

平成29年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「車載センサー向け高性能コーティング膜製造用スパッタ装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成29年3月

担当局 中部経済産業局
事業管理機関 科学技術交流財団

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	P4
	(1) 研究開発の背景	
	(2) 研究開発の目的	
1-2	研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	P6
1-3	成果概要	P7
	(1) 真空度 10^{-4} Pa の到達	
	(2) 成膜速度 4 倍	
	(3) プラズマ密度 10 倍	
	(4) 膜の硬さ 1.5GPa	
	(5) 必要範囲の反射率 0.1%以下	
1-4	当該研究開発の連絡窓口	P8

第2章 本論

2-1	スパッタ装置の開発	P9
	(1) スパッタ装置の設計	
	(2) 高機能用スパッタ膜のプロセス構築	
	(3) カソード設計製作	
	(4) 総装置組み立て	
2-2	スパッタ装置能力プロセス開発	P12
	(1) スパッタシミュレーション	
	(2) シミュレーションプロセスへのフィードバック	
2-3	最適コーティング膜開発	P14
	(1) 光学薄膜特性評価	
	(2) 車載性能評価	
	(3) 商品コストダウン	
	(4) ユーザー展開	

最終章 全体総括P17

(1) 研究開発成果

(2) 事業展開

第一章 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) 研究開発の背景

次世代自動車では、安全性や自動運転のため、車載カメラの重要性が増している。カメラレンズやカバーには反射防止や擦傷予防のため表面コーティングを行っている。

表面コーティングの分野では最も多用されているのが真空蒸着法であるが、弱点は密着性である。密着性を上げるためには、300℃程度の加熱が必要であり、センサーやプラスチック基板には、応用が難しいプロセスである。また、光学薄膜分野では精密な屈折率制御と膜厚制御が求められ、蒸着法以外の製法も使われている。

一方、低コスト生産に適しているとしてウエットコーティング法も多く利用されている。これは有機溶媒、水などに溶かしてコーティングした後に加熱、重合を行って膜にする方法である。溶媒を利用するため、乾燥過程で収縮し、正確な膜厚を制御することが難しく、また、2層程度しか多層に作れないので光学薄膜に応用しても光学性能は低い。

また、従来はガラス部品に蒸着法を用いて成膜してきたが、樹脂部品では加熱範囲が狭くコーティング膜の密着性が確保できない。また擦傷性や屈折率制御など膜の高性能化のためにスパッタ法のニーズが高い。ところがスパッタ法は成膜レートが遅いため生産コストが高くなる欠点があった。

これらの特徴を表1にまとめた。

	項目	ウェットコーティング	真空蒸着 (従来技術)	スパッタ (開発技術)
A	光学特性	△	○	◎
B	密着性	△	△	◎
C	緻密性	△	△	◎
D	硬さ	△	△	◎
E	膜厚均一性	△	△	◎
F	大型基板	△	×	◎
G	基板温度	×	×	◎
H	自動化	△	△	○
I	ダスト	△	○	○
J	多層化	×	○	◎
K	再現性	△	△	○
L	コスト	◎	○	○
M	環境負荷	△	○	○

表1 光学薄膜用表面コーティング性能比較

(2) 研究開発の目的

我々の研究グループはこれまでも名古屋地区を中心に従来技術によるスパッタ装置を開発から製造、販売まで行ってきた実績をもとに、プラズマCVD装置など他の真空成膜装置の開発実績を加え、大学等の最新技術を検討したところ、プラズマ制御法や装置構成について研究開発を行えば、上記の自動車産業界のニーズを満たすスパッタ装置を開発し、高品質な光学薄膜を低コストで提供できるという結論に至った。

