

(様式第4号)

強い重力場処理によるアモルファス Si:Ge 多層薄膜界面構造制御 Interface structure control of a-Si:Ge multi layer thin film by strong gravitational treatment

¹井口裕介、¹真下茂、²吉朝朗、²仲谷友孝

¹Yusuke Iguchi, ¹Tsutomu Mashimo, ²Akira Yoshiasa, ²Tomotaka Nakatani

¹熊本大学衝撃極限環境研究センター、²熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻

¹Shock and Condensed matter Research Center, Kumamoto University

²Graduate school of Science, GSST, Kumamoto University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

我々は世界にもほとんど例がない、強い重力場(最大 100 万 G)かつ高温の極限環境を用いた物質材料科学研究を行っている。重力場下では原子一つ一つにボディーフォースがかかる、その結果固体中の構成元素の沈降現象を起こすことができる。今回はこれを応用した、多層薄膜試料への高温超遠心機による重力場処理を行い、放射光を用いてその薄膜や界面構造解析を X 線反射率法(X 線小角散乱法)により検証した。

(English)

Materials science research using ultra-strong gravitational fields of up to 1 millionG (1×10^6 G) ($1G=9.8 \text{ m/s}^2$) is still mostly unexplored. Under a strong gravitational field, heavy atoms are forced toward the gravitational direction, while light atoms are forced to the opposite direction. As a result, unique crystal states with 1-D atom displacement and 1-D strain can be realized, while the lattice uniformly shrinks under high pressure. A strong gravitational field also results in the sedimentation of atoms in a solid.

In this study, interfacial morphology of amorphous Si:Ge multilayer samples which treated by the ultra-centrifuge were investigated by the SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) using synchrotron radiation.

2. 背景と研究目的：

薄膜界面・接合界面構造は半導体デバイスや巨大磁気抵抗など機能材料物性に大きく影響し、これについての研究活動も活発に行われている。しかし、後で説明するような、強い重力場下では原子スケールでの界面構造への影響が予想されるにもかかわらず、未開拓の研究領域である。

1 G 下(地球重力下)での熱処理による界面制御研究は既報として①Z. Erdélyi et al., **SCIENCE** 306, 1913 (2004) ¹「固溶合金: Mo/V 多層薄膜における過渡的な界面シャープニング」②A. Csik, et al., J of Appl Phys, 89, No. 1, 804-806 (2001)²「アモルファス Si:Ge 多層薄膜相互拡散のオージェ深さ分析」がある(共同研究のハンガリー: デブレツェン大学固体物理研究科)。いずれも相互拡散係数の違いによって熱処理のみで、特に界面に濃度傾斜をつけたものに関して、より大きなシャープニングを達成するという内容のものである。

また、我々熊本大学の真下グループが行っている 100 万 G レベルの超重力場発生装置を用いた

研究では、原子 1 つ 1 つにボディーフォースがかかる。これを用いて世界初の固溶系合金固体中での原子の沈降現象³(T. Mashimo, et al, J. Appl. Phys., 90, 741-744 (2001)) を実現や、最近の既報論文として原研基礎研究センター、岡山大学地球物質科学研究センターとの共同研究で固体中・液体中での Se 同位体の濃縮^{4, 5} (T. Mashimo, et al. Euro. Phys. Lett., 81, 56002-1-4 (2008)) がある。前に述べた界面組成構造制御の研究も原子スケール、我々の研究も重力誘起拡散を応用した原子スケールでの組成構造制御を行っており、これを研究のモチベーションとして、2つの方法を組み合わせたマルチタスクによってより大きな、原子レベルの界面シャープニングを達成しようとするものである。

申請者は2009年にハンガリーデブレツェン大学で共同研究・短期留学を行いアモルファス Si:Ge 多層薄膜において重力場処理を行った試料で界面の大きなシャープニング効果があることを示唆するデータを得た。界面構造の解析は小角 X 線散乱を用い、重力処理した多層薄膜試料からのみ3つのピークが観察された(図1)。これをシミュレーションと比較してみると、非対称な界面濃度傾斜を持つモデルの場合と同じような3つのピークが現れることが分かった(図2)。また、SIMS、SNMS による深さ質量分析もおこなったが、試料由来の原因(エッチングレート: Si>>Ge)でよいデータは得られなかった。

