

# ニューガラスの薄膜化

松下電器産業(株)中央研究所材料科学研究室長 和 佐 清 孝

## 1. ニューガラスと薄膜

21世紀への新素材として、ニューガラスが重要な位置を占めている。このニューガラスは、例えば「ガラスのもつ種々の機能のうち、特定の機能に注目して、その機能を最大限度に発揮するよう、精製・調整された材料を用い、制御された化学組成、鉱物組成をもち、材料の微組織・形態等を制御して製造加工した合目的な固体無機材料」と定義され、天然産鉱物を主要原料とした、古来の装飾用ガラス等の「伝統的ガラス」と区別されている。

したがって、ニューガラスとはガラスのもつ諸機能を、従来の常識をはるかに超える点にまで到達させ、あるいはそれらの特徴を組み合わせて、新しい時代の要請に応えようとするものである。表1にニューガラスの代表例を示す。

さて、近年超高压、超高温あるいは超微粒子などの極限の状態や、宇宙空間の無重力状態などの特殊の環境で新しい材料を合成したり、あるいは材料加工したりする事により、在来の材料技術では得られない特異な材料を合成し、それを電子デバイスに応用しようとする試みが盛んになっている。これには、過去の材料研究によりあらゆる種類の材料が調べ尽くされた結果、従来の材料製造加工技術では新しい材料・デバイスの出現が簡単には期待されがたいといった事情も絡んでいる。

一方、最近の高度情報化社会においては、システムの高速度化、高密度化のために、システムを構成するデバイス・機器の素材に対する要求が厳しくなり、従来の原料混合物を高温で溶融し、冷却固化したガラスでは、精度の面からしても不十分である場合が多くなってきた。この

ため従来の伝統的ガラス技術からさらに飛躍した新しいガラス技術が要求されるようになって来た。

原子的過程を経て形成される薄膜は、ガラスの高精度化という目的から、最近特に注目されはじめた。これには、ガラスを極薄膜化したりあるいはこれらの薄膜で積層構造や人工格子を形成すると、斬新な機能をもったニューガラスが創成されないだろうかという夢が託されている<sup>1)</sup>。

それでは、薄膜化によりどのようなことが期待されるのだろうか。

表1 ニューガラスの種類

機 能	ニューガラスの例
光機能	
透 光 性	通信用光ファイバ、赤外光ファイバ、マイクロ光学レンズ
蛍 光 特 性	レーザーガラス
光 相 転 移	光メモリ用ガラス
選択透過性	熱線反射ガラス ソーラーセルカバーガラス
音響光学効果	光変調・偏向用ガラス
電気磁気機能	
磁気光学効果	フェラデー回転ガラス
電気絶縁性	エレクトロルミネッセンス基板 液晶表示素子基板 ソーラーセル基板
イオン導電性	超イオン伝導性ガラス
熱・機械性能	
低膨脹性	ゼロ膨脹結晶化ガラス
高強度	繊維強化結晶化ガラス オキシナイトライドガラス
加工性	切削性結晶化ガラス
化学・生体機能	
耐 蝕 性	放射性廃棄物処理用ガラス 建築物内・外装用結晶化ガラス
吸 着 性	酵素・触媒担体用多孔質ガラス
生体適合性	人工骨・人工歯用ガラス及び結晶化ガラス

## 2. 薄膜化に期待するもの

通常バルクガラスの原材料の粒子の大きさは、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  である。一方、薄膜は大きさが  $1 \text{ \AA} (=10^{-4} \mu\text{m})$  程度の原子あるいは分子からなる超微粒子から成長するから、バルク製法では形成されがたい超均質・超高密度ガラスが形成されるとともに、高エネルギー状態の原材料原子あるいはイオンから薄膜を形成すると、バルクとは異なった構造あるいは常温・常圧ではバルクでは不安定な構造が薄膜化することにより凍結されることが期待される。また、薄膜化することにより、広範囲の組成に対してアモルファス構造が形成されやすいこともある。興味あることに、バルクアモルファス材料では熱処理により結晶化する場合でも、薄膜化することによりアモルファス構造が熱処理に対して安定化することも、シリコンカーバイドについての実験で明らかになっている<sup>2)</sup>。

このように、バルク材料を薄膜化することにより、材料応用面から期待される内容として、

- 1) 薄膜の形成プロセスのバルク材料との差異により発生する薄膜固有の特性
  - 2) 薄膜化することにより発生する形状効果・層状効果
- などがあげられる。

