

B-C-N 系ナノ物質の原子配列と物性に関する研究

阪大・産研 奥 健夫、 東北大・金研 川添 良幸

1. はじめに

C₆₀の発見以来、20年が経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますます幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995年にBNナノチューブが発見されて以来、合成は困難なものBN系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN系ナノ物質は、炭素系ナノ物質と比較して、ワイドギャップ(E_g=6eV)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性という特徴を有する。応用可能性としては、BNナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さらに将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。このようなナノ構造を解明していくためには、高分解能電子顕微鏡(High-Resolution Electron Microscope: HREM)による原子配列評価が必要不可欠となる。ここではBNクラスターの原子配列と物性に関する最近の成果を示す。

2. 研究経過及び研究成果

ピリジン溶液中のBNクラスターのマスペクトルから、(BN)_n (n = 12~60)クラスターに対応するピークが観察された。本研究では、(BN)_n (n = ~80)までのクラスターが観察されている。さらにイットリウム原子をBNクラスターの内部に内包した原子内包 Y_x@(BN)_n クラスターを検出した。(BN)_n クラスターのマスペクトルピークは m/z=600~1600 の範囲で観察され、その分布のピークは n~40 近傍にある。このことは、今までに報告されている高対称性を有する B₃₆N₃₆ クラスターの存在を支持している。マスペクトルのピークはいくらかブロードになっているが、これはホウ素の ¹⁰B 及び ¹¹B 同位体が存在することによる。BNクラスターの局所構造として、クラスターの構造エネルギーを最小にするために、自然界の同位体比とずれる可能性があることを考慮しなければならない。

フラーレンは孤立五員環則 (IPR) を満たしているが、本研究のBNケージクラスターは孤立四員環則 (ITR) を満たしている。提案した(BN)_n (n = 12, 24, 28, 36, 48, 60)の構造モデルを図2(c)に示す。すべてのBNクラスターは、BN六員環によって隔離された四員環を有する。さらにB₂₄N₂₄ 及び B₆₀N₆₀ クラスターにおいては、四員環、六員環に加えて、八員環、十員環を導入した。これはクラスターの構造エネルギーを低下させるためである。

Y@B₃₆N₃₆ 及び La@B₃₆N₃₆ クラスターの電子構造を計算した。図1の第一原理計算構造最適化された構造から、La原子は中心から0.118nm ずれた位置に存在する。元素内包 M@B₃₆N₃₆ クラスターの状態密度(DOS)は、BNクラスターへの元素ドーピング効果を示している。Y@B₃₆N₃₆ 及び La@B₃₆N₃₆ クラスターのエネルギーギャップはそれぞれ、0.114、0.366 eV である。B₃₆N₃₆ バンドギャップエネルギーの減少は、Y4d 及び La5d 軌道の効果である。この結果は B₃₆N₃₆ のエネルギーギャップ E_g が、B₃₆N₃₆ クラスター内部への原子導入によりコントロール可能であることを示している。

3. まとめ

これらのBNナノケージクラスターを、今後より詳細に調べていくためには、高速液体クロマトグラフィーによる分離技術の開発が必要である。

4. 発表論文

Atomic structures and properties of BN nanomaterials,
BN ナノ物質の構造と物性
奥健夫、成田一人、西脇篤史、小井成弘、所久人、
藤井重男、平賀賢二、川添良幸、
ナノ学会誌、(2005) 印刷中。

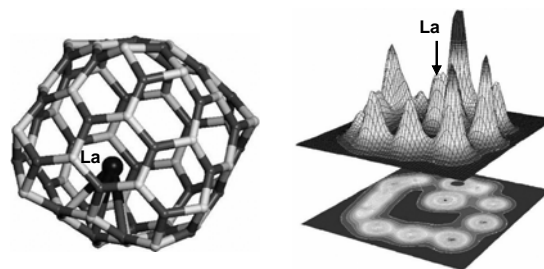


図1. 第一原理計算により構造最適化された La@B₃₆N₃₆ クラスターの構造モデル及び電子分布 .

多層膜断面の内部応力分布

法政大工、東北大学金研* 朝比康裕、高山新司、松原英一郎*

Internal Stress Distribution in Depth of Multilayer Thin films

Yasuhiro Asahi, Shinji Takayama, and Eiichirou Matsubara

Dept. of Systems and Control Eng., Hosei University, 5-1-36, Kanjino-Chou, Koganei, Tokyo, 184

* Institute for Materials Research, Tohoku Univ. Sendai, 980-8577

Key Words.: Internal stress, Multilayer, In-plane X-ray diffraction (GIXS method)

Abstract

Internal stress distribution in depth of Cu/Ta double layer was investigated by using a grazing incident X-ray scattering method (GIXS method or In-plane method).

1. はじめに

VLSI や TFT 液晶ディスプレイデバイスの高集積化、高密度化、高性能化に伴い、配線幅の極細線化や多層化などによりストレスマイグレーションによる欠陥の発生が大きな問題となってきた。これまで単層膜での内部応力については、多くの報告があるが多層膜の内部応力の研究はあまりなされていない。特にその断面応力分布についての報告は筆者の知る限りほとんど報告されていない。本研究では GIXS 法を用いて、多層膜の断面の内部応力分布を明らかにすることを試みる。

2. 実験方法

DC マグネトロン装置を用いて、まず厚さ 100nm の Ta 膜と Cu 膜の試料をそれぞれ作成し、その結晶性と熱処理による応力変化を測定した。次に計算で、全反射付近での X 線の進入深さと入射角度の関係を求め、それにもとづいて Cu/Ta 二層膜を作成した。X 線回折測定は松原研究室 GIXS 装置を用いた。

3. 結果および考察

Cu 単層膜は FCC 構造で(111)に強く配向した集合組織を示し、Ta 単層膜は(100)に強く配向した β -Ta の構造を示した。次に Cu(100nm)/Ta(100nm)二層膜を 100,200,300,400°C でそれぞれ 30 分間等時焼鈍を行い Ta (002) ピーク、Cu (111) ピークの格子定数の変化を測定した。その結果、上部層の Cu 膜は熱処理温度とともに(111)面間隔が単調に減少する傾向を示した。このことは膜面内方向では引っ張り方向で内部応力が熱処理とともに単調に増加していることを意味している。この傾向は単層膜の場合とおおむね一致する。再度確認のため精密実験を計画中。一方、下部層の Ta の(002)面間隔はほとんど変化せず一定の値を示した。図 1 に二層膜の X 線反射率曲線を示す。これらの測定結果から Cu 膜および Ta 膜の密度として 10.0g/cm³、16.3g/cm³ をそれぞれ得た。二層膜の GIXS 法で測定した低角入射 X 線角度に対する回折結果を図 2(a)に、その Ta(330)と Cu(111)ピークのみの変化を図 2(b) (右図) に示す。図から明らかなように、膜断面では上部層

Cu 膜、下部層 Ta 膜共に、膜深さが基板側に近づくにつれて Cu(111)面間隔および Ta(111)面間隔は広がる傾向を示す。このことは内部応力が断面では、両層とも基板側に向けて単調に増加することを意味している。以上、これらの結果はまだ予備実験なので再度精密測定により応力分布を明らかにする予定。

4. まとめ

Cu/Ta 二層膜を作成し、その断面での内部応力を GIXS 法で測定することを試みた。上部 Cu 膜は (111) に、下部 Ta 膜は (002) に強く配向していた。膜深さが基板側へと増すとともに、断面方向の Cu 膜(111)および Ta (330) 面間隔は共に増大し、内部応力が単調に増大する傾向を示した。

5. 利用機器

松原研究室 GIXS 装置

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、御支援を頂きました中村貴宏助手に深く感謝致します。

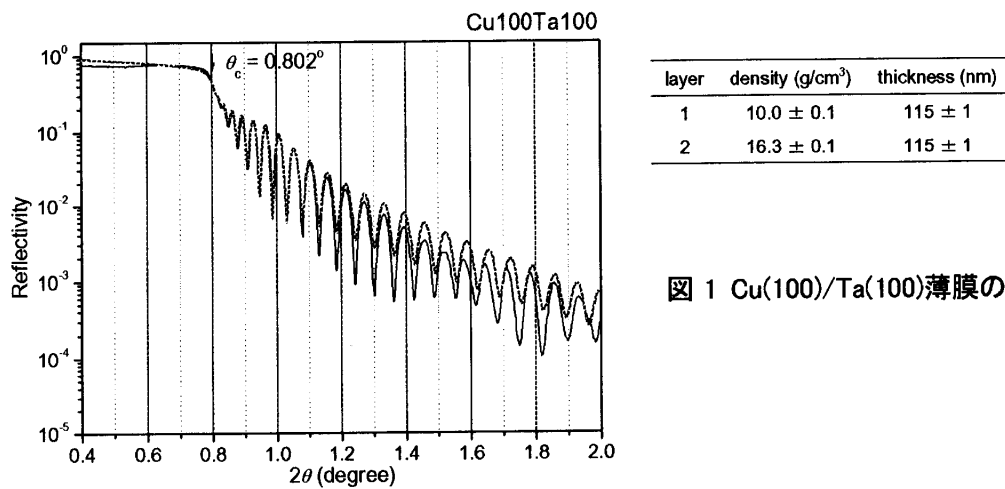


図 1 Cu(100)/Ta(100)薄膜の X 線反射率曲

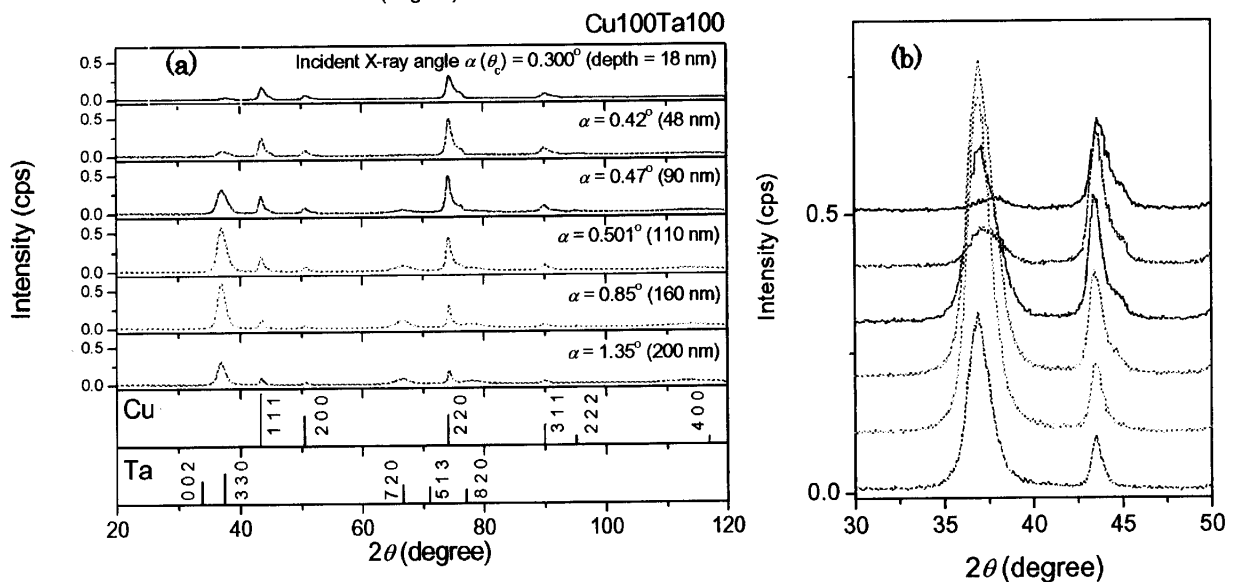


図2 Cu(100)/Ta(100)斜入射 X 線回折プロファイルの X 線入射角度(進入深さ)依存