

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13299

研究課題名(和文) 室温原子層堆積法を用いたナノ微粒子スーパーアトム作製法の研究

研究課題名(英文) Study on fabrication of nanoparticle-type superatoms by using RT atomic layer deposition

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：原子層堆積はウェハ上に薄膜を形成する方法として使われる。これを使ってナノ微粒子に自由に金属酸化物をつけることで、ナノ特有の量子サイズ効果に異種の表面物性をあたえることができ、新機能物質の創生につながる可能性がある。本研究では、室温原子層堆積法でナノサイズのコアシェル微粒子の作製を目指した。その結果、100nmの粒径を持つ金ナノ微粒子上で酸化チタンを室温被覆することに成功し、膜厚も数十nmレベルで調整できる可能性を見出した。さらに、副成果として、ナノ薄膜の酸化チタン薄膜トランジスタが非常に高い紫外感度をもつことを見出した。本ALD技術は新機能ナノ材料開発研究での活用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Atomic layer deposition (ALD) has been used as a coating method on wafers although it was difficult to apply it for nanoparticles. The shell coating on the nanoparticle with ALD might pave a way to produce the new functional materials with quantum size effects. In this study, we developed the new ALD for the nanoparticles. It was proved that the production of Au-core TiO₂-shell particle was possible, where the thickness was controlled with nanometers of less than 100 nm. We also found a new design of thin film transistor, in which the UV detection is possible with a high sensitivity. The present ALD would be applicable for producing new functional nano materials.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：原子層堆積 ナノ微粒子 コアシェル 紫外線センサー

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、原料気体分子を基板表面に 1 分子層だけ飽和吸着させ、酸化剤で表面酸化を行い、これを繰り返すことでデジタル的に酸化膜を 1 分子層ずつ堆積させる方法である。しかし従来法では 300 以上の温度が必要であり、MOS の信頼性を損ね、フラットバンド電圧の不安定性の原因となっている。上記の問題は 300 の高温での処理が原因であり、室温に近い低温での成膜が必要であった。

研究代表者は ALD の低温化研究に取り組んできた。これまで、反応素過程のその場観察に取り組み、低温成膜の律速段階が、表面の吸着サイトであるヒドロキシル基の生成にあり、これを効率化するために、加湿アルゴンをプラズマ化することで、金属酸化膜の成膜温度の室温化に成功してきた。これにより、従来セラミックスコートが不可能であったポリイミドなどの樹脂フィルムに膜形成が可能になり、有機 EL 用バリア膜での実用化が進められている。

ALD 法はそれまで半導体などのウェハ上に薄膜を形成する方法として研究されてきたが、微粒子上についても研究が進んできている。そうした中で、ナノサイズの微粒子上に自由自在に金属酸化物を付けることができたなら、ナノ微粒子上特有の量子サイズ効果に異種の表面物性をあたえることができ、新機能物質創生につながる可能性がある。しかし、従来技術ではサブミクロン程度の粒子への製膜に限られ、ナノ微粒子上には限界があった。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が開発してきた室温 ALD 技術を、未踏である微粒子上へのコーティング法に発展させる。本研究で酸化物による超格子ナノ粒子、酸化物スーパーアトムの作製を試み、可視光応答光触媒、磁気誘導光触媒粒子、3D プリント造形用の高感度微粒子上などの新機能材の可能性を見出すことを目的とする。

3. 研究の方法

微粒子上への室温原子層堆積法については、当初は図 1 に示す方法をもとに検討を進めた。この方法ではプラズマ発生部として大気圧プラズマを活用し、回転翼によるジェット渦流のなかで、微粒子を浮遊させ、表面で反応を起こし、金属酸化膜のコーティングを狙う方法である。しかし、当初想定していたこの方法では、プラズマ発生部からジェット渦流までの距離が 10 cm 程度は必要であり、この間でプラズマが失活してしまい十分な

