

## 金属薄膜標準物質の現状, ニーズ, 技術背景に関する報告

林 智広\*

(平成18年11月1日受理)

Review on thickness standards of metal thin films  
(needs in industrial field, present situation and technological backgrounds)

Tomohiro HAYASHI

## 1. はじめに

金属薄膜は科学機器から生活用品に至るまで非常に多様な分野で応用されている。応用例は金属薄膜の電子的、磁氣的性質を利用した製品から、機械的性質、さらには化学的性質を利用した家庭用品までもカバーする(表1)<sup>1)</sup>。最近10年で急激に需要が伸び、重要性が増している半導体デバイス、光学機器分野、バイオセンサーの分野では、数nmから数10 nm膜厚を持つ金属薄膜の質、厚さが製品の性能を決定するために、原子レベルで精密にコントロールされた金属薄膜のニーズが急激に高まっている。つまりこれらの分野では「単に物体が金属で覆われていればよい」という観点ではなく、「どのような金属がどのような構造を持ってどのくらいの厚さで物体を覆っているか」という観点がより重要である。この結果、従来の手法よりさらに精密に薄膜の厚さ、薄膜の結晶性などの制御する作製技術、及び作製した金属薄膜の高精度評価技術に多くの関心が寄せられている。

半導体デバイスの分野では2006年10月現在、65 nmプロセスの中央演算処理装置(CPU)が製品化され、数年以内にプロセスは40 nm以下に達することが予想されている。電極となる薄膜の厚さが減少する一方、配線材料のエレクトロマイグレーションなどによる断線の可能性が高くなることが指摘されており、配線材料と基板間の界面、あるいは配線中において、通電中の原子の移動が起こらない構造の設計も重要な課題となっている。光学機器分野では光学薄膜の膜厚・密度が光学特性を決定し、さらに異種薄膜間の界面の原子レベルでの明確さが光学的性能を大きく左右することから、薄膜の均一性、膜厚の精密コントロールが課題となっている<sup>2)</sup>。

一方、バイオセンサーの分野では分子吸着、分子認識、

抗原抗体反応などのバイオプロセスのキネティクスを測定するために、主に表面プラズモン分光法(surface plasmon resonance spectroscopy: SPR)、水晶振動子法(quartz micro-balance method: QCM)が用いられている。これらの手法で用いられるセンサー基板は有機分子または生体分子を配列させるためのテンプレートとして金属薄膜(主にAuやAg)でコーティングされている<sup>3)</sup>。特に表面プラズモン分光法では適切な光学配置でレーザー光と金属薄膜の表面プラズモンを共鳴させるために、膜厚の精密コントロールが要求され、また測定結果の解析の際の定量性を議論するために、表面における薄膜の平坦性、結晶性などの向上に関する要求が多い。

本報告では数nmから数10 nm膜厚を持つ金属薄膜標準物質の産業、研究、技術開発分野におけるニーズの調査、ニーズ調査結果に基づく幅広い分野において様々な用途に対応可能な金属薄膜標準物質の方向性、薄膜成長の理論的背景、開発のために必要な薄膜形成技術及び評価手法、そして本研究を通じて期待されるアウトカムについて述べる。

## 2. 国内における金属薄膜標準物質のニーズ調査

本ニーズ調査は最近10年で急激に重要度が高まっている光学薄膜分野、半導体デバイス分野、バイオセンサー分野の3分野に焦点を絞り行った。金属薄膜を自社の製品に応用している国内の企業に、以下の5項目を中心に金属薄膜標準物質のニーズに関してインタビューを行った。

1. 主に用いられている金属薄膜の材質及び成膜手法
2. 金属薄膜の品質(厚さ、粗さ)の評価手法
3. 標準物質の整備によるユーザへのメリット及びデメリットについて
4. 総合的な観点から見た金属薄膜標準物質の必要性

