

## 薄膜素子 40 年

梅澤 利二

どうもたくさんお集りいただきまして、ありがとうございます。

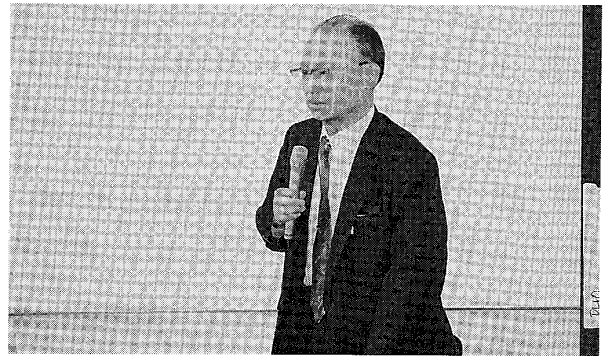
発表する題は、勝井先生にせつ突かれました、やむなくこうしたわけですけれども、ここに参りましてから5年ほどは体調もよくて、自分の隣の部屋に実験室をいただきまして、そこでスパッターという方法を主として使うやり方で、薄膜をつくりまして、それで新しいデバイスと同時に新しい材料をつくるということに主な力を置きましておりました。

しかし、残念ながら1995年1月途中で腰椎ヘルニア、左の大腿骨々折などで十分な学会研究発表もできないままに、こんな立派な会合でしゃべらせていただくということになったわけです。1時間、ここに座ってしゃべるといことは、ちょっと苦痛ですので、甚だ申しわけありませんけれども、30分ほどだけおつき合いさせていただかざるを得ませんということ、まず前に申し上げておきます。

薄膜というもので素子をつくるというのは、大体1950年ころから始まっておりまして、その後には続きましてIC(集積素子回路)というものが出てくるわけです。

ちょっと文字が小さいのですが、薄膜のその定義というのは、薄膜の事典がありまして、それを見ますと、このように今では定義されております。

私が始めたころは、何もありませんで、とにかく薄いものであればいいという、例えばセレコムストロビガーぐらいでまず薄膜と言



えと、そういうことで実験をやられていたわけですけれども、このごろになりまして、その薄膜のつくり方についても一定の制限が加えられているようになりまして、きょうすぐそのような方法でつくられるというものではありませんで、カッティングとか、スライスとか、研磨等の機械的な手段によらず、物理的な真空状態を、これをスパッターまたは化学的に化合物を作る基礎的な方法、陽極酸化等のそういう手段によってつくられている薄い膜、それを薄膜と定義するというに初めて認められたのですね。

見ますと1万オングストローム以下の薄膜のものでありまして、印刷法等によって作成を、電気炉中で加熱、調製された膜というものを、薄膜ではなくて、厚膜というふうに、薄膜の定義と同時に厚膜の定義もこういうふうに述べられたわけです。

こういうものを簡単にしてくれる装置というようなものは、当時は北大にはございませんで、北大の応用電気研究所の非常に腕のいいガラス工三浦茂男さんと一緒になりまして、この人がいわゆる真空装置、そういうものを、

全部ガラスの作製でやるということと一緒にやってくれまして、ようやく  $10^{-5}$  Torr ですね、そういう真空度を得ることができるようになったのです。

この方も、今は北大応用電気研究所（電子科学研究所）を定年でやめられております。まだ、元気で自宅でいろいろな真空関係の器具等をつくっておられまして、特に室蘭工大のガラス器具の工作なんかもやっておられまして、いまだにガラスの部門では、道内のいろいろな大学のために役割を果たしておられるわけです。

私が北大に入りましたのは昭和 25 年です。それから約 5 年ぐらいかかりまして、真空度  $10^{-5}$  Torr の蒸着装置ができ上がることになりました。それで、最もよい真空度をガラスベルジャーなど、そういうものを使ってつくられたもので、したがって、余りいい材料をつくるということとはなかなか難しい状況でした。しかし、この面倒な実験に対して、多くのガラスメーカーからの援助がありました。そういうことで何とか薄膜をつくることができました。

