

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03536

研究課題名(和文) ラジカル表面励起法を用いた室温原子層堆積法の深化と応用

研究課題名(英文) Study on room temperature atomic layer deposition and its application

研究代表者

廣瀬 文彦 (Hirose, Fumihiko)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50372339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、室温原子層堆積法を活用し、従来、膜種が単元素酸化物に限られていたところを、複数の有機金属ガスの競合吸着反応を評価し制御することで、複合酸化物堆積法を構築することを目的とした。本研究では、アルミナシリカ膜を題材に。材料ガスの飽和吸着特性を調べ、Al/(Al+Si)濃度比で0.4から0.8の範囲で可変できることを明らかにした。アルミナシリカ膜はカチオン吸着膜としての特性を持ち、水質汚染フィルターとして使える可能性を見出した。また同膜は色素増感太陽電池の光電極に適用することで、光電流を増強させ、発電効率を向上させる効果があることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop a combinative oxide RT deposition method by using RT atomic layer deposition (ALD). By investigating the coadsorption reaction of the different precursors, we constructed the ALD process where the Al/(Al+Si) atomic ratio can be controlled in the range from 0.4 to 0.8. The fabricated alumina-silica film is applicable as an adsorbent of cations. When we apply this film to the photoanodes of the dye sensitized solar cells, it was confirmed that the photo current was enhanced. The present technology is applicable for decorating the photoanodes to enhance the power generation efficiency of dye sensitized solar cells.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：原子層堆積 薄膜 吸着 太陽電池 赤外吸収分光

1. 研究開始当初の背景

超 LSI 用半導体プロセスは、アトムスケールでの膜厚制御を行うところまで薄膜化が進んできた。デバイスを原子層精度で形成するには、プロセスを低温化し、熱歪みを極小にしなければならない。このために、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition :ALD) が研究されている。これは、図 1 に示されるように、気体原料分子を基板表面に 1 分子層だけ飽和吸着させ、酸化剤で表面不活性種の除去を行い、これを繰り返すことでデジタル的に原子や分子を堆積させる方法である。

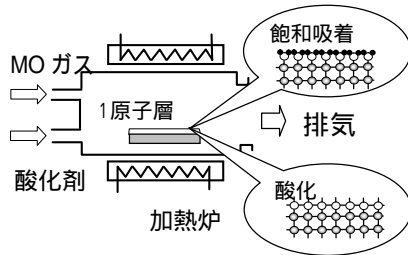


図 1 酸化物を対象とした原子層堆積装置の模式図

我々は、これまでの科研費研究において、原子層堆積反応を低温で行うと、有機金属ガスが成膜表面に結合するときの吸着サイトが欠乏することが成膜阻害になっていることを見出し、吸着サイト形成に、加湿水蒸気プラズマから生成したガスの照射が有効であることを明らかにし、図 1 に示す室温原子層堆積装置を開発した。

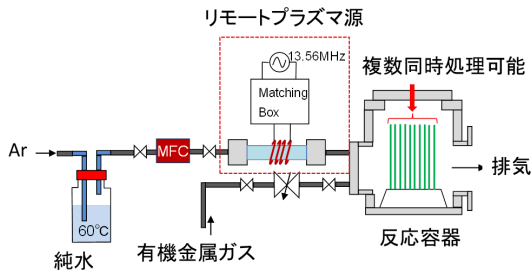


図 2 室温原子層堆積装置の模式図

本装置の製膜可能膜種は、 SiO_2 、 TiO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 である。いずれも室温製膜が可能で、従来のプラズマ ALD では不可能であった回り込みしての全面製膜や多数枚同時処理が可能などの革新的な特長を有している。室温であるためフレキシブルフィルムの酸化コートを実現し、防食やガスバリアとしての可能性を見出すに至っている。

