薄膜と表面技術

逢坂 哲 彌*, 黒川 義 昭*

Thin Films and Their Surface Finishing

Tetsuya OSAKA* and Yoshiaki KUROKAWA*

Key Words : Surface Finishing Technology, Thin Film

本稿では、薄膜を形成する技術について、湿式法、乾式法という観点からの比較を行った。また、代表的な成膜法について解説するとともに、最近開発された成膜方法についても言及した。

1. はじめに

現在、薄膜 (thin film) が注目されている。もちろんバルク材料も重要な材料であるが、なぜ薄膜が重要性を増しているのでしょうか。薄膜へのニーズが最も高い分野はエレクトロニクス材料といえそうだが、つまるところ機器を構成する各種エレクトロニクスデバイスにより高い機能性が要求されるようになってきた結果であろう。高性能なデバイス作製には材料そのものが高い機能性を有することが要求される。薄膜においてバルクとは異なった機能を持つあるいは発現し得る原因は、薄膜形成が従来の平衡状態での材料形成ではなくむしろ非平衡状態での材料形成であり、さらにはこの薄膜形成プロセスでは結晶一つ一つの制御から、最終的には原子一個一個の制御すなわちアトムマニピレーションが可能になってきているからといえる。

このような薄膜を作製法からなげめると、物理的成膜法と化学的成膜法、湿式成膜法と乾式性膜法などに分類されるのが一般的である。表面技術という立場からは薄膜の表面機能制御ということに注目してこのような成膜技術を使いこなして行くことが大変重要になってきている。本総説では湿式、乾式という成膜法の分類に従いながら最近の特徴的ないくつか例に触れてみたい。

2. 湿式法と乾式法の比較

高機能性薄膜形成法としては最近では、乾式法が主流となりスパッタリングさらには分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy, 以下MBE法) などが主

な成膜法になりつつある。例えば1994年9月秋、東北・多賀城で開かれた日本応用磁気学会講演大会での磁性膜の作製法をあたってみると9割近くがスパッタ法であり湿式法であるめっき法の報告は1割程度である。この現状をかえりみると、たしかにスパッタ法は薄膜組成を制御しやすい。しかし、電子、物理などの分野では化学分野のめっき法をよく理解していないグループの人々が多く、めっき法のような湿式法は取り組みにくく、このこともこのような9:1の研究人口比になる因子の一つかも知れない。しかし、実用化している薄膜磁気ヘッドはめっき技術を利用したものが主流である。このような研究人口比にくらべて実用化技術としてはめっき法が採用されていることは驚くべき事実であろう。従って、著者らは次のことが重要と考えている。すなわち、各方法の特徴をよく理解し各方法を活かした応用を考えて湿式、乾式の各方法を展開することが肝要であろう。

表1に乾式法と湿式法の特徴を比較している。この比較をみながら考えると明らかなように、低装置コストでまず実行可能なものは湿式法で、さらに元素が制限されて目的機能を得ることが不可能な時は乾式法でというスタンスになろう。またこれだけ乾式法が盛んな中で薄膜磁気ヘッドがめっき技術で実用化している点を考えると、電気めっきでの厚膜の作製が容易な利点とか、また無電

表1 乾式技術と湿式技術の比較

項 目	乾式技術	湿式技術
装置コスト	高 価	安 価
量 産 性	低 い	高 い
廃 液 処 理	無 い	有 る
膜 形 状	比較的小面積 超微細構造比較の容易	比較的大面積 超微細構造比較の困難
析 出 温 度	比較的高い	比較的低い

* 早稲田大学 理工学部; 各務記念材料技術研究所 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1)
School of Sci. & Eng.; Kagami Memorial Lab. for Materials Sci. & Tech., Waseda Univ. (4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

解めっきでは大面積均一成膜が可能であるなどの点が乾式法ではおよばない点で、そのような利点の使い分けを考える必要があろう。

いずれにしろ、成膜プロセスの特徴を活かした利用が必要であろう。

3. 湿式成膜法

広義の湿式成膜法には、めっき法に加え、塗布・印刷なども含まれるが、ここでは特に溶液中での化学反応を利用し、反応物を基板に析出／堆積させることによって成膜を行うめっき法について述べる。

