)-2-2.4 酸化チタンナノワイヤーの SEM 写真 (a) 熱処理なし ; (b) 300°C大気
中熱処理 ; (c)150°Cエキシマランプ照射下熱処理

SEM 観察においても、300°C以下の加熱では、未加熱のものに比べてワイヤー径は大きな変化はなかったものの (図③-(1)-2-2.4a,b)、単純な大気中の加熱では SEM 写真に示すような部分的なワイヤーの破壊が見受けられた。これに対し、エキシマ照射下では特段ワイヤー構造が壊れているなどの箇所は見受けられなかった (図③-(1)-2-2.4c)。

(1)-2-2-2 酸化スズマイクロナノ構造体薄膜の作製

続いて本年度は酸化スズを高品位マイクロナノ構造体とする研究に着手した。酸化スズを選択した理由は、酸化スズは大気圧プラズマやミストジェットなどでシリコン薄膜を形成した場合に、他の酸化物材料と比較し、製膜時の加熱やプラズマ照射時にシリコン中への金属元素の拡散が少ないためである。シリコン薄膜の光入射面にテクスチャー構造を設けることでシリコン光電変換デバイスの光電流量を大きくすることが可能である。例えば酸化スズではないが ITO とシリコン基板接合の太陽電池の場合には疑似太陽光照射により 40mAcm^{-2} 近い極めて高い光電流が得られており²⁰⁾、また逆にタンデムに pinpin 接合などの構造で形成したシリコン薄膜基板上に化学的に安定な酸化スズ膜を形成すると可視光等による水や有害物質の分解が可能となる²¹⁾。こういった光電気化学効果による物質の電気分解の際にもナノ構造化によって表面積増大効果は大きい。しかし酸化スズの問題は化学的に酸にもアルカリにも非常に溶けにくいために化学エッチングが困難であるという深刻な問題を抱えている。製造プロセスとしては別の手法でのマイクロナノ構造形成法の開拓が必要である。この問題を解決するために酸化スズにおいては、犠牲層となる化学的にやや不安定な材料を混ぜて堆積させ、この犠牲層

をエッチングすることにより（図③-(1)-2-2.5）、マイクロナノ構造体とするプロセスを検討した。

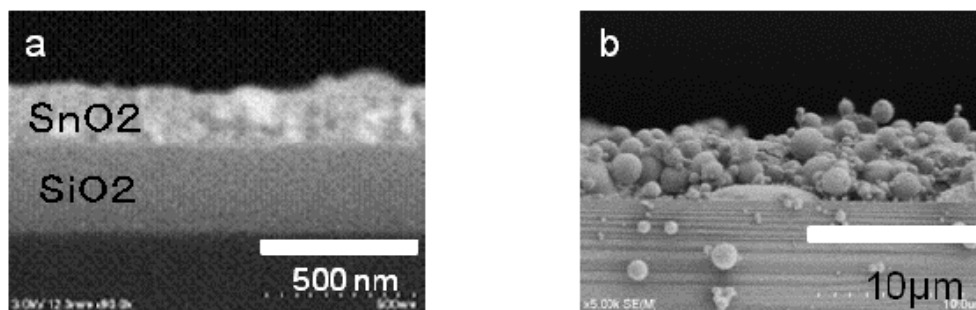


図③-(1)-2-2.5 犠牲層を利用した多孔質構造形成プロセスの概念図

マイクロナノ構造の作製の前に、まず透明な石英基板、もしくは SiO₂ を形成したシリコン結晶上に、エレクトロスプレー法で酸化スズ薄膜を堆積した。まず用いた酸化スズ形成用の前駆体は高純度化学製 MOD 用材料である。導電性を付加するために酸化アンチモンを 5-10% 混合している。基本的に溶媒は酢酸ブチルであり、前駆体全体の濃度は 2% である。これをエレクトロスプレーで噴霧しやすいエタノールで半分に希釈した。SiO₂ を形成したシリコン結晶上に 15 分酸化スズの前駆体を噴霧し、500°C-550°C でその後 1 時間焼成した。堆積速度を調べるために断面 SEM 観察を行った(図③-(1)-2-2.6)。15 分で 200-250nm の膜が形成されている。堆積速度は 1 分あたり 13-16nm である。マルチノズルの検討も行ったが、2 本、3 本でも堆積速度はあまり変わらなかった。

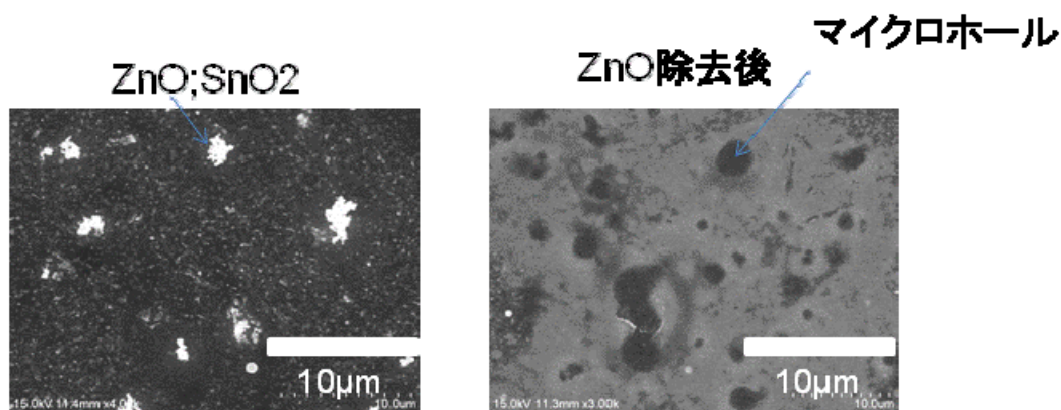
本年度の目標である 1 ミクロン厚以上のナノ構造形成を行うためには別の手法の検討が必要である。堆積速度が遅くなる理由として、加熱時の溶媒の蒸発による体積の収縮効果が考えられる。これを克服するため、溶媒の蒸発の影響の少ないと考えられる酸化スズナノ粒子を前駆体とする堆積について検討した。酸化スズナノ粒子は日揮触媒化成製を利用したエレクトロスプレーで同様につき SiO₂ 付きシリコン基板上に噴霧した（図③-(1)-2-2.6b）。30 分の堆積で 3-4 ミクロン程度の厚さの 100-200nm の径の微粒子による膜が形成されていた。堆積速度は 1 分あたり 100-130nm と MOD 溶液を前駆体としたときと比較して 10 倍近い堆積速度の向上が見られた。残念ながら均一性は、部分的にとび抜けたところを除いて計算すると 15-20% 程度となる。

断面SEM



図③-(1)-2-2.6 作製した SnO₂ 薄膜の断面 SEM 写真

続けてマイクロ構造形成についての実験を行った。MOD 溶液中に犠牲層となる平均粒径 1 ミクロンの ZnO 粒子を混合した溶液を使った。混合比は ZnO 粒子の濃度が 0.08g/ml のエタノール溶液とエタノールで 1% に希釈した上述の MOD 溶液を 1 : 1 に混合したものを利用した。エレクトロスプレーでこの溶液を原子的に平坦な ITO 上に 15 分噴霧後、大気中 500°C で加熱し、犠牲層は 30% の HCl 水溶液に基板を 1 時間浸漬することで除去した。図③-(1)-2-2.7 に SEM 写真を示す。ZnO 犠牲層除去前の写真では表面に 1 ミクロン前後の突起が確認でき、これが ZnO 犠牲層と考えられる。これに対して、HCl 水溶液に基板を浸漬した後は、1 ミクロン前後の孔の形成が確認できた (図(1)-2-2.7)。犠牲層を利用したマイクロナノ構造形成が可能であることは実証できた。これらの結果から本年度は形成速度についての目標は達成できたものの均一性をどのように向上させるか、またマイクロナノ構造形成においては犠牲層の材料の選択や寸法などの課題が抽出された。また酸化スズ膜においても低温での熱処理が可能になるほうがフレキシブル基板等への展開も可能である。次年度以降はマイクロナノ構造体の構造制御、構造体の密度をできるだけ均一に基板内に形成すること、そしてエキシマランプ等を併用した加熱処理を活用して低温プロセスとすることを中心に研究を行っていく。



図③-(1)-2-2.7 作製した多孔質構造の SEM 写真（左）犠牲層除去前（右）除去後

(1)-3 大型基板直接加工プロセス

本項目では、非真空でスキャン成膜する技術を開発し、大型基板に適用可能な装置設計指針を得ることが最終目標である。スキャン法で最も課題となる点は、メカトロニクス観点を除くと、反応ガスの雰囲気制御技術である。本技術の狙いは、成膜環境として真空装置と同程度の清浄状態を開放系で実現することである。そして、それを実現するために、局所環境における雰囲気制御技術を流体シミュレーションと実験の両側面から明らかにしていく。将来的に、雰囲気制御技術は、(1)-1 節で述べた大気圧プラズマ技術や (1)-2 節のナノ材料塗布技術と組み合わせ、非真空プロセスへと展開していく。

昨年の平成 20 年度は、試験的な雰囲気制御ヘッド構造に対して流体シミュレーションを行い、基礎的な要件定義や流体モデル構築を行った。本検討を経て、今年度は、雰囲気制御機能に放電機能も備えたヘッド構造を考案し、本ヘッドを製作するための具体化検討に取り組んだ。具体的には、ガス導入口や排気口の位置、制御するガス流量などを解析パラメータとした。ヘッド内部への空気流入の抑制、及びヘッド外部への水素流出の抑制を要件として気流シミュレーションを進め、ヘッド構造の適正化を図った。本検討で得られた知見を基に、雰囲気制御評価モデル機の製作と導入を完了したので、以下に詳細を報告する。

(1)-3-1 雰囲気制御評価モデル機の基本構造

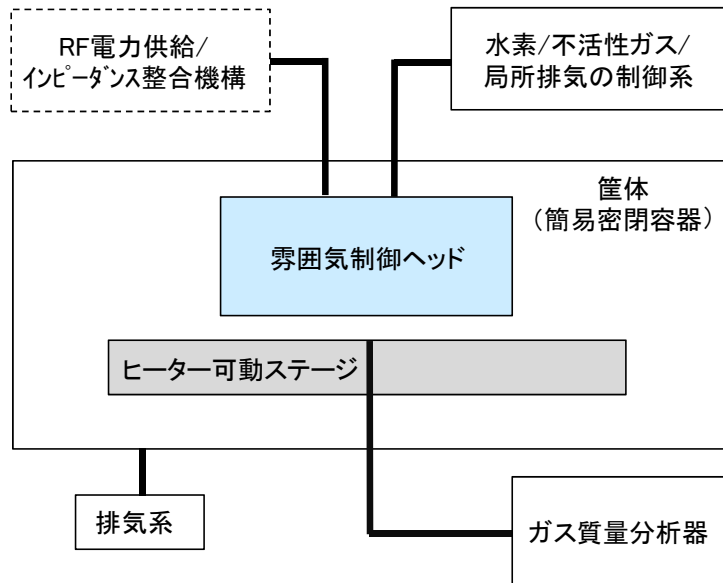
雰囲気制御評価モデル機の基本構成を図③-(1)-3-1.1 に示す。構成部位は、雰囲気制御ヘッド、水素・不活性ガス・局所排気の制御系、RF 電源、ヒーター可動ステージ、ガス質量分析器、簡易密閉容器及びその排気系である。本装置で最も検討を要する部位は雰囲気制御ヘッドであり、その構造適正化が流体シミュレーション

ョンの目的である。まず、雰囲気制御ヘッドの基本的な設計思想について述べる。

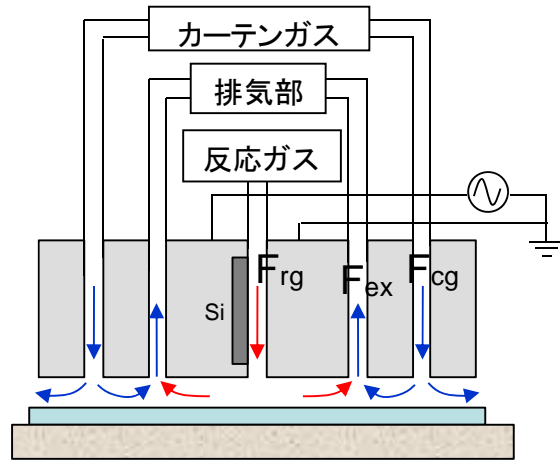
本技術では、雰囲気制御ヘッドの直下において Si 成膜することを目的としており、その領域では膜質低下の原因となる酸化や不純物混入を避けることが必須である。着想した雰囲気制御ヘッドの基本構造を図③-(1)-3-1.2 に示す。ヘッド中央に反応ガス噴出し口があり、その外周にガス排気口を、さらにその外周にカーテンガス噴出し口を配置している²²⁾。反応ガスはヘリウムガスで希釈した水素ガスを想定している。カーテンガスはヘリウムやアルゴン、窒素などの不活性ガスである。カーテンガス噴出し口をヘッド最外周に配置しているのは、大気がヘッド外部からヘッド直下へ侵入するのを防ぐためである。また、反応ガス噴出し口の周囲にガス排気口を設けているのは、ヘリウム希釈水素ガスの水素濃度が爆発限界以上の場合に、水素ガスがヘッド外部へ漏洩しないよう安全に装置を稼働させるためである。外部からの空気侵入を確実に防ぐには、ヘッド直下の雰囲気を陽圧に保つことが有効と考えられ、各流路での流量大小関係は、反応ガス流量 F_{rg} < 局所排気流量 F_{ex} < カーテンガス流量 F_{cg} とする。

反応ガス流路の開口部は細長い矩形とし、ガス流れ方向と平行に固体 Si ソース板と、それに対向して誘電体電極板を装着する。これら是一对の平行平板電極を成し、誘電体側を接地して固体 Si ソース側に RF 電力を印加することによって放電を生成する。本装置ではプラズマ化学輸送法適用を想定しているため、固体 Si ソースを有するヘッド側は銅板を介した循環水冷却機構を備え、基板ステージはシースヒーターによる加熱機構を備えている。

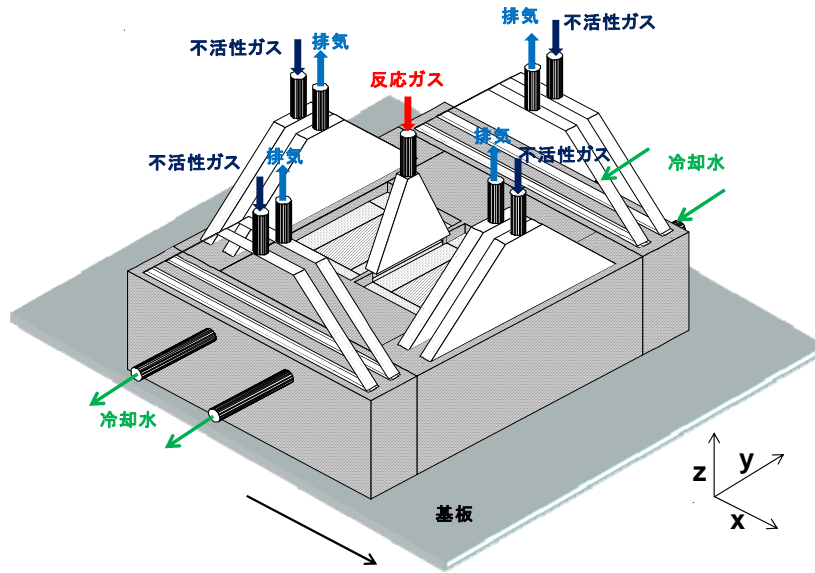
雰囲気制御ヘッドの下面には、基板を載せる可動ステージが配置されている。本ステージの中央には小孔があけられており、そこからキャピラリーを介してガス質量分析器 (Q マス) に接続される。キャピラリーは、ヘッド直下の雰囲気ガスを差動排気で吸引して Q マスに導入し、ヘッド直下の雰囲気ガス成分を ppm オーダで分析する仕様としている。雰囲気制御ヘッドおよびヒーター可動ステージは、アクリル製の簡易的な密閉筐体で覆い、筐体内は専用の排気系で 500~750Torr の圧力制御ができるようになっている。



