

OVERVIEWS (2)

希薄ガス中蒸着法による Ag 単結晶薄膜の生成 ——5 角粒子とグラフォ・エピタキシ——

小 倉 崑・林 精 一・蓬 田 和 夫

日本大学工学部 〒963 郡山市田村町

(1986 年 7 月 30 日受理)

Growth of Ag Thin Films on NaCl in Thin Gas Atmosphere ——Pentagonal Particles and Graphoepitaxy——

Iwao OGURA, Seichi HAYASHI and Kazuo YOMOGITA

College of Engineering, Nihon University Tamura-machi, Koriyama-shi 963

(Received July 30, 1986)

Evaporated Ag thin films are formed on cleaved or deposited NaCl surfaces in Ar gas atmospheres at about 1 Pa. The results of this experiment and some others which have recently been obtained in our laboratory are discussed with relation to stimulated surface migrations of Ag adatoms and clusters on the substrate. Discussions are as follows:

- (1) The temperature of the substrate surface is raised by less than 1K, even though the temperature of Ar gas is raised to 800 K.
- (2) Adatoms and clusters migrate to Cl^- ion vacancies at step ledges along $[010]_{\text{NaCl}}$ direction and on $(001)_{\text{NaCl}}$ facets.
- (3) Ag 4 atom clusters at the vacancies grow into embryos of (110) or (001) oriented Ag particles.
- (4) Graphoepitaxial orientation with $[001] (110)_{\text{Ag}} // [100] (001)_{\text{NaCl}}$ is attributed to step ledges along $[010]_{\text{NaCl}}$ direction.
- (5) Pentagonal particles are initiated by multi-twinned particles.

1. ま え が き

この報告の目的は、希薄ガス中蒸着法¹⁾による最近の実験結果²⁻¹³⁾に基づいて、NaCl 単結晶基板のトポグラフィ¹⁴⁾と基板面における原子やクラスターの活発なマイグレーション^{15,16)}とが蒸着微粒子の核形成や結晶成長に決定的な効果を与えている実例を示すことである。また、基板表面の平面性と表面原子列の畝構造やステップ・レッジなどの直線性がエピタキシの成因として極めて重要であるという主張¹⁷⁾を裏付けるとともに、希薄ガス中蒸着は微粒子の横方向成長を助長するので、エピタキシャル薄膜の生成法として極めて有用であり⁵⁾、この簡便な方法は薄膜工学において重要な意義をもつ新しい方法であることも強調したい。

希薄ガス中蒸着法によって室温の NaCl 上に得られる (001) または (110) 方位の Ag 薄膜中には多数の 5 角粒子その他の双晶が認められる場合が多い。5 角粒子の

形状は、高温のマイカ基板に NaCl と Au とを引続いて蒸着する際に得られる (111) または (001) 方位の Au 薄膜¹⁸⁾に多数見られる 5 角粒子と極めて類似している。これらの 5 角粒子は、1966 年に井野¹⁹⁾が電子回折像の解析によって求めた 10 面体粒子と同類である。

上記の実験¹⁸⁾で Au 蒸着の直接の下地に用いた (111) 方位の NaCl 単結晶薄膜²⁰⁾は 3 角台形の表面構造を示し、マイカ劈開面の K 単原子層²¹⁾のステップ・レッジに影響されて、特定の $\langle 110 \rangle$ 方向を共有するダブル・ポジショニングを生じている。このような NaCl 薄膜中には、極めて特異な形状の結晶がマイカの劈開階段に沿って発達する場合もある。これらの事実はグラフォ・エピタキシの実証である。グラフォ・エピタキシという言葉が造られたのは 1979 年であり、80 年代になってその検証実験がさかんに行われているが²²⁾、前駆的な仕事は 1964 年に行われた林の実験²³⁾である。その頃我々は、微視的な結晶トポグラフィに基づくエピタキシの直

接的な検証を目指して、マイカや NaCl の劈開面の非晶質レプリカ膜を作り、その表面に NaCl を蒸着して蒸着結晶の方位性を調べていた。その結果、非晶質カーボン膜上に (001), (110) および (111) 方位の NaCl 単結晶膜を多数得ることができた。これらの結果に基づいて、小倉は前記の主張を行ったのである。

