

「安全で快適な生活環境」を支える 機能デバイスの材料と表面制御

杉野 隆

大阪大学大学院工学研究科
電気電子情報工学専攻

あらまし: ITを支える電子デバイス、バイオやエコをコントロールするためのセンサデバイスは、いずれも界面、表面の制御がキーテクノロジーとなります。当研究室では、ナノ表面を制御した機能デバイス・材料の研究開発を行い、実用デバイスへの橋渡しをしています。特に、「安全で快適な生活環境」の創出に不可欠でかつ社会ニーズの高い主要産業5分野、①ITデバイス、②パワーデバイス、③ヘルスモニタリングデバイス、④ディスプレイデバイス、⑤エネルギーデバイスを設定し、キーデバイスの材料および界面に関わる研究開発を進めています。

はじめに

「安全で快適な生活環境」を支える機能デバイスを実用的なものにするためには、固体(半導体、金属、絶縁体)の互いの界面、または固体(電極)と液体(溶液、燃料液)の界面の制御が重要になります。今回、社会ニーズの高い主要産業5分野(図1)に分けて研究内容を紹介いたします。

①IT電子デバイス分野では、LSI配線材料とその界面に関する研究として、低誘電率(Low-K)絶縁膜材料(メチルBCN膜)およびCu配線防食皮膜(アデニン)に関する研究、②パワーデバイス用のワイドバンドギャップ半導体表面を覆うゲート酸化膜向けに、Al系高誘電率(HighK)絶縁膜材料とその界面に関する研究、③バイオ・ヘルスモニタリングの分野では、イオン交換膜による化学センサ・バイオセンサに関する研究、④ディスプレイ分野では、BCNコーティングしたCNTによる高性能電子源の研究開発、⑤エネルギー分野では、新燃料(ギ酸アンモニウム)を用いた燃料電池について各々の研究内容と成果を説明いたします。

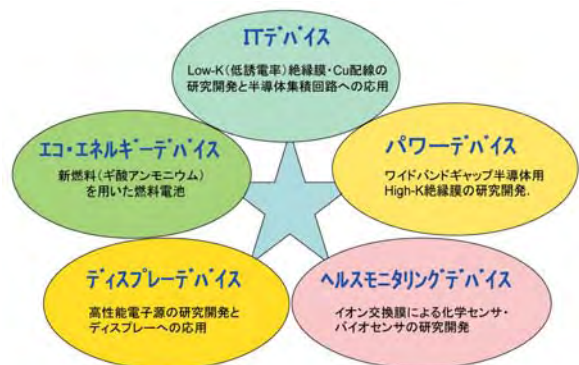


図1. 「安全で快適な生活環境」の創出に不可欠でかつ社会ニーズの高い主要産業5分野

1. Low-K(低誘電率)絶縁膜・Cu配線の研究開発と半導体集積回路への応用。

システムLSIの高速化において、多層配線による配線遅延が課題であり、これを改善するために、低抵抗

のCu配線および低誘電率(Low-k)配線層間膜が必要となります。次世代Low-k材料として、SiOC材料をベースとしてポーラス化した低誘電率材料が検討されています。ポーラス化により誘電率を低減できる反面、機械的強度が低くなる問題があります。これに対して、我々は、ベースの機械的強度が高いBCN(ホウ素-炭素-窒素)材料をベースにLow-K化も両立できる技術の研究開発をしています。(図2)まず、6インチのBCN成膜装置を立ち上げ、LowK膜として最適な成膜条件およびその膜物性を検討してきました。また、BCN系膜の新たな展開として、TMAB(トリスジメチルアミノボロン:TMAB)ガスを用いてメチルBCN膜を成膜することに成功しました。このメチルBCN膜からは、FT-IR測定でメチル基(CH₃)に起因するC-H結合の吸収ピーク(2960cm⁻¹)が見られ、プラズマCVD成膜時のRFパワーを減少することで、BCN膜中のメチル基の含有量が増大し、誘電率(K値)も低減できることが明らかになりました。このように、膜中にメチル基を含むことで、従来のBCN膜よりも低い誘電率を安定して保つことができ、RF=10Wで成膜したBCN膜の比誘電率はK=1.85を達成しました。(図3)また、機械的強度の指標となるヤング率も、25Gpa以上の値を得て、世間で開発中のポーラスSiOC系膜(<10Gpa)よりも高くなることを明らかにしました。

