

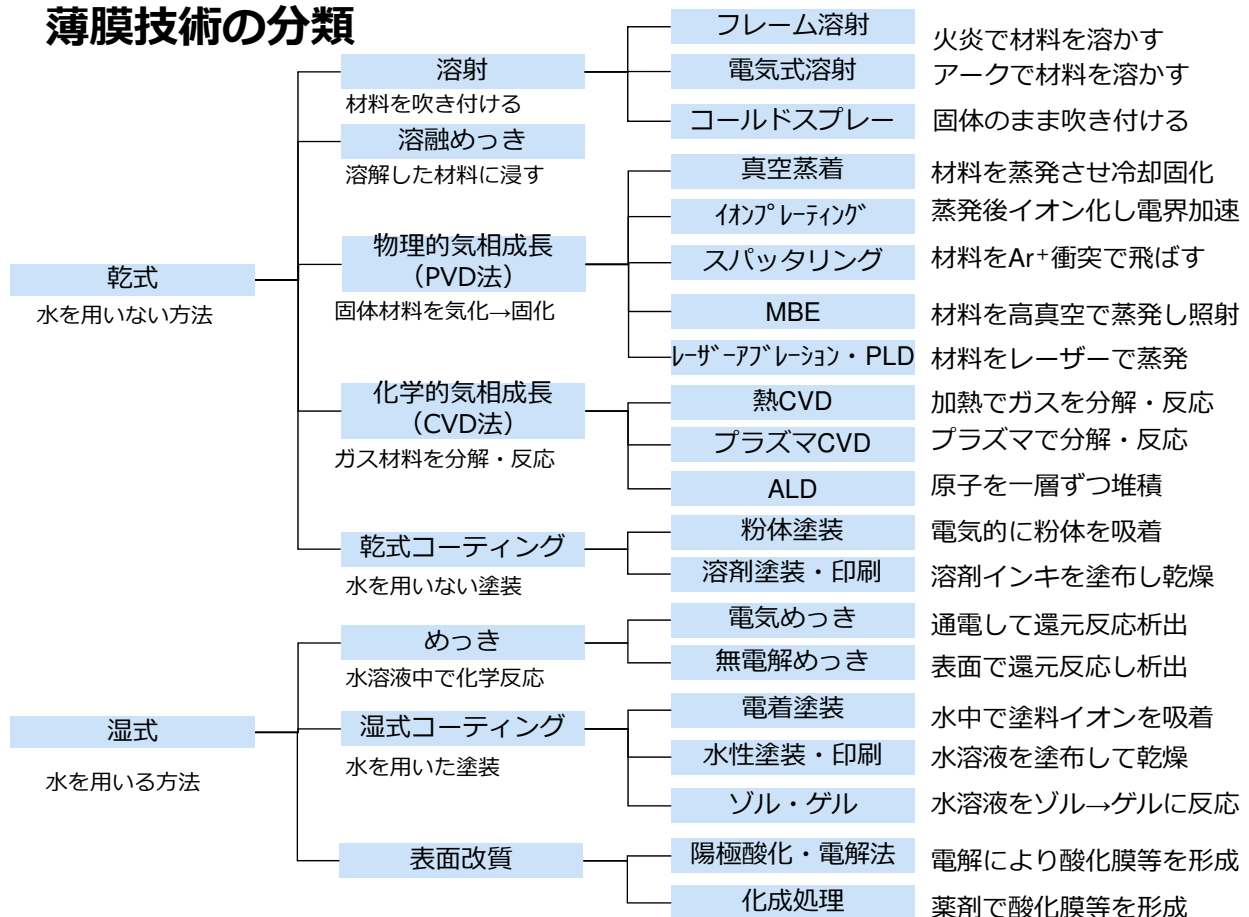
薄膜の要素技術

2019/1/29
 技術士事務所ソメイテック
 大園剣吾

©SOMEITEC

1

薄膜技術の分類



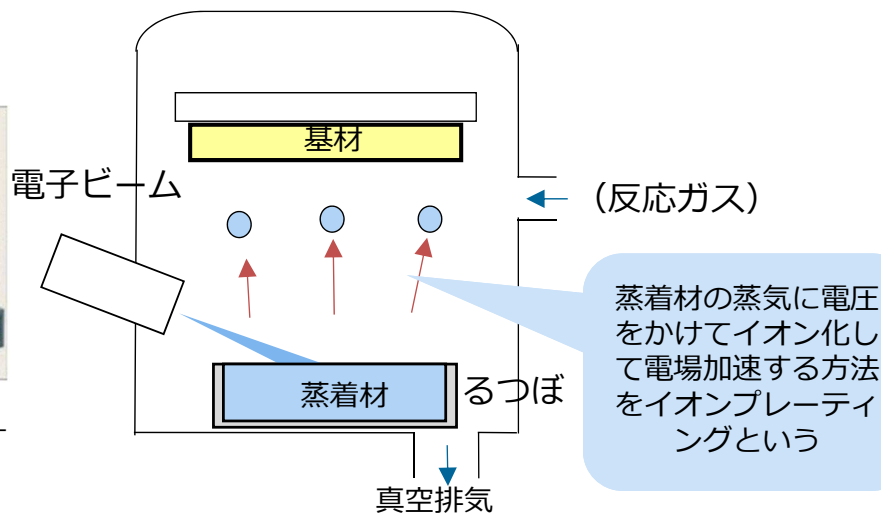
©SOMEITEC

2

真空蒸着法（電子ビーム、抵抗加熱）の機構



出典：株式会社アルバック
「インライン式蒸着装置 ECHシリーズ」



真空蒸着（電子ビーム加熱方式）の模式図

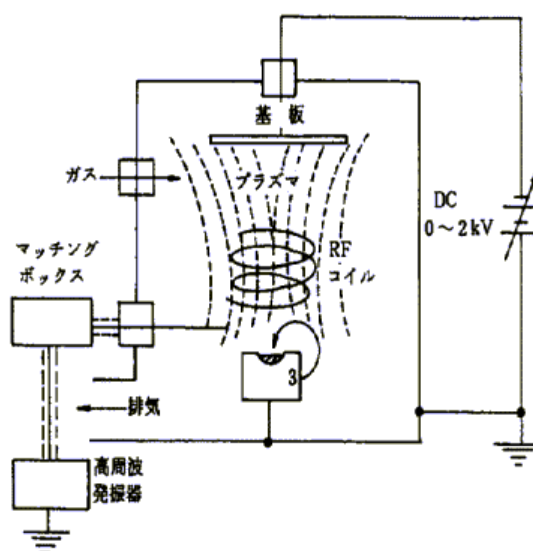
1. 真空中で蒸着材に電子ビームや電熱線の熱源により加熱を行う
2. 熱で蒸着材が蒸発する
3. 蒸気が対向する基材の表面に到達する
4. 蒸気が基材表面によって冷却され、固化し、膜となる

イオンプレーティング（IP、AIP）



出典：日本電子株式会社