従来技術である蒸着と本件で開発するスパッタ装置の概略を図1に示す。

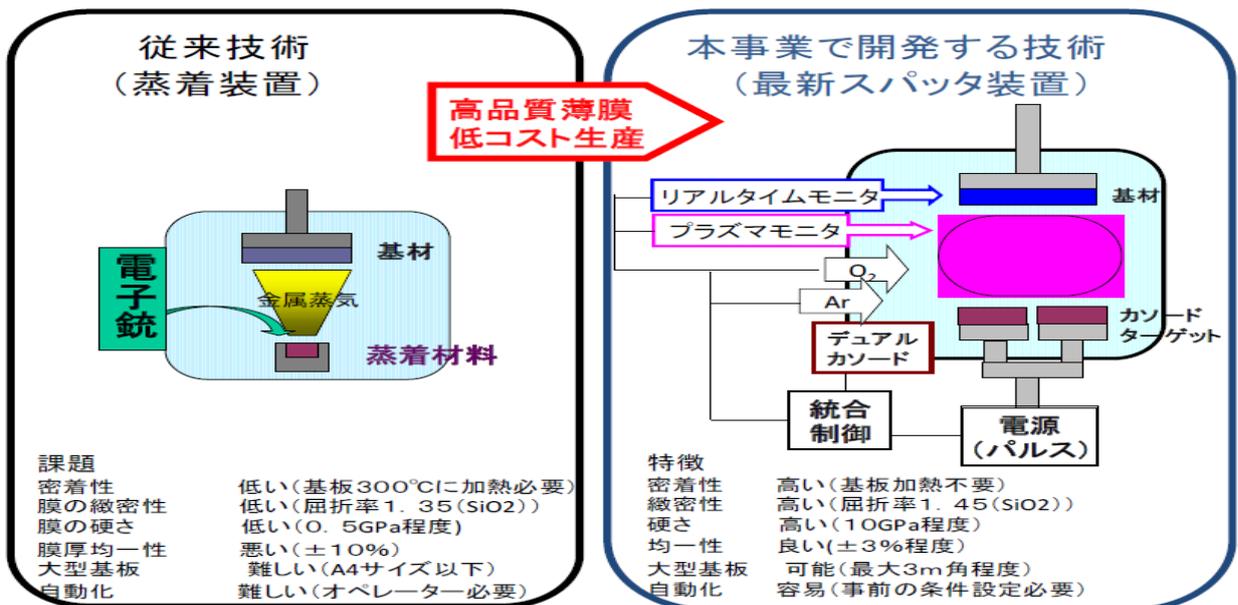


図1. 本事業で開発するスパッタ装置概略図 (対比として従来技術である蒸着装置の概略図)

本事業では、図1の特徴を有する高性能光学薄膜を大面積かつ低コストで提供できる最新スパッタ装置を開発することを目的とする。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