更に、実際にCu配線をインテグレーションする場合に問題となる加工ダメージの評価、そして配線用Cu電磁界めっき技術、環境Cu防食技術、バリアRu膜の加工技術も提案し実用可能性の評価を進めています。この中で、環境Cu防食技術としては、DNAの構成要素の一部であるアデニンを用いたCu防食が有効であることを明らかにしました。従来からCuの防食剤として使用されているBTA(ベンゾトリアゾール)と比較して、アデニンは生物分解性が高く(環境負荷低減)、防食皮膜の厚みが数分の1でも防食性能が高いことを高温多湿試験によって明らかにしました。(関連論文数:12件、学会:20件)

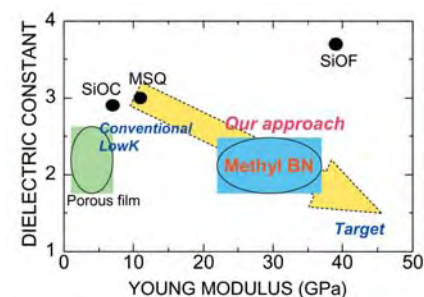


図2. LowK膜の機械的強度(ヤング率)と誘電率の関係

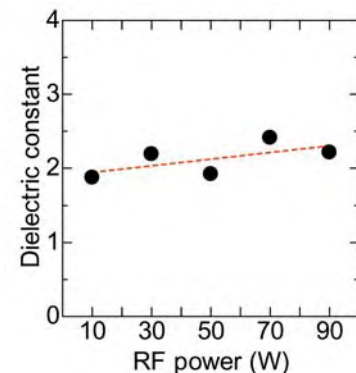


図3. メチルBCN膜の比誘電率(K)のRFパワー依存性

2. ワイドバンドギャップ半導体用High-K絶縁膜の研究開発。

近年、パワーデバイスにおいてはSiに代わる半導体材料としてSiC、GaN、Diamondなどのワイドバンドギャップ半導体が注目されています。これらの半導体を用いたMOSFETでは高温、高電圧下で安定な動作が要求され、特に、ゲートリーク電流の抑制が非常に重要となります。さらに高性能化するためには、ゲート絶縁膜として広いエネルギーバンドギャップと同時に、高い誘電率も要求されています。図4に、代表的な酸化物材料の比誘電率とエネルギーバンドギャップの関係を示します。

本研究では、この中でバンドギャップが広いAl系酸化膜に着目し検討してきました。Al₂O₃はワイドバンドギャップであり、誘電率も大きい反面、低温で成膜した場合、ワイドバンドギャップ半導体上の絶縁膜としては、さほど高い抵抗率が得られません。そこで、抵抗率および熱的安定性向上、界面準位密度の低減のために、SiやNを添加したAlSiO膜、AlSiON膜を用いたMIS構造を作製し評価しました。AlSiOは誘電率が約9、バンドギャップは7eV以上であり、ワイドバンドギャップ用ゲート絶縁膜として望ましい物性値です。抵抗率はSi添加量によって大きく異なりますが、最適な濃度を添加することによって、AlSiOの抵抗率はAlOの8×10³倍に向上することができました。更に、このAlSiOにNを添加することにより、AlSiO膜よりも高温(~300℃)におけるリーク電流を抑制できることを明らかにしました。(図5)このように、Si添加、更にはN添加することによって、高温下における膜の安定性も高まることが分りました。

また、SiCとAlSiOとの界面特性の改善するために、バッファ層としてAlO層をAlSiOとSiCの界面に挿入し

たAlSiO/AlO/n-SiC(4H)構造について検討しました。このバッファ層の挿入により、界面準位密度を低減でき、デバイス作製に対しても有効であることが明らかになりました。これらの結果から、AlSiO(N)はワイドバンドギャップ半導体のゲート絶縁膜として有望であると考えられます。

一方、絶縁膜と半導体との界面が重要となることから、非常に酸化力が高い超臨界水(~400℃、22Mpa)を用いた、SiCやGaN基板の短時間、低温酸化も検討しています。SiCを熱酸化(1200℃)して得られる酸化膜は、超臨界水を用いた場合、わずか400℃で同じ膜厚の酸化膜が形成されることを明らかにしました。このように、ワイドバンドギャップ半導体に対しても、半導体界面を制御する技術は、成膜技術の研究とともに非常に重要な技術となると考えられます。

(学会受賞:1件、論文数:4件、学会発表:10件)

