

1995 No. 1

金材技研

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

新年のご挨拶／粒子アSEMBル技術／

GaAs (001) 塩素吸着／斜入射 X 線で薄膜解析／

ピエゾアクチュエータの非線形性補正

新年のごあいさつ

所長 新居和嘉

新しい年を迎えるにあたり、一言ご挨拶申し上げます。
所長に就任して以来、私は毎年の「新年のごあいさつ」で筑波移転のことを書いてまいりました。所長として最初の新年には「今年は（筑波移転）全体の基本計画を定め、それに基づく基本設計、詳細設計を進めていく年」であると思われました。それから丸5年が経過し、今年の「新年のごあいさつ」では、「いよいよ金属材料技術研究所の筑波移転は本年前半で完了する」と書けることを嬉しく思っております。

新しい金属材料技術研究所は、千現地区を本拠とし、最新の大型研究設備を設置した柴崎地区とともに新たな材料研究の展開を図ります。

千現地区は当研究所の中心として、未開拓分野におけるシーズ創出型の基盤研究、およびこれらの研究ポテンシャルを結集した総合研究を推進する場所としております。さらに、大型コンピュータを利用した計算材料学の分野にも積極的に取り組む所存でおります。柴崎地区では、各種の強力マグネットや原子注入型超高压電顕等の最新の大型研究設備を利用し、新たな材料研究のフロンティアとしての「極限場研究」を推進する研究センターを目指します。このため、これらの研究設備は、共同研究テーマの実施等に関して世界に開かれた形で運営する予定でおります。なお、中目黒地区では、従来の計画に従ってクリープ試験を継続し、データシート作成業務を完遂することにしております。

このように、当初計画した研究所の移転は平成7年度で完了しますが、我々はこれまで今回の筑波移転は単なる研究所の移設ではなく、新しい材料研究所の創設だと言ってきました。このためすでに平成5年に第4次長期計画を策定し、筑波移転後の当研究所のあるべき姿を描



き、それに従って「極限場研究センター」等を目指した設備整備を図ってきております。さらに、昨年は当研究所の38年間に及ぶ研究活動の実績や現状、将来展望等について、産学官の先生方から率直な外部評価も受けました。我々は今後これらを踏まえ、世界の材料研究のメッカ、COEを指向して、新しい材料研究所の創設に向かってさらに前進していかなければなりません。そしてそのために努力することこそが今回の筑波移転の最大の意義だと考えております。

これまで当研究所の筑波移転に対して示された関係各位のご好意に感謝するとともに、今後の変革の努力に対して変わらぬご理解とご協力をお願い申し上げます。

粒子アセンブル技術の概念とアプローチの一例

— 新しい材料創製プロセスの確立を目指した研究開発 —

近年、スマートストラクチャー材料やインテリジェント材料といった新しい知的な材料の概念が提案されている。これらの材料が従来の材料と異なるのは、従来の材料が単独で持っている機能を複合化さらにはシステム化し、高次の機能を発現させる点であると考えられる。このような材料を創製するためにいくつかのアプローチ手段が試みられており、当研究所ではその一つとして粒子アセンブル技術を提案している。本技術は単数もしくは複数の機能を持つミクロオーダーの機能粒子を素機能の単位とし、これを任意に組み合わせて2次元的さらには3次元的にアセンブルを行う。素機能を持った粒子をアセンブルすることは多機能さらには高次機能の発現の可能性を切り開き、ひいては知的材料開発の指針をもたらすものと期待される。

この粒子アセンブル技術の概念を図に示した。まず、基板に電子ビームもしくは収束イオンビーム等の荷電ビームでスキャンニングを行い、ビームスキャンニングに伴う帯電を利用して基板に粒子配列の位置を指定する。次に、このようにして形成した帯電パターンの上に、逆符合に帯電させた粒子を供給し、両者の間に働くクーロン引力で配列させる。この操作を繰り返すことにより複数種類の粒子を任意の位置に配列させ、異なる粒子を2次元的、3次元的にアセンブルして機能の複合化・高次機能の発現を目指していく。

