

整理番号	2023-J-097	報告者氏名	霜垣 幸浩
------	------------	-------	-------

研究課題名： 超高アスペクト比ポリマー構造体への原子層堆積(ALD : Atomic Layer Deposition) コーティング技術の開発

<代表研究者> 機関名：東京大学 職名：教授 氏名：霜垣 幸浩

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、近年注目を集めている三次元 (3D) プリンターによる造形技術と金属薄膜を均一にコーティングする製膜技術を併用したテラヘルツ (THz) デバイスのプロセス開発に焦点を当てている。3D プリンターにより合成したポリマー骨格に金属を被覆させた THz デバイスは、THz システムの構築に必要なコンポーネントであり、THz 分野での応用には欠かせない要素である。ただし、THz デバイスの製造は、単一デバイスの組み立ておよび他のデバイスとの接続中に厳密な許容差があるため困難である。そこで潜在的な解決策として、3D 技術で製造されるポリマー基板と、金属膜製造技術による内部金属コーティングを含む統合金属被覆誘電デバイスを開発することが検討されている。

しかし、高アスペクト比を持つ誘電基板に均一な金属膜を堆積するには様々な検討が必要であり、困難である。また、金属膜の膜質によって致命的な吸収損失を起こすため、金属被覆 THz デバイスを開発するために最適な金属膜堆積技術を探求することが重要である。

本研究では高アスペクト構造への製膜が可能であることが重要であり、これまで研究を行ってきた超臨界流体薄膜堆積法 (SCFD : Supercritical Fluid Deposition) に加えて、今回新たに原子層堆積法 (ALD : Atomic Layer Deposition) に焦点を絞り検討を進めた。

ALD 法で製膜する金属膜種としては銅 (Cu) を選択した。ポリマー基板との密着性向上のため Cu とポリマーの間には酸化アルミニウム膜 (Al₂O₃) を ALD 法で製膜した。また Cu は連続膜である必要があるため、凝集し易い Cu の直接製膜ではなく、最初に酸化銅 (Cu₂O) を ALD 製膜し、それを還元することで Cu の連続膜とする手法を選択した。

ALD 法では、その製膜種の原料の選択が重要となる。Al 原料は一般的な TMA (Al(CH₃)₃, trimethylaluminium) を用いた。また Cu 原料は、アミディネート系 (例えば Bis(N,N'-di-sec-butylacet-amidinato)dicopper(I)) など種々トライしたが、最終的には、Cu(tmhd)₂ (Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)copper(II)) が最も良好な膜が得られた。

結果として、ポリマー上に ALD 法で Al₂O₃ の形成を行うことができた。また、Si 基板上に ALD 製膜した Al₂O₃ 上に、Cu(tmhd)₂ と H₂O₂ により Cu₂O の ALD 製膜を行い連続膜であることを確認した。更に、蟻酸により Cu₂O の還元ができることがわかった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

化学工学会第 89 年会

2024 年 3 月 18 日(月) - 20 日(水・祝)

大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス G 会場 B3 棟 2F 207

5. 反応工学 オーガナイズドセッション(反応工学部会 CVD 反応分科会)

第 3 日 3 月 20 日(水) 11:00～ 11:20 G307

ポリマー上における Cu 連続膜形成プロセスの検討

(東大院工) ○(学)中嶋 佑介・(正)山口 潤・(正)佐藤 登・(正)筑根 敦弘・(正)霜垣 幸浩

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

前述の研究内容の通り、ALD法を用いてポリマー上にCuの連続膜の形成を目標に、ポリマーの上に Al_2O_3 を形成すること、その Al_2O_3 の上に酸化銅を形成すること、更に酸化銅を還元することでCuの連続膜を形成することを検討した。（実験結果を中心に記載するため、ALD法の説明や詳細な実験条件については割愛する。）

[1] ポリマー上への Al_2O_3 -ALDプロセス

既往の研究では 100°C 以下の低温でもポリマー上に製膜が行えることが分かっている。しかし、本研究の最終目標は低抵抗率のCu薄膜形成のための下地層の形成かつ高アスペクト比構造への適応であるため、製膜温度が高い方が下地の結晶性などが良く、高アスペクト構造内壁での吸着速度が速まるなどの効果を考え、ALD window内の 150°C での製膜を試みた。また、モニターとしてSi基板を同時に製膜した。しかし、ポリマーを加熱した際に、透明であった製膜チャンバーのガラス蓋が曇る様子が見られた。降温後もこのガラスは曇ったままの状態であり、ポリマー中のモノマーの揮発物等が揮発した結果だと考えられる。

