

談話室

鉄冶金学からエレクトロニクス材料
の物理化学へ

後藤 和 弘*

大学の研究室から少し距離をおいて鉄鋼界をみていると最近是我が国の鉄鋼会社はすべて合理化が完了したいへん志気の高い活発な産業分野として発展しつつあるようである。筆者は1958年に東北大学の的場研究室を卒業以来約30年にわたって鉄冶金学を研究してきた。しかしここ4,5年前より一方では鉄冶金学を続行しつつまた一方ではエレクトロニクス材料の物理化学の研究をはじめた。今回は自分の所の研究の概要を紹介しあわせてエレクトロニクス材料の研究を二つほどお世話しているのものでその活動の概要を紹介させていただく。

財団法人金属系材料研究開発センター（専務理事島田仁）の中の Electronic Materials 調査研究会であり、もうひとつは日本金属学会グループ研究「エレクトロニクス材料の物理化学研究会」である。

このようにエレクトロニクス材料の研究へ広がることが良いか否か御批判をいただきたく以下に報告する所である。

(1) WO_3 薄膜を用いたディスプレイ素子の研究

WO_3 膜や MoO_3 膜に電解により H^+ イオンや Li^+ イオンを入れると青色に発色し逆にとり出すと消色する現象は1973年に DEB¹⁾ によつて発見され Electrochromic cell として応用が期待されている。ディスプレイ素子として市場に出すためには応答時間を短くし長寿命にしなければならない。私共の研究室では WO_3 にもうひとつの金属酸化物を添加した場合の光吸収スペクトルの変化を明らかにする目的でその手はじめとして La_2O_3 を添加してみた。

図1は発色消色特性を測定するためのセルの断面図である。図中 ITO と示したものは $In_2O_3-SnO_2$ でできた透明電極である。したがつてこのセルはすべて透明で H_2SO_4 溶液に直流を通じ H^+ イオンが WO_3 膜中に入れば青色に発色し、反対方向に直流を通じると消色する。発色の程度はきまつた波長の光を透過させその吸収量から定量的に測定することができる。図2は光の吸収率と時間の関係を示している。この研究目的は発色消色の律速段階を電気化学的に明らかにすることもそのひとつである。

(2) Si ウェハの高温酸化速度と SiO_2 中の拡散現象

* 東京工業大学工学部 教授 Ph. D. 工博

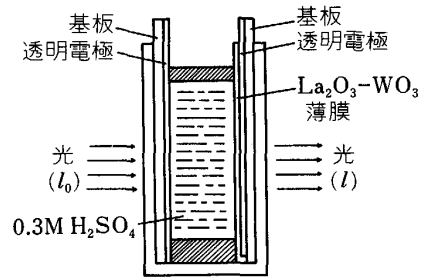
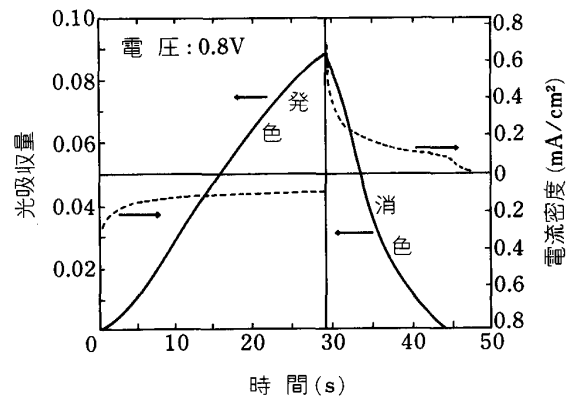
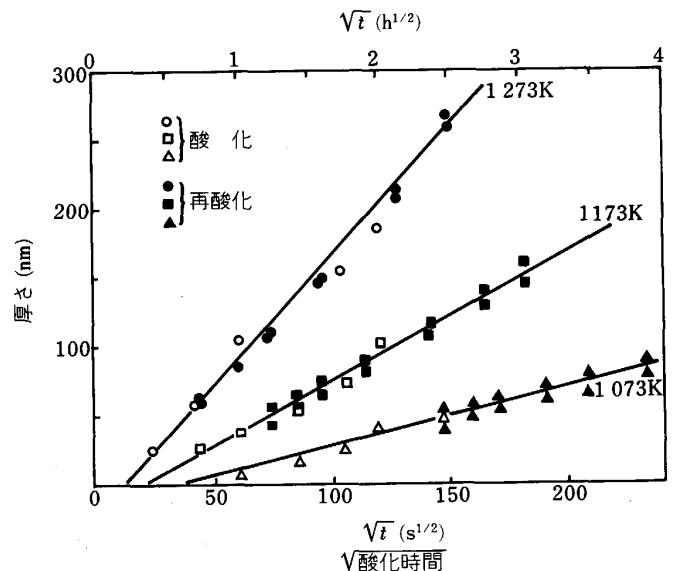
図1 ITO | H_2SO_4 | $WO_3-La_2O_3$ | ITO 表示セルの構造断面図

図2 点線のような直流を流した場合の発色と消色図

図3 あらかじめ 500 \AA の SiO_2 膜をつけた Si ウェハの酸化速度図

Si を用いた IC 技術の高密度化にともなつて SiO_2 誘電体膜を非常に薄くしかも均一な緻密さでつくらなければならない。そこで私共は SiO_2 膜を熱酸化、CVD あるいは高周波スパッタリングやスピニングガラス法でつくりその膜の評価をその後の酸化速度から評価すること

にした。図3は SiO_2 の薄膜と時間の平方根の関係を示している。図中で再酸化として示してあるのは Si ウェハーの上にあらかじめ 500 \AA の SiO_2 を熱酸化でつくっておいてから酸化実験を行ったものである。

図3の直線関係は Si の酸化は SiO_2 中の O_2 , CO_2 や H_2O などの酸化性のガス種の拡散によって律速することを意味している。目下前記のようないろいろな方法で SiO_2 膜をあらかじめつくっておきその後の酸化速度からはじめにつくった SiO_2 膜の緻密度を評価しつつある。

また酸化速度を任意にコントロールするために温度を変化させるだけでなく種々のガス種を用いたり、 SiO_2 膜の内外の電場をかける実験も計画中である。

(3) $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系薄膜の PVD による作成の物理化学的研究

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ を Ta ポートに入れ真空中で加熱すると酸化物が蒸発し上方に固定した基板の上に薄膜が成長する。

1 ミクロン程度に成長した酸化物の薄膜をイオンマイクロナライザーで深さ方向の分析をする。その結果蒸発と蒸着現象はかなり複雑で今後もっと精細な研究をしなければならないことがわかった。例えば原因は不明ながら基板温度が上がるほど膜中の Li_2O の含有量が減少する。また蒸発源の組成を変化させても膜の組成が変化しないこともわかった。また膜の組成は蒸発源の温度に関係が無いことがわかった。

このような観察結果は単に蒸発係数が 1.0 より小さいということだけでは説明がつかない。エレクトロニクス材料として酸化物薄膜を PVD や CVD で工業的につくっているがその微細機構は解明されていないことがよくわかった。

(4) カーボンコンポジットやスーパーアロイの耐酸化性コーティング

カーボンコンポジットは 2000°C にしても強度があまり劣化しない。ロケットやスペースシャトルの高温部に使用されているがその致命的欠陥は酸化されやすいことである。そこで Cr や Al をまずコーティングして次にそれを酸化して Cr_2O_3 や Al_2O_3 の緻密な膜をつくり使用することが考えられる。この研究の目的はコーティング条件と耐酸化性の良否の関係を明らかにすることである。また酸化膜の中の拡散のメカニズムを明らかにもしたい。図4はカーボンコンポジットの酸化重量減の測定結果である。四角印の Cr をコーティングしたものはほとんど酸化していないことがわかった。コーティング方法はパックスメンテーション法でパックス剤としては Cr 粉末, NH_4Cl 粉末, Al_2O_3 粉末を混ぜ合わせたものを用いている。

また同様の研究をジェットエンジンのタービンブレードに用いられているスーパーアロイについても行ってい

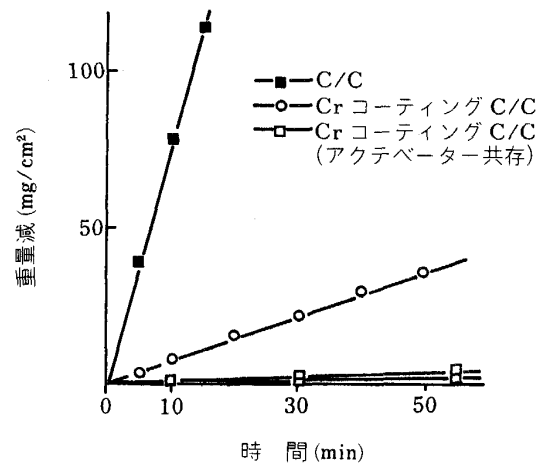


図4 C/C コンポジットの 900°C 空気酸化による重量損失

る。

研究に用いた合金は実用合金で Ni 基の MAR-M247 と Hastelloy および Co 基の X-40 と HA 188 である。このコーティングの研究はエレクトロニクス材料ではないが酸化物の膜というものが深く関係しているのでここに記した。

以上四つほど新しい材料の物理化学的研究を紹介したが私共が昔からしていた鉄冶金学の研究に比較してみると、実験がオングストロームやミクロンの単位の小さな物質を研究しなければならないので実験が非常に困難である。鉄冶金の研究から新しい材料の研究へ展開してみると困難が多く研究のレベルもなかなか上がらないが今後忍耐強く上記の方向の研究をつづけてゆくつもりである。

