

4. 周辺技術動向

4.1 概要

共同研究において実施されたソフト加工（固体の完全表面の創成を狙いとする超精密加工）について、関連する周辺技術の動向、特に応用面から見た技術の動向、技術の現状と課題について調査、整理した。

共同研究において取り上げられた加工技術は、EEM（Elastic Emission Machining）、プラズマ CVM（Chemical Vaporization Machining）、大気圧プラズマ CVD（Chemical Vapor Deposition）である。前の二つは、三次元曲面を高い形状精度と加工歪を生じさせない原子レベルの平坦性において実現することを狙いとするものであり、想定される応用分野として、X線ミラー、ジャイロ用ミラー、レンズ、LSI用SOIウエハを具体的対象として取り上げ調査した。一方、大気圧CVD技術は、その狙いは前者と共通するが、成膜技術（付加加工）の分野であり、当面はアモルファス膜を対象として高速で緻密な膜形成を目的としている。ここでは、応用分野として現在早急な開発が期待されているアモルファスシリコン太陽電池に的をしぼり調査を行った。

調査の方法は、JICSTによる文献検索を活用し、最近10年間の上記技術分野の文献抄録から重要と思われる技術論文約100件を抽出し調査資料とした。合わせて最近の解説論文等を利用した。また、技術調査と並行して、1988年以降に公開された関連性の高い特許、約300件を抄録ベースで抽出し、特許動向を調査・整理した。

周辺技術動向の概要を以下に述べる。

<X線ミラー加工技術>

X線ミラーは、斜入射全反射ミラーと直入射多層膜ミラーに大別される。前者のミラー面形状は、円筒面、トロイダル面、双曲面、楕円面またはこれらの複合面であり、1m程度の長尺となること、熱的安定性の面から材質としてSi、Zerodur、SiCが主に用いられるなどの特徴がある。このような広い面に対し形状精度 $0.01\mu\text{m(P-V)}$ 、スロープエラー0.1秒以下、表面粗さ 0.1 nm rms が要求されている。この実現のため、研削による粗形状加工、オンマシニング三次元面形状計測、ローカル研磨を組み合わせた加工システムによる大型加工機が開発されている。加工プロセスを繰り返すことにより面精度を改良し、何とか要求条件に答えているのが実状である。各プロセスの精度向上による面精度の改善と加工時間の短縮が今後の課題である。

一方直入射多層膜ミラーは、屈折率差の大きな2つの材料を周期的に多層重ね合わせ、X線に対し強め合いの干渉を生じさせ反射率を増大させるミラーである。回折限界に近い分解能の結像を得るためには、波面誤差を自乗平均（rms）で $\lambda/14$ （ λ は使用するX線の波長）以下にする必要がある。また、多層膜技術は、波長 13 nm 付近において、実用に供しうる60%の反射率が実現されている。膜厚の周期が $\lambda/2$ （ $\lambda=13\text{ nm}$ ）、膜界面の粗さが $\lambda/25$ （ $\lambda=13\text{ nm}$ ）以下と、極めて厳しい要求条件となる。現在Mo-Siの30層の多層構造において、面粗さ 0.5 nm rms 程度が実現されている。今後はより短波長、 $2\sim 4\text{ nm}$ の開発が期待されており、この場合には、 $\sim 1\text{ nm}$ の周期と 0.1 nm rms の表面粗さが必要となる。まさに原子レベルの平坦度加工と膜堆積が必要となる未開拓の技術領域である。

<リングレーザジャイロ用ミラー加工技術>

航空機の高度なオートパイロットシステムあるいは慣性航法システムのための入力角速度のセンサーとして用いられ、その基本構成は3枚以上のミラーによるレーザ光の閉回路の形成から成る。ミラーには、ほぼ100%の反射率、特に入射方向に戻る後方散乱光を数10 ppm以下とすることが要求される。このための表面粗さの要求は0.2 nm rms以下である。現在、要求値を満足する加工が実現されており、表面粗さは0.2 nm (P-V)が得られている。開発におけるポイントは後方散乱光低減のための加工面の評価法の開発であり、レーザ波長と同程度の空間波長の凹凸が問題となることを見出した点にあった。最終仕上げ加工には、従来の研磨法とEEM法が用いられている。しいて今後の課題を挙げれば、砥粒研磨条件には経験から得られた最適条件が用いられているが、研磨過程の理解とそれにより設計された制御になっていない点であろう。

<レンズ加工技術>

レンズには、従来からカメラや顕微鏡に用いられてきた球面レンズと、最近その用途が拡大されている各種マルチメディア機器類、光通信関連部品などに用いられる非球面または三次元曲面レンズとがある。従来の球面レンズの加工はすでにその基盤が確立されており、現状の課題は加工時間の短縮、加工コストの削減に移行している。しかし、大型実験機器用または宇宙関連光学機器等の特殊用途の球面レンズには、レンズ口径、形状精度において極めて厳しいものがあり、一例として形状精度 $\lambda/500$ rms ($\lambda=0.63\mu\text{m}$ の時、1.26 nm rms)がある。こうした高い要求レベルには現在の技術では、まだ対応できておらず今後の課題に残されている。研磨工程の影響因子について詳細な調査が行われているが、他の新しい加工技術も含めた検討が必要であろう。

一方非球面レンズも、形状精度の要求レベルは球面レンズと同等であり、厳しい例として、LSI用のArFエキシマレーザ投影露光装置用の非球面レンズがある。形状精度要求は $\lambda/50$ rmsであり、12.6 nm rmsに相当する。現在の加工法はX線ミラーと同様であり、研削加工(ELID研削を含む)、表面形状のオンマシ計測、ローカルポリッシュによるCNC加工システムが開発・適用されている。現在得られている形状精度は60 nm (P-V)レベルであり、高い要求には対応できていない。

<SOI ウエハ加工技術>

LSIの高速化、低消費電力化、高集積化はこれまで通常のシリコンウエハを用いて、素子寸法の微細化により実現されてきた。このトレンドは基本的には今後も変わらず、微細化の年度予測が成されている。少なくともデザインルール0.1 μm までの微細化は可能とされている。一方最近になって、この流れと並行して、新しい材料の導入により同じ目標を実現しようとする動きが強まってきた。これは、素子寸法の微細化のみでは、高速化、低消費電力化は困難とする見方に因るものであり、具体的には、配線材料にCu(従来はAl)、基板材料にSOIウエハ、高速材料にSiGeの導入である。IBMを始めとするいくつかのメーカーにおいてすでに導入が発表されており、1999年度には実用デバイスが登場することが予想されている。この動きの中で、すでに米国を中心にSOIウエハの評価が広く実施され、その結果品質的には実用段階にあると報告されている。課題はむしろ量産性とコストにあるとされた。

SOI ウエハには、通常ウエハへの高濃度酸素イオン注入による SIMOX ウエハと、酸化膜を挟んで2枚のウエハを接合、一方を加工除去する Bonded ウエハとがある。後者では、水素イオン注入により (Unibond)、またはポーラスシリコン層の導入により (ELTRAN)、制御された破断容易層を設けて加工時間の短縮と加工面の精度向上が図られている。両者にはそれぞれ異なる加工上の課題がある。SIMOX ウエハは表面 Si 層厚みと厚み制御は良好であるが、イオン注入と後熱処理に伴う Si 表面の面荒れの問題がある。一方、Bonded ウエハは表面粗さは良好であるが、表面 Si 層の薄層化と厚み精度に問題がある。酸化膜品質、表面 Si 層の結晶性は Bonded ウエハが優れている。今後これらの問題解決と加工コスト削減が課題である。

<アモルファス太陽電池用成膜技術>

地球環境問題やエネルギー問題解決の有力な手段として太陽電池が注目され、その導入拡大のため性能向上とコスト削減が早急の開発課題となっていることは周知の通りである。この中で、アモルファスシリコン太陽電池は、製造工程が簡易、製造エネルギーが少ない、使用材料が少ない、大面積化が容易、基板材料の選択が自由など多くの優れた特徴を有する。しかしながら、現状の光電変換効率はモジュールにおいて～6%程度と Si 単結晶、同多結晶系に比べて 1/2 以下であるため、導入が遅れている。1997 年の全太陽電池に占める生産量比率は約 12%であり、伸び率も約 28%と他系に比べて低い状況にある。

開発レベルでは 10%前後の効率が得られており、当面の課題は、モジュールにおいて 10%を超えることにある。シミュレーション解析では、13% (シングル接合型) ～20% (タンデム型) レベルの可能性が報告されている。

アモルファスは結晶と異なりその構造に多様性があるため、膜特性の評価および成膜過程の制御に難しさがある。このため変換効率の初期劣化をもたらす光劣化現象も十分明確にはなっていない。一方、膜の成膜速度において、従来活性層となる i 層では膜品質の点から、0.1 nm/s 程度の遅い成膜法が用いられてきた。研究開発段階では膜特性を損なうことなしに、1.8 nm/s の高速成膜技術が開発されている。

膜構造の評価・解析による最適膜構造の明確化、最適膜構造を安定に制御しうるプロセス技術の開発、高速成膜技術の活用、とによる高品質・低コスト技術の開発が今後の課題である。

4.2 周辺技術マップ

技術マップ1に技術の現状と課題を、技術マップ2に各応用分野に対する加工精度の要求条件(面形状精度、面粗さ)と研究開発における達成状況をそれぞれ示す。

技術マップ1. 技術の現状と課題

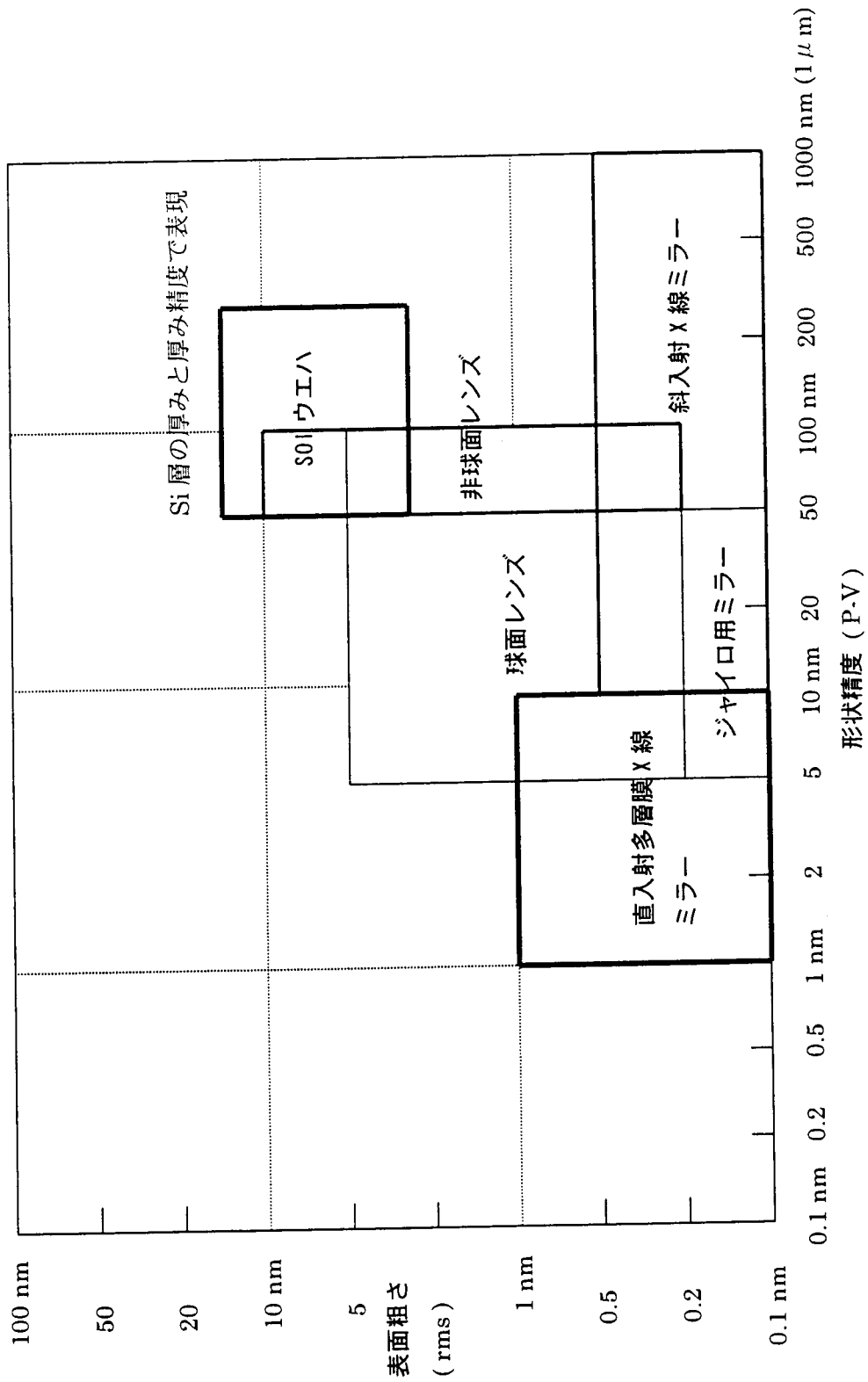
応用分野	要求条件	技術の現状	課題
	<p>(1) 斜入射全反射ミラー</p> <p>① 用途；SOR用入射光学系、宇宙望遠鏡、X線顕微鏡など</p> <p>② 材質；SiC、石英ガラス、Si</p> <p>③ 形状；円筒面、双曲面、楕円面、トロイダル面、および上記の複合面など。</p> <p>④ 寸法；数mm～1m（最大長さ）</p> <p>⑤ 形状精度； 曲面；R誤差 ±0.1～±0.3%以下 形状精度；0.01μm (P-V)以下 (スロープエラー；0.1秒以下)</p> <p>⑥ 表面粗さ；0.1nm rms 以下</p>	<p>(1) 斜入射全反射ミラー</p> <p>① 形状；口径830mm、長さ500mm（ウオルター型）、長さ570mm 厚み90mm（トロイダルミラー）</p> <p>② 形状精度； トロイダルミラー；：0.06μm (P-V) 円筒面 R 値誤差：0.04～0.28%</p> <p>③ 表面粗さ； Si 単結晶材：0.15～0.4 nm rms SiC 材：0.15～0.66 nm rms 石英ガラス：0.13～0.84 nm rms</p>	<p>(1) 斜入射全反射ミラー</p> <p>① ミラー寸法の大型化、最大長1m</p> <p>② 形状精度、表面粗さは要求を十分満足できずる状況ではない。</p> <p>③ 加工時間の短縮、コスト削減</p>
X線ミラー	<p>(2) 直入射多層膜ミラー</p> <p>① 用途；LSI用縮小投影露光装置、X線顕微鏡など</p> <p>② 多層膜材質；Mo-Si、Mo-Ru（波長13nm領域）</p> <p>他の波長域は材質も含めて開発が必要</p> <p>③ 寸法；10mm～300mm</p> <p>④ 形状精度；0.25nm rms（波長13nm領域）、多層膜の周期膜厚；λ/2</p> <p>⑤ 表面粗さ； 0.2nm rms（空間周期1μm～1mm） 0.1nm rms（空間周期1μm以下）</p>	<p>(2) 直入射多層膜ミラー</p> <p>① 波長領域13nm付近用ではMo-Si多層膜構造において、実用レベルである反射率60%を実現。</p> <p>② 13nmよりも短波長の材料は、候補材が検討されているが、長波長領域は未開拓</p> <p>③ 寸法；10mm～300mm</p> <p>④ 形状精度；0.5～0.7nm rms 4.7～5.5nm P.V</p> <p>⑤ 表面粗さ；1.2nm rms（空間周期1μm～1mm）、0.3nm rms（空間周期1μm以下）</p>	<p>(2) 直入射多層膜ミラー</p> <p>① 13nm以下の短波長領域、特に2.3～4.4nm（水の窓）波長領域の開発が課題。</p> <p>② 空間周期1μm以下の表面粗さは0.1nm rms以下が必要となる。</p> <p>③ 空間周期1μm～1mmの表面粗さは0.2nm rms以下が必要となる。</p>
リングレーザー イロ用ミラー	<p>ほぼ100%の反射率を有するミラー 特に、後方散乱数10ppm以下が必要</p>	<p>要求条件を満足するミラー加工を実現</p> <p>① 面粗さ；0.2nm (P-V)</p>	<p>最終加工が研磨加工になるが、経験に基づく条件設定で</p>

	① 表面粗さ；0.2 nm rms 以下	・後方散乱を抑制するための表面条件として、レーザ波長と同程度の空間波長が問題となることを見出し、周波数分解評価法の適用が1つのポイント。	実施されている。研磨過程の理解と制御が必要。
レンズ	<p>(1) 球面レンズ</p> <p>① 用途；カメラ・顕微鏡用レンズ、大型実験用光学機器、宇宙関連光学機器</p> <p>② 形状精度； 一般品：12.6 nm rms, ($\lambda/50$) 特殊品：1.26 nm rms, ($\lambda/500$)</p>	<p>(1) 球面レンズ</p> <p>① 従来のカメラ・顕微鏡用レンズは基盤技術が確立され、量産化・コスト削減の検討段階にある。</p> <p>② 形状精度；一般品は達成されているが、特殊品は未達成。 ニュートンリングの真球度；25 nm 以下</p>	<p>(1) 球面レンズ</p> <p>極めて高精度な形状精度要求条件、$1/500\lambda$ rms ($\lambda=0.63\mu\text{m}$ にて 1.26 nm rms) の実現。</p>
	<p>(2) 非球面レンズ</p> <p>① 用途；マルチメディア、光通信関連機器、LSI 用投影露光装置など</p> <p>② 材料；ガラス、結晶材料、プラスチック、金属など</p> <p>③ 形状精度；0.1 μm (P-V) 12.6 nm rms (ArF レーザ投影レンズ)</p> <p>④ 表面粗さ；0.01 μm Rmax</p>	<p>(2) 非球面レンズ</p> <p>① 研削加工 (ELID 研削を含む)、表面形状のオンマシニング計測、ローカルポリッシュによる CNC 加工システムが開発・適用されている。</p> <p>② 形状精度；0.06~0.13 μm (P-V)</p> <p>③ 表面粗さ；0.5 nm rms</p>	<p>(2) 非球面レンズ</p> <p>① 球面レンズと同様に特殊仕様の実現が課題。 ArF エキシマレーザ投影レンズでは、形状精度要求が $\lambda/50=12.6\text{ nm}$ である。</p>
SOI ウエハ (低消費電力型 C-MOS 用)	<p>① ウエハ径；150、200、300 mm</p> <p>② 形状精度；LTV (20~30 mm□) 0.1~0.2 μm TTV 3 μm 以下</p> <p>③ Si 層厚み；50~300 nm</p> <p>④ Si 層厚み公差；$\pm 5\%$ 以下</p> <p>⑤ 埋め込み SiO₂ 層厚み；50~1000 nm</p> <p>⑥ 同上厚み公差；$\pm 5\%$ 以下</p>	<p>① ウエハ径；150、200、300 mm</p> <p>② 形状精度； LTV 0.25 μm (256M-DRAM 仕様) 実現</p> <p>③ Si 層厚み；25~3000 nm</p> <p>④ Si 層厚み公差；$\pm 2\%$ (SIMOX)</p> <p>⑤ 埋め込み SiO₂ 層厚み；50~3000 nm</p> <p>⑥ Si 層表面粗さ；0.08~0.7 nm Ra (20 x 20 μm, AFM)</p>	<p>① 加工特性は SOI ウエハ製法に依存しており、全ての要求条件を満足する製法は確立されていない。</p> <p>② さらに、製造コスト削減は重要課題。</p> <p>③ 表面粗さ (マイクロラフネス) は、通常 Si ウエハにおいても規格・測定法が未定である。現在規格化の動きがある。</p>

アモルファス太陽電池	<p>① 用途； a-Si:H 系は屋根材、壁材、窓材など建材一体型の用途等多数有り。</p> <p>② 当面； モジュール変換効率：10%以上 コスト大幅削減</p> <p>③ 将来； 変換効率：シングル接合型 13.1% タンデム型 20.8% (シミュレーション結果)</p>	<p>① 変換効率； 実用モジュール：5.4～6.4% 研究開発 (実用サイズ)：9～10.2% 研究開発 (微小面積)：9～10.6% ② 成膜速度； 実用レベル (i 層堆積)：～0.1 nm/s 研究開発レベル：1.8 nm/s ③ 膜構造が多様であるため膜構造の評価、成膜条件と膜品質の関係が不明である。また、光劣化現象の理解も不十分。</p>	<p>ある段階。</p> <p>① 実用モジュールにおいて変換効率 10%の実現</p> <p>② コスト削減に向けて高速成膜技術の実用化</p> <p>③ 成膜過程の理解と最適膜構造の確立。</p>
------------	---	--	--

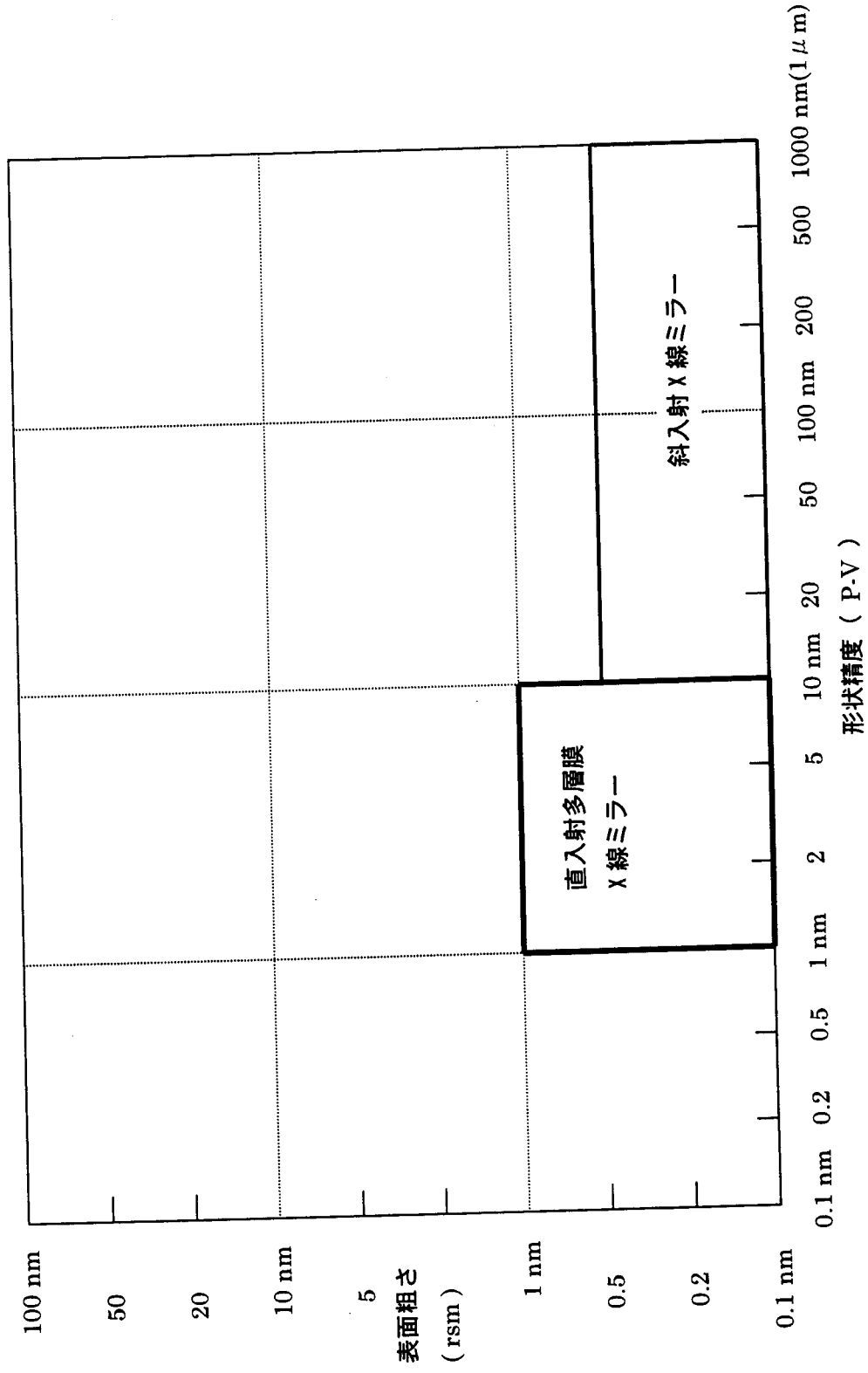
技術マップ2. 形状精度と表面粗さの要求条件

(X線ミラー、ジャイロ用ミラー、球面・非球面レンズ、SOIウエハ)



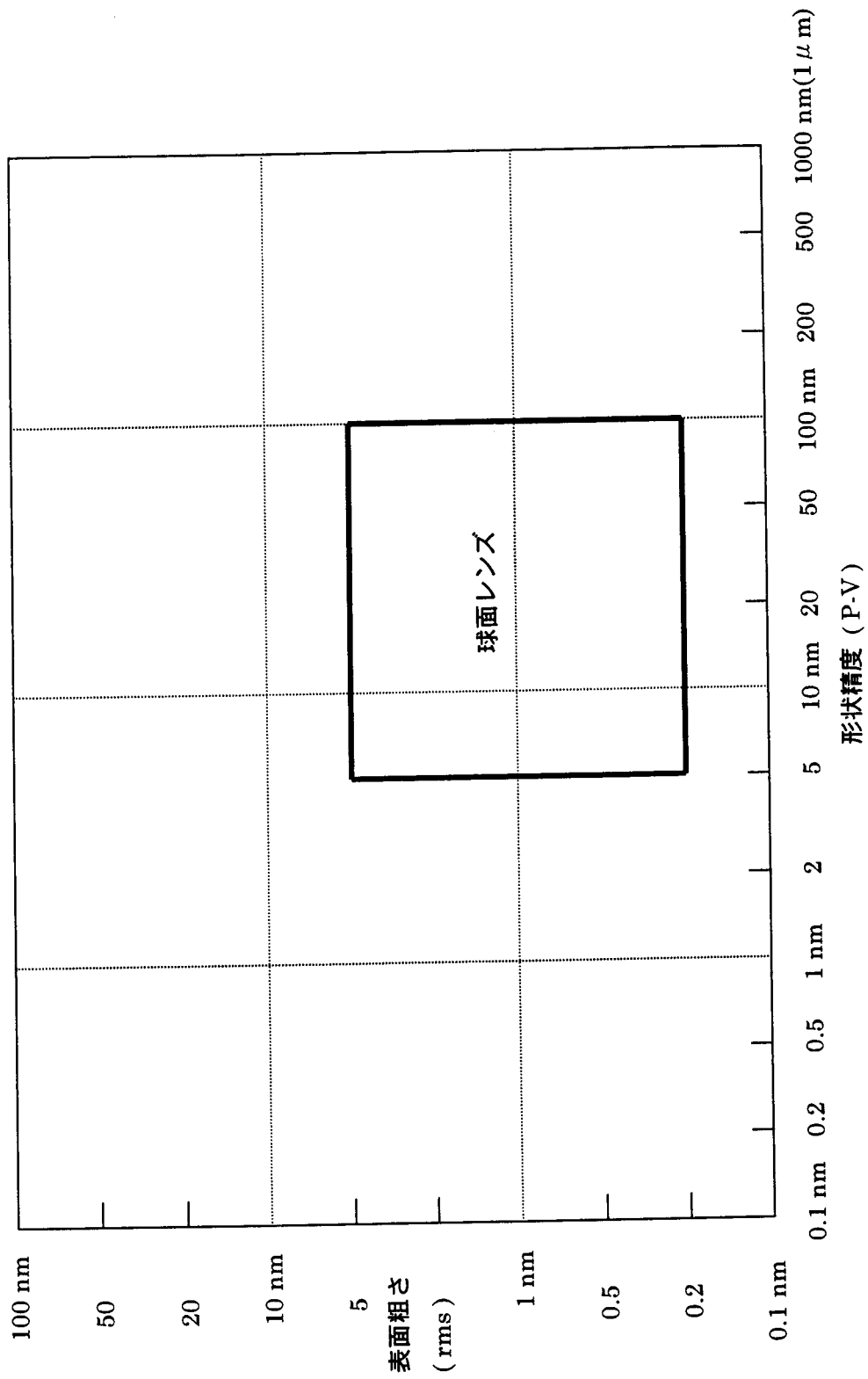
技術マップ2. 形状精度と表面粗さの要求条件と現状 (X線ミラー)

