

先端追跡

[R-37] アルコキシシランの加水分解による 微粒子生成の機構

アルコキシシランをアンモニアを触媒として加水分解すると数十～千 nm の単分散の球状微粒子が生成する¹⁾ことは以前より知られている。その生成過程については反応速度論などにより議論されているが、いまだに定説がない。加水分解によって生じたケイ酸の縮合により微小な核ができ、その表面にさらにケイ酸モノマーが縮合し成長する説²⁾、微小粒子の凝集によって核が発生し、そのまわりにさらに微小粒子が凝集結合して成長する説^{3,4)}などがある。

Bogushら⁴⁾はテトラエチルオルトシケート(TEOS)の加水分解反応液を経時的に TEM で観察することにより、反応の初期に数 nm 程度の微小粒子ができ、これらが凝集して粒子成長するメカニズムを提案している。

一方 Bailey ら⁵⁾はサンプリング時の乾燥による変化を防止するために、TEOS の加水分解反応液を凍結したまま TEM で観察することにより、反応途中で 26 nm 程度の低密度の粒子を観測した。NMR によればこの時点では加水分解している TEOS はごくわずかである。その後この粒子が緻密化し、成長する様子が観察された。またこの方法では核となる粒子以外の微粒子は観察されなかった。粒子生成の過程について新たな議論を呼ぶものと思われる。

文 献

- 1) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn: *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- 2) T. Matsoukas and E. Gulari: *J. Colloid Interface Sci.* **145**, 557 (1991).
- 3) G. H. Bogush and C. F. Zukoski: *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 19 (1991).
- 4) G. H. Bogush and C. F. Zukoski: *Mater. Sci. Res. (Ceram Microstruct '86)* **21**, 475 (1987).
- 5) J. K. Bailey and M. L. McCartney: *Colloids Surf.* **63**, 151 (1992).

(日産化学 田崎桂子)

[R-38] 層状構造素材の新しい応用

インターカレーションはソフトケミストリーへの指向とも呼応し、改めて注目されつつあるが、粉碎は天然資源の加工にのみ必要な、色あせた技術と考えられがちである。しかし両者の間には新しい接点がある。すなわち、層状構造を有する素材の面方向の破壊を最小限に抑え、面間の剝離を推進するような粉碎を行えば、単一の格子が X-Y 方向にのみ整列した薄片状の材料が得られる。

剝離を目的とした粉碎方法のひとつとして、MoS₂ などの結晶に Li を挿入し、ついで水中に投入することによって発生する水素ガスの圧力によって層剝離を行わせるユニークな一連の手法が報告されている¹⁾。生成物が単格子層に近いことは X 線回折ピークの解析から確認されている。さらに、この技術を複合積層材料に応用することもできる。たとえば、薄片形状を保持したまま MoS₂ と WS₂ との剝離粉碎を同時に行うことにより、交互積層複合硫化物 MoWS₄ を得ることができ²⁾。

層間結合のより弱い、前駆体への挿入反応も新しい試みとして注目されている。たとえば、V₂O₅ キセロゲルへの Al₁₈ 含有ポリマーイオンの挿入により、膨潤状態を固定したいわゆるピラー構造材料が調製できる³⁾。さらに、類似の考え方でゾルーゲル法を経て Na_{0.33}V₂O₅ ブロンズの合成に成功した報告例もある⁴⁾。

薄片状の微粒子は、垂直磁化方式の磁気記録材料や耐候性塗料、基礎化粧品のように液体中に分散させ、配向塗布して薄膜状にして用いられることもあるが、薄片を積層することによって配向成形体を得ることも可能である。たとえば、組成の複雑な酸化物系の超伝導材料など単結晶が容易に得られない材料でも、整合性の高い積層成形体を焼結させることにより、臨界電流密度の高い材料を得ることが可能である⁵⁾。

文 献

- 1) P. Joensen, R. F. Frindt and S. R. Morrison: *Mat. Res. Bull.* **21**, 457 (1986).
- 2) B. K. Miremadi and S. R. Morrison: *J. Appl. Phys.* **67**, 1515 (1990).
- 3) M. Khairy, D. Tinetti and H. van Damme: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **12**, 856 (1990).
- 4) J. P. Pereira-Ramos and R. Baddour: *Solid State Ionics* **53-56**, 701 (1992).
- 5) A. Sawabe, M. Senna, M. Itoh and T. Nakamura: *J. Mat. Sci. Lett.* **12**, 710 (1993).