薄膜の分類ですが、薄膜は厚くすれば厚くするほど連続性のものはできるわけですが、その厚いものをつくるというためには、かなりの時間を必要としますので、いろいろな妨害が入ってきます（第 1 表、第 2 表）。

こういうところでなくて、金属をこういう今申し上げた装置でやる場合でも、かなり金属の蒸発する温度とそれから金属を乗せて飛ばすフィラメント、そういう金属の板状ボート、そういうものとの間の温度差が大きいものですと、その金属を溶かすフィラメントなどからの汚染、そういうものが入らない純粋な薄膜ができるわけです。しかし、なかなかこれも難しいこともあります。タングステンというのは、かなり温度が高いところまでもつということになっておりますけれども、そのタングステンに溶かそうとする物質により

まして、タングステンが先に溶けましてでき上がった膜の中にタングステンの結晶ができってしまうということなどがあります。

そういうことで、いわゆる蒸着法ですね、蒸着法というのは、今申し上げましたように、金属を溶かそうとするフィラメントと、その上に乗せた蒸着金属を使った真空度が  $10^{-5}$  Torr 程度の真空度の中で蒸着という方法をやるわけですが、その膜の中に特にアルミなんかですと、300 度ほど低い温度で溶けるわけですが、アルミの膜をそういう蒸着法でつくりますと、アルミの中にタングステンの結晶ができたと、そういうことでいわゆる純粋でない膜ができるわけです。

こっちの方で見ますと、先ほど申し上げました蒸着法なんていうのは、物理的方法の一番簡単な方法です（第 3 表）。

2 番目に挙げました、スパッター法というのは、これは高温の蒸着物、高温でないと熔けない材料、それを溶かすことが既に粉末にして、それぞれ膜をつくるというものがないかと、そういう方法はできないものかということで、これはアメリカで開発された方法です。Ta（タンタル）という材料、これは非常に電気的には割に低い温度で溶けますが、フラッシュ法とか、電子分離法とかを用いまして、いわゆる真空蒸着、そういうものではなくて非常にきれいな膜ができないとされていた元素なんですね。その元素を何とかうまく使えるものにできないかということで、いろいろやられていた、アメリカが先頭に立ってやっていたわけです。

この 2 のところのスパッター膜の方の後に、マグネトロンスパッター法という方法が書かれていますけれども、これは電子がマグネトロンのように回転しながら速度を上げていく。それで、Ta 元素にぶつかる。そうしますと、そこから金属分子 Ta が飛び出すという方法です。これの方が高いスパッターエネルギーが得られますので、それをもってタン

タルも薄まったそういうことができるということが見つけられまして、日本でもやられておりましたけれども、日本ではスパッター法という高級な装置をつくらなくても、普通のスパッターで高周波ですね、13.56 MHz RF スパッター法と言いますが、高周波を使えばできるのでないかということで、高周波もかなり高いエネルギーを得られるものが、磁界の発生法ですね、そういうものを研究した人が、マグネトロンスパッター法でなくて、高周波スパッター法、そういうものを使ってタンタルのスパッター膜をつくることに成功したのです。

そういうこともありまして、日本でスパッター法によるタンタルのスパッター法が完成された年です。そのとき、日本の技術力の上昇というものに評価を受けられることになりまして、3年ごとに世界のどこかで薄膜の科学の研究会、世界の研究会をやることになっておりましたので、日本がそういう新しい方法をスパッター法で完成させましたので、その第2回目の国際薄膜学会が京都で行われることになったという経緯もあります。日本もこの薄膜成形法の中で、かなり世界的に貢献を始めることになったわけです。

それから、日本で薄膜の研究がどんどん盛んになってきたわけです。

ここに物理的方法というところで、真空蒸着法、それからスパッター法、もう一つその下に、イオンプレーティングとありますが、これはスパッターに使うガスは全然イオン化しないでやるわけですけれども、そのアルゴンをイオン化して、それで金属にぶつけてやる。シャーレットにぶつけるという方法です。一名ドライメッキ法と言われているわけですが、それで膜をつくるということが行われるようになったわけですが、日本では高周波によって金属にしる、非金属にしる、いずれも効率よく薄膜にすることができるということを証明しましたので、3のイオ

