

韓国における薄膜研究状況

Research Trend of Thin Films in Korea

崔 均
Kyoan CHOI

韓国窯業技術院

金 光振
KwangJin KIM

韓国窯業技術院

正木 孝樹
Takaki MASAKI

漢拏大学 SYSTEM応用工学部 新素材工学科

問合せ/マサキ タカキ 〒220-712 江原道原州市興業面興業里山66番地 漢拏大学SYSTEM応用工学部新素材工学科
TEL&FAX +82-33-760-1316 E-mail/takakima@hit.halla.ac.kr

キーワード：Korea, Thin Film, Sol-Gel, Sputtering, CVD, Vacuum Evaporation Application

1 はじめに

韓国における薄膜研究状況を調べるために韓国セラミックス学会誌に投稿された薄膜関連論文をもとに全体の流れを取り上げた。理解のため二つに分けてまとめて見た。ひとつは薄膜の製膜の方法別に、もう一つは応用・機能別に要約してみた。もちろん韓国の研究者たちも他の国の研究者と同様、外国発行の科学論文誌に多く投稿する傾向がますます強くなっているが、今回はそれを省いたことを前もって了解させて頂きたい。

韓国で初めて薄膜に関する論文が発表されたのは1976年であり、それから25年以上経っている。しかしその後1980年半ばまでは薄膜に関する研究論文は見当たらない。それゆえ韓国セラミックス薄膜に関する研究は1985年から始まったといっても言い過ぎではないであろう。1990年からは毎年10編ほどの論文が発表されたが、1990年過ぎてからは20~30編まで増えてきた。この流れは1980年代から韓国の半導体産業が飛躍的に成長したことにつながると思われる。最近では非揮発性メモリである強誘電体薄膜とか、新しい誘電性薄膜や絶縁性薄膜について、半導体工程と結びつける研究が相当活発に進められている。

薄膜工程は他のセラミックス工程とは違って焼結せずに減圧状態で製膜するのが一般的であるため、大体高

価な真空装置が必要になる。そのため政府や会社からの支援が不十分で、研究に対する関心も低かった1980年代半ばまでは、研究内容と言うべき論文は少なかった。特に高価な設備が必要であるレーザを利用した蒸着成膜やスパッタリング、MOCVDなどは、1990年代に入ってから本格的に研究が始まった。1990年代後半になって、薄膜に関する研究はより多様な方法、すなわち全く新しい方法を試すとか、もしくは二つ以上の方法を合わせたハイブリッド型の蒸着成膜方法などを利用して良質の特性を得ようとする努力が幅広くとられてきた。そのため薄膜に関する研究は、より高価な蒸着装置と分析装置を使うようになり、これらに基づく論文が多くなったし、また分析技術や蒸着技術も著しく発展したものになった。

2 蒸着方法別研究状況

1970年代以後のセラミックス薄膜の研究論文を蒸着方法を中心に、まとめて分類して表1に示した。

論文の総数は277編で、様々な蒸着方法があるが、そのうちゾル・ゲル法78編、スパッタリング法73編およびCVD法が63編で、この三つの方法が全体の75%以上を占めている(図1)。

表 1 Paper numbers reported on the method of thin films in the Journal of Korea Ceramic Society

	-1980	1981-1985	1986-1990	1991-1995	1996-2000	2001-2002	Total (%)
Vacuum Evaporation		1	3	2	3		9 (3%)
CVD			5	5	9	5	24 (9)
PECVD			7	8	5	5	25 (9)
MOCVD			1	3	8	2	14 (5.)
EVD				1	3		4 (2)
Sol-Gel			1	28	36	13	78 (28)
Sputtering			1	22	38	12	73 (26)
PLD				3	4	1	8 (3)
Etching				1	2		3 (1)
Annealing				4	7		11 (4)
Others	1		2	6	11	8	28 (10)
Total	1	1	20	83	126	46	277 (100)

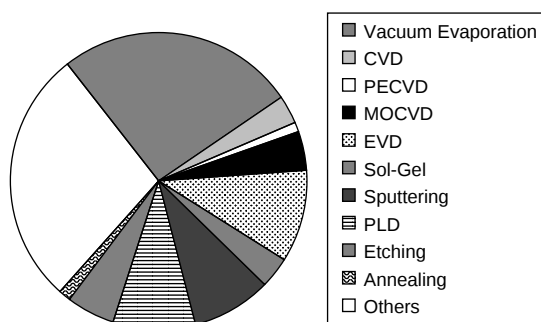


図 1 The ratio of paper numbers reported on the method of thin films in the Journal of Korea Ceramic Society