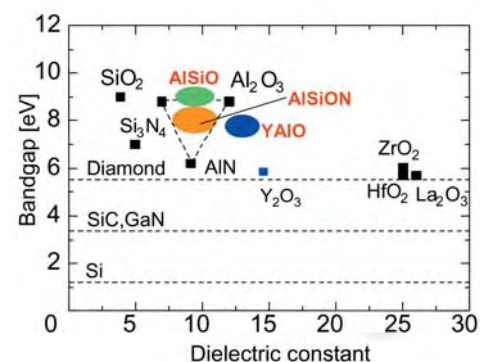


図4. 酸化物材料の比誘電率とエネルギーバンドギャップの関係

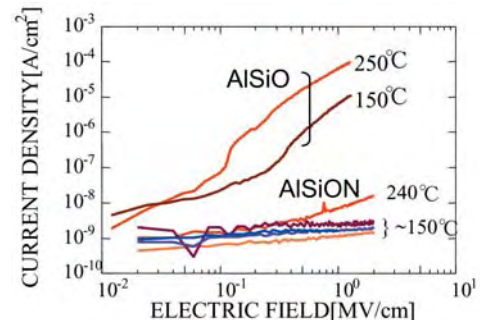


図5. NドープAlSiO膜の高温におけるリーク電流の電界依存性

3. イオン交換膜による化学センサ・バイオセンサの研究開発

健康管理や環境管理において、飲料水や生体液の検査を微量で高感度にセンシングできることが益々重要になってきています。我々はこれまで、直径5~50μm程度の細孔が互いに連通する構造(3次元的な連続細孔構造)の多孔質イオン交換膜を用いて、高感度で容易に無機イオンやアミノ酸が検知できることを報告してきました。この交換膜は、各種イオン吸着により膜の伝導性が変化する様子を膜のインピーダンス変化として捕らえることが出来ます。

今回、バクテリア(枯草菌)およびグルコースのセンシングの可能性を見出しました。枯草菌のセンシングにおいては、陽イオン交換膜でのみSEM画像に菌の吸着が見られたものの、菌の存在が発見できなかった陰イオン交換膜で大きく|Z|が変化しました。この原因は、陰イ

オン交換膜の強塩基性により菌の細胞壁が溶解し、内容物が交換膜に吸着したことによると推察しました。(図6)そして、細胞壁を溶解した内容物のみを導入した場合も同様の結果が得られ、この推察が正しいことを検証しました。また、導入する菌数と|Z|は線形的な相関を有することを確認し、 10^2 匹/mlオーダーのバクテリア濃度まで測定できることが明らかになりました。このようにアニオン型イオン交換膜の強塩基にバクテリアが接触すると、細胞壁が溶解し細胞内部のイオンが溶出するこの発見は、培養なしでバクテリア数をセンシングでき、測定結果が得られるまでの時間と労力を大幅に低減できる可能性があります。この成果は、国際学会(SSDM2008)にて受賞しました。

一方、検知物質の選択性について、酵素を用いた評価を行いました。グルコースのセンシングにおいては、グルコースを分解する酵素であるグルコースオキシダーゼ(GOD)が、この膜上で固定できることを確認しました。この酵素を修飾した膜にグルコースを導入して反応させたところ、陽イオン交換膜においては|Z|に変化が見られませんが、陰イオン交換膜では変化が見られました。これは、グルコースの分解によって生成されたグルコン酸が膜に吸着したためであると考えられます。また、グルコースの絶対量とグルコン酸吸着による|Z|変化に相関関係が見られたことから、この膜を用いたグルコース検知の可能性を明らかにしました。

このような生態関連物質のセンシングの可能性を見出したことにより、酵素による選択性の向上や、簡易構造による低コスト化の点で優れたバイオセンシングのデバイスへ発展できる可能性があります。

更に、小型デバイス化を想定し、乾燥に強く、膜の安定性にも優れる材料として、図7に示す繊維状イオン交換膜の検討も進めています。陽イオンと陰イオン薄膜を積層できる上、DC印加も構造上容易となるため、更に高感度化できることも見出しています。(学会受賞:5件、論文数:7件、学会:10件)

