

Samcco®

VOL.46
2002.APR.
Quarterly

NOW

発行所 (株)サムコインターナショナル研究所
京都市伏見区竹田薬屋町36

☎(075)621-7841

発行者 辻 理

編集者 古戸 真鍋 山口

編集・企画協力 アド・プロヴィジョン株式会社



表紙写真 / 松尾大社の神幸祭「船渡御」。氏子の勇ましいかけ声とともに神輿が船に載せられ、桂川を渡ります。

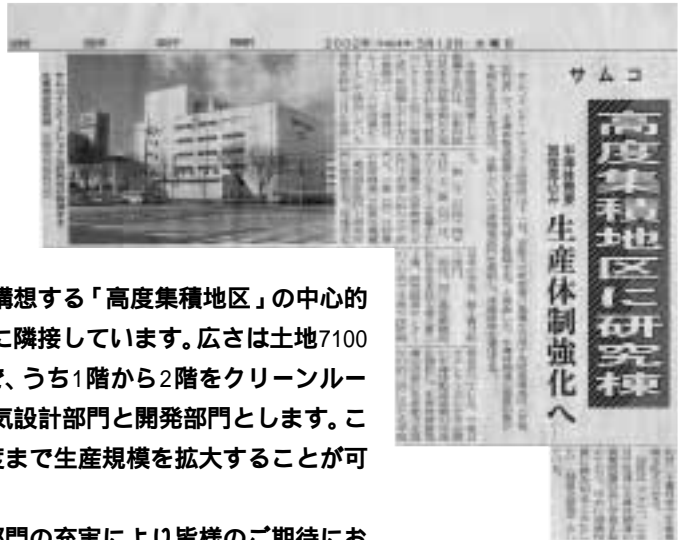
(写真提供: 土村清治さん / 日本写真家協会会員)

生産技術研究棟の工事に着手

サムコは、昨年7月に台湾オフィスとつくば営業所、10月に仙台出張所を開設し、国内外で営業拠点の拡充を行いました。そして本社関連では、昨年取得しておりました本社社屋に近接する土地および建物を生産技術研究棟とするための改築工事にこのたび着手しました。

生産技術研究棟は、生産拠点および研究開発機能を集約したもので、京都市が新規産業基盤の整備を構想する「高度集積地区」の中心的な地域に位置し、京都府見本市会館(パルスプラザ)に隣接しています。広さは土地7100㎡、建物鉄筋コンクリート造6階建延床面積7000㎡で、うち1階から2階をクリーンルームを備えた生産および組立部門とし、3階を機械・電気設計部門と開発部門とします。この生産技術研究棟が完成しますと、年間120億円程度まで生産規模を拡大することが可能です。

竣工は7月末の予定です。今後、製造、技術開発部門の充実により皆様のご期待にお応えできるよう一層努力致します。



オプトフィルムス研究所開設 15 周年

サムコの米国での研究開発の拠点であるシリコンバレーのオプトフィルムス研究所が、おかげさまで設立15周年を迎えました。オプトフィルムス研究所では、創設期よりダイヤモンド・DLC薄膜などの炭素系材料による薄膜技術の研究を続けておりますが、最近では北米での大学や企業との光エレクトロニクス分野の共同研究でますます重要な役割をはたすよ

うになってきています。

京都本社の研究開発センター、英国ケンブリッジ大学のサムコ・ケンブリッジ・ラボラトリーとともに進める日米欧3極研究体制をさらに強化し、お客様より高度なご要望にお応えできるよう努めていきたいと考えております。

Samco-Interview



東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 教授

藤嶋 昭 先生

プロフィール

1942 (昭和17)年 東京都生まれ
1966 (昭和41)年 横浜国立大学工学部電気化学科卒業
1968 (昭和43)年 酸化チタンを用いた水の光分解の研究で『ホンダ・フジシマ効果』を発見
1971 (昭和46)年 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了(工学博士) 神奈川大学工学部講師
1975 (昭和50)年 東京大学工学部講師
1978 (昭和53)年 東京大学工学部助教授
1986 (昭和61)年 東京大学工学部教授、神奈川科学技術アカデミー(KAST)光科学重点研究室長併任