ンプレーティングよりも、2のRFスパッターリングの方が非常に有効で、しかもそのシステムの方が安いわけです。そういうこともありまして、高周波スパッターリングというのが日本では大きなメリットがあるのですね。効率のいい薄膜製法であるということ、世界的に証明しました。

これらは、いわゆる誘電体膜をつくる乾式メッキ方法としては当時は研究されていませんでした。誘電体膜をつくる方法というのは、広い意味の化学的方法という陽極酸化法と言われまして、基板ですね、基板というのは、ガラスの上に薄い金属なら金属の膜をつけようと、蒸着させようということに使われる材料ですね、それを基板というわけです。陽極酸化のところを書いてありますが(第3表)、陽極酸化をやるには、まず電解液が必要でして、その電解液と物質を蒸着させようとする基板ですね、その基板と対向させる電極、対向陰極には、白金を使ってやるわけですが、この白金がかなり長く使用できまして、こんなことをやっていたら高い膜になってしまうだろうというふうに一般に思われたが、意外にそれが白金が減ることがないのです。それで1枚の厚さが四千四、五百ÅのTa陽極酸化膜( $Ta_2O_5$ )を作りますと、大体厚さ1ミリぐらいの白金板で10年ぐらい実験を続けてもほとんど減らないのです。

薄膜の場合、いろいろ電解液を使ってやるわけですが、この電解液もいろいろ調べました。鉄なんかをやっておられた人は、鉄の陽極酸化膜を成膜するのに、クエン酸水溶液というような水溶液を使いますと、かなり簡単にできるということは、かなり経験でわかったわけですが、タンタルとか、それからチタン、そういうような金属をやる場合には、クエン酸溶液はもちろん使えないことはないわけですが、できる表面の何といいますか、硬度、つや、滑らかさ、そういうものが違ってまいりますので、クエン酸アン

モニアというようなものを使う方がいいということ、うちの実験室で見つけて、今ほとんど鉄以外には3%のクエン酸アンモニア水溶液というものを使って薄膜の陽極酸化法というものが、そういう化合物の電解液、そういうものが使われております。

そのほかにも、化学的な方法としては、液体の中につけるのではなく、この液体を気化しまして、ある程度高温にします。そうして、傾斜をつけておいた基板の上につけた金属板、その上を何度も何度も通してやりまして、その回数によりまして、比誘電率を色々変えてつけた場合、もっと大きくすることができるというようなことです。そういう方法を見つけ出すことが求められます。

あるいは抵抗体と誘電体とを合わせますと、CRで一種の金属と誘電体と合わせたというだけのものだけでなく、もっと誘電体の働きの強くなる素子をつくることのできるということも、電気回路研究者によって見出されております。しかも、簡単なんですね。簡単にできてしまうということで、科学者のこういう薄膜製法という、化学的な薄膜製法として、一気にますます応用されているところです(第4表)。

薄膜の製法ばかり申し上げてきましたが、次に新しい型の蒸着装置について述べます。

これが先ほどから出ていました真空蒸着の方法の装置です。10<sup>-6</sup> Torrまでの真空をつくります。電子ビーム真空蒸着法。こころツボに蒸着する材料を入れまして、ここで熱しまして、このヒーターが中からエレクトロンまで、このエレクトロン電子の流れを使って磁界をつくりまして、その磁界の大きさで、ここ蒸着材を溶かすヒーターからの電子をばいとぶつけてやる。そうしますと、ここが加熱してきまして、だんだんそこが溶けてきますと、この電子が局部的に蒸着源として使われる。

それ故、そういう不純物の混ざらないきれ

いな膜をガラス板の上につくることができるというわけでありませう(第5表)。

いろいろな金属の合成物でも構わないのですが、ここにそれを起こしてきたら、それを受け取る抵抗加熱型のポートを置いて、これに電流を通してあげまして、こっから飛び出した、ここに落ちてきた材料が、このポートに接触しますと、たちまちにこれから金属のペーパーが出てきて、そういう方式の合金化真空蒸着法ですね、そういう方法でやる場合もあります(フラッシュ法)。

こちらの方が簡単な方法ですと、不純物ができるまでに入ってしまうという問題、きれいな純粋な膜をつくり出そうという場合には、こういう方法を使ってやると、RFスパッター方法や直流方式スパッター、それはマグネトロンスパッター法、そういう方法でやりますと、きれいな膜ができる。

これは陽極酸化の原理のものです。この中に電解液を入れてある。さっき申し上げた白金の板、これはガラスの上に蒸着した金属板、この金属板の表面をこの酸素の中に、酸化中の電圧によって、今度こっちの方の表面を酸化していくという陽極酸化法という、これはタンタルの酸化物、このTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>という酸化物は、自然に一番多いとされておりますSiO<sub>2</sub>よりももっと誘電率が6倍のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>というのは、誘電率というのは24ぐらい、SiO<sub>2</sub>ですと、真空ですと4ぐらいですね。特にTiO<sub>2</sub>というものも載っておりますけれども、陽極酸化法になかなか難しい方法も、どういう電解液を使うかということによって難しい場合もありますけれども、そんな無理をしなくてもできるという物質もあるわけですね。

このTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>なんか、この辺で誘導率24ですね、かなり誘電率も大きくて、しかも誘電損失tanδも小さい、そういう有効な膜ができます。

酸素蒸着というふう混ぜてつくする方法もありますけれども、これはなかなか均一の膜

をつくるということは難しいのです。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をこの陽極酸化法を使いますと非常に均一ないい膜ができるということで、ほとんど最近ICなんかでは、全部 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を使うようになってきています。

私がここに来たときに、一番先にやろうと思ったのが、ダイヤモンド薄膜の単結晶化ということで、それで研究費なんかもいただいて、去年あたりまでやっていたのですけれども、こういう時に手術をやりまして、材料の特性をはかる方法が北海道ではちょっとでき

ません。残念ながら研究はやめざるを得ないということになってしまっております。

材料に関しては、余り多くの方、興味があるわけでもないと思います。私自身の研究もここに書いてあるような高度な材料をつくるというところまではいきませんでした。

ということで、私の話はこの辺で終わらせていただきます。(拍手)

どうもありがとうございました。

## 第1表 薄膜

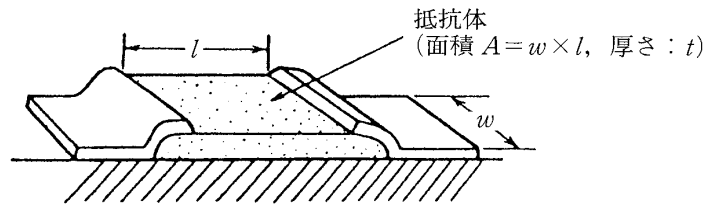
定義：10000 Å以下の膜厚，カッティング，スライス，研磨等の機械的手段によらず物理的（真空蒸着，スツパタ等）又は化学的（メッキ，気相成長法，陽極酸化等）手段により作成された膜

（厚膜：10000 Å以上の膜厚のもので，印刷法等による作成後電気炉中で加熱焼成された膜）

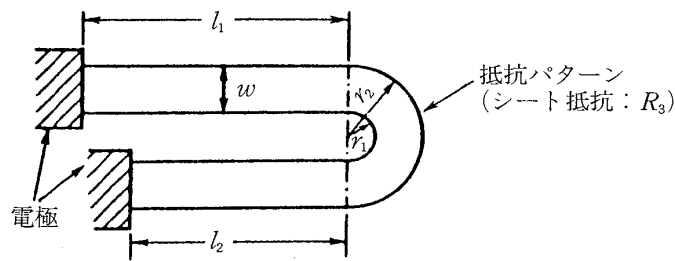
### 薄膜の分類

- |              |   |
|--------------|---|
| I. 連続性による    | 1. 不連続膜 300 Å以下<br>2. 連続薄膜  |
| II. 結晶構造     | 1. 単結晶膜（エピタキシャル膜）（単結晶基板）<br>2. 多結晶膜（多くの蒸着膜）（セラミック，ガラス基板）<br>3. 非晶質膜（アモルファス膜）（セラミック，ガラス基板） |
| III. 材料物性による | 1. 導体薄膜<br>2. 誘電体薄膜<br>3. 抵抗体薄膜<br>4. 半導体薄膜<br>5. 超伝（電）導体薄膜                               |

