大気圧 VHF プラズマを用いたリチウムイオンバッテリー 負極のための高機能 Si 厚膜創製技術の研究

大阪大学 大学院工学研究科 物理学系専攻 精密エ学コース* 垣内 弘章

1. はじめに

近年,リチウムイオンバッテリー(LIB: lithium-ion battery)は、電気自動車やハイブリッド 自動車向けの需要がますます活発になっている.現行のLIB用負極は、グラファイト活物質/導 電助剤/バインダーの構造のコンポジット型電極が一般的である.しかし、グラファイト活物質/ 容量は約370mAh/gと限られているため、過去10年以上にわたり、大容量、高エネルギー密度、 サイクル特性改善に向けた種々の負極材料が報告されてきた.それらの中でシリコン(Si)は、 理論容量が非常に大きく(4200mAh/g)、比較的低い作動電位を有するため、大きな注目を集め ている.しかし、Si負極は充放電の際に膨張・収縮(膨張率:約370%)を繰り返して、構造が 劣化したり集電体から剥離したりするため、サイクル回数が伸びないという致命的な課題があ る.このため、近年実施されているSi負極に関する研究は、体積膨張の影響を緩和するために Siナノ粒子を用いたものが主流であるが、作製プロセスの複雑化が課題といえる.また、導電 助剤やバインダーが不可欠なコンポジット型負極となるため、Si含有率が低下し、充電容量が 制限されやすい.

このような状況の下、本研究では、独自の超高周波(Very High-Frequency: VHF)励起による 安定・均一な大気圧プラズマ技術に(図1参照)基づく化学気相成長(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD)法を用い、シンプルな非コンポジットの厚膜 Si 負極作製技術を開発 することを目的とする. Si 単体の負極であっても、高密度な結晶粒界を有する微結晶 Si (μ c-Si) であれば、Li イオンが粒界部を通じて膜内部に速やかに侵入しやすい上に充放電に伴う体積変 化も吸収しやすいと考えられる. 十分な容量確保には、5 μ m 以上の μ c-Si 厚膜が必要になると 想定されるが、減圧プラズマを用いた一般的な PECVD 法では、成膜速度が遅い上に、Si の厚 膜作製そのものが困難であることが良く知られている. 一方、我々の大気圧プラズマ技術を用 いれば、成膜速度を高速化でき、後述の通り、厚さ 5 μ m 以上の Si 成膜も可能である.

2. VHF 励起大気圧プラズマ

150 MHzの VHF 電力によって大気圧プラズマを発生させると、1 mm 以下の小さな電極間ギ

ャップに容易に電子を捕捉でき^{1,2)}, 安定か つ高ラジカル密度の大気圧プラズマを得 やすい.実際,図1のように,0.5 mmの電 極間ギャップにおいて,電極表面全体を均 ーに覆う安定な大気圧プラズマを発生さ せることができる.プラズマ発生のベース



図 1 大気圧 VHF プラズマ(電極長さ:5 mm, 電極幅: 80 mm, ギャップ: 0.5 mm)

ガスとしては、プラズマの安定性を確保しやすい He を使用しているが、Ar の使用も可能であり、Ar ベース大気圧プラズマの成膜応用の研究も進めている.

我々が用いている VHF 励起大気圧 He プラズマの電子温度は 1 eV 程度,電子密度は 10¹¹ ~ 10¹² cm⁻³ と見積もられており⁻³),減圧下における一般的な RF プラズマと比較すると⁴⁾,電子温度はやや低く,電子密度は 1~2 桁程度高い.一方,大気圧 He プラズマのガス温度は基板温度 に依存し,基板温度が室温の場合のガス温度は 200 ~ 300 ℃,基板温度が 600 ℃ 程度まで上昇 するとガス温度は 600 ~ 700 ℃ となり,あまり差がなくなる ^{3,5)}. プラズマが適度なガス温度を 持つことは,基板加熱温度の低下による熱エネルギーの不足をプラズマからのエネルギー供給 で補うことができるため,有用であるといえる.

3. 成膜用電極システム

大気圧下では、減圧下に比べてガス粒子が拡散しにくいため、大気圧プラズマを用いた高能 率成膜のためには、安定な大気圧プラズマを発生させた上で、如何にプロセスガスをプラズマ 中に効率的に供給するかが重要である。そのために、我々はこれまでにプラズマへのガス供給 方法が異なる3タイプの電極システム(高速回転電極、多孔質カーボン電極、平行平板型電極) を開発し、成膜対象の材料や目的に応じて使い分けてきた^{1,2)}.ここでは、本研究において用い た平行平板型電極システムについて述べる。高速回転電極および多孔質カーボン電極の各シス テムに関しては、参考文献を参照していただきたい^{1,2,5)}.