「高密度反応性イオンプレーティング装置
JEIP-900FA/JBS-1130FA」

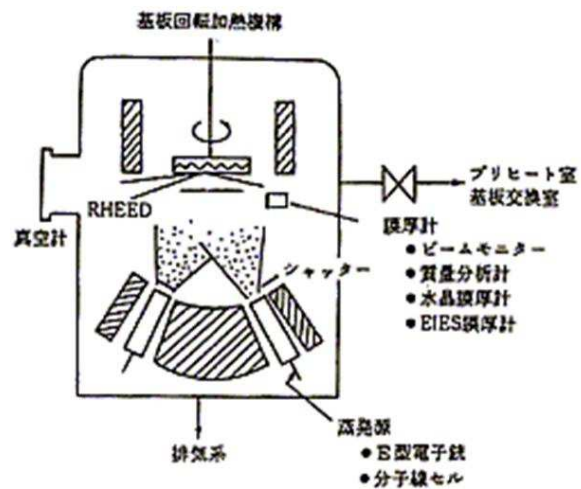
- ・ PVDの一種
- ・ 真空蒸着と同様に蒸発させた材料ガスに高電圧を印加して、プラズマ化
- ・ イオンもしくは励起粒子となった材料を活性化し電場で加速して成膜する



出典：「実用真空技術総覧」実用真空技術総覧委員会編
高周波イオンプレーティング装置

- ・ 真空蒸着よりも密着性が高く、高密度の膜を形成する
- ・ スパッタリングと比較して成膜速度が速い
- ・ 材料の塊が飛散して欠陥（ドロップレット）を生じる課題がある

分子線エピタキシー (MBE : Molecular Beam Deposition)

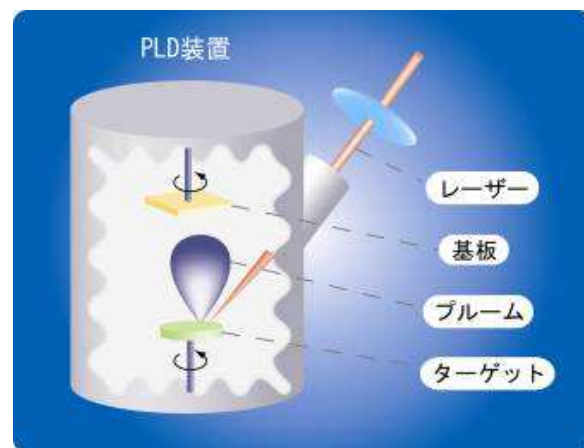
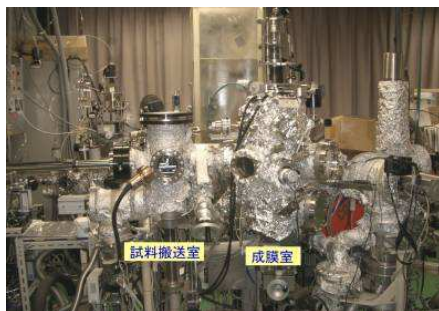


