

(10) 極微細構造制御による機能発現と電子デバイスへの応用に関する研究

研究代表者 工学部 松浦 満

研究目的

物質に極微細な構造をもたせると新たな機能が発現し、高性能な電子デバイスへの応用が期待される。本研究では、実験と理論の両面から、極微細構造を制御した半導体や磁性材料の作製、物性の解明、光・電子デバイス、磁気デバイス、熱電変換デバイスへの応用に関する一連の研究を行う。

研究成果

電子物性の理論的解明と材料・デバイス設計

(1) 有限なバリアの量子井戸系の励起子

有限な量子井戸中の励起子に対する LO フォノン効果について理論を展開した。井戸幅の大から小につれて励起子の閉じ込めによる次元性が 3 次元-擬 2 次元-3 次元と変化することに応じた励起子エネルギーへのバルク、界面など LO フォノンモードの寄与を初めて統一的に明らかにした、1 S、2 S 励起子エネルギーの差を典型的な III-V、II-VI 化合物の量子井戸系で計算し、実験と比較し良好一致を得た。

(2) 擬 2 元イオン性混晶中の電子-LO フォノン相互作用

連続体モデルを用いて $A_xB_{1-x}C$ のような擬 2 元イオン性混晶中での LO フォノン状態について議論し、フォノンモードの現れ方 (1 モード型、2 モード型など) を議論し、また電子-LO フォノン相互作用を導いた。これを用いて電子に対するエネルギーシフト及び質量補正効果を 2 次摂動により計算した。2 モード型の場合個々のモードの寄与は混晶の濃度 X に対し非線形の変化をするものの、その和はほぼ線形に変化する、これは平均的な 1 モードで近似する有効フォノン近似が電子格子相互作用が弱い場合は妥当であることを意味する。この結果は以前に電子-LO フォノン相互作用について発表されていた結果と大きく異なり、以前の仕事の間違いに起因している。

(3) ガラス中の超微粒子 (量子ドット) での電子、励起子に対する LO フォノン効果

ガラス中のイオン性超微粒子、即ち、量子ドット

系での電子のエネルギーに対するバルク型、界面型 LO フォノンの効果を研究した。中間結合法と断熱近似法を組み合わせた変分法による定式化を展開し、量子ドットの大小、電子-LO フォノン相互作用の強さの大小の広い範囲で妥当な結果を与えることが出来た。

また、励起子については LO フォノン効果が量子ドットサイズにどう依存するかはこれまでのいくつかの理論及び実験の仕事で相反する結論が出ているなど混乱していた。量子ドットで妥当な励起子モデルを用い、また、電子 (正孔)-LO フォノン相互作用の効果を適切に取り扱い、励起子エネルギーに対する LO フォノン効果についても定式化を行った。サイズが小さくなるにつれ、バルクの値より小さくなり極限では 0 になることを示した、これは、サイズが小さくなると電子と正孔に対する LO フォノン効果が打ち消しあうことを反映している。この系での励起子に対する LO フォノン効果を扱うベースを確立したと言える。

(4) 金属・絶縁体超格子の電子状態

金属と絶縁体による超格子では、絶縁体層の層厚が一様でかつ 1 nm 程度の極薄膜の作成が要求されるためこれまでそれほど多くの研究がされてこなかった。しかし、素子の高速化や集積化のニーズが高まるにともない、今後多くの研究がなされることが予想される系である。現時点において理論的にはほとんど現象論的にしか扱われていない上に、バルクの物性を基本としており、微視的な観点からのお超格子界面による効果は全く考慮されていない。本研究では金属/絶縁体超格子の電子構造を第一原理に基づく FLAPW 方により、界面での電荷の変化が自己無頓着になるように計算し、バンド構造および状態密度を示した。さらに、超格子の物性を特徴づけるバンドオフセットを計算した。

(5) スクッテルダイト系熱電材料物質の電子状態と格子欠陥の影響

良好な熱電特性が得られているスクッテルダイト構造を持つ半導体の熱電特性は結晶構造の複雑さから、ほとんどが実験によるもので微視的立場からの

理論的研究はされていない。しかし、更なる熱電特性の向上のためには理論面から現象を裏付けていくことが不可欠である。そこで、第一原理に基づく電子構造の計算およびそれを用いた熱電特性の計算を試みた。