粒子アセンブル技術開発の第一段階として、絶縁性の高誘電体セラミックスの基板に2次元の任意の帯電パターンをビームで形成させ、そのパターン上に金属粒

子を配列させることとした。チタン酸カルシウムの鏡面研磨基板を用い、電子ビーム描画装置を用いて適度な電圧電流条件(加速電圧 10 kV, ドーズ電流 $0.2 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$)で基板上に帯電パターンを形成させ、そこに大きさ $0.1 \mu\text{m}$ のアルミニウム金属粒子を配列させた。ただし、この実験ではアルミニウム粒子に帯電処理を特に施すことはせず、絶縁性の不活性液中に分散させて、その中に帯電パターンを形成した基板を挿入し、静電誘導によって帯電パターン上に粒子を配列させる方法をとった。

写真1は帯電パターンの走査電子顕微鏡像で、ヴォルテージコントラスト法(帯電量に応じて2次電子像にコントラストが生じる)で撮影した。この写真からわかるように、線幅が $10 \mu\text{m}$ 以下の帯電パターンを形成させることができた。写真2はそのパターンの上に配列させたアルミニウム粒子の光学顕微鏡の暗視野像である。このように基板上に粒子を任意のパターンで配列させることに成功した。種々の粒子に帯電処理を施して基板上に配列させる方法についても今後実験を重ねていく。

今回の成果は粒子アセンブル技術の概念を実現化する過程の第一段階の達成を意味するとともに、将来この新しい技術が新材料創製プロセスとして確立していく可能性を示唆しており、さらにはこの技術がマイクロオーダーのデバイスやマイクロマシン等の作製に活用される可能性にも期待を抱かせる。

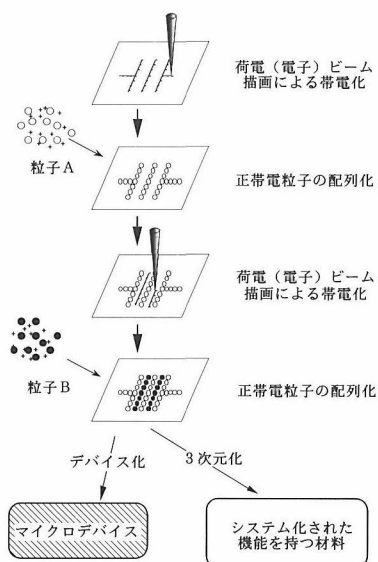


図 粒子アセンブル技術のプロセスと概念

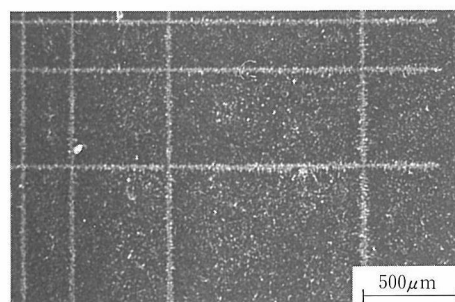


写真1 加速電圧 10 kV の電子ビームによる描画で形成した帯電パターン

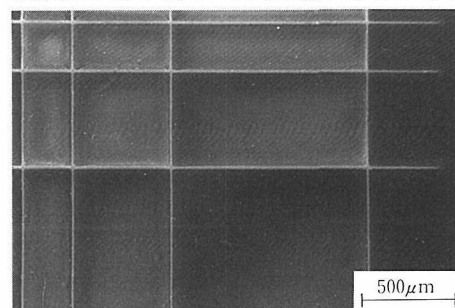


写真2 帯電パターンの上へのアルミニウム粒子配列 (光学顕微鏡の暗視野像)