\* 計測標準研究部門 先端材料科

表1 産業界における主な金属薄膜のニーズのまとめ

機能	用途		各用途における薄膜要素
	用途の総称	用途の下位概念（個別製品名など）	
電気・電子的機能	LSI, 集積回路	Cu配線, Al配線, ゲート電極膜,	導電膜（配線, 電極）
	超伝導素子	ジョセフソン素子	導電膜（配線）
光機能	半導体レーザ	量子井戸, 量子ドット	化合物半導体積層膜
	薄膜光素子	光分岐・結合, 合波, 分光フィルタ, 無反射コート	光導波膜, 光学薄膜
	発光表示素子	液晶, LED, EL	導電膜（電極）
	光メモリ素子	光ディスク, 光メモリ	光記録媒体, 保護膜, 反射膜
磁氣的機能	磁気メモリ素子	磁気ディスク, 磁気テープ, 磁気ヘッド	磁性膜, 保護膜, 潤滑膜, 下地膜, 磁気抵抗膜, 導線膜
熱的機能	放熱冷却, 耐熱, 断熱膜	ヒートシンク, ヒートスプレッド, 熱反射	高熱伝導率膜, 導電性膜, 低熱伝導膜
	発熱素子	サーマルヘッド	抵抗膜
機械的機能	摺動部材	ピストン	耐摩耗膜, 潤滑膜
	機械工具	保護膜・切削工具	超硬質皮膜
化学的機能	光触媒	衛生陶器, 衛生タイル, 脱臭機	抗菌膜, 脱臭フィルタ

表2 ニーズ調査を行った分野での金属薄膜の材質, 成膜方法, ターゲットとなる膜厚, 及び評価方法

	材質	成膜方法	膜厚	評価方法
光学薄膜	TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr, Nb, Alなど	スパッタリングなど	10-100 nm	蛍光X線分析装置, 走査型電子顕微鏡
半導体デバイス	Al, Cuなど	スパッタリング, 蒸着, Cu配線は主にメッキ法	<100 nm	X線反射率測定法, 蛍光X線分析装置, 走査型電子顕微鏡, 透過型電子顕微鏡
バイオセンサー	Au, Ag (Ti, Cr)	スパッタリング, 蒸着	10-80 nm	レーザー光による 反射率評価

## 5. 標準物質整備に際して企業側の産総研への要望

項目1, 2のインタビュー結果を表2にまとめる. 光学薄膜の分野ではミラー, フィルタなどの光学部品製造企業, 眼鏡などのレンズのコーティングのための蒸着装置製造企業それぞれ1社に金属薄膜のニーズに関するインタビューを行った. いずれの企業でも製品開発の初期段階において成膜条件を決定するために, 作製したプロトタイプ薄膜の膜厚を評価している. この評価は蛍光X線分析装置を用いて, 分析装置メーカーが提供する試料を参照試料として用いて行っているのが現状である. また表面粗さは走査型電子顕微鏡を用いた表面観察で評価していた. 実際の製品の製造は光学特性（反射率, 透過率）をモニターしながら成膜を行うので, 膜厚だけでなく薄膜の絶対反射率などの光学物性に関する標準の需要が高い. 企業が金属薄膜標準物質を参照試料として用いることによって, 作製した薄膜の定量的評価の精度を既存の測定装置を用いて改善することが可能である点が, 標準物質がもたらすメリットであると考えられる.

半導体産業においては国内主力電機メーカー1社にインタビューを行った. 半導体デバイスでは電極, 内部の微

細配線に金属薄膜が使用されており, この膜厚, 界面の状態はX線反射率測定法, 蛍光X線分析装置, 走査型電子顕微鏡, 透過型電子顕微鏡を用いて評価される. 特に現在の集積回路で用いられているAl, Cuなどの材質を用いた金属薄膜標準物質の需要は高い. また, 界面における基板原子と薄膜原子の混合は配線の抵抗率を上昇させ, 素子全体の消費電力を増加させ, さらに発生した抵抗熱は素子寿命低下の原因となる. このような理由から成膜時あるいは素子の動作時に界面において原子の混合が無い, 密度が均一で安定した薄膜を製造する技術開発に関する関心が非常に高い.

バイオセンサー（特に表面プラズモン共鳴分光法）の分野では, センサー表面となる金属薄膜の膜厚はレーザー光の反射率の角度依存性より評価している. 表面粗さ, 表面の結晶性に関する情報は測定データの定量的議論に必要不可欠である一方, 現在高屈折率ガラス上に高い結晶性, 原子レベルで平坦な表面を持つ薄膜を作製する技術は存在しない. また, 表面の平坦性がセンサーによってばらつきがあることが実験データの定量的解析を困難にする原因であることも指摘されている. 今後はバイオ