- PVDの一種
- 超高真空中で、複数の蒸発源から分子（原子）線を発生
- 加熱して清浄化された結晶基板上にエピタキシャル成長をさせる

出典：実用真空技術総覧
「MBE装置の概念図」実用真空技術総覧委員会編

• 複数の材料のもつ付着係数の違いを利用して化学量論的組成比を保って成長させることができる

パルスレーザーデポジション (PLD)、レーザーアブレーション

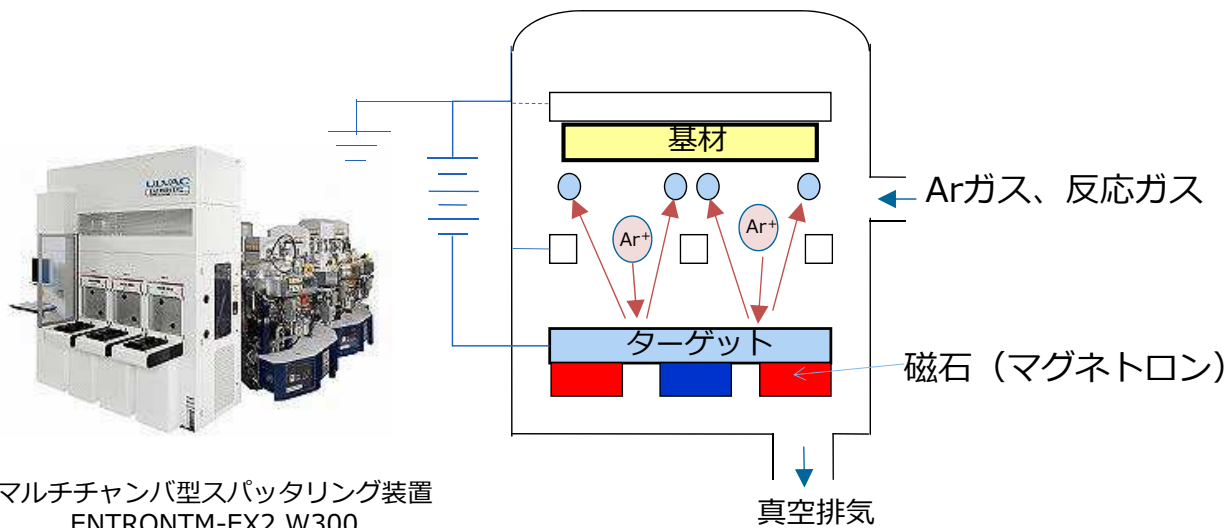


PLDの原理

- PVDの一種
- レーザーを1秒間に数回ターゲットに打ち付けて物質を蒸発させて基板まで飛ばし、堆積させる

- 基板温度が低ければ、ターゲットの組成に近い膜が作製可能。
- 成膜パラメータが多いので、様々な条件での成膜が可能
- ターゲットホルダが複数付いているので多層膜の作製が容易。
- RHEEDによるその場観察が可能。

スパッタリング法（直流：DC方式）



マルチチャンバ型スパッタリング装置
ENTRON TM-EX2 W300
出典：株式会社アルバック HP

スパッタリング装置の模式図

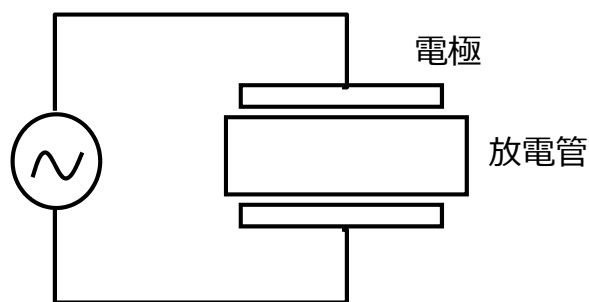
1. 真空中でArガスを導入し、電圧印加してArガスをプラズマ化
2. プラズマ中でArイオンが加速されてターゲット材料に衝突
3. ターゲット表面の粒子が**はじき飛ばされる**（スパッタリング現象）
4. 対向する基材の表面に付着する