本件は下記研究体制にて行った。

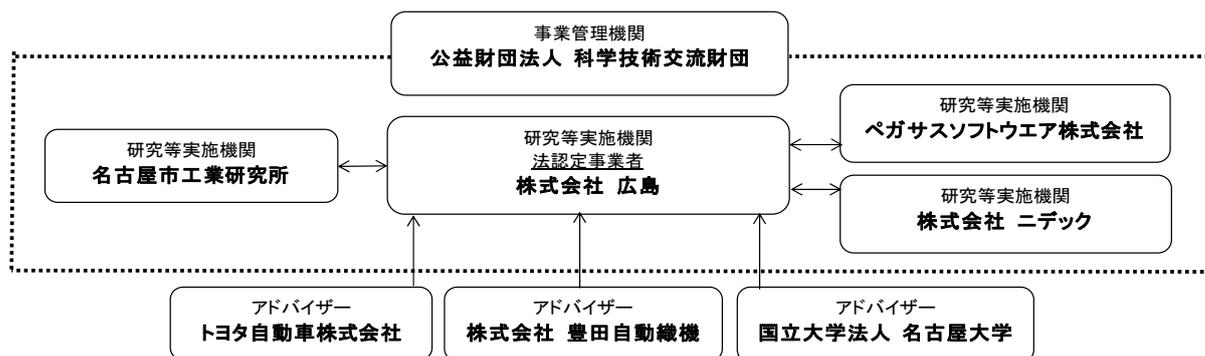


図2 体制図

1-3 成果概要

スパッタ装置製造を目的としている本件では、装置の能力や装置で成膜される膜について課題を設定している。

(1) 真空度 10^{-4} Pa の到達

目標値設定の概要

スパッタ装置を制作する際に漏れなどがあってはスパッタの妨げになる。スパッタの妨げにならないように装置の組み付けや溶接を行い、目標値を設定しそれに到達することでスパッタ装置として漏れがないことの表現を行った。

成果

真空度の到達として、搭載したセンサーにて確認を行い達成している。



図3 スパッタ装置タッチパネル

(2) 成膜速度 4 倍

目標値設定の概要

成膜速度が速いことはユーザーのコストにも大きく影響がある。さらに本スパッタ装置に搭載されている電源はHIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) と呼ばれ、スパッタ膜として高機能であるが、成膜速度が通常に比べ遅いことが課題であった。

成果

本件は遷移領域制御を行うことで、成膜速度を速くする取り組みを行った。遷移領域制御を行わないで成膜した場合、約 1.5nm/min の成膜速度であり、遷移領域制御を行うことで約 6.35nm/min の成膜速度になり目標を達成した。(duty 4.5% 1000W で成膜)

(3) プラズマ密度 10 倍

目標値設定の概要

高密度のプラズマをカソード付近に発生させることで Ar イオンがターゲットにぶつかる回数が多くなるので、成膜速度の向上や膜の緻密性に影響する。

本件では従来の $10^{15}/m^3$ 台から $10^{16}/m^3$ 台の高密度化を図った。

成果

本件ではプラズマ密度をカーリングプローブを用いて測った。測定した結果、

低出力でも $10^{16}/\text{m}^{-3}$ 台の成膜を確認でき、出力を上げることで $10^{17}/\text{m}^{-3}$ 台のプラズマ密度になった。

(4) 膜の硬さ 1.5GPa

目標値設定の概要

走行中に意思などが飛んできた際に柔らかい膜だとすぐに壊れてしまったり、センサーがうまく機能できなくなったりする。膜の硬さ 1.5GPa をめざし、膜の耐久性を確保する。

成果

5.5～6GPa の硬さを得ることができた。(株)ニデックの蒸着と比べて、少し低い値だが、大きく目標値を超えることに成功した。

(5) 必要範囲における反射率 1%以下

目標値設定の概要

センサーが情報を得るためには多くの情報を取り込む必要がある。そのため反射率が高いとその分センサーが取り込む情報が少なくなってしまう。センサーによって必要な範囲が違うが、可視光範囲で反射率を低くすることができれば、膜厚を変えることで、赤外範囲にも応用が可能である。

成果

膜の設計を(株)ニデックが行い、それを元に成膜することで反射率が可視光範囲で 0.5%以下にすることに成功した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

機関名 株式会社広島

役職 代表取締役

氏名 國枝 洋尚

E-mail hirotaka_kunieda@hiroshima-web.com

電話番号 052-629-0020

第二章 本論

2-1 スパッタ装置の開発

(1) スパッタ装置設計

スパッタ装置の設計から本件は始まった。アドバイザーである名古屋大学に知見を頂き下記機構を搭載したスパッタ装置を設計製造した。

・デュアルカソード

今回デュアルカソードを搭載している。デュアルカソードにすることでアーキングの問題を解決しながら、成膜速度を下げないように常にどちらかのカソードを放電させる機構とした。Ti カソードは直角に設置されているが、Si カソードは斜めに設置した。HIPIMS の特徴として、スパッタ粒子はカソード面に対して直角に多く飛ぶことが論文調査等で分かったからである。



