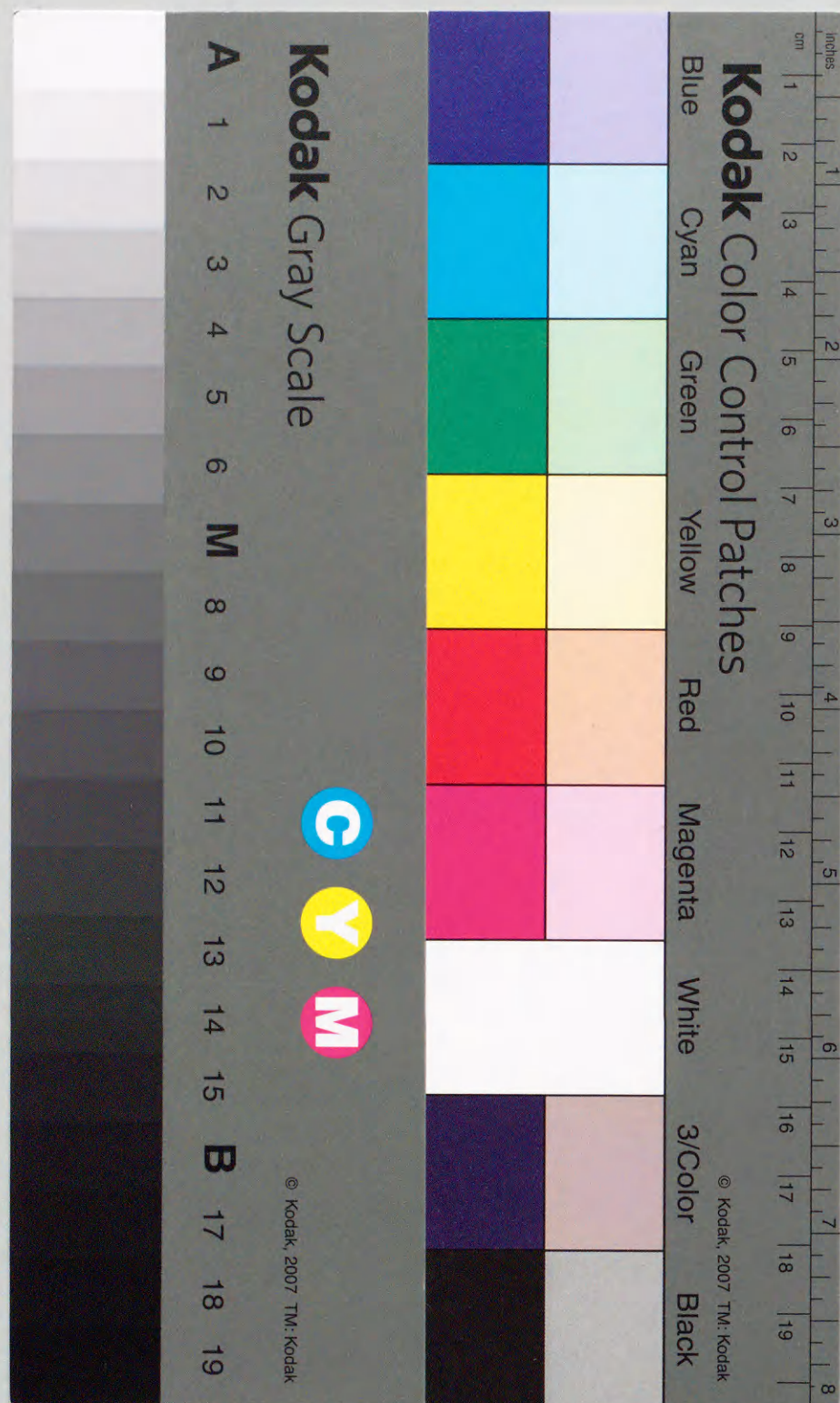


Title	有機金属化合物薄膜の光化学分解による酸化物超微細構造の形成に関する研究
Author(s)	太田, 尚城
Citation	
Issue Date	2000-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	author
URL	http://hdl.handle.net/10119/2091
Rights	
Description	Supervisor:五味 学, 材料科学研究科, 博士, 本文は平成22年度学位論文デジタル化(国会図書館)事業により電子化。

有機金属化合物薄膜の光化学分解による
酸化物超微細構造の形成に関する研究

北陸先端科学技術大学院大学

太 田 尚 城



博 士 論 文

有機金属化合物薄膜の光化学分解による
酸化物超微細構造の形成に関する研究

指導教官 五味 学 助教授

北陸先端科学技術大学院大学
材料科学研究科機能科学専攻

太田 尚城

平成12年 9月

目次

1	序論	1
1.1	序言	1
1.2	超微細構造	3
1.2.1	超微細構造とは	3
1.2.2	超微細構造を利用した次世代のデバイスについて	4
1.2.3	超微細構造形成法に求められる条件	5
1.2.4	従来の技術	6
1.3	超微細構造を有する金属酸化物薄膜	11
1.4	研究目的	11
1.5	本論文の構成	12
2	有機金属薄膜の光化学分解による金属酸化物超微細構造形成方法の提案	14
2.1	有機金属エピタキシャル薄膜が有する大きな周期性を利用する方法	14
2.1.1	本方式の詳細	14
2.1.2	本方式の実現にあたって明らかにしなければならない事項	17
2.2	無機系基板上における有機金属薄膜の巨大な凝集性を利用する方法	17
2.2.1	本方式の詳細	17
2.2.2	本方式の実現にあたって明らかにしなければならない事項	18
2.3	本提案実現に向けた指針	20
2.3.1	有機金属塩の選定	20
2.3.2	有機金属薄膜の成長	27
2.3.3	有機金属薄膜の光化学分解	28

3	ステアリン酸金属塩薄膜のエピタキシャル成長と膜評価	29
3.1	本章での目的	29
3.2	実験	30
3.3	ステアリン酸銅薄膜の成長	31
3.3.1	結晶性とモーフロジー	31
3.3.2	組成	33
3.4	ステアリン酸カルシウム薄膜の成長	34
3.4.1	結晶性とモーフロジー	34
3.4.2	組成	35
3.5	ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛薄膜の成長	37
3.5.1	結晶性とモーフロジー	37
3.5.2	組成	38
3.6	ステアリン酸金属塩膜の赤外吸収スペクトル	38
3.6.1	ステアリン酸金属塩の赤外吸収	39
3.7	本章のまとめ	42
4	ステアリン酸金属塩薄膜の光分解反応	44
4.1	本章での目的	44
4.2	実験	44
4.3	ステアリン酸亜鉛薄膜の光分解反応	46
4.3.1	表面モーフロジーと結晶構造変化	46
4.3.2	光化学分解による光吸収特性変化	47
4.3.3	XPS 測定による光化学分解前後の評価	50
4.4	本章のまとめ	52
5	金属フタロシアニン薄膜の成長と膜評価	54
5.1	本章での目的	54
5.2	実験	55
5.2.1	蒸着源	55
5.2.2	基板	55
5.2.3	成膜	55

5.2.4	膜厚測定	55
5.2.5	作成された膜の評価	56
5.3	バナジルフタロシアニン薄膜の成長	56
5.3.1	バナジルフタロシアニン薄膜の組成分析	56
5.3.2	アルカリハライド基板上でのバナジルフタロシアニン薄膜の結晶成長	56
5.3.3	ガラス基板上でのバナジルフタロシアニン薄膜の結晶成長	60
5.3.4	KBr 基板上におけるバナジルフタロシアニン薄膜の表面平滑化	62
5.3.5	ガラス基板上でのバナジルフタロシアニン薄膜粒のセパレート化	65
5.4	コバルトフタロシアニン薄膜の成長	68
5.5	本章のまとめ	72
6	金属フタロシアニン薄膜の光分解反応	73
6.1	本章での目的	73
6.2	実験	73
6.3	コバルトフタロシアニン薄膜の光分解反応	74
6.3.1	表面モーフロジーと結晶構造変化	74
6.3.2	照射後基板残存物のラザフォード後方散乱測定	74
6.3.3	光化学分解による光吸収特性変化	77
6.3.4	XPS 測定による光化学分解前後の評価	79
6.4	バナジルフタロシアニン薄膜の光分解反応	82
6.4.1	分解前後での組成の変化	82
6.4.2	分解前後での表面モーフロジーと平均粒径の変化	82
6.5	本章のまとめ	85
7	バナジウム酸化物微細構造の磁気測定	88
7.1	本章の目的	88
7.2	実験	89
7.3	飽和磁化曲線測定	89

7.4	磁化率測定	93
7.5	本章のまとめ	97
8	結論	98
8.1	周期性を利用した微細構造形成手法	98
8.1.1	ステアリン酸金属塩	98
8.1.2	金属フタロシアニン	99
8.2	凝集性を利用した微細構造形成手法	99
8.3	今後の展開	100
	謝辞	100
	参考文献	101

第 1 章

序論

1.1 序言

近年、我々を取り巻く情報環境は劇的に変化している。中でも、携帯電話やインターネットなどの一般家庭への普及は目覚ましく、単なる通信手段として確立されるばかりでなく、コミュニケーションのあり方にまで劇的な変化を与えてきている。思えば両者とも、十数年前までは極限られたユーザーのみに許されたコミュニケーション手段であったわけで、その劇的な普及は、パソコンなどに代表されるデジタル情報機器の凄まじいばかりの低価格化、高性能化によるところであるのは疑いの無いところである。

これら全ての基礎となる半導体電子デバイスの歴史は、1947 年アメリカ合衆国ベル研究所における、ショックレイ、バーディーン、ブラッテンらによるゲルマニウム点接触トランジスタの発明により開かれた。その後、1958 年のテキサスインスツルメント社のキルビーによる集積回路の発明により、新たなステップへと至る。この技術を利用して 1970 年に世界で始めて開発された DRAM は、最初 1 Kbit の容量であったが、1998 年には 1 Gbit の容量が開発され、27 年間で 100 万倍の規模に増大した。一方、ショックレイ研究所から独立したノイスらの創設したインテル社で 1971 年に開発された、世界最初のマイクロプロセッサは約 2300 個のトランジスタからなり、動作クロック周波数は 108KHz であったが、1999 年に開発された PentiumIII プロセッサは 950 万個のトランジスタで構成され、700MHz で動作するまでに至った。この結果、28 年間で 4100 倍の大規模化、6500 倍の高速

化へと発展した。

この、DRAMは三年間で4倍の高密度化、プロセッサのトランジスタ数は2.6倍の増加というトレンドは、インテル社のゴードン・ムーアによって見い出され、このような傾向はメモリやプロセッサのみならず、ハードディスク等に代表される二次記憶装置などにも同様に見い出される。しかしながら、近年、この傾向に翳りが見え始めている。それは、いわゆるランダウア限界、材料限界、消費電力限界、さらには配線限界などなど、種々の物理的限界への到達が目前となってきているからである。

たとえば、従来のデバイスの挙動は多数の電子の運動の統計平均として記述され、その統計的揺らぎは無視することができた。しかし、スケール則に従ってデバイス寸法が小さくなり、そこに存在する電子の数が減少し、不純物の数も減少してくると、電子の挙動あるいは不純物の数、位置の統計揺らぎが問題となってくる。そのため、1bitを表現するためには、少なくとも電子が100個程度は必要（ランダウア限界）となり、それが集積化の限界となる。

これらの諸問題は、従来までの手法を踏襲し、スケール則に従いそれを高め発展させていくだけでは解決され得ない、半導体デバイスが初めて遭遇する、最も高い技術的物理的障壁である。それに対して近年、これらの限界を飛び越え、さらなる性能向上を目指す技術として、電子の波動性や粒子性などを利用したデバイスや、量子力学そのものをベースとする量子計算機等、全く新しいデバイスが人々の耳目を集めている。特に量子計算機は、整数の因数分解問題や離散対数問題が極めて高速に解けることが1994年にピーター・ショアによって示されて以来、それを実装しうる素子構成の研究が盛んに行われている。このようなデバイスを実現するためには、その原理が量子力学的効果に立脚するので、量子力学的効果が発現するような、今まで以上の超微細構造を形成する技術の開発が必要不可欠である。これに対し、より微細な構造を構築可能な加工方法について、様々な方法で研究がなされているが、現時点では決め手となる手法は確立されておらず、これを解決することは急務であると思われる。

1.2 超微細構造

1.2.1 超微細構造とは

物質を構成する大きさが電子の固有長、例えば、電子の平均自由行程長、電子の波長、コヒーレンス長に比べて小さくなってくると、電子の波としての、あるいは粒子としての性質が顕著になり、バルク材料にはみられない新しい性質があらわれてくる。このような量子サイズ効果が室温で確認されるためには、数十ナノメートル程度の超微細な構造が必要となるが、いかに容易に高度に制御された構造を形成できるか、その形成手法の確立に関心が高まっている。

3次元以下の低次元構造を設計、作成する試みは、AT&Tベル研究所とIBMのグループが2次元の量子井戸を作製した1970年代の初期まで遡る。量子井戸は極薄い半導体の層を積み上げた構造で、異種物質の急峻な接合を、いかに精度よく厚さを制御して積層できるかが問題であった。これに解決策を与えたのは、分子線エピタキシー法である。分子線エピタキシー法は、超高真空中で極遅い速度で薄膜を堆積できるため、単原子層レベルで膜厚が制御された構造を作製できる。以来、量子力学の教科書に例としてだけ載せられていた複雑な構造が、今日では実際に作製できるようになり、量子井戸に関しては、CDプレイヤーのレーザーダイオードや、衛星アンテナの高感度マイクロ波受信器など、全く当たり前に使われるようになってきている。

一方、さらに次元を減らした構造である、量子細線や量子ドットについても、量子井戸以上に新奇な物性の出現が期待されるだけに、1980年代初頃から主にその形成手法について様々な案が提案されている。しかし、分子線エピタキシー法が2次元の超微細構造に対して決定的な解決策を与えたような手法は、1次元や0次元の超微細構造に対しては未だに存在していない。それは従来技術を延長して、バルクの構造を彫ったり、切ったりするトップダウン方式だけでは、もはや太刀打ちできないことを意味している。つまり、面内構造をもったエピタキシャル成長や、自己組織的な集合体など、構造が自動的に制御されて形成されるようなボトムアップ方式に、さらなる低次元の微細構造を形成しうる可能性があると考えられる。

1.2.2 超微細構造を利用した次世代のデバイスについて

素子を構成する構造の寸法が電子の固有長、例えば電子の平均自由行程、電子の波長、コヒーレンス長などに比べて小さくなると、電子の波として、あるいは粒子としての性質が顕著となってくる。超微細構造を利用した典型的な例である量子サイズ効果デバイスは、電子を極めて微小な領域に閉じ込めた場合に生ずる電子の粒子性、波動性を利用するデバイスを総称した物である。これらは既存の素子では考えられない種々の新しい現象が期待され [1]、それを応用した今までに無いデバイスが考えられている。

例えば、電子波方向性結合器や電子波の回折を利用した電子波回折トランジスタなど、電子波の波動性を利用した電子波エレクトロニクス [2] ともいえるものが注目され始めており、また、電子の粒子性に着目すると、クーロンブロッケード現象を利用した素子に注目が集まっている [3]。これは、量子サイズ効果を十分起こし得る程度に微小な量子ドットをトンネル接合を通じて導線につなげて電流を流すと、導線から量子ドットへ電子が1個移動するに伴って、その量子ドットに帯電エネルギー

$$\frac{e^2}{2C}$$

が付加され、ひきつづいて起こる電子の移動をブロックしてしまう現象 (ブロッケード現象) を利用した素子である。この素子は量子ドットに近接したゲートにより1個の電子をドットに通したり通さなかったり制御出来るため、電子1個ずつ制御して回路に電子を流すことが出来る。最近、このクーロンブロッケード現象にもとづき、単一電子を制御する、単電子エレクトロニクスと呼ばれる新しいエレクトロニクスの概念が登場しつつあり、日立製作所中央研究所の矢野 他 [4] によって、室温動作単一電子メモリーおよびトランジスタの動作が報告されている。

この単電子エレクトロニクスは単一電子による単電子トランジスタばかりでなく、単一の電荷が測定できる超高感度エレクトロメーター、あるいは、ターンスタイル、メモリー素子などの種々の応用が考えられている。さらに、量子ドットの配列を設計し、その量子ドット間に相互作用を持たせることにより、隣のドットにある電荷を自分のドットの電子の存在に影響を及ぼさせることができる。

近年、この性質を利用し、量子計算機を実現しようという試みが盛んに研究されている。量子計算機とは、古典力学に基づいた現在の計算機 (古典計算機) に対して、量子力学的かさね合わせ原理に基づいた計算機概念である。この概念は、ファインマンやドイチらによって、1985年頃に提案された。この概念を用いると整数の因数分解問題や離散数学問題が極めて高速に解けることが1994年にAT&Tのピーター・ショアによって示され、一大センセーションを引き起こしたことは記憶に新しい。これが引き金となり、分子、イオン、光、半導体、超伝導等、現在多くの物質系で量子計算機の実現に向けた提案がなされている。

1.2.3 超微細構造形成法に求められる条件

以上述べたような、超微細構造を利用したデバイスを実現するためには、量子ドットなどの超微細構造形成技術の確立が不可欠である。以下に、実用的な超微細構造を利用したデバイスを実現するために必要であると考えられる、超微細構造形成技術に求められる条件 [3] を示す。

1. 量子サイズ効果が現れるような寸法を実現できる事。

量子サイズ効果がきちんと現れるためには、動作温度においてキャリアが最低エネルギー準位に集中している事が必要である。すなわち、第一準位と第二準位のエネルギーの差 ΔE に対して電子の熱的広がり kT が十分小さい ($1/40$ 程度) 事である。室温においてこの条件が伝導帯で満足されるためには、量子ドット/量子細線の大きさは 15nm 以下のサイズでなければならない。これにより、量子ドット/量子細線中において、電子の単一モード化がはかられる。

2. 量子ドット/量子細線の密度を十分高くできる事。

理想的な量子ドット/量子細線構造においては、そのフェルミ粒子性により単位構造中に存在可能な電子の数は1つである。従って、次段の回路を駆動できる様に十分な電流量を確保するためには、多数の量子ドット/量子細線が必要となる。このために、量子ドット/量子細線の高密度化を実現出来る作製技術が要求される。

3. 寸法の揺らぎを十分小さくできる事。

一様性を向上させる事は電気伝導における局在効果の抑制および半導体レーザーにおける状態密度のばけの抑制の観点から極めて重要である。

4. 微細構造の作成に多大な工数を要しない事。

現在生産されているメモリー素子の生産数は、月産数百万個といったオーダーである。このような極めて多量の生産を安価に行なうためには、極力、その工数を抑えなければならない。そのために、簡便で迅速な手法である事が極めて重要である。

5. より優れた機能性の発現のために、様々な材料に適応可能である事。

半導体材料は極めて優れた特性を持つ材料であることはいうまでもない。しかしながら、例えば金属酸化物などは、半導体材料と比較して、より広いバンドギャップや、従来の半導体では発現し得ない磁氣的、光学的特性等、興味深い機能性を有している。どのような素子を考案するかにもよるが、様々な材料の持つ機能性を最大限利用可能な手法であることは極めて重要である。

1.2.4 従来の技術

現在、量子サイズ効果を発現できる構造を形成する手段として研究されているものを紹介する。

半導体リソグラフィー

現在の半導体加工技術の最小加工寸法は、使用する線源の波長が短くなるに伴って向上してきた。これは、加工精度をあげようとする、その回折現象が律速となるためである。現在は、例えば、細線幅 $0.25\ \mu\text{m}$ の 256Mb の DRAM には、i 線+位相シフトまたはエキシマレーザーが使用されており、 $0.15\ \mu\text{m}$ 最小線幅である 1GbDRAM にはエキシマレーザーまたは SR-X 線リソグラフィーが用いられる。電子ビームの最小ビーム径は SEM では 5nm、集束イオンビームでは 8nm 程度である。従って、これを利用して描画を行えば、極めて微細な描画が可能である [5]。しかし、原理的には通常のフォトリソグストであるため、レジスト材料

の解像限界の向上もまた重要である。現在では、PMMA を用いた有機ポジレジストで 8nm、有機ネガレジストで 20nm 程度の加工が可能である。

選択成長/異方性エッチング

結晶の特定面が選択的に成長したり、選択的にエッチングされる性質を利用し、リソグラフで描画した以上に微細な構造を作る方法が考案されている。

1. 選択成長法による量子細線形成

荒川は、GaAs の (111) 面の選択成長を利用し、10nm 程度の量子細線を形成する事に成功した [6]

2. 異方性エッチングを利用した量子細線形成

平井らは、Si の面指数によるエッチ速度の差を利用し、10nm 程度の量子細線を形成する事に成功した [7]

これらの方法は、最初に形成したレジストパターンがラフであっても、最終的に形成される量子細線の形状は非常に規則正しい物であり、パターンの自己形成と言う意味で非常に興味深い。しかしながら、基本的に材料の性質に依存した加工方法であるから、適用できる材料に限りがある

アトムプローブによる原子操作、電界蒸発

STM に代表される走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、原子レベルの分解能を備えた装置である。IBM の Binnig らが 1982 年に STM を発明して以来目覚ましい能力を示し、様々な物質の表面を原子分子レベルで観察できる新たな手段として、幅広い分野で使われている。Si や GaAs などの半導体・金属の様な導電性を有するものだけでなく、非導電性物質の表面研究にも大きな影響を与えている。最近、走査型プローブ顕微鏡をもちいて、基板表面への微細加工を行なう研究が行なわれている。それらは、原子レベルの加工精度を有するものであり、微細加工技術や表面形成方法に与える影響は大きいものの、現状ではまだその可能性を探究している段階である。

現在注目されているアトムプローブを利用した代表的な方法はとして以下の物があげられよう。

1. 原子間力による加工

D.M.Eigler らは、STM を用いて、Ni(100) 基板表面上に Xe 原子で「IBM」の文字を描くことに成功した。

超高真空、極低温下では Xe 原子は基板表面に化学吸着ではなくファンデルワールス力により物理吸着しており、数 meV の表面エネルギーにより弱い束縛を受けている。この Xe 原子の直上に STM の探針を動かし、トンネル電流が 10~60nA になるまで近づける。この状態では、Xe 原子は基板表面と針とはさまれて、少しだけ針の方に引き寄せられている。そこで、針を非常にゆっくりと動かし、Xe 原子を任意の位置までひきずって移動させる。その後、探針をトンネル電流が 1nA になるまで引き上げ、移動を終了するというものである。

2. 電界蒸発による加工

細木らは、STM を用いて層状化合物である MoS_2 の原子を一個ずつ室温ではぎとり、「PEACE '91 HCRL」の文字を描くことに成功した。

高真空容器内にへき開直後の MoS_2 を導入し、探針を S 原子の直上に移動し、針の先端と S 原子の間隔が約 3 Å になるまで近づけ、加工電圧を +5.5V を 70ms 印加し、原子 1 個の精度で原子を引き抜く。

InP/GaAs 等の S-K 成長モード、V-W 成長モードを利用した自己組織化ナノクリスタル

基板の結晶構造に倣って、原子を配列させながら結晶を成長させるのをエピタキシャル成長と呼ぶ。その成長型は次の三つに分類される (図 1.1)。(1) 基板上、2次元平面層の成長が続く Frank-van der Merve 型、(2) 最初は 2次元平面層成長であるが、途中で三次元島状成長に変わる Stranski-Krastanov 型、(3) 基板上、最初から三次元島状成長である Volmer-Weber 型の三つである。いずれの型で結晶成長するかは、原子間結合エネルギー、吸着エネルギー、成長原子の気相、液相における過飽和度の如何によって決められる。また、基板と成長層の格子不整合に基

づくヘテロエピタキシーでは、歪エネルギーが成長型に大きく影響する。GaAs、InAs、の格子定数はそれぞれ、5.653, 6.058 Å であり、約 7% の格子不整合となる。GaAs 基板上の InAs の成長は S-K 型であることが報告されており、InAs は 2次元平面構造のあと三次元島状構造をとる。この島の寸法は数百 Å であり、フォトルミネッセンスの測定から量子ドットとしての性質を示すことが明らかにされた。[8]

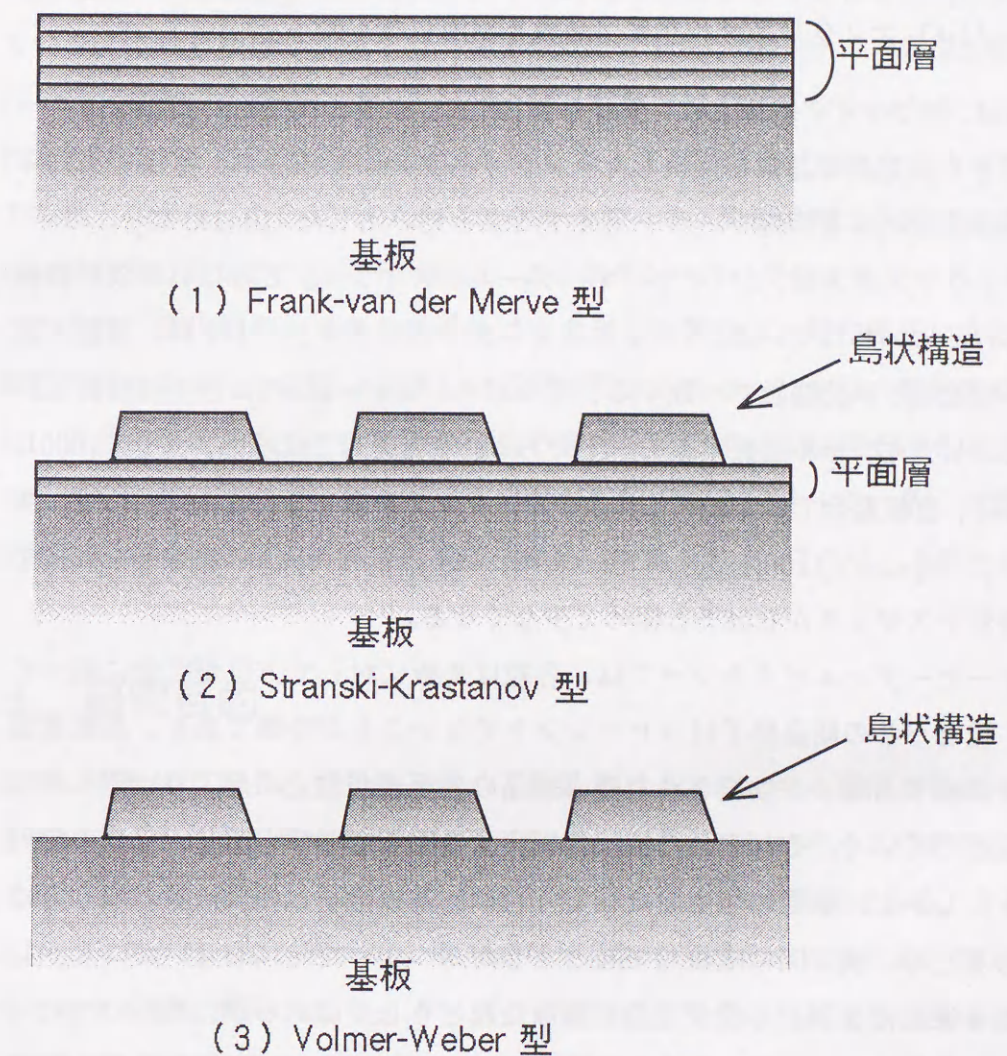


図 1.1: 膜成長における三つの成長様式

一方、GaAs の表面を硫化物で処理すると表面に 1 原子層の S 原子が吸着し、その表面が外来元素の吸着に対して不活性になることが知られている。この現象を利用して、真空中で S 原子を吸着させた GaAs 基板上に AlGaAs を成長させると、

格子整合系であるにも関わらず、V-W型で成長し、 $70\text{nm} \times 70\text{nm}$ の大きさの微結晶が作製された [9]。これらのS-K型、V-W型の成長で作成される島状結晶は結晶成長のみで簡単なプロセスで自己形成的に作られるため、転移を含まない、加工損傷がない等の特徴を持つが、選択可能な材料の多様性と言う面で難点がある。

ZnO/ α - Al_2O_3 ナノクリスタルなど、晶癖を利用したもの

川崎らは、サファイア基板上にレーザーMBE法で作製されたZnO薄膜をアニールすることで六方晶の晶癖を反映したナノクリスタルが形成され、室温で高効率な励起子再結合による紫外レーザー発光する事を見出した [10, 11, 12]。

このナノクリスタルは、「ハイヤーオーダーエピタキシー」と呼ばれる成長機構で形成されるといわれている。「ハイヤーオーダーエピタキシー」とは、薄膜と基板の格子定数 a, b が公倍数で一致する、すなわち、 $ma = nb$ のときその関係を保ちながらエピタキシャル成長するモードである。たとえばZnO/サファイア(0001)においては、直接整合では18.3%と大きいミスマッチを有するにもかかわらず、面内方向が $[11\bar{2}0]_{\text{ZnO}} // [1\bar{1}00]_{\text{sapphire}}$ に揃った時、 $13a_{\text{sapphire}}:11b_{\text{ZnO}}$ の粒整合を仮定すると、残留ミスマッチが0.08%と極めて少なくなる。

ハイヤーオーダーエピタキシーでは、各粒は基板に対して方位が完全に揃っているが、粒どうしの結晶格子はコヒーレントでないことが特徴である。基板表面に薄膜を構成する原子が供給された時、結晶の各生成が独立に起こり、それぞれの各は成長していく。それぞれの核は基板表面の原子ならびを感じ、自分の配列をきめる。しかし、独立に発生した核どうしは、基板格子との公倍数の取り方は独立であるため、横方向に成長して粒どうしがぶつかった時にお互いがコヒーレントである保証はない。方位が完全に揃った粒どうしではあるが、格子のコヒーレンシーが欠けた粒界が発生する。この方法では、プリカーサの拡散距離を制御することによって初期核の密度を制御、すなわち、粒のサイズをコントロール可能であるが、ハイヤーオーダーエピタキシーの条件を満たしうる系のみに成立する方式であるため、広範な材料に適用しにくい。

いずれも1.2.3で示した条件を決定的に満たす事は困難であるため、様々な種類の機能性を持つ材料の超微細構造を形成する為の決定的手法とは成り得ないと思われる。したがって、全く新しい発想による形成手法が要求されるであろう。

1.3 超微細構造を有する金属酸化物薄膜

金属酸化物材料は、絶縁材料等もっぱら電子材料の脇役として活躍してきた。しかしながら近年、高温超伝導、強・高誘電体材料、巨大磁気抵抗物質等が盛んに研究され、新手の電子デバイス材料として期待が高まってきている。さらには、超巨大圧電性や、高温量子常誘電性等、学問的にも応用上でも重要な物性が発見されている。これら多様な性質を持つ金属酸化物に対し、量子サイズ効果が顕著に現れるナノスケール構造を与え、バルク結晶状態では示されなかったような特異な性質を付与する事に興味を持たれている。たとえば、前節で触れたようにサファイア基板上に形成したZnOナノクリスタルにおいて、励起子閉じ込めによる室温において非常に高効率の励起子再結合による紫外レーザー発振が報告されている。このように、酸化物のナノクリスタルは、金属とは異なり、局在電子による新しい物性の発現やそれらを用いた新しい応用が期待される。しかし、酸化物に関しては、重要となる基板上への超微細構造の形成技術に関する研究そのものは、上記の一例を除きほとんど行われていないのが現状である。従って、多くの種類の酸化物に応用可能な超微細構造形成技術の確立が望まれる。

1.4 研究目的

近年、次世代の素子として量子サイズ効果デバイスに対する期待が特に高まってきている。それを実現するために不可欠な、ナノメートルサイズの超微細構造を構築するための手法は、今のところ確立されていないのが現状である。さらに、現在主力と目されている方式は、もっぱら化合物半導体のみに限られ、様々な機能性を有する酸化物系では、nmサイズの微細構造を簡便に構築する方法は確立されておらず、その早期確立が望まれる。この問題を解決するため、本研究では、あらかじめ有機金属薄膜を作製し、その後低大気圧下で紫外線照射することで、光化学的に有機金属分子内の結合を切断し、基板上に独立した超微粒子（ナノクリスタル）からなる構造を形成するという二つの方法、

