

NRIM NEWS



科学技術庁 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals

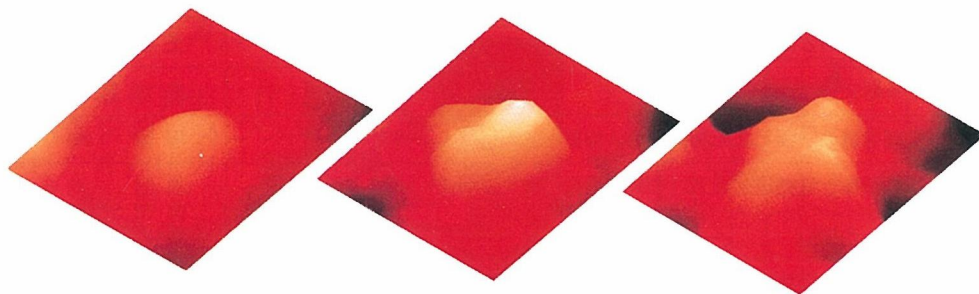
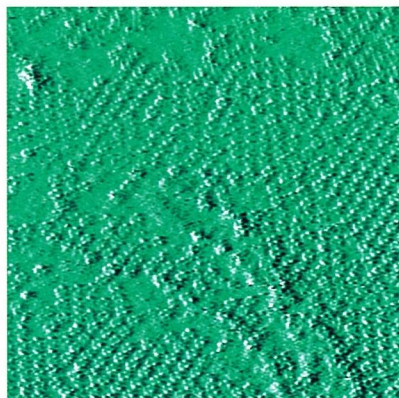


特集

“極高真空環境を利用した 新材料の創製と評価”

- 極高真空場ステーションにおける研究
- 表面偏析による自己組織化技術の展開
— 低摩擦真空材料の開発 —
- 原子を並べて鎖を作る
- 超高真空多機能STMによる機能性低次元
ナノ構造体の創製
- 薄膜表面組成の自律的制御とそれを利用した
仕事関数の制御
- コンビナトリアル材料科学の創造と
先端産業への展開

えぬりむ



3

2000 MARCH

極高真空環境を利用した 新材料の創製と評価

極高真空場ステーションにおける研究



極高真空場ステーション
総合研究官

小口 信行

不純物原子あるいは分子がまったく飛び交っていない極高真空の超清浄空間は個々の原子・分子を自由自在に操って希望通りにこれらを並ばせることにより新材料を作り出すための理想的な環境です。極高真空場ステーションでは、このような極高真空超清浄空間を創りだし、この環境を利用して新しい機能をもつ材料の創製を目指した研究を行っています。

このような研究を行うために当ステーションは、超清浄空間技術ユニット、単原子操作技術ユニット、清浄表面機能発現ユニットおよび清浄表面評価技術ユニットの4つのユニットと、関連の深い第4グループ第2サブグループ（併任）から構成されております。これらのユニットおよびサブグループの合計5名のリーダーのもとに8名の研究者が1名のS T Aフェロー、5名のC O E特別研究員、2名の科学技術特別研究員4名の開放的融合研究特別研究員および2名の博士課程大学院生とともに研究を進めています。またこれらの研究は千現地区、桜地区

（極限場研究センター）および名古屋の志段味（しだみ）ヒューマンサイエンスパークの先端技術連携リサーチセンターにある当所のナノフォトンクス共同研究施設に最新鋭の実験設備を整えて実施しております。

当ステーションで実施している研究テーマを下の表にまとめて示しますが、これらの詳細な内容を次ページから紹介いたします。私達は世界の科学技術の発展のために多くのインパクトの大きい成果を発信することを常に心がけております。これらの成果は、当ステーションのインターネットのホームページに過去に公表した論文から最新の論文まで全文を掲載するとともに、その内容を分かりやすく説明してあります。当所のホームページ(<http://www.nrim.go.jp>)にもアクセスし、極高真空場ステーションをクリックしてみてください。また共同研究、ポスドクの募集についてもこのホームページに詳細が載っております。