図2は、平行平板型電極(長さ 5~16 mm,幅 80~105 mm)システムの概略である.電極表面 には、誘電体バリアとして厚さ0.1 mm 程度のアルミナ溶射を施している.また、石英ガラスの ガイドブロックを用いて電極部を囲い、プロセスガスの流路を形成している. 基板は真空チャ ックを用いてサセプタに固定しており、銅製のサセプタの温度制御によって成膜中の基板裏面 の温度は一定に保たれる⁵.固定された電極(またはサセプタ)に対してサセプタ(または電極)

を水平方向に一定速度で移動させながら成 膜すれば、プラズマが通過した面積に膜厚 の均一な成膜が可能である.図2に示す電 極は研究用のためサイズが小さいが、電極 幅を拡大すれば、大きな面積の基板上への 成膜に対応できる.

4. 実験結果及び考察

4.1 大気圧 VHF プラズマ中での Si の成膜特性

まず,本研究のベースとなる大気圧 VHF プラズマ中における Siの成長プロセスにつ いて,過去に実施した研究事例に基づいて 述べる.





図3は,幅80mm,長さ16mmと5mm の平行平板型電極システムを用い,He流 量:50slm,SiH4流量:50sccm,H₂流量:500 sccm,基板温度:220°Cで静止ガラス基板 上に形成したSi薄膜の膜厚,およびラマン スペクトルから求めた結晶化度である^の. 横軸は電極の上流側端部からの距離であ り,平均ガス流速を用いて算出した平均ガ ス滞在時間(ガスがプラズマに入ってから の経過時間)も同時に示している.図3よ り,原料SiH4がプラズマ中に入って直ちに 分解し,上流部でアモルファスSi(a-Si) 膜成長のために消費される.その結果,下 流側ではSiH4濃度の減少に伴って膜厚も 減少する.電極長さが十分に長い場合は

(図 3a), 下流部では, プラズマ中の H₂/SiH₄ 比が上流部に比べて増加していると考え られるため, 原子状水素 (H) の作用によっ て結晶化度 60~70%の微結晶 Si (μ c-Si) が 形成される. 膜が結晶化し始めるプラズマ 中の位置や結晶化度は, 成膜時の投入電力 以外に, H₂や SiH₄流量 (H₂/SiH₄比), さら には基板の材質によっても変化する. 実 際, 電極長さが短い (図 3b) 場合でも, 投 入電力や H₂/SiH₄ 比を高めれば, プラズマ 下流部において μ c-Si が得られる. 図 3 の 結果から, 大気圧 VHF プラズマの反応性 は非常に高く, 原料 SiH₄の消費を伴うプラ ズマケミストリの変化が 0.1 ms の時間ス ケールで進行しているといえる.

電極に対してサセプタを一定速度で移 動させながら基板上に連続的に成膜する と,図3に示されているような結晶性の分 布が,基板表面に垂直な方向に積分され る.その結果,膜厚は一定になるものの, 形成された膜の微細構造や性質が膜厚方 向に変化した膜が得られる.図3のデータ から,サセプタをガス流れと同じ方向に移



図3 静止ガラス基板上に形成した Si 薄膜の厚
さおよび結晶化度(*I*c^{RS})のガス流れ方向
における変化



 図4 5 mm 電極を用いて熱酸化膜付 Si ウエハ 上に形成(基板移動: 0.5 mm/s)した Si の 断面 TEM 像 (上:正方向移動,下:逆方向移動)

動(正方向移動)させながら成膜すれば,プラ ズマ上流側の *a*-Si が基板側,プラズマ下流側の *µc*-Si が膜表面側に堆積する.サセプタの移動 方向を逆(逆方向移動)にすれば,結晶性の分 布も逆になる(図 4).

これまでの研究の中で, プラズマ中ガス滞在 時間が長くなりすぎると(目安として 0.5 ms 以 上), ラジカル同士, あるいはラジカルと分子 との間で生じる 2 次反応のために, 分子量の大 きな高次シランやナノパーティクルが気相中 で生成することが分かっている. それらが成長 膜中に取り込まれると, (主に下流部で形成さ れる) *µc*-Si 中に高密度の粒界やボイドが導入 されることが分かっている⁶⁻⁸⁾. そのような多



図 5 *µc*-Si/*a*-Siの2層構造イメージ

Li⁺イオンが *µc*-Si 層の粒界部を通じて速やかに 内部に侵入し, ボイドの無い下地の *a*-Si 層より も柱状の *µc*-Si 部分が優先的に Li 化される.

