

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008 年度  
 課題番号：19510114  
 研究課題名（和文）サーファクタントエピタキシー法を用いた金属/セラミックス多層膜の構造制御と物性  
 研究課題名（英文）Effects of Surfactant Epitaxy on Film Structures and Properties of Metal/Ceramics Multilayer Films  
 研究代表者  
 神子 公男（KAMIKO MASAO）  
 東京大学・生産技術研究所・助教  
 研究者番号：80334366

研究成果の概要：サーファクタントと呼ばれる表面活性剤の一種を用い、金属やセラミックス薄膜（膜厚は nm のオーダー）の成長を意図的に制御することにより、平坦性（二次元性の高い）、結晶性（単一配向に成長）の高い高品質な薄膜やナノスケールの三次元島状成長した（ナノドット構造を持つ）薄膜を作製することに成功した。次に金属/セラミックス薄膜が交互に積層した多層膜を作製し、その物性について検討を行った。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：(分科)ナノ・マイクロ科学（細目）ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ表面界面、結晶成長、サーファクタント、エピタキシャル、スパッタ蒸着、構造制御、薄膜・多層膜、シーディッドエピタキシー

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、超高真空中において薄膜の成長を原子層レベルで制御できるようになりつつあり、ナノテクノロジーに関する研究は急速に増加している。このナノテクノロジー技術を駆使して現在開発されている、トンネル型磁気抵抗（TMR）素子を用いた超高密度磁気ディスクの読み込みヘッドや不揮発性磁気ランダムアクセスメモリ（MRAM）、光センサー、太陽電池、エコガラス等の薄膜は、その構造として金属/セラミックス界面を有するナノスケールオーダーの多層膜が用いられている。これらの機能性薄膜は現在急速な勢いで進め

られているが、いくつかの課題が残されている。その主なものは、金属強磁性層上のセラミックス薄膜の膜厚や組成比、結晶構造の不均一性や、界面の凹凸による機能の劣化等である。よって、実際にデバイスとして応用するためには、その薄膜の微細構造を正確に、且つ微細にキャラクタライズする必要にせまられている。

薄膜の界面構造を制御する手法として、大きく分けて作製された薄膜の界面構造をアニール等の事後処理を行うことによって変化させる手法と、薄膜の成長過程を制御する手法の二つに分けられる。前者は熱力学的制約

のために自ずから限界がある。後者の成長制御の一つの手法として、近年、注目されているものにサーファクタント媒介エピタキシー (Surfactant-Mediated Epitaxy) 法がある。サーファクタント法とは、サーファクタントと呼ばれる表面活性剤 (原子あるいは分子) で下地基板表面を被覆し、蒸着原子の基板上での表面拡散過程を意図的に制御することで、熱力学的・運動学的な制約に抗して人工的な表面構造物や素材を作り出す手法である。サーファクタントの特徴として、絶えずその効果が成長表面で発生する必要性や、膜内に偏析して薄膜自体の構造や機能を劣化させないためにも、絶えずその量の大部分が表面に浮上する (表面偏析) する必要がある。サーファクタント法の効能として、二次元成長 (層状成長 or ステップ・フロー成長) の促進、三次元成長の促進によるナノドット構造の形成、蒸着原子の表面拡散の異方性を変化させる、薄膜の結晶性を向上させる (積層欠陥や双晶形成の抑制)、基板物質と薄膜物質間に発生する界面拡散の抑制等が挙げられる。

(2) サーファクタント法の研究は、主に半導体薄膜の分野において、特に量子ナノドットの作製手法として注目され、国内外を問わず近年活発に行われている。しかしながら、金属薄膜の分野においては、ヨーロッパやアメリカを中心に行われており、国内ではあまり行われていない。サーファクタント媒介エピタキシー法はナノテクノロジー研究領域の一端として、未だ発展段階にある。また、金属やセラミックス薄膜の微細構造に関する詳細な解析は、ナノ・デバイスの開発に向けて、官民一体となって研究が施されている分野である。

