

絨毯模様と蒸着模様

元 廣 友 美・竹 田 康 彦

(株)豊田中央研究所 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町

(1992年10月16日受理)

Resemblance of Textures between Carpets and Vapor-Deposited Thin Films

Tomoyoshi MOTOHIRO and Yasuhiko TAKEDA

Materials Science Lab. TOYOTA Central Research and Development Laboratories Inc.
Nagakute, Aichi-gun, Aichi 480-11

(Received October 16, 1992)

ZnTe と SiO_2 の2元2方向同時斜めスパッタ蒸着膜に現れる特徴的な異方的ナノ複合構造の透過電子顕微鏡像と筆者宅の床の絨毯の織り模様の類似性から、このミクロとマクロの模様の形成機構の共通性を考察した。また、それを通じてこの方法によるナノ複合物質の研究志向を紹介した。

1. はじめに

研究室で透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を矯めつすがめつ眺めていたら、疲労を感じた。帰宅してテレビの前の床の絨毯の上に寝ころぶ。瞼を閉じれば今日見てきた TEM 像が目前を交錯する。少し仕事に入れ込みすぎだ。まどろんだ後、瞼を開ける。「あっ!」と息を飲む。目の前に同じ TEM 像が展開している。しかも色付き

だ。いけない。こうなっては休養と入院加療が必要だ。きまじめな研究者にはありがちなことではあるが…。

目の前に現れた「色付きの TEM 像」は、はるかにテレビの下まで続いており、絨毯の(織り)模様とすぐに気がついたが、TEM 像との類似には改めて目を見張った。この絨毯の模様を図1(a)に、TEM 像のほうを(b)に示す¹⁾。試料は図2に示すスパッタ装置で ZnTe

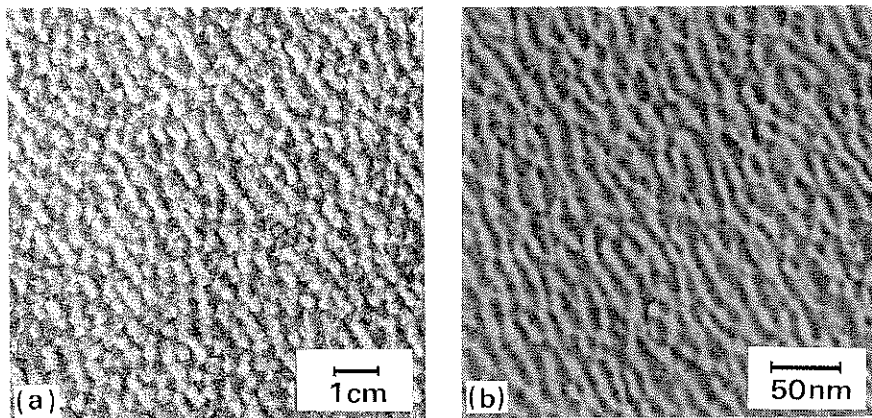


図1 (a) 筆者拙宅の床の絨毯模様 (b) ZnTe-SiO₂ 2方向同時斜め蒸着膜の TEM 像
ZnTe は右上から、SiO₂ は左下から飛来

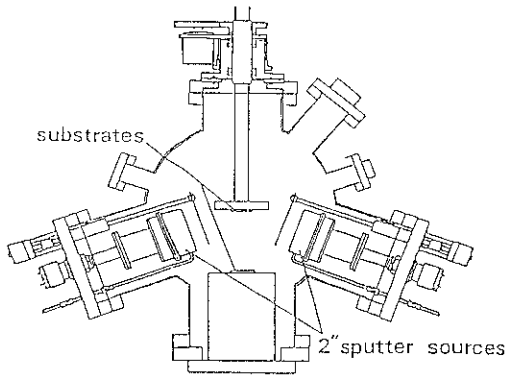


図 2 2元2方向同時斜めスパッタ蒸着装置

と SiO_2 の二つのターゲットを用い反対方向から同時に斜め蒸着して作製した薄膜である²⁾。両者の類似はもっぱらその疑似的な周期構造：縞模様にある。絨毯模様では縞の幅は約 3mm だが、蒸着模様では 10 nm 程度である。このマクロとミクロの独特な模様の成因に共通点はあるのだろうか。

2. 2元2方向同時斜めスパッタ蒸着法

同時蒸着でなぜ図 1 (b) のような縞模様ができるのか、一見不思議である。筆者の周囲でも「基板に周期性を生ずる原因がないなら、膜に周期性（縞模様）が生ずるわけがないではないか。」と信じてもらえない場合が