実際には、単位胞内の全領域のポテンシャルを考慮する FLAPW 法によりスクッテルダイト、特に CoSb_3 の電子構造を計算した。この電子構造を用いて、電気伝導率および熱電能を計算した。このときこれらの輸送係数の計算には線形化された Boltzmann 方程式を用いており、緩和時間に対してはエネルギー依存性を無視する近似を行った。 CoSb_3 、 RhSb_3 、 IrSb_3 において定性的に実験結果を説明できる結果が得られた。

ECR スパッタ法による Co-Cr-Ta 単層垂直磁気ディスクの作製とその記録特性評価

我々は、電子サイクロトロン共鳴マイクロ波プラズマを用いたスパック成膜法（以下では ECR スパッタ法と略す）を用いれば、組成分離が促進して超高密度記録に適した磁氣的微細構造をもつ Co-Cr 系垂直磁気ディスクを作製できることを、既に明らかにしている。

本年度は、組成分離をよりいっそう促進させるために第三元素として Ta を添加した Co-Cr-Ta 単層磁気ディスクを ECR スパッタ法で作製した。記録特性に大きな影響を与えると思われる Co-Cr-Ta 層の膜厚について、記録特性の観点から最適化を行った。

膜厚が 14nm と薄い Co-Cr-Ta ディスクでは、面内方向が磁化容易方向となり、長手磁化モードで記録されることがわかった。膜厚を 34nm 以上に厚くすると、膜面に垂直方向が磁化容易方向になった。膜厚 56nm 最近では粒径が小さく、最大の垂直方向抗磁力 ($H_{c\perp}$) が得られた。

一般に、従来の長手記録メディアでは、高密度に記録するほど隣り合う磁化転移が干渉し、メディアノイズ (Nm) は著しく増加する。したがって、記録密度の増加にともなって信号対ノイズ比 (S/N_m) は急激に劣化する。これに対して厚みが 34nm あるいは 56nm 程度の Co-Cr-Ta 垂直磁気ディスクでは、記録密度を高めてもメディアノイズはほとんど

増加しなかった。その結果、140kFRPI 以上の高密度領域では、Co-Cr-Ta 垂直磁気ディスクの方が、市販の長手磁気ディスク (面記録密度 1.44Gbps/in² 級) よりも大きな S/N_m が得られることがわかった。

プラズマ酸化による Co 含有酸化鉄薄膜磁気メディアの高速低温製造技術の開発

我々は、戸田工業 (株) との共同研究により、次世代の起高密度磁気メディアとなる Co 含有酸化鉄 ($\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) 薄膜の製造方法として、「反応性スパッタによる $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜の作製」と「大気中熱酸化処理 (280~350°C で 0.5~2 時間保持) による $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ から $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜への変態」という 2 段階の製造プロセスを提案してきた。しかしながら実用化のためにはプロセス時間が既提案法よりも大幅に短い製造技術を開発する必要があった。

そこで本年度は、従来法において最も処理時間を要していた $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$ から $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜への酸化処理プロセスに、プラズマ酸化処理を導入することを検討した。

これを成功させるには、活性な酸素イオンや酸素ラジカルを大量に生成し、それをサンプルに効果的に照射することが重要であると考え、① ECR 法で生成した高活性で高密度な酸素プラズマの利用、② He のペニング電離作用による酸素のイオン化の促進、③ サンプルのチャージアップの抑制、という 3 つの要素技術を組み合わせた。実験には、ECR 型プラズマ源を搭載したイオンビームエッチング装置を酸素プラズマ照射装置として使用した。

膜厚が 20nm の $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 膜を用いて、基板温度を 150°C として、酸素プラズマ照射を行なった。照射前の $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 膜の抗磁力は 300Oe 程度であったが、10 秒程度の短時間の酸素プラズマ照射によって、2000Oe 以上の高い抗磁力を示す $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 薄膜が得られた。酸素プラズマ照射法で作製した $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 薄膜は、従来の大気中熱酸化処理法で作製したものと同等の特性を示すことを、結晶学的特性、撥気特性、記録特性の面から確認した。以上より、本研究において、真空中で一貫した製造プロセスで Co 含有酸化鉄薄膜メディアを、既提案法の 1/1000 の時間と 1/2 のプロセス