第 2 表 薄膜と厚膜の比較



抵抗素子の基本構造



直線部と円弧部からなる抵抗パターン

厚膜抵抗体と薄膜抵抗体の特性比較

特 性	単 位	厚 膜	薄 膜	
			NiCr	Ta <sub>2</sub> N
抵 抗 値 範 囲	$\Omega/\square$	1~10 <sup>9</sup>	100~300	5~300
抵 抗 温 度 係 数	ppm/°C	±50~300	≤ ±50	≤ ±25
電 力	W/in <sup>2</sup>	≤100	≤100	40
高 温 安 定 性 (150°C/1000時間)	%ΔR	≤0.25	≤0.1	≤0.1
抵 抗 電 圧 係 数	ppm/V	0.5~5	0	1
ノ イ ズ	dB	-35~+20	< -30	< -10
ト リ ミ ン グ 安 定 性	%ΔR	≤ ±0.25	≤ +0.01	≤ +0.01
負 荷 寿 命 (25°C 定格/ 1000時間)	%ΔR	≤ ±0.25	0.1	≤ ±0.05

### 第3表 薄膜の製法

#### A. 物理的方法

##### 1. 真空蒸着法 (Physical Vapour Deposition: PVD)

○真空  $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-8}$  トール中でフィラメント, ボート, バスケットから蒸発させる

○フラッシュ蒸着法, 電子ビーム蒸着法

##### 2. スパッタ法 (マグネトロンスパッタ法) (D.C 及び R.F.)

ターゲットをアルゴンなどのガスイオンで加速衝撃して, 表面から原子 (分子) をスパッタさせる.

リアクティブスパッタ法……  $N_2$ ,  $O_2$  ガス中

##### 3. イオンプレーティング (ドライメッキ法)

膜の質がよく, 基板との付着力強い膜.

蒸発原子の一部をイオン化し, 加速して基板にぶつける

○熱電子法

○高周波電磁界法

#### B. 化学的方法

##### 1. 陽極酸化法

酸化物薄膜: 電解液中で白金を対向陰極として, 基板上の金属蒸着薄膜を陽極とし, 定電流一定電圧法又は定電流法によって酸化膜を成長させる. 化成電圧によって膜厚制御する. MOS 用がコンデンサ用誘電体膜作成. 又, 抵抗膜の抵抗値トリミング法としても用いられる.

##### 2. 化学気相成長法 (Chemical Vapour Deposition: CVD)

Si 単結晶薄膜や多結晶 Si 薄膜, 絶縁性薄膜の成長や,  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$  絶縁膜の形成, Ga, As を含む原料ガスを高温 GaAs 単結晶基板に吹きつけて GaAs 単結晶膜を成長させる. 高速メモリデバイス, (SOS) 用, Si 単結晶膜の原料として  $SiCl_4$ ,  $SiHCl_3$ ,  $SiH_2$ ,  $Cl_4$  及び  $SiH_4$ : 基板温度  $1200^\circ C$  以上で成長速度ほぼ一定又  $SiO_2$  や  $Si_3N_4$  の成膜には  $O_2$  や  $NH_3$  ガスとともに  $SiH_4$  を混合にして原料ガスとする.