GaAs(001)表面への塩素吸着過程を理論的に解析

—吸着塩素の表面エッチング機構等の解明に重要知見—

表面科学において、半導体表面と吸着ガス原子・分子との相互作用の解明は長年の主要課題の一つとなっている。ガスとして塩素をとり上げると、電気陰性度が大きく反応性の高い元素であることから、塩素による半導体のイオンエッチングなどの多くの工業的プロセスにおいて重要な役割を演じてきた。ガリウムヒ素(GaAs)の塩素イオンエッチングでは、高いエッチング率と低損傷性、高平滑性が得られている。一方、半導体エピタキシャル成長においても、塩化ガリウムなどの塩化物原料が広く用いられており、エッチングの逆過程とも言える反応が利用されている。塩素がどのように半導体表面に吸着し、反応して表面の電子状態や表面構造を変化させるかは工業的、学問的に極めて重要かつ興味深い問題である。

半導体表面と塩素の反応を理解する第一歩は、塩素の吸着過程と吸着構造を明らかにすることである。しかしGaAsの(001)結晶表面における塩素の吸着構造は実験的に解明されておらず、昇温による脱離実験から塩素原子の表面結合状態に関する間接的な情報を得ているに留まっている。さらに塩素分子の解離吸着などの動的過程に関しては、信頼できる実験データを得ることが非常に難しい。これに対して電子論の第一原理に立脚した数値解析では、理論枠内に実験データ等の経験的要素を用いずに、動的反応過程の純理論的な解析が可能である。従って半導体表面と塩素の反応など表面反応過程の解明には実験と並んで理論的解析が重要となる。本研究では、密度汎関数法と呼ばれる電子状態解析手法を用いてGaAs(001)表面と塩素の相互作用を調べ、塩素分子の吸着過程と吸着表面構造を明らかにした。それを以下に紹介する。

GaAs(001)表面は、成長条件に依存して様々な構成構

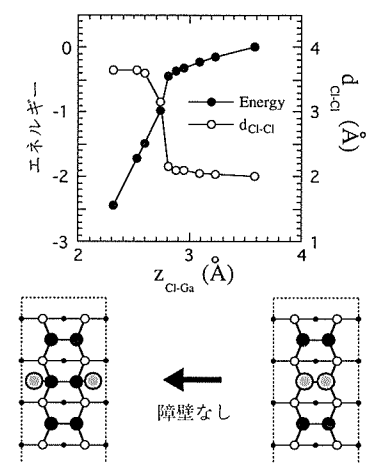


図1 Ga過剰のGaAs(001)表面での塩素分子の解離吸着時のエネルギーおよびボンド長の変化

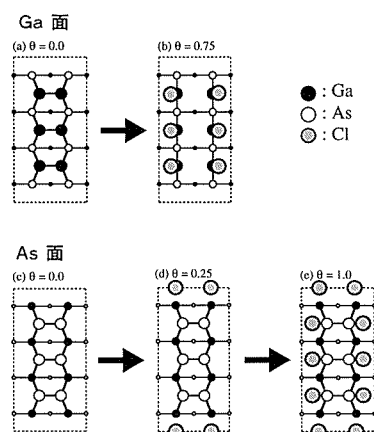


図2 GaAs(001)表面の塩素吸着構造。(a)Ga過剰表面と(b)その塩素吸着構造,(c)As過剰表面と(d),(e)その塩素吸着構造。 θ は塩素原子による表面被覆率

造を示すが、その中から、GaAsエピタキシャル成長時のGa過剰表面とAs過剰表面をとり上げる。これらの表面の単位胞は3個のダイマー(Ga-GaまたはAs-As原子対)と1個分のダイマー欠損部を含んでいる(図2(a), 図2(c)参照)。図1は、Ga過剰表面において塩素分子が中央のGaダイマーの真上から近づいた際の(右下図)、全系のエネルギーと塩素分子のボンド長の変化を示している。塩素分子が表面に近づくとエネルギーは単調に減少し、ボンド長は伸びる。このことから、Ga過剰表面では塩素分子はエネルギー的な障壁なしに解離し、塩素原子がGaダイマー原子に吸着することが分かる(左下図)。この塩素化したGaのダイマーを切断するのに要する活性化エネルギーは小さくて、他の塩素分子の解離吸着時に放出されるエネルギーにより容易に切断される。その結果、下層のAs層に向く2本の結合手を持った塩化ガリウム(GaCl)が形成される。このような塩素吸着によるGaダイマーの切断はGaAsのエッチングに必要な不可欠な反応過程である。Ga過剰表面の塩素吸着がさらに進むと、図2(b)に示すような塩化ガリウム層で覆われた安定な吸着表面構造が現れる。