ポリマーに前処理をしなかった場合についての結果をFig.1に示す。XPSではAlが検出されており製膜できていることが確認できたが、Al:O比を見ると酸素が多くなっている。また、Cも検出されているため、不純物を取り込まれている。また、モニター用の SiO_2 基板上では界面付近に20%近くのCが検出された。基板は製膜前にエタノールによって洗浄しているため、基板に元々付着していた不純物とは考えにくい。このCは、ポリマーを製膜温度まで熱した際に熱抽出された不純物が SiO_2 基板に付着したものであると考えられる。これは製膜時に基板表面に付着し原料の吸着サイトを埋める他、界面付近の欠陥の増加、下地材料と形成した膜の密着性の低下など様々な問題につながると考えられる。そのため、ポリマー材料に製膜を行う際には不純物の湧き出しをチャンバー内で起こさないことが必要になる。

そこで、製膜前に前処理としてポリマーを一度製膜温度まで事前加熱した後に製膜を行った。これは熱抽出による不純物を減らすことを目的としている。結果をFig.2に示す。XPSでは、ポリマー上に Al_2O_3 が量論比通り製膜できていることが確認できた。界面付近でのCはおよそ3%となっており、ポリマーからの不純物の湧き出しの影響を比較的抑えられたと考えられる。

ポリマー上に製膜した Al_2O_3 膜の断面をSEMで観察した。Fig.3より、非常に平坦に Al_2O_3 膜が形成できている様子が確認できる。膜厚はおよそ65nmである。200 Cycle製膜を行ったものであるため、製膜速度はおよそ0.33 nm/Cycleである。 Al_2O_3 -ALDは非常に多く研究されているものであり、既往の研究での飽和した製膜速度は0.11 nm/Cycle程度であるため、比較的速い状態で製膜がされている。これは反応ガスである H_2O が表面から脱離する速度が遅く、表面に残った状態で原料のTMAが供給されるためCVDモードに近い状態で製膜が起きたと考えられる。また、SEM像を確認すると、ポリマーと Al_2O_3 の界面の部分は下側に少し白いものが入り込んでいるような模様が見れる。これは Al_2O_3 がポリマーの空隙に吸着し製膜が行われた結果だと考えられる。

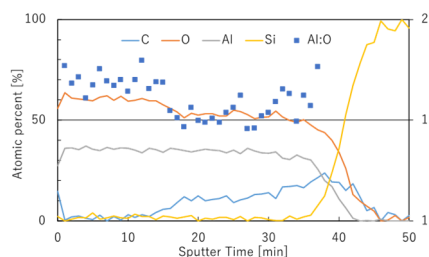


Fig.1 事前加熱前に製膜した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ のXPS Profile

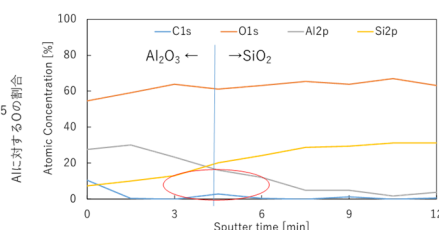


Fig.2 事前加熱後に製膜した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ のXPS Profile

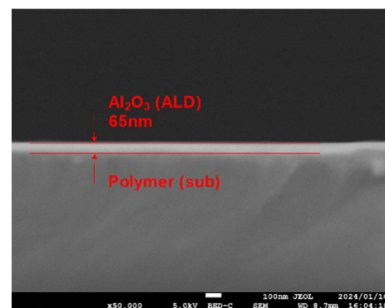


Fig.3 Al_2O_3 /ポリマーの断面SEM像

[2] Cu-ALD の検討

2-1. Cu(tmhd)₂ を用いた還元による Cu-ALD プロセス

Cu(tmhd)₂ を Cu 原料とし、H₂ を用いた還元プロセスによって、Cu の直接製膜が可能か調べた。基板には Pt、Ru、SiO₂、アニール処理をしたポリマーなどを用いた。Pt や Ru 基板では Cu が形成している様子が確認できた。Fig.4 に断面 SEM 像を示す。Pt 基板上では連続膜になっているが、Ru 基板上では凝集して大きな粒として成長している様子が分かる。これは Ru の表面が一部酸化してしまい核発生は行われているが連続膜化には至らなかったからであると考えられる。一方で SiO₂ 上では Cu はほぼ確認できなかった。この結果は XPS でも同様の結果が得られた。また、アニール後のポリマーでも製膜されなかった。

