

## 審査の結果の要旨

氏名 辻 佳子

「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」と題した本論文は、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現象について、構造形成のメカニズムを明らかにし、それらの知識を用いてデバイス展開を試みた研究であり、4章から構成されている。

第1章は緒論であり、研究背景ならびに研究目的を述べている。本論文では、目的の構造を有する材料を形成するテクノロジーとして、スパッタ法による膜成長の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デバイス応用展開を試みることを目的としている。

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を、核形成と膜成長の過程に分け、それぞれの過程を実験的に理解し、構造形成、特に結晶の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ている。実験的検討材料としては、反応性スパッタ法で作製され NaCl 型結晶構造を有する窒化物の TiN と TaN、非反応性スパッタ法で作製され fcc 結晶構造を有する Cu を取り上げている。そして、それらの結果からプロセスと構造の関係を体系的にまとめている。

アモルファス基板上的核形成は、個々の核形状は表面・界面エネルギーのバランスで決まり熱力学的平衡論支配、核の数密度やサイズは成膜種の堆積速度と表面拡散のバランスで決まり速度論支配、アモルファスからの結晶化は結晶臨界径で決まり熱力学的平衡論支配であることを示している。

膜成長は、固相および表面における構造再構成が起こるか否かで構造が整理できることを示した上で、柱状構造をさらに整理し、核形成段階で形成された結晶核がランダム配向で、成長速度の面方位依存性が大きい場合に、**Evolutionary Selection** 成長し錐体状の柱状構造になることを示している。スパッタ法による膜成長は、従来、面方位依存性が考慮されず、成長初期に形成された核の成長が支配すると考えられてきたが、成膜条件が平衡論支配でない

場合は、速度論に支配されている **Evolutionary Selection** 成長が起こることを明らかにしている。

さらに、材料プロセス制御の観点から重要な操作パラメーターと内部パラメーターとの対応付け、内部パラメーターと構造の関係を明らかにし、目的構造を得るための操作パラメーター制御における定性的指針をまとめている。

第 3 章では、ナノからマイクロまでのサイズスケールにわたるデバイス応用展開の 3 例が示されている。それらの例により、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、効率的に作製できることを実証している。

第 1 の例として、単層カーボンナノチューブ生成のための **Co** 触媒探索を行っている。ここでは、ナノチューブ成長条件下で目的サイズの **Co** 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、**Co** 触媒の平均膜厚の最適値は、人為的に設計されたコンビナトリアル手法を用いた実験から求めている。

第 2 の例として、**FePt** ナノ粒子の高密度形成を行っている。ここでは、適当な粒子サイズを持つ(200)配向 **TiN** 薄膜を鋳型として **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自己組織的に作製することに成功している。

第 3 の例として、太陽電池用単結晶 **Si** 薄膜の作製を行っている。ここでは、単結晶 **Si** 基板を鋳型とした **Si/CoSi<sub>2</sub>/Si** ダブルヘテロエピタキシャル成長の後、**CoSi<sub>2</sub>** 層を化学的にエッチング除去することによる **Si** 薄膜の単離と基板の再利用を目指した要素技術を確立し、数  $\text{mm}^2$  の単結晶 **Si** 薄膜を形成することに成功している。

第 4 章は、結論であり、本論文の成果と課題をまとめた上で、スパッタ法による自己組織的現象を用いることにより、適応可能なデバイスサイズの範囲が拡大したことを示している。また、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使い分けが重要であることも示している。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を示している。

以上要するに、本論文は化学工学の考え方に基づき、スパッタ法による非エピタキシャル結晶薄膜成長での自己組織的構造形成をまとめ、具体的な目標構造を効率的に実現させている。スパッタ法による結晶薄膜の構造形成について、メカニズムを明らかにした点は化学システム工学への貢献が大きいものと言える。以上のように、合目的な構造作製を効率的に行っている点は工学への貢献が大きいものと考えられる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。