2. 実験方法

装置は油拡散ポンプで排気される通常の蒸着装置で、到達真空度は 8×10^{-4} Pa である。蒸着源は W バスケットで、下地面の 9 cm 下方に固定されている¹³⁾。定電流加熱法で、純度 99.99% の Ag を毎秒一定量蒸着させたが、その蒸発は高純度 Ar, 99.999% He または 99.99% Kr を 0.01–2 Pa 導入して一定圧に保った中で行われた。Ag 原子は希ガス分子と何回も衝突した後、下地面に種々の角度で、Ag 原子および Ag クラスタとして入射する。下地は劈開された NaCl またはマイカに蒸着されたばかりの新鮮な NaCl 蒸着膜を用いた。得られた Ag 薄膜 (平均膜厚: 約 5 nm) は 200 kV 電子顕微鏡 (H 700 H) を用いて通常の方法で観測した。

3. 結果

希薄ガス雰囲気中で蒸着された NaCl 劈開面上の Ag 薄膜の場合には、文献 1) の場合と同様に、(1) エピタキシャル温度が著しく低下して室温の下地にも (001) または (110) 方位の凝単結晶薄膜を形成する。(2) (110) 方位の Ag 単結晶粒子は下地劈開面のステップ・レッジに基づくグラフォ・エピタキシを生じる。(3) 多くの 5 角粒子が認められる。(4) (110) 粒子の中に、板状双晶に混って Fig. 1 に示すような 5 角粒子の痕跡が認められる場合も多い。(5) マイカの劈開面に NaCl と Ag とを引続いてガス中蒸着した場合にも、エピタキシャル

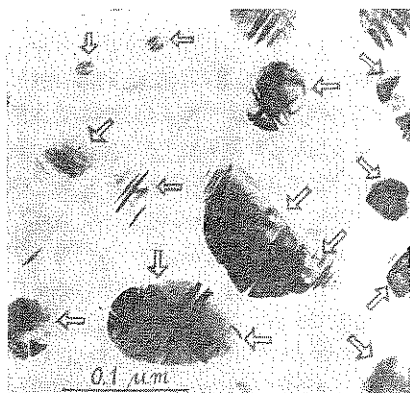


Fig. 1 (110) Ag particles with pentagonal embryos.

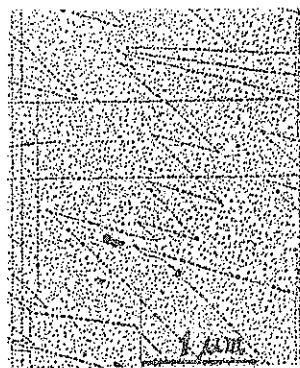


Fig. 2 Vacuum cleaved NaCl (decorated surface).

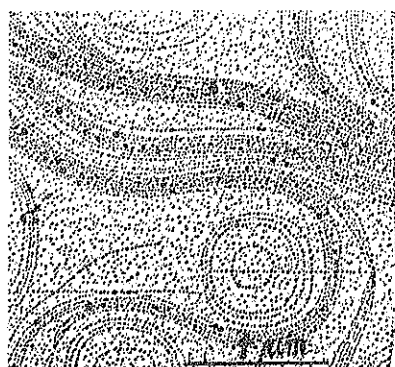


Fig. 3 Air cleaved NaCl (decorated surface).

温度の低下その他が認められる。

4. 考察

4.1 NaCl 劈開面のステップ・レッジ

真空中劈開された NaCl 結晶の表面には、Fig. 2 に示すような直線状のステップ・レッジが存在する。ただし、これらのレッジ・ラインは $\langle 100 \rangle$ 方向に平行なものばかりとは限らない。また、空气中劈開されたものの表面には、Fig. 3 に示すように、滑らかな曲線状のステップ・レッジが存在する。Fig. 2 および Fig. 3 は、それぞれの劈開面に Ag 蒸着をおこなって、Ag 微粒子によってレッジ・ラインをデコレートしたものの電子顕微鏡写真を示している。したがってステップ・レッジそのものが見えているわけではないから、レッジ・ラインの細かな屈曲の様子を見ることはできない。微粒子列の方向は、単にレッジ・ラインの平均的な方向だけを示しているに過ぎない。

ここで注目すべきことは、Ag 微粒子の線密度が列の方向によらずほぼ一定であるという事実である。微粒子の核がレッジ・ラインのキンク位置に生じるものとすれば、その線密度はラインの平均的な方向が下地結晶の

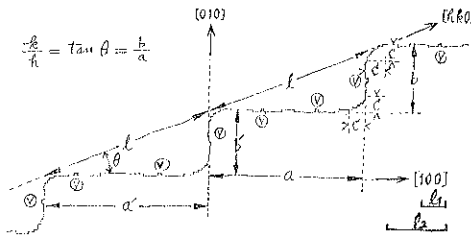


Fig. 4 Schematic illustration of $[hk0]$ ledge line which is composed of $[100]$ and $[010]$ step ledges with several kinks.