温度で製造できる技術を開発した。

DC-DC コンバータ用薄膜インダクタの開発

携帯用電子機器においては小型化・薄型化・軽量化の要求が非常に強い。これらに内臓される電源回路(DC-DC コンバータ)で使用されているインダクタは、現状ではバルクのものほとんどで、高さが数mmもあり、薄型化が最も遅れた部品である。そこで、DC-DC コンバータ用途の薄膜インダクタの開発を行なった。

薄膜コイルの作製は、YU-VBLのクリンルーム内においてフォトリソグラフィ技術を用いて行なった。CADにより作製したコイルの原画を、高コントラスト特性をもつフォトフィルムに、1/10程度に縮小撮影してフォトマスクを作製した。フォトマスクのコイル原図は、市販のレジスト付きフレキシブルプリント基板上に、マスクアライナを用いてg線による密着露光で転写した。その後、現像し、塩化第二鉄溶液によるウェットエッチングによって薄膜コイルを形成した。コイルの線幅および線間隔は100 μ mで、巻き線数は一層あたり13ターンである。その後、薄膜コイルに通電しながら、メッキ法で銅の厚膜を堆積してコイルの断面積を増加させ、電気抵抗の低減を図った。こうして作製したコイルを4ユニットほど積層して総巻線数104ターンのコイルを実現した。コイルの上下を厚みが0.3mmのフェライト板で挟むことで、500 μ Hという電源回路用の大きなインダクタンスが得られた。試作した薄膜インダクタ全体の厚みは1.5mmであり、数100 μ H級のインダクタとしてはトップクラスの薄型化を実現できた。

チタンを用いた超高真空成膜装置の開発

今後の半導体ICの高集積化や新しい電子デバイスの開発に対応するためには、超高真空圧力が容易に得られる省エネルギー型の超高真空成膜装置を開発することが要請されている。我々は、従来の真空構造材料であるステンレス鋼やアルミニウム合金等よりも、含有するガス分子量が少ないチタンに着目した。本研究では、新光産業(株)との共同研究により、表面研磨を施したチタンのガス放出特性を測定し、そのガス放出量が既存のステンレス材料よりも低減できることを実証し、実際に省エネルギー型

の超高真空成膜装置を試作した。

バフ研磨及び電解研磨を施すことによりチタンの表面粗さは1/4程度表面粗さが低減でき、表面粗さ10nm程度までの平滑な表面が得られた。このチタンの放出ガス量を昇温脱離法により調べた結果、チタン研磨有り試料はステンレス研磨有り試料よりも、ガス放出量は一桁程度少ないことがわかった。

内容積35Lの実用的なチタン製真空容器を試作し、その排気特性を調べた結果、真空容器内の到達圧力は 1.2×10^{-7} Paと測定された。この値は、排気系(到達圧力： 8×10^{-8} Pa)を考慮すると、ほぼ最下限に到達していると考えられる。以上のことより、低ガス放出量のチタンを真空構造材料に用いることで、比較的簡単な真空排気系を備え、Oリングによる真空封止を採用した、真空成膜装置においても容易に 10^{-7} Pa前半の圧力が達成できた。

スパッタリング法による半導体微粒子の作製

我々は、大晃機械工業(株)との共同研究により、スパッタリング装置を試作し、マグネトロンスパッタリング機構、誘導結合型プラズマ(ICP)支援マグネトロンスパッタリング機構の2つのスパッタリング機構を用いて、半導体超微粒子の作製を行った。その結果、ICPマグネトロンスパッタリング機構を用いた場合、結晶性の良い半導体超微粒子が作製できていることが明らかとなった。

産業技術への貢献

本研究で行った理論的解析の研究成果は、半導体超格子・超微粒子の光学的性質の解明や熱電材料に対する物質設計に寄与する。

磁気記録メディアおよび磁気ヘッドの開発に関する研究成果は、次世代の超高密度記録の実現に寄与する。また、薄膜インダクタの開発についての研究成果は、各種の小型電子機器類の小型化・薄型化・軽量化に寄与する。