成膜効率がえられないこと、さらにナノ微粒子が壁に凝固してしまい、粉体の回収が困難であることが分かった。

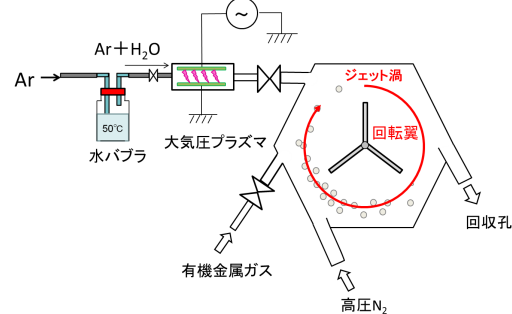


図 1 微粒子上にセラミックスコートを可能にする微粒子 ALD 装置のアイデア

上記の問題を解決するために、図 2 に示すような、大気圧ではなく減圧型のプラズマとし、微粒子を静電的に固体基板に付着させる方法を考案した。この方法では製膜室内部に固体基板 (Si 板) を置き、ナノ粒子を付着させる。このナノ粒子は Si 基板に静電的に付着している。このナノ粒子は、回転するスクレイパーで製膜中、攪拌され、凝固を防いでいる。製膜室に有機金属ガスと加湿アルゴンプラズマを交互に導入し、ガスの吸着と酸化を繰り返し、表面に金属酸化物を積層させる。ここでは有機金属ガスにテトラキスジメチルアミノチタニウムを用い、酸化チタンの製膜を試みた。

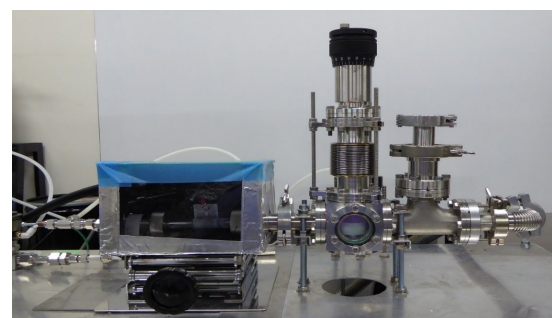
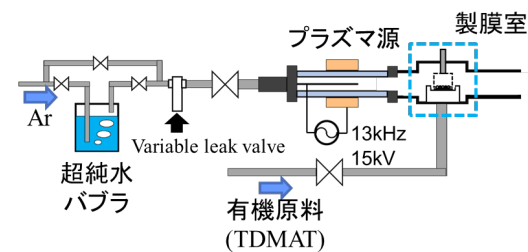


図 2 ナノ微粒子上に開発した ALD 装置とその外観

4. 研究成果

(1) ナノ微粒子上室温原子層堆積法の開発

本研究ではナノ粒子として粒径 100 nm の金ナノ粒子を Si 基板に付着させ、酸化チタンの室温被覆を試みた。その結果を図 3 に示す。未処理と、製膜の ALD サイクル数を変え

たときの、電子顕微鏡像を示す。金ナノ粒子はそれ自体が自由電子密度が多く、二次電子の放出率が高いため、像としては白くなるのに対して、酸化チタンは半導体であるため、コントラストとして暗めになる。従って、膜が被膜されていたら、暗い層が表面に形成される。図3から、90サイクルを超えると表面に暗い被膜ができ、コアシェル構造になっていることが分かった。また、電子線プローブマイクロアナライザや XPS 分析によって、酸化チタンが被膜されていることが明らかになった。以上の結果は、ナノ粒子の凝集を防ぎながら、数十ナノメートルレベルで膜厚を制御して酸化物半導体のシェル膜を形成できることを示すものであり、ナノ粒子の巨大表面積性を生かした、センサー用電子チャネルとしての利用が期待される。

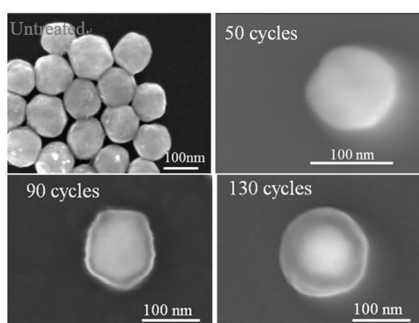


図3 様々なサイクル数で酸化チタンを製膜した金ナノ粒子の電子顕微鏡像

(2)室温原子層堆積法で製膜した酸化チタン膜のUVセンサーとしての応用

本研究で開発した室温原子層堆積装置で製作される酸化チタンが電子デバイスとして活用できるかを確かめるために、図4に示す薄膜トランジスタを試作した。このトランジスタは高濃度ドーパされた n^+ 型Si基板をゲート電極とし、その上に熱酸化 SiO_2 膜を300 nmで形成し、酸化チタンを25 nmで形成してある。なおこの酸化チタン膜は500 Åのアニールで結晶化させてある。その上にTi電極からなる、ソース、ドレインを付設した。チャンネル長は60 nmである。このようにして形成された、薄膜トランジスタの電界効果移動度は $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であったが、トランジスタとして動作することが確認された。すなわち n 型の半導体として機能する膜が本方法で形成できることが確認されたことになる。

