

3. 共同研究の概要

3.1 研究成果の総括

これからの日本の将来を支える産業における先端技術や、自然の根源を明らかにするような基礎科学を発展させるために、理想的な原子配列を有する表面が求められることが数多くある。たとえば、次世代の超高集積化半導体デバイスの製造には、リソグラフィ技術における縮小投影露光の分解能向上の必要性から、エキシマレーザーやシンクロトロン放射光等の短波長・高エネルギー密度の光源が利用される。したがって、これらの光源に適応した光学素子、すなわち紫外領域のエキシマレーザーの場合には非球面レンズの開発が、また軟 X 線領域の放射光の場合には超薄膜の多層構造を表面に形成した原子レベルの平滑性と高い形状精度を有する垂直入射ミラーの開発が待たれている。また、次世代の半導体デバイスの基板となるシリコンウエハに対しても、原子サイズの表面粗さしか許されないと予測されている。一方、基礎科学の分野では、宇宙の成り立ちを探るための天体望遠鏡用ミラーや、重力波天文学において重力波検出に利用される光共振器のミラーの作製が望まれている。

このような極限の科学技術に挑戦する場合には、材料本来の機能を物理的限界まで引出す必要があるため、表面の原子配列のわずかな乱れも許されないのである。なぜなら、表面の機能は電子状態によって決まり、その電子状態は原子配列に支配され、原子配列のわずかな変化が機能に大きな影響を及ぼすからである。つまり、求められる表面は、幾何学的に平滑であることは言うまでもなく、表面層も人工的に操作し得る最小単位である原子のレベルで理想的な原子配列であることが必要なのである。したがって、理想的な原子配列によって生み出される物理的限界に近い機能を有する表面を創成する基盤技術としての新しい超精密加工技術や成膜技術、さらには表面の計測評価技術の開発が強く望まれている。

これらの新しい超精密加工や成膜技術は、原子の大きさの精度を問題とするため、その技術を支配する物理・化学現象が原子・電子レベルで理解された固体表面反応を利用する、いわゆるソフト加工プロセスにならざるを得ない。ソフト加工とは、わかり易く言えば、加工・成膜を含めて、原子レベルの平滑さでかつ物性を損う欠陥が無い表面を作り出すために、機械的・熱的作用をできるだけ排除し、ラジカルや励起原子・分子が持つ電子系の作用によって生じる表面原子の自然な振舞を利用した穏やかなプロセスを称したものである。また、表面の計測評価技術に関しても原子の分解能で表面の幾何学的構造や電子状態を明らかにする必要がある、量子力学によってのみ説明できるような電子や光と固体表面の相互作用を応用することになる。このように、極限を目指した先端技術は原子レベルの物理・化学現象を利用したものにならざるを得ず、その物理・化学現象を理解して研究開発を推し進めるには、電子の挙動を量子力学の第一原理に基づき理論的に把握することが不可欠である。

そこで、本共同研究の目的は、原子レベルの先端技術である新しい超精密加工・成膜技術や表面の計測評価技術を、量子力学の第一原理に基づく固体表面電子状態のシミュレーションに基づき、技術の根源となる物理・化学現象を電子の挙動から明らかにし、さらに

シミュレーション結果を実験的に実証した上で、開発することである。すなわち、表面反応を超精密加工・成膜技術へ応用するために、固体表面電子状態のシミュレーションから、①新しい表面反応の発見、②表面反応素過程の解明、③表面反応プロセスの設計、④表面反応の効率化、制御性向上の指針を得て、その現象を実験的に実証する基礎的研究を実施する。そして、得られた基礎的研究成果をもとに、加工・成膜、表面計測評価装置を試作し、応用展開として高出力レーザー用ミラーを始め、SPring-8 で求められる大面積の X 線ミラーやステッパー用非球面レンズ等の光学素子、X 線ミラー用アモルファス SiC 膜や太陽電池用アモルファス Si 薄膜等の機能薄膜の開発を行なおうとするものである。

本共同研究の成果は、Ⅰ. 固体表面電子状態シミュレーション用高速プログラムの開発、Ⅱ. 固体表面反応シミュレーションとその実証、Ⅲ. 超精密加工・成膜システムの開発、Ⅳ. 表面計測評価システムの開発、の四つに大きく分けられる。以下に、四項目の中で特筆すべき研究成果について述べる。

Ⅰ. 固体表面電子状態シミュレーション用高速プログラムの開発

固体表面反応を利用した超精密加工いわゆるソフト加工の加工現象を解明し、新しい加工技術を開発するためには、量子力学により電子状態を高精度に明らかにし、原子の動きを正確に追跡するいわゆる第一原理分子動力学シミュレーションプログラムが必要である。しかし、既存のプログラムでは、計算速度と取り扱える原子数が小さく、加工現象のシミュレーションには不十分であった。そこで、独自の計算手法に基づく高速・高精度プログラムを新たに開発するとともに、汎用スーパーコンピューターの能力を最大限に発揮できるように、プログラムのベクトル化・並列化処理を施した。その結果、例えば NEC・SX-4 を利用した場合、最高 40 ギガフロップスの演算速度を達成し、本プロジェクト開始当時の約 8 千倍の速度で、原子数百個から成る系に対するピコ秒オーダーの分子動力学シミュレーションを実行することに成功した。さらに、他に見られない新しい試みとして、大規模シミュレーションを高精度に実行できるオーダー N 法を導入した実空間差分法による第一原理分子動力学シミュレーションプログラム、非周期系を扱える積分方程式を用いた新しい計算手法を開発した。

Ⅱ. 固体表面反応シミュレーションとその実証

ここでは、開発した第一原理分子動力学シミュレーションプログラムによって、超純水電気化学加工および EEM(Elastic Emission Machining)、プラズマ CVM(Cheical Vaporization Machining)における固体表面反応素過程のシミュレーションを実行して加工現象を理論的に解明し、さらにシミュレーション結果を STM/STS(Scanning Tunneling Microscopy/Scanning Tunneling Spectroscopy)や加工実験によって実証した基礎的研究成果について述べる。

(1) 超純水電気化学加工における固体表面反応素過程シミュレーションと実証実験

超純水電気化学加工とは、水と材料との化学反応を利用した材料表面や周囲環境を汚染

しない画期的な新しい加工技術である。水と材料表面との化学反応について量子力学による計算機シミュレーションを行い、シリコンや金属の表面原子が、水中に含まれる水酸イオンによって除去される過程や、その反応機構の解明に成功した。また、触媒材料との相互作用による水分子の電離過程のシミュレーションも行い、触媒反応によって水酸イオン密度を増加させることが可能であること予測した。さらに、超純水のみによるシリコンや金属加工が可能であることを世界に先駆けて実験により実証するとともに、触媒反応を利用することによって、常温・常圧水の 1000 倍以上の水酸イオン密度を得ることに成功した。

(2) EEM(Elastic Emission Machining)の加工現象のシミュレーション

EEM は、微粒子と加工物表面間の化学反応を利用した世界で最も平坦な表面を得ることのできる加工法である。EEM における微粒子と加工物表面が付着・化学結合する過程と、それらが分離されるときに加工が進行してゆく過程のシミュレーションモデルを構築し、表面反応過程の解明を試みた。シリコン表面とシリカ微粒子あるいはジルコニア微粒子などの組み合わせによる加工のシミュレーションから、加工プロセスの反応過程を原子レベルで追跡し、微粒子材料が変われば加工速度が大きく変化することを理論的に証明することに成功した。このことは、EEM には加工物材料に応じた最適な微粒子材料が存在することを示したことになり、応用範囲を大きく広げ、最適加工条件を効率良く得るための指針となる。

(3) プラズマ CVM(Chemical Vaporization Machining)の加工現象のシミュレーションと STM/STS(Scanning Tunneling Microscopy/Scanning Tunneling Spectroscopy)による実証実験