©SOMEITEC

7

RF（高周波）方式スパッタ

RF: radio frequency



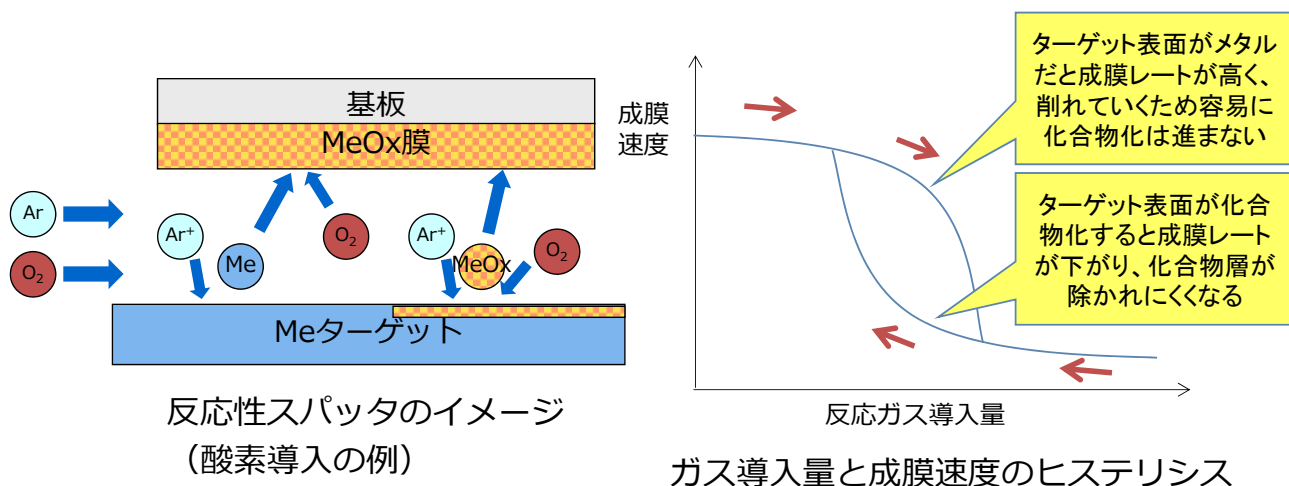
CCPの模式図

- ・ 電極間で交流電圧を印加
- ・ DC 放電プラズマよりプラズマ密度が高い
- ・ 絶縁体材料の使用も可能
- ・ 装置及びランニングコストが高い

©SOMEITEC

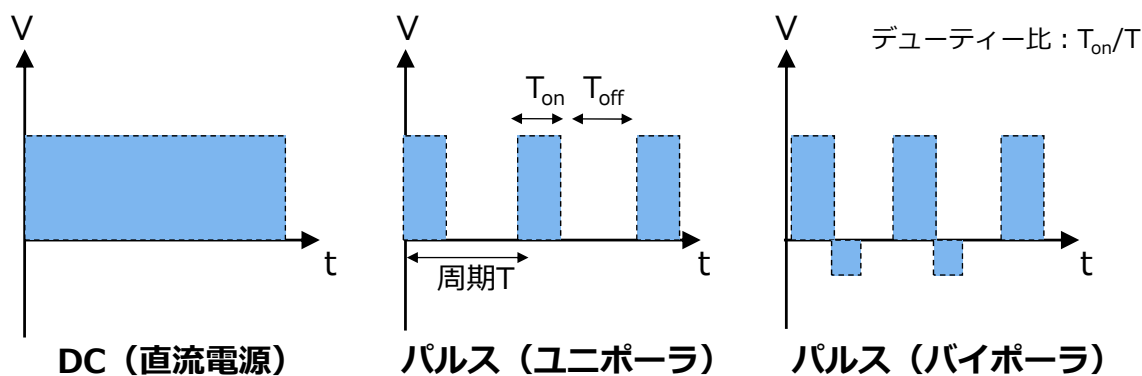
8

反応性スパッタ



- ・コストのかかる合金ターゲットが不要、また組成の微調整が可能
- ・成膜の高速化が可能 (現象は複雑、膜の組成の安定化に注意が必要)

パルス電源の活用



上記は最も単純なパターンの例であり、パターンは多種多様にある

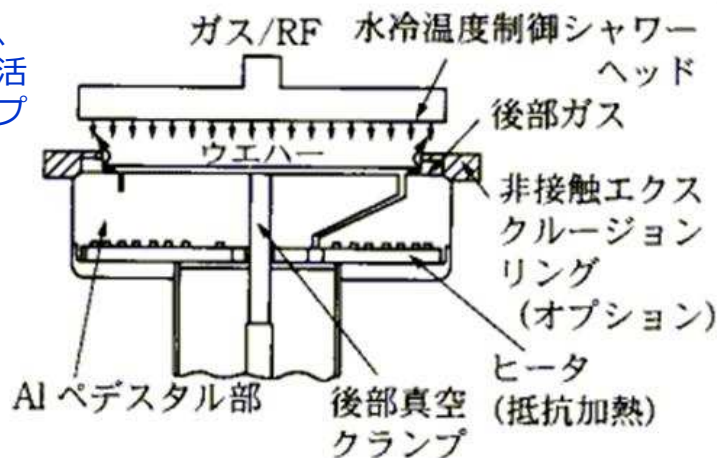
- ・導電性の悪いターゲットも安定して成膜可能
- ・パルス調整により膜質制御が可能

CVD (Chemical Vapor Deposition)

- ・気相中で化学反応を利用して薄膜を形成する技術
- ・利用される化学反応には、熱分解、酸化、還元、加水分解などがあり、活性化エネルギーとしては、熱の他、プラズマ、光が利用される



出典：古河機械金属株式会社、表題：「MOCVD-system」



出典：「はじめての半導体製造装置」
プラズマCVD装置（ノベラス社）

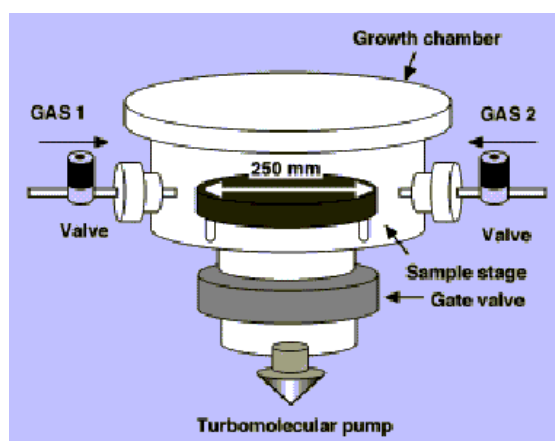
ALD (Atomic Layer Deposition) : 原子層堆積

概要

- ・1970年代に発明され、21世紀に半導体プロセスとして注目
- ・真空中で化学反応を利用（CVDの一種）

原理

- ・真空容器内に設置した基板上に原料化合物の分子をモノレイヤごとに表面への吸着、反応による成膜、系内のリセットを繰り返す

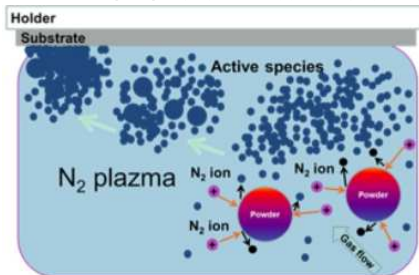


出典：財津慎一
「原子層堆積法による超精密光学薄膜の作製」

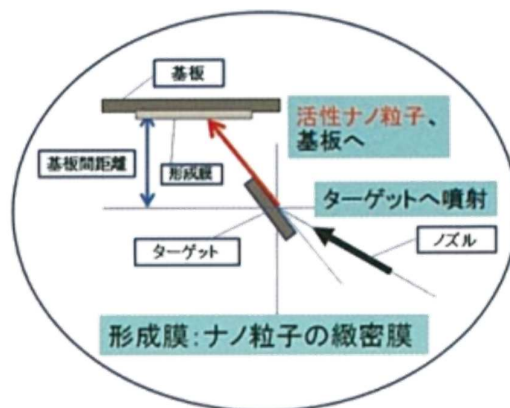
- ・高膜質かつ段差被覆性の高い膜を形成
- ・全範囲にわたって同じ成長速度を維持する
- ・大面積に均一な成膜が可能
- ・スループットが低い