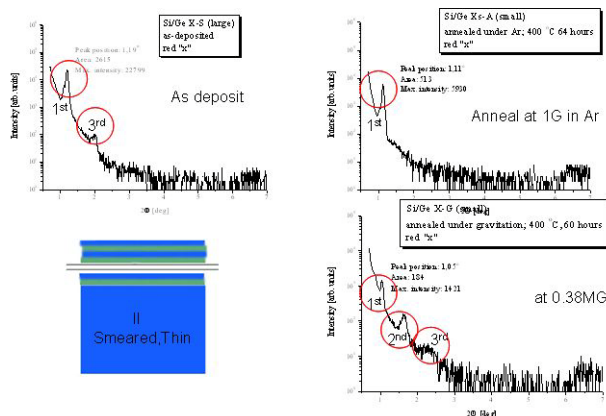


図1 重力場処理 a-Si:Ge 多層薄膜と出発試料、熱処理のみ試料の小角 X 線回折

右下の回折パターンが重力処理した試料のもので、3つのピークが確認され、シミュレーションとの比較により界面シャープニング効果が示唆された

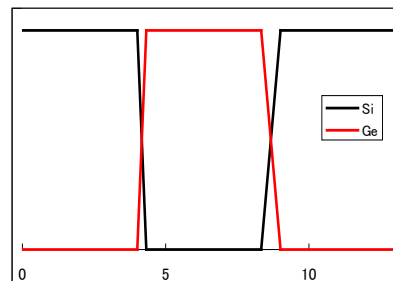
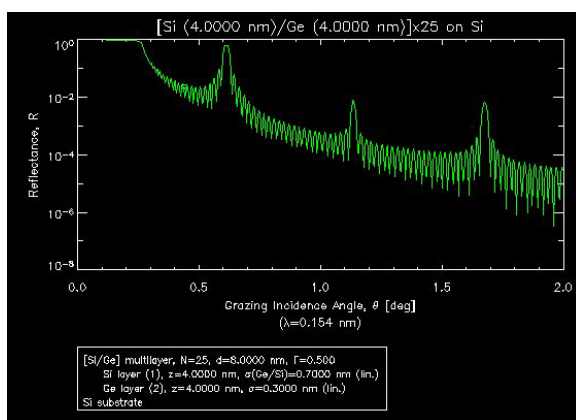


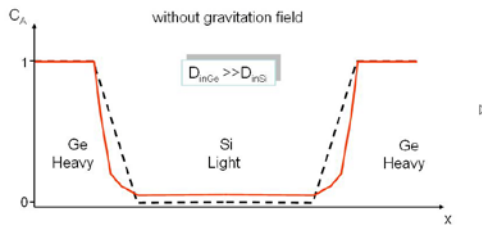
図2 小角 X 線回折シミュレーション結果。右に示すような非対称な界面濃度傾斜の場合、左のような3つのピークが見られる。

本研究の特色は最高 100 万 G、500 度以上という強い重力場極限環境を用いたナノ物質材料プロセスである。熊本大学と原子力研究開発機構本研究の目的は相互拡散係数の違いによる多層薄膜のシャープニングと原子の重さによる重力誘起拡散を組み合わせた界面構造制御（図3）である。これにより、原子レベルでの、既存の界面構造より、よりシャープな原子レベル接合界面の作成について実験・研究を行う。既に1原子レベルの多層薄膜についての研究は多くの領域で行われているが、すべてMBE,CVDなど「ボトムアップ」の技術であり、薄膜作成時の表面拡散やアイランド化・ドット化などの問題がある。一方我々の方法は「ボトムアップ・トップダウン」を重ねた方法で、マグネトロンスパッタリングを用いて作成した試料を強い遠心重力場下で処理してより大きな界面シャープニングを得ようとするものである。