図4 チャンバー内部 Ti カソード



図5 チャンバー内部 Si カソード

・基板回転機構

基板の設置箇所を回転させることで基板にムラがない成膜を行えるようにした。回転機構は0~40rpmの回転が行える。

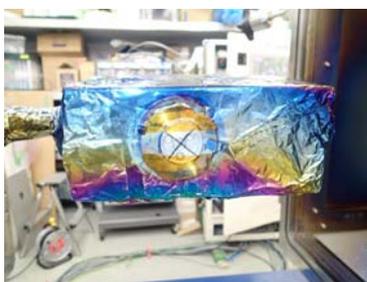


図6 基板回転機構

・観察用窓

本件は研究開発なのでチャンバーに多くの窓を搭載している。分光やプラズマ

密度など測る際に必要になるため多くの窓を搭載している。

窓を六つ搭載



図7 チャンバーの窓

・TS 距離可変機構

TS 距離が近ければ近いほどスパッタ粒子が多く基盤に到達するので、成膜が早くなる。TS 距離が変更可能な治具を取り付け変更が可能な機構にしている。

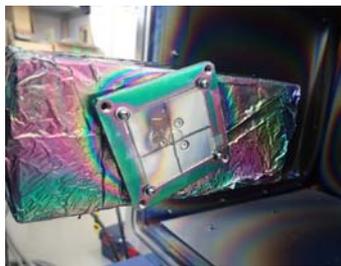


図8 TS 距離治具取り付け前

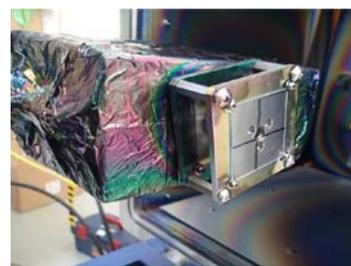


図9 TS 距離治具取り付け後

(2) 高機能用スパッタ膜のプロセス構築

スパッタで成膜するのに必要なパラメータを把握しそれを調整できるシステムの構築を行った。パラメータとして

- ・電圧 0～1000V
- ・電流 0～20A
- ・周波数 0.005Hz～2kHz
- ・流量 Ar 0～800SCCM
- O₂ 0～100SCCM
- ・TS 距離 20～100cm
- ・真空度 10⁻⁴Pa (サポインの目標)

を可能な装置として構築している。

これらを制御モニタータッチパネルで操作することができる。

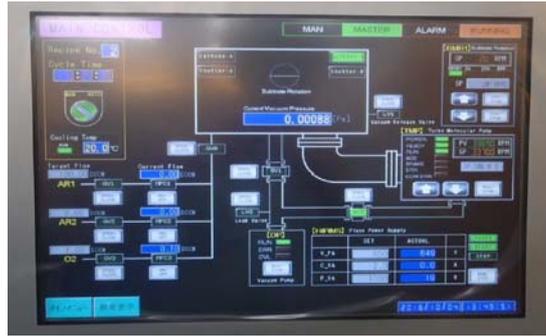


図 10 制御モニター

(3) カソード設計製作

本件のカソードはアーキングと呼ばれる異常放電を防止しながらも成膜速度を確保するために、デュアルカソードを採用している。このデュアルカソードは海外輸入品のため、とても多くのコストがかかってしまう。そこで自社で設計を可能にしコストダウンを測った。Ti で海外輸入品と自社制作のカソードでどのような違いが出るかを調べた。