センサーの定量性の向上のために，膜厚の定義された，表面が平滑で結晶性の高いAuあるいはAg薄膜を持つセンサーへのニーズが高くなると思われる。

### 3. ニーズ調査に基づく金属薄膜標準物質の方向性

上記で述べたようなニーズに対応するためには供給する金属薄膜標準物質は以下の条件を満たす必要がある。

1. 薄膜の密度が薄膜全体で均一であること
2. 幾何学的な膜厚の厚さが定義されていること
3. 化学的に安定であること

これら3つの条件が満たされていれば，ユーザが値付けされた膜厚と各自の薄膜物性の測定結果の相関関係を議論することによって，広い分野で様々な用途に応用が可能であると考えられる。1の条件を満たすためには薄膜は基板からエピタキシャル（単結晶）成長していることが望ましい。また2の条件のためには，明確に定義された界面の存在，つまり少なくとも基板-薄膜界面において原子レベルで材料が混ざらないことが要求される。これら1，2の条件を満たすためには，基板，薄膜の材料の組み合わせ，成膜中の基板温度，成膜スピードなどの条件の検討が必須である。

3の薄膜の化学的安定性に関しては以下の事柄を考慮する必要がある。化学的に安定な金属も，微粒子（数nm-数10 nm）の形態を持つと触媒活性，化学反応性が上がることが，理論的<sup>4)</sup>，実験的<sup>5)~7)</sup>に示されている。最近の理論計算では遷移金属の薄膜の化学反応性が膜厚が数nm以下で急激に変化することが報告されている<sup>8)~9)</sup>。空気中の分子との反応による作製された金属薄膜の構造，組成の変化を避けるために，数nm以下の厚さを持つ金属薄膜の化学反応性の定量的評価，及び保護膜の検討が必須となる。

### 4. 各国標準研における金属薄膜標準物質の整備状況

金属薄膜の幅広い分野での需要，様々な応用例にもかかわらず，世界で数nmから数10 nmの膜厚を持つ金属薄膜標準物質の報告例は一つだけである。ドイツのPhysikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)は金属薄膜標準物質のプロトタイプに関して2004年に論文発表を行った<sup>10)</sup>。報告された標準物質は酸化膜を持つSi基板上にPtを蒸着した物で，さらにその上をエポキシ樹脂でコーティングしている構造を持つ。彼らの開発した標準物質は，異なる施設のX線反射率を用いた実験では測定される膜厚に再現性を与えることが明らかになった。しかし

ながら透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から (引用文献のFigure 3参照)，SiO<sub>2</sub>とPt及び，Ptとエポキシ樹脂の界面で異種物質同士の混合が起きているか，界面近傍で物質の密度が均一性を失っている事が推測され，その結果として幾何学的な膜厚を定義することが困難となっている。このプロトタイプに関しては膜厚が測定手法によって異なる，あるいはユーザが金属薄膜の膜厚とその物性の相関について定量的に議論することが困難になるなどの欠点が予想される。

この系において明確な界面を得られない原因は，SiO<sub>2</sub>上でPtが3次元の島を形成しながら成長する (6節で詳細に述べる) からであると考えられる。彼らの報告はユーザが信頼できる膜厚を持つ金属薄膜標準物質の開発には基板，薄膜材料の組み合わせの検討が非常に重要であることを示唆している。以下の章では金属薄膜作成のための手段，薄膜成長の理論的背景，及びその評価方法について述べる。

### 5. 金属薄膜作製のための手法

金属薄膜の形成のためには，真空蒸着法やスパッタリング法などのいわゆる物理堆積法 (PVD法) が広く用いられている<sup>11)</sup>。真空蒸着法は真空中で母材と呼ばれる金属塊を発熱体や電子ビームを用いて加熱・蒸発させる方法を指す。スパッタリング法は加速したイオン粒子をターゲットと呼ばれる母材に衝突させ，その衝撃により固体表面から原子がたたき出される現象 (スパッタリング現象) を利用する。これらの手法を用いて真空中に飛び出した原子を基板上に堆積させて薄膜を作製する。

いずれの方法でも母材の原子，あるいはクラスターを基板表面上に堆積させてゆくと成膜中の真空雰囲気は重要で，特に酸素や水分など反応性の高いガスの残留に留意する必要がある。高機能の金属人工格子薄膜では，10<sup>-8</sup>~10<sup>-9</sup> Paの超高真空に対応した真空装置を用い，スパッタリングに使用するArなどの希ガスの純度にも注意を払う必要がある。