* 網掛け領域は研究開発の達成領域を示す



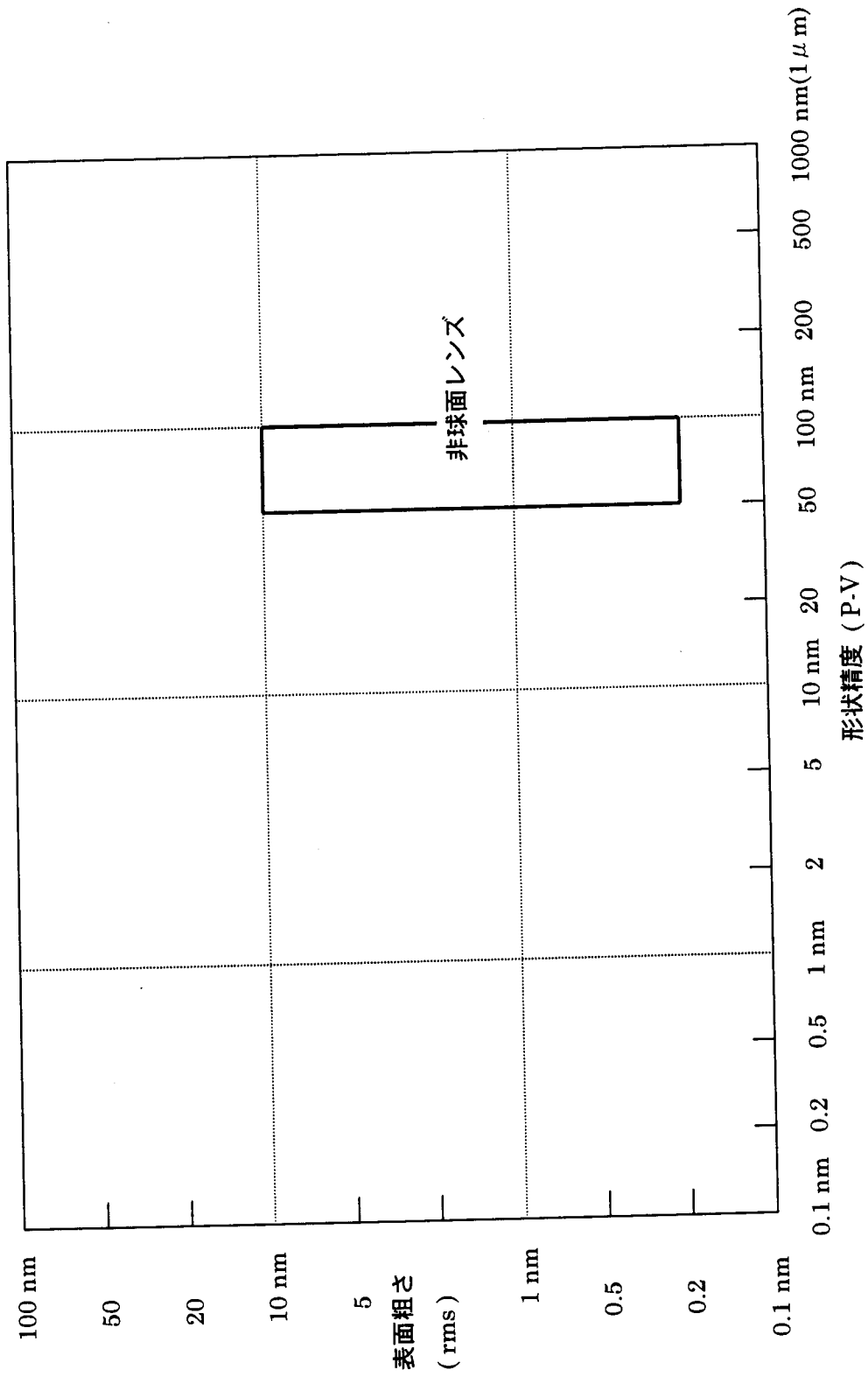
技術マップ2. 形状精度と表面粗さの要求条件と現状 (球面レンズ)

* 網掛け領域は研究開発の達成領域を示す



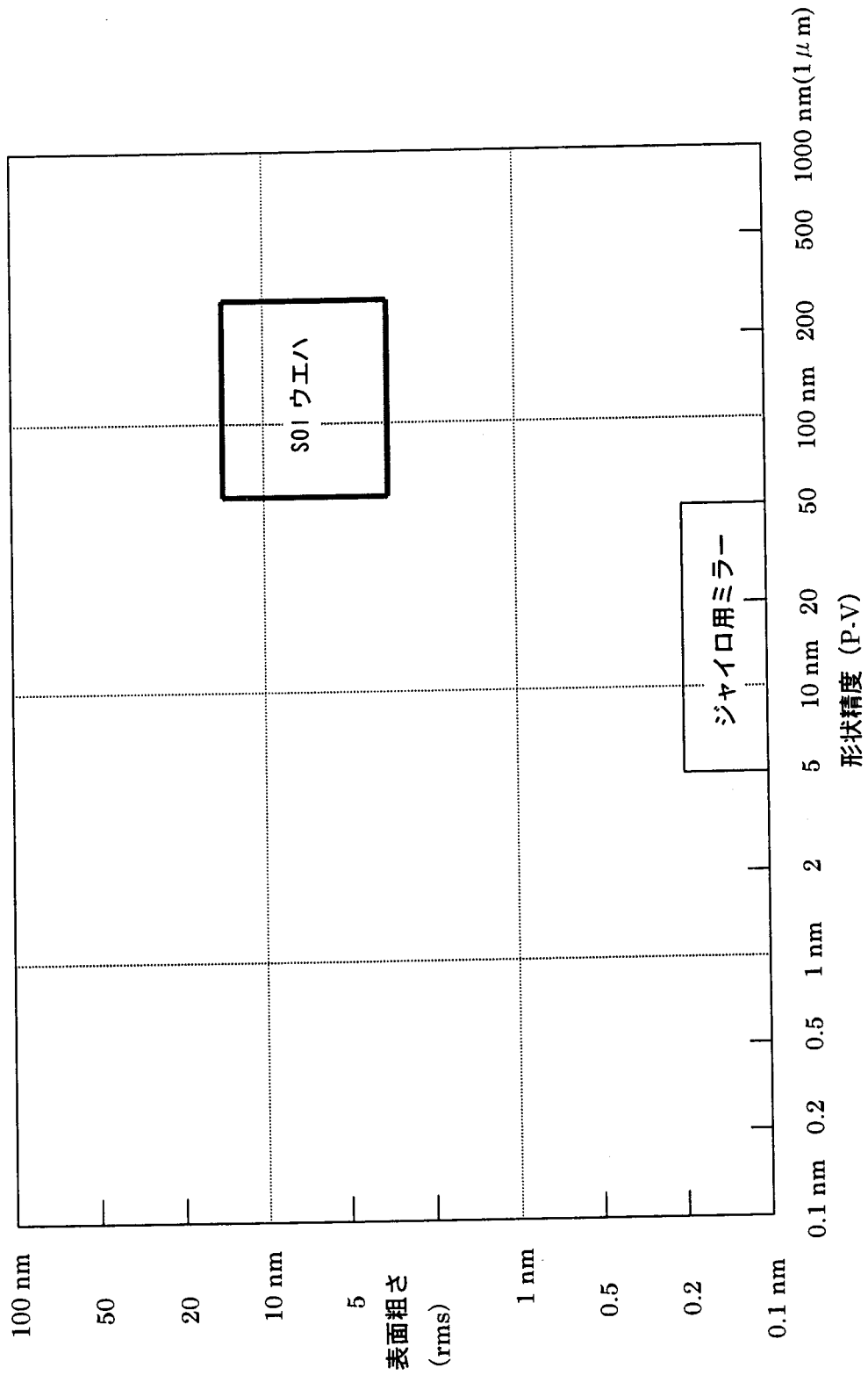
技術マップ2. 形状精度と表面粗さの要求条件と現状 (非球面レンズ)

* 網掛け領域は研究開発の達成領域を示す



技術マップ2. 形状精度と表面粗さの要求条件 (ジャイロ用ミラー、SOI ウエハ)

* 網掛け領域は研究開発の達成領域を示す



4.3 技術動向各論

4.3.1 X線ミラー

(1) 用途と形状

X線領域で使用されるミラーの用途は、放射光（SOR）の入射光学系、X線顕微鏡・宇宙望遠鏡の結像光学系、LSI用縮小投影リソグラフィーの光学素子など様々であり、その使用条件により、形状・要求精度が異なる。X線に対する物質の屈折率はほぼ1に近く、透過力が極めて強い反面、通常の条件では反射も屈折もしない。このため、X線を集光・結像させるためにこれまで様々な工夫が成されてきた。

X線ミラーは大きく分けて以下の2種類に分類される。

- ① 斜入射全反射ミラー；放射光の入射光学系（照明系）、X線顕微鏡や宇宙望遠鏡の結像光学系（像を作る光学系）などに広い波長域で使われる。軸外の非球面が主体である。
- ② 直入射多層膜ミラー；縮小投影リソグラフィ用の光学素子として注目されており、平面、球面、軸対称非球面がある。

<用途別形状・寸法>

(a) 放射光を光源とする入射光学系用ミラー
斜入射の開放型ミラーで、円筒面、トロイダル面、楕円筒面などの非軸対称形状が主であり、長さ1m、幅10cm程度の大型ミラーである。最も単純な円筒面ミラーの例を図4.3.1に示す。

(b) X線顕微鏡に用いられる光学系用ミラー
主に使用されている3つのタイプを図4.3.2に示す。それぞれの光学系は発明者の名で呼ばれている。

① ウォルター型；双曲面と楕円面を接続した構造（図-A）であり、内径数mm～30mm長さ100mm程度である。斜入射ミラーであり、焦点距離を短くするための工夫により開発されたものである。

② カークパトリック・バエズ型；2枚の円筒面ミラーを光軸を直角させて配置したものである（図-B）。

③ シュバルツシルド型；直入射多層膜球面反射ミラーを用いたもので、口径は凸面鏡で16mm、凹面鏡で80mm、曲率半径はそれぞれ、50mm、135mmのものが開発されている（図-C）。

(c) 斜入射望遠鏡用ミラー

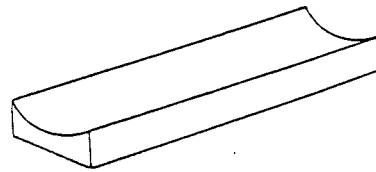
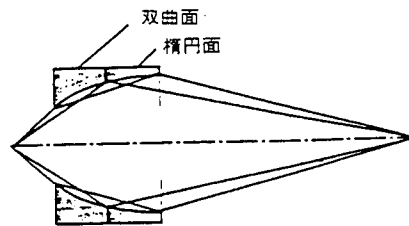
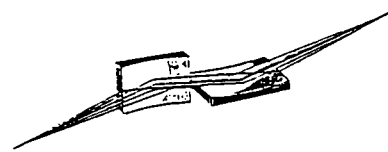


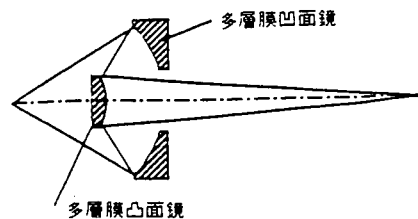
図 4.3.1 円筒面ミラー¹⁾



(A) ウォルター型



(B) カークパトリック・バエズ型



(C) シュバルツシルド型

図 4.3.2 X線顕微鏡の光学系¹⁾

基本型はウォルター型であり、一例として口径 830 mm、長さ 500 mm、焦点距離 2.4 m、形状精度 $0.08\mu\text{mP-V}$ 、表面粗さ 0.2 nm rms 、材質 zerodur のものが開発されている。斜め入射角度は 1° 以下であるため 1 つのミラーにより集光される X 線量はわずかである。このため通常は反射ミラーを出来るだけ薄型にし、同じ焦点距離を持つ複数の同形状のミラーを重ね合わせて使用されている。

(d) 縮小投影露光装置用ミラー

研究開発段階である。シュバルツシルド型も使われているが、この場合実用に必要な解像力と視野を確保するためには、非球面の利用は必須である。多層膜ミラーを 2 ないし 4 枚とした光学系が提案されている。

(2) 要求条件

<X 線ミラーの材料>

ミラーの材料としては、主に熔融石英が使用される。放射光等の大強度ビーム用には、熱負荷に耐えられる材質として、グラファイトまたは焼結 SiC 上に SiC 膜を CVD 被覆したものなどが用いられる。宇宙望遠鏡では、軽量化が材料選択の重要な要素であり、樹脂なども検討されている。一方、縮小投影露光用ミラーでは、露光時の熱変形による解像力低下防止が必要であり、熱伝導率、線膨張係数、ヤング率などから選択される。

一方、直入射型多層膜ミラーでは、X 線の消衰係数ができるだけ小さく屈折率差の大きな二つの物質 A、B の繰り返し周期構造となるため、対象とする X 線波長により材料の選択が異なる。開発の先行している波長 13 nm 付近では、Mo-Si、Mo-Ru の組み合わせが採用されている。他の波長領域では、適正な材料の探索が重要な課題となっている。膜の下地となる基板材料には一般的に石英ガラスが用いられる。

<形状精度・表面粗さ>

(a) 斜入射全反射ミラー

斜入射光学系では、表面うねりによるスロープエラーがあると反射光の拡散や結像面上での像のぼけが生じるので、放射光用の偏向・集光ミラーでは、スロープエラー 1 秒以下が望ましい。特に分光器用光学系やマイクロビームへの応用の場合は 0.1 秒以下が望まれる。

(b) 直入射多層膜ミラー

結像光学系の形状精度は、像面上の各点での波面収差が自乗平均 (rms) で $\lambda/14$ (λ は使用する X 線の波長) を超えないことが目安である。これは例えば、波長 13 nm の 4 枚構成の直入射型縮小投影露光光学系の例では、各ミラーに許容される形状誤差は、0.23 nm と非常に厳しい値となる。X 線の集光・結像を可能にする新しい方法として、X 線多層膜 (光学超薄膜) が開発された。1 桁~2 桁も反射率が增大できることから、X 線光学における新しい展開を見せている。波長 13 nm の軟 X 線の場合では、垂直入射に対し 60% の反射が得られており、すでに X 線望遠鏡、顕微鏡、縮小投影露光装置など最先端分野の研究において応用されている。

原理は図 4.3.3 に示すように、消衰係数ができるだけ小さく屈折率差の大きな物質 A、B を超平滑基板上に周期膜厚を一定にして数十から数百層成膜して、X 線に対して強め合いの干渉を生じさせる。この時、周期膜厚は $\lambda/2$ 、面粗さは $\lambda/25\text{ rms}$ 以下 ($\lambda=13\text{ nm}$)

が必要となる。

要求条件を明確にするために、現在までに明らかにされた物質の光学定数を使って、面粗さゼロの理想条件で計算した垂直入射反射率の最大理論値と実測された最大値を図 4.3.4 に示す。

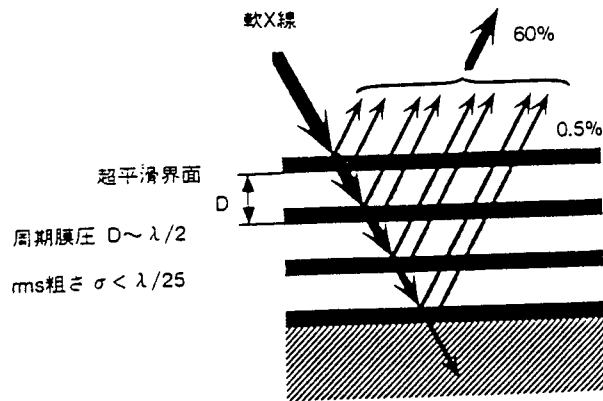


図 4.3.3 X 線多層膜の断面の模式図 ²⁾

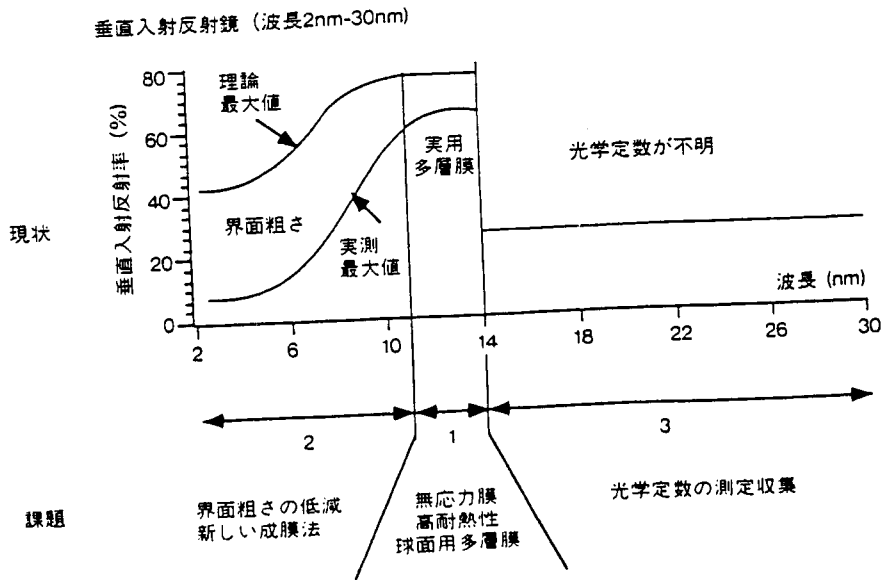


図 4.3.4 X 線多層膜の現状と課題、反射率の理論最大値と実測最大値及びその原因 ²⁾

波長 13 nm 付近では、Mo-Si、Mo-Ru の組み合わせで理論値に近い反射率 60% のミラーが実現している。ここでの課題は、成膜時に生じる応力の低減、耐熱性の向上、球面上の多層膜形成法の開発などである。14 nm 以上の領域は、物質の消費係数が大きくなり、適当な物質の組み合わせが見つからない。多層膜設計のための光学定数データの充実が急務である。一方、11 nm 以下の領域は、界面粗さによる散乱損失が波長の減少と共に顕著となり、理論値との差が短波長になるほど大きくなっている。これは基板形状を含む現在のスパッタ法を中心とする成膜では、0.3 nm rms 以下の実現が困難なためである。

炭素の K 吸収端の 4.4 nm から酸素 K 吸収端 2.3 nm までの水の窓 (water window) と呼ばれる波長域は、X 線顕微鏡の応用で注目されている領域であり、今後の開発が期待されている。その実現には、周期膜厚 2 nm、界面粗さ 0.1 nm rms 以下が必要となる。なお、この波長領域の材料は A (屈折率大) が Ca、Sc、Ti、Cs、Ba など、B (屈折率小) として Be、B、Cr、Mn などが挙げられている。

以上のように、X 線ミラーについては、加工に対する要求条件が極めて高く、特に直入

射型多層膜ミラーの基板および成膜による表面および膜界面の平坦度は、正に原子レベルの平坦度 (0.1 nm rms) が要求されている。

(3) 加工の現状

現在の最も一般的な加工法は、研削加工により外形を粗成形し、形状を精密に計測した後、形状の調整と表面粗さの低減のための研磨加工を行う工程が採用されている。大形加工物の加工を可能とするため、加工機本体は、一例として、高さ 4.4 m、床面積 3.3 m x 2.7 m、総重量 3.4 t と大型である。先端の加工機では、形状のオンライン計測が可能であり、また研磨加工はローカル研磨が採用され、加工工具に種々の工夫が成されている。加工/計測の繰り返しにより加工精度を高めていく方式であり、ここにコンピューター制御 NC 技術が用いられている。加工/計測の繰り返し回数を増やすことにより、形状精度は向上するが、加工時間が長時間化するため (例えば、280 時間)、加工の要因分析を行い、如何に短時間で仕上げるかが大きな課題となっている。

現在得られている加工精度については、SR 用ミラーについてのいくつかの報告がある。以下、報告資料別に対象としたミラーの規格 (仕様) と実績を、表 4.3.1~4.3.5 に示す。

表 4.3.1 SPring-8 用標準 X 線ミラー仕様

形状	サイズ (mm) 長さ 幅 厚さ L W T	スロープエラー (μ rad)		表面粗さ (nm)	材質	用途*
		長手方向	幅方向			
球面	1000 x 90 x 50	3.5	6.0	0.28	Si	C/HR
球面	1000 x 100 x 50	1.8	4.2	0.44	SiO ₂	VF/HR
球面	1000 x 90 x 50	2.8	1.7	0.3	Si	C/HR
球面	1000 x 100 x 50	11.0	2.8	0.34	SiO ₂	VF/HR
平面	400 x 50 x 50	2.9/4.1	2.4/0.7	0.48/0.47	SiO ₂	HR
平面	700 x 70 x 50	1.5	4.6	0.48	SiO ₂	HR
球面	330 x 50 x 25	3.6	5.0	0.4	Si	VF/HR
球面	700 x 70 x 50	1.0	5.0	0.34	SiO ₂	HF/HR
円筒面	1000 x 90 x 50	1.3	4.5	0.2	Si	DF/HR
円筒面	400 x 50 x 50	2.8	4.8	0.18	SiO ₂	VF/HR
球面	700 x 70 x 50	2.3	5.6	0.4	SiO ₂	HF/HR
円筒面	400 x 50 x 50	1.9	3.7	0.25	SiO ₂	VF/HR

* C:Collimation, VF:Vertical focusing, HF:Horizontal focusing, DF:2-dimensional focusing, HR: Higher-harmonics rejection

表 4.3.2 SR 用ミラーの加工の例 (規格と実績の比較)³⁾

形状	サイズ (mm) 長さ 幅 厚さ L W T	形状精度 (nm P-V) 曲率半径 R (m)		表面粗さ (nm rms)		材質
		規格	実績	規格	実績	
平面	1000 x 140 x 25	目標 $\lambda/10$	$\lambda/2-\lambda/8$	0.5	0.28-0.36	SiC
平面	1000 x 120 x 30	長辺 $3\lambda-5\lambda$ 短辺 $\lambda/4$	1.5λ	1.0	0.58-0.84	SiO ₂
円筒面	700 x 120 x 20	R212 \pm 0.3%	212.59 (+0.28%)	0.5	0.27-0.55	SiC
円筒面	1000 x 120 x 30	R136.9 \pm 0.3%	137.14 (+0.18%)	0.5	0.24-0.40	単結晶 Si
円筒面	1000 x 120 x 30	R136.9 \pm 0.3%	137.10 (+0.15%)	0.5	0.15-0.27	単結晶 Si
トータル面	730 x 130 x 60	R82,000 \pm 1% R99 \pm 0.1%	82,206 (+0.25%) 98.96 (-0.04%)	0.5	0.66	SiC
楕円筒	40-150 x 30 x 15			0.5		SiO ₂

表 4.3.3 SR 用 X線ミラーの実績 (日本ピラー工業)

形状	サイズ 長さ 幅 厚さ L W T	平面度 (μ m P-V)		曲率半径 (m, %)		スロープエラー (μ rad)				表面粗さ (nm rms)		材質
		仕様	実績	仕様	実績	長さ方向		幅方向		仕様	実績	
平面	220x50x20	0.06	0.06							1.0	0.31	CVD-SiC
平面	700x140x25	0.316	0.07							1.0	0.42	CVD-SiC
球面	350x40x40			418.5m \pm 2%	長 421 +0.6% 幅 391 -6.6%	4.00	3.28	30.00	4.07	0.5	0.37	Si
平面	1000x100x50	1.9	0.051			5.00	1.19	30.00	2.47	0.5	0.29	Si
円筒面	140x40x25			50m \pm 2%	49.8m -0.40%	9.69	2.81	38.78	17.16	0.5	0.39	CVD-SiC
ト-リッ ク 面	200x40x12.2			長手 493.5m 短手 0.2657 0.266m	475m -4% 0.2657 -0.1%					6.3		Si

表 4.3.4 EUVL (Extreme Ultraviolet Lithography) 用ミラーの実績 (Tinsley 研究所)¹²⁾

形状	サイズ (mm ϕ)	表面の形状、粗さ (nm rms)		材質
		規格	実績	
非球面	250	0.25	0.6	zerodur
	100	(空間周期; 1mm 以上)		
	160	0.20	1.2	
		(空間周期; 1mm \sim 1 μ m)	0.3	
		0.10		
		(空間周期; 1 μ m 以下)		

表 4.3.5 SR 用 X 線ミラーの実績 (Carl Zeiss 社)¹³⁾

形状	サイズ及び 面形状	スロープエラー (arcsec)		表面粗さ (nm rms)		材質
		規格	実績	規格	実績	
トロイダル面	290 x 60mm R(長手)=38.8m R(幅)=38.4cm	0.5 / 5	0.36 / 0.56	1	0.37	SiO ₂
円筒面	700 x 30 mm R(幅)=77.1mm	1.0 / 3.0	0.6 / 1.0	0.5	0.19	Si
球面	225 x 30 mm R=342.7 m	0.1 / 1	0.1 / 0.3	0.5	0.4	zerodur
平面	1180 x 150 mm	1 / 5	0.6 / 1.0	0.5	0.26	Si
トロイダル面	970 x 60 mm R(長手)=4.3km R(幅)=131mm	1 / 10	0.6 / 1.0	0.5	0.14	Si
球面	170 x 20 mm R=56350	0.1	0.07	1	0.2	SiO ₂

直入射型多層膜ミラーについては、前記図 4.3.4 に示したように、波長 13 nm 付近の軟 X 線領域においてのみ反射率～60%が実現されている。適当な物質の組み合わせが見出されていることから、種々の膜形成法が試みられている。しかし、他の波長領域、特に今後応用が期待されるより短波長の領域は、層界面の表面粗さ 0.1 nm rms が必要とされ、平坦性の飛躍的向上が望まれている。一方、軟 X 線領域のリソグラフィ技術 (EUVL) に必要なミラーの基板については、米国 Tinsley 社が直径 60～250 mm 程度を形状精度 0.7～1.5 nm rms、4.7～5.5 nm P-V で製作し、Sandia 国立研究所に納めている。材料は Zerodur である。また研究開発では、直径 150 mm ミラーを形状精度 0.3 nm rms、2.7 nm P-V で作製している。しかし、要求条件を完全に満たしているわけではなく、特に空間周期 1 μm～1mm の粗さの目標が 0.2 nm rms に対して、1.2 nm rms までしか達成されていない。

以上のように、X 線ミラーの分野ではその波長が短く波長オーダーの表面粗さが要求されるため、実現困難な状況にある。軟 X 線領域では、何とか要求レベルが実現しているものの、十分な精度が得られているわけではない。今後より短波長の領域または硬 X 線領域では、まさに原子レベルの平坦性が必要であり、従来技術の改善のみでなく、新しい加工技術の開拓が必要であろう。

(4) 加工技術開発の具体例

例 1. 斜入射 X 線ミラー加工 (キャノン)³⁾

(a) 開発目標

SOR 用 X 線ミラーの開発を念頭に以下の目標を設定した。

- ① 加工対象外形等；φ500 mm 程度、自由曲面形状の加工
- ② 形状精度；0.08 μm (P-V)
- ③ 表面粗さ；0.2 nm rms

(b) 開発技術のポイント

本開発技術は、研削前加工による近似形状を創成した後の研磨による仕上げ加工に関するものであり、ローカル研磨法、3次元自由形状計測システム、形状創成アルゴリズムの各要素技術を統合した全体のシステム開発である。開発技術のポイントは以下である。