申請者は、上記成果を元に、従来単元素酸化物膜に限られていた室温原子層堆積を、さらに複合酸化物に拡大させたいと考えた。室温であること、即ちサーマルバジェットを極

限まで抑えた系で、熱拡散を起こすことなく、複合酸化物を自在に濃度調整し、成膜できれば、単体としての物性をさらに超越するような、材料物性や電子物性を獲得できる可能性がある。ガスバリア防食として使われるアルミナも耐水溶性を付加するために、シリカとコンポジット化することが考えられるが、その実現も本技術の可否にかかっている。LSI 製造ではハフニアにアルミナをコンポジット化することで、結晶欠陥を抑え、ゲート絶縁特性が向上する手法が知られているが、室温化されることで熱歪や拡散、偏析を極限まで抑えた高性能ゲート絶縁膜が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、アルミナシリカを題材とした室温複合酸化物原子層堆積の研究を行う。複合酸化物の室温製膜を実現するために、原料ガスの競合飽和吸着過程の把握し、自在の濃度で金属プリカーサーを吸着させるプロセスの確立を行う。本研究で表面の金属プリカーサー密度を自在調整する技術を獲得し、高精度で濃度調整可能な複合酸化物原子層堆積法として完成させる。応用として、アルミナシリカによる超防食コート、さらに人工ゼオライトとしての原子力汚染吸着フィルター、高性能ゲート絶縁膜としての実用可能性を明らかにする。本研究を端緒に、超格子セラミックスコートによるナノテクノロジーを実現する

3. 研究の方法

複合酸化物原子層堆積における金属プリカーサーの競合吸着反応を観察するために、図 3 に示すその場観察評価システムを整備する。これまでの科研費研究で活用していたシステムに、酸化源と原料ガス導入システムを増設する。この装置ではプリズムとして加工された Si 基板を被成膜基板としても利用し、赤外光を内部に通し、65 回反射を繰り返して透過させ、InSb 検出器で検出する。この多重内部反射分光システムは極めて高感度での原子層レベルの表面吸着種の評価を可能にする。ここでは、0.01ML 程度の吸着種密度評価を可能にするまでの調整を行う。

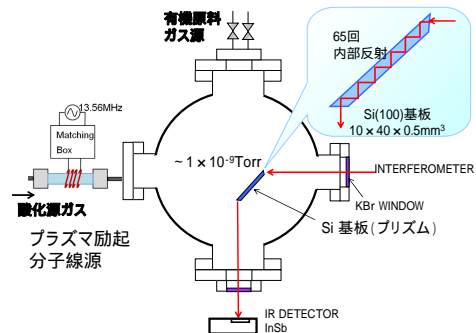


図 3 複合酸化物室温原子層堆積装置とその場観察評価システム

4. 研究成果

(1) アルミナシリカ複合酸化膜原子層堆積

本研究では、アルミナとシリカの複合酸化物の製造プロセスを作り上げるため、原料となるアルミナソースのトリメチルアルミニウム (TMA) をシリカ表面に室温で照射して、その表面から赤外吸収率スペクトルを取得した。これまでの我々の研究において、TMA はアルミナ表面において室温で吸着するが、複合酸化膜での吸着の可能性は未検証であった。したがって、複合するもう一方の材料であるシリカ表面においても評価を行った。ここでは 2883 cm^{-1} の C-H 炭化水素振動の赤外吸収率と TMA 照射量との関係を取得した (図 4)。この赤外吸収率は吸着した TMA の吸着密度に比例すると考えられる。この結果から、TMA はシリカ表面においても、室温吸着が可能であり、それは飽和的な特性を持つことが示された。