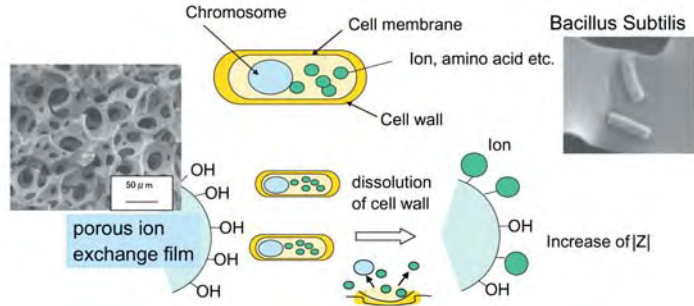


図6. 多孔質イオン交換膜を用いたバクテリア検知のメカニズム

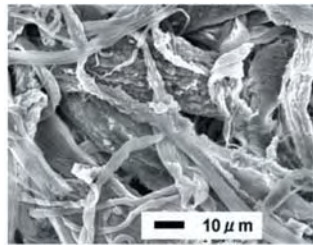


図7. イオン交換繊維膜のSEM写真

4. 高性能電子源の研究開発とディスプレイへの応用

高性能なフィールドエミッションディスプレイの実現のため、低電界大電流動作、高密度のエミッションサイトを達成するエミッション材料として窒化ホウ素炭素(BCN)やCNT、ダイヤモンドなどが研究開発されています。エミッション材料の多様化に対応していくためには低真空雰囲気下での高性能動作が必要とされています。

本研究では、低真空におけるBCN及びCNTのエミッション特性を評価するとともに、BCN膜でコーティングしたCNTの作製し評価しました。

プラズマアシストCVD法でn-Si(100)基板上に作製したBCN膜(120nm)及びアーク放電によって作製したCNTのそれぞれについてフィールドエミッション特性の圧力依存性を評価しました。次に、先程の条件から成長時間だけを短くし、10nm以下の厚さでBCNをCNT表面にコーティングし、この試料においてもフィールドエミッション特性を測定しました。

真空度を変化させた時のBCN及びCNTのしきい値変化を図8に示します。CNTの特性は 3×10^{-5} Torrから徐々に劣化しますが、BCNのしきい値は 3×10^{-4} Torrの低真空雰囲気下まで変化せず、安定した特性が維持されました。

BCNコーティングしたCNTとas-grownのCNTを 3×10^{-4} Torrの低真空雰囲気下で1時間動作させた時のエミッション電流を図9に示します。低真空雰囲気下においてCNTのエミッション電流は減少するのに対し、BCNコーティングしたCNTのエミッション電流は一定に保たれ、CNTをBCNでコーティングすることで低真空雰囲気下における安定したエミッション動作が達成されました。

この結果から、低真空雰囲気下におけるBCN及びCNTのフィールドエミッション特性の圧力依存性を評価し、BCNが低真空でも安定したエミッション特性を示すことが明らかになりました。(論文数:4件、学会:6件)

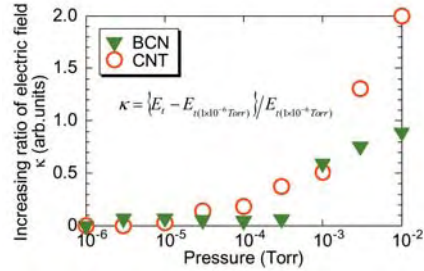


図8. 低真空化での電子源の動作寿命 (CNTとBCN膜コートCNTの比較)

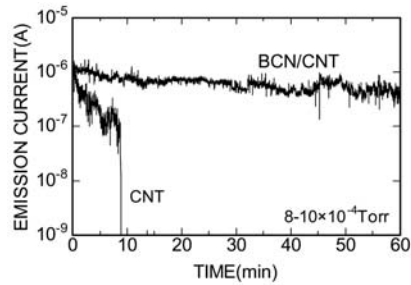


図9. 各真空度におけるBCN及びCNTのしきい値

5. 新燃料(ギ酸アンモニウム)を用いた燃料電池

近年、様々な分野で燃料電池の研究が進められています。この燃料電池は化石燃料に変わる21世紀に欠かせないエネルギー技術です。燃料電池の中で、低温動作で小型化できる固体高分子型燃料電池(PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell)が携帯用燃料電池として開発が進められています。この小型用燃料電池向けのPEMFCは、燃料として純水素を用いるのではなく、多くの場合メタノールが用いられています。しかし、メタノールを用いた場合、燃料極の白金触媒が一酸化炭素で覆われ、電極での反応が抑制される被毒問題が生じます。また、メタノールには、伝導膜中を容易に透過して発電を阻害するとともに燃料の利用効率を低下させるクロスオーバーの問題も生じます。加えて、メタノールは有毒性、引火性を有しており危険を伴うため、航空機内などへの持込が制限される場合もあり携帯性には問題があります。(表1)

