samco NOW

2016.JUL.
Quarterly
VOL.94

Information 2
- 「一般財団法人 サムコ科学技術振興財団」の設立
- IoTの本格化に対応、生産能力アップに向けた第2生産技術棟が竣工

Samco-Interview 3
コロラド大学コロラドスプリングス校
電気・コンピューター工学科 教授／研究開発料 副学部長
Dr. Carlos Paz de Araujo

À la carte 京の銘菓・老舗6 京名菓 大極殿本舗 5

Technical-Report 6
Aqua Plasma™によるLEDパッケージの洗浄技術

広沢池灯籠流しと京都五山送り火　8月16日 ／ 撮影 ⓒ 中田 昭

「一般財団法人 サムコ科学技術振興財団」の設立

サムコ株式会社 代表取締役会長兼社長である辻 理は、一般財団法人 サムコ科学技術振興財団を2016年4月1日に設立いたしました。サムコの「薄膜技術で世界の産業科学に貢献する」という基本理念の下で、新たな薄膜技術分野へ挑戦する次世代の研究者、学生、技術者の研究開発に対し助成、顕彰を行い、広く世界に通用する基礎・応用研究及び人材育成の支援をいたします。薄膜・表面・界面に関する材料科学、ライフサイエンス、エネルギー工学、プラズマ工学分野の発展に貢献する独創的な研究開発に対して、1件当たりの助成上限額は200万円程度とし、年間最大5件、総額1,000万円までの助成を行う予定です。

なお、辻 理が基本財産として自身の保有するサムコ株式会社の株式800,000株、及び運用財産としての資金を本財団に寄付いたしました。

IoTの本格化に対応、生産能力アップに向けた第2生産技術棟が竣工

IoTの本格化に向け需要拡大が見込まれる次世代通信用デバイスや各種センサーなどの電子部品・MEMS（微小電子機械システム）向け製品の生産能力を増強するために本年1月に着工していた第2生産技術棟の竣工式を6月17日に行いました。

第2生産技術棟は本社社屋の近接地に位置し、京都市が企業立地の促進及び京都経済の活性化を図るために創設した「京都市企業立地促進助成制度」の対象事業に指定されています。

主に生産用途向け製造装置の組立・調整の拠点として2016年秋から本格稼働を予定しており、年間40億円程度の製品出荷が可能です。現状の生産技術研究棟の有する60～70億円の生産能力に第2生産技術棟を加えることで100～110億円の出荷が可能となります。

第2生産技術棟外観

竣工式の様子

表紙写真 ● 広沢池灯籠流しと京都五山送り火 8月16日

夏の夜を彩る「京都五山送り火」。その同じ8月16日の夜に広沢池では先祖の霊を送る「灯籠流し」が行われ、穏やかな水面に浮かぶ色とりどりの灯篭と遠方に見える鳥居形が大変美しい。そこで創りだす幽玄の世界は、訪れた人々の心を強く打つ。20時20分に火が灯され、鳥居の形が浮かび上ると共に灯籠が池の一面に広がる。その光景は、地元だけでなく多くの観光客の目も楽しませてくれる。

プロフィール

B.S.E.E., M.S.E.E., and PhD. in electrical engineering from the University of Notre Dame

Founder of Ramtron International Corporation

Chairman and Founder of Symetrix Corporation

2006 IEEE Daniel E. Noble Award "For Fundamental Contributions and Commercialization in the Field of Ferroelectric Random Access Memories (FeRAM)"

University of Colorado Colorado Springs
（コロラド大学コロラドスプリングス校）
電気・コンピューター工学科　教授
研究開発科　副学部長

Dr. Carlos Paz de Araujo

今回のSamco-InterviewはコロラドDr. Carlos Paz de Araujo にCeRAM（Correlated Electron Random Access Memory）のご研究についてお話を伺いました。CeRAMはSymetrix社が開発している遷移金属酸化物を用いた次世代ReRAM（抵抗変化型メモリ）です。

▶ Symetrix社の活動について教えてください。

Symetrix社は9年前からCeRAMに専念して研究開発を行ってきました。CeRAMは材料科学における真のブレークスルーと言えます。半導体へのドーピングには、ホウ素（B）やリン（P）といった原子が使われています。CeRAMは、世界で初めて分子であるカルボニル（Carbonyl）をドーピングしました。この手法の確立は容易ではなく、理論を構築してから実際のデバイスを確認するまでに長い時間を要しました。

Symetrix社はテクノロジープロバイダーとして、新しい不揮発性メモリの開発のような、社会が実際に直面している問題の解決を目指しています。私たちは外部資金を調達していませんので潤沢な研究開発費はありません。そのため、CeRAMの研究も少しずつ進めてきましたが、同時にその技術の大きな価値に気づいていましたので、特許も取得してきました。

