



## 薄くしよう！ 貼ってみよう！

### 水谷・篠崎研究室～材料工学専攻



左から 篠崎 和夫 助教授、水谷 惟恭 教授

身の回りには金属やプラスチックなど様々な材料が使われているが、セラミックスというと何を連想するだろうか。食器や壺をはじめとした陶磁器を思い浮かべる人が多いかもしれない。確かにそれらもセラミックスではあるが、最近ではこの言葉はもっと広い意味で使われている。

今回取材した水谷・篠崎研究室ではセラミックスの中でも電気特性を持ったものを扱い、それを非常に小さくした薄膜として使う方法を研究している。



## 薄くするにはわけがある

陶磁器やセメントなどとして身の回りでよく使われるセラミックスであるが、最近ではエレクトロニクスの部品としても目に触れにくい様々な場所で使われている。セラミックスの元々の意味は「金属ではない無機物を高温で焼き固めたもの」である。しかし、最近のセラミックスの中には焼き固めるという工程を経ないで作るもの、有機物を原料として作るもの、あるいは従来の堅くてもろいという性質から遠く離れた自由自在に曲げられるものなど多種多様なセラミックスが開発されている。水谷・篠崎研究室ではこれらの中でも電気特性を持ったもの、例えばセラミックス誘電体やセラミックス半導体などについて研究を行っている。

電子部品は小型化の流れに伴いどんどん小さくなっている。そのため、材料であるセラミックスも非常に小さなものでなければならない。そこで、セラミックスを薄膜にするということが考えられるようになった。セラミックスを薄膜にすると、いろいろなところに応用が可能である。例えばセラミックスの薄膜をシリコン半導体基板の上に貼り付ける（実際には析出させる）ことで集積回路

への応用が期待されている。現在、シリコンで集積回路を作る場合、何か他の元素を添加して半導体としての性質を変えたり、表面を削ったりしてコンデンサやトランジスタにあたるものを作っている。このような方法で集積回路の小型化を進めていくと非常に複雑になる。そこで、セラミックス薄膜をシリコン半導体基板上に貼り付ける方法によって、より簡単に優れた電気特性を持ったものが作れるのではないか、ということで研究が行われている。セラミックス薄膜の具体的な応用についてはあとの章で見えていく。

では、セラミックスを薄膜にするにはどのようにしたらよいだろうか。まず考えられるのは、セラミックスの固まりを用意しておき、削って薄くするという方法である。しかし、焼き固めたセラミックスは小さな結晶の集まりなので、この結晶より小さくできない。既に焼き固めてセラミックスとなった状態から出発する方法には限界がある。そこで、目的物質を含む原料気体を用意し、台の上に析出させながら、後からセラミックスにしていくという発想が生まれた。その方法は、原料を基板の上に持ってきて結晶化させ、膜を作る

というものだ。このような方法によって作られた薄膜は、厚さがナノメートル単位の非常に薄い単結晶の膜である。

セラミックスを薄膜にする具体的な方法について次の章で見ていくことにしよう。



## 薄膜化技術 PVDとCVD

セラミックス薄膜の作り方は大きく分けて二つある。一つは物理的な方法、もう一つは化学的な方法である。水谷・篠崎研究室ではどちらの方法についても研究が行われている。まず最初に物理的な方法を説明しよう。

物理的な方法はPVD(Physical Vapor Deposition: 物理的気相成長)と呼ばれている。これは作りたい薄膜の原料物質を原子やイオンといった気体状にして、それを加熱した基板の上へ持ってくるというものである。基板を加熱しておくことにより原子がきれいに並び、単結晶の膜ができる。ところで、原料を気体にするためにはどうしたらいいのだろうか。それにもいくつかの方法がある。

一つは、真空中で原料を加熱し、蒸発させて気体にするという方法だ。この方法では原料粒子の平均自由行程というものが必要である。これは対象となる真空度で、原料粒子が残留している気体分子と衝突せずに走行できる平均距離のことである。平均自由行程が原料から基板までの距離より長くなるように真空度を調節しなければならない(図1)。そうしないと、蒸発し、飛び出していた原子が残留している気体分子にぶつかり、基板までとどかなかったり、薄膜がきれいにできなくなったりする。

他によく使われる方法として、スパッタリングというものがある。これは、まず薄膜にするセラ

ミックスの固まりを用意しておき、その表面を主に真空中で加速したイオンなどの粒子を照射することにより叩くという方法だ。イオンが原料に当たるとそれ自身は中に入っていく、衝突により表面の原子がはじき飛ばされる。この原子を基板で受けとめ、結晶化させる。

この他にもレーザーアブレーション法あるいはPLD(Pulse Laser Deposition)と呼ばれるものがある。これは原料の表面にレーザービームを当てることにより、表面を蒸発・気化させて気体となった原子を基板で受けとめるという方法だ。

次に、化学的な方法を説明しよう。化学的な方法はPVDに対して、CVD(Chemical Vapor Deposition: 化学的気相成長)と呼ばれている。基本的な方法は、まず薄膜の構成元素の化合物を原料として用意する。これを蒸発させてガスにし、加熱した基板上まで持ってくる。そして、熱分解及び結晶化を経て薄膜を作ろうというものだ。つまり、目的の組成を持った原料を用いて基板の上に直接薄膜を作るのではなく、その間に化学反応を起こさせて、薄膜を作るという方法だ。それが化学的と呼ばれる所以である。原料の化合物としては蒸気にすることができるものならよい。そのため、金属と塩素の化合物などが用いられることもあるが、主に使われるのは有機物と金属が化合した有機金属化合物である。これは液体であるもの

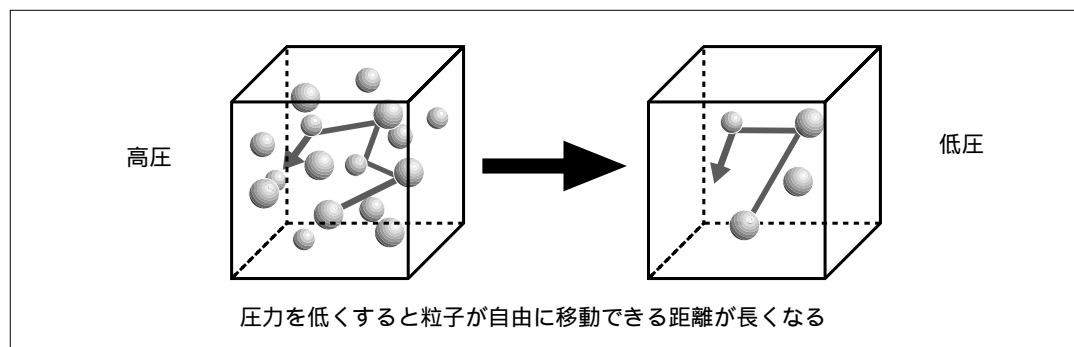


図1 平均自由行程

が多く、比較的簡単に気体にすることができ、加熱分解もしやすい。実際に薄膜を作るときはその組成にあわせて原料ガスを混合する。それを基板のところまで持ってきて、ガスを加熱分解する。ガスの流量や基板の温度を制御することで、きれいな薄膜ができる。また、ガスを分解し薄膜を析出させるところでプラズマのエネルギーを利用するプラズマCVDも研究されている。

以上、見てきたようにセラミックスを薄膜にする方法は主に二つあるが、両者にはどのような利点があるだろうか。まずPVDの利点から見ていこう。PVDの利点としては、操作が簡単ということが挙げられる。薄膜の組成を変えようとするときにも通常は固体の原料を交換するだけでよい。一方、CVDの場合、全く異なる組成の薄膜を作る場合には原料の交換だけでなく、原料ガスを輸送するパイプの内部を掃除するなど大仕事となる。



## 薄膜の電子部品への応用

ここでは、以上のような技術で作り出されたセラミックス薄膜の性質や応用について、水谷・篠崎研究室で現在行われている研究内容を見ていくことにしよう。

セラミックス薄膜の応用の一つとして、現在、誘電体に使うことが考えられている。誘電体は電界を加えると誘電分極して表面に電荷が生じるもので、コンデンサの電気容量を大きくするはたらかがある。セラミックス薄膜を、誘電体として現在主流のDRAM(Dynamic Random Access Memory)という半導体メモリに使うことが研究されている。DRAMの基本的な構造は、一つの情報を記録するところにトランジスタとコンデンサが一つずつある。このコンデンサに電気が蓄えられているときは「1」、電気が蓄えられていないときは「0」として情報を記録する。コンデンサの部分はシリコンの酸化物を加工して作られているが、セラミックス薄膜で作ることが研究されている。

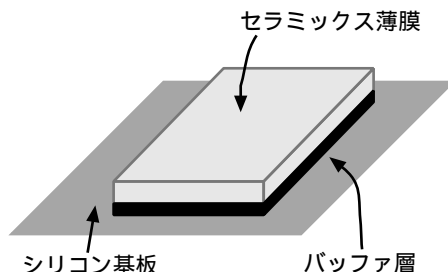
また、セラミックスの中には強誘電体と呼ばれるものがある。普通の誘電体は、電界を外すと表面に現れた電荷は消える。ところが、強誘電体では電界を加えると、内部で原子の変位が起きる。そして、電界を外したあとでも、原子の変位がそのまま固定される。この現象を利用した強誘電体

場合によっては装置自体を変えたほうが早いようなこともある。つまり、パイプなどには前の原料のガスが付着しているため、そのままでは不純物が混入し、きれいな薄膜はできないのだ。PVDは周りを真空にして操作するのでこのような影響は受けない。では、CVDの利点は何だろうか。

CVDの利点としては、「段差被覆性」がよいということがある。これは表面が加工されてでこぼこになった基板の上でも、条件を選べば原料ガスが基板全体に均一に広がるため、均質な薄膜を作れるということである。PVDの場合、一般に原料ガスを均一に広げるのが難しく、段差被覆性はよくない。段差被覆性がよいと表面が加工されたシリコン基板に薄膜を作りやすいため、集積回路などへの応用に有利だ。このようにPVDとCVDのそれぞれに長所があるので、現在は状況に応じて使い分けている。