めっき法を大別すれば、溶液中のイオンを電気エネルギーにより直接還元し、金属（あるいはその化合物）薄膜を得る電析法（電気めっき）と、化学反応により還元を行う無電解めっき法が代表的である。湿式法全般の特徴として、開放系で成膜が可能であり、大量生産に向いているという点があげられる。また、特に無電解めっき法では、大面積に均質な薄膜が作製可能である。

表2に湿式法を用いて作製される各種デバイスの応用例を示す。プリント配線板分野でのスルーホールめっきや薄膜磁気ヘッドなどが特に目をひく。ヘッドにおけるコイルも3μm幅で5μm厚さの銅めっきが行われており湿式法の高いポテンシャルが示されている。

3. 1 電気めっき法

電気めっき法は古くからの方法であるが、金属イオンを溶解した溶液からのカソード基板に金属還元が主体である。最近ではアノード基板に酸化物を析出させるフェライトめっきなども試みられている。水溶液が主流であるが、水分解による水素還元反応の共析をさけアルミニ

ウムなどを非水溶液から析出させたり、また低温溶融塩からモリブデンやタングステン、チタンなどの通常水溶液などからでは析出できない系の試みが最近では盛んである。

電解する溶液には種々の化合物が入っていることから電気・物理などの研究者の方々はずいぶん汚い系からの析出のため析出物の純度などの制御が難しいと考えられている。しかし、析出メカニズムは電気化学ポテンシャルによって規制されているため、正確な制御を考えると十分な構造と組成を保ったものを作ることが可能である（例えば高純度鉄は電解法で作製されている）。最も注意を払うべきはもちろんめっき液の内容であるが、電析は二次元反応であるため表面の清浄化が大切であり、ともするとこの分野に慣れ親しんだ人でもついこのことを忘れてしまうことがある。また電源をパルスにしたり（パルスめっき法）、溶液をかく拌したり（パドルめっき法）、またバーマロイ薄膜磁気ヘッドではさらにフレイムめっき法という微細構造部の組成均一化の試みなどが工夫され、最も先端的な機能めっきが行われている。

3. 2 無電解めっき法

この方法はめっきの中では比較的新しい方法でめっき液中に金属イオンを錯体化し、その金属イオンを還元剤と共存させて選択的に基板面にのみ金属を析出させる方法である。プラスチックへのめっきとして発展したが、今ではプリント配線板での無電解銅めっきがスルーホールめっき、さらにはフルアディティブめっきとして導体形成に活躍している。また、最近では、磁気ディスク下地の無電解ニッケルリンめっきとして利用され、図1にみられるように完全に欠陥を除くべく循環フィルタリン

表 2 湿式法により作製される各種デバイス

分 野	デバイス	用 途	材 料
プリント配線板 (PWB)	PWB	導 体	Cu
	ハイブリッド IC	接 合 接 点 抵抗材料 導 体	Sn, Ni, Au Ag, Au Ni Cu, Ag, Au
磁気記録材料	磁気ディスク	媒 体	Co, CoNi
	磁気ヘッド	下 地 層 軟磁性材料 薄膜コイル	NiP NiFe Cu
接 点 材 料		接 点 パ ン プ	Ni, Ag, Au, Pd, PdNi Ni, Ag, Au
高周波用材料	マイクロ波導波管	導 体	Cu, Ni, Ag, Au
Si 半導体材料	太陽電池コネクタ シリコン素子内部接合	接 点 導 体	Ni Ni, Cu
GaAs 半導体素子	オーミック接合電極	導 体	Ni
表 示 素 子	LCD 電極	接 点	Ni
電磁波シールド	コンダクター、防食	シールド	Cu, Ni
光ディスク	スタンパー	形 成 材	Ni

図1 めっき浴循環ろ過システム

グシステムを導入し、各めっき液組成成分をモニタリングすることにより高精度な下地層を形成させるシステムが実用化している。この方法は、大面积に均質にめっきできることに加え、微細化するパターンにも対応でき、将来性ある薄膜形成プロセスといえる。しかし、この方法は筆者らがすでに指摘しているように、電気めっき以上に表面の電気化学的活性に敏感であるので、表面の高清浄化と均一化が重要なポイントになっている。

4. 乾式成膜法

乾式成膜法は、薄膜を作製する基板を真空、あるいはガスを導入したチャンバ中に置き、試料を加熱あるいは物理的に飛散させ薄膜を得る方法である。最近の真空技術のめざましい発展にともない、これらの方法は一般的に応用されるようになってきている。真空蒸着法（図2）