1. 金属原子の周期構造を持つエピタキシャル成長膜の光化学分解による規則配列ナノクリスタルの形成

2. 界面エネルギーの大きな有機金属化合物の島状構造の形成と、その光化学分解・凝集による完全分離したナノクリスタルの形成

を提案する。本研究での目的は、1) では、本提案の基礎である、広い範囲に渡って有機金属分子のエピタキシャル成長を可能にする条件の探査、金属原子が酸化物として基板上に残留する条件の探査、金属原子の基板に対する位置を大きく変えずに有機金属分子を光化学分解する条件の探査等、2) では、有機金属化合物の島状構造の形成・制御を可能とするための、有機金属薄膜の成長機構の調査、初期有機金属薄膜の島状構造を反映した、完全分離した金属酸化物ナノクリスタルを得るための光化学分解条件の探査等、両手法についての詳細な探査を行い、高密度、かつ、nm スケールの金属酸化物粒を得る諸条件を明らかにする事である。更に、得られた微細構造の光学的、磁氣的、電氣的特性等の物性評価を通して、上記二種の手法の確立と酸化物微細構造形成手段としての有効性の評価、更には、得られた微細構造の新たな機能性材料としての有効性を明らかにする。

この研究により得られる知見は、簡便な機能性酸化物構造の形成を可能とさせると共に、新しい機能を有する次世代デバイスへの応用につながるものとして大きな意義を持つ。

1.5 本論文の構成

本論文の構成は次の通りである。

第二章では、我々の提案する方法は、あらかじめ有機金属薄膜を作製し、その後低大気圧下で紫外線照射することで、光化学的に有機金属分子内の結合を切断し、基板上に独立した超微粒子（ナノクリスタル）からなる構造を形成するという二つの方法、

1. 金属原子の周期構造を持つエピタキシャル成長膜の光化学分解による規則配列ナノクリスタルの形成
2. 界面エネルギーの大きな有機金属化合物の島状構造の形成と、その光化学分解・凝集による完全分離したナノクリスタルの形成

について、各々の詳細と実現指針について述べる。第三章では、アルカリハライド上での各種ステアリン酸金属塩の成長について、本研究で提案している量子細線形成を行う上で重要な、基板に対して平行配向したステアリン酸金属塩膜を成長させることに重点を置き、数種のステアリン酸金属塩について成膜条件の調査、および作成した膜の組成評価から、本方式を実現しうるステアリン酸金属塩薄膜の成長条件について考察を行う。第四章ではステアリン酸金属塩薄膜に紫外線を照射した場合の分解過程、結晶性、表面モフォロジーの変化、および、分解後残存物についての組成調査について触れ、第5章では、アルカリハライド上でのバナジルフタロシアニンの成長機構の解明と、それを通じて見い出されたバナジルフタロシアニン薄膜の結晶の平均粒径の興味深い挙動について考察を行い、平均粒径の制御を試みた結果を述べる。第6章では各種金属フタロシアニンについて、紫外線照射による光化学分解挙動、および、表面モフォロジーの変化についての調査について述べ、第7章では形成された微細構造の磁化特性の調査を行い、その性状の調査を行った結果について述べる。第八章にてこれらの結果から本論文で提案する超微細構造形成方式実現の可能性について考察を行なう。

第 2 章

有機金属薄膜の光化学分解による金属 酸化物超微細構造形成方法の提案

我々の提案する方法は、あらかじめ有機金属薄膜を作製し、その後低大気圧下で紫外線照射することで、光化学的に有機金属分子内の結合を切断し、基板上に独立した超微粒子（ナノクリスタル）からなる構造を形成するという二つの方法、

1. 金属原子の周期構造を持つエピタキシャル成長膜の光化学分解による規則配列ナノクリスタルの形成
2. 界面エネルギーの大きな有機金属化合物の島状構造の形成と、その光化学分解・凝集による完全分離したナノクリスタルの形成

とである。以下に、それぞれについての詳細と期待される特徴を示す。

2.1 有機金属エピタキシャル薄膜が有する大きな周期性 を利用する方法

2.1.1 本方式の詳細

エピタキシャル薄膜は、材料の持つ結晶性が広い範囲にわたって確保されている事を特徴とする。そこで、巨大な分子やメゾスコピックな周期構造を鋳型とし、

これに従うように原子クラスターの形成を行なえば、大きさの整ったクラスターが規則正しく形成される事が期待できよう。

本方式の詳細を図 2.1 に示す。

1. エピタキシャル薄膜の形成

周期構造の鋳型となる分子は金属原子を含むもので、エピタキシャル薄膜を形成した時に金属原子同士が空間的に近接する物が望ましい。クラスターの位置の制御は、鋳型分子に側鎖基を導入する事によって可能である。

2. エピタキシャル薄膜の分解

172nm エキシマ紫外光を照射し、鋳型分子を分解させる。この時、鋳型分子中の金属原子の空間的位置が大きく変化しない事が必要である。

3. 金属原子の凝集

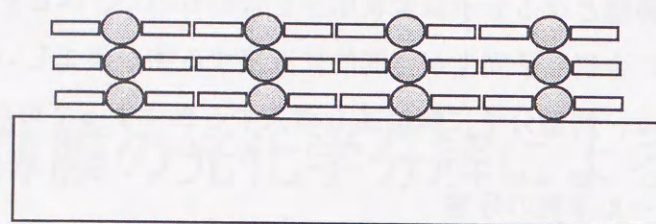
残留した金属原子は凝集によって微細なクラスターを形成する事が期待できる。クラスターのサイズはエピタキシャル薄膜の層数によって規定される。MBE 法を使用すると、極めて均質な薄膜が形成出来るため、クラスターサイズの精密なコントロールを可能にする。また、クラスターの位置は、基となる鋳型分子の配列状態に依存するため、MBE 法の使用は本方式にとって必要不可欠なものである。

本方法は

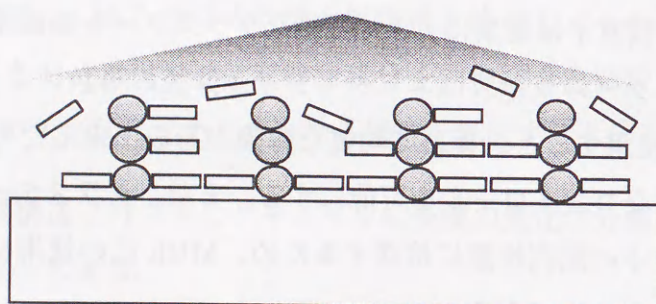
1. 各量子ドット/量子細線の大きさが揃っている。
2. nm order の量子ドット/量子細線の作製が可能。
3. 多数の量子ドット/量子細線を高密度に一度に作製可能。

といった特徴が期待できるため、1.2.3 節で述べた量子サイズ効果デバイスに求められる条件を全て満たす事が期待でき、室温で動作する量子サイズ効果デバイス実現への鍵となる事が期待できる。また、分子素子等の研究で特に問題となっている個々の構成要素をどのように組み立てるかといった問題に対して一つの回答を与える事も期待できる。

1、エピタキシャル薄膜の成長



2、エピタキシャル薄膜の光化学分解



3、金属原子の凝集

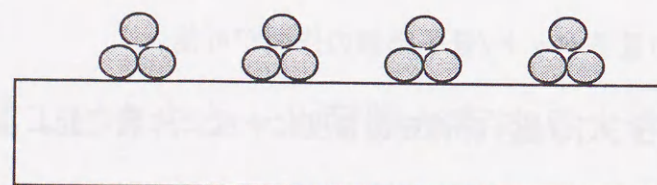


図 2.1: 第1案による超微細構造形成方法

2.1.2 本方式の実現にあたって明らかにしなければならない事項

本方式の確立において探査を行わなければならない重要な事項として以下のものがある。

1. 広い範囲にわたって鋳型分子のエピタキシャル成長を可能にする条件の探査
2. 金属原子が基板上に残留する条件の探査
3. 金属原子の基板に対する位置を大きく変えずに材料分子を分解する条件の探査

2.2 無機系基板上における有機金属薄膜の巨大な凝集性を利用する方法

2.2.1 本方式の詳細

基板上に薄膜を形成する場合、基板と薄膜の組み合わせ、形成時の基板温度、蒸着速度、など、成膜時の条件により、基板上における薄膜の形態に変化が生じる。これらの成長条件をうまく制御することにより、任意サイズの完全分離した島状結晶を形成し、第一案と同様に光化学反応を用いて金属酸化物に転換することで、初期有機金属薄膜の島状構造を反映した、完全分離した金属酸化物ナノクリスタルを得ることが期待できる。本方式の場合、第一案の特徴である規則配列したナノクリスタルは実現不能ではあるが、島状成長する系であれば、エピタキシャル成長薄膜である必要性はなく、有機金属塩、基板材料の選択の幅が著しくひろがるという利点がある。また、素子応用、たとえば、励起子閉じ込めによる高効率発光等を目指した場合には、規則配列しているかどうかはかならずしも重要な要件ではない。

第二案では、有機金属化合物の島状構造の形成・制御を可能とするための、有機金属薄膜の成長機構の調査、ための光化学分解条件の探査等、両手法についての詳細な探査を行い、高密度、かつ、nm スケールの金属酸化物粒を得る諸条件を明らかにする事である。

本方式の詳細を図 2.2 に示す。

1. 完全分離した島状結晶薄膜の形成

本案での微細構造の鋳型は V-M 成長様式での島状結晶である。成膜時の諸条件で島状結晶のサイズや形状をコントロールすることで、要求されるサイズの島状結晶を形成する。

2. 島状結晶薄膜の分解

172nm エキシマ紫外光を照射し、島状結晶薄膜を分解させる。いうまでもなく、分解過程において、有機金属塩分子中の金属原子の空間的位置が大きく変化しない必要がある。

3. 金属原子の凝集

残留した金属原子は凝集によって、もとの島状結晶構造を反映した微細なクラスターを形成する事が期待できる。クラスターのサイズと形状はもとの島状結晶の大きさに規定される。

本方法は

1. 島状成長する系であれば、有機金属塩、基板材料に制限がない。
2. 有機金属塩薄膜の島の大きさをコントロールすることで、任意サイズの酸化物クラスターが形成可能。
3. 多数の酸化物クラスターを高密度に一度に作製可能。

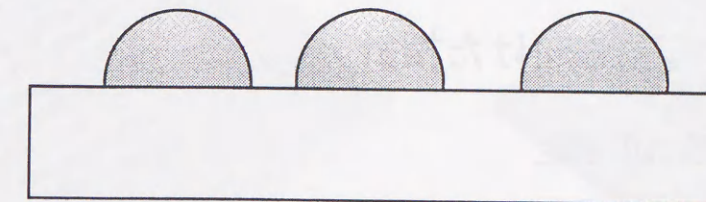
といった特徴が期待できるため、第一案と同様、有用な知見を与えることが期待される。

2.2.2 本方式の実現にあたって明らかにしなければならない事項

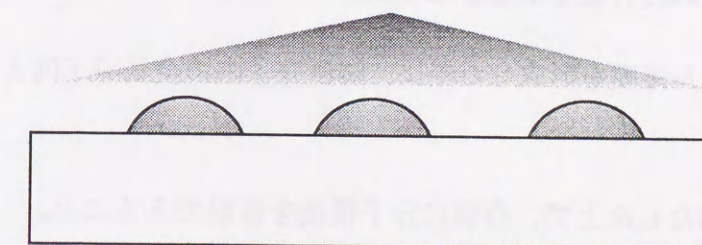
本方式の確立において探査を行わなければならない重要な事項として以下のものがある。

1. 任意サイズの、完全分離した島状構造を持つ、有機金属塩薄膜を得るための成膜条件を明らかにする事、および、サイズコントロールの手法の確立。

1、 サイズ制御された島状結晶の成長



2、 光化学分解



3、 金属原子の凝集

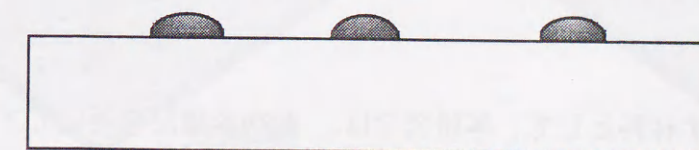


図 2.2: 第 2 案による超微細構造形成方法

2. 金属原子が基板に残留する条件の探査
3. 金属原子の基板に対する位置を大きく変えずに材料分子を分解する条件の探査

2.3 本提案実現に向けた指針

2.3.1 有機金属塩の選定

材料となる有機金属塩の選定条件としては、分解せず安定に蒸発し、真空蒸着が簡便であることは当然として、方式1については、

1. 広範囲にわたって均質な薄膜形成が可能であること。
2. 様々な金属との化合物を形成すること。
3. エピタキシャル薄膜を形成した際に、鋳型分子内の金属原子同士が近接すること。
4. 上記条件を満たした上で、容易に分子構造を設計できること。

が重要であり、方式2については、

1. 完全にセパレーションした島状成長をすること。
2. 様々な金属との化合物を形成すること。
3. 任意サイズの粒を形成できること。

が重要である。

この条件を満たす材料として、本研究では、真空蒸着法を用いてアルカリハライド上へのエピタキシャル成長が報告されている [13, 14, 15, 16, 17]、多種の金属を含むことが可能なステアリン酸金属塩と金属フタロシアニンを選定した。第一案に従えば、ステアリン酸金属塩を材料分子として用いた場合には、図 2.3 に示すような構造が、また、金属フタロシアニンでは、図 2.4 に示すような微細構造が期待できるからである。

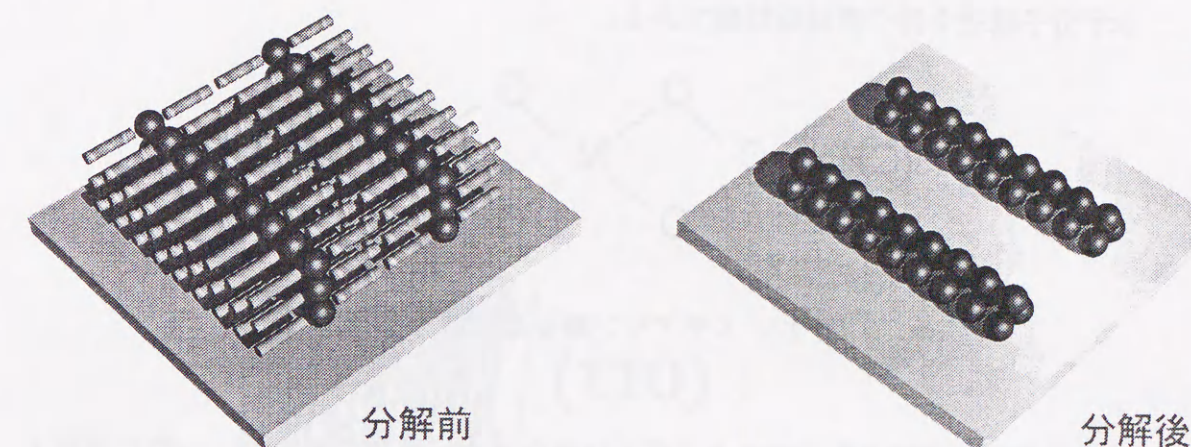


図 2.3: ステアリン酸金属塩を用いた場合に期待される構造

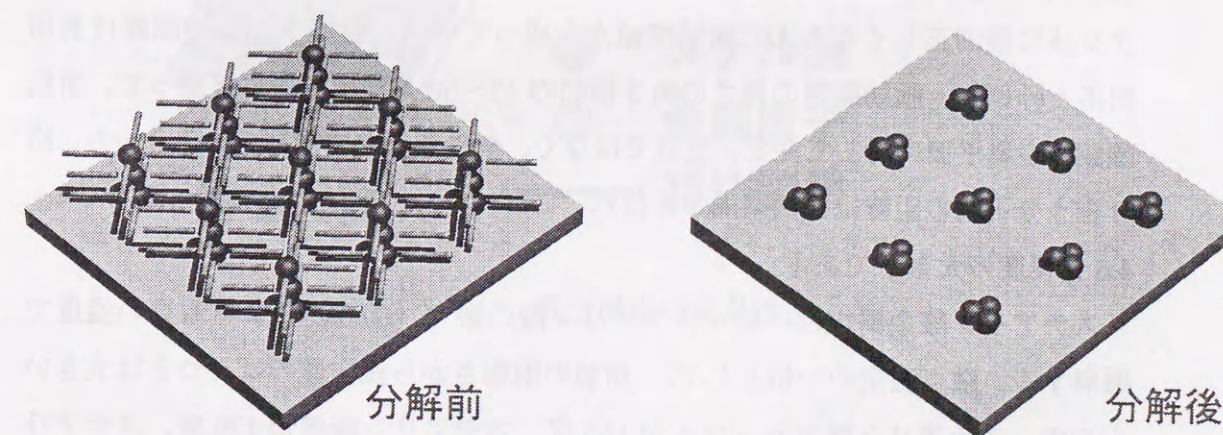


図 2.4: 金属フタロシアニンを用いた場合に期待される構造

ステアリン酸金属塩の基本的な物性

ステアリン酸金属塩 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{M}$ (Mは2価の金属イオン) は図 2.5 に示す分子構造を持つ直鎖脂肪酸である。

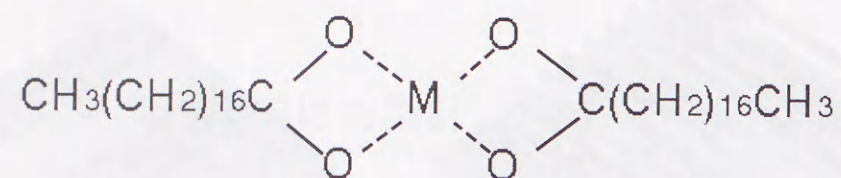


図 2.5: ステアリン酸金属塩の分子構造

常温常圧で固体の粉末であり、多くは無色または白色であるが、一般に有色イオンとなる金属から得られる塩では有色であり、その色もおおよそ金属イオンと同系色である。例えば、カルシウム、亜鉛、バリウムの塩は白色だが、銅の塩は青色を呈する。一般的にステアリン酸金属塩を含む直鎖脂肪酸金属塩は純度をあげることが困難であり、現在までに純粋な単結晶は得られていない。そのため、結晶構造は完全には明かにされていないが、直鎖脂肪酸の金属塩はその脂肪酸と類似した図 2.6 のような層状の結晶構造をとっていると考えられる。この層は金属原子が同一平面上に秩序よくならんで形成された金属平面と、この平面に対して、クシ状に規則正しくならんだ脂肪酸鎖から成っている。金属平面間の距離は長面間隔と呼ばれ、脂肪酸鎖の長さの約2倍弱の43~50 Å程度である。従って、脂肪酸鎖は金属平面に対して完全に垂直ではなく、やや傾斜して伸びている。一方、隣り合う分子間の距離は短面間隔と呼ばれ、これについても諸説あるが、概して4~4.5 Å程度の大きさである。

ステアリン酸金属塩は一般にステアリン酸の融点(69.6度)よりも高い温度で融解する。融点測定の一例として、精製の困難さから測定値のばらつきは大きいものの、ステアリン酸カルシウムが155度、ステアリン酸銅が120度、ステアリン酸亜鉛が123度などの値がある。また、中心金属の種類との関係も一定の関係は認めがたい。融点を越しさらに加熱すると、熱分解して通常ケトンや炭化水素が得られる。さらに強く熱すると、これが分解して低級の炭化水素などを生じ燃焼に至る。図 2.7 にステアリン酸金属塩の熱分解過程を示す。中心金属種による熱

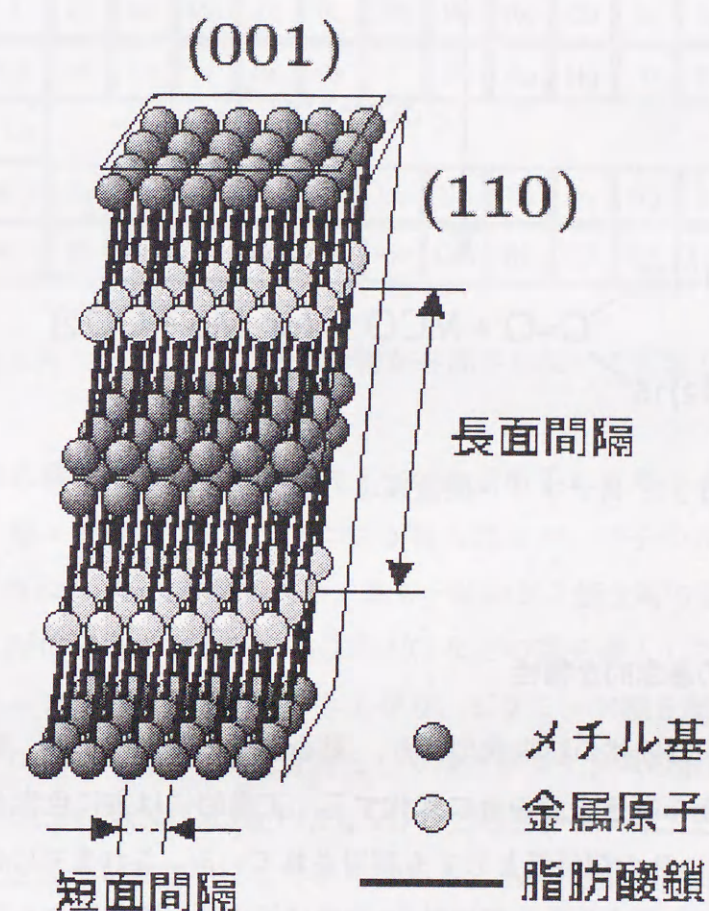


図 2.6: ステアリン酸金属塩の結晶構造

分解の起こりやすさは測定者によって多少異なるが、300度～350度で分解反応が起こるとされている [18]。

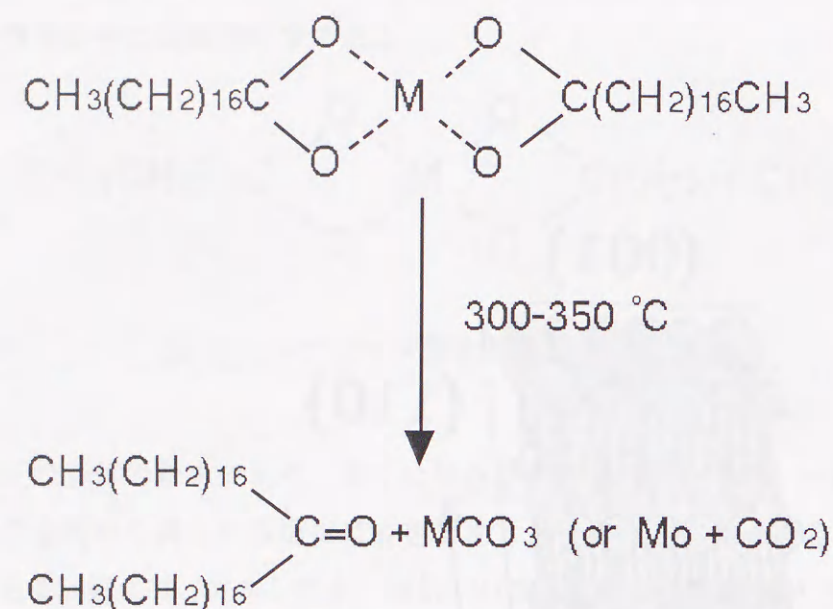


図 2.7: ステアリン酸金属塩の熱分解反応

金属フタロシアニンの基本的な物性

金属フタロシアニンは固体の粉末状であり、結合金属の種類により、青色を中心に赤みのある青色から緑色までの色に変化する。工業的には主に色素として利用され、昨今では、CD-Rの記録層としても利用されている。これまでに合成された金属フタロシアニンに含まれる元素は計67元素に達する。酸化物として優れた機能性を発揮する遷移金属のほとんどを含む全元素の2/3について金属フタロシアニンが合成されていることになる (図 2.8)。中には純度よく合成するのが困難なものや分解しやすいものもあるものの、多くは合成は比較的容易であり、耐熱性、耐光性、耐薬品性などの使用特性の面で優れているばかりでなく、分子内電荷移動構造をとるために興味ある電子的、光学的挙動が期待され、近年活発な研究が行われている物質である。

一般的な金属フタロシアニンは、図 2.9 に示すような4分子のイソインドールの1、3位が4個のアザ基で結合した大環状π電子系の中心に金属イオンが配位

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII			IIb	IIIb	IIIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cb	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
ランタニド		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
アクチニド		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cr	Es	Fm	Md	No	Lw		

図 2.8: フタロシアニン化合物が合成されている元素 (黒枠部分)

した円盤状の構造である。中心部の2個の水素原子を金属イオンで置換することによって、様々な金属フタロシアニンが得られるが、分子の大きさにはほとんど差がなく、概ね、1.4nm 前後である。最も一般的な2価金属の金属フタロシアニンは、平面4配位構造であるが、TiO や VO などの基を導入した場合、中心金属はフタロシアニン骨格の平面から浮き上がり、ピラミッド型5配位構造となる。

金属フタロシアニンは有機化合物としてはトップクラスの耐熱性を有しており、中心金属がCr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, Pd, VO などの遷移金属類であるフタロシアニンは、300度弱から真空中にて昇華を始める。Na, K, Be, Mg, Ca, Ba, Cd, Hg のフタロシアニンは、イオン結合的性質が強く昇華性を示さない。昇華性は結晶型によって異なり、例えば、無金属フタロシアニンでは、α型よりβ型のほうが昇華しやすい。さらに強く加熱するとフタロシアニン構造自体の分解を招く。例えば、FePc は650度で、CoPc は750度で、NiPc は750度で分解すると報告されている。VOPc の場合には575度で脱離した酸素によりフタロシアニン構造が分解される。

金属フタロシアニンは、バルクの状態では分子の積み重なり具合によって、様々な結晶構造を示す。数多くの準安定な結晶型がその中には含まれるが、最も重要な結晶型はβ型とα型である。β型もα型も単斜晶系に属し、b軸 (スタッキング

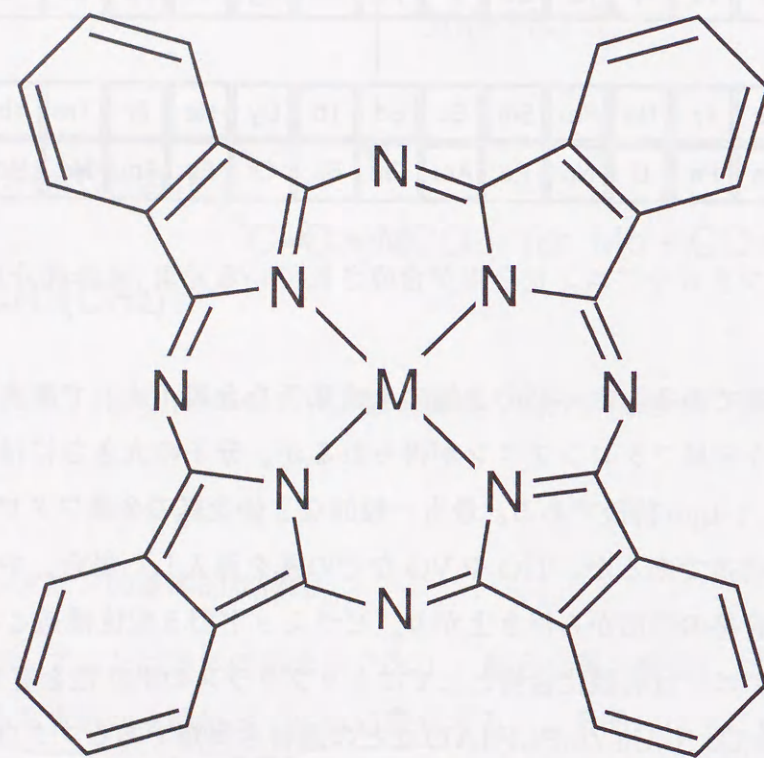


図 2.9: 金属フタロシアニンの分子構造

方向) に対する分子平面の傾きで両者は異なる。(図 2.10) α 型は β 型に比べて不安定であり、熱、有機溶媒との接触、機械的剪断力、酸処理等、適当な処理により、他の結晶型に転位させることができる。一方、基板と相互作用して成長したエピタキシャル膜では、バルクにはない分子の積層構造をとり、基板によっても異なると考えられているが、完全には明らかになっていない。

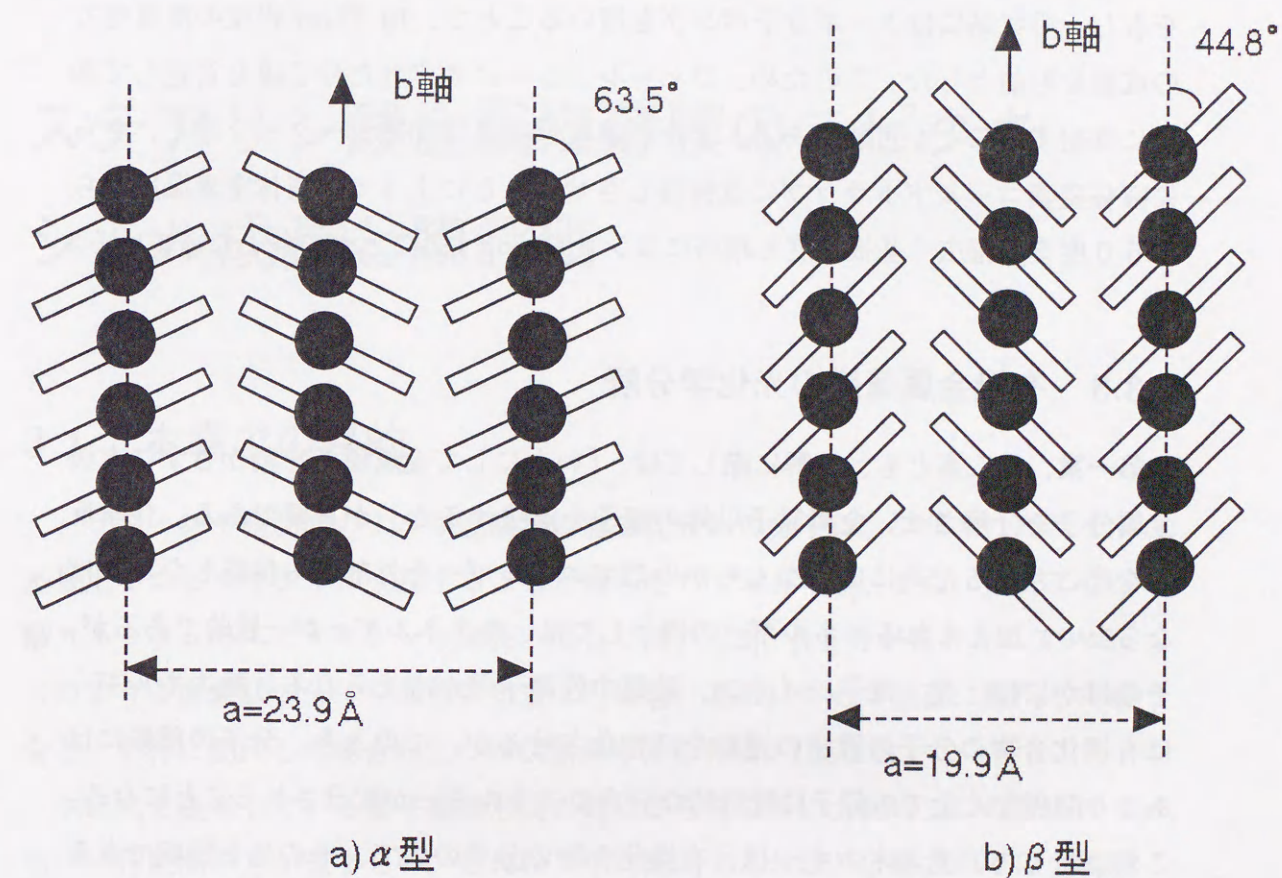


図 2.10: 銅フタロシアニンの結晶構造

2.3.2 有機金属薄膜の成長

第一案、第二案とも、実現の為には精密な成長条件のコントロールがかかせないが、ステアリン酸金属塩、金属フタロシアニンともども、真空蒸着法により、数種の基板にエピタキシャル成長すること、島状に成長することは知られているものの、その成長機構の詳細は未だ明らかではない。そこで、本研究では、各々