(5) EM 調査研究会

鉄鋼界や金属学界でエレクトロニクス材料の研究はどのように進められているのであろうか？ 横の情報交換はできているのであろうか？ こんな疑問を持っていた矢先昭和 61 年春に財団法人金属系材料研究開発センターの専務理事の島田仁氏より情報交換と研究開発のシーズをみつけられるような会をつくってみませんかと言うありがたい話をいただいた。最初の一年間は EM サロンと称して各会社のエレクトロニクスマテリアルの研究や製造の情報の交換を気楽に行うこととした。世話人会をつくり鉄鋼各社より久保寺治朗氏、南雲道彦氏、野村博氏、川勝久三氏それに日立中研の北田正弘氏、日本電気基礎研の五十嵐等氏その他古河電工の黒柳卓氏などに世話人をおねがいしこれらの方々の御見識にしたがつた運営をすることになった。EM サロンの第 1 回会合は昭和 61 年 9 月 12 日 (金) に開催し 40 社くらいのサロンメンバー会社の代表があつまった。EM サロンは 3 回くらい開催しセラミック系超電導体に関する特別講演や IC 技術の最先端の話を加えつつメンバー各社全員の

電子材料に対する取組み方についての素直な情報の交換を行った。勉強会をかねた世話人会も数回開きアンケートや各方面の意見を聞き第2年目はEM調査研究会として活動を強化すべく次のような三つのグループをつくり会合回数を増やし活発な活動をつづけている。

(a)金属酸化物超電導グループ(リーダー, 川鉄, 野村博, 副リーダー, 古河電工, 黒柳卓)

(b)オプトエレクトロニクス材料グループ(リーダー, 日立中研, 北田正弘)

(c)PVD技術グループ(リーダー, 日本電気基礎研, 五十嵐等)

活動は3年間のみとして各グループの調査研究の成果は中間報告書, 最終報告書としてとりまとめる。また各グループは大型プロジェクトとしてとり上げ共同開発をすべきようなテーマをおのおの二つづつくらい提案することも目標としている。上記三つのグループでの我が国の鉄鋼会社がそれぞれ熱心に研究発表をしたり本気で調査を分担してくれている様子を見ると全く心強い感を深くする。また全体会議も年2回程度行い横の連絡をすすめている。

(6)日本金属学会グループ研究「エレクトロニクス材料の物理化学研究会」

この研究会は昭和60年2月より発足したものであまり目的を狭くしないで全国の大学の金属工学科の先生方や企業の研究所の研究者の中でエレクトロニクス材料に多少でも御関心のある方々の間の連絡を少し良くしようとする目的で組織してみた。世話人には阪大の幸塚善作先生, 東工大の齋藤安俊先生, 日立中研の岩田誠一氏と筆者の4人で幹事長は千葉工大の雀部実先生で会員数約100名で発足した。また監査役として京大の一瀬英爾先生におねがいがした。研究会は下記のように6回開催し一応3年間の活動期間を終了した。

第一回研究会S60年3月15日於東京大学(世話人, 後藤和弘)

第二回研究会S60年11月6日於東京大学(世話人, 後藤和弘)

第三回研究会S61年3月18日於東北大学(世話人, 井口泰孝)

第四回研究会S61年11月10日於大阪大学(世話人, 幸塚善作)

第五回研究会S62年3月11日於名古屋大学(世話人, 沖猛雄)

第六回研究会S62年12月1日於千葉工業大学(世話人, 雀部実)

研究会は午後数時間としその後毎回パーティーを開き親睦を図った。研究会の内容は例えば下記のような特別講演を含んだ会員の自由な研究発表の場とした。

○川鉄江見俊彦, 榎谷暢男「先端技術分野をめざして鉄鋼業での磁性材料の開発」(第一回研究会)

○神鋼成田貴一「鉄鋼会社でとり上げるエレクトロニクス材料」(第二回研究会)

○早大大泊巖「シリサイド/シリコン界面の原子分布の直接観察」(第二回研究会)

○松下電子広島義光「固体撮像素子用シリコン基板」(第二回研究会)

○東北大学渡辺真「エレクトロニクス材料の超精密加工」(第三回研究会)

○京大名譽森山幹一郎「Nb-Ti超電導材料の製造について」(第四回研究会)

○名大赤崎勇「半導体エレクトロニクスと物理化学」(第五回研究会)

○豊橋技大野口精一郎「超電導材料の実用化の課題」(第六回研究会)

以上は特別講演の一部であり他にも数件あるがこれらを見ていただくとこの研究会はどのような内容の情報交換ができたかわかりいただけると思う。

以上本稿においてはエレクトロニクス材料に関する自分の研究内容をまず紹介しつぎにこの方面の情報交換としての研究会の紹介をした。

一読されました日本鉄鋼協会の会員の皆様からこのような研究や情報交換の組織について御意見や叱正をいただければ幸いです。