また，真空蒸着法とスパッタリング法の主な相違点は，基板に堆積する粒子の運動エネルギーが，蒸着法では0.1 eV程度であるのに対して，スパッタ法では数 eVから数10 eVと桁違いに大きいことである。このため積層膜などの界面での組成混合が起こり易い傾向にある。一般的にはこの界面による原子の混ざり合いのためスパッタリング法で作製した薄膜の方が基板に対する付着強度は強い。一方，真空蒸着法では飛来する粒子の運動エネルギーが低いため界面における組成混合は少ない。以上のこ

とから目的とする薄膜によって成膜方法を使い分ける必要がある。本研究では前述のように「明確に定義された界面を持つ」金属薄膜標準物質の開発が目的になっているために、成膜には主に電子ビーム加熱を用いた真空蒸着法を用いる。

## 6. 薄膜成長の理論的背景及びその実験的解析

蒸発源から飛来した原子は、基板表面に到達すると、基板との相互作用によって、多くの場合エネルギーを失って基板に吸着し、基板表面上で以下のプロセスを経る。

1. 基板表面上を拡散（一部は真空中に再蒸発）
2. 金属原子同士の衝突，結合
3. 核形成

形成された核はその原子配列がランダムではなく結晶構造を持ち、全体としては多結晶を形成する傾向を持つ。

その薄膜成長過程には異なる形態が存在し、一般的には図1に示すように以下の3つの成長様式に分類される<sup>12), 13)</sup>。

(a) 層状成長モード (Frank-van der Merwe mode)

(b) 島状成長モード (Volmer-Weber mode)

(c) 層状成長+島状成長モード

(Stranski-Krastanow mode)

(a)の層状成長モードでは原子はまず基板上で2次元的な核を形成し、それを中心に2次元の単結晶層を形成する。単原子層を形成した後は次の層を形成するという成長様式である。一般的には基板表面の自由エネルギーが大きい、基板温度が高い、蒸着速度が遅い、という条件の下で観測される。

(b)の島状成長モードでは、基板上において付着した原

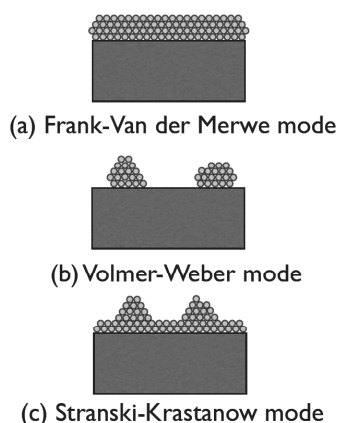


図1 薄膜の成長モードの模式図。(a) 島状成長モード(Volmer-weber mode), (b) 層状成長モード (Frank-van der Merwe mode), (c) 層状成長+島状成長モード (Stranski-Krastanow mode)

子が表面を拡散しながら結合し3次元的な核を形成し、3次元的な島状に成長する。この成長様式は主に基板表面の自由エネルギーが小さい、膜作製時の基板温度が低い、蒸着速度が速いときに観察されやすい。具体的な材料の組み合わせでは、アルカリハライド、酸化物表面 (mica, MgOなど)、ガラスなどにAu, Ag, Cu, Feなどを成長させると観察される。

一方、(c)の成長様式では、まず原子は基板表面上において(a)の様に1層、または数層の原子層を形成するが、それ以降では島状成長をするという成長様式である。第n層までは層状成長の方が島状成長よりエネルギー的に安定であり、第n層の上に第n+1層以上において3次元的な島状成長する方が、第n+1層全体を形成するよりもエネルギー的に有利な場合に起きる。例としてはSi表面上のAl,<sup>14)</sup>In,<sup>15)</sup>Be<sup>16)</sup>あるいはW表面上のCu<sup>17)</sup>などでこの成長様式が確認されている。

本研究の目標である「均一な密度を持つ薄膜」を形成するためには、基板表面から薄膜が単結晶成長(エピタキシャル成長)していることが望ましい。つまり(a)の層状成長が理想的な成長様式となる。薄膜を層状成長させるためには基板の結晶構造と成長する薄膜の結晶構造の整合性の確保が必要となる。さらには成膜時の基板温度、成膜スピードなども非常に重要なパラメータとなる。ここでは上記3種類のどの成長様式かを識別する手法として、最も一般的に使われている手法としてオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)を用いた判別法を紹介する。