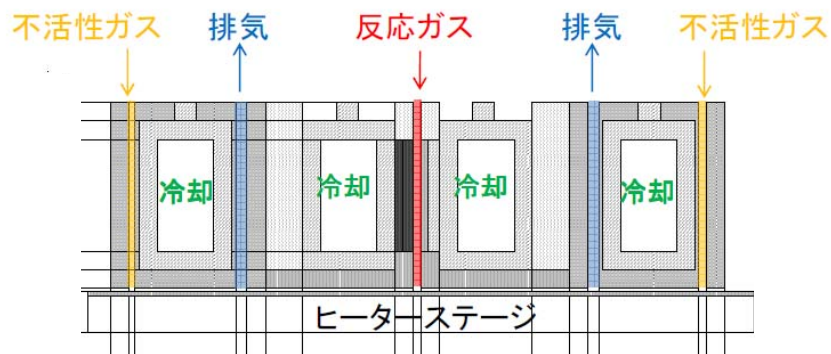
図③-(1)-3-1.1 霧囲気制御評価モデル機の全体基本構成



(a)



(b)



(c)

図③-(1)-3-1.2 雰囲気制御ヘッドの模式図 (a) 概念図、(b) 斜視図、(c) ZX 断面

(1)-3-2 雰囲気制御シミュレーション

(1)-3-2-1 雰囲気制御シミュレーション概要

雰囲気シミュレーションの要件定義および基本検討として、

- 反応ガスの外部への流出（外部領域での体積分率 0.1%以下）
- 空気のデバイス内部への流入（デバイス内部での体積分率 1ppm 以下）

- 不活性ガス流量の抑制

という条件の下で

- スキャン型成膜装置のデバイス形状
- 反応ガス流量、不活性ガス流量、排気流量の最適化

を行った。具体的には、試験的なデバイス形状について雰囲気制御構造をモデル化し、それに基づいて種々の形状パラメータの最適化を行った。そして、得られた構造に対して反応ガス流量、不活性ガス流量、排気流量の最適化を行う。計算には汎用流体解析コード：FLUENT6.3を使用した。計算結果について検討し、シミュレーションによって得られた知見についてまとめた。なお、スキャン型成膜装置に電圧印加時の電磁界解析についても実施し、電圧印加時の電場強度、デバイスのインピーダンスについてシミュレーションを行った。計算には有限要素法を用いた汎用シミュレーションソフト COMSOL Multiphysics を用いた。以下、これらの結果について報告する。

(1)-3-2-2 雰囲気流体シミュレーションでの計算モデル

ここでは雰囲気流体シミュレーションでの基本的計算モデルについてまとめる。計算対象とする流体は反応ガス：H₂、He および Air の 3 成分混合気体とし、粘性係数は一定とした。基礎方程式は以下に示す通りである。なお、境界条件は壁面では速度 0 m/s および質量流束 0 kg/s、流出面では圧力 0 Pa および質量流束 0 kg/s の条件とした。各流入出面は速度固定および濃度固定で対称面は対称境界条件である。

- 混合気体の連続の式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3-9)$$

- 混合気体の運動方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{v}) \quad (3-10)$$

- 各成分の移流拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_{\text{He}}) + \nabla \cdot (\rho Y_{\text{He}} \mathbf{v}) = \nabla \cdot (\rho D_{\text{He}} \nabla Y_{\text{He}}) \quad (3-11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{H_2}) + \nabla \cdot (\rho Y_{H_2} \mathbf{v}) = \nabla \cdot (\rho D_{H_2} \nabla Y_{H_2}) \quad (3-12)$$

$$Y_{Air} = 1 - (Y_{He} + Y_{H_2}) \quad (3-13)$$

ただし、

- ρ : 混合気体の密度
- p : 混合気体の圧力
- μ : 混合気体の粘性係数
- Y_{He} : He の質量分率
- Y_{H_2} : H₂ の質量分率
- Y_{Air} : Air の質量分率
- D_{He} : He の拡散係数
- D_{H_2} : H₂ の拡散係数

である。混合気体の密度は、

$$\rho = \frac{1}{Y_{H_2} / \rho_{H_2} + Y_{He} / \rho_{He} + Y_{Air} / \rho_{Air}} \quad (3-14)$$

とし、H₂ と He の拡散係数はそれぞれ

$$D_{He} = \frac{1 - X_{He}}{X_{H_2} / D_{H_2-He} + X_{Air} / D_{He-Air}} \quad (3-15)$$

$$D_{H_2} = \frac{1 - X_{H_2}}{X_{He} / D_{H_2-He} + X_{Air} / D_{H_2-Air}} \quad (3-16)$$

とした。ここで X_{H_2}, X_{He} はそれぞれ H₂ と He のモル分率で、 $D_{H_2-He}, D_{He-Air}, D_{H_2-Air}$ はそれぞれ H₂-He, He-Air, H₂-Air の 2 成分相互拡散係数である。計算で用いた相互拡散係数を表③-(1)-3-2.1 に示す。なお、用いた数値解法の一覧を表③-(1)-3-2.2 に示した。

表③-(1)-3-2.1 拡散係数

| | 拡散係数 (m ² /s) | 備考 |
|----------------------|--------------------------|---|
| H ₂ - Air | 7.0×10 ⁻⁵ | 1 気圧 291.5K における値(文献 ²³⁾ p639) |
| H ₂ - He | 1.383×10 ⁻⁴ | 1 気圧 292.4K における値(文献 ²³⁾ p639) |
| He - Air | 6.89×10 ⁻⁵ | 1 気圧 287.0K における値(文献 ²³⁾ p643) |

表③-(1)-3-2.2 数値解法

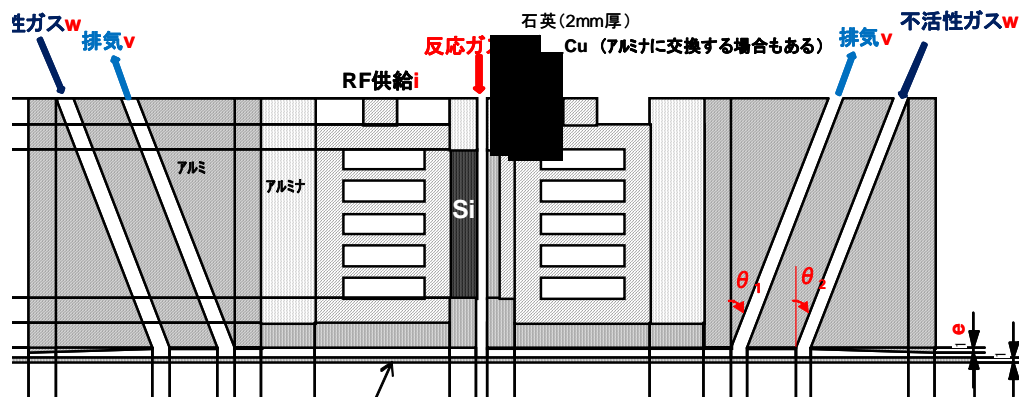
| | |
|-------------|-----------|
| 空間離散化 | 有限体積法 |
| 時間離散化 | Euler 陰解法 |
| 圧力・速度結合法 | SIMPLE 法 |
| 対流項・移流項の離散化 | 二次風上法 |
| 時間ステップ | 0.01 秒 |

(1)-3-2-3 定常状態の 2 次元解析

3次元形状でのシミュレーションの前に2次元のモデルでシミュレーションを行い、雰囲気制御の定性的性質に関する知見を得た。

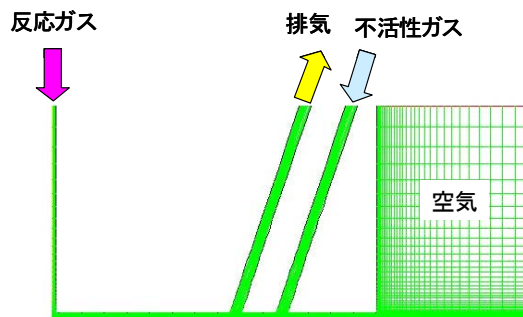
a. デバイス形状と 2 次元計算体系

図③-(1)-3-2.1 にスキャン型製膜装置の概要を示す。中央に反応ガス流入口を設け、余剰の反応ガスを排出するためその外側に排気口を設ける。反応ガスの外部への流出を防ぐため、さらにその外側に不活性ガス流入口を設け、不活性ガスを流入させる。なお、雰囲気の不活性ガスによる置換工程では、反応ガス流入口、不活性ガス流入口ともに不活性ガスを流入させる。



図③-(1)-3-2.1 スキャン型成膜装置の装置条件

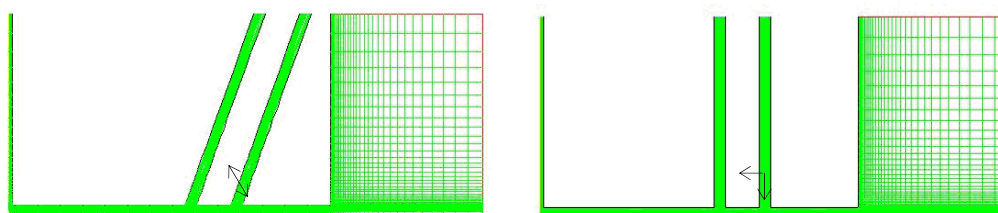
2次元のシミュレーションで用いるデバイス形状および解析格子を図③-(1)-3-2.2 に示す。デバイスは左右対称なので解析領域は、実際のデバイスの半分とした。格子間隔は、吐出口と石英板の間については 0.25mm 間隔で、外部領域、流路上部にいくにしたがって格子間隔が広くなるようにした。



図③-(1)-3-2.2 デバイスの2次元モデル

b. 排気流路、不活性ガス流路の角度

排気流路、不活性ガス流路の角度が、雰囲気制御に与える影響（流出反応ガス量）を調べるために、図③-(1)-3-2.3 に示すように角度 70° 、角度 90° の2ケースについてシミュレーションをおこなった。表③-(1)-3-2.3 に各流路の流量をまとめた。



(a)角度 70°

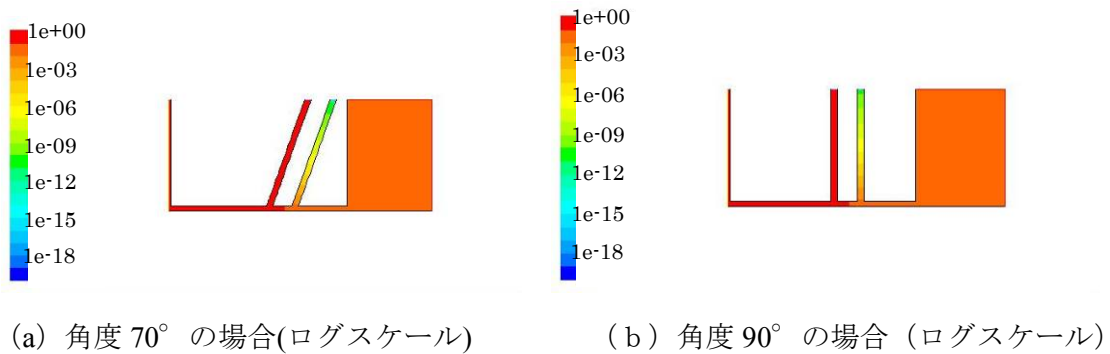
(b)角度 90°

図③-(1)-3-2.3 デバイスの2次元モデル（流路角度）

表③-(1)-3-2.3 流量

| | |
|---------|---------|
| 反応ガス流量 | 300sccm |
| 排気流量 | 225sccm |
| 不活性ガス流量 | 450sccm |

シミュレーションを行った結果は、図③-(1)-3-2.4、表③-(1)-3-2.4 となり、デバイスの外部領域への反応ガスの流出量に変化はなかった。このことから、作製が簡便な流路角度 90° の形状を用いるのがよいという結論が得られた。



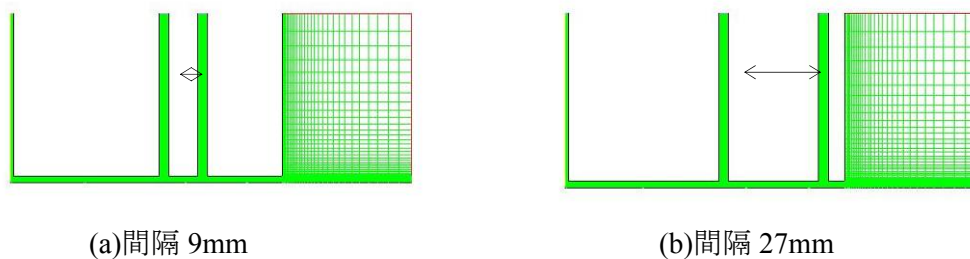
図③-(1)-3-2.4 流路角度を変えた場合の反応ガス質量分率の比較

表③-(1)-3-2.4 角度と外部での反応ガスの質量分率

| 流路の角度 | 装置外部での反応ガスの質量分率 |
|-------|-----------------|
| 90° | 1.892e-02 |
| 70° | 1.883e-02 |

c. 排気流路と不活性ガス流路の間隔

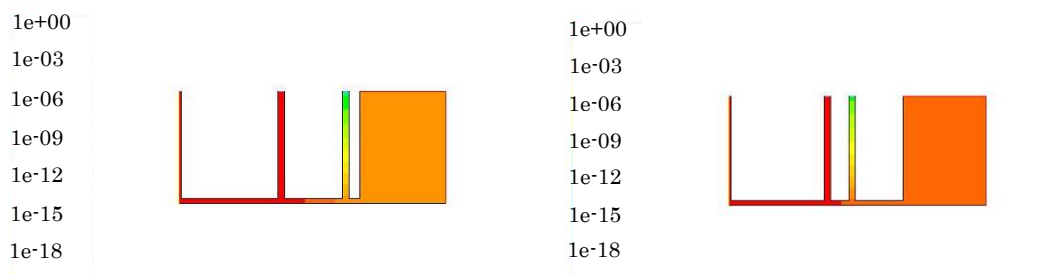
排気流路と不活性ガス流路の間隔が、雰囲気制御に与える影響（流出反応ガス量）を調べるために、図③-(1)-3-2.5のように流路の間隔9mm、27mmの2ケースについてシミュレーションをおこなった。（流路角度は、「b排気流路、不活性ガス流路の角度」の結果を受け、90°にした。）各流路の流量は「b排気流路、不活性ガス流路の角度」と同じ値を用いた（表③-(1)-3-2.3）。



図③-(1)-3-2.5 デバイスの2次元モデル(流路間隔)

シミュレーションの結果を、図③-(1)-3-2.6、表③-(1)-3-2.5に示す。これからわかるように外部への反応ガスの流出量は流路間隔を広げた方が少なくすること（今回のシミュレーションでは約 1/10 になった。）ができる。これは、流路を拡げることにより反応ガスの排気流路から不活性ガス流路への拡散が抑えられ、結果として外部への反

応ガスの流出が減少するからと考えられる。(不活性ガス流路からデバイス外部への部分では流速が外部領域方向に向いているため、不活性ガス流路まで拡がった反応ガスはデバイス外部に流出してしまう。)



(a) 間隔 9mm の場合 (ログスケール) (b) 間隔 27mm の場合 (ログスケール)