プラズマ CVM は、大気圧プラズマによって高密度に生成されるラジカルにより、高能率に極めて平坦な表面を得ることができると独自の加工法である。これまで、シリコンの加工に対して、フッ素系ラジカルでは加工するが、塩素系ラジカルでは加工しないことを加工実験から初めて見だし、その結果を量子力学に基づく固体表面電子状態シミュレーションから証明することに成功した。さらに、フッ素・塩素とシリコン表面の化学反応過程における原子の結合状態と電子状態を STM/STS により計測し、シミュレーション結果を実験的に直接実証した。すなわち、フッ素・塩素分子はシリコン表面上で原子に解離して吸着することをシミュレーションで示すと同時に、STM 観察によって実験的に実証した。また、STM 像の探針-試料間の特異なバイアス電圧依存性についてもシミュレーションと実験による実証に成功した。これらの成果によって、あらゆる加工物材料に対して加工が進行するラジカルを先見的に予測することが可能となり、プラズマ CVM の適応材料の拡大に大きく貢献できる。

その他に、Si(001)表面上へのアンモニア分子解離吸着過程の第一原理分子動力学シミュレーションや、ハロゲンおよび金属が吸着した Si(001)2×1 表面の電子状態シミュレーション、STM-AES・XMA(Scanning Tunneling Microscopy・Auger Electron Spectroscopy・X-ray Micro Analysis)における特性 X 線エネルギーおよびオーグジュ電子エネルギーの解析に成果をあげた。

III. 超精密加工・成膜システムの開発

これまでのシミュレーション結果とそれを実証する基礎実験に基づき、加工機・成膜装置を開発した成果について、さらに開発した加工機・成膜装置による研究成果について述べる。大きな成果は、加工機として、数値制御プラズマ CVM 加工機と数値制御 EEM 加工機、大気圧プラズマ CVD 装置を開発したことである。以下、順に研究成果を示す。

(1) プラズマ CVM (Chemical Vaporization Machining) による超精密加工法の開発

先に述べたように、プラズマ CVM は、通常真空下で発生させるプラズマを大気圧という高圧力雰囲気下において発生させ、その中で生成される極めて高密度で反応性の高いラジカルを用いる化学的な超精密加工法である。ここでは、加工物表面の汚染を完全に防止するために、可動部の潤滑に油を一切使わず、代わりに高純度の高圧ガス軸受を用いる駆動メカニズムを考案し、X 線ミラーやステッパ用非球面レンズ等、極限的な精度が要求される大型の光学素子を高能率に作製する加工機を開発した。本加工機の完成により、表面に全くダメージを与えることなく、しかも高能率に加工するという従来の加工技術では得ることのできなかった特性を併せ持つ新加工システムを世界で初めて実現した。また、要素技術としてガス循環精製装置の開発にも成功した。装置性能としては、加工速度がプラズマの滞在時間に対して正確に比例することを実証し、加工物の送り速度制御による超精密形状加工の可能性を明らかにした。さらに、応用技術の展開として、切断、バターニング加工、ポリシング、表面処理加工に実用的成果を得た。

(2) EEM (Elastic Emission Machining) による超精密加工法の開発

EEM は、加工物表面原子と微粒子の表面原子との化学的相互作用によって加工を行うもので、世界に例を見ない原子的に平坦な表面を得ることのできる加工法である。ここでは、高出力レーザー用ミラーを始め、SPring-8 で求められる大面積の X 線ミラー等の加工を行うための EEM による超精密加工システムを開発した。EEM によって大面積を長時間安定に加工するためには、反応に対して外乱となる不純物を極限まで低減した超純水中において加工を実施する必要がある。そこで、数値制御ステージ用に、超純水の膜による静圧軸受けシステムを世界で初めて開発し、超純水中ですべての機械が動作する超清浄加工システムを完成させた。この際、加工中の超純水を常時精製するための加工液精製システム、高純度な微粒子の生成システムも開発した。また、超高圧超純水のノズル噴射流れによる高速せん断流を利用し、微粒子を極めて効率よく加工物表面に供給することのできる新しい加工ヘッドを開発し、加工能率の大幅な向上を実現した。

(3) 大気圧プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) による機能薄膜の高速成膜

X 線ミラー用アモルファス SiC(a-SiC)膜や太陽電池用アモルファス Si(a-Si)薄膜等の機能薄膜は、一般的に 0.001 気圧以下という真空中でのプラズマを利用した低压プラズマ CVD 法により形成される。しかし、非常に希薄な雰囲気での成膜であるため、成膜速度が非常に遅く、実用的ではない。大気圧プラズマ CVD 法は、大気圧という他に類を見ない

高圧力下でのプラズマを利用する全く新しい成膜技術であり、高品質な機能薄膜を高速成膜することが可能である。独自に設計・製作した大気圧プラズマ CVD 装置を用いて、a-SiC 膜や a-Si 薄膜形成の基礎研究を行った結果、従来の低圧プラズマ CVD 法に比べて約 100 倍～1000 倍の成膜速度が達成できた。a-Si 薄膜については、10 倍以上の成膜速度で実際の太陽電池デバイスに応用可能な 6 桁の光感度が得られた。本成膜法は、将来的に種々のデバイスに利用する高品質な機能薄膜を、高スループットかつ低コストで作製するために必要不可欠な成膜技術であり、成膜面積の拡大等、本成膜法の実用化に向けた研究開発が期待される。

IV. 表面計測評価システムの開発

最後に、STM-AES・XMA 装置と光散乱法による表面評価装置を開発した結果と、それら表面計測評価装置により達成された研究成果について述べる。

(1) STM-AES・XMA (Scanning Tunneling Microscopy - Auger Electron Spectroscopy・X-ray Micro Analysis) の開発

次に、新しい計測・評価装置の開発について述べる。STM は、原子 1 個を観察できる分解能を有し、表面科学の進歩に大きく貢献したが、その原子の種類を明らかにすることはできない。そこで、STM 探針から放射された電子によって発生する原子固有の特性 X 線を検出することから、原子 1 個の元素分析が可能となる究極の表面分析法の確立を目指した。そして、STM 探針からの放射電子の短パルス化によって表面原子の移動を阻止することが可能であることを示し、STM 探針からの放射電子による特性 X 線の検出に成功した。また、探針から放射される電子数が制御できる従来にない高電圧極短パルス発生回路に基づき、放電容量一体型の STM 探針走査ユニットの開発に成功した。

(2) レーザー光散乱法によるナノメートルオーダーの微粒子計測および表面評価システムの開発

現状のシリコンウエハ表面上の微粒子計測は、直径 $0.1\mu\text{m}$ が検出限界である。本計測法では、新しく考案した全散乱光を集める検出系を有したレーザー光散乱法を用いて、散乱光強度が約 $1/15600$ になる直径 $0.02\mu\text{m}$ までの微粒子の粒径計測に世界に先駆けて成功している。これは、次々世代の半導体デバイスである 4Gbit の DRAM の製造プロセスの管理に不可欠な技術である。開発した装置によって、従来にない直径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子サイズで、シリコンウエハの洗浄工程における微粒子除去の評価やクリーンルームの清浄度測定に成功している。今後は、微粒子と微小な表面粗さからの散乱光を分離することによって、さらなる微小粒径の計測と微小な表面粗さ（マイクロラフネス）等の表面形状の評価への発展を目指している。