励起状態の原子は一般にその励起エネルギーを特性X線として放出するが、その励起エネルギーを軌道電子に与えて、その電子を電離する事に費やすことがある。この現象をオージェ効果と呼び、電離された電子をオージェ電子という。

薄膜の形成に伴って、基板上に薄膜材料の原子の吸着量が増加するに従って、基板原子に由来するオージェ電子の信号強度は減少し、薄膜物質からの信号強度は増加する。その信号強度の変化の仕方は上記の成長様式によって大きく異なることから(図2参照)成長様式の判別が可能となる。ここでは基板に到達する原子の単位時間あたりの数は一定であり、基板と薄膜材料は異種の材料であると仮定する。一般に基板表面原子に由来するオージェ信号:  $I_0$  は薄膜原子による遮蔽効果によって減衰する。オージェ電子の脱出深さを $\lambda_s$ とすると、薄膜を透過して検出されるオージェ電子の信号強度は

$$I_s = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_s}\right) \quad (1)$$

となる．ここで $d$ は薄膜の厚さとする．また，薄膜からの信号強度はバルクの信号強度を $I_{F_0}$ ，脱出深さを $\lambda_d$ とすると，

$$I_F = I_{F_0} \left( 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_d}\right) \right) \quad (2)$$

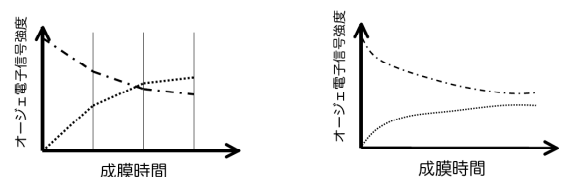
となる．これに基づき上記で述べた3つの成長様式を模式的に表すと，図2のようになる．

(a)の層状成長モード (Frank-van der Merwe mode) の成長様式では，第1層が形成されるまではオージェ電子の信号強度は成膜時間に比例して増加するが，第2層目の形成時には，第1層目の原子からの信号は第2層目の存在により減衰する．このように，各層の成長過程におけるオージェ電子の信号強度の増加の勾配は不連続に変化する．

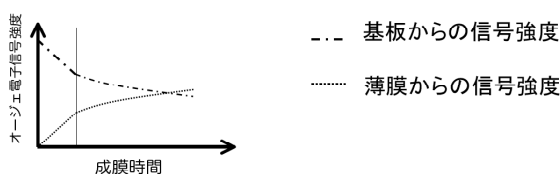
(b)の島状成長モード (Volmer-Weber mode) では3次元状の島を形成しながら薄膜は成長するため，島の上部の原子によって島の基板側の原子からの信号が遮蔽されるため，基板原子からの全体の信号強度は層状成長様式とは異なり1次関数的に増加することなく，信号強度の増加は層状成長様式よりも遅くなる．

一方，(c)の成長モード (Stranski-Krastanov mode) では初期の段階 (層状成長) では基板原子からの信号強度は1次関数的に増加するが，成長様式が層状成長から島状成長に変化すると (図2の縦点線に対応)，信号強度の変化は(b)の傾向を持つようになる．

作製する金属薄膜の膜厚のコントロールは一般的に水晶振動子を用いた膜厚計をモニターすることで行うこと



(a) Frank-van der Merwe mode (b) Volmer-Weber mode



(c) Stranski-Krastanow mode

図2 それぞれの成長様式における基板，薄膜からのオージェ電子信号強度の変化の模式図．(a) Frank-van der Merwe mode, (b) Volmer-Weber mode, (c) Stranski-Krastanow mode. (a)の縦点線は各層が形成された成膜時間，(c)の縦点線は層状成長から島状成長に成長様式が切り替わった成膜時間に対応する．

が多い．しかし，層状成長をする系に関しては反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) 像内の輝点の強度変化をモニターすることによって，単原子層ごとの形成過程をその場観察することができる．RHEEDの回折像の輝点の位置は表面原子の周期性を反映しており，強度は表面の結晶性を反映している．エピタキシャル成長している系ではRHEEDの輝点の強度は単原子層が完全に形成されたときにピークを示し，単原子層の成長途中 (つまり表面の粗さが大きい) では弱くなる．層状成長様式の模式図，及び対応するRHEEDの輝点の強度の関係を図3-1, 3-2に示した．即ち輝点の強度振動をモニターしながら成膜を行うことにより，基板表面上に形成する薄膜の厚さを単原子層単位で制御することが可能となる<sup>18), 19)</sup>．

