

論文内容要旨 (和文)

2018年度入学 大学院博士後期課程

電子情報工学専攻

氏 名 吉 田 一 樹



論 文 題 目 室温原子層堆積法を用いた酸化物バリア膜製造に関する研究

有機ELや太陽電池、有機トランジスタなどの有機半導体を利用した有機エレクトロニクス回路は、軽量、低コストで複雑曲面へ自在配置できる電子回路として開発が進められている。有機エレクトロニクス回路を実用化していくためには、電子回路にバリア層を被覆し、大気中の水分や外部からのイオンの拡散を抑え、デバイスの劣化や腐食を防ぐ必要がある。バリア層となる保護膜には金属酸化物膜が利用されるが、従来では成膜に300°C以上の加熱が必要であり、上記の電子回路で使用される樹脂フィルムが熱に耐えない問題があった。また折り曲げに対する耐性を持たせるため金属酸化物の膜厚を100nm以下とする必要があり、十分な性能をもつ膜の製造が困難であった。本研究では低温でのバリア膜製造法を開発するために、プラズマによって励起し反応性を高めたプラズマ励起加湿アルゴンと有機金属ガスを用いた室温原子層堆積(室温ALD)を用いて、酸化亜鉛および酸化ニオブ膜の室温膜堆積法の開発に取り組んだ。酸化亜鉛は有機エレクトロニクスでガスバリアとしてよく使用されるアルミナの水分潮解を防ぐ、耐水膜としての利用を目的とした。酸化ニオブは、高い化学安定性を持ち、耐腐食膜として期待されていたが、室温ALDが実現されていなかった。これら金属酸化物膜の室温ALDを開発するにあたって、その反応機構の解明についても、本研究で実施した。ここでは、原子層レベルでの表面感度を持つ多重内部反射型赤外吸収分光法により、原料ガスの吸着と酸化に関する表面反応のその場観察を行い、反応モデルを構築し、膜製造における表面反応制御に活用した。本研究の目的は室温ALDを用いたフレキシブルエレクトロニクス向けバリア膜の開発である。上記の研究背景と目的、また他者の製造技術の文献調査をもとに、本研究で開拓する領域の新規性を議論し、それらを第1章にまとめた。

第2章では本研究で用いた多重内部型赤外吸収分光法を用いた表面反応のその場観察方法、室温ALDの詳細、バリア性能評価方法、その他の膜評価、分析手法についてまとめた。

第3章では五酸化ニオブの室温ALDおよび、耐塩酸腐食性評価に関する実験結果を記載した。原料ガスに(tert-butyl imido) tris(ethylmethy lamido) niobium(TBTEMN)と酸化ガスとしてプラズマ励起加湿アルゴンガスを用いた室温ALDを開発した。その場観察により、原料分子TBTEMNが室温で酸化ニオブ表面に吸着できること、その分子自体がプラズマ励起加湿アルゴンで酸化されることを見出し、室温ALDとして有効な材料ガスであることが示された。原料ガス吸着時にはTBTEMN中の2または3つの(C₂H₅)₂(CH₃)₂N基が反応することが示唆され、反応モデルを得た。得られた酸化ニオブ膜は、五酸化膜として堆積されていることが光電子分光による組成分析結果から示唆された。開発したプロセスにおけるサイクル当たりの成長膜厚は0.11nm/cycleであった。同薄膜を模擬材料である、SUS304基板に形成したところ濃塩酸中で30分を超える耐食性を示し、室温ALDで防食コーティングに供する膜ができることを実証した。

第4章では酸化亜鉛の室温ALDプロセス開発結果を記載した。ジメチル亜鉛とプラズマ励起加湿アルゴンを用いて酸化亜鉛成膜時の表面反応をその場観察した。ジメチル亜鉛吸着時に反応する吸着サイト数が1つであることが示唆され、水晶振動子による質量測定により、反応モデルを提示し、原料ガスの吸着と酸化の飽和条件を決定した。光電子分光による酸化状態の評価から、当該膜が十分に酸化された酸化亜鉛であることが示され、分光エリプソメトリーによってサイクル当たりの成長膜厚として0.056 nm/cycleであることがわかった。原子間力顕微鏡により、ポリエチ

レンナフタレートフィルム基板上へ成膜してもクラックやピンホールなどがみられないことを確認した。

第5章では室温ALDによって得られた酸化亜鉛が室温での堆積にも関わらず、結晶性を有することを見出し、その膜の電気特性および耐腐食特性について明らかにした。酸化亜鉛は室温無加熱での成膜であったにもかかわらず多結晶で堆積されていることが示され、半導体として機能することが分かった。酸化亜鉛をチャネル層としてTFTを作製し、I-V特性から電界効果移動度とキャリア密度がそれぞれ $1.29 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $8.7 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ と算出された。Si基板上に成膜した酸化亜鉛を90℃に加熱した超純水に浸漬し、浸漬前後の表面状態から耐熱水腐食性を確認することで耐水膜としての応用可能性を示した。そこでは、潮解性を持つアルミナ上に耐水膜として酸化亜鉛を積層して水蒸気バリア性を評価した。積層数を増やすことによって水蒸気バリア性が改善することが確認されアルミナと酸化亜鉛を10層積層することでWVTR $1.4 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ を達成し、有機太陽電池や電子ペーパー向けガスバリアへの応用可能性を示した。