▶ CeRAMの開発を始められた動機は何でしょうか。

当初私は低消費電力で良好な不揮発性メモリであるFeRAM（強誘電体メモリ）について研究していました。しかしながら、強誘電体の活性化温度が非常に高いのでハイエンドのリソグラフィーにおける応用に対して限界がありました。そこで私は、CMOSに対して互換性のある低温でも不揮発性メモリとして使えるデバイスの新しい技術の探索を始めました。そして目を付けたのが、ReRAMです。私は、最初は他の多くの企業が考えているコンセプトに従っていましたが、ReRAMを研究していくうちに理論的な欠陥があることがわかりました。これがわかるまでには多くの時間を費やしました。

▶ 理論的な欠陥とは何ですか。

それは導電性フィラメントの制御です。ReRAMの上部電極と下部電極の間にある抵抗変化層は金属酸化物でできているため、初期状態では非常に高い抵抗値を持ちます。導電性フィラメントとは、抵抗変化層に高い電圧を印加し絶縁破壊することで形成される酸素欠損領域のことです。

人々はフィラメントがReRAMのメカニズムであると考えています。確かにフィラメントが形成されることでデバイスが駆動するように見えますが、実際のメカニズムは電子密度の変化です。また、フィラメントは偶発的に起きる表面効果であり、再現することが難しく、確立した技術とは言えません。その上、フィラメントが物質内部まで伸び、実質的に導通が取れるのは陽極近傍のごく小さな領域です。このことは高電界がかかり、デバイスが壊れやすいことを意味します。

▶ CeRAMと他の抵抗変化メモリの主な違いは何でしょうか。

一番の大きな違いは、CeRAMは質量が移動しないことです。通常のReRAMはメモリ内部をイオンが移動しています。これに対して、CeRAM内部では原子やイオンを動かすことも原子と空孔を反応させることも電子を注入する必要もありません。CeRAMでは、遷移金属原子によって決められるポテンシャル面は電子のみによってコントロールされます。より正確にいえば、遷移金属イオンのサブバンドの電子密度を変えることでポテンシャル面をコントロールすることができます。これにより、フェルミエネルギー近傍の状態密度の変調が可能となり、コントロール可能なバンドギャップが現れます。そのバンドギャップが広くなると絶縁体となり、逆にバンドギャップが狭まり、事実上なくなると金属になります。この現象はMott転移と呼ばれています。薄膜状態ではカルボニルをドーピングすることによってのみMott転移を安定化させることができます。

Mott転移を利用するこの仕組みはそれぞれのイオンのエネルギーを単独で操作するようなものです。そのため、単結晶である必要がありません。多くの人は、きれいな単結晶は性能がいいと考え、それを作ろうと研究をします。しかし、CeRAMにおいてそれは何の意味もありません。なぜなら単結晶を作ることは、あくまで原子を遷移するフェーズだからです。これは、k-independnet self-energyとして知られ、私たちの論文が『The Journal of Applied Physics』2011年5月31日号に掲載されました。

▶ 耐久性、大容量、高速、低コスト、低消費電力といったメリットのあるCeRAMは、次世代メモ

リとして実用化が期待されています。そのために、重要と考えられることは何でしょうか。

もう少し時間が必要です。私たちは既に多くの装置メーカーやデバイス設計の会社と協力して開発を進めています。既にCeRAMを待っている会社もあります。ただ、ピッチ22nmの高いレベルのリソグラフィーを使用するため、ファウンドリでしか作れません。ちょうどファウンドリでCeRAMを作り始めたところです。現在は少し進めて、フィードバックをするという開発プロセスで行っています。技術的にはそれ程難しくないですが、それでも、連続したすべての工程がうまくいくようにデバイスを設計し、製造することは非常に難しいことです。

▶ 顧客にライセンスを購入してもらうための説得は大変でしたか。

今回はあまり大変じゃありませんでした。なぜかというと、私たちの論文などを見て、CeRAMに関心を持ってくれた会社があったからです。そういった会社の多くは従来型のReRAMに満足していません。うち一社は既にCeRAM技術の独占ライセンス権を取得しており、Symetrix社はその会社のコンサルタントになります。名前は言えませんがこの分野で有名な大手企業で、千社以上の顧客を抱えています。その顧客へもCeRAMのサブライセンスを供与する予定です。

このビジネスモデルであれば、マーケティングコストが必要ありません。また、ライセンスを供与した会社の製造設備を借りれば、洗練されたプロセス装置及び設計をすぐに使用することができます。