一方，「明確に定義された界面を持つ」金属薄膜標準物質の開発のためには，界面における基板，薄膜原子の振る舞いを原子レベルで議論する必要がある．特に界面における混合が1層のみで起こるのか (surface alloy)，もしくは数層で起きるのか (thin-film alloy) は単純に「バルク

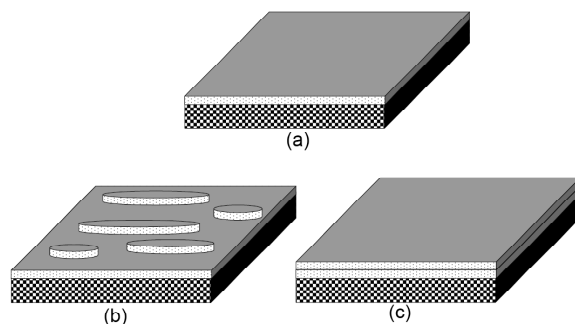


図3-1 層状成長過程の模式図．(a) 基板上に第1層が形成された状態，(b) 第1層目の上に単原子の厚さを持つ島を構成しながら第2層目が成長している状態，(c) 第2層目が完全に形成された状態

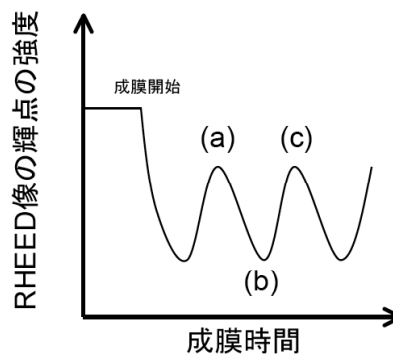


図3-2 RHEED像内の輝点の強度の振動の模式図．図中の(a),(b),(c)は図3-1に示した各状態に対応する．

合金を形成するか否か」から判断するのは非常に困難である。現在までにこの問題を理論的根拠に基づき議論した例に関してはRubanらの報告がある<sup>20)-22)</sup>。彼らは局所汎関数法 (density functional theory: DFT) を用いた第一原理計算により、代表的な金属の組み合わせにおいて、ある金属原子が異種金属のバルク中から表面へ移動するために必要なエネルギーをデータベース化し報告した。彼らの計算から得られた界面における原子の振る舞いと実際の実験例ではいくつかの整合性があり、DFTを用いた材料の組み合わせの検討が有効であることを示している。一方、DFTの計算は基本的に絶対零度(0 K)を想定して行われており、実際の成膜時における適切な基板温度などを予測するには至っていない。これらの課題を解決できる理論的裏付け及び定量性を持つ解析手法の確立が望まれる。

## 7. 金属薄膜の膜厚の評価手法

本研究では開発した金属薄膜標準物質の膜厚を主にX線反射率法 (X-ray specular reflectivity method: XRR) を用いて行う。以下にX線反射率法の原理を簡単に述べる。平坦な表面に微小角度でX線を入射すると、ある臨界角以下では全反射するが、臨界角よりも入射角度が大きくなると反射率は急激に減少する。臨界角は物質の屈折率 (電子密度) に依存し、減少の仕方は物質表面の粗さに大きく依存し、粗い表面ほど減少は大きい。

基板上に屈折率 (電子密度) の異なる物質を均一に積層すると、基板-薄膜界面からの反射X線、及び薄膜からの反射X線が干渉を起こし振動パターンが観察される (図4のX線反射率のシミュレーション結果を参照)。この振動の周期は薄膜の厚さに関する情報を与え、そして振幅の角度依存性は表面及び界面の粗さに関する情報を持っている。

X線反射率法の応用例は幅広く、この手法の特徴をまとめると以下ようになる。

1. 数nmから数100 nmの膜厚を非破壊非接触で測定が可能
2. 埋もれている界面の粗さなどが評価可能
3. 単層膜のみでなく多層膜の構造評価が可能
4. セラミック、半導体、金属、高分子まで結晶質、非晶質問わず適応可能

先端材料科材料評価研究室で開発されたX線反射率測定装置は角度校正システムを内蔵したゴニオメータを用いることによってSIトレーサビリティを確保している<sup>23)</sup>。