$[100]$ 方向からどれだけ傾いているかに応じてそれぞれ異なるはずである。したがって、Ag 微粒子の核は単なるキンク位置に生じるものとは考え難い¹⁴⁾。そこで、Fig. 4 に示すようなステップ・レッジの模式図を考える^{12,24)}。この模型では、レッジ・ラインの平均的な方向が $[100]$ 軸から角度 θ だけ傾いている場合、そのステップ・レッジは $[100]$ 軸に沿う長さ a の部分と $[010]$ 軸に沿う長さ b の部分とによって構成されており、両部分とも同じ平均間隔 l_1 のシングル・キンクおよび平均間隔 l_2 のダブル・キンクを生じている。また、両部分の繋がる角部および隅部においては、一方向に曲がるために連続して同一符号のシングル・キンクを生じる部分(長さ $2c$)が存在する。ただし、この曲がり部分におけるシングル・キンクは特別のものとして扱われ、平均間隔 l_1 には算入されていない。長さ a, b, l_1, l_2 および c の大小関係は、 $a > b$ の場合、 $a > b \geq l_2 > l_1 \approx c$ であり、また、 $b/a = \tan \theta$ である。

劈開階段の存在を示す Ag 微粒子の線密度 ρ が角度 θ によらず一定値 ρ_0 にほぼ等しいという事実は、

$$\rho = \frac{\rho_0(a+b-4c)}{\sqrt{a^2+b^2}} \approx \rho_0 \quad (1)$$

が成立しているということである^{12,13,24)}。ただし、この式は、 a 部分と b 部分の接合する曲がり部分には微粒子を生じないことを前提にしている。曲がり部分にダブル・キンクが生じる可能性のないことは、Fig. 4 の模式図から明らかである。したがって、ダブル・キンク位置だけに微粒子の芽が生じるという考え⁵⁾は(1)式の前提条件に適合する。なお、この考えにおけるダブル・キンク位置としては、ステップ・レッジ上で Cl^- イオンが欠除している位置を想定している³⁾。

(1)式が成立するためには、

$$a+b-4c = \sqrt{a^2+b^2} \quad (2)$$

であればよい。これはそれほど厳しい制限条件ではないので、実験結果が(1)式に合致する可能性は充分に考えられる。例えば $\theta = \pi/4$ の場合には、 $a=b$ であり、次式

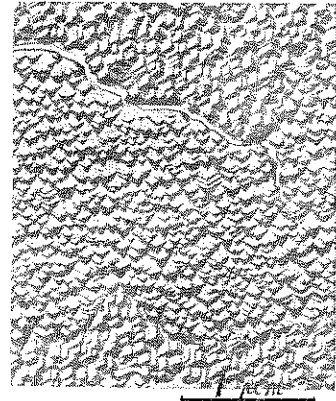


Fig. 5 Surface structure, "cubicle structure" of vacuum deposited NaCl thin film.

の成立つ条件さえあれば(1)式が成り立つのである。

$$\frac{c}{a} = \frac{c}{b} = \frac{2-\sqrt{2}}{4} \approx 0.15 \quad (3)$$

最後に、種々異なる下地温度の NaCl 劈開面上に Ag を蒸着してそれぞれの ρ_0 を測定すれば、ステップ・レッジ上に Cl^- イオン欠除点を生じるための形成エネルギーを算出できる可能性のあることを指摘しておく。

4.2 蒸着された NaCl 薄膜の表面構造

空气中で劈開したマイカを真空中で 100°C に加熱し、その表面に厚さ約 $0.1\mu\text{m}$ の NaCl を蒸着した後、約 400°C に昇温して直ちに Cr シャドウイングをおこない、引続いてカーボン・レプリカ膜を作る。このような表面レプリカ法によって得られた NaCl 蒸着膜表面の電子顕微鏡写真を Fig. 5 に示す。 400°C で熱腐食された NaCl 蒸着膜の表面は、この写真に見られるような cubicle structure¹⁵⁾ になっている^{25,26)}。この構造は $\{100\}$ フェセットで構成された多数の cubicle が表面にすきまなく並んでいるものである。詳細に観測すると、個々の cubicle の稜線は鋭く折れ曲がった角になっているが、谷線の方はゆるく湾曲した極型になっていることがわかる。したがって、谷線付近には $\{100\}$ 面に多くのステップがあり、それらのレッジ・ラインは谷線の方に並んでいるはずである。したがって、1章で述べた Au 薄膜の核形成も劈開面上の Ag の場合と同様に、レッジ・ラインのダブル・キンク位置に生じるものと推測することができる。