以上の研究成果の詳細については、後述の 3.2 参加研究機関及び企業の研究成果の中で、研究テーマ毎に整理をしてあるので、参考にさせていただきたい。

ところで、現在、日本の産業界は、大きな転換期を迎えている。これまで、日本の産業は、卓越した生産技術によって世界をリードし、国際的にも大きく貢献してきた。しかし、振り返ってみれば、従来の生産技術は、経験的なノウハウの蓄積によって進められてきた部分もあり、これ以上の進歩を望む場合は、技術に利用する物理・化学現象を学問的に整理しなければならない。科学に基づいて利用される物理・化学現象が完全に理解された技術のみが、次の先端技術を支える共通の基盤技術となり得るのである。また、これまでの先端と称される技術においても、ある程度外国その他に手本があり、それをさらに洗練した技術として進歩してきた嫌いもあり、真の意味でのオリジナルな技術は少なかったと思う。ところが、世界のトップレベルに達した日本が、今後目指すべきは、まさにオリジナルな先端技術である。そして、先端技術であるが故に、他に手本を求めることはできないのである。このように、進むべき方向すらはっきりしない未知の技術に挑戦する場合、唯一指針と成り得るのが物理学であり、原子・電子レベルの技術の場合、それは量子力学に当たり、本共同研究の中核である固体表面の電子状態シミュレーションが大きな役割を果たすはずである。これからは、産業界においても科学に基盤を持つ先端技術を目指すべきである。そして、先端技術の開発を推し進めるためには、物理・化学現象を極限にまで利用することが必要となり、技術は科学そのものとなってくる。

5年間の共同研究によって、固体表面の電子状態シミュレーションを基盤にした、材料本来の物性を損わずに原子レベルで表面を平滑にする超精密加工・成膜技術および表面計測評価技術の大きな研究成果を上げることができた。今後は、高出力レーザー用ミラーを始め、SPring-8 で求められる大面積の X 線ミラーやステッパー用非球面レンズ等の光学素子、X 線ミラー用アモルファス SiC 膜や太陽電池用アモルファス Si 薄膜等の機能薄膜の開発に応用展開されることが期待される。ここに、本共同研究に参加した研究機関及び企業の研究者が、“物理学に基づく研究開発”という本共同研究の思想のもとに、これからも勇気を持って未知の先端技術への挑戦を続けられることを祈念して総括としたい。

最後に、本共同研究を終了するにあたって、共同研究を実施する貴重な機会を与えていただいた科学技術振興事業団の方々を始め、ご支援を賜りました大阪科学技術センターおよび大阪工業技術研究所、兵庫県立工業技術センター、科学技術振興事業団兵庫研究室、参加企業の関係者の方々に深く感謝の意を表す。これからの研究成果の応用展開を控え、今後とも関係者皆様方のご指導とご支援をお願いする次第である。 (文責 森 勇藏)

3.2 参加研究機関及び企業の研究成果

1 固体表面電子状態シミュレーション用高速プログラムの開発

様々な材料表面現象を利用した加工技術の開発を行うためには、材料表面反応を原子レベルから理解する必要がある。実験的に観察が不可能な固体表面における電子状態、原子レベルでの固体表面反応素過程を解明するためには、計算機シミュレーションが必要である。そこで、量子力学における第一原理分子動力学シミュレーションプログラムを開発し、さらに改良することにより高精度化と高速化を目指す。

1.1 平面波展開法による第一原理分子動力学シミュレーションプログラムの開発

研究目的

固体中の電子状態は、密度汎関数法により一電子方程式 (Kohn-Sham 方程式) によって求められる。基底関数として平面波基底関数を用い、波動関数を展開することにより得られる固有値方程式を解くことから、電子状態が決定される。電子状態が決定されれば、系全体のエネルギーと各原子に働く力 (Hellmann-Feynman 力) を計算することができ、それに従って各原子を移動させれば、いわゆる分子動力学シミュレーションを実行することができる。大きなモデルに対して計算精度を保ちつつ計算するためには、基底関数を増やすことが必要であるが、波動関数を求めるのに必要な計算時間、および Hellmann-Feynman 力の計算時間に直接影響し、定量的な精度を保ちつつ現実の表面現象をシミュレートするうえでの大きな障害となっている。本研究では、基底関数として平面波を用いた第一原理分子動力学シミュレーションプログラムの開発、高精度化と高速化のためのアルゴリズムの改良を目指す。

研究成果

- (1) 設定された原子系における電子状態を量子力学によって求め、原子に働く力を計算する。即ち、近似を全く行わずに分子動力学シミュレーションを実行することが可能な第一原理分子動力学シミュレーションプログラムを開発した。(委託研究(大阪国際女子大学))
- (2) 開発・改良した第一原理分子動力学シミュレーションプログラムによって、固体表面反応素過程をより高速で高精度に実行することが可能であることを示した。(委託研究(大阪国際女子大学))
- (3) 収束性が良く、精度を保ったまま、計算時間を少なくできる擬ポテンシャルを作成することが出来た。
- (4) 注目する原子間の共有結合に関与している電子数が算出でき、反応による結合性の変化を知ることが可能なポピュレーション解析法を示した。
- (5) 原子間の化学反応性、結合状態を考察するのに有用な局所状態密度の解析法を示した。

期待される今後の展開

- (1) 材料表面の電子状態に依存した様々な分野、表面電子物性、光物性、表面原子配列、表面反応、原子レベルの加工現象、薄膜形成過程のシミュレーション、機能表面、表面反応プロセスの設計、などの研究への応用が期待される。
- (2) ウルトラソフト擬ポテンシャルの導入、電子スピンの組み込み、プログラムの並列化、

計算アルゴリズム改良を進めることにより、高精度、高速度でのシミュレーションが実行可能になる。

(3) 温度を考慮した第一原理分子動力学シミュレーションプログラムを開発すると、加工プロセスの制御法の確立、より能率的な反応系の探索などの分野で、より強力なツールになる。

1. 2 実空間差分法による第一原理分子動力学シミュレーションプログラムの開発

研究目的

量子力学に基づく第一原理分子動力学シミュレーションは、反応素過程の原子・分子レベルでの解析や、物質の電子状態の解析の手段として用いられており、さらなる高精度、大規模計算が望まれている。一般に使用されている平面波展開法によるシミュレーションでは、周期性を持つモデルでの計算になる。そのため、固体表面などのような半無限系に対する解析では、それが計算精度向上に対して障害となっている。そこで、本研究では加工現象などについて、より現実に近いモデルでのシミュレーションを実行するため、基底関数を用いる必要が無く、任意の境界条件での計算が可能な実空間差分法を導入することにより、半無限系でも高精度計算が可能なシミュレーションプログラムを開発することを目的としている。さらに、従来の計算法では電子数の3乗に比例する計算量が必要であり大規模計算が難しいので、電子数に比例するアルゴリズム(オーダーN法)を導入し、大規模シミュレーションも可能にすることを目的とする。

研究成果

- (1) 実空間差分法により、電子状態が高精度に計算可能であることを示すことができた。これによって、実空間差分法による高精度計算が可能な第一原理分子動力学シミュレーションプログラムを開発するための指針を得ることができた。(委託研究(大阪大学))
- (2) オーダーN法が構造解析を行うために必要とする精度を満たしていることを確認出来た。

期待される今後の展開

- (1) 実空間差分法を導入することにより、周期境界条件を仮定しない任意の境界条件での高精度シミュレーションが実行可能となる。
- (2) 千個オーダーの原子を含んだより現実に近い系での第一原理分子動力学シミュレーションが実行可能になる。

1. 3 積分方程式法を用いた新しい計算手法の開発

研究目的

従来表面モデルを扱うためには、有限の厚みを持った薄膜状モデルとして近似する必要があった。この制限を打破するための試みとして、ジェリウムモデルを用いてZ方向に半無限につづく表面を構成し、その電子状態の計算を可能にする積分方程式法を用いた新しい計算手法の開発を目指す。また、そのプログラムの応用例として、探針の影響を考慮したSTM像の再現を目指す。