エアロゾル成膜、ガス成膜

- ・セラミックス系に適する真空成膜技術。
- ・減圧化において、原料パウダーをガス（窒素等）とともに基板へ衝突させる。
- ・原料粉よりも微細なナノ構造の膜が形成される場合もある（プラズマ放電効果）
- ・真空蒸着と同程度の成膜速度を有する



粒子の微細化



エアロゾル化ガス成膜の原理
(澁田ナノ技研)

- ・高速で精密なセラミックス成膜が可能
- ・成膜に高電圧が不要なため基板への熱ダメージがない
- ・材料パウダーのコストは高いが、着膜しなかった材料を再利用可能であるため量産時にコストメリットがある

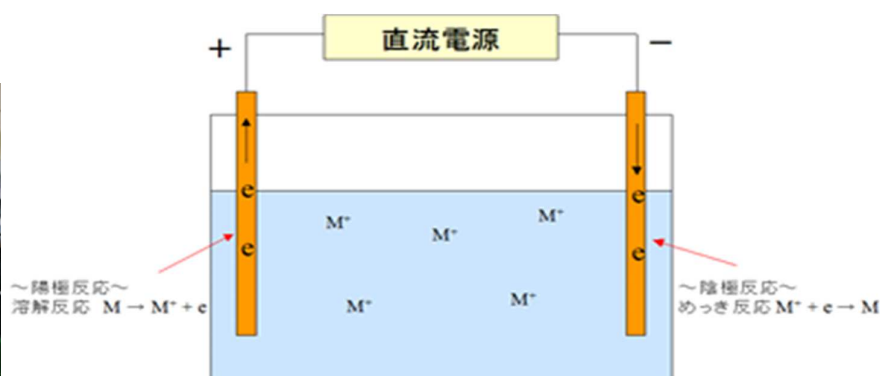
©SOMEITEC

13

液相プロセスの原理



電気めっき装置



めっき装置の模式図

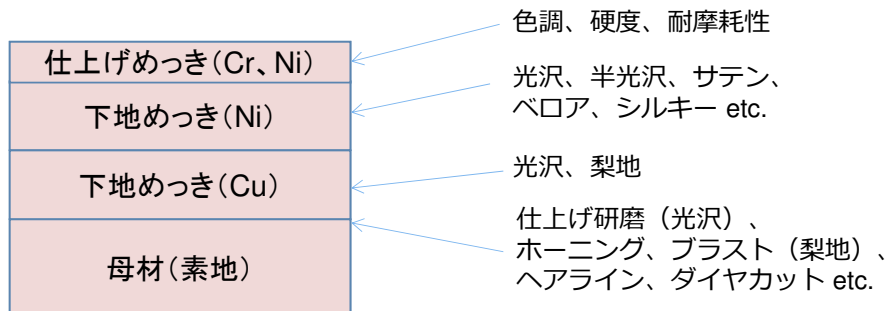
小塚 めっきの基礎の基礎

1. めっきしたい金属イオンを含んだ水溶液中に基材を浸漬
2. 基材を陰極とし、めっきしたい金属等を陽極に配置して通電
3. 陽極は金属イオンとして水溶液中に溶け出す（陽極反応）
4. 陰極側の基材表面で**金属イオンが還元**され膜となる（陰極反応）

©SOMEITEC

14

めっきの構造と処理（装飾めっき）



素材加工	下地めっき	中間層めっき	仕上げめき	化成処理	外装仕上
研磨 ドライホーニング 液体ホーニング 成形(プラ)	Cuめっき Niめっき	光沢Niめっき 光沢Cuめっき 梨地Niめっき	Cr、黒色Cr、 黒色Ni、Au、 Ag、Rh、黄銅、 Sn-Co、Sn-Ni、 Sn-Ni	硫化処理 酸浸漬(着色)	クレー塗装 着色塗装