量の欠陥を含む μc-Si 膜は,太陽電池や薄膜トランジスタのような電子デバイスにとっては好ま しくないが,次節で述べるように,LIB 用の Si 負極にとっては逆に有用になり得る.

4.2 LIB 負極のための厚膜 Si について

上述の通り、大気圧 VHF プラズマ中において、ガス流れの下流側で形成される µc-Si は、ナ ノパーティクルの影響によって高密度の粒界やボイドを含む.図5に示すように、高密度の粒 界やボイドの存在は、Li⁺イオンが膜中へ侵入しやすく、Li 化に伴う体積膨張も吸収しやすいこ とが想定されるため、LIB 負極への応用の観点からは有用となり得る.また、基板側の a-Si 層 は基板(集電体)との密着性確保に役立つと考えられる.そこで本研究では、基板側が a-Si、表 面側が µc-Si となるように成膜し(図4参照)、ナノパーティクルが比較的生成しやすいプラズ マ条件にすることによって表面側の µc-Si 層の緻密性をできるだけ低下させるとともに、サセプ タの移動速度を遅くするなどの方策によって膜厚を厚くしようと考えた.

4.3 2 層構造厚膜 Si の形成と構造評価

本研究における Si 成膜実験に用いた装置の電極部セットアップを図6に示す. 平行平板型電

極の長さは 10 mm,幅は 105 mm である.また,検討した成膜条件を表1にまとめた.本装置では,静止したサセプタに対し,電極が移動することによって,移動距離に応じた面積に膜厚がほぼ一定の成膜が可能となっている.

図7は,熱酸化膜付Siウエハを基板として 用いた成膜時の大気圧VHFプラズマの様子, および電極を移動させながら形成したSi膜の 一例(中央部の膜厚:約200nm)である.図8

| He流量 (slm) | 25 |
|----------------------------|-----------|
| H ₂ 流量 (sccm) | 500, 1250 |
| SiH ₄ 流量 (sccm) | 50 |
| 投入電力 (W) | 630–840 |
| ギャップ (mm) | 0.5 |
| 基板温度 (℃) | 220 |
| 電極移動速度 (mm/s) | 0.1, 0.02 |
| 基板 | 熱酸化膜付Si |

表1 成膜条件



図6 本研究で用いた電極部のセットアップ

は、図7に示す Si 膜のラマ ン散乱スペクトルから算出 した結晶化度の分布である. ラマン散乱測定に用いた Ar⁺ レーザー(波長:514.5 nm)の 膜中への侵入深さは 200 nm 程度であることから,図8の 結晶化度は形成された Si 膜 全体の平均値と考えられる. 膜の断面観察は行っていな いが,膜厚が薄いことから, おそらく図4と同じように, 表面側の μc-Si 層が非常に薄 く,膜の大部分が a-Si である



図7 大気圧 He/SiH₄/H₂プラズマの様子および膜の外観写真例

ため、結晶化度は非常に低くなっているものと思われる.

次に、成膜時のSiH4流量やH2/SiH4比、投入電力、電極移動速度を変化させ、表面側のµc-Si

層がなるべく厚くなるよ うに、いくつかの成膜条 件を検討した. 図9は、 図8 に対し、水素流量 (500→1250 sccm)およ び投入電力(630→840 W)を増加させると同時 に、電極移動速度を低下 させて(0.1→0.02 mm/s) 成膜した結果である. 電 極移動速度を 1/5 に遅く した結果、トータル膜厚 が約5倍(約930 nm)に 増加した. また、断面



SEM 像より,表面側の µc-Si 層が膜厚のほぼ 半分を占めていること が確認でき,H₂/SiH₄比 の増加が膜の結晶化促 進に効果的であること が確認できた.

