

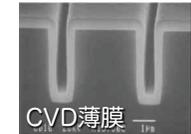
セラミックス材料学2019 (5回目) セラミックス材料の製造プロセス (薄膜作製法)

亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp

セラミックス材料の製造技術

- ◆ 成形・焼結法
- ◆ 薄膜法
- ◆ 単結晶育成法
- ◆ ガラス製造 (溶融・固化)

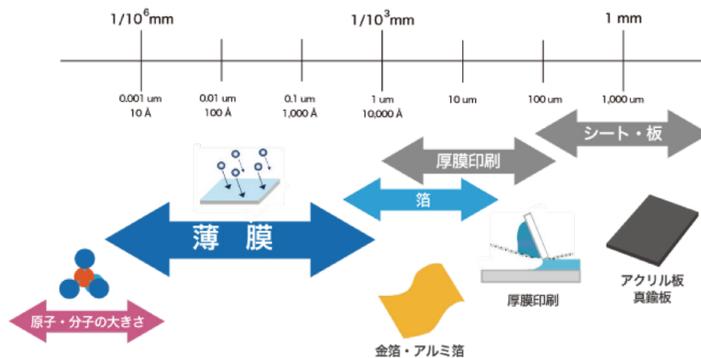


4

材料の形状とサイズ

材料の形状：バルク、薄膜、粉末など

材料のサイズ：

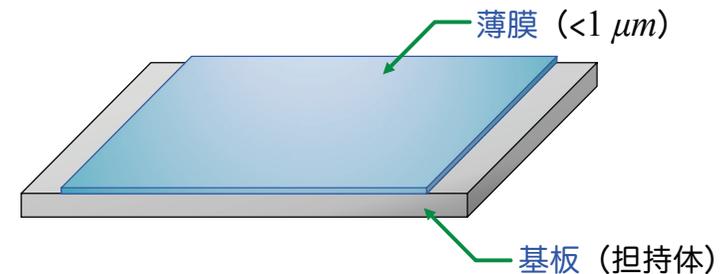


3

薄膜とは

薄膜とは (狭義) : 工業分野における薄膜とはJISなどで、厚み1 μm以下の人工的に作製された固体の膜

- ◆ 機能性薄膜 : それ自身の機能を利用する
- ◆ コーティング膜 : 金属など母材表面の機械強度補う



*) 膜を作成することを、「成膜」という。

5

各種薄膜作製法

気相法	PVD法	真空蒸着	抵抗加熱蒸着法
			電子ビーム蒸着(EB)法
			レーザー蒸着法
		MBE(分子線エピタキシー)法	
		レーザーアブレーション法	
	イオンプレーティング法		
	スパッタ法	DCスパッタ法	
		RFスパッタ法	
		RFマグネトロンスパッタ法	
	CVD法	熱CVD法	MOCVD法
プラズマCVD法			
光CVD法			
液相法	ゾル-ゲル法		
	ラングミュア・プロジェクト(LB)法		
	めっき法		

PVD - 真空蒸着法 -

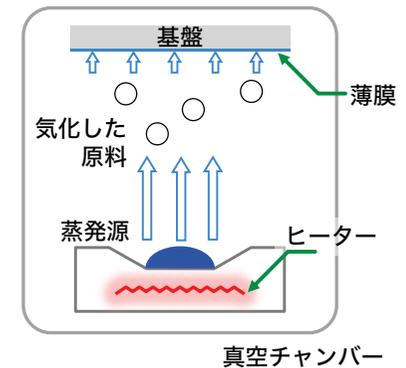
メリット

- 金属、セラミックス材料などを成膜できる。
- 金属材料及び非金属材料（無機材料、プラスチック等）上に処理が可能
- 酸、アルカリに弱い素材にダメージを与えにくい
- 膜厚の微妙なコントロールができ、ばらつきが少ない

デメリット

- ✓ めっきと比べると高コスト
- ✓ 真空中で成膜するのであまりおおきなものは難しい
- ✓ 電気めっきより高温処理（100℃以上）になるので熱に弱い材料には使用できない
- ✓ 膜厚はあまり大きくできない。

真空蒸着の基本原理



- 蒸発源の熱源
- ・ 抵抗加熱、
 - ・ 電子ビーム
 - ・ 分子線、原子線、
 - ・ レーザー
 - ・ 高周波誘導 など

気相成長法：PVDとCVD

いずれも真空チャンバー中で、原料を気化させて、基板上に材料を堆積させて薄膜を作製する。

原料を物理的または化学的な成膜方法の違いで、

- ◆ PVD (physical vapor deposition; 物理気相蒸着)
 - ◆ CVD (chemical vapor deposition; 化学気相蒸着)
- と呼ばれる薄膜作製方法がある。