- ① ローカルピッチ研磨法； $\phi 16\text{ mm}$ のピッチ工具を開発、適用した。ピッチ工具の面形状精度と工具の互換性の確保のために、ピッチ面成形装置を別途開発した。研磨剤には酸化セリウムを使用した。
- ② 形状計測システム；点接触型の触針式で形状測定領域は $540 \times 540 \times 200\text{ mm}$ 、測定の繰り返し再現性として $3\sim 9\text{ nm rms}$ が得られた。
- ③ 形状創成アルゴリズムの確立；研磨ピッチ工具の滞留時間と加工量の再現性などを確認、プロセス技術を総合的に開発した。

開発機の全体像を図 4.3.5 に示す (CSSP；Canon Super Smooth Polisher と命名)。

(c) 加工結果

① 石英ガラストロイダルミラー加工

- ・ミラー形状；母線半径 430 m 、子線半径 2 m 、有効径 $\phi 500\text{ mm}$
- ・ミラー外形； 570 mm 、最大厚み； 90 mm
- ・結果；15回の繰り返し加工にて形状精度 $0.078\text{ }\mu\text{m}$ (P-V)、表面粗さ； 0.13 nm rms 実現、加工時間に約 280 時間を要した。

② CVD-SiC トロイダルミラー加工

- ・ミラー形状；母線半径 490 m 、子線半径 2 m
- ・ミラー外形； $430\text{ mm} \times 130\text{ mm}$ 、最大厚み 25 mm (焼結 SiC 上 CVD-SiC 被覆材)
- ・結果；3回の繰り返し加工にて、形状精度 $0.060\text{ }\mu\text{m}$ (P-V)、表面粗さ 0.15 nm rms 実現、加工時間に約 55 時間を要した。

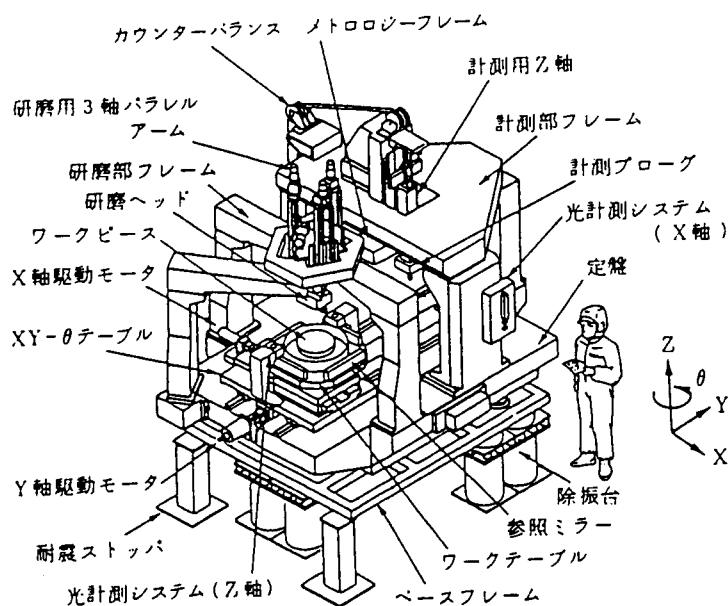


図 4.3.5 開発加工機の概観

例 2. SOR 用軸外し回転楕円体ミラー (三菱電機 (株))⁴⁾

(a) 開発目標

SOR 用ビームライン光学系の課題である、サブナノメートルの表面粗さとサブミクロンの形状精度を有する非球面ミラーの開発である。開発対象とした回転楕円体面は第一焦点から出た光が必ず第二焦点に完全に集光し、収差が全く生じない特徴を有する。ミラー材質は合成石英である。

(b) 開発技術のポイント

本開発は、最初に CNC 制御研削加工により形状創成を行い、次いで加工物の 3 次元形状を測定し、その形状測定結果に基づいて工具の滞留時間を制御しながら研磨加工を実施し形状修正および表面粗さの向上を図る加工方法である。開発技術のポイントは、

① 研削加工 ; X、Y、Z、B (研削ヘッドの回転) の 4 軸制御である。大形の加工物を加工する場合、工具摩耗による砥石の後退が大きく形状誤差に影響する。ここでは砥石摩耗を極力抑えるために、B 軸を固定 (X 軸に対し 45°) し研削点が一定となることを回避した。また、NC プログラムの設定において、工具の外径値、先端の r 値、r 形状 (真円度) の誤差、機械の位置決め誤差、研削抵抗などのうち、再現性のあるものに対して次段のプログラム設定の補正にフィードバックさせることを実行した。研削加工プロセスを図 4.3.6 に示す。

② 加工物の 3 次元形状の計測 ; 空気静圧プローブ搭載の 3 次元測定機を新規開発した。プローブには曲率半径 $500\mu\text{m}$ のサファイア球使用、プローブ位置はレーザー計測した。

③ 研磨加工 ; X、Y、Z、A (研磨ヘッドの回転) の 4 軸制御であり、研磨ヘッドは円盤状のポリウレタン工具である。研磨加工原理図を図 4.3.7 に示す。4 軸を同時駆動させ、加工量は X 軸方向の送り速度 (滞留時間) を制御することにより実施した。

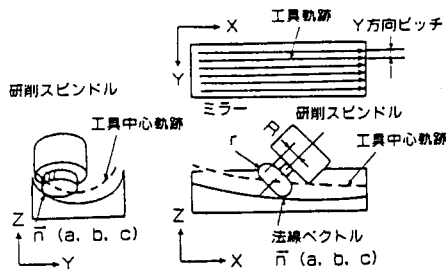


図 4 研削加工原理

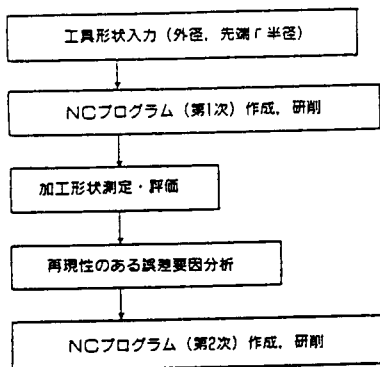


図 4.3.6 研削加工プロセス

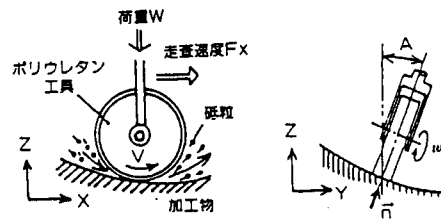
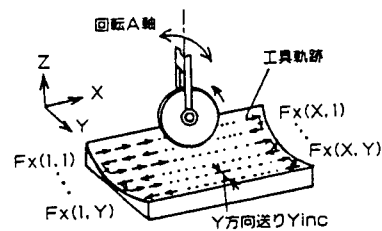


図 4.3.7 研磨加工原理

(c) 加工結果

① 回転楕円体ミラー加工

- ・加工物寸法；350 mm x 80 mm
- ・加工条件；研削条件（表 4.3.6）、研磨条件（表 4.3.7）
- ・結果；形状精度：第 1 次研削後 $\pm 3.97 \mu\text{m}$ P-V、第 2 次研削後 $\pm 0.96 \mu\text{m}$ P-V、研磨後 $\pm 0.58 \mu\text{m}$ P-V、表面粗さ：研削後 $0.027 \mu\text{m rms}$ 、研磨後 0.5 nm rms 。
 なお、反射率向上のため、研磨後に Pt 蒸着を実施した。

表 4.3.6 研削条件

砥石	レジソボンドダイヤモンド砥石 (#800)
回転数	2000rpm
送り速度	400mm/min
切込み	5 μm (Z方向), 0.16mm (Y方向)
研削液	ソリュブル形 (20倍希釈)

表 4.3.7 研磨条件

加工物	合成石英
研磨剤	コロイダルシリカ
粒径	70~80nm
濃度	40wt%
pH	9~10
ポリッシャ	ポリウレタン (硬度50)
寸法	$\phi 50\text{mm} \times 10\text{t}$
工具回転数	$\omega = 1.750\text{rpm}$
荷重	$W = 19.6\text{N}$
X方向ピッチ	Xinc=10mm
Y方向送り	Yinc=0.15mm

例 3. 斜入射 X 線ミラー用研削加工機（豊田工機（株））⁵⁾

(a) 開発目標

SOR 用斜入射ミラーの加工工程は一般的に、研削加工、遊離砥粒ラッピング、ポリシング仕上げである。この中で研磨加工は形状制御能力に落ちること、加工時間がかかることから、最近では NC 研磨により形状制御が可能になったが、出来るだけ取り代を少なくすることが必要である。本開発は上記ニーズに答えるために、SiC 材を加工対象として、微粒ダイヤモンド砥石を用いた延性モード研削により非軸対称非球面形状を超精密加工するための 大形 5 軸制御研削加工機の開発を目標とした。

(b) 開発技術のポイント

加工能率を最大とする観点から、周速を早くでき加工形状と干渉が起らない、非球面研削に最も適していると考えられるディスク型砥石、加工可能な加工物寸法を 500 mm x 500 mm とした。砥石移動に X、Y、Z 3 軸、工作物の旋回に、A、B 軸の 5 軸構成である。サブミクロンの形状精度を得るために設定した各機械仕様を表 4.3.8 に示す。

その他、加工精度向上に関する低熱膨張物の採用、加工機本体の温度管理（ $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温室に設置）、砥石軸・

表 4.3.8 開発加工機の仕様

Maximum workpiece dimension	500mm x 500mm
X-axis travel	1100mm
Y-axis travel	700mm
Z-axis travel	280mm
A-axis rotational angle	$\pm 10^\circ$
B-axis rotational angle	$\pm 15^\circ$
Wheel spindle speed	0~4000min
Rapid feed rate (X, Y, Z-axis)	300mm/min
Rapid rotational speed (A, B-axis)	18°/min
Axis positional resolution (X, Y, Z-axis)	0.01 μm
Angular resolution (A, B-axis)	0.00002°

直線案内の静圧軸受け用潤滑油の温度調節 ($\pm 0.005^{\circ}\text{C}$) などを実施した。

(c) 加工結果

① 楕円筒面ミラー

- ・楕円筒面形状；楕円長軸長 400 mm、楕円短軸長 80 mm
- ・加工物寸法；160 mm x 160 mm x 33 mm (高さ)
- ・加工物素材；常圧焼結 SiC / 500 μm - CVD SiC 成長被覆材
- ・結果；形状誤差；120 mm x 120 mm の計測範囲で 0.9 μm 以下が得られた。

② トロイダルミラー

この加工試験は、前記加工試験 ①の後に、オンマシン計測機を付加し加工精度の改善を図り、その後に実施されたものである。①の試験時に比べて室温管理、装置の温度・変形量の計測などを付加している。恒温室の管理 $296 \pm 0.5\text{K}$ 、この結果機械のベッドとコラムの温度は $296 \pm 0.1\text{K}$ に制御された。

- ・ミラー面形状；母線曲率半径 500 m、子線曲率半径 7.5 m
- ・加工物寸法；510 mm x 110 mm x 40 mm
- ・結果；形状精度；加工・計測を繰り返し 4 回実施。加工精度はそれぞれ総合誤差で、3.5 (初期形状)、3.4、1.5、1.0、0.75 μm P-V であった。ただし、最終結果では、99.5% の領域において 0.5 μm P-V 以下であった (測定領域；長さ 500 mm、幅 100 mm にて実施)。

例 4. 超精密ダイヤモンド切削による X 線望遠鏡用マンドレルの製作 (中部大学)⁷⁾

(a) 開発目標

X 線望遠鏡には、ウォルター I 型の回転放物面と双曲面の組み合せた筒状が用いられる。斜め入射角度は 1° 以下のため、X 線集光量を増大させるために、円筒を薄くし多数枚重ね合わせる必要がある。このため、マンドレル (金型心棒) を作成し、樹脂などで薄板状の反射鏡を成形するレプリカ法が有効な方法となる。この場合のマンドレル表面精度は、表面粗さ 0.5 nm rms、形状精度 0.1 μm が必要である。本開発では、ダイヤモンド切削加工によるマンドレルの開発を目標とした。

(b) 開発技術のポイント

試作装置の概要は以下である。

- ① X、Z 軸スライドテーブル、X 軸テーブル上の B 軸回転の同時 3 軸制御が可能。
- ② スライドテーブル位置決め精度 10 nm、回転テーブル位置決め精度 1.3 秒が可能。
- ③ 切削工具；単結晶ダイヤモンド工具 (刃先半径 3 mm)

なお、本装置はクリーンルーム内に設置され、温度・湿度・空気清浄度・振動に対する処置が施されている。

(c) 加工結果

① 平面加工試験 (予備調査)

加工材料；Al-Mg 合金、無酸素銅、無電解 Ni メッキ材

・結果；表面粗さ：上記加工材に対しそれぞれ、1.97、2.09、0.601 nm rms
前者2つは多結晶材料であるため粒界の段差の影響がある。無電解 Ni メッキは非晶質のため精度が良い。

② マンドレルの試作

・ Ai-Mg 合金のマンドレル試作では、表面粗さ 4.88 nm rms, 26.5 nm Rmax であり、目標は達成されていない。現状では表面粗さ実現には研磨工程が必要である。(なお、形状精度については、凹面鏡加工において、1.5 μm P-V が得られた。)

例 5. 直入射型多層膜形成におけるガラス基板上の C 層被覆による平滑化 (Bielefeld 大学、Carl Zeiss 社)⁸⁾

(a) 開発目標

13 nm 付近の軟 X 線領域の直入射型反射ミラーには、Mo-Si 多層膜構造が広く用いられており、～60%の反射率が達成されている。反射率向上には各膜間界面の平坦度が重要であり、全多層膜界面を通して面粗さは 0.4～0.5 nm rms を維持することが要求される。研磨 Si ウエハは低価格基板として利用されるが、X 線ミラーは通常非球面であるため、その高精度加工に難点がある。一方、熔融石英または Zerodur (熱膨張率ゼロ、石英セラミックス) 材の超平滑基板 (～0.5 nm rms) は極めて高価な材料である。

本開発では、基板表面に C 皮膜を被覆し表面粗さを改善することを目標とした。用いた基板は、Zerodur 及び BK7 ガラス (borosilicate glass) である。

(b) 開発技術のポイント

成膜に用いた装置は、超高真空電子ビーム蒸着装置であり、C、Mo、Si の 3 つのソースを持つ。到達真空度 $\sim 1 \times 10^{-8}$ Pa、蒸着時真空度 1×10^{-7} Pa である。基板と蒸発ソースとの距離は 65 cm、蒸着時の基板温度は 175 °C (堆積時アニール処理)、成膜速度 ~ 0.008 nm/s である。また、堆積膜圧のオンライン計測が可能である。

(c) 加工結果

- ① 膜構造；C 被覆厚み ~ 20 nm、Mo/Si 多層膜厚み ~ 7 nm (Mo；2.5 nm、Si；4 nm) 多層膜層数 15～30 層
- ② 初期基板の表面粗さ；0.8 nm rms、C 被覆後の表面粗さ；0.6 nm rms に向上
- ③ 反射率結果；最大 50% が実現された (詳細は表 4.3.9)

表 4.3.9 加工結果

基 板	C 被覆厚み	Mo/Si 層数	反射率 (波長 13 nm)
Zerodur	20 nm	15	34%
BK7	なし	30	42%
BK7	20 nm	30	50%
Si wafer	なし	30	58%

例 6. 超精密非球面加工システム (理化学研究所)^{10,11)}

(a) 開発目標

複雑な非球面形状を持つ光学ミラーの加工技術として、超精密研削が広く活用されてきた。平滑な表面粗さと形状精度を両立させながら、高能率化と低コスト化の達成が課題である。この中で、SOR 光、軟 X 線・真空紫外光、レーザー光などの高エネルギーの光を反射・集光する光学素子では、耐熱性、耐食性、強度や平滑性に優れる点から CVD-SiC が注目されている。この場合材料の硬質性から、従来の研磨を主体とする加工プロセスは能率の点で問題がある。ここでは、上記の課題を総合的に解決する技術として ELID（電解インプロセスドレッシング）研削法を開発した。φ300 mm CVD-SiC ミラー加工を最終目標とした。

(b) 開発のポイント

① ELID 研削は、以下に述べる理由から鋳鉄／スチール系のボンド材を用いたメタルボンド砥石が目づまりなく使用可能である。加工過程において、電解により必要量のメタルボンド材が溶出し、微細砥粒の突出しが確保されるとともに、砥石表面に形成される不導体被膜により、電解ドレッシング速度が適切に制御され、有効な微細砥粒数を維持できる優れた特徴を有する。即ち、従来の研削加工に比べて、極めて微細な砥粒まで有効に使用できるため、表面粗さの優れた加工面を得ることが出来る。

砥石材として、粗加工用に #400、中仕上げ用に #1000～#2000、鏡面研磨用に #4000～#8000 の鋳鉄ボンドダイヤモンド砥石を使用した。

② #8000 砥石においても最終表面粗さは数 nm rms であるため、研削による形状を維持したまま精密研磨が可能な、研磨機を合わせて開発した。本研磨機は、半球面の研磨パッドを回転・チルトする被加工物に対して自在にかつ一定圧力で押し付け、遊離砥粒による研磨加工を可能とする。

(c) 加工結果

① 球面ミラー (R 2000 mm) (試験加工)

- ・ 研削加工； #400→#1000→#4000 の ELID 研削加工
 - 加工面計測により、中央部 φ100 mm において、形状精度 0.2 μm (P-V)
 - ・ 追加ポリッシング実施；コロイダルシリカ (SiO₂) 使用；形状精度 約 0.15 μm (P-V)、
 - ・ 表面粗さ； Ra=0.4 nm、Rmax=4 nm
- なお、最終目標の実用レベルの大型ミラー加工は検討中である。

<参考資料>

- 1) 永田 浩、FED ジャーナル、Vol.7, No.2, p.51-53, 1996.
- 2) 山本正樹、FED ジャーナル、Vol.7, No.2, p.48-50, 1996.
- 3) 安藤 学、光技術コンタクト、Vol.33, No.3, p.160-164, 1995.
- 4) 鈴木浩文、小寺 直、原 成一、機械技術、Vol.43, No.3, p.64-68, 1995.
- 5) 鈴木 弘、平野 稔、阿部守年、新野康生、精密工学会誌、Vol.61, No.4, p.571-575, 1995.
- 6) Kataoka I., Surf. Coat. Technol. Vol.51, No.1/3, p.273-282, 1992.
- 7) 難波義治、寺家政樹、日本機械学会東海支部総会講演会講演論文集、Vol.41, p.4-5, 1992.
- 8) H.J.Stock, F.Hamelman, U.Kleineberg, D.Menke, B.Schmiedeskamp, K.Osterried,

- K.F.Heidemann, and U.Heinzmann, Appl.Optics, Vol.36, No.7/1, p.1650-1654, 1997.
- 9) 鈴木 弘、新野康生、遠山退三、平野 稔、難波義治、精密工学会誌、Vol.61, No.9, p.1285-1289, 1995.
 - 10) 大森 整、日本機械学会第 74 期全国大会講演資料集(1996-9.21/9.23 京都)p.242-247.
 - 11) 大森 整、機械の研究、Vol.48, No.5, p.248-253, 1996.
 - 12) Daniel Bajuk and Robert Kestner JSPE Proceeding on Soft X-ray Optics (1997)
p.325-335
 - 13) G.Derst, H.Handschuh M.Schmidt, K.Werner SPIE Vol.3152/0277-768X, 1997
p.51-58

4.3.2 リングレーザジャイロ用ミラー

(1)用途と形状

リングレーザジャイロ (RLG) は、航空機の高度なオートパイロットシステムあるいは慣性航法システムのセンサーとして広く用いられている。その基本構成は、3 枚以上のミラーによりレーザー光の閉光路を形成しその光路の中に光を閉じ込め、右回り (CW) と左回り (CCW) の光の周波数差を検出して、入力角速度を計測するものである。基本構成を図 4.3.8 に示す。ここで用いられるミラーは、6328Å の He-Ne レーザー光をほぼ 100% 反射することが必要であり、0.1% 以下のわずかな光の損失が問題となる。このためには、高品質な反射膜が必要となるが、同時に光の散乱を抑えるために基板の表面粗さが極めて重要となる。

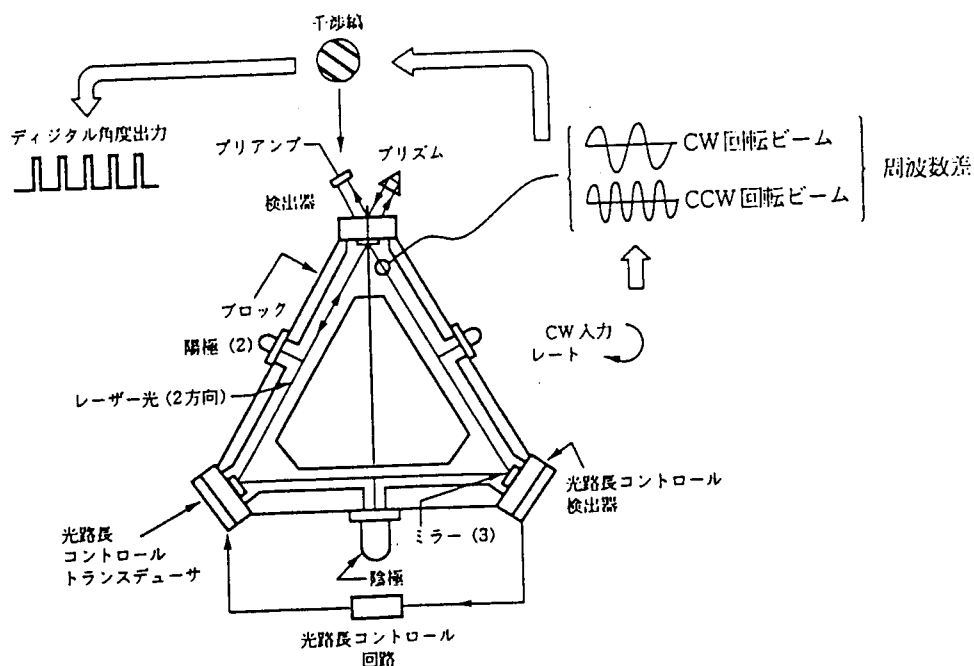


図 4.3.8 リングレーザジャイロの基本原理図¹⁾

(2)要求条件

RLG ミラーはほぼ 100% の反射率を有するが、実際にはミラー面にわずかな透過、吸収、散乱によるレーザー光の損失がある。RLG 性能において特に重要な問題点は入射光と同じ方向に戻る、すなわち後方散乱光である。この光の影響で、入力角速度が小さい時 2 つの光 (CW、CCW 光) が同期し周波数差が検出できなくなり、この現象をロックインと呼ばれる。ロックインの本質的な原因はミラーの表面粗さにあり、後方散乱を極小にする (十 ppm オーダー以内) ことが要求される。このために必要となる表面粗さはおおよそ 0.2 nm rms 程度であり、さらにこの基板上に同様に平滑な多層反射膜を形成する必要がある。

(3)加工の現状

一般的なミラー加工工程は、研削・スムージング・研磨の 3 つの工程から成る。各工程の概要は以下である。

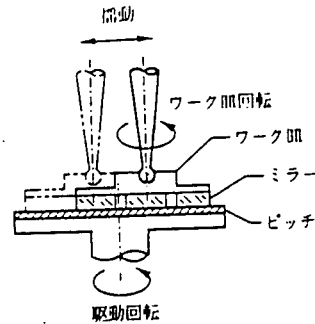
(a)研削；固定砥粒（ダイヤモンド砥石など）による研削、仕上がり面粗さ 数～数十 μm (P-V)。

(b)スミージング；遊離砥粒によるラッピング加工、仕上がり面粗さ 数 μm (P-V)。

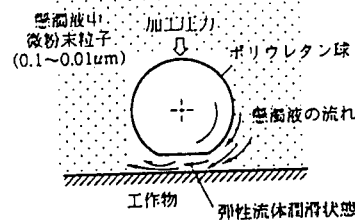
(c)研磨；以下の3つの方法が、それぞれの特徴を生かして使い分けられている。

- ・オスカーポリッシュ；図 4.3.9-a
- ・EEM 加工；図 4.3.9-b
- ・リングポリシャ；図 4.3.9-c

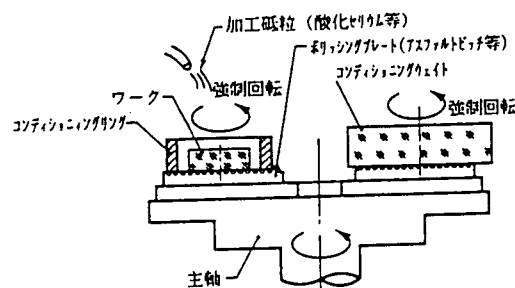
以上の工程により、現状では実用に供しうる表面粗さ 0.2 nm (P-V)の極めて平滑なミラー面が実現している。しいて今後の課題を挙げれば、最終の研磨工程は研磨技術者の経験と技能に依存している点であり、研磨工程の科学的解析と理解、それに基づく最適技術の確立であろう。



(a) オスカーポリッシュ



(b) EEM加工



(c) リングポリシャ

図 4.3.9 3つの研磨方式¹⁾

(4)加工技術開発の具体例

例1. RLG用ミラー基板の加工技術開発（日本航空電子工業（株）¹⁾

(a) 開発目標

加工技術開発の前提となる加工面の評価指標を求めることが重要である。光の散乱と表面粗さの空間波長との関係について解析を行い、RLGミラー配置の場合の後方散乱に影響の大きい空間波長を明らかにし、これを基に加工面の評価法を確立する。得られた評価法を基に、従来の加工技術の改良を図り、ミラー加工技術を開発する。

(b) 開発技術のポイント

① 加工面の表面粗さは無数の繰り返し周期の凹凸であるとの考えから、周期性を持つ表面に入射した回折光の一般的な関係を基に、RLG配置における後方散乱光の場合、He-

Ne レーザー光の波長、632.8 nm、程度の空間波長の面粗さを問題にする必要があることを明らかにした。

② 触針式の表面粗さ計の出力信号をコンピュータ処理し、表面粗さを空間波長別に解析するシステムを開発し、評価法（周波数解析法）を確立した。本評価法による評価指数と後方散乱値との関係を図 4.3.10 に示す。

（従来の表面粗さ指標（Ra、Rmax、Rrms など）では後方散乱値との明瞭な相関が得られなかった。）

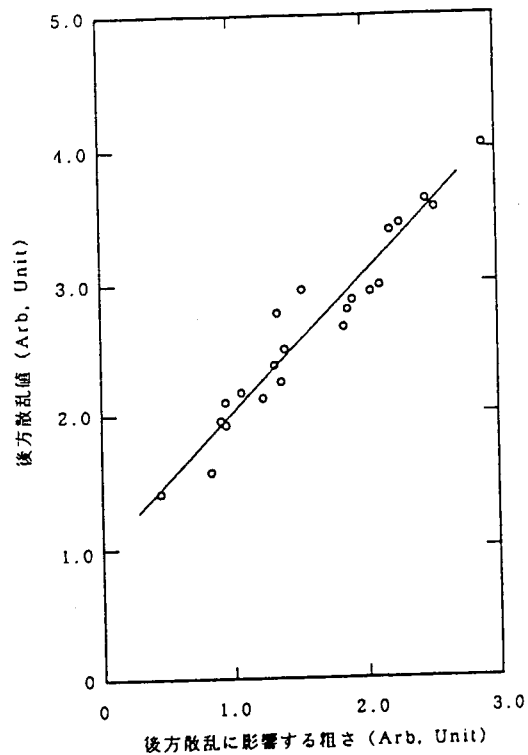


図 4.3.10 周波数解析法による粗さと後方散乱の関係

③ 加工工程は、研削、スムージング、研磨による段階的加工を採用した。最終の研磨工程では、オスカー、リングポリシャー、EEM の 3 種類の加工法を用い、それぞれの特徴を活用しながら、評価指標を基に改良を加えた。

(c) 加工結果

0.2 x 0.2 μm の角錐形状触針による評価結果；表面粗さ 0.2 nm(P-V) が得られた。改善前後の面粗さの測定結果を図 4.3.11 に示す。

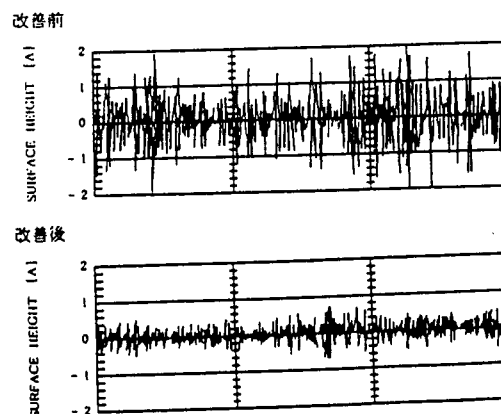


図 4.3.11 改善前後の表面粗さ結果
（空間波長 0.6 μm 領域のバンドパスフィルター処理された粗さ曲線である）

<参考資料>

- 1) 伊藤 匡、三獄隆義、中村憲司、渡辺昌彦、国方己真希、航空電子技報、No. 15, p. 19-27, 1992.
- 2) 住谷充夫、計測と制御、Vol. 25, No. 5, p441-442, 1986.