一方、図2(c)に示すAs過剰表面では、Ga過剰表面の場合とは異なって、塩素分子の解離吸着はエネルギー的障壁をもつ活性化型の反応であり、ひいてはAsダイマーが塩素吸着によって切断されることはない。また、塩素原子は表面のAsダイマー原子よりは、ダイマー欠損位置で下層のGa原子と強く結合するので、As過剰表面に塩素を吸着させると、まず塩素原子が下層のGaと結合した構造(図2(d))が現れ、次にAsダイマーも塩素化した構造(図2(e))が安定な構造として現れる。これら塩素の吸着

構造に関する純理論解析の結果は、最近の昇温脱離実験が示す塩素原子の表面結合状態を矛盾なく説明している。

以上、GaAs(001)表面での塩素吸着を理論的に解析し、Ga過剰表面とAs過剰表面とで塩素分子の解離吸着過程や安定な塩素吸着構造が大きく異なること、特にGa過剰表面では塩素吸着によりGaダイマーが切断されることを示した。この成果は半導体表面のエッチング機構の解明、さらには、原子レベルでの物質制御技術の開発にとって本質的に重要な知見を与えるものである。

シンクロトロン放射光を利用した斜入射X線実験による薄膜解析法の開発

—— 反射率の解析、積層界面の微量元素分析、干渉のシミュレーションに有力 ——

当研究所では、高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設を利用して、薄膜や物質表面の新しいキャラクター化手法の開発を行っている。X線は物質に対する透過能が大きいことから、厚い固体の分析によく用いられる。一方、X線を物質表面とほぼ平行に入射させる斜入射配置(図1)をとると、光学的な全反射が起き、X線は物質内部に殆ど侵入しない。これに着目するとX線を表面敏感なプローブとして用いることができ、(1)試料非破壊的である、(2)低真空や大気圧下でも測定が可能、(3)分析の深さを制御できる等、他の表面分析法に比べて有利な特徴をもつ測定ができる。最近、当研究所では、斜入射X線実験において薄膜内部に生じる干渉現象に着目した2、3の新しい解析法を開発した。これらについて以下に紹介する。

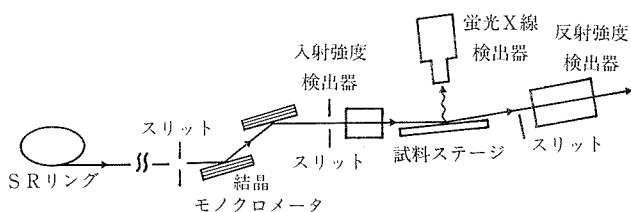


図1 斜入射X線実験装置の配置

[1] 反射率干渉パターンのフーリエ解析

図2にシリコン基板上のシリコン酸化物薄膜の反射率の測定結果を示す。多くの薄膜試料においては、表面での反射に加えて、界面での多重反射が起き、それらの干渉を反映した反射率が測定される。このデータには、各層の厚みや各界面の粗さの情報が含まれており、これまでは理論モデルを用いたカーブフィッティングによる解析が一般的であったが、必ずしも容易ではなく問題点が残されていた。本研究ではフーリエ変換を利用する解析法を考案し、各層の厚みをフーリエ空間におけるピーク位置から決めるとともに、各界面の粗さをカーブフィッティングにより決定すれば、反射率データを従来よりも格段に精度良く解析できることを明らかにした。図3は