PVDとCVDの特徴

PVD	CVD
比較的安価	高価
コンディションが安定	コンディションの維持が大変
パーティクルが少ない(膜質)	パーティクルが多い(膜質)
副生成物があまり生成しない	危険な生成物の発生の可能性
膜種の変更が容易	ステップカバレッジに優れる

PVD - イオンプレーティング法 -

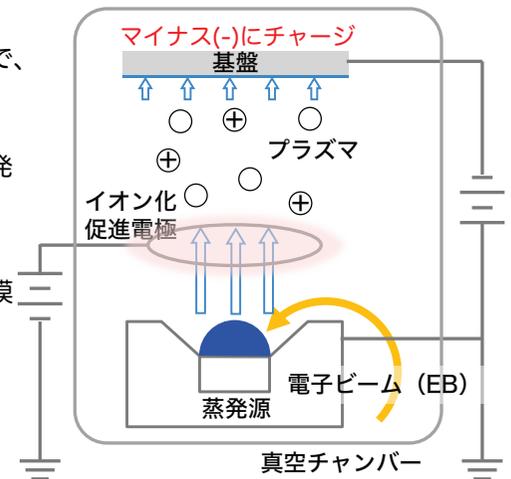
真空蒸着との違い

蒸発粒子：
プラズマ中を通過させることで、プラスの電荷を帯びさせる。

基板：
マイナスの電荷を印加して蒸発粒子を引き付けて堆積させ成膜

蒸着法に比べより密着性の強い膜

イオンプレーティングの基本原理



イオンプレーティングの応用例



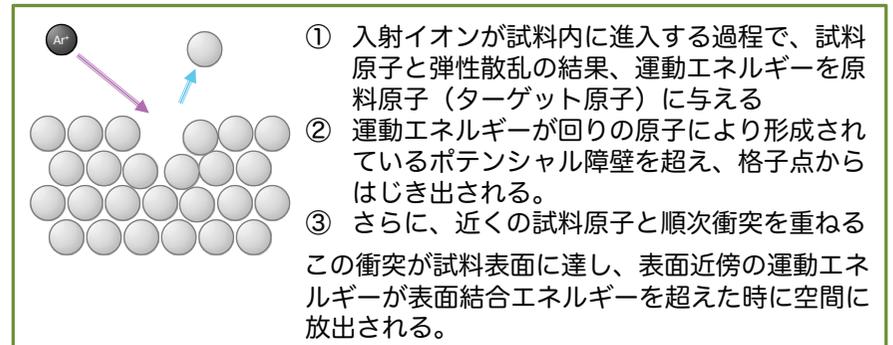
TiNコーティング
 工具の表面に
 硬度の高いTiNを成膜
 →耐摩耗性向上



チタン (チタニア)
 金属の表面に、
 アレルギー性の低い
 TiO₂を成膜
 →耐アレルギー皮膚膜

10

スパッタリング (sputtering) とは



セラミックスの応用分野

- ◆ 半導体 (回路の生成、メモリなど)
- ◆ 液晶の透明電極
- ◆ LED
- ◆ 光触媒薄膜
- ◆ ナノマシン など

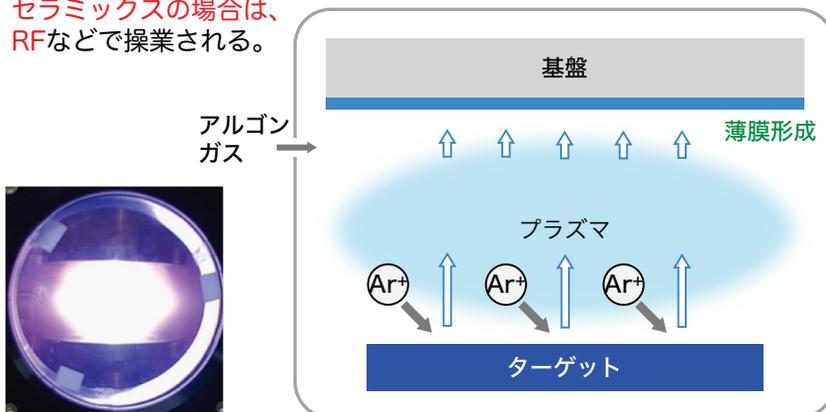
12

PVD - スパッタ法 -

ターゲット (原料) をプラズマ化させる電源によって
 DC (直流)、RF (交流、高周波) 法がある。

DCは金属など導体のみ。
 セラミックスの場合は、
 RFなどで操業される。

スパッタ法の基本原理



真空チャンバー 11

スパッタ法

メリット

- ① 基板に対する付着力の大きい膜を得ることができる。強い膜ができる。
- ② 多成分からなる薄膜の作製に適している。
合金系や化合物のなど、原料の組成比をほとんど変えずに成膜ができる
- ③ 蒸着では困難な、高融点原料でも成膜が可能