トータル膜厚を 5 µm 程度まで厚くする ためには, 成膜速度を 大幅に高める必要があ ると考え, H₂/SiH₄比を 保ったまま SiH4流量を 増加させて成膜した. 最終 的に得られた結果を図 10 に示す. 形成膜の外観写真 を見ると, 膜表面に縦方向 に擦ったような筋が多数 観察される. おそらく, 電 極移動速度が非常に遅い ため, プラズマからサセプ タへの熱流入の影響によ ってサセプタが熱膨張し, 電極後部の石英ブロック が膜表面に接触していた ためと考えられる.一方, 断面 SEM 像より、図9の







図 10 SiH4および H2流量増加による成膜速度の高速化

条件に比べて SiH₄流量が 2 倍(50 \rightarrow 100 sccm) であるにも関わらず,トータル膜厚は 5 倍程度 (約 5 μ m) に増加した.また,表面側の μ c-Si 層が膜厚の 7 割程度を占めていることも分かっ た.現時点では,大気圧 VHF プラズマ中での厚膜 Si 成長のメカニズムは不明な点が多いため, 今後,系統的な実験を積み上げ,理解を深めていく予定である.

4.4 LIBの試作と評価

LIB の試作を行うため,熱酸化膜付 Si ウエハの代わりに Cu の薄板(厚さ 0.2 mm)を基板と して用い,図 10 と同じ成膜条件で厚膜 Si を形成した.その Si 厚膜を用いて実際に試作した LIB の特性を図 11 に示す.特性的には,過去に論文等で報告されている Si 負極を用いた LIB の特 性と同様の傾向が観察され,正常な結果が得られている.ただし,約 2800 mAh/g まで充電して 停止した後に電圧の上昇が見られ,負極が一様に Li 化しておらず Li の移動が生じていると考



負極の開発のために、より詳細な検討が必要である.

5. まとめ

今回いただいた助成によって、大気圧 VHF プラズマを用いた PECVD 技術が Si 厚膜形成に 有用であることが示された.ただし、当初計画していたような、Si 厚膜形成と LIB 試作を数多 く繰り返すことができなかった.原因としては、i)研究施設の SiH4 センサーの不具合によ り、新規に SiH4 センサーを設置する必要が生じ、成膜実験開始が遅れたこと、ii) 成膜実験の 過程において、異常放電等のために複数の電極が破損し、電極を作り直すのに時間と費用を要 したこと(電極の形状や構造にも原因があり、作り直すことにより解消された)、iii)プラズマ 中で生成した微粒子の排気により、複数の真空ポンプが故障し、真空ポンプおよび高性能なダ ストフィルターを新規に調達する必要が生じたこと、の3 点が挙げられる.iii)に関しては、従 来の短時間の Si 薄膜作製実験においては顕在化しなかった問題であるが、今回の Si 厚膜形成 実験では、1 回の成膜に要する時間が 20~30 分に渡ったため、簡易的なフィルターでは微粒子 を除去しきれず、ポンプに過大な負荷がかかってしまったために起こったトラブルである.

上記の i)~iii)のトラブルは、本研究の本質とは無関係なものばかりである.装置が安定に稼働しさえすれば、多くの実験・検討が可能であったといえ、この点が残念であった.しかし、 今回助成いただいた予算で、大気圧 PECVD 技術の LIB 用負極作製への応用可能性を示すこと ができた.今後、引き続き研究を実施していく予定である.

謝辞

本研究を遂行するにあたり,公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂き ました.ここに記して感謝申し上げます.

参考文献

- H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, Atmospheric-pressure low-temperature plasma processes for thin film deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A* 32 (2014) 030801.
- H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, Atmospheric Pressure Plasmas: Low-Temperature Processes, in Encyclopedia of Plasma Technology, First Edition, p. 82, Taylor & Francis (2016).
- K. Yoshida, K. Nitta, H. Ohmi, K. Yasutake, and H. Kakiuchi, Plasma parameters in very high frequency helium and argon plasmas at atmospheric pressure, J. Appl. Phys. 128 (2020) 133303.
- 4) 菅井秀郎, 応用物理 63 (1994) 559.
- 5) K. Yasutake, H. Ohmi, Y. Kirihata, and H. Kakiuchi, High-quality epitaxial Si growth at low temperatures by atmospheric pressure plasma CVD, *Thin Solid Films* **517** (2008) 242.
- 6) H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, Controllability of structural and electrical properties of silicon films grown in atmospheric-pressure very high-frequency plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** (2018) 355203.
- H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, Pulsed very high-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon films for low-temperature (120 °C) thin film transistors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53 (2020) 415201.
- H. Kakiuchi, H. Ohmi, and K. Yasutake, Gas-phase kinetics in atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon films, *J. Appl. Phys.* 130 (2021) 053307.