研 究 課 題 名	研究責任者
極微構造に起因する量子効果発現に関する研究 サブテーマ「単原子層創製の研究」 サブテーマ「次元制御物質創製の研究」	土 佐 正 弘 根 城 均
物質材料の自己組織化機構の解析と制御に関する研究	土 佐 正 弘
真空標準計測技術に関する研究	土 佐 正 弘
超清浄固体表面における超構造の評価と次元制御型ナノ物質の創製に関する研究	根 城 均
分子・ハーモニック構造の構築と電磁場制御デバイスの開発に関する研究	根 城 均 藤 田 大 介（サブテーマ担当） 若 山 裕（サブテーマ担当）
アトムサブライム法による表面新機能物質探索に関する研究	塚 本 史 郎
半導体量子ドットレーザの創製と特性評価に関する研究	小 口 信 行
薄膜の自己組成制御機能を利用したインテリジェント電界放出電子源に関する研究	吉 武 道 子
コンビナトリアル材料科学の創造と先端産業への展開	知 京 豊 裕

極高真空環境を利用した 新材料の創製と評価

表面偏析による自己組織化技術の展開

— 低摩擦真空材料の開発 —



超清浄空間技術ユニット
リーダー

土佐 正弘

自己組織化現象とは、物質・材料に固有な動的特性—物質が表面や異種界面において自ら固有な原子配列や構造組織形態をとろうとする現象であり、この現象を利用することで、同じ物質から全く異なる構造・機能を持った新しい材料をスムーズに創製できるものと期待されます。

六方晶窒化ホウ素膜 (h-BN) には、B原子とN原子からなる結晶格子面である六角網面状c結晶格子面上の結合力や原子間力がきわめて小さいという性質があります。このためにc結晶表面では気体分子が吸着しにくくるとともに摩擦力も小さくなります。したがって、h-BNの低ガス吸着性と低摩擦特性をうまく組み合わせることで極高真空中で摺動駆動する機構構造材料の表面改質層としての応用が期待されます。さらに、低原子間力により原子間隔まで材料表面を層面直上に最接近させることができれば超低荷重下で物体を層面と安定にナノスケールで一定距離のまま超低摩擦下で移動走査できる超高密度記録システムの実現も期待されます。金材技研では、極高真空一貫プロセスに設置した高周波スパッタ蒸着システムにより銅膜生成中の歪みエネルギーを制御することでc結晶面の整ったh-BN偏析銅被膜の自己組織化作製に成功し、このh-BN偏析層表面での低原子間力を低摩擦化に応用した先進マイクロトライボロジー技術を開発することを試んでいます。

ステンレス鋼板表面に作製したh-BN偏析銅被膜について試作した雰囲気圧力可変真空摩擦測定装置 (図1) を用いて摩擦係数を評価したところ、表面偏析h-BN層 (CuBN) は、超高真空 (10^{-7} Pa) や低荷重下 (1mN) でもそれぞれ0.1以下 (図2) および約0.2と安定して低摩擦係数を示してくれます。

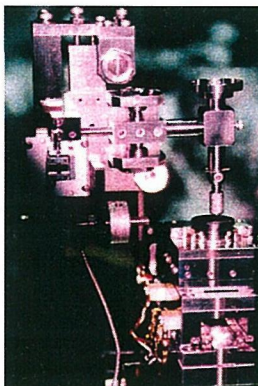


図1 真空摩擦測定装置

一方、比較データとして無被覆ステンレス鋼板では、雰囲気圧力が低下していくと摩擦係数が増大していく傾向で、特に、 10^{-5} Pa以下の超高真空領域になると急激に摩擦係数が上昇します (0.5以上)。さらに、大気中で荷重を低下していく場合には摩擦係数が指数関数的に増大し、1mNの荷重では摩擦係数の値が17以上にも増大します。銅板の場合には雰囲気圧力の低下により鋼表面の吸着層が消失していき、清浄表面同士が接触するために摩擦係数が増大し荷重が低減されると吸着層自体の摩擦により増大します。また、銅板 (Cu) は全般に摩擦係数が高く、雰囲気圧低下によってh-BN焼結板 (BN) では摩擦係数は増大し (0.5以上)、また、銅板も繰り返し計測で摩擦係数は増大します。

