

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「マイクロ波励起ラジカルによる選択的高速アニール処理技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成23年 9月

委託者 関東経済産業局
委託先 特定非営利活動法人ものづくり支援機構

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
 - 1-1-1 研究開発の背景・目的
 - 1-1-2 研究開発の目標
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 ラジカル個別発生処理用実験装置による研究

- 2-1 ①-1 ラジカル個別発生処理用実験装置の試作開発
- 2-2 ①-2 タングステン、ステンレスを用いた不動態処理への反応制御最適化の研究

第3章 薄膜材料差による処理効果研究

- 3-1 ②-1 処理薄膜物性差による表面加熱特性の研究

第4章 表面皮膜技術と加熱技術の複合技術化研究

- 4-1 ③-1 基材上への蒸着薄膜と加熱技術処理の組合せによる積層デバイス構造の研究

第5章 不動態化処理実用化検討のための試作装置開発と実用アプリケーション適用研究

- 5-1 ④-1 実用化研究用試作装置の開発
- 5-2 ③-2 イオン照射皮膜表面処理技術と高速高温表面不動態化処理の復号化による金属表面への不動態深さ制御加工技術の研究
 - ④-2 高耐熱耐食用 Ni 系高合金（ハステロイ材等）代替ステンレス表面不動態化処理への実用化研究

最終章 全体統括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景・目的

電気電子製造分野及びマイクロマシン等の精密金属部品製造分野における製品の高機能・高付加価値化には、3次元方向全てにわたるダウンサイジング化と材料限界をクリアするための材料及び加工に関するイノベーションがキーとなっており、これらを低コストで実現し国際競争力を維持する必要に迫られている。

これらの分野では、製造工程において材料・部品の変性、保護、加工にわたり熱処理工程が多岐に用いられている。特にマイクロサイズを扱う電気電子製造分野における配線形成工程、半導体製造工程、結晶化工程、精密金属部品製造分野における材料変性工程、耐食化工程、表面処理工程等においては、熱処理過程による熱歪、熱処理負荷は製品の信頼性と生産性に大きく作用する重要因子である。ここで用いられている従来の熱処理技術においての最大の課題と限界は、熱処理をすべき場所を選択的に処理できず雰囲気制御にて全体加熱するという手法をとる以外に方法の無いことである。特に薄膜を表面にもつ技術分野でかつ表面膜と下地材料が異種材料であり、特に下地基材に熱処理負荷をかけられない複合素材分野への熱処理分野(例:高機能フレキシブル樹脂基板表面薄膜への処理、マイクロマシン用超精密小型部品類表面への処理、樹脂表面めっきへの処理等。)において、薄膜には高い温度処理(400℃以上)による保護膜形成、安定化処理、結晶化処理等が必要であるが、基材や他の構造材料の耐熱性がないために工程における熱処理条件の制限が生じてしまい、単純な製造プロセスや製品設計では処理を実現できていない現状がある。また、処理実現のための複雑な構造設計や高価な材料・装置の使用は、生産性を上げられない大きな要因となっている。よって、熱処理すべき箇所や処理すべき表面のみが加熱でき(=部位や表層のみの選択的な加熱)、かつ秒単位の高速昇温と秒単位の高速冷却ができる(=熱歪が生じない)、技術の実現とこの処理技術が多大なエネルギーや複雑な装置や特殊な材料を使用せず、さらに環境負荷の無い処理の実現が上記の分野において切望されている。

一方、我々は薄膜結晶化処理の研究において、マイクロ波励起プラズマラジカルを用いた加熱方法に関して基礎研究を行ってきた。その研究過程において金属薄膜表面に対して秒単位の高速(秒単位)で高温処理(数百℃から千℃近傍/材料依存性あり)が行え、かつこの現象は下地基材の昇温がない表面のみの選択的なもので、材料存在箇所のみへの選択的な加熱が実現できることを見出した。この技術は上記課題を解決する一つの方法となりえる技術である。

また、この技術の将来的な応用範囲は広範囲にわたるものであるが、応用開発のロードマップとして優先的に研究開発をすすめる分野として、表面の高速高温加熱を必要とする不動態化表面処理(耐食・耐熱付与)、及び低価格汎用基材上への薄膜形成の分野を想定している。

現在、従来の研究経過から以下の課題が具体化してきている。

○ ラジカル表面反応と電磁波効果が混在した系の実験装置結果で、ガス(水蒸気及び酸素)が混合された系の反応がブラックボックスした実験装置による結果しか得られていないために、実用化を進めるに当たって当該の加熱反応の制御性と実用装置化についてさらに研究を進める必要がある。これにはラジカル表面接触反応と電磁波効果を分離でき、また混合ラジカルの影響効果を分離確認できる、実験処理系が小さく(試料片が小さな)制御しやすい試験実験装置による発展研究が必要となる。

○ 試験的に W、Zn、Ge、Ni、Ti、Fe、Si、Ga 等の試料片を用いた材料差確認を簡易的に行ったところ、その昇温温度プロファイルにおいて同一材料での信頼再現性はあるが、材料によるプロファイル差があることを確認している。実用化に関して特に応用分野を特定していくためには、これらの材料差による因子解析研究を行うことが必須である。

○ 当該の選択加熱手法の最も技術的、産業的に大きく波及する分野は、耐熱性がない下地基材上の薄膜加熱や(例としてフィルム上に形成された金属薄膜への処理)、低コストであるが高純度でなく昇温により異物が脱離するような下地基材上の薄膜加熱分野(例として低コストガラスやアモルファス系素材上の薄膜への処理)で、本研究開発技術実現利用により全く新しい低コストな製造工程、新素材、新素子形成が実現可能となることである。この実現には従来の低温薄膜形成技術と当該技術との複合化研究による総合評価研究を行う必要が必須となる。

○ さらに実用化に対して当該技術の優位性と革新性を実証するためには、産業上利用できる試料サイズでの適応研究の必要性がある。

本研究開発においては、専用の実験装置を作製し種々の実験を行うことにより、上記課題の解決を図っていく。

1-1-2 研究開発の目標

高耐久性・高精度化・高機能化に対応した、環境負荷が小さく、エネルギー省力化にも効果のある処理部位に選択的に高速加熱が可能で、耐食性向上や特性機能の向上が実現しかつ素子下地の耐熱性や熱歪を考慮せずに、下地に熱負荷をかけない表面加熱処理技術の確立が本研究開発の目的となる。

従来技術では、表面耐食修飾に関しては酸薬液処理による酸化保護膜形成が主流であるが、環境負荷が大きく生産性も低い。これに対し本開発技術の表面選択高速高温加熱法によりドライ処理化、生産性の圧倒的高速化及び高膜質形成を実現する事、また従来実現していない低コスト基材上への高機能薄膜形成を本開発技術の表面選択高速高温加熱法によって実現する事が研究開発の目標となる。よって下記のように研究開発の目標及び目標値を定める。

①ラジカル(酸素及び水蒸気)処理条件の最適化研究

①-1:ラジカル個別発生処理用実験装置の試作開発

当該実験装置の性能仕様目標値

- ・試料 Ni、W 等において加熱特性が処理開始10秒以内に表面温度が600°C以上に昇温
- ・熱電対温度計測と放射温度計による試料温度測定可能
- ・2ソースラジカル源間での干渉がなく水蒸気及び酸素ラジカルを個別同時発生させ、試料近傍にて混合可能な外径1インチ石英製リアクター装置

①-2:タングステン、ステンレスを用いた不動態処理への反応制御最適化の研究

当該研究開発の手法と一般的な従来手法の加熱酸化処理との酸化状態結果比較を TEM 観察、XPS による深さ組成分析により実施する。処理条件を制御し、酸化膜厚と相関を調べる。酸化膜の緻密度を従来法と同程度に保ち処理時間の目標値は従来処理の1%以下とする。酸化膜の緻密度はナノ・インデントやエリプソメータを用いて評価する。また処理の再現性ばらつき5%以内とする。

②薄膜材料差による処理効果研究

②-1:処理薄膜物性差による表面加熱特性の研究

10ミリ角サイズの125ミクロン厚のポリイミドフィルム上及び汎用ガラス上に独自の複合蒸着装置による電子ビーム蒸着法によりPt,Zn、非晶質 Ge の薄膜を目標厚膜 50nm 形成し、基材に影響を与えることなく薄膜表面温度が500℃以上となることを目標値とする。Pt、Zn、Ge の表面温度を各々放射温度計で評価する。Pt に関しては処理前後の表面の抵抗測定を実施し、Zn に関しては酸化膜膜質を絶縁抵抗測定を行う。Ge に関しては結晶化状態に関して評価を行う。

③表面皮膜技術と当該加熱技術の複合技術化研究

③-1: 基材上への蒸着薄膜と当該加熱技術処理の組合せによる積層デバイス構造の研究

10ミリ角サイズの125ミクロン厚のポリイミドフィルム上及び汎用ガラス上に複合蒸着装置(シリコン電子ビーム蒸着とゲルマニウムセル蒸着の同時蒸着=高いミキシング効果の高い薄膜を形成)を用いて、低温にて非晶質 Ge、または非晶質 Si/Ge 多層膜を形成し、当該のラジカル加熱処理により基板に影響を与えることなく薄膜の結晶化および表面の酸化を行う。Pt / SOG / 非晶質 Si / 基材の構造多層膜を構築して、Pt を発熱体として下地の Si 結晶化研究を行う。また得られた結晶化半導体上にFET デバイスを形成し特性試験評価(専用プローバによる電圧・電流特性を評価し、移動度の算出を実施)を行う。