研究成果

- (1) STMの探針と試料表面を表面原子と内層を表すジェリウムモデルで表現し、グリーン

関数を利用した解法を適用することによって、初めてこのモデルを正確に計算できるようになった。

(2) 一つのモデルの中に STM の探針と試料を配置でき、お互いの相互作用を考慮した計算が可能であることを示した。

(3) STM の探針と試料との間に生じる任意の電界の効果を考慮した計算が可能であることを示した。

(4) STM の探針と試料との間に流れるトンネル電流の電流密度を計算することが可能であることを示した。

期待される今後の展開

(1) 本計算手法は、今後 STM に関する計算はもちろんのこと、電界が存在する系で引き起こされるさまざまな表面化学反応現象の理論的な解明にも応用可能である。

II 固体表面反応シミュレーションとその実証

現在、材料、加工、計測の分野において極限を目指す先端技術で原子の大きさの精度が問題とされ、また、その技術を支配する物理現象を電子の挙動から理解する努力が払われるようになってきている。ここでは、「I 固体表面電子状態シミュレーション用高速プログラムの開発」で開発したソフトウェアを用いて、固体表面の電子状態、表面での反応素過程をシミュレーションし、原子レベルで理論的に解明するとともに、シミュレーション結果の基礎実験による実証を試みる。さらに、その解析結果に基づいて、表面反応を利用する材料設計、加工技術、計測技術のより効率的な開発を支援することを目指す。

II. 1 超純水電気化学加工プロセスの第一原理分子動力学シミュレーションとその実証

研究目的

(1) 超純水中の OH^- イオンと相互作用する固体表面の電子状態シミュレーションを行い、加工現象が誘起されることを確認する。さらに、反応素過程を明らかにするとともに、加工機構や加工特性を電子論的に解明し、加工プロセスの実用化に役立つ新しい知見を得る。

(2) 水分子の電離を促進する効果のある触媒材料とされるイオン交換材料と相互作用する水分子の電子状態シミュレーションを行い、その反応素過程を明らかにするとともに、水分子の電離機構を解明し、新しい触媒材料の開発に役立つ知見を得る。

(3) 超純水中の OH^- イオンによる加工現象の実証実験を行い、実際に加工が可能であることを確認する。

(4) イオン交換材料の触媒効果を利用して、超純水中の OH^- イオン密度を増加させることが可能であることを実証する。

(5) 各種材料の実証加工実験により、加工機構と加工特性を実験的に解明し、実用加工プロセスを開発するために必要な知見を得る。

研究成果

(1) 水酸イオンによるシリコン単結晶(001)水素終端化表面の加工現象

1 個の水分子、1 個の水酸基、2 個の水酸基と相互作用するシリコン単結晶(001)水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーションを行った結果をまとめると以下のようで

ある。

- ・OH 基と結合した Si 表面原子のバックボンドの共有結合強度は低下する。
- ・2 個の OH 基が Si 表面原子に化学結合すると、Si 原子のバックボンドは完全に切断され、 $\text{Si}(\text{OH})_2\text{H}_2$ 分子が形成されることがわかった。これより、超純水中の OH^- イオンによって、Si 単結晶表面原子が除去加工されることが予測された。

(2) 水酸イオンによる金属表面の加工現象

1 個の OH 基と相互作用する銅、鉄、アルミニウム(001)表面の第一原理分子動力学シミュレーションを行った結果をまとめると以下のようである。

- ・OH 基と結合した銅表面原子は、バックボンドが切断され、加工現象が観察された。これより、超純水中の OH^- イオンによって、銅表面原子が除去加工される可能性が予測された。
- ・鉄とアルミニウム表面原子は OH 基と結合するが、バックボンド強度は増加し、加工現象は観察されなかった。これより、鉄やアルミニウム表面原子は除去加工されず、酸化膜が形成されることが予測された。

(3) 触媒材料表面における水分子の電離反応

強酸性陽イオン交換材料のスルホン酸基と相互作用する、水分子の第一原理分子動力学シミュレーションを行った結果は、以下のようである。

- ・水分子がスルホン酸基の酸素原子と相互作用した場合、水分子内の電荷密度分布の偏りが変化し、 OH^- イオンと H^+ イオンに電離する傾向となった。
- ・強酸性陽イオン交換材料を使用することによって、超純水中の OH^- イオン密度を増加させることが可能であることが予測された。

(4) 超純水中の水酸イオンによる加工現象の実証実験

- ・針状陰極電極によって形成される電界を利用し、陽極試料表面に局部的に OH^- イオンを集中させる方法による加工実験を行い、金属表面の除去加工や酸化膜形成が可能であることを実証した。
- ・超純水を高温・高圧に保つことによって、 OH^- イオン密度を増加させる方法による加工実験を行い、Si 単結晶表面が加工されることを実証した。

(5) 触媒材料（イオン交換膜）を利用した超純水の電気分解実験

イオン交換膜を用いた純水の電気分解実験を行い、常温・常圧水の 1000 倍以上の OH^- イオン密度を得ることが可能であることを実証した。

(6) 触媒材料（イオン交換膜）を利用した加工実験

- ・電流密度 $5\text{A}/\text{cm}^2$ までの領域において金属や半導体の電気化学加工実験を行い、除去加工や酸化膜形成が可能であることを確認した。
- ・電流密度の増加に従い電極表面反応が表面酸化膜形成から除去加工に移行することを明らかにした。

(7) 基礎実験装置の設計・試作・評価

- ・クリーンルーム内で供給される高性能超純水の性能を低下させることなく加工実験を行い、電気分解特性や加工特性の基礎データを得ることが可能な、基礎実験装置を設計・試作した。
- ・クリーンルーム内で供給される高性能超純水とイオン交換膜を用いた電解実験を行った。

比抵抗 $18.2\text{M}\Omega\text{cm}$ (25°C 換算)、溶存酸素濃度 10ppb 以下、全有機体炭素濃度 1ppb 以下、不純物イオン濃度 1ppb 以下の常温超純水の層流中で、電界強度 13000V/m 以下の条件において、通常の $1,000,000$ 倍近い電流密度が達成可能であることが確認できた。

期待される今後の展開

- (1) 多数の水分子や OH 基が Si 単結晶表面や金属表面に作用するような反応系に対するシミュレーションが実行されれば、酸化膜形成反応と除去加工反応の反応素過程の相違が明らかになるとともに、加工現象の精密な制御を行うために必要となる新たな知見が得られる。
- (2) 触媒反応による水分子の電離機構が明らかになり、より高密度な OH⁻イオンを生成することができる触媒機能表面の設計・開発が可能になる。
- (3) 水分子の電離反応を促進する高性能触媒機能表面を開発することによって、薬液を使用する通常の電解加工に匹敵する 30A/cm^2 以上の電流密度での加工が可能になる。
- (4) 精密な基礎実験によって、各種材料に対する加工パラメーターと加工特性・加工性能との関係が明らかになり、酸化膜形成や除去加工などの加工現象の精密な制御が可能になる。
- (5) Si 単結晶表面や各種金属表面の超清浄・超精密加工が可能になる。
- (6) Si 単結晶表面の室温での高速酸化膜形成が可能になる。
- (7) Si 単結晶表面や各種金属表面の汚染物質としての有機分子や金属元素を、超純水だけで洗浄する新しい洗浄技術が可能になる。

II. 2 EEM(Elastic Emission Machining)の加工現象のシミュレーション

研究の目的

EEM は最も平坦な表面を得ることのできる加工法であるが、加工速度が極端に遅いという問題点がある。本研究では、計算機シミュレーションを用いて、EEM 加工現象の原子・電子レベルでの反応素過程を明らかにするとともに、各種材料に対して反応素過程の解析を行うことにより加工物材料に最適な（加工速度や面粗さなどの加工特性の優れている）微粒子材料を探索することを目指す。