本件はマグネトロンカソードのため磁石の磁場がスパッタに影響する。実際に海外カソードと自社設計のカソードの磁場を測定した。

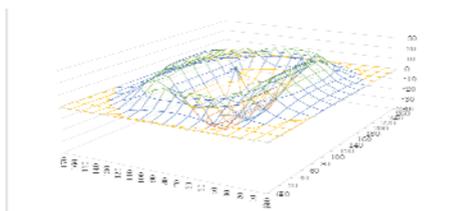


図 11 カソード（メーカー品）磁場

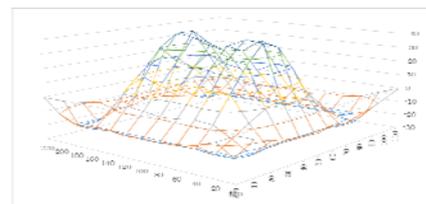


図 12 カソード（(株)広島内製品）磁場

磁場の正と負が逆であるが、自社内製品の方が磁場が強い。そのため、Si カソードを磁場が強い(株)広島内製品での制作をした。

(4) 装置組み立て

1-1 で装置に組み込む機構を決定し、1-2 で装置の仕様を決定し組み立てを行った。



図 13 スパッタ装置 完成写真 (H28 年次) 図 14 スパッタ装置 (基盤取り付け機構)

図 13、図 14 の用に装置が H28 年度 5 月頃に完成し成膜の段階に進んだ。

真空度 10^{-4} Pa という目標値が本件にあるため、その確認を組み付け後に行った。



図 15 制御パネル

2-2 スパッタ装置能力プロセス開発

(1) スパッタシミュレーション

緻密な光学薄膜を得るため、通常のスパッタでは直流電源を用いるのに対し、本研究ではパルス電源を用いることでアーキングを防止し、成膜速度の増加を目的としている。そこで昨年度の直流電源によるスパッタシミュレーションからパルススパッタシミュレーションに発展させた。そのために、数 μ s から数 10μ s までのパルスを模擬した時間依存シミュレーションを行った。図 16 にはパルス幅 40μ s における電子密度の時間変化を示した。パルス電圧の印加後に電子密度が上昇し、臨界点に達すると減少する様子が確認できた。この計算結果は 2-2 で後述する分光測定によるスパッタされるチタン原子の発光強度やカーリングプローブ法による電子密度との比較を経てシミュレーションの有用性を確認すると共にパルス印可条件のプロセス条件検討に活用した。

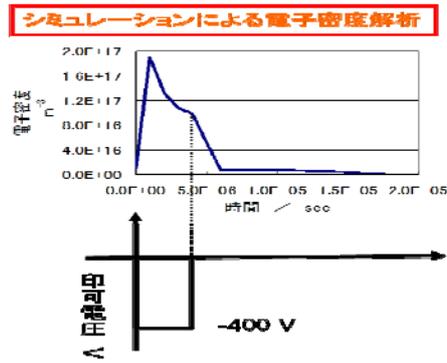


図 16 シミュレーションによるパルス電圧印加での電子密度の時間変化

(2) シミュレーションのプロセスへのフィードバック

シミュレーションをプロセス開発に活用するために、スパッタ成膜中のスパッタされるチタン原子の密度を 350nm から 800nm までの分光分析により把握した。本研究では Ti^0 の 522nm 発光スペクトル強度をチタン原子密度の指標とした。図 17 にスペクトルを示す。図 18 にパルススパッタ中における Ti^0 の 522nm 発光スペクトル強度をパルス (20 μs) 印可 5 サイクルを積算して示す。分光器の時間分解能が低いので時間軸方向にばらつきが多いが傾向としてパルス印可後に発光強度が上昇し、飽和した後で減少に転じていることが確認できシミュレーションと同様の結果となった。