③-2: イオン照射皮膜表面処理技術と当該の高速高温表面不動態化処理の複合化による金属表面への不動態深さ制御加工技術の研究

イオン照射表面処理(イオン照射源として、イオンリアクティブプラズマ源によるプラズマイオン照射とイオン照射装置による加速イオン照射)と当該の加熱処理との組合せにより、SUS 材表面に蒸着したCr と SUS 材との原子ミキシングを生じさせ、不動態膜の形成に寄与する表面 Cr 濃度を2倍以上とする。

表面濃度の評価は XPS,SIMS 等の表面分析法により実施する。イオン照射表面処理のプラズマイオン照射処理は、後記④-1の実用化試作装置内にカソード型 RF セルフバイアス発生ステージモジュールを設置して実施し、装置ステップ処理により高速高温加熱処理を交互に処理する。イオン照射装置による加速イオン照射は外部委託にて実施する。

④不動態化処理実用化検討のための試作装置開発と実用アプリケーション適用研究

④-1: 実用化研究用試作装置の開発

実用試作装置の性能仕様目標値

- ・処理試料サイズ 最大150 φ 試料
 - ・試料タンクステン、ステンレス等において加熱特性が処理開始10秒以内に表面温度が600℃以上に昇温
 - ・放射温度計による試料温度測定可能
 - ・1負荷3マグネトロン高周波印加ラジカル源による安定的な高密度ラジカル発生
- イオン照射モジュール搭載時 引き込み DC バイアス値-150V

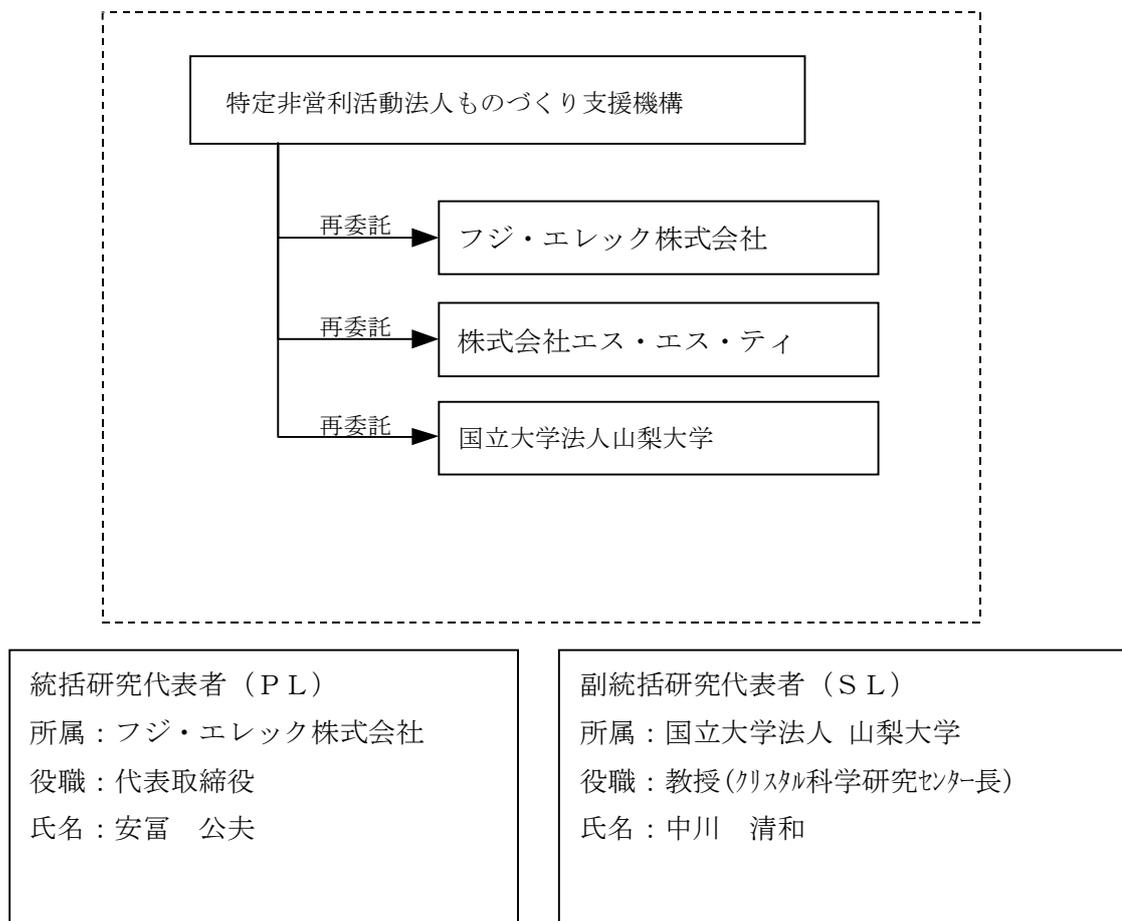
⑤ プロジェクトの管理・運営

- ・ 事業管理機関・特定非営利活動法人ものづくり支援機構において、本プロジェクトの管理を行う。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

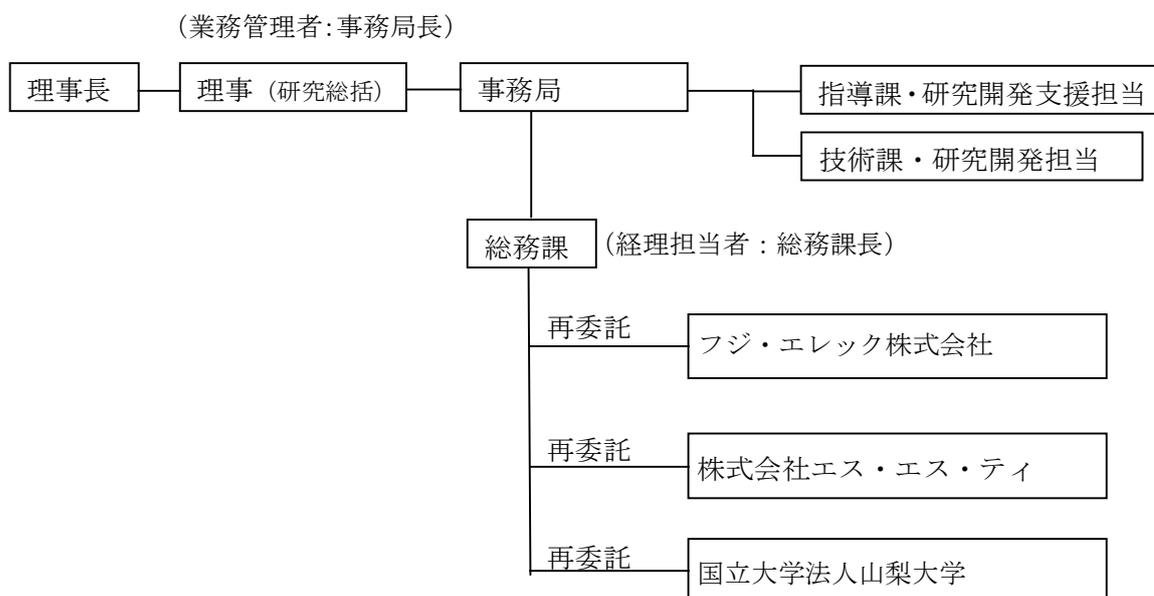
(1) 研究組織 (全体)



(2) 管理体制

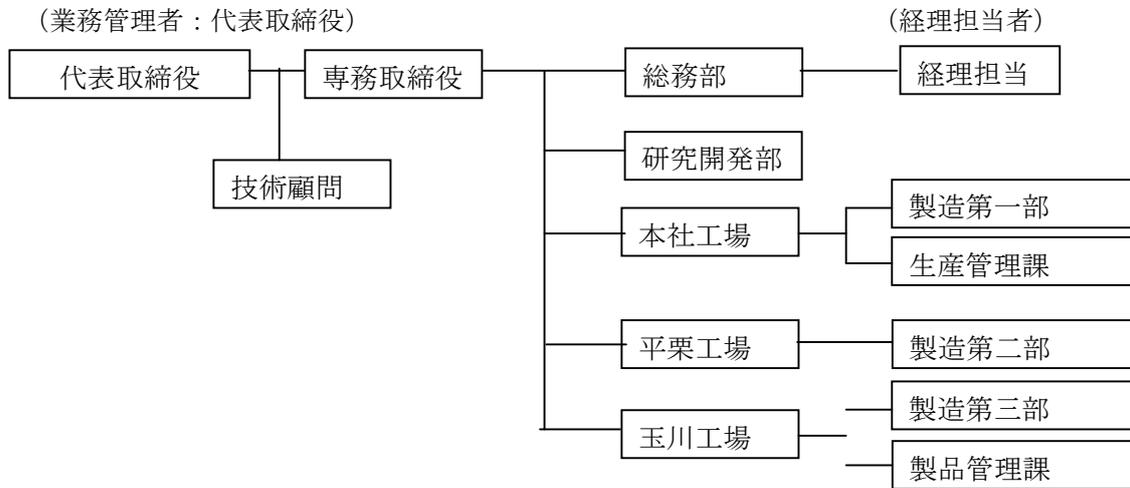
① 事業管理機関

[特定非営利活動法人ものづくり支援機構]