別の還元剤として、NH₃ によりポリマー表面の改質等が起こることによって核発生点が増加し、製膜が可能になることを期待して実験を行ったが、製膜されなかった。

2-2. Cu(tmhd)₂ を用いた酸化による Cu₂O-ALD プロセス

還元プロセスでは絶縁膜上に Cu₂O を形成することが困難である。また H₂ を用いた還元プロセスでは高温での反応が求められるため金属 Cu は凝集してしまうという問題点が存在する。そこで H₂O や H₂O₂ などの酸化剤を用いたプロセスにより酸化銅の連続膜形成を試みた。

2-2-1. H₂O を用いたプロセス

酸化剤として純水 (H₂O) を用いて製膜を行った。基板には Pt、Ru、SiO₂、Al₂O₃、ポリマーなどを用いた。Pt や Ru 上では Cu の堆積が確認できた。Pt 上では膜状に製膜していたのに対し、Ru 上では粒状であった。XPS により組成を確認したところ、O の割合が低く酸化銅の形成がされていないように見えた。また、Pt 上は、連続膜化しているものの Pt のピークが検出されている。断面 SEM 像 (Fig.5) を見ると Pt 上では少しまだら模様のようにになっている様子も確認できた。これらの原因として、まず H₂O が Pt 表面で乖離吸着を起こし原子 H などを生じさせることで Cu が還元されてしまっているのではないかと考えられる。他文献によると、Pd 上で Cu の製膜を行った際に Pd が Cu 中を固相拡散すると報告されており、同論文内で Pt は拡散がされないと述べていたが、本研究では固相拡散が起きたのではないかと考えられる。また、Ru では表面が酸化されやすいため、H₂O により Ru_xO が形成してしまい、酸化物表面に対して Cu の製膜が行われたため、表面エネルギーの差異により凝集が起きたと考えられる。

2-2-2. H₂O₂ によるプロセス

更に酸化力の強い酸化剤を用いることで堆積が進むと予想し、過酸化水素 (H₂O₂) による酸化プロセスを使用し、ALD サイクルを 1000~2000 Cycle と振って検討を行った。1000 Cycle では見た目がほとんど変化していなかった。1500 Cycle (Fig.6) では Al₂O₃ の青い見た目から Cu₂O の赤い見た目に変化している様子が確認できた。2000 Cycle のものは黄色い見た目となった。

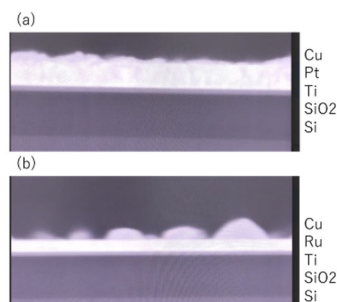


Fig.4 H₂還元 Cu-ALD の断面 SEM 像 (a) Pt 上、(b) Ru 上

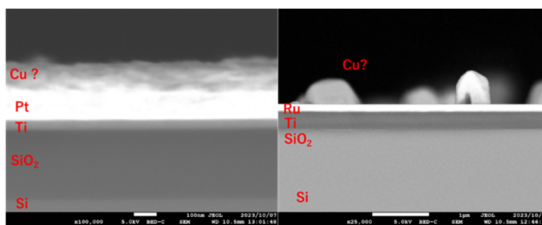


Fig.5 H₂O酸化 CuO-ALD の断面 SEM 像 (a) Pt 上、(b) Ru 上

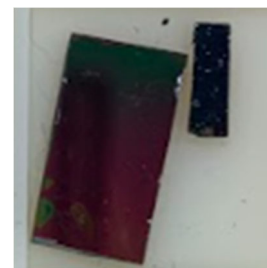


Fig.6 成膜後の表面状態写真 (1500 cycle)