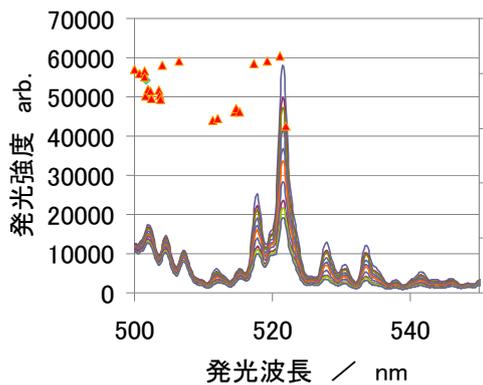


図 17 チタン原子の発光スペクトル

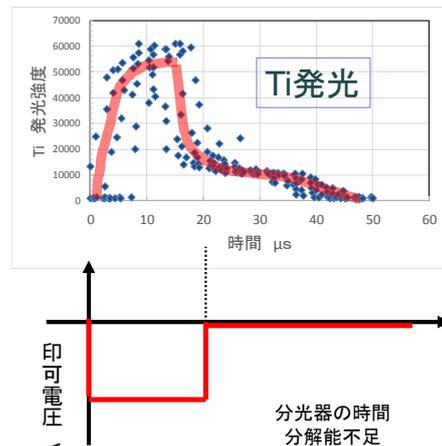


図 18 パルス印可時の Ti^0 の発光強度変化

製作したパルススパッタの効果を確認するためにパルス印加電圧を変えながらスパッタされたチタンイオンの相対量 (Ti^0 の 522nm 発光スペクトル強度) を把握した。同時に最新計測手法であるカーリングプローブ法を用いてプラズマの評価として重要

な電子密度分布を計測し、上記のイオン相対量との相関を調べた。図 19 に相関図を示す。印加電圧が増加するとともにチタンイオン量、電子密度ともに増加した。チタンイオン量が多いほどスパッタ成膜速度が増すため高速成膜が可能となる。今後チタンイオン量と成膜速度、膜質を把握しながら最適なプロセス条件を検討する。また、標準的な直流スパッタにおける電子密度に比べ、約 10 倍であり、当初の目標を達成している。

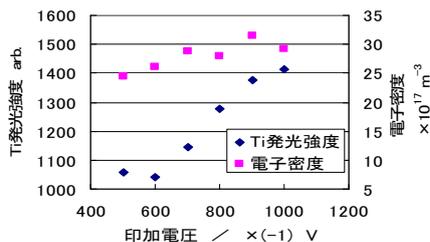


図 19 チタンイオン相対量と電子密度の印加電圧依存性

2-3 最適コーティング膜開発

(1) 光学薄膜特性評価

スパッタで作製した光学薄膜である酸化チタン (TiO_2) の結晶性を X 線回折法で調べた。図 20 に測定結果を示す。 $2\theta = 38^\circ$ 付近に一本のピークが確認できる。このピークはアナターゼ型酸化チタンの回折ピークと一致している。また、作製膜の光学特性（反射率および透過率）を調べた。350nm から 800nm における光学特性を測定し、膜厚データを用いて屈折率を求めた。光学特性の測定値と求めた屈折率からの反射率と透過率の計算値を合わせて図 21 に示した。薄膜の厚みが 345nm であり、測定波長と近いことにより干渉作用により光学特性が大きく上下に変化しているが正常な挙動である。透過率を示す青線（実測値）と赤線（屈折率を 2.386 と仮定した計算値）、黄線（反射率）と緑線（屈折率を 2.386 と仮定した計算値）がそれぞれ一致しており、屈折率が 2.386 であることがわかった。

アナターゼ型酸化チタンの屈折率が 2.52、ルチル型酸化チタンの屈折率が 2.72 であることから、X 線回折法の結果を合わせて考えると、作製した光学薄膜はアナターゼ型酸化チタンに近いことがわかった。また、今回作製した薄膜の屈折率は目標とする屈折率 2.30~2.45 の範囲に入っていることが確認できた。