(3) 申請者は、長年にわたりサーファクタント法を用いたナノ薄膜のエピタキシャル成長制御、及びセラミックス単結晶基板上のナノ薄膜の構造制御の研究に携わってきた。サーファクタント法を実際の薄膜作製に応用しようとした場合、対称となる基板物質、蒸着物質、配向面、サーファクタント物質の選択によって、結果が異なってくる。申請者はサーファクタント法を用いて既に 10 以上の物質系に応用し、薄膜の成長制御を行ってきた。これらの知識と経験から、金属/セラミックス界面を有する薄膜の作製時にサーファクタント法を応用することが可能であると考えている。また、サーファクタントに用いられている物質の中にはある種の触媒効果としてセラミックス薄膜の生成反応を促進させる働きがある物質も見られ、このことから、金属/セラミックス薄膜のヘテロ界面構造、結晶構造を意図的にコントロールし、良質な界面構造を有する金属/セラミックス薄膜機能性薄膜を作製するという研究動機に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、下地となる単結晶基板や薄膜の表面をサーファクタント物質で被覆し、その表面の性質を変化させることで (表面改質させることで) その上に蒸着する薄膜の成長の制御を行い、良質な薄膜構造を有する金属、セラミックス薄膜・多層膜を作製し、その機能を向上させることを目的として研究を行う。研究期間内に目標とする。具体的には、

サーファクタント法による金属、セラミックスの薄膜構造を原子層レベルで正確に制御すること、高品質なヘテロ界面を有する金属/セラミックス多層膜を、サーファクタント法を用いて作製し、薄膜の機能を向上させることである。

本研究は、セラミックス薄膜作製時にサーファクタント・エピタキシー法を用いることで、良質な薄膜・多層膜構造を有する金属・セラミックス薄膜を作製することに焦点を絞った、新たなナノ・デバイス作製手法の研究であり、本研究で得られる結果は、金属/セラミックス薄膜のナノスケールでの構造制御を、ある程度意図的に制御することが可能になると考えられ、高性能スピンドバイスの応用や光触媒機能への応用が期待される。

## 3. 研究の方法

(1) MgO 等のセラミックス単結晶基板上に良質な金属薄膜を蒸着するため、シーデッドエピタキシー (Seeded Epitaxy) 法を用いて、基板と目標とする金属薄膜の間に Seed 層と呼ばれる中間層を挿入することで、結晶性の良い薄膜を作製する。そして、サーファクタント・エピタキシー法を用いてその上に蒸着させる金属やセラミックス薄膜や多層膜の成長を意図的に制御し、目的とする高品質な薄膜・多層膜を作製することを意図する。そのために、以下の手順で実験を行う。

まず、作製する金属・セラミックス薄膜に有効に働くサーファクタント物質、及び各種作製条件 (基板の種類及び配向面、基板温度、蒸着速度、サーファクタントの蒸着量と蒸着位置等) を決定するための基礎実験を行う。これは、サーファクタント物質やその効果は作製する薄膜の種類 (基板物質、蒸着物質、配向面) や作製条件によって異なるためである。具体的な方法としては、Fe、Co 等の金属薄膜表面上にサーファクタント物質として、表面エネルギーが小さく、表面偏析し易い物質を選択し、微量被覆させる。その上に金属やセラミックス薄膜を蒸着させ、膜の表面構造、結晶構造、配向面、組成等を観測する。基板として単結晶基板を用い、試料作製には分子線エピタキシー (MBE) 装置や RF マグネトロン・スパッタリング法を使用して行う。薄膜の配向面、結晶構造、表面構造、表面密

度の違いを、高速反射電子線回折(RHEED)装置、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて比較する。膜の組成分析、サーファクタントの表面偏析の解析にはオージェ電子分光(AES)装置、X線光電子分光(XPS)装置を用いる。薄膜の界面構造、結晶性の評価にはX線回折法(XRD)を用いて観察する。

以上の研究で得られた知見をもとに、応用に向けた研究を行う。具体的には、サーファクタントを用いた高品質な金属/セラミックス界面を有する多層膜の作製、作製した多層膜の機能評価、及びそれら諸特性の向上を図る、光触媒への応用である。具体的には振動試料型磁力計(VSM)を用いた磁化測定、直流四端子法を用いた磁気抵抗の測定、UV照射による純粋の接触角の観察による光触媒機能の測定を行う。