図③-(1)-3-2.6 流路間隔を変えた場合の反応ガス質量分率の比較

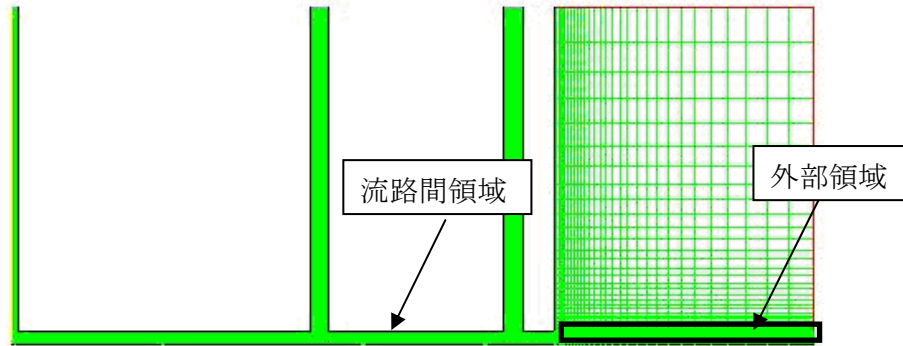
表③-(1)-3-2.5 流路間隔と外部での反応ガスの質量分率

| 間隔[mm] | 装置外部での反応ガスの質量分率 |
|--------|-----------------|
| 9 | 1.892e-02 |
| 27 | 2.125e-03 |

d. 排気流量と不活性ガス流量の最適化

排気流量と不活性ガス流量を変化させてシミュレーションを行い、デバイス内部への空気の流入 (流入空気量)、デバイス外部への反応ガスの流出 (流出反応ガス量) を抑えられる排気流量、不活性ガス流量を求めた。

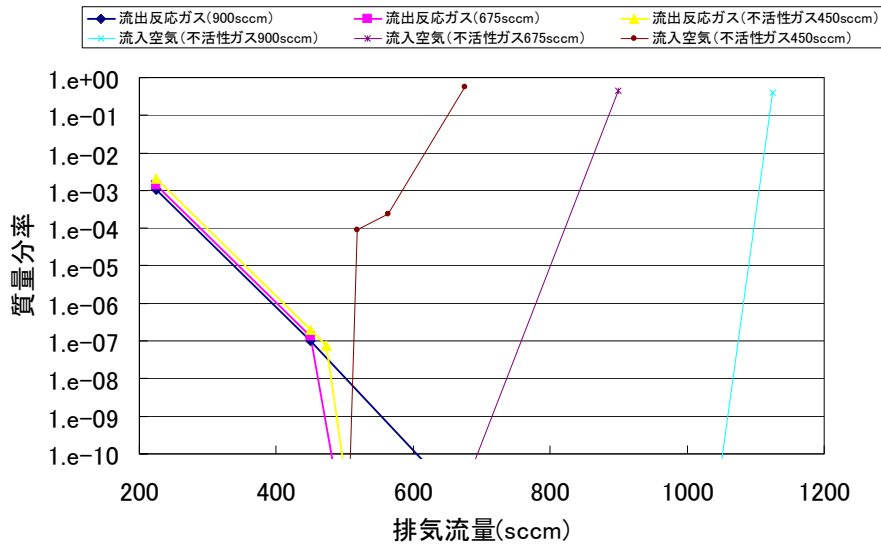
デバイス構造は、「b排気流路、不活性ガス流路の角度」、「c排気流路と不活性ガス流路の間隔」の結果をうけて、流路角度 90°、流路間隔 27mmの構造を用いる。図③-(1)-3-2.7 に示した流路間領域での空気の質量分率 (流入空気量) と外部領域での反応ガスの質量分率の平均値 (流出反応ガス量) を、不活性ガス流量を 450sccm、675sccm、900sccmにして排気流量を変化させたシミュレーションを行い評価した (なお、反応ガス流量は 300sccmに固定した。)



図③-(1)-3-2.7 流路間領域と外部領域

不活性ガス流量を 450sccm、675sccm、900sccm にした場合に、外部領域の反応ガスの質量分率（流出反応ガス）、流路間領域の空気の質量分率（流入空気）をまとめたものを図③-(1)-3-2.8 に結果を示す。

この結果から、外部領域の反応ガスの質量分率（流出反応ガス量）、流路間領域の空気の質量分率（流入空気量）をある閾値に抑えることが、不活性ガス流量を変化させても排気流量を調節することにより可能であった。また、図③-(1)-3-2.8 より不活性ガス流量が多い方が排気流量の有効範囲が広くなると考えられる。



図③-(1)-3-2.8 排気流量と流出反応ガス、流入空気の質量分率

e. 吐出口と石英板間の距離

吐出口と石英板間の距離を変化させた場合に、流出反応ガス量、流入空気量にどのような変化があるかを、吐出口と石英板間の距離を 1mm、2mm、5mm、10mmにした場合についてシミュレーションを行い検討した。流量は、「d排気流量と不活性ガス流量の最適化」をうけて有効範囲にある不活性ガス流量、排気流量を選択した。

吐出口と石英板間の距離を変化させた場合の外部領域での反応ガスの質量分率（流出反応ガス量）と流路間領域での空気の質量分率（流入空気量）を表③-(1)-3-2.6 に示す。（外部領域、流路間領域については図③-(1)-3-2.7 を参照。）

1mm、2mm、5mmの場合には定性的には同じガス分布であるが、流出反応ガスの量が 5mmの場合は大きい[†]（表③-(1)-3-2.6）。これは、吐出口と石英板間の空間が広がったことによりその間の流速が遅くなり拡散により反応ガスがひろがったものと考えられる。また、吐出口と石英板間の距離を 10mmに広げた場合は吐出口と石英板間の空間に比べて流量が少なすぎるため外部領域から空気が大量に流入して、反応ガスも不活性ガスも吐出口と石英板の空間に広がっていないことがわかる。この結果として吐出口と石英板間の距離は小さいほど雰囲気制御には有効であると考えられる。

表③-(1)-3-2.6 吐出口と石英板間の距離と反応ガス、空気の質量分率

| 吐出口と石英板間の距離[mm] | 反応ガス(外部領域) | 空気(流路間領域) |
|-----------------|------------|-----------|
| 1 | 6.330e-12 | 1.700e-11 |
| 2 | 0.000e+00 | 0.000e+00 |
| 5 | 7.840e-06 | 0.000e+00 |
| 10 | 4.560e-15 | 9.980e-01 |

[†] 流出反応ガス量が吐出口と石英板間の距離1mmの方が2mmの場合に比べて大きいですが、これは数値誤差のためである。（Fluentでは 10^{-10} 以下の数値で起こる。）

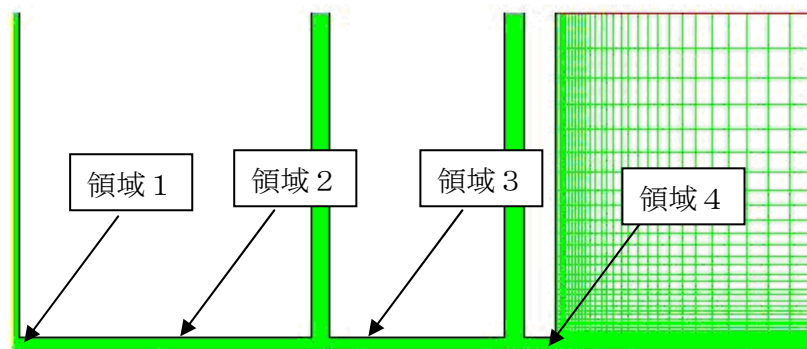
f. まとめ

定常状態の2次元解析の結果として以下の結論が得られた。

- 排気流路、不活性ガス流路の角度は雰囲気制御に影響を与えないので、デバイス製造が簡便な垂直形状が好ましい。（「b排気流路、不活性ガス流路の角度」）
- 排気流路と不活性ガス流路の距離は広がっている方が拡散による空気の流入、反応ガスの流出を抑制できるので、雰囲気制御がしやすい。（「c排気流路と不活性ガス流路の間隔」）
- 排気流量を調整することによって、流入空気（1ppm以下）、流出反応ガス（0.1%以下）の条件を満たすようにすること（雰囲気制御）が可能である。また、排気流量の有効範囲は不活性ガス流量が大きいほど広い。（「d排気流量と不活性ガス流量の最適化」）
- 石英板と吐出口の距離は狭いほど雰囲気制御がしやすい（有効な流量範囲が広い）。したがって、不活性ガス流量の抑制のためには石英板と吐出口の距離は狭めた方がよい。（「e吐出口と石英板間の距離」）

(1)-3-2-4 過渡状態（置換工程）の2次元解析

デバイス全体に空気がある状態に反応ガス流路、不活性ガス流路両方から不活性ガスを流入させて空気が置換される工程のシミュレーションを行い、各流路の流量の最適化について考察した。（この節では図③-(1)-3-2.9 に示す2次元モデルを使用してシミュレーションを行った。）



図③-(1)-3-2.9 デバイスの2次元モデル

a. 反応ガス流路の不活性ガス流量

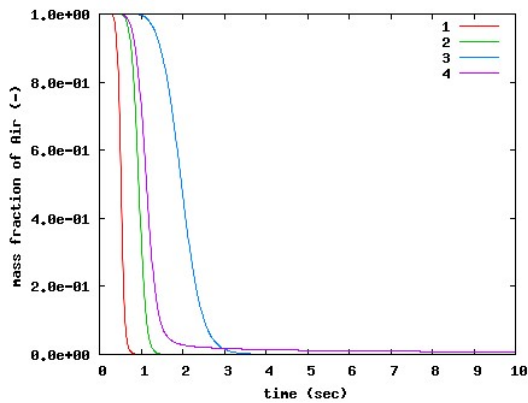
反応ガス流路の流量の置換時間への影響を調べるために、表③-(1)-3-2.7 に示したように排気流量、不活性ガス流量（不活性ガス流路）を450sccmに固定して不活性ガス流量（反応ガス流路）を変化させてシミュレーションを行った。

表③-(1)-3-2.7 流量

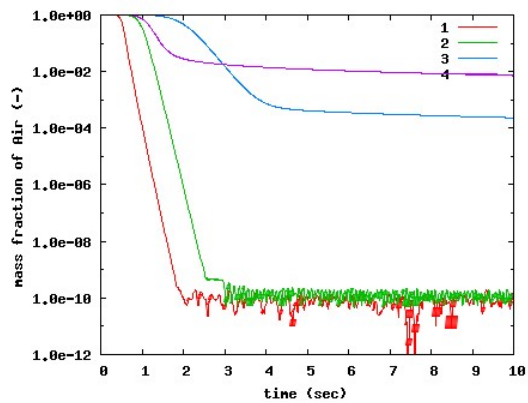
| | |
|------------------|---------------------------|
| 不活性ガス流量（反応ガス流路） | 600sccm、1050sccm、1200sccm |
| 排気流量 | 450sccm |
| 不活性ガス流量（不活性ガス流路） | 450sccm |

✓ 不活性ガス流量（反応ガス流路）600sccm

不活性ガス流量（反応ガス流路）を600sccmにしたときの空気の質量分率を図③-(1)-3-2.10に示す。領域3,4の排気がうまくいっていない様子が見える。この場合、不活性ガス流量（反応ガス流路）が排気流量よりも小さいことにより、不活性ガス流路と排気流路の間の流速ベクトルが排気流路の方向に向いているため、領域3,4の排気に時間がかかる結果となっている。



(a) 線形スケール



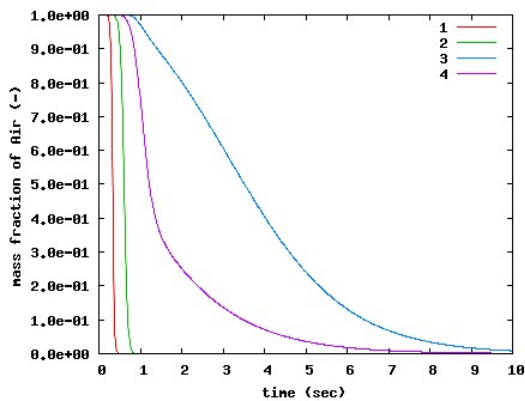
(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.10 各領域の空気の質量分率の時間変化[‡]
(不活性ガス流量 (反応ガス流路)600sccm)

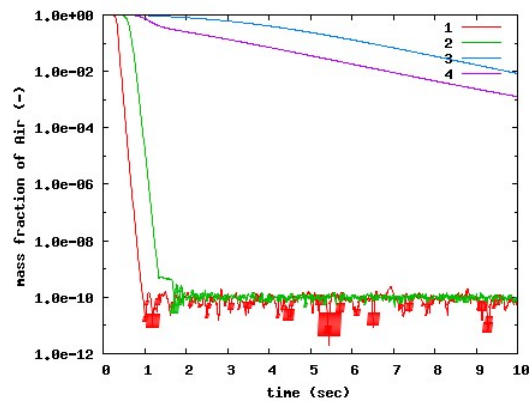
✓ 不活性ガス流量 (反応ガス流路) 1050sccm

不活性ガス流量 (反応ガス流路) を 1050sccm にしたときの空気の質量分率を 図③-(1)-3-2.11 に示す。領域 1,2 については 600sccm の場合よりはやく排気されているが、領域 3,4 の排気効率が 600sccm の場合より悪くなっている。

この場合、排気流量と反応ガス流路の流量がほぼ等しいため、排気流路と不活性ガス流路の間の流れが小さくなっている。そのため、はじめにある空気がそのまま留まってしまいうまく排気されないと考えられる。



(a) 線形スケール



(b) ログスケール

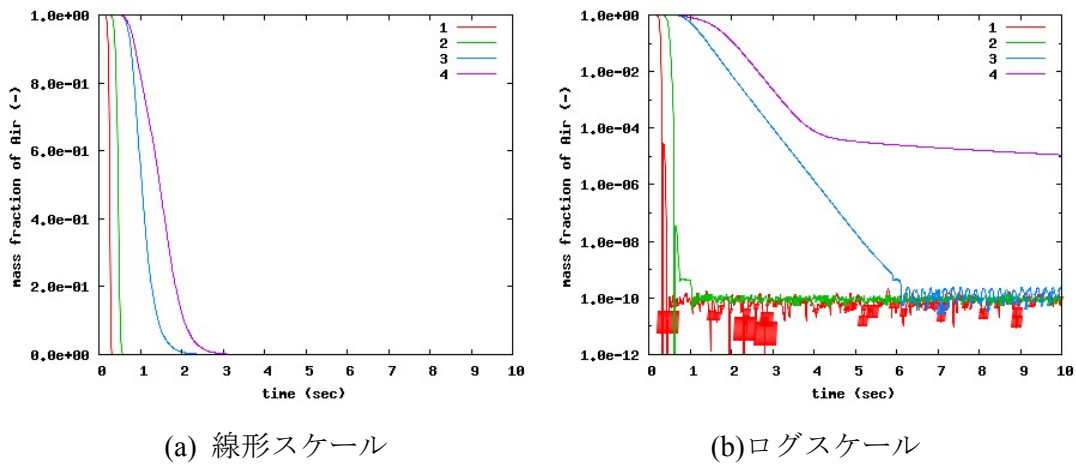
図③-(1)-3-2.11 各領域の空気の質量分率の時間変化
(不活性ガス流量 (反応ガス流路)1050sccm)

[‡] 質量分率が 10^{-10} を下回ると、数値誤差の影響で数値が不安定になっている。

✓ 不活性ガス流量（反応ガス流路）1200sccm

不活性ガス流量（反応ガス流路）を1200sccmにしたときの各領域での空気の質量分率を、図③-(1)-3-2.12に示す。

反応ガス流路の流量が排気流量を上回ると、排気流路と不活性ガス流路の間の流速ベクトルが不活性ガス流路方向（外側）に向かうので排気がスムーズに行われるようになる。さらに、反応ガス流路の流量を増加させれば排気時間は短くなっていくことがわかった。



