

(様式第9 別紙2:公開版)

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名: 松谷 貴臣

2. 養成カリキュラム名: 真空プロセスによる高分子表面処理のための省エネルギー技術の開発

3. 養成カリキュラムの達成状況

平成 15 年度では、高分子表面処理のための省エネルギー技術として、イオンビーム誘起化学気相成長法(CVD)を開発した。また原料(前躯体)として化学的に安定な環境にやさしい液体有機金属を用い、薄膜化技術の可能性を検討し、さらに作製した薄膜の実用化に向けたさまざまな特徴について調べている。現在までにヘキサメチル系の液体有機金属を用い、有機エレクトロルミネセンス(EL)素子や食品包装袋等の高分子フィルム基板におけるガスバリア膜、硬質化皮膜、電気絶縁膜への応用として二酸化ケイ素(SiO_2)、アモルファス炭化ケイ素(a-SiC:H)、アモルファス炭窒化ケイ素(a-SiCN:H) 薄膜の低温プロセスに成功している。また、近年注目されている可変バンドギャップ半導体である炭化ゲルマニウム(GeC)の作製にも成功している。これら作製した薄膜群の各評価を企業と共同で進めており、またイオンビームと前躯体の相互作用については質量分析計を用いた計測と第一原理分子軌道計算結果による比較を大学と共同で研究を進めている。

現在、上記開発した方法に加え、電子およびレーザーを用いた表面処理技術を開発中である。電子ビームとイオンビームを用いた手法により、高分子フィルム上へ透明導電膜である酸化インジウム錫(ITO)薄膜の低温成膜に成功している。今後、高分子表面処理およびデバイス作製における更なる可能性について評価していく予定である。

これら得られた知見は、特許、論文および国内外における会議へ発表しており、カリキュラムの進捗状況は予定通りであり、順調であるといえる。

4. 成果

目的

高分子フィルムは安価でフレキシブルで加工しやすいため、食品や薬品の包装、飲料水などの容器などに加え、有機エレクトロルミネセンス(EL)素子や半導体パッケージなどさまざまなところに応用されている。しかしながら、ガスや水蒸気などを透過してしまうことから、品質を長期間保つことが困難であった。例えば、食料品や飲料水の味の変化や腐食を引き起こしたり、有機EL素子の劣化を促進することによるデバイスの低寿命などを引き起こしてしまう。これらを防ぐため、一般的に高分子フィルム上へアルミニウム(Al)を蒸着し、その上からラミネートを施し、さらにそれらを積層する方法が用いられている。最近ではAlの代わりに二酸化ケイ素の酸素欠乏した(SiO_x)薄膜が用いられるようになった。Alや SiO_x 膜は、主に真空蒸着法によって作製されているが原材料を電気抵抗体によって加熱し蒸気にする方法が一般的である。

本研究では、真空蒸着法に変わる低電力技術の開発を目的とし、イオン、レーザーおよび電子ビームを用いた主に化学気相成長(CVD)による薄膜作製技術の開発を行った。また、化学気相成長のための原料を化学的に安定で取り扱いが容易な環境にやさしい原料に着目し、ガスバリア、硬質化皮膜、電気絶縁体、電気伝導体などの薄膜作製技術としての可能性を見出すことを目的とした。

成果

1. 低エネルギーイオンビーム誘起化学気相成長法(CVD)の開発を行った。この手法は、基板表面上に原料ガス供給し、それと同時にイオンビームを照射することによって原料ガスの解離または化学反応を促進し、基板表面上へ薄膜を形成する方法である。本装置は、Electron Cyclotron Resonance (ECR)イオン源の採用により、従来の熱電子衝突型のイオン源では困難であった酸素などの反応性ガスのイオン化に対応できるようになっている。また浮遊型のレンズシステムを導入することにより低エネルギーのイオンを効率よく照射できるように設計されている。液体有機金属をガス化するためバブリング装置を付加し、高分子フィルム基板表面に導入する仕組みになっている。本手法は、イオンと原料ガスとの相互作用によって原料ガスを分解することができるため低温での薄膜成長が可能である。またイオンの照射部位のみへの堆積が可能であるため効率の良い膜の堆積が可能であり、チャンパー内壁面を汚すこともない。さらにビームを絞ることによりワイヤーリングも可能である。低エネルギーのイオンを用いることにより高分子フィルム基板へのダメージが低減でき、非常に平坦な表面を持つ薄膜の作製が行えるという特徴を持っている。