- ④ 膜厚が時間だけで高精度に制御可能
- ⑤ 反応性ガスを導入することで、酸化物、窒化物の成膜も可能
- ⑥ 大面積でも均一に成膜ができる。
- ⑦ 特殊な構造の膜が得られる場合がある。(アモルファス、非平衡膜)

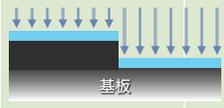
デメリット

- ① 成長速度が全般に遅い (方式による)
- ② スパッタガスの膜中への混入がある
- ③ 欠陥を多く含む場合がある
- ④ 基板に損傷を与える可能性がある

13

真空蒸着法とスパッタ法の比較

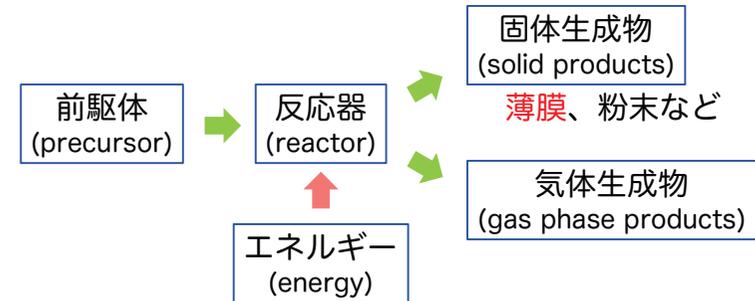
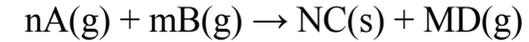
蒸着：材料に熱エネルギーを与え、材料を蒸発させて基板に堆積させる
スパッタ：材料に運動エネルギーを与え、材料を固体から叩き出して基板に堆積させる。

	真空蒸着法	スパッタ法
成膜速度	早い	遅い (方法による)
材料の選択幅	限定的	ほぼ限定されない
基板ダメージ	ほぼ無い	スパッタガスイオンによるダメージ
膜の付着能 (アドヒージョン)	乏しい	良い (基板との選択による)
膜の均一性	制御不可	制御可能
膜の質 (密度など)	制御不可	ガス圧や基板温度により制御可能
ステップカバレッジ		

14

CVD法

CVD法は、気相原料の熱化学反応による基板上への固体析出を利用する薄膜作製法である。

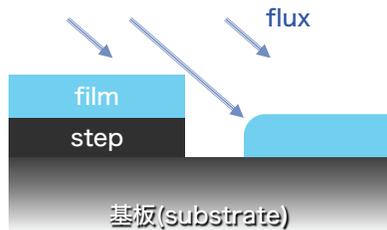


16

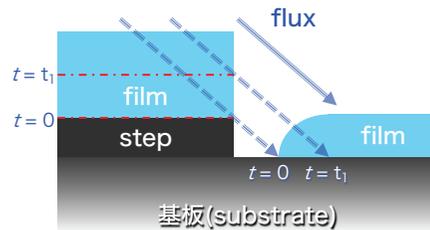
ステップカバレッジ

ステップカバレッジ (step coverage)：成膜時の段差 (step) の皮膜状態・被覆能。一般にPVD法はCVD法よりステップカバレッジに劣る。

幾何学的シャドー効果 (geometrical shadowing)



自己シャドー効果 (self shadowing)