図③-(1)-3-2.12 各領域の空気の質量分率の時間変化
(不活性ガス流量（反応ガス流路）1200sccm)

シミュレーションの結果、反応ガス流路の流量は排気流量より大きくする必要があり、そうでない場合、領域3,4の領域の排気は十分に行えないと考えられる。

b. 排気流量

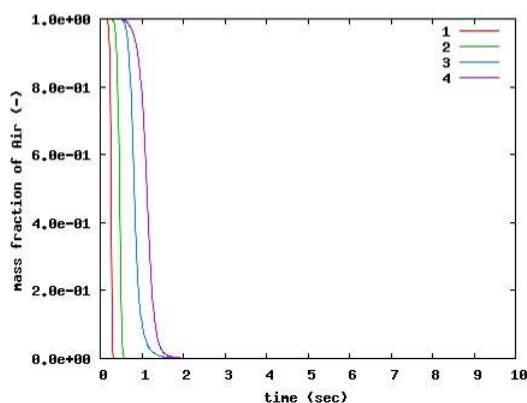
排気流量の置換時間への影響を調べるために、各流量を表③-(1)-3-2.8に示したようにして排気流量を変化させてシミュレーションを行った（不活性ガス流量（反応ガス流路）の値は「a反応ガス流路の不活性ガス流量」での適正值で不活性ガス流量が最も小さい1200sccmとした。）。

表③-(1)-3-2.8 流量

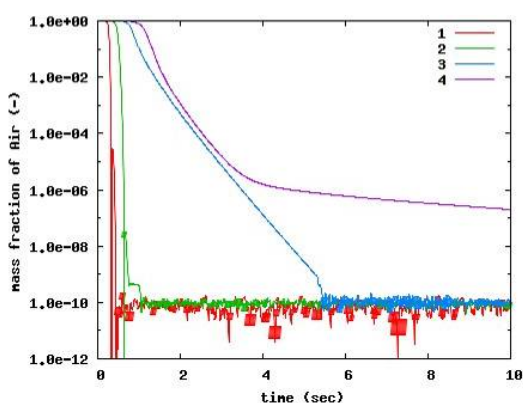
| 場所 | 流量[sccm] |
|-------------------|----------|
| 不活性ガス流量 (反応ガス流路) | 1200 |
| 排気流量 | 225、675 |
| 不活性ガス流量 (不活性ガス流路) | 450 |

✓ 排気流量の減少 (225sccm)

排気流量を減少させた場合 (225sccm) の空気の質量分率を図③-(1)-3-2.13 に示す。図③-(1)-3-2.13 よりわかるように排気流量を減らすことにより領域 3,4 の排気時間が短くなっていることがわかる。しかし、排気流路上端の排気口での空気の質量分率を示した図③-(1)-3-2.14、図③-(1)-3-2.15 を比較してわかるように排気量を減らしてしまうと排気流路内の空気の排気が遅くなっていることがわかる。

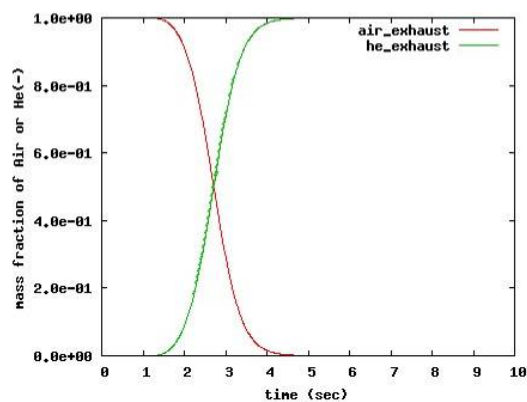


(a) 線形スケール

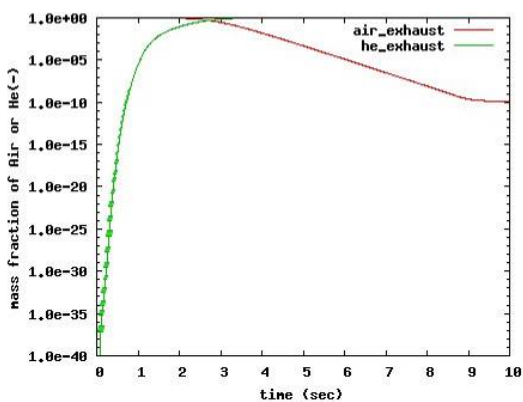


(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.13 各領域の空気の質量分率の時間変化 (排気流量 225sccm)

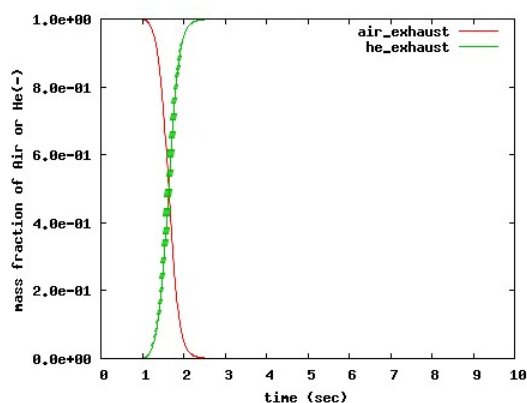


(a) 線形スケール

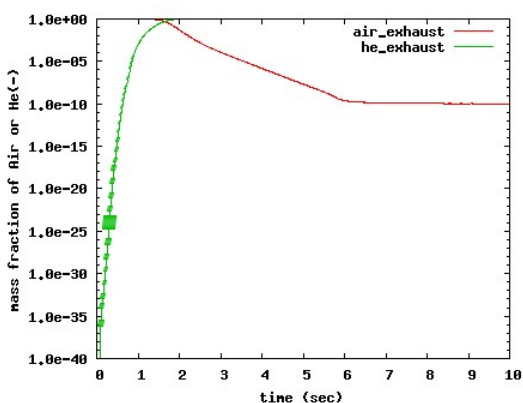


(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.14 排気口での空気、不活性ガスの質量分率 (排気流量 225sccm)



(a) 線形スケール

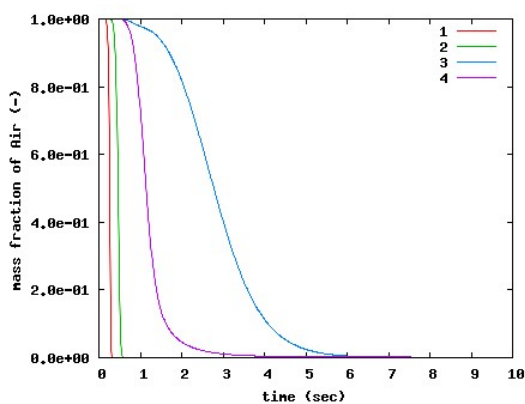


(b) ログスケール

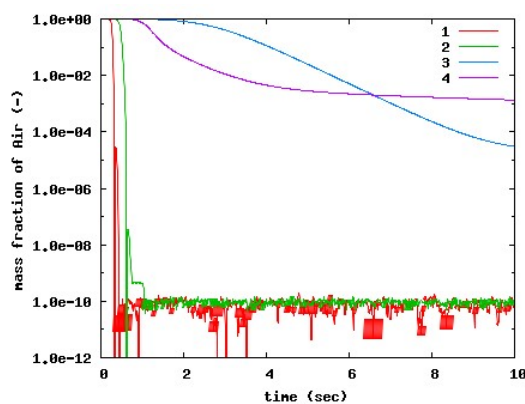
図③-(1)-3-2.15 排気口での空気、不活性ガスの質量分率 (排気流量 450sccm)

✓ 排気流量の増大 (675sccm)

排気流量を増大させると反応ガス流路からの流量に排気流量が近づくため、「a 反応ガス流路の不活性ガス流量」で述べたように排気流路と不活性ガス流路の間の流速が小さくなり領域 3,4 の排気効率が悪くなる (図③-(1)-3-2.16 参照)。



(a) 線形スケール



(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.16 各領域の空気の質量分率の時間変化 (排気流量 675sccm)

シミュレーションの結果として、排気流量は排気流路内の排気に必要な最低量に設定し必要以上に大きくしない方がよいことがわかる。

c. 不活性ガス流路の不活性ガス流量

不活性ガス流量 (不活性ガス流路) の置換時間への影響を調べるために、排気流量を 450sccm に固定して不活性ガス流量 (不活性ガス流路) を変化させてシミュレーション

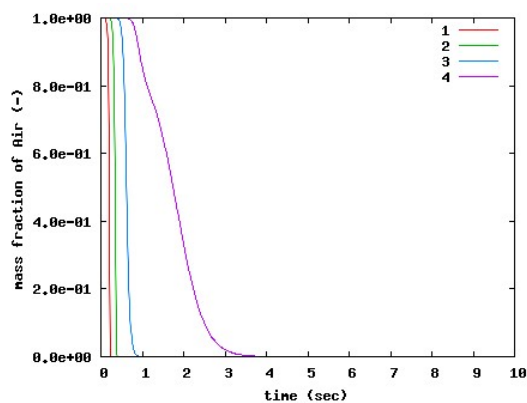
オンを行った。ただし、ここでは不活性ガスを反応ガス流路と不活性ガス流路のどちらから流した方が置換時間に対して有効であるかを調べる目的で不活性ガスの総量は変えないで不活性ガス流量（不活性ガス流路）を変化させた。したがって、不活性ガス流量（反応ガス流路）の値も変化している。

✓ 不活性ガス流量（不活性ガス流路）の減少

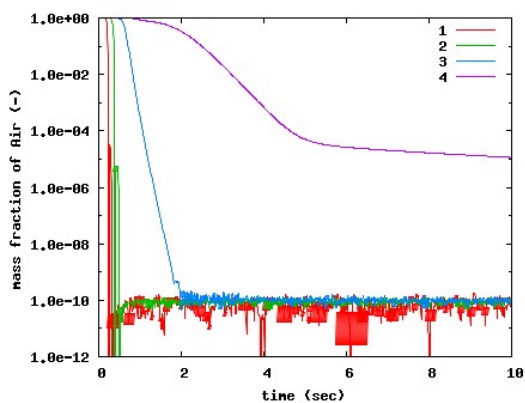
流量を表③-(1)-3-2.9のように不活性ガス流量（不活性ガス流路）を減少させた場合のシミュレーションを行った（不活性ガス流量（反応ガス流路）は増大させる。）[§]。シミュレーションの結果得られた各領域の空気の質量分率を図③-(1)-3-2.17に示す。この場合、領域1,2,3は反応ガス流路の流量が増大したために排気時間が短くなっているが、領域4については不活性ガス流路の流量が減ったために不活性ガス流路の空気の排気が遅くなるために排気効率が悪くなっている。

表③-(1)-3-2.9 流量

| | |
|------------------|----------|
| 不活性ガス流量（反応ガス流路） | 1650sccm |
| 排気流量 | 450sccm |
| 不活性ガス流量（不活性ガス流路） | 225sccm |



(a) 線形スケール



(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.17 各領域の空気の質量分率の時間変化

(不活性ガス流量（不活性ガス流路）225sccm)

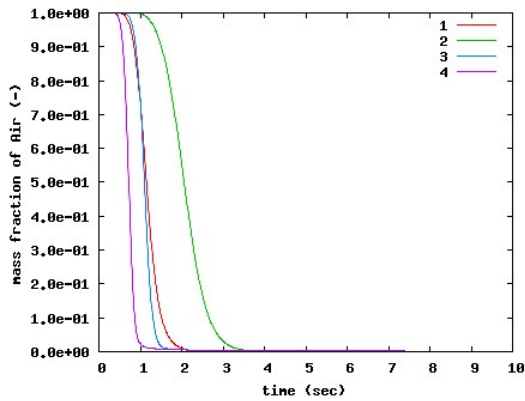
[§] 不活性ガス流路は2次元モデルでは左右に2つあるため、不活性ガス流路の流量の減少量の倍の量を不活性ガス流量（反応ガス流路）に増やす必要がある。

✓ 不活性ガス流量（不活性ガス流路）の増大

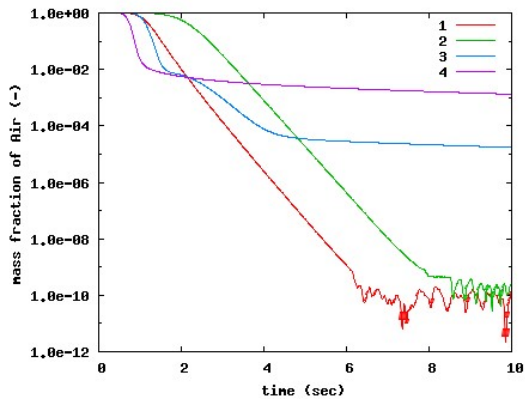
流量を表③-(1)-3-2.10 のように不活性ガス流量（不活性ガス流路）を増大させた場合のシミュレーションを行った（不活性ガス流量（反応ガス流路）は減少させる。）**。シミュレーションの結果得られた各領域の空気の質量分率を図③-(1)-3-2.18 に示す。この場合、反応ガス流路の流量が減って領域 1,2,3,4 すべてにおいて排気効率が悪くなっている。

表③-(1)-3-2.10 流量

| | |
|------------------|---------|
| 不活性ガス流量（反応ガス流路） | 750sccm |
| 排気流量 | 450sccm |
| 不活性ガス流量（不活性ガス流路） | 675sccm |



(a) 線形スケール



(b) ログスケール

図③-(1)-3-2.18 各領域の空気の質量分率の時間変化
(不活性ガス流量（不活性ガス流路）675sccm)

シミュレーションの結果、不活性ガス流路に不活性ガスを入れるよりも反応ガス流路に不活性ガスを入れた方が排気効率はよくなる。しかしながら、不活性ガス流路内のガスを排気する必要量の不活性ガスを入れる必要があることも分かる。

d. まとめ

過渡状態（置換工程）の2次元解析の結果として以下の結論が得られた。

- 不活性ガス流量（反応ガス流路）については排気流量より大きくする必要

**不活性ガス流路は2次元モデルでは左右に2つあるため、不活性ガス流路の流量の増大量の倍の量を不活性ガス流量（反応ガス流路）に減らす必要がある。

があり、大きければ大きいほど置換効率はよくなる。（「a反応ガス流路の不活性ガス流量」）

排気流量は排気流路内の排気に必要な最低量に設定し必要以上に大きくしない方がよい。排気流量を大きくすると、排気流路と不活性ガス流路の流速が内側に向く。（外向きでも大きさが小さく）なるため置換効率が悪くなる（「0