4.3.3 レンズ加工

(1) 用途と形状

<球面レンズ>

可視光領域で使用される従来からのカメラや顕微鏡のレンズは、一部の特殊品を除いて加工の基盤技術はほぼ完成しており、技術課題は主に加工時間の短縮・コストダウンといった量産技術に移行している。一方、情報通信機器、産業用光学機器、物理科学の領域で用いられる大型実験施設用光学機器、宇宙関連光学機器等に適用される光学素子として、大口径かつ高精度の球面レンズのニーズが高まっており、その要求精度も年々厳しくなっている。研磨技術を中心とする新たな技術開発が必要な状況にある。

<非球面レンズ>

マルチメディアや光通信の進展は著しく、ビデオムービー、プロジェクション TV 等の結像光学応用製品、あるいは CD プレーヤー、レーザビームプリンター等のレーザ応用製品、光通信の光源となる LD (レーザダイオード) モジュールなどには、非球面レンズまたは非球面ミラーが広く用いられている。一例として、レーザプリンターのレーザスキャナユニット光学系に用いられる長尺レンズ、三次元曲面形状を持つディスプレイ管露光用補正レンズを図 4.3.12、4.3.13 に示す。レンズの形状・寸法および面の加工精度は用途によりまちまちである。また LSI の微細化に伴う露光装置光源の短波長化により、主に光の吸収損失を減らすために、その光学レンズ系にも多数の非球面が採用されてきた。

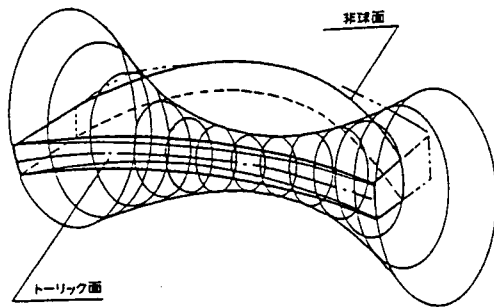


図 4.3.12 レーザスキャナユニット光学系用長尺レンズの概略形状⁹⁾

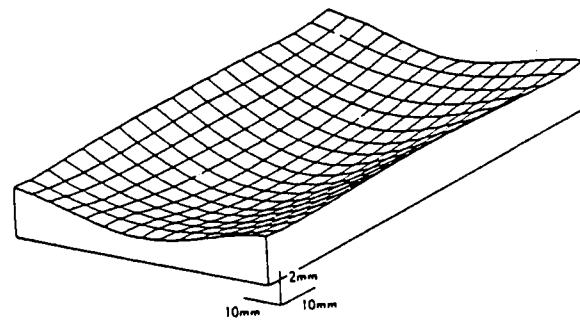


図 4.3.13 ディスプレー管露光用補正レンズの三次元曲面形状⁹⁾

(2) 要求条件

レンズの材料には、ガラス、結晶、プラスチック、金属が主に用いられるが、その中でも用途に応じて材質が選定されている。オプトエレクトロニクス用パーツ金属材料には、アルミニウム、銅などの軟質金属や、無電解ニッケルメッキ材など、短波長の露光装置には、合成石英、螢石などが用いられる。

加工面の形状精度として、一般の球面レンズでは、 $1/10 \sim 1/50 \lambda$ rms 程度であるが、中には $1/500 \lambda$ rms ($\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ にて、 1.26 nm rms) と極めて高い値が要求される場合がある。レンズの生産現場で標準原器として用いられるニュートンゲージは代表的な

球面レンズであるが、その形状精度は JIS B7433 に規格制定されており、表 4.3.10 に示す通りである。真球度は $0.025\mu\text{m}$ である。

一方、非球面の形状精度は、図 4.3.14 に示すような指標で表現されており、図の指標に従って、一般の非球面レンズの形状精度は、 $f = \pm 1\mu\text{m}$ 、 $a = \pm 0.1\mu\text{m}$ 、 $s = 1/5000\text{ rad}$ 、そして表面粗さは $R_{\text{max}} = 0.01\mu\text{m}$ が要求されている。ただし、半導体の露光に用いられる非球面レンズでは、 $a = \pm 0.01\mu\text{m}$ と表面粗さ程度の形状精度が要求される。

表 4.3.10 校正用ゲージの R 精度⁵⁾

種類 R_0	曲率半径 R	許容差 ΔR
10	9.8 ~ 10.2	± 0.0005
20	19.6 ~ 20.4	± 0.001
50	49 ~ 51	± 0.0015
100	98 ~ 102	± 0.003
200	196 ~ 204	± 0.006
500	490 ~ 510	± 0.02
1000	980 ~ 1020	± 0.1

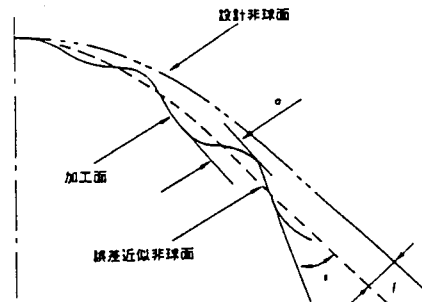


図 4.3.14 非球面表面の表示法⁹⁾

(3) 加工の現状

<球面レンズ>

球面レンズの基本的な加工工程は、かなり古い時代から固定（確立）されており、それらは、① 研削による粗形状加工、② スムージング加工、③ 研磨加工 である。最近の技術の進展（展開）は大きく分けて二つの方向がある。一つは、前述した量産化・コストダウンの方向であり、もう一つは、新しい光学機器（大口径、厳しい表面形状精度）に対応するための技術の高度化の動きである。

前者の例は、加工時間の短縮に向けた研削から研磨までの一貫工程への取組みである。従来スムージング工程において一部用いられてきたラッピング加工に対し、ダイヤモンド砥石による超精密研削が主流となると共に、遊離砥粒方式の研磨加工もこれに合わせて研磨砥石の開発による、固定砥粒方式への移行である。研磨砥石は、従来の研磨剤である酸化セリウムを主成分とし、水をかけながらの研磨となる。これによりピッチ研磨で求められていた高い技能の必要もなくなり、容易に球面形状精度を得ることができるようになった。これらの改良技術を基に、形状の自動計測を付加することにより、全工程をインライン化し、半自動生産が可能となった。

一方、後者の例として、従来の研磨加工における研磨面精度に及ぼす各種影響因子を幅広く抽出し、個々の因子について加工データを基に定量的に解析・検討し、改良を加え総

合的に加工精度を高めようとする動きがある。具体的には、加工機機構の問題、ポリシヤ材質、研磨剤の条件（濃度など）、研磨時の加工面の温度分布などを検討因子の対象としている。例えば、実験から、研磨終了時の加工面表面の温度差は 0.6℃であったが、この温度差の面形状精度への影響は約 0.01λ rms であることが検証された。大口径の厳しい形状精度の要求に対して、当然解決しなければならない課題である。

現在得られている加工精度は、先に挙げたニュートンリングの形状精度、および表面粗さ 0.2~0.4 nm rms レベルである。要求条件の高い形状精度 1/500λ rms レベルは未達成である。

研磨加工については、影響因子の解析の難しいところがまだ多数残されており、技能者の経験による“カンとコツ”に頼るところがかなりあることが指摘されている。今後とも、これまでと同様な継続的な改善が要求される技術と思われる。

<非球面レンズ>

非球面レンズの一般的な加工工程は、研削加工と研磨加工の組み合わせである。最近は、高精度のオンマシン形状計測を付加した CNC 加工システムが開発・採用されている。この他に、加工材によっては、プラスチックの射出成形法、ガラスプレス成形法、球面レンズ母材に偏肉樹脂膜を形成したハイブリッド法などがある。

研削・研磨加工法では、ダイヤモンド砥石による NC 研削加工により、所定の非球面形状を形成した後、形状計測を行い各部位の必要な研磨量を求め、形状修正を兼ねた鏡面研磨仕上げ加工が行われる。仕上げ面の形状計測により、基準値未達であれば、再度必要量の研磨が実行される。ここで問題点は、研磨加工は時間を要するために、前工程の研削加工において出来るだけ表面粗さを含めた形状精度を実現しておくこと、このために必要な面形状計測精度が高いこと、研磨において面形状の修正能力が高いことである。この実現に向けた開発が進められている。具体的には、微細砥粒の使用とメタルボンドが可能な電解インプロセスドレッシング（ELID）研削技術の適用、光干渉による高い測定精度（精度 0.01 μm）と任意曲面の測定が可能な座標測定を兼ね備えた測定機の開発、偏心回転運動が可能なローカルポリシヤなどである。

現在得られている形状精度の例は、φ43 mm の軸対称非球面において、形状精度 0.072 μm(P-V)、16.2 nm rms である。

(4) 加工技術開発の具体例

例 1. 顕微鏡用光学部品の加工（オリンパス光学）³⁾

(a) 開発目標

顕微鏡用レンズの旧来の加工プロセスである研削、スムージング、研磨工程において、スムージング工程が複数の工程から成ること、高い面品質が要求される研磨工程がピッチ研磨による高い技能とそれに伴う長時間の必要性といった工程間のアンバランスの問題があった。本開発では球面創成の研削加工から研磨加工までを一つの一貫工程に変更することを目標とした。

(b) 開発技術のポイント

① スムージング工程をダイヤモンド砥石による精密研削を主流とする工程に改良した。

② 研磨工程を従来の遊離砥粒によるピッチ研磨から、研磨砥石による固定砥粒方式とする。このために必要な研磨砥石を新たに開発した。具体的には、従来の研磨剤である酸化セリウムを主成分とする砥石を開発した。さらに、各工程をインライン化し、自動計測による半自動生産に移行した。

③ なお、レンズ加工とは別に顕微鏡用プリズムの加工において、研削加工の改善のために電解インプロセスドレッシング（ELID）研削技術の開発・導入を図った。

(c) 加工結果

① ダイヤモンド砥石、研磨砥石、ELID 研削の活用により、自動生産が可能となり、結果として多品種少量生産への適応力が高まった。

② ELID 研削の粗研削への適用により、加工速度、加工表面粗さに大幅な改善が成された。ワークテーブル送り速度と加工表面粗さとの関係を従来加工と比較して図 4.3.15 に示す。

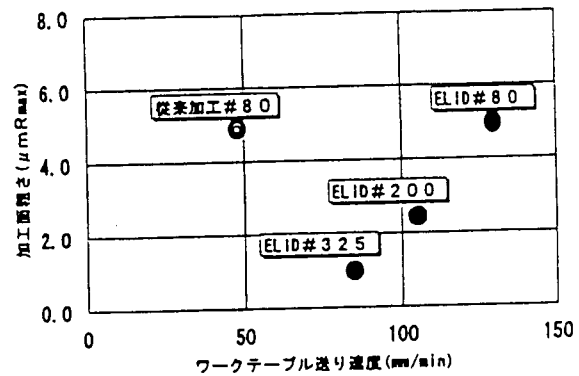


図 4.3.15 ワークテーブル送り速度と加工表面粗さ

例 2. 高精度球面研磨加工 ((株) ニコン) 7)

(a) 開発目標

情報通信機器、産業用光学機器、物理科学の領域で用いられる大型実験施設用光学機器、宇宙関連光学機器等に適用される光学素子として、大口径かつ高精度の球面レンズのニーズが高まっており、その要求精度も年々厳しくなっている。加工面形状精度として、 $1/500\lambda$ rms ($\lambda=0.63\mu\text{m}$ にて、 1.26 nm rms) が要求される場合がある。こうした高い要求に答えるために、球面研磨加工の面精度の影響因子を抽出し、面精度向上のための基礎的実験検討を行った。

(b) 開発技術のポイント

① 研磨面精度に作用する各影響因子を抽出し (図 4.3.16)、これらの各因子について実験的検討を行った。

② 実施した項目は、研磨機構 (横振り式オスカー型研磨機構と下軸球心揺動型研磨機構の比較)、ポリシャ材質 (ピッチと発泡ポリウレタンの比較)、研磨砥粒の濃度、および研磨時の加工物表面の温度分布についてである。以下に 2, 3 の例を示す。

③ 研磨機構に関して、両者の研磨機を用いた時の研磨圧力による研磨面形状精度への影響の実験結果を示す (図 4.3.17)。下軸球心揺動型研磨機構がより安定な形状精度を与えることが分かる。これは、レンズの横振りに伴う上下運動が研磨面への荷重変動をもたらすためと推定した。

④ 研磨時の加工物表面の温度分布を測定し、加工直後の温度差 0.6°C (実測値) は、100

分間放置後の面精度に約 0.01λ rms の影響を与えていることを確認した。

⑤ ポリシャ材質について、発泡ポリウレタン材はピッチに比べて熱変形が小さく、形状精度には有利である。問題となる表面粗さについて試験し、 $0.2\sim 0.4$ nm rms 程度は安定に得られることを確認した (図 4.3.18)。

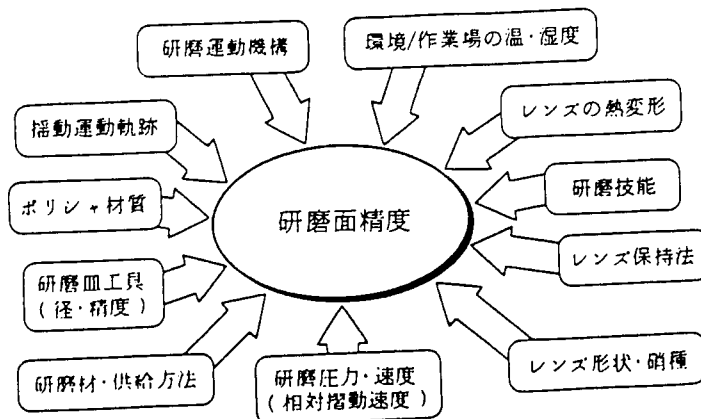


図 4.3.16 研磨精度に作用する各影響因子

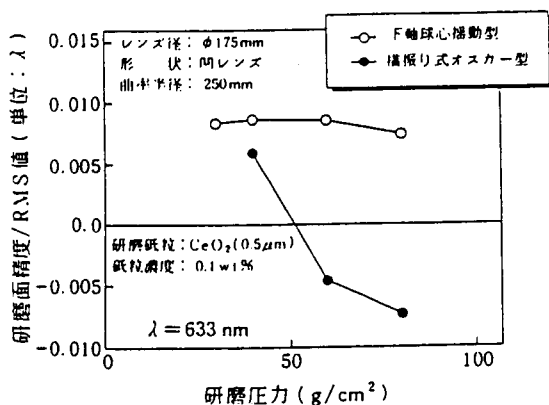


図 4.3.17 研磨圧力と面精度との関係

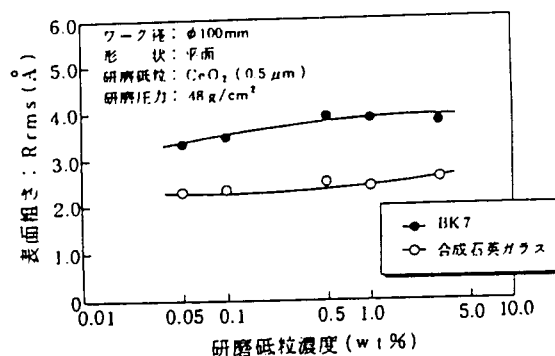


図 4.3.18 研磨砥粒濃度と表面粗さの関係

例 3. 三次元曲面光学部品の超精密加工技術 (松下電器産業)⁹⁾

(a) 開発目標

情報通信機器の高性能・小型軽量化に伴い、光学系に対して、解像力の向上、レンズ枚数の削減等が要求されている。従来、平面、球面で構成されていた光学系に非球面あるいは三次元曲面を導入することは、その解決手段の1つとなる。

一例として、レーザースキャナーユニットの光学系において、3枚の $f\theta$ ガラスレンズが1枚の長尺レンズに置き換えられる

(図 4.3.19)。この場合、長尺レンズ面は回転対称を持たない特殊面となる。また、ディスプレイ管の RGB 蛍光体露光の例では、図 3.3.2 に示した複雑な三次元曲面構造が必要となる。本研究では、これらの三次元曲面構造の精密加工を可能とする加工システムの開発を目標とした。

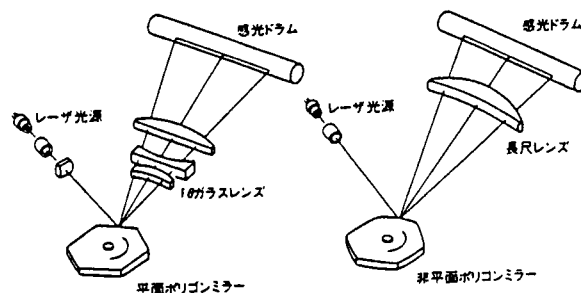


図 4.3.19 レーザースキャナーユニット光学系

(b) 開発技術のポイント

加工法として、種々の加工物に適用できる研削・ポリシング加工法を採用した。加工技術面の課題としては、高精度形状創成研削加工法、信頼性の高い高精度計測法、高精度形状修正ポリシング法が挙げられる。本開発では、具体的な解決手段として以下の技術を開発した。

① インプロセス電解ドレッシング研削による高能率鏡面研削加工技術

インプロセス電解ドレッシング研削における、切込み速度と表面粗さの実験結果を示す(図 4.3.20)。切込み速度の低下と砥粒径の微細化により、表面粗さが減少している。鏡面に近い研削が可能であることが分かる。

② オンマシン計測ポリシング加工技術

干渉計のもつ高い測定精度と、任意の曲面の測定が可能な座標測定機を兼ね備えた計測ユニットを開発した。これにより、非球面形状を $0.01\mu\text{m}$ の精度でオンマシン計測が可能である。また、ポリシングは局部ポリシャ方式とし、研磨砥粒のポリシャへの供給を促進させるため偏心回転運動と非回転の旋回運動を実施した(偏心マイクロポリシャの開発)。

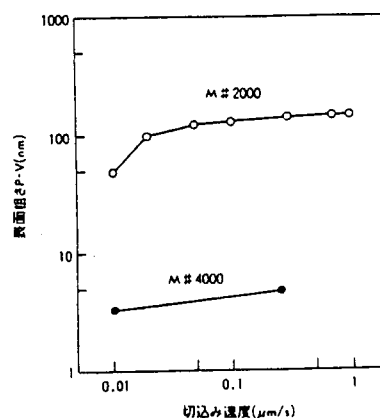


図 4.3.20 切込み速度と表面粗さの関係

(c) 加工結果

① 非球面サンプル (非球面凹面 $\phi 130$ mm、非球面凸面 $\phi 43$ mm) (図 4.3.21)

- ・加工材料；合成石英
- ・結果；形状精度 $0.072\mu\text{m(P-V)}$ 、 16.2 nm rms (3回の修正研磨後の値)

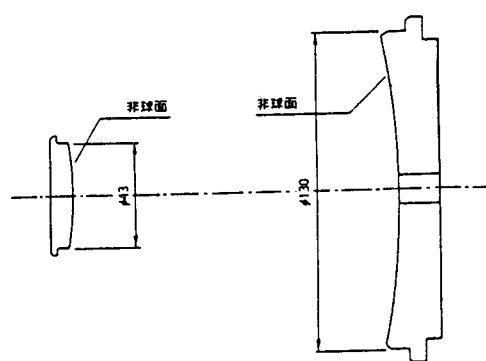


図 4.3.21 非球面加工サンプル (凸面、凹面)

例 4. ArF エキシマレーザ露光装置 (松下電器産業)¹⁰⁾

(a) 開発目標

ArF エキシマレーザ (波長； 193 nm) ステッパ用投影レンズは、素材である合成石英の光吸収特性が 200 nm 以下の波長で増加するために、透過率が著しく減少する問題がある。例えば、従来と同様な設計によりレンズ仕様 (NA； 0.45 、 15 mm 角) を実現するには、レンズ数 17 枚、トータルのレンズ肉厚 30 cm となり、レンズ透過率が約 36% に減少してしまう。本開発では、投影光学系の透過率向上を狙いとして非球面投影レンズを設計し、結果的に非球面 5 面を含む 7 枚のレンズ構成により、レンズ総肉厚 16 cm 、光透過率

約 60% の非球面単色投影レンズ系が設計できた。

今回設計した ArF エキシマ投影レンズでは、非球面形状精度 $\lambda/50$ 、曲率半径および中心肉厚交差は $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内の高精度な非球面レンズ加工が要求される。本開発では、以上の設計による非球面レンズの試作を目標とした。

(b) 開発技術のポイント

基本的な開発技術は前記の「例 3」と同様である。

(c) 加工結果

・非球面形状精度； $0.13 \mu\text{m}$ (P-V)

・表面粗さ； 1.09 nm rms 、 5 nm (P-V)

今回の試作により、非球面形状精度 $\lambda/10$ 以下、表面粗さ 5 nm が実現できた。しかし目標の形状精度 $\lambda/50$ は未達成であり、今後の課題として残された。この実現のためには、研磨パターンの最適化とポリシャ耐久性の向上および測定再現性の改善が必要である。

例 5. 微小非球面レンズ用マイクロ金型の研削加工 (三菱電機)⁴⁾

(a) 開発目標

光通信のレーザーダイオードモジュールの部品である非球面レンズは、光ファイバーのコア部にレーザー光を集光させるためのキーパーツである。レーザーダイオードモジュールの構成を図 4.3.22 に示す。ここでは、ガラス成形用の型として用いられる超硬合金製、直径 0.8 mm 程度の非球面金型の加工技術を開発した。

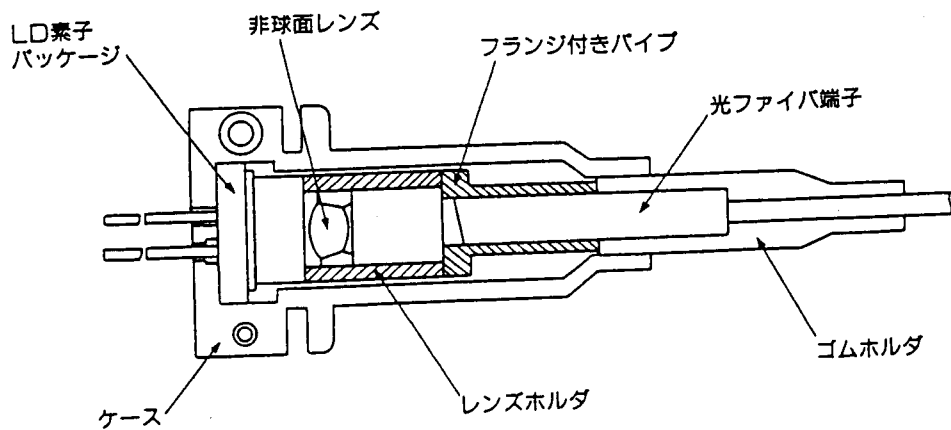


図 4.3.22 レーザダイオードモジュールの構成

(b) 開発技術のポイント

① 近似曲率半径の微小な凹面形状加工の必要性から、従来とは異なる、砥石回転軸を加工物の回転軸に対して 45° 傾ける方式の超精密研削システムを開発した (図 4.3.23)。レーザーフィードバック制御による同時 2 軸 (X、Z) 制御、位置決め分解能は $0.01 \mu\text{m}$ であり、ワーク回転スピンドルは空気静圧軸受けで、軸対称な非球面加工が可能である。

② また、研削加工のみで仕上げる必要から、レジンボンドダイヤモンドを用いることとし、微小なレジンボンド砥石を試作した。

③ CNC 制御による工具軌跡のプログラム加工後、除去しきれない再現性のある加工誤差（工具の位置決めや工具半径の誤差によるもの）に対して、第一次加工形状を計測した後、NC プログラムをポストプロセスで補正・修正を行うことを実施した。

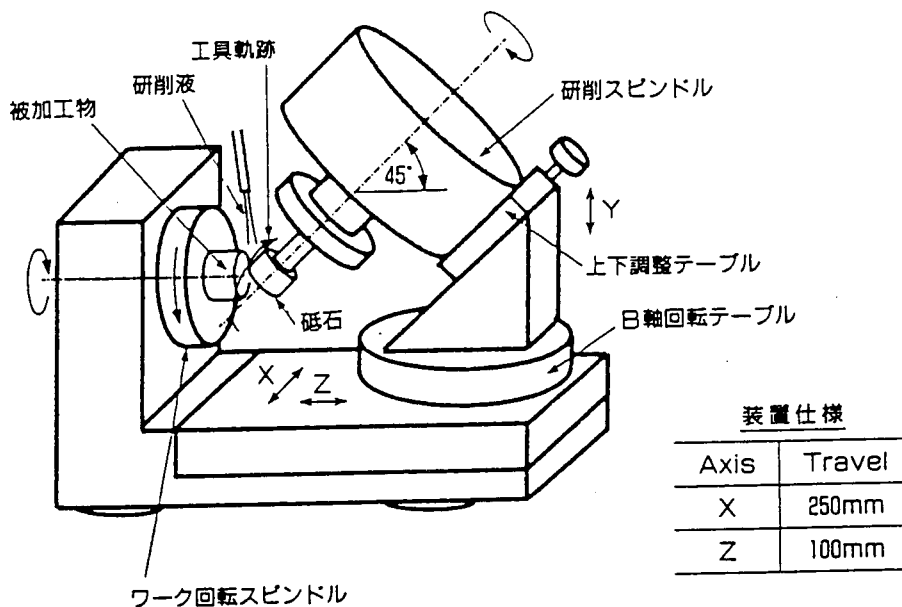


図 4.3.23 微小加工物の研削法

(c) 加工結果

- ① 加工物形状；非球面金型（図 4.3.24）
- ・ 砥石粒径；# 1200 番レジンボンド、砥石先端エッジの曲率半径 0.1 mm
 - ・ 結果；形状誤差；修正加工後 0.06 μm (P-V)、0.02 $\mu\text{m rms}$
 - 表面粗さ；30 nm Rmax 以下

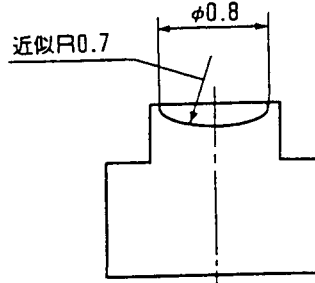


図 4.3.24 非球面金型の形状

例 6. 超精密機械加工による微細形状創成（神奈川県科学技術アカデミー）²⁾

(a) 開発目標

従来、微小な機械部品、光学要素、電子部品などの微細な構造の創成には、フォトリソグラフィ、X 線リソグラフィ、放電加工、光造形法などが研究されている。一方で、3 次元的な構造を自由に加工できる方法として、切削／研削技術がある。本開発では、一般的に加工力が大きく微細な構造物の加工には不向きであるとされる切削／研削加工法により、微小な加工物の加工の可能性を追求した。加工力の問題は、加工順序の設定の最適化、微小切込み量制御の実現により解決した。

具体的加工物対象として、光学式スキャナーや光学式形状測定機などに有用である非球面可変焦点レンズの開発を一つの目標とした。

(b) 開発技術のポイント

極限的超精密機械加工技術を実現し、微細構造物の加工を可能とするために4自由度超精密加工機を開発した(図4.3.25)。X、Y、Zの3つの直進軸と1つの回転軸(C軸)から成り、4軸同時の軌跡制御が可能である。