今回のSamco-Interviewは、東京大学を訪ね、光触媒技術の基本原則である『ホンダ・フジシマ効果』の発見者として知られる大学院工学系研究科応用化学専攻の藤嶋先生にお話を伺いました。

先生は『光触媒技術』の基本原則の発見者として知られていますが、『光触媒』について簡単にご説明頂けますか。

光触媒は、現在日本を中心に非常に注目されており、NHKの全国版のニュース番組で紹介されるほど一般的になってきています。しかし基本原則となると、まだまだ理解されていないようです。まず必要なのは酸化チタンです。そして太陽光や蛍光灯などに含まれている紫外線ですが、この光があたりますと、その表面に付着したもののだけが分解するというので、大腸菌などの殺菌、たばこのにおいのような悪臭の消臭、徐々に付着する油污れの防止といった効果があります。たくさんのを一気に処理はできませんが、ほんのわずかでも問題になっているような菌、におい、汚れというものを強い酸化力によって分解してしまうという効果です。この光触媒が現在さまざまなところで応用されています。その原理は私が30数年前に発見した酸化チタンを用いた水の光分解であり、これが一般に『ホンダ・フジシマ効果』と本多先生と私の名前で呼んで頂いているものです。今から7~8年前には、酸化チタンの曇らない、洗いやすいといった超親水性効果も発見しました。強い酸化力プラス超親水性という二つの効果を併せ持つことで応用範囲はさらに広がってきました。外装の建材やタイル、ガラスなどに応用すると雨が降ると自然にきれいになるという効果があります。光触媒の概要はこのようなこととなります。酸化チタン、光、その表面に付着したもの、そして強い酸化力プラス超親水性というのがキーワードです。

ご研究を始められたきっかけと経緯についてお聞かせ下さい。

東大の大学院の修士1年になった30数年前は、複写機などの電子写真の研究開発が始まった頃で、その画像材料の基礎物性を研究しようと思って写真化学の研究室に入りました。材料にはさまざまなものがありますが、偶然私は単結晶の酸化チタンを入手して使うことができました。それがきっかけです。半導体を溶液に入れて光をあてると、それまでに実験した材料ではすべて半導体自身が溶けました。ところが酸化チタンは不思議なことにそれ自身が安定ですから溶けません。溶けずに反応が起こり、水の分解が起こるということがわかりました。1972年には、酸化チタンと白金をつないで光をあてると水が分解され、酸素が発生するというのを『ネイチャー』で発表しました。ちょうど第1次オイルショックの直後だったこともあり、酸素が発生することよりも太陽エネルギーを使って水を原料にクリーンエネルギーの水素が取れるということで評価して頂き、1974年元旦の朝日新聞の一面トップ記事で紹介されました。このことが契機で『ホンダ・フジシマ効果』と呼んで頂くようになりました。それから太陽エネルギーを使って水素を取り出す研究を続けましたが変換効率があまりあがらず、14~5年前にエネルギー変換ではなくて環境をきれいにするような殺菌や消臭、防汚に応用できないかと考え始めました。そのためには必要な材料の上に酸化チタンをコーティングする、つまり固定して使わなければいけないと考えました。そして最初に病院の手術室で使うタイルの上にコーティングしました。すると蛍光灯の光でタイルの表面の菌が全部自動的に殺菌され、空中

浮遊菌までなくなりました。今では、高速道路のトンネル内の照明器具のカバーガラスや空気清浄機、電気掃除機、食器乾燥機、冷蔵庫、自動車のサイドミラーなどにも応用されています。2年前には年間でオープンになった日本の特許が850件にのぼりました。現在、日本の企業で光触媒に関心を持っているところは全部で2000社あるといわれており、非常に大きな分野になってきています。アジアでも日本と同様にブームになりかけていて、特にオリンピックを控えた北京では、体育館などさまざまなところをきれいにするため非常に積極的に取り組まれているそうです。