研究成果

- (1) 第一原理分子動力学シミュレーションを用いて、EEM での原子除去の反応素過程を解析した。Si(001)表面上に吸着させた SiO_2 または ZrO_2 微粒子を上昇させるに伴って生じる表面原子の動きから、原子単位での加工現象が欠陥導入を伴わずに生じることが明らかとなった。
- (2) 除去プロセスにおいて、加工対象原子を加工するために切断されるべき結合、いわゆるバックボンドが微粒子の作用により弱体化する機構を、表面および微粒子の電子軌道の解析により明らかにした。
- (3) EEM における加工速度の微粒子材料依存性について、結合エネルギー解析法や局所量解析法を原子除去プロセスのシミュレーション結果に適用することにより定性的に説明することができた。
- (4) 加工物表面と微粒子の付着過程シミュレーションにおいて、電子軌道の解析を行うことにより、加工物と微粒子の表面原子構造とそれらを相互作用させるときの相対的な方向

が相互作用の大きさに依存することを明らかにした。

期待される今後の展開

- (1) EEM の加工プロセスが原子・電子レベルでより詳細に明らかになる。
- (2) EEM における加工速度や表面粗さなどの加工特性をシミュレーションから評価する方法の確立が期待できる。また、それに基づいた最適微粒子材料の探索が可能になる。
- (3) シミュレーション結果を加工に反映させることによって、実用的加工速度を持った EEM が可能になる。

II. 3 固体表面の反応素過程シミュレーションによるプラズマ CVM (Chemical Vaporization Machining) の加工メカニズムの解明

研究目的

プラズマ CVM とは反応性の高い中性ラジカルを材料と作用させ、揮発性物質に変えることにより除去を行う純化学的な加工である。本加工法における加工現象を明らかにし、加工に用いる反応ガス原子の加工物材料に対する加工特性の違い、任意の加工物材料に対する最適な反応ガスを予測するために、その表面反応素過程を第一原理分子動力学シミュレーションにより解析する。

研究成果

- (1) Si 表面にハロゲン原子を作用させるモデルにより、断熱ポテンシャル曲線を計算した結果、F 原子、Cl 原子には安定吸着状態があることが確認された。(委託研究(大阪国際女子大学))
- (2) Cl₂ 分子は Si 表面上で解離吸着することを示した。第一原理分子動力学シミュレーションにより F、Cl 吸着 Si 表面(被覆率 1 のとき)の表面幾何学構造を明らかにした。
- (3) ボンドポピュレーション解析から F、Cl 吸着 Si 表面(被覆率 1 のとき)の表面 Si 原子のバックボンドの評価を行い、Cl 吸着に比べ F 吸着の方がバックボンドに影響を与えることがわかった。

期待される今後の展開

- (1) 実際に加工実験を行っている場の温度でのシミュレーションを実行することにより、作用させるハロゲン原子やシリコン原子の熱運動の影響を考慮することが可能となり、プラズマ CVM の加工機構をその反応素過程から解明することが可能となる。
- (2) ハロゲン原子が表面のシリコン原子のダングリングボンドに吸着した後、さらに新しいハロゲン原子を作用させるシミュレーションにより、加工現象の再現が可能となる。

II. 4 Si(001)表面上へのアンモニア分子解離吸着過程の第一原理分子動力学シミュレーション

研究目的

超 LSI の素子寸法の超微細化に伴い、ゲート絶縁膜には酸化膜に比べ誘電率、絶縁破壊電圧の高い誘電体薄膜が必要となっている。Si 窒化膜はこのような条件を満たすことから、次世代の超 LSI 用超薄膜化ゲート絶縁膜への応用が期待されている。しかし、Si 窒化膜の諸性質は作製条件に強く依存するため酸化膜に比べて技術的完成度が低く、また物性や成長機構も十分には理解されていないのが現状である。Si 表面の窒化に関する実験的研究は種々行われており、実験結果の検証や NH₃ 分子の解離吸着機構などを原子レベルのシミュ

レーションによって、理解したり予測したりすることがますます重要になっている。しかし、Si 表面の窒化過程に関する理論的な研究はほとんど見られない。本研究では、第一原理分子動力学法により、Si(001)-2×1 再構成表面における NH₃ の吸着過程を原子論的に考察している。

研究成果

- (1) NH₃ 単体および NH₃ が NH₂ と H に解離した後の、Si(001)-2×1 再構成表面における最安定吸着構造を第一原理分子動力学シミュレーションにより求めることが出来た。(委託研究(大阪大学))
- (2) Si(001)-2×1 再構成表面における NH₂ と H の吸着エネルギーは、NH₃ が Si 表面に物理吸着した場合よりも大きい値となった。(委託研究(大阪大学))
- (3) NH₃ が NH₂ と H に解離するのに必要な活性化エネルギーは小さく、高々約 0.4eV であった。(委託研究(大阪大学))

期待される今後の展開

- (1) 構造緩和を取り入れた計算、他の吸着サイトについての計算を実行するにより、Si 表面における NH₃ の解離吸着過程をより詳細に解析可能となる。
- (2) Si 表面により多くの NH₃ を作用させることにより、Si 窒化膜の成膜過程が解明可能となる。

II. 5 ハロゲンおよび金属が吸着した Si(001)2×1 表面の電子状態シミュレーションと STM/STS (Scanning Tunneling Microscopy/Scanning Tunneling Spectroscopy) による実証

研究目的

本研究の目的は、固体表面の電子状態を知ることのできる量子力学に基づく第一原理分子動力学シミュレーションによって、固体表面における反応素過程や吸着元素の違いによる電子状態の変化を理論的に予測し、その結果を試料表面の電子状態を反映した走査トンネル顕微鏡法/分光法(Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy; STM/STS)の計測結果により実証することである。具体的には、固体表面電子状態シミュレーションとその実証結果に基づき、ハロゲンガスを用いた超精密加工法における加工原理の解明や極微量元素分析法の確立を目指す。

研究の成果

- (1) 第一原理分子動力学シミュレーションにより、F₂, Cl₂ 分子は Si(001)非対称ダイマー表面のシリコンダイマー上で解離吸着し、F₂, Cl₂ 分子が解離吸着したシリコンダイマーは水平になることがわかった。また STM 像観察結果から、F₂, Cl₂ 分子が解離吸着することにより、価電子帯側でシリコンダイマーは個々の原子に分離して観察され、特に S_A ステップでは計算結果と同様に、バックリングしていたダイマーが水平になり対称的に観察されることがわかった。
- (2) 第一原理分子動力学シミュレーションの計算結果から Si(001)_p(2×2)表面のバイアス電圧依存性の STM 像のシミュレーションを行い、Si(001)2×1 表面の S_A ステップでのバイアス電圧に対する STM 像の結果と比較することにより、そのシリコンダイマーの試料表面の幾何学構造と電子構造との関係を調べた。その結果、その STM 像は価電子帯側では

シリコンダイマーの上側の原子だけが観察されることがわかった。一方、伝導帯側では試料バイアス電圧の低いところでは、シリコンダイマーの下側の原子が上側の原子に比べて明るく観察され、試料バイアス電圧を上げるにつれ上側の原子の方が明るく観察されることがわかった。

(3) 第一原理分子動力学シミュレーションの計算結果から Si(001)2×1 表面に Al や Cu が吸着した時の局所状態密度をシミュレーションして、それぞれの場合に異なった特徴を持つことを明らかにした。

(4) Si(001)2×1 表面、およびその表面に Al や Cu が吸着した時の STM/STS 計測結果において、それぞれの場合で特徴的な相異なる局所状態密度が得られることを示した。すなわち、清浄な Si(001)2×1 表面の場合には価電子帯と伝導帯にそれぞれ結合性の π 軌道や反結合性の π^* 軌道に相当する局所状態密度が得られたのに対して、Al が吸着した場合には価電子帯側のピークが消滅すると共に伝導帯の低エネルギー側に非常に大きなピークが観察できた。また、Cu が吸着した場合には全体的に金属的な局所状態密度が得られた。