C軸は別個に研削軸を持っており、研削加工と切削加工の双方が可能である。各軸とも $0.1\mu\text{m}$ 以下の直進度をもち、最小分解能 1nm のスケールを有する。回転軸は高精度空気軸受けを採用し $0.05\mu\text{m}$ 以下の振れを達成した。

超精密加工機の仕様を表4.3.11に示す。

表 4.3.11 精密加工機の仕様

直進軸 (特殊ローラーガイド)	ストロークx:200mm y:150mm z:220mm 最小分解能:1nm, 直進度 $0.1\mu\text{m}$, 最高速度 1000mm/min
C軸 (空気軸受け)	分解能 $1/10000^\circ$, 最高速度 3000rpm, 回転精度 $0.05\mu\text{m}$
研削軸 (空気軸受け)	最高回転数 40,000rpm, 回転精度 $0.05\mu\text{m}$

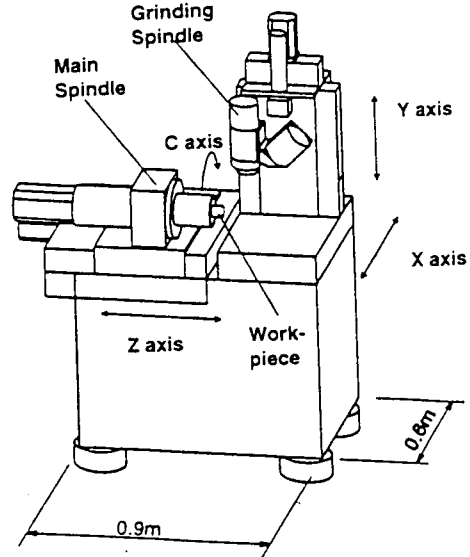


図 4.3.25 4軸精密加工機の概観図

(c) 加工結果

① ガラスダイヤモンドフラムによる可変焦点レンズ
ガラスダイヤモンドフラム可変焦点レンズの全構造と寸法を図4.3.26に示す。ガラスダイヤモンドフラムとガラス板の間にシリコンオイルなどの透明液体を封入しこの圧力を変えることでダイヤモンドフラムを変形させ焦点距離を変える。

図4.3.27にダイヤモンドフラムの形状を示す。

・加工条件；単結晶シリコン基板にガラスを陽極接合、研削によるガラスの薄膜加工
研削加工；直径 15mm のダイヤモンド砥石

(#4000使用)

・結果；形状精度 $0.1\mu\text{m}$ 、表面粗さ 2.4nm Ra

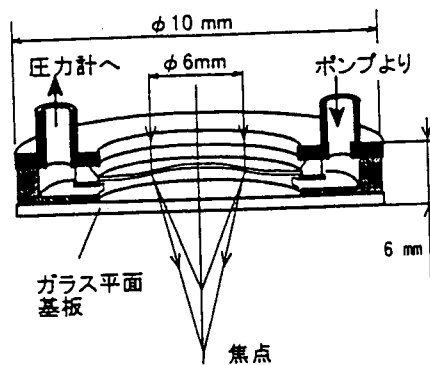


図 4.3.26 ガラスダイヤモンドフラム可変焦点レンズの構造

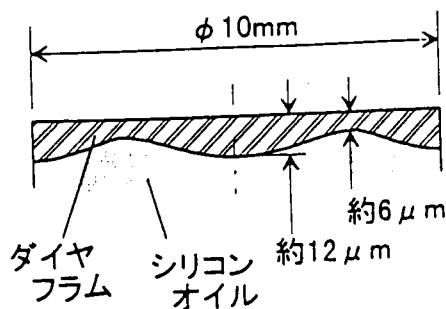


図 4.3.27 膜厚分布を持たせたガラスダイヤモンドフラム

例7. プラズマを用いた化学的気化加工法による大口径非球面レンズの開発（大阪大学、株式会社ニコン、科学技術振興事業団）¹¹⁾

(a) 開発目標

収差の少ない大口径非球面レンズは、従来 NC 研削、研磨などの被加工物を物理的に加工する方法が採用されており、このため加工変質層の発生とともに形状精度の確保に問題があつた。本開発では、反応ガスに六フッ化硫黄（SF₆）とヘリウムを大気圧程度にした混合ガスに高周波電圧を印加して電極近傍に局在したプラズマを用い、活性なフッ化ラジカルと被加工物である合成石英ガラス表面原子との化学反応により揮発性物質を形成し、蒸発除去させることにより、加工変質層を生じない高精度加工を実現する。

(b) 開発のポイント

① 開発装置の概念を図 4.3.28 に示す。電極にはパイプ型電極を用い、100MHz 前後の高周波電圧を印加し、反応蒸発物は、パイプ型電極の中空部より吸引除去させる。

② 実際の加工工程は、NC 研削装置により、粗研削した後、砥粒研磨を行い形状精度 1 μm P-V 程度、表面粗さ 0.5 nm rms 程度まで加工する。これを NC 機構付きプラズマ CVM 装置により、許容量以上の部位の修正加工を行う。

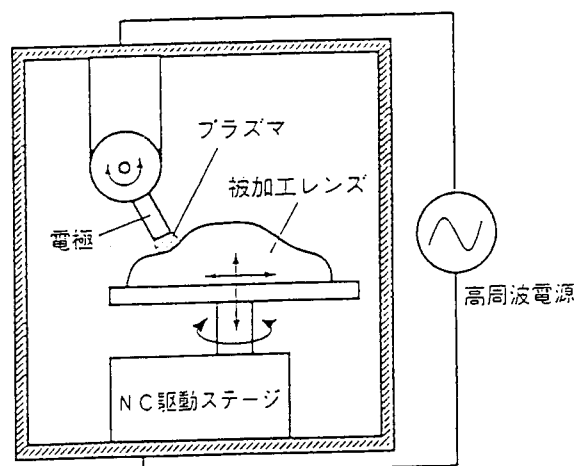


図 4.3.28 プラズマ CVM の配置図

(c) 加工結果

最終加工精度は、形状精度 0.1 μm P-V 以下、表面粗さ 0.5 nm rms 以下の加工変質層のない大口径ガラス非球面レンズが得られた。

<参考資料>

- 1) 小島一志、機械と工具、別冊 p.165-168, 1998.
- 2) 山形 豊、樋口「極限メカトロニクス」プロジェクト研究概要集 平成 9 年、p.63-72, 1997.
- 3) 佐伯 優、岸田尚之、砥粒加工学会誌、Vol.41, No.3, p.90-92, 1997.
- 4) 鈴木浩文、機械技術、Vol.44, No.4, p.53-57, 1996.
- 5) 香取良政、光技術コンタクト、Vol.33, No.5, p.270-275, 1995.
- 6) 野村和司、光技術コンタクト、Vol.32, No.8, p.449-453, 1994.
- 7) 村上俊貴、光技術コンタクト、Vol.32, No.8, p.445-448, 1994.
- 8) 加藤康司、光技術コンタクト、Vol.31, No.12, p.748-754, 1993.
- 9) 新宮克喜、安平宣夫、上田修治、National Tec. Rep. Vol.39, No.5, p.508-514, 1993.
- 10) 笹子 勝、山下一博、電気学会電子デバイス研究会資料、Vol.EDD-94, No.8-12, p.17-25, 1994.
- 11) 科学技術事業団報 第 16 号, p.1-5.

4.3.4 SOI ウエハ

半導体集積回路技術 (LSI) は、表 4.3.12 に示す素子の微細化のトレンドによって、高集積化・高速化を図られてきた。この動きは基本的に変わらず現在も継続している。米国半導体工業会 (SIA) がまとめたロードマップによれば、1997 年の見直しによって、むしろ半年から 1 年早まることが予想されている。

表 4.3.12 DRAM における微細化のトレンドとウエハへの要求条件

項目	1995	1998	2001	2004	2007 (年)
	64Mbit	256M	1G	4G	16G
デザインルール (μm)	0.35	0.25	0.18	0.13	0.10
チップ面積 (mm^2)	190	280	420	640	900
ウエハ径 (mm)	200	200	300	300	400, 450 ?
平坦度、LTV (μm)	0.35	0.25	0.18	0.13	0.10
パーティクル (μm)	0.07	0.05	0.03	0.02	0.015
表面不純物 (原子/ cm^2)	$<2.5\text{E}10$	$<1.3\text{E}10$	$<1\text{E}10$	$<7.5\text{E}9$	$<5\text{E}9$
酸化膜耐圧特性 (GOI)	良好	良好	良好	良好	良好
p-n 接合リーク	良好	良好	良好	良好	良好

一方、上記トレンドとは別に、素子の高速化・低消費電力化に向けて、新しい材料の導入によってこれを実現していこうとする動きが活発化してきた。これは従来の素子の微細化のみでは、目標達成が難しいとする理由によるものであり、具体的な新材料は、配線材料として Cu、基板材料として SOI、高速デバイス材料として SiGe エピ材である。IBM では、すでに 1997 年 7 月に Cu 配線技術を、1998 年 5 月に SiGe バイポーラ技術を、同年 8 月に SOI ウエハ技術をそれぞれ発表した。国内においても、同様な動きがあり、低消費電力化を目指して沖電気工業、セイコーエプソンがすでに SOI ウエハの導入を公表している。一例として、沖電気工業による、インバータの消費電力と遅延時間に対するバルク Si ウエハと SOI ウエハの比較を図 4.3.29 に示す。

このように、SOI はまさに実用段階に入ろうとしており、1999 年には実用デバイスが登場するものと予想されている。

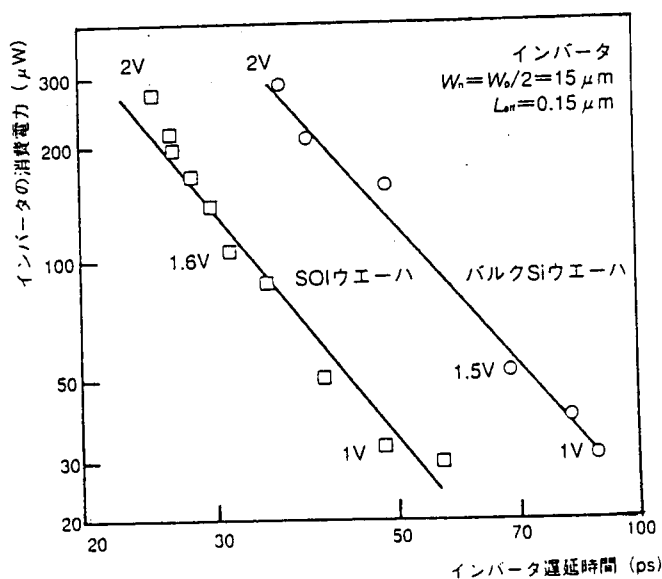


図 4.3.29 インバータの遅延時間に対する消費電力 ¹⁾

(1) 技術の現状

現在、実用性の高い SOI ウエハには SIMOX、Unibond、ELTRAN の名で呼ばれている 3 種類がある。それぞれの製造工程を図 4.3.30、4.3.31、4.3.32 に示す。この中、SIMOX は通常のウエハに高密度の酸素をイオン注入する方法によるもので、外形は基本的に通常ウエハと同じであるが、他の二つは 2 枚のウエハを接合し、切断・研磨する方法による。

現状技術を見るために、各ウエハメーカーが公表しているウエハ仕様等を表 4.3.13 に示す。特徴の一つは、Si 層の厚さとその精度にあり、SIMOX は厚みの薄いもの、50 nm 程度、も可能でありまた厚み精度も高い。一方、Unibond は厚みが 200 nm 程度と厚く、その精度も劣る。逆に絶縁層の厚みは Unibond は厚くでき（絶縁特性が良い）、Si 層の欠陥密度が低い良好な結晶性を持つ。これらは、先に述べた製法に依存している。

以上は一般的な SOI 構造のウエハであるが、この他に表面 Si 層内に部分的に絶縁層を挟んだ構造など、製造法の簡易性と実用性を考慮したウエハなどが研究されている。

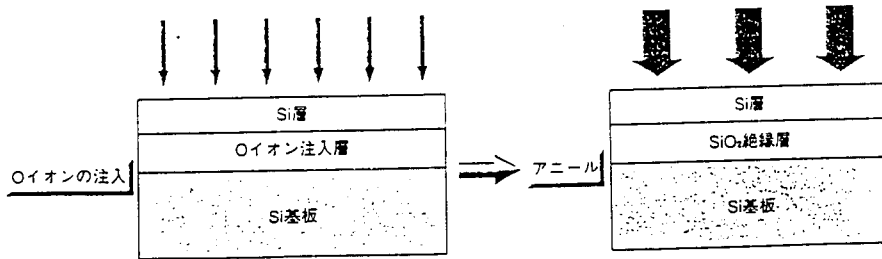


図 4.3.30 SIMOX ウエハの製造方法 ¹⁾

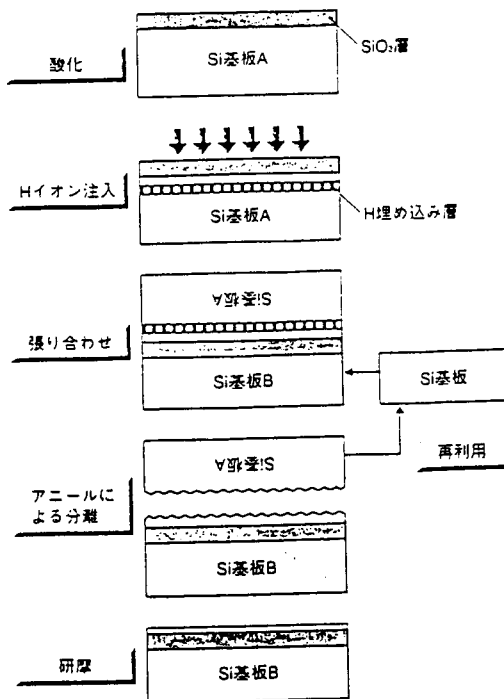


図 4.3.31 Unibond ウエハの製造方法 ¹⁾

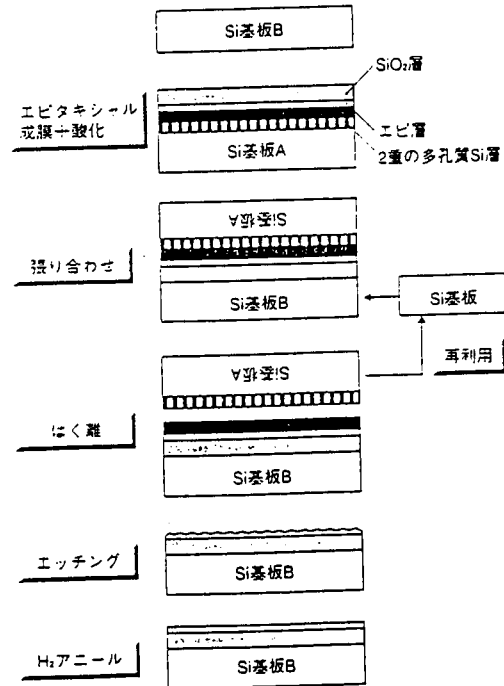


図 4.3.32 ELTRAN ウエハの製造方法 ¹⁾

表 4.3.13 各ウエハメーカーの SOI ウエハ計画 ¹⁾

項目	信越半導体	三菱マテリアルシリコン	コマツ電子金属	
生産する SOI ウエハ	「Unibond」**	SIMOX	SIMOX, SPIMOX	
ウエハ・サイズ (mm)	150, 200, 300	150, 200	150, 200	
サンプル出荷の時期	1999 年 4Q [300mm]**	1995 年 3Q	1997 年 4Q, 1999 年 3Q [SPIMOX]	
量産出荷の時期	2000 年 4Q, 2003 年 4Q [300mm]**	1999 年 2Q	1999 年 4Q	
ウエハの価格**	3~5 倍 [2000 年]	6 倍 [2000 年頃, 200mm]	回答なし	
仕様	Si 層の厚さ (nm)	200	200	170 [部分空乏化], 62 [完全空乏化]
	Si 層の厚さ精度 (%)	±10	±5	±3.5
	絶縁層の厚さ (nm)	400	120	100~130
	絶縁層のピン・ホール密度 (cm ⁻²)	0	0.2 以下	0.5 以下
	絶縁層の降伏電圧	8MV/cm	60V**	50V**
	Si 層の格子欠陥密度 (cm ⁻²)	10	10 ¹ 以下	回答なし

東芝セラミック	新日本製鉄	キヤノン	米アイビス・テクノロジー	米 IMAT	仏 SOITECH
SIMOX	SIMOX	「ELTRAN」	SIMOX	SIMOX	「Unibond」**
200	150, 200	150, 200, 300	100, 125, 150, 200	200	150, 200, 300
2000 年	1995 年, 1996 年 [200mm]	1995 年 4Q	1994 年	1999 年 1Q	1995 年 3Q
未定	需要による	1997 年 3Q	1997 年	1999 年 3Q	1996 年 1Q
3~4 倍	数倍以内	受注内容、規模による	回答なし	3 倍	3~5 倍 [2000 年]
200	45~175	25~3000	195	50	200
±5	±2	±5% 以下	7.5	±5%	±10
100	100~200	50~3000	50, 100, 200, 375	50, 100	400
0.5~2	0.2~2	0	1 以下	0.5 以下	0
50V**	50V 以上**	10MV/cm	回答なし	25 以上**	8MV/cm
10 ¹ ~10 ²	回答なし	10 ¹ 以下	10 ¹	10 ¹ 以下	10

(2) 加工における課題

ウエハの表面加工については、基本的に通常のバルク Si ウエハと同じであり、表 1 に示したトレンドにより、主にリソグラフィ技術からの要請による LTV (Local Thickness Variation) 値の精度向上が必要となる。この値は、1つのチップ内での裏面基準の表面凹凸 (P-V) 値であり、ウエハ全面で満足することが要求される。0.1~0.2 μm が今後の課題となる。

一方表面のマイクロラフネス (表面粗さ) については、これまでは、測定法も含めて明確な仕様がなく、実際はウエハメーカー、デバイスメーカー個々の間で、問題のない品質レベルで供給が行われてきた。今年 (1998 年)、SEMI により始めてマイクロラフネスに関するアンケート調査が、米国、ヨーロッパ、日本において実施され、その結果が発表された。結果の特徴的なことを以下に述べる。

- ① マイクロラフネスに対するイメージについての質問に対し、AFM、STM による測定レベルが最も高く、次いで光干渉測定レベル (Zygo、Wyko など) であった。
- ② マイクロラフネスの表面での面内波長 (周期、wavelength range) の質問に対し、10 nm ~ 1 μm とする回答がピークであった。
- ③ マイクロラフネスが問題となるデバイスの特性は何かの質問に対し、GOI (Gate Oxide Integrity、ゲート酸化膜の品質完全性) など酸化膜品質に関するものがほとんどであった。

今後、これらの結果を基に SEMI において、マイクロラフネスに関する規格化の検討が

進められるものと思われる。

なお、GOI については、その影響因子として、表面の結晶欠陥、表面の不純物汚染、表面粗さが挙げられており、今後ゲート酸化膜の厚みが ~ 5 nm 程度に薄くなった場合、表面粗さの影響がより大きくなることが指摘されている。

さらに、SOI ウエハ特有の加工品質として、表面 Si 層の厚みと厚み公差、および埋め込み酸化層 (SiO_2) の厚みと厚み公差がある。これらについては、JEIDA (社団法人 日本電子工業振興協会) 規格として標準仕様が定められている。これらを基に SOI ウエハの要求条件を表 4.3.14 に整理して示す。

表 4.3.14 SOI ウエハ加工の要求条件 (低消費電力型 CMOS 用) ¹³⁾

項目 (単位)	要求値
ウエハ径 (mm)	150、200、(300)
LTV (20 \sim 30mm \square) (μ m)	0.1 \sim 0.2
Si 層厚み (nm)	50 \sim 300
Si 層厚み公差 (%)	± 5
埋め込み SiO_2 層厚み (nm)	50 \sim 1000
埋め込み SiO_2 層厚み公差 (%)	± 5

(3) 加工品質の現状

表 4.3.15 に示した各社のウエハ仕様が加工品質の現状レベルを表しているが、一方で米国の半導体共同開発プロジェクトである SEMATECH において、各社の SOI ウエハを評価した結果が 1998 年 4 月に発表された。表 4.3.15 にその結果を示す。

表 4.3.15 SEMATECH による各ウエハの評価結果

項目	測定値
Si 層表面粗さ	0.07 \sim 0.45 Ra (1 x 1 μ m, AFM) 0.08 \sim 0.7 Ra (20 x 20 μ m, AFM)
Si 層厚み精度	1.5 \sim 13.5 nm
Si/絶縁層境界面粗さ	0.1 \sim 2.2 Ra (1 x 1 μ m, AFM) 0.1 \sim 3.5 Ra (20 x 20 μ m, AFM)

SEMATECH は総合評価として、品質的には実用レベルにあるとし、今後のウエハの課題は量産化とコストの低減にあるとしている。また近い将来に 300 mm ウエハが必要になることを指摘している。

また、研究論文より、Unibond 技術において、切断後の数 10 nm の仕上げ研磨により、通常のバルク Si ウエハ表面と同等の表面粗さ 0.15 nm rms が得られたこと、Si/絶縁膜との境界面の面粗さは 0.14 nm rms が得られたことが報告されている。

接合ウエハの Si 層の加工において、表面 Si 層の厚み分布のオンライン計測と PACE (Plasma Assisted Chemical Etching) 法を組合わせた加工システムの開発により、Si 層厚み 0.1 μ m、面内厚み精度 (面内ばらつき) 4 nm 以下が得られている。

同じく接合型で若干プロセスの異なる BESOI (Bonded and Etch-back SOI) において、得られた 2.5nm rms の表面粗さ面に対し、CMP 技術を適用した約 25 nm 深さの修復加工

を行うことにより、TTV 値を損なうことなしに、0.1nm rms 以下の面粗さに改善されることが報告されている。

(4)加工技術開発の具体例

例1. Smart Cut による Unibond SOI ウエハ (SOITEC 社) ¹¹⁾

(a) 開発目標

Unibond ウエハの製造技術の開発

(b) 開発技術のポイント

開発した加工工程を図 4.3.33 に示し、工程の内容を以下に記す。

- ① シード基板の熱酸化；基板 A の熱酸化、酸化層は埋め込み酸化膜に用いられる。
- ② 水素注入；基板 A への水素イオン注入、注入量は 2×10^{17} atoms/cm² 以上。最終的な表面 Si 層の厚みを注入エネルギーにより制御した (図 4.3.34)。
- ③ 貼り合わせ；基板 A と基板 B を貼り合わせる、接合面は親水性表面が利用される。よって基板 B の表面は自然酸化膜付着面を使用。両面は RCA (改良) 洗浄を行い、OH 終端の清浄面とした。
- ④ 第一熱処理 (剥離工程)；400~600℃ の熱処理。熱処理中にイオン注入された基板中の空乏部間の相互作用により基板に平行にクラックが走り剥離される。破断面の面粗さは ~12 nm rms (AFM 計測) であった。
- ⑤ 第二熱処理；、1100℃、2 時間熱処理。貼り合わせ面を強固に接合させるために実施した。
- ⑥ 研磨；タッチポリッシュ、除去深さ約数 10 nm による表面仕上げ研磨。

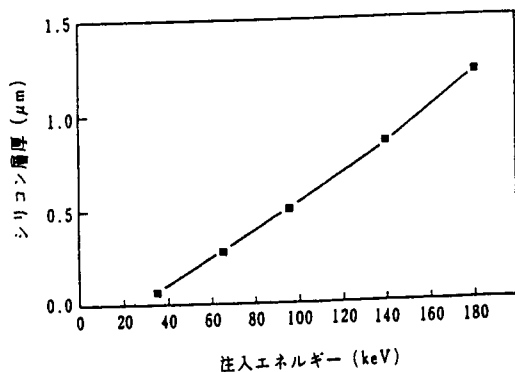


図 3.4.34 注入エネルギーと Si 層厚さ

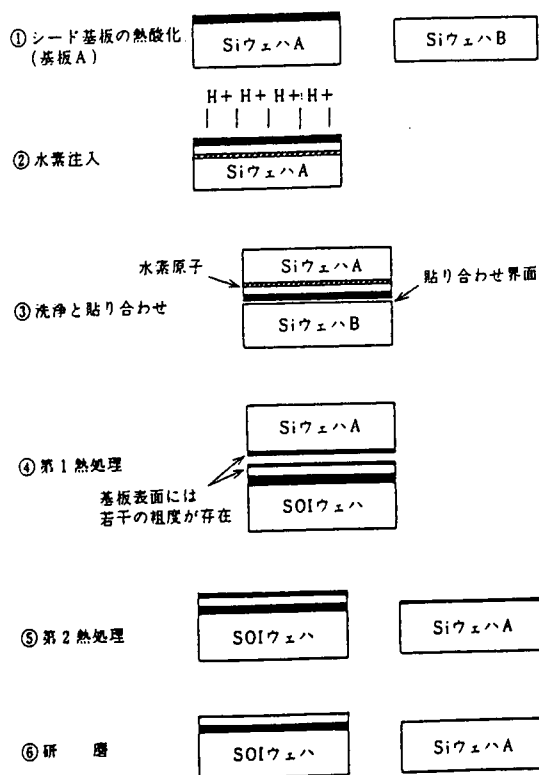


図 4.3.33 Smart Cut プロセス

(c) 加工結果

- ① 表面 Si 層の厚み制御範囲；数 nm～1.5 μm
- ② 厚み精度；酸化膜 6 nm、Si 層 100 nm
- ③ 表面粗さ；0.15 nm rms (1 x 1 μm 視野、AFM)
- ④ 酸化膜/Si 界面粗さ；0.14 nm rms (1 x 1 μm 視野、AFM)

例 2. SOI ウエハの最終ポリッシュ仕上げ (SiBond L.L.C.)⁵⁾

(a) 開発目標

GOI (Gate Oxide Integrity、ゲート酸化膜の品質完全性)、はウエハ表面粗さと表面の不純物汚染に強く関連することが知られている。最近のゲート酸化膜厚みは 10～5 nm と薄くなる傾向にあり、よって数ミクロン以下の周期レベル (AFM 等の測定において) で膜厚に影響しない平坦さが要求される。通常のパルク Si ウエハの表面粗さのトップレベルは Ra 0.1nm 以下が実現しているのに対し、SOI ウエハ (Si 層厚み 50～500 nm の貼り合わせ材、及び SIMOX) は 1～2 nm であり問題である。本開発では、BESOI (Bonded and Etch-back SOI) ウエハを用いて CMP 技術の適用により、表面の修復加工を検討した。

(b) 開発技術のポイント

- ① 修復前の表面粗さは Ra 2.5 nm レベルであり、P-V 値は 5～7 nm である。表面粗さ修復のためには p-V 値の 3～5 倍の 20～30 nm の除去加工が必要となる。

この実現のため、通常のパルク Si ウエハ加工とは異なる条件、化学的作用の異なる新しいスラリー、パッド、ハンドリング (CMP 加工条件) を開発し適用した。

(c) 加工結果

以下に記す加工特性が得られた。

- ① 研磨後の表面粗さ；0.1 nm Ra 以下
- ② TTV の劣化量；約 5 nm
- ③ 研磨量；20～35 nm

例 3. PACE 技術による接合型 SOI 加工 (信越半導体)^{2,3,4)}

(a) 開発目標

接合型 SOI ウエハ (bonded SOI) において、薄い表面シリコン層の要求に答えるべく、Si 層厚み 0.1 μm 加工を PACE 法 (Plasma Assisted Chemical Etching) により実現することを目標とした。

(b) 開発技術のポイント

本開発で実施した PACE 法の基本加工工程を図 4.3.35 に示す。

- ① PACE 条件；電極面積 7～50mm、エッチングガス SF₆ によりエッチング速度は 10～50 μm/min が得られた。
- ② 表面 Si 層の厚みは、ウエハ面内の 64 x 64 点についてオンライン計測し、2～5mm の位置分解能の厚みマップを作製した。
- ③ 厚み計測とエッチングを繰り返すことにより、所定の形状まで追い込んだ。この際、

