

2. 薄膜⁷⁵⁾

2.1 薄膜の形成と構造

薄膜は飛来してきた原子（又は分子、原子団）が基板に到達し、凝縮あるいは付着することによって形成される。この薄膜形成過程は、原子が基板に単に降り積もるのではない。もし単純に降り積もるだけであれば、薄膜を構成する原子はランダムに配列することになり、薄膜の構造は非晶質になってしまう。実際には非晶質にもなるが、多くは多結晶構造を持つ薄膜が形成され、条件がそろえば単結晶の薄膜が形成される。

薄膜内部の原子の配列がランダムにはならないのは、飛来してきた原子が基板上で表面運動（surface migration）をすることによる。この運動状態は、飛来原子同士の相互作用、飛来原子と基板の相互作用、基板温度などに影響を受ける。その結果、薄膜の成長する過程や形成される薄膜の構造にも様々な種類を生じる。薄膜の形成過程は形態学的に次の三つに分類される。（図 2-1）

A; 三次元核生成（Volmer-Weber型）

B; 単層成長（Frank-van der Merwe型）

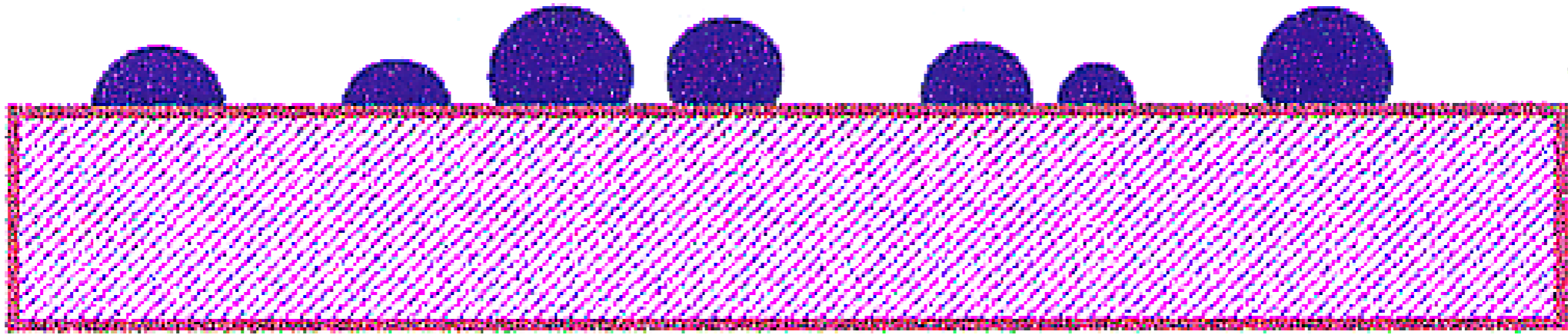
C; 単層上核生成（Stranski-Krastanov型）

Aは基板上に原子が凝集して核ができ、蒸発源から飛来してきた原子がそこに集まり、核が三次元的に成長する型で、大部分の薄膜形成はこの型で起こると考えられる。例としてNaCl、KCl、雲母基板上の金属薄膜などの成長がある。

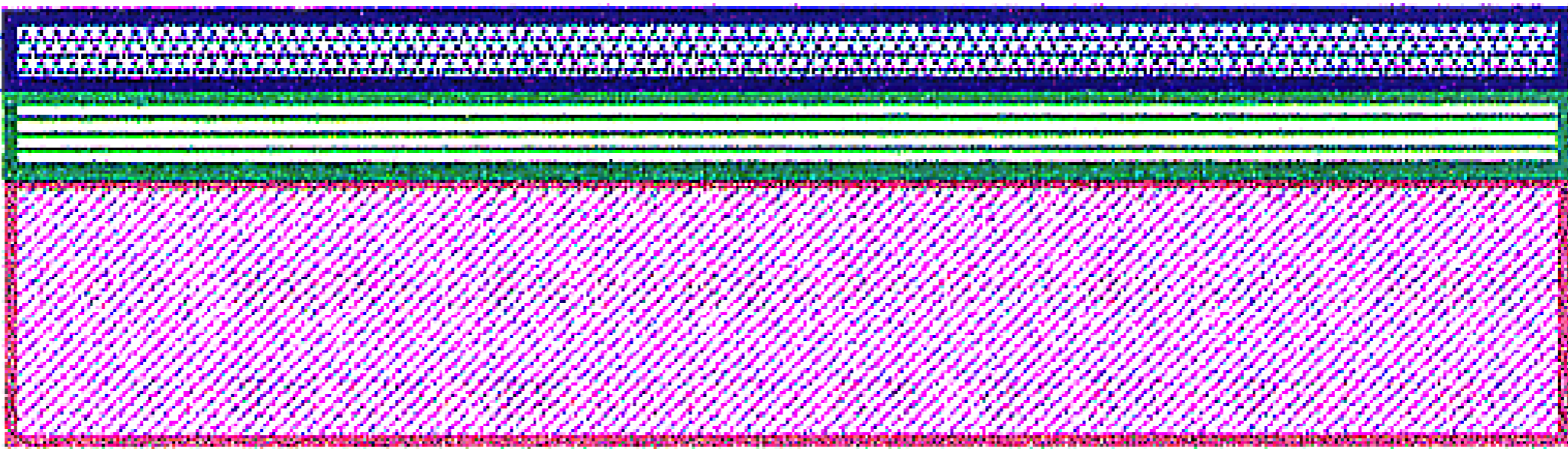
Bは基板と薄膜の原子同士の相互作用が強く、両者の格子定数の差が小さいときに起こりやすい型で、二次元の層が一層ずつ重なって薄膜が形成される。Cu/W、Na/W、Pd/Au、PdSe/PdS、Au/Agなどの組み合わせがこれにあてはまる。