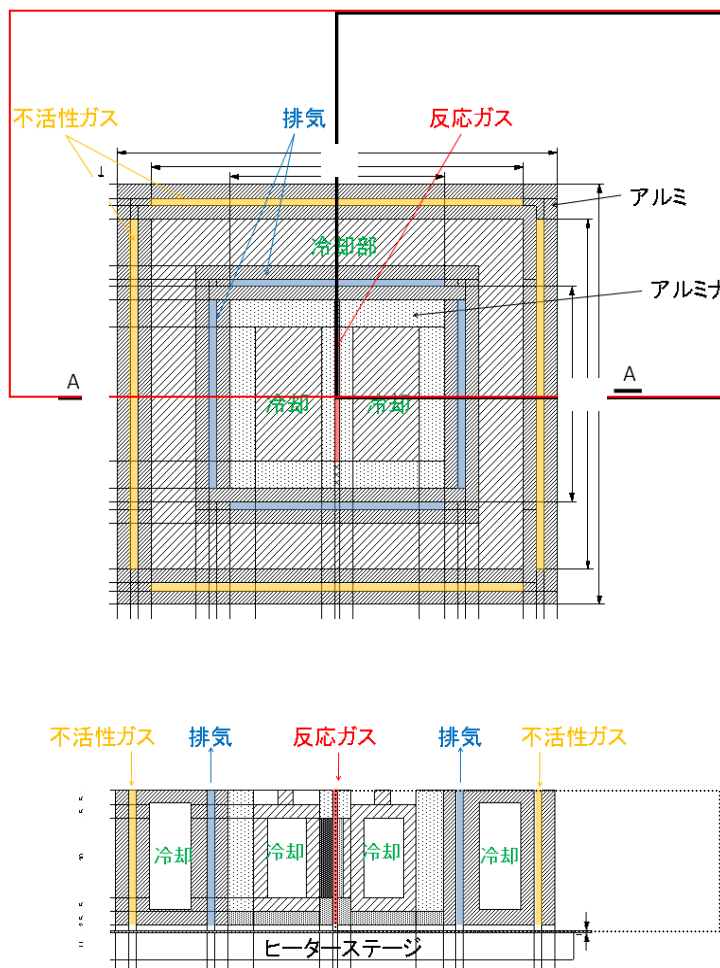
- 排気流量」）
- 不活性ガス流量（不活性ガス流路）を大きくすると置換効率は悪くなる。ただし、不活性ガス流路の置換に必要な流量は最低限必要である。（「c不活性ガス流路の不活性ガス流量」）

(1)-3-2-5 定常状態の 3 次元解析

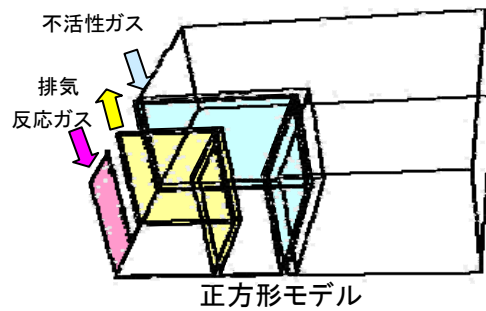
「(1)-3-2-3 定常状態の 2 次元解析」の結果を基にしてデバイスの 3 次元モデルでのシミュレーションを行った。

a. デバイス形状

デバイスの 3 次元形状を図③-(1)-3-2.19 に示す。ステージが静止している場合の解析では、解析領域はデバイスの対称性から全体 1/4 で十分であり、今回は図③-(1)-3-2.19 の黒枠で示した 1/4 の領域を用いた。図③-(1)-3-2.20 に解析で用いる 3 次元モデルを示す。スキャン時（ステージを動かす）のシミュレーションでは動かす方向に対して対称性がくずれるため、解析領域を赤枠で示したデバイス全体の 1/2 の領域にする必要がある。



図③-(1)-3-2.19 デバイスの 3 次元形状（上図（上面）、下図（側面））



図③-(1)-3-2.20 デバイスの3次元モデル

b. 排気流量の最適化

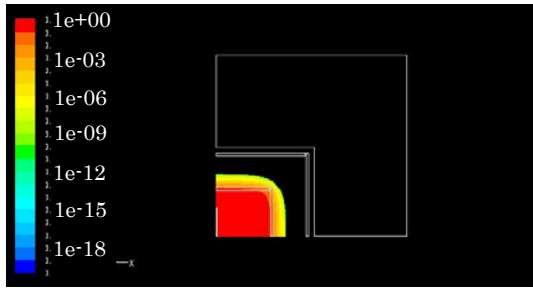
流出反応ガス量と流入空気量の条件（外部領域での反応ガスの体積分率 0.1%以下、デバイス内部での空気の体積分率 1ppm 以下）を満たす排気流量の値の範囲をシミュレーションによって決定した。実際には反応ガス、不活性ガスの流量は表③-(1)-3-2.11のように固定し、排気流量を 1900sccm～633sccm(流速で 0.03m/s～0.01m/s)と減少させて排気流量の有効範囲を調べた。

表③-(1)-3-2.11 流量

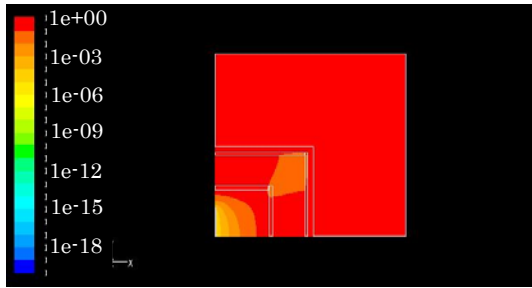
| | 面積[mm ²] | 流速[m/s] | 流量[sccm] |
|---------|----------------------|---------|----------|
| 反応ガス流路 | 100 | 0.0625 | 375 |
| 不活性ガス流路 | 1176 | 0.0757 | 5340 |

シミュレーション結果を以下に示す。^{††} 図③-(1)-3-2.21～図③-(1)-3-2.25 にそれぞれ排気流量 5340sccm,1900sccm,1267sccm,950sccm,633sccmの反応ガスと空気のモル分率を示した。これを見ると、排気流量を減らしていくと徐々に流入空気の量が減っていき、それに伴い流出反応ガスの量は徐々に増大しているのがわかる。そして、流出反応ガスのモル分率（体積分率）0.1%、流入空気のモル分率（体積分率）1ppmを満たす排気流量は 950sccm付近にあることが分かる。

^{††} この節より流出反応ガス、流入空気の閾値が体積分率のために比較しやすいモル分率にしている。

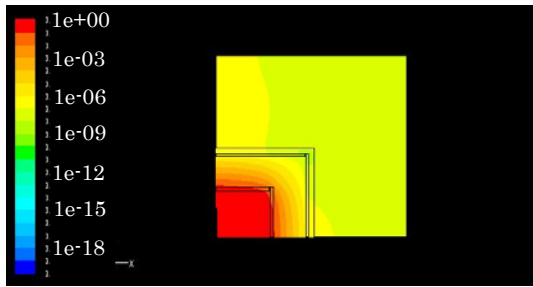


(a) 反応ガスのモル分率

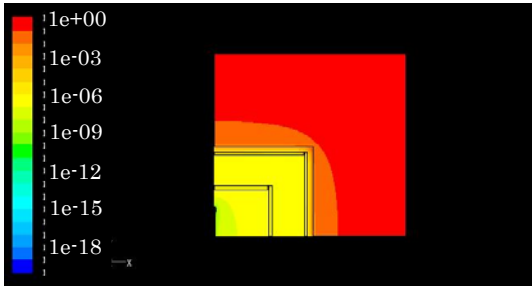


(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.21 排気流路の流量 5340sccm の場合 (流速 0.0843m/s) (ログスケール)

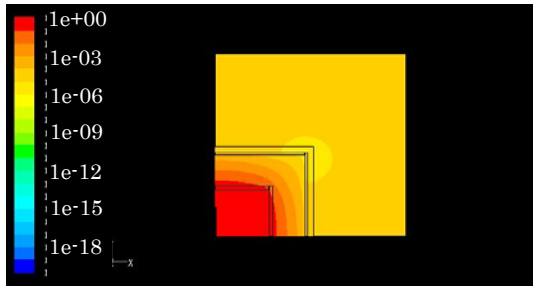


(a) 反応ガスのモル分率



(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.22 排気流路の流量 1900sccm の場合 (流速 0.03m/s) (ログスケール)

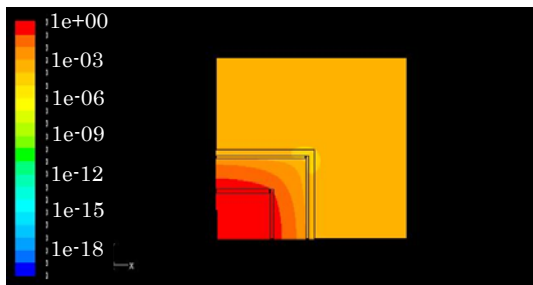


(a) 反応ガスのモル分率

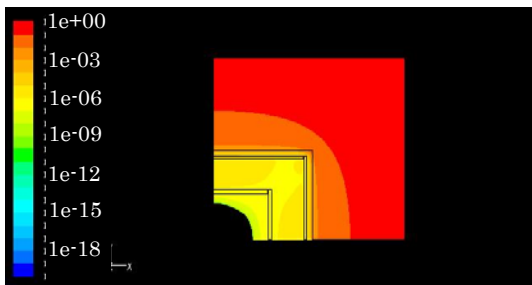


(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.23 排気流路の流量 1267sccm の場合 (流速 0.02m/s) (ログスケール)

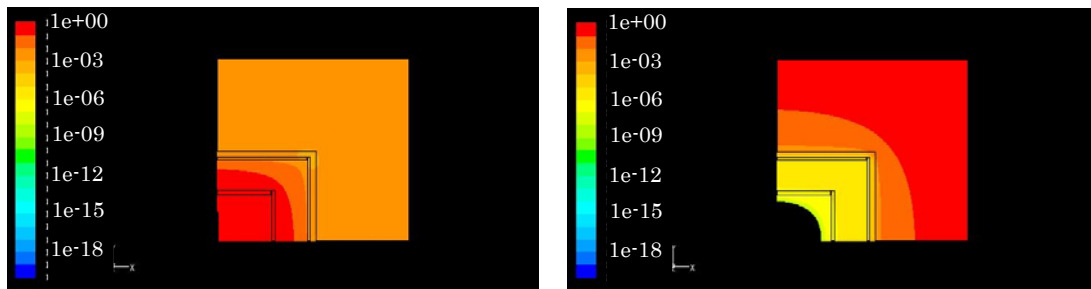


(a) 反応ガスのモル分率



(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.24 排気流路の流量 950sccm の場合 (流速 0.015m/s) (ログスケール)

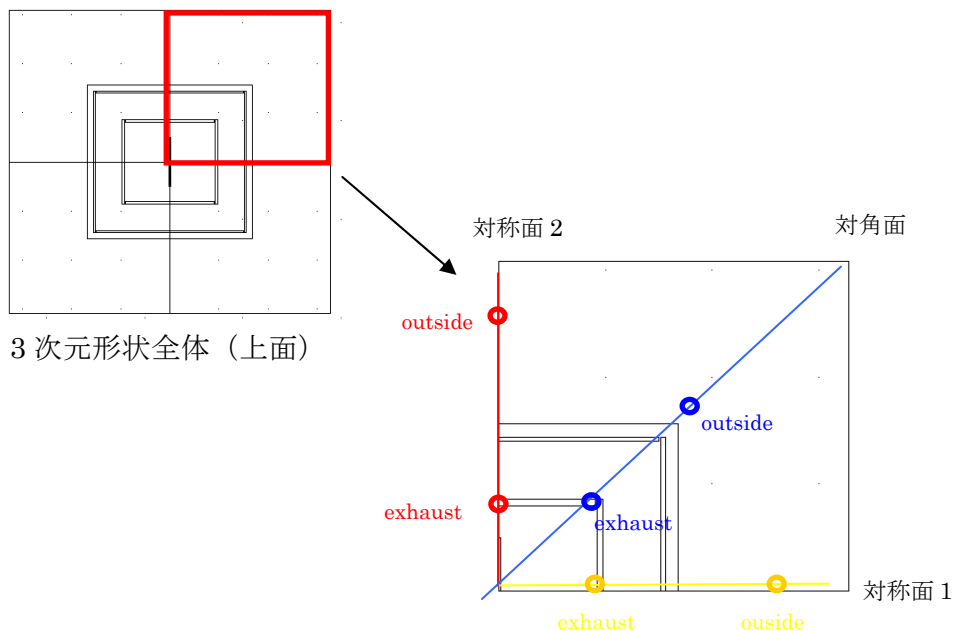


(a) 反応ガスのモル分率

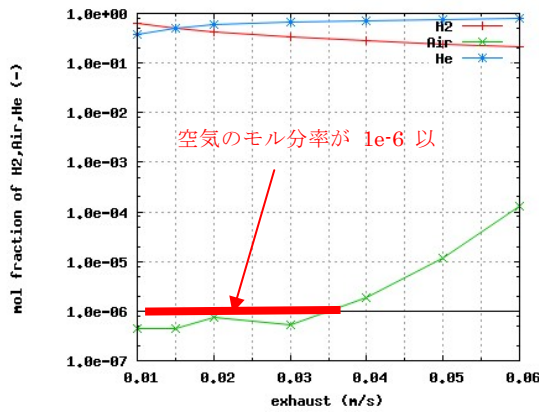
(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.25 排気流路の流量 633sccm の場合 (流速 0.01m/s) (ログスケール)

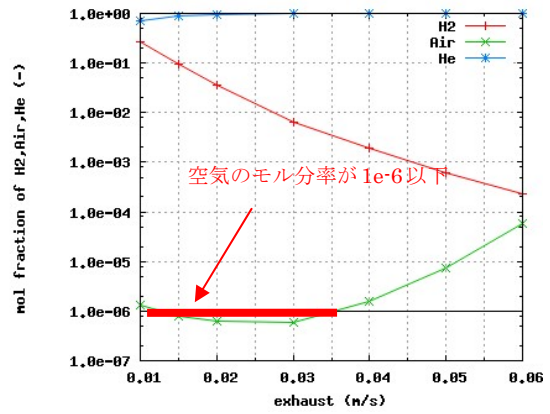
条件を満たす排気流量の範囲を明確にするために、図③-(1)-3-2.26 に示した対称面 1、対称面 2、対角面の外部領域の解析ポイント (outside) と排気口直下の解析ポイント (exhaust) で流出反応ガス、流入空気のモル分率を求めた。図③-(1)-3-2.27、図③-(1)-3-2.28 に示した結果より、流出反応ガスについては排気流量 823sccm 以上 (流速 0.013m/s) の範囲で流出反応ガスのモル分率 (体積分率) 0.1%以下の条件を満たし、流入空気については排気流量 823sccm~2216sccm (流速 0.013m/s~0.035m/s) の範囲で流入空気のモル分率 (体積分率) 1ppm 以下を満たす。結果として排気流量 823sccm~2216sccm (流速 0.013m/s~0.035m/s) の範囲が適正な排気流量であることがわかる。



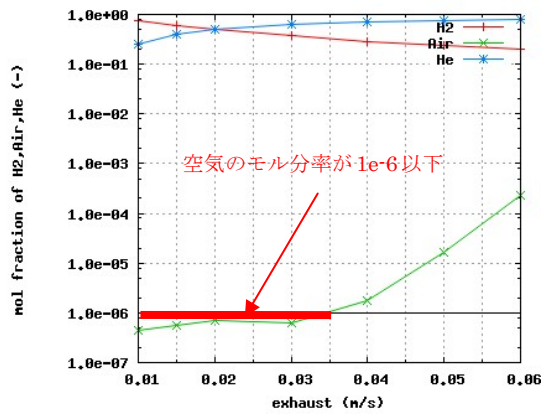
図③-(1)-3-2.26 解析ポイント



(a)対称面 1 (黄色)

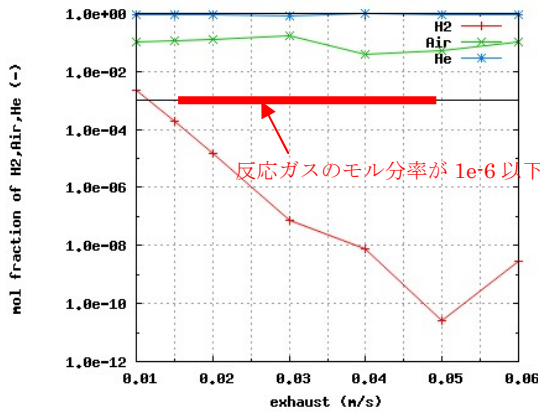


(b)対角面 (青色)