電極面積は初期 50mm から仕上げ 7mm と変更した。

④ PACE 加工によるダメージ層の除去を目的として、約 10 nm の最終仕上げ研磨（タッチポリッシュ）を実施した。

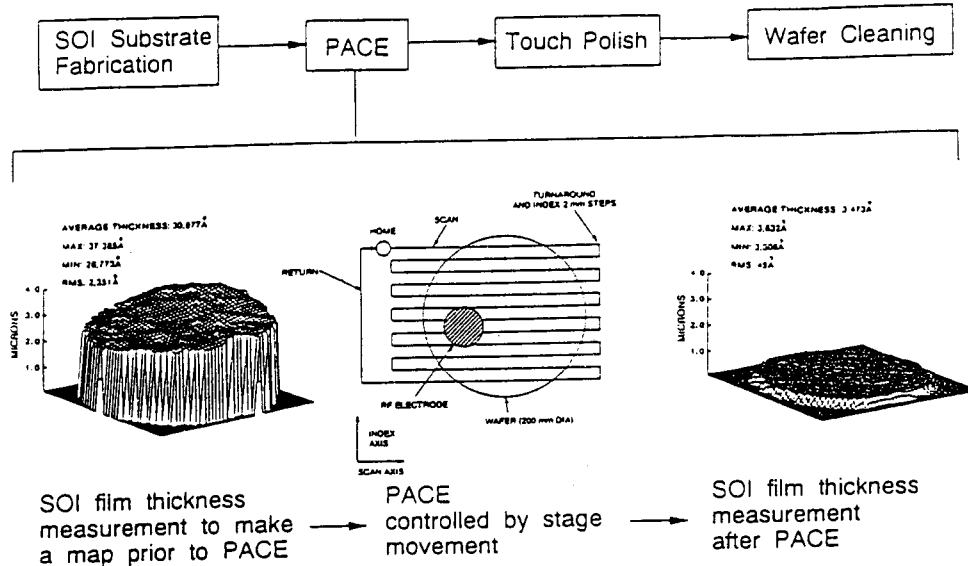


図 4.3.35 PACE 法の基本加工工程

(c) 加工結果

- ① 開発目標の表面 Si 層厚み $0.1 \mu\text{m}$ を達成した。
- ② 得られたウエハのロット単位の厚み均一性評価結果を図 4.3.36 に示す。4 nm rms の厚み均一性が得られた。

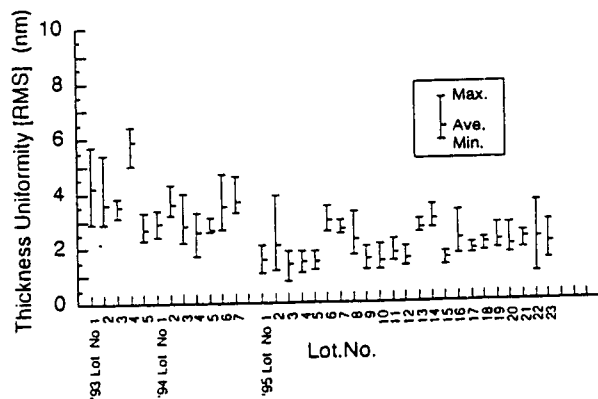


図 4.3.36 Si 層の厚み精度の改善経緯

この他に、生産段階の開発ではないが、研究段階の報告が多数行われている。これらの多くは、貼り合わせ、エッチング加工を主体とするものであり、絶縁膜 (SiO_2 , Si_3N_4 など) または B の高濃度層などをエッチングストッパーとして用いるもので、Si との大きなエッチング速度差 (数 10 倍) を利用した加工である。LSI 素子工程を考慮して、部分的に絶縁層を配置したものもある。また、この加工法で使われる大きなエッチング速度差を与えるエッチング液の開発 (pH 調整など) が成されている。

<参考資料>

- 1) NIKKEI Microdevices. 1998.11 月号、 p.70-75.
- 2) Abe T, ULSI Sci.Technol. 1997., p.123-133, 1997.
- 3) Mitani K.,Nakano K.,Abe T.,IEICE Trans. Electron. Vol.E-80-C, No.3, p.370-377, 1997.
- 4) Mitani K.,Nakano K.,Abe T., Silicon on Insulator Technology Devices 7.,p.87-96, 1996.
- 5) G.Pfeiffer, S.Fetherroff, and S.S.Iyer, Proc.IEEE Int.SOI Conf. Vol.1995, p.172-173, 1995.
- 6) B.H.Lee, C.J.Kang, J.H.Lee, S.I.Yu, K.W.Lee, K.C.Park, and T.e.Shin, Proc. IEEE Int.SOI Conf. Vol.1995, p.60-61, 1995.
- 7) 松井正樹、山下和也、藤野誠二、服部 正、砥粒加工学会学術講演会講演論文集、 Vol.1995,p.313-314, 1995.
- 8) Unno H.,Imai K.,Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol.35, No.2B, p.969-972,1996.
- 9) Sugimoto S., Horie H.,Arimoto Y.,Ito T., Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol.34, No1, p.30-35, 1995.
- 10) A.Bindal,N.Rovedo, J.Restivo,C.Galli,and S.Ogura, Thin Solid Films Vol.232, No.1, p.105-109, 1993.
- 11) オーバートン・ハーブ、兵頭富雄、電子材料 1997 年 8 月、 p.83-87, 1997.
- 12) 阿部孝夫、中野正剛、阿賀浩司、三谷 清、応用物理、Vol.66, No.11, p.1220-1224, 1997
- 13) JEIDA 規格、 SOI ウェーハ標準仕様、(JEIDA-50-1997)、日本電子工業振興協会

4.3.5 アモルファスシリコン堆積技術

現在、地球環境問題やエネルギー問題解決の有力な手段として、太陽電池が取り上げられ、性能向上とコスト低減が開発対象となっていることは周知の通りである。中でも、アモルファスシリコン系 (a-Si:H 系) 太陽電池は、製造工程が簡易、製造エネルギーが少ない (低温プロセス)、使用材料が少ない (厚み 1 μm 以下)、大面積化が容易、基板材料の選択が自由、などコスト面、実用面で優れた特徴を有する。ただし、現在住宅用太陽光発電システムとして市販されている太陽電池モジュールの発電効率は、5.4~6.4% 程度であり、シリコン多結晶の 11~13%、単結晶の 12~14% (1997 年度データ) に比べて著しく劣っていることもあり、使用量は両者に比べて低い状況にある。前記の優位性を活かし、より利用率を拡大するには、特徴を生かした新しい応用を開発することも有効ではあるが、基本的には性能向上、コスト低減のための技術開発が重要である。

(1) 技術の現状

(a) 光電変換効率

a-Si:H 系太陽電池の基本構造は図 4.3.37 に示す半導体 p-i-n 接合構造であり、外部光を十分に接合層に取り入れるために、透明電極、反射防止膜等が用いられる。さらに外部光の波長分布を考慮して、より有効に光電変換を行うために、p-i-n 接合を 2 段に重ね合わせたタンデム型構造も広く開発されている。この場合、片方の接合にはバンドギャップを変えるために裏面側に a-SiGe 層、光入射面側に a-SiC 層などが部分的に用いられている。また a-Si:H 系太陽電池には、光劣化現象と称する光電変換効率の初期劣化現象があり、この現象の抑制も今後の開発課題であるが、光劣化後の特性の落ち着いた実用的な変換効率を安定化変換効率と呼んでいる。これまでに開発された代表的な素子の変換効率のレベルを表 4.3.16 に示す。ここでセル面積が 1 cm² 程度のもは研究段階のものである。即ち、実用レベルの開発において、ようやく 10% に届く段階にある。前述したように現在の実用モジュールの変換効率は約 6% であり、早急に実用モジュールにおいて、10% を超えることが a-Si:H 系太陽電池の効率面から見た当面の課題である。

これに向けて、アモルファス材料の改良、このためのプロセス技術、素子設計技術、同シミュレーション解析など多方面の研究開発が実施されているが、例えば、シミュレーション解析によって、シングル接合素子構造において変換効率 13.1%、2 段タンデム構造において 20.8%、最終的な理論効率として 24% という値が提示されており、アモルファス太陽電池の将来的な目標となっている。

表 4.3.16 各種アモルファス太陽電池の安定化変換効率 (開発レベル) ¹⁾

構造	効率 (%)	セル面積 (cm ²)
a-Si シングル	9.0	1
a-Si/a-Si タンデム	8.9	1,200
a-Si/a-SiGe タンデム	10.6	1
同上	9.5	1,200
a-SiC/a-Si/a-Si トリプル	10.2	900

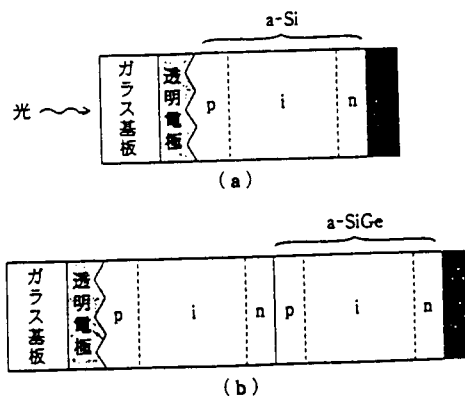


図 4.3.37 a-Si 系太陽電池の基本構造

(b) アモルファス膜構造

a-Si:H 構造はシリコンの網目構造であり、単結晶とは全く異なる構造における多様性がある。このため膜形成の再現性、膜構造の評価にも難しさがあり、最終的な膜構造制御を一段と難しくしている。初期において問題とされた膜中のダングリングボンドは、水素による終端化（補償）により解決された。このためアモルファスシリコンは a-Si:H と記述され、水素の含有率 (C_H) が膜品質制御の重要な因子になっている。構造緩和が促進される条件下で成膜されることによって C_H は減少する。 C_H が低いほど膜は緻密となり、光学的バンドギャップ (E_g) は小さくなり、また重要な特性であるキャリア移動度が大きくなることが知られている。このことは、一見、 C_H 濃度が低い程良質のように見えるが、一方で C_H には最適値があり、例えば 8%程度が望ましいとする実験結果も報告されている。

また、前述の光劣化現象はこれまで、網目構造の局部構造に起因するとする内因説と不純物等に因るとする外因説があり、一部には確かなデータも得られているが、まだ結論は出ていない。この理解も含めて、膜構造の安定化に関し研究が継続されている。

一方、各種条件で形成された膜の電気的・光学的特性について、成膜条件をある範囲に限定（100% SiH_4 原料、不純物濃度範囲など）した時に、特性が膜の基板温度と成膜速度の二つにより整理されることが示された。この実験結果より、a-Si:H 形成時の表面反応が、熱活性化型の表面反応速度と、反応に許される時間との競合で律速されているものと推定された。この結果は、膜形成条件が限定されるものの、膜の安定構造の実現には、ゆるやかな成膜速度が必要であることを意味している。

以上のように、太陽電池にとって良質な膜の形成については、膜形成過程・膜構造など基礎的研究を含む開発が必要な段階にある。

(c) 成膜速度

太陽電池効率にとって、特に接合層中の i 層（光活性層、高純度層）の特性が重要であり、高い変換効率を得るために 1 Å/s 程度の極めて遅い条件で i 層の形成が行われてきた。しかし、太陽電池のコスト削減にとって、a-Si:H 膜の成膜速度の増大は重要な技術となる。このため高速成膜技術が種々検討されてきた。これまでに検討された結果を表 4.3.17 に示す。

表 4.3.17 高速成膜技術の検討状況

成膜方法	主な条件	得られた速度	変換効率等
プラズマ CVD 法	原料 ; Si_2H_6 周波数 ; 110MHz	~18Å/s	1cm ² 試料にて変換効率 9.5%以上を確認
DC マグネトロンスパッタ法	原料 ; SiH_4 基板温度 ; 260°C	16~18Å/s	電気的・光学的特性評価により確認
プラズマ CVD 法	原料 ; Si_2H_6 周波数 ; 13.65MHz	~15Å/s	1cm ² 試料にて変換効率 10.4%実現

以上の様に、高速成膜技術のポイントは、原料としてプラズマ反応性の高いジシラン (Si_2H_6) の使用、He ガス等による原料の希釈、VHF 帯グロー放電の適用、である。

高速成膜技術については、膜品質の確認まで進展した。今後はこれらの基礎技術を基に、実用技術・量産技術への開発が課題となる。

(2) 技術開発の具体例

例 1. アモルファスシリコンの物性と形成パラメータの相関 (三洋電機)¹³⁾

(a) 開発目標

a-Si:H 大要電池の性能は、研究室レベルではすでに光劣化後の安定効率において、10.6% まで向上している。a-Si:H 膜はシラン (SiH₄) を原料とするプラズマ CVD 法により容易に形成でき、最も一般的な方法になっている。しかしながら、アモルファスは結晶とは異なり膜構造が多様であるため、応用上重要な高品質な膜、即ち未結合手などの欠陥の少ない膜、の形成条件についての理解が不明確であった。本開発では、膜形成の条件をある範囲内に制御することにより、膜品質と成膜条件の間の相関を明らかにすることを目標とした。

(b) 開発技術のポイント

① 膜の形成条件を以下の範囲に制御した。

- ・ 原料ガスに 100% SiH₄ を使用
- ・ a-Si 中の不純物を、酸素 < 約 10¹⁹ / cm³、窒素 < 約 10¹⁷ / cm³ 以下に低減
- ・ 異常放電の防止、プラズマ中の重合による微粒子発生の抑制
- ・ 過度のイオン衝撃の抑制

② 上記の範囲において、成膜パラメータ、即ち基板温度、ガス圧力、SiH₄ 濃度、RF パワーを種々変化させた膜を作製し、主要な膜品質 (特性) を整理すると、結果として成膜速度と基板温度の二つの条件により整理されることを見出した (図 4.3.38、4.3.39)。

図 4.3.38 の Optical Gap (E_{opt}) は、光学ギャップの測定結果である。図 4.3.39 の SiH₂ / SiH は、SiH₂ 結合と SiH 結合の濃度比に相当し、小さいほど良質であることを示す。

③ a-Si:H の E_{opt} を成膜速度と基板温度の関係で示すと、図 4.3.40 に示す相関が得られた。このことは、a-Si:H が成長する表面において、熱活性化型の表面反応速度と表面反応に与えられる時間 (成膜速度の逆数に比例) との競合でその物性が決定されていることを予想させる。ここで、活性化エネルギーは 0.2~0.3 eV と求められた。

④ 太陽電池への用途を考えると、同じ E_{opt} 特性において、より光吸収係数が大きく、またキャリア移動度の大きいものが望ましい。このためには、今回の条件範囲以外から探索する必要がある。実験として、SiH₄ を H₂ または He ガスにて希釈することにより、より望ましい特性が得られることを見出された。

(c) 結果・結論

① a-Si:H の成膜において、形成条件をある範囲に限定 (制御) した時に、膜特性は成膜温度と成膜速度によって主に決定される。

② 太陽電池用膜の品質向上には、前記を念頭において、条件を適正化していくことが重要である。

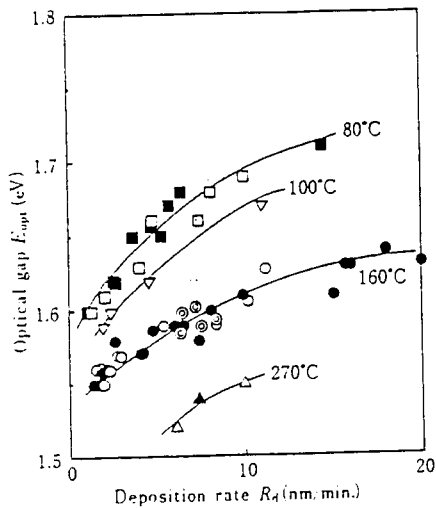


図 4.3.38 E_{opt} と成膜速度の関係

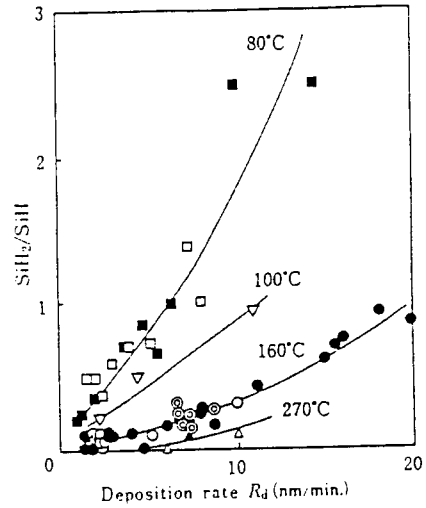


図 4.3.39 SiH_2/SiH と成膜速度の関係

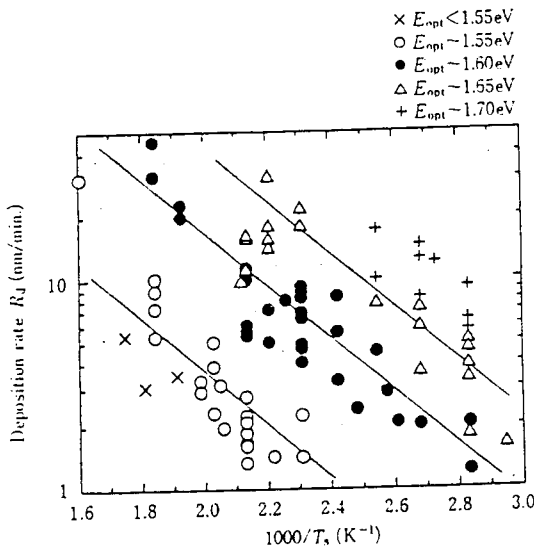


図 4.3.40 E_{opt} の成膜速度と基板温度に対するマッピング

例 2. アモルファスシリコンのケミカルアニーリング技術 (東京工業大学)¹⁶⁾

(a) 開発目標

a-Si:H 膜の構造安定化について検討した。a-Si:H 太陽電池には光劣化現象 (光の照射により発電効率が低下し、その後ある安定な値に落ち着く現象) が知られているが、シリコンの網目構造の構造緩和にあるのか (内因性)、不純物など外的原因 (外因性) によるのか不明確である (部分的には理解されているが、劣化量全体については不明)。この原因解明も含めて、原子状水素により膜表面処理を行う「化学アニーリング」を行い膜特性の変化について調べた。

(b) 開発技術のポイント

① 化学アニーリング法として、10Å以下の薄い a-Si:H 層を形成した後、原子状水素処理 (2.45GHz のマイクロ波水素プラズマで作製した $10^{14} \sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^2 \text{ s}$ 程度の原子状水素流による)、を繰り返す方法を採用した。膜特性の変化について、含有水素濃度 (C_H)、

光伝導度の光劣化特性の測定を行った。

② 化学アニール後の C_H のアニール時間依存性を図 4.3.41 に示す。図中の温度は成膜時基板温度およびアニール温度（両者は連続処理であり同一温度）を示している。 C_H はアニール時間とともに明らかに減少し、基板温度によって決まるある飽和値に向かっており、Stretched Exponential 関数で表される変化を示す。その解析から、水素離脱を伴う表面構造形成反応過程の活性化エネルギーが $0.26 \sim 0.3 \text{ eV}$ と求められた。このことは、表面への原子状水素の供給により、表面架橋反応が著しく促進されること、またその過程は多原子の関与するランダム系での特異なダイナミクスによると理解される。このような C_H の減少は、シリコン網目構造の緻密化を意味し、バンドギャップ (E_g) の縮小、正孔の輸送特性の向上となることが確認された。

③ 一方、光劣化現象に関連する光伝導度の光照射による変化には、成膜・化学アニール時の基板温度による違いが見られた。図 4.3.42 (a) は温度 250°C 以下の低温の場合であり、劣化が著しい。しかし、図 4.3.42 (b) に示す 280°C 以上の高温の場合には劣化が非常に少ない。この結果は、光劣化の原因が平均的な構造指標である C_H 、 E_g 値とは関係しておらず、シリコン網目構造の局所構造に起因していることを示唆している。

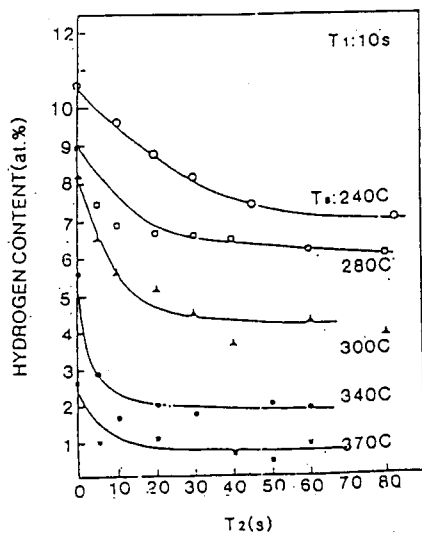


図 4.3.41 「化学アニール」による水素量とアニール時間

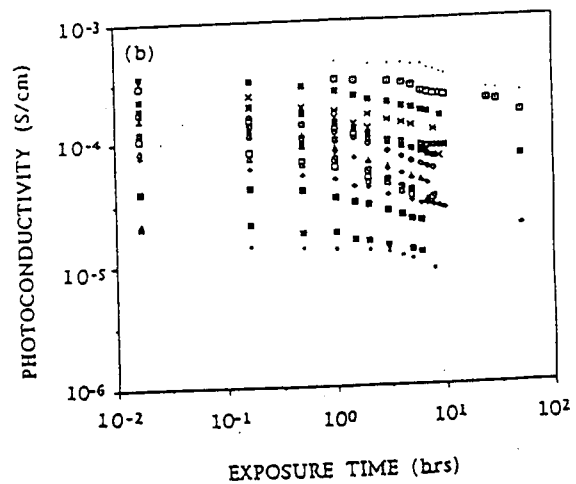
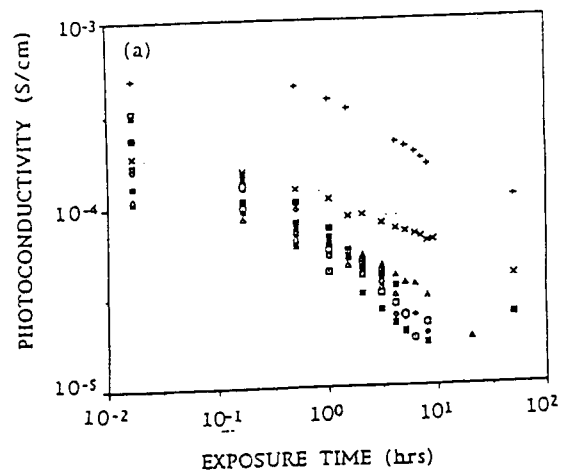


図 4.3.42 「化学アニール」法で作成した a-Si:H 膜の光伝導度の光劣化特性

(c) 結論

- ① a-Si:H 膜の構造安定化について原子状水素雰囲気による化学アニールを検討した。光劣化現象の原因については、依然不明であるが、本実験より、シリコン網目構造の局所構造に起因しているらしいことが示唆された。
- ② 具体的な光劣化防止策として、今回の結果から、高温での化学アニールがその一つの方向を示していることが見出された。

例 3. VHF 放電によるジシラン (Si_2H_6) からの高速度 (2 nm/s) 高効率 p-i-n アモルファス太陽電池の作製 (Glasstech Solar Inc.)⁸⁾

(a) 開発目標

早い成膜速度で高効率の a-Si:H 膜を形成するために、これまでの知見を基に可能性の高い二つの方法を組合わせた成膜法を検討した。一つは高速成膜で良質膜が得られるジシランを原料として使用、もう一つはプラズマ励起周波数の増大 (10–150MHz) である。

(b) 開発技術のポイント

- ① 励起周波数増大の効果は、操業圧力の減少、電子エネルギー分布における高エネルギーテール内電子の増加、電子密度の増大、プラズマポテンシャルの低下である。
- ② その結果として、圧力の減少はガス相反応による微粒子の生成を抑制する。電子エネルギーの効果は反応種の分解を促進し成膜速度を増大させる。さらに、プラズマポテンシャルの減少 (13.56MHz での ~26V から 110MHz での ~5V に減少) は基板表面へのイオン衝撃を減少させる、などの効果が期待される。

(c) 結果

① 励起周波数と成膜速度との関係を図 4.3.43 に示す。白丸はジシランの結果、黒丸はシリランの結果をそれぞれ示す。パワー密度は同一である。周波数とともに成膜速度は増大している。

② ジシランによる高速形成膜を太陽電池の i 層に用い、p 型層にはバンドギャップの広い a-SiC 層を用いた p-i-n 太陽電池を試作したところ、 1cm^2 の面積で発電効率 9.5% (AM1.5) が得られた。この値は現在までの最高値である。

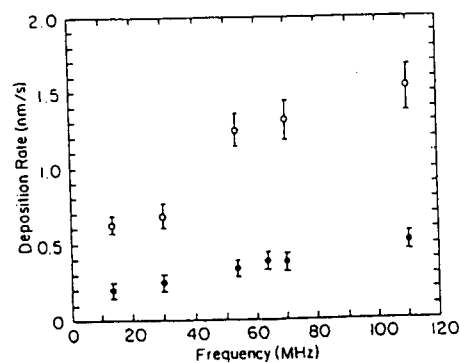


図 4.3.43 励起周波数と成膜速度との関係

例 4. DC マグネトロンスパッタリング法による a-Si:H 膜の高速成膜 (USTHB, Alger, Univ. Pierre et Marie Curie, FRA)⁵⁾

(a) 開発目標

高電子移動度を持つ a-Si:H 膜の高速成膜法は、a-Si:H 膜の応用にとって重要である。

これまで高速成膜技術として、VHF グロー放電法、He により希釈した RF グロー放電法がある。本開発では、DC マグネトロンスパッタ法による高速成膜・高品質膜形成を検討した。

(b) 開発技術のポイント

- ① DC マグネトロンスパッタ法により、基板温度を 260℃に固定し、含有水素濃度 (C_H) を水素ガス流量を変えることにより制御した。得られたサンプルの成膜速度は、全て 16~18A/s の範囲であり、 C_H は 6%~18%で変化できた。
- ② 上記のサンプルを各種電氣的、光学的測定を行い整理した結果、 C_H 値が 8%のところに特性の最適値があることが判明した。
- ③ C_H 濃度 8%が特性の最適組成であるという今回の結果は、以前の高速成膜法の結果とは異なっており、このため、同論文で得られた膜の特性と比較したところ、同等であることが確認された。特性の比較を表 4.3.18 に示す。

(c) 結果

- ① DC マグネトロンスパッタ法により、aSi:H 膜を形成し、各種方法により、膜品質を調べた結果、 C_H 値が 8%のところに最適値があることが判明した。
- ② これらの組成範囲の膜は~18A/s の高速成膜が可能であった。

表 4.3.18 3つ高速成膜法の特性比較

- 1. DC マグネトロンスパッタ法 (本開発)
- 2. He 希釈 RF グロー放電法
- 3. VHF グロー放電法

Method	1	2	3
Deposition rate (Å/s)	17	8 - 15	20
Deposition temperature °C	260	250	280
Electron mobility $cm^2V^{-1}s^{-1}$	0.7	0.3	
DOS by TOF $0.4-0.6 eV$ $cm^{-3} eV^{-1}$	10^{16}	10^{16}	
DOS by PDS cm^{-3}	10^{16}	10^{16}	10^{16}
Lp μm	0.11	0.1-0.3	

<参考資料>

- 1) 邑田健治、津田信哉、応用物理、Vol.67,No.10, p.1192-1196, 1998.
- 2) 谷口 浩、福岡祐介、三宮 仁、早川尚志、梅本哲正、野元克彦、シャープ技報、No.70,p.75-76, 1998.