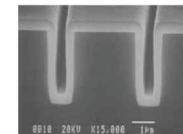
ステップカバレッジの改善方法

- ◆ 成膜中に基板の回転、傾斜
- ◆ 基板加熱 (表面拡散の増進)
- ◆ 大面積の蒸着源 (ターゲット) 使用

15

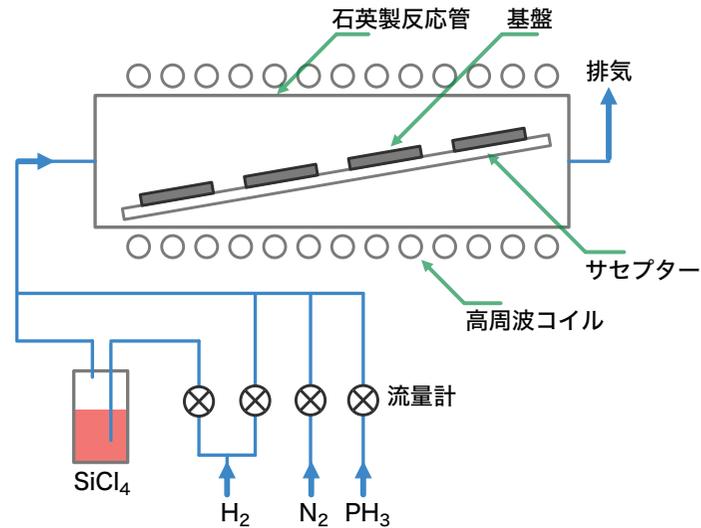
CVD法 - CVD法の特徴 -

- ① 欠陥の少ない結晶成長ができる
→ 化合物半導体の結晶成長
- ② 欠陥の少ないアモルファス膜が成膜できる
→ a-太陽電池、TFT用a-Si:H膜
- ③ 膜材料へのドーピングが容易である
→ SiH₄+PH₃でPドーピングa-Si:H膜
- ④ ステップカバレッジに優れる
→ 微細な凹凸形状へ被覆特性良く成膜可能
- ⑤ 準安定状態の膜が作製可能である。
→ ダイヤモンド膜、カーボンナノチューブ
- ⑥ 下地に依存した成膜が可能である。
→ W, Alなどの選択CVD

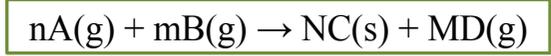


17

CVD法 - CVD装置の概略 -



CVD法 - 基本反応 -

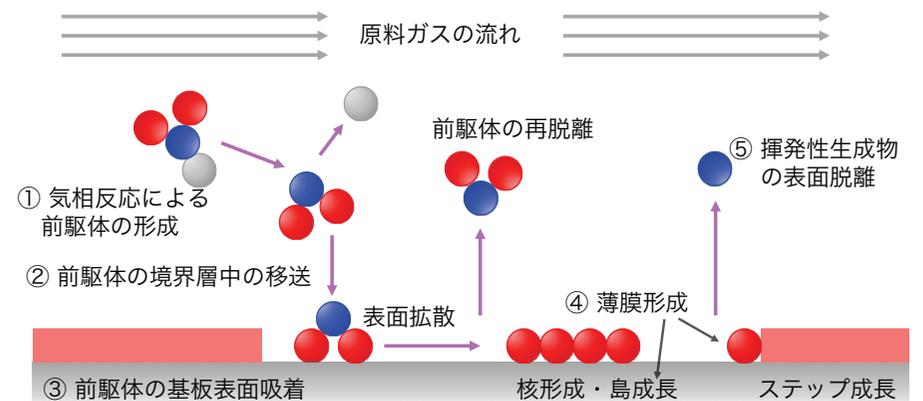


- ① **基板反応法:** 被処理体自体が環境成分と反応して皮膜を形成する。
 $Ti + 2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow TiB_2 + 6HCl$ (1000°C)
- ② **熱分解法:** 反応ガスの熱分解生成物を被処理体表面に形成させる。
 $CH_3SiCl_3 \rightarrow SiC + 3HCl$ (1400°C)
- ③ **水素還元法:** 水素で還元された金属を被処理体表面に析出させる。
 $WF_6 + 3H_2 \rightarrow W + 6HF$ (700°C)
- ④ **反応蒸着法:** 化学反応を被処理体表面で起こさせ、反応生成物を皮膜化させる。
 $2TiCl_4 + C_2H_2 + 3H_2 \rightarrow 2TiC + 8HCl$ (700°C)