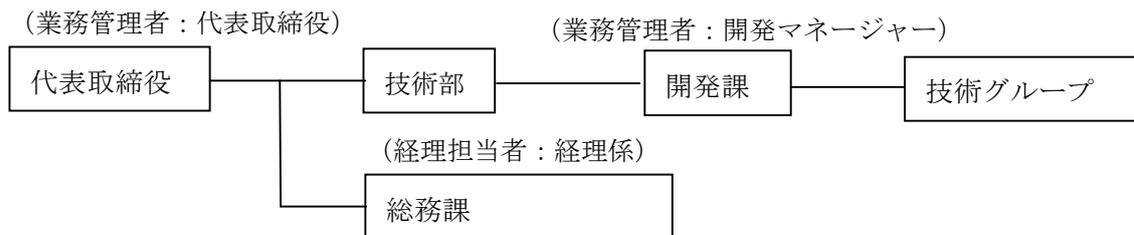


② 再委託先

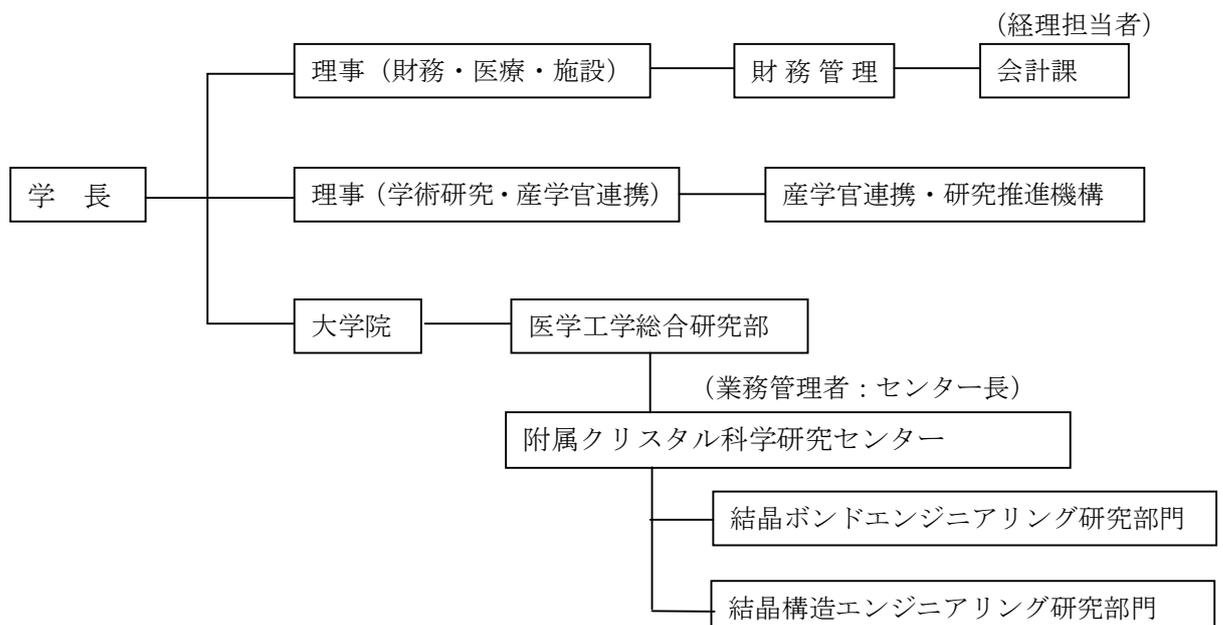
[フジ・エレクトリック株式会社]



[株式会社エス・エス・ティ]



[国立大学法人山梨大学]



(2) 研究員及びプロジェクト管理員（役職，実施内容別担当）

【再委託先】

【事業管理機関】 特定非営利活動法人ものづくり支援機構

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
安留 勝敏	理事	⑤
羽田 功一	事務局長	⑤
清水 けい子	総務課長	⑤

【再委託先】

（研究員）

フジ・エレック株式会社

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
安富 公夫	代表取締役	①②③④
渡邊 保	製造第二部長	①
奥秋 照二	製造第三部長	③
大澤 教良	製造第一部長	④
安富 雅哉	製造第三部主任	④

株式会社エス・エス・ティ

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
高松 利行	代表取締役	①②③④
荒井 哲司	開発マネージャー	①②③④
鈴木 仁	技術参与	①④
本田 由美子	研究員	①④

国立大学法人山梨大学

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
中川 清和	クリスタル科学研究センター長 教授	①②③④
山中 淳二	大学院医学工学総合研究部 准教授	①②③④
有元 圭介	大学院医学工学総合研究部 助教	①②③④

※番号は 1-1-2 参照

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

特定非営利活動法人ものづくり支援機構

(経理担当者) 総務課 総務課長 清水 けい子
 (業務管理者) 理事 研究総括 安留 勝敏

(再委託先)

フジ・エレック株式会社

(経理担当者) 総務部 経理担当 安富 由美子
 (業務管理者) 代表取締役社長 安富 公夫

株式会社エス・エス・ティ

(経理担当者) 総務課 経理担当 高松 保枝
 (業務管理者) 代表取締役 高松 利行

国立大学法人山梨大学

(経理担当者) 財務管理部会計課工学部会計グループ 係長 有泉 等
 (業務管理者) 大学院医学工学総合研究部 教授 中川 清和

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
安富 公夫	フジ・エレック株式会社 代表取締役	<input checked="" type="checkbox"/> PL
中川 清和	国立大学法人山梨大学大学院 医学工学総合研究部 教授	SL
渡邊 保	フジ・エレック株式会社 製造第二部長	<input checked="" type="checkbox"/>
奥秋 照二	フジ・エレック株式会社 製造第三部長	<input checked="" type="checkbox"/>
大澤 教良	フジ・エレック株式会社 製造第一部長	<input checked="" type="checkbox"/>
安富 雅哉	フジ・エレック株式会社 製造第三部主任	<input checked="" type="checkbox"/>
高松 利行	株式会社エス・エス・ティ 代表取締役	<input checked="" type="checkbox"/>
荒井 哲司	株式会社エス・エス・ティ 開発マネージャー	<input checked="" type="checkbox"/>
鈴木 仁	株式会社エス・エス・ティ 技術参与	<input checked="" type="checkbox"/>
本田 由美子	株式会社エス・エス・ティ 研究員	<input checked="" type="checkbox"/>
山中 淳二	国立大学法人山梨大学大学院 医学工学総合研究部准教授	
有元 圭介	国立大学法人山梨大学大学院 医学工学総合研究部 助教	
国井 泰夫	株式会社 日立国際電気 半導体装置システム研究所	<input checked="" type="checkbox"/> アドバイザー
小林 太吉	ブイパイアイ株式会社 代表取締役	<input checked="" type="checkbox"/> アドバイザー
安留 勝敏	特定非営利活動法人ものづくり支援機構 理事 研究総括	事業管理機関
羽田 功一	特定非営利活動法人ものづくり支援機構 事務局長	
清水 けい子	特定非営利活動法人ものづくり支援機構 総務課長	

1-3 成果概要

本研究開発の目的は、高耐久性・高精度化・高機能化に対応した、環境負荷が小さく、エネルギー省力化にも効果のある処理部位に選択的に高速加熱が可能で、耐食性向上や特性機能の向上が実現しかつ素子下地の耐熱性や熱歪を考慮せずに、下地に熱負荷をかけない表面選択高速高温加熱処理技術の確立であり、具体的には以下に挙げる4つサブテーマ、7項目に関して研究を行った。

- ①. ラジカル（酸素及び水蒸気）処理条件の最適化研究
 - ①-1 ラジカル個別発生処理用実験装置の試作開発
 - ①-2 タングステン、ステンレスを用いた不動態処理への反応制御最適化の研究
- ②. 薄膜材料差による処理効果研究
 - ②-1 処理薄膜物性差による表面加熱特性の研究
- ③. 表面皮膜技術と当該加熱技術の複合技術化研究
 - ③-1 基材上への蒸着薄膜と当該加熱技術処理の組合せによる積層デバイス構造の研究
 - ③-2 イオン照射皮膜表面処理技術と当該の高速高温表面不動態化処理の複合化による金属表面への不動態深さ制御加工技術の研究
- ④. 不動態化処理実用化検討のための試作装置開発と実用アプリケーション適用研究
 - ④-1 実用化研究用試作装置の開発
 - ④-2 高耐熱耐食用 NI 系高合金（ハステロイ材等）代替ステンレス表面不動態化処理への実用化研究