X線反射率法は基板にX線が入射し、反射する領域の

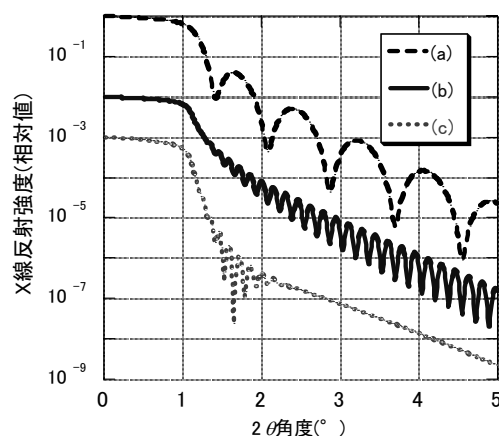


図4 シミュレーションから予測したX線 (CuK $\alpha$ 線) 反射強度。ここではSiO<sub>2</sub>基板上にAu薄膜が形成された場合を仮定した。(a) 厚さ10 nmのAu薄膜を仮定、(b) 厚さ50 nmのAu薄膜を仮定、(c) 厚さ50 nm,平均表面粗さ2 nmのAu薄膜を仮定。

平均的な物性を評価している。反射率-角度のプロファイルの解析は、基板、薄膜からなるモデルを仮定し、薄膜の厚さ、薄膜の密度、基板-薄膜界面、基板表面の粗さなどをパラメータにしてフィッティングを行う。局所的な膜質、薄膜表面のモルフォロジーに関する情報も含めた総合的な評価は、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM)、断面透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) と組み合わせを行い、さらに薄膜の汚染状態 (フィッティングでは一般に有機物層として考える) の定量的な評価はX線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)、昇温脱離法 (thermal programmed desorption mass spectroscopy: TDS)、電子エネルギー損失分光法 (high-resolution electron energy loss spectroscopy: HREELS) を用いて行うことができる。これらの結果を組み合わせることにより、さらに定量的な薄膜の評価を行うことが可能となる。

## 8. 標準物質の開発に伴うその他のアウトカムに関する展望

ここでは本報告で提唱した金属薄膜標準物質の開発を通じて期待されるアウトカムについて述べる。「界面を明確に定義できる」材料の組み合わせの提案から以下のアウトカムが予想される。現在リソグラフィなどで用いられているUV光のための多層膜ミラー (主にSi/Moの多層膜) は、界面における原子の混合によって、反射率などの光学特性の低下が問題となっている。金属薄膜標準物質の開発を通じて得た、明確に定義された界面を持つような材料の組み合わせ、薄膜形成技術などに関する知

見はこの問題の解決し, 将来新しい高機能光学薄膜の開発の糸口になる事が期待される.

また半導体産業で一つの重大な課題となっている集積回路内の断線問題も, 良質な界面構造の作製方法を提示することにより, ウェハから生産できる素子数の歩留まりなどに関する問題を解決し, 最終的なデバイスのコストダウン, さらには現在よりも微細なプロセスの実現につながる事が予想される.

また, 「一定の密度を持つ薄膜」, 「平坦で高い結晶性を持つ薄膜」からは表面プラズモン共鳴分光法, 水晶振動子法のセンサー表面における表面修飾分子の定量性を確保し, さらにはフィッティングにおける不明なパラメータの数を減らすことによって, 最終的なデータの定量性を向上に大きく貢献することが予想される. これにより, 従来は定量的な議論が困難であった, 生化学的なプロセスの分子レベルでのメカニズムの解明につながる事が期待される.

金属超薄膜の化学反応性の定量的評価からは, 近年早期の解決が望まれているナノサイズの物質の生体への影響(通称ナノリスクと呼ばれることが多い)に関する知見が得られることが期待される. ナノリスクに関して特に明らかにするべき事柄は, 生体に影響を及ぼすものはナノサイズの物質の細胞内に入り込める「サイズ」が問題であるのか, それともナノサイズの物質が示す「特殊な反応性」が問題であるのかという点である. 金属薄膜の作製の際, 成膜中の基板温度などをコントロールすることにより, 同一の薄膜材料をもちいて平坦な薄膜から, 3次元的なナノサイズの島状構造まで, 最終的に形成される薄膜表面の構造の制御が可能となる. これらの構造を持つ表面に吸着した生体分子の反応を系統的に評価することにより, 上記のナノリスクに関する問題の解決に役立つことが期待される.