このほか後熱処理やエッチング工程についての論文もいくつか発表された．このように一部の方法にだけ集中的に研究されたのは，この方法が持つ長所に基いたと言うより，むしろ独創的なアイデアの不在や新しい方法に挑戦する気概や体制などが足りなかったのも一原因と言える．しかしより根本的な側面を見ると，自然科学的な基盤の弱さ，脆さにも起因すると思われる．各々の蒸着方法別の勢力図と長短所を比較して，より詳細に最近の研究状況をまとめた．

2.1 スパッタリング

スパッタリングは，1990 年代初めから始まって最近に至るまで最も幅広く利用されている物理的薄膜蒸着法である．初期には金属ターゲットに直流プラズマを形成

させる方法が一般的であったが，最近ではマグネトロンとカイオンビームを利用するなど，いろいろの方法で研究されている．この方法の最大の長所は，希望する組成のターゲットが作製さえできればターゲットと一致する組成を持つ薄膜をそのまま作れることである．特に最近，標準的になってきた高周波マグネトロンスパッタリングの場合，酸化物とか窒化物などの絶縁体も比較的早い速度で蒸着ができるなど，蒸着可能な素材が多くなってきた．この方法は，電極～絶縁層あるいは圧電層などを実時間 (*in situ*) で連続的に製膜できるなど長所が多いため，今後のスパッタリング法の活用可能性はますます広がると予想される．

2.2 ソル・ゲル法

ソル・ゲル法は簡単な装置を使うため安価に薄膜が作れる．韓国でも大学や研究所で 1990 年代を中心に活発な研究が行われた．ソル・ゲル工程は金属アルコキシドをスピニング法を利用して酸化物を製膜する方法で，最近は多様な金属前駆体品が多く市販されてきた．その結果，いろんな組成の薄膜をソル・ゲル工程によって製膜できるようになった．また精密に制御しながら熱処理できる装置などが広く普及されていることから大学を中心に研究結果があい続いて報告されている．本来，ソル・ゲル工程は金属アルコキシドが加水分解や縮合反応を経て重合体を形成しながらゲル化させる工程を意味した．しかし，1990 年代後半からは，より複雑な化合物の水和過程を省けられる MOD 工程が現れ，こ

れに関する論文が絶えず報告されている。ゾル・ゲル製膜の産業への適用が徐々に拡大されつつある。最近では CRT や平面ディスプレイの無反射静電気膜や透明電極膜や保護膜の作製に、ゾル・ゲル工程技術が活用され始めてきた。

2.3 CVD 法

CVD による薄膜蒸着は、一種類以上の気化可能な原料を搬送ガスに乗せて基板上に送って、化学反応によって蒸着物質を製膜する工程である。反応機の種類によって区別すると 3 つの種類がある。すなわち、加熱した基板上でガスの化学反応によって製膜する普通の熱 CVD と、これにプラズマを加えることで基板温度をより低くできる PECVD、さらに蒸気圧が低い有機金属前駆体を原料にして金属酸化物や化合物半導体などを蒸着する MOCVD などがある。CVD 法の場合、量産性の面や段差被覆特性が他の方法に比べて優れるため半導体工程での利用性が高い。一方、PZT 薄膜の場合、他の方法に比べ酸化鉛の量を調整しやすい MOCVD 法が多く活用されているが、この時製膜の温度を低くするためにプラズマパルスレーザを利用する論文などが報告されている。

2.4 その他の蒸着法

レーザを利用したターゲットを気化させるレーザアブレーション法とパルスレーザを利用するパルスレーザディポジション法は、組成が複雑な YBCO 系超電導体薄膜などに利用されていて、1991 年に始めて報告された。それ以来この方法を利用した論文が続けて報告されている。そのほか製膜の後、熱処理に対する論文も 1990 年代半ばから報告され始め、最近まで薄膜特性に及ぼす影響を中心に続いて報告されている。

3 応用・機能別研究状況

応用・機能別にまとめた論文の数は、総数 283 編 (表 2) で、そのうち分布 (図 2) をみると、強誘電体が 83 編で最も多く、次に電導性 38、誘電体 33、光学薄膜 32、続いてハードコーティングが 22 編であった。