の有機金属について、膜組成、島状成長の詳細についての調査を通じて、基板温度による有機金属薄膜の島状結晶のサイズ制御を試みる。さらに、この結果を基礎とし、第一案を実現するために必要な、大面積に渡って平滑な有機金属薄膜を得るための条件を明らかにする。

この目的を達成するため、本研究で用いた真空蒸着装置は、蒸着源として K-Cell を有し、排気系にはターボ分子ポンプを用いることで、 10^{-8} Torr 程度の高真空での成膜を可能とした。このため、コヒーレンシーにすぐれた分子線を安定して基板に供給することが可能である。また、基板保持具は加熱ヒーターを備え、さらに液体窒素コールドトラップに直接接しさせることによって、液体窒素温度から 150 度まで幅広く基板温度を精密にコントロールすることが可能となっている。

2.3.3 有機金属薄膜の光化学分解

第一案、第二案とも、分解に際しては、「いかにして金属原子を動かさずに有機金属分子を分解させ、金属原子以外の原子を除去するか」が重要である。化学反応を起こさせるためには、なんらかの形でエネルギーを外部から供給しなければならない。加えられるエネルギーの例としては、熱エネルギーが一般的であるが、そのほかには、光、電子、イオン、励起中性原子等が考えられる。熱エネルギーは有機化合物の分子の種々の運動を活性化させるが、このとき、分子の種類にはあまり関係なく全ての分子に統計的な分布でエネルギーが配分されることになる。これに対して、光エネルギーは、有機化合物の分子の中で、その光を吸収できる部分だけに加えられ、特定の分子のみ、または、分子内の特定の部分のみだけを活性化させることが可能である。これが光による分解が熱エネルギーによる分解と大きく異なるところである。

この特徴に着目し、本研究では、エキシマ紫外光 (172nm) を用い、鋳型となる有機金属分子の分解を行う。172nm の紫外線のエネルギーは約 7 eV であり、これは、有機分子中の大概の結合を切断するのに十分なエネルギーを持つ。

第 3 章

ステアリン酸金属塩薄膜のエピタキシャル成長と膜評価

3.1 本章での目的

パラフィンや脂肪酸のような直鎖状の有機化合物の分子は、アルカリハライド基板上でエピタキシャル成長することが報告されており [19]、また、ステアリン酸カルシウムのエピタキシャル成長に関しては、[13], [14] 等が報告されている。このような直鎖状の分子を基板に蒸着した場合、基板に対して垂直に配向した場合と、平行に配向した場合の二つの状態が考えられる。(図 3.1)

本研究で提案している量子細線形成の観点から見ると、上記の二つの配向のうち、平行配向の方が望ましい。それは、平行配向であれば、C 軸方向では金属原子は長面間隔分離れているのに対し、a-b 面内では短面間隔分離しか離れておらず、光化学分解の際、その方向での金属原子の凝集が起こり、規則的な配列が保存されと考えられるからである。そのため本章では、平行配向したステアリン酸金属塩の、大面積で均一なエピタキシャル膜を成長させることに重点を置き、数種のステアリン酸金属塩について、成膜条件の確立を目指す。

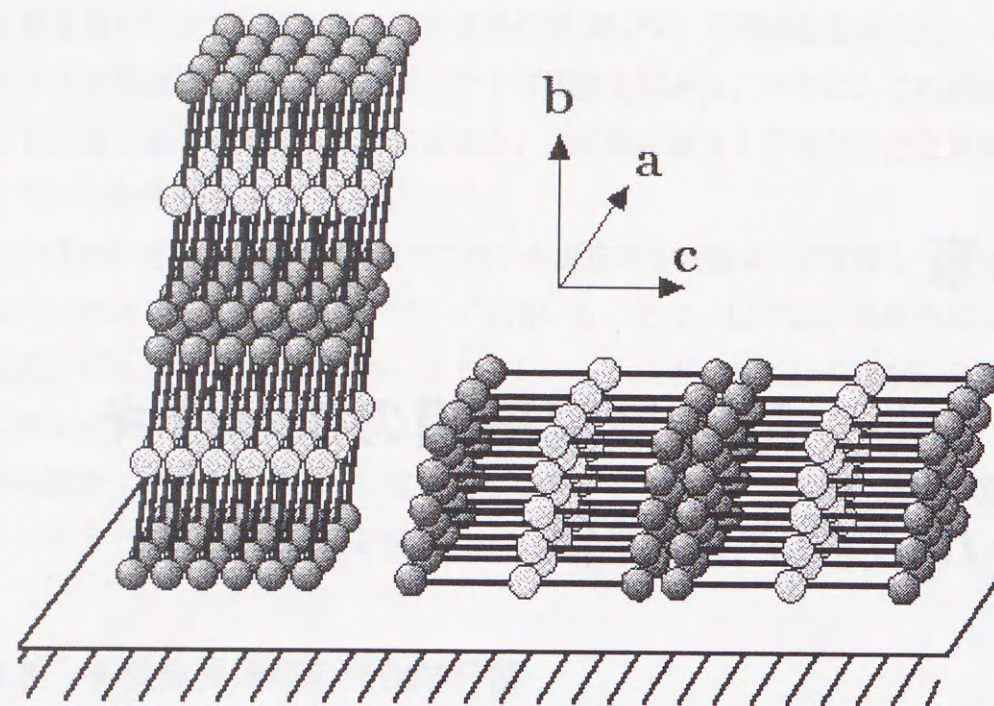


図 3.1: 直鎖状分子の薄膜において可能な分子配向状態

3.2 実験

アルカリハライド結晶の一種である KCl, KBr は、(001) 面でへき開されて一分子層から 100nm に及ぶステップが存在し、各ステップ間のテラスでは 10~100nm に渡って原子オーダーで平坦な表面が得られる。しかし、KCl, KBr は吸湿性があるため、蒸着装置にセットしたのち、150℃で3時間程度加熱して水分の除去を行った。

本実験で用いた蒸着装置は図 3.2 に示した構成を有する蒸着装置である。本蒸着装置には蒸着源として Knudsen Cell を用いており、指向性のよい分子線を安定して基板に供給できるという特徴を持つ。基板を取り付ける銅のブロックには加熱用ヒーターが取り付けられており、液体窒素トラップに接しているために、液体窒素温度から 150℃まで幅広く温度コントロール可能である。膜厚は本装置に設置されている水晶発振式膜厚計による。以降の記述中での膜厚は、この水晶発振式膜厚計の読みを示す。

実験条件は基板温度は 40℃から 70℃で、膜厚は約 200nm とした。雰囲気圧は

約 3×10^{-7} Torr である。詳細な条件は各項で述べる。

得られた膜の評価は、XRD, XPS, SEM, および赤外吸収スペクトルで行った。

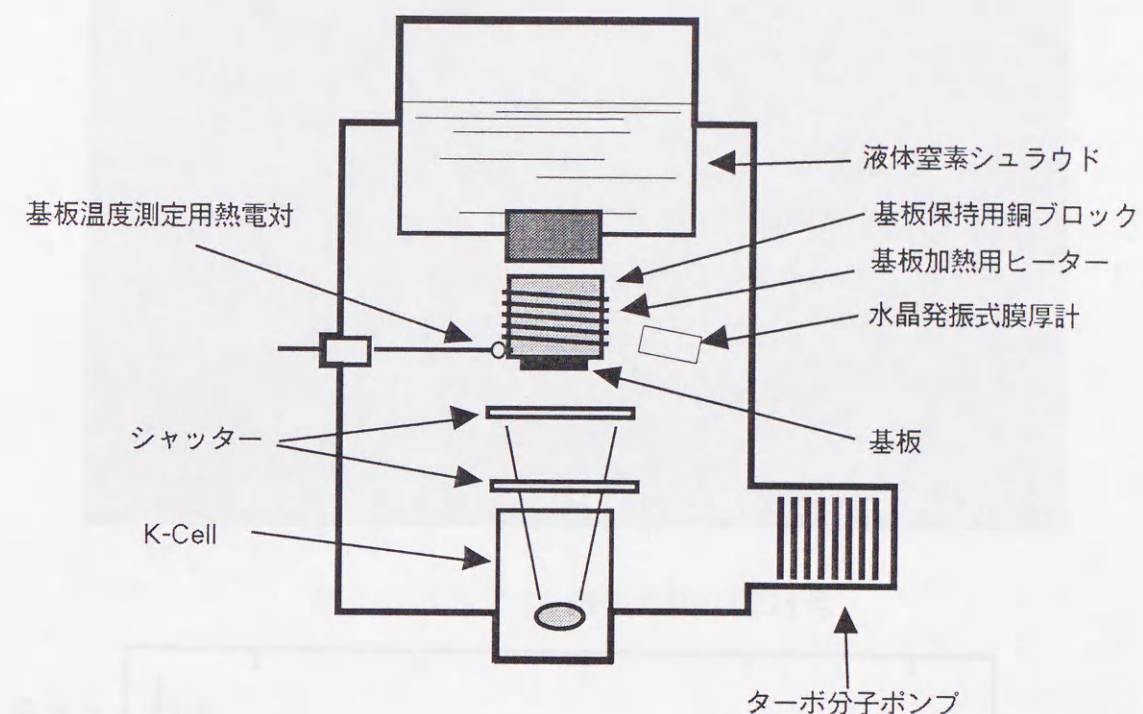


図 3.2: 本実験で使用した真空蒸着装置

3.3 ステアリン酸銅薄膜の成長

3.3.1 結晶性とモフォロジー

成膜条件は表 3.1 のとおりである。表 3.1 の成膜条件のうち、基板温度 60 度、成膜レート 1.5nm/min の条件で得られた膜の X 線回折パターンを図 3.3 に示す。平行配向であることを示す (110) 面ピークが優先的であるが、垂直配向の (002)(003) ピークも若干みられ、多結晶であることがわかる。この膜の表面モフォロジーの SEM 像を図 3.4 に示す。波打ったような不均一な膜のところどころに大きく成長した薄片上の島がみえる。いずれの条件でも、ステアリン酸銅の KCl 上でのエピタキシャル成長膜は得られなかった。

表 3.1: ステアリン酸銅の成膜条件

基板	KCl(001) へき開面
基板温度	40~70 度
K-Cell 温度	185~210 度
蒸着レート	5~20nm/min
真空度	$2 \sim 5 \times 10^{-7}$ Torr
成長膜厚	100~200nm

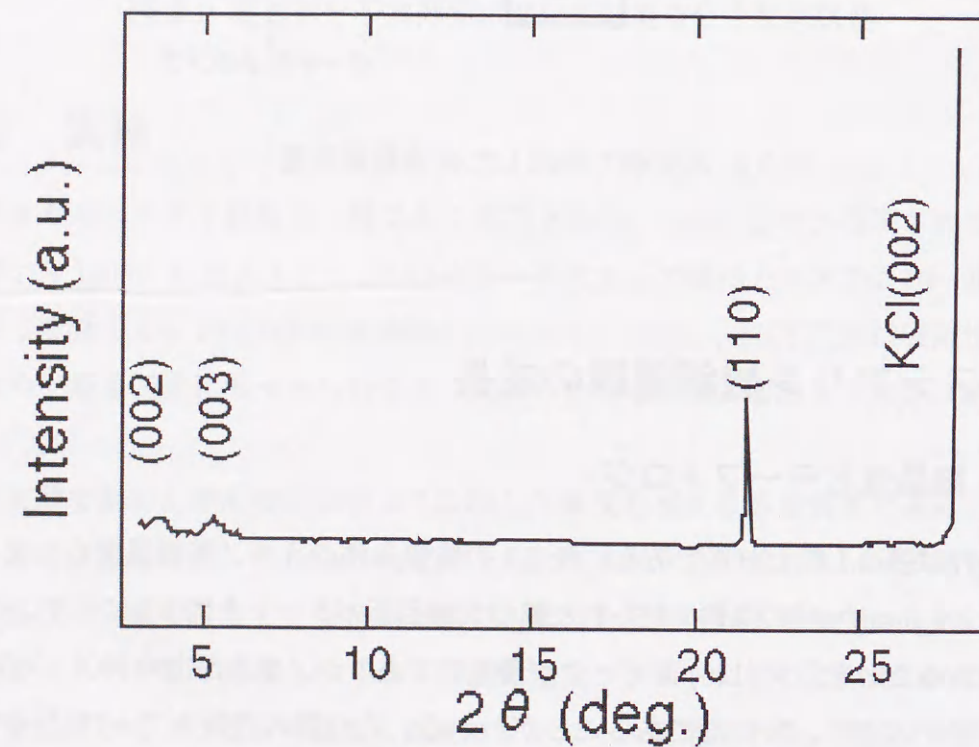


図 3.3: ステアリン酸銅薄膜の XRD パターン

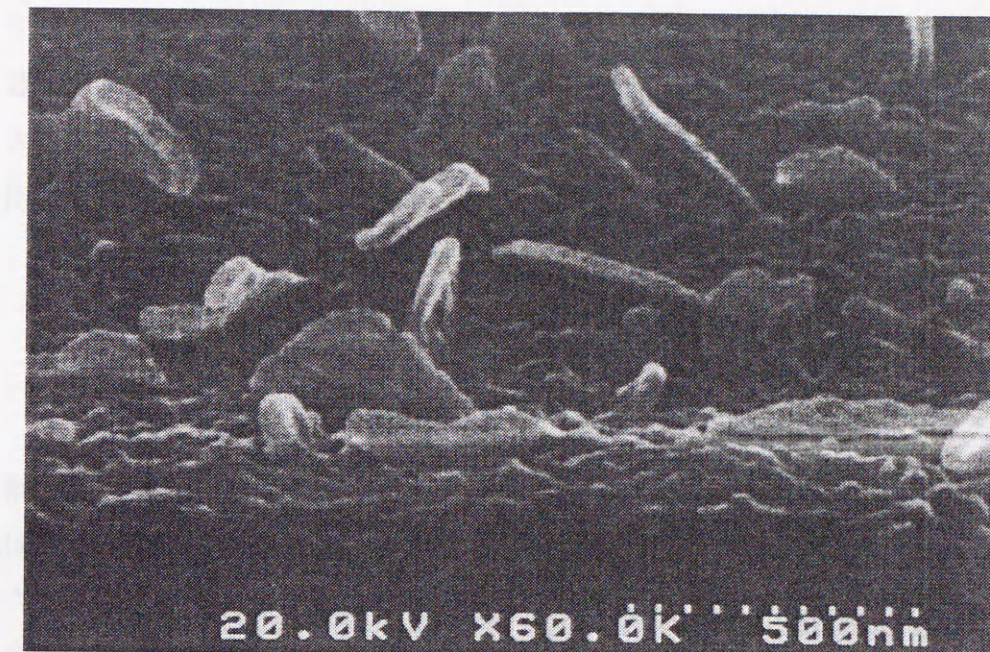


図 3.4: ステアリン酸銅薄膜の SEM 像

3.3.2 組成

2.3.1 節で述べたように、脂肪酸金属塩は通常のパラフィンや脂肪酸とくらべると耐熱性は高いとされているが、有機物質であることに変わりはないので、蒸発源の物質そのものが分解せずに基板に蒸着されているかどうかは非常に重要な問題である。従って、XPS を用いて作成した膜の組成分析を行った。C1s, O1s, Cu2p それぞれのスペクトルの面積比から各元素の定量を行い、その結果をステアリン酸銅の粉末における結果とあわせて、表 3.2 に示す。

表 3.2: ステアリン酸銅の組成分析結果 (原子%)

元素	薄膜	粉末
C1s	89.1%	88.9%
O1s	8.5%	8.4%
Cu2p	2.4%	2.7%

この結果とステアリン酸銅の化学量論的な組成比 C:O:Cu = 36:4:1 から考えて、

作成した薄膜は蒸着源であるステアリン酸銅が熱分解することなく蒸着されてできた膜であることが明かである。有機分子の真空蒸着法による薄膜の作成例は数多く報告されているが、その膜の組成分析を行っている例はほとんど無く、この実験のように、作成した膜が間違いなく蒸着源の物質から構成されている事を明かにしたことは意義深いと考えられる。

3.4 ステアリン酸カルシウム薄膜の成長

ステアリン酸銅の薄膜成長では、エピタキシャル膜は得られなかった。良く構造の揃った超微細構造を形成するためには、エピタキシャル膜であることが不可欠な条件の一つであり、この十条件をステアリン酸銅では満たせなかったために、ソースをステアリン酸カルシウムに変更して、同様の実験を試みた。ステアリン酸カルシウムのエピタキシャル成長に関しては、[13], [14] 等数多く報告されており、その追実験の意味も含んでいる。

3.4.1 結晶性とモフォロジー

ステアリン酸カルシウムの成膜条件を表 3.3 に示す。K-Cell 温度の上限を 345 度と高く設定したのは、[13], [14] 等の報告にみられる、蒸着レートが 10nm/min 以上の条件にあわせたためである。しかし、3、1 節で述べたように、300 度程度が分解開始温度であると考えられており、蒸着源の分解が心配されたため、それよりずっと低い温度の 240 度からの成膜も試みることにした。

表 3.3 の成膜条件のうち、図 3.5 に基板温度 40 度、蒸着レート 1.6nm/min の条件下で得られた膜の XRD パターンを示す。平行配向を示す (110) 面ピークのみが強くあらわれている。この膜の表面モフォロジーを SEM によって観察したところ図 3.6 に示したような、きれいな 2 方向にそろった矩形結晶として成長していることが明かとなった。これらの結果は [20] においても紹介されている、ステアリン酸カルシウムの KCl 上でのエピタキシャル成長の例 (模式図 3.7) と良く一致している。KCl 基板上では、 $[110]_c$ 方向の、陽イオンまたは陰イオンの列に平行に、長鎖分子の長さ方向が配列したエピタキシーをとると考えられている。従って、成

表 3.3: ステアリン酸カルシウムの成膜条件

基板	KCl(001) へき開面
基板温度	40~70 度
K-Cell 温度	240~345 度
蒸着レート	0.2~10nm/min
真空度	$1 \sim 5 \times 10^{-7}$ Torr
成長膜厚	200nm

長丘としては直行した井形格子を形成する。

3.4.2 組成

ステアリン酸カルシウムのエピタキシャル成長膜の組成分析を行った結果を、粉末の場合の結果とあわせて表 3.4 に示す。表から明らかなように、粉末の場合とくらべ、カルシウムの量が圧倒的に少ない。薄膜化した時に組成が大きくずれるという現象は、分解した蒸着源が基板上に堆積したと考えざるを得ない。しかし、K-Cell 温度が 240 度と、分解開始温度から大きく外れた温度で作成された膜の組成分析結果でも、同様にカルシウムの大幅な欠損がみられた。それ以下の温度での成膜は、蒸着源の蒸発がほとんど起こらないため、事実上不可能である。以上の結果から、ステアリン酸カルシウムではエピタキシャル成長膜は得られるが、金属原子を含んだ組成ずれのない膜を得ることはできないと結論付けた。

表 3.4: ステアリン酸カルシウムの組成分析結果 (原子%)

元素	薄膜	粉末
C1s	95.9%	86.8%
O1s	3.75%	10.6%
Ca2p	0.31%	2.4%

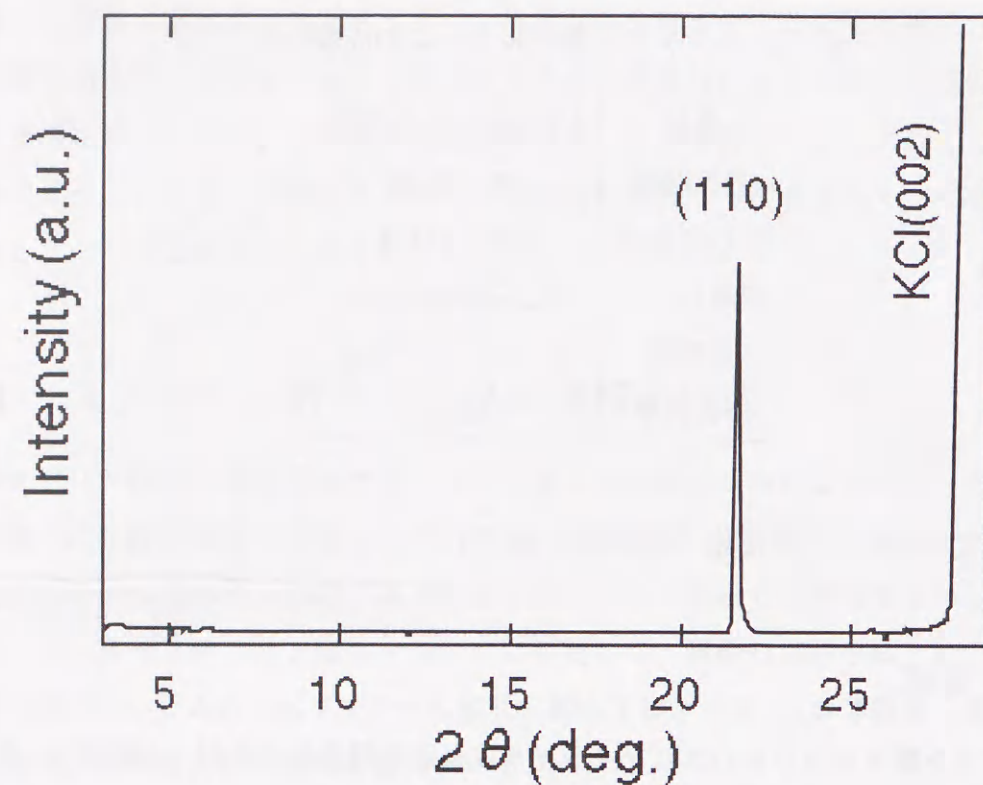


図 3.5: ステアリンカルシウム薄膜の XRD パターン

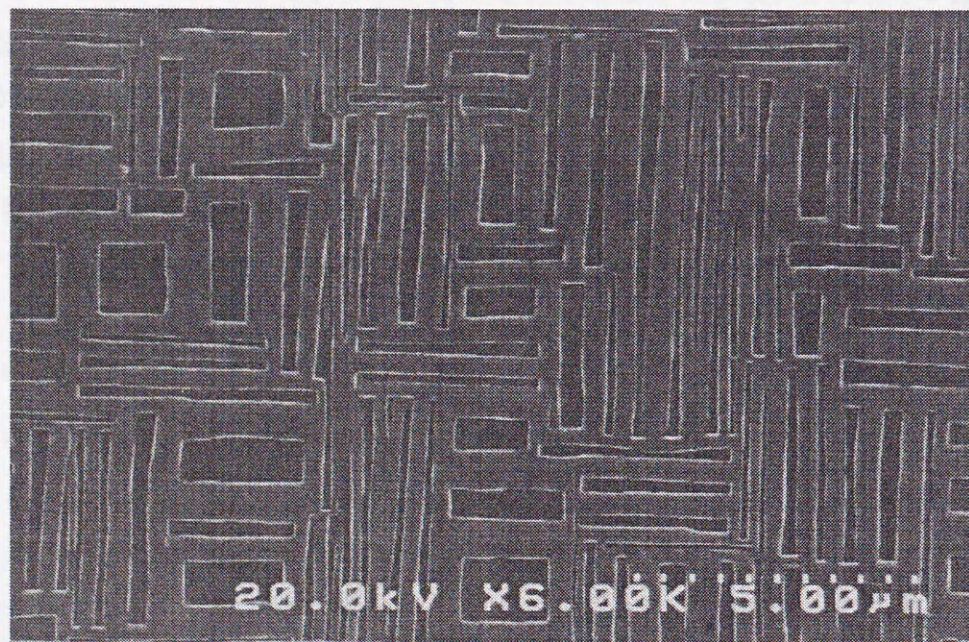


図 3.6: ステアリンカルシウム薄膜の SEM 像

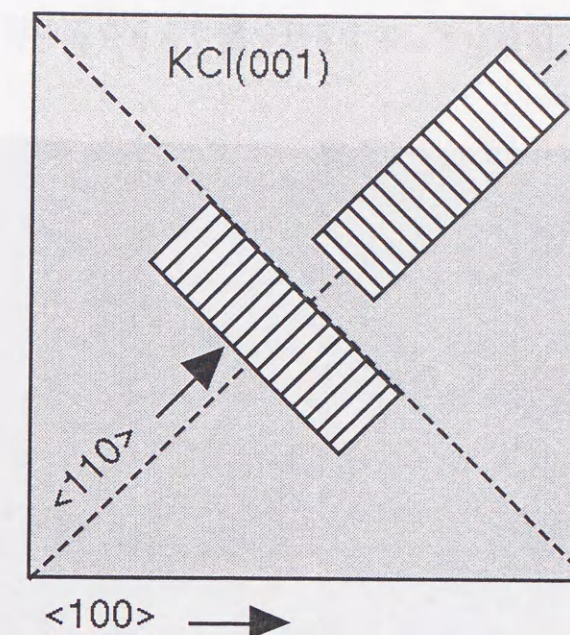


図 3.7: KCl 上でのステアリン酸カルシウムのエピタキシャル成長の模式図

3.5 ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛薄膜の成長

ステアリン酸カルシウムを蒸着源として用いた場合、エピタキシャル成長膜は得られたが膜中には金属原子が含まれておらず、蒸着源の物質を基板上に堆積させることはできなかった。そこで、他の種類のステアリン酸金属塩の成膜を試みて、金属元素の欠損のない膜を作成できるかどうか探査した。

3.5.1 結晶性とモフォロジー

成膜条件は表とほぼ同じであり詳細は省略するが、K-Cell 温度はステアリン酸バリウムで 200 度～、ステアリン酸亜鉛で 145 度～と、熱分解の心配のない範囲に設定した。作成された膜のモフォロジーは、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛ともに図 3.6 と同様、平行配向した直鎖状有機分子エピタキシャル成長膜に特徴的な、2 方向に揃った井形状の模様を呈していた (図 3.8)。このような膜の XRD パターンは図 3.5 と全く同じであることが確かめられており、得られ

た膜は蒸着源が別であるにも関わらず、ステアリン酸カルシウムの場合と同じである可能性が示唆される。

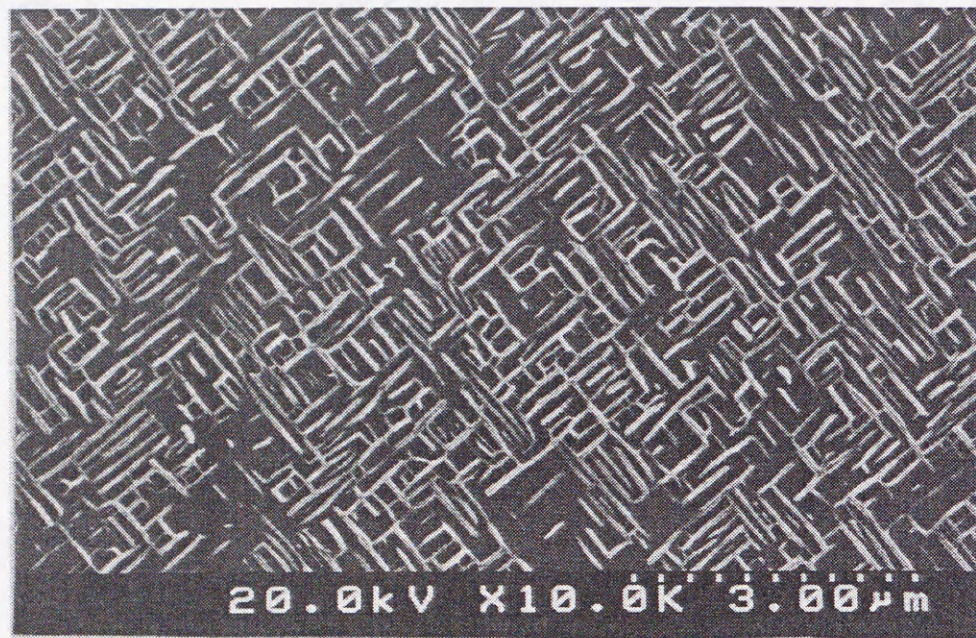


図 3.8: ステアリン酸亜鉛薄膜の SEM 像

3.5.2 組成

前の二つの場合と同様に作成された膜の組成分析を XPS によって行った。表 3.5 にはステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛の薄膜の組成分析結果を示す。

XRD、モフォロジ観察の結果から予想された通り、作成された膜中には金属原子は含まれておらず、ステアリン酸カルシウムの場合と同様、分解物が堆積された物であると考えられる。

3.6 ステアリン酸金属塩膜の赤外吸収スペクトル

ステアリン酸金属塩の薄膜を成長させるべく 4 種類の蒸着源を用いて実験を行ったが、その結果を端的に表すと以下ようになる。

表 3.5: ステアリン酸バリウムおよびステアリン酸亜鉛薄膜の組成分析結果 (原子%)

元素	ステアリン酸バリウム	ステアリン酸亜鉛
C1s	97.4%	95.5%
O1s	2.52%	4.51%
Ba2p	0.04%	
Zn2p		0.04%

1. 金属原子が欠損しない場合には、エピタキシャル成長膜は得られない。
2. エピタキシャル成長膜では金属原子は欠損している。

我々の実験では、金属原子を含んだエピタキシャル成長膜が必要なのであるが、この条件を満たすことのできる膜は作成できなかった。そこで考えを一步すすめ、(1) 従来から報告されているステアリン酸金属塩のエピタキシャル膜 [13], [14] は、実際には分解物が堆積された物ではないか、(2) ステアリン酸金属塩自体はエピタキシャル成長しないのではないかとこの 2 つの仮説をたてて、(1) の仮定を検証する一つの手段として、ステアリン酸金属塩を蒸着源とした薄膜の、赤外吸収スペクトルを測定した。赤外吸収スペクトルからは、試料中に存在する化学結合状態や、分子パッキングなどの情報が得られるため、金属塩に特徴的な COO^- 伸縮振動の存否で、金属塩かどうかの判断がつく。

3.6.1 ステアリン酸金属塩の赤外吸収

図 3.9 にステアリン酸バリウム粉末と Si 基板上に作製したステアリン酸バリウム膜の赤外吸収スペクトルを示す。粉末の状態で作られたスペクトルには、 1512cm^{-1} に逆対称 COO^- 伸縮振動のピークがみられ、間違いなく金属塩であることがわかる。一方、膜のスペクトルではそのピークは全くみられず、代わりに 1700cm^{-1}

に新たなピークが出現した。これは $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動に帰属されるピークである。ステアリン酸金属塩にはケトンが存在しないことから、実際にエピタキシャル成長しているのは、ステアリン酸金属塩の熱分解によって得られるステアロン ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16})_2\text{C}=\text{O}$) であることが明かとなった。ステアリン酸亜鉛薄膜においては、図 3.10 に示す通り、 1700cm^{-1} と 1460cm^{-1} にステアロン [?] の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動 と CH_2 ハサミ振動 が観察されるが、それ以外に、ステアリン酸亜鉛分子振動の特徴といえる 1563cm^{-1} , 1544cm^{-1} の逆対称 COO^- 伸縮振動 [21] がわずかながらではあるが観測される。このことは、ステアリン酸亜鉛薄膜では、極少量ではあるが、ステアリン酸亜鉛を含むことを示している。