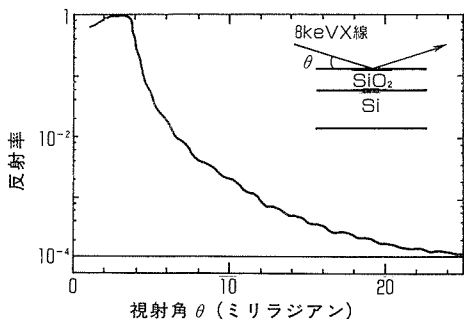


図2 シリコン酸化物薄膜の反射率

図2の実験データをフーリエ解析した結果であり、ピーク位置はシリコン酸化物の膜厚と良く一致している。

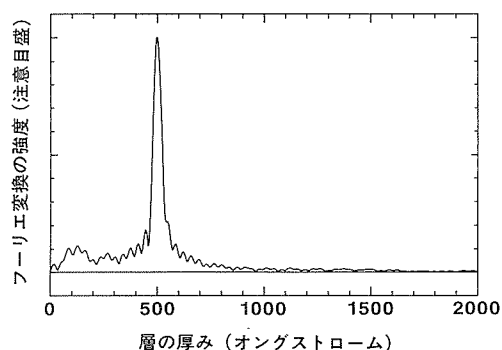


図3 シリコン酸化物薄膜の反射率のフーリエ解析結果

[2] 特定界面に着目した微量元素分析

本研究では、薄膜内部での干渉現象を巧みに利用すると、特定の界面に着目した解析が可能になることを見いだした。図4は、金属多層膜の各界面を微量元素でラベルした試料からの蛍光X線強度を調べた結果である。この図が示すように、各界面からの蛍光X線強度はそれぞれ異なる位置にピークを持っている。これは薄膜内部でのX線の干渉の結果、薄膜内に強度分布が生じたのである。この結果はそれぞれのピーク位置で特定の界面を強調した蛍光X線スペクトルを観測できることを意味している。蛍光X線は元素に固有な信号であり、元素分析に広く用いられているが、このような現象を積極的に利用すれば、特定界面に着目した微量元素分析を行うことができる。

[3] シミュレーション、解析ソフトウェアの開発

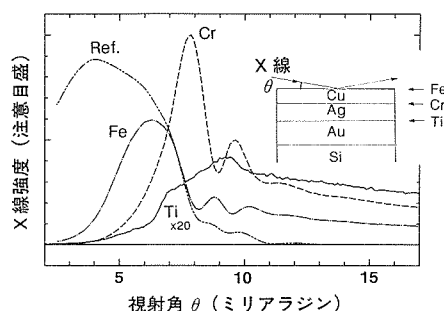


図4 金属多層膜の各界面の微量元素からの蛍光X線強度分布

斜入射X線実験を薄膜や物質表面の評価に広く利用するには、上述のような干渉効果を理論計算により事前にシミュレートしたり、得られた実験データを簡便に処理するソフトウェアを開発することが必要である。本研究では、任意の薄膜について反射率、内部のX線強度、蛍光X線強度の視射角依存性を理論的に計算するプログラムを開発し、国内外の研究者に広く公開している。このプログラムはMUREX(ミューレックス, Multiple Reflection of X-Ray)と呼ばれ、計算だけでなく、実験的に得られた反射率のデータ解析に用いることもでき、本研究が提唱するフーリエ解析法ならびに非線形最小2乗カーブフィッティングのプログラムを備えている。

ピエゾアクチュエータの非線形性の補正法を開発

— 走査プローブ顕微鏡の測定精度を格段に向上 —

走査トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) などの走査プローブ顕微鏡は現在ナノメートル範囲の材料の表面形態の観察によく用いられている。しかしこれらのプローブ顕微鏡の 50 nm から 500 nm の走査範囲での測定精度は一般によく知られていない。その理由は、プローブ顕微鏡のピエゾアクチュエータ (探針の送り) を電圧で制御するための素子が、バイアス電圧に対して非線形に応答するにもかかわらず、その非線形性の補正に適した標準試料がないことにある。そこで、当研究所では上記の走査範囲での測定精度向上にモアレ縞を利用する新しい手法を開発した。光学的に試料内のひずみ分布を計測する場合に、モアレ干渉法は直接計測法よりもはるかに高い精度を有するためよく用いられることは知られている。プローブ顕微鏡観察でもモアレ縞がよく観察され、それは原子的スケールで平坦な試料面を 50 nm から 200 nm の走査範囲で測定を観察する場合である。