装飾めっきにおける各処理方法

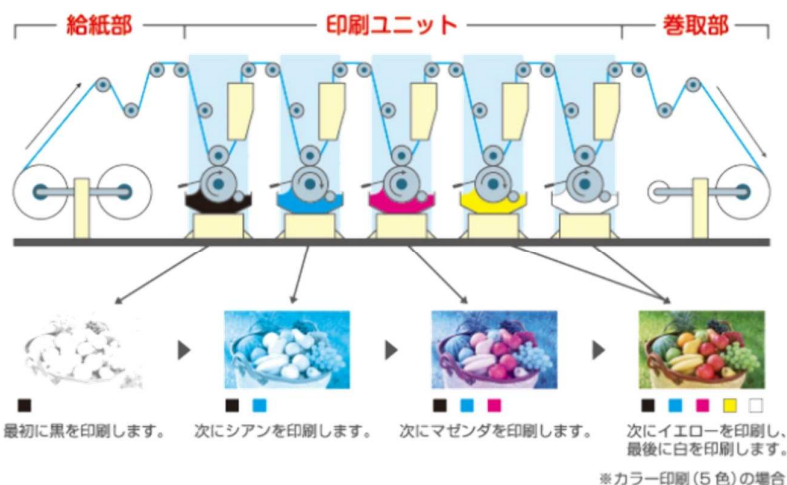
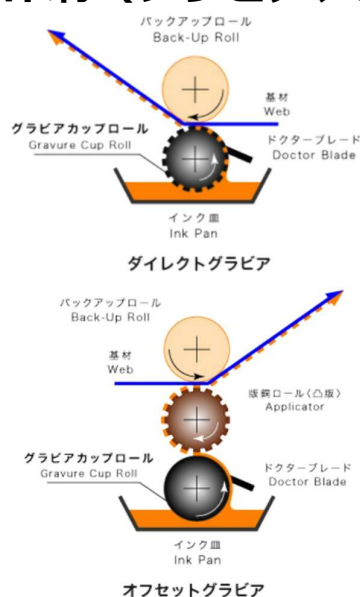
出典：電気めっきガイド（全国鍍金工業組合連合会）

装飾めっきは多層となり、各層に役割がある

©SOMEITEC

15

印刷（グラビア、オフセット）



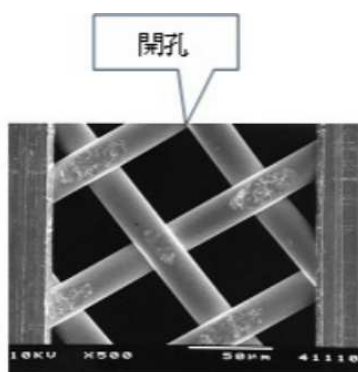
グラビア5色機

- ・成膜固形分を溶剤希釈し、版を使って基材に転写し、乾燥する
- ・膜厚はウェット膜厚×固形分濃度で決まる。1um未満にしない
- ・多色印刷の他、OCA、ゾルゲル（ガスバリア膜）などに利用
- ・ライン速度とオープン全長でオープン乾燥時間が決まる

©SOMEITEC

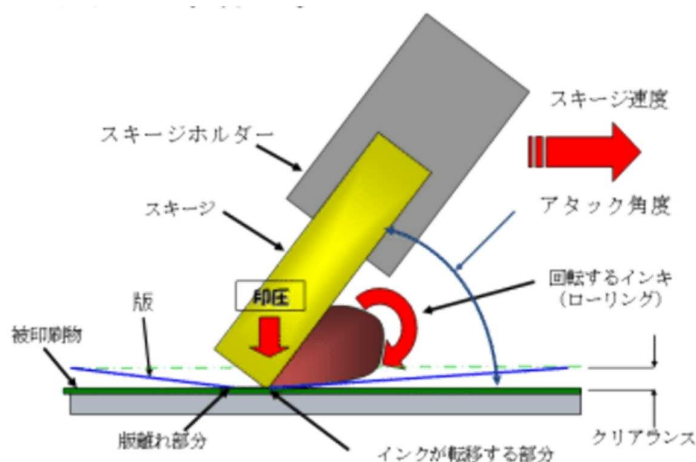
16

スクリーン印刷法



スクリーン版

版の仕様
 ・メッシュ数
 ・線形
 ・厚み
 ・開孔率



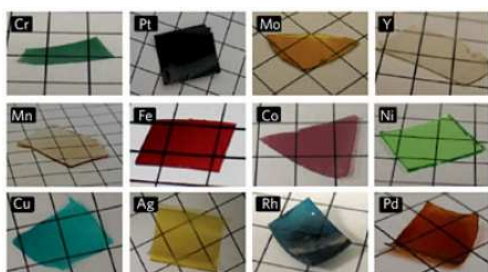
スクリーン印刷法

- ・スクリーン版をパターンで埋め、インキを塗布してスキージで掻く
- ・インキは版の開孔部から回転しながら基材に到達する
- ・膜厚は、開口率×版厚み×固形分濃度で決まる、概ね10um以上となる

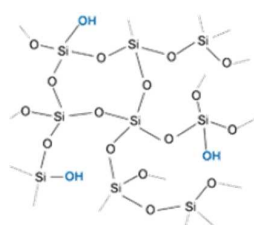
ゾルゲル法

金属の有機及び無機化合物の溶液から出発し、溶液中での加水分解および重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が融解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質のセラミックス薄膜をつくる透明バリアフィルム等の製造などに用いられる

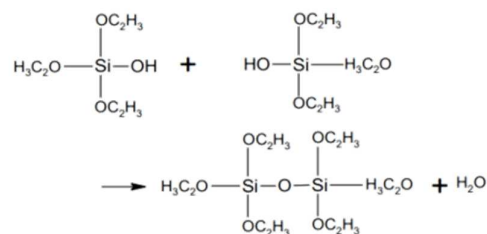
代表例：オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）を用いたシリカ薄膜作製



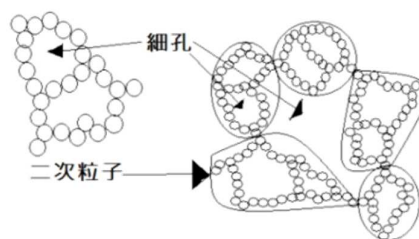
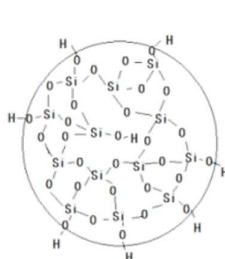
コーネル大学で、従来比1000倍に導電性を高めた多孔質金属膜をゾルゲル法で作製 (2012/4/5 SJNニュース)