これら7項目の研究成果として、

- ラジカル個別発生処理用実験装置の開発による処理パラメータの最適化
- タングステンの高速不動態化処理
- 処理薄膜物性差による表面加熱特性の確認
- 実用化研究用試作装置の開発によるφ150mm実用面積対応処理
- 基材上への蒸着薄膜処理技術の確立
- 当該加熱技術処理による積層デバイス作製
- 高耐熱耐食用 NI 系高合金代替ステンレス表面不動態化処理への知見の獲得

を達成した。

また、課題として

- 得られた酸化膜の緻密度の評価
- 得られた酸化膜及び高濃度 Cr 酸化膜の耐食性の評価

が残されている。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

機関名	所在地	所属部署・役職・ 担当者氏名・連絡先
フジ・エレクトリック株式会社	〒402-0035 山梨県都留市夏狩 1170	所属部署： 役職：代表取締役 担当者氏名：安富 公夫 TEL：0554-45-2212 E-mail：k.yasutomi@fuji-elec.com
株式会社 エス・エス・ティ	〒276-0049 千葉県八千代市緑が丘 1-20-15	所属部署： 役職：代表取締役 担当者氏名：高松 利行 TEL：047-404-3404 E-mail：takamatsu@sst-lightning.com
国立大学法人 山梨大学	〒400-8511 山梨県甲府市宮前町 7-32	所属部署：クリスタル科学研究センター 役職：教授(クリスタル科学研究センター長) 担当者氏名：中川 清和 TEL：055-220-8613 E-mail：kaz-naka@yamanashi.ac.jp

第2章 ラジカル個別発生処理用実験装置による研究

下記写真2-1に示されるラジカル個別発生処理用実験装置を試作し、①ラジカル(酸素及び水蒸気)処理条件の最適化研究に関する研究を行った。これにより反応過程が混在したブラックボックス的プロセスから個別のラジカルの不動態化処理に与える影響を解明し、再現性の高いタングステン上への不動態化処理を実現した。



写真 2-1 : 装置全体写真

装置仕様

- ラジカル個別発生ソース2基搭載
- 石英製下流側処理部
- PID 温度制御 IR 加熱機能付き
- 処理条件 PC 制御機能付き ガス・圧力・シーケンスステップ
- 水蒸気処理可能仕様
- マイクロ波パルス制御処理可能
- 分析処理可能

次頁より

- ①-1 ラジカル個別発生処理用実験装置の試作開発
- ①-2 タングステン、ステンレスを用いた不動態処理への反応制御最適化の研究
に関して説明する。

2-1 ①-1 ラジカル個別発生処理用実験装置の試作開発

(目的)

マイクロ波励起ラジカルによる高速高温加熱反応の反応過程モデルは、水蒸気の分解により発生する水素ラジカルやOHラジカルにより処理体表面の自然酸化膜の還元除去反応と活性金属表面との表面接触反応による表面温度上昇と、同時に酸素及び水蒸気分解により発生する酸素ラジカルによる酸化反応とが混在して界面にて接触反応することにより不動態化処理がなされる。

この反応制御の最適化解を求めるため目的で、水蒸気と酸素の混合ガスを同一ラジカル発生源で励起する形態での、反応過程が混在したブラックボックス的手法ではなく、それぞれ個別のラジカル発生源から独立してラジカル発生を行い試料処理近傍にてラジカル自体を混合し界面での処理過程を明確にする研究が必要であり、このための実験装置試作を行う。

(結果)

発生周波数:2.45GHz 最大出力:200W のマイクロ波プラズマラジカル発生源を2台用いて、各々に対し水蒸気及び酸素ガス供給を分離して行い、減圧真空化において各々ラジカル発生をさせることを可能とする装置を作製した。またこの装置は、下流サンプル処理部が石英で出来ているため、処理中の試料温度を放射温度計にて測定することを可能としている。さらに排気側に質量分析計も装備しており、反応分析も行えるようになっている。