さらに興味あることに、従来のガラス材料以

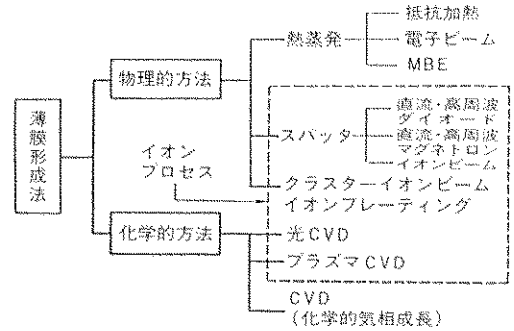


図1 薄膜形成法の分類

外に、表2に示すようなニューセラミックスも<sup>2)</sup>、ニューガラスに変身する可能性を秘めている。

それでは、薄膜化は具体的にどのようにできるのだろうか。

## 3. 薄膜化プロセス

図1に薄膜化プロセスの分類を示す。ガラスは一般には複合化合物であるから、薄膜化プロセスとしては熱的蒸着よりもスパッタリングを中心としたイオンプロセスが有効である。

図2に、スパッタリング装置の種類と基本構成を示す。この場合、薄膜化する際に留意すべき点は、材料特性面からは、

- (a) 組成の制御……反応性スパッタ, 多元スパッタ

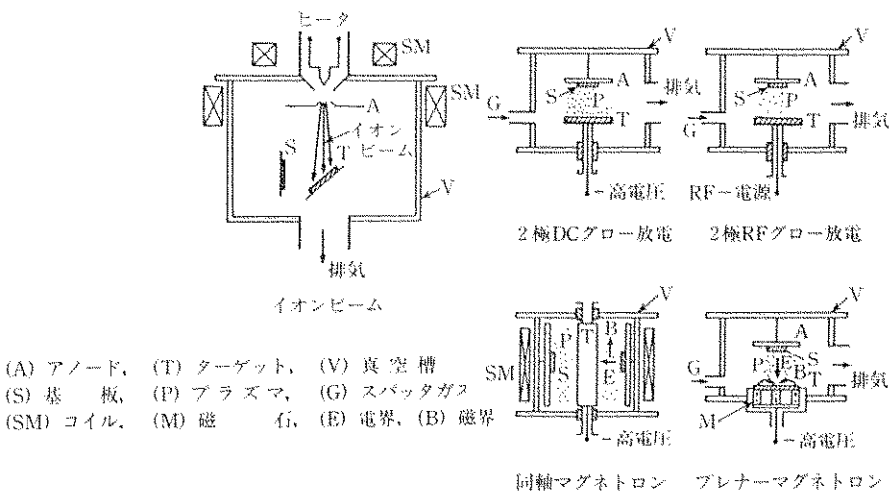


図2 スパッタリング装置の種類と基本構造

(b) 結晶性の制御…基板表面構造, 表面温度  
 スパッタ粒子エネルギー  
 —  
 基板への粒子線照射

などがあげられる。

さらに、応用的な立場からみれば、

- (1) 電磁気的特性
- (2) 光学的特性
- (3) 機械的特性
- (4) 化学的特性
- (5) デバイス化と関連した薄膜形状/寸法, 人工格子構造

などについて考慮する。

それでは、薄膜化は現在どの程度進んでいるのだろうか。また、将来どのように展開するのだろうか。

#### 4. 薄膜化の現状と今後の課題

薄膜化の進んでいる実例として、表2のニューセラミックの一つである強誘電体ニオブ酸リ

チウムやチタン酸鉛のスパッタリング法によるガラス薄膜化があげられる<sup>4)</sup>。この種のガラス薄膜は、超イオン伝導/高誘電率材料であるとともにフォトクロミックな特性を示すなど、光機能性材料としても期待されている<sup>5)</sup>。また、イオンビームスパッタ法により超高密度の高純度窒化シリコンガラス薄膜が室温で形成され得ることが最近見出されるなど<sup>6)</sup>、各種の高品質のニューガラスの薄膜化研究が進んでいる。

なお、最近特に薄膜の成長モデルの理論的研究が成長プロセスの制御法と関連して盛んになりつつある。またこれを加速するごとく、走査型トンネル電子顕微鏡など表面原子配列の観察法の研究が進んでおり、新しい展開をしつつある。特に、最近の原子オーダーでの薄膜形成プロセスの進展により、ガラスも人工格子の間隔で原子設計・創成することが可能になりつつある。

以上述べたニューガラスの薄膜化とこれらの究極の一つの姿としての2次元あるいは3次元人工格子の概念は、セラミックス材料の立場からいえば、Newnhamの“connectivity”という

表2 ニューセラミックスの種類

種 類	用 途	
酸化物セラミックス		
高純度酸化物	アルミナ, ジルコニア, トリア, ベリリア マグネシア, スピネル, フォルステライト	電子材料 耐熱材料
無気孔多結晶	アルミナ, イットリア, スピネル マグネシア, フェライト	
強誘電性酸化物	チタン酸バリウム	電子材料
電気光学用酸化物	ニオブ酸バリウム, PLZT	光電気材料
磁性酸化物	フェライト	磁気メモリ マイクロ波用
単結晶	ルビー, ガーネット サファイア, 水晶	レーザ用 基板, 発振子
ガラスセラミックス	パイロセラム*	
非酸化物セラミックス		
窒化物	窒化アルミ, 窒化ケイ素 サイアロン, 窒化ホウ素	耐火物 ガスタービン
炭化物	炭化ケイ素, 炭化ホウ素	研磨材
複合セラミックス		
アルミニウム用ホウロウ		
金属-セラミックス複合材料	クロム合金/アルミナ	工作機械

\* CGW 社商品名

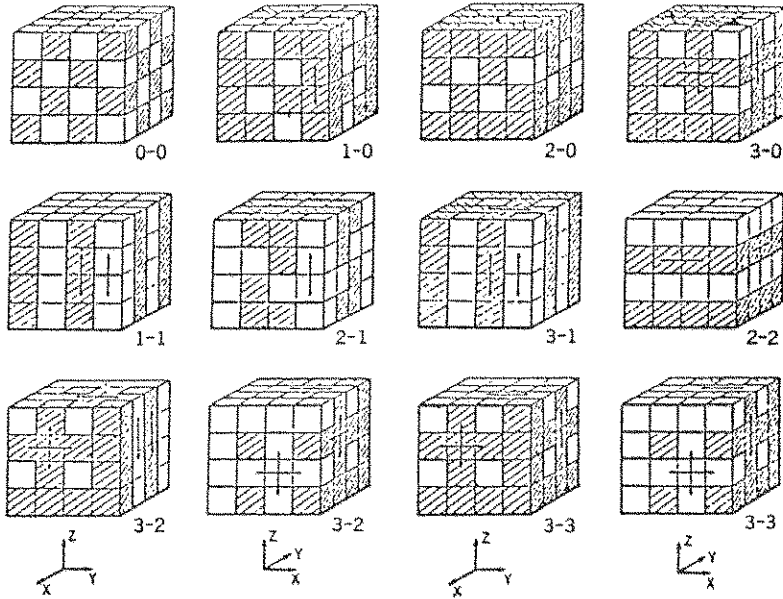


図 3 2層からなるコンポジットの connectivity による分類

考え方による図3に示すような 0-0~3-3 型にいたる“Ceramic composites”の分類に通じるものである<sup>7)</sup>。したがって、有機材料をも含めたガラスと異種材料との2次元から3次元的なスケールでの複合化への将来の展開を意味するものでも特に薄膜化により原子的スケールでの複合化への展開を可能にするものである。この場合、複合ガラスを構成するユニットは2次元であれば薄膜ガラスであり、3次元的になれば原子スケールでのガラスユニットで、いわばミクロン複合ガラス (micron composite glass) あるいはサブミクロン複合ガラス (submicron composite glass) といえる。その極限はナノメートル複合ガラス (nanometer composite glass) で、10 Å 程度の異種のガラス単位ユニットから構成された3次元人工格子ガラスで、新しいガラス概念を提案するものでもある。

この micron composite glass から nanometer composite glass に至る新しいガラスはこれからのニューガラスである。スーパーニューガラスとでも定義すべき領域である。今後この分野の展開が期待されている。

〔参考文献〕

- 1) 早川茂, 和佐清孝:「薄膜化技術」(共立, 1982)
- 2) T. Tohda, K. Wasa, S. Hayakawa, : J. Electrochem. Soc., **127**(1980), 44
- 3) 小松和藏, 佐多敏元, 守吉佑介, 北沢宏一, 植松敬三共訳:「Kingery・Bowen・Uhlman セラミックス材料科学入門」(内田老鶴圃, 1980)
- 4) 北島真, 三露常男, 和佐清孝: 固体物理, **20**(1985), 679
- 5) K. Hirochi, M. Kitabatake, O. Yamazaki : J. Electrochem. Soc., **133**(1986), 1973
- 6) M. Kitabatake, K. Wasa : Appl. Phys. Lett., **49**(1986), 927
- 7) 坂野久雄: FOP, 昭和57年12月号, p. 45

〔筆者紹介〕



和佐清孝 (わさ きよたか)  
昭和35年大阪大学工学部電気工学科卒業。同年松下電器産業(株)入社。放電ガラスマ、陰極スパッタ、薄膜電子材料、薄膜デバイスの研究開発に従事。現在、同社中央研究所材料科学研究室長、大阪大学工学部電子工学科講師。著書「薄膜化技術」他。昭和61年科学技術庁長官賞、工学博士。