(慶大理工 仙名 保)

[R-39] グラファイト STM 像の解釈確定か?

10年ほど前に開発された走査トンネル顕微鏡 (STM) は瞬く間に世界中のあらゆる科学分野に浸透した。その装置にかかわっている人はだれしも、その手始めにグラファイトにチャレンジし、見事原子像を得たフレッシュな (?) 経験があるはずである。開発当初は、異常振幅や像のバリエーション (三角状や六角状など)、どのサイトを観察しているかなどについて、試料と探針との相互作用¹⁾ や探針の形状効果、あるいは電子状態の理論計算などの点からいくつか議論があった。

ごく最近、超高真空中において試料と探針との相互作用 (Elastic Interaction) を最小にした状態で、グラファイト表面の α , β 原子サイトを選択的に観察したという報告がある²⁾。それによると、0.5 V 以上の電圧では試料正バイアス時で α サイト、負バイアス時で β サイトが選択的に観察され、それ以下のバイアスでは探針試料間の相互作用が無視できずいずれの極性とも β サイトが観察されるというものである。探針形状の効果については言及していないが、グラファイト表面のどの原子サイトが見えるかについては終止符が打たれたようである。しかし他の物質を見てみると、二硫化モリブデンなどの単純な層状化合物においても表面第1層と第2層目の原子のどちらが見えるのか確定されていない³⁾。こういう表面であればこう見えるはずだという汎用のパッケージソフトがあれば、STM の実験者にとって非常に有益かつ魅力的なのだが一。

文 献

- 1) J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garcia and H. Rohrer: Phys. Rev. Lett. **57**, 444 (1986).
- 2) S. Gwo and C. K. Shih: Phys. Rev. **B 47**, 13059 (1993).
- 3) M. Weimer, J. Kramer, C. Bai and J. D. Baldeschwieler: Phys. Rev. **B 37**, 4292 (1988).

(広工大 吉村雅満)

[R-40] プラズマ照射による超々 LSI 用薄膜の改質

1G ビット DRAM (Dynamic Random Access Memory) のような超々 LSI のための薄膜形成プロセスにおいては、超微細パターン (たとえば、幅 0.2 μm で高さ 0.5 μm のラインからなる 0.2 μm 間隔のパターン) 上に 100% の段差被覆度でかつ膜特性の優れた薄膜を成長させることが必要になる。このように高度な薄膜成長技術を実現するために種々の観点から研究されているが、中でも段差被覆性の優れた膜成長法で薄膜を成長した後プラズマ照射により薄膜を改質する技術が注目されている。

段差被覆性の優れた TEOS*-オゾン CVD \cdot SiO₂ 膜¹⁾ あるいは SOG (Spin on Glass) 膜には水分 (H₂O あるいは OH の形で存在) が含まれているので絶縁特性が悪いが、O₂ ガスのプラズマを照射することにより 20 nm 程度の表面層が改質される²⁾。そのメカニズムは、イオン bombard による水分離脱と、その後の Si-O ネットワークの緻密化である。

上記の場合は、膜の表面層のみの改質であるが、最近薄膜全体をプラズマ改質させるユニークな膜成長法が報告されている。それは、パルス変調された高周波により TEOS/オゾン/酸素のプラズマを発生させて SiO₂ 膜を成長させる TOP-PECVD (TEOS Ozone Pulse-modulated Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) と呼ばれるものである³⁾。第一ステップ (プラズマ off 状態) で TEOS-オゾン熱反応により段差被覆度 100% の薄膜 (20 nm 程度) を成長させ、第二ステップ (プラズマ on 状態) でプラズマ改質を行う過程を繰返す膜成長法である。この方法により段差被覆性が良くかつ膜特性の優れた SiO₂ 膜が形成される。

以上のようなプラズマ改質あるいはそれを含む膜成長プロセスは、絶縁膜のみならずメタル膜形成にも有効であり、超々 LSI プロセスにおける重要な技術になる。したがって、表面科学的なアプローチによりメカニズムを明らかにすることをも含む、総合的な研究が期待される。

* TEOS: Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate の略で、分子式は Si(OC₂H₅)₄

文 献

- 1) H. Kotani et al.: Proc. of Int. Electron Devices Meeting (1989) p. 669.
- 2) 藤野ほか: 第 53 回応用物理学会学術講演会予稿集 (1992) p. 579.
- 3) Y. Ikeda et al.: Proc. of Int. Electron Devices Meeting (1992) p. 289.

(日本電気 ME 研 沼沢陽一郎)