Fig.7にSEMで観察した様子を示す。見た目が赤色に変化した1500 Cycleのものは非常に平坦な連続膜が形成できていた。膜厚は170 nm程度になっており、インキュベーション（製膜遅れ）がないと考えると約0.11 nm/Cycleになっている。これは既往の研究と比較すると10倍ほどの値であり、非常に高くなっている。これは反応ガスとして供給した H_2O_2 の表面からの脱離が遅く、CVDモードとして製膜が進んだからだと考えられる。また、断面や表面の様子から非常に平坦な膜になっていることがわかる。一方で、1000 Cycleと2000 Cycleのものは核発生している様子は観察できたものの、下地が見えている状態であった。特に、1000 Cycleのものは核の大きさと密度が小さい。2000 Cycleのものは1000 Cycleに比べ核の密度と大きさが増している。

連続膜になっている1500 CycleについてXPSのDepth Profileで膜組成を調べたところ、CuとOの比が2:1程度になっており、 Cu_2O が形成されていることがわかった。しかし、Cが比較的多く20~30%近く膜中に存在している。これは原料が反応しきっておらずリガンドが取りきれないため取り込まれたものであると考えられる。膜中の不純物を減らすためには反応性を上げる必要がある。具体的な方法として考えられるのは反応ガスの供給量を増加させること、製膜温度を上げること、より反応性の高い反応ガスを用いて製膜することなどが考えられる。

2-3. Cu_2O 膜の還元

得られた1500 Cycleの Cu_2O の膜に対して還元を試みた。ここでは過去の検討で、蟻酸による還元により比較的低温で還元が行われることが知られているため、同様に蟻酸を用いて還元を行った。

Fig.8に示すように、120°Cで還元した際には見た目が赤色から黄色に変化している様子が確認できた。次に150°Cに温度を上げて還元を行ったところ見た目が一部下地の Al_2O_3 の色が見えていたがCuの色に変化した。

これらのサンプルについてXRD測定を行い還元が行われているかを確認した。120°Cで還元を行ったものは $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ のピークは消えたものの $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ のピークは消えていなかった。これは一部還元が進んだからだと考えられる。しかし、Cuのピークが確認できていないことから還元は不十分であると考えられる。次に150°Cで還元を行った結果を示す。 $\text{Cu}_2\text{O}(200)$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ のピークが両方とも消えた一方でCu(111)のピークが出現していることより還元が行われたことがわかった。

[3] まとめ

本研究において、ポリマー上にALD法で Al_2O_3 の形成を行うことができた。また、Si基板上にALD製膜した Al_2O_3 上に、 $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ と H_2O_2 により Cu_2O のALD製膜を行い連続膜であることを確認した。更に、蟻酸により Cu_2O の還元ができることがわかった。更なる最適化や実構造による評価については、今後の課題である。

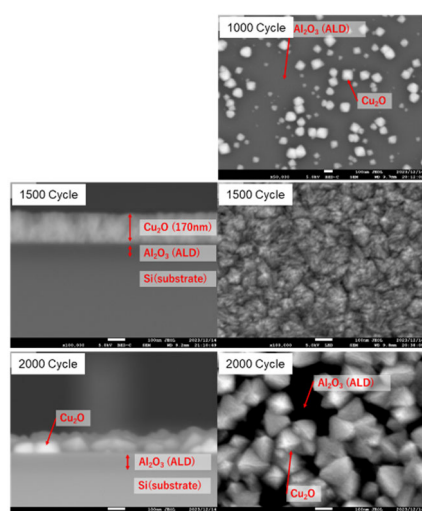


Fig.7 H_2O_2 酸化 CuO -ALD の SEM 像 (左:断面、右:表面)

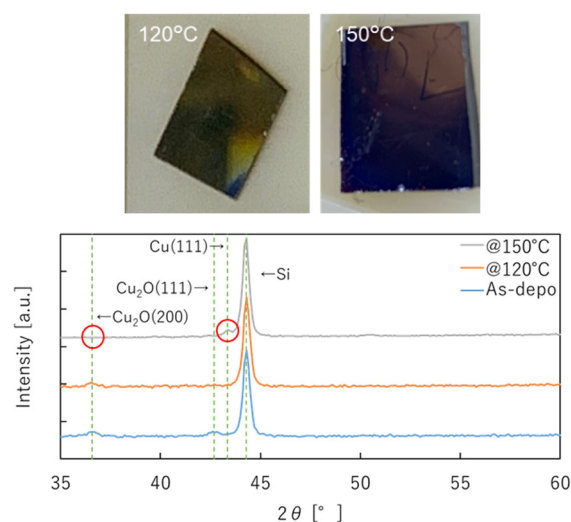


Fig.8 蟻酸による還元後状態 (上:表面写真、下:XRD)