

# 自己組織化材料解析ラボ

## ( Self Organizing Materials Analysis Lab. )

研究項目：酸化物クラスター構造制御を用いた発振調整機能に関する研究  
研究期間：平成8年度～12年度

### 1. 研究の背景

近年材料制御技術は急速な発展を遂げたが、イオン打ち込み、電子線・X線によるリソグラフィ、STMによる原子制御技術などに代表されるように、材料の外部からエネルギーを注入して原子を付加・脱離したり、移動するというエネルギー注入型の技術の発展が著しい。しかし、原子・分子領域から素構造領域において、今後要求される欠陥密度が十分に低い高品質材料あるいは複雑な構造をもつ多機能材料を創成するためには、エネルギー注入型の技術に加えて、材料自身のenergeticsあるいはkineticsな特性に根ざした制御技術が必要となってきた。本研究は、このような時代の要請に応えるべく、自己組織化現象に基づいた新しい材料制御技術の開発を目標にして行われた。本研究は、科学技術振興調整費総合研究「極高真空プロジェクト（昭和63年度～平成4年度）および素機能プロジェクト（平成元年度～平成5年度）の研究成果を踏まえて、より高度な材料科学技術の基礎の確立を目指したプロジェクトとして開始された。極高真空プロジェクトで開発した外部の擾乱を完全に排除した理想的な材料表面を創出できる良質な真空発生技術とその利用技術、および素機能プロジェクトで開発したマイクロ領域の素機能計測に関する新しい装置と評価手法を取り入れることにより、自己組織化現象に基づく高度な材料制御技術の研究を推進することが可能となった。また、先導調査研究である科学技術振興調整費「物質と材料の自己組織化機構の解析と制御に関する調査（平成7年度）を行い、本研究開発の有効性と必要性が明らかとなった。

### 2. 研究経過と現状

第1期（平成8年度～平成10年度）においては、大項目「自己組織化の計測と環境制御に関する研究」におい

て「高励起状態を利用した自己組織化現象の動的解析技術に関する研究」を担当し、高励起原子からの電子付着による負イオン化を用いた、高感度原子・分子分析装置を開発した。本方法では、1)約150度に加熱したセシウム(Cs)炉から生じたCs蒸気に色素レーザーを照射して、二光子吸収によりセシウム原子を高励起状態にする。2)セシウムの高励起電子を標的分子・粒子に付着して負イオン化する。3)負イオンをパルス電界により加速し、一定距離離れた検出器で検出する、という段階を経て飛行時間法(TOF)により質量分析を行う。主量子数20以上の励起された高励起電子は数十eV以下の僅かなエネルギーしか持たないため、負イオン化はほとんどエネルギーを介さずに起き、自己組織化現象により生成したクラスターを破壊することなく分析できる。また、クラスターの酸化状態制御技術の検討のために、高純度オゾンとシリコン基板の反応過程をモデル系として解析した。シリコン表面近傍(約2nm)からの平均情報を与えるX線光電子分光法(XPS)とシリコン最表面のダングリングに由来する信号のみを与える第二次高調波発生法(SHG)を用いて、オゾン酸化を解析した結果、酸素分子による酸化では、いったん酸素分子がシリコン表面に吸着した後、酸素原子に解離して酸化が進行するのに対して、オゾン酸化では、オゾンの分解に伴って生成される原子状酸素が、シリコンのバックボンドに挿入して酸化が進行することが明らかになった。

第2期においては、大項目「自己組織化を用いた局所構造制御技術に関する研究」において「酸化物クラスター構造制御を用いた発振調整機能に関する研究」を担当し、nmオーダーの微細構造を有する多孔質ターゲットのレーザーアブレーションにより、自己組織的に直接クラスターを生成し、それらを堆積ユニットとして難合成酸化物薄膜の成長とその膜厚制御のための研究に着手した。陽極酸化法により作製した多孔質シリコン試料は高分解能走査電子顕微鏡による観察と

紫外光励起発光スペクトルからnmオーダーの微細構造を有することを確認した。この試料をターゲットとした紫外光(KrF)レーザーアブレーションでは $\text{Si}_n\text{O}_x\text{H}_y$  ( $n=1-4$ )と示されうる小クラスターを観測した。構造ユニットとしてはこれよりも大きなクラスターの生成が望まれるが、アブレーション条件や多孔質試料の作製条件のさらなる検討が必要である。また、シリコンのオゾン酸化では酸化膜/シリコン界面における構造遷移層が極めて薄く、中エネルギーイオン散乱分光法(MEISS)による構造解析から界面近傍のシリコン原子の変位が従来の熱酸化膜より小さいという、自己組織化的なオーダリングを起こしていることがわかり、原子レベルの平坦性を確保することが困難な酸化物基板に代わって、シリコンを堆積基板として用いる検討も必要となった。平成12年度(最終年度)では、本研究目標を達成すべく、以下の各研究項目を実施していく。(1)ユニット堆積のために、結晶石英・サファイアなどの結晶酸化物基板の表面を、高濃度オゾン処理しながらその場反射高エネルギー電子回折などを用いて観測し、オゾンの作用による原子レベルの清浄化・自己組織的平坦化を検討する。(2)シリコン酸化膜とシリコンの境界におけるシリコン原子の自己組織的オーダリングをさらに促進するために、オゾン分子の運動エネルギー制御を行う。具体的には、50K以下に冷却した光学結晶基板上にオゾンを吹き付けて固化し、固体オゾンのレーザーアブレーションによりオゾン分子に数eV程度の運動エネルギーを付加して、シリコン基板に照射し、シリコン酸化膜成長を観測・分析する。(3)以上のアプローチにより、酸化物基板あるいは自己組織化的なオーダリングを起こした極薄シリコン酸化膜上にユニット堆積を行って、酸化物薄膜極微膜厚制御技術としての可能性を明らかにし、発振機能をもつ酸化物の機能の高精度化への応用を試みる。

なお、本研究では、大容量高純度オゾン装置を株式会社明電舎への技術指導を通じて開発した。この装置は容量と安全性において産業応用へのメドがついたもので、新聞にてその研究開発成果を発表した。

### 3. 期待される波及効果

本研究で開発された大容量高純度オゾン装置は、産業応用に十分な容量と安全性をもつため、今後さまざま

な分野の産業に適用されることが期待される。オゾンの優れた酸化能力や対環境低負荷などの特徴を活かした新しい酸化・不動態化や清浄化などのプロセスは、半導体デバイス作製などの先端産業のプロセスにおいて、従来法にとって代わる可能性がある。

### 4. 今後の研究展開の方向

本研究課題は、平成12年度を最終年度とするが、本ラボ構成員の多くは、独立行政法人化後も同一のグループとして研究を続ける予定であり、本研究の成果は引き継がれて行くことになる。特に、本研究で開発した大容量高純度オゾン装置を用いて、次世代半導体研究開発センターにおいて、2005年の技術水準を満たす極薄シリコンゲート酸化膜の研究を行う予定である。

当該研究担当者等

#### 1) ラボ構成員(総数8名)

職員(7名) 一村信吾\*、黒河 明、中村 健、村上 寛、井藤浩志(極限技術部)、大串秀世、野中秀彦(材料科学部)

職員以外(1名) 亀山育也(科学技術庁特別研究員)

#### 2) その他の研究協力者

川田正國(極限技術部)

\* ラボリーダー 執筆者