

論文の内容の要旨

論文題目

「スパッタ法による結晶薄膜の自己組織的構造形成とその応用」

氏名

辻 佳子

テクノロジーの持続的発展のためには、ある目的のために研究者が試行錯誤を繰り返して新たに得た知見を十分に理解した上で新たな知識を構築し、蓄積することが重要である。そして、それらと既存の知識の中から必要な知識を抽出し、つなげることによりさまざまな開発があらかじめよく設計された上で実行されることになる。機能性材料テクノロジーは「プロセス」、「構造」、「機能」の 3 要素から構成されており、従来のデバイス研究では合目的な「機能」を発現されるために、「プロセス」を制御する手法が主流であった。本来、「プロセス」制御により決定するのは「構造」であり、その決定された「構造」により「機能」が決定する。実際に「構造」—「機能」の相関関係を対象にした研究も現在では多い。しかし、「プロセス」—「構造」については未だ現象論にとどまりがちである。また、材料・デバイス作製におけるプロセスは、「人為的操作」と「自己組織的現象」に大別することができ、前者については既に理解が進んでいるが、後者についてはその過程の理解が進んでいないのが現状である。

そこで本論文では、目的の構造をもった材料を形成するテクノロジーとして、ドライプロセスの中でも特にスパッタリングプロセスにおける自己組織的現象に注目し、構造形成のメカニズムを理解した上でそれらの知識を用いてデバイス応用展開を試みた。

第 2 章では、スパッタリングプロセスによる非エピタキシャル成長における自己組織的構造形成についてまとめた。成長過程を、成膜初期における核発生過程、隣接核同士が接触し連続膜になる核成長過程（ここまですべてを核形成過程と呼ぶ）と、膜成長過程に分けて考え、それぞれの過程を実験的に理解し、構造形成、特に結晶が基板表面に垂直な方向にある特定の面方位をもつ配向メカニズムについて整理を行い、新しい要素知識を構築した。材料としては、反応性スパッタリング法で作製され NaCl 型結晶構造を有する窒化物の TiN と TaN、非反応性スパッタリング法で作製され fcc 結晶構造を有する物質の Cu を取り上げた。各節ではそれぞれの材料について現在までに提案されている「プロセス」と「構造」の現象論的な相関関係を整理した後、成膜初期の核形成の状態は主に透過型電子線顕微鏡を用いて評価し、膜成長については主に X 線回折を用いて評価をした。それらの結果から、核形成と膜成長について材料および非反応性・反応性スパッタという手法の枠を取り除き、以下のようにまとめた。

核発生の段階は、アモルファス粒子またはアモルファス連続膜の発生が起こり、その核の形状は成膜層の基板に対するぬれ性の違いによって球状、半球状、連続膜となった。続いてランダム配向した結晶核の発生が起こった。その後、それらのマイグレーションによる合一、または 3 次元的成長と隣接核同士の接触による合一を経て、結晶連続膜となった。この段階で、核のサイズと数密度が成膜種の拡散過程により決定する。Ostwald ripening のような粒子表面でのモノマーの拡散による数密度変化は、熱力学的平衡論で説明できる。しかし、今回観察された結晶核のマイグレーションによる数密度変化は、堆積速度と拡散速度のバランスで決定されることが考えられる。また、結晶核の 3 次元的成長と隣接核同士の接触による数密度変化は、堆積速度と核発生速度のバランスで決定されることが考えられる。このように核形成において、形状（単位構造）は熱力学的平衡論支配によって決定されるが、数密度やサイズ（集合構造）は速度論支配によって決定されることがわかった。

膜成長の段階で最終的な膜の配向が決定するが、この過程で columnar な柱状成長と conic な柱状成長が観察された。この段階は、プロセス条件下で表面または固相における構造再構成が起こるか否かで整理できる。まず、表面および固相での再構成が起こりにくい時は形成される膜はアモルファスとなるが、表面での再構成の起こる程度により多結晶、さらには柱状結晶となる。次に、それぞれの状態で固相での再構成が支配的になると、アモルファスでは等方的な結晶化が起こり多結晶、さらには板上結晶となる。また、柱状結晶では Thompson が蒸着プロセスによる膜構造決定メカニズムとして提案されている「結晶成長モデル」のように板上結晶となる。スパッタリングプロセスで薄膜を形成する場合、主には多結晶膜や柱状結晶膜、板上結晶膜の形成を目的としている。多結晶膜ではランダム配向となり、板上結晶膜では表面エネルギーが最小となる面に配向する。しかし、柱状