- 3) P.Torres,H.Keppner,J.Meier,U.Kroll,N.Beck,andA.Shah,Phys.Stat.Sol.(a)Vol.163.
p.R9-R10, 1997.
- 4) P.N.Dixit,O.S.Panwar,B.S.Satyanaarayan,R.Bhattacharyya, Solar Energy Materials
and Solar Cells 37,p.143-157, 1995.
- 5) N.Beldi,A.Rahal,D.Hamouli,M.M.Aoucher,T.OhammedBrahim,PhotovoltaicSol.Ener.
Conf.,Vol.11,p.533-536,1993.
- 6)E.Iwaniczko,B.P.Nelson,E.C.Molenbroek,R.Schropp,R.S.Candall,A.H.Mahan, AIP
Conf.Proc.,No.306,p.458-459,1994.
- 7) 福田信弘、宮地憲司、化学工学テクニカルレポート、No.24,p.115-120, 1992.
- 8) H.Chatham,P.Bhat,A.Benson and C.Matovich, J. Non-Cryst.Solid, Vol.115, No.1/3,
p.201-203, 1989.
- 9) 西脇秀則、井家健仁、電気設備学会誌、Vol.18, no.5, p.326-329, 1998.
- 10) M.Tzolov,F.Finger,R.Carius,and P.Hapke, J.Appl.Phys. Vol.81, No.11,p.7376-7385,
1997.
- 11) 川崎雅司、岩谷直治記念財団研究報告書、Vol.20, p.57-60, 1997.
- 12) A.Gallagher,S.Barzen,M.Childs,and A.Laracuenta, US DOE Rep., 1997.
- 13) 菱川義博、応用物理、Vol.64, No.10, p.1028-1031, 1995.
- 14) 吉田 隆、市川幸美、電気学会プラズマ研究会資料、Vol.EP-94, No.64-69, p.39-48,
1994.
- 15) 森 勇蔵、芳川熊安、安武 潔、垣内弘章、森 三佳、堂本洋一、樽井久樹、木山精
一、津田信哉、精密工学会 1998 年度関西地方定期学術講演会講演論文集、B27,p.121-
122, 1998.
- 16) 清水 勇、化学工学テクニカルレポート、No.27, p.155-161, 1994

4.4 特許マップ

技術資料による動向調査と並行して、関連する特許による調査を行った。超精密加工、薄膜製造に関係する特許の出願件数は膨大であるため、ここでは、技術調査と同様に応用分野を特定することにより、関連の深い特許に絞った調査を実施した。結果的にここ10年間の公開特許から約300件が抽出された。今回は特許抄録のみにより実施したため、技術の内容に深く踏み込んだ調査までには到っていない。9つの技術または応用分野に分類し、各分類毎の出願件数・登録年度の推移を見た後に、各特許それぞれに対し、技術内容、適用分野、主な対象材料に関するコメントを付与した一覧表にまとめた。

4.4.1 調査方法

対象特許の検索は、Japio の PATOLIS を用いて、各加工技術の内容に応じた国際特許分類とフリーキーワードの組み合わせ式でおこなった。なお、データの範囲は、1988年1月1日以降の公開特許とした。検索式の詳細を、下表に示す。

技術項目	検索式	ヒット件数
X線ミラー、ジャイロ用ミラー、レンズ、 液晶用ガラス基板、 ステッパー用ステージ	IC=(B24B35/00+B24B37/00+B24B39/00+C23F1/00+C23F3/00+C25F3/00+C23F4/00)*FK=((鏡+鏡面?+マイクロ+超マイクロ+ナノ?+精密+微細+超微細+高精度+高精密+超平滑?+超精密)*(ミラ?+液晶?*基板?+レンズ?+ステージ))	100
SOI ウエハ表面加工	IC=H01L21/302*FK=(SOI*プラズマ)	18
SPM 用探針の先端加工	IC=G01N37/00*FK=(探針?*加工)	37
SPM を用いた原子オーダー加工	IC=G01N37/00*FK=((原子?+ナノ?)*加工)	32
大気圧 CVD による成膜技術	IC=C23C16/00*FK=(プラズマ*大気圧?)	85
超純水の利用技術	IC=(C25F?+C23F?+H01L21/306)*FK=超純水	35
総ヒット件数	—————	288(*)

(*)重複があるため、単純加算にならない

[特許分類(IC)、フリーキーワード(FK)の説明]

IC:国際特許分

B24B35/00 : 工作物表面の超仕上げ

B24B37/00 : ラッピング機械又は装置

B24B39/00 : バニッシング機械又は装置

- C23C16/00 : 化学蒸着法
 C23F? : 機械的方法によらない表面からの金属質材料の除去
 C23F1/00 : 化学的手段による金属質材料のエッチング
 C23F3/00 : 化学的手段による金属のつや出し
 C23F4/00 : 表面から金属材料を除去する特殊な方法 (蒸発、物理的分解など)
 C25F? : 材料の電気分解による除去方法、そのための装置
 C25F3/00 : 電解エッチング又は電解研磨
 G01N37/00 : 他の分類に属さない材料の調査、分析 (走査型電子顕微鏡など)
 H01L21/302: 半導体装置の製造; 表面の物理的性質又は形状の変換
 H01L21/306: 半導体装置の製造; 表面の物理的性質又は形状の変換; 化学的又は電氣的処理
 FK: フリーキーワード
 ?: 前方一致

ヒットした 288 件の特許抄録から、明らかなノイズを除く 277 件を、下記の技術区分に分類して、技術区分別に出願番号順に整理した。(超精密加工の周辺技術に関する特許調査) 一覧表には、更に簡単なコメント及び適用分野の記入を行った。

1. 鏡面加工 (32 件)
2. パターン加工 (40 件)
3. 超精密等 (10 件)
4. SOI ウエハ加工 (19 件)
5. 電顕、探針加工 (23 件)
6. 電顕、原子オーダー加工 (27 件)
7. 成膜技術 (40 件)
8. 超純水の利用技術 (34 件)
9. プラズマ処理技術 (52 件)

4.4.2 調査結果

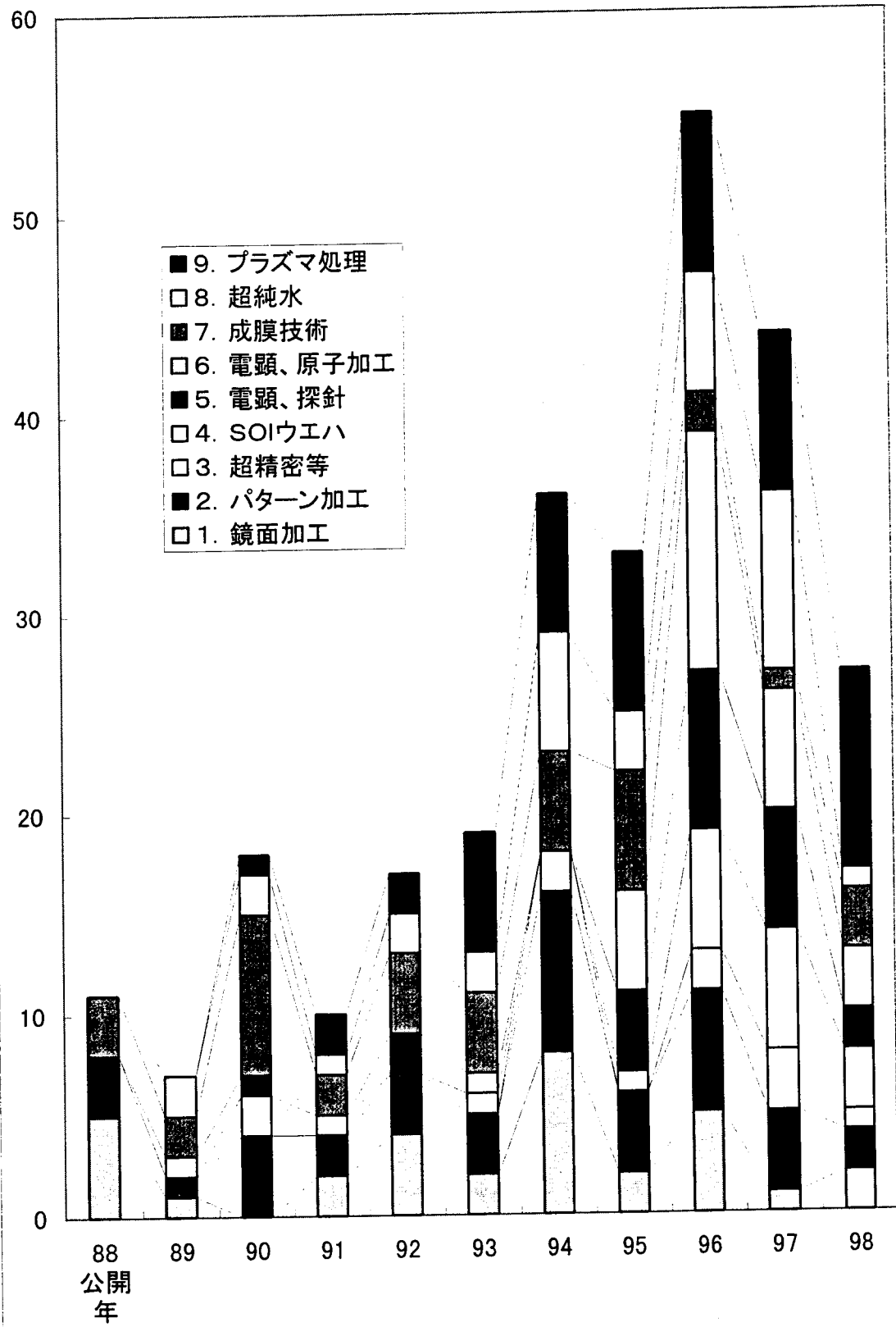
技術区分別の、公開年による推移を整理すると、次表の通りである。

技術区分別公開の推移表

公開年	'88	'89	'90	'91	'92	'93	'94	'95	'96	'97	'98	計
1. 鏡面加工	5	1	0	2	4	2	8	2	5	1	2	32
2. パターン加工	3	1	4	2	3	3	8	4	6	4	2	40
3. 超精密加工 等	0	0	2	0	0	0	2	0	2	3	1	10
4. SOI ウエハ加工	0	1	0	1	0	1	0	1	6	6	3	19
5. 電顕、探針加工	0	0	1	0	2	0	0	4	8	6	2	23
6. 電顕、原子オーダー	0	0	0	0	0	1	0	5	12	6	3	27

7.成膜技術	3	2	8	2	4	4	5	6	2	1	3	40
8.超純水利用技術	0	2	2	1	2	2	6	3	6	9	1	34
9.プラズマ処理技術	0	0	1	2	2	6	7	8	8	8	10	52
合計	11	7	18	10	17	19	36	33	55	44	27	277

技術区分別公開推移



超精密加工の周辺技術に関する特許調査

No	区分	コメント	適用	出願番号	出願日	優先日	公開番号	公告番号	登録番号	出願人	発明等の名称
1	1	機械研磨	ウエハ	昭61-211198	昭61.9.8		昭63-68360	平04-80790	1799459	電気工業(株)	半導体ウエハの研磨方法
2	1	研磨材	ステツハレンズ	昭61-271493	昭61.11.14		昭63-127868			友友工業(株)	研磨材
3	1	レーザ照射		昭61-275966	昭61.11.19		昭63-134183			松下電器産業(株)	研磨加工方法
4	1	レーザ、プラズマ照射		昭62-73294	昭62.3.26		昭63-238289			高井幹夫、アイエスキ	プラズマとレーザ照射とを同時に用いる加工方法および加工装置
5	1	機械研磨	レンズ金型	昭62-120474	昭62.5.18		昭63-288661			松下電器産業(株)	研磨加工方法
6	1	流体噴射研磨	レーザミラ	昭62-172705	昭62.7.10		平01-16372			ハコソック日立(株)	研磨装置
7	1	流動砥粒磨	レンズ	平01-178584	平1.7.11		平03-43146			日本板硝子(株)	非接触型球面加工方法
8	1	ラッピング	ミラ	平01-308944	平1.11.30		平03-169405			川崎製鉄(株)	カーブミラ用鏡面仕上げステンレス鋼板の製造方法
9	1	機械研磨	レンズ	平02-289961	平2.10.26		平04-164564			日本電気硝子(株)	レンズの加工方法
10	1	電解研磨	金属ミラ	平03-109863	平3.4.16		平04-281000			川崎製鉄(株)	連続式電解研磨方法及び装置
11	1	エッチング	レンズ	平03-146472	平3.4.26		平04-331058			東洋通商機(株)	エッチング処理液及びエッチング方法
12	1	流体圧研磨	液晶、ガラス	平03-204593	平3.7.22		平05-25660			オリオン光学工業(株)	凹レンズ加工方法及び装置
13	1	エッチング	液晶、ガラス	平03-208380	平3.8.21		平05-104434		2545167	キヤノン(株)	エッチング装置
14	1	エッチング	液晶、ガラス基板	平04-213307	平4.7.16		平06-61182			東北リコー(株)	ラッピング装置
15	1	プラズマエッチング	ウエハ	平04-221517	平4.8.20		平06-101070			国際電気(株)	ラッピング装置
16	1	ラッピング	光部品、ポリイミド	平04-276828	平4.9.22		平06-63861			三菱電機(株)	磁場制御型反応性イオンエッチング用ポリイミド
17	1	イオンエッチング	ウエハ	平05-8975	平5.1.22		平06-198560			東芝(株)	耐熱ガラス定盤
18	1	研磨装置	レンズ金型	平05-66837	平5.3.25		平06-218666			スビードファム(株)	複合ポリシヤー及びその製造方法
19	1	研磨装置	レンズ	平05-163835	平5.6.10		平06-270042			松下電器産業(株)	光学部材の製造方法
20	1	凹凸研磨	セレン化亜鉛	平06-101324	平6.1.31		平07-52031			セイコーエプソン(株)	セレン化亜鉛用研磨加工液
21	1	凹凸研磨	ウエハ	平06-25864	平6.5.16		平07-307317			シヤパンエナジー(株)	光学的に透明な表面を精密に研磨する方法
22	1	研磨装置	ウエハ	平06-286279	平6.11.21	93.01.29/US	平07-52031			コニング INC	半導体ウエハの研磨装置
23	1	スラリー研磨	ウエハ	平07-42149	平7.3.1		平08-148469			新日本製鉄、ニツテツ電子	プラズマ装置およびこれをを用いたプラズマ処理方法
24	1	研磨装置	大口径ウエハ	平07-42483	平7.2.7		平08-229746			ソニー(株)	鏡面仕上げ法およびその装置
25	1	懸濁液の電解、電気泳動	レンズ	平07-77601	平7.4.3		平08-287355			大輝(株)	精密研磨シート
26	1	研磨シートに調整液	基板、レンズ	平07-117391	平7.5.16		平08-229746			フジミインコーポレーテッド	研磨剤微粉末の製造方法
27	1	湿式粉砕法	レンズ	平08-154986	平8.5.27		平10-175159			山打硝子(株)	研磨装置およびその装置
28	1	研磨軌跡の位相変化	磁気ディスク	平08-338489	平8.12.18		平10-168431			越機械工業	被加工物の研磨方法及び装置
29	1	研磨装置	液晶、ガラス	平09-315093	平9.11.17	96.10.09/US				山打硝子(株)	結晶化ガラスの精密研磨方法
30	1	有機溶媒研磨	ウエハ、鏡、レンズ	昭61-310888	昭61.12.25		昭63-162888			日本電気(株)	薄膜除去方法
31	1	両面研磨	基板	昭62-105336	昭62.4.27		昭63-270483			日本電気(株)	薄膜除去方法
32	1	高分子電解質含有研磨材	ポリイミド	昭62-110254	昭62.5.6		昭63-274784			日本電気(株)	レーザ加工方法
33	2	レーザエッチング	セラミック	昭62-331741	昭62.12.25		平01-172580			日本電気(株)	曲面上への金属バターン製造方法
34	2	ハルスレーザ照射	3次曲面	昭63-159616	昭63.6.28		平02-8380			日電アネルバ(株)	ドライエッチング方法およびその装置
35	2	レーザエッチング	アルミ箔	昭63-213167	昭63.8.26		平02-61066			富士通(株)	バターン形成方法
36	2	フォトエッチング	基板	昭63-284449	昭63.11.9		平02-129916			三菱電機(株)	プラズマ反応装置
37	2	ドライエッチング	ウエハ	平01-22078	平1.1.31		平02-200786			日本板硝子(株)	金属膜の実時間除去方法
38	2	イオンビーム照射	基板	平01-172646	平1.7.4		平03-36783			理化学研究所	エキシマレーザによる銅薄膜の除去加工方法及びその装置
39	2	高周波プラズマ	銅薄膜	平01-314003	平1.12.2		平03-173783			新光電気工業(株)	接合
40	2	電解エッチング	リードフレーム	平02-100901	平2.4.17		平04-388			セイコー電子工業(株)	繰り返しバターンが形成された着状体のエッチング形成方法
41	2	レーザエッチング	ウエハ	平02-238452	平2.9.6		平04-116822			富士通(株)	露光装置の位置合せ方法
42	2	分割エッチング	液晶	平02-314953	平2.11.19		平04-188620		2667930	キヤノン(株)	半導体製造装置
43	2	フォトエッチング	液晶	平03-218071	平3.8.5	平2.8.13	平05-5899			キヤノン(株)	微細加工方法及び装置
44	2	先による表面改質	液晶	平03-232121	平3.9.12		平05-72714			日立製作所(株)	ITO膜バターンの形成方法および液晶表示素子用基板の製造方法
45	2	エッチング	クロム遮光膜	平04-69049	平4.2.18		平05-237883			光昭製作所、茂呂昭、栗田	フォトマスクの製造方法および欠陥修正方法
46	2	エッチング	液晶基板	平04-226208	平4.8.25		平08-71853			佳明	レーザアニール処理装置及びその制御方法
47	2	フォトマスク								大日本印刷(株)	微細バターンの形成方法
48	2	レーザアニール									
49	2	イオンビームエッチング									

超精密加工の周辺技術に関する特許調査

No	区分	コメント	適用	出願番号	出願日	優先日	公開番号	公告番号	登録番号	出願人	発明等の名称
50	2	ECRプラズマ	通用	平04-272046	平 4.10.9		平06-124797		2693899	栄電子工業大場 和夫, 島好範大場 章	ECRプラズマ加工方法
51	2	ドライエッチング	ウエハ	平04-348652	平 4.12.28		平06-204184			川崎製鉄 (株)	銅薄膜のドライエッチング方法
52	2	ドライエッチング	ウエハ	平04-348656	平 4.12.28		平06-204186			川崎製鉄 (株)	銅薄膜のドライエッチング方法
53	2	マイクロエッチング		平04-352311	平 4.12.11	91.12.13/FR	平06-11441			サントル ナショナル テレコム テレコムカンパニー	サンプル上にガス経路によりナノメートルパターンを生成し光学分析する装置
54	2	プラズマエッチング		平05-35906	平 5.2.25		平06-252097			日立製作所 (株)	プラズマエッチング装置
55	2	レーザエッチング	フレライト	平05-92165	平 5.3.25		平06-280053			アイ エス エキセナ (株)	フレライトの微細加工方法および微細加工装置
56	2	ドライエッチング	液晶	平05-103314	平 5.4.28		平06-73569			シャープ (株)	透明電極膜のドライエッチング方法
57	2	イオンビーム加工	液晶	平05-255402	平 5.10.13		平07-111142			日本電子 (株)	葉集イオンビームによる加工方法
58	2	イオンビームエッチング	液晶	平05-308877	平 5.12.9		平07-166378			日立製作所 (株)	ITOのエッチング方法
59	2	電子線エッチング	シリコン	平06-38197	平 6.3.9		平07-243063			東芝 (株)	ドライエッチング装置
60	2	プラズマエッチング		平06-106447	平 6.5.20		平07-321092			日立製作所 (株)	シリコンのエッチング方法
61	2	リン酸液		平06-138557	平 6.6.21		平08-8163			ソニー (株)	パターンの形成方法
62	2	透明導電膜	リソグラフィ用マスク	平06-186100	平 6.8.8		平08-50350			セイコー電子工業 (株)	フォトリソグラフィ用マスクの修正方法
63	2	透明導電膜	リソグラフィ用マスク	平06-186101	平 6.8.8		平08-50349			セイコー電子工業 (株)	フォトリソグラフィ用マスクの製造方法
64	2	エッチング液の分析	基板	平07-23052	平 7.2.10		平08-218186			サイエンステクノロジー	気相エッチング装置及び気相エッチング方法
65	2	プラズマエッチング	ウエハ	平07-29748	平 7.2.17	平 6.9.20	平08-148478			三菱電機 (株)	プラズマエッチング装置およびその方法
66	2	レーザエッチング	磁気ヘッド	平07-131554	平 7.5.30		平08-325756			シャープ (株)	フレライトの加工方法
67	2	プラズマ処理	大口徑基板	平07-270866	平 7.10.19		平09-115882			日立製作所 (株)	プラズマ処理方法およびその装置
68	2	マスター基板の転写	液晶	平07-290981	平 7.11.9		平09-133915			松下電器産業 (株)	微細パターン形成方法及びマスター基板及びそれらを用いて形成されたカラーフィルター
69	2	化学エッチング	液晶	平08-16941	平 8.2.2		平09-208267			日本板硝子 (株)	透明導電膜の電極加工方法
70	2	紫外線エッチング	液晶	平08-139297	平 8.5.31		平09-321019			アドバンスト ティスプレイ	金属薄膜のテーパエッチング方法および紫外線照射装置並びにこれを用いて製造した液晶表示装置
71	2	ドライエッチング	ウエハ	平08-293596	平 8.11.6		平10-144655			ソニー (株)	置及びこれを用いて製造した液晶表示装置
72	2	マスター基板の転写	液晶	平08-310349	平 8.11.21		平10-152797			松下電器産業 (株)	微細パターンの製造方法及びそれをを用いたカラーフィルター並びに透光パターンフィルム
73	3	微細バリ取り	磁気ディスク	平01-63608	平 1.3.17		平02-243799			日立製作所 (株)	微小バリ取り方法及び装置
74	3	プラズマエッチング		平01-80300	平 1.3.30		平02-260421			日本製鋼所 (株)	均一加工方法及び装置
75	3	ラジカル反応	ウエハ, セラミック	平04-100347	平 4.3.25		平06-168924			ユー・ハ味曾精細工学研究 所 森 勇蔵	超精密鏡面加工方法及びその装置
76	3	イオンエッチング		平05-281039	平 5.11.10	平 4.11.13	平06-224156			日立製作所 (株)	表面処理方法および装置
77	3	クラスターイオンビーム	ミラー, ガラス, セラミック	平06-262910	平 6.10.26		平08-120470			科学技術振興事業団, 安達新 産業 (株)	クラスターイオンビームによる超精密研磨加工方法
78	3	レーザビーム		平07-111537	平 7.5.10		平08-300254			オリンパス光学工業 (株)	微細加工方法および微細加工装置
79	3	高部プラズマ無毒加工	レンズ	平07-213568	平 7.8.22		平09-63791			森 勇蔵, ニコン (株)	ラジカル反応を用いた加工装置および加工方法
80	3	プラズマ処理	レンズ	平08-66499	平 8.3.22		平09-254268			森 勇蔵, ニコン (株)	形状形成方法および形状創成装置
81	3	原子とWマスキパターン	レンズ	平08-89738	平 8.4.11		平09-283470			日本電気 (株)	原子マスクおよびこれをを用いたパターン形成方法
82	3	プラズマ処理	レンズ	平08-179474	平 8.7.9		平10-25583			森 勇蔵, 電気興業, ニコン (株)	形状創成装置
83	4	高硬度層まで研磨		昭62-294782	昭62.11.20		平01-136328		2699359	ソニー (株)	半導体基板の製造方法
84	4	IOイオン, Si分子照射		平01-154326	平 1.6.15		平03-19218		2087160	日本電気 (株)	SOI基板の製造方法及び作成装置
85	4	貼り合わせ基板		平03-234545	平 3.9.13		平05-74925			日立製作所 (株)	化合物半導体装置及びその製造方法
86	4	ドライエッチング	単結晶Si基板	平06-315635	平 6.11.25		平08-153677			半導体エネルギー研究所	SOI型半導体集積回路の作製方法
87	4	プラズマ, 窒化物水素化		平06-327367	平 6.12.28	93.12.28/KR	平07-211921			三星電子 (株)	半導体素子の製造方法
88	4	酸化Si層を研削ストッパ		平07-1628	平 7.1.10		平08-191138			ソニー (株)	SOI基板の製造方法
89	4	量子細線, 量子線		平07-71418	平 7.3.29		平08-274297			ソニー (株)	SOI素子の製造方法
90	4	マイクロ波プラズマ		平07-80589	平 7.4.5		平08-279489			ソニー (株)	半導体装置の製造方法
91	4	化学エッチング		平07-97338	平 7.4.24	平 6.9.27	平08-153864			日本電気 (株)	結核膜上の半導体膜の薄層化方法および薄層化装置
92	4	イオン注入		平07-120300	平 7.5.19	94.07.25/US	平08-45920			日立製作所, 日立超エレクトロニクス	半導体基板上に絶縁層を形成する方法
93	4	酸化シリコン膜		平07-160248	平 7.6.27		平09-17857			日立製作所, 日立超エレクトロニクス	半導体集積回路装置の製造方法
94	4	活性層貼り合わせ		平07-195952	平 7.7.6		平09-22993			東芝セラミックス (株)	SOIウエハ及びその製造方法
95	4	真空吸着切り離し		平07-244556	平 7.9.22		平09-92802			ソニー (株)	SOI基板及びその製造方法
96	4	厚みむらの研磨方法		平07-343618	平 7.12.28	平 7.8.2	平09-102540			ソニー (株)	貼り合わせSOI基板の製造方法