面間で容易に滑りが生じる結晶c面で表面がほぼ覆われているh-BN偏析膜の場合には、摩擦係数が小さくなるとともにガス吸着も起こりにくいために印可荷重や雰囲気圧力が低下した場合でも摩擦係数には影響が及ぼされないといえます。表面偏析制御によるh-BN表面改質を行うことによって代表的な真空材料であるステンレス鋼の真空中摩擦係数を大幅に低減できることが示され、このh-BN表面改質技術は今後の高性能化により μ N以下のさらに超低荷重下における摩擦低減が期待できます。

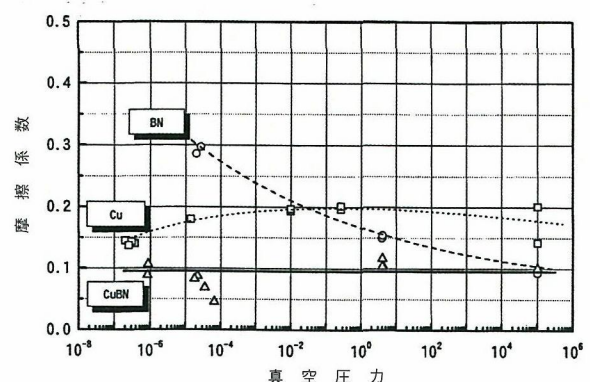


図2 真空中での摩擦係数の変化

極高真空環境を利用した 新材料の創製と評価 原子を並べて鎖を作る



単原子操作技術ユニット
リーダー

根城 均

直径1mmの銅線の中を電流が流れる場合の様子はよくわかっています。ところが、直径が原子1個の細線の中を電子がどのように通るかは未だ誰も測定したことがありません。

なぜこのような測定が行われてこなかったのでしょうか。理由は簡単です。原子を1個1個並べ、その長さが数1000原子あるいはそれ以上で、なおかつ途中に一つでも原子が抜けている場所がない、このような原子の鎖を作ることが難しかったからです。もう一つの困難があります。それは、このような原子の鎖の中を電子が通る振る舞いを測定するためにはこの原子の鎖に電池と電流計をつながなくてはなりません。電池や電流計をつなぐための線（リード線）は少なくとも直径が1mm以上あります。そうすると原子の直径とリード線の直径の比率は1：100万以上あります。このように異なる直径の線をどのようにしたらつなぐことができるかを解決しなくてはなりません。私達はこの二つの大きな課題を次のように解決しようとしております。

1) シリコン(111)基板上に鉛原子を並べる方法

走査トンネル顕微鏡（STM）探針を望みのパターンに走査することによって、シリコン基板の上に鉛原子が並ん

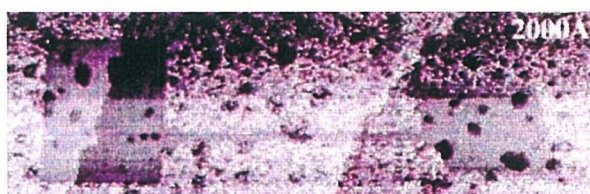


図1 シリコン基板上に作製された鉛原子を用いた細線とその両端の電極のSTM像。

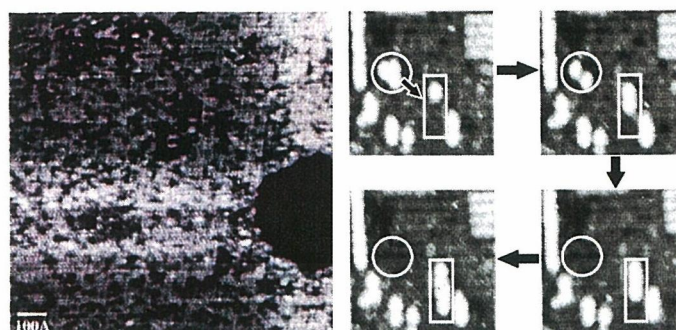


図2 図1の拡大像。一原子幅の鉛原子細線（明るい各々の細線）がほぼ上下方向に並んでいる。

図3 シリコン基板上にあるインジウム原子をSTM探針を用いて移動させる様子を示したSTM像。

だ細線とその両端に電極を形成することができます(図1)。図1を拡大してみると図2のように鉛原子が1列に並んだ線が多く見られます。真に鉛一原子幅の細線を電子が通る特性を測定したいときには、一つの原子細線のみが両端の電極につながり、その他の細線は途中で原子を抜き去ることによって切ってやればよいことになります。

2) 単一原子の操作

図3はSTMを用いて原子を移動させる様子を示しています。このような技術を使うと一原子幅の細線の中から原子を抜き取って切断したり、また細線の中に原子が抜けている穴を補修することができます。

このような方法により、最終的には一原子幅の細線の中を通る電子の特性を測定する予定です。このようにして作製された原子細線を用いて、現在のICとは全く異なる動作原理で動作する新たなデバイスの開発へと結びつけたと考えています。

極高真空環境を利用した 新材料の創製と評価

超高真空多機能STMによる 機能性低次元ナノ構造体の創製



清浄表面機能発現ユニット
リーダー

藤田 大介

清浄表面機能発現ユニットでは、超高真空環境（UHV）を利用して清浄表面上に新規の機能や物性を発現する低次元ナノ構造体を創製する研究を行っております。極微低次元性の世界では量子力学的な効果による新しい物性が観察される可能性があり、次世代の量子素子への応用が期待されています。ナノ構造体を創製・解析するためには、機能特化させた走査トンネル顕微鏡（STM）が重要なプローブとなります。我々はUHV環境において動作する多機能STMを開発し、低次元ナノ構造体の創製及びその量子効果の発現に関する研究を行ってきました。現在遂行中のテーマを以下に紹介します。

研究テーマの第1は半導体量子ドットの創製とそのメカニズムの解明です。量子ナノ構造の作製には原子レベルでの均一性が要求され、成長のその場観察手法は不可欠です。すでに電子線や光などを用いる手法が実用化され、広く使われていますが、これらの手法では、実空間を原子レベルで評価することはできません。そこで原子レベルの空間分解能を持つSTMを評価手段とする方法が多く検討されてきました。しかし、化合物半導体用結晶成長装置である分子線エキタピシ装置（MBE）では原料の蒸気圧が高く、また機器の振動などにより、MBE内でのSTM観察は、難しいとされています。そこで、その解決策として、大きなクリアランスを持つ試料ホ

ルダー、STM本体全体を覆う防熱保護シールド、真空中STM上下機構を導入して、STMとMBEの完全一体化を行いました。この装置を用いて、化合物半導体表面上での吸着原子の振舞いについて調べ、多くの実験的知見を得ています。第一原理計算を用いた多くの理論研究がなされていますが、実験的検証はこれまでありませんでした。

研究テーマの第2は分子を利用した極微発光性素子の開発です。分子はサイズの揃ったナノスケール構造体であり、その構造は分子軌道計算により任意の機能を発現するように設計することが可能です。本テーマでは高蛍光量子効率有機分子を合成し、

電子-光変換のための中間電極として作用させることにより、極微サイズの可視発光素子を開発することを目指しております。そのために分子からのトンネル電子誘起発光を計測可能な近接場フォトンSTMを開発しました。

本装置は極低温UHVSTMであり、特徴はSTM探針が図1に示すような導電性透明薄膜被覆された光ファイバーであり、トンネル電子の注入された領域からの発光を効率よく検出できることです。既にこの探針を用いて銅単結晶表面上に吸着させたポルフィリン分子からの官能基レベルでのSTM画像化（図2参照）とトンネル発光可視化及びスペクトル測定に成功しています。