本装置と従来のガスバリア膜作製方法と比べ必要なエネルギーを比較した。計算の結果、装置一台あたり年間約 8800L の原油消費量が抑えることができることがわかった。

2. 化学的安定で取り扱いが容易な環境にやさしい前駆体としてヘキサメチルジシランに着目し、硬質化皮膜をして知られているアモルファス炭化ケイ素(a-SiC:H) ,アモルファス炭窒化ケイ素 (a-SiCN:H) 薄膜の低温作製を行った。a-SiC:H薄膜の作製時にはArイオンビームをa-SiCN:H薄膜の作製時にはN₂イオンビームを用いて実験を行った。Arイオンビームを用いた場合は、フーリエ変換赤外分光光度計により調べた結果、Arイオンのエネルギーを増加させることによって水素脱離を促進でき、ポリマーライクな薄膜から無機成分の強い薄膜を作り分けることができることを見出した。

またN₂イオンビームを用いた場合、ケイ素と窒素の反応を誘起し、a-SiCN:H薄膜の作製に成功した。N₂イオンエネルギーの増加に伴い水素脱離を促進でき、さらに炭素 窒素間の結合を持つ薄膜のa-SiCN:H作製に成功した。すなわち、用途に合わせて任意の強度をもつ薄膜を作製できる技術の確立を示唆した。

これらの薄膜群を原子間力顕微鏡で表面粗さを調べた結果、0.2nm 程度の粗さで非常に平坦な表面を持つ薄膜であることがわかった。この結果は、硬質化皮膜のみならず高分子基板を用いた電子デバイスや食品包装へのガスバリア膜としての可能性を示唆した。

3. 本手法を用いてヘキサメチルジシロキサンを前駆体とし、高分子基板上にSiO₂薄膜の作製を行った。従来のCVD法を使って低温成長させた場合、フィルム中に 5%程度の炭素を含むことが知られている。本手法においてO₂イオンビームを用いた場合で作製されたSiO₂薄膜は、光電子分光法により化学組成を調べた結果、炭素が 0.1%以下のSiO₂薄膜の低温成長を可能とした。また可視 紫外分光光度計により光学特性を調べた結果、約 85%以上の透過率を示した。(PETフィルムを含んだ値) また、原子間力顕微鏡を用いた表面粗さの測定において、0.25nm程度の粗さで非常に平坦な表面を持つ薄膜であることがわかった。

比較のため酸素ガスとヘキサメチルジシロキサンを混合したものを原料ガスとし、Arイオンを照射してSiO₂薄膜の作製を試みた。これはArイオンは比較的作製が容易な熱電子衝撃タイプ(タングステンフィラメントを用いたもの)のイオン源で作製可能であるため、イオン源の制作に関する費用を削減できると考えられる。しかしながらArイオンで作製した薄膜は炭素が 0.2%含有しており、表面荒らさは約 2nmであった。O₂イオンビームは運動量を有しているため、原料との反応を促進でき、また薄膜表面において化学エッチングおよび表面分子のマイグレーションを誘起するため平滑な表面が得られることがわかり、本手法の優位性

を明らかにした。これらの結果は、高分子フィルムへのガスバリア膜の応用だけでなく、半導体表面へのゲート酸化膜の作製手法として幅広く応用できるものと考えられる。

4. 有機EL素子に必要な不可欠な透明電極薄膜である酸化インジウム錫(ITO)薄膜の低温による作製を行った。電子ビームを用いたITOの蒸着法では酸素が欠乏する薄膜が作製される。これは、光透過率低下の原因となり、一般にこの対策として基板温度を上げ、酸素雰囲気の中でITO薄膜の形成が行われている。本研究では解決策としてO₂イオンビームとの同時成膜を試み、低温でのITO薄膜の形成を行った。その結果、室温で透過率85% (波長550nm、基板を含む) 電気導電率 $7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ および表面粗さ0.6nmのITO薄膜の形成に成功した。この結果は、世界最高レベルであり、その有用性を示した。