このモアレ縞の形成には 2 通りがあり、1 つはプローブ顕微鏡による試料面の測定間隔 P_c が試料面の原子・分子の配列間隔 P_f よりも小さい場合であり、もう 1 つは P_c が P_f よりも大きい場合である。前者を正モアレ縞、後者を負モアレ縞と呼ぶことにする。簡単な計算により各場合のモアレ縞間隔 δ は求められて

$$\text{正モアレ縞} \quad 1/\delta = 1/P_c - 1/P_f \quad (1)$$

$$\text{負モアレ縞} \quad 1/\delta = 1/P_f - 1/P_c \quad (2)$$

となる。バイアス電圧に対するピエゾアクチュエータの応答に非線形性がある場合 ϵ だけひずむ場合には

$$\text{正モアレ縞} \quad 1/\delta = 1/P_c - 1/(1+\epsilon)P_f \quad (3)$$

$$\text{負モアレ縞} \quad 1/\delta = 1/(1+\epsilon)P_f - 1/P_c \quad (4)$$

となる。これらの式を用いるとひずみ分布の計測が可能になる。実際に試料として雲母の結晶を用い、温度 23°C、

湿度 40% の大気中において、10 nm か

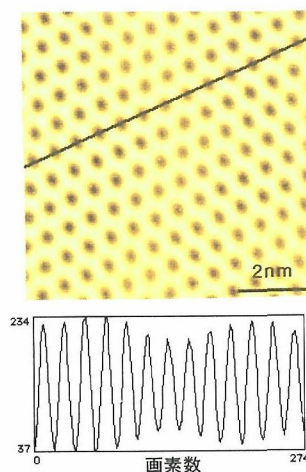


図1 結晶雲母のAFM像

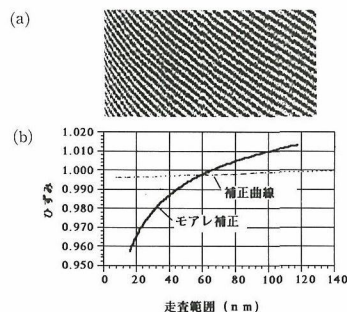


図2 (a) 結晶雲母のAFM像を用いて形成させたモアレ縞。
(b) ピエゾアクチュエータの非線形性の補正曲線。

ら 200 nm の走査範囲で原子間力顕微鏡で観察を行った。まず走査範囲 15 nm で雲母の分子像を観察した。図 1 は分子像であり、水平方向の分子配列の周期は約 0.55 nm であることがわかる。モアレ縞は一般に測定間隔が原子・分子の配列間隔に近い場合に明瞭に観察される。それゆえ、水平方向の測定間隔を約 0.55 nm、測定点の数を 256 点と定めると、走査範囲は約 $0.55 \times 256 = 140.8$ nm となる。図 2(a) は走査範囲を 130 nm とした場合に形成されたモアレ縞を示しており、中央部に比べて周辺部ではモアレ縞がひずんでいる様子がよくわかる。もしバイアス電圧にピエゾアクチュエータが線形に反応していれば中央部、周辺部の差異なくモアレ縞の間隔は一定となるはずであり、周辺部のひずみはピエゾアクチュエータの非線形性を表わしている。

