

氏 名 (本 籍)	渡 部 誉 之 (東 京 都)
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2,098 号
学位授与年月日	平成11年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	ラジカルビームソースを用いた新規セラミックス薄膜合成法に関する研究
主 査	筑波大学併任教授 理学博士 野 副 尚 一 (工業技術院物質工学工業技術研究所)
副 査	筑波大学教授 工学博士 内 島 俊 男
副 査	筑波大学教授 工学博士 木 瀬 秀 夫
副 査	筑波大学教授 Ph. D. 山 本 恵 彦
副 査	筑波大学助教授 理学博士 国 森 公 彦

論 文 の 内 容 の 要 旨

近年工業界の中でセラミックスが活躍する領域は極めて広い。高品質な薄膜化されたセラミックスは、電子デバイス応用の中心として無くてはならないものになってきている。高品質なセラミックス薄膜は、幅広い応用性を有しているため、多くの合成手法が開発・試行されている。従来、セラミックス薄膜の合成は、PVD (真空蒸着法, 反応性蒸着法), MOCVD, ALE (ALD) 等により行われてきた。これに組み合わされる酸素源としては、 O_2 , O_3 や H_2O が一般的である。これらの酸素源では酸化力や不純物の影響を考えると、高品質な酸化物薄膜の合成には十分でない。特に熱に弱い物質に低温で膜成長をさせたい時、 O_2 , H_2O では酸化力不足が否めなかった。そこで高効率で活性が高い酸素源としてECRプラズマ, RFプラズマ, DCプラズマ等プラズマによる蒸着法が考案され用いられている。しかし、これらのプラズマを利用すると、低真空中で動作するため残留ガスによる汚染や、イオンや電子等の電荷粒子によるスパッタリングによる薄膜へのダメージがある。そのため高品質な薄膜合成には向いていなかった。

博士課程の研究では、従来にない高強度のラジカルビーム源を開発し、中性で化学活性の高いラジカル種を主酸素源として、反射防止膜, 誘電体薄膜, 保護膜として光機能性膜等の性質を有するため様々な応用に期待をもたれている TiO_2 薄膜の合成を例とし、高強度ラジカルビーム源を用いた新規の薄膜合成法の可能性を検討する研究を行っている。

Ti源としては、有機金属化合物の中では蒸気圧がもっとも高い $Ti(i-OC_3H_7)_3$ を使用した。ソレノイドバルブを利用したパルス源でTiをパルス状に基板上に供給し、酸素ラジカル源と組み合わせて TiO_2 薄膜を合成した。基板はガラス基板と $MgO(100)$ 基板を用い、基板温度は $160^\circ C$, $320^\circ C$, $380^\circ C$, $466^\circ C$ で、蒸着時間は30分, 60分, 90分で製膜を行った。合成した薄膜の膜厚は電子線マイクロアナライザー (EPMA) で測定した。基板温度 $320^\circ C$ 以下の時、酸素源として O_2 を用いた場合、 TiO_2 薄膜はほとんど成長しなかった。それに対し酸素ラジカルを用いると蒸着時間30分で TiO_2 薄膜が 700 \AA 合成された。 $Ti(i-OC_3H_7)_3$ は H_2O と反応して加水分解により TiO_2 薄膜を形成することが知られているが、今回の実験条件では、 H_2O との反応による TiO_2 薄膜の形成は無視出来る量であった。以上より、基板温度が $320^\circ C$ では、生成する TiO_2 薄膜は全て酸素ラジカルによることが分かった。酸素ラジカルは、 O_2 や H_2O に比べて酸化力が非常に高く、効率がよいことが確認できた。一方、基板温度 $380^\circ C$ 以上では、Ti

(i-OC₃H₇)₃は基板上でO₂あるいは酸素源無しでも、自己分解反応によりTiO₂薄膜が合成された。基板温度320℃、466℃のいずれの基板温度も、XRDで調べた結果anatase型のTiO₂が合成された。特にMgO基板上に合成したTiO₂の結晶性は466℃（熱による自己分解+酸素ラジカル）より380℃（酸素ラジカルのみ）の方が結晶性が良かった。セラミックスの合成温度としては低い温度（室温）で、屈折率約2.5バルク値に近い稠密な薄膜を合成することが出来た。膜中のCの量をXPSで分析した結果、どの薄膜にもCは最表面には存在するものの、膜中にはほとんど含まれていなかった。薄膜の色も透明なことから良質なTiO₂薄膜が形成されていることがわかる。不純物の無い高品質な酸化物薄膜の合成方法として、ラジカルビーム蒸着法は非常に適していると思われる。

審 査 の 結 果 の 要 旨

チタン酸イソプロピルを前駆体とした酸化チタン薄膜の合成を例にとり、薄膜形成過程へのラジカルビームの効果を、粘り強い研究の積み重ねにより初めて明らかにしたことは高く評価される。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。