5. 組成比の変化に伴いバンドギャップの変化する新しい半導体材料として注目されている炭化ゲルマニウム(Ge - C)薄膜の作製を試みた。Ge - Cの化学結合は、化学的親和性が悪いため、薄膜の作製が困難とされている。本研究では開発した手法により化学的安定でかつGe - Cの結合を有するヘキサメチルジゲルマニウムを用いて作製した。また、前駆体の電子衝撃に対する解離機構についての詳細を第一原理分子軌道計算と質量分析計を用い、薄膜の形成メカニズムについて他のヘキサメチル系前駆体と比較し考察した。

フーリエ変換赤外分光光度計および光電子分光法を用いた分析の結果から、Ge - Cの結合を持つ薄膜を作製することに成功した。しかしながらイオンビームエネルギーを増加した場合、薄膜の形成は起こらなかった。前述したヘキサメチルジシランを用いたa-SiC:Hの作製において、イオンビームエネルギーの増加に伴い、水素脱離を誘起し、Si-C結合を持つ無機質の薄膜を作製を可能にすることが判っている。この差異を、ヘキサメチルジゲルマニウムとヘキサメチルジシランの電子衝撃による解離機構を調べた。その結果、両者とも類似した解離機構を示すことがわかった。このことから、低エネルギーイオンビーム誘起CVDの場合、イオンビームの影響による前駆体への電荷移動に対する解離現象の誘起だけでなく、イオンビームの衝突過程の影響も大きいことが明らかとなった。また、基板温度を変化させ堆積させた膜においては水素脱離を誘発でき、無機質のGe-C薄膜の作製が可能であることがわかった。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

Takaomi MATSUTANI, Tatsuya ASANUMA, Chang LIU, Masato KIUCHI, and Takae TAKEUCHI

"Ion Beam Induced Chemical Vapor Deposition with Hexamethyldisilane for Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide and Silicon Carbonitride Films"

Surface and Coatings Technology 169-170 (2003) 624.

C. Liu, T. Matsutani, T. Asanuma, K. Murai, M. Kiuchi, E. Alves, & M. Reis

"Room-Temperature Growth of Crystalline Indium Tin Oxide Films on Glass using Low-Energy Oxygen-Ion-Beam Assisted Deposition"

Journal of Applied Physics 93 (2003) 2262.

Masahito KATTO, Masahiro NAKAMURA, Toshiharu TANAKA, Takaomi MATSUTANI, Masahiro KUWATA, and Takeyoshi NAKAYAMA

“New Hydroxyapatite coating methods with pulsed laser ablations“

Surface and Coatings Technology 169-170 (2003) 712.

T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi, and T. Takeuchi

“Comparison of surface morphologies of SiO₂ films prepared by ion-beam induced chemical vapor deposition and ion-beam assisted deposition”

Nuclear Instrument Method in Physics Research B 206 (2003) 343.

C. Liu, T. Matsutani, T. Asanuma, and M. Kiuchi,

“Structural, Electrical and Optical Properties of Indium Tin Oxide Films Prepared by Low-energy Oxygen-ion-beam Assisted Deposition”

Nuclear Instrument Method in Physics Research B 206 (2003) 348.

W. Ensinger, O. Lensch, F. Sittner, J. Knecht, K. Volz, T. Matsutani, M. Kiuchi

“Argon vs: Nitrogen Ion Beam Assisted Deposition of Amorphous Carbon and Carbon-nitrogen Films on Aluminum for Protection Against Aqueous Corrosion”

Nuclear Instrument Method in Physics Research B 206 (2003) 334.

C. Liu, T. Mihara, T. Matsutani, T. Asanuma, M. Kiuchi

“Preparation and characterization of indium tin oxide films by oxygen ion beam assisted deposition”

Solid State Communication 126 (2003) 509.