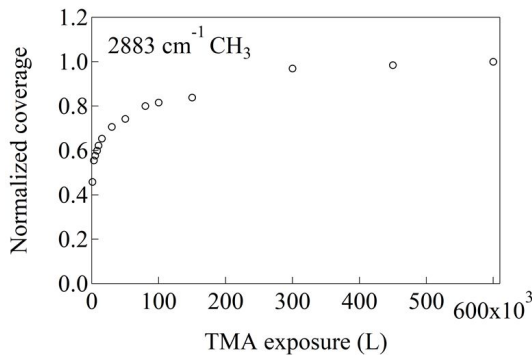


図 4 トリメチルアルミニウムの室温におけるシリカ表面での吸着特性

我々は、シリコンソースとなるトリジメチルアミノシラン (TDMAS) においてもアルミナ表面で吸着特性を調べた。その結果を図 5 に示す。これまで我々の研究では、TDMAS はシリカ表面において 1×10^4 L で十分に飽和することがわかっていたが、アルミナ表面では、 1×10^5 L においても飽和がみられないことが分かった。この結果は、TDMAS はアルミナ表面に室温で吸着は可能であるが、 10^5 L 台程度の照射では不飽和であることを示している。

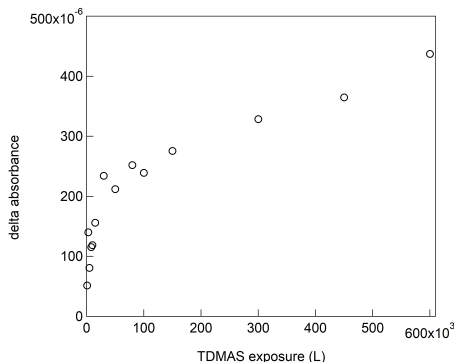


図 5 トリジメチアミノシランの室温におけるアルミナ表面での飽和吸着特性

この結果を受けて、複合酸化膜を得るために、室温原子層堆積の吸着過程で、TDMAS を先に表面に不飽和で吸着させ、部分的に TDMAS で表面を覆い、その後 TMA で表面を飽和させる、二段階吸着によるシーケンス (図 6) を考案した。さらに TDMAS と TMA の照射量を調整することで、アルミとシリコンの混在比の調整を行った。その結果、堆積された膜の Al/(Al+Si) の原子濃度を 0.4~0.8 の範囲で調整することが可能になった。図 7 には、Al と Si をほぼ 1:1 に調整した薄膜から取得した XPS ワイドスキャンスペクトルを示す。主たるピークが Al と Si と酸素であり、複合酸化膜ができていることが明らかになった。

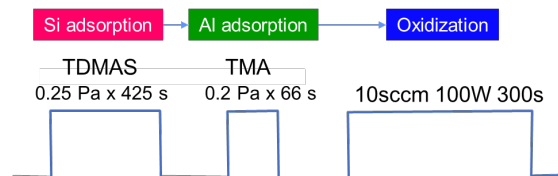


図 6 二段階吸着法による室温原子層堆積のシーケンスイメージ

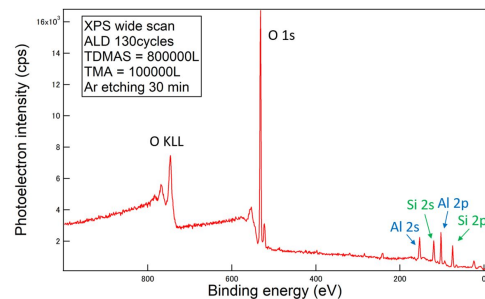


図 7 Al と Si をほぼ 1:1 に調整した薄膜から取得した XPS ワイドスキャンスペクトル

(2) アルミナシリカ複合酸化膜のイオン吸着材としての応用

本研究では、作製したアルミナシリカ膜がカチオン吸着材として使用可能かを明らかにするために、10mM の食塩水に同薄膜を浸けて、Na の吸着の有無を XPS で評価した。その結果を図 8 に示す。Al と Si の原子濃度比をほぼ 1:1 で調整した薄膜であるが、Cl の信号がみえず、Na の信号がでていないことから、Na 自体が単体で表面に捕獲されていることが分かった。本研究ではさらに K とのイオン交換試験も行い、この Na が K と置換されることも明らかになった。開発された本堆積法はフレキシブル素材にイオン吸着機能を付与するプロセスとして活用できると考えられる。