科学技術事業団のプロジェクトである『ダイヤモンド電極』やNEDOの『色素増感太陽電池』のご研究についてご紹介頂けますか。

『ダイヤモンド電極』は、NEDOの国際プロジェクトでも研究しています。酸化チタンの単結晶は透明で硬く、屈折率が大きいといったダイヤモンドに近いものです。酸化チタンは光触媒として応用できますので、次にはもっと理想的な結晶であるダイヤモンドを使って、違う応用をしたいと思って研究を始めました。ダイヤモンド薄膜を自分達で作って、導電性にするためボロンをドーピングして電極にします。ダイヤモンドは電位窓が広く、つまり広い電位範囲で電気化学反応を観察でき、しかも残余電流密度が小さいため非常に感度のすぐれた選択性のあるセンサー材料になることがわかりました。それを使って、尿酸値や喘息治療薬の血液中の量、脳内の神経伝達物質のドーパミン、環境ホルモン、ダイオキシンの前駆体などを測定できることがわかりました。このようにダイア

モンド電極を使い、感度よく測定できるセンサーの開発をめざしています。

『色素増感太陽電池』の原理は、スイスのグレッツェルという人が、1991年にネイチャーで提案しました。酸化チタンは紫外線にしか反応しないので、太陽光(可視光)をさらに有効に吸収できるように酸化チタンの表面に色素をつけた湿式太陽電池を作ろうとするものでした。それに対して私は最初反対していました。なぜかという、酸化チタンの表面に光があたると強い酸化力がでてくるといのが光触媒の原理ですから、色素が分解され、長持ちしないだろうと思っていたからです。ところが今から数年前にスリランカのテラコン先生たちが、酸化チタンの表面に色素をつけ、水の代わりにP型半導体をつけると簡単に色素増感型のしかも完全固体の太陽電池ができるということを提案しました。酸化チタンを使い、太陽光を有効に使い、しかも強い酸化力が発生しない完全な固体ですから、「これは素晴らしい」と思い、テラコン先生たちのグループの方に教えてもらってNEDOに提案させて頂き、採択して頂いたということでした。

サムコの装置はどのようなことにご使用頂いていますか。

ダイヤモンド電極の製作で、サムコさんの酸素プラズマエッチング装置を使わせて頂いています。ダイヤモンドは固く、なかなか磨くことができないのですが、酸素プラズマを用いると簡単にエッチングができ、アルミナをマスクとして使うとダイヤモンド表面に簡単に穴をあけることができます。非常に役立っています。

今後のご研究の展望について教えてください。

光触媒では、大きく分けると二つあります。一つは医療への応用で、例えば自動的に常に清潔にできるカテーテルの開発やもともと私が行っているがんの治療法、環境ホルモンの分解というようなことも含めたものです。もう一つは外装材料への応用で、重要な材料である鉄をさびないようにして使う研究です。鉄の表面に酸化チタンをコーティングしますと汚れず、さびにくくすることができます。しかし太陽光があたっている間はさびにくくできても、夜さびては意味がありません。さびは金属が電子を失



い、酸素と結合することで発生します。そこで夜もさびなくする工夫として酸化チタンと酸化タングステンと一緒にコーティングし、昼は酸化チタンから酸化タングステンと鉄に電子が移動し、夜は酸化タングステンから鉄に電子が移動して鉄を24時間さびにくくする技術を研究しています。

産学連携についてはどのようにお考えでしょうか。

研究は何のためにするかといえば、私が一番の目的と思っていることは、『すべての人が快適な空間のもとで天寿をまっとうすることに寄与する』ということです。光触媒は快適空間を作ることができ、その目的にかなっているわけです。基礎的な研究をしながら実際に応用し、世の中に役立つようにしていくことが非常に重要です。そのためには、私たち大学と産業界の方がうまく連携する必要があり、私は実際に実行してきました。その結果、光触媒がさまざまな製品に応用されてきました。私たちは基礎的な研究をしながら論文を書きますが、私は同時に特許も積極的に出願し、その特許を企業の方に利用して頂いたり共同研究したりするようにしています。