図2 真空蒸着装置の構成⁹⁾ 図3 スパッタリング装置の基本構造¹⁰⁾

やスパッタリング法（図3）が広く用いられており、様々な製品が量産されている。表3に乾式成膜法によって作製される各種デバイスの例を示す。

4. 1 真空蒸着法

真空蒸着法は、真空チャンバ内で薄膜材料を加熱・蒸発させ、蒸発粒子を基板上で冷却・凝集させることによって薄膜を得る方法である。薄膜材料の蒸発方法により抵抗加熱法・電子ビーム蒸着法などがある。蒸着法においては、蒸着速度や基板温度によって得られる薄膜の熱平衡状態からのずれが決定される。最近では、蒸発源にクヌーセンセルを用い、蒸発粒子を高度にコントロールし、超高真空中で基板温度を高度に制御することによって膜厚を単原子層レベルで制御することが可能なMBE法（5.1参照）が開発されている。

4. 2 スパッタリング法

スパッタリング法は、高エネルギーの粒子を固体（ター

ゲット）に衝突させた場合に、固体内部の原子が飛び出してくる現象（スパッタリング現象）を利用した成膜法である。一般にはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中でグロー放電を起こし、得られるイオンによってスパッタリングを行う。真空中で固体を原子化し、薄膜を形成するという点においては真空蒸着法とスパッタリング法は類似していると言えなくもないが、原子の持つ運動エネルギーや、成膜雰囲気などが大きく異なっており、真空蒸着法とスパッタリング法で得られる薄膜の結晶構造・物性などは一致しない場合が多い。

スパッタリング装置にも蒸着装置と同様、種々の方式が存在する。最も基本的なものはグロー放電を直流によって起こさせ、陰極をターゲット、陽極を基板とした直流2極スパッタリングである。直流スパッタリングでは、ターゲットとして絶縁体を用いることができないため、絶縁体ターゲットでも使用可能なRF(Radio Fre-

表3 乾式法により作製される各種デバイス¹⁰⁾

分野	素子	用途	代表的材料
電子工業	集積回路・半導体素子	電極、配線 絶縁膜、保護膜 半導体	Au, Al, Al合金, Ti, Pt, Mo-Si, Pt-Si SiO ₂ , SiO, Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ Si, Ge, Se, Te, CdS, ZnO
	表示素子	透明導電膜 エレクトロクロミック膜 絶縁膜、保護膜 蛍光体	In ₂ O ₃ , SnO ₂ , ITO, ZnO WO ₃ , IrO ₂ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ , InN SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ ZnS, ZnS+ZnSe, ZnS+CdS
	磁気素子	軟磁性膜 硬磁性膜 ギャップ材、絶縁膜	Fe-Ni, Fe-Si-Al γ-Fe ₂ O ₃ , Co, Fe ₃ O ₄ Cr, SiO ₂ , Al ₂ O ₃
	オプトエレクトロニクス素子	光導波路 光記録 光磁気記録	ZnO, BeO TeO ₂ , Te-C, In-Se, Ag-In-Sb-Te Gd-Tb-Co, Gd-Tb-Fe, PtMnSb
	ジョセフソン素子	超伝導膜 絶縁膜	Nb, Nb-Ge, NbN, La-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Y-Ba-Cu-O SiO ₂ , SiO
	その他	抵抗膜 誘電体膜 圧電体膜 サーマルヘッド	Ta, Ta ₂ N, Ta-Si, Ni-Cr LiNbO ₃ , K ₂ Li ₂ Nb ₅ O ₁₅ , AlN, SiO ₂ , PLZT ZnO, BaTiO ₃ , PZT Ta ₂ N, SiO ₂ , Ni-Cr, SiC, Si-Ta
エネルギー関連工業	太陽電池	電池 透明導電膜 電極 反射防止膜	a-Si, Si In ₂ O ₃ , SnO ₂ , ITO, ZnO Al, Ag, Ti SiO ₂ , SiO
	光熱変換素子	選択吸収膜 反射膜 選択透過膜	ZrC-Zr Ag, Al In ₂ O ₃ , SnO ₂
光学工業	—	反射膜 反射防止膜、保護膜 シャドーマスク	Ag, Al, Au, Cu SiO ₂ , TiO ₂ , MgF ₂ Cr
機械工業	—	耐摩耗 耐食 耐熱 潤滑	Cr, Ta, Pt, TiC, TiN Al, Zn, Cd, Ta, Ti, Cr, SiO ₂ W, Ta, Ti MoS ₂
プラスチック工業	—	装飾、自動車部品	Cr, Al, Ag, Au, TiC, Cu