(5) 計算結果と実験結果とを比較することで、極微量元素分析法の可能性を考察した。

期待される今後の展開

(1) 第一原理分子動力学シミュレーションにより、プラズマ CVM における各種被加工物に対して適切な反応ガスの選択などの加工条件を予測することが可能となる。

(2) Si(001)2×1 表面に限らず、プロセス直後の水素終端化 Si 表面上に金属が吸着した場合でも、その時の電子状態の変化をシミュレーションにより予め予測することができるため、STM/STS 計測結果を利用した極微量元素分析法が可能となる。

(3) STM/STS 計測と第一原理分子動力学計算の結果を比較する手法を用いて、湿式洗浄を経た実用表面である水素終端化 Si(001)表面上で、金属汚染物の極微量元素分析を行うことも可能である。

(4) EEM、プラズマ CVM 等の加工表面を STM/STS によって解析することにより、表面加工の高効率化を図ることができる。

(5) EEM、プラズマ CVM 等の超精密加工を施した Si ウェーハ表面上の金属汚染物を、表面の平坦性や欠陥を含めて評価できる。

II. 6 STM-AES・XMA(Scanning Tunneling Microscopy - Auger Electron Spectroscopy・X-ray Micro Analysis)における特性X線エネルギーおよびオージェ電子エネルギーの解析

研究目的

STM による表面観察と同時に原子スケールの空間分解能で表面原子の元素分析や化学結合状態の分析が可能となる新しい計測方法 STM-AES・XMA を提案し、開発している。この計測法では、一般の XMA 法やオージェ電子分光法と同様に、X 線エネルギーやオージェ電子エネルギーの測定値から、内殻軌道のエネルギーレベルを決定することができ、これによって元素同定を行うことができる。しかし、さらに詳しく表面原子の結合状態などを知るためには、シミュレーション等の理論的な解析手法を併用して、その結果と比較しながら決定していく必要がある。本研究では表面上の原子から放射される特性 X 線のエネルギーやオージェ電子のエネルギーを解析することを目標として、実空間差分法に基づく電子状態の新しい高精度計算方法およびソフトウェアを開発することを目的としている。

研究成果

- (1) 実空間差分法に基づく電子状態の新しい高精度計算方法およびソフトウェアを開発し、高精度計算が可能であることを示した。(委託研究(大阪大学))
- (2) 開発したソフトウェアにより、シリコン原子の特性 X 線エネルギーやオージェ電子のエネルギーの解析が可能であることを示した。(委託研究(大阪大学))

期待される今後の展開

- (1) 新しい高精度計算方法に基づくソフトウェアは、特性 X 線のエネルギーやオージェ電子のエネルギーのみならず、表面原子の結合状態に依存するエネルギーシフトなど高精度計算が必要な解析に適用可能である。

III 超精密加工・成膜システムの開発

III. 1 プラズマ CVM(Chemical Vaporization Machining)

研究目的

本研究では、大気圧プラズマにより生成した高密度の中性ラジカルを利用した高能率無歪加工法としてプラズマ CVM(Chemical Vaporization Machining)を提案し、従来の機械加工に置き換わる新しい加工法としての可能性を明らかにすることを目的とし、以下の項目を実施した。

(1) 切断、パターニング加工

内周刃、外周刃型回転電極とワイヤー型電極を用いて、材料の切断、および表面におけるパターニングを行うための基礎研究ならびに実用化を図る。

(2) ポリシング、表面処理加工

円筒型回転電極を用いて、材料のポリシングならびに表面処理を行うための基礎研究ならびに実用化を図る。

(3) 数値制御プラズマ CVM加工装置の開発

X線ミラーや SOI ウエハー等の超高精度光学素子ならびに次世代半導体デバイス基板を加工するための数値制御プラズマ CVM加工装置の開発。

(4) ガス循環精製装置の開発

プラズマ CVMの加工特性を安定に維持するために、パーティクルおよび反応生成物の除去、反応ガス濃度および温度の一定制御を行うガス循環精製装置の開発。

研究成果

- (1) 内周刃電極によるシリコンインゴット(25×25mm²)の無歪切断、ワイヤー電極による太陽電池用アモルファスシリコン膜の高速パターニングに成功した。(プラズマ CVM応用技術研究会：(株)新潟鐵工所、三洋電機(株))
- (2) プラズマ CVMによって加工した Si ウエハの表面には機械研磨面で見られる周期数 10μm のリップルと呼ばれる粗さが存在しないことを明らかにした。本結果は加工原理の相違から生じたものであり、プラズマ CVMの優位性を示す結果である。また、水晶の加工表面を電子線回折で評価した結果、加工歪が全く存在しないことがわかった。(プラズマ CVM応用技術研究会：(株)新潟鐵工所、松下電器産業(株)、シャープ(株))
- (3) 高融点材料である単結晶モリブデンを高能率に研磨することができた。(兵庫県立工

業技術センター)

(4) 水蒸気プラズマ処理により撥水性のテフロン表面を親水化することに成功した。(プラズマCVM応用技術研究会：日東電工(株))

(5) プラズマを発生させるための回転電極ならびに加工物を移動させるための XY テーブルに、プラズマプロセス装置としては世界で初めて気体軸受を用いた加工装置を完成させた。気体軸受を用いることによりパーティクルの発生や有機物汚染の全く無いクリーンな加工環境を実現することができた。性能としては回転電極の振れ精度として $10\mu\text{m}$ 以内、XY テーブルの真直度として $1\mu\text{m}$ 以内 (ストローク 550mm) を得た。(明昌機工(株)、大阪富士工業(株))

(6) プラズマに対して安定した高周波電力の供給を行うためのインピーダンス整合器として大容量 ($1,000\text{pF}$) の空洞共振器を設計・製作し、設計値通りの共振周波数の可変域を得ることができた。(明昌機工(株))

(7) Si の加工実験を行い、加工速度がテーブルの送り速度の逆数、すなわちプラズマの滞在時間に完全に比例する結果を得た。本結果により数値制御プラズマCVMによる超精密加工を実現する可能性を得た。(明昌機工(株))

(8) プラズマCVM装置用のガス循環精製装置を完成させた。本装置により、加工雰囲気中のパーティクルや反応生成物の除去、反応ガスの温度および濃度を一定に制御することが可能となり、長時間にわたるプラズマCVM加工の安定化を図ることができる。性能としては $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度制御を実現した。(プラズマCVM応用技術研究会：セントラル硝子(株)、セントラルエンジニアリング(株))

期待される今後の展開

(1) SiC 等の超高硬度機能材料の高効率切断および研磨加工。

(2) SOR(Synchrotron Orbital Radiation)光用 X 線ミラー、EUV(Extreme Ultraviolet)リソグラフィー用非球面ミラー等の超精密光学素子の加工。

(3) 次世代デバイス用基板 SOI(Silicon On Insulator)ウエハの薄膜化加工。

III. 2 EEM(Elastic Emission Machining)による超精密加工法の開発

研究目的

最先端の科学技術の分野では、表面が原子レベルで平滑であり、かつ極めて高い形状精度が必要な様々な機器要素が多く領域で求められている。たとえば、シンクロトロン放射光用 X 線ミラーの中には、表面のスロープエラーが 10^{-7}rad オーダーの形状精度と原子的に平滑な表面が共に必要とされるものがある。また、高出力レーザー用のミラーでも、きわめて高い形状精度と加工変質層のない平滑な表面をもつミラー要求される。EEM(Elastic Emission Machining)は、化学的な加工メカニズムに基づく超精密加工法であり、上記の要求を満足し得る。本研究では、EEM の加工メカニズムについて第一原理分子動力学シミュレーションにより、その詳細な解明を行った。その結果をもとに、上記の機器要素の加工に適用する実用レベルの超精密加工システムを開発することを目的としている。具体的に実施した研究項目を以下に示す。