しばしばであった。そういう場合には、「それでは、砂丘の風紋はなぜあのように周期的な縞模様になるのか？」と問返すのが効果的である。均一から不均一が、特に周期構造が発生するのは自然現象としてはそれほど珍しくはなさそうだという印象をまずもってもらおう。

つぎに、2種類の蒸着物質の取り合わせによる相分離のような機構が働いてこのような縞模様が生ずるのかという質問がくる。「スピノーダル分解」などという言葉が出てくるのもこの段階である。これに対しては、図 3 に示す計算機シミュレーションの結果を見せることにしている。図 3 は、同径の太丸・細丸 2 種類の球をそれぞれ左右から基板面法線より測って蒸着角 70° で、ランダムな位置に降り積もらせたものを上から眺めたものである。飛来する各球はすでに降り積もった球や基板面に最初に接触した位置で固定され、その後は移動しないことにしている。すなわち、このシミュレーションは、力学（物理学）が考慮されておらず、幾何学のみで成り立っている。ましてや、熱力学や相分離とは無縁である。ところが、図 3 では太丸と細丸が背中合わせに集合して平均的に蒸着方向と直角方向（紙面上下方向）に連なっており、図 1 (b) とよく似た構造を示している。相分離などの物質特性とは無関係に図 1 (b) のようなミクロな不均一構造を実現するのがこの蒸着法の特徴なのである。

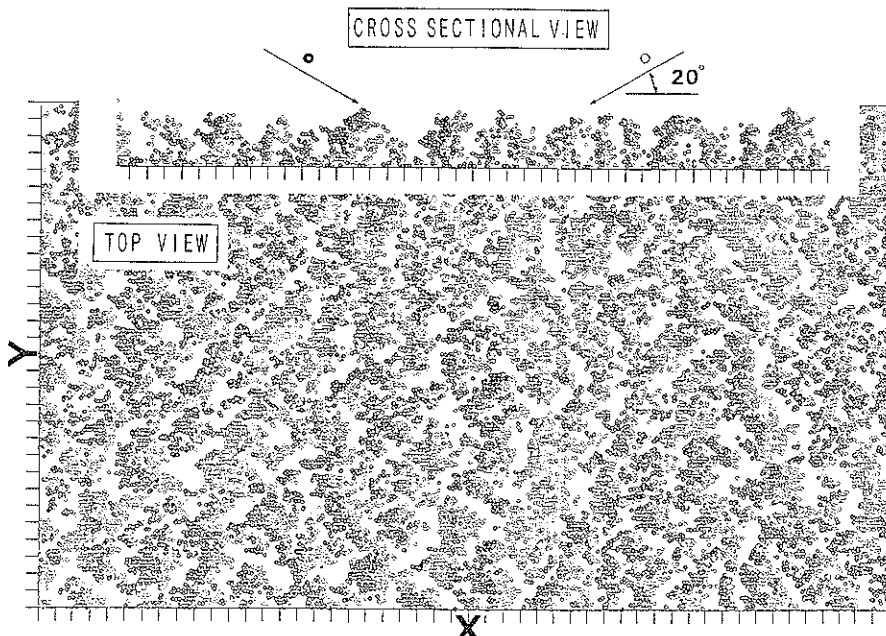


図 3 2種類の球（太丸と細丸）による2元2方向同時斜め蒸着膜の構造（3次元での計算機シミュレーション）

3. なぜ、周期的不均一が生ずるのか？

しかし、図3を見せられても、なぜそうなるのかはなかなか納得できるものではない。そこで、私の実験室ではパソコンを使ってシミュレーションを動画で見てもらおう。図4はその数コマを抜きだしたものである。動画では左斜め上から白い粒子が、右斜め上から黒い粒子が飛来して降り積もっていく³⁾。基板上的各位置ではそれぞれの粒子の到達する確率は均等なのだが、到着の順序によって樹状の突起が発生し、これが「木陰」を作ってからくる粒子の木陰への到達を遮蔽し、自分自身の枝を

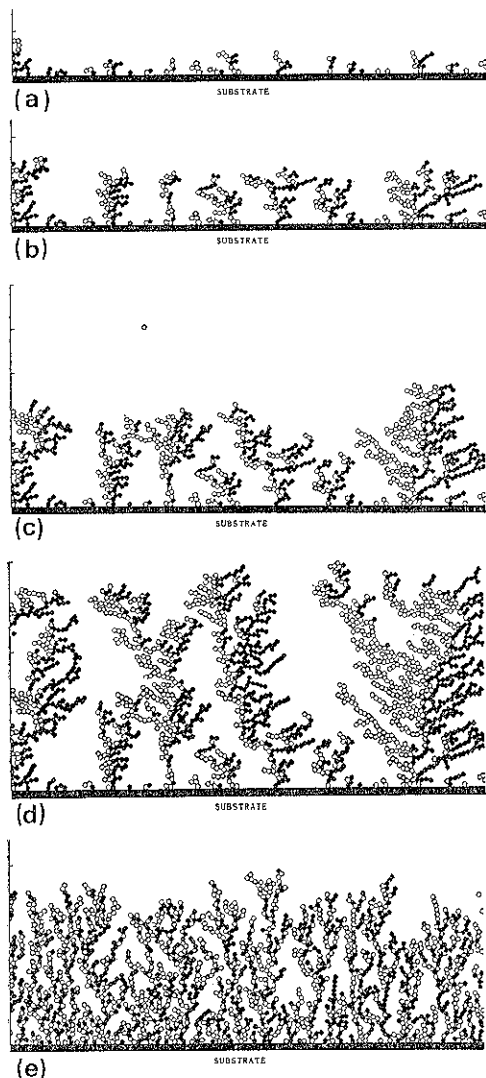


図4 膜断面方向から見た白丸と黒丸の2方向同時斜め蒸着による不均一（周期）構造の成長の様子 (a)→(d)蒸着角 70° , (e)蒸着角 10° (パソコンによる2次元シミュレーション動画の一部)

延ばす。このように樹々が成長していくと、大きな樹は小さな樹を遮蔽してその成長を抑えるため、樹々の間で淘汰がおこり、勝ち残った大樹は平均的に等間隔でその弱を競うことになる。この事情は自然の森でも、はたまた学内・社内の人事でも同じだろう。

この「平均的に等間隔な」、すなわち疑似周期的な不均一構造の発生は蒸着角 70° 付近で最も顕著に起こる。図4(e)に示したように蒸着角 10° ではほとんど均質な混合が起きてしまう。斜め蒸着膜特有の磁気異方性³⁾・液晶配向特性⁴⁾・光起電力⁵⁾・複屈折⁶⁾などは皆このような特異な角度依存性を示す。

蒸着粒子の入射ベクトルと基板面法線とが作る平面を入射面と呼ぶ。今の場合、白い粒子と黒い粒子の入射面は一致している。2元2方向同時斜め蒸着膜では、この入射面に沿った方向に図4に示したプロセスで疑似周期的な不均一構造が生ずる。

4. なぜ、入射面と直角な方向に連なるのか？

入射面に沿った方向に疑似周期的な構造ができることは何とか上のような説明でわかってもらえる。これを、周期的に黒升と白升を配した帯で模してみる。さて、これが帯の長手方向と直角な方向（入射面と直角な方向）に連ならなければ、図1(b)や図3のような縞模様はできない。たとえばチェス板のような市松模様は縞模様には見えない。ここから先はちょっとやっかいで、多少あやしげな世界に誘い込むことになる。眉に唾をつけて聴いていただくことにしている。

まずこの帯を縦にして何本も横に並べてみることを考える。各帯で黒升の出現する周期は同じだが、黒升の位置については隣の帯の黒升の位置とは無関係にランダムにずらす。ちょうど、スロットルマシンの化け物のようなものを想像するのがわかりやすい。スロットルマシンが当たりやすいかどうかについては筆者周辺でも経験により意見が分かれるようだ。これはスロットルマシンの存在目的からして当然であろう。さて、この「化け物」では黒升同士が横に連なる確率はどうかだろうか。

今、先ほどの帯4本だけを考える。最も左側の帯を固定し、つぎに最も右側の帯の位置に注目する。簡単のため、黒升の周期間隔は十分長いものとし、黒升の位置ずれば、端数を認めず升の長さの単位でデジタルにずらすことにする。すると最も左側の黒升に対し、連結が可能な最も右側の黒升の位置は図5(a)～(d)の4種類ある。この4種類について間にくる二つの帯の黒升の位置の場合の数を数えると(a)7通り、(b)6通り、(c)3通り、(d)1通り、となる。すなわち、帯と直角な方向に近い連結ほど出現確率が高いことになる。一つの帯上

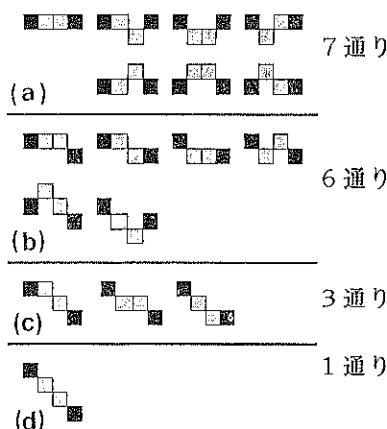


図5 両端の黒升が中間の二つの黒升（見やすさのため灰色で表示）で連結される場合の数
各升は紙面上下に延びる細長い4本の帯上の黒升の一つを表わす。この4本の帯は隣合って横に並んでいるが、黒升の上下位置は一升単位で任意にずれる

での黒升の周期間隔を縮めるとこの連結の起こる場合の数（ $7+2 \times 10=27$ 通り）の、全体の場合の数に対する割合が増すことになるだろうが、帯と直角な方向に近い連結ほど出現確率が高いという事情は変わりそうにない。パソコンを用いて黒升と白升が一つおきに現れる帯を横にランダムに並べた例を図6（a）に示す。やはり、黒升は横方向に結構よく連なっている。したがって、入射面に沿った方向に周期的な構造ができると、それらはそれと直角方向に連なる場合が多くなると説明するのだからいいかだろうか⁷⁾？

さて、図1（a）の絨毯模様を再度注意深く観察すると、図の左下から右上に向けて、すなわち問題の縞模様

と直角な方向に規則正しく線が延びているのがわかる。実はこの線に沿って色の異なる糸が交互に表裏を交替しており、表面側には二つの色がこの線に沿って周期的に顔を出していることがわかる。隣り合う線での色の位置には因果関係はないようなので、絨毯の縞模様は図6（a）と本質的に同じものといえる。実際には絨毯では二つの糸の表裏交替は完全に周期的ではないようなので、図6（a）で1升分であった黒升の間隔を多少ばらつかせてみた図6（b）のほうが、より図1（a）の絨毯模様に近い。

このように、マクロな絨毯模様（図1（a））とミクロな蒸着模様（図1（b））は同じ機構で生成したものといってもよさそうである。

5. ナノ複合物質

図3において、飛来する各球（蒸着粒子）はすでに降り積もった球や基板面に最初に接触した位置で固定されるとしたが、実際にはバウンドしたり、他の球を跳ね飛ばしたりするはずである。また、熱振動・熱拡散によってしだいに構造緩和し、空隙を埋めてち密な構造に変化していくことが考えられる。当然この過程には物質依存性が現れ、熱力学も相転移も関与してくるはずである。

実際、図1（b）も緩和を経た構造である。より高倍率で観察すると図7に示すように濃い色に見えた部分には折り重なった格子像が見え、ZnTeの微結晶が成長していることがわかる。一方、淡い色の部分はアモルファス様で、 SiO_2 と推察される。断面のTEM観察結果も加味し、この試料の構造模型を描いたものを図8に示す。このように、ある程度の緩和を経ても縞模様状の構造は十分に保持されている。この物質系は半導体微粒子分散

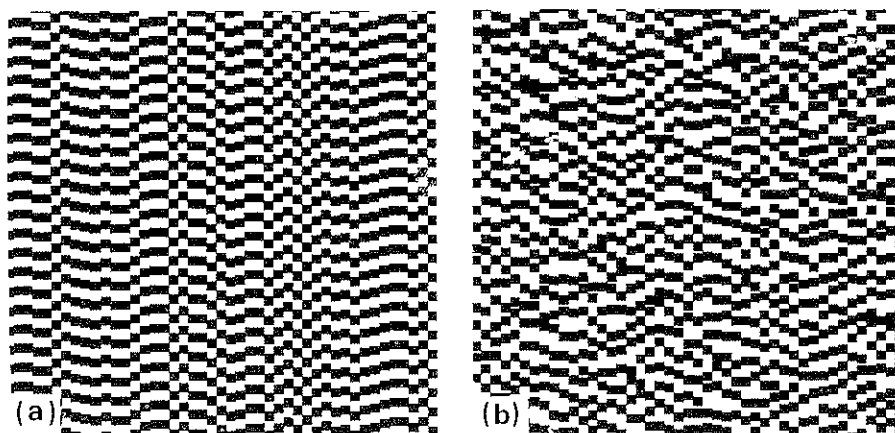


図6（a）パソコンを用いて黒升と白升が一つおきに現れる帯を横にランダムに並べた場合の黒升の横方向への連結状況
（b）（a）で1升分あった黒升の間隔に多少のばらつきをもたせた場合

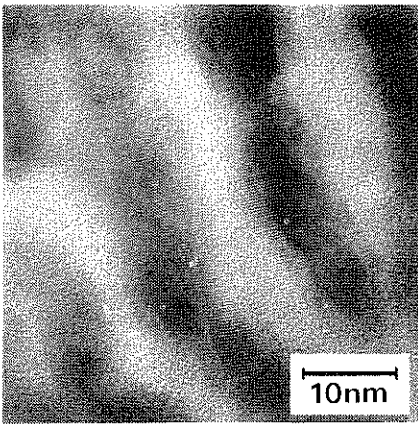


図7 図1(b)の高倍率像
濃い色の部分の格子像は ZnTe の微結晶、
淡い色の部分はアモルファスの SiO₂

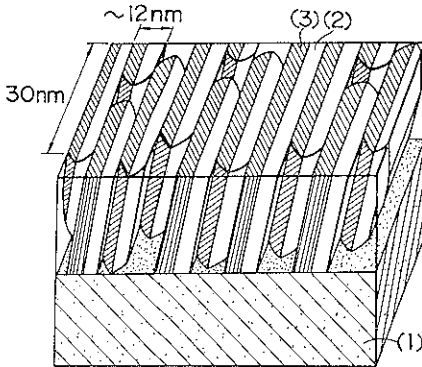


図8 ZnTe-SiO₂ 2元2方向同時斜め蒸着膜の
構造模型
(1) 基板, (2) SiO₂ (アモルファス), (3)
ZnTe (微結晶が集合した領域)

ガラスの一種である。図1(b)の試料は ZnTe 微結晶における量子閉じ込め効果のため、比較的大きな非線形光学効果を示すほか、偏光性や複屈折性など、縞模様起因する光学異方性を示すことが大きな特徴である¹⁾ (この光学異方性を利用して、薄膜波長板を作成できる^{6,7)})。

最近、「ナノ」という言葉が一種の流行である。先日も「ナノ・スペース」というテレビ番組が NHK で放映された。そこでは、俳優の伊武雅刀氏が「ナノ・ゲート」なる妙なエレベータを昇降しながらミジンコから STM による原子像までのミクロの映像を紹介するのだが、どうも釈然としない点があった。つまり、この種の科学番組はかなり昔からあり、たとえば 10 年前なら、「ミクロの世界」という題名で放映してもおかしくない。なぜ、「ナノ」なのか。「ばか、1000 倍違う。」という声も聴こえそうだが、少なくともこの「ナノ」という流行語はかなり広い意味合いで使われているようである。

様子を見てみるとこの流行語「ナノ」のいろいろな意味範囲のうち、「ナノ・テクノロジー」という言葉で表現される場合の多くは、あきらかに半導体微細加工技術あるいはその延長上の人工加工技術の極致を意味しているようである。たとえば、GaAs 基板で (001) 表面からわずかに傾斜した表面を作り、露出した階段状の原子面に、その段差側から AlAs を堆積させてテラスの半分を覆い、続いて GaAs を堆積させて残りのテラスの半分、すなわちテラスの端までを覆う。これを繰返すと手間はかかるが基板面に沿った方向にナノメートルオーダーの正確に周期的な構造があらわれる。いわば、縦超格子作成技術である⁸⁾。このように「人間はここまで自然を斬り刻めるのだぞ。」と胸をはる意味合いが「ナノ」には含まれているようだ。

これに対して図8は、基板面に沿った方向にナノメートルオーダーの周期構造らしきものを露呈しているし、立体構造からみても縦超格子といえなくもないが、上記「縦超格子」と比べると、周期性も曖昧でなんともしんじつと決まらない。いわば、上記「縦超格子」が都会人とすれば、図8はまったくの田舎者である。これも無理はない。上記「縦超格子」が清浄な超高真空装置の中で手間を惜しまず育て上げられたのに対して、図8は通常のスパッタ法でたった 1 回、2 元 2 方向同時斜め蒸着を行っただけである。あとは、図 4, 6 に示したようにいわば自己組織化により、自然の理によって育った自然児である。

実は最近、この自然児、田舎者が結構活躍し話題となっている。C₆₀ 結晶^{9,10)}や多孔質 Si^{11,12)}、半導体微粒子分散ガラスなどはその例である。これらは、皆いわばきわめて粗野な手法によって作られている。C₆₀ などはその精製プロセスを考えれば、草深い田舎の高校 (すず) から珠玉の名選手を発掘したプロ野球スカウトの苦勞を思わせるところがある (もっともこの精製プロセスはいまだにいささかコストが高いので困る)。

このように、前記の「ナノ・テクノロジー」とは別に、ある程度マクロな条件設定で、ナノメートルオーダーの構造単位を制御し、その構造・サイズに起因する新規物性に着目していく、もうひとつの「ナノ」へのアプローチがあるように思える。これらの物質のうち、同一相からなるものは nanophase materials, 異種相からなるものは nanocomposites と呼ばれる。また、cluster assembled materials と呼ばれることもある。仮にこれらを日本語でナノ (複合) 物質と呼ぶことにする。

図1(b)の試料はこのナノ (複合) 物質の一例といえる。まったく幾何学的なシミュレーションによって、図3のような不均一構造ができたということは、同様な構

造をもつナノ複合物質群を、多くの物質の組合せで実現できる可能性を示している。このように2元2方向同時斜め（スパッタ）蒸着法はこの異方性を有するナノ複合物質群の粗野だがユニークな創出方法と考えることができる。

筆者はこの自然児、田舎者になかなか魅力を感じている。たった1回のスパッタ蒸着で、図8のような「疑似的な」縦超格子ができるのなら、先の手の込んだプロセスで「完璧な」縦超格子を作るより、見方によってはスマートでしゃれている。膜表面に露出した異種界面の密度の高さや、異方的ナノ複合状態におけるサイズ効果など、なかなか見所がありそうである。「シンプルプロセスで量子効果!!」というような標語が頭に浮かんで染しい。有用な物性が見つかり、実用段階へ検討が進んだ場合でもこの田舎者のほうがプロセスコストは安い。難点はこの「疑似的な」という点である。途端にバンド構造だの固体物理の教科書にあるエレガントな公式だのが使えなくなる。しかし、「完璧な」構造から「疑似的な」構造に変化することによって、われわれの解析能力の手が届かなくなることはあっても、物性が完全に失われてしまうことはむしろ少ないのではないか。また、最近では計算機の発達を背景として、フラクタルやカオスなどの言葉に象徴されるように、複雑さ・ランダムさ・あいまいさを解析する技術も進展している。ここにふれた「ナノ複合物質」を含め、複雑な「形」の発現する機能については今後多くの可能性があるように思われる¹³⁾。

6. おわりに

多少（あるいはかなり）、数理的には厳密さを欠く話になってしまった。「ならば厳密な話ができるのか」といわれてもできない。「完璧な」「都会人」的科学より「疑似的な」「田舎人」的科学を愛しているからだとお茶を濁しておく。

この原稿を書いているすっかり疲れてしまった。帰宅してテレビの前の床の絨毯の上に仰向けになる。家も古くなったせいか、天井に染みが目だつ。「ああ！ この染みも、何かに似ている…。」

やはり、休養と入院加療が必要かもしれない。

文 献

- 1) T. Motohiro, Y. Watanabe, Y. Takeda, S. Noda, T. Tokizaki and A. Nakamura: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **237**, 667 (1992).
- 2) T. Motohiro, Y. Takeda, Y. Watanabe and S. Noda: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **206**, 423 (1991).
- 3) S. Keitoku and K. Nishioka: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 1249 (1981).
- 4) T. Motohiro and Y. Taga: Thin Solid Films **185**, 137 (1990).
- 5) T. Motohiro, H. Yamadera and Y. Taga: Rev. Sci. Instrum. **60**, 2657 (1989).
- 6) T. Motohiro and Y. Taga: Appl. Opt. **28**, 2466 (1989).
- 7) T. Motohiro, S. Noda, A. Isogai and O. Kamigaito: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **159**, 419 (1990).
- 8) J. M. Gaines, P. M. Petroff, H. Kroemer, R. J. Simes, R. S. Geels and J. H. English: J. Vac. Sci. Technol. **B 6**, 1378 (1988).
- 9) D. R. Huffman and W. Kratschmer: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **206**, 601 (1991).
- 10) 篠原久典: 化学 **47**, 248 (1992).
- 11) T. Motohiro, T. Kachi, F. Miura, Y. Takeda, S. Hyodo and S. Noda: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **256**, 53 (1992).
- 12) T. Motohiro, T. Kachi, F. Miura, Y. Takeda, S. Hyodo and S. Noda: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L207 (1992).
- 13) 小川 泰: “形の物理学” (海鳴社 1983).