No	区分	コメント	適用	出願番号	出願日	優先日	公開番号	公告番号	登録番号	出願人	発明等の名称
97	4	PACE後のダメージ除去		平08-94855	平 8. 3.25		平09-260620			信越半導体 (株)	結合ウエーハの製造方法およびこの方法で製造される結合ウエーハ
98	4	ドライエッチング		平08-259750	平 8. 9.30		平10-107010			松下電工 (株)	半導体装置のドライエッチング装置およびそのドライエッチング方法
99	4	溶液エッチング		平08-278195	平 8.10.21		平10-125882			日本電気 (株)	薄膜SOI基板の製造方法
100	4	陸水性処理		平08-291847	平 8.11. 1	平 7.12.15	平09-223781			コマツ電子金属 (株)	貼り合わせSOIウエーハの製造方法
101	4	水素拡散領域		平08-347892	平 8.12.26		平10-189405			ソニー (株)	直接接合シリコン基板の作製方法
102	5	カラムエッチング		平01-21550	平 1. 1.31		平02-201252		2624873	セイコー電子工業 (株)	電気化学測定トンネル電流同時測定装置およびトンネル
103	5	レジスト膜のエッチ		平02-127362	平 2. 5.16		平04-22809		2720579	松下電器産業 (株)	原子間力顕微鏡用カンチレバーの製造方法
104	5	Si突起物の熱酸化		平02-148233	平 2. 6. 5		平04-40311			アルファ エレクトロニクス、横河電機	金属箔を加工した探針部品およびその製造方法
105	5	金属箔加工		平04-321898	平 4.12. 1		平07-218515			松下電器産業 (株)	走査型探針顕微鏡用探針、その製造方法、当該探針を用いた記録再生装置及び微細加工装置
106	5	導電性針状結晶		平05-231401	平 5. 9.17		平07-83942			松下電器産業 (株)	原子間力顕微鏡用カンチレバーとその製造方法
107	5	カンチレバー		平05-261480	平 5. 9.24		平07-92173			工業技術院長、在原総合研究所 (株)	表面観察装置用プローブの製造方法
108	5	レジストパターンエッチング		平06-13327	平 6. 2. 7		平07-218514			日立製作所 (株)	半導体ウエイスカー探針及びその製造方法
109	5	GaAsウエイスカー		平06-136370	平 6. 6.17		平08-8442		2605621	日立製作所 (株)	微小構造体、その形成方法、走査型プローブ顕微鏡および情報処理装置
110	5	探針固定構造体		平06-161745	平 6. 7.14		平08-29433			キヤノン (株)	カンチレバーとその製造方法
111	5	カンチレバー		平06-274681	平 6.11. 9	平 6.10.21	平08-170964			ニコン (株)	カンチレバー及びその製造方法
112	5	カンチレバー		平06-308568	平 6.12.13		平08-166390			ニコン (株)	走査型プローブ顕微鏡用プローブ及びその製造方法
113	5	梁部のシリコン支持体		平06-308569	平 6.12.13		平08-166391			ニコン (株)	走査型プローブ顕微鏡用探針の製造方法
114	5	探針による微細加工		平06-325662	平 6.12.27		平08-178935			森重 (株)	探針、カンチレバー及びこれ等を具備する力顕微鏡
115	5	貴金属膜パターニング		平07-110262	平 7. 4.12		平08-285867			日立製作所 (株)	微細針状構造の加工方法
116	5	電線エッチング		平07-155242	平 7. 5.30		平08-330280			住原製作所 (株)	原子間力及び/または電流検知用プローブの形成方法、及びこれにより形成されたプローブを用いた走査型プローブ顕微鏡、情報処理装置
117	5	エビタキシャル成長		平07-203776	平 7. 7.18		平09-33542			キヤノン (株)	光ファイバ及びその製造方法
118	5	光ファイバ探針		平07-316853	平 7.12. 5		平09-159847			富士ゼロックス (株)	集積化微細装置
119	5	2次元配列測定素子		平07-328707	平 7.12.18		平09-166606			日立製作所 (株)	走査型近視対原子間力顕微鏡
120	5	水晶振動子たわみ測定		平08-32396	平 8. 2.20		平09-229948			セイコー電子工業 (株)	走査型プローブ顕微鏡
121	5	摩擦力の分離検出		平08-59729	平 8. 3.15		平09-251026			東芝 (株)	近接場顕微鏡装置用探針の作製方法
122	5	光ファイバの先端加工		平08-64101	平 8. 3.21		平09-257815			日立製作所 (株)	走査型プローブ顕微鏡およびそのカンチレバーの製造方法
123	5	金単結晶の析出成長		平09-17823	平 9. 1.16		平10-206435		2663597	セイコー電子工業 (株)	走査型プローブ顕微鏡およびそのカンチレバーの製造方法
124	5	シリコン基板エッチング		平09-21677	平 9. 2. 4		平10-221354			松下電器産業 (株)	走査型プローブ顕微鏡及びそれを用いた分子加工方法
125	6	探針原子と相互作用		平04-63121	平 4. 3.19	平 3. 4.30	平05-93623			日立製作所 (株)	動起型走査トンネル顕微鏡
126	6	絶縁体表面動起		平05-217936	平 5. 8.11		平07-55820			日立製作所 (株)	表面加工方法
127	6	解離電圧印加		平06-66894	平 6. 4. 5		平07-282768			日立製作所 (株)	ナノオーダーパターン形成方法
128	6	電圧印加		平06-100480	平 6. 5.16		平07-307312			日本電信電話 (株)	試料表面の微細加工方法および情報の記録・再生方法
129	6	電圧変化		平06-120188	平 6. 6. 1		平07-326316			松下電器産業 (株)	非線形補正方法
130	6	歪による補正		平06-151772	平 6. 6.10		平07-333001		2535787	科学技術庁金属材料技術研究所長	試料加工装置
131	6	探針追跡		平06-175303	平 6. 7.27		平08-45466		2725738	工業技術院長	試料表面の観察方法、原子間力顕微鏡、微細加工方法および微細加工装置
132	6	形状、電気特性測定		平06-185745	平 6. 8. 8		平08-50872			キヤノン (株)	走査型プローブ顕微鏡用探針およびこれを備えた顕微鏡
133	6	探針交換		平06-193968	平 6. 8.18		平08-62227			日立製作所 (株)	走査型プローブ顕微鏡ならびに該顕微鏡を用いた加工装置および情報処理装置
134	6	探針のZ軸変位		平06-209608	平 6. 9. 2		平08-75761			キヤノン (株)	顕微鏡の構造寸法計測方法
135	6	パラメータフィッティング		平06-216923	平 6. 9.12		平08-82632			日本電信電話 (株)	微細加工方法
136	6	レジスト膜に溝		平06-220240	平 6. 9.14		平08-83789		2599897	工業技術院長、松下電器産業 (株)	半導体材料の形成、加工、詳細分析および装置
137	6	Si-C動起赤外光照射		平06-248515	平 6. 9.16		平08-88179			東芝 (株)	原子間力顕微鏡
138	6	探針の測定、修正		平06-321703	平 6.11.30		平08-160057			新日本製鉄 (株)	表面観察方法とその装置および微細加工装置
139	6	二次電子像の検出		平07-16684	平 7. 2. 3		平08-211076			日立製作所 (株)	走査型プローブ顕微鏡加工装置
140	6	XYフラスタ測定		平07-24244	平 7. 2.13		平08-220107			オリンパス光学工業 (株)	走査型プローブ顕微鏡加工装置

技術区分 1.鏡面加工,2.パターン加工,3.超精密等,4.SOIウエーハ,5.電顕,探針加工,6.電顕,原子加工,7.成膜技術,8.超純水,9.プラズマ処理

超精密加工の周辺技術に関する特許調査

No.	区分	コメント	適用	出願番号	出願日	優先日	公開番号	公告番号	登録番号	出願人	発明等の名称
141	6	壁開面交差核線の探針	適用	平07-26799	平 7. 2. 15		平08-222174			日本電信電話 (株) 日立製作所 (株)	微細加工装置および微細加工方法
142	6	電子ビームアシスト		平07-131840	平 7. 5. 30		平08-329876			日立製作所 (株)	観察試料作成方法及びその装置
143	6	高速走査		平07-244131	平 7. 9. 22		平09-89910			オリンパス光学工業 (株)	走査型プローブ顕微鏡のプローブ走査機構
144	6	無段階Z駆動		平07-267467	平 7. 10. 16		平09-113519			セイコー電子工業 (株)	微小プローブ接近装置
145	6	相補的な偏形電極		平08-26103	平 8. 1. 19		平09-196935			キヤノン (株)	幹電アクチュエータ及び、該アクチュエータを用いたプローブ、走査型プローブ顕微鏡、記録再生装置
146	6	可動電極変位乱れ防止		平08-46761	平 8. 2. 8		平09-218206			キヤノン (株)	幹電アクチュエータおよび該アクチュエータを用いたプローブ、走査型プローブ顕微鏡、加工装置、記録再生装置
147	6	流媒体供給ビレット		平08-190472	平 8. 7. 19	平 8. 1. 12	平09-251979			ニコン (株)	微細加工装置
148	6	広範囲の表面情報		平08-318637	平 8. 11. 14		平10-142240			日立建機、日立製作所	走査型プローブ顕微鏡とこの走査型プローブ顕微鏡を備えた加工装置
149	6	Z方向駆動機構		平09-1709	平 9. 1. 8	平 8. 2. 13	平09-281120			セイコー電子工業 (株)	微小位置決め機構及びそれを備えた走査型プローブ顕微鏡
150	6	原子クラスター	磁気記録ヘッド	平09-9970	平 9. 1. 23		平10-208208			日立製作所 (株)	微小磁性ヘッド
151	6	SEM鏡筒部付設		平09-325807	平 9. 11. 27		平10-154481			日立製作所 (株)	走査型顕微鏡用装置
152	7	大気圧プラズマ	炭素薄膜	昭61-193934	昭61. 8. 21		昭63-50478	平08-60412	1932269	東京瓦斯 (株)	薄膜形成装置
153	7	プラズマ装置	ダイヤモンド薄膜	昭61-263405	昭61. 11. 5		昭63-118074			松下電器産業 (株)	薄膜形成装置
154	7	プラズマ	窒化ホウ素	昭62-112553	昭62. 5. 11		昭63-277787	平08-9519	2097736	富士通 (株)	高圧相窒化ホウ素の気相合成法
155	7	プラズマ	超電導薄膜	昭62-223674	昭62. 9. 7		平01-67824	平05-56282	1856545	半導体エネルギー研究所	酸化物超電導薄膜の形成方法
156	7	大気圧プラズマ		昭63-138630	昭63. 6. 6		平01-306589	平02-48626	1630807	新技術事業団	薄膜形成方法及びその装置
157	7	大気圧プラズマ	有機重合膜	昭63-144439	昭63. 6. 10		平02-4975			ミノルタカメラ (株)	プラズマ堆積膜形成方法
158	7	大気圧プラズマ	a-Si,TiN	昭63-225355	昭63. 9. 8		平02-73978		2700208	住友電気工業、岡崎 幸子、小 駒 益弘	薄膜形成法
159	7	大気圧プラズマ	a-Si,TiN	昭63-230555	昭63. 9. 14		平02-80577		2730893	住友電気工業、岡崎 幸子、小 駒 益弘	薄膜形成法
160	7	熱プラズマ	窒化ホウ素	平01-59784	平 1. 3. 14		平02-240265		2615190	三菱重工業 (株)	立方晶窒化ホウ素の製造方法
161	7	プラズマ	超電導薄膜	平01-65292	平 1. 3. 16		平02-243504			神戸製鋼所 (株)	高温超電導薄膜の製造方法
162	7	プラズマ	光ファイバー	平01-69293	平 1. 3. 23		平02-248345			日本電信電話 (株)	光ファイバーへの薄膜コーティング方法及びその装置
163	7	大気圧プラズマ		平01-88542	平 1. 4. 6		平02-267272		2719183	住友電気工業、岡崎 幸子、小 駒 益弘	薄膜形成装置
164	7	大気圧プラズマ		平01-88543	平 1. 4. 6		平02-267273		2719184	住友電気工業、岡崎 幸子、小 駒 益弘	薄膜形成法
165	7	大気圧プラズマ	クロム酸化物膜	平01-334440	平 1. 12. 21		平03-193877			松下電器産業 (株)	半導体製造装置及び半導体装置の製造方法
166	7	汚染防止		平02-249089	平 2. 9. 19		平04-128364		2595127	富士通 (株)	金属酸化物膜の形成方法及びフォトマスク原板の製造方法
167	7	汚染防止		平02-281628	平 2. 10. 19		平04-155911			富士通 (株)	半導体装置の製造方法
168	7	大気圧プラズマ		平02-296971	平 2. 10. 31		平04-168281			住友精密工業、岡崎 幸子、小 駒 益弘	大気圧グローブプラズマ装置
169	7	大気圧プラズマ		平02-338568	平 2. 11. 30	平 1. 11. 30	平03-219082		2589599	住友精密工業、岡崎 幸子、小 駒 益弘	吹出型表面処理装置
170	7	汚染防止		平03-169058	平 3. 6. 14		平05-74715		2717235	半導体エネルギー研究所	気相反応処理方法
171	7	プラズマ	C ₆₀	平03-178703	平 3. 6. 24		平05-4810			半導体エネルギー研究所	C ₆₀ 作製方法
172	7	レーザ監視		平03-268664	平 3. 9. 20		平04-340404	平08-16607	2111689	インナーナショナル ビジネス マシニング	薄膜処理制御方法
173	7	プラズマ		平03-316824	平 3. 11. 29		平05-148650	平08-26458		島津製作所 (株)	薄膜処理装置
174	7	大気圧プラズマ	a-Si膜	平04-119566	平 4. 4. 14		平05-287007			古河電気工業 (株)	プラズマCVD膜の形成方法
175	7	区炉クリーニング		平04-329129	平 4. 12. 9		平06-173044			京セラ (株)	アモルファスシリコン系成膜方法
176	7	高周波プラズマ	絶縁膜	平04-334723	平 4. 12. 15	平 4. 2. 27	平06-84888		2506539	シーエー (株)	絶縁膜の形成方法
177	7	大気圧プラズマ	液晶、ポリイミド	平05-39006	平 5. 2. 26		平07-138761			科学技術振興事業団	薄膜の製造方法とその装置
178	7	大気圧プラズマ	カーボン膜	平05-77787	平 5. 4. 5		平06-289401			リオン (株)	液晶表示装置の製造方法
179	7	大気圧プラズマ		平05-112243	平 5. 4. 14		平06-302525			半導体エネルギー研究所	気相反応装置
180	7	高周波プラズマ		平05-217193	平 5. 9. 1		平07-73454			日立製作所 (株)	カーボン保護膜製造方法及びプラズマ処理装置
181	7	マイクロ波プラズマ		平05-227305	平 5. 9. 13		平07-90591			日立製作所 (株)	マイクロ波プラズマCVD装置及び堆積膜形成方法
182	7	大気圧プラズマ		平05-233026	平 5. 9. 20		平07-85997			キヤノン (株)	大気圧グローブプラズマ処理法
183	7	大気圧プラズマ	シリカ薄膜	平05-339522	平 5. 12. 3	平 5. 3. 26	平06-330326			信越化学工業 (株)	シリカ薄膜の製造方法
184	7	プラズマ表面改質	レンズ、ミラー	平06-83076	平 6. 4. 21		平07-292459			積水化学工業 (株)	積層体の製造方法

No	区分	コメント	適用	出願番号	出願日	優先日	公開番号	登録番号	出願人	発明等の名称
185	7	ブラズマ	a-C薄膜	平06-130058	平 6. 6.13	平08- 7219			日立製作所(株)	アモルファスカーボン薄膜及びその製造方法
186	7	マイクログラズマ	超硬炭素皮膜	平06-307233	平 6.12.12	平07-305173			信越化学工業(株)	超硬炭素皮膜を有する物体の製造方法およびその装置
187	7	低温ブラズマ	酸化チタン薄膜	平07-79894	平 7. 3.10	平08-253322			科学技術振興事業団	酸化チタン薄膜の製造方法
188	7	ブラズマ処理	a-C薄膜	平08-180388	平 8. 7.10	平10-25574			日立製作所(株)	磁気記録媒体とその製造方法及びその製造装置
189	7	大気圧ブラズマ	非単結晶珪素皮	平08-354802	平 8.12.20	平09-296272			半導体エネルギー研究所	磁気記録媒体とその製造方法及びその製造装置
190	7	堆積中薄膜のレーザ分析		平09-17251	平 9. 1.31	平10-212197			京セラ(株)	薄膜の形成方法
191	7	材料処理部の隔離		平09-81088	平 9. 3.31	平10-25570			島津製作所(株)	薄膜処理装置
192	8	酸化膜除去	シリコンウエハ	昭62-305486	昭62.12. 2	平01-146330			新技術事業団,高萩 隆行,石谷 仰	シリコン固体の表面清浄化方法
193	8	洗浄	シリコンウエハ	昭63- 93813	昭63. 4.15	平01-265521			富士通(株)	半導体基板の洗浄方法
194	8	洗浄	ウエハ	平01-119241	平 1. 5.12	平02-296792			三菱電機(株)	半導体の表面処理方法
195	8	廃酸精製	半導体	平01-207029	平 1. 8.11	平02-160605			アラダゲ インストラメンツ	フッ化水素酸の再処理方法
196	8	廃酸精製		平02-40181	平 2. 2.20	平03-243800			東京エレクトロン(株)	金属部材の表面処理方法
197	8	エッチング	窒化膜	平02-162778	平 2. 6.22	平04- 56133			川崎製鉄(株)	LOCOS法における窒化膜の剥離方法および装置
198	8	エッチング		平03- 51038	平 3. 3.15	平04-286328			日立製作所(株)	HF溶液中高効率重金屬除去フィルタの製造方法
199	8	高純度弗化水素酸		平03- 68022	平 3. 3. 6	平06-219708			橋本化成(株)	希フッ化水素酸の供給方法及びこの方法に使用する希フッ化水素酸供給装置
200	8	酸化皮膜除去	ステンレス鋼	平03-338718	平 3.12.20	平05-171479			神鋼ハンテック(株)	ステンレス鋼の表面処理方法
201	8	浸漬処理	半導体基板	平04-115424	平 4. 4. 8	平05-291236		2803458	日本電気(株)	自動半導体基板浸漬処理装置
202	8	エッチング		平05- 75607	平 5. 4. 1	平06-287779			シヤパンエナジー(株)	化合物半導体単結晶基板の製造方法
203	8	洗浄	ステンレス溶接部	平05-115186	平 5. 4.20	平06-306653			日本リポア,東京エレクトロ	ステンレス鋼溶接部の耐食性向上法
204	8	エッチング		平05-120203	平 5. 5.21	平06-330353			栗(株)	銅用エッチング液およびこれを用いた銅層のエッチング方法
205	8	洗浄	基板	平05-127338	平 5. 5.28	平06- 61217			テキサス インストルメンツ	金属汚染物の除去方法
206	8	洗浄	基板	平05-127830	平 5. 4.30	平06-314679			ソニー(株)	半導体基板の洗浄方法
207	8	汚染防止	WSi膜	平05-284640	平 5.11.15	平07-142395			富士通(株)	半導体装置の製造方法
208	8	洗浄	半導体素子	平05-307653	平 5.12. 8	平07-161677			日立製作所(株)	洗浄/エッチング装置およびその方法
209	8	洗浄		平06-305507	平 6.11.15	平08-148457			大見 忠弘	洗浄/エッチング装置およびウエット洗浄装置
210	8	洗浄	多結晶シリコン膜	平06-322445	平 6.12.26	平08-181102			旭化成工業(株)	いたウエット洗浄方法及びウエット洗浄装置
211	8	洗浄	基板	平07- 3883	平 7. 1.13	平08-195369			ダイキン工業(株)	半導体装置の製造方法
212	8	洗浄	半導体	平07-27496	平 7. 1.24	平07-254581			和光純薬工業(株)	基板の洗浄方法
213	8	洗浄	Al合金電極	平07- 65428	平 7. 3.24	平08-265078		平 6. 1.28	新鋭な表面処理方法及び処理剤	新規な表面処理方法及び処理剤
214	8	洗浄	Si基板	平07- 68336	平 7. 3.27	平08-264399			アイイーケイ(株)	弾性表面被覆装置の製造方法
215	8	洗浄	半導体	平07-140014	平 7. 5.15	平08-316187			ソニー(株)	半導体基板の保管方法及び半導体装置の製造方法
216	8	洗浄	半導体	平07-160855	平 7. 6.27	平09-17768			ソニー(株)	半導体装置の製造方法
217	8	超音波ウエット処理		平07-169956	平 7. 7. 5	平09-19668			日立製作所,日立設備エンジニアリング	半導体ウエハエッチング装置
218	8	エッチング		平07-171230	平 7. 7. 6	平09-22891			フロンテック,オカルノ,大見 忠弘	ウエット処理方法及び処理装置
219	8	超音波ウエット処理		平07-176502	平 7. 7.12	平09-24350			フロンテック,大見 忠弘	ウエット処理方法及び処理装置
220	8	洗浄	半導体	平07-196726	平 7. 8. 1	平09-45679			松下電子工業(株)	半導体及び半導体基板表面の酸化膜の形成方法
221	8	洗浄	AlGaAs	平07-238588	平 7. 9.18	平09- 83080			沖電気工業(株)	AlGaAsの表面処理方法
222	8	エッチング	シリコン基板	平07-328610	平 7.12.18	平09-171989			松下電子工業(株)	半導体基板のウエットエッチング方法
223	8	洗浄	シリコンウエハ	平08- 44495	平 8. 3. 1	平09-237772			松下電子工業(株)	基板の清浄化処理方法
224	8	エッチング		平08-104373	平 8. 3.28	平09-266194			信越半導体(株),長野電子工業(株)	半導体ウエハのエッチング方法
225	8	エッチング	半導体ウエハ	平08-233005	平 8. 9. 3	平10- 79363			日立電線(株)	化合物半導体ウエハの表面処理方法
226	9	表面処理		昭63-168599	昭63. 7. 4	平02-15171	平06- 72308		科学技術振興事業団	大気圧ブラズマ反応方法
227	9	表面処理		昭63-202977	昭63. 8.15	平03-241739	平07- 48480		新技術事業団	大気圧ブラズマ反応方法
228	9	表面処理		平02- 29436	平 2. 2.13	平03-236475			岡崎 幸子,アイシー化学工業	大気圧ブラズマ表面処理法
229	9	表面処理		平02-400919	平 2.12. 7	平04-358076			小駒 益弘	大気圧ブラズマ反応方法とその装置
230	9	管内物の処理		平02-409460	平 2.12.28	平05-202481			科学技術振興事業団	管内大気圧グローブラズマ反応方法
231	9	表面処理		平03- 55701	平 3. 2.28	平06- 41755			アイシー化学,岡崎 幸子,小駒 益弘	大気圧ブラズマによる表面処理法
232	9	管内膜付		平03-101633	平 3. 5. 7	平04-334543			小駒 益弘	管内大気圧グローブラズマ反応方法とその装置

超精密加工の周辺技術に関する特許調査

No	区分	コメント	適用	出願番号	出願日	優先日	公開番号	公告番号	登録番号	出願人	発明等の名称
233	9	表面処理		平03-208570	平 3. 7. 25		平09- 23579			ブリチストン、岡崎 幸子、小駒 益弘	表面処理方法及びその装置
234	9	表面改質	粉体	平03-218035	平 3. 8. 5	平 3. 6. 27	平05- 59560			きもと、キモト テツク、岡崎 幸子、小駒 益弘	大気圧プラズマ反応の利用方法及びその装置
235	9	表面処理		平03-272853	平 3.10.21		平06-108257			小駒 益弘、岡崎 幸子	大気圧吹き出し型プラズマ反応装置
236	9	成膜		平04- 80268	平 4. 3. 3		平05-251198			きもと、岡崎 幸子、小駒 益弘	グロー放電プラズマ発生用電極及びこの電極を用いた反応装置
237	9	表面処理		平04- 97072	平 4. 3. 24	平 3. 4. 12	平05-131132			ブリチストン、岡崎 幸子、小駒 益弘	表面処理方法及びその装置
238	9	成膜	酸化珪素薄膜	平04-160915	平 4. 6. 19		平08- 2149			松下電工 (株)、岡崎 幸子、小駒 益弘	プラズマ処理方法およびその装置
239	9	表面処理		平04-180308	平 4. 6. 15	平 3. 6. 18	平05-198392			日本ハイリーン (株)	プラズマ発生方法、プラズマ活性化方法、プラズマ処理方法、およびそれらの装置
240	9	金網に誘電体接触		平04-253481	平 4. 8. 31	平 3. 9. 2	平06-119995			きもと、(株)、岡崎 幸子、小駒 益弘	グロー放電プラズマ発生用電極及びこの電極を用いた反応装置
241	9	表面処理		平04-260566	平 4. 9. 4		平06- 88242		2572924	西脇 醇、イーシー化学、伊藤 忠、アインケケミカル	大気圧プラズマによる金属の表面処理方法
242	9	表面処理	微粒子	平04-289036	平 4.10.27		平06-134296			イーシー化学、伊藤忠ファイネケミカル	超微粒子の表面処理方法
243	9	表面処理		平05- 78110	平 5. 4. 5		平06-285365			インケミカル (株)	大気圧グロー放電プラズマ処理方法
244	9	エッチング	ウエハ	平05-197604	平 5. 8. 10		平07- 58080			松下電器産業 (株)	プラズマ処理方法およびプラズマ処理装置ならびにその温度制御方法
245	9	表面処理		平05-230768	平 5. 8. 25		平07- 62546			神鋼電機 (株)	大気圧プラズマ表面処理装置
246	9	表面処理		平05-264869	平 5.10.22		平07-118857			積水化学工業 (株)	基板の表面処理方法
247	9	表面処理	基板	平05-311876	平 5.12.13		平07-166355			積水化学工業 (株)	基板の表面処理方法
248	9	表面処理	基板	平05-311877	平 5.12.13		平07-166356			積水化学工業 (株)	基板の表面処理方法
249	9	表面処理	基板	平05-311878	平 5.12.13		平07-166357			積水化学工業 (株)	積層体の製造方法
250	9	表面処理		平06- 5715	平 6. 1. 24		平07-207449			積水化学工業 (株)	プラズマ発生装置およびその動作方法
251	9	表面処理		平06-13962	平 6. 1. 12		平07-211654			半導体エネルギーズ研究所	基板の表面処理方法
252	9	表面処理		平06-193146	平 6. 8. 17		平08- 60372			積水化学工業 (株)	基板の表面処理方法
253	9	表面処理		平06-219979	平 6. 9. 14		平08- 81776			積水化学工業 (株)	基板の表面処理方法
254	9	表面処理		平06-227751	平 6. 9. 22		平08- 92747			積水化学工業 (株)	基板の表面処理方法
255	9	有機膜アッシング除去	液晶	平06-253807	平 6.10.19		平08-124899			美芝 (株)	マイクロ波プラズマ処理装置
256	9	大面積の均一処理		平06-256639	平 6.10.21		平08-124919			松下電器産業 (株)	プラズマ処理装置
257	9	表面処理		平07- 23978	平 7. 2. 13		平08-217897			積水化学工業 (株)	プラズマ表面処理方法及びプラズマプロセス表面処理装置
258	9	薄膜形成		平07- 39044	平 7. 2. 3		平08-209353			テクハバ (株)	プラズマ処理方法
259	9	パターン形成		平07-229536	平 7. 3. 6		平08-241886			イーシー技研 (株)	プラズマ処理装置
260	9	表面処理		平07-239887	平 7. 9. 6		平09- 74086			ソニー (株)	プラズマ処理装置
261	9	表面処理		平07-252708	平 7. 9. 29		平09- 92490			松下電器産業 (株)	ヘリコン波プラズマ装置およびこれを用いたプラズマ処理装置
262	9	クリーニング		平07-302441	平 7.11.21		平09- 97785			富士通 (株)	プラズマ処理装置およびプラズマクリーニング方法
263	9	ラジカル計測		平07-347326	平 7.12.14		平09-167757			セイコーエプソン (株)	中性ラジカル測定方法及び中性ラジカル測定装置
264	9	ガラスマダメジ低減		平08-133591	平 8. 5. 28		平09- 49083			積水化学工業 (株)	プラズマ処理方法及びその装置
265	9	表面処理		平08-154220	平 8. 6. 14	平 7. 5. 30	平09- 49083			積水化学工業 (株)	プラズマ表面処理装置及びプラズマ表面処理方法
266	9	表面処理		平08-159517	平 8. 6. 20	平 7. 6. 16	平09- 59777			日立製作所 (株)	放電プラズマ処理方法及び放電プラズマエッチング方法
267	9	エッチング	液晶	平08-173936	平 8. 7. 3		平10-12597			積水化学工業 (株)	放電プラズマエッチング装置及び放電プラズマエッチング方法
268	9	表面処理		平08-195686	平 8. 7. 5	平 7. 7. 4	平10- 1551			積水化学工業 (株)	放電プラズマを利用した表面処理方法
269	9	高周波誘導プラズマ		平08-246367	平 8. 9. 18	平 7. 8. 17	平09-115895			東京エレクトロン (株)	プラズマ処理装置
270	9	エッチング		平08-283973	平 8.10.25		平10- 92795			美芝 (株)	プラズマ処理装置
271	9	表面処理	シート状基材	平08-286601	平 8.10.29		平10-130815			積水化学工業 (株)	シート状基材の連続処理方法及びその装置
272	9	表面処理	シート状基材	平08-286602	平 8.10.29		平10-130847			積水化学工業 (株)	放電プラズマ処理方法及びその装置
273	9	部分表面処理		平08-297143	平 8.10.17		平10-130849			積水化学工業 (株)	放電プラズマ処理装置
274	9	高周波誘導プラズマ		平09- 2908	平 9. 1. 10	平 8. 4. 23	平10- 74736			東京エレクトロン (株)	放電プラズマ処理方法
275	9	表面処理		平09- 2937	平 9. 1. 10		平10-195665			積水化学工業 (株)	放電プラズマ処理方法
276	9	表面処理		平09-133716	平 9. 5. 23		平10-199697			ハール工業 (株)	大気圧プラズマによる表面処理装置
277	9	表面処理		平09-133716	平 9. 5. 23	平 8. 5. 24	平10-154598			積水化学工業 (株)	グロー放電プラズマ処理方法及びその装置