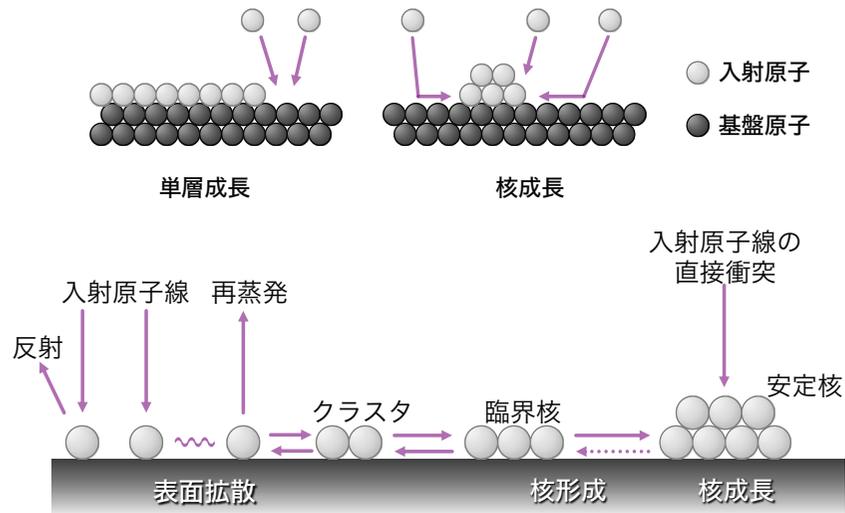
CVD法 - 反応器のパラメーター -

Parameters	Variations
温度レンジ	低温 (200~400°C)、 中温、高温 (800°C≤)
成膜圧力	常圧、低圧
反応器構造 (壁温度)	加温容器、常温容器
エネルギー源	温度 (ヒーター)、高周波、UV光
薄膜材料	セラミックス、金属
原料ガス	無機材料、有機金属