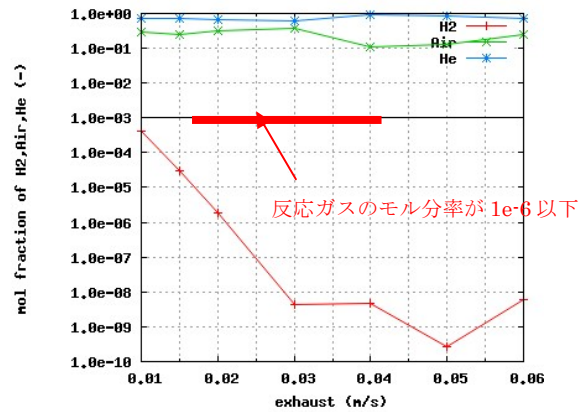


(c) 対称面 2 (赤色)

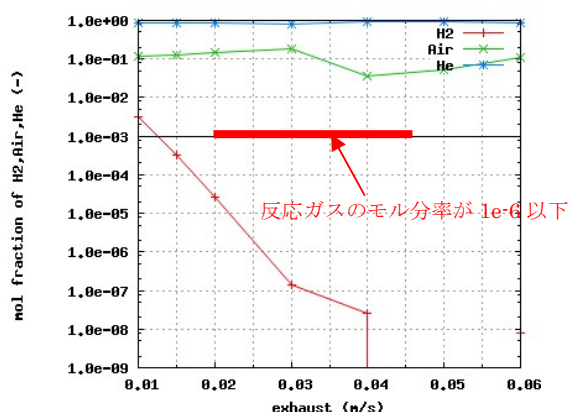
図③-(1)-3-2.27 排気口直下での反応ガス、空気、不活性ガスのモル分率(ログスケール)



(a)対称面 1 (黄色)



(b)対角面 (青色)

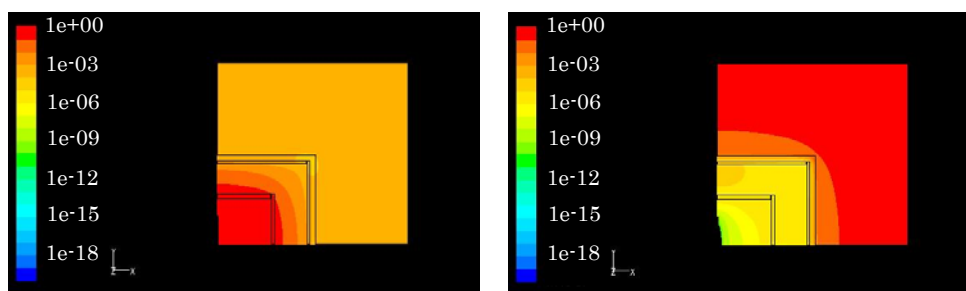


(c) 対称面 2 (赤色)

図③-(1)-3-2.28 外部領域での反応ガス、空気、不活性ガスのモル分率(ログスケール)

c. 不活性ガス流量の減少について

「b排気流量の最適化」のシミュレーションでは不活性ガス流量は固定で行っていたが、不活性ガス流量は可能な限り減らすことが望ましい。そこで、不活性ガス流量を減少させた場合の雰囲気制御の影響を調べるために「b排気流量の最適化」で求めた有効な排気流量から不活性ガス流量を減少させてその影響を調べた。具体的には不活性ガス流量を 4410sccm (流速 0.0625m/s) に減らしてシミュレーションを行った。シミュレーション結果を図③-(1)-3-2.29 に示す。これからわかるように流出反応ガスについては変化がないが、流入空気については増えることがわかった。



(a) 反応ガスのモル分率

(b) 空気のモル分率

図③-(1)-3-2.29 不活性ガス流量を減少させた場合 (4410sccm、流速 0.0625m/s)
(ログスケール)

d. まとめ

定常状態の 3 次元解析の結果として以下の結論が得られた。

- 2次元のシミュレーションと同様に排気流量を調整して流入空気量、流出

反応ガス量の条件を満たすようにできる。(反応ガス流量 375sccm、不活性ガス流量 5340sccm のケースで排気流量 823sccm～2216sccm の範囲である。)(「b排気流量の最適化」)

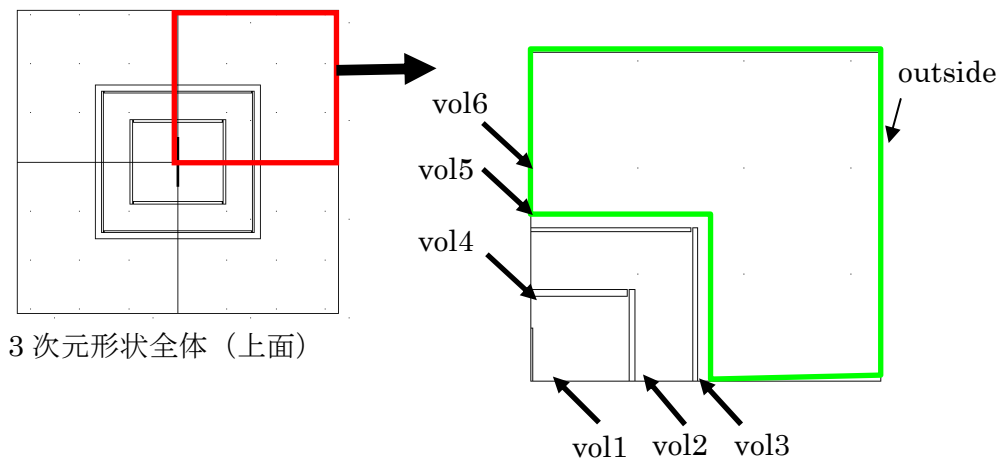
- 不活性ガス流量を減らすことにより流出反応ガス量は変化ないが、流入空気量が増加してしまう。(「c不活性ガス流量の減少について」)
- 流出反応ガス量は排気流量で決まり、不活性ガス量の依存性は小さい。(不活性ガス流路と排気流路間の流速は、反応ガス量が固定の場合には排気流量によって決まるため。)(「b排気流量の最適化」「c不活性ガス流量の減少について」)
- 流入空気量に最も影響を与えるのは不活性流量と排気流量の差である。(不活性ガス流路から外部への流速は、反応ガス量が固定の場合には不活性流量と排気流量の差によって決まるため。)(「b排気流量の最適化」「c不活性ガス流量の減少について」)

(1)-3-2-6 過渡状態（置換工程）の3次元解析

(1)-3-2-4「過渡状態（置換工程）の2次元解析」の結果を基にしてデバイスの3次元モデルでのシミュレーションを行った。

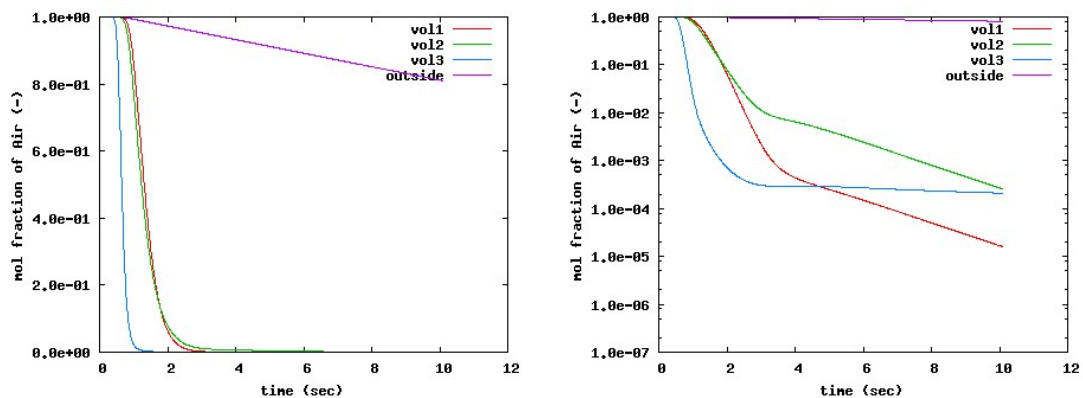
a. 計算内容

3次元の過渡状態のシミュレーションを行った。ここでは初期状態としてすべての流路が空気で満たされた状態でシミュレーションを開始し、「(1)-3-2-5b排気流量の最適化」で得られた流量を流入させることによりどのぐらいの時間で置換が進むのかを調べた。シミュレーション（タイムステップは0.01sで1010ステップ計算を行い、10.1秒の工程を計算した。）では、図③-(1)-3-2.30のvol1～vol6、outsideの各領域の空気の本分率を計算しその時間変化を調べるにより置換時間について考察した。

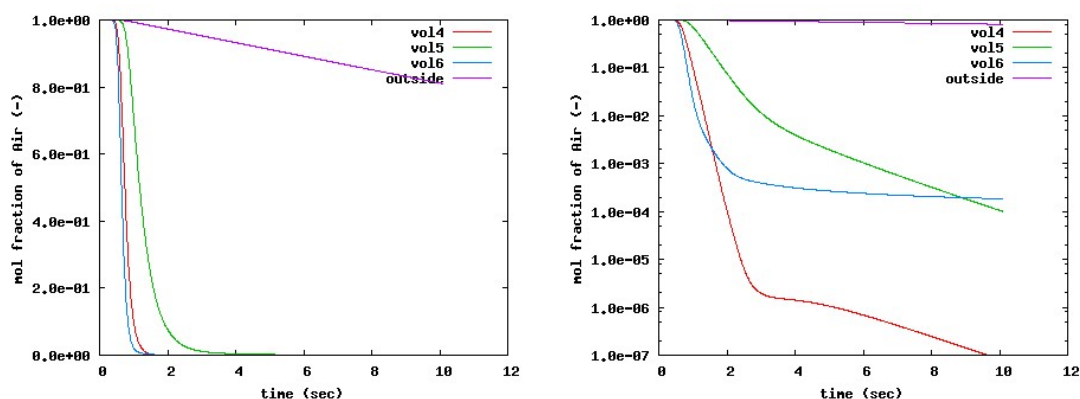


図③-(1)-3-2.30 解析ポイント

シミュレーション結果を図③-(1)-3-2.31、図③-(1)-3-2.32に示す。vol3、vol6などにより外側の領域については平衡状態の値になっていると考えられる。しかし、vol1での定常状態での値は 10^{-6} 以下なので、10秒ではそこまで到達していないことがわかる。



図③-(1)-3-2.31 vol1～vol3の空気の本分率の時間変化（右図：ログスケール）



図③-(1)-3-2.32 vol4～vol6 の空気のモル分率の時間変化（右図：ログスケール）

b. まとめ

過渡状態（置換工程）の3次元解析の結果として以下の結論が得られた。

- 置換時間は反応ガス流路から排気流路の間で最も遅く 10 秒以上かかると考えられる。

(1)-3-2-7 電圧印加時の電磁界解析

電圧印加時の電磁界解析を汎用シミュレーションソフト COMSOL Multiphysics を用いて行い、デバイスの電位、電場を求め、放電等がおこるような大きな電位差等の起こらないことを確認した。また、デバイスのインピーダンスを求め、スミスチャートを作成した。

a. 計算モデルと計算条件

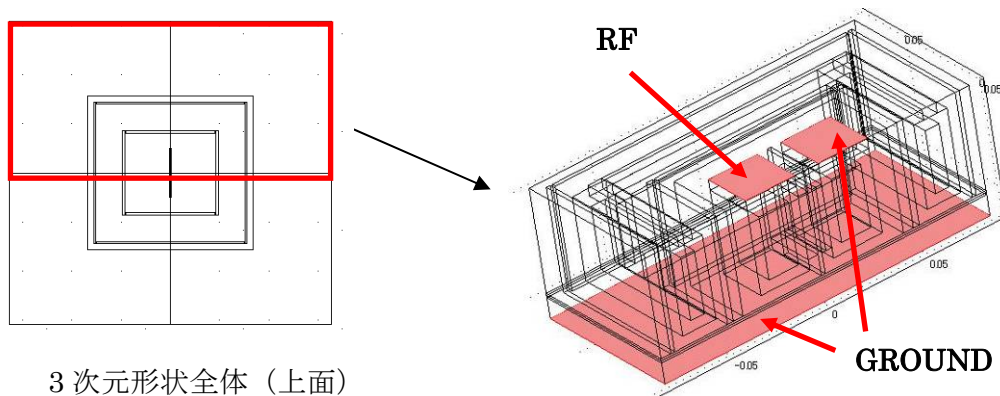
デバイスの対称性によりデバイス全体の 1/2 の 3 次元モデルでシミュレーションを行った（図③-(1)-3-2.33）。境界条件として、まず図③-(1)-3-2.33 に示したように左側電極に RF 電圧を印加し、右側電極、ヒータステージ下面を接地（ground）する条件を課し、それ以外の外部との境界については自然境界条件（磁場は境界に垂直、電場は境界に平行）の条件を課してシミュレーションを行った。表③-(1)-3-2.12 にこのシミュレーションで使用した各材料の物性値（比誘電率、導電率、比透磁率）を示した。

COMSOL Multiphysicsが解いている方程式^{††}は、マクスウエル方程式から得られる

^{††}誘導電流について $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \omega \cdot$ であるので $\partial B / \partial t \approx \mu \omega H$ と評価される。振動数が 100MHz とすると $\mu \omega \approx (1.2 \times 10^{-6}) \times (2\pi \times 10^8) \approx 10^2$ なり、この項からの寄与は小さくないと考えられる。そのため、解析では磁場の効果を見捨てることはできない。

$$\begin{aligned} \nabla \cdot ((i\omega\sigma - \omega^2\varepsilon)A + (\sigma + i\omega\varepsilon)\nabla\phi) &= 0 \\ (i\omega\sigma - \omega^2\varepsilon)A + \nabla \times (\mu^{-1}\nabla \times A) + (\sigma + i\omega\varepsilon)\nabla\phi &= 0 \end{aligned} \quad (3-17)$$

である。ここで、 ϕ : スカラーポテンシャル (電位)、 A : ベクトルポテンシャル、 ω : 角振動数、 ε : 誘電率、 μ : 透磁率、 i :虚数単位である。



3次元形状全体 (上面)

図③-(1)-3-2.33 3次元モデル (電磁界解析)

表③-(1)-3-2.12 比誘電率、導電率、比透磁率

| | 比誘電率 | 導電率(/mΩ) | 比透磁率 |
|--|------|----------|------|
| 銅 | 0 | 5.81E+07 | 1 |
| 水 | 80.4 | 5.50E-06 | 1 |
| アルミナ (Al ₂ O ₃) | 11.8 | 0.00E+00 | 1 |
| 石英 (SiO ₂) | 4 | 0.00E+00 | 1 |
| 空気 | 1 | 0.00E+00 | 1 |
| アルミニウム | 0 | 3.55E+07 | 1 |
| SUS | 0 | 1.40E-06 | 1 |
| シリコン | 11.9 | 1.00E-12 | 1 |

: comsol のデータベースの値、 : Wikipedia より、
 : <http://www.mogami-wire.co.jp/paper/physical-constants.html>、
 : <http://www.jssa.gr.jp/ga/img/Q6.pdf>、 : 導体なので定義されない。(ここでは0とおく。)、 : 不明。(1として解析を行った。)