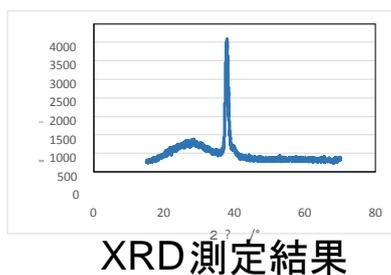


図 20 作製した酸化チタン薄膜の
XRD 測定結果

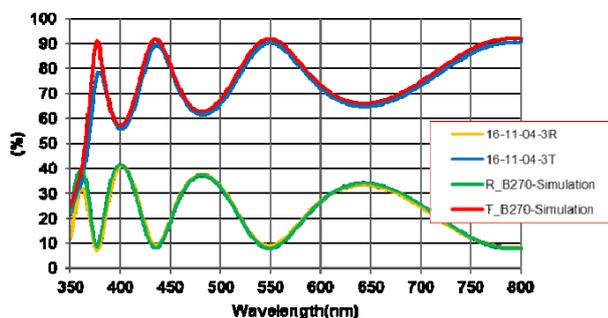


図 21 酸化チタン薄膜の光学特性
(透過率と反射率) の測定結果
およびシミュレーションによる
屈折率の確認結果

(2) 車載性能評価

車載センサーとして必要な項目として、反射率がある。反射率はセンサーが必要な情報を得るために小さくしなければならない。今回のスパッタ装置で膜設計を(株)ニデックが行い、Ti と Si の多層構造膜にて成膜を行い。反射率を測定した。

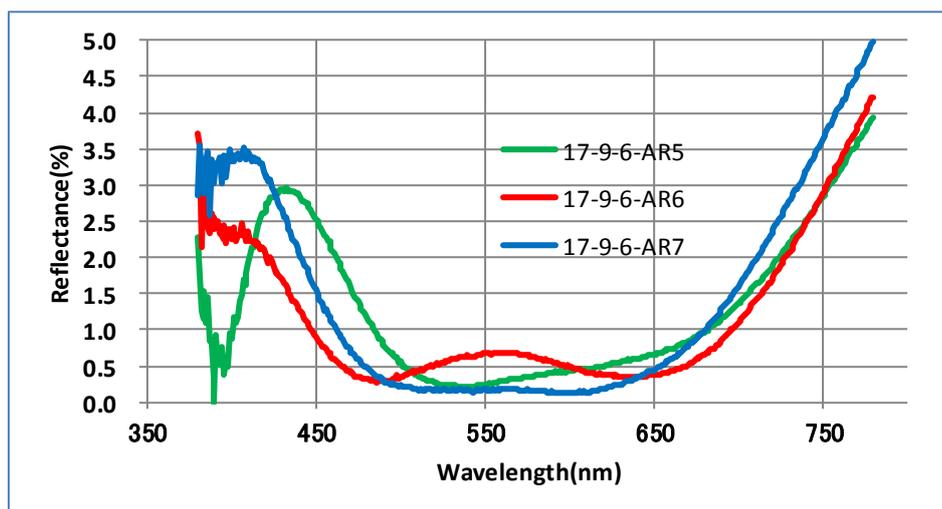


図 22 多層膜の反射率

可視光範囲で 0.5%以下の反射率を得ており、一般的なレンズに使うことができる成膜が本件の装置で可能なことを確認した。

膜の硬さとしても(株)ニデックの測定器を使用し測定している。(株)ニデック

の蒸着に対して少し少ない5.5~6GPaの膜の硬さを得ており、蒸着に及んでいないが目標としては達成している。

本件は樹脂への成膜にも挑戦している。樹脂は熱に弱いため、一般的な蒸着では難しい。本件はスパッタであり、樹脂への成膜は市場のニーズとしても高いためHIPIMSで可能かを試している。成膜当初はハガレが多く目立つ膜であったが、現在はハガレの少ない膜が少しずつできている。



図 23 ハガレの多い樹脂への成膜



図 24 ハガレの多い樹脂への成膜

(1) 商品コストダウン

本件はコストダウンとして、カソードを海外輸入品から自社制作が可能なようにしてコストを抑えている。カソードは1-(3)で前術した磁場について自社でできるようになり大面積化等に対応でき、実際のコストが少し高くなるが、チャンバーに合わせた、カソードが自社で作ることが可能になった。