## 9. 謝辞

今回の調査アンケートにご協力いただいた株式会社山王, 日本真空光学株式会社, 松下電器産業株式会社の研究者及び技術者の方々にお礼を申し上げます. また, 本原稿の校閲を引き受けていただいた産総研計測標準研究部門, 先端材料科小島勇夫科長, 材料評価研究室藤本俊幸室長に深く感謝いたします.

## 参考文献

1) 膜形成技術に関する技術動向調査 特許庁(2001).

- 2) H. A. Macleod, Thin-film optical filters (Bristol, Hilger, 1986).
- 3) P. Schuck: Use of surface plasmon resonance to probe the equilibrium and dynamic aspects of interactions between biological macromolecules, Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure 26(1997) 541-566.
- 4) Z. P. Liu, P. Hu, and A. Alavi: Catalytic role of gold in gold-based catalysts: A density functional theory study on the CO oxidation on gold, J. Am. Chem. Soc. 124(2002) 14770-14779.
- 5) D. Cunningham, S. Tsubota, N. Kamijo, et al.: Preparation and Catalytic Behavior of Subnanometer Gold Deposited on TiO<sub>2</sub> by Vacuum Calcination, Research on Chemical Intermediates 19(1993) 1-13.
- 6) M. Haruta: Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications, Gold Bulletin 37(2004) 27-36.
- 7) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, et al.: Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon-Monoxide at a Temperature Far Below 0-Degrees-C, Chem. Lett. (1987) 405-408.
- 8) A. Gross: DFT studies of adsorption and reactions on bimetallic surfaces, abstracts of Papers of the American Chemical Society 225(2003) U669-U669.
- 9) A. Gross: Reactivity of bimetallic systems studied from first principles, Top. Catal. 37(2006) 29-39.
- 10) P. Thomsen-Schmidt, K. Hasche, G. Ulm, et al.: Realisation and metrological characterisation of thickness standards below 100 nm, App. Phys. a-Materials Science & Processing 78(2004) 645-649.
- 11) 日本学術振興会薄膜第131委員会, 薄膜ハンドブック (オーム社, 1983) .
- 12) J. A. Venables, G. D. T. Spiller, D. J. Fayers, et al.: UHV Sem Studies of Surface Processes - Recent Progress, Ultramicroscopy 11(1983) 149-155.
- 13) J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken: Nucleation and Growth of Thin-Films, Rep. Prog. Phys. 47(1984) 399-459.
- 14) G. V. Hansson, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer, et al.: Metal-Si(111) Surface Reconstructions, Bulletin of the American Physical Society 26(1981) 351-352.
- 15) D. Bolmont, P. Chen, C. A. Sebenne, et al.: Room-Temperature Adsorption and Growth of Ga and In on Cleaved Si(111), Surf. Sci. 137(1984) 280-292.

- 16) Y. Saito, A. Kawazu, and G. Tominaga: An Influence of the 1st Adlayer Structure on the Sticking Coefficient of the Successive Adsorption in a System of Bismuth on Silicon(111) Surface, *Surf. Sci.* 103(1981) 563-575.
- 17) J. Vahakangas, H. Iwasaki, E. D. Williams, et al.: The Epitaxial-Growth of Copper on W(110) Studied Using Electron-Energy Loss Spectroscopy, *Surf. Sci.* 148(1984) 453-462.
- 18) T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, et al.: Phase-Locked Epitaxy Using Rheed Intensity Oscillation, *Jap. J. App. Phys. Part 2-Letters* 23(1984) L657-L659.
- 19) T. Sakamoto, N. J. Kawai, T. Nakagawa, et al.: Intensity Oscillations of Reflection High-Energy Electron-Diffraction during Silicon Molecular-Beam Epitaxial-Growth, *App. Phys. Lett.* 47(1985) 617-619.
- 20) A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, et al.: Phase diagrams for surface alloys, *Phys. Rev. B* 56(1997) 5822-5834.
- 21) A. V. Ruban and H. L. Skriver: Calculated surface segregation in transition metal alloys, *Comp. Mater. Sci.* 15(1999) 119-143.
- 22) A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. K. Norskov: Surface segregation energies in transition-metal alloys, *Phys. Rev. B* 59(1999) 15990-16000.
- 23) T. Fujimoto: Reliable XRR System to Develop Thin Film Certified Reference Materials, *Workshop on the X-ray reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayers* (2005).