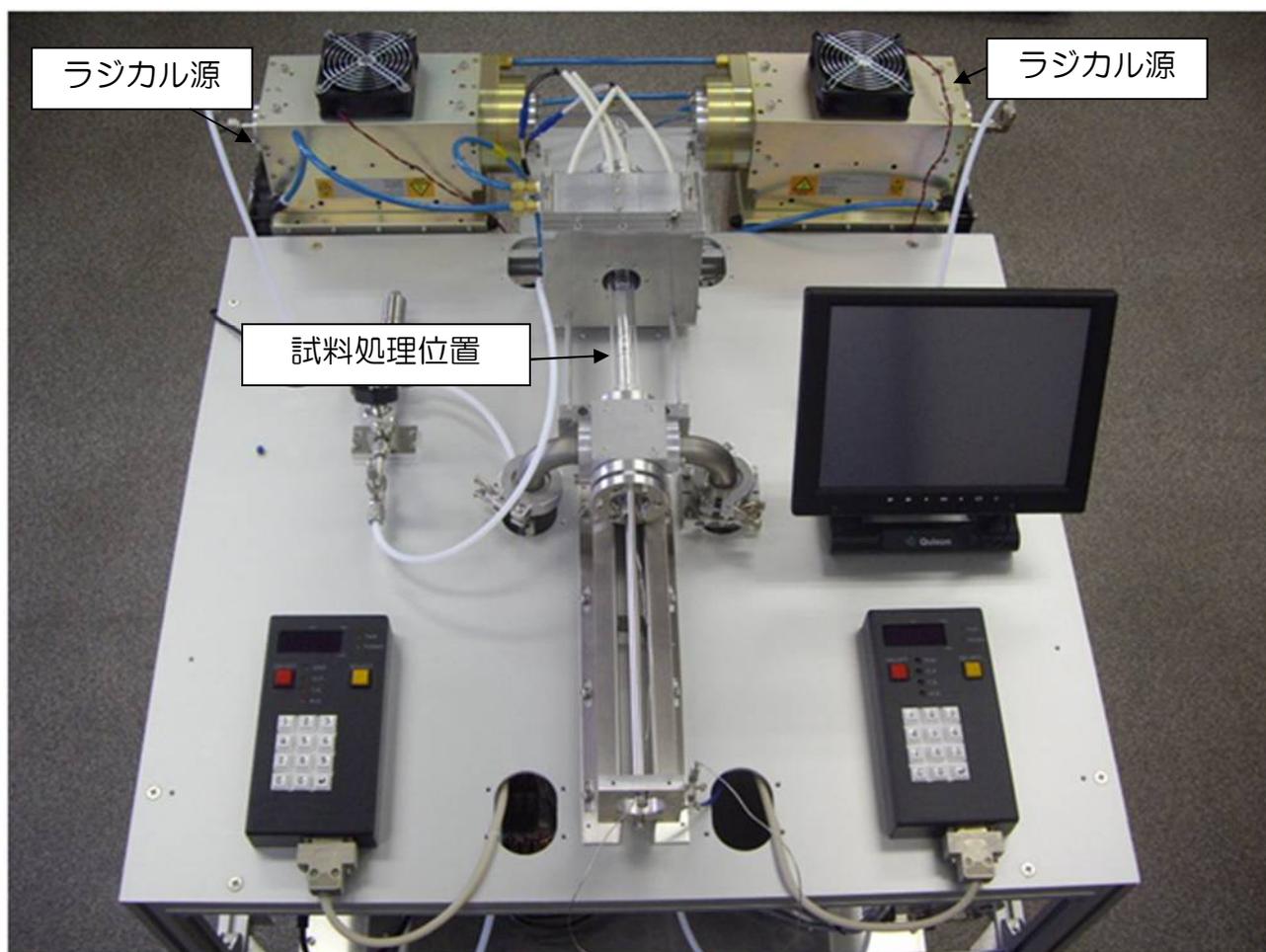


写真 2-2 : 装置構成写真

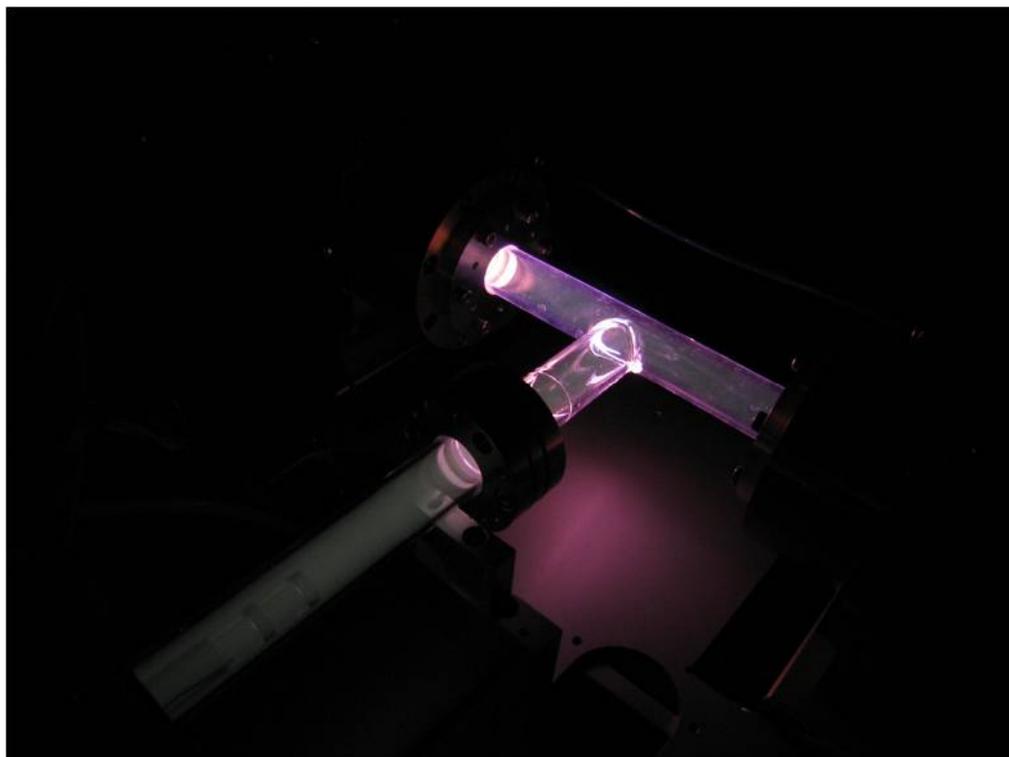


写真 2-3：マイクロ波放電時写真3

2-2 ①-2 タングステン、ステンレスを用いた不動態処理への反応制御最適化の研究

(目的)

本研究開発の手法による金属表面酸化処理と、一般的に行われている従来手法の加熱酸化処理との酸化状態結果の比較を行い、本研究開発の成果として得られる金属表面酸化膜が従来法のものとは比べてどのような特徴を有するのかを確認する。

(結果及び考察)

まず、ガス流量や処理圧力等を変更し、処理時間を2分と固定してタングステンの表面酸化処理実験を行った。酸化膜による干渉色の濃さやムラを目視で確認しながら実験を行い最適条件を決定した。最適条件の際の写真が写真2-4である。参考に処理前の写真2-5も掲載する。

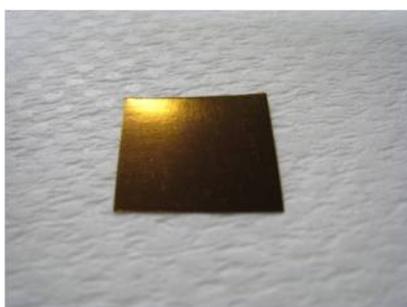


写真 2-4：酸素ラジカル酸化処理後タングステン (120sec.)



写真 2-5：タングステン未処理

一見して分かるように、かなりの厚さの酸化膜がついていることが伺える。これに対し一般的な熱酸化処理(450℃、酸素雰囲気電気炉を用いた処理)を同様に2分行ったものが写真2-6である。

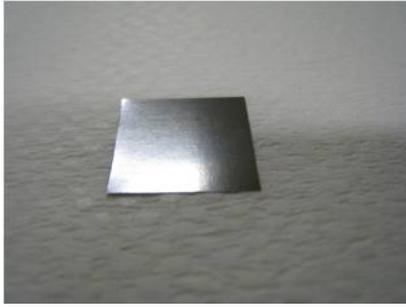


写真 2-6 : 熱酸化処理タングステン (120sec.)

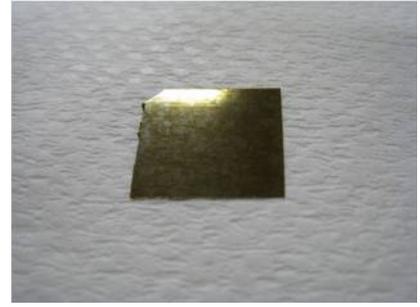


写真 2-7 : 熱酸化タングステン (20分)

熱酸化処理の場合、ラジカル酸化処理と比べ圧倒的に処理速度が遅く、同じ 120 秒という時間ではほとんど酸化皮膜を得られることが出来なかったことが分かる。参考に熱酸化処理を20分行ったサンプルの写真が写真2-7である。写真2-4と同様の黄色味をおびた干渉色となっている。

次に写真2-4のサンプルの一部を走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により観察したものが図2-1である。



図 2-1 : ラジカル酸化タングステン断面 STEM 像

この像より、わずか 120 秒の処理で 30nm 程の酸化タングステン層が形成されていることが分かる。写真2-6のサンプルに関しても同様に酸化膜厚の測定を試みたが、膜厚が薄いせいか試料の加工が上手くいかず観測出来なかった。仮に酸化膜厚を十分厚く見積り 3nm 程度仮定しても、その10倍以上の酸化膜厚を同時間で得られたと考えられる。これは熱酸化処理を20分行ったサンプルがラジカル酸化2分と同様の黄色味をおびた干渉色となっていることから妥当な推察であると考えられる。一方、同様のラジカル酸化サンプルを用いて XPS を計測した結果、タングステンの 4f7/2 の B.E. (バインディングエネルギー) が 35.8eV となっていることから、 WO_2 のような不完全なタングステン酸化膜ではなく WO_3 という完全な酸化膜となっていることが分かる。これらのことから WO_3 という緻密な膜を非常に高速にラジカル酸化処理で得られると結論づけられる。

また、膜の緻密度を評価するために分光エリプソメトリーや X 線反射率測定を実施したが、上手く評価することが出来なかった。これは試料の平坦度に問題があり、波の干渉を上手く測定出来なかったためと考えられる。処理の再現性に関しては目視による色見本との比較を行った。50 サンプルを同条件 (処理時間 2 分) にて行ったところ、全てにおいてほぼ同じ色と見なせるものが得られた。

第3章 薄膜材料差による処理効果研究

下記写真3-1に示すような複合蒸着装置を用いてPt、Zn、非晶質Geの薄膜サンプル試料を製作し、個別ラジカル発生装置によって表面処理を行うことにより、②薄膜材料差による処理効果研究を行った。これによりPt、Geでは基材にあまり影響を与えることなく薄膜表面温度が500°C以上となることを確認した。

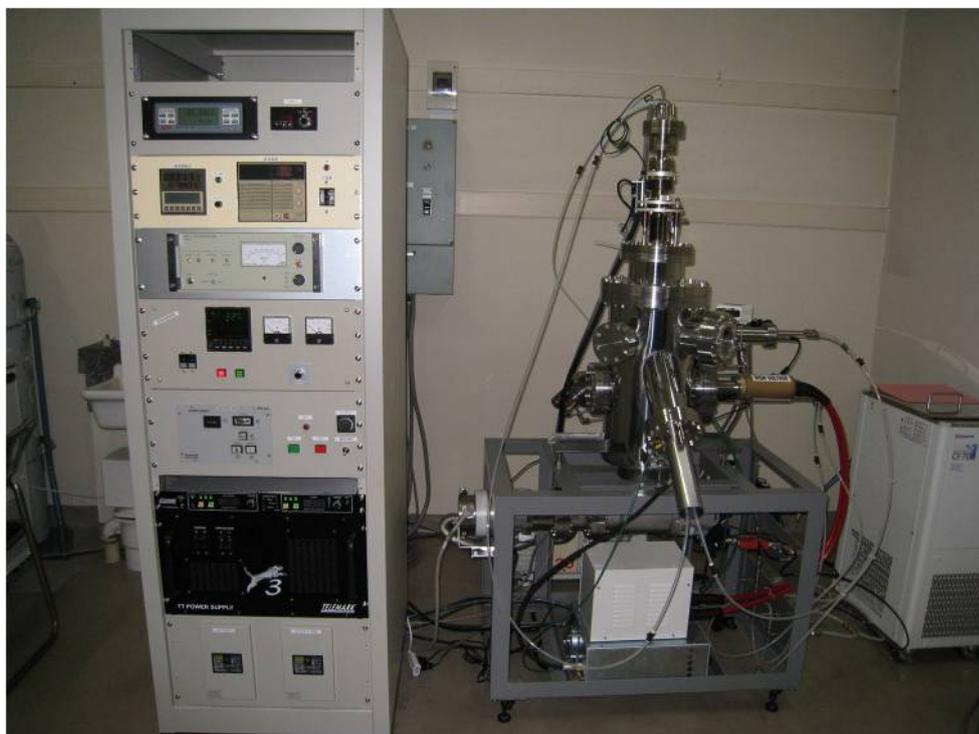


写真 3-1：複合蒸着装置

なお、本装置ではある基板上に物質を気化させて堆積させることで薄膜形成を行っている。従来においては気化させる物質ごとに気化のための方法が異なり、本研究開発で使用する低融点のGeなどでは抵抗加熱を用いた①Kセル蒸着法により、高融点のSiやなどは②Eガン蒸着法、Crなどの超高融点金属では③スパッター法を用いなければならない。従来法では蒸着装置を複数台用いることで種々の物質を多層構造に積層することは可能であるが、同時蒸着による新しい混合物質を形成することは不可能である。①、②では高真空の雰囲気、③ではガスをプラズマ状態にして蒸着物質をスパッターするため、低真空の雰囲気となる。また、②と③では磁場を用いるために磁場の干渉を抑制しなければならない。これに対し、今回は①②③を同時に動作させることのできる真空排気システム、磁気シールドシステムを有する新しい蒸着技術を開発した。