最後にサムコに対して一言お願いします。

多くの素晴らしい装置を開発されていることは存じ上げています。私たちは酸素プラズマエッチング装置を使わせて頂いていますが、薄膜形成や加工といった、真空ラインを含めたこの分野は、ますます重要になってきますので、ぜひがんばって今後も最先端の装置を送り続けて頂ければと思っています。また、手ごろな価格で使いやすい装置を提供して頂ければいいなと思っています。

お忙しいところ貴重なお時間を頂き、誠にありがとうございました。

京の和菓子 のれん ～暖簾の味～〔23〕

京都には長い歴史を持つ多くの祭がありますが、中でも祇園祭は日本三大祭の一つにも数えられ、あまりにも有名です。今回はこの祇園祭ゆかりの「祇園ちご餅」を作られる「三條若狭屋」さんを訪ねました。



長いアーケードが続く三条通商店街の東の入口、堀川通りの角に三條若狭屋さんはあります。明治26年（1893年）、本家若狭屋さん（文化年間に創業、現在はなし）から別家し、創業されました。

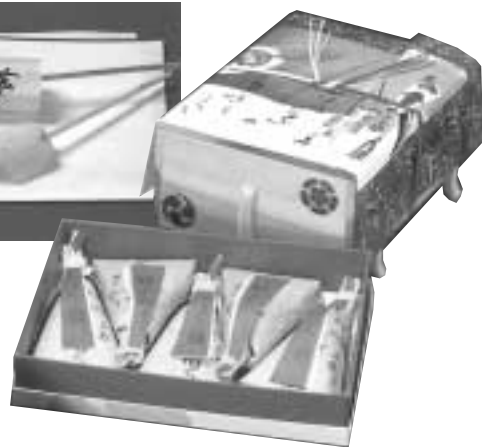
三條若狭屋さんでは初代、二代目と細工菓子の腕利きが続き、特に飾り菓子の技術に優れていた

そうです。その伝統は今でも引き継がれ、色鮮やかで美しい季節の花々などの干菓子や雑祭り用のかわいらしい「ひな菓子」が作られ、人気を集めています。

お店の代表商品は、「祇園ちご餅」です。その昔、祇園祭では6月1日に八坂神社へ稚児の御位^{おくらいもち}貫いをする慣わしがありました。お稚児さんはあでやかな金の烏帽子に狩衣姿で行列を従えていました。帰りには本社の楼門脇の茶店で休憩し、一同に餅と飲物をふるまいましたが、この餅が厄を除き福を招くと洛中の評判となっていたそうです。のちに祇園祭でお稚児さんの世話をしていた初代が、ありがたい由来のあるその餅が世に

忘れられていることを惜しみ、作り始めたのが、この「祇園ちご餅」です。のばした求肥の中には甘く炊かれた白味噌が入っており、氷餅の粉をまぶした上品なお菓子で、昭和15年の昭和天皇関西行幸では御用品として調達の命を受け、昭和32年には全国菓子大博覧会で総裁賞を受けるなどおいしさは昔から広く認められています。

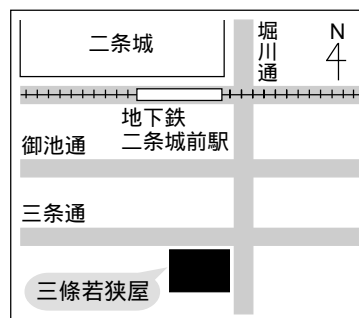
祇園祭から生まれた京名物「祇園ちご餅」。気品あふれる味わいを持つお菓子は、華やかな山鉾を思い起こさせるだけでなく、長い歴史に育まれた京菓子の奥深さをあらためて実感させます。



三條若狭屋

京都市中京区三条通堀川橋西町 675

TEL 075(841)1381



液体有機ケイ素化合物原料を用いたプラズマCVDによるSiN成膜技術

(株)サムコインターナショナル研究所 開発部 第2グループ

開発背景

弊社では、有機ケイ素化合物の一種であるTEOSを用いたSiO₂成膜に関しては実績があり、用途に応じた成膜プロセスを提供している。装置は平行平板型アノードおよびカソードカップリングタイプをラインナップしている。