4.3 (110) 微粒子の核形成とグラフォ・エピタキシ

NaCl 劈開面に $[010]$ 方向と平行なステップ・レッジが並んでいて、劈開面が $(10\bar{1})$ 面 (visinal surface) を構成している部分に蒸着された Ag 微粒子は $[001]_{\text{Ag}} \parallel [100]_{\text{NaCl}}$, $(110)_{\text{Ag}} \parallel (001)_{\text{NaCl}}$ の結晶方位をもつ凝集結晶薄膜を形成する¹⁾。これらの (110) Ag 微粒子には、

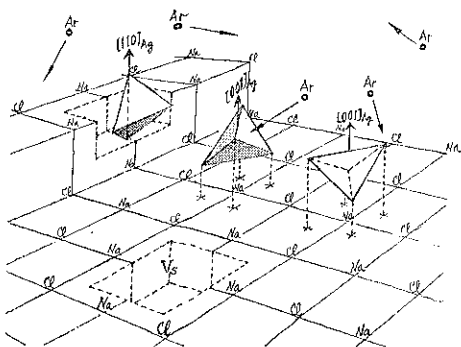


Fig. 6 Ag 4 atoms clusters on stepped NaCl surface.

下地面と垂直で互いに 71 度で交わる V 字型の双晶板または V 字の片腕と平行に並んだ何枚かの双晶板が含まれている場合が多い。それぞれの微粒子内に、さらに 5 角粒子の痕跡が含まれている場合もある^{5,8)}。Fig. 1 に矢印 $\Rightarrow$ で示されているのがそれぞれ 5 角粒子の痕跡である。

これらの事実と 4.1 節および 4.2 節で述べた考察とによって、(110) Ag 微粒子の核は下地結晶のステップ・レッジに存在する Cl^- イオンの欠除点に嵌め込まれた Ag 4 原子クラスタであろうと推定した^{3,8,24)}。そのような 4 原子クラスタの模式図が Fig. 6 に示されている。この 4 原子クラスタに Ag 原子がつけ加えられて、まず多重双晶 5 角粒子が形成される。多重双晶は、成長につれて積層欠陥（双晶境界）を粒子外に掃き出すことによって格子歪を解放しながら、種々の形状の蒸着微粒子に発達する。そのさい、ステップ・レッジの影響を受けて上述の [001]-(110) 方位の結晶が大きく発達するものと考えれば、(110) Ag 薄膜が作られること、およびその薄膜中に [110]-(110) 方位の微粒子が混在しないことを極めて自然に理解できる。

上記の (110) Ag 薄膜単結晶の生成過程において、(1) 成長の芽は [001]-(110) 方位のものだけで、それと垂直な [110]-(110) 方位の芽が混在しないこと、および (2) 多重双晶 5 角粒子から [001]_{Ag}//[100]_{NaCl} 方位の単結晶だけが優先して成長し、他の双晶方位はせいぜい 1 方位のものだけが薄板状の双晶として粒内に残るだけであること、の 2 項は特に注目に値する。これらの事実、下地表面に存在する [010]_{NaCl} 方向のレッジ・ラインおよびそのラインのダブル・キックが特定方位の芽を選択することを示している。このような選択性は 1 種のグラフォ・エピタキシである。すなわち、下地劈開面の平面性、特定の原子面（表面）の畝構造や劈開階段などの直線性およびレッジ・ラインのダブル・キ

ックや表面空格子点など、一般に表面の幾何学的な形状（トポグラフィ）が表面上に形成される結晶の方位を規定する現象を総称して“グラフォ・エピタキシ”と呼び度い。上述した (110) Ag 薄膜の生成は、このようなグラフォ・エピタキシの実証という点で極めて重要な意味をもっている。

結晶学的なトポグラフィに起因する上述のようなエピタキシとは別に、非晶質下地面に人工的に造ったトポグラフィによってエピタキシャル成長を生じさせようとする Artificial Epitaxy の実験^{22,23,27-29)}があり、IC 技術の発展に役立つ可能性もあるものとして近年大いに注目されている²²⁾。一方、イオン結晶の劈開面から得られた非晶質レプリカ膜によって Artificial Epitaxy がはじめて実証されたとする報告³⁰⁾も現われ、現在この方面の関心が高まっている。

4.4 吸着原子とクラスタの表面拡散

結晶表面における薄膜の生成には、島成長、層成長および層上島成長の 3 種の生成形態があり、いずれの場合においても下地に吸着された原子やクラスタの表面移動の活発さは、下地面のトポグラフィとともに、薄膜の生成状態に決定的な影響をもたらす。下地面での原子およびクラスタの移動拡散¹⁶⁾は島成長の場合、特に重要である。

不活性ガスの希薄雰囲気中で蒸着が行われるとき、表面に吸着されて拡散している吸着 2 次元ガスの温度すなわち下地の表面温度は、普通の真空蒸着の場合よりもいくぶん高くなっていると思われる^{5,24)}。また、蒸着原子は下地に達するまでに他の原子との衝突を何回もくりかえすので、下地面に到達したとき、すでにクラスタを構成している原子の比率が真空蒸着の場合に較べてはるかに高い。吸着原子およびクラスタが不活性ガス分子の衝撃を受けながら、下地表面を活発に移動拡散することが“ガス中蒸着法”の特徴である。

ガス中蒸着では、Fig. 6 に示す 4 原子クラスタの密度も比較的高く、したがって、それらが接合して 5 角粒子その他の多重双晶となる機会も多いであろう。真空度の良くない場合の普通蒸着においても、このような傾向が認められるはずである³⁾。固くて変形し難いクラスタまたは微粒子は下地結晶表面での横移動に対するポテンシャル変化が極めて小さいと思われる。したがって、意外に小さい力で容易に移動できる^{15,16)}のであろうと理解している。ただし、回転については、下地面の畝構造やステップ・レッジなどの直線性と粒子下面の原子列とが相当大きい相互作用を及ぼし合う³¹⁾ので、粒子の方向を下地面の特定方向に規制する力が相当大きく、これがグラフォ・エピタキシの原因を与えるであろう。なお、3 原子程度の微小なクラスタについては、下地上の特定位置

で特定の方位に配置されたときにポテンシャルの極小値を示し、その方位のクラスタがエピタキシャル成長の芽になる場合³²⁾もあると考えられる。

Fig. 6 に示す 4 原子クラスタまたはこれに 1~2 個の原子がつけ加えられた程度の微小クラスタの場合には、下地面上で種々の方位に 3 次元的に向きを変える振動運動をくりかえしながら、次第に移動してゆくことが期待される。高温の希薄ガス雰囲気中においては、このような振動運動が特に頻繁に起こる⁵⁾。このようなクラスタが Fig. 6 に示す表面空格子点 S³³⁾ に達すれば、1 個の Ag 原子が Cl⁻ イオン位置の欠除を埋めて、クラスタは下地結晶と平行方位をとって安定し、それが (001)_{Ag} 微粒子の芽になる可能性がある。また、ステップ・レッジ上の空格子点 D に達すれば、4.3 節で述べたような (110)_{Ag} 微粒子の芽になるのは当然であろう。ガス中蒸着によってエピタキシャル温度が低下し、室温の下地上に (001) および (110) 方位の Ag の単結晶膜を生じる理由は、下地上における Ag 原子およびクラスタのこのような活発な振動および移動によるものと思われる。

4.5 下地表面温度の推定³⁴⁾

雰囲気ガスの圧力および Ag の蒸発量などからまずガス分子の温度を推定し、次にガス分子の下地面への入射量、下地の熱伝導率その他を用いて表面温度の上昇を計算すれば、表面に吸着されている Ag (2 次元ガス) の温度が蒸着中にどの程度上昇するかを推定することができる。

蒸着槽の体積 V は 35 l で、この中に圧力 $p=1$ Pa 程度の Ar ガスを導入しているので、Ar の分子数 N_{Ar} は $N_{Ar}=pV/(k T_{Ar}) \approx 8 \times 10^{18}$ 個である。その中へ 40 mg の Ag を蒸発させるので、 $T_{Ag}=1234$ K の Ag 原子 $N_{Ag} \approx 2 \times 10^{20}$ 個を混合することになる。したがって急速に蒸発させれば、最終温度 T_U が

$$T_U = \frac{N_{Ag} T_{Ag} + N_{Ar} T_{Ar}}{N_{Ag} + N_{Ar}} \approx 1200 \text{ K} \quad (4)$$

近くまで上昇することもあり得るが、実際にはそれ程急速でなく、熱輻射なども無視できないのでこの様な温度上昇は起らない。Ag の蒸着は約 250 秒間に行われるので、初期の温度上昇率は相当急速で

$$\frac{dT_{Ar}}{dt} = \frac{T_{Ag} - T_{Ar}}{N_{Ar}} \cdot \frac{dN_{Ag}}{dt} \approx 100 \text{ K/s} \quad (5)$$

程度である。実験は Ar ガスを徐々に流して、圧力を例えば 1 Pa に調節しながら Ag 蒸発を約 20 秒行ったら始められるので、その頃には混合ガスの温度 T_A が例えば 800 K 程度になって、一定しているものと思われる。

次に、下地面へのガス分子の衝突頻度は $p/\sqrt{2\pi mk T_A}$ であり、1 回の衝突によって $\alpha k(T_A - T_s)$ の熱が与えられるものとすれば、下地面への熱の流入量 Q は

$$Q = \frac{p \alpha k (T_A - T_s)}{\sqrt{2\pi m k T_A}} \quad (6)$$

である。ただし、 m はアルゴン分子の質量、 α は 0.5 程度の係数、 k はボルツマン定数、 T_s は下地表面の温度である。下地の熱伝導率を κ 、比熱を c 、密度を ρ とし、はじめの時刻 $t=0$ における下地温度 T_0 と時刻 t における下地内部の温度 $T(x, t)$ との差を $\theta(x, t)$ とすれば、微分方程式

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\kappa}{c \rho} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad \left(\begin{array}{l} x: \text{下地表面からの深さ,} \\ t=0 \text{ のとき, } \theta(x, 0)=0 \end{array} \right)$$

が成り立つので、 $x \geq 0$ における解は一般に、

$$\theta(x, t) = \int_0^t \left\{ \frac{\exp \left[\frac{-x^2}{4 \frac{\kappa}{c \rho} (t-t_0)} \right]}{\sqrt{\frac{\kappa}{c \rho} \pi (t-t_0)}} \cdot \frac{Q}{c \rho} \right\} dt_0 \quad (7)$$

で与えられる。特に、 $(T_A - T_0) \gg (T_s - T_0)$ である場合には、表面の温度上昇 $\theta(x, t) = T_s - T_0$ を近似的に次式で表すことができる。

$$\theta(x, t) \approx \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\frac{\kappa}{c \rho} \pi}} \cdot \frac{Q_0}{c \rho} = \frac{2Q_0}{\sqrt{\kappa \pi c \rho}} \sqrt{t} \quad (8)$$

ただし、 $Q_0 = p \alpha k (T_A - T_0) / \sqrt{2\pi m k T_A}$ である。

いま、 $\kappa = 3.7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ 、 $c = 8.8 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ 、 $\rho = 2.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $T_A = 8.0 \times 10^2 \text{ K}$ 、 $T_0 = 3.0 \times 10^2 \text{ K}$ を (8) 式に代入して計算すると、

$$\theta \approx \frac{p \alpha (T_A - T_0)}{\pi T_A} \sqrt{\frac{2 N_0 k T_A}{M \kappa c \rho}} \sqrt{t} = 0.043 p \alpha \sqrt{t} \quad (9)$$

となる。ただし、 $N_0 = 6.0 \times 10^{26}$ 、 $M = 40$ である。したがって、例えば $p = 1$ Pa、 $\alpha = 0.5$ の場合には、Ar ガス中蒸着が行われる時間 $t = 250$ 秒間に表面温度はわずか 0.34°C しか上昇しない。

温度上昇は雰囲気ガスの圧力 p によって相当左右されるけれども、例えば $p = 8$ Pa、 $\alpha = 0.5$ の場合でも、はじめの 25 秒間では 1°C 以下、250 秒たっても 3°C 以下の温度上昇に過ぎず、観測されたエピタキシャル温度の低下を説明することは到底不可能である。しかも、圧力の増加にともなってガス中での平均自由距離が短くなり、下地面に達する Ag 原子は蒸発量に較べて著しく少なくなるので、10 Pa 以上では実験がほとんど不可能であった。また、そのような状態においては、蒸発源近くの温度が相当上昇しても、下地近傍のガスの温度 T_A はあまり上昇しないことも予想される。

4.6 Ag の表面拡散に及ぼす雰囲気ガスの効果

希薄ガス雰囲気中に置かれた下地の表面を移動している Ag 原子やそのクラスタにガス分子が衝突すると、その度毎に種々な運動量が与えられるので、拡散中の Ag 2次元ガスの速さ分布は、表面温度 T_s における通常の分布に比べて、高速側により多くの分布をもつ状況になっている。したがって、吸着原子の平均的な熱振動の指標である T_s はほとんど上昇していなくても、最近接吸着点への移動確率は相当大きいはずである。クラスタは、ガス分子の衝突によって回転運動を起こすので、原子と同様に移動運動が促進される⁹⁾。また、ステップ・レッジのダブル・キンク D に到達した 4 原子クラスタの $[110]$ 軸を面法線の方向に向け変えるにも、ガス分子の衝突が有効であろう^{5,11)}。

なお、不活性ガス分子がある時間表面に束縛されてから再び雰囲気中に飛び出してゆくのであれば、表面に滞在している間に Ag 原子やクラスタの移動に特別な影響を与えるであろう。