3-1 ②-1 処理薄膜物性差による表面加熱特性の研究

(目的)

Pt, Ge, Znを蒸着したサンプルを加熱処理することにより、物性差による加熱特性の差を確認する。

(結果及び考察)

Pt, Ge, Znを石英基板上に蒸着したサンプル(各10mm²程度)を加熱処理した際のプロファイルを下記図3-1に示す。加熱条件は水素を用いての加熱であり、水素流量20sccmである。

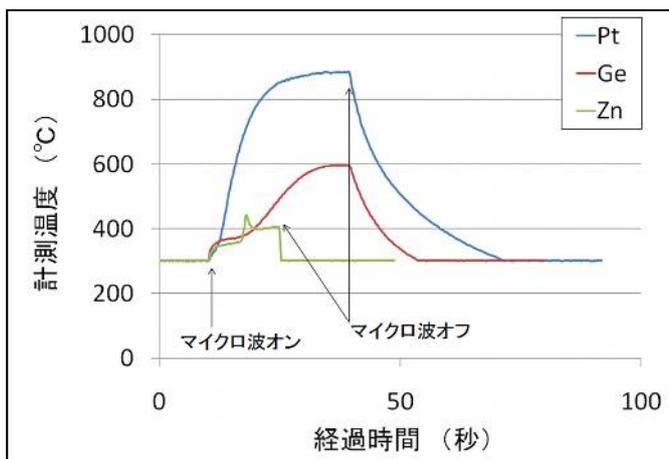


図 3-2 : 加熱温度プロファイル (Pt,Ge,Zn)

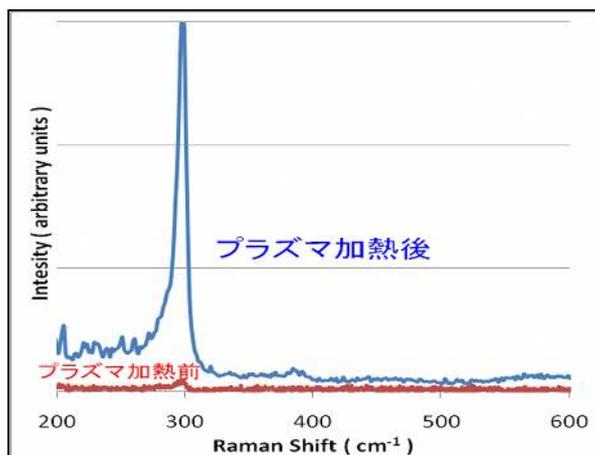


図 3-1 : Ge 試料ラマン分光測定結果

ここで Zn の加熱温度プロファイルがきれいな形をしておらず、マイクロ波オン後 15 秒でマイクロ波をオフしているが、これは Zn が加熱中に熔融してしまったため温度プロファイルを測定出来なくなったためである。また、Pt においてはマイクロ波オン後 10 秒程度で 800°C を超えており、非常に急速かつ高温まで上昇可能な加熱を実現していることが分かる。一方 Ge においては Pt と比較した場合緩やかに温度上昇し、また到達温度も低いことが分かる。このことから、加熱改質における熱源としては Pt のような高融点の金属が適していることが分かる。また、Ge のような半導体においても金属ほどの高い温度は得られないものの 600°C 程度での加熱処理が可能であることが分かった。また、上記 Pt 加熱における処理前後での抵抗値変化はなかった。

Ge に関しては上記加熱温度プロファイルで多結晶化していると予測される。そこでラマン分光測定を行い結晶状態に関して評価した。結果は図 3-2 である。このプロファイルから Ge は多結晶化していることが分かる。

また、ガラス基板上ではなくポリイミド上での Ge 多結晶化についても実験を行った。試料構造としてはポリイミドの上にガスバリア層を SOG (スピンオンガラス) で作製し、その上に Ge 層を堆積した構造のサンプルでの結晶化実験を行っていたが、図 3-1 に示したような Ge の加熱温度プロファイルではポリイミドにゆがみが生じてしまった。そこで、Ge の上に熱源として Pt 層を設け短時間 (10 秒) の加熱を行ったところポリイミド上の Ge を結晶化が確認できた。

また、Zn は酸化すると透明電極などに使用される ZnO という物質となる。そこで Zn をタングステンと同様の条件でラジカル酸化し、その抵抗値を 4 端子法で測定したところ $1.4 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$ であった。

第4章 表面皮膜技術と加熱技術の複合技術化研究

これまで研究してきた表面被膜技術と加熱技術の複合技術として、③表面皮膜技術と加熱技術の複合技術化研究 を行い、Si や SiGe といった半導体の低温結晶化を試みた。また、下記のような装置を製作し、金属表面に特定元素を堆積し耐食性を高める工法についての実験も行った。



写真 4-1 : イオン照射装置

従来の金属表面改質のためのイオン照射装置は、イオンを形成するイオン源、イオンを引き出す引出電圧印加部、質量や家電状態により分離する質量分析部、分離された所定のイオンを加速する加速用高圧印加部、イオンを照射する試料を設置する試料室からなる。この場合、所定のイオンを分離するために各辺が1メートルにも及ぶ巨大で重いマグネットを用いている。これはイオン源内部の残留不純物のために分解能の高い質量分析が必要であるため磁場の分布を精度よく決めなければならないことによる。また、床面積は10m 四方、重量は数トンに及び、価格も1億円を下らない。このため装置の有用性にも関わらず中小の企業では設置不可能であった。本研究開発においては、イオン源を超高真空対応とすることで残留不純物のない環境下でイオンを生成し、質量分析部は高周波印加による質量分析法を用い、重量の軽いものとするこで、卓上の加速イオン照射ユニットを開発した。

4-1 ③-1 基材上への蒸着薄膜と加熱技術処理の組合せによる積層デバイス構造の研究

(目的)

本表面加熱技術を用いると、シリコン/ゲルマニウム材料のミキシングを生じさせシリコンゲルマニウム構造の FET デバイスを、フィルムや汎用ガラス等の安価な基材上に構築が可能となると考えられる。そこで、その第一歩として複合蒸着装置を用いて汎用ガラス上に低温にて、非晶質

非晶質 Si/Ge 多層膜を形成させ、ラジカル加熱処理により、ミキシングを起こし結晶化が行えるかを確認する。また、非晶質 Si の結晶化方法として、Pt / SOG(Spin on Glass) / 非晶質 Si / 基材の構造多層膜を構築し、Pt を発熱体として用いることにより、下層の Si 結晶化を行うことを実験した。さらに得られた結晶化半導体上に FET デバイスを形成し特性試験評価を行った。

(結果及び考察)

下記図 4-1-1 のような試料構造を持つサンプルを用いてミキシングを生じさせる実験を行った。加熱条件は水素ガスを用いており、圧力 30Pa 加熱時間は 60 秒となっている。加熱温度プロファイルは図 4-1-2 である。

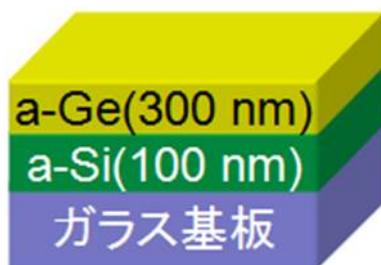


図 4-1-1 : Si-Ge 試料構造

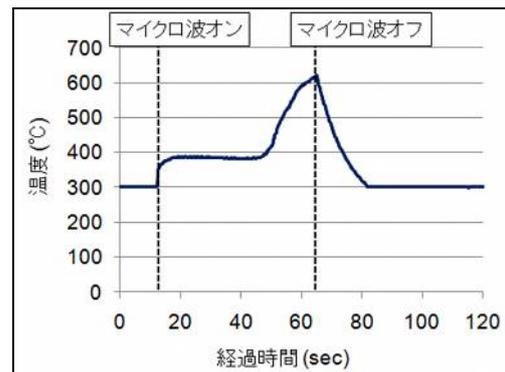


図 4-1-2 : Si-Ge 加熱温度プロファイル

一見より長時間加熱を行った方がミキシングに有利なように思えるが、あまり高温の状態をキープすると、Ge が蒸発して無くなってしまう現象が確認されている。そこで様々な条件で加熱を行ったが、上記加熱条件が最適であった。加熱後にラマン測定を行った結果が図 4-1-3 である。