(1) 加工雰囲気の清浄化と加工特性の評価 (委託研究(大阪大学)、大阪工業技術研所)

(2) 数値制御 EEM 用加工ヘッドの開発 (大阪工業技術研所)

- (3) 数値制御加工システムの開発と非球面の創成 (大阪工業技術研所)
- (4) EEM 用微粒子製造装置の開発 (セントラル硝子株式会社)
- (5) 高出力レーザーミラー用数値制御 EEM 加工装置の開発(光洋精工株式会社)

研究成果

- (1) EEM の第一原理分子動力学シミュレーションから、微粒子表面と加工物表面間の化学反応の妨げとなる加工液中の不純物が加工特性に影響を与えることを予測し、EEM 加工システム開発の指針を得た。また、加工実験により、加工液中の溶存酸素は極めて高速に Si 表面を酸化することを見出し、加工特性に大きく影響することを明らかにした。
- (2) 加工雰囲気の高純化と加工の高効率化、制御性のすべてに渡って飛躍的な性能の向上が期待できる超高压超純水のノズル噴射流れを利用した新しい加工ヘッドを開発し、その可能性を評価した。
- (3) X 線ミラーを始めとする超精密機器要素の数値制御加工を行うための数値制御ソフトウェアの開発を行った。また、SiO₂ や SiC 製の非球面ミラーの加工に適用し、形状精度 0.01mm オーダーの加工が可能であることを実証した。
- (4) EEM の第一原理分子動力学シミュレーションによる予測から、高能率加工が期待できる SiO₂ や Al₂O₃、ZrO₂ 微粒子について、高純度かつ単分散微粒子を高能率に製造することができるシステムを完成させた。
- (5) EEM に必要な固体表面間反応に対して外乱となる不純物を極限まで低減するため、超高压超純水による静圧軸受けを世界で初めて開発し、外気との接触のない超純水中で動作する超清浄 EEM 加工システムを完成させた。

期待される今後の展開

- (1) SOR(Synchrotron Orbital Radiation)光用 X 線ミラー、EUV(Extreme Ultraviolet) リソグラフィ用非球面ミラー等の超精密光学素子開発技術への展開。
- (2) 次世代半導体ウエハ製造技術への展開。
- (3) 触媒分野等の微粒子利用分野で求められる高純度微粒子の製造技術への展開

Ⅲ. 3 大気圧プラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition)による高速成膜

研究目的

- (1) X 線ミラーのための高速 a-SiC 成膜の研究
成膜速度 0.1 μ m/s 以上で a-SiC 薄膜を形成し、実際の機能デバイスに応用する。
- (2) 太陽電池用アモルファスシリコン (a-Si) の高速成膜
成膜速度 1 μ m/s 以上で a-Si 薄膜を形成し、安定化後変換効率 10%の太陽電池セルを完成する。

研究成果

- (1) X 線ミラーのための高速 a-SiC 成膜の研究 (日本ピラー工業株式会社)
 - ・原料ガス濃度、投入電力ともに大きくすることで a-SiC 膜の成膜速度が向上し、最大で約 90nm/s の成膜速度が得られた。このことから、本成膜法により a-SiC 膜の高速成膜が可能であることが確認された。
 - ・成膜された a-SiC 膜においては、赤外吸収分光分析で Si-C 結合の存在が確認された。
 - ・反応ガス比、水素ガス濃度、投入電力を変化させて成膜した膜を AES で分析した結果、

組成比(C/Si)は成膜パラメータに依存することがわかった。原料ガス比を大きくすること、水素ガス濃度を小さくすること、投入電力を大きくすることでそれぞれ組成比は大きくなる。この結果から適当な成膜条件を与えることでストイキオメトリックな膜が得られることがわかった。

(2) 太陽電池用アモルファスシリコン (a-Si) の高速成膜

- ・基板温度を 200℃とすることにより、断面構造の均質な a-Si 薄膜を形成することができた。
- ・また、膜表面に付着するパーティクル量に対するガス循環流量および電極回転数、成膜ギャップの大きさについて検討した結果、ガス循環流量 1300ℓ/min、電極回転数 5000rpm、成膜ギャップ 300μm とすることにより、膜表面へのパーティクルの付着を抑止することができた。
- ・成膜速度は、SiH₄ 濃度 5%、H₂ 濃度 1%、投入電力 2000W のとき、最大約 1.6μm/s であった。
- ・0.3μm/s という高速で、約 6 桁の光感度を有する a-Si 薄膜の形成が実現した。

期待される今後の展開

(1) X 線ミラーのための高速 a-SiC 成膜の研究

今後さらに検討を要する基礎的な技術課題としては、以下の項目が挙げられる。

- ・a-SiC 薄膜の具体的な構造および膜中の各元素 (Si, C,H) の結合状態を明らかにする。
- ・超高純度ガスを積極的に利用することにより、膜中不純物 (O,N) 濃度をさらに低減する。
- ・高速形成した a-SiC 薄膜の X 線照射に対する耐性の評価を行う。

これらの課題をクリアできれば、以下のような展開が期待される。

- ・均質な a-SiC 膜は多結晶 SiC のように表面加工時に粒界段差が生じないことから、プラズマ CVM や EEM により原子オーダーで平滑な加工表面が得られる。その結果、極めて高性能な X 線ミラーが実現できる。
- ・高性能な X 線リソグラフィー用メンブレンを実現できる。

(2) 太陽電池用アモルファスシリコン (a-Si) の高速成膜

今後さらに検討を要する基礎的な技術課題としては、以下の項目が挙げられる。

- ・高速形成した a-Si 薄膜を用いて、実際に p-i-n 構造を試作し、変換効率の評価を行う。
- ・投入電力、反応ガス種および濃度等のパラメータを最適化することにより、高速形成時にも膜特性の劣化のない a-Si 薄膜を実現する。

これらの課題をクリアできれば、以下のような展開が期待される。

- ・高効率なアモルファスシリコン太陽電池を低コストで製造することが可能となる。
- ・大面積の基板やフレキシブルな基板に対応した大型装置を開発することにより、太陽電池の量産化を実現でき、電力用アモルファスシリコン太陽電池の普及を促進できる。

IV 表面計測評価システムの開発

IV. 1 STM-AES・XMA(Scanning Tunneling Microscopy - Auger Electron Spectroscopy・X-ray Micro Analysis)の開発

研究目的

STMは、原子1個を観察できる分解能を有し、表面科学の進歩に大きく貢献したが、その原子の種類を明らかにすることはできない。そこで、STM探針から照射された電子によって原子固有の特性X線やオージェ電子を発生させ、表面にある原子1個の元素分析を可能とする究極の表面分析法「STM-AES・XMA」の確立を目指す。

研究成果

- (1) STM探針から照射された高運動エネルギーの電子が、試料内部で散乱する過程をシミュレーションし、オージェ電子とX線の表面発生領域を求めた結果、探針直下の極狭い領域にある表面原子から発生することがわかった。
- (2) STM-AES・XMAでは検出角度が制限されるため、オージェ電子およびX線の検出角度依存性を調べたところ、試料表面から5°の低角度においてもオージェ電子やX線は検出でき、X線においては入射電子のエネルギーが低いと検出角度依存性が小さいことがわかった。(日本電子株式会社)
- (3) STM-XMA実験装置の試作を行い、STMの探針に高電圧パルス印加して、試料表面原子から発生したX線スペクトルを測定し、STM-XMAによって元素分析が可能であることを示した。(日本電子株式会社)
- (4) 非破壊でのSTM-XMAによる表面分析を目指して、STM探針へ印加するパルスの特性を検討し、照射電子量を制限でき、パルス時間幅を1ns以下にすることができる容量放電型極短パルス印加システムを設計・開発した。(日本電子株式会社)
- (5) 容量放電型極短パルス印加システムによってSTM-XMAを行い、Si試料、Mg試料ともに特性X線のピークがはっきりと得られたことから、この容量放電型極短パルス印加システムでSTM-XMAが可能であることを示した。(日本電子株式会社)
- (6) 容量放電型極短パルス印加システムによるSTM-XMAで得られたX線スペクトルと、シミュレーションによって得られたX線スペクトルを比較することで、実験におけるX線の発生領域や照射電子数の検討を行った。