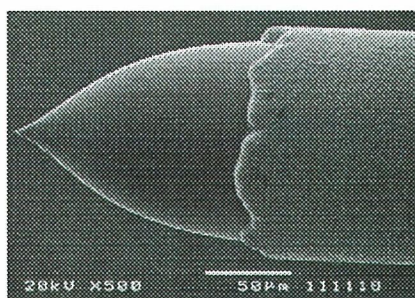


図1 近接場光子検出用STM探針のSEM像

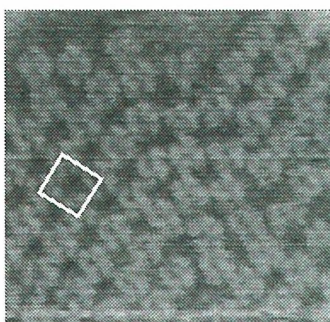


図2 銅単結晶表面上に吸着した蛍光性ポルフィリン分子のファイバー探針によるSTM像

極高真空環境を利用した 新材料の創製と評価

薄膜表面組成の自律的制御と それを利用した仕事関数の制御



清浄表面評価技術ユニット
リーダー

吉武 道子

電子線やX線で内殻電子を励起し真空中に飛び出た電子のエネルギーを測定すると、表面から数原子層の深さの組成と結合状態がわかります。このような電子分光法を主とする表面評価手法を用いて、図1の模式図に示したように基板の金属が薄膜中をバルク中に比べ高速で拡散して表面に現れ、原子レベルの厚さの表面層に濃縮して表面組成が飽和する(表面偏析)という現象を見い出しました。室温で表面の数原子層をイオンスパッタにより剥ぎ取ると、基板の元素は観測されなくなりますが、再度加熱をするとすぐに元の飽和組成に戻ります。また、偏析温度より少し低い温度で加熱しながらイオンスパッタをすると、偏析層を剥ぎ取っているにも関わらず、基板から原子が拡散して表面に供給されるため飽和組成が保たれ、表面組成を自律的に一定に保つという面白い性質を材料が持つことがわかりました。状態図上で合金や金属間化合物を形成する基板／薄膜の金属の組み合わせでも、合金や金属間化合物は検出されないまま表面偏析が観測されます。表面偏析の基板／薄膜金属の種類に対する

依存性はバルク希薄合金における偏析の溶媒／溶質の系依存性とは異なっており、基板元素の薄膜金属上への吸着エネルギーが基板金属上へのそれより大きい場合に表面偏析が起こればよく、任意の系で吸着エネルギーを見積る方法を利用して表面偏析が起これるかどうかを80%以上の確率で予測できるようになりました。

表面組成が自律的に一定に保たれるのは、表面組成に非常に敏感な仕事関数などの性質を制御するのに好都合です。そこで、電界放出電子源への応用を念頭において、薄膜表面組成の自律的制御機構を仕事関数の制御へ利用しました。仕事関数が0.5eV変化すると電流値が一桁変化するため、その制御は非常に重要です。仕事関数を低くするために通常はコーティングによって形成する電気双極子を、偏析によって形成することに成功しました。図2に示したのはCuの偏析濃度と仕事関数の関係で、Cu単体の仕事関数はTi単体の仕事関数より高いにも関わらず、Cuの偏析によりTi単体の仕事関数よりさらに低下していることがわかります。X線光電子分光法による測定から、Cuの価電子が部分的にTiの方に移動していることがわかり、この移動により仕事関数を低下させる電気双極子が形成していることがわかりました。偏析層を剥ぎ取った後再度加熱すると組成が回復し、仕事関数が繰り返し元の値に戻り、表面組成の自律的制御機構が仕事関数の安定化をもたらすことを立証しました。

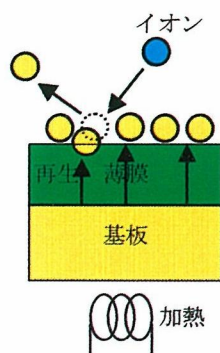


図1 表面組成の自律的制御機構の模式図

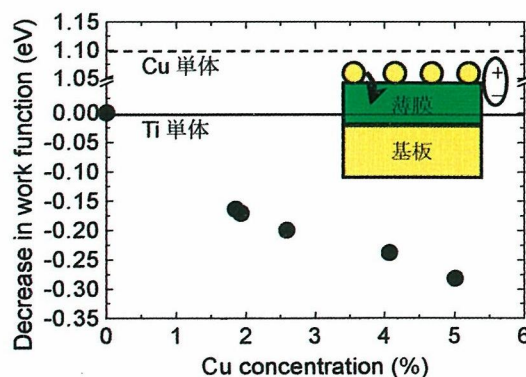


図2 Cuの偏析濃度と仕事関数の関係、及び仕事関数低下に寄与している電気双極子の形成

極高真空環境を利用した 新材料の創製と評価

コンビナトリアル材料科学の 創造と先端産業への展開



第4グループ第2サブグループ
リーダー

知京 豊裕

電子デバイスは半導体材料、金属、絶縁体材料により構成されています。近年、集積度の向上に伴い、これまで使用されてきた材料の物理的限界が指摘されはじめています。このため次世代の集積回路では極薄膜でありながら従来の材料を上回る性能の新規材料の開発が求められています。例えば集積回路では従来の SiO_2 膜に代わる酸化膜材料や酸化物強誘電体を使ったメモリーの開発が必要とされています。

しかし、 Si 上に新規酸化物を成長する場合、 SiO_2 膜が界面で形成されたり、酸化物/ Si 界面で反応が起こることなどから期待される機能が発現しないという問題がありました。「コンビナトリアル機能材料界面研究」ではこのような問題を解決するためにコンビナトリアル手法を使い急峻な機能性酸化物/ Si 界面を実現するための技術開発を行い、次世代集積回路や新規デバイスのための基本構造を実現することを目的としています。

機能性酸化物は多くの元素で構成される化合物です。これらの材料を薄膜化した場合、どの組成でもっとも有効な特性を実現するかまた界面がどうなっているかを実験的に求めることは簡単ではありません。コンビナトリアルマテリアル手法は薬品合成の分野で主流であるコンビナトリアルケミストリーの手法を材料合成に適用したものです。ここでは基板表面をいくつかの領域に区切り、それぞれの領域に組成や成長条件を変えた薄膜を一度に成長させ、目的とする材料、組成、構造を効率的に見つけだすことを狙ったものです。

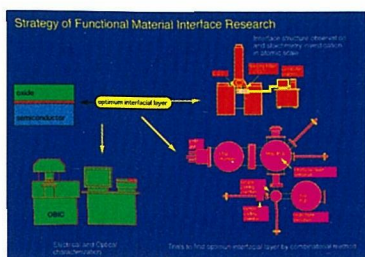


図1

また酸化物材料の薄膜成長では膜中の酸素欠損を防ぐために酸素雰囲気中で成長する必要がありますが、 Si に代表される半導体表面は酸化されることで本来の機能を失ってしまいます。半導体表面に酸化物を成長させるためには矛盾する成長条件を解決する必要があります。さらに、酸化物と半導体を接合した場合、界面で反応が起こり急峻な界面が実現できないこともあります。このような問題を解決するためには図1に示すように半導体表面をある元素で終端してそのうえに酸化物を成長させることが必要になります。このような元素を効果的に見つけるのにもコンビナトリアル手法は有効です。

このようなコンビナトリアル手法による材料開発のための装置の開発も併せて開発していきます。

コンビナトリアル手法では多くの種類の試料が一度に作製されることから、試料を高速に評価する手法の開発も重要です。この研究では図2に示す方法で透過型電子顕微鏡用断面試料を高速に作製するシステムを実現します。また、光を使った酸化物/ Si 界面の電気的特性を短時間で評価するシステムの開発も予定しています。

これらの研究を通じて次世代大規模集積回路内で使用可能な機能性酸化物/半導体界面を実現することを目指します。

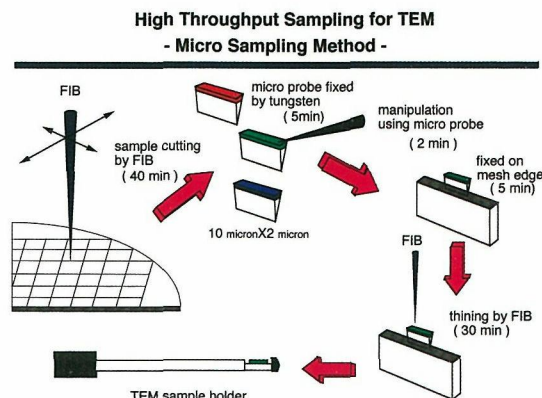


図2

特許速報

●登録

(国内)