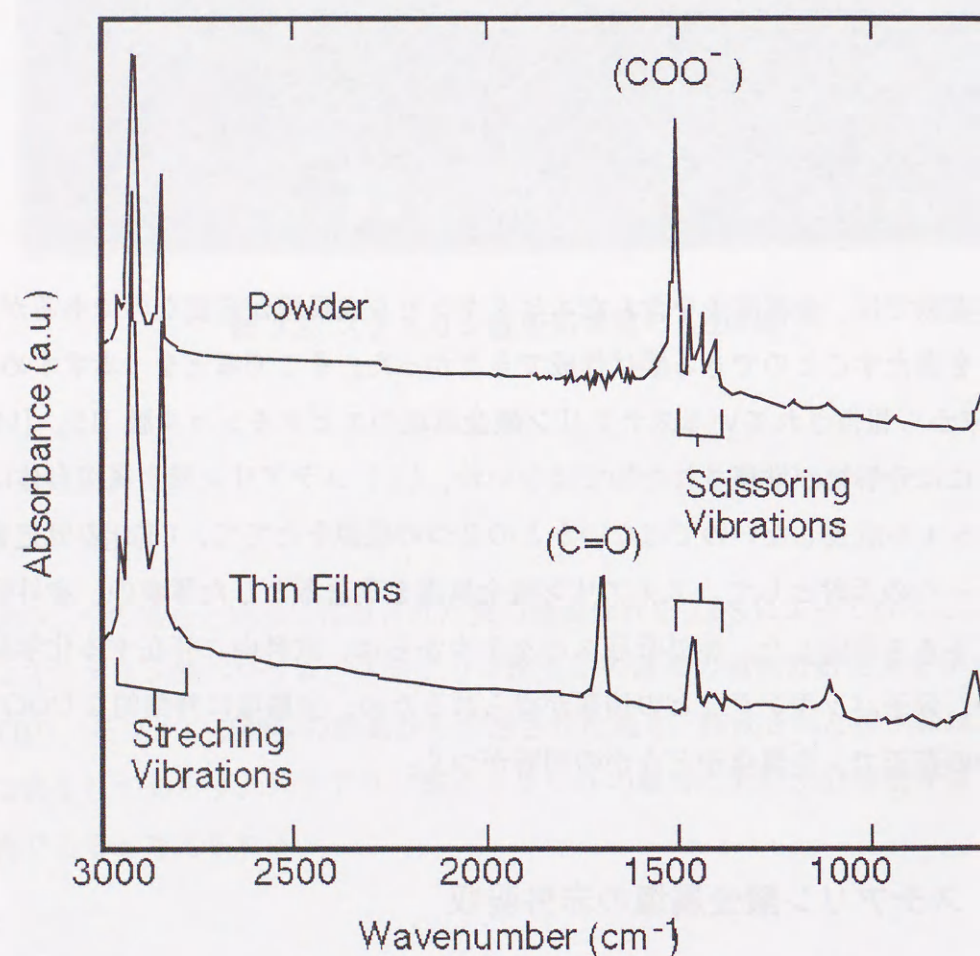


図 3.9: ステアリン酸バリウムの赤外吸収スペクトル

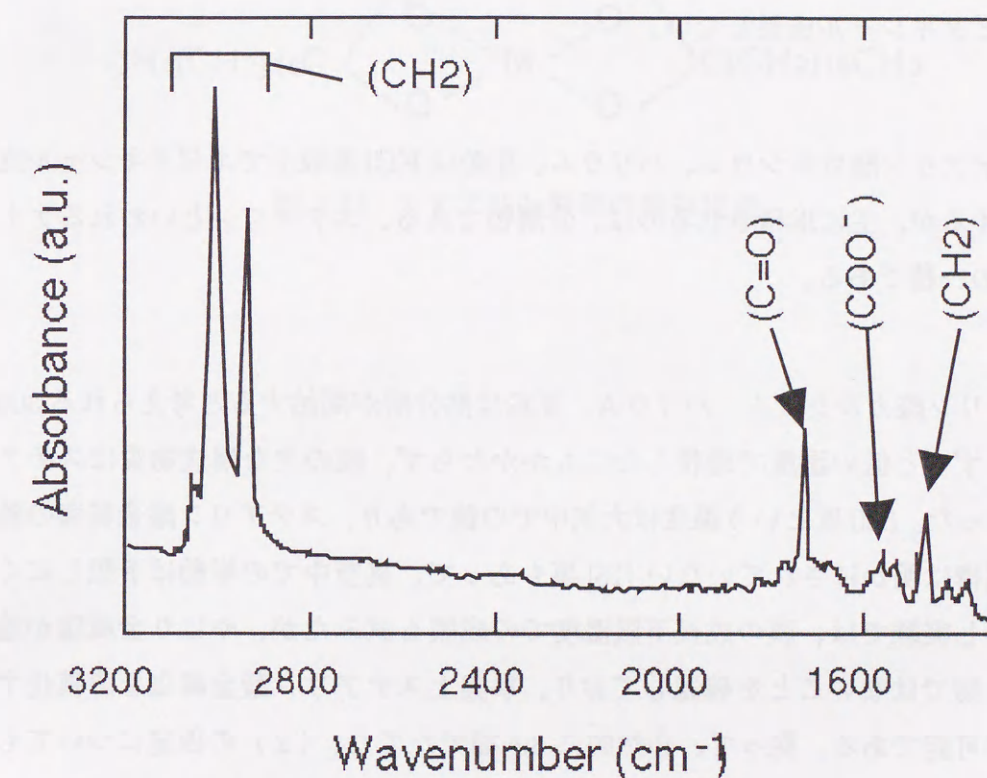


図 3.10: ステアリン酸亜鉛の赤外吸収スペクトル

3.7 本章のまとめ

本章では、ステアリン酸金属塩薄膜の成長に的を絞り、計4種類の蒸着源を用いて作製した薄膜について、結晶性、モフォロジー、組成分析、赤外吸収測定を通して、性状を明かにするべく実験を行った。その結果、従来にない新しい知見を含めて、以下のような実験事実が明かとなった。

1. ステアリン酸銅は熱分解すること無く基板に堆積されるが、KCl基板上ではエピタキシャル成長しない。
2. ステアリン酸カルシウム、バリウム、亜鉛はKCl基板上でエピタキシャル成長するが、主に堆積されるのは、分解物である、ステアロンといわれるケトンの一種である。

ステアリン酸カルシウム、バリウム、亜鉛は熱分解が開始すると考えられる300度よりもずっと低い温度で堆積したにもかかわらず、膜の主な構成物質はステアロンであった。300度という温度は大気中での値であり、ステアリン酸金属塩の熱分解の機構は明かにされていない[18]事もあって、真空中での挙動は予想しにくい。しかし実験では、膜の成長下限温度での成膜も試みたが、やはり金属塩が堆積された物ではないことを確認しており、事実上ステアリン酸金属塩を薄膜化する事は不可能である。従って、必然的に3.6節でたてた、(2)の仮定についても検証する手だてではないこととなる。

一方、試みた蒸着源の中で、ステアリン酸銅は唯一分解すること無く薄膜化できた物質である。得られた膜は多結晶であり、モフォロジーとしても均一とはいいがたく、我々の提案する手法にはまったく適さないものであった。しかし、なぜステアリン酸銅だけが分解しなかったのだろうか。これに対して確定的な回答はいまのところ存在しないが、一つの手がかりとして、ステアリン酸銅の構造多形があげられる。ステアリン酸銅は図のような構造の他に、図3.11のような複核構造もとる得ることが実験事実から知られており[22]、この複核構造を取ることによって熱に対する反応性が変化したことが分解せずに堆積できたという実験事実につながったのではないかと推測している。この推測を確かめるためには、ど

のような条件下で複核構造として安定に存在し、その構造の時の熱に対する挙動を調べて、反応機構まで明かにできれば、自ずとその回答は得られると考えられるが、ここでは我々の実験目的と大きく外れることから、今後の解題として残すことにした。

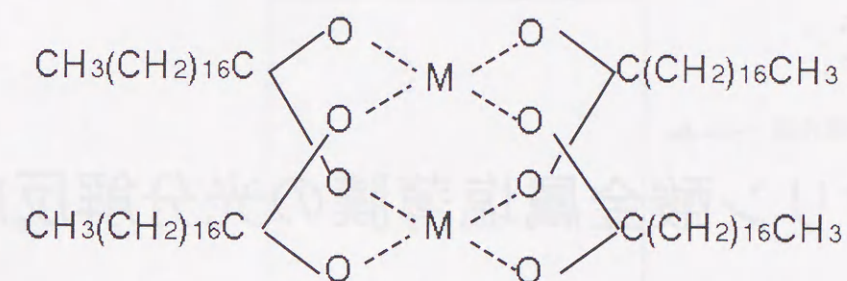


図 3.11: ステアリン酸銅の複核構造

第 4 章

ステアリン酸金属塩薄膜の光分解反応

4.1 本章での目的

本章では、我々が提案したナノ構造形成手法の一つの重要な要素である、ステアリン酸金属塩の光化学分解特性を明らかにするため、前節で考察を行った、KCl(001) 基板上にエピタキシャル成長させたステアリン酸亜鉛膜試料を用いて、以下の実験を行った。このエピタキシャル膜は、主要な構成要素がステアロンであることが前節で明らかにされているが、XPS 測定および赤外吸収スペクトルの結果から、少量のステアリン酸亜鉛の存在が確認されている。本章では、膜中に少量含まれるステアリン酸亜鉛の光分解によって亜鉛酸化物を得ることを目的とする。

4.2 実験

図 4.1 に本実験で用いた紫外線照射装置を示す。使用した紫外線ランプはウシオ社製誘電体バリア放電エキシマ紫外ランプを用いた。波長は 172nm、FWHM は 14nm であり、放射強度は $2\text{mW}/\text{cm}^2$ である。雰囲気ガスは大気であり、雰囲気圧力は 4Torr である。

分解前後の膜の評価は、XPS、赤外吸収スペクトル、紫外／可視光吸収、XRD、SEM にて行った。

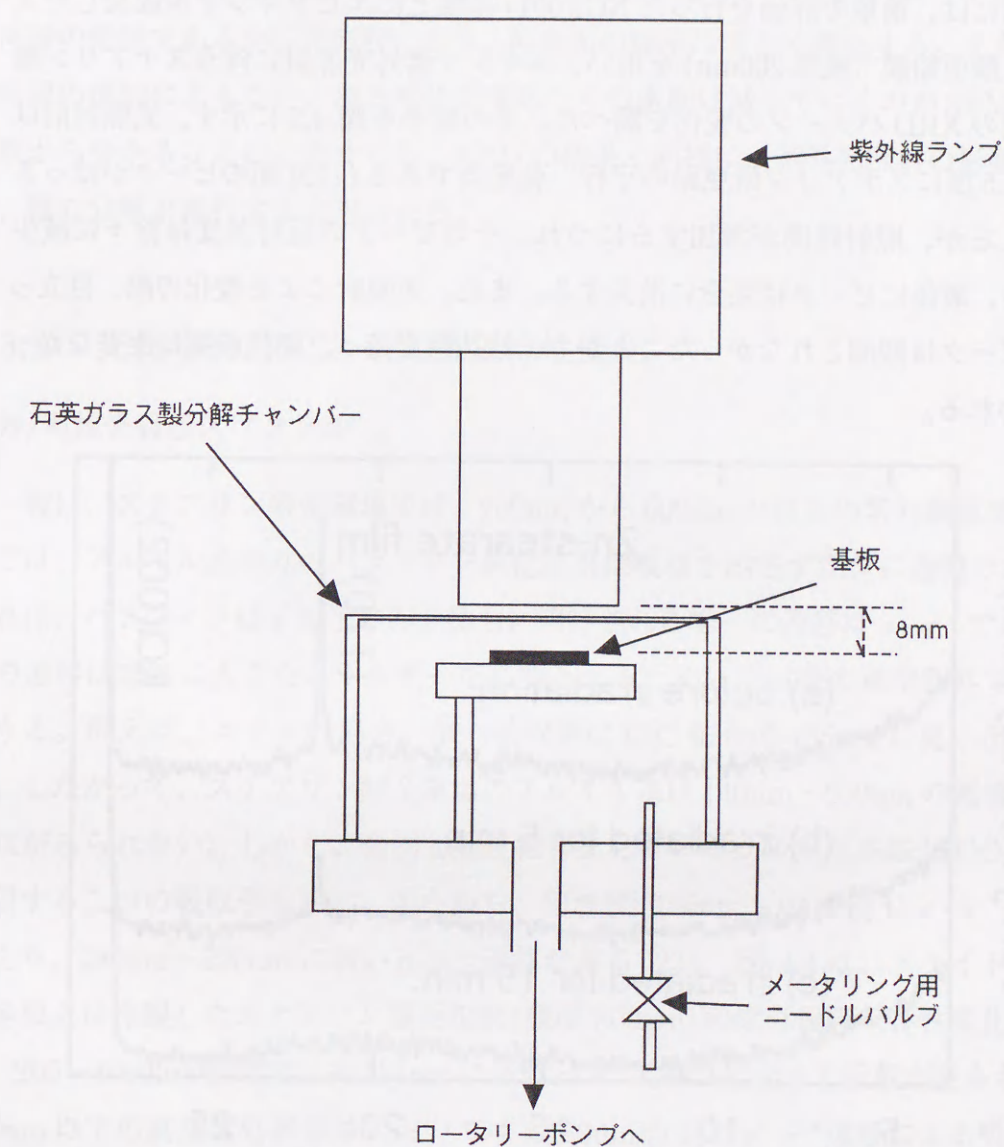


図 4.1: 紫外線照射装置

4.3 ステアリン酸亜鉛薄膜の光分解反応

4.3.1 表面モフォロジーと結晶構造変化

本実験には、前章で評価を行った KCl(001) 基板上にエピタキシャル成長したステアリン酸亜鉛膜 (膜厚 200nm) を用い、エキシマ紫外光照射に伴うステアリン酸亜鉛薄膜の XRD パターンの変化を調べた。その結果を図 4.2 に示す、光照射前は $2\theta = 21.5$ 度にステアリン酸亜鉛の平行一軸配向である (110) 面のピークがはっきりと見えるが、照射時間が増加するにつれ、そのピークの相対強度は徐々に減少していき、最後にピークは完全に消失する。また、光照射による変化の際、目立った他のピークは観測されなかったことから、結晶性を持った副生成物は生じなかったと思われる。

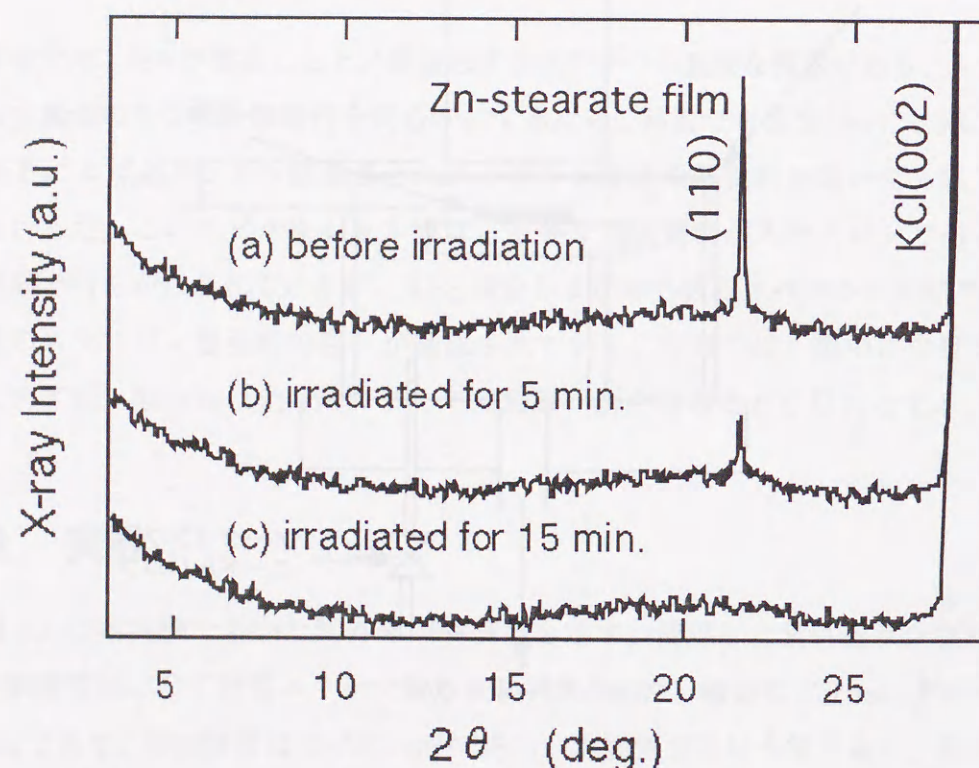


図 4.2: 紫外線照射に伴う XRD パターンの変化

この結果から、エキシマ紫外光照射により、ステアリン酸亜鉛薄膜は、結晶構造の長周期構造が崩れていき、その結果はアモルファスになってしまうのがわか

る。このことはステアリン酸亜鉛薄膜は、紫外光照射により分解することを示している。

図 4.3 にステアリン酸亜鉛薄膜の紫外線照射前後の膜表面モフォロジーの SEM 写真を示す。光照射前野膜の表面形状は、前章で示したステアリン酸バリウム等と同様の形状であるが、光照射により、膜表面の様子は著しく変化する。また、照射時間の増加にともない、膜の単位面積あたりの密度は減っていくのが SEM 像の観察から分かる。このことから、XRD の結果と同様に、紫外光照射の影響を受け、膜の分解が進行すると思われる。

4.3.2 光化学分解による光吸収特性変化

紫外/可視光吸収スペクトル

一般に、ステアリン酸金属塩では、200nm から 600nm の波長の紫外線領域においては、アルキル基のみのパラフィン炭化水素は吸収を示さず完全に透明である。これは、パラフィンは σ 電子のみを持ち、期待される唯一の遷移は $\sigma-\sigma^*$ である。この遷移は非常に大きなエネルギーを必要とするために短波長の真空紫外で起こりうる。例えば、エタンの場合、第一吸収帯は C-C 結合の 135nm に見い出される。したがって、ステアリン酸金属塩のアルキル基は 140nm~600nm の領域では吸収がみられない。しかし、金属と配位結合をしているカルボニル基 (COO^-) に起因する二つの吸収帯を示す。すなわち、短波長 (180nm~190nm) に $\pi-\pi^*$ 遷移があり、280nm~290nm に弱い $n-\pi^*$ 遷移がある [23]。図 4.4 は、スライドガラス基板上に作製したステアリン酸亜鉛膜 (膜厚:800nm) の紫外線吸収特性変化を示す。200~1000nm 領域では約 285nm に強い $n-\pi^*$ 遷移に起因する吸収が見られる。200nm 以下の真空紫外線領域においては、180nm 付近に $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が認められているが、通常の方法では観測が困難なため、スペクトルは得られなかった。紫外光照射 3 時間後、285nm のピークはほとんど見られない。これは本研究で用いた紫外線ランプの波長は 172nm であり、 $n-\pi^*$ 遷移を起こすには十分なエネルギーを持つことから、膜中のカルボニルの C=O 結合の分解が進行した結果に起因したものと思われる。



図 4.3: 分解前後での表面モフォロジーの変化
(a) は分解前、(b) は 5 分照射、(c) は 15 分照射したものを各々示す。

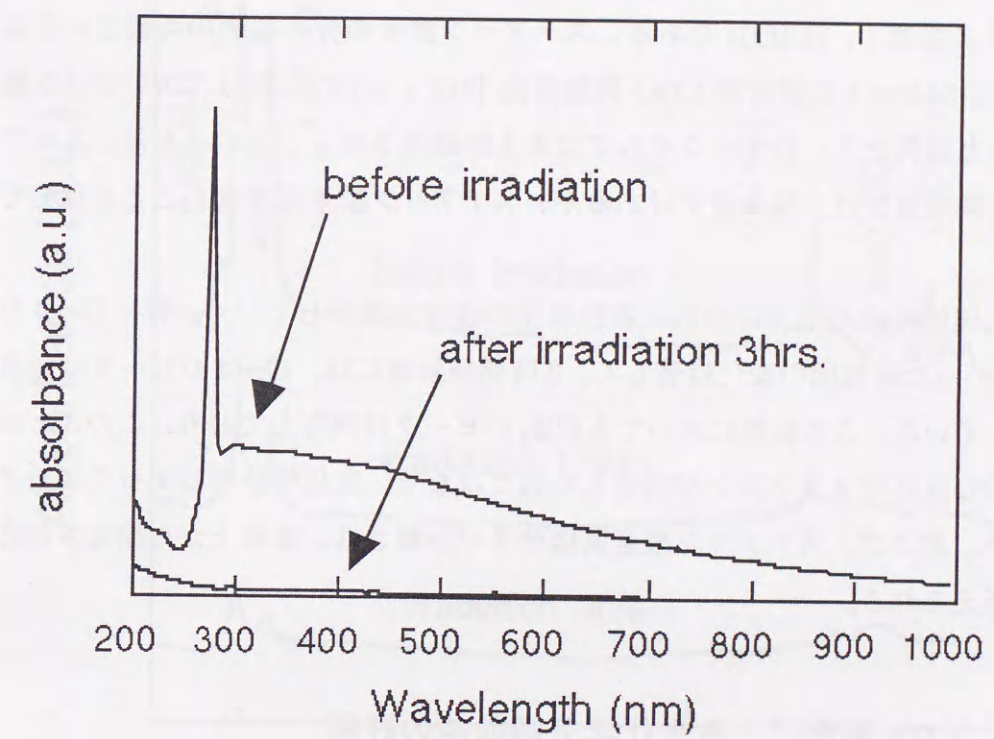


図 4.4: 紫外線照射による紫外/可視光吸収スペクトルの変化

赤外吸収スペクトル

図 4.5 にスライドガラス基板上に作成したステアリン酸亜鉛薄膜 (膜厚 800nm) の IR 吸収特性の変化をしめす。紫外線照射前は、膜中のアルキル基の CH_3, CH_2 の振動に起因する強い吸収が $2960\text{cm}^{-1} \sim 2850\text{cm}^{-1}$ 付近に存在する。 $2955\text{cm}^{-1}, 2915\text{cm}^{-1}, 2850\text{cm}^{-1}$ の各吸収は、それぞれ、逆対称 CH_3 伸縮振動 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) として同定される。また、 1700cm^{-1} と 1460cm^{-1} 振動は、真空蒸着の際、ステアリン酸亜鉛分子の熱分解によって生成したステアロン [22] の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{O})$) と CH_2 ハサミ振動 ($\nu(\text{CH}_2)$) である。ステアリン酸亜鉛分子振動の特徴といえる $1563\text{cm}^{-1}, 1544\text{cm}^{-1}$ の逆対称 COO^- 伸縮振動 [21] ($\nu_a(\text{COO}^-)$) は、ステアリン酸バリウムとは異なり、わずかながらではあるが観測される。このことは、ステアリン酸亜鉛薄膜では、極少量ではあるが、ステアリン酸亜鉛を含むことを示している。

紫外光照射時間の増加につれ、各吸収団の強度が減少していく。特に $\text{C}=\text{O}$ や COO^- といった吸収団の変化は著しく、3 時間照射後には、 $\text{C}=\text{O}$ のピークは完全に消失している。この状態においても CH_2 のピークは残存しており、このことから、熱的な反応でステアロンが消失した訳ではなく、光化学分解によってステアロン分子、および、ステアリン酸金属塩分子が分解され、基板上から除去されたものと考えられる。

4.3.3 XPS 測定による光化学分解前後の評価

紫外線照射により、ステアリン酸亜鉛膜の光化学分解反応が進行し、前節までに述べた特性を示すことがわかった。しかし、光化学分解の後、基板上にどのようなものが残留しているか、また、残留するのであれば、どのような状態で存在しているのかについての議論は、本研究において欠かせないポイントである。そこで、紫外線照射前後のステアリン酸亜鉛薄膜の XPS 測定を行った。まず、光照射時間変化に伴う、ステアリン酸亜鉛薄膜の表面層の $\text{C}1s, \text{O}1s, \text{Zn}2p$ についての定量変化を表 4.1 に示す。紫外線照射時間が増加すると、膜中の炭素の原子濃度は著しく減少する。これに対し、亜鉛の原子濃度の相対量は徐々に増加し、照射 30 分後、亜鉛の残存量は 9.4 % まで達する。これは、照射によりステアリン酸亜鉛膜

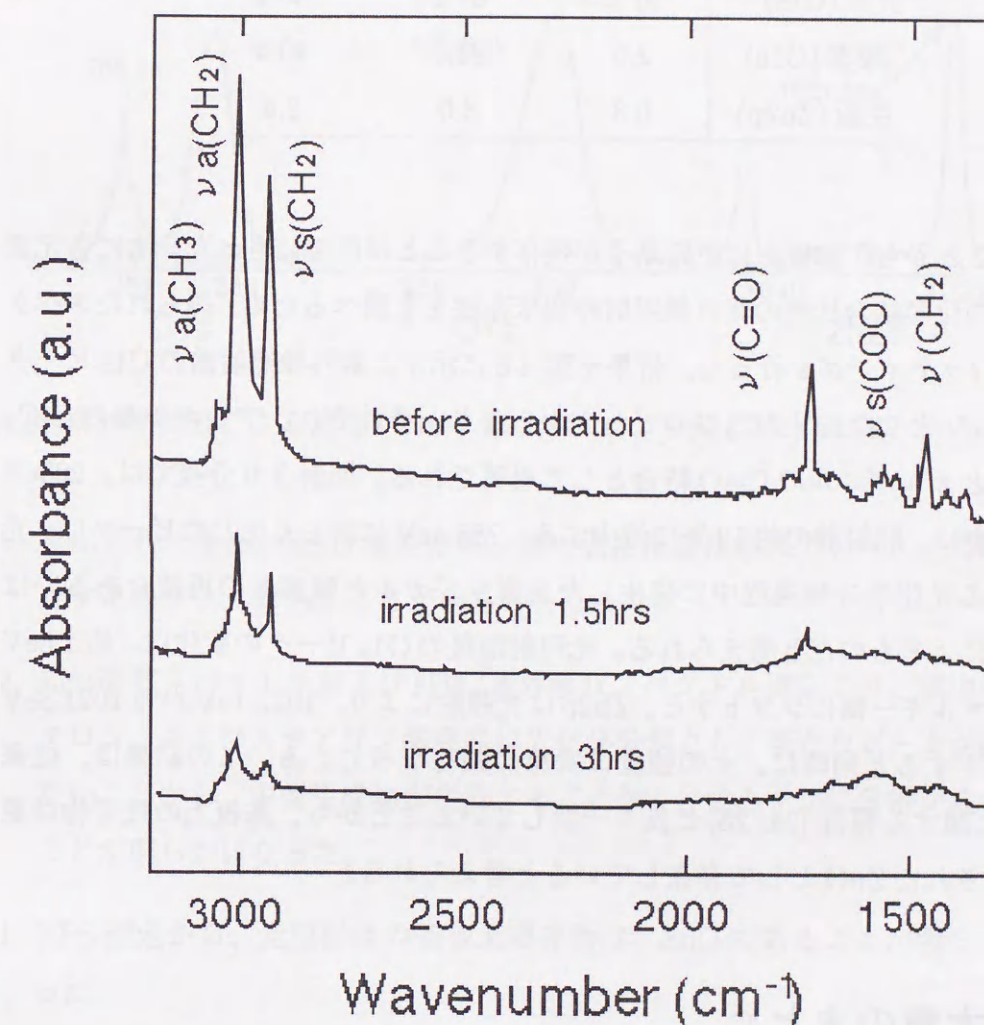


図 4.5: 紫外線照射による赤外吸収スペクトルの変化

の炭素が優先的に除去されていることを示唆する。

表 4.1: 紫外線照射時間と膜表面の原子濃度の相対変化 (原子%)

元素	照射前	15 分照射	30 分照射
炭素 (C1s)	97.2	67.2	50.2
酸素 (O1s)	2.5	24.8	40.4
亜鉛 (Zn2p)	0.3	8.0	9.4

以上のことから、基板上に亜鉛原子が残存することは明確にされた。次に各元素についての化学結合状態の紫外線照射時間依存性を調べるため、得られたスペクトルのフィッティングを行った。結果を図 4.6 に示す。紫外線照射前の C1s ピークは、285.0eV と 287.8eV の二つのピークからなり、それぞれ、アルキル基の C-C、C-H 結合とカルボニルの C=O 結合として帰属される。照射 30 分後では、285eV ピーク強度は、照射前の約 50 % に減少する。288.4eV に新しく生じたピークは、光照射による光化学分解過程に発生した炭素ラジカルと酸素との再結合あるいは強い吸着によるものだと考えられる。光照射前後の O1s ピークの変化は、約 1.5eV 程度低エネルギー側にシフトする。Zn2p は光照射により、1022.1eV から 1021.8eV へとシフトすると同時に、その強度は次第に強くなっていく。この結果は、従来の ZnO に関する報告 [24, 25] と良く一致していることから、基板上の残留物は亜鉛が酸化された ZnO として存在していると考えられる。

4.4 本章のまとめ

本章では、ステアリン酸亜鉛薄膜へ紫外線を照射した場合の、照射前後の物性に変化について、結晶性、表面モフォロジ、紫外／可視光吸収測定、赤外吸収測定を通じて、その挙動を明らかにするべく実験を行った。その結果、以下のようなことが明らかとなった。

1. KCl 上に作製されたステアリン酸亜鉛エピタキシャル膜に低圧大気下にて波長 172nm の紫外光照射を行ったところ、膜表面モフォロジに著しい変化が

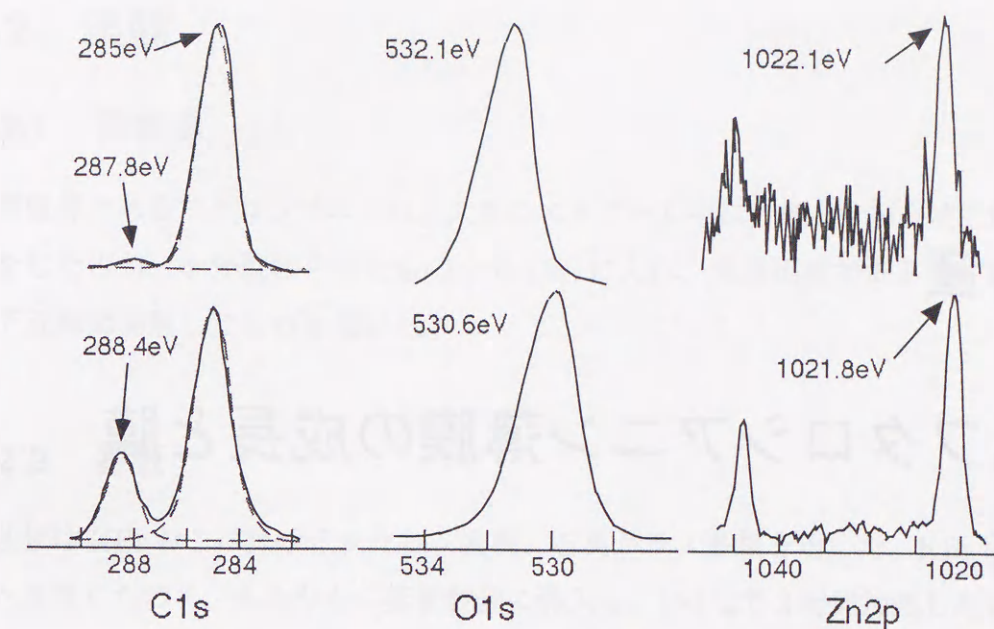


図 4.6: 紫外光照射による炭素 (C1s)、酸素 (O1s)、亜鉛 (Zn2p) のスペクトル変化

見出され、また、XRD 測定から、膜の周期構造は崩れていき、その残存物はアモルファスであることが明らかとなった。

2. 赤外吸収スペクトルおよび可視/紫外吸収スペクトル測定より、膜中のステアロン、およびステアリン酸亜鉛は光化学分解され、新たなピークが出現しないことから、中間生成物が生成すること無く、すみやかに分解が進行することが明らかになった。
3. XPS 測定から、光照射後の基板上残存物は、ZnO であることが明らかとなった。

前章の結果から、ステアリン酸金属塩は我々の目的にはいささか適さないことが明かとなっているが、本章の結果は、紫外線照射による光化学分解が、基板上に金属酸化物を残存させるのに有用であることを明かにした点において意義深いものである。

第 5 章

金属フタロシアニン薄膜の成長と膜評価

5.1 本章での目的

金属フタロシアニン分子を基板に蒸着した場合、ステアリン酸金属塩と同様、基板に対して垂直に配向する場合と、平行に配向する場合の二つの状態をとることが知られている。本研究で提案している第一案による量子ドット形成の観点から見ると、上記の二つの配向のうち、ステアリン酸金属塩と同様、平行配向の方が望ましい。さらには、第二案実現の為に必要である、島状結晶のサイズの制御が可能であることが極めて重要である。これに関連し、第一案を実現するためには、大面積に渡って平滑な連続膜であることが極めて重要である。バナジルフタロシアニンはアルカリハライド基板上で基板と平行にエピタキシャル成長することが報告されており [15]、その膜形状は島状であることが知られているが、その詳細は不明である。第一案、第二案ともどもこれを実現するためには、未だ明かになっていない金属フタロシアニンの島状成長の詳細について詳しく調査する必要がある。そこで本章では、アルカリハライド上に形成したバナジルフタロシアニン (VOpc) の島状結晶の粒サイズと成膜時基板温度の依存性を明かにし、粒サイズの基板温度によるコントロール方法の確立を目指す。また、第二案実現にあたって重要な、完全分離した粒を形成する条件を明らかにする。

5.2 実験

5.2.1 蒸着源

蒸着源であるフタロシアニンは、大量のエタノール中に分散させ超音波洗浄、ろ過をしたのち、十分乾燥させたものを K-Cell に入れ、蒸着温度である 350 °C で真空下五時間加熱したものをを用いた。

5.2.2 基板

基板は KBr および熱酸化シリコン基板、石英ガラス基板を用いた。KBr は剃刀でへき開したのち、すみやかに蒸着装置に導入し、150 °C で 3 時間加熱したものをを用いた。熱酸化シリコン基板は Si(111) 基板を大気下 1000 °C で 3 時間加熱し、酸化させたものである。加熱後、規定のサイズにカットし洗浄を行った。洗浄は、中性洗剤溶液で 30 分、超純水で 30 分、エタノールで 30 分それぞれ超音波洗浄したのち、エタノールで 10 分煮沸した。石英ガラス基板も同様の手順で洗浄した。

5.2.3 成膜

バナジルフタロシアニン薄膜の成膜には、節 ?? の図 3.2 で示した装置を用いた。成膜時の雰囲気圧は 5×10^{-7} Torr であり、成膜はおよそ 0.5 Å/min. の成膜レートで行った。膜厚は 5nm~60nm である。成膜に際しては、成膜レートが一定になるように注意して作成を行った。コバルトフタロシアニン薄膜は、 2×10^{-5} Torr の雰囲気圧で成膜した。成膜レートは 10nm/min であり、膜厚は 800nm とした。

5.2.4 膜厚測定

膜厚は節 ?? の図 3.2 で示した真空蒸着装置に設置されている水晶発振式膜厚計を用いた。

5.2.5 作成された膜の評価

粒平均面積の測定は、サンプルのSEM写真から算出、結晶性の確認はRHEEDによる。

5.3 バナジルフタロシアニン薄膜の成長

5.3.1 バナジルフタロシアニン薄膜の組成分析

KBr基板上に作製したVOpc薄膜のXPSによる組成分析結果を、粉末の場合とあわせて表5.1に示す。この結果から、VOpcは真空蒸着によって薄膜化しても、熱分解されることなく堆積される事が明かとなった。バナジルフタロシアニンは分子構造から考えて、各元素の比は、C:O:N:V=32:1:8:1であるが、XPSによる組成分析結果では、酸素がかなり多く検出されている。これはフタロシアニン骨格の持つ大きな電子雲 π 電子雲が酸素分子と相互作用して酸素分子を吸着しやすいという性質によるものではないかと推察される。以降のVOpcの成長では、熱分解の心配がない事から組成分析については省略した。

表 5.1: VOpc 薄膜の組成分析 (原子%)

元素	薄膜	粉末
C1s	60.9%	69.6%
O1s	21.4%	13.5%
N1s	15.7%	14.2%
V2p	2.03%	2.66%

5.3.2 アルカリハライド基板上でのバナジルフタロシアニン薄膜の結晶成長

どのようなファクターが粒の形成について支配的であるかを明らかにするため、島状結晶の平均粒径の基板温度依存性についての調査を行った。

図5.1にSEM像から算出されたKBr基板上での平均粒径の基板温度依存性をしめす。グラフ中の丸印は平均膜厚30Å、四角は平均膜厚60Å成長させたものを示している。RHEED測定から、基板温度10度以上の全温度域でエピタキシャル成長すること、それ以下ではアモルファスであることを確認している。興味深いことに、ある温度までは粒径は増加するが、それを越えると、減少に転ずる。以上の傾向は膜厚に依らず観察され、この敷居温度以下での平均粒径は膜厚に依らずほぼ決まった大きさをとるが、敷居温度は膜厚が厚くなると上昇する。

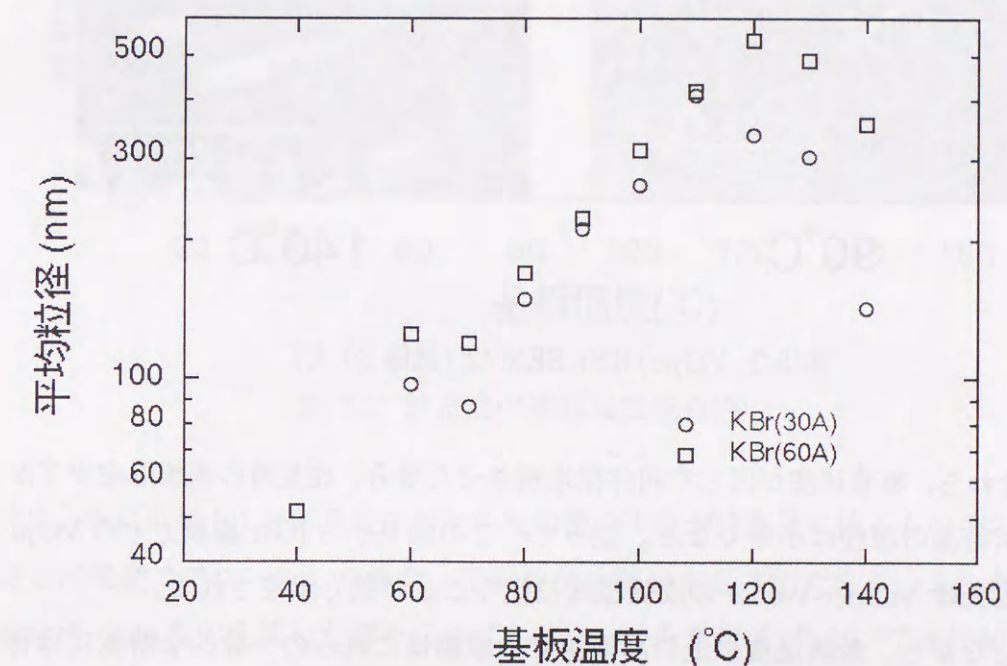


図 5.1: VOpc/KBr における平均粒径の基板温度依存性

図5.2のSEM像から判る様に、この敷居温度以下の90℃の膜では、粒の形状は台形形状であるが、敷居温度以上、140℃の膜ではではピラミッド型の形状を示す。

図5.3は核密度の基盤温度依存性を示す。核密度の基盤温度依存性は単調減少し、平均粒径の基盤温度依存性にみられるような逆転現象はみられない。一般的に、Volmer-Weberの成長様式では、成長時の基板温度が高く、蒸着速度が遅ければ、基板上における3次元核の濃度は低く、粒がまばらに大きくなり、逆に、成長時の基板温度が低く、蒸着速度が速ければ、核の生成が促されその濃度は高くな

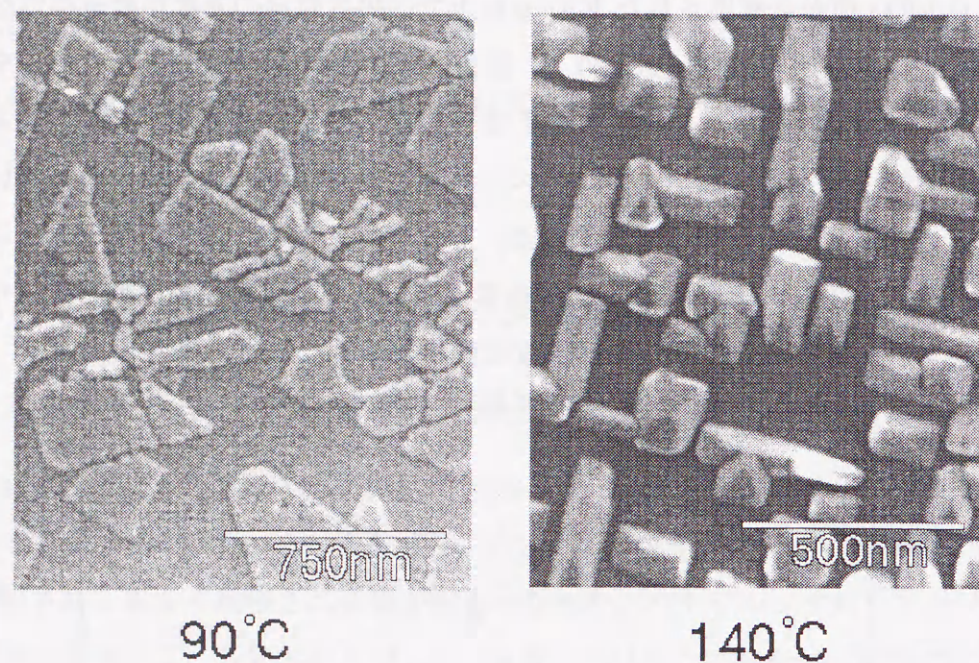


図 5.2: VOpc/KBr SEM 像 (膜厚 30 Å)

る。すなわち、蒸着速度が同じで同体積堆積させた場合、成長時の基板温度が下がれば島状結晶の粒径は小さくなる。従って、この結果から KBr 基板上での VOpc 薄膜の成長は Volmer-Weber の成長様式に従うことが強く示唆される。

しかしながら、数居温度以上の高温側での挙動はこれらの一般的な解釈には従わず、成長様式とは別の機構によるものと考えられる。そこで、この現象について考えられるいくつかの原因として、1) 構造相転移などによる結晶構造の変化、2) 再蒸発による粒径の減少、3) 基板温度上昇による優先成長方位の変化、の三つの仮説をたてた。

仮説 (1) の相転移説に従うとするなら、相転移は分子間のインタラクションで決定されるわけであるから、膜厚を変えた場合にも同じ温度で減少傾向に転ずるはずである。しかしながら、図 5.1. から明らかなように、膜厚 30 Å のサンプルに比べ、膜厚 60 Å では、10 度程数居温度は上昇している。さらに、どの温度域においても、RHEED パターンには目立った変化はなく、結晶構造的変化は見い出されなかった。したがって、この挙動は相転移など、VOpc 結晶独自の性質によるものでなく、仮説 (1) は棄却される。

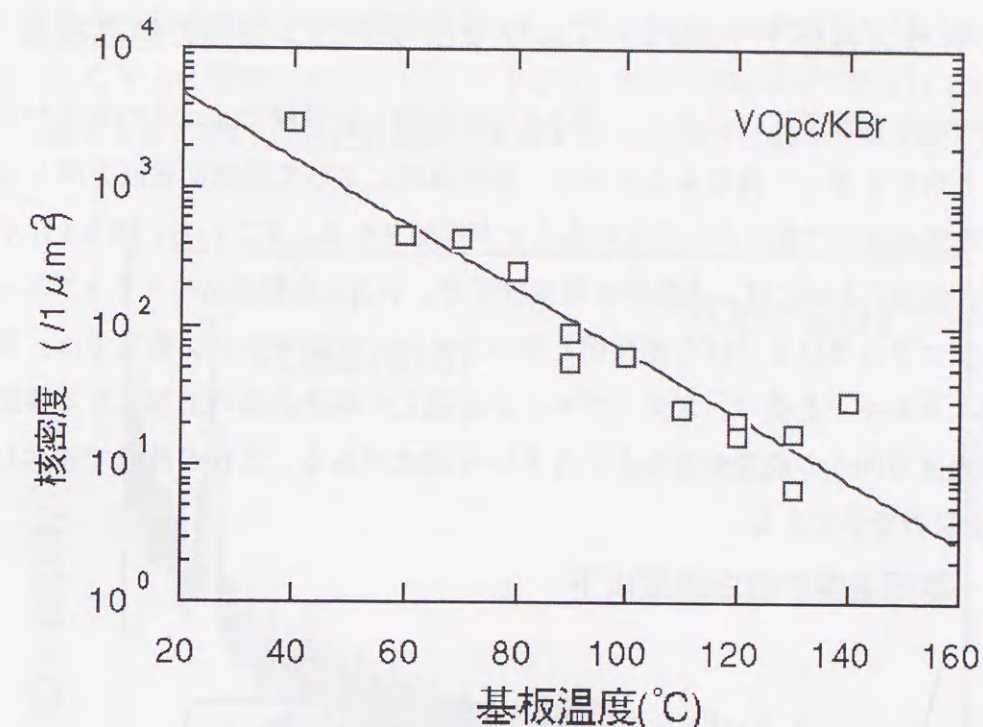


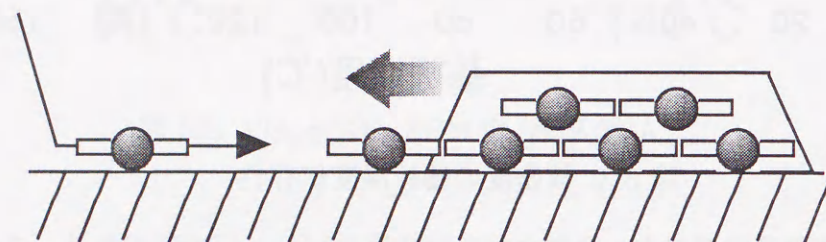
図 5.3: 核密度の基板温度依存性

次に、仮に仮説 (2) の高温側での平均粒面積の現象が再蒸発に依るものなら、成膜時と同温度でアニールした場合、平均粒径は減少するはずである。これを確認するため、140 度で成膜した膜を二つにわけ、一つを真空下 (約 10^{-8} Torr) 140 度にて 10 時間アニールし、残りを同圧室温下にて 10 時間放置し、その両方の平均粒径の比較を行った。その結果、室温サンプルの平均粒径は 398.24nm であったのがアニールサンプルは 484.12nm となり、平均粒面積は減少せず拡大した。このことは、140 °C 程度のアニールでは、平均粒径を減少させる程の再蒸発は起こらず、むしろアニールによりマイグレーションが促進され、近傍の小さな粒が合体し巨大化したためではないかと思われる。従って、平均粒面積の基板温度依存性における高温側の面積減少は再蒸発によるという仮説 (2) は棄却される。

5.3.3 ガラス基板上でのバナジルフタロシアニン薄膜の結晶成長

vopcongrass) 前節で述べた通り、図 5.2 の高温側と低温側では、その形状がピラミッドと台形と著しく異なることから、基板温度によって基板面垂直方向と水平方向の成長速度比に変化が生じていることが推測される。すなわち、図 5.4 に示すように、低温においては、大部分の飛来分子は、VOpc 台形結晶のステップエッジにトラップされ島はもっぱら基板面と平行な方向に成長するが、高温では、基板から熱エネルギーを受け、ステップエッジを越えて島状結晶の上部にまで移動し、基板垂直方向への成長が進むという図式である。これが前節で述べた(3)の仮説の骨子である。

基板温度が数居温度以下



基板温度が数居温度以上

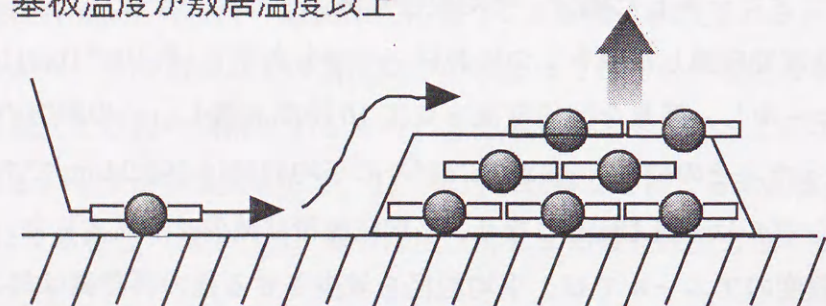


図 5.4: 仮説(3)の模式図

前節で見い出された折れ曲がり挙動がこの仮説に従うのなら、アルカリハライド上に成長させた VOpc 薄膜は、VOpc 分子面が基板面に平行に成長していることが明かにされているわけであるから、VOpc 分子面が基板に垂直に配向している場合には、折れ曲がり挙動は見い出されることが予想される。

そこで、このことを確認するため、熱酸化シリコン基板上に成膜を試み、その

平均粒径の基板温度依存性の調査を行った。図 5.5 に、熱酸化シリコン基板上に形成された VOpc 薄膜の XRD パターンを示す。XRD 測定の為、膜厚は 1000 Å とした。使用した基板は、Si(111) 基板を大気下 1000 度で 3 時間アニールしたものである。

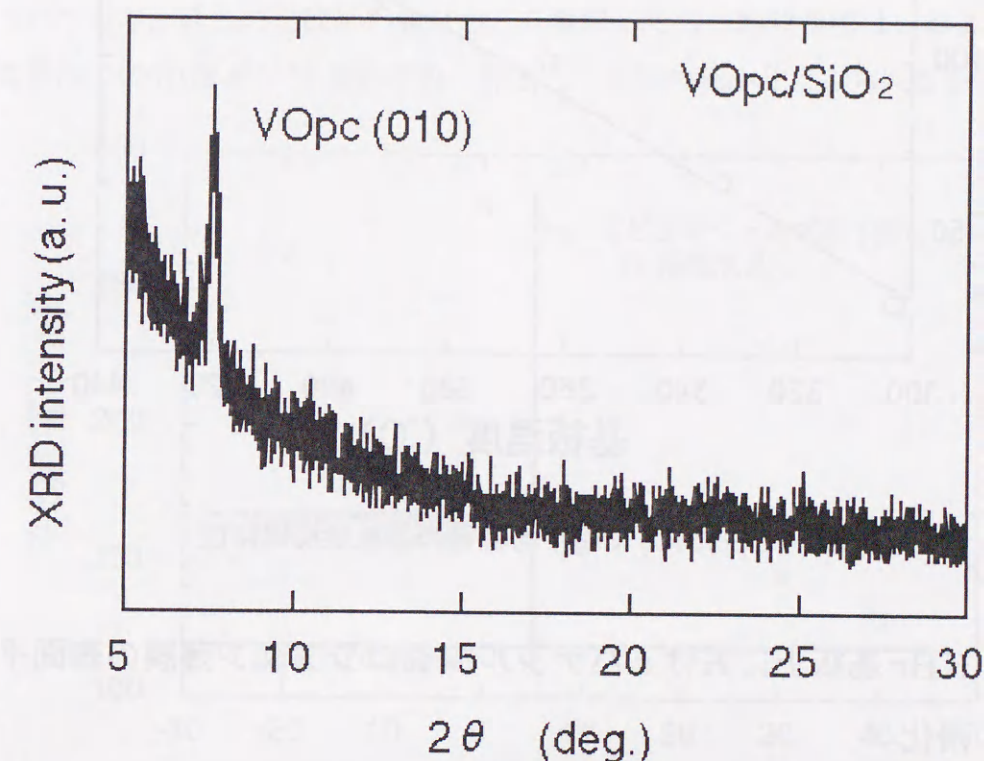


図 5.5: VOpc/SiO₂ の XRD パターン

ガラス基板上では、(010) 方位で一軸配向することが確認された。これは、KBr 基板上での (001) 配向とは異なり、分子面が基板面に垂直である。次に、図 5.6 に平均粒径の基板温度依存性を示す。セパレーション確保のため、膜厚は 5 Å とした。粒径の測定は AFM による。KBr とは異なり実験範囲内では途中から減少に転ずること無く、単調増加するのが明かとなった。以上の結果は、この折れ曲がり挙動は、仮説(3)が原因であることを示唆し、これは、KBr 基板上での VOpc 薄膜の成長は Volmer-Weber の成長様式に従うという示唆とは矛盾しない。

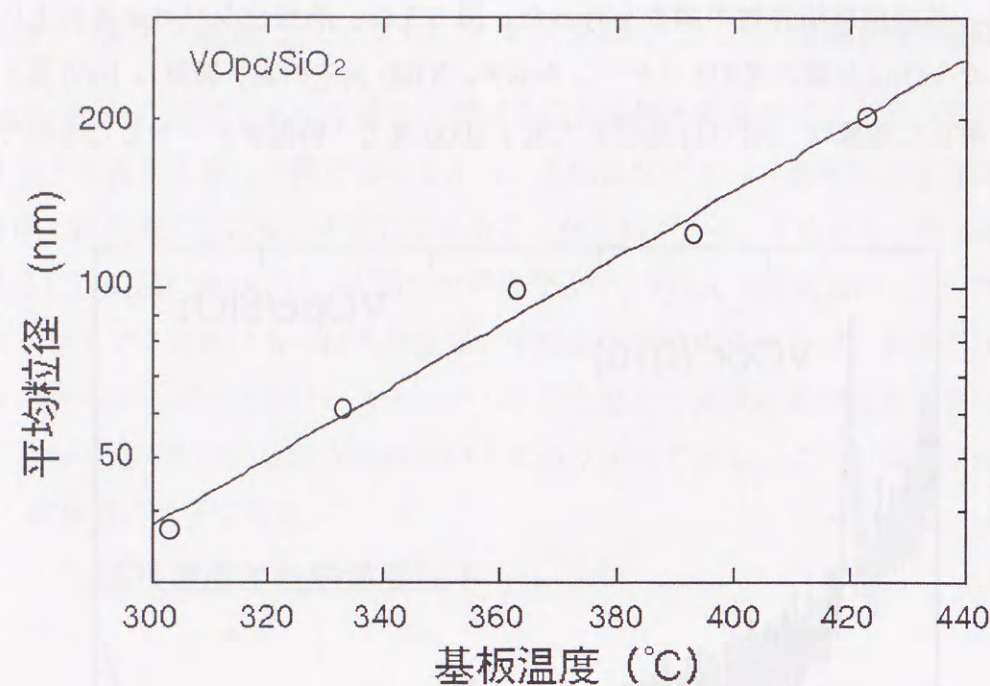


図 5.6: VOpc/SiO₂ での平均粒径の基板温度依存性

5.3.4 KBr 基板上におけるバナジルフタロシアニン薄膜の表面平滑化

第一案を実現するためには、フタロシアニン薄膜の大面积に渡る表面平滑化が必要である。平坦化させるには二通りの方法が考えられる。一つは一つ一つの粒を測定限界以下まで縮小し、結晶性を維持しつつ、平坦化をはかるもの。もう一つは、粒径を極端に大きくし、さらに、粒界を平坦化させるというものである。

KBr 基板上における VOpc 薄膜の粒径の極小化による平滑化

前節までの結果から、核密度は基板温度が低ければ低いほど向上する事が明らかとなっている。したがって、初期層をエピタキシャル成長条件の基板温度 10 度以下で成長させることにより、より一層微細な粒の育成が期待される。そのため、初期層温度を -20 度から 40 度で 1 Å, 本成膜は 110 度で 59 Å の条件で成膜をこころみた。図 5.7 に初期層成長温度をより低温側に振って成膜したときの平均粒面積の初期層成膜温度依存性を示す。当初の予想ではより小さな粒径の薄膜か、ア

モルファスな薄膜が形成されることが予想されたが、予想に反し、すべての温度でエピタキシャル成長し、かつ、0 度以下での粒サイズの拡大がみられた。このことは、初期層成膜時にはアモルファスで成長していたものが、本成膜にともなう基板温度上昇により固相エピタキシャル成長したものと思われる。データがばらついており、詳しい比較は不能だが、0 度以下での平均粒面積はおおよそ一段階成長法での 70 度から 80 度のそれに相当し、粒径の極小化はみられなかった。

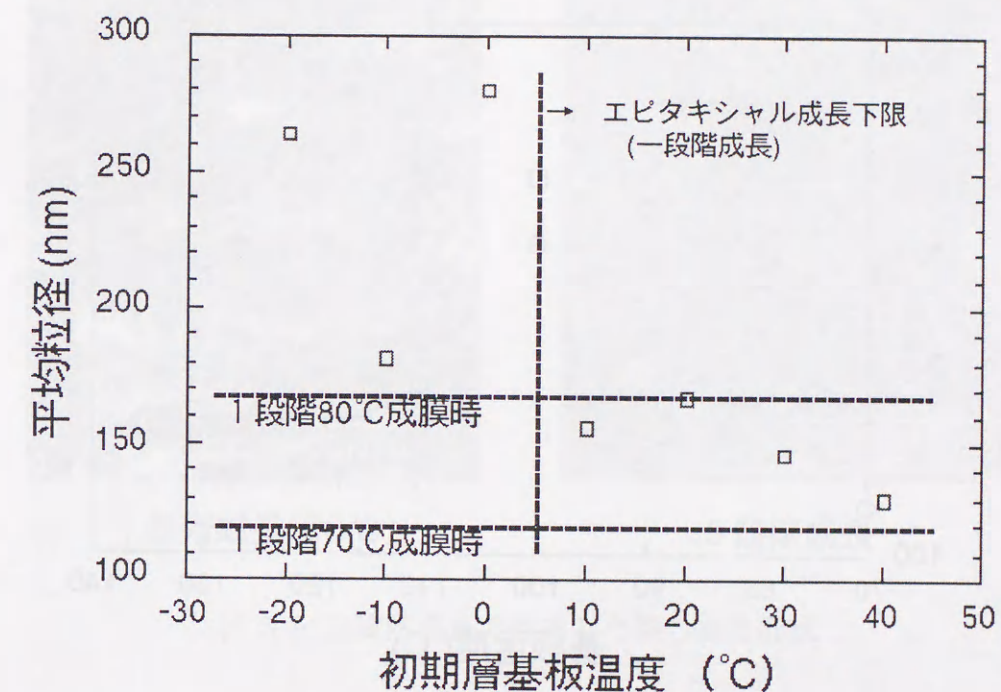


図 5.7: 二段階成長法での平均粒径の初期層成長温度依存性

KBr 基板上における VOpc 薄膜の粒径の拡大による平滑化

次に、初期層成長時の基板温度をより高温にしてやることで低密度の核を形成し、その後数層温度以下の温度に保ち、ピラミッド形の成長を抑止しながら成膜することで、平均粒面積の拡大が図れるのではないかと考えた。図 5.8 に初期層 140 度からの 2 段階成長法による平均粒面積の基板温度依存性を示す。比較の為、一段階成長法にて 60 Å 成長させたものについてもあわせて示す。初期層膜厚は 2 Å, 本成膜膜厚は 58 Å である。丸は一段階成長法によるもの、四角は 2 段階成長

法に依るものである。初期層を低温で成長させた場合と同様、2段階成長法を用いることで粒径サイズを大きくすることが可能であることが判る。一段階成長法と比較し、低温側でのグラフの傾きが少々ちがう。このことは、一段階成長法と2段階成長法では、粒形成に必要な活性化エネルギーに差があることを示している。しかしながら、一段階成長法の場合と同様、最大粒径は110℃の時であり、また、110度以上では一段階成長法と比較して有為な差はみられなかった。

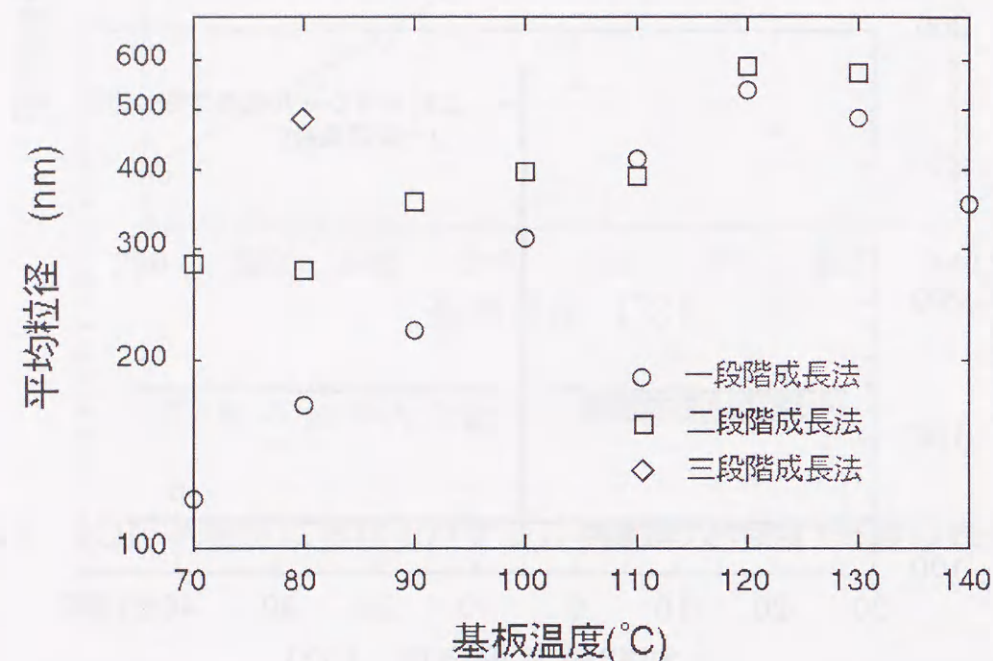


図 5.8: 二段階成長法での平均粒径の本成長時基板温度依存性

ところで、粒の面積を増大させても、粒界に存在するV型の溝を消さない限り、平滑な膜表面を得ることは出来ない。そこで、2段階成長を用いて比較的平坦な粒が得られる本成膜基板温度80度にて成膜を行い、基板が多い尽くされたと思われる膜厚まで成膜を行う。その状態では粒界以外は均質な表面を有していると考えられるので、再び温度を上げてマイグレーション長をかせいでやれば、飛来したフタロシアニン分子は溝の部分に優先的にトラップされ、粒界溝が埋って粒面積が拡大するのではないかと考えた。その結果を図5.8中の◇で示す。成膜条件は、初期層を140度で2 Å、本成膜を80度で48 Å、溝埋め成膜に140度10 Åである。これにより、粒面積は1段階で成膜した場合の約2.8倍、2段階成長法の約1.7倍

と拡大した。図5.9に、三段階成長で作成した膜の表面モフォロジーを示す。同膜厚で成長させた1段階成長膜と比較し、より大面積で平坦な膜が形成されている事が判る。これは、ほぼ同じ粒径の1段階110度成長膜と比較しても、より平坦で被覆率に優れている。

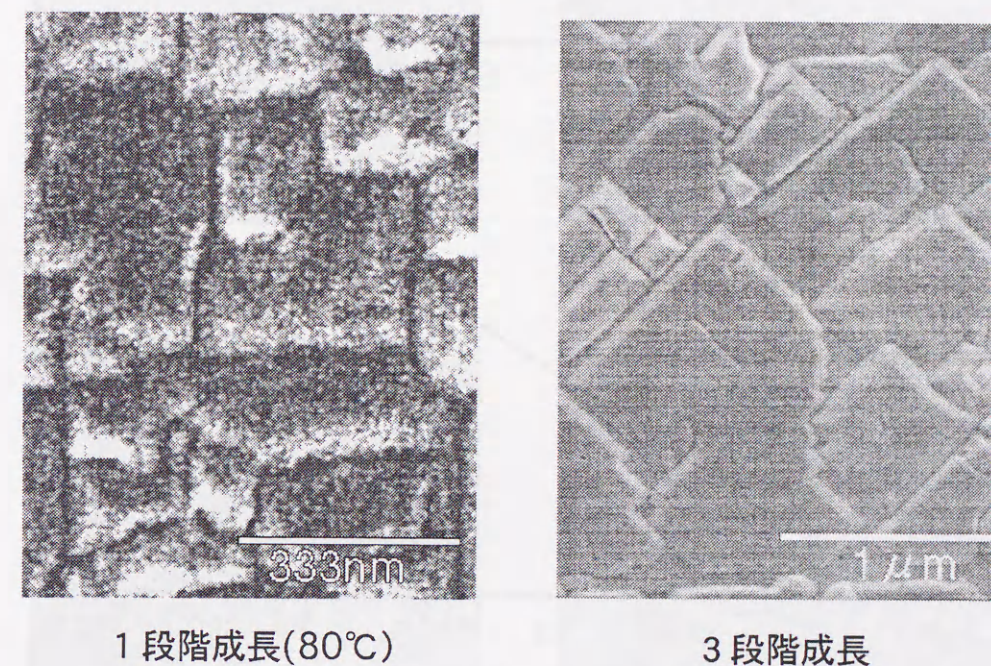


図 5.9: 三段階成長で作成した膜の表面形状

5.3.5 ガラス基板上でのバナジルフタロシアニン薄膜粒のセパレート化

節??で明らかにしたように、ガラス基板上でのバナジルフタロシアニン薄膜の粒サイズは基板温度で決定される。この結果は第二案を実現するうえで重要な知見であるが、第二案を実現するためには、サイズコントロール可能なだけでなく、各々の粒が独立して存在している必要がある。そのため本節では、完全分離した粒を得ることを目的として、バナジルフタロシアニン薄膜の膜厚に着目し、膜厚と平均粒径、平均粒高さ、表面モフォロジーとの関連を調査した。まず初めに、本実験で使用した水晶式膜厚計は、基板上の膜厚を直接測定している訳ではない。そ

のため、より精密な膜厚算出の為、接触式膜厚計、及びSEM観察によって更正を行った。図 5.10 に接触式膜厚計による膜厚と水晶発振式膜厚計による膜厚の関係について示す。図から判るように、膜厚は基板温度によって影響されず、その更正値は5.2である事がわかった。接触式膜厚計の触針によって膜表面が削られる事に

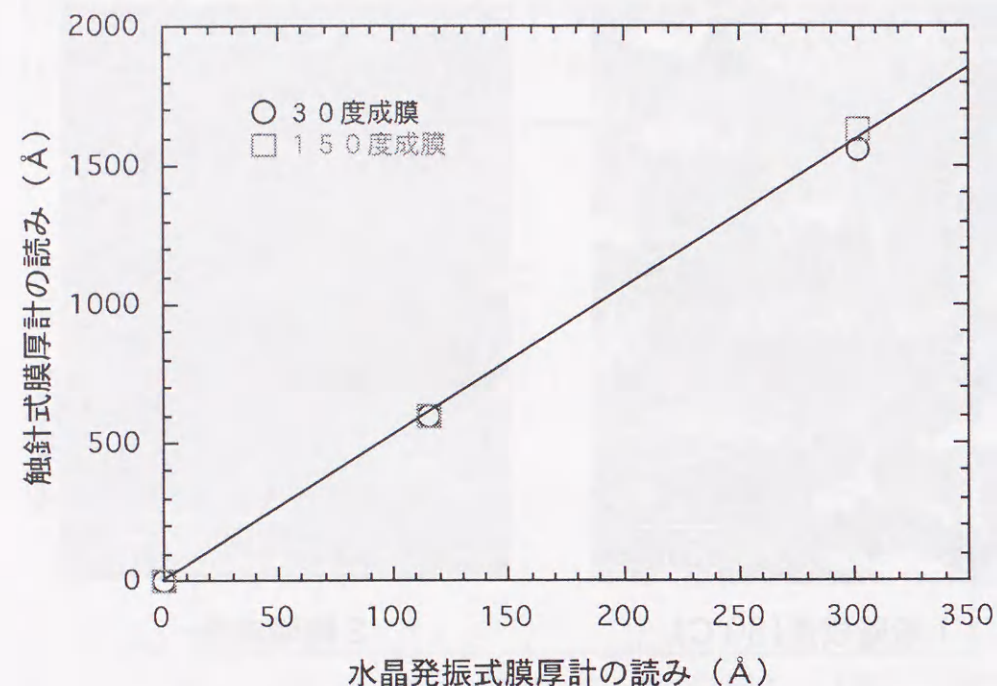


図 5.10: 接触式膜厚計による膜厚と水晶発振式膜厚計による膜厚の関係

より、接触式膜厚計の読みが実際よりより薄く計測されている事が懸念されたため、測定箇所と、膜断面のSEM観察を行ったところ、接触式膜厚計による膜面の破壊は見い出されず、膜断面観察による膜厚は接触式膜厚計による膜厚とよく一致した。

図 5.11 に、基板温度数種の膜厚での AFM で観察された表面モフォロジーを示す。図中に示した膜厚は、更正値 5.2 で補正したものである。更正後 26 Å (膜厚計読み 5 Å) では、基板表面と思われる平坦な面が粒の間に見い出されるが、膜厚の増加に伴って減少し、130 Å (膜厚計読み 25 Å) では見い出されなくなる。

また、図に図 5.11 から計測した平均粒径と平均粒高さの膜厚との関係を示す。平均粒径は、膜厚によらず、若干の増加傾向は示すものの、ほぼ 100nm 前後の値を示す。しかしながら、平均粒高は膜厚 13nm あたりまでは膜厚によらずおおよ

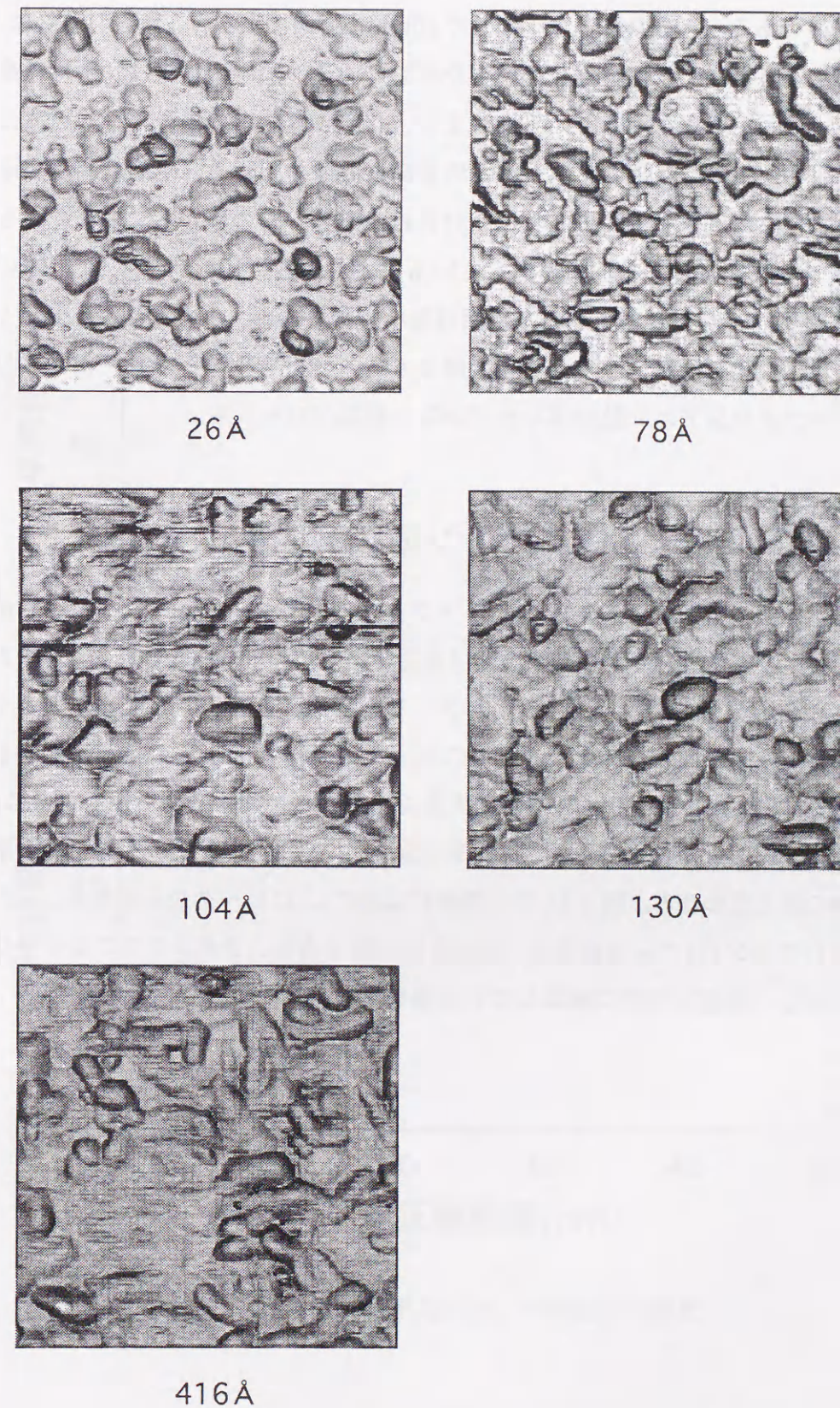


図 5.11: 膜厚による表面モフォロジーの変化

そ5nm 前後であるが、それ以上は一転して16nm まで増加する。これらの結果は、各粒は膜厚の増加によって合体しない事を示している。図中の点線は、平均粒高と膜厚が一致した場合を示している。つまり、点線より右下の場合、平均粒高は膜厚を下回り、また、点線より左上は平均粒高は膜厚を上回る。平均粒高が膜厚を上回る場合には基板面が露出していなければならない、この事から、少なくとも膜厚 26 Å サンプルでは基板面が露出しているはずである。したがって、図 5.11 の膜厚 26 Å サンプル像で観察される平坦面は基板表面であり、このことから少なくとも水晶発振式膜厚計読み 5 Å (更正膜厚 26 Å) では完全にセパレーションしたバナジルフタロシアニン粒が得られていると結論付けられる。

5.4 コバルトフタロシアニン薄膜の成長

次章で述べる光分解実験の為、コバルトフタロシアニン (Copc) 薄膜の石英ガラス基板上への成長を試みた。基板温度は室温である。図 5.13 に、600 nm 堆積させた膜の SEM 像を、図 5.14 に XRD パターンを示す。図 5.13 から明らかなように、基板垂直方向に揃った、比較的粒径の揃った直径約 100nm 弱の結晶が観察される。VOpc と比較し、粒サイズは若干大きくなるが、断面から明らかなように、粒界がほぼ基板面近傍にまで及ぶことは興味深い。これは図 5.12 の平均粒高の挙動と同様の物と思われる。図 5.14 では照射前は約 7.1° にピークがみられる。これはフタロシアニン Co の α 型結晶の (200) 由来の物であり、フタロシアニン分子は基板面に対し、垂直な方向に配向している事を示す。

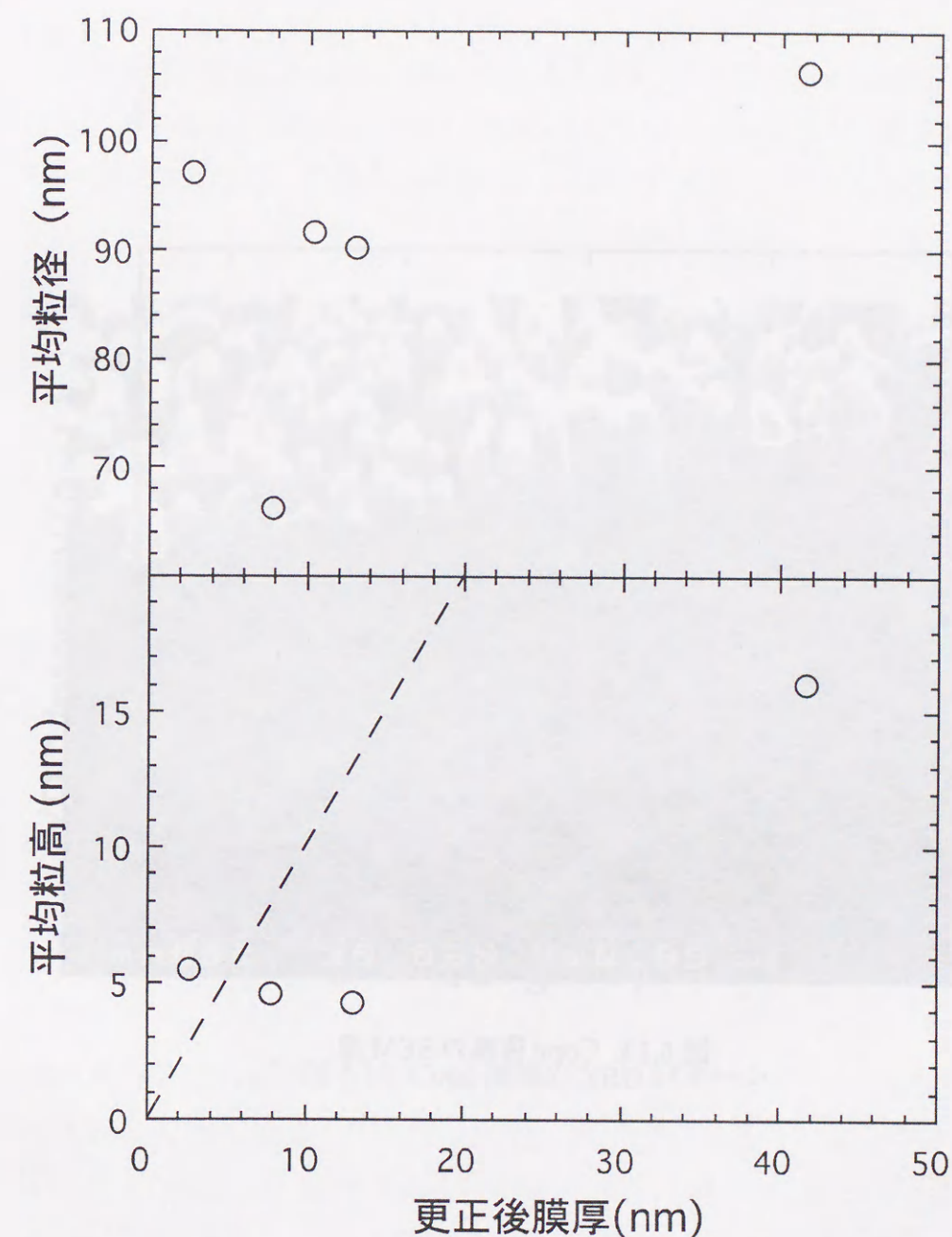


図 5.12: 膜厚による平均粒径、平均粒高の変化

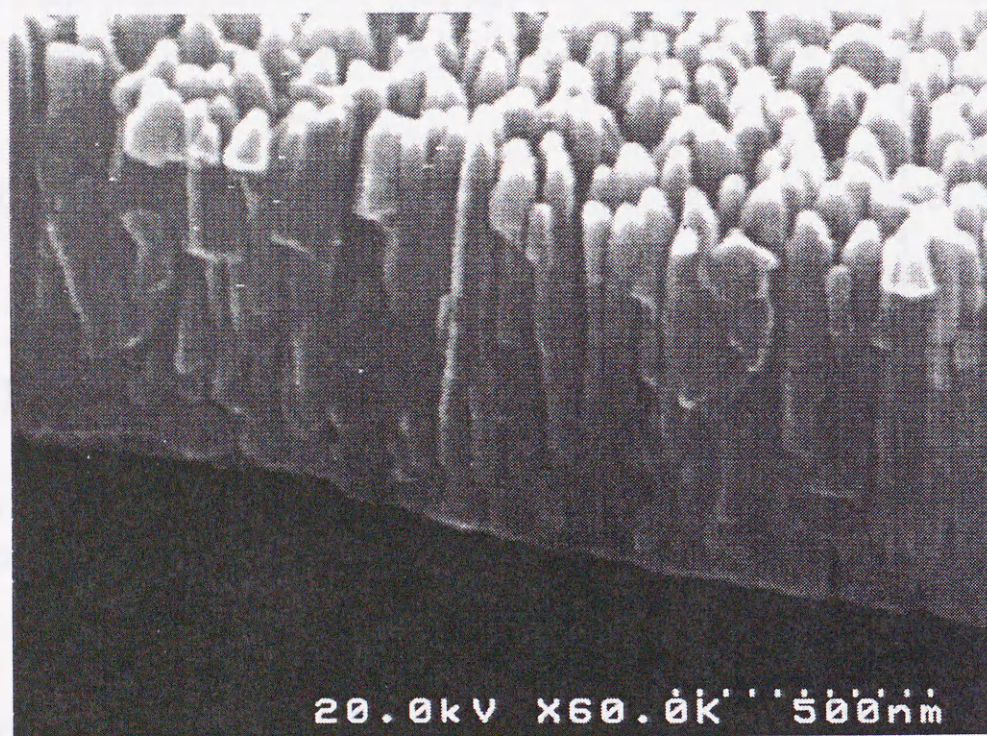


図 5.13: Cope 薄膜の SEM 像

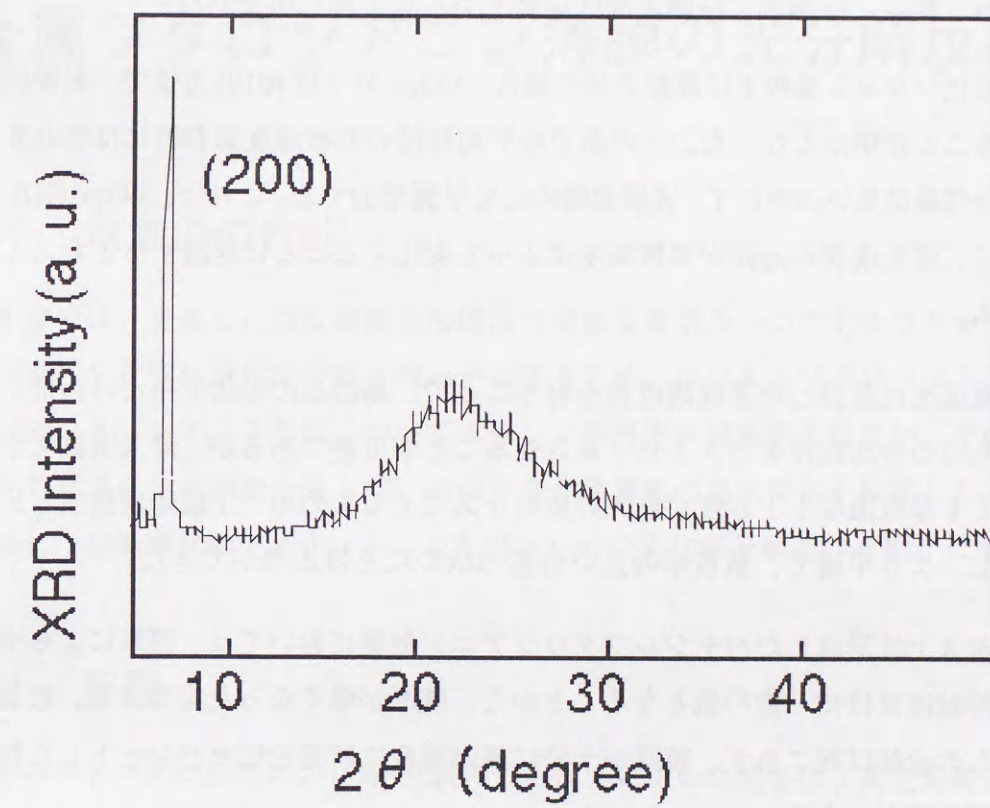


図 5.14: Cope 薄膜の XRD パターン

5.5 本章のまとめ

本章で行った実験から、以下の事が明かとなった。

1. アルカリハライド基板上に成長した VOpc 薄膜では、核密度の成膜時基板温度依存性から Volmer-Weber の成長様式に従うことが明かとなった。しかしながら、平均粒径の温度依存性は、110 度付近を境に、低温側での増加傾向から一転し、高温側では減少傾向に転ずることが見い出された。
2. 熱酸化シリコン基板上に成長させた場合、VOpc 分子は (010) 方位で一軸配向することが明かとなった。この系での平均粒径の基板温度依存性には折れ曲がり現象は見い出されず、実験範囲内にて単調増加する。これは、VOpc/KBr では、優先成長の方向が基板温度によって変化することに起因すると考えられる。
3. 基板温度に着目した多段階成長を行うことで、島結晶の形状を平たい台形に保ちつつ平均粒径をコントロールさせることが可能であるが、最大限拡大させても基板温度 110 度が最大の粒径をあたえるものの、1 段階成長法と比較し、より平滑で、被覆率の良い台形形状の粒を得る事ができた。
4. ガラス上に形成したバナジルフタロシアニン薄膜においては、膜厚によらず平均粒径はほぼ一定の値となることから、膜厚が厚くなった場合でも、粒どうしの合体は起こらず、膜厚が十分に薄い場合には完全にセパレートした粒を得る事ができる。
5. Copc 薄膜を石英ガラス上に形成した場合、膜厚が厚いにも関わらず、特徴的な直径 100nm 前後のコラム構造が見い出された。XRD の結果から、フタロシアニン分子は基板面に対し、直立した状態で配向している。

以上の結果は、平均粒径を実験範囲の間の任意サイズで形成できることを明らかにした点で意義深く、第 2 案実現への重要な布石であると考えられる。また、多段階成長による結果は、既存デバイスと同寸法の領域において、第一案の実現を期待させるものである。

第 6 章

金属フタロシアニン薄膜の光分解反応

6.1 本章での目的

本章では、提案した超微細構造形成法の重要な要素の一つであるフタロシアニン薄膜の光化学分解反応特性を明らかにするため、コバルトフタロシアニンとバナジルフタロシアニン薄膜についてエキシマ紫外光照射実験を行ない、その組成変化や構造変化の調査を通して、初期有機金属薄膜の島状構造を反映した、完全分離した金属酸化物ナノクリスタルを得るための光化学分解条件を明らかにする。

6.2 実験

コバルトフタロシアニン (Copc) 膜の分解反応に用いた試料は、真空蒸着により作成したものである。膜厚は数百 Å としたが、SEM、XRD により構造変化を調べるため最高膜厚 800nm のものまで作成した。光照射後の膜特性は、光吸収特性及び構造変化を XRD、SEM、組成変化を XPS、RBS により評価した。バナジルフタロシアニン (VOpc) 膜は前章で作成されたものを用いた。結晶性は RHEED、組成分析は XPS、表面モフォロジー観察は AFM による。膜厚は蒸着装置付設の水晶発振式膜厚計を用いた。以降では、特に断らない限り、バナジルフタロシアニン薄膜の膜厚は、水晶発振式膜厚計での読みを示す。

6.3 コバルトフタロシアニン薄膜の光分解反応

フタロシアニンの分解過程の調査を行うに当たり、赤外吸収スペクトルが測定されている [26] コバルトフタロシアニン (Cope) を選択した。

6.3.1 表面モフォロジーと結晶構造変化

図 6.1 に、600 nm 堆積させた膜の分解前と 3 時間照射して分解した後の SEM 像 (a) と XRD パターン (b) を示す。照射前は、基板垂直方向に揃った直径約 100nm 程度の結晶が観察される。照射後は、薄膜表面の様相は著しく変化し、スポンジ状の様相を呈する。膜厚は 3/5 程度に、全体的な密度も著しく減少するが、結晶同士の癒着、凝集と見られる変形により、結晶粒の直径は 1.2~1.5 倍に増加している。また、その形状は基部に複数の足を持つ物が数多く観察される。このことは、分解生成物が拡散せず、微小なクラスターを形成可能であることを期待させる。また、照射前は約 7.1° にフタロシアニン Co の α 型結晶の (200) が見られるが、照射後はこのピーク消失し、アモルファスに変化する。

6.3.2 照射後基板残存物のラザフォード後方散乱測定

照射した薄膜の RBS 測定結果を図 6.2 に示す。酸素の量を同定するため、基板にはカーボン基板を用い、検出された元素は O、Cl、極微量の Si、Co の 4 種であった。反射強度から各元素の存在比を見積もると (Co を 1 とする)、

$$\text{Co:O:Cl} = 1.00:1.85:0.10$$

と見積もられた。N はまったく検出されず、このことからほぼ完全にフタロシアニン構造は分解され、酸化物になっている事が示唆される。Cl は洗浄時に使用した塩酸に起因する物と思われる。

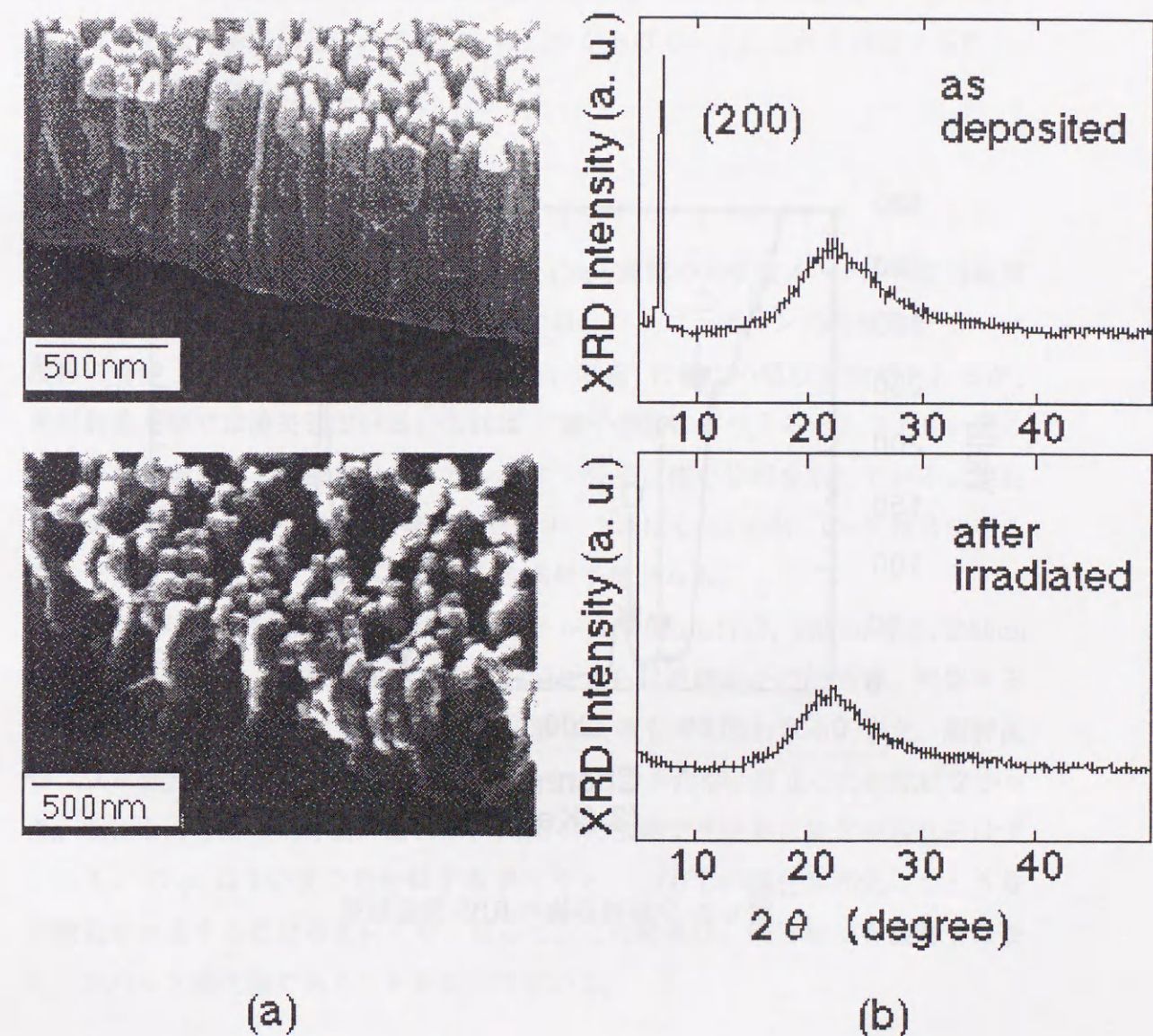


図 6.1: 照射前後の XRD パターンと SEM 像

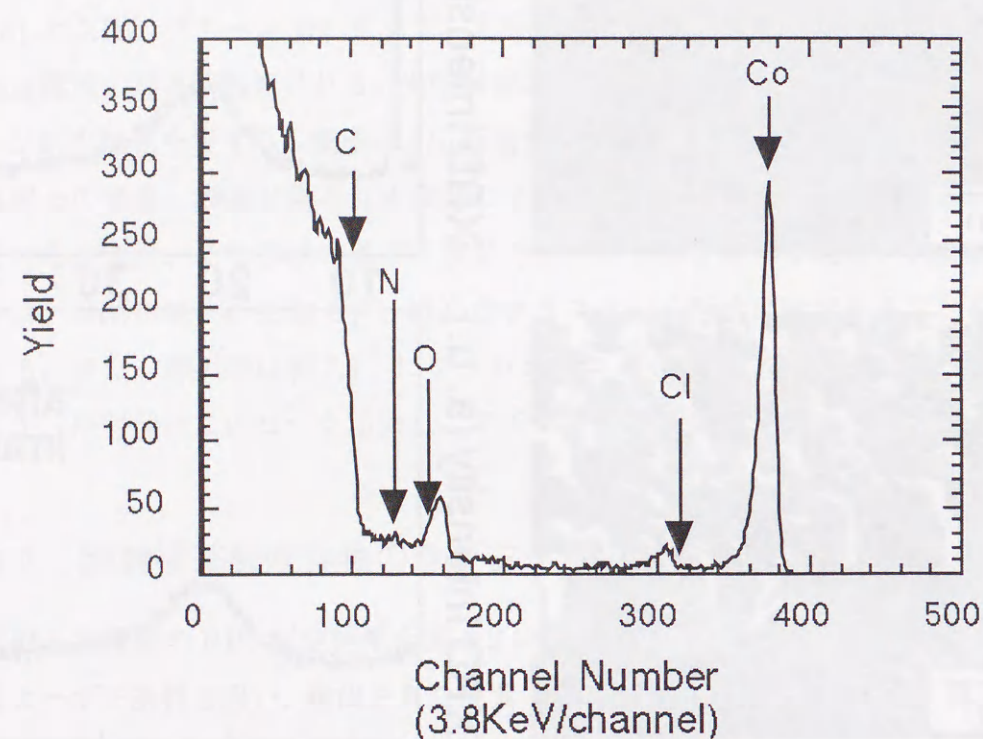


図 6.2: 分解残存物の RBS 測定結果

6.3.3 光化学分解による光吸収特性変化

前節での表面モフォロジーと結晶構造変化の観察から、光照射によって、その形状と結晶構造に大きな変化が見い出された。考えられる理由としては、フタロシアニン分子自体が分解したことによる結晶構造／表面形状の変化と、分子の分解にはよらない結晶構造のみの変化、の二つがあげられる。これを確認するため、以下で述べる実験を行った。

紫外/可視光吸収スペクトル

図 6.3 に、石英ガラス基板上に作成した Cope 薄膜の光吸収スペクトル紫外線照射にともなう変化を示す。紫外光照射前には、フタロシアニンの特徴的な $\pi-\pi^*$ 遷移に特定される 600nm から 700nm (2 eV 附近) に幅広い吸収が観測されるが、光照射後の膜では消失している。これは、電子遷移に寄与するポルフィリン環の結合が光照射により切断されフタロシアニン分子自体の分解を示している。波長 172nm のエキシマ紫外光は 7.2135eV であり、これは C=C 結合、C=N 結合を切るのに十分なエネルギーであることから当然予想される。