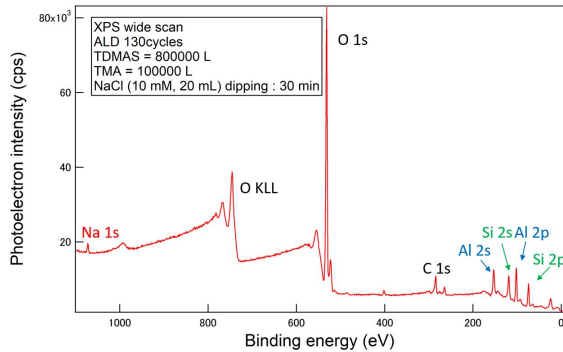


図 8 シリカアルミナ膜を 10mM の NaCl 溶液に浸漬した後の表面から取得した XPS サーベイスpekトル

(3) アルミナシリカ複合酸化膜の色素増感太陽電池への応用

本研究では、色素増感太陽電池の光電極である酸化チタン表面にアルミナシリカ膜を薄く形成し、ルテニウム色素と電界液に含まれる Li イオンの吸着を促進させ、発電特性の向上を図った。ここでは、酸化チタン電極に原子層堆積のサイクル数を 1 から 7 回と変化させて、アルミナシリカ膜を形成した。1 サイクルあたり堆積膜厚は 0.28nm 程度と推定している。このときのアルミナシリカ膜は Al と Si の比はほぼ 1 : 1 である。ここでは、酸化チタンは色素増感太陽電池の光電極であり、酸化チタンの膜厚は 10 ~ 15 μ m である。色素として N719 を用いた。電解液は、アセトニトリルを溶媒とし、ヨウ化リチウム 0.1M、ヨウ素を 0.05M、ジメチルプロピルイミダゾリウムイオダイドを 0.6M、t ブチルピリジン 0.5M の混合である。AM1.5 の人工太陽光を照射してその出力特性を評価した結果を図 9 に示す。無被覆の標準状態に対して、1 サイクルのときに短絡電流が増強されていることがわかる。さらにサイクル数を増加させると、電流が大幅に低下してしまうこともわかった。これは、酸化チタンと色素の間のアルミナシリカ膜が増加し、電子のトンネル確率が低下したためと考えている。