▶ 技術を供与する場合、最も大きな課題は何でしょうか。

技術の説明が一番の課題です。私たちの技術は、普通の半導体物理では使わない、むしろ物性物理などの分野で扱う材料を使う革新的な技術です。それは非常にハイレベルで、標準的な半導体工学では学ばない、理論物理学の分野の理解が必要になります。私たちはCeRAMを完成させるために、Mott転移の根源的な物理的性質をいくつか再発見しました。こういったハイレベルな技術を、ライセンスを供与する人々にわかりやすく伝えることが重要になります。こういった技術の伝達が必要なため、製造プロセスを構築するのに時間がかかります。

▶ 日本との関係についてお聞かせください。

松下電子工業の研究部門の中心人物であった加納剛太先生と懇意にしています。1980年代に、私たちはガリウムヒ素（GaAs）のデバイスを手がけました。特にPHSなど初期の携帯電話用のデバイスにGaAsとHigh-k材料を用いたのは私たちが日本で初めてでした。1991年までは、FeRAMの研究をしました。また、2000年代前半には私たちが開発した強誘電体素子を使用したICカードSuicaが世に出ました。その他にも、ソニーやセイコーエプソン、NECとの仕事で日本に来ることもありました。

日本には優秀なエンジニアが多く、私たちが長年夢に描いてきたことをたくさん実現してきました。日本の会社、特に松下電子工業の存在抜きには、今のSymetrix社は存在しえなかったでしょう。

▶ 最後にサムコに対して一言お願いします。

サムコの装置は、Si半導体ではなく化合物半導体や電子部品など幅広い用途に使われていると聞きました。よい戦略だと思います。Si半導体以外の用途であれば、数十nmピッチといった高度なリソグラフィーにデバイスの製造工程を制限されませんので、さまざまな装置が利用できます。超高機能を追わないで、むしろさまざまな分野の材料を開拓することは、投資利益率が高くよい戦略であると思います。

CeRAMも同様のことが言えます。今、ロジックのみのチップを作成することはありません。その代わり、不揮発性メモリにロジックを組み合わせたチップが作成されます。CeRAMはその役割を担います。なぜなら、CeRAMには最先端のリソグラフィーは必要ではなく、80nmピッチ程度の技術で製作することができます。これには、FLASHメモリの半分のコストしかかかりません。酸化物にカルボニルをドーピングするという新しい技術は将来的に多くの応用分野で使われると思います。サムコはさまざまな装置を持っていますので、CeRAMや酸化物など新しいデバイスの製造において貢献するだろうと期待しています。サムコと再び仕事ができれば大変光栄です。

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。

2016年3月25日、当社生産技術研究棟でのDr. Araujoの講演会の際に取材

京の銘菓・老舗 6

若鮎を模した和菓子を届ける店が数多くある中で、柔らかな食感と美味しさで知られる若鮎を届けるのは「京名菓 大極殿本舗」。現当主（4代目）の芝田賀邦（よしくに）さん（京名菓大極殿株式会社 代表取締役）の夫人、泰代さんにお話を伺いました。

「レース羹」
レモンの輪切りを浮かべた夏限定の寒天菓子。

「吉兆あゆ」
祇園祭だけの期間限定菓子。ただし、この名菓自体は「若あゆ」という名で同店で販売されている（5月中旬～9月中旬）。

神功皇后（じんぐう）にゆかりの占出山（うらでやま）の「吉兆あゆ」

日本三大祭の一つ、祇園祭。33基の山鉾の一つ、占出山（錦小路通室町東入）は「あゆ釣り山」とも呼ばれます。これは神功皇后にゆかりのある山で、皇后は身重であったにもかかわらず、急逝された第14代仲哀天皇に代わって男装して出征されました。

日本書紀によれば、皇后は肥前国松浦の玉島川に釣り糸を垂れて戦いの吉凶を占い、早速鮎を釣って吉兆に喜ばれたとあります。この故事にちなんだ京名菓大極殿の「吉兆あゆ」は、7月13日から16日まで、占出山で販売されています。

カステラ地の皮の中に、企業秘密の製法で生まれた柔らかいお餅が入っており、「よそのあゆ菓子と違って硬くならない」と言われる食感を楽しめます。「1年中あるお菓子もよろしいんですけれど、その時期だけのお菓子を味わうのも一つの楽しみになります」と泰代さん。気温によって甘さの感じ方が変わるため微調整を加えているそうですが、お客様は“昔ながらの味”と満足されています。そこには、創業から一貫して美味しさを追求しながら培ってきた確かな技があり、それが長年積み重ねられた信用となっています。

季節とともに美味しさを届ける

京名菓大極殿株式会社の創業者は芝田茂助氏で、その歴史は明治18（1885）年に和菓子屋「山城屋」を開いたことに始まります。2代目の岩次郎氏が長崎県でカステラ製造の技術を習得し、カステラの山城屋として名を馳せました。

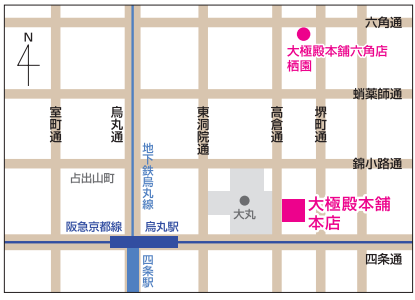
大正時代になると、研究熱心だった3代目の治三郎氏が国産の電気釜を用いてカステラを焼き、カステラが市中に本格普及しました。また平安神宮の正殿をイメージした名菓「大極殿」を創り出し、以後「大極殿」とカステラは同店を代表する商品になりました。「大極殿さん」と呼び親しまれ、平安神宮の許可を得て昭和22（1947）年に屋号を「京名菓 大極殿本舗」と改めました。

平成14（2002）年に、甘味処「栖園（せいえん）」を併設した六角店を開店しました。町家（京都市の景観重要建造物、歴史的意匠建造物）の店舗には、季節ごとに暖簾が掛けかえられ、夏場は涼しげな白い暖簾がかかります。甘味をいただいて幸せそうな表情を見せるお客様が絶えません。「以前はお客様が求める商品をお売りするという気持ちでいましたが、栖園ができてからは売る気がなくなったと言いますか、お客様のお顔を拝見していると、喜んで帰ってくださったら何よりと思うようになりました」と微笑む泰代さん。

「栖園」で人気のあるのは、“思いっきり柔らかい”寒天を6月は梅酒、7月はペパーミント…と月ごとの風味で楽しめる「琥珀流し」です。「町家の風の通るところで季節感のある素材を合わすのはものすごく簡単なことです。お客様の楽しみが増えるほど、京都は栄えていくと思います」。自然の理に合わせたやり方で提供されるオリジナルの菓子は、今も多くの人々の心を満たし続けています。

京名菓「大極殿本舗」本店

京都市中京区高倉通四条上ル
TEL 075-221-3323
営業時間 9：00～19：30　定休日 なし



Aqua Plasma™によるLEDパッケージの洗浄技術

【サムコ(株) 製品技術部】

■プラズマ洗浄の必要性

LEDは近年、照明や液晶画面のバックライトとして数多く用いられており、LEDパッケージは小型化や高性能化が進んでいる。他の半導体パッケージと同様に、ワイヤやバンプボンディング、樹脂封止やアンダーフィルといった工程はLEDパッケージにもある。プラズマ洗浄はこれらの接合強度や濡れ性を確保するために有効であり、パッケージの信頼性を得るために必要不可欠となっている。しかしながら、LEDパッケージでは電気的そして光学的に優れた銀が電極や反射材として用いられており、半導体パッケージで通常用いられる酸素プラズマは銀電極が黒く酸化変色してしまうので利用できない。従って、酸化作用のないArプラズマがLEDパッケージでは用いられてきたが、物理的な洗浄方法であるために有機汚れだけでなく銀もスパッタリングし、この銀スパッタ物が、周辺のSiO_2膜などの絶縁体表面に付着して(図1)、輝度などの特性低下を招くことが問題であった[1]。このようにArプラズマはLEDの性能低下に繋がる銀の再付着が生じ、再付着量はRF出力、処理時間、そして照射回数により増えるので、低出力での短時間処理に制限され、照射回数も限定することが必要であった。

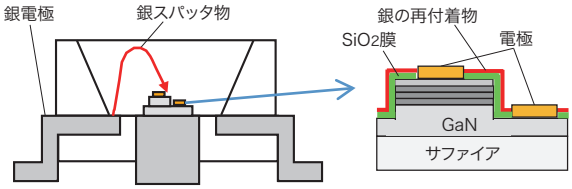


図1　Arプラズマでの銀の再付着の原理

■Aqua Plasmaと効果

上述の問題を解決するため、我々は安全な液体原料の水から取り出した水蒸気を用いてLEDパッケージを洗浄するプラズマプロセスを開発し[2]、Aqua Plasma™とネーミングした。

Aqua Plasmaでの評価結果を次に示す。まず、銀電極付きのLEDパッケージをプラズマ洗浄したが、酸素プラズマは銀が黒く変色したのに対し、Aqua Plasmaでは銀色のままで変化しなかった(図2)。

次に銀の再付着量を銀電極付近のSiO_2膜の表面でXPSにて分析した。元々検出されなかった銀がArプラズマ後は2.2%検出されたのに対し、Aqua Plasma後は検出限界未満であった。

さらに、有機汚れの洗浄速度の指標としてフォトレジストのアッシングレートを、水蒸気と酸素、更に混合した場合とで評価した。水蒸気だけでも酸素プラズマに近い速度であったが、混合すると酸素プラズマの速度を上回るようになった(図3)。なお、同時に設置したLEDパッケージは酸素濃度80%までは銀の変色がなかったので、混合は洗浄速度を高める手段として期待できる。

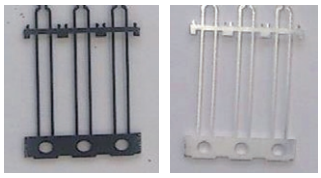


図2　銀の色変化

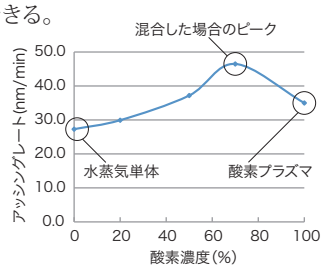


図3　アッシング速度

■Aqua Plasmaの分析

Aqua Plasmaの原理を知るために発光分光分析法で分析した結果を図4に示す。酸素プラズマで通常みられる原子状酸素(O)の他に、ヒドロキシルラジカル(OH)、そして486nmと656nmに原子状水素(H)と思われる発光が検出された。更に質量分析法でもO,OH,Hの3種類のラジカルが生成されることが示唆されるデータが観測されており、これらの結果からAqua Plasmaで銀の色が変化しない理由を次のように考えている。

強力な酸化作用を持つOとOHは有機物を分解すると共に銀を酸化する(式1-2)。しかしながら、Hにより銀は還元される(式3)。この酸化還元反応により銀は内部まで酸化されずに銀色の光沢が保たれる。

$$Ag + O = Ag_2O + 280.3kJ/mol \quad (1)$$

$$2Ag + 2\,OH = Ag_2O + H_2O + 350.9kJ/mol \quad (2)$$

$$Ag_2O + 2H = 2Ag + H_2O + 646.7kJ/mol \quad (3)$$

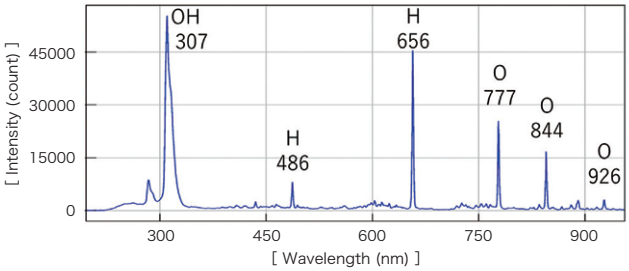


図4　Aqua Plasmaの発光スペクトル

■今後

Aqua Plasmaを平行平板型プラズマクリーナー「PC-1100」に搭載して販売する。PC-1100本体から液体原料の自動制御を行うなど、生産現場に対応した仕様での設計を行っているので興味をお持ちの場合は是非お問合せいただきたい。また、銀以外にも銅などの金属でも還元効果が期待できるので、良好な結果がまとまれば近い将来に紹介したい。

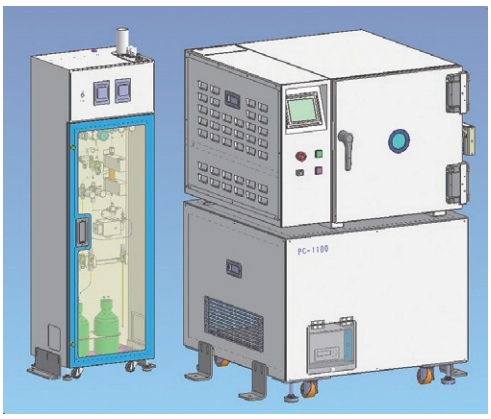


図5　Aqua Plasmaを搭載したPC-1100

■参考文献

[1] Plasma Cleaning of LED Lighting Package, (2011).
http://www.samco.co.jp/samconow/pdf/vol72.pdf.
[2] H. Terai, H. Nakano, Patent Pending, JP2015-160192A, 2014.

サムコ株式会社　〒612-8443 京都市伏見区竹田藁屋町36
TEL 075-621-7841　FAX 075-621-0936　E-mail koho@samco.co.jp　http://www.samco.co.jp/