非晶質シリカ



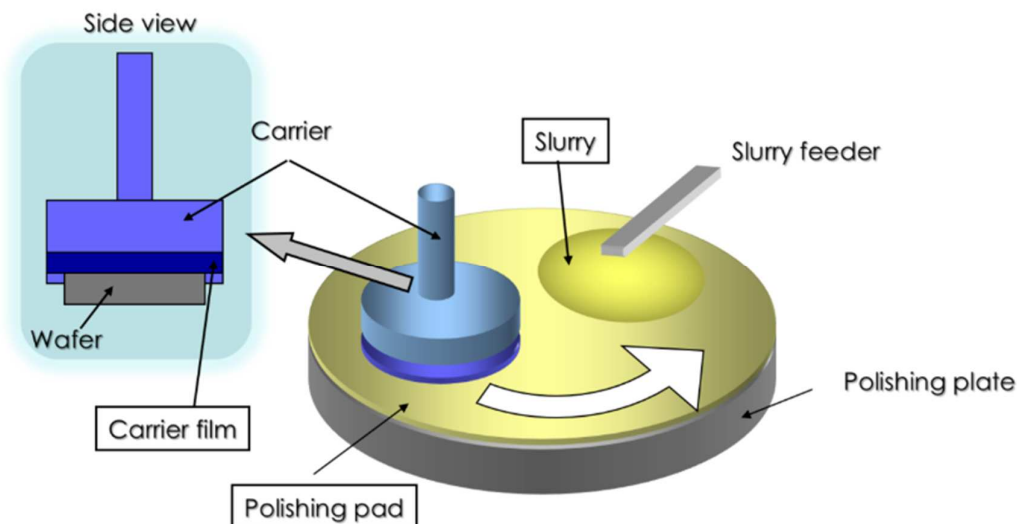
TEOSからの重合反応



二次粒子の集合によるゲル体の生成

ゲル化の模式図

前処理技術 研磨



CMP` (Chemical Mechanical Polishing : 化学的機械研磨)

スラリー（研磨剤）の化学的作用を利用して平滑な面を形成する半導体ウェハで用いられるが、光学の有機膜を平滑・活性化するために使用するケースもある

前処理技術 コロナ処理



コロナ処理装置
(春日電機HP)

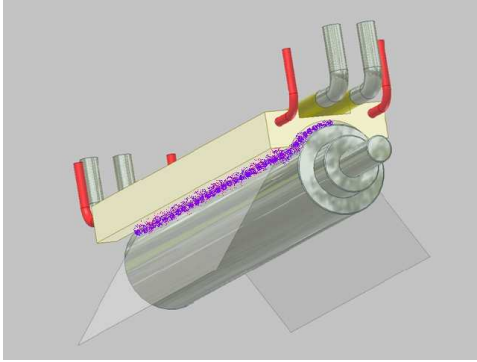
主な用途：

印刷の前処理
接着（ラミネーション）の前処理
コーティングの前処理
油膜除去（アルミ箔など）
防曇効果
添加剤の表面ブリード促進、等
フィルム、布、紙への処理

コロナ処理の概要

- ・プラスチックフィルム、紙、金属箔などの処理基材表面をコロナ放電照射により改質
- ・高周波電源装置から発振された高周波・高電圧が処理ステーションの電極－処理ロール間に印加されるとコロナ放電が生じる
- ・この放電下を処理基材が通過することでコロナ処理が施され、一般にぬれ性（ぬれ張力）が向上、同時に印刷特性、コーティング特性、貼り合わせ特性等が著しく改善される
- ・処理ステーション内にオゾン、NOxが発生するため排気設備が必要
- ・ダメージに弱い基材にはプラズマ処理の方が適する

前処理技術 常圧プラズマ処理



フィルムへのプラズマ処理のイメージ
(春日電機HP)

- 主な用途：
- 特殊印刷の前処理
 - コーティングの前処理
 - ガラス、ウェハ、光学フィルムの前処理
 - 真空成膜の前処理
 - 金属箔のクリーニング

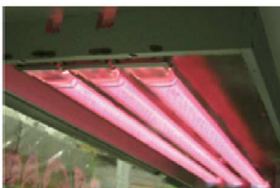
常圧プラズマ処理の概要

- ・コロナと同様に常圧での放電による表面処理
- ・均一な化学的処理となり、表面を高密度で活性化させ、薄膜の密着性を向上させる
- ・デリケートな基材への処理に適する
- ・投入エネルギーを選択でき、基材の材質に合った処理が可能となる
- ・光学フィルムを透明性を保ったまま処理する事ができる
- ・凹凸の大きい基材へはコロナ処理の方が適する
- ・コロナ処理よりは装置が高額となる