最後に、1つの新しい提案を行いたい。表面 2次元ガスの拡散においては、原子やクラスタが最近接吸着点へ移動したとき、その移動時の運動量が次の移動方向に相当影響することを考慮すべきである。このような運動量効果は、ガス分子の衝撃で移動する場合には特に大きいと思われるので、そのような運動量効果も考慮した薄膜成長理論を発展させることが、今後の重要な課題である。このような新しい成長理論の展開を早急に推進すべきである。

5. ま と め

最近、ノズル・ビーム法³⁵⁾で作られる金属クラスタの質量スペクトルが観測され³⁶⁾、アルカリ金属や貴金属についてクラスタの安定性が論じられるようになった^{37,38)}。NaCl 結晶の表面に作られる貴金属蒸着薄膜の核形成においても、特定原子数のクラスタが特定の役割を果たす可能性³⁹⁾をもつという考えに立って、以上の議論をまとめると次のように要約される。

ガス中蒸着法によって NaCl 上に作られる Ag 微粒子は、(1)下地温度が通常の真空蒸着の場合とほとんど同じ (1°C 以下の上昇) であるにもかかわらず、(2)表面に達した Ag 原子やその微小クラスタが高温のガス分子の衝突によって比較的容易に表面上を移動拡散し、(3) NaCl 表面のステップ・レッジや (001) 面に存在する Cl^- イオン位置の空格子点に達して (110) または (001) 方位の核を作ることによって成長する。ただし、(4) (110) 方位が成長する場所は、下地面に $[010]$ 方向のレッジ・ラインが並列して (10 $\bar{1}$) 面を構成している

場所であり、レッジ・ラインによる $[001]_{\text{Ag}} // [100]_{\text{NaCl}}$ グラフォ・エピタキシを生じている。また、(5) Ag 4 原子クラスタまたはそれに数個の原子がつけ加えられた微小クラスタが核形成に重要な役割を果たしており、その為に (110) 方位の微粒子中に多数の 5 角粒子が認められる。

以上の要約によって明らかなように、ガス中蒸着法では下地面における原子および微小クラスタの拡散が活性化されているので、クラスタ・イオン・ビーム法⁴⁰⁾などと同様に、微粒子の横方向成長が助長され、常温下地上においても容易にエピタキシャル膜を得ることができる。この簡便なエピタキシャル膜生成法は、薄膜工學技術に広い利用価値をもつ新技術であると確信する。

謝 辞

この小論をまとめるにあたって、研究室の同僚星一以助教並びに永嶋誠一講師その他から多くの助言と協力を得たことを記して諸氏に感謝する。

文 献

- 1) I. Hoshi and I. Ogura: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 297 (1985).
- 2) 星 一以, 林 精一, 小倉 崑: 日本結晶成長学会誌 **12**, 178 (1985).
- 3) 小倉 崑, 林 精一, 星 一以: 日本結晶成長学会誌 **12**, 179 (1985).
- 4) 林 精一, 星 一以, 小倉 崑: 日本結晶成長学会誌, **12**, 180 (1985).
- 5) 小倉 崑, 林 精一: 第 46 回応用物理学会学術講演会 (1985).
- 6) 星 一以, 林 精一, 小倉 崑: 第 46 回応用物理学会学術講演会 (1985).
- 7) 林 精一, 小倉 崑: 第 5 回表面科学講演大会要旨集 (1985) p. 38.
- 8) 小倉 崑・林 精一: 第 5 回表面科学講演大会要旨集 (1985) p. 36.
- 9) I. Hoshi, S. Hayashi and I. Ogura: J. Electron Microsc. **34**, 230 (1985).
- 10) I. Ogura, S. Hayashi and I. Hoshi: J. Electron Microsc. **34**, 230 (1985).
- 11) S. Hayashi, I. Hoshi and I. Ogura: J. Electron Microsc. **34**, 231 (1985).
- 12) 蓬田和夫, 永嶋誠一, 小倉 崑: 第 33 回応用物理関係連合講演会 (1986).
- 13) S. Hayashi, I. Hoshi and I. Ogura: Jpn. J. Surface Sci. (in prep.).
- 14) 小倉 崑: 第 20 回格子欠陥会議 “固体表面と格子欠陥” (1979).
- 15) A. Masson, J. J. Metois and R. Kern: Surface Sci. **27**, 463 (1971).
- 16) I. Ogura: J. Coll. Engng. Nihon Univ. Suppl. (1977) p. 147.
- 17) 小倉 崑: 物性研究所 “結晶成長” 短期研究会 (1963).
- 18) I. Ogura, S. Hayashi and T. Hirokawa: J.

- Coll. Engng. Nihon Univ. **B4**, 89 (1963).
- 19) S. Ino: J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 346 (1966).
- 20) I. Ogura: J. Sci. Hiroshima Univ. AII **25**, 55 (1961).
- 21) L. G. Schulz: Acta Cryst. **4**, 483 (1951).
- 22) H. I. Smith, M. W. Geis, C. V. Thompson and H. A. Atwater: J. Crystal Growth **63**, 527 (1983).
- 23) S. Hayashi: J. Engng. Nihon Univ. **B6**, 51 (1965).
- 24) I. Ogura, S. Hayashi, K. Yomogita, I. Hoshi and S. Nagashima: Proc. 11th Int. Congr. Electron Micros., Kyoto Vol. II, 1377 (1986).
- 25) 小倉 嵩: 日本結晶成長学会会誌 **17**, 134 (1980).
- 36) I. Ogura: Proc. 6th Int. Conf. Crystal Growth, Moscow Vol. I, 68 (1980).
- 27) H. I. Smith and D. C. Flanders: Appl. Phys. Letters **32**, 349 (1978).
- 28) D. C. Flanders, D. C. Shaver and H. I. Smith: Appl. Phys. Letters **32**, 597 (1978).
- 29) R. Anton, H. Poppa and D. C. Flanders: J. Crystal Growth, **56**, 433 (1982).
- 30) 大坂敏明, 不破 耕: 表面科学 **6**, 88 (1985).
- 31) H. Reiss: J. Appl. Phys. **39**, 5045 (1968).
- 32) T. Yanagihara and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 419 (1985).
- 33) D. G. Lord and M. Prutton: Thin Solid Films **21**, 341 (1974).
- 34) 蓬田和夫, 星 一以, 小倉 嵩: 第 47 回応用物理学会学術講演会 (1986).
- 35) K. Sattler, I. Mühlbach and E. Rechnagel: Phys. Rev. Letters **45**, 821 (1980).
- 36) W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, N. Y. Chou and M. L. Cohen: Phys. Rev. Letters **52**, 2141 (1984).
- 37) Y. Ishii, S. Ohnishi and S. Sugano: Phys. Rev. **B33**, 5271 (1986).
- 38) I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda: Int. J. Mass Spectrom. & Ion Phys. **67**, 229 (1985).
- 39) E. Gillett and M. Gillett: Thin Solid Films **15**, 249 (1973).
- 40) T. Takagi: J. Vac. Sci. Technol. A **2** (2), 382 (1984).

Book Stand

超 微 粒 子

日本化学会編 化学総説シリーズ 48 号 学会出版センター

B 5 判 210 頁 3,500 円 (1985 年 9 月)

本書は化学総説シリーズの 48 番目に発行されたもので、その名の通り総説であるので文献などの引用が多く最先端の情報を得るのに最適の本である。この中で超微粒子に関する情報は 1984 年まで盛り込まれており、非常に読み応えのある本である。本書の監修は日本化学会であるが、編集委員の中には本会常務理事の御園生誠氏をはじめ、本会の理事や会員のお名前が各所に見受けられる。執筆者の専門分野は物理、化学、電子、金属などでその総数は 20 名をこえる。

さて超微粒子というテーマは 1981 年科学技術庁、新技術開発事業団のプロジェクトの一環として 5 年計画で組織されたものの 1 つである。その分野は電気、機械、物理、化学、生物などの広い範囲に及び、その成果は現在、電子、印刷、生物、磁気テープ、セラミックス、光ファイバ、触媒などに応用されている。

内容について簡単に紹介すると、1: 総論では超微粒子の定義、重要性と歴史、新技術開発事業団のプロジェクトの概要が述べてある。2: 超微粒子の製造法では大きくわけて物理的方法によるものと化学的方法とに分けてそれぞれの専門家によって書かれている。3: 物性とキャラクタリゼーションの項では透過型電子顕微鏡、各種表面測定法、構造解析、電子状態の理論などが盛り込まれている。4: 工学的諸問題の項では作製上の問題点として、取り扱い法、反応工学、輸送と捕集、加工のプロセスなどが書かれている。5: 製造と応用——ケーススタディの項では種々の実例が挙げられている。しかしここでは金属、セラミックス、導電材料、磁性材料などの無機材料が多く、有機物や高分子材料の例は殆どない。また触媒の項目はあるが、ほんの数頁でこの方面に興味を持たれる読者にとってはややものたりない感じがするかもしれない。また強いて慫を言えば電子顕微鏡写真など大変貴重な珍しい写真がややばけていたが、これは印刷技術の関係で止むを得ないことなのだろうか。

(馬場宣良)