表 2 を見ると、セラミックス薄膜の研究は 1976 年透明電導性膜である酸化スズ薄膜から始まった。強誘電体

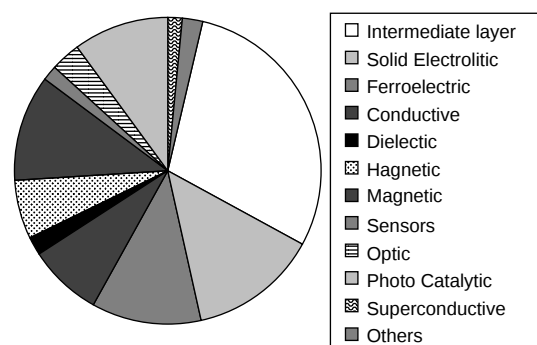


図 2 The ratio of paper numbers reported on the method of thin films in the Journal of Korea Ceramic Society

薄膜は 1986 年はじめて報告され、最近まで多くの論文が報告されている。全体のうち強誘電体薄膜の論文数が 33%を示している。これは強誘電体特性の活用範囲が広く、半導体をはじめ多くの電子部品に適用されるためであると判断される。超電導に関する論文は、1990 年代半ばまで数多く報告されたが、最近になってからはあまり見当たらない。また電導性薄膜、特に透明電導性薄膜の場合、産業的重要性のため論文が相次いでいる。一方、保護膜や耐酸化・耐蝕用薄膜である炭窒化物系薄膜とかダイヤモンド薄膜の場合は、最近になってその数が減少してきた。いずれにせよ半導体工程活用のための誘電体薄膜に関する研究が主になっているのは変りない。

3.1 強誘電体薄膜

強誘電体薄膜は圧電性、焦電性、強誘電性を持つ特性から非揮発性メモリー、キャパシター・コンデンサー、表面弾性波装置、アクチュエータ、導波路、メムス (MEMS) 素子など広範囲の領域に使われている。このことから多くの論文が出ている分野である。PZT など酸化鉛系強誘電性薄膜は大きい残留分極を示すが、電極との漏れ電流が大きく、疲労現象のため残留分極が小さくなる短所を持っている。これを解決するため新しい電極材に関する論文、すなわちイリジウム、ルテニウム酸化物、ペロブスカイト構造酸化物の電極の漏れ電流や疲労現象を検証する研究が進んでいる。疲労現象を示さない希土類系マンガ酸化物や SBT (SrBiTa) に対する研究が最近まで活発に行われている。希土類系マンガ酸化物の場合、環境親和的で拡散とか揮発による劣

表 2 Paper numbers reported on the applied function of thin films in the Journal of Korea Ceramic Society

	-1980	1981-1985	1986-1990	1991-1995	1996-2000	2001-2002	Total (%)
Intermediate layer				2	1	2	5 (2%)
Solid Electrolytic					3	2	5 (2)
Ferroelectric			2	24	45	12	83 (29)
Conductive	1		2	7	19	9	38 (13)
Dielectric			4	13	8	8	33 (12)
Hard Coating			5	8	7	2	22 (8)
Magnetic		1		2	2	1	6 (2)
Sensors			2	4	7	4	17 (6)
Optic			1	7	7	17	32 (11)
Photo Catalytic				1	3	1	5 (2)
Superconductive		1		6	1	1	9 (3)
Others			3	5	9	11	28 (10)
Total	1	2	19	79	112	70	283 (100)

化現象が起こらない長所を持ち、次世代の FRAM 素子としても期待されている。BST (BaSrTi) 薄膜に対する研究は、BT (BaTi) と ST (SrTi) の相対的割合によって相転移の温度調整ができ、多層になる場合比誘電率が増えると言う新しい特性の論文が報告されていて、活発な研究が進んでいる。

ゾル・ゲル法による PZT 系強誘電体薄膜の場合、パイロクロア相の抑制が重要な問題で、熱処理の効果や履歴特性に関する論文が報告されている。PT (PbTi) は 1986 年に MOCVD 論文が、また BST (BaSrTi) 薄膜は 1993 年にスパッタ法の論文が報告された。PZT と PLZT は各々 1991 年と 92 年にゾル・ゲル法により製膜され始めた。

3.2 誘電体薄膜

最近急速な発展をしている電子および情報通信産業の発展の原動力は、半導体の集積素子の発展によるものと言っても過言ではない。産業発展に多大な寄与をしている半導体素子は、性能改善や収率向上のためますます高集積化されている。このような集積化による金属と絶縁体層間の誘電容量によって、従来のシリコン酸化物より誘電率が高いタンタル酸化物のような高誘電率素材に関する論文が 1990 年代初め頃から報告された。このほか絶縁薄膜や低誘電率薄膜の特性分析などが報告されている。