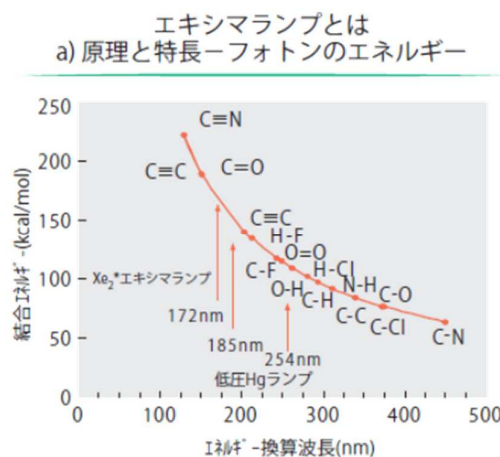
©SOMEITEC

21

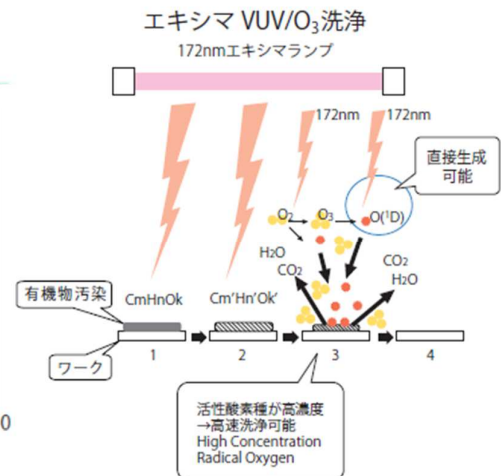
前処理技術 低圧水銀／エキシマUV処理



エキシマUVランプ
(ウシオ電機HP)



UV波長と対応する結合エネルギー



エキシマUVオゾン洗浄
の仕組み

エキシマUV

Xeガスが励起しエキシマを生成、基底状態に戻る際に発光する波長172nmの紫外線により、基板表面の有機物のほとんどのC系結合を切断可能
濡れ性向上、有機物分解、表面活性化により密着性が向上する
低圧水銀UVよりも高速に表面改質が進む
光CVDのエネルギー源として使用できる (TEOSの、C系結合を切断しSiOのみ残る)

©SOMEITEC

22

前処理技術 イオン・プラズマ処理



成膜中ボンバード機構

イオンビーム、ボンバード

- ・イオンを使った成膜のアシスト処理。
- ・成膜前や成膜中に基板へイオンを照射し、表面のクリーニングを行う
- ・イオンビームを使うほか、RF放電でイオン衝突させる方法もある
- ・基板をカソード電位にしてスパッタリングさせる方法を逆スパッタという
- ・樹脂などの有機物に対しては表面改質（活性化）もなされる

©SOMEITEC

23

後処理技術 アニール、レーザー

加熱成膜



アニール、
レーザー

○結晶化し、特性向上、強度向上

○密着性向上

△基板の発ガス（膜の変質）

△ターゲット温度上昇（発塵、割れ）

△基板との熱膨張率差により応力発生

○結晶化し、特性向上、強度向上

○応力の緩和

○△脱ガス、雰囲気ガス等吸着

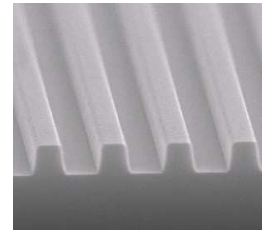
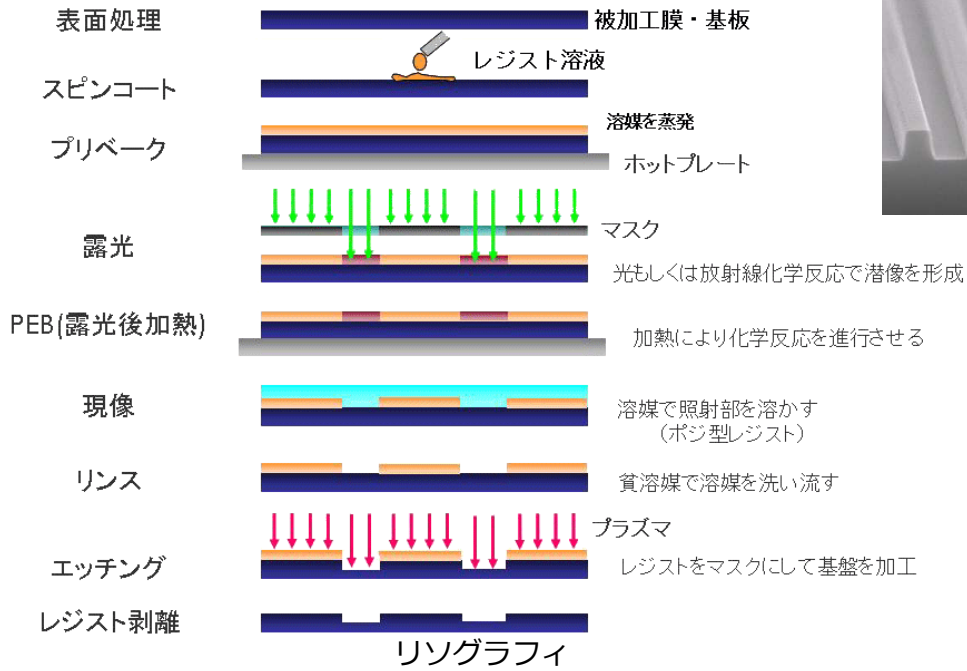
△基板が熱変形すると膜ダメージ発生

成膜温度を上げるか、アニール・レーザーを強化するかを選択する

©SOMEITEC

24

後処理技術 リソグラフィ



<http://www.rist.or.jp/atomica/data/pict/08/08040209/01.gif>

表面改質、薄膜形成、パターニング、積層などを行う
半導体や電子デバイスや機械部品などで用いられる