

論文内容要旨 (和文)

平成 24年度入学 大学院博士後期課程

電子情報工学専攻

氏 名 鹿又 健作



論 文 題 目 プラズマプロセスを用いた低温原子層堆積法に関する研究

酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ハフニウムなどの金属酸化膜は防蝕コーティング、半導体製造、有機エレクトロニクスของガスバリアの分野で用いられている。酸化チタンは光触媒による自己清浄コーティング、高い生体親和性を持つことからステントや人工骨などの医療部材へのコーティング材として研究が行われている。酸化アルミニウムは有機エレクトロニクスにおいて水蒸気や酸素の透過を防止するキャップ層として用いられている。酸化ハフニウムは電界効果トランジスタのゲート絶縁膜に用いられている。前述の研究分野の調査から見出されたニーズは 3 つである。(1) 金属酸化膜形成の温度を室温まで下げること、(2) 成形品に施工するために裏表関係ない全面被覆が可能なこと、(3) 同時多数処理ができること、である。本研究では上記の特性を同時に満たす原子層堆積法の確立を目指した。そのために、反応チャンバーとは別室で活性種を生成する完全別室型のプラズマを用いた原子層堆積法を提案した。また、これまで室温域でのプラズマを用いた原子層堆積において、原料分子の吸着と酸化反応のその場観察の報告は少なく、吸着サイトの特定や飽和のための原料ガス照射量といったプロセス設計のための情報が十分ではないという問題があった。そこで本研究では表面に対して高い感度を持つ多重内部反射型赤外吸収分光法を用いて、反応過程をその場観察できる装置を構築し、反応機構の研究を行った。その場観察から得られた情報をもとに室温原子層堆積プロセスを設計し、完全別室型原子層堆積プロセスの実証を目指した。上記の研究背景と研究目的を 1 章にまとめた。

2 章は、本研究で用いた実験装置、特に原子層堆積装置の詳細と関連する分析手法についてまとめた。

3 章は、酸化チタンの室温原子層堆積に関する実験結果を記載した。本章では、原料ガスにテトラキスジメチルアミノチタン (TDMAT) と酸化ガスとして加湿アルゴンプラズマガスを用いて製膜を行った。製膜速度として 0.157 nm/cycle が得られた。この値は他者の酸化チタンの室温原子層堆積と比較しても遜色ない数値であることがわかった。膜厚がサイクル数に対して線形に増加していることから ALD モードでの製膜が示唆された。また、表面反応の検討として、加湿アルゴンプラズマガスは TDMAT の吸着サイトとなる OH 基の形成に効果があること、表面に発生する炭化水素濃度の解析から、TDMAT が 2 サイト型の吸着機構、すなわち解離吸着機構を取ることが見出された。それを基に飽和のための原料ガスの照射量、被覆率と照射量の関係、反応モデルを提示した。さらに、PET ボトルサンプルへの製膜から、三次元構造体においても均一に全面製膜されることわかった。

4章は、原料ガスにトリメチルアルミニウム(TMA)と酸化ガスとして加湿アルゴンプラズマガスを用いた酸化アルミニウムの室温原子層堆積に関する実験結果についてまとめた。成長速度として 0.15 nm/cycle が得られ、この値は他者の酸化アルミニウムの室温原子層堆積と比較しても遜色ない数値であることがわかった。膜厚のサイクル数に対する線形性から、ALD モードでの製膜が示唆された。また、表面反応の検討として、加湿アルゴンプラズマガスは TMA の吸着サイトとなる OH 基の形成に効果があること、表面に発生する炭化水素濃度の解析から、TMA が 2 サイト型の吸着、すなわち解離吸着機構を取ることが見出された。それを基に飽和のための原料ガスの照射量、被覆率と照射量の関係式、反応モデルを提示した。さらに、PET ボトルサンプルへの製膜評価から三次元構造体においても均一に酸化アルミニウムが製膜されることを確認した。加えて、本研究で開発した酸化アルミニウムの室温原子層堆積の応用として、SUS430、Al 材に酸化アルミニウムのコーティングを施し、35%の濃塩酸腐食試験において耐腐食性を確認した。