Takaomi MATSUTANI, Tatsuya ASANUMA, Chang LIU, Masato KIUCHI, and Takae TAKEUCHI

“Deposition of SiO₂ films by low-energy ion-beam induced chemical vapor deposition using hexamethyldisiloxane”

Surface and Coatings Technology **177-178** (2004) 365

M. Kiuchi, T. Matsutani, T. Sugimoto, T. Takeuchi, T. Matsumoto, and S. Goto

“Organosilicon Ion Beam for SiC Heteroepitaxy”

Surface and Coatings Technology **177-178** (2004) 260.

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

M. Kiuchi, T. Matsutani, T. Sugimoto, T. Takeuchi, T. Matsumoto, and S. Goto

“Organosilicon Ion Beam for SiC Heteroepitaxy”

The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films (ICMCTF), (San Diego, USA, Apr. 22. 2003) (invited)

T. MATSUTANI, T. ASANUMA, C. LIU, M. KIUCHI, and T. TAKEUCHI

“Low-Energy Ion-Beam Induced Chemical Vapor Deposition with Precursors of Organometallics”

The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films (ICMCTF) (San Diego, USA, Apr. 2003)

T. ASANUMA, T. MATSUTANI, C. LIU, T. MIHARA, and M. KIUCHI

“Growth behavior of crystalline TiO₂ films deposited by reactive RF magnetron sputtering”

The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films (ICMCTF), (San Diego, USA,

Apr. 2003)

T. Asanuma, T. Matsutani, C. Liu, T. Mihara, and M. Kiuchi

“Structural and Optical Properties of Titanium Dioxide Film Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering Method”

The Seventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, (Kanazawa, June 11th-13th, 2003)

M. Kiuchi, T. Matsutani, Y. Shirai, and T. Takeuchi

Germanium Carbide Deposition Using Fragmentation of Hexamethyldigermane

The 16 th International Mass Spectrometry Conference, Edinburgh, August 31-September 5, 2003

T. Matsutani, T. Asanuma, M. Kiuchi, and T. Takeuchi

“Low temperature deposition of silicon-compound films on polymer substrate”

7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nara, November 16 - 20, 2003)

T. Asanuma, T. Matsutani, C. Liu, T. Mihara, and M. Kiuchi

“Microstructure of titanium dioxide films deposited by reactive RF magnetron sputtering in pure oxygen plasma”

7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (Nara, November 16 - 20, 2003)

T. Matsutani, T. Asanuma, M. Kiuchi, and T. Takeuchi

“Formation of Ge-C films using low-energy ion-beam induced chemical vapor deposition”

International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources (Osaka, March 19 – 22, 2004)

松谷 貴臣、浅沼 達哉、木内 正人、竹内 孝江

「低エネルギーイオンビーム誘起 CVD 法による Ge-C 薄膜の形成」

平成 15 年秋季第 64 回応用物理学会学術講演会 '03. 8

浅沼 達哉、松谷 貴臣、劉 昌、三原 敏行、木内 正人

「100%O₂プラズマ中の低エネルギースパッタ粒子により形成された酸化チタンの薄膜特性」

平成 15 年秋季第 64 回応用物理学会学術講演会 '03. 8

白水 清孝、吉岡 明浩、志水 隆一、高橋 貞幸、木内 正人、松谷 貴臣

「強力 X 線源の開発 AIN/Cu ターゲット」

平成 15 年秋季第 64 回応用物理学会学術講演会 '03. 8

浅沼 達哉、松谷 貴臣、劉 昌、三原 敏行、木内 正人

「100%酸素プラズマによる酸化チタン薄膜の成長挙動と基板依存性」

平成 15 年第 43 回真空に関する連合講演会 '03. 11

浅沼 達哉、松谷 貴臣、劉 昌、三原 敏行、木内 正人

「反応性スパッタリングによる酸化チタン薄膜の低温形成と表面構造分析」

第5回関西表面技術フォーラム '03.12

木内 正人、劉 昌、松谷 貴臣、浅沼 達哉

「イオンビームアシスト蒸着法によるITOの低温成膜」

第40回表面科学研究会 '03.12

(3) 特許等の出願件数

平成15年度においては提出なし。