#### 4. 研究成果

(1) サーファクタント・エピタキシー法を金属薄膜やセラミックス薄膜作製に応用し、その効果を基礎的に研究した。以下にその概要を示す。

多層膜作製への基礎としてFeやCoの薄膜作製時に数種類のサーファクタント(Ag, Pb, Bi)を用いてその効果を調べた。薄膜作製には分子線エピタキシャル装置とスパッタ装置の双方を用いた。サーファクタント原子はそれら蒸着原子の表面拡散や界面拡散を抑制し、層状成長やエピタキシャル成長を促進させる効果があることを見出した。また、最も効果的にサーファクタント効果をもたらすサーファクタントの蒸着量には最適値が存在すること(図1)その最適値も基板の結晶方位や蒸着温度に依存して変化することが判明した(論文、を参照)。基板の結晶方位によるサーファクタント効果の変化を系統的に解析した事は、この分野での研究では過去に例を見ないものである。これらの結果から、今後、サーファクタントを用いて薄膜成長を制御しようとする研究者にとって大きな方向性を示すものになったと考えられる。

次に、サーファクタントを用いてセラミックス薄膜の構造制御を行った。その前段階として、まず良質なTiO<sub>2</sub>薄膜をスパッタ装置によって作製を試みた。一般的にTiO<sub>2</sub>膜の場合、ルチル構造が出やすいが、光触媒としてより効果的に機能する準安定的なアナターゼ構造を有するTiO<sub>2</sub>のエピタキシャル膜を作製することは容易ではない。本研究において、特殊なシード層を用いることで、アナターゼ構造を持つエピタキシャル成長したTiO<sub>2</sub>薄膜が金属薄膜上で得られた。

以上の結果を踏まえ、実際に金属/セラミックス薄膜の作製にサーファクタント法を応用した。一般的に金属薄膜の場合はPbやBi等の融点の低い偏析し易い物質がサーファク

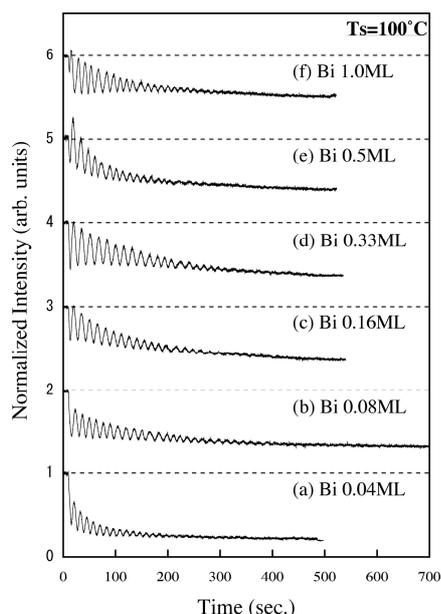


図1 Biサーファクタントの蒸着量(0.04~1.0 ML(ML:原子層))を変化させた場合のFe/MgO(100)上のFe成長におけるRHEED強度の時間変化の図(100)RHEED強度振動(即ち2次元層状成長)がBiの蒸着量によって変化している。Biが0.08MLの場合その振動回数が最大になっている。(最適値が存在する。)

ントとしてとても有効であることを確認している。しかしながら、セラミックス薄膜作製の場合、良質な薄膜を得るための基板温度が金属薄膜に比べて高く(概ね300以上)PbやBi等の低融点(概ね300以下)物質をサーファクタントとして用いると、その多くが脱離してしまい、サーファクタント効果が現れない事が分かった。このため、サーファクタントとしての有効性は多少落ちるものの、融点の比較的高いAgをサーファクタントとして用いる事になった。

Feを下地層として、その上に基板温度300で作製したTiO<sub>2</sub>薄膜(36nm)にAg(2nm)をサーファクタントとして用いた場合、Agを用いたTiO<sub>2</sub>薄膜はルチル成長を抑制し(図2)、アナターゼ成長を促進させる働きがあり、TiO<sub>2</sub>薄膜の表面粗さを減少させる働きがある事が判明した(図3)。XPSの結果から、Agは表面偏析している事が確認されたので、AgはサーファクタントとしてTiO<sub>2</sub>薄膜作製に有効に機能し、結晶構造や表面構造を良質なものに改変することを確認した。

セラミックス薄膜作製時にこのようなサーファクタント効果を見つけた事は、世界的にみてもあまり例がない事である。(現在、この結果を雑誌*J. Ceramic. Soc. Jpn.*と*Thin Solid Films*に投稿中)

また、Ag蒸着量によって、金属層上のTiO<sub>2</sub>薄膜の二次元成長や三次元成長が変化することを見出した。実際にサーファクタントの量

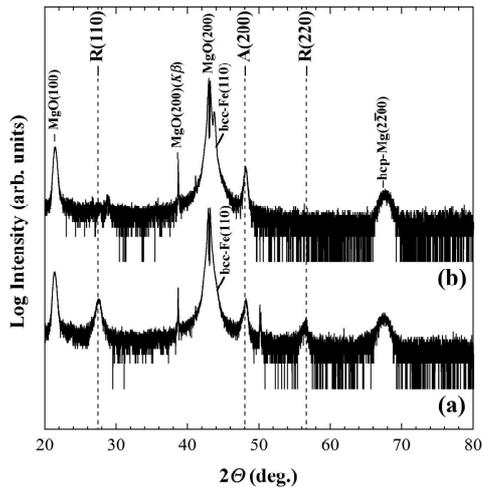


図2 Fe(40 nm)/MgO(100)上に基板温度 300 で TiO<sub>2</sub> 薄膜を蒸着した際の X 線回折結果。(a)は通常成長の場合、(b)は Ag サーファクタント(2 nm)を用いた場合。Ag を用いた場合(b)は R (ルチル成長)が抑制されている。

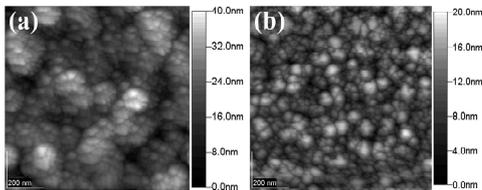


図3 Fe(40 nm)/MgO(100)上に基板温度 300 で TiO<sub>2</sub> 薄膜を蒸着した際の表面 AFM 像。(a)は通常成長の場合、(b)は Ag サーファクタント(2 nm)を用いた場合。Ag を用いた場合(b)の表面粗さ(RMS ラフネス)は 3.0 nm で用いない場合の 6.1 nm に比べて小さい。

を数 nm 程度にすると、TiO<sub>2</sub> 薄膜の三次元島状成長が顕著に促進され、自己組織化した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子(約 ~ 数十 nm 程度)が得られた(結果(2)の Fe/Pd(100)多層膜とも関連)。このような結果は、金属/セラミックス薄膜系において未だに見出されておらず、今後のナノテクノロジーの発展に寄与するものと考えられる。

(2) 金属多層膜の作製時にサーファクタントを用いてその構造を制御し、物性を比較した。具体的には、MgO や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶基板上的 Co/Cu、Co/Au、Fe/Pd 多層膜作製時に、Bi をサーファクタントとして用いた。その結果主な結果を以下列挙する。

Co/Cu(110)多層膜は作製するのに困難が伴う。その主な原因として、fcc(110)面は表面原子密度が低く、表面エネルギーの小さい Cu が表面偏析し易くなり、Co と Cu が界面拡散を起し易い。従って、Co/Cu(110)多層膜を作製することは非常に困難である。従って、Co/Cu(110)の作製手順にサーファクタント法を応用し、この困難の克服を目指した。その結果、図4に示すように、Bi サーファクタントを用いた場合、(111)方向の成長が抑制さ

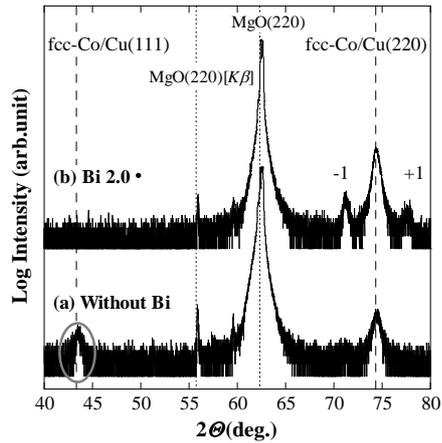


図4 Cu(10 nm)/MgO(110)上に基板温度室温で作製した [Co(1.0 nm)/Cu(2.3 nm)]<sub>20</sub> 薄膜の X 線回折結果。(a)は通常成長の場合、(b)は Bi サーファクタント(0.2 nm)を用いた場合。Bi を用いた場合、Co/Cu(111)ピークが存在せず、Co/Cu(220)ピークの側に超格子ピーク(+1, -1)が見られる。Bi が多層膜の fcc (110) 成長を促進させている。

れ、(110)方向成長を示すピーク(実際に観察されるのは(220)ピーク)の両サイドに、その多層膜の完全性の指標となる超格子サテライトピークが確認された。この結果は、Bi サーファクタントが fcc(110)成長と、Co/Cu(110)多層膜構造の完全性を促進させることを意味している。次に Co/Cu(110)の磁気抵抗を比較したところ、磁気抵抗比が 16% から 22% へ増大し、Co/Cu(100)の 13%、Co/Cu(111)の 14% に比べ大きい事が判明した(論文、を参照)。