Interplay of diffusion asymmetry and gravitation field



- Interface morphology:
– Initially **smear**ed interface



Interplay of diffusion asymmetry and gravitation field



- Interface morphology:
– Initially **smear**ed interface

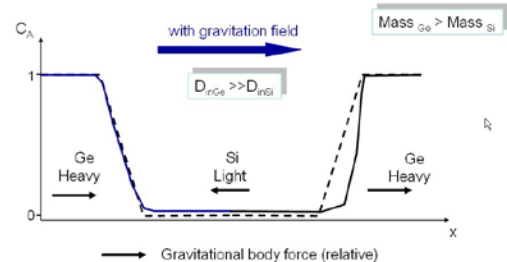


図3 左：相互拡散係数の違いで、熱処理により起こる多層薄膜のシャープニング
右：左図と重力場(原子量の違い)による重力誘起拡散によるシャープニング
点線が初期界面構造を示し、太線が各界面処理後の界面構造を示す。

基礎研究としての強い重力場での接合界面構造がどのような変化を起こし、その原理を解明すること、それを解明した上でよりシャープな界面を持つ巨大磁気抵抗材料の作成など産業応用研究に発展させ強い重力場下での特性や p・n 型の不純物制御、pn 接合、ナノレベルでの界面制御などの応用が期待される。

今回の実験ではアモルファス Si:Ge サンプルでより高輝度な光源を用い、ナノレベル・原子レベルの膜厚や界面構造を測定することである。SIMS などの質量分析では測定不可能だが X 線回折により評価できることがこれまでの実験で分かったので、放射光による詳細な SAXS 測定による界面濃度構造解析を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料は下記の4種類 (右図で青: α -Si 緑: α -Ge)

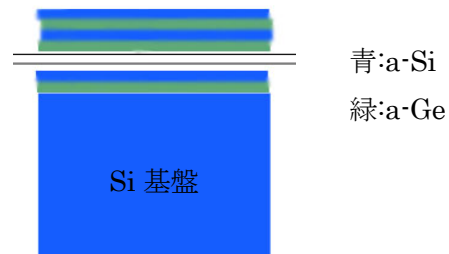
i 初期界面濃度傾斜あり 50層 1層の厚さ 4nm

ii 初期界面濃度傾斜あり 7層 1層の厚さ 10nm

を①出発状態、②i,iiの400°C、64h熱処理 inAr、

③i,iiの400°C、60h、50万Gで重力処理

したものの合計6サンプル。



測定方法は一般的な $\theta - 2\theta$ 測定。多層薄膜側を上に向けて、放射光を半割し、全反射による検出器破損を防ぐためにフィルターを使う。図4のようなSAXS測定、測定領域は0度~10度で行った。放射光の波長は、8keV ($1.55 \text{ \AA} \approx \text{CuK}\alpha$)で行った。

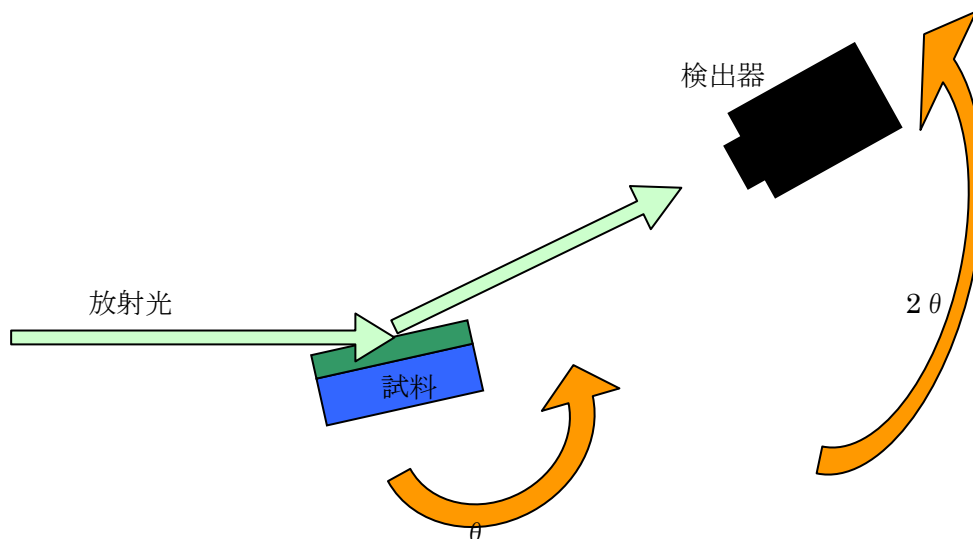


図4 SAXS測定モデル図。サンプルのロックンカーブなどでビームの反割りを行い、 $\theta - 2\theta$ 法によるSAXS測定を行った。

4. 実験結果と考察

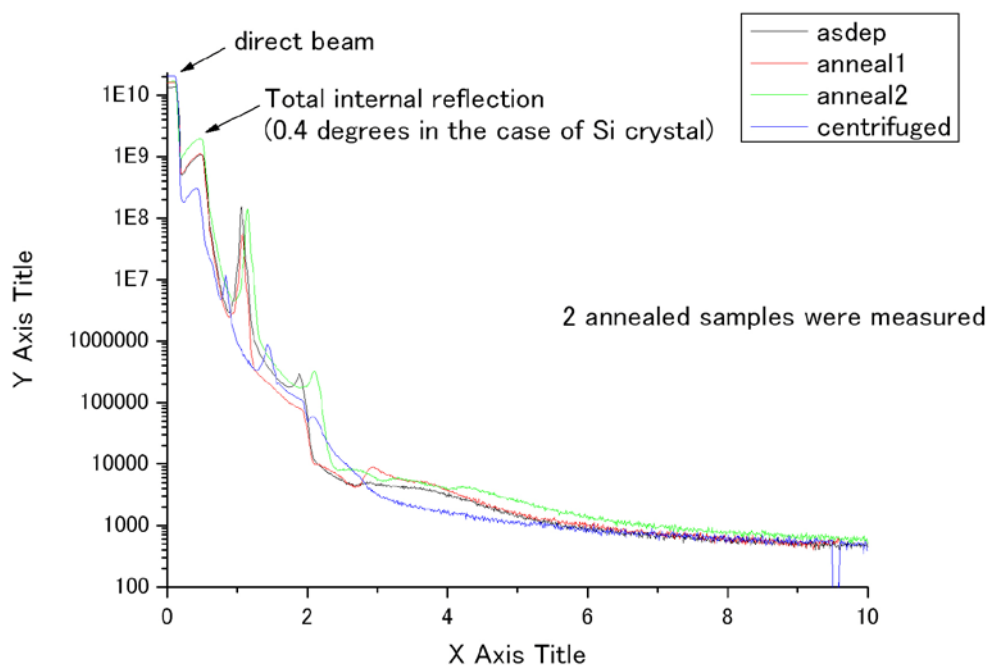


図5 i 初期界面濃度傾斜あり 50層1層の厚さ4nmの①出発状態、②400°C、64h熱処理 inAr、③i,iiの400°C、60h、50万Gで重力処理したもののSAXS実験結果。anneal2はウエハ端のサンプルであるので膜厚・界面構造が異なることが分かる。

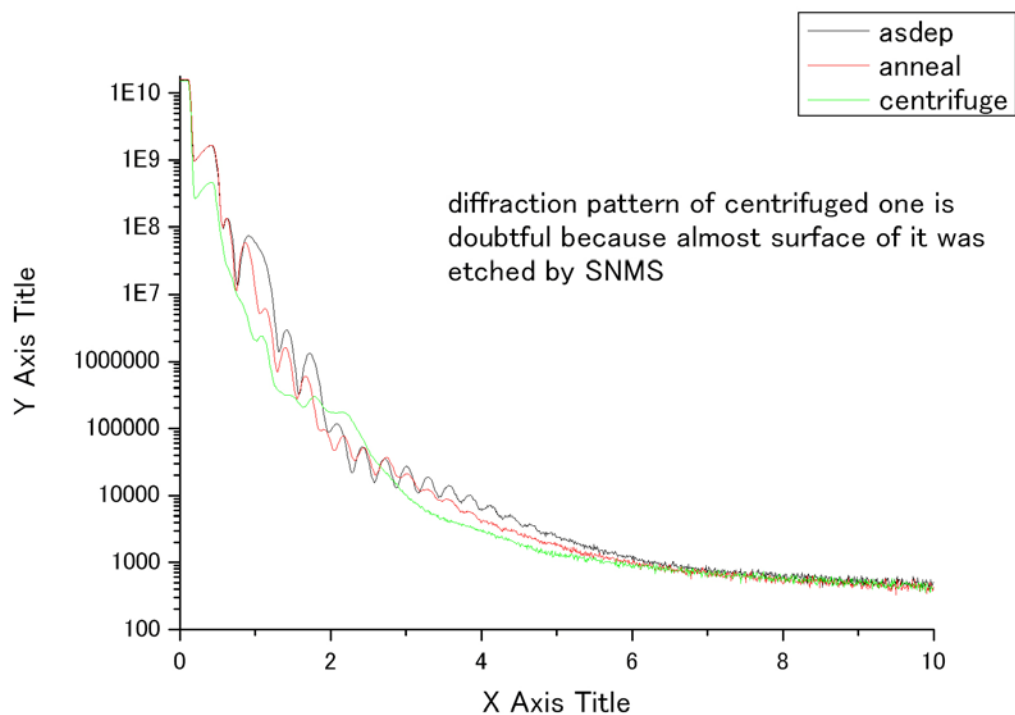


図6 ii 初期界面濃度傾斜あり 7層1層の厚さ10nm①出発状態、②400°C、64h熱処理 inAr、③i,iiの400°C、60h、50万Gで重力処理したもののSAXS実験結果。

図5はi初期界面濃度傾斜あり50層1層の厚さ4nmのSAXS測定結果である。出発試料、Ar中の熱処理試料と比べると、熱処理試料では半値幅が小さくなり、界面のシャープニングが確認できる。

しかし、これらと遠心重力処理した試料を比べると、明らかにピークの数・ピーク的位置が変化していることが分かる。ピークの数が変わっていることは研究背景で述べたように、界面構造の非対称ができていていると考えられる。ピークのシフトについては薄膜の厚さ(modulation length)が変化していることを示している。

この膜厚の変化の原因としていくつか考えられるが、まず重力場での空孔量の変化が考えられる。強い重力場、特に固体材料については遠心場による圧力勾配・重力勾配による、空孔量の増加や空孔勾配が報告されている^{6, 7, 8}。また、最近の研究から、強い重力場下では**固体自由界面と気体間の拡散対効果**によって、空孔ソースとなりえることが予測されている。これにより薄膜の密度など光学的性質が変化し modulation length が変化しているような結果が得られたと考えられる。

また、強い重力場というのは回転体の摩擦を抑えて安定した高速回転を維持するため減圧チャンバー内で行われ、潤滑のためにミストオイル(霧状のオイル)で満たされている。試料部はシリカ系のシール材で密閉されている。加熱はカーボン壁を高周波加熱し、そこからの輻射加熱で試料部の温度を制御している。これらが一因となっていることも考えられる。

加えて全ての試料で2度当たり大きなディップ(窪み)が見られた。これは最表面の不純物が考えられる。不純物としては酸化膜や高分子・塵の付着が考えられる。埋もれた界面の研究で著名なNIMS桜井健二氏の著書9では大気中で保管した資料はこのようなディップが見られ、これは真空中での200度、1時間の熱処理で取り除くことができると報告されている(図7)。我々のシミュレーションでは、最表面に酸化膜を設置することで似たような散乱パターンは得られた。