### 第 4 表 薄膜抵抗比較

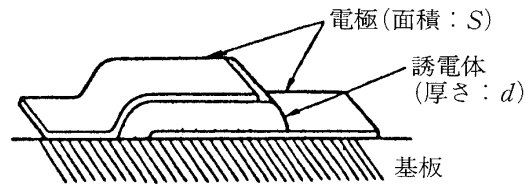
膜回路用誘電体材料の特性

材 料 名		比誘電率	tanδ(%)	温度係数(ppm/°C)	絶縁抵抗(Ω)	耐圧(MV/cm)	備 考
薄 膜 材 料	SiO <sub>2</sub>	3~4	0.1	<100	>10 <sup>8</sup>	6~10	コンデンサ用
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20~25	0.9	<250	>10 <sup>8</sup>	5	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8~9	0.4	<200~300	>10 <sup>8</sup>	1	
厚 膜 材 料	(BaTiO <sub>3</sub> +ガラス)	500	0.5	<300	>3×10 <sup>10</sup>	0.08	コンデンサ用
		1,200	3	<300	>10 <sup>10</sup>	0.07	
		100	0.4	<300	>10 <sup>11</sup>	0.1	
	高融点ガラス	9~15	0.25	<45	>10 <sup>12</sup>	0.1	クロスオーバ用
低融点ガラス	13.5	0.4~2.2	6.8 (熱膨張係数)	>10 <sup>10</sup>		オーバコート用	

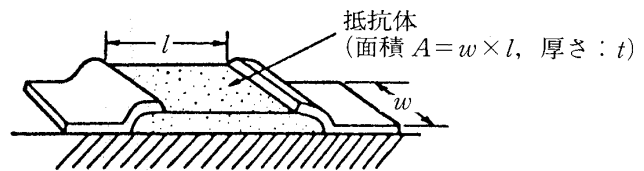
〔注〕厚膜材料の焼成温度は、ペーストの種類によって異なるが、コンデンサ/クロスオーバ用では 800~1050°C、オーバコート用では 300~520°C の範囲にある。

抵抗材料特性

抵抗体材料		シート抵抗(Ω/□)	TCR(ppm/°C)
厚 膜	空気焼成		
	RuO <sub>2</sub>	10~10M	±50~±300
	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> C系	10~1M 100~1M	±50~±300 ±105
窒素焼成	TaN/Ta	22~22M	100
薄 膜	Si-Ta	1~1k	-300~-1000
	Cr-Si-O	10~200	-200~-2000
	Ta <sub>2</sub> N	1~10	0~-50
	NiCr	100~300	0~60
	Ta-Si-O <sub>2</sub>	200~5K	-300~-500