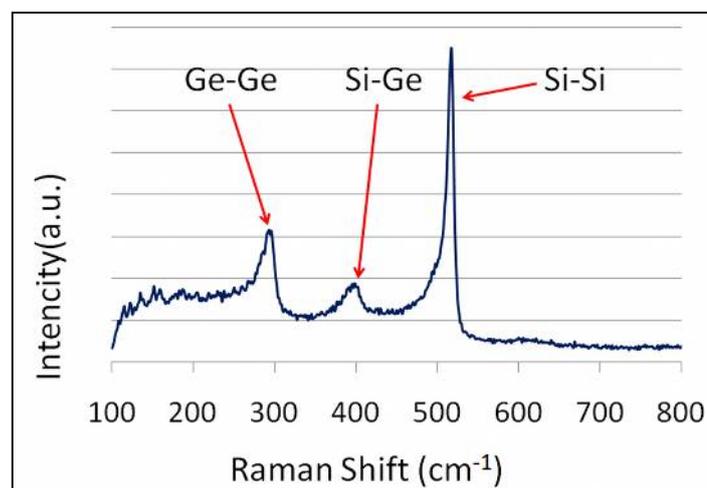


図 4-1-3 : Si-Ge ラマン分光測定結果

ラマン分光測定から、Ge-Ge 結合、Si-Ge 結合、Si-Si 結合のラマンシフトピークが現れていることが分かる。これは即ち、Ge 及び Si の結晶化が起こっており、なおかつ Si と Ge がミキシングし、Si-Ge の混晶を生成したことに他ならない。このことから、本手法を用いて Si と Ge のミキシングが達成されたことが示された。

次に非晶質シリコンの結晶化実験に関して記述する。本研究開発の加熱技術を利用して n 型及び p 型の MOSFET を作製し、その半導体特性を評価した。結果が下記図4-1-4、4-1-5である。

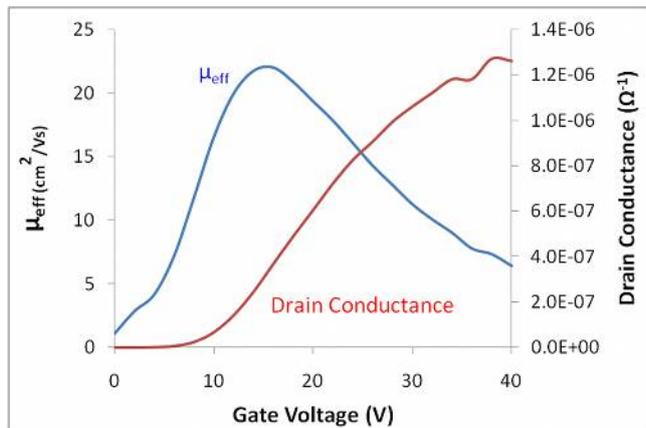


図 4-1-4 : n型 MOSFET 測定結果

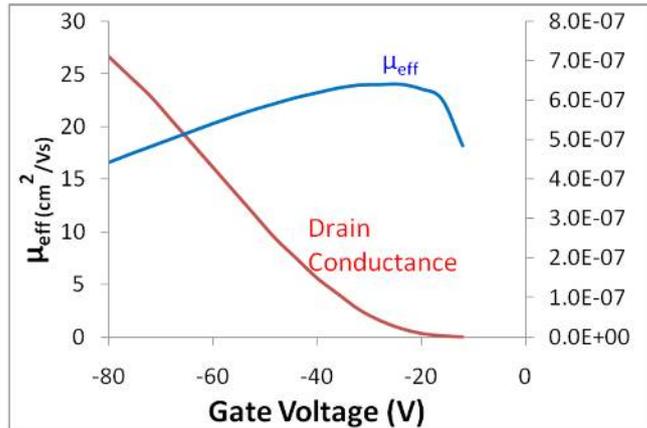


図 4-1-5 : p型 MOSFET 測定結果

結果から、n型では $V_g=16\text{ V}$ のとき 移動度 $\mu = 22\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、p型では $V_g=14\text{ V}$ のとき 移動度 $\mu = 24\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となっていることが分かり良好な結果を示している。なお、ドーピングした不純物の活性化が 100%行われていかどうかを念のため下記の方法で確認したところ、8秒の処理で不純物の活性化はほぼ 100%行われていると分かった。

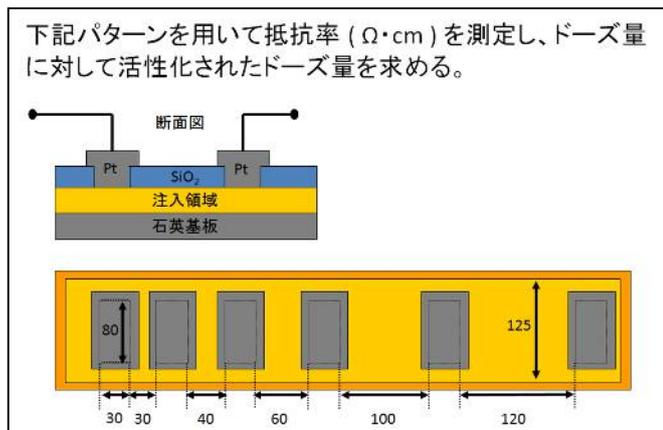


図 4-1-6 : 抵抗率測定概要

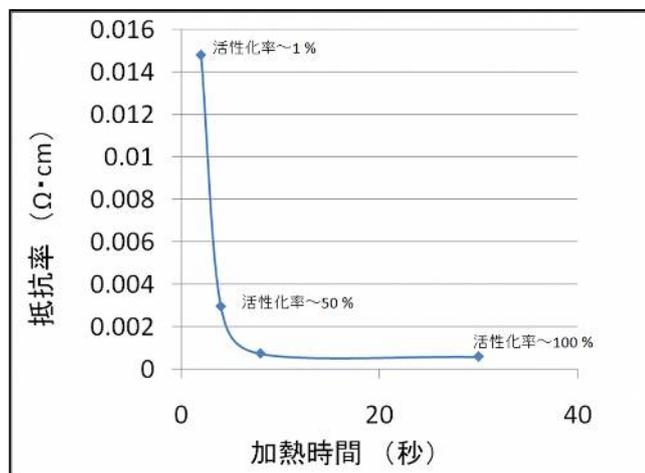


図 4-1-7 : 加熱時間毎活性化率

第5章 不動態化処理実用化検討のための試作装置開発と実用アプリケーション適用研究

低価格化と大出力化に対応し、かつ実用試料の評価処理が可能な試料サイズ150φに対応する試作装置の開発を行った。これにより将来の実用化の際の装置構成知見やプロセスのノウハウに関して蓄積することが出来た。

5-1 ④-1 実用化研究用試作装置の開発

(目的)

低価格化と大出力化に対応し、かつ実用試料の評価処理が可能な試料サイズ150φに対応する試作装置の開発を行った。

(結果)

マイクロ波励起ラジカル発生部は、無限長誘電体線路型マイクロ波処理装置を使用し、将来の低価格化と大出力化に対応の1負荷3マグネトロン高周波印加(3相電力電源の単相位相差を利用した3つの200V単相半波電源による3マグネトロン励起による高密度大出力化対応)プラズマラジカル源を開発した。試料ステージ部に関しては、冷却モジュールステージ、イオンリアクティブプラズマ源モジュールステージの切り替え対応可能なものを設計・製作し、各種の実用アプリケーション適用試験研究に使用することを可能としている。

また、実用化試作装置は水蒸気流量制御、酸素流量制御、圧力制御、処理時間制御、処理ステップ制御等の制御ユニットを具備し、またこれらの処理条件の各パラメータは自動制御で操作可能なものとした。これにより様々なプロセス条件を安定的に実現することを可能としている。試料は、スパチュラによるリアクター側面部のゲートから導入排出する。なお、リアクター内部のラジカル接触域は石英製で、試料温度計測が可能なポート及び温度測定システムを具備している。

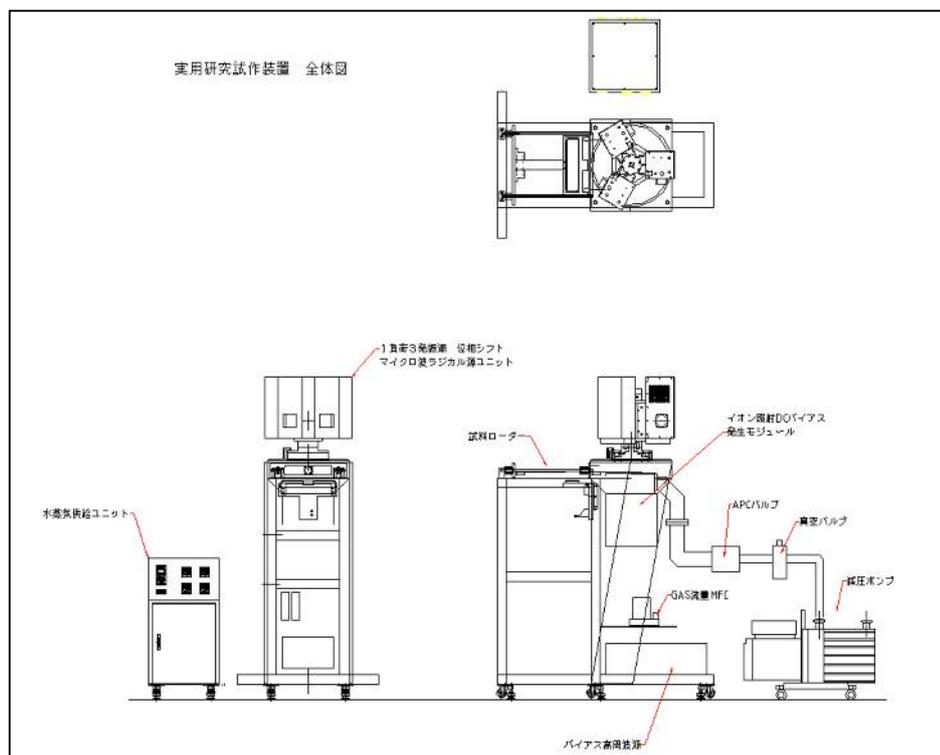


図 5-1-1: 実用化試作装置概要

5-2 ③-2 イオン照射皮膜表面処理技術と高速高温表面不動態化処理の複合化による金属表面への不動態深さ制御加工技術の研究

④-2 高耐熱耐食用 Ni 系高合金（ハステロイ材等）代替ステンレス表面不動態化処理への実用化研究

(目的)