本ALD技術は、金属をコアとして半導体をシェルとするコアシェル型電子材料の開発に貢献すると考えられるが、本研究の副産物として、固体素子としては非常に高い感度を有する紫外線センサーの可能性が見いだされた。図4に示す薄膜トランジスタに、波長287 nmの紫外線LED光を $16.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ で照射したところ、ドレイン電流において $10 \mu\text{A}$ 近い

電流増強を確認することができた(図5)。この薄膜トランジスタのチャネル面積でLED光が全て吸収され、発生したキャリアが電流として回収された場合、 2.3nA 程度と予想されるが、数千倍ちかい伝導度変調がおきていることがわかった。このことは、量子効率が数千レベルの、従来のアパランシュ型フォトダイオードとは桁違いの高感度で光センシングが可能であることを示している。別途行った実験で、光感度は紫外領域だけであることがわかった。メカニズムの提案には至っていないが、薄膜であるため、チャネルの体積に対する表面積の効果が強く、表面の光触媒反応や界面準位にかかわる現象が関与していると仮定している。高感度UVセンサーはアレイ化すれば指紋認証用UVセンサーとしての利用も考えられる。

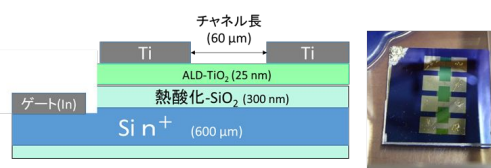


図4 室温原子層堆積法を用いた作製したナノ膜厚を有する酸化チタン薄膜トランジスタの構造と試作したデバイス

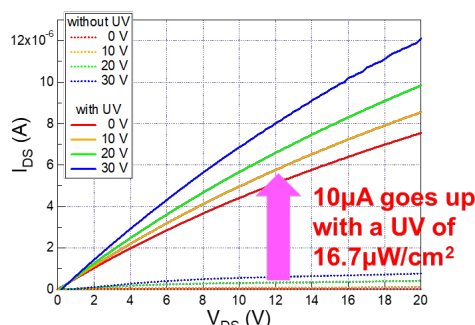


図5 室温原子層堆積法を用いて作製した薄膜トランジスタのUV感度評価

(3)まとめ

本研究ではコアシェルナノ微粒子製造のための原子層堆積法を開発することで、スーパーアトムに代表される新機能材料の創生を狙うものである。本研究により、ナノ微粒子用の室温ALD装置を開発でき、材料創生のための方法を構築できたと考えられる。また副産物ではあるが、同方法で製作した薄膜トランジスタは固体センサーとして非常に高い紫外線感度を持つことが示され、今後実用化のためにはメカニズムの解明が必要であることがわかった。今後、同技術を活用して、コアシェルナノ微粒子センサーの実証研究へ展開する予定である。

5. 主な発表論文等

研究者番号：50372399

〔雑誌論文〕(計3件)

1) "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., 査読あり, A 35(1), 01B121, 2017.

2) 「ナノ微粒子用原子層堆積装置の試作と評価」, 菊地 航, 鹿又健作, 三浦正範, 有馬ボシル, アハンマド, 久保田繁, 廣瀬文彦, 信学技報, 査読なし, ED2016-5, 2016

3) 「室温原子層堆積法による TiO₂ チャンネル TFT の試作と光センサへの応用」, 菊地 航, 三浦正範, 鹿又健作, 有馬 ボシルアハンマド, 久保田 繁, 廣瀬文彦, 信学技報, 査読あり, CPM2016-108, 2016

〔学会発表〕(計2件)

1) "Room-temperature atomic layer deposition for nano particles and their applications to electronic devices", F. Hirose, K. Kikuchi, K. Kanomata, M. Miura, B. Ahmmad, S. Kubota, 8th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics, 7th March 2017, 東北大学(宮城県・仙台市).

2) "RT atomic layer deposition of TiO₂ and its application to nanoparticle coating", K. Kanomata, K. Kikuchi, B. Ahammad, S. Kubota, F. Hirose, The joint symposium of 10th ISMBN and 7th IWNN, 3rd March 2016, 東北大学(宮城県・仙台市).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：薄膜堆積方法

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：2016年2月5日

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

<http://fhirosey.z.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