Cは基板と薄膜の原子相互作用が特に強いときに起こる型で、まず単層が形成され、その上に三次元的核が生成する。Ge基板の上のCd薄膜など、極めて限ら

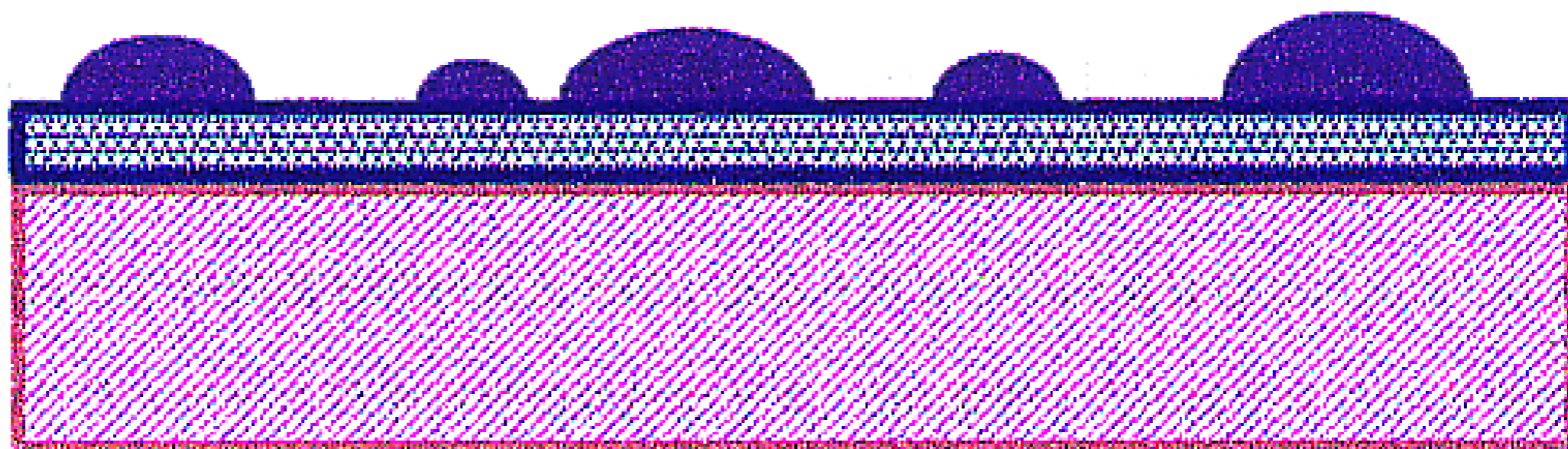
れた（基板、薄膜）の組み合わせで生じる。Cd/Ge、Ag/Si、Bi/Si、Ga/Siなどがその組み合わせである。



A. Volmer-Weber型



B Frank-van der Merwe型



C Stranski-Krastanov型

図 2-1 蒸着膜形成の3つの型

2.2 核生成の現象論的モデル

薄膜の形成過程と構造の特徴を統一して説明してしまうような理論体系はまだできていない。現在はVolmer, Weber, Becker, Doringらによって、島状構造の由来を説明するための三次元核発生と核の成長とを扱う核成長理論が発展させられた。

蒸発源から飛来してきた原子は基板上で表面運動をする。その原子は、単独でいる間は基板と原子の、両方の熱エネルギーのために基板上をかなり自由に動き回ることができる。そして基板から再蒸発する確率も大きいので、単原子だけが基板上に存在するとしたときは、薄膜は實際上ほとんど形成されていない。ではどういう機構で原子の再蒸発が減り、薄膜が形成されるのだろうか。簡潔に言えば、基板上で原子同士が衝突し、結合するという機構が重要である。そうすると、薄膜原子と基板との結合エネルギーも増えるので、再蒸発の確率も減る。また基板上での運動もしにくくなり、他の原子が衝突して捕らえられやすくなる。そこで、衝突によりある程度以上の個数の原子が結合した集合体 (cluster) はどんどん大きく成長する傾向が強くなる。この大きくなる可能性をもつ原子の最小の cluster を核 (nucleus)、核ができる現象を核成長 (nucleation) と言う。核生成理論の主な目的は、核発生のための条件と核発生の速さ、すなわち核生成速度とに関する物理的表式を求めることである。現象論的モデルの基本的な考え方は、あるクラスターの全自由エネルギー G を考え、そのクラスターに原子が付加されたとき、 G が増加するか減少するかを考察して、クラスターの成長の可否を論ずることである。

率直に言って薄膜に関する研究は非常に実学的な要素が強く、理論を当てはめにくい研究分野である。それでも前述のように多くの研究者達によって単純な系の薄膜成長に関しては、幾つかの重要なポイントは1960年代には理解され

てきた。セラミックス薄膜については堂であろうか。特に複合酸化物といわれているものの場合、非常に複雑で、核形成・成長共に十分に機構を解明するに至っていない。酸化物の薄膜成長は、PVであれCVDであれ単層の場合、一種類の金属と酸素原子または酸素分子との反応の、複合酸化物であれば複数の金属元素の組成比とさらには酸化状態を制御することである。これらの反応プロセスの機構の解明には(1)結晶核の特定、(2)構造が決まるタイミング、(3)薄膜と基板との格子不整合の緩和などを詳しく調べる必要がある。