以上で得られた光照射後の光吸収スペクトルは、700nm 付近、440nm 付近、220nm 付近にブロードなピークが観測できるが、これらは有機分子の切断後、残留すると予想される Co または Co 酸化物の光吸収によるものと思われる。また、照射後サンプルを大気下にて 1000 °C 1 時間アニールしてみたが、目立った変化はなかった。仮になんらかの残存物があれば、1000 °C の加熱で光吸収に変化が現れるはずである。Cope は 750 度で熱分解する [27] うえ、1000 °C の酸化雰囲気にあたえる有機物が生成するとは考えにくい。従って、この結果は、残留物は有機物ではなく、コバルト酸化物であることを裏付けている。

赤外吸収スペクトル

図 6.4 に FT-IR スペクトルの分解時間依存性を示す。各ピークのアサインは Enokida [26] らによる。C-C bending (572 nm), C-H bending in plane (756 nm) and C-N stretching (1092 nm) の各ピークは、照射時間が増加するに従って減少している。分解されていない部分を含めた膜全体を測定しているので幾分見い出

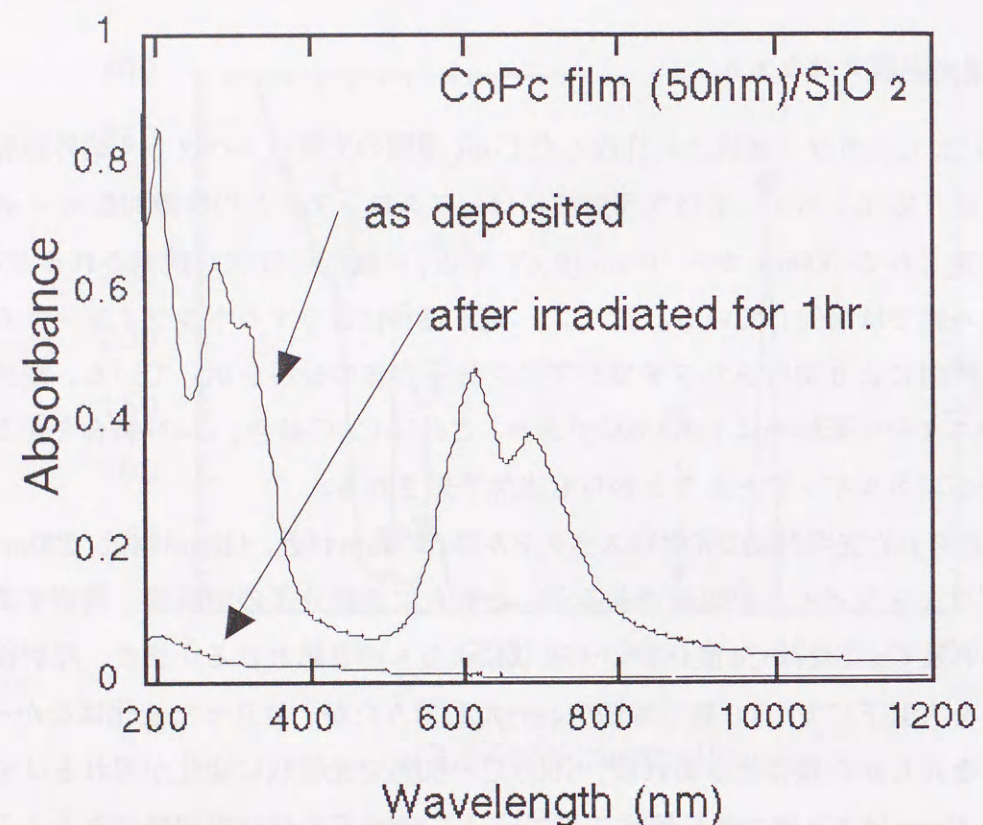


図 6.3: 紫外線照射前後の紫外／可視光吸収スペクトル

しにくい、C-N stretching (1092 nm) のピークの減少率は、他のピークに比べ幾らか大きい。

6.3.4 XPS 測定による光化学分解前後の評価

CoPc 分子の光化学分解過程は、照射時間に依存する各成分の結合状態の変化を調査することで検討をおこなった。図 6.5 にて、C1s スペクトルは堆積直後の膜に対しては 285 eV と 286.4 eV が観測され、各々 (I) ベンゼン環中の芳香族炭素が窒素と結合していない場合と、(II) フタロシアニン中の窒素と炭素が単結合している場合のスペクトルに特定される [28]。成分 (II) 対成分 (I) の比率は光照射の初期過程において急速に減少する。その一方、10 分以上では増加している。ここで注目すべきは C1s ピーク強度の絶対値が照射時間に対して急速に減少したことである。このことは、光照射の初期過程において C-N 結合は C-C 結合より高い確立で切断される事を示している。照射時間に関して、288 eV 付近で増加している成分 (III) と 282 eV 付近に現れている成分 (IV) は、各々、カルボニル基の炭素と、周囲の酸素と水素が再結合することによって作られた炭化水素として特定できるものと思われる。一方、Co 2p スペクトルは、照射時間の増加に伴って、787 eV 付近に Co-O 結合の存在を示す幅広いピークがあらわれ増加していく。

表 6.1 に光照射時間に対する膜の組成変化をしめす。堆積直後の膜における Co に対する炭素と窒素の原子組成比は各々 35 と 10 であった。これらは、CoPc 分子の組成 (C/Co=32 and N/Co=8) に近い。照射時間の増加に伴って、膜中の炭素と窒素の量は急速に減少され、雰囲気ガス由来の酸素が増加する。上記の結果は、基板上にコバルト酸化物だけが残し、フタロシアニン分子の他の有機成分は紫外光照射によって解離したことを示している。

以上の結果から、光化学分解過程は以下に示すメカニズムに従うと推定される。則ち、分解過程では、フタロシアニン分子の骨格を作っている C-N 結合は、光照射の初期過程では C=C 結合に較べて高確率で切断される。さらに分解された炭素は雰囲気中の酸素により酸化や水和物化され、結果として、基板表面から取り去られる。つまり、紫外線照射による分解は、熱的過程を経ずに基板上に金属原子を残したまま進行すると考えられる。この結果は、第 2 案を実現する上で重要

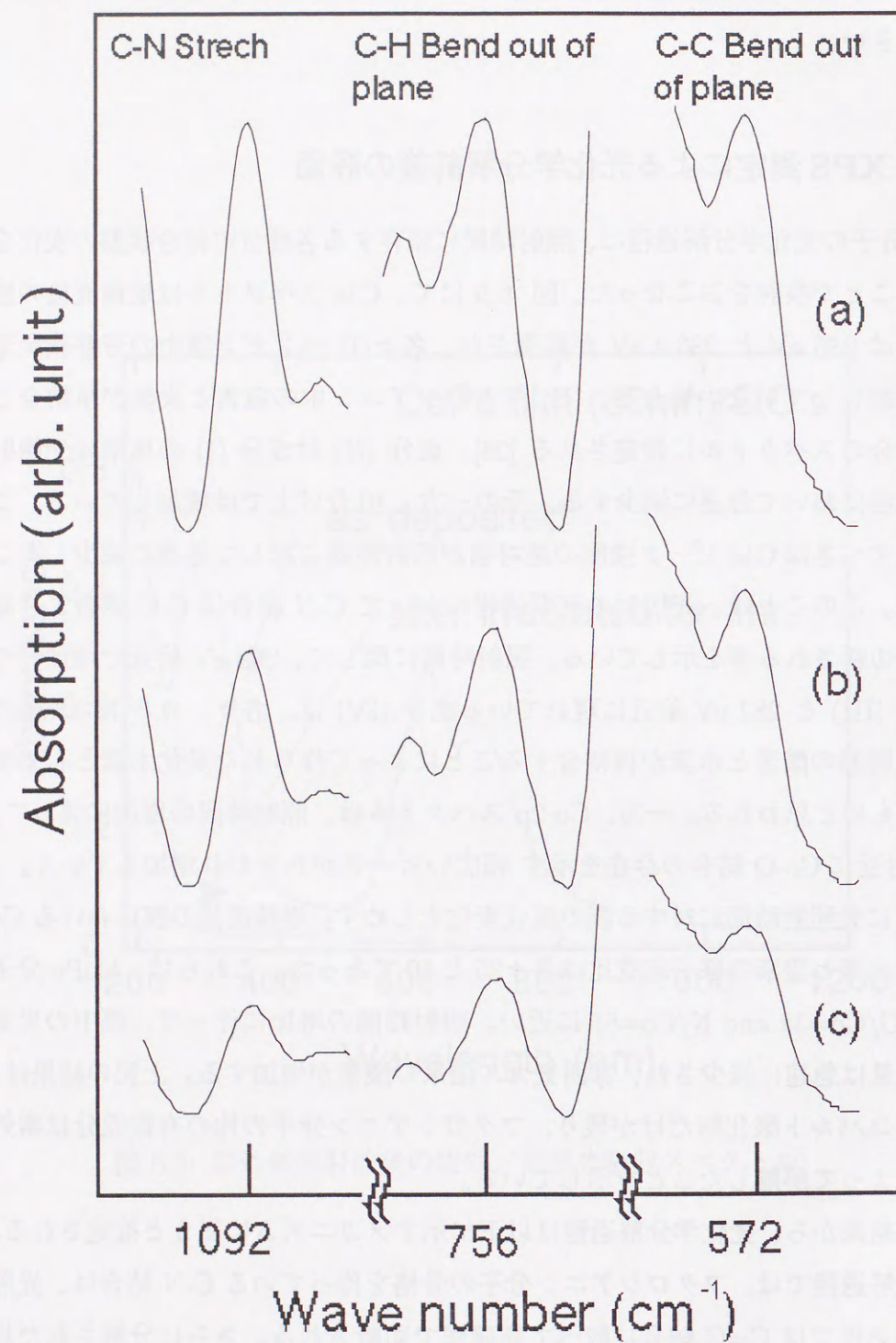


図 6.4: 赤外吸収スペクトルの分解時間依存性。(a) 成膜直後、(b) 3 分照射、(c) 10 分照射

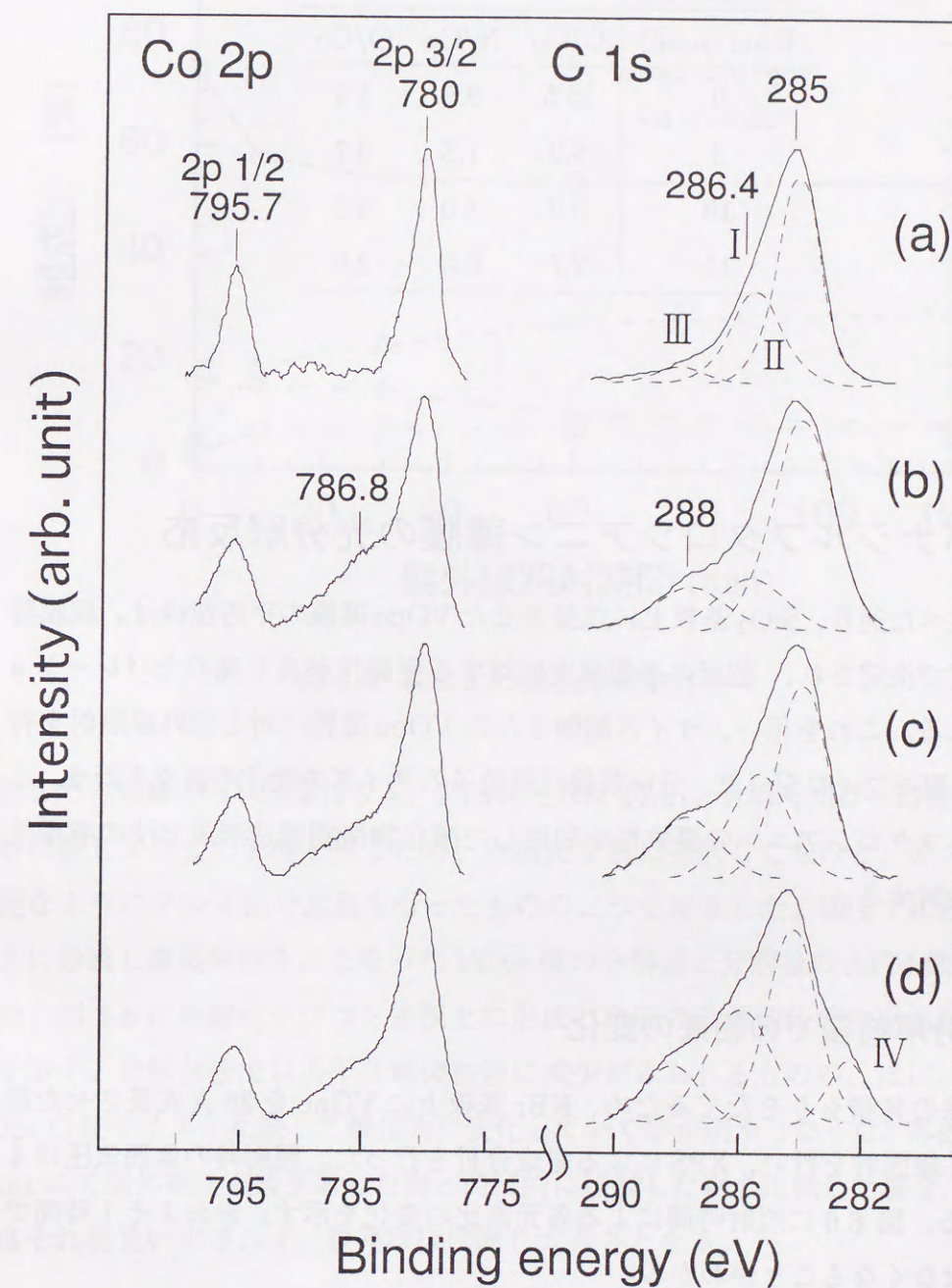


図 6.5: XPS スペクトルの照射時間による変化。(a) 未照射、(b) 3 分照射、(c) 10 分照射、(d) 15 分照射

表 6.1: 各々結合比の照射時間依存性

Time (min.)	C/Co	N/Co	O/Co
0	35.5	9.5	1.3
3	8.2	1.8	3.7
10	3.9	1.0	3.2
15	2.7	0.8	2.9

である。

6.4 バナジルフタロシアニン薄膜の光分解反応

前章で述べた通り、 SiO_2 基板上に成長させた VOpc 薄膜の平均粒径は、成膜時の基板温度で決定され、粒径の基板温度に対する直線性が良く島のセパレーションにも優れる。これを用い、サイズ制御された VOpc 薄膜に対し紫外線照射を行い、その表面モフォロジーと、分解前後の微粒子のサイズの変化の調査を行う。これにより、フタロシアニンの凝集性を利用した酸化物微細構造形成方法の有用性について検討する。

6.4.1 分解前後での組成の変化

分解時間の見積もりをたてるため、KBr 基板上に VOpc を 30 Å 成長させた膜に対し紫外線照射を行い、XPS による組成分析を行った。照射時の雰囲気圧は 4 Torr である。図 6.6 に照射時間による各元素比の変化を示す。おおよそ 1 時間で組成変化はなくなることがわかる。

6.4.2 分解前後での表面モフォロジーと平均粒径の変化

30 度～150 度の範囲で、表面平滑性に優れる熱酸化シリコン基板上へ成膜を行った膜に対し照射を行い、その前後での平均粒径の変化について調査をおこなった。

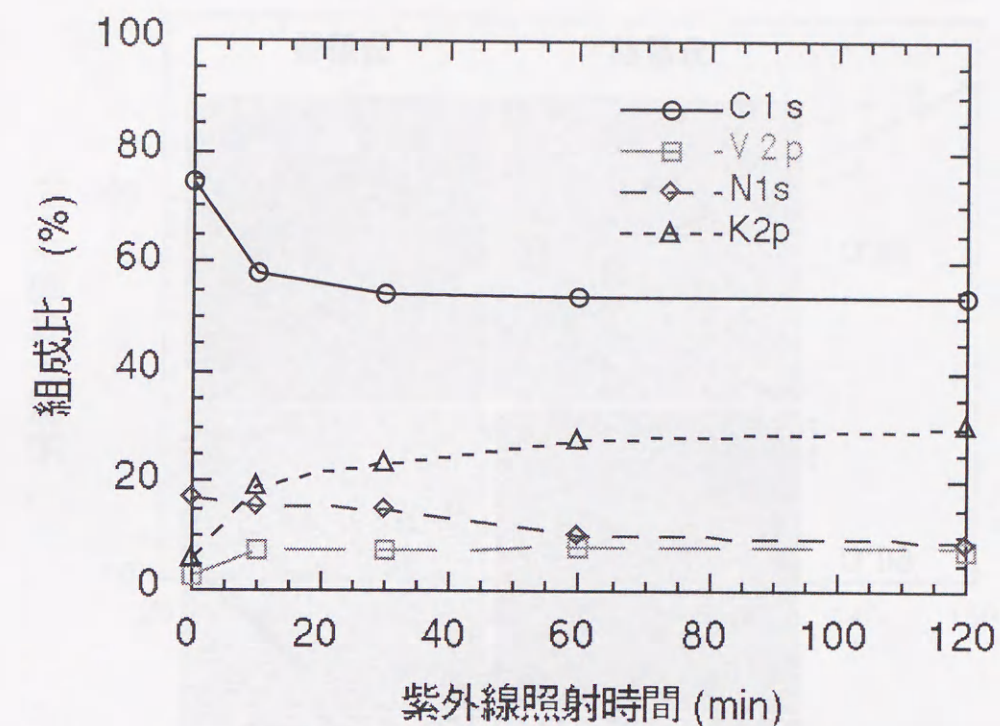


図 6.6: 組成比の照射時間依存性

前節までの実験から、膜厚は 5 Å、雰囲気圧力は 4 Torr、分解時間は一時間とした。分解に際しての光の影響を見るため、直接光を膜に照射したものと、ガス交換が可能ないようにアルミ箔で遮蔽を行ったものの二つを用意した。図 6.7 に石英ガラス上に形成し直接照射をおこなった VOpc 膜の分解前と分解後の AFM 像を示す。また、図 6.8 に熱酸化シリコン基板上に形成した膜の分解前後での平均粒径の変化を示す。分解前後では若干分解後粒径に減少がみられるものの、ほぼ、もとの VOpc の粒サイズを反映して酸化物に変化していく事が明かとなった。雰囲気圧力 4 Torr にて紫外線を直接照射した物と間接的に照射した物を比較した場合、光の影響はそれ程見出しされず、粒径はほぼ同じ大きさとなる。

熱酸化シリコン基板上に高温側で成膜したものの AFM 観察から、照射後には図 6.9 に見受けられるような特徴的な平たい直角三角形の構造物があらわれることを見出した。この構造は石英ガラス上でも一部現れているが、熱酸化シリコン基板ほど明確ではない。基板残存物は RHEED 観察からはアモルファスである

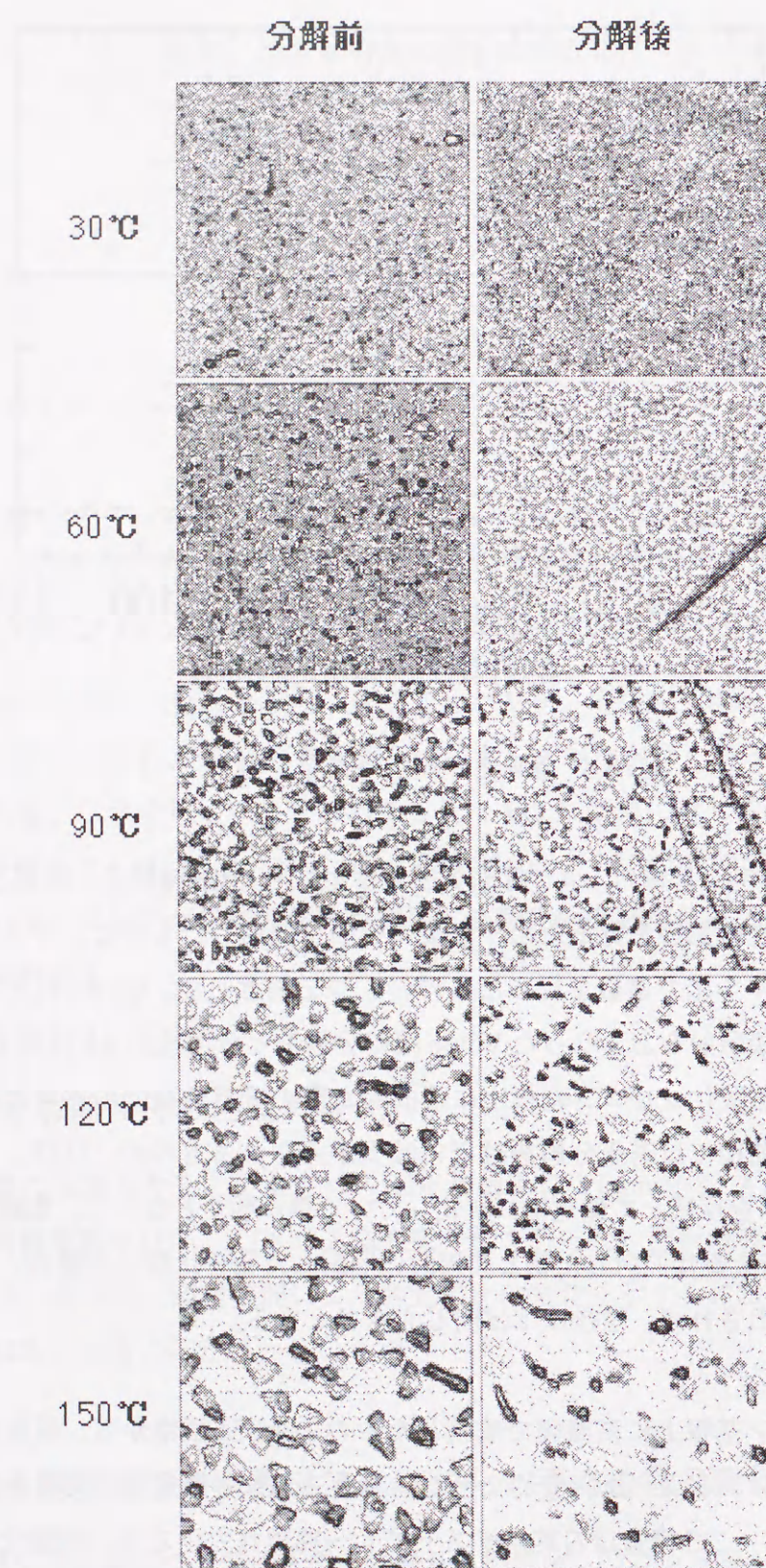


図 6.7: 分解前後の表面モフォロジー

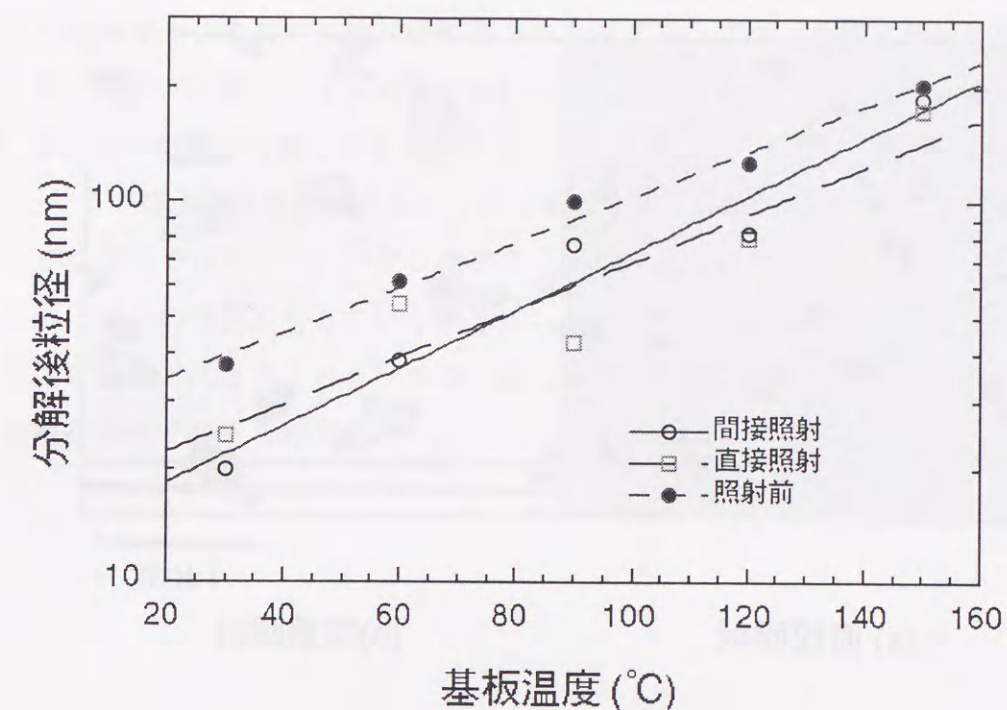
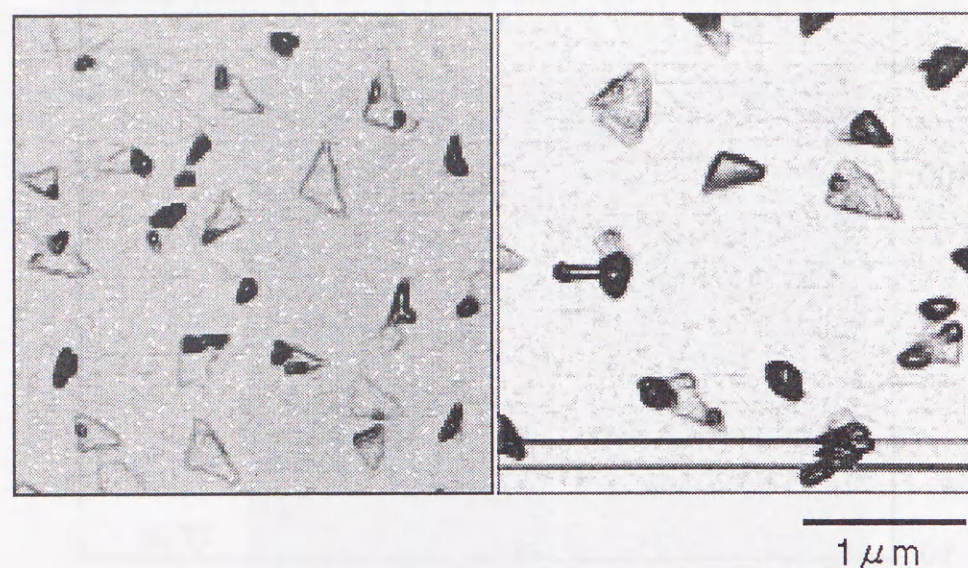


図 6.8: 分解前後での平均粒径の変化

ので、この構造が結晶由来の物であるとは考えにくい。分解前の VOpc の結晶が同様の形状をしているため、おそらく、もとの VOpc 島状結晶の形状を反映した物であると考えられる。また、分解後粒径ではさほど変化のみられなかった直接照射と間接照射を比較すると、直接光を当てた方が平たい直角三角形の割合が増え、その形状もより揃った形状となる。おそらく、遮蔽をして照射を行ったほうが、熱的過程をとまなう分解の割合が多くなり、それによってマイグレーションが進行するためではないだろうか。

6.5 本章のまとめ

本章では、金属フタロシアニン薄膜へ紫外線照射をした場合の、照射前後の緒物性の変化について、結晶性、表面モフォロジー、紫外／可視光吸収測定、赤外吸収測定等を通じて、その挙動を明かにするべく実験を行った。その結果、以下に示す事柄が明かとなった。



(a) 直接照射

(b) 間接照射

図 6.9: 直接照射と間接照射それぞれの AFM イメージ (150 °C 成膜サンプル)

1. 石英がラス基板上に成長した Cope 薄膜へ紫外線を照射し、紫外線照射前後の膜の構造と組成の変化を調べ、その光化学分解過程を明らかにした。膜中の CoPc 分子は、光照射によって完全に分解され、アモルファスなコバルト酸化物だけが基板表面に残存することが明かとなった。その表面モフォロジーは、極めて特徴的なスポンジ状の構造を呈していた。また、FT-IR、および、XPS の測定から、分解にあたってはフタロシアニン大環状芳香環中の C-N 結合が高確率で切断され、さらに分解された炭素は雰囲気中の酸素により酸化や水和物化される事により、結果として、基板表面から取り去れるといったメカニズムに従うことが示唆される。
2. VOpc 薄膜へ紫外線照射を行った場合、XPS の結果から、1 時間程度で組成的には反応は終息する事、また、あらかじめ任意の大きさのフタロシアニン粒を形成し、低圧酸素雰囲気下にて光分解を行うことにより、おおむねもとのフタロシアニン粒の形状・サイズを反映した酸化物微細構造が得られることが明かとなった。

以上の結果から、あらかじめ粒径制御されたフタロシアニン薄膜に紫外線照射を行う事により、任意のサイズの酸化物粒が得られる事が明かになった。この結果は、第二案の実現を可能とする物である。今回は VOpc のみでの確認であったが、Cope でも同様の凝集構造が見受けられる事、分解反応はフタロシアニン環の解裂が主要な反応であること、フタロシアニン類は中心金属によらず、分子間の結合力等ほぼ同一の性質を有している事等から、他の広範な金属フタロシアニン類にも適用可能な方式と考えられるため、第二案は金属酸化物微細構造を形成するには有用な手法であると考えられる。

第 7 章

バナジウム酸化物微細構造の磁気測定

7.1 本章の目的

前章までの結果から、バナジルフタロシアニン薄膜へ紫外線照射を行う事で、フタロシアニン環の解裂と酸化によって、基板表面に分解前の形状を反映したバナジウム酸化物が残存している事が明らかになった。バナジウム酸化物はその電子状態に起因する興味深い特性を有している。たとえば、バナジウム酸化物として現在知られているものについては、唯一 VO だけが Curie 則に従う [29, 30] 事が知られている。また、 VnO_{2n-1} ($n = 4 \sim 8$) [31] は反強磁性であるとされている。その他 V_2O_3 などは測定温度域では AntiFerro であり [32, 33, 34]、高温域では常磁性である。特に VO は化学量論的組成の前後に広い均一組成領域が存在し、その組成偏差に由来する空格子点に起因する電子状態によって、興味深い物性があらわれる事が知られている [29, 30]。本論文で提案された方法は、そのサイズ由来の興味深い物性の他、雰囲気中の酸素によって、フタロシアニン中の金属を酸化物に転換させるため、酸素の欠損／過剰による新たな物性の発現も期待できよう。そのため本章では、前章で作成したバナジウム酸化物微細構造について SQUID による飽和磁化曲線と磁化率の測定を試み、その機能性を議論する。

7.2 実験

飽和磁化曲線の測定に用いたサンプルは、前章で作製した 図 6.7 に示すサンプルのうち、30 °C、60 °C、120 °C、150 °C の 4 点である。分解前のバナジルフタロシアニン薄膜の膜厚は、水晶共振式膜厚計読みで 5 Å (補正後 26 Å) である。測定温度は 5K とし、磁場は最高 3000Oe まで印加した。磁化率の測定は、測定温度は 5K から 300K であり、磁場は 2500Oe とした。表 7.1 に各サンプルの形状を示す。測定は AFM による。

表 7.1: 各サンプルの形状

サンプル	成膜温度 (°C)	平均粒径 (nm)	平均粒高 (nm)	1cm ² 当たり個数
1	30	24.87	0.4	3.199×10^{10}
2	60	46.17	0.7	8.672×10^9
3	120	90.44	2.6	1.522×10^9
4	150	133.92	6.5	5.455×10^8

7.3 飽和磁化曲線測定

図 7.1 に、平均粒径と平均粒高から計算した、単位体積当たりの膜の磁化曲線を示す。膜体積が極微量であるため、全般的にばらつきが多いものの、平均粒径の減少に伴って磁化は著しく増加し、そのいずれにおいても磁化が飽和することが見い出された。