図7 Si基板上に2nmの酸化膜を作成し1ヶ月大気中で保管したものとそれを熱処理したもののX線反射率測定結果

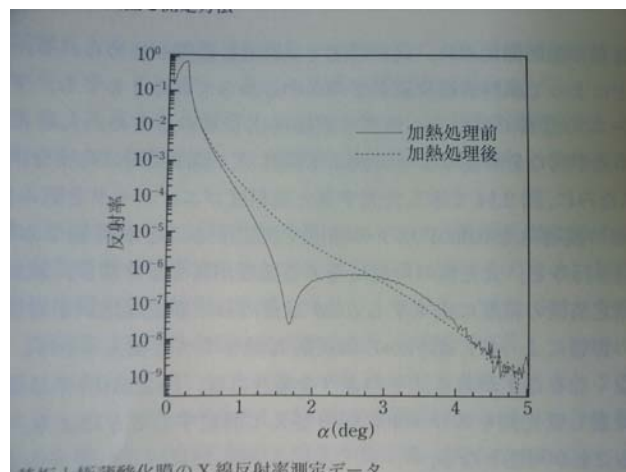


図6はii初期界面濃度傾斜あり7層1層の厚さ10nmのSAXS測定結果である。遠心重力処理を行った試料はSIMS測定により深さ分析(エッチング)を行っているため信頼性が低い。出発試料と熱処理のみの試料を比べるとピークのシフト(薄膜の厚さの変化?)が見られる。これについてはシミュレーションや実験手法の再検討を行っている。

5. 今後の課題：

前述したように、まず減圧チャンバー内でミストオイル下での高周波加熱を介した輻射加熱での試料への影響を検証するために、遠心機内での熱処理試料の界面構造解析を行う。シミュレーションも継続していろいろな条件で検討していく。

試料系についても不活性なNi:Pd系やGMRを示すCo:Ruでの実験も検討した基礎研究としてのデータを蓄積していく目的で実験方法の最適化を画策する。

6. 論文発表状況・特許状況

近日 a-Si:Ge について論文投稿予定。
DIMAT 2011 in France にて発表予定。
Ni:Pd については未定。

7. 参考文献

1. Z. Erdélyi et al., SCIENCE 306, 1913 (2004)
2. A. Csik, et al., J of Appl Phys, 89, No. 1, 804-806 (2001)
3. T. Mashimo, et al., J. Appl. Phys., 90, 741-744 (2001)
4. T. Mashimo, et al., Euro. Phys. Lett., 81, 56002-1-4 (2008)
5. T. Mashimo, et al., Appl. Phys. Lett., 91, 231917-1-3 (2007)
6. M. Ono, et al., Proc. 1st Internat. Conf. on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2005), 531, (2005)
7. Y. Iguchi, et al., Defect and Diffusion Forum, Vols. 289-292, 3519-322 (2009).
8. Y. Iguchi, et al., Philos. Mag. Lett., 90, Issue 7, 513-518 (2010)
9. X線反射率法入門 桜井健次編 講談社 (2009)
10. T. Mashimo, Philos. Mag. A70, 739-760 (1994)

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

・ X線小角散乱法

X線小角散乱 (small angle X-ray scattering) とは、X線を物質に照射して散乱する X線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法である。略して SAXS ということも多い。今回は多層薄膜界面構造の解析のために用いた。

・ 超重力場環境

“Sedimentation of atoms in condensed matter: Theory” T. Mashimo, Philos. Mag. A70, 739-760 (1994)¹⁰ に基づいて丸和電機 (柏、千葉県) と共同で製作した 100 万 G の重力場を発生できる超高温遠心装置を作成した。この特殊遠心装置を用いて世界初の固溶系合金固体中での原子の沈降現象 (T. Mashimo, et al, J. Appl. Phys., 90, 741-744 (2001)) を実現した。第1世代は燃焼ガスタービン、現在はセラミックボールベアリング使用の圧縮エアタービン、また次世代の磁気軸受けを使用した装置の開発も進めている。

一般相対論を超対称化した、超重力理論とは別のものであり、最近では“強い重力場”や“強い重力場処理”など超重力理論と区別した表現を用いることもある。