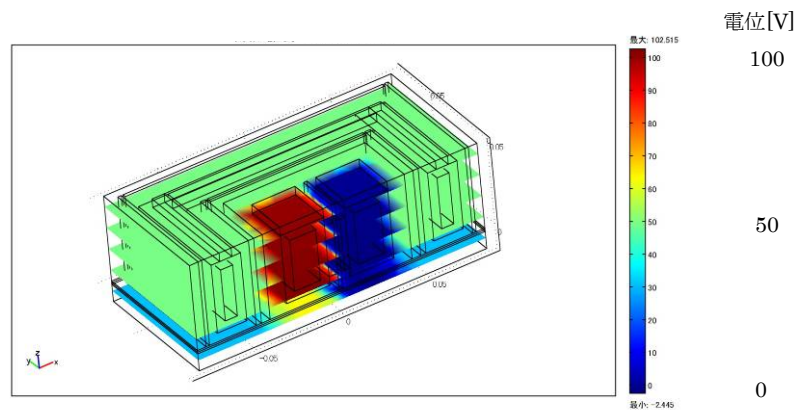
b. 周波数変化

印加する電圧の周波数で電位がどのような大きさになるかを調べるために表③-(1)-3-2.13の条件でシミュレーションを行った。

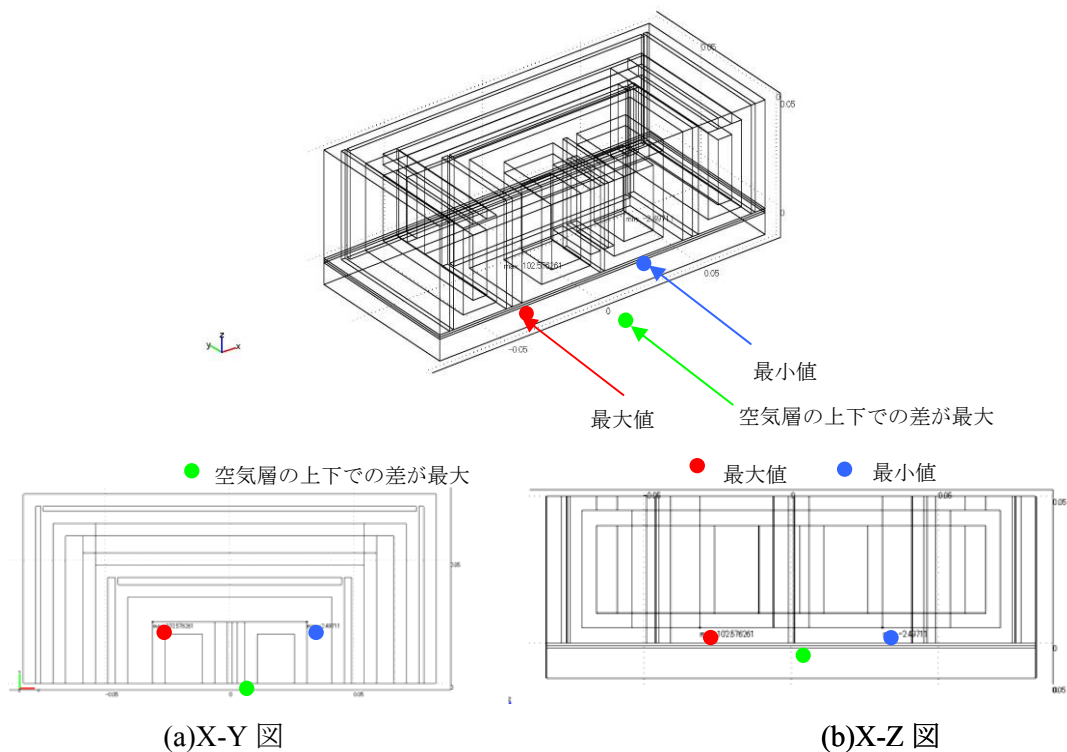
表③-(1)-3-2.13 境界条件(周波数変化)

| | |
|----------|---------------------------|
| RF 電圧[V] | 100 (固定) |
| 周波数[MHz] | 13, 56, 50, 100, 150, 200 |

図③-(1)-3-2.34 にシミュレーションによって得られた電位の概観図を示す(XY 平面に平行な面でのスライス表示)。また、電位の値が最大、最小になる点、石英板と吐出口の間で最も電位差の大きい点を図③-(1)-3-2.35 に、その値(最大値、最小値)を表③-(1)-3-2.14 に示した。石英板と吐出口の間で最も電位差の大きい点を含む z 軸に方向な線での電位の値を図③-(1)-3-2.36 に示した。これらの結果より放電等が起こるような大きな電位差が生じていないことがわかった。



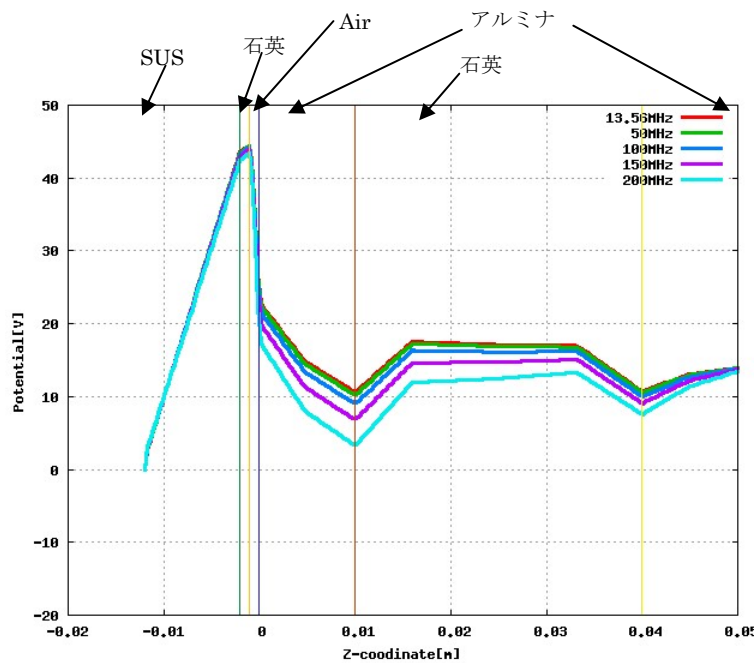
図③-(1)-3-2.34 電位の概観図 (100MHz、100V、XY 平面に平行な面でスライス表示)



図③-(1)-3-2.35 電位の最大、最小の点 (100MHz、100V)

表③-(1)-3-2.14 電位の最大値、最小値

| 周波数 [MHz] | 最大値 [V] | 最小値 [V] |
|-----------|---------|-----------|
| 13.56 | 100.05 | -0.043946 |
| 50 | 100.62 | -0.60361 |
| 100 | 102.58 | -2.4971 |
| 150 | 106.15 | -5.9579 |
| 200 | 111.94 | -11.568 |



図③-(1)-3-2.36 石英板と吐出口の間で差が最も大きい点を含む z 軸上での電位

c. 印加電圧変化

印加電圧を変化させた場合の電位への影響を調べた。シミュレーションした電圧の値を表③-(1)-3-2.15 にまとめた。

表③-(1)-3-2.15 境界条件(電圧変化)

| | |
|-----------|-------------------|
| RF 電圧 [V] | 100, 500, 1K, 10K |
| 周波数 [MHz] | 200 (固定) |
| 周波数 [MHz] | 200 (固定) |

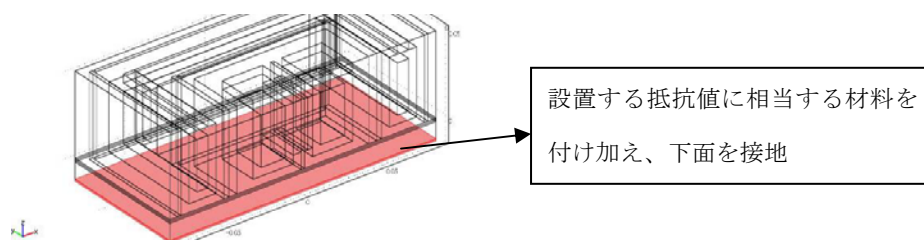
電位の最大値、最小値を表③-(1)-3-2.16 に示した。この結果は、印加電圧の変化は境界条件のスケールを変化させるだけなので、電位は印加電圧に比例するように決まる。

表③-(1)-3-2.16 ポテンシャルの最大値、最小値

| RF 電圧 [V] | 最大値 [V] | 最小値 [V] |
|-----------|----------|----------|
| 100 | 111.94 | -11.57 |
| 500 | 559.70 | -57.84 |
| 1000 | 1119.40 | -115.68 |
| 10000 | 11194.01 | -1156.81 |

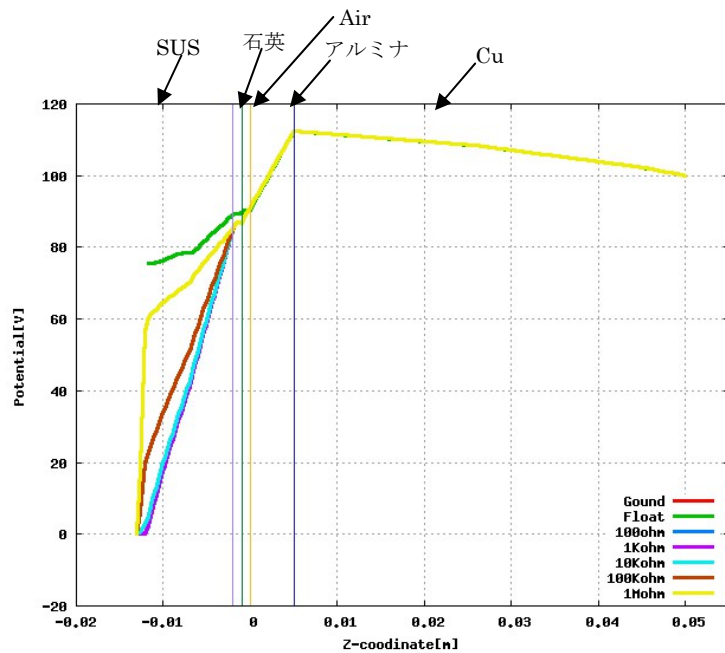
d. 基板電位固定方法の変化

基板電位固定方法を float（自然境界条件、電場が境界に平行）、100Ω、1KΩ、10KΩ、100KΩ、1MΩにしてシミュレーションを行った（周波数200MHz、RF電圧100V）。抵抗をつける場合には図③-(1)-3-2.37 のように、設定したい抵抗値になるように導電率を設定した仮想導体材料（誘電率=0, 比透磁率=1）を SUS 下部に配置することにより計算を行った。



図③-(1)-3-2.37 抵抗の設置

図③-(1)-3-2.38 に最大値の点からz方向へポテンシャルをプロットしたものを示す（最大となる点については「b周波数変化」図③-(1)-3-2.35 を参照）。これから、SUS以外の部分では、ポテンシャル値は、基板電位固定方法がGroundの場合と同じであるということが分かった。



図③-(1)-3-2.38 電位が最大な点から z 方向への電位の比較

e. インピーダンス

100Vでの計算結果を元に装置のインピーダンスを計算した。表③-(1)-3-2.17 に各電極に流れる電流の値をまとめた。ヒータステージからの電流は非常に小さく無視できる。表③-(1)-3-2.18 にRF電極とGround電極のそれぞれの電流値^{§§}を用いてインピーダンスを計算した結果をまとめる(インピーダンスの実部は非常に小さく無視できる)。50Ωで規格化したスミスチャートを図③-(1)-3-2.39 に示す。

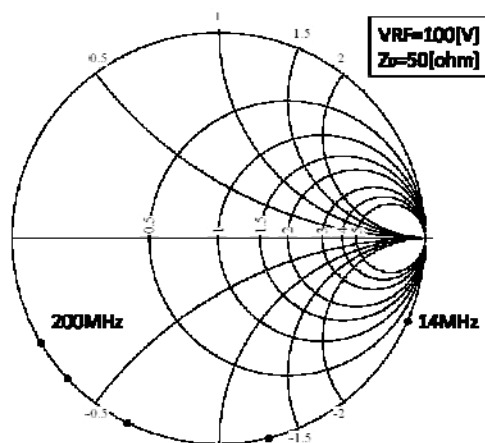
表③-(1)-3-2.17 各電極に流れる電流 (100V)

| 周波数[MHz] | RF[A] | | GND[A] | | ヒータステージ[A] | |
|----------|-----------|-----------|-----------|----------|------------|----------|
| | 実部 | 虚部 | 実部 | 虚部 | 実部 | 虚部 |
| 200 | -1.12e-04 | -7.27e+00 | -6.65e-05 | 6.04e+00 | 1.74e-04 | 4.18e-09 |
| 150 | -1.04e-04 | -5.06e+00 | -7.33e-05 | 4.20e+00 | 1.74e-04 | 6.34e-09 |
| 100 | -9.89e-05 | -3.22e+00 | -7.55e-05 | 2.67e+00 | 1.75e-04 | 1.02e-08 |
| 50 | -9.46e-05 | -1.56e+00 | -7.82e-05 | 1.30e+00 | 1.75e-04 | 2.15e-08 |
| 13.56 | -9.50e-05 | -4.20e-01 | -7.90e-05 | 3.48e-01 | 1.75e-04 | 8.05e-08 |

§§ RF と GND を流れる電流は大きさが同じで符号が異なるはずであるが、計算結果は異なっている。これはおそらく計算の精度が足りないと考えられる。

表③-(1)-3-2.18 インピーダンス

| 周波数[MHz] | ImZ[Ω] | |
|----------|-----------|-----------|
| | RF | GND |
| 200 | -1.37e+01 | -1.65e+01 |
| 150 | -1.97e+01 | -2.38e+01 |
| 100 | -3.11e+01 | -3.75e+01 |
| 50 | -6.40e+01 | -7.72e+01 |
| 13.56 | -2.38e+02 | -2.87e+02 |



図③-(1)-3-2.39 スミスチャート (50Ωで規格化)

f. まとめ

電圧印加時の電磁界解析の結果として以下のまとめが得られた。

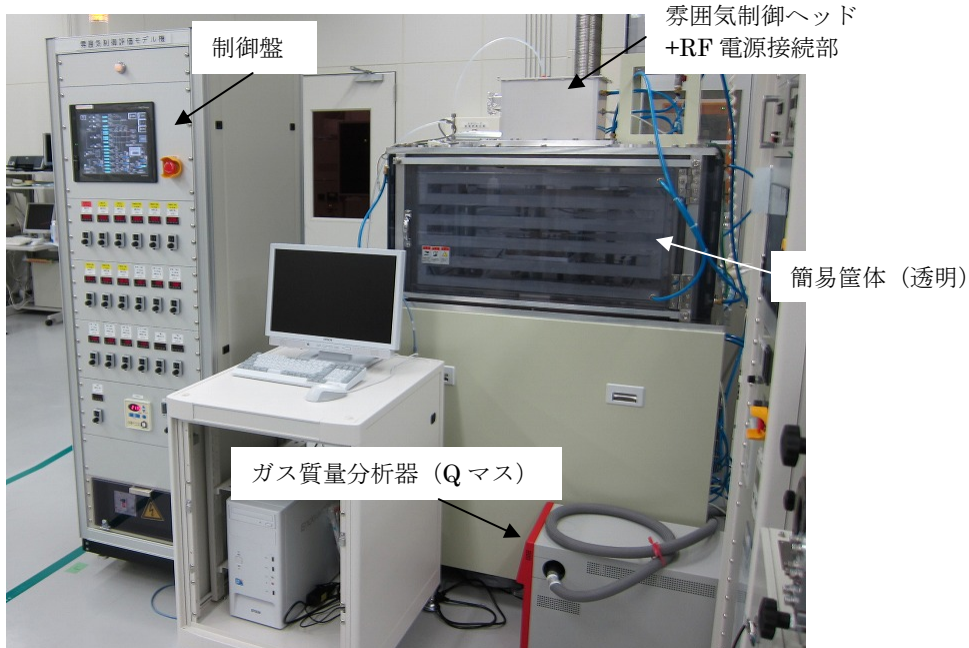
- 13.56～200MHzという周波数の解析では誘導電流の効果を考慮する必要がある。(「a計算モデルと計算条件」)
- 周波数、電圧を変えて電磁界解析を行ったが、放電等の起こるような大きな電位差が生じる点はなかった。(「b周波数変化」「c印加電圧変化」)