メモリへの応用が研究されている。

このようにしてセラミックス薄膜を半導体メモリに応用する場合、シリコン基板にセラミックス薄膜を貼り付けるのだが、ただ上にのせるだけでは、セラミックス薄膜とシリコン基板が反応してしまう。これを防ぐため、基板と薄膜の間にバッファ層というどちらとも反応しない物質の層をはさまなければならない。この時セラミックス薄膜とバッファ層はコンデンサを直列接続したものと同じ状態なので、全体の電気容量が誘電率の小さい方に影響されてしまう。この場合バッファ層の方が誘電率が小さい。そのため、できるだけバッファ層を薄くし、コンデンサの電気容量を下げないような研究が行われている。



次に、セラミックス半導体について見ていこう。シリコンで半導体を作る場合、電気伝導率を大きくするためシリコンとは価数の違う元素を結晶中に混ぜている。同じようにして、セラミックスの原料に、その組成に含まれない元素を混ぜることで、結晶格子の一部の元素を変え、セラミックス半導体を作ることができる。これは添加する元素の種類や結晶構造を変えることで、非常に多くの組み合わせが可能だ。水谷・篠崎研究室ではセラミックスとしてよく使われているチタン酸バリウムに様々な元素を添加してみた。そして、添加する元素の量を変えていくことにより、今までのもに比べ、はるかに低い電気抵抗を示すセラミックス半導体を作り出すことに成功した。

セラミックス半導体の性質を応用したものとして、バリスタという電子部品がある。これは通常は非常に抵抗値が高いため、ほとんど電流が流れない。しかし、電圧がある値を超えたとたん急激に抵抗値が低くなり、電流が流れ始めるという性質を持つ(図2)。同じような性質を持ったもので、シリコンの半導体を使った電子部品にゼナーダイオードと呼ばれるものがある。ダイオードは順方向には電流が流れるが逆方向には流れない。そのためゼナーダイオードの場合、抵抗値の急激な変化が起こるのは一つの向きだけだが、バリスタの場合は電圧をかける向きに関係なく抵抗値の急激な変化が起こる。これは、例えば雷対策などで過電圧から他の電子部品を保護するために使われている。

水谷・篠崎研究室ではバリスタの電流が非直線的に変わる様子を実際に見るためにAFM(Atomic Force Microscope:原子間力顕微鏡)という装置を用いて実験を行った。AFMの基本的な原理は、非常に細い針で試料表面をなぞり、針と試料の間にはたらく原子間力を用いて全体像を読みとるというものだ。この装置は改造を施すことによって、ただ表面の形状を見るだけではなく、表面に起き

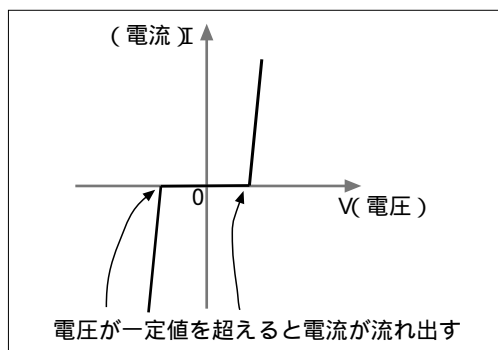


図2 バリスタの電流と電圧の関係

ている電気的な性質の変化なども見られるようになった。これを用いて、磨いたバリスタに電流を流し表面を観察する実験を行った。すると、電圧を変えていくと電流が非直線的に変わる様子が観察された。また、粒子と粒子の境目で電圧が階段状に変化していく様子も観察された。なぜ電圧が階段状に変化するのかというと、粒子は半導体なので電流が流れ、その中ではどこも同じ電圧になる。一方で、粒子の境目が絶縁状態なので、電流が次の粒子へ直接流ることができないからだ。

現在バリスタは粒子を焼き固めたもので作られているが、これを薄膜で作ることが研究されている。普通の焼きもので作った場合、どの方向もバリスタのはたらきをする。これを層状にできれば、層方向はバリスタのはたらきをするが、層に垂直な方向は、同じ性質の膜がつながっているだけなので半導体となる。まだどういう形で応用できるか分からないという段階だが、このようなものも研究されている。

この他にも、AFMを使って薄膜が成長していく様子を観察したり、X線を用いて薄膜の表面の状態を調べたりするなど、水谷・篠崎研究室ではセラミックス薄膜を作るところから、性質を調べ、実際に応用するところまで幅広い研究が行われている。

材料というのは下積み的工作と考えられがちであるが、人類の歴史を見れば、全ての工学技術は材料に依存していると言っても過言ではない。材料研究に取り組むことは、工学技術全般を学ぶことに通じる。材料研究の分野は今後、ますます重

要さを増していくと考えられる。

最後になりましたが、お忙しい中我々の取材に快く協力して下さった水谷先生、篠崎先生に心よりお礼申し上げます。

(飯島 悠介)