第6章では本論文における結論をまとめ、本研究で開発した酸化膜のフレキシブルエレクトロニクス向けバリア膜としての応用可能性と室温ALDによるバリア膜製造について得られた結論を示す。

本研究の成果は3報の査読付き英語論文として内容公開されており、6件の国際会議発表、4件の国内会議発表がなされている。

論文内容要旨 (英文)

2018年度入学 大学院博士後期課程

電子情報工学専攻

氏 名 吉 田 一 樹



論 文 題 目 A study on oxide barrier films fabricated by room-temperature
atomic layer deposition

Oxide barrier films fabricated by room-temperature atomic layer deposition (RT-ALD) are studied in this paper. In flexible electronics, high-quality barriers to water vapor transmission and acid corrosion are necessary for achieving their stability of operation in the atmosphere. Since not heat-tolerant materials that of polymer films and organic semiconductors are used in the circuits, the barrier films are required to be deposited at room temperature (RT). In this study, we aimed to achieve the room temperature atomic layer deposition of zinc and niobium oxides for moisture and acid corrosion barriers. In chapter 1 of this paper, the background technologies of the barrier coatings are described, and the purpose of this research is explained.

In chapter 2, we describe the detail of the experimental methods used in this study. In chapter 3, we explain the RT-ALD of niobium oxide using (*tert*-butylimido) tris(ethylmethylamido) niobium and plasma excited humidified argon. The elemental reactions of ALD are elucidated by *in situ* observations of IR absorption spectroscopy and a quartz crystal microbalance measurement. The deposited niobium film, in combination with aluminum oxide on the stainless steel, exhibits an excellent barrier to a hydrochloric acid. The applicability of the RT deposited niobium oxide to the acid proof coating is discussed in this chapter. In chapter 4, the RT-ALD of zinc oxide is developed with a precursor of dimethyl zinc. To design the ALD process, the RT adsorption of precursor and its oxidization are analyzed, where the basic reactions are modeled. The RT deposited ZnO films exhibited multi-crystalline, and the applicability of crystallized ZnO for semiconductor devices, water anticorrosion, and gas barrier are discussed in chapter 5. We summarize the results of this study in chapter 6. We also explain the impacts of the developed technologies on the field of barrier film coating.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 3 年 2 月 5 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 印

副査 佐藤 学 印

副査 片桐 洋史 印

副査 久保田 繁 印

副査 有馬 ボシルアハマド 印

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 吉田 一樹		
論文題目	室温原子層堆積法を用いた酸化物バリア膜製造に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 3 年 1 月 19 日～ 令和 3 年 2 月 5 日
論文公聴会	令和 3 年 2 月 5 日	場 所	工学部 10 号館 4 階大会議室 (ZOOM 併用)
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 3 年 2 月 5 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本研究は、有機エレクトロニクスなどの柔らかい素材上での電子回路（フレキシブルエレクトロニクス）の保護膜として使われる酸化物バリア膜製造に関するものである。従来、化学気相堆積法やスパッタリング法で金属酸化物によるバリアコーティングが行われていたが、加熱が必要であり、熱に弱い素材に適用できない問題があった。本研究では、酸化ニオブの室温原子層堆積の研究を進め、耐塩酸腐食膜としての実証に成功している。また、耐水膜として酸化亜鉛による多層複合膜を提案し、水蒸気バリア膜として活用できることを示している。さらに、本論では、室温原子層堆積の表面反応素過程についても記載されている。学位論文の構成は次の通りである。

第一章において、フレキシブルエレクトロニクスでのバリア膜の役割と、従来コーティング技術の状況、課題について解説し、酸化ニオブ膜と酸化亜鉛膜の他者の研究動向調査から、同薄膜の室温成膜の必要性を明記し、その技術開発とバリア性実証、反応機構の解明を目的としたことについて説明されている。

第二章では、本研究で用いた原子層堆積装置、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、水晶振動子マイクロバランス法、そのほか評価技術について説明されている。

第三から第五章では、酸化ニオブ、酸化亜鉛膜の室温での原子層成膜、及びバリア膜評価についてまとめられている。その場観察に基づく表面反応のモデル化についても説明されている。

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ある。

本研究の新規性は、従来室温化が困難であった酸化ニオブの室温成膜プロセスを明らかにし、同分野では初めて、室温形成膜で顕著な耐腐食性特性や水蒸気バリア特性を明らかにしたことが挙げられる。開発した技術はフレキシブルエレクトロニクスの高耐久化に貢献すると考えられる。表面反応機構のモデル化で得られた知見は、表面科学分野でも貴重であり、同分野の進展に貢献するものと思われる。学位論文の構成は適切であり、記述した論理および設定した目的に対して、明確に結論が述べられている。本論の内容は、査読付き英文論文誌に 2 件掲載され、1 件掲載通知受領済みであり、国際会議 6 件でも討論されており、当該専攻の審査基準を十分に満たしている。以上の理由から、本論の学位論文審査は合格とする。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きの必要はない。

最終試験の結果の要旨

公聴会での 1 時間 10 分の学位論文に関する発表と、その後の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。