作製の困難な表面原子密度の低い面を表面に持つ多層膜の成長をサーファクタントにより促進させる効果は、サーファクタントの効果として初めて見いだされたものであり、今後の多層膜の作製に非常に役立つものと考えられる。

L<sub>10</sub> 型 Fe/Pd(001)多層膜は垂直磁化膜として幅広く応用が期待されている。一般に Fe/Pd を作製する際に MgO(100)セラミックス基板が用いられている。申請者は、この MgO(100)基板上に Au をサーファクタントとして用い、そのナノ構造制御を行った。その AFM 結果を図5に示す。図5は MgO(100)基板上に Au をサーファクタントまず蒸着させ、その上に Fe/Pd 多層膜を 400 で蒸着させた際のものである。大変興味深いのは、Fe/Pd が柱状にナノ・ドットとして作製されている点である。これは、リソグラフィー等の加工技術を用いずに、薄膜成長の自己組織化によって作製されたものである。膜の低次元化は垂直磁気異方性を促進させるため、将来の磁気メディアへの応用が期待される。このサーファクタントを用いた、自己組織化による人工ナノ・ドット作製の成功は、世界的にみて非常にインパクトの高い結果である。(現在、雑誌 Science

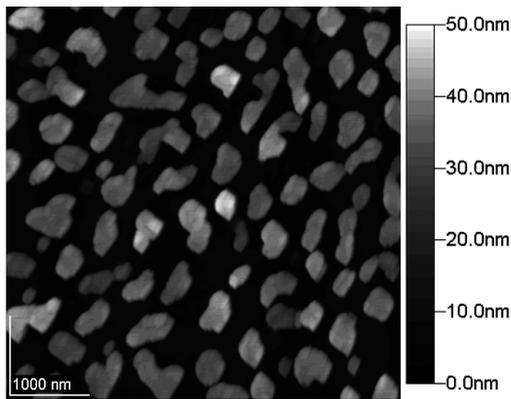


図5 MgO(100)上に基板温度 400 でFe/Pd多層膜(35 nm)を蒸着した際の表面 AFM 像。Au をサーファクタントとして用いた場合。平均の表面粗さは 0.18 であるが、標準偏差は (RMS ラフネス) は 13.5 nm である。サイズが 200 ~ 500 nm で高さが約 40 nm のナノドットが作製されている。

に投稿準備中)

(3) サーファクタントを媒介エピタキシー法用い、薄膜成長を意図的に制御することにより、平坦性、結晶性の良い高品質な金属/セラミックス薄膜を作製した。次に金属/セラミックス機能性多層膜を作製し、その物性について検討を行った。

具体的には、サーファクタントとして Ag を単結晶基板上に被覆させ、その上にFe/TiO<sub>2</sub>多層膜を蒸着させ、薄膜の表面構造、結晶構造、配向性等を観測した。薄膜作製には RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。

作製した薄膜・多層膜の構造解析や組成分析を行った結果、Ag は表面偏析しサーファクタントとして有効に機能している事、Ag を用いて作製した Fe/ TiO<sub>2</sub>多層膜の表面構造は表面粗さが小さい、Ag がTiO<sub>2</sub>薄膜のエピ

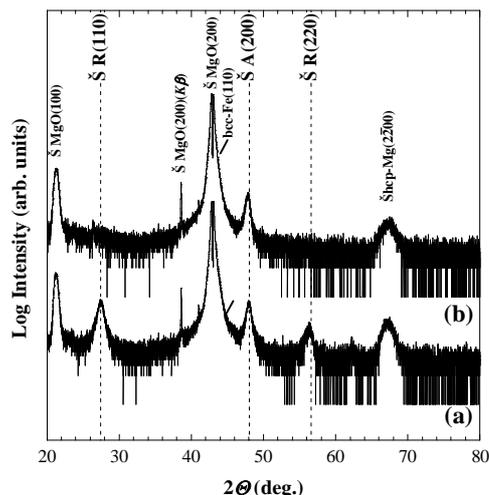


図6 MgO(100)上に基板温度 300 で作製した [Fe(2.0 nm)/TiO<sub>2</sub>(3.0 nm)]<sub>10</sub>多層膜の X 線回折像結果。(a)は通常成長の場合、(b)は Ag サーファクタント (0.8 nm) を用いた場合。Ag を用いた場合(b)は R (ルチル成長) が抑制されている。