quency) スパッタリング法が考案されている。高周波(通常13.56MHzが用いられる)の電圧を印加した場合、RF電極間にはプラズマ電位に対してDCバイアスが発生し、イオンはそのバイアスによって加速され、高周波の交番電場中では、電子の運動は追従できるが、イオンはほとんど振動しない。RF電極にはプラズマに対して負のDCバイアスが生じるが、電極の対称性によっていずれかが陰極、もう一方が陽極となる。一般的な装置では、アース電位にある電極の面積がもう一方と比較し圧倒的に広がるため陽極となる。RFスパッタリング法はDCスパッタリング法と比較し低圧力・高電流密度で成膜を行うことが可能である。

マグネトロンスパッタリング法はグロー放電に対し、直行方向に磁場を印加することにより、ターゲット表面付近にプラズマを固定化し、衝突回数を高くして高速成膜を可能にした方法である。磁界はターゲット背後から表面に印加される形となるので、磁性体ターゲットの適用には不向きである。

対向ターゲットスパッタリング方式は、一対の対称なターゲットを平行に設置し、ターゲット間で放電を起こさせ、プラズマの外部に置いた基板上に成膜を行う方法である。対向ターゲットスパッタリングでは、基板が放電空間から隔離されているために、高品質の薄膜が作製可能であり、マグネトロンスパッタリングで問題となる磁性体の成膜も容易である。

4. 3 イオンプレーティング

イオンプレーティングはプラズマ中で蒸着を行うという、真空蒸着とプラズマ技術の複合技術といえる(図4)。プラズマ中で蒸着を行うことにより蒸発粒子の一部または全部をイオンや励起粒子とし、活性化して蒸着を行う。イオンプレーティングの特徴として、①膜の付着強度が大きい、②つき回りがよい、③膜の結晶性がよい、などが挙げられる。また、反応性のガスのプラズマを用いることにより、反応蒸着・反応スパッタリングと同様

に、反応イオンプレーティングも可能である。

4. 4 CVD法

CVD(Chemical vapor deposition ; 化学蒸着析出)法(図5)は化学反応を用いた成膜方法であり、他の乾式物理成膜法と比較し、化学量論組成に近い化合物薄膜を作製できるという利点を有している。CVD法は、反応室内において、不均化反応・酸化反応・水素還元反応・熱分解反応などを起こさせて薄膜を形成する化合物を作製し、基板上に堆積させることによって目的の薄膜を得る方法である。とくに、有機金属化合物の熱分解を用いるCVDをMOCVD(Metalorganic CVD)といい、比較的低温で反応を進行させることができるため、基板との相互拡散が問題になる場合に有利である。また、原料の利用率が高い、原料の選択の幅が広い、供給量の精密な制御が可能などの特徴を有している。

CVD法の応用としては、シリコンの結晶成長やⅡ-Ⅵ族、Ⅲ-V族化合物半導体の作製などに用いられている。また、酸化物超伝導体材料の作製も研究されている。

5. 新しい成膜法

ここでは、最近新しい薄膜作製技術として注目されているいくつかの例を示す。

5. 1 分子線エピタキシー(MBE)法

分子線エピタキシー法(以下MBE法)は、蒸発原子

図4 イオンプレーティング装置⁹⁾

図5 CVD装置の例⁸⁾

の指向性強いクヌーセンセル（図6）を用い、超高真空中（ $10^{-9} \sim 10^{-10}$ Torr）で、極めて正確に温度制御された基板上に蒸着を行う方法である。装置の構成を図7に示す。MBE法では、原子層レベルでの成膜制御が可能であるため、化合物半導体や人工格子などの原子レベルでの成膜制御が必要な対象に用いられ、量子井戸レーザなど全く新しいデバイスへの応用が期待される。