期待される今後の展開

- (1) 固体表面での物理吸着や化学反応による表面の変化を、原子の位置と電子状態を同時に測定することにより、詳細な表面反応素過程の解析が可能となる。
- (2) 量子力学に基づく第一原理分子動力学シミュレーションの結果を、STM-AES・XMAによって実験で検証することができる。
- (3) STM-AES・XMAの測定結果から、より正確な表面構造を得ることができるため、表面物性や表面での物理・化学現象を原子・電子レベルで解明する表面科学の分野で、強力なツールとなる。

IV. 2 レーザー光散乱法によるナノメータオーダーの微粒子計測および表面評価システムの開発 研究の目的

収束レーザーを走査しながら、Si ウエハ表面の微粒子をナノメータオーダーで計測できる光電子増倍管を用いた全散乱光検出法と、高感度 CCD カメラを用いて、Si ウエハなどの表面を広い領域にわたって、微粒子を高速で計測できる斜入射画像計測法の二方式を一体化した微粒子測定機の開発を行う。さらに、本測定機を用いて Si ウエハ表面の微粒子計測はもちろん、表面欠陥の検出など超精密加工面の微細構造に関する情報を得ることができる表面評価システムの開発を目指す。

研究成果

- (1) 光電子増倍管を用いて 24nm 程度の粒径を測定できる全散乱光検出法と、高感度 CCD カメラを用いて広い領域を高速で 30nm 程度の粒径を測定できる斜入射画像計測法の二つの計測法を一体化し、ウルトラクリーンルーム内の環境でも、広い範囲を高速で高分解能な同時測定が可能な微粒子測定装置を、日本分光（株）と共同で開発した。
- (2) ウルトラクリーンルーム内で、本測定装置によりパターン未形成の清浄な Si ウエハ表面を測定し、平均 28nm 程度の粒径に相当する信号を検出した。
- (3) これら検出信号を実証するために、Si ウエハを洗浄し、その除去粒子数の変化から、付着粒子であるかどうかの検証を行い、そのほとんどが付着粒子であることを確認した。
- (4) ウルトラクリーンルーム内に清浄な Si ウエハ面を置いて曝し、その表面上の付着微粒子を計測し、分布粒子数の経時変化より、クリーンルーム内の清浄度測定を行った。
- (5) 一方、CCD カメラを用いた斜入射画像計測法においては、レーザービーム走査により均一照明を実現し、さらに暗電流の露光時間依存性、計測された散乱光の露光時間依存性・入射光量依存性について示し、計測条件を決定した。
- (6) また、粒径 88nm、55nm、43nm のラテックス粒子からの散乱光が感度良く計測できた。
- (7) Si ウエハ表面上に散布したラテックス標準粒子からの散乱光を測定し、その分布を透過型電子顕微鏡観察による粒子径分布と対応付けた。
- (8) 入射波と反射波で生じる表面合成波の大きさを計算することにより、P・S 偏光入射による計測結果の違いについて説明することができた。
- (9) 以上、斜入射画像計測法による光散乱計測装置は、Si ウエハ上の 30nm 程度の微粒子を感度良く計測できることを示せた。
- (10) 今回、両方式を一体化して、全散乱光検出法では検出粒径感度が 24nm 程度、また斜入射画像計測法では広範囲を高速に計測でき、かつ 30nm 程度の感度をもつ微粒子測定装置を開発した。

期待される今後の展開

- (1) 全散乱光検出法では、走査型電子顕微鏡に比べて縦分解能が高く、また広い測定領域を大気中で測定が可能な「走査型光顕微鏡」への展開が期待できる。
- (2) 一方、CCD カメラを用いた斜入射画像計測法では、今後入射光量をより大きくして、さらに小さな粒子や表面近傍の光散乱現象を計測していくことで、検出感度の向上、Si ウエハ表面の評価、基板表面近傍の光散乱現象の解明などが期待される。
- (3) 本測定装置を用いて、Si ウエハ表面の微粒子計測はもちろん表面欠陥の検出、さらには超精密加工面の微細構造に関する情報を得る表面評価システムへの発展が期待できる。

IV. 3 微小突起をプローブとした走査型近接場光学顕微鏡の開発

研究目的

微小な突起を有するプローブを用いた走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)では、従来の方法による SNOM の欠点の多くが解消される。即ち、①S/N 比に優れ、②試料材質に依存せず、③nm オーダの試料表面形状計測が可能である。本研究の目的は、下記の項目を実施し、微小突起プローブを用いた高空間分解能の SNOM を開発することにある。

- (1) 極微小ラテックス粒子をプローブとした走査型近接場光学顕微鏡の開発(委託研究(大阪大学))
- (2) 境界要素法を用いたプローブ周辺の電磁場解析
- (3) FDTD 法を用いたプローブ周辺の電磁場解析
- (4) 近接場領域の現象の解明

研究成果

- (1) 極微小ラテックス粒子をプローブとした走査型近接場光学顕微鏡構築に必要な 1. 近接場を形成するレーザー照射系、2. プローブ部で発生する散乱光検出系、3. 測定試料走査のための三次元的 xyz 走査系、4. Feedback 制御系等、SNOM 構築のための要素開発を行った。
- (2) 四角錐基板の先端に直径 500nm のポリスチレンラテックス球を設置したプローブ(いわゆる反射型微小球プローブ)を開発し、縦分解能 1nm 程度、横分解能 10nm 程度の SNOM を実現できた。
- (3) 近接場領域からの散乱光の発生について、試料の屈折率とプローブの屈折率との相関を調べた。両者の屈折率差が大きいほど、発生する散乱光強度およびその距離に依存した増加率が高い、すなわち高い縦分解能が見込めることが分かった。
- (4) 新たな高空間分解能を持つプローブ開発のため、境界要素法による 2 次元電磁場解析を行い、プローブ部周辺の電場解析結果とこれまでの反射型微小球プローブでの実験(光学的な特性評価)をもとに最適なプローブ形状・材質を提案した。
- (5) 再現性よく構築できる高空間分解能プローブを目指して、微小共振球に TiO₂ 粉末を配置したプローブを提案し、プローブ製作法を開発中である。
- (6) 予備実験として、直径 5 μ m の微小球のみをプローブとして SNOM 測定した結果、微小球の大きさよりもより微細な構造を観察できることが確認できた。
- (7) プローブ周りの電磁場解析を 2 次元の FDTD 法により行なった。レーザー光波長、レーザー光入射角およびレーザー光の偏光状態を制御したシミュレーション結果から、共振球プローブ内の光共振状態をレーザー光の照射条件で制御できる可能性を見いだした。
- (8) 2 次元 FDTD 法において、共振球プローブ表面の近接場領域へ観察試料が接近することにより、共振球プローブ内の共振状態が崩されることが分かり、高空間分解能プローブ実現への可能性を見いだした。

期待される今後の展開

- (1) 今後は、プローブ周りの電磁場解析を 3 次元 FDTD 法により行ない、試料表面形状・材質とプローブ球内の共振状態との相関を調べ、共振球プローブによる高空間分解能プローブの実現を目指す。