ひずみの極く小さい場所 ($\epsilon \sim 0$) として図 2(a) 中央部の幅 100 画素内でモアレ縞間隔の平均を求め、次にひずんだ周辺部のモアレ縞間隔の平均を求めて、これらの縞間隔と式 (1) ~ (4) から周辺部のひずみ ϵ を算定した。このようにして、約 20 nm から 130 nm までの各走査範囲についてひずみ ϵ を求め、モアレ補正曲線として図 2(b) 中に描いた。本実験で用いた装置と同機種の装置で通常採用している外挿法 (より広い走査範囲の補正曲線から微小走査範囲の非線形性を外挿) で求めた ϵ の推定曲線を点線で示したが、この外挿法では 4% 以上の誤差を伴うことがわかる。また、今回開発したモアレ法では測定点の数を増やすことによりさらに広い範囲の非線形性の補正が可能である。最後に、図 3 は図 2(a) の中央部のようなひずみの小さい領域で測定したモアレ縞間隔と測定間隔の関係を示し、破線は式 (1) と (2) を表している。モアレ縞間隔の実測と理論はよく一致していることがわかる。

以上のように、原子・分子の配列間隔と測定間隔の干渉によって形成されるモアレパターンを解析することにより微小領域のピエゾアクチュエータの非線形性を精密に補正できることを明らかにした。

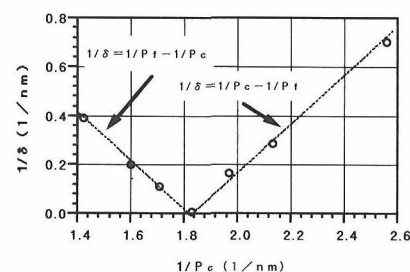


図3 モアレ縞間隔と測定間隔との関係

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出願番号	発 名 者 名
窒化物粉体の製造方法	6 .10. 7	06—244426	中谷 功, 他 2 名 (日鉄鉱業株式会社及び中塚勝人との共同出願)
窒化物粉体及びその製造方法	6 .10.12	06—246267	中谷 功, 他 2 名 (日鉄鉱業株式会社及び中塚勝人との共同出願)
窒化物高温超電導膜	6 .10.24	06—257794	福富勝夫, 田中吉秋, 和田 仁, 前田 弘

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登録番号	発 明 者 名
酸化物超電導体の製造方法	6 .10. 7	1875540	熊倉浩明, 戸叶一正, 吉田勇二, 太刀川恭治
変形測定法	6 .10. 7	1875579	岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄
固溶半導体レーザの閉じ込め層用材料	6 .10. 7	1875591	高橋 聡, 橋本伸哉, 清沢昭雄, 小口信行

◆短 信◆

●叙 勲

勲四等旭日小綬章

元金属化学研究部長 森本一郎氏は多年にわたる科学技術研究の功勞により, 平成 6 年11月 3 日, 上記の勲章を授与された。

●受 賞

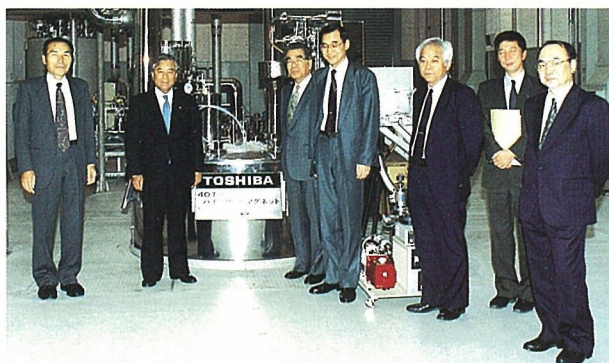
第 3 回真空進歩賞

第 4 研究グループ 土佐 正弘

「極高真空システムに関連した一連の研究」および「酸化物超電導体を用いた磁気浮上型搬送装置」により, 平成 6 年10月26日, 上記の賞を受けた。

関根科学技術政務次官 当研究所を視察

関根科学技術政務次官は, 平成 6 年11月 7 日, 当研究所を来訪され, 新設した研究本館や, 実験施設など千現, 柴崎地区を約 2 時間にわたり熱心に視察された。



40 T 級ハイブリッドマグネットの前で記念撮影をする関根科学技術政務次官 (左から 2 人目)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒 305 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL (0298) 53-1045 (ダイヤルイン),
FAX (0298) 53-1005

通巻 第434号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成 7 年 1 月発行
石 井 利 和
企画室普及係
前 田 印 刷 株式会社
茨城県つくば市東新井14-5