一般的に常磁性における磁化 M は次の式で表される。

$$M = NgJ\mu_B B_J(x) \quad (7.1)$$

ここで、 $x = gJ\mu_B B/k_B T$ であり、 $B_J(x)$ はブリルアン関数と呼ばれ、

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{ctnh} \left(\frac{(2J+1)x}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ctnh} \left(\frac{x}{2J} \right) \quad (7.2)$$

で定義される。これを、

$$M = N\mu_B \tanh \left(gJ \frac{\mu_B}{k_B T} B \right) \quad (7.3)$$

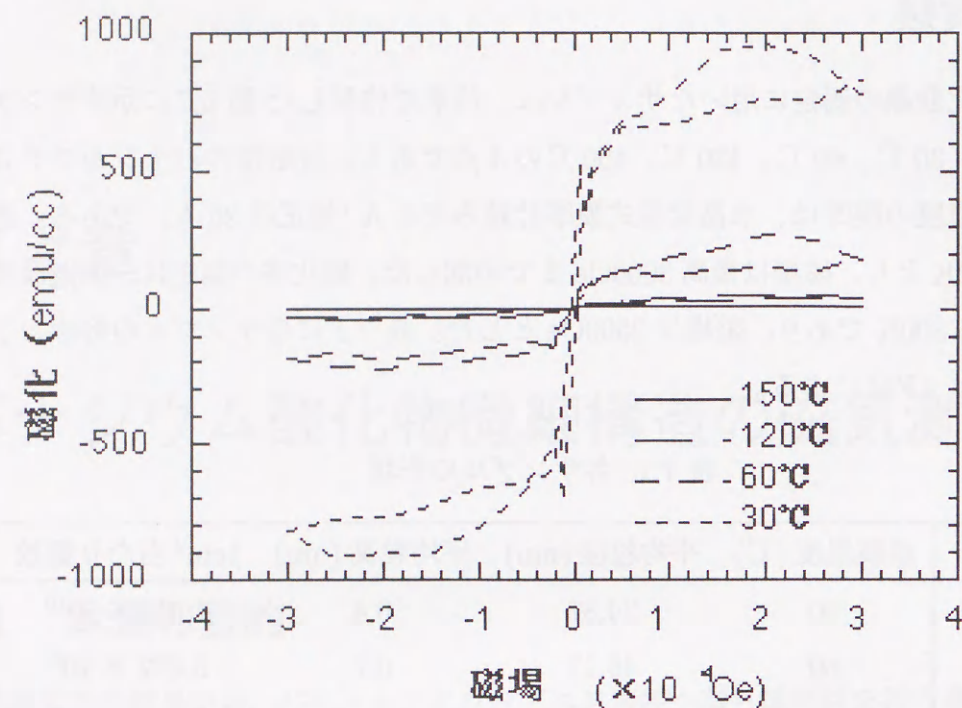


図 7.1: 紫外照射後膜の磁化曲線

と書き下し、この式から、図 7.1 の各々のサンプルについて、粒一つ当たりの飽和磁化曲線を算出し、各々を Fit したものを図 7.2 に示す。高磁場側では数値がばらついていて、低磁場での曲線の立ち上がりは良く一致している。

ところで、粒間に相互作用が働いていて粒の磁気モーメントが固定されておらず、それによって外部磁場によって磁気モーメントの見積もり gJ が αB 分だけ変化すると仮定した場合、式 7.3 は、

$$M = N\mu_B \tanh \left(gJ(1 + \alpha B) \frac{\mu_B}{k_B T} B \right) \quad (7.4)$$

となる。図 7.3 にこの式を図 7.2 中の 30 度サンプルに適用した結果を示す。図から明らかなように、もっとも良く Fit するのは、 α が 0 の時であり、それ以外の場合には傾きが一致しない。このことから、膜全体としては粒間に相互作用が働いていない、すなわち、超常磁性である事を示している。

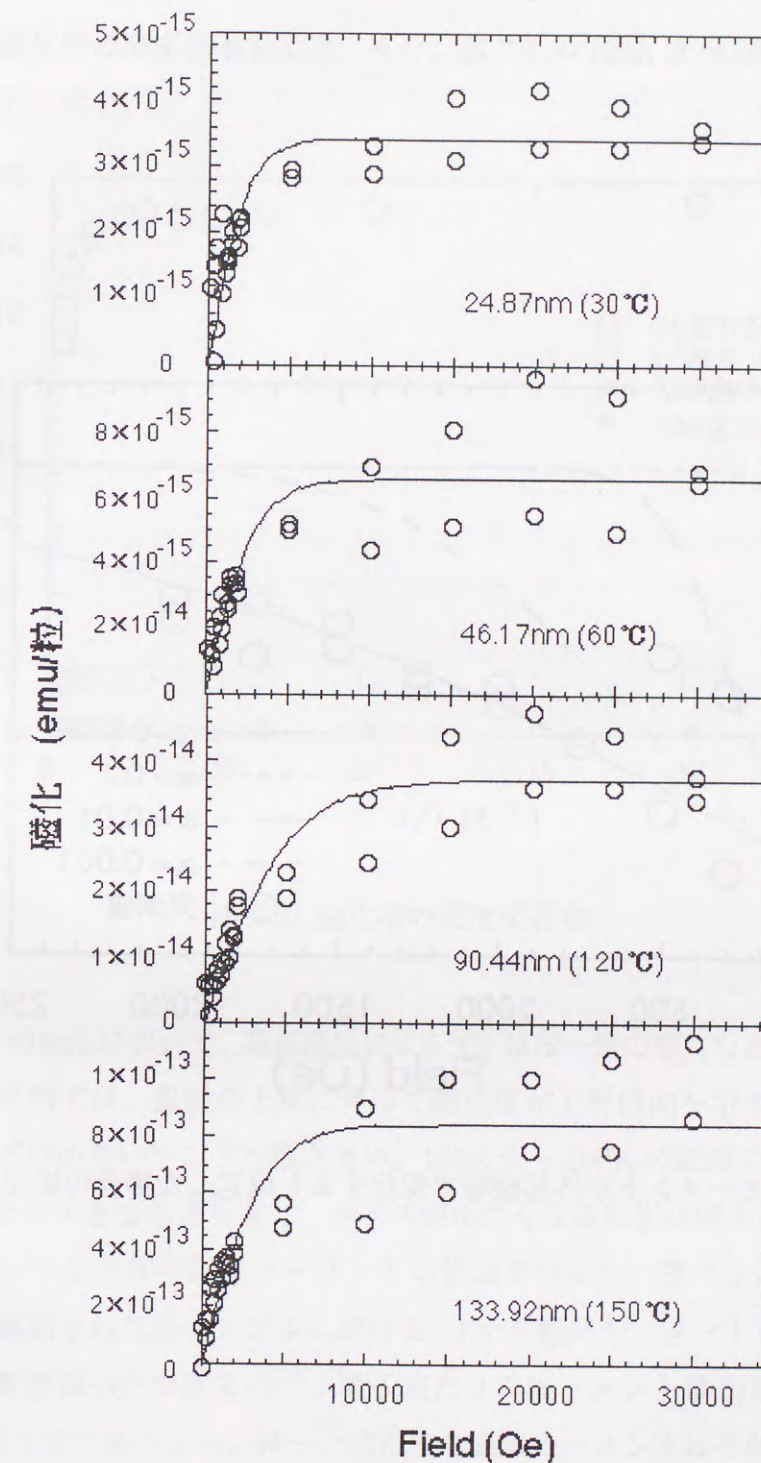


図 7.2: 各磁化曲線のブリルアン関数による Fit

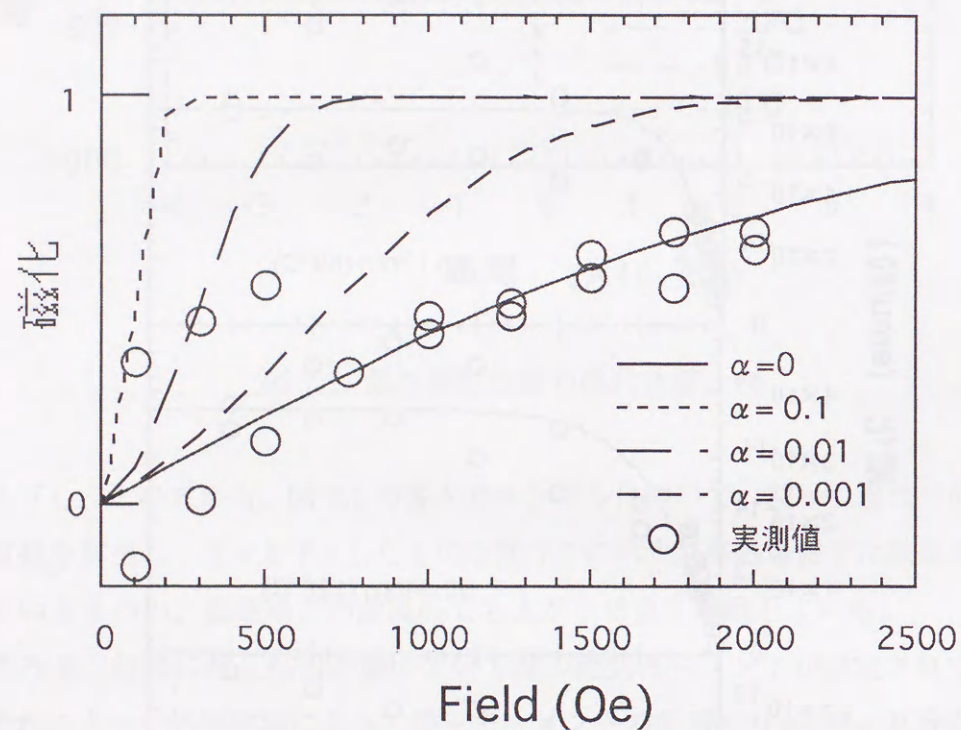


図 7.3: 磁気モーメントが外部磁場で変化すると仮定した場合の磁化曲線

7.4 磁化率測定

図 7.4 に磁化率の測定結果を示す。また、図 7.4 の 100K から 300K の範囲を拡大し、図 7.5 に示す。

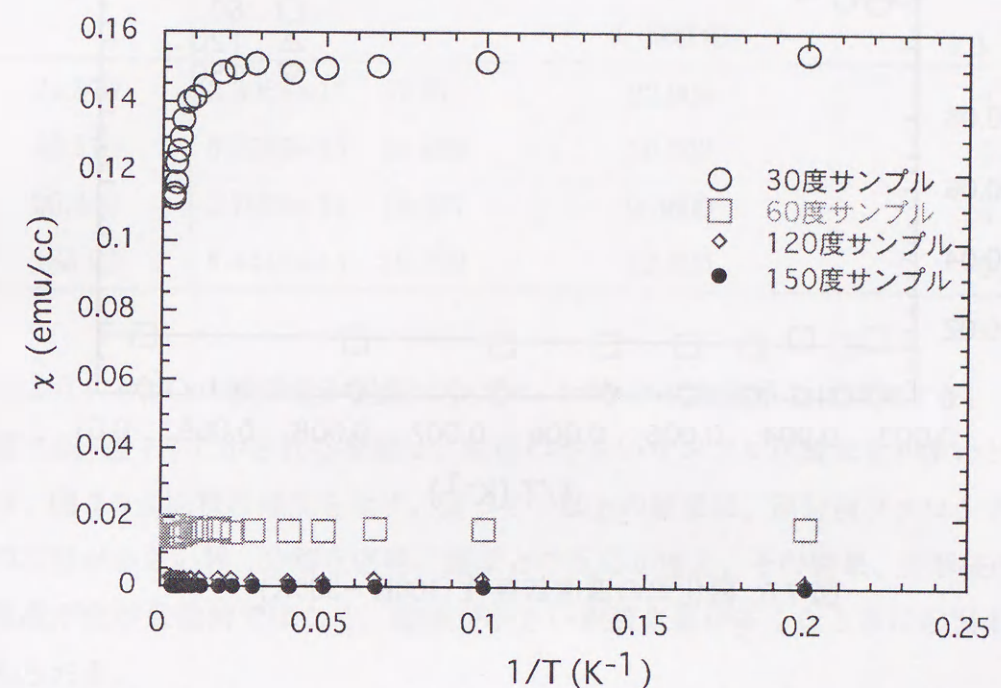


図 7.4: 磁化率の温度依存性

100K 以下の低温において、基板温度によらず、ほぼ一定の値になるものの、100K 前後より高温側では、温度の上昇に伴って磁化率が上昇傾向を示す。この上昇傾向は粒サイズの小さいサンプル程大きい。100K から 300K の範囲では、30 度サンプルがもっとも大きな傾きを有し、サイズが小さくなるに従い傾きは小さくなる。

次に、粒一つ当たりの磁気モーメントの算出を行った。表 7.2 に結果を示す。式 7.3 から算出された各サンプルにおける gJ から磁気モーメントを計算すると、 V^{2+} の電子配置は $3d^3$ であるので、原子当たりのモーメントは $3/2 \mu_B$ である。従って、 g は $3/2$ であるから、粒一つ当たりの磁気モーメントはそれぞれ表 7.2 に記載した値となる。表には、粒体積から割り出された磁気モーメントについても付記する。

興味深い事に、粒径の拡大とともに、粒一つ当たりの磁化は増加するが、粒一つ

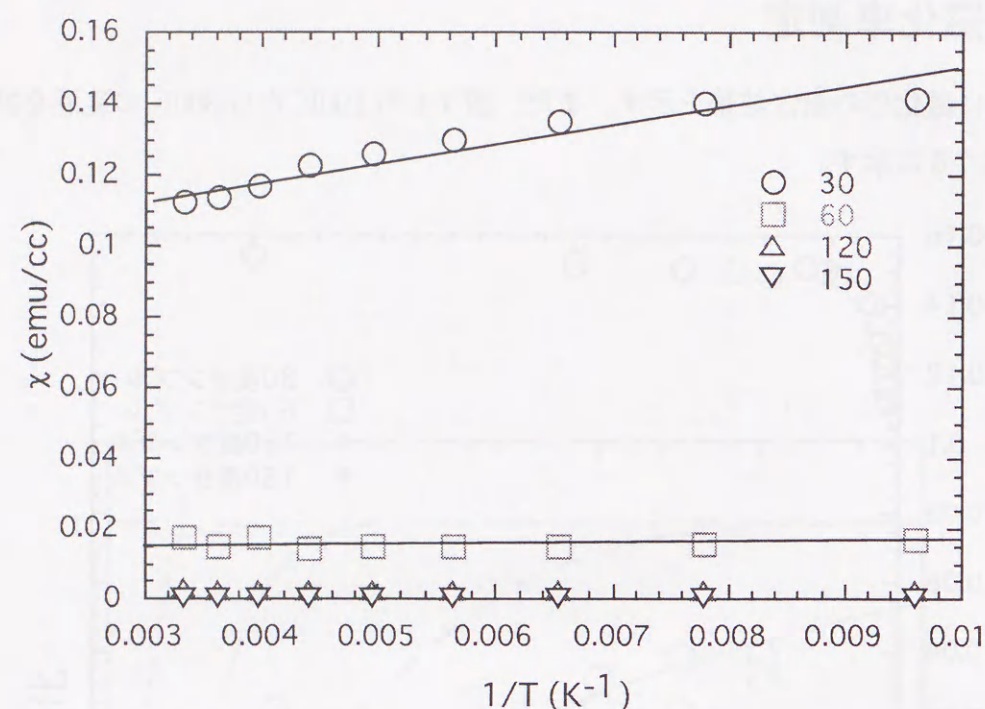


図 7.5: 磁化率の温度依存性 (100K~300K)

当たりの磁気モーメントは逆に減少する。通常ならば、全てのサンプルが理想的な VO であるなら、粒に含まれる V 原子全てが磁性をになうはずであるので、粒径が増加するに従って、その磁気モーメントも増加するはずである。しかしながら、実験結果は逆の傾向を示し、粒径が減少するに従って、磁気モーメントは増加した。

各サンプルは全く同条件で紫外線照射したのであるから、以上の結果は分解前フタロシアニンの粒径に起因すると考えられる。分解/酸化反応は酸素の介在によって起こる訳であるから、粒サイズが異なればその表面積は変わるので、バナジウムの酸化の程度も変化する事が予想される。ここで、バナジウム酸化物として現在知られているものについては、唯一、化学量論組成の前後に広い均一組成領域が存在する VO だけが Curie 則に従う事が鈴木らによって明らかにされており、種々の酸素濃度の VO についてその磁化率の 100K から 300K の範囲の温度依存性が調べられている [30]。図 7.6 に鈴木らによる磁化率の温度変化を、図 7.7 に図 7.6 から鈴木らが算出したボーア有効磁子数の VO 組成依存性を示す。図 7.7 で

表 7.2: 各サンプルの形状

平均粒径 (nm)	Ms	gJ	粒当たり磁気モーメント	粒当たり磁気モーメント
			(実験値)	(計算値)
24.870	3.3964e-15	32.911	22.000	4.77e+03
46.170	5.5585e-15	24.888	16.592	2.88e+04
90.440	3.7001e-14	14.071	9.3800	4.11e+05
133.92	8.4445e-14	19.233	12.820	2.25e+06

判るように、VO の酸素量が過剰になると、ボーア有効磁子数は増加する。

図 7.6、図 7.7 で示される挙動は、粒径の小さいサンプル程酸素量が多いと考えれば、図 7.5 と同様の傾向を示す。従って、以上の結果は、照射前フタロシアニン粒の粒径が小さい程、分解反応時に酸素との反応が増え、その結果、分解後の VO の組成が化学量論的ではなく、粒径が小さい程酸素量が多くなる事に起因すると考えられる。

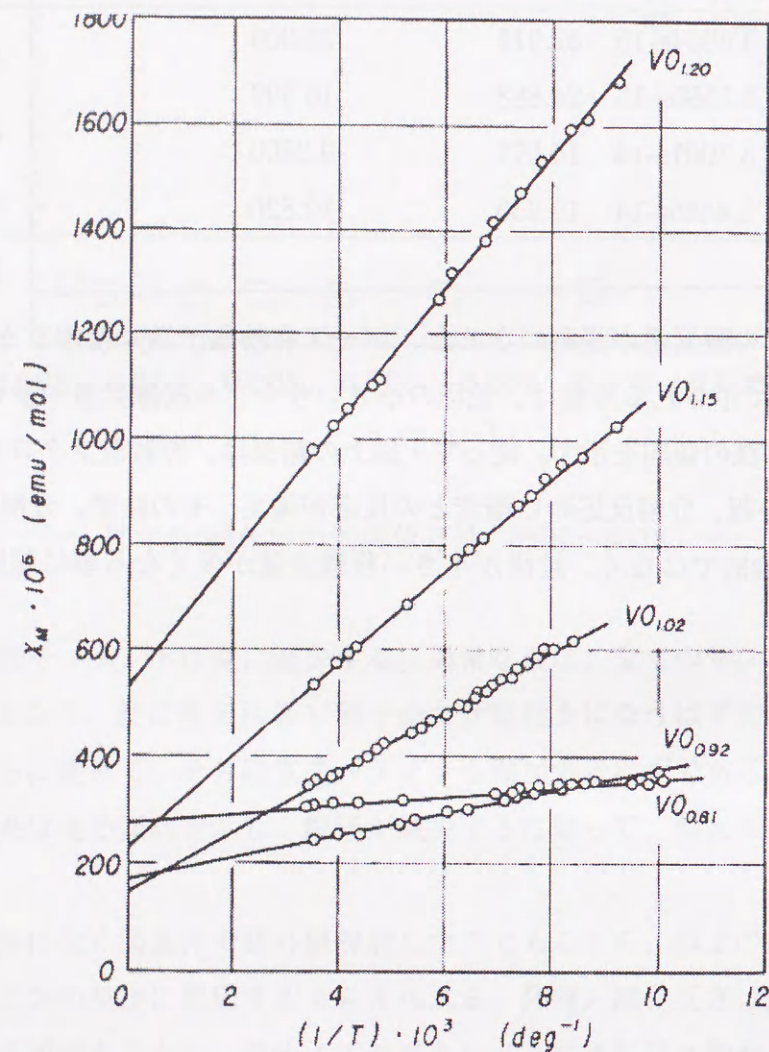


図 7.6: VO の磁化率の温度依存性 [30]

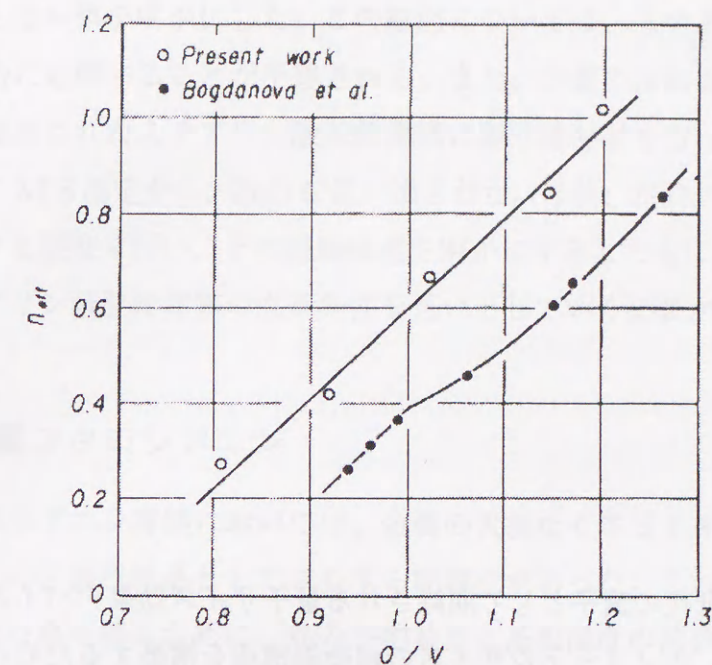


図 7.7: ボーア有効磁子数の VO 組成依存性 [30]

7.5 本章のまとめ

本章では、サイズ制御されたバナジウム酸化物微細構造の磁気的特性について、SQUID による磁化測定を通じて調査を行い、以下に示す知見を得た。

1. 分解残存物の磁化特性がブリルアン関数で Fit できることから、分解残存物は膜全体としては超常磁性である事が明かとなった。また、磁化率測定から、基板残存物は VO である事が示唆される。
2. 平均粒径の減少に伴って、粒一つ当たりの磁化は減少するにも関わらず、磁気モーメントは増加する傾向にある。
3. 分解後残存物は、VOpc 成膜時の基板温度によって磁化特性が大きく異なることから、分解前 VOpc 粒の粒径によって分解後の組成が変化している事が示唆される。

第 8 章

結論

本研究では、次世代の素子として期待される量子サイズ効果デバイスを実現するために不可欠な、ナノメートルサイズの超微細構造を構築するための手法の確立を目的とした。そのため、あらかじめ有機金属薄膜を作製し、その後低大気圧下で紫外線照射することで、光化学的に有機金属分子内の結合を切断し、基板上に独立した超微粒子（ナノクリスタル）からなる構造を形成するという二つの方法、

1. 金属原子の周期構造を持つエピタキシャル成長膜の光化学分解による規則配列ナノクリスタルの形成
2. 界面エネルギーの大きな有機金属化合物の島状構造の形成と、その光化学分解・凝集による完全分離したナノクリスタルの形成

を提案し、実際に微細構造の作成を試みた。その結果、以下に示す成果を得た。

8.1 周期性を利用した微細構造形成手法

8.1.1 ステアリン酸金属塩

従来から知られていたステアリン酸金属塩のエピタキシャル薄膜は、赤外吸収スペクトル測定、XPS による測定から、ステアリン酸金属塩が成長している訳ではなく、その熱分解生成物であるステアロンが成長している事を明かにした。また、ステアリン酸銅薄膜は銅の欠損なく成膜可能であるが、その場合はエピタキ

シャル成長しない事を明かにした。この原因については、ステアリン酸銅に特徴的な複核構造に起因することが予想される。また、少量ではあるがステアリン酸塩の存在が確認されたステアリン酸亜鉛薄膜に紫外線照射を行ったところ、基板表面残存物の XPS 測定から、ZnO が見い出された。今後、ZnO の表面上でのミクロスコピックな観察を行い、その微細構造を明かにするとともに、より多量な Zn を含むステアリン酸亜鉛薄膜の成長条件を見い出していく必要がある。

8.1.2 金属フタロシアニン

金属フタロシアニン薄膜においては、金属の欠損なくエピタキシャル薄膜を形成できるものの、島状結晶として成長する問題点があった。これを改善し大面積に渡って平坦な膜を得るために、島の平均粒径と基板温度の関係について調査を行った。その結果、アルカリハライド基板上でのバナジルフタロシアニン薄膜は Volmer-Weber の成長様式に従うこと、平均粒径の基板温度依存性は、110 °C を境にそれまでの増加から減少に転じ、これは VOpc 結晶の優先成長方向と基板面の向きに依存する事を明かにした。これら結果をもとに、初期核密度を基板温度でコントロールする事で、平均粒径を変化させる事が可能である事を見い出した。これより、小規模な領域への本方法による超微細構造形成は可能であると考えられた。今後ミクロスコピックな観察により、表面上での配列状態を明かにしていく事が必要である。

8.2 凝集性を利用した微細構造形成手法

数種の平均粒径のバナジルフタロシアニン膜に対し紫外線照射を行う事により、照射前のフタロシアニン島状結晶の粒径と形状を反映した微細な構造が得られた。この微細構造の磁化測定を行ったところ、微細構造は強磁性体であり、また、粒径に依存した興味深い磁化特性が明かになった。この研究により得られた知見は、簡便に任意サイズの機能性酸化物微細構造の形成を可能とさせると共に、新しい機能を有する次世代デバイスへの応用につながるものとして大きな意義を持つものと思われる。

8.3 今後の展開

今回実験に用いたバナジルフタロシアニンは、アルカリハライド基板上にてエピタキシャル成長する事が知られているという理由で取り上げたものである。エピタキシャル成長薄膜が必要とされたのは、初めに述べたように第一案を実現するためであり、第二案を実現するためには必ずしも必要でない要件である。第二案ではナノクリスタルの位置制御は単独では原理的に不可能であるが、半導体リソグラフ技術などと組み合わせる事で、位置制御も可能となるかもしれない。本研究で得られた知見は、今後様々な方向に発展しうるものであると考えている。

謝辞

本研究は、北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科 五味 学助教授の指導の下に行われたものである。本研究を終えるにあたり、始終御指導をいただきました五味 学先生に心から感謝いたします。副テーマ指導において御指導を賜りました佐野 庸治先生に深く感謝いたします。研究、その他において有益な助言、御指導をいただきました、五味研究室の皆様、友人諸氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] M.A.Reed. 日経サイエンス, p. 96, 3 1993.
- [2] 古屋一仁. *J.IEEE Japan*, Vol. 114, No. 6, p. 376, 1994.
- [3] 谷口研二, 桑村信博, 浜口智尋. *J.IEEE Japan*, Vol. 114, No. 6, p. 371, 1994.
- [4] 矢野和男, 石井智之, 橋本孝司. 応用物理, Vol. 63, p. 1248, 1994.
- [5] 石川知則. *J.IEEE Japan*, Vol. 114, No. 6, p. 367, 1994.
- [6] 荒川泰彦. 応用物理, Vol. 63, p. 919, 1994.
- [7] 平井義彦, 森本廉. 応用物理, Vol. 63, p. 1143, 1994.
- [8] 佐々木昭夫. 応用物理, Vol. 65, p. 1149, 1996.
- [9] 小口信行. 応用物理, Vol. 65, p. 926, 1996.
- [10] Z.K.Tang P.Yu, George K.L. Wong, M.Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa. *Proc. Int'l. Conf. on the Phys. of Semicond.*, Vol. 2, p. 1453, 1996.
- [11] Y. Segawa, A. Ohtomo, M.Kawasaki, H. Koinuma, Z.K.Tang, P.Yu, and G. K. L. Wong. *Phys. Stat. Sol. (b)*, No. 202, p. 669, 1997.
- [12] G.K.L. Wong M. Kawasaki A. Ohtomo H. Koinuma P. Zu, Z.K. Tang and Y. Segawa. *Appl. Phys. Lett.*, No. 72, p. 3270, 1998.
- [13] Kiyoshi Yase, Takahito Inoue, Kimino Inaoka, and Masakazu Okuda. *Jpn. J. appl. phys.*, No. 28, p. 872, 1989.

- [14] Katsuro Okuyama, Kazuhiro Tada, and Shigetoshi Ohshima. *Jpn. J. appl. phys.*, No. 30, 1991.
- [15] Asushi Koma Hirokazu Tada, Kouichiro Sakai. *J.J.A.P*, No. 30, p. L306, 1990.
- [16] Asushi Koma Hirokazu Tada, Takafumi Kawaguchi. *Appl. Phys. Lett*, No. 61, p. 2021, 1992.
- [17] Atsushi Koma Toshiaki Morioka, Hirokazu Tada. *J. Appl. Phys*, No. 73, p. 2207, 1993.
- [18] 日本油脂. 金属セッケン化学. 日本油脂編集部, 1989.
- [19] 芦田道夫. 高分子, No. 38, p. 266, 1989.
- [20] 八瀬 清志稲岡 紀子生. 空中で分子を並べる一有機蒸着膜 (表面・薄膜分子設計シリーズ 6). 共立出版, 1989.
- [21] J. Umemura T. Takenaka T. Hasegawa, T. kamata. *Chem. Lett.*, p. 1543, 1990.
- [22] H. Ratajczak A. Yu. Borovikov et al J. Baran, M.K.Marchewka. *Thin Solid Films*, No. 254, p. 229, 1995.
- [23] 中川 正登 C.N.R.RAO. 紫外・可視スペクトル. 東京化学同人, 1985.
- [24] G Schoen. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 2, p. 75, 1973.
- [25] Gati D. et al Nefedov, V.I. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, Vol. 26, p. 65, 1982.
- [26] T. Enokida and R. Hirohashi. *Chem. Matter.*, No. 3, p. 918, 1991.
- [27] Bott B. Jones, T. A. *Sens. Actuators.*, No. 9, p. 27, 1986.
- [28] and T. Fujioka F. Kokai, H. Saito. *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, p. 3252, 1989.
- [29] 鈴木兼爾. 非化学量論的金属化合物 竹内編. 1985.

- [30] K. Suzuki S. Takeuchi. *Trans.Jpn.Inst.Met*, Vol. 33, No. 279, p. 284, 1969.
- [31] S. Kachi. *AIP Conf. Proc*, Vol. 10, p. 714, 1972.
- [32] W.W.Warren Jr. J.P.Remeika A.C.Gossard, A. Menth. *Phys. Rev. Lett*, Vol. B3, p. 3993, 1971.
- [33] Y.Nakamura J.P.Remeika H.Yasuoka, N.Nishihara. *Phys.Lett*, Vol. 37A, p. 299, 1971.
- [34] R.M.Moon. *Phys.Rev.Lett*, Vol. 25, p. 527, 1970.

主要な成果

- 投稿論文
1. N. Ohta and M. Gomi
"Photochemical Decomposition of Co Phthalocyanine Films Using UV
Excimer Lamp"
Accepted to Jpn. J. Appl. Phys.
 2. N. Ohta, W. S. Cho and M. Gomi
"Photochemical decomposition of Zinc stearate epitaxial thin films using UV excimer lamp."
Submitted to T. IEE Japan

特別シンポジウム 1995 年 第 19 回日本応用磁気学会学術講演
光化学分解反応による規則配列磁性量子ドットの形成
○五味 学, 太田 尚城

一般講演

1. 1996 年春期 第 43 回応用物理学関連連合講演会
エキシマー紫外光照射によるステアリン酸亜鉛薄膜の光化学分解
○趙 佑錫, 太田 尚城, 五味 学
2. 1997 年秋期 第 58 回応用物理学関連連合講演会
VOPc エピタキシャル薄膜の表面モーフロジーの基板温度依存性
○太田 尚城, 五味 学
3. 1998 年秋期 第 59 回応用物理学関連連合講演会
光化学分解された VOPc 薄膜の膜表面モーフロジー
○太田 尚城, 五味 学