結晶膜の配向は2つに分類して考えることができる。まず、核形成の段階でランダム配向な核が形成された場合、成長速度の面方位依存性が小さいとその方位を保ったまま成長を続け **columner** な柱状構造となるが、成長速度の面方位依存性が大きいと **Evolutionary Selection** 成長し **conic** な柱状構造となり、成膜条件下で速く成長する面方位が膜全体の配向を決定する。それに対して核形成の段階で結晶方位がそろっている場合、成長速度の面方位依存性の大小にかかわらず **columner** に柱状成長することになる。成長速度の面方位依存性は、CVD プロセスでは付着確率の面方位依存性により発現すると考えられてきたが、スパッタリングプロセスのように付着確率が面方位にかかわらず **1** の場合でも、一つの結晶を覆う面方位（単位構造）がウルフの作図法で求められる熱力学的平衡構造になることにより発現し、その結果膜全体の配向（集合構造）が決定されると言える。

このように、核発生、核成長により連続膜が形成され膜成長に至るまでの過程を、個々の材料別な知見としてではなく、プロセスと構造の関係を一般化してまとめることができた。

第3章では、ナノからマイクロまでのサイズスケールでの3つのデバイス応用展開を例に、第2章で新たに構築された知識と既存の知識の再活用により、目的の構造を有する薄膜が試行錯誤的ではなく事前の設計に基づき作製できることを実証した。

一つめの事例として、単層カーボンナノチューブ生成のための触媒探索を行った。ここでは、第2章で求めた「速度論支配の核成長メカニズム」を用いて、**Co** 金属ナノ粒子の基板上への配列を自己組織的に行うことに成功した。ただし、金属の表面拡散長をあらかじめ求めることが難しいため、あらかじめ人為的に設計された実験から成膜量の最適値を抽出した。

二つめの事例として、**FePt** 磁性体ナノ粒子の高密度形成を自己組織的に行った。ここでは、第2章で求めた「アモルファス基板上での多結晶薄膜の核形成と膜成長のメカニズム」を用いて、適当な粒子サイズを持つ**(200)**配向した **TiN** 薄膜を作製した。この **TiN** 薄膜を鋳型として「エピタキシャル成長」という既存の知識を利用して **FePt** ナノ粒子をローカルエピタキシャル成長させ、磁性体ナノ粒子としての要件を満たす構造を作製することに成功した。また、「プロセス」－「構造」だけでなく、磁性体材料としての「機能」までをつなげ、合目的な機能を有する材料を作製できることを示した。一方、**FePt/TiN** の積層ローカルエピタキシャル成長により高密度に **FePt** ナノロッドを作製し、磁気特性の向上を目指したが、**FePt** ナノ粒子同士の合一という予期しなかった現象が起こり、目的の構造達成には至らなかった。しかし、**TiN** 成膜条件（プロセス）とナノ粒子の合一（構造）の相関関係をまとめることにより新たな知識の構築ができた。

三つ目の事例として、太陽電池用単結晶 **Si** 薄膜の作製を、**CoSi₂** を中間層として用

いたエピタキシャル・リフトオフプロセスという太陽電池の分野では初めての手法を用いて行った。ここでは、半導体デバイスプロセスで知見が蓄積されている「ヘテロエピタキシャル成長」や「Co SALISIDE プロセス(Self-Aligned Silicide Process)」の知識を今回の目的に応用した。この単結晶 Si 薄膜を太陽電池用に用いるための要素プロセスの開発は、既存のデバイスプロセスに共通な人為的操作である「フォトリソグラフィ」やマイクロマシンの分野で広く使われている「Si 異方性エッチング」、化合物半導体デバイス作製に重要な「リフトオフプロセス」という技術を適応して行った。このように、本来別々のデバイスのために開発された知識のうち、今回のデバイスに必要な知識を研究者自らが抽出し再構成することも重要であることが実証できた。一方、単結晶 Si 薄膜成膜時の条件によって基板上への単結晶 Si ナノコーンが形成されることが予期せずして発見された。この現象を詳細に検討し CoSi_2 の凝集について解析することにより、ヘテロエピタキシャル構造における中間層が熱力学的平衡構造に変化する際の過程の理解として基礎知識にフィードバックすることができた。そして、凝集した CoSi_2 粒子を Si 堆積の触媒として積極的に用いることにより、基板上へのナノコーンの数密度制御に成功し、新たなデバイス作製の可能性を示唆することができた。

これらの 3 つの事例に見るように、人為的操作に加え自己組織的現象を用いることにより広いサイズ分布で大面積に均一な目的構造が形成され、適応可能なデバイスサイズの範囲拡大が出来た。また、合目的な構造作製のためには、正確な位置制御は人為的操作、大面積での構造制御は自己組織的現象、という臨機応変な使い分けが重要であることも実証できた。さらに、人為的操作には単位構造の微細化と大量作製の両立に限界があるため、これらの両立のためには位置制御に自己組織的現象で作製した鋳型を用いることも有効であることがわかった。