基板電位固定方法によってデバイス部の電位状態はほとんど影響を受けない。(「0

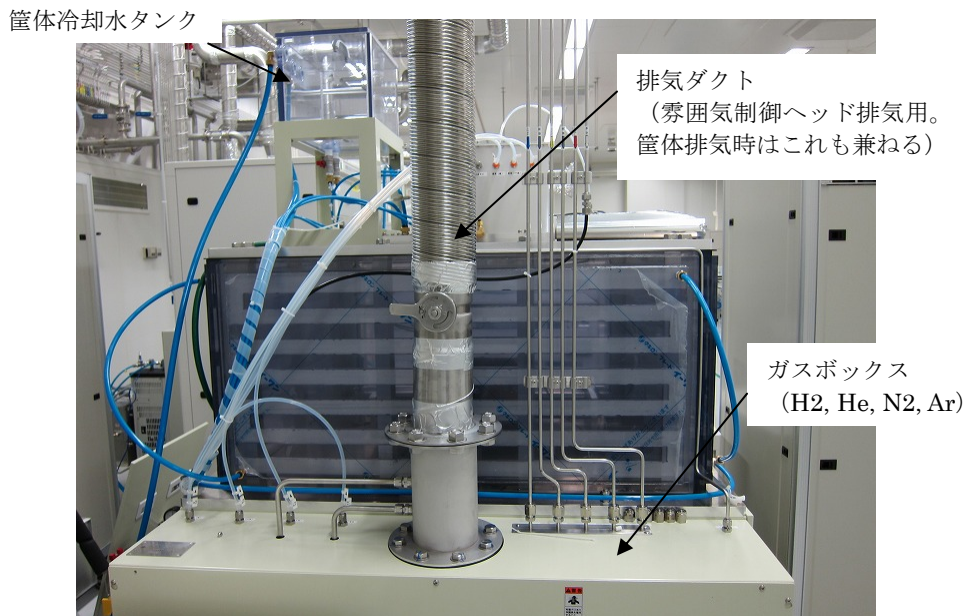
- 基板電位固定方法の変化」)
- 電場強度、インピーダンス (スミスチャート) を求めることができた。(「eインピーダンス」)

(1)-3-3 雰囲気制御評価モデル機の導入

前節の流体シミュレーション解析で得られた知見を基に、雰囲気制御評価モデル機を設計、製作した。導入した雰囲気制御評価モデル機の全体写真を図③-(1)-3-3.1 に、また筐体内部の写真を図③-(1)-3-3.2 に示す。



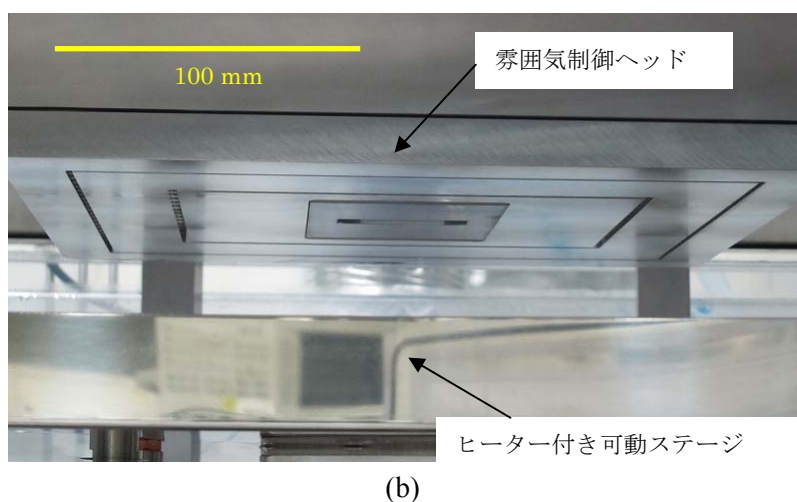
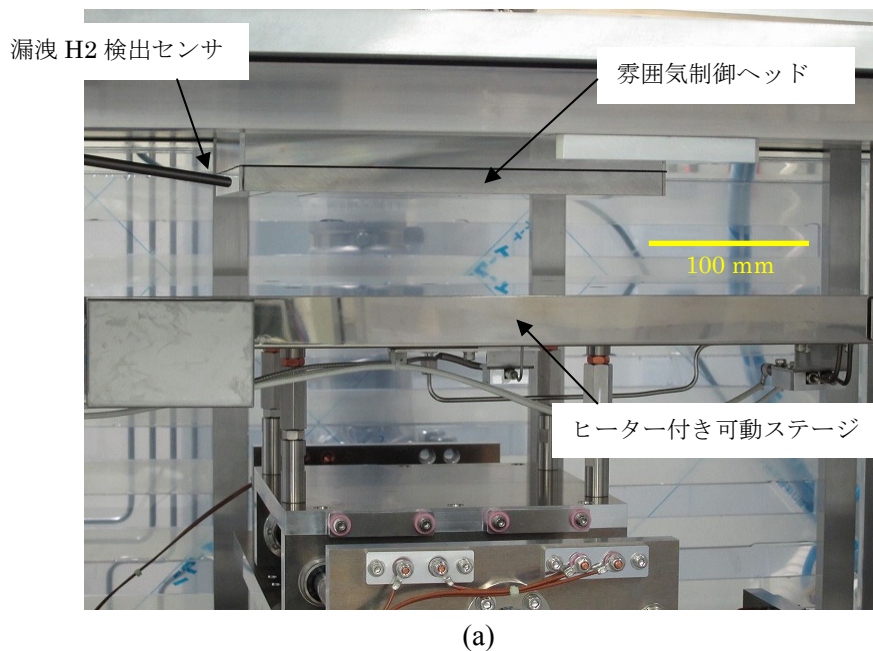
(a)



(b)

図③-(1)-3-3.1 雰囲気制御評価モデル機の全体写真 (a)前面 (b)背面

装置の基本構成は、(1)-3-1 節で述べた通りである。全体写真の中で、アクリル製筐体外壁に見られるミアンダ形状は水冷流路である。これは、ヒーターステージを 300℃程度まで加熱する場合の筐体冷却用として用いる。背面写真(b)に示すように筐体の上部に水槽を設け送水ポンプにより循環する。装置を安全運用するために各種インターロックを設けているが、ここでは二点を記す。水素を雰囲気制御ヘッド外部に漏洩させないために、ヘッドの脇に漏洩水素検出センサ（図③-(1)-3-3.2(a)に図示）を設け、水素の爆発限界濃度よりも十分低く設定した所定濃度以上になったら水素ガス供給を停止する措置を自動で行う。また、排気ラインには酸素センサを設け、ヘッド外部から所定以上の空気を吸引し検知したら水素ガス供給を停止する措置を自動で行う。



図③-(1)-3-3.2 雰囲気制御評価モデル機の筐体内部写真 (a)遠景 (b)近景

以上述べた局所環境制御技術の開発に関し、以下に要約する。本開発では、成膜環境として真空装置と同程度の清浄状態を開放系で実現することが目標である。昨年度は、新規着想に基づく雰囲気制御ヘッド構造に対して数値流体シミュレーションを行い、基礎的な要件定義や流体モデル構築を行った。本検討を経て、今年度は、雰囲気制御機能に放電機能も備えたヘッド構造を考案し、本ヘッドを製作するための具体化検討に取り組んだ。具体的には、反応ガス（水素）導入口に対する不活性ガス導入口や局所排気口の位置や寸法、制御するガス流量を数値解析のパラメータとした。また、数値解析の制約条件として、清浄環境実現と安全運用の両側面から、雰囲気制御ヘッドの直下に流入する空気は 1ppm 以下、ヘッド外部に流出する水素は 0.1%以下とした。諸々の検討と計算の結果、上記条件を満たすヘッド構造およびガス流量条件の目処が得られた。以上を基に雰囲気制御評価モデル機を設計・製作し、2010 年 2 月初旬に装置導入を完了した。来年度は、本機を用いて気流シミュレーション結果の検証や成膜検討を進めていく予定である。

(1)-4 非真空高品位ナノ機能膜大面積形成プロセス技術の研究動向調査

第 44 回応用物理学会のセッション「大気圧プラズマの基礎と応用」(4/1、筑波大学)に出席して、大気圧プラズマの現状と各種応用について最新動向を調査した。計 10 件の報告があり、代表的な登壇者は、京大の白谷氏、上智大の小駒氏、阪大の安武氏、東京工業大の野崎氏、阪大の北野氏らであった。大気圧プラズマは、その生成方法の違いから、低温グロープラズマと熱プラズマに分けられる。前者は材料の表面改質や成膜に、後者は急速熱処理やエッチングなどに適用でき、その応用範囲は広い。プラズマを照射する対象物も、半導体やセラミックなどのハードな材料から、熱に弱いプラスチックなどのソフトマテリアル、さらにはバイオ応用を意識した液体まで適用可能な範囲が広い。上市されている分野は、現在のところ表面改質が主だったところで、成膜分野への展開は研究開発段階と見受けられた。表面改質の用途として製品紹介があったのは、plasmamatreat 社のノズル型プラズマ処理装置であり、自動車鋼材へゴム部品を接着剤フリーで装着する際の前処理に使用する、というものだった。

開発項目③ (Macro BEANS) では、メーター級大面積デバイスの高機能化、低コスト化のための革新的プロセスを目指している。CEATEC JAPAN は、国内最大級のエレクトロニクス・IT 関連の展示会で、ディスプレイや太陽光発電パネルなど、いわゆる大面積デバイスの最新市場動向を情報収集するには最適な場である。

そこで、10/6～10に幕張メッセで開催された第10回 CEATEC JAPANに参加した。日経 Tech ONの集計によれば、今年の出展者数は前年の7割ほど(590社)とのものであったが、不況にも関わらず会場は盛況であり、本展示会への注目度に依然根強いものを感じた。今年の展示は、大きく「デジタルネットワークステージ」と「電子部品・デバイス&装置ステージ」の二つで構成されていた。事務局が事前に挙げた今回の見どころは、前者で「3次元(3D)や4K×2K等の高度な映像技術・超解像技術、WiMAXやLTE等の次世代通信規格対応品」、後者では「小型薄型化対応の極小部品・低背部品、自動車向け高耐熱性・高耐久性部品」であった。以下、Macro BEANSの視点に立って、将来、製品化が見込まれている参考出展を中心に収集した情報を列挙する。シャープが、薄膜シリコン方式の太陽光パネルとして、第10世代のマザーガラスを参考出展していた。60インチ基板を8枚並べ、全体のサイズは2880mm×3130mmとなる。変換効率は13%としていた。三菱電機が、スケーラブル有機EL方式の大型パネルを参考出展していた。約100mm角の単位パネルを縦横に並べることで155型(1920mm×3456mm)を実現していた。単位パネルを所望に並べることができ、設置場所に応じたスケーラブル性を差別化ポイントとしていた。京セラが、プリウス搭載の曲面への多結晶パネルを展示していた。来訪者の注目を集めていたのが、スリーエム展示の”バーチャル・マネキン”なる電子看板である。マイクロビーズレンズを特殊フィルムに用いた大型透明基材に、リアプロ方式で動画像を放映するというものだった。基材は自由形状にカットでき(今回は人型にカットし、それが喋る)、3次元技術の展示が多い中、2次元画像でもアイデア次第で特異な臨場感を出せることがわかった(但し、光源から投影基材まで十分な距離が必要なため適用場所が限られる)。フレキシブルデバイスの観点では、TEIJIN、(株)セルクロス、NiCTらからの2次元通信媒体が参考になった。RFIDなどをシート内に埋め込むなどの手法を利用している。

ディスプレイや太陽光パネルでは、依然、大面積化の傾向にあることは間違いないが、一方で顧客ニーズに合わせた「スケーラブル」、「自由形状」という言葉がキーワードになると感じた。現状のCVDなど真空装置は、基板サイズに応じた専用装置となりサイズ自由度がない。従って、Macro BEANSで取り組むテーマは、大面積だけでなくそうした方向性にも合致しているように感じた。

参考文献

- 1) 平成 20 年度戦略的技術開発委託費（異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト）研究成果報告書 第 2 章 ③ (1), pp.540-543.
- 2) S. Vepřek, V. Mareček, “The Preparation of Thin Layers of Ge and Si by Chemical Hydrogen Plasma Transport”, *Solid-State Electronics*, Vol. 11, pp. 683-684 (1968).
- 3) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, “Stable glow plasma at atmospheric pressure”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21(5), pp. 838-840 (1988).
- 4) 村上隆昭、吉田幸久、横山吉典、伊藤寿浩：“大気圧プラズマ化学輸送法を用いたシリコン成膜技術開発”、第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、 pp.558-561 (2009).
- 5) T. Okada, T. Iwaki, K. Yamamoto, H. Kasahara and K. Abe, “Raman Scattering from Gas-Evaporated Silicon Small Particles”, *Solid State Commun.* 49, pp. 809-912 (1984).
- 6) P. Zhang and U. Kortshagen : “Two-dimensional numerical study of atmospheric pressure glows in helium with impurities”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* ,39,153-163 (2006).
- 7) Q.Wang, D.J.Economou, V.M.Donnely : ”Simulation of a direct current microplasma discharge in helium at atmospheric pressure”, *J. Appl. Phys.*, 100, 023301 (2006).
- 8) <http://www.mizuho-ir.co.jp/solution/research/semiconductor/fabmeister/pb/index.html>
- 9) スハス V. パタンカー “コンピュータによる熱移動と流れの数値解析”，森北出版株式会社（1984）.
- 10) 「高周波用高分子材料の開発と応用」シーエムシー出版 馬場文明/監修
- 11) <http://www.maruwa-g.com/seihin/index.html> (株式会社MARUWA)
- 12) http://www.clippercontrols.com/info/dielectric_constants.html (Dielectric Constant of Materials)
- 13) 「100GHz 帯 Si 基板コプレーナ線路の伝送損失評価」、平成 19 年度情報通信学会発表会
- 14) 横山吉典、村上隆昭、吉田幸久、伊藤寿浩：「ミストジェット技術を用いた Si 微粒子塗布」、第 24 回エレクトロニクス実装学会講演大会、12B-13 (2010).
- 15) 横山吉典、村上隆昭、吉田幸久、伊藤寿浩：「ミストジェット技術による Si 微粒子吐出」、第 26 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、 pp.562-565 (2009).

- 16) H. Fukumoto, J. Aizawa, H. Nakagawa, H. Narumiya and Y. Ozaki :
“Printing with Ink Mist Ejected by Ultrasonic Waves”, The Journal of
IMAGING SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol.44, No.5, pp.398-405 (2000).
- 17) B. O'Regan and M. Graetzel, Nature, 353, (1991) 737.
- 18) K. Morita, H. Hashimoto, T. Mizukoshi, Y. Konosu, M.Minagawa, A.Tanioka, Y.
Yanagata and K. Inoue, J. Colloid and Interface Sci. 279 (2004) 484.
- 19) 平成 20 年度戦略的技術開発委託費（異分野融合型次世代デバイス製造技術開発
プロジェクト）研究成果報告書 第 2 章 ③ (1), pp.575-581.
- 20) H. Kobayashi , T. Ishida, Y. Nakato and H.Tsubomura., J.Appl.Phys.69 (1991)
1736.
- 21) 金子正夫、根本純一：バイオ光化学電池—太陽光による資源エネルギーの完全循
環社会に向けて、工業調査会.
- 22) 特願 2008-271271、大気圧プラズマ処理装置.
- 23) エヌ・ペ・ワルガフチック：“便覧 気体と液体の熱物理的性質”，1974，日・ソ通
信社