研究発表

① 論文

- 1) R. Zheng and M. Matsuura: "Exciton binding energies in polar quantum wells with finite potential barriers.", Phys. Rev. B58,

- 10769-10777, 1998
- 2) R. Zheng and M. Matsuura : "Electron-phonon interaction in mixed crystals.", Phys. Rev. B (submitted)
- 3) K. Oshiro, K. Akai and M. Matsuura : "Polaron in a spherical quantum dot embedded in a nonpolar matrix.", Phys. Rev. B 58, 7986-7993, 1998
- 4) K. Oshiro, K. Akai and M. Matsuura : "Size dependence of polaronic effects on an exciton in a spherical quantum dot.", Phys. Rev. B 59, (in press)
- 5) K. Akai and M. Matsuura : "Electronic structure of metal CoSi_2 /insulator CaF_2 superlattice", Phys. Rev. B (submitted)
- 6) K. Akai, H. Kurisu, T. Moriyama, S. Yamamoto and M. Matsuura : "Effects of Defects and Impurities on Electronic Properties in Skutterudites", Proceedings 17th International Conference on Thermoelectrics. pp.105-108
- 7) S. Yamamoto, T. Andou, H. Kurisu, M. Matsuura, T. Doi, K. Tamari : "Cobalt Ferrite Thin Film Hard Disk for High-Density Perpendicular Magnetic Recording", Journal of The Magnetism Society of Japan, Vol.22, No.S1, pp.113-116 (1998) [Invited paper].
- 8) 土井孝紀, 田万里耕作, 柿原康夫, 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦満 : "Co- γ Fe₂O₃/NiO 長手磁気記録媒体の作製と記録特性", 日本応用磁気学会誌, Vol.22, No.3, pp.125-128 (1998).
- 9) 山本節夫, 山時照章, 栗巢普揮, 松浦満, 香嶋純, 中田健一, 柿原康男, 土井孝紀, 田万里耕作 : "プラズマ酸化法で作製した Co- γ Fe₂O₃/NiO 薄膜磁気ディスク", 日本応用磁気学会誌, Vol.22, No.S3, pp.21-25 (1998) [Invited paper].
- 10) 山本節夫, 山時照章, 栗巢普揮, 松浦満, 中田健一, 柿原康男, 土井孝紀, 田万里耕作 : "酸素イオン照射による Co 含有酸化鉄薄膜メディアの作製", 日本応用磁気学会誌, Vol.24, (1999). (印刷中)
- 11) 山本節夫, 栗巢普揮, 松浦満, 土井孝紀, 田万里耕作 : "垂直および長手記録方式に対応可能な酸化鉄薄膜メディア", 日本応用磁気学会誌, Vol.23, No.5 (1999) [Invited paper] (印刷中).
- 12) 千々松孝, 栗巢普揮, 山本節夫, 松浦満, 部坂正樹 : "チタン製真空容器の真空特性", 真空, (印刷中).

②招待講演

- 1) 山本節夫, 松浦満, 田万里耕作, 土井孝紀 : "酸化鉄薄膜磁気ディスクの製造技術", 表面技術協会材料機能ドライプロセス部会第33回例会資料 (Dec. 2, 1998) [招待講演].

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
松浦 満	工・機能材料	教授
山本 節夫	工・機能材料	助教授
栗巢 普揮	工・機能材料	助手
赤井 光治	工・機能材料	非常勤研究員
大城 和宣高	工・機能材料	D 3
鄭 端生	工・機能材料	D 2
森山 卓史	工・機能材料	M 2
金丸 展大	工・機能材料	M 2
山時 照章	工・機能材料	M 2
千々松 孝	工・機能材料	M 2
池田 朋広	工・機能材料	M 1
宇根本英知	工・機能材料	M 1
鶴田 克己	工・機能材料	M 1
名古屋和孝	工・機能材料	M 1
秦 進也	工・機能材料	M 1
矢羽多 亮	工・機能材料	M 1

連絡先

TEL/FAX : 0836-35-9956

E-mail : matsuura@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp