

3.1.2 研究活動における新たな学術的知見の創出

本拠点で開発した「原子論的生産技術」ならびに研究成果を活用し、実用レベルの大型基板の加工および成膜が可能な高精度ミラー製作システム、高機能薄膜創成システムを開発した。また、二つの国家プロジェクト、「極端紫外線露光システム技術開発機構」と「高効率 UV 発光素子用半導体開発プロジェクト」の担当分野を成功に導いた。さらに、触媒援用加工法やローカルウェットエッチング法、大気圧プラズマ化学的移送法等の六つの新しい原子論的生産技術の創出に成功した。加えて、原子論的生産技術の実用化を目的とした共同研究を多数の民間企業と推進した。以下に、研究活動における新たな学術的知見の創出について述べる。

生体細胞観察のための超高精度X集光線ミラーの作製と硬 X 線ナノ分光イメージングシステムの開発では、本プロジェクトで開発された EEM、プラズマ CVM 加工法と超精密非球面形状計測法を組み合わせることで、硬X線集光用ミラーの作製プロセスを完成させた。また、作製した硬X線集光用楕円ミラーによって、SPring-8 において 0.8\AA (15keV) の硬X線の世界最小集光径 25nm を達成し、世界記録を維持し続けている。集光特性においては、回折限界の集光径だけでなく、集光効率の点においても理論値を達成した。生体細胞観察用顕微鏡システムの開発では、SPring-8 BL29XUL の専用ハッチ内に走査型蛍光X線顕微鏡を完成させ、高感度、高分解能元素マッピング技術を確立した。定期的に国立国際医療センター研究所と共同で実験を実施し、癌細胞内の高分解能元素マッピングに成功し、抗癌剤に対する薬剤耐性発現機構の素過程を明らかにした。さらに、細胞内のミトコンドリアの解像や、X線 CT 観察では毛根の断面観察などに成功し、医学・生物学への応用が可能であることを実証した。

国の基幹産業を担う極端紫外光リソグラフィー用光学素子の開発では、国家プロジェクトである「極端紫外線露光システム技術開発機構(EUVA)」に参画して、EUV リソグラフィー光学素子用低熱膨張材料の EEM 加工において、要求仕様である $\phi 300\text{mm}$ の大きさを形状誤差が 0.2nmRMS 以下、あらゆる空間波長で表面粗さが 0.15nmRMS 以下、加工速度が $0.02\text{mm}^3/\text{h}$ 以上(従来の 100 倍)を達成することに、加工の場の流体シミュレーションを実施して加工条件を最適化することにより成功した。これらは、当初困難視された EUVA の目標であったが、それを成し遂げ、EUVA およびその参画企業からの評価は極めて高い。EEM は、日本の EUV リソグラフィーの戦略技術と位置付けられ、民間企業への技術移転にも成功した。

発光デバイス用 GaN 超平坦化半導体基板の開発では、国家プロジェクトである「高効率 UV 発光素子用半導体開発」に加わり、プラズマ CVM によるエピタキシャル成長前の GaN 半導体基板の超平坦化に成功し、デバイス特性を向上した。

大気圧プラズマによる機能薄膜の高効率形成技術の開発では、原料ガスとして SiH_4 を用い、 600°C 以下の低温かつ $350\text{nm}/\text{min}$ 以上の実用的な成膜速度で、4 inch エピタキシャル Si ウエハを作製するプロセスを確立した。作製したエピタキシャル Si ウエハにはヘイズや転位が見られず、オートドープも一切無いため、極薄エピタキシャル層による p/p+構造ウエハの製造が可能である。また、原料ガスとして CH_4 を用い、Si 基板を炭化することにより、結晶性の良好な 3C-SiC を 300°C の低温においても形成できることを実証した。また、原料ガスとして SiH_4 と CH_4 を用い、 CH_4/SiH_4 比を大きくすることにより、比較的低温の 800°C において Si 基板上に 3C-SiC をヘテロエピタキシャル成長させることに成功した。

半導体デバイス製造のための超純水のみによる低環境負荷型加工・洗浄プロセスの開発では、超純水電気化学加工による超 LSI 用銅配線パターン形成に必要な水分解触媒電極の研究開発を行い、表面粗さ 4nmRa 以下の平坦な銅表面の創製に成功した。また、基板表面に超純水を高速に流すことによる洗浄技術の研究開発を行い、Si ウエハ表面の粒径 $\phi 70\text{nm}$ 以上の微粒子除去、従来の薬液による洗浄と同等の $10^9\text{atoms}/\text{cm}^2$ 以下までの金属(Cu)汚染除去、炭素原子濃度 $10^{13}\text{atoms}/\text{cm}^2$ 以下までの有機汚染除去が可能であることを示した。さらに、廃液を排出せず加工液の循環再使用が可能なエッチング法として、官能基修飾微粒子を超純水中に分散させ、これを加工液とする電気化学加工法を開発した。加工液の透析処理により液中金属イオン濃度を ppb レベルまで減少させ、Si(001)面では市販ウエハと同レベルの 0.123nmRa 、Si (111)面では市販ウエハより優れた 0.064nmRa の平滑表面を創製することが