酸素ラジカル接触反応による酸化処理により、金属表面へ密度の高い皮膜形成を行い、物理化学的耐食性用ステンレスの表面皮膜の緻密化と高密着性について研究を行う。また、耐酸性皮膜が必要な工業製品分野における(バルブ、真空ポンプ、成型スクリュー、金型、治具)、ハステロイ、インコネル等のレアメタルに分類される Ni による高合金材料のステンレス表面処理加工による代替材料開発を目的とするステンレス材料に、高温高速の不動態酸化処理を行い、高密度で薄い強度ある不動態膜の形成の実用化研究を行う。

(結果)

5-1 で制作した装置を用いて□100mm の SUS316 の試料片に 30Pa、120 秒でラジカル酸化処理を施した。結果は下記写真 5-2-1 である。目視でも分かるように□100mm の試料片を均一に酸化処理していることが分かる。このことから 5-1 で制作した装置はφ150mm の処理にも十分対応可能であると考えられる

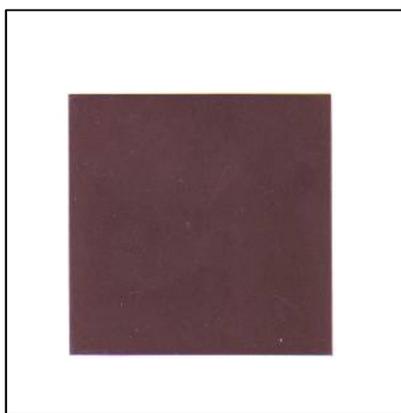


写真 5-2-1 : SUS316 ラジカル酸化処理後

このラジカル酸化処理を行ったものに関して分析を行おうと考えたが、ステンレス板を XPS 装置で扱うことのできるサイズに加工することは容易ではない。そこであらかじめ□10mm に切断した試料 10 枚を同時に処理を行い、それを用いて XPS による分析を行うこととした。120 秒処理を行ったサンプルに関しての XPS 測定したところ、観測されたプロファイルは Fe ならびに O に由来するもののみであり、元々 SUS316 に含まれている Mn, Mo, Ni, Cr といったものに由来するものは得られなかった。これは SUS316 のラジカル酸化において Fe が優先的に酸化を起こし表面に酸化皮膜を形成していることを示唆している。自然酸化膜を XPS で分析した際にはラジカル酸化のものと異なり、r 由来の信号が確認できる。元来ステンレスの耐食性はこの Cr の酸化皮膜がステンレス表面に形成されることにより発現する性質である。このため本実験で得られた酸化皮膜の耐食性は別途調査する必要がある。

また、ラジカル酸化による皮膜の密着性の試験として、メッキの密着試験に用いられるテープ試験 (JIS Z 1522) を行ったところ、剥がれは生じず良好な密着性が確認された。この試験の試料は写真 5-2-1 と同様のものを用い、カッターにて一辺が 2mm の正方形ができるよう素地まで達する条痕をつくってから行なった。

また、よりCrの表面濃度濃い酸化膜を得るという観点から、ステンレス板の表面にCrを堆積し、高速高温酸化処理とともにAr等の重イオン照射によるノックオン効果により、表面Crとステンレスとの原子ミキシングを生じさせようと試みた。ステンレス板にCrを1nm程度蒸着した後、イオン照射装置にてArのイオン照射を行った。この状態での試料にXPS測定を行った結果がところ、自然酸化膜の時と比べCrの濃度が上昇していることが分かった。自然酸化膜の時のCrの信号があまりに小さいため、定量評価は正確性に欠けるが、カーブフィッティングを行いその面積を比較したところ、本試料の酸化膜においては自然酸化膜のものとは比べ焼く2.5倍のCrが存在していると考えられる。また、Crはその酸化数に応じてCr:574.3eV , Cr₂O₃:576.0eV , CrO₃:578.9eV という結合エネルギーをとるが、本結果のCrを見ると576eV付近を中心に580~573eVまでブロードな信号が得られており、これはCr₂O₃をメインに様々な酸化状態のものが混在している様子を示しているに他ならない。

次にこの試料に対して写真5-1の装置を用いて、水蒸気+酸素ガスによる高温酸化処理を施した。このとき試料温度プロファイルは図5-2-4である。

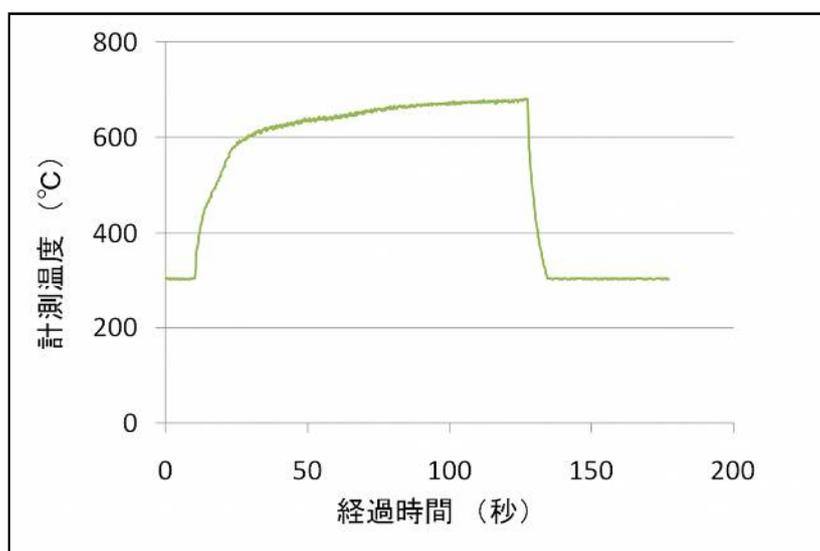


図 5-2-1 : Cr 蒸着後ステンレス小片温度プロファイル

600°C程度の温度で酸化が行われている事が分かる。この試料をXPSで表面分析したところ、先ほどと同様にCrは検出されず、酸化鉄由来の信号のみとなっている。以上のことから、ラジカル酸化の場合においては表面のクロム濃度によらず酸化鉄の層が表面に形成されていくと考えられる。今後はこの密着度に優れた酸化鉄層やCr濃度を上げた自然酸化膜層が通常の自然酸化膜に対して耐食性がどの程度優れているかを調査する必要がある。

最終章 全体統括

本研究開発は以下に挙げる4つサブテーマ、7項目を通して推進された。

- ①. ラジカル（酸素及び水蒸気）処理条件の最適化研究
 - ①-1 ラジカル個別発生処理用実験装置の試作開発
 - ①-2 タングステン、ステンレスを用いた不動態処理への反応制御最適化の研究
- ②. 薄膜材料差による処理効果研究
 - ②-1 処理薄膜物性差による表面加熱特性の研究
- ③. 表面皮膜技術と当該加熱技術の複合技術化研究
 - ③-1 基材上への蒸着薄膜と当該加熱技術処理の組合せによる積層デバイス構造の研究
 - ③-2 イオン照射皮膜表面処理技術と当該の高速高温表面不動態化処理の複合化による金属表面への不動態深さ制御加工技術の研究
- ④. 不動態化処理実用化検討のための試作装置開発と実用アプリケーション適用研究
 - ④-1 実用化研究用試作装置の開発
 - ④-2 高耐熱耐食用NI系高合金（ハステロイ材等）代替ステンレス表面不動態化処理への実用化研究

これら7項目の研究成果として、

- ラジカル個別発生処理用実験装置の開発による処理パラメータの最適化
- タングステンの高速不動態化処理
- 処理薄膜物性差による表面加熱特性の確認
- 実用化研究用試作装置の開発によるφ150mm実用面積対応処理
- 基材上への蒸着薄膜処理技術の確立
- 当該加熱技術処理による積層デバイス作製
- 高耐熱耐食用NI系高合金代替ステンレス表面不動態化処理への知見の獲得

を達成した。

また、課題として

- 得られた酸化膜の緻密度の評価
- 得られた酸化膜及び高濃度Cr酸化膜の耐食性の評価

が残されている。

今後は残された課題をクリアしていくとともにより多くの再現性実験を行うことにより、特殊高精度金属表面処理受託事業や半導体素子製造工程技術に係る知的財産権などの事業化を達成するための、量産プロセス最適化（膜の性能及び再現性・処理均一性の兼ね合い）とバックボーンデータの蓄積を図っていく。