発明の名称 : フタロシアニンラジカルアニオンの製造方法
登録日 : 平成11年7月30日
登録番号 : 特許第2958461号
発明者氏名 : 砂金宏明、加賀屋豊、モハメド・ハサン・ザヒール
概要 : 本発明は、n型半導体等の電子デバイスや光機能材料等として有用な、大気中において安定な、フタロシアニンラジカルアニオンの製造方法に関するものである。本発明により、n型半導体等としての展開が期待されるフタロシアニンラジカルアニオンを大気中においても安定に存在するものとして新たに提供することができる。

発明の名称 : 浮上溶解装置
登録日 : 平成11年8月20日
登録番号 : 特許第2967092号
発明者氏名 : 福澤章、櫻谷和之、渡邊敏昭、ほか4名(中部電力株式会社及び富士電機株式会社との共有特許権)
概要 : 本発明は、誘導コイルの内側のセグメント状の導電材からなるるつぼの中に、金属等の被加熱物を入れることにより、金属をるつぼから浮上させ、浮上状態で溶解する浮上溶解装置に関するものである。本発明の浮上溶解装置は、誘導コイルの内側に設けた有底筒状の導電材からなるるつぼを、スリットを介して周方向に分割した複数のセグメントから形成し、この複数のセグメントの底部の先端が中央部で軸方向の穴を形成する浮上溶解装置を前提部分とするものである。

発明の名称 : 微小物の3次元精密配列方法
登録日 : 平成11年8月20日
登録番号 : 特許第2967198号
発明者氏名 : 長谷正司、江頭満、新谷紀雄
概要 : 本発明は、光学デバイス、磁気デバイス、半導体デバイス、マイクロマシン、センサー等の作製に有用な、微小物の3次元精密配列方法に関するものである。本発明により、狙った位置(突起の位置)に、微小物からなる鎖状体を配列させることができ、微小物の色々な3次元精密配列が可能とされる。また、光学デバイス、磁気デバイス、半導体デバイス、マイクロマシン、センサー等の作製に利用可能で、例えば、光学デバイスに関しては、鎖状体を周期的に配置することで、特定の波長の光のみを反射させる鏡や透過させる光フィルター、広い波長範囲の光に適用可能なモノクロメーターが作製できる。

発明の名称 : 金属の被覆複合加工法
登録日 : 平成11年8月27日
登録番号 : 特許第2971054号
発明者氏名 : 田頭扶、城田透、韓範釋(科学技術振興事業団との共有特許権)
概要 : 本発明は、機械や電気機器等の部品や本体として、各種の高機能化製品の製造にとって有用な金属の被覆複合加工法に関するものである。本発明により、複雑な形状の被覆複合材料を製造する場合においても、その外皮材と内部材との接合が良好であり、外皮材の溶食反応を制御し外皮材の成形限界を高めることができる。また、接合界面における有害な化合物の生成を抑制でき、外皮材と内部材の融点差の小さい複合化が可能で、特に同種材の組み合わせも可能であり、加圧成形時の圧力保持が容易となり、かつ界面同士の馴染みが良くなり、内部材が固相のみの場合に比べて界面反応が容易におこる。さらに、内部材が加圧下で凝固するため内部材には空隙の発生はなく、塑性変形を受けるため内部材の組織の微細化が図られる。

表紙説明

上は銅単結晶表面に吸着したポリフィリン分子(分子1個、1個の形状が識別できる)、下はガリウムヒ素単結晶表面で左からガリウム原子が2個、3個、4個と集まって成長していく連続写真。いずれも走査トンネル顕微鏡で観察。

■編集後記

豊かな未来社会を築くためには、すぐれた特性を持つ新しい材料を次々と開発していかなければなりません。そのために当研究所はこれまでにあまり試みられていない難しい技術に挑み、利用する努力を続けています。

今月は従来の超高真空よりも1桁以上上のレベルの技術を利用した新しい材料研究を紹介しました。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL.(0298)59-2045 FAX.(0298)59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第496号 平成12年3月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷株式会社