できた。

最先端半導体デバイスの開発では、独自研究に加え半導体コンソーシアム(SELETE)や民間企業との共同研究を実施した。高誘電率ゲート絶縁膜・メタル電極複合技術の実用化において最大の課題である実効仕事関数の変調機構を明らかにするとともに、電気膜厚 1nm 以下の次々世代高誘電率ゲート絶縁膜の研究では、TiO₂とHf系絶縁膜との積層構造を新規に提案し、その有意性を示した。さらに界面固相反応を利用した真空一貫での高品質 Metal/High-k ゲートスタック作製技術を開発し、半導体装置メーカーとの共同研究により、実プロセス応用が可能な生産技術を確立した。また、大気圧水素プラズマを用いたSiC基板の表面平滑化と清浄化技術の研究に加え、高密度窒素プラズマ照射によってSiO₂/SiC界面の電気特性を改善できることを見出し、次世代SiCパワーMOSデバイスの実現に向けて大きな進展を得た。さらに同技術を用いて高品質Ge窒化膜の作製にも成功し、Siに代わる高移動度Geデバイス用絶縁膜技術への応用研究に着手した。

自己組織化デバイスでは、 π 共役系単分子鎖の形成とその電気伝導制御と局在化表面プラズモン共鳴バイオセンシングプレートの開発、ナノ粒子ダイマーの合成と多機能性造形剤への応用に成功した。

極端紫外光源の開発では、独自のレーザープラズマ光源を提案し、より高効率なEUV光の生成と、同時に光学系汚染の原因となるデブリの低減を図る新しいEUV光源の開発に成功した。

新しい超精密形状計測法の開発では、入反射光路の同一化による零位法を用いた傾斜角積分型測定法による、基準面を必要としない平面ミラーの形状測定法を提案し、本測定原理に基づく装置を開発した。また、実際に $\phi 30\text{mm}$ の平面ミラーの二次元形状測定を行い、ミラー表面の長周期のうねりが $\pm 1.5\text{nm}$ の精度で測定できていることを確認した。

表面ナノスケール計測技術の開発と応用では、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)によって、触媒援用化学研磨によって平坦化した単結晶SiCウエハ表面の原子構造の観察に成功した。また、STMによる湿式洗浄後のSi(110)表面の原子構造観察に成功し、原子列毎の溶出機構を解明し、その成果を用いて東北大学未来科学技術共同研究センターと、Si(110)デバイス基板の超平坦化プロセスの開発に成功した。Si(110)デバイスは、従来のSi(001)と比較して電子とホール移動度の差が小さく、回路設計が容易なり、高性能化が可能になる。ところが、Si(110)は、表面マイクロラフネスにより、期待された電子の移動度が発現されなかった。そこで、本成果により、Si(110)表面マイクロラフネスの形成機構が解明され、平坦化プロセスが開発された。その結果、東北大学で高移動度・低ノイズのSi(110)表面上のCMOSFETの作製に成功した。アナログ/デジタル混載デバイスへの応用等、半導体産業での期待は大きい。

超精密加工プロセスの第一原理シミュレーションでは、これまで独自に開発した高速・高精度電子状態計算手法に基づく第一原理計算プログラムを作成し、各種超精密加工法における反応過程の解析を実施し、EEMにおける水中での微粒子と加工物相互作用、プラズマCVMにおける反応ガスの解離過程を解明した。水分子クラスターの動的構造解析に成功し、新しい水分解触媒や新化学的加工法の反応過程を探索した。大気圧プラズマCVDシリコンエピタキシャル成長の解析では、大気圧プラズマの有効性や水素の役割の解明に成功するとともに、重水素利用や赤外線照射に基づく新しいプロセスを提案した。さらに、触媒援用加工法や大気圧プラズマ表面処理技術等の原子・電子レベルでの表面反応の素過程を検討した。

第一原理シミュレーションによるプロセス設計やナノスケール構造の機能予測では、世界に先駆けて量子力学の第一原理に基づく電気伝導特性・電場応答計算手法を完成させた。これを用いて、世界で初めて金属原子鎖やフラーレン分子鎖の特異な電気伝導特性および原子鎖コイルの磁性発現機構を解明した。また、STMの電流経路解析や半導体デバイスMOSFET絶縁ゲート酸化膜のリーク電流解析を行った。特に、絶縁ゲート酸化膜の研究では、原子欠陥がリーク電流に及ぼす影響について有用な知見を得た。このように、反応設計や機能予測を可能にする新しい第一原理シミュレーションアルゴリズムの開発では、世界をリードしている。

新しい原子論的生産技術の創出では、触媒反応援用研磨法やローカルウェットエッチング法、大気開放型プラズマCVM(Cheical Vaporization Machining)、大気圧プラズマ化学的移送法の開発、多孔質

カーボン電極大気圧プラズマ CVD、数値制御大気圧プラズマ犠牲酸化法の開発に成功した。その結果、SiCとGaN基板表面の平坦化、大型液晶用マスク基板の平坦化、水晶振動子薄片化、金属級Siの高純度化、エピタキシャルSiの低温形成、SOIの薄膜化に着手し、新しい学術的知見が創出されている。