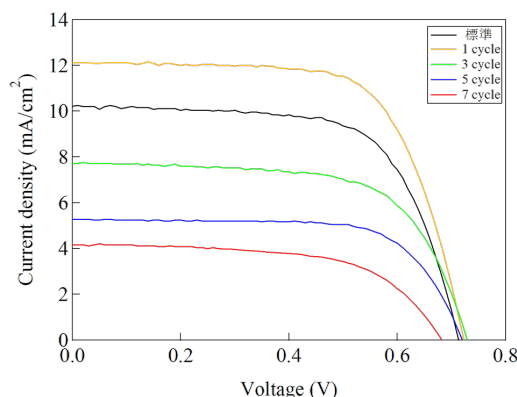


図 9 アルミナシリカ膜を室温原子層堆積法で色素増感太陽電池の光電極に形成したときの太陽電池の発電特性

1 サイクルのときの電流増強は、色素あるいは Li イオンの吸着増強のためと推定している。この試験の結果、効率として 5.15% から 5.97% の 1.15 倍の向上がみられることがわかった。今後さらに、被覆膜厚を精密に調整して、最適な構造条件を抽出し、高効率太陽電池製造法として確立していく予定である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- 1) Room-Temperature Atomic Layer Deposition of Aluminum Silicate and its Application in Dye-sensitized Solar Cells, Takahiro Imai, Yoshiharu Mori, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, J. Vac. Sci. Technol. A 36(1), 2018, 01A106. (査読あり)
- 2) Room-temperature atomic layer deposition of SnO₂ using tetramethyltin and its application to TFT fabrication, Kentaro Tokoro, Shunsuke Saito, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, and Fumihiko Hirose, IEICE Transaction Electronics, Vol.E101-C, 2018, pp.317-322. (査読あり)
- 3) Room temperature atomic layer deposition of TiO₂ on gold nanoparticles, Ko Kikuchi, K. Kanomata, M. Miura, B. Ahmmad, S. Kubota, F. Hirose, J. Vac. Sci. Technol. A 35(1), 2017, 01B121. (査読あり)
- 4) Room-temperature atomic layer deposition of ZrO₂ using tetrakis(ethylmethylamino) zirconium and plasma-excited humidified argon, K. Kanomata, K. Tokoro, T. Imai, P. Pansila, M. Miura, B. Ahmmad, S. Kubota, K. Hirahara, F. Hirose, Applied Surface Science Vol. 387, 2016, pp.497-502. (査読あり)
- 5) Growth kinetics of temperature-controlled atomic layer deposition of GaN using trimethylgallium and remote-plasma-excited NH₃, P. Pungboon Pansila, K. Kanomata, M. Miura, B. Ahmmad, S. Kubota, F. Hirose, Applied Surface Science Vol. 357, 2015, Pages 1920-1927. (査読あり)

〔学会発表〕(計 7 件)

- 1) Room Temperature atomic layer deposition of Al₂O₃ for anticorrosion coating on metal surfaces, Kensaku Kanomata, Makoto Ishikawa, Masanori Miura, B. Ahmmad, S. Kubota, F. Hirose, ALD2017, AA-Sup7, 2017/7/16, 米国.
- 2) Au-core TiO₂ shell nanoparticles produced by atomic layer deposition, F. Hirose, K. Kanomata, M. Miura, K. Kikuchi, B. Ahmmad, S. Kubota, ECS meeting, 231 回, #2066, 2017/5/31 米国.
- 3) Room-temperature Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ for Anticorrosion Coating on metal surfaces, Kensaku Kanomata, Makoto Ishikawa,

- Masanori Miura, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Kazuhiro Hirahara, Fumihiko Hirose, ECS meeting, 231 回, # 961, 2017/5/30 米国.
- 4) Effects of SiO₂ and TiO₂ Combination Coating on TiO₂ Nanoparticle Electrodes in Dye Sensitized Solar Cells, Kensaku Kanomata, Yuki Kato, Takahiro Imai, Masanori Miura, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, and Fumihiko Hirose, Prime2016, #1872, 2016/10/4 米国.
- 5) RT Atomic Layer Deposition of ZrO₂ By Using Plasma Excited Water Vapor, K. Kanomata, K. Tokoro, T. Imai, P. P. Pansila, M. Miura, B. Ahmmad, S. Kubota, K. Hirahara, and F. Hirose, ECS ミーティング, #991, 2016/5/30 米国.
- 6) Room-temperature atomic layer deposition of zirconium oxide using plasma excited water vapor, K. Tokoro, K. Kanomata, B. Ahmmad, S. Kubota, F. Hirose, ALD2016, P-01-026, 2016/7/25, アイルランド.
- 7) RT plasma excited atomic layer deposition of TiO₂ on Au nanoparticles, K. Kikuchi, K. Kanomata, M. Miura, B. Ahmmad, S. Kubota, F. Hirose, ALD2016, P-01-104, 2016/7/25 アイルランド.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：酸化物薄膜形成方法及び酸化物薄膜形成装置

発明者：廣瀬文彦

権利者：山形大学

種類：特許

番号：特願 2016- 21143

出願年月日：平成 28 年 2 月 5 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://fhirose.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

廣瀬 文彦 (HIROSE FUMIHIKO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：5 0 3 7 2 3 9 9