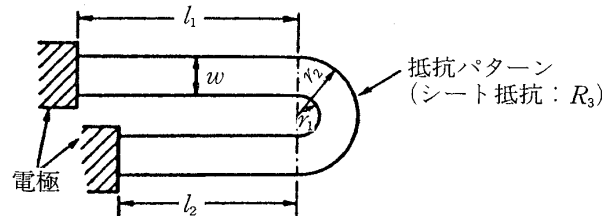
容量素子の基本構造



抵抗素子の基本構造

厚膜抵抗体と薄膜抵抗体の特性比較

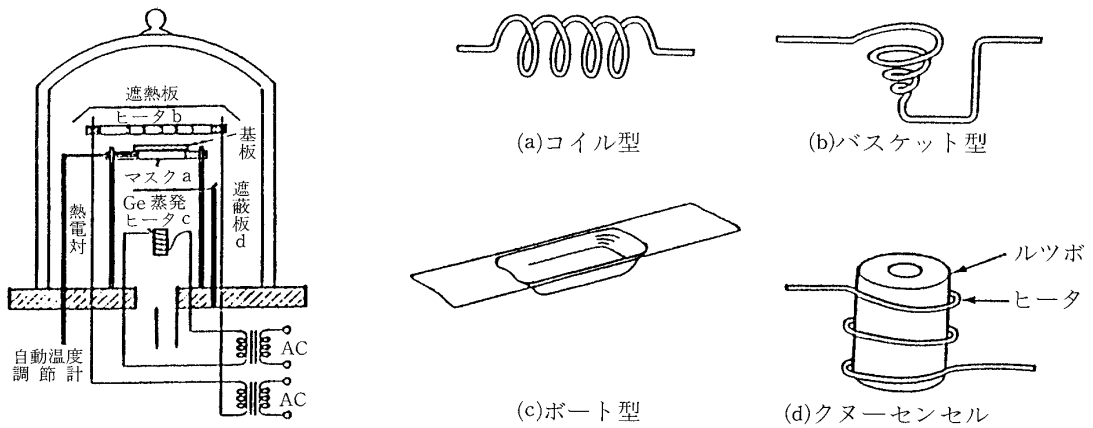
特 性	単 位	厚 膜	薄 膜	
			NiCr	Ta <sub>2</sub> N
抵抗値範囲	Ω/□	1~10 <sup>9</sup>	100~300	5~300
抵抗温度係数	ppm/°C	±50~300	≤±50	≤±25
電力	W/in <sup>2</sup>	≤100	≤100	40
高温安定性 (150°C / 1000時間)	%ΔR	≤0.25	≤0.1	≤0.1
抵抗電圧係数	ppm/V	0.5~5	0	1
ノイズ	dB	-35~+20	<-30	<-10
トリミング安定性	%ΔR	≤±0.25	≤+0.01	≤+0.01
負荷寿命 (25°C定格/ 1000時間)	%ΔR	≤±0.25	0.1	≤±0.05



直線部と円弧部からなる抵抗パターン



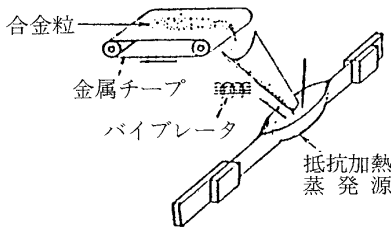
第 5 表 真空蒸着及びスパッタリング比較



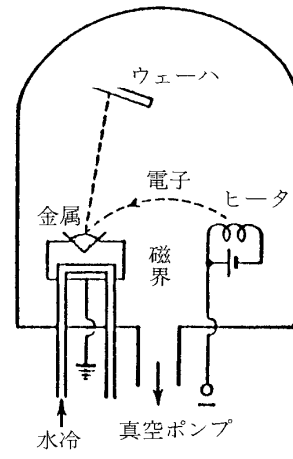
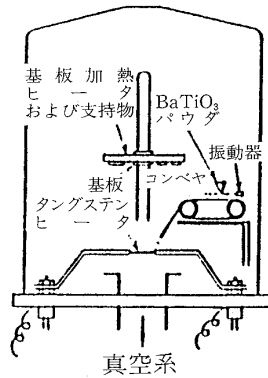
真空蒸着装置

欠点

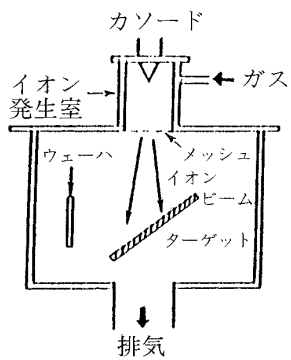
- ① 加熱用ヒータからの汚染
- ② 高融点金属膜形成が困難
- ③ 合金など蒸気圧の異なる複合材料では蒸着膜の組成が原材料と異なる



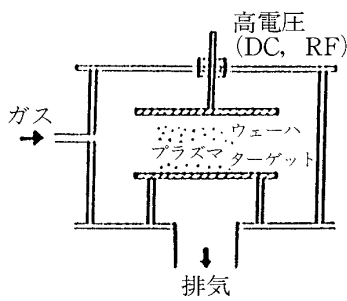
合金のフラッシュ蒸着用蒸発源



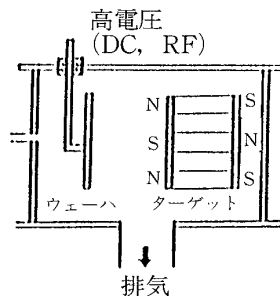
電子ビーム真空蒸着法



(a)イオンビームスパッタ



(b)2 極スパッタ



(c)マグネトロンスパッタ

スパッタ装置の構造