図6 クヌーセンセル(a)と粒子飛散方向(b)⁸⁾

5. 2 液相成長（LPD）法

液相成長法(Liquid Phase Deposition, 以下LPD法)は、日本板硝子㈱により開発された技術であり、低

図7 MBE装置の構成⁷⁾

図8 液層成長法¹⁾

図9 プラズマCVD装置の構成⁹⁾

図10 無電解 CoNiReP/NiMoP 二層膜媒体の断面透過電顕像（明視野）。

このめっき媒体は高密度垂直磁気記録用媒体として作製したもので、下地層として無電解 NiMoP 非磁性層を 30nm 付与し、続いて CoNiReP 垂直記録層を成膜したものである。磁性層初期は軟磁性的な性質を示し、そのうち垂直異方性を示す領域が連続的に形成される。これは、初期層では無配向 fcc からなる微粒子の組織で構成されるのに対し、膜成長とともに本来の垂直配向した hcp Co を主体とした構造をとるようになるためである¹²⁾。

温で良質な SiO₂ 膜 (LPD-SiO₂ 膜) を比較的簡単な装置から作製することができる。LPD 法は、SiO₂ をケイフッ化水素酸 (H₂SiF₆) 溶液に溶解し SiO₂ 飽和溶液を得た後、さらにホウ酸などを添加することにより過飽和状態とした溶液から連続的に SiO₂ を析出・堆積させる方法である。図 8 に LPD 装置の概略図を示す。LPD 法の特長として ① 低温形成が可能、② 選択成長の可能性が高い、③ 大口径化が容易、④ 装置が簡単などがあげられる。LPD-SiO₂ 膜の応用としては、選択成膜性を生かした層間絶縁膜への適用、非対称 LDD (Lightly Doped Drain) 構造の MOS (Metal Oxide Semiconductor) トランジスタ、液晶ディスプレイの表面保護膜などへの検討が行われている。

5. 3 プラズマ CVD 法

通常の CVD 法では原材料をガスとして反応系に導入し、熱的なエネルギーによって反応を進行させ薄膜を作製する。プラズマ CVD 法 (図 9) では、熱エネルギーに加え、放電により反応ガスをプラズマ化する。その結果、反応系内で、低温のガス分子やイオン、高エネルギーの電子という 3 粒子種の熱的非平衡状態が実現される。プラズマ CVD はその中の化学反応を利用したものである。プラズマ CVD の応用としては、ULSI の絶縁膜・保護膜としてのシリコン窒化膜や酸化膜、高硬度材料としてのダイヤモンドや c-BN の合成に用いられている。

6. おわりに

以上、薄膜作製法をながめてきたが、最近では真空技術の発展による乾式法が進む中で原子を析出させるエネルギーが大きすぎて、得られた薄膜へダメージを与えるなどの欠点も指摘されるようになり、析出エネルギーの

低い湿式法が見直され、真空中でめっき液をふきかけるような湿式・乾式双方を併用した方法やまたゾルゲル法などの利用なども考えられるようになってきている。我々が無電解めっき法で開発した垂直磁気記録媒体の例を図 10 に示すが、このようにコバルト粒子の配向や 100 Å オーダの結晶制御が湿式法でも可能であり、乾式法と同様な原子レベルでの制御に対応した技術に利用することができる。

今後ますます高機能化を必要とする材料のニーズが高まり、その中で薄膜作製法が一つのキーテクノロジーとして高い位置付けを与えられることはまちがいないであろう。

(1994-9-30 受理)

文 献

薄膜に関する一般的な参考文献を以下に示す。

- 1) 逢坂哲彌, 二瓶公志編; 最新機能成膜プロセス技術 (広信社, 1987)
- 2) 逢坂哲彌編; 湿式法を利用したエレクトロニクス高機能薄膜作製法 (広信社, 1992)
- 3) 日本化学会編; めっきとハイテック (大日本図書, 1992)
- 4) 逢坂哲彌; 現代化学, 178, 46 (1986)
- 5) 逢坂哲彌; 表面, 31, 6, 463 (1993)
- 6) 金原 繁, 藤原英夫編; 薄膜 (裳華房, 1979)
- 7) 学術振興会 131 委員会編; 薄膜ハンドブック (オーム社, 1983)
- 8) 応用物理学会薄膜・表面物理分科会編; 薄膜作製ハンドブック (共立出版, 1991)
- 9) 早川 茂, 和佐清孝; 薄膜化技術 (共立出版, 1982)
- 10) 電気化学協会編; 先端電気化学 (丸善, 1994)
- 11) 本間哲哉; 日本学術振興会第 131 委員会第 11 回薄膜スクール資料, 127 (1994)
- 12) T. Osaka, H. Matsubara, T. Homma, S. Mitamura and K. Noda; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 10, 1939 (1990)