5章は、酸化ハフニウムの室温原子層堆積に関する実験結果について記載した。当初、酸化ガスに加湿アルゴンプラズマガスと原料ガスにテトラキスエチルメチルアミノハフニウム(TEMAH)を用いて製膜を試みたが、表面の吸着サイト形成が不十分であることが赤外吸収分光法によりわかり、製膜試験において酸化ハフニウムの製膜を確認することができなかった。そこで酸素をキャリアとした水蒸気ガスをプラズマ化することで、表面の吸着サイトが形成できることを見出し、室温原子層堆積を達成した。製膜速度として 0.26 nm/cycle が得られた。膜厚のサイクル数に対する線形性から、ALD モードでの製膜が示唆された。また、表面反応の検討として加湿酸素プラズマガスは TEMAH の吸着サイトとなる OH 基の形成に効果があること、表面に発生する炭化水素濃度の解析から、TEMAH が 2 サイト型の吸着機構、すなわち解離吸着機構を取ることが見出され、それをもとに飽和のための原料ガス照射量、被覆率と照射量の関係式、反応モデルを提示した。

6章は、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ハフニウムの室温原子層堆積の実験結果より得られた結論をまとめた。また、見出された知見が同分野へもたらす効果と開発技術の応用の可能性についても記載した。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 27 年 2 月 13 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 廣瀬 文彦

副査 石井 修

副査 佐藤 学

副査 久保田 繁



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論 文 申 請 者	電子情報工学専攻 氏名 鹿又 健作		
論 文 題 目	プラズマプロセスを用いた低温原子層堆積法に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論 文 審 査 年 月 日	平成 27 年 1 月 27 日～ 平成 27 年 2 月 12 日
論 文 公 聴 会	平成 27 年 2 月 12 日	場 所	工学部 4-211 教室
最 終 試 験 結 果	合格	最 終 試 験 年 月 日	平成 27 年 2 月 12 日

学位論文の審査結果の要旨

本研究は、半導体デバイス用絶縁膜、金属部品の防蝕コーティング、ペットボトルや有機デバイスのガスバリアに使用される金属酸化物膜の低温形成法に関する研究である。この分野では、コーティングにおいて、室温での形成、多数の部品を同時被覆する多数処理、さらに三次元構造体に全面被覆する技術が求められていた。従来、プラズマを用いた原子層堆積法において、室温形成は報告されていたが、多数同時処理、全面被覆の同時達成は困難であった。本研究では、完全別室型プラズマ源により生成した加湿プラズマガスを酸化ガスとすることで、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ハフニウムの室温形成を達成し、酸化チタン、酸化アルミニウムにおいては、多数同時成膜、全面被覆を実証している。本論では、上記成膜実証と赤外吸収分光を中心とした表面反応機構の研究について記載されている。

第一章において、昨今のコーティング技術の事情、技術課題について解説し、また原子層堆積技術の研究動向に関する調査結果から、製膜の室温化、多数同時処理、全面被覆を可能とする新規なプラズマ原子層堆積法の開発を目標としたこと、さらに本論の構成について述べられている。

第二章では、本研究で用いた実験装置、表面反応のその場観察に利用した多重内部反射赤外吸収分光技術、そのほか評価技術についてまとめられている。

第三から第五章では、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ハフニウムの室温原子層堆積の表面反応のその場観察による反応機構の研究とそれに基づくプロセス設計、製造された膜の評価、さらに工業応用についてまとめられている。

第六章では、本研究の結果を総括し、今後の課題や展望についてまとめている。

本研究の価値は、工業的な価値として従来未踏であった室温形成、多数同時処理、全面被覆を可能にする原子層堆積技術を実現したことにより、精密部品、ガスバリア、有機エレクトロニクスなどの幅広い分野での金属酸化物膜被覆法としての適用可能性を見出した点にある。また科学的な面として、従来、プラズマ原子層堆積法において表面反応のその場観察を試みた例は少なく、この研究で得られた表面反応に関する情報は同分野において貴重であり、研究の進展に寄与するものと思われる。本論の内容は、査読付き英文論文誌に二件、査読付き和文論文誌一件に掲載され、また国際会議四件で内容公開されており、当該専攻の審査基準を満たしている。以上の理由から、本論の学位論文審査は合格とする。

最終試験の結果の要旨

1 時間 15 分の学位論文に関する発表と質疑応答による討論をもって試験とした。

発表内容から、当該研究を十分に理解し説明できていると判断された。当該技術開発の背景とニーズ、他者の研究動向、問題提起について整理され、結果の解釈においても、前提となる理論について十分に考察が行われ、論理的に述べられていると判断された。質疑応答から、当該技術分野についても十分な知識を有していると判断された。以上の結果をもって、最終試験を合格とした。