CVD法 - 薄膜形成過程 -

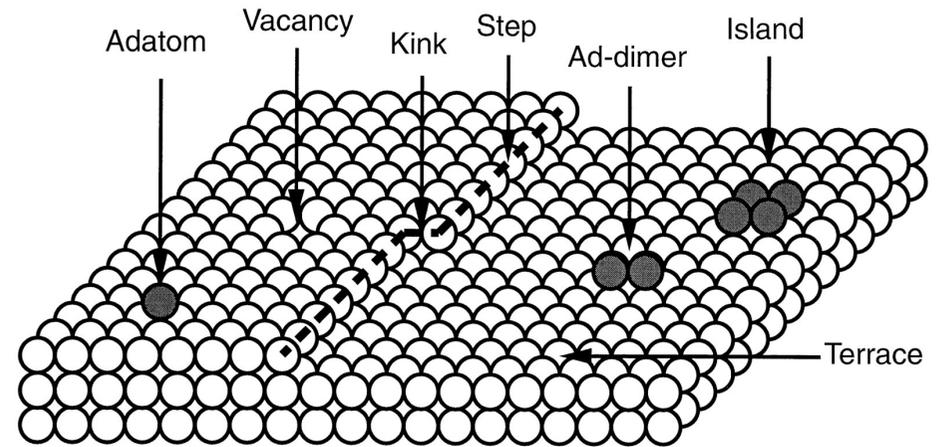


薄膜成長の初期段階の基本と核形成

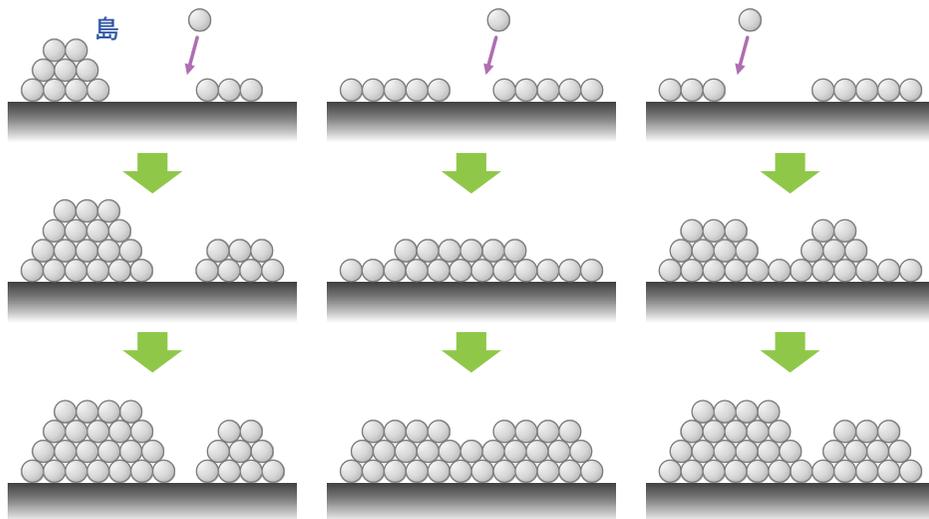


基板表面への原子入射と核形成

基板表面のテラス、ステップ、キンク、ベイカンシー、島



気相成長法における薄膜形成の初期段階



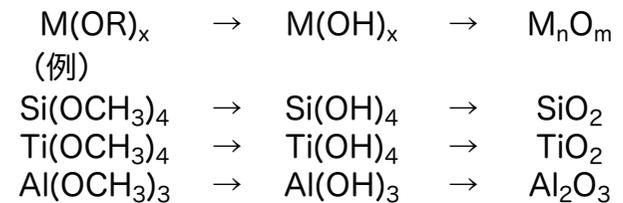
核成長型 ① Volmer-Weber
単層成長型 ② Frank-von der Merve
複合型 ③ Stanski-Krastranov

ゾルゲル法

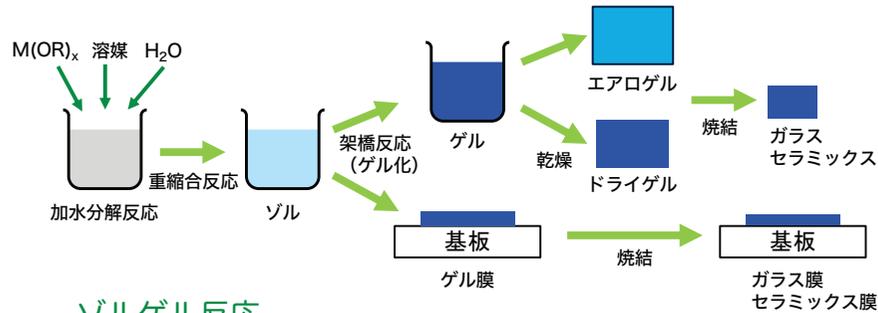
ゾルゲル法 (sol-gel 法) は、コロイドなどの微粒子が溶液中に分散したゾル状態から、流動性のなくなるゲル状態を経て、固体物質を得る合成方法である。

主にセラミックスの成膜に用いられるほか、バルク体や粉末の製造にも応用される。

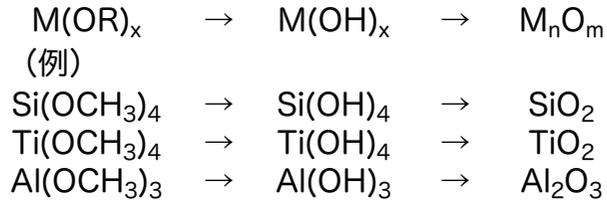
ゾルゲル反応



ゾルゲル法のプロセス



ゾルゲル反応

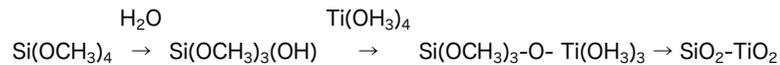


ゾルゲル法の適用範囲

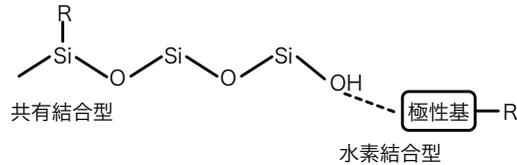
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	Ln	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	An															
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

ゾルゲル法の特徴

① 分子レベルで複合化が可能



② 異種材料の分子ハイブリッド化が可能



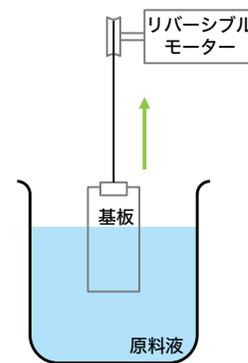
③ 金属元素をいろいろ選択できる。

④ 形状を選べる。

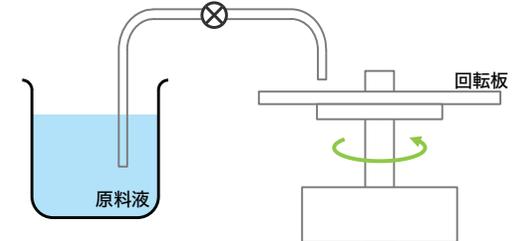
粒子(0次元), 繊維(1次元), 薄膜(2次元), バルク(3次元)

⑤ 比較的装置が簡便で低コスト

ゾルゲルによる薄膜の作製法



ディップコーティング法



スピコーティング法