3.3 ハードコーティング

ハードコーティングは内部素材の保護を目的に、表面に硬度と接合強度が高い薄膜を形成させることであり、窒化物、炭化物あるいは炭窒化物薄膜と一緒に酸化物も使われる。1988 年に工具鋼に窒化チタン (TiN) ハードコーティングを行った論文やアルミナ保護膜コーティング関連論文が発表された。それ以来、1980 年代末頃には、低圧ダイヤモンドや DLC (Diamond like Carbon) 低圧蒸着法が開発され、これをハードコーティングに適用しようとする研究が盛んに進められたが、最近はかなり少なくなってきた。2000 年代以後には炭窒化物薄膜の多層コーティングや耐酸化性を与えるためのシリコンなどの添加に関する論文が出てきている。

3.4 電導性薄膜

1980 年代末頃には貴金属類の真空蒸着がまれに報告されたが、高温酸化物超電導体の発見以来、YBCO 系超電導体に関する論文が 1990 年代末まで見られた。現在重要な電導性薄膜は、透明電導性酸化物薄膜である。酸化すずについては 1990 年前までゾル・ゲル法による研究がいくつか報告された。その後酸化インジウムを 5~10% ほど含む ITO が、透光性や電導性の面で優れていることから、これを産業的に応用しようとする研究が相当の期間続けられた。最近も様々な微量の元素を添加したり、蒸着条件の変化や後熱処理を通じて、より優れた物性を発現させるための研究がずっと続いている。

酸化亜鉛の場合、MOCVD 方法で 1991 年に蒸着が試されたが、電気伝導度が ITO よりかなり低く、これを改善するための研究が続いている。1990 年代後半から出てきた平面ディスプレイ産業の成長とともに透明電導性薄膜の需要が勢い良く増加している。最近では高価であるインジウムの使用を低減させることによって、より経済的に透明電導膜を製膜するため、産業界でも酸化亜鉛や酸化アンチモンズに対する研究に力が注がれている。そのほか最近になって、燃料電池用酸素イオン伝導性素材である正方晶ジルコニアに対する研究報告が出てきている。

3.5 光学薄膜

PLZT 薄膜はゾル・ゲル法によって 1992 年から製膜され始められた。光集積回路に使用される透光性強誘電体材料であるカリウム・リチウム・ネオビウム (KLN) や PLZT に対する研究が 1990 年後半から行われた。1995 年に無反射コーティングがディッピング法で作製され報告された。最近では、AFD や FHD 法で蒸着する光導波路に使われるホウ珪酸ガラスに対する研究報告が発表されている。

4 展望と提言

今まで見たように韓国における薄膜の研究は、1990 年代に入ってから本格的になって現在に至っている。今後の研究方向は大きく分けて二つの流れに分けられる。一つはいろんな方法で高い性能の薄膜を得ようとする方向で、言い換えれば優れた物性を示す薄膜を製膜することである。そのため高価な装置であるレーザや MBE (molecular beam epitaxy) などを使って優れた特性を持つ薄膜作製を目標にしている。もう一つの方向は、従来の薄膜をより安価に作ることであり、高価な装置を使う方法は製品生産において柔軟性が落ち、投資費用の負担が大きくて会社が積極的に取り入れるには難しいところがある。そのため、低価格蒸着方法であるゾル・ゲル工程などを活用して従来のいろんなプロセスを取り替えてようとする研究が進んでいる。

セラミックス全体から見ると薄膜分野ほど短い期間に著しく発展された分野は少ないであろう。これは韓国の半導体およびディスプレイ産業のすこぶる成長発展のおかげとも言える。これからの電子部品の流れも小型

化、モジュール化などによる原価削減の方向に向かうので、これからの電子セラミックスもより一層薄膜化に走るに違いないであろう。一方、中国、インドネシアなどの国の受動部品生産基地化が加速されるにつれて、今後 2000 年代の後半になると、高付加価値の能動部品を除いた電子部品の大部分が同様に移転される実状である。従って韓国の電子部品の会社の関心が徐々に受動部品から付加価値が高い能動部品の方に移りつつある。薄膜に関する研究も、MEMS やアクチュエータ、小型モータのような能動部品や MMIC のような高集積部品の設計へ向かうはずであり、その比重はますます高くなる見通しである。これまでの研究が材料自身の特性を向上させるとか、物性向上の理論的背景を探る方向でなされてきたとすれば、これからの研究は、材料自身より複合的なモジュール設計や特性分析のような機械、物理、電子工学との総合的次元になると予想できる。このため材料工学という型から抜け出し、より広い分野への関心と挑戦が必要であると痛感している。