一方、SiNの成膜は一般的にモノシラン(SiH₄)を用いている。周知のようにSiH₄は可燃性のため運用が厳しく、さらに使用に際し高圧ガス関係法に従った高価な付帯設備が必要となる。ここではSiH₄の代わりに有機ケイ素化合物を用いてSiN成膜を行うプロセスの提供を目的とする。また1種類の有機ケイ素化合物原料でSiNとSiO₂の成膜が可能であることを目的とする。用途としてはSiH₄を用いた場合と同様に光関係部品、パッシベーション、層間絶縁膜等である。特性として実用上問題のないことは当然であるが、他に例えばTEOS同様ステップカバレッジがよいなど優位性を見いだすことを考えている。

実験概要および結果

実験には、弊社PD-10C(カソードタイプ)を用いた。有機ケイ素化合物原料としてはSi-N結合を有し、安価で入手が容易な材料を用いた。以後、SN1と記す。SiO₂はSN1+O₂、SiNはSN1+NH₃を用い、基本的にはRFパワーと膜質の関係を調べた。有機ケイ素化合物を使用していることから原料に含まれる炭素の混入が懸念される。評価は、基本的に実験で得られた炭素混入量が一番少ない条件で成膜したものである。

(1) SiO₂成膜；SN1+O₂系で成膜した。屈折率は $n \sim 1.47$ でありSiO₂の成膜が可能であった。ESCAの評価では炭素の含有は認められなかった。

成膜レートはSN1流量(ただしSN1 \ll O₂)、RFパワー等に依存する。

0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上のレートが得られている。

(2) SiN成膜；SN1(10sccm)+NH₃(200sccm)系で成膜した。Fig.1にRFパワー-屈折率および成膜レートの関係を示す。RFパワーの増加により屈折率は $n \sim 1.92$ まで増加する。成膜レートも同様に増加し $\sim 0.17 \mu\text{m}/\text{min}$ (300W)が得られた。Fig.2にESCAで測定したRFパワー-窒素

および炭素の含有量(Siのピークで規格化してある)の関係を示す。RFパワーの増加とともに炭素含有量(C/Si)は減少し、窒素含有量(N/Si)は増加する。

(3) SiN膜の光学特性；熔融石英基板上に1 μm 厚のSiN成膜を行った。目視では着色は認められない。Fig.3に350~850nmでの透過特性を示す。レンズのコーティング膜等に適用できるレベルにある。次に光導波路(光ファイバとの結合を考慮する)への応用を図るために1.3 μm 帯での伝送ロスをオンウェハで評価した。現状、伝送ロスは4.82dB/cmと非常に大きい。また、炭素含有量が多いほどロスが大きい。

(4) SiN膜の耐湿性；有機ELへパッシベーション性を評価するためにPETフィルム上に低温でSiN成膜を行い(1 μm 厚)、耐湿性を評価した。評価環境は60、90%RHである。水蒸気透過率は $\sim 3\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ であった。

この値はPETフィルム(188 μm 厚)の1/3程度であるが、モノシランガスによるSiN膜が $0.5\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs}$ くらいであることより、膜特性というよりピンホールの存在のため低下した可能性もあり、実用上2桁の改善が必要である。有機ELの用途では低温成膜であり、SiN単層では難しく、他の膜との積層が必要となろう。

(5) SiN膜の耐圧；層間絶縁膜等の応用を図るために絶縁耐圧を評価した。

0.1 μm 以下の膜厚で評価を行い、 \sim 数MV/cmの耐圧を得ている。

応用分野によるが、実用可能な耐圧が得られていると判断している。

考察

現状、学術的にはSN1を用いたプラズマCVDによる分解・反応・成膜課程はわかっていない。この点を解明し、かつ炭素混入のメカニズムを知り、混入量の制御法を確立する必要がある。これにより炭素混入量を少なくして光導波路応用時の伝送ロスの低下、炭素混入(SiO₂:C、SiN:C)によるlow-k膜の可能性等、応用範囲が広がる。必ずしも炭素混入が問題とは考えていない。用途に応じて炭素混入時の膜物性を生かしたプロセスを提供したいと考えている。