タキシャル成長 (アナターゼ(100)成長) を促進させる事等を見出した (図6)。このように、サーファクタントを用いて良質な金属/セラミックス多層膜を作製することに成功した。(現在、雑誌 *Thin Solid Films* に投稿準備中)

作製した Fe/ TiO<sub>2</sub>多層膜の物性について検討した結果、Ag を用いて作製した多層膜は磁気異方性が低下し、光触媒活性には明確な変化が見られなかった。の磁気異方性に関しては、Ag による薄膜の平坦化やエピタキシャル成長の促進効果によって、結晶粒径が増大しスピンのピン止め効果を減少させたことによると考えられる。に関しては、Ag による多層膜表面の平坦化とアナターゼ(100)成長の促進が各々触媒活性の低下と増加に起因するためであると考えられる。サーファクタントによって良質な金属/セラミックス多層膜の作製には成功したが、高機能性を得ることに繋がっていない点に関して、今後とも更なる検討が必要であると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

- ・ M. Kamiko, A. Nakamura, K. Aotani, R. Yamamoto, Bi Surfactant Effects of Co/Cu Multilayered Films Prepared by Sputter Deposition, will be published in *Appl. Surf. Sci.*, (2009). (査読有り)
- ・ M. Kamiko, H. Mizuno, H. Chihaya, J. Xu, I. Kojima, R. Yamamoto, Surfactant Mediated Epitaxial Growth of Fe/Fe(100) and Cr/Fe(100), *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **33**, 319-322 (2008). (査読有り)
- ・ M. Kamiko, H. Chihaya, D. Ito, A. Nakamura, T. Ohshima, R. Yamamoto, Bi Surfactant Effect on Homoepitaxial Growth of Co/Cu Multilayers Prepared by Sputter Deposition, *Proc. of the 17th Iketani Conference*, Tokyo, Japan, pp.218-221 (2008). (査読無し)
- ・ M. Kamiko, H. Mizuno, J. Xu, I. Kojima, R. Yamamoto, Surfactant-Induced Layered Growth in Homoepitaxy of Fe on Fe(100)-c(2×2)O Reconstruction Surface, *Thin Solid Films*, **515**, pp.7203-7208 (2007). (査読有り)
- ・ M. Kamiko, H. Chihaya, W. Sugimoto, J. Xu, I. Kojima, R. Yamamoto, Bi-surfactant mediated growth of Co on Cu Surfaces, *J. Mag. Mag. Mater.*, **31**

- 0, pp.2265 -2267 (2007). (査読有り)
- . M. Kamiko, H. Chihaya, H. Mizuno, R. Yamamoto, Seeded Epitaxy of Co/Au(111) Multilayers on  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ : Influence of Co Seed Layer, *Mater. Sci. Eng.*, **B141**, pp.16 -22 (2007). (査読有り)
  - . M. Kamiko, H. Chihaya, R. Yamamoto, Ru-mediated interlayer exchange coupling in Co/Pd and Co/Au multilayers with perpendicular magnetic anisotropy, *Physica Status Solidi.*, **(c) 4**, pp.4445 -4448 (2007). (査読有り)

〔学会発表〕(計5件)

- . 神子公男,  $\text{TiO}_2$  薄膜構造における下地層とサーファクタント層の影響、2009年春季・第56回応用物理学会、2009年4月1日、筑波大学
- . Masao Kamiko, Influence of Underlayer on Structure of  $\text{TiO}_2$  Thin Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering, The IUMRS International Conference in Asia 2008(IUMRS-ICA2008), 2008年12月10日、名古屋国際会議場
- . Masao Kamiko, Bi Surfactant Effects of Co/Cu Multilayered Films Prepared by Sputter Deposition, 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4), 2008年10月29日、島根県松江市くにびきメッセ
- . Masao Kamiko, Surfactant Mediated Epitaxial Growth of Fe/Fe(100) and Cr/Fe(100), The Doyama Symposium on Advanced Materials (17th IKETANI Conference), 2007年9月5日、東京大学
- . Masao Kamiko, Bi Surfactant Effect on Homoepitaxial Growth of Co/Cu Multilayers Prepared by Sputter Deposition, The Doyama Symposium on Advanced Materials (17th IKETANI Conference), 2007年9月5日、東京大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計0件)
- 取得状況(計0件)

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

神子 公男 (KAMIKO MASAO)

東京大学・生産技術研究所・助教  
研究者番号：80334366

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし