

高機能性薄膜の現況

金沢工業大学機械工学科 金原 粲

The Present Status of High Performance Thin Film

Akira Kinbara

*Department of Mechanical Engineering
Kanazawa Institute of Technology*

1. はじめに

現在の先端的工業製品の多くは多かれ少なかれ機能性の薄膜を使っている。薄膜の利用範囲は非常に大きい。ここでは現在の薄膜がどの様なところで使われているかを概観しておこう。

2. 薄膜と現代技術

2.1 薄膜とトライボロジー

摩擦・潤滑・摩耗といわれ古くから研究が行われてきた分野が、近年はトライボロジーとして面目を一新して機械工学のみならず物理学の研究者にも関心を持たれるようになってきた。特に、真空機器、宇宙関連機器、磁気ディスク、マイクロマシンなど流体潤滑材の使えない機器類における固体潤滑材としての役割は大きい。さらに切削工具などの硬さを増し、切れ味をよくするなどの性能向上にも役立っている。

摩擦係数はきわめて単純化されたモデルで表せば、臨界剪断応力と硬さの比である。単一の金属ではこの値は大体同じで0.25程度になることが知られている。実測はこの値とは必ずしも一致しないが、それは金属表面の酸化、吸着さらには凹凸などによるものと考えられている。このように摩擦は表面の状態に依存する。表面の吸着物は潤滑材としての機能を持つことがあ

る。これと同様に考えると硬い表面に臨界剪断応力の小さな物質をコートすれば摩擦係数の小さな物体を作ることができるはずである。そのような物質の例としては層状物質がある。典型的にはC（グラファイト）、 MoS_2 、 WS_2 などがあり、 MoS_2 がよく用いられる。これらの物質をスパッタリングで金属などにコートして、機構部品の軸受けとして使うこともある。ただ、これらの物質は酸素や放射線により劣化するので、真空蒸着されたAu、Agなどが使われることもあるが臨界剪断応力が十分に小さいとはいえない。

表面を硬くする目的には、セラミックスのコーティングが使われる。よく知られた物質は、TiCとTiNである。TiCはビッカース硬さが2500程度と大きい。TiNはビッカース硬さは2000程度でTiCよりやや小さいが、靱性に優れ、しかも化学的に安定である。そこで両者の中間の性質を持つTi(C, N)が用いられることが多い。さらにより化学的に安定な長寿命物質として Al_2O_3 、より硬い物質としてダイヤモンド薄膜が用いられることもある。後者はセラミックスの切断に有効と言われる。これらの物質はCVD法、イオンプレーティング法などで作られる。

マイクロマシンでは、通常のサイズのマシンと較べると、体積に関係する慣性力が3乗で小

さくなるのに対し、面積に関係する摩擦力は2乗でしか小さくならないので相対的に摩擦力の影響が強くなり、それに応じて、潤滑材の役割が大きくなる。マイクロマシンはシリコンで作るのが主流となっているのでSi、N₂が軸受けの潤滑材に用いられた例があり、SiC、cBNなどの可能性も検討されている。

2. 2 薄膜とエレクトロニクス

薄膜のエレクトロニクスにおける重要性はいうまでもない。集積回路はもちろん半導体の性質を利用したものではあるが、その半導体の性質を抽出する役割を果たしているものは薄膜である。即ち半導体上に作られた薄膜金属電極や導線があるからこそ回路として機能するのであって、金属薄膜なしに集積回路を考えることはできない。

しかし、薄膜のエレクトロニクスにおける役割はそのような副次的なものばかりではない。pn接合はエピタクシャル成長によって形成されるものであるが、高品質のエピタクシャル成長は分子線エピタクシー(MBE)や有機金属気相成長(OMVPE)などの薄膜技術によって容易になされるものであり、形成されるものは薄膜である。このpn接合における少数キャリアの注入とそれらの多数キャリアとの接合により発光ダイオードや半導体レーザーが作られてきている。エピタクシャル成長したGaPにNを添加した発光ダイオードは緑色、Zn、Oを添加したものは赤色発光を示す。また、MBEまたはOMVPE法で形成されたAlGaInPはオレンジ発光に用いられる。

pn接合の注入キャリアの密度を増やし、誘導放出が生じれば光の増幅が起きる。AlGaAs、AlGaInPなどの混晶系をはじめ多くの種類の半導体レーザーが作られているが、やはりMBE、OMVPEなどの技術によって作られている。

以上の技術はもはや確立され実用化されているといえるものであるが、原子制御されたMB

E、OMVPEによって可能になりつつあるデバイスとして、長周期構造(超構造)形の積層の一種である量子井戸がある。バンド構造の違う2種類の半導体を積層すると、伝導電子を一つの層の中に閉じ込めることができるので、このような名称で呼ばれる。たとえば、厚さ数10nmのGaAsの薄膜をAlGaAsの層で挟むとGaAsの中に電子(または正孔)は閉じ込められ、薄膜の両面のバリアーによってそのエネルギーは量子化される。このエネルギーはGaAsの厚さあるいは量子井戸の幅によって変わるので、レーザーとして用いるときには発振周波数を適当に制御することも可能になるという利点を持つ。また量子井戸を挟む障壁層の厚さを小さくし、量子井戸の幅を電子のドブロイ波の半波長の整数倍にすると、量子井戸の内部で電子波の干渉により電子密度が高くなり、量子井戸に入った電子の透過確率が大きくなる。これが共鳴トンネル効果である。このような構造では、電流・電圧特性は非線形・負性抵抗を示し、デジタルスイッチ、超高周波発振などへの応用が考えられる。

量子井戸からさらに微小化が進んだものが量子ドットで、研究は進行中であり、その行き着いた最終到達点はクーロンブロッケード型の単電子素子あるいは原子・分子素子である。これらが薄膜といえるかどうかは別として、薄膜技術あるいは薄膜技術から派生した技術がそれらの研究の中心的役割を果たすことは確かである。

2. 3 薄膜とオプティクス

歴史的にみてもっとも古くから薄膜が利用された分野は光学であろう。特に、干渉効果素子は反射防止、干渉フィルターとして広く用いられてきた。高屈折率と低屈折率の2種類の物質の薄膜を適当な厚さにして相互に積層して多層構造を作ると広い波長範囲で光を透過したり反射したりすることができる。高屈折率物質としては、TiO₂、ZnS、低屈折率物質としては、SiO₂、MgF₂がよく知られている。

多層膜は古くて新しい薄膜として当分は利用されつづけるであろう。

しかし、現在、薄膜の光学的な応用として研究者、技術者の関心を強く呼んでいる話題は透明伝導性薄膜である。この薄膜は液晶表示素子と不可分の関係にある。液晶表示素子は電卓、時計、テレビをはじめ各種の電子機器を通じて家庭の隅ずみにまで入り込んでいるが、液晶に配向を与えるには電極によって電場をかけなくてはならない。一方、電極は透明でなくてはならず、そのために通称ITO (Indium-Tin-Oxide) と呼ばれる酸化インジウム錫混晶の半導体薄膜が用いられる。これにはいろいろの作り方があがるが、その一つはインジウム錫合金ターゲットのO₂を含む放電ガス中での反応性スパッタリングである。この薄膜の透明性をあげ、電気抵抗をさげる研究が行われているが、最小の比抵抗値は $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 台である。透過率は波長に依存するが、波長 $0.5 \mu\text{m}$ で80%程度の値が得られている。企業研究者の研究は続けられているが、インジウムの価格が高いので、低価格を目指してZnOにAlなどを添加した材料が試みられつつある。

オプトエレクトロニクスと呼ばれる分野が急速に進展しつつあるがその中で、薄膜で作られた光導波路が一つの主役を務めている。これは、薄膜を用いた発光素子からの光を実際に目的とする場所まで導くための伝送路である。光波を閉じ込めて伝送する点で原理的には光ファイバーと同じ考え方ができる。これは、薄膜面の上下を薄膜より屈折率の小さい物質で覆えば、薄膜内の光は全反射が可能になり、少ない損失で光を伝搬させることができるという原理に基づく。この材料には半導体、ガラスのほかに強誘電体、高分子などが用いられる。通常の薄膜技術が用いられるのは、たとえば半導体ではGaAs基板上に作られるAlGaAs、InP基板上のInGaAsPなどで、CVD法、MBE法などで作られる。また、ガラス導波路として石英ガラス、コーニング7059、バイコー

ルなどの薄膜がスパッタリング法で作られている。

2. 4 ダイヤモンド薄膜

全く一つの物質だけで3~4日ある講演会の一つのセッションが全部埋まる状態がここ数年続くということは物理系の学会ではあまり聞かない。高温超伝導体では色々の種類の物質が発表された。その点でダイヤモンドは全く特別の魅力ある物質である。ここで取り上げたダイヤモンドは筆者からみれば薄膜であり、少なくとも薄膜技術によって作られたものである。超高温・超高压技術によって作られていたダイヤモンドが、それらによらないでできるようになったということは画期的といえるが、工業的利用となるとまだまだ問題点が多い。

ダイヤモンドの特徴は、あらゆる物質中でもっとも硬いものであるということによく知られているが、同時に常温における熱伝導の非常によい物質でもある。従って切削工具、スピーカー（高音域特性の改善）などに使われるとともに集積回路の放熱板として期待されている。さらに期待されるのは広いバンドギャップにBなどの不純物を添加して半導体特性を持たせてトランジスターや発光素子を作ることである。ただ、n型にすることがかなり困難で、高抵抗のものしか得られていない。ダイヤモンド薄膜はCVD法に熱フィラメントやマイクロ波を導入するなどのいくつかの工夫を加えて作製されている。

2. 5 超伝導薄膜

酸化物超伝導体が発見されて以来、超伝導転移点、臨界磁場をあげること、実用的な見地から線をつくることの二つの努力が並列してきているように思われる。転移点についてはY・Ba・Cu・O系が $\sim 90\text{K}$ 、Bi・Sr・Ca・Cu・O系が $\sim 105\text{K}$ 、Tl・Ba・Ca・Cu・O系が $\sim 125\text{K}$ と次第に高温のものが発見されてきた。別にNd・Ce・Cu・Oが

転移点は30Kであるがキャリアが電子であるという点で画期的な物質として物理学者の注目を集めているがこれは学問的な興味の対象である。ただ、転移温度が室温の77Kを越えた以上次の目標は室温の300Kで、ここまで到達しなければ実用的に大きな飛躍は望めない。また、このような脆い物質を工業的に利用に供される程度の長さで線状にすることも技術的、経済的に多大の困難を伴う。

むしろ薄膜化して、集積回路の一部と考える方が実用性が高いのではないだろうか。酸化物超伝導体は層状構造をもつ。その薄膜は現在スパッタリング法で作ることが多いが、薄膜形成後に加熱処理で酸素量を調整する必要がある。酸化物超伝導体は4～5元化合物であるものが多いのでスパッタリングターゲットも多元にする。たとえばBi・Sr・Ca・Cu・OではBiのほかCuSr、CuCaのターゲットを用意して交互にスパッタリングする方式が取られる。また、多元蒸発源を使ったレーザーアブレーションによる作製も行われている。技術的には薄膜形成速度が遅いこと、この薄膜は性質が不安定であることなどまだ多くの問題を抱えている。

2. 6 磁気記録・光磁気記録

磁性薄膜は記録媒体としてコンピューター、ビデオなどに不可欠であるが、その構造はかなり複雑で、また使われる薄膜も一通りではない。

まず磁気記録媒体の典型的な例としてスパッタリング薄膜を利用したハードディスクを取り上げよう。この基板はAlの板である。この上に普通Ni-Pのメッキ層を付けその上にCrのスパッタリング薄膜を付ける。その上に、磁

性層としてノイズの少ないCoCrTaや耐食性に優れたCoCrNiなどの薄膜を形成する。実際は、更にその上に保護膜兼潤滑膜としてC薄膜を蒸着する。この膜の性能は、面積当りの記録密度と、ディスクの上にとどの程度密にトラックを切ることができるかを表すトラック密度との積で与えられる。記録密度と記録された磁気記録からの再生出力は保磁力が大きいほど大きい方が大きいものに対して、再生出力はそれらが大きい方が大きいので最適化が必要になる。それに低ノイズ化も考慮して材料と厚さを決めなくてはならない。

光磁気記録の場合は、基板はポリカーボネイトあるいはガラスを用い、基板保護用にTb-SiO₂薄膜を付けた後、その上に磁性層としてたとえばTbFeCoをスパッタリングで付ける。更にその上に保護膜としてTb-SiO₂を付ける。記録の書き込み、消去はレーザー光の局所的な照射で媒体の一部を溶かすことで行う。

3. おわりに

現在、高機能材料薄膜と考えられているものをきわめて大雑把に概観した。薄膜の将来を展望すると、ガラスビルに見られるような大型化に進む方向、量子ドットさらには単電子デバイスのような超小型化に進む方向、そして多層化による3次元化に進む方向の3つがあるように思える。どれも研究者、技術者にとって魅力ある世界であると共に乗り越えなければならない多くのバリアーを含むことも確かである。

以上