さらに成膜速度としても遷移領域制御を行うことで上がったため、成膜時間を従来より短くすることも行えた。

(2) ユーザー展開

本件を7月にISSP2017に出展し多くのユーザーにアピールした結果、HIPIMSで成膜可能であることにとってもニーズが高いことが分かった。それと同時にHIPIMS装置が補助金で作られていることを知らないユーザーが多く、本当のニーズをもったユーザーとの接触が少ないことが課題であった。そこで少し閉鎖的であった本事業を開放的にすべく、商社商流への展開を行った。その結果とても多くのHIPIMS成膜装置に対してのニーズと問い合わせがあった。反射防止膜ではないものに対してもHIPIMS成膜での高額特性向上や膜質改善などについて置くの問い合わせがあり、一部サンプルデモを行っている。

その他、DLCの成膜にチャレンジしている。HIPIMSでDLCの成膜例が多くな

いため、新しく小さなチャンバーを制作し、成膜を行った。現在、DLC について各種データを採取を行っている。

最終章 全体総括

(1) 研究開発成果

本件は事業の成果としては、HIPIMS で成膜可能な装置を制作したことである。装置として必要な能力と成膜に必要なパラメータ制御のための機構を多く搭載した装置を制作できたことが一つの大きな成果である。

本件で成膜した金属酸化膜については、これまでの特性評価結果および今年度の評価によりプラズマ密度 10 倍や反射率 0.1% 以下などの事業目標を達成していることが確認できた。今後は様々なプロセス条件と膜特性を把握しながら装置改良を進めていきたい。

最終年度から検討を始めた DLC 薄膜形成においては、成膜試料の分析評価により DLC 特性を確認できた。

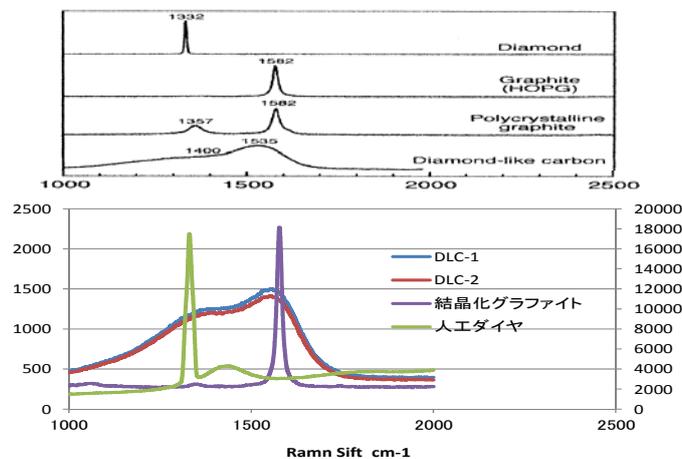


図 25 DLC 薄膜のラマン測定結果

(上段) 既往の研究による DLC 結晶化グラファイト、人工ダイヤモンド

(下段) 今回作製した DLC 薄膜および

参照試料 (結晶化グラファイト、人工ダイヤモンド)

今後はより詳細な解析を行い、DLC 薄膜の特徴である硬さ潤滑性の特性と分析評価結果とを関連付け、プロセス条件との相関を把握し、ユーザーニーズに応えていきたい。

(2) 事業展開

本件は HIPIMS 電源の搭載された成膜装置の販売が目標であるため、従来の商社商流並びに展示会への出展などを行い HIPIMS での成膜に関心を持っているユーザーとつながりを多く持ち、営業展開を進めていきたい。

最終年度に開始した DLC について技術課題やその難易度などにもよるが、新案件として、別途補助金の展開を行うか自己資金にて行うかは検討中である。

さらに本件の成果として、事業の目標にはないが特開 2018-003061 にて特許を取得している。さらに第二章 1-1 で前述した装置の特徴について、youtube にて装置の特徴について紹介を行っている。<https://www.youtube.com/watch?v=kYtwq4bQg8E>

本件で得た知見やノウハウ、人脈を生かし HIPIMS 成膜装置並びに DLC 成膜についても今後も研究開発を続けていく所存である。