このような課題に対して、我々はカルボン酸塩のひとつであるギ酸アンモニウムを提案し検討しています。ギ酸アンモニウムは粉末の固体であり、エネルギー密度が高く、メタノールと異なり引火性がないため、安全で携帯性に優れています。また、ギ酸アンモニウムは、ギ酸イオンとアンモニウムイオンから合計5個の水素を得ることが出来ますから、理論的には効率的に水素を発生することが可能です。(図10) ギ酸は、水溶液中で水素イオン(H⁺)とギ酸イオン(HCOO⁻)に電離し、ギ酸イオンは負に帯電します。一方、プロトン伝導膜として用いられている固体高分子膜が有するスルホン酸の官能基(-SO³)も負に帯電しているため、両者がお互いに反発しあうことによりクロスオーバーの抑制ができます。また、ギ酸は酸化の反応過程で一酸化炭素を発生しにくいことから、白金の一酸化炭素被毒も抑制できます。

これらの特徴を併せ持ったギ酸アンモニウムの酸化活性をメタノール、ギ酸と比較し評価しました。サイクリックボルタンメトリー(CV)を行うことにより、同じ濃度で酸化電流値を比較すると、ギ酸アンモニウムはギ酸の約2倍、メタノールの12倍になることが明らかになりました。これよりギ酸アンモニウムは高い酸化活性を有していることが分かります。

また、ギ酸アンモニウムの酸化反応を促進させるためには、貴金属触媒の最適化が必要となります。サイクリックボルタンメトリーの結果、図11に示すように、Pt-Pd>Pt-Ir>Pt-Ru>Ptの順で酸化電流値が高くなることを明らかにしてきました。また、Pt-Pd触媒は、低電位においても効果的な酸化反応が進行し、優れた触媒作用を示しました。クロノアンペロメトリーで酸化電流の時間変化を測定した結果、Pt-Pdは電極表面に生成した一酸化炭素を酸化させる作用があると考えられます。これらの結果より、ギ酸アンモニウムは燃料電池に適用可能で、携帯性に優れ安全な燃料電池の燃料として利用できると考えられます。(論文数:3件、学会:5件)

燃料	状態	携帯性	安全性	水素数	検討されている用途
水素	気体	× 小型貯蔵困難	× 引火性大	2	大規模発電 分散型発電 電気自動車
メタノール	液体	○	△ 引火性	4	携帯機器用
ギ酸	液体	○	△ 強い毒性	2	携帯機器用
アンモニア	気体 (液体)	○	△ 刺激臭 高濃度毒性	3	携帯機器用
ギ酸アンモニウム	固体	○	○ 引火性なし	5	携帯機器用

表1. 燃料電池の各種燃料の特徴比較

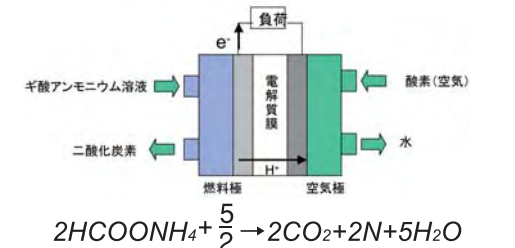


図10. ギ酸アンモニウム燃料電池の概略図

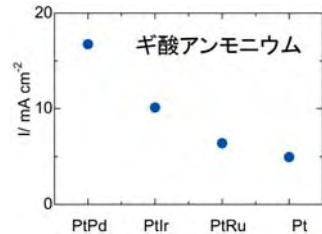


図11. ギ酸アンモニウムの各種触媒金属に対する酸化電流比較

主な関連論文リスト

- ①Low-K/Cu配線関連
1) H. Aoki, S. Tokuyama, T. Masuzumi, M. Hara, M. K. Mazumder, D. Watanabe, C. Kimura, T. Sugino, Diamond and Related Materials, In Press (2009).
2) M.K.Mazumder, H. Aoki, T.Masuzumi, M.Hara, D.Watanabe, C.Kimura, M.Fukagawa, M.Umeda, M.Kusuhara and T.Sugino, Diamond and Related Materials, Vol. 18, 2009, 419-422.
3) H. Aoki, M. Hara, T. Masuzumi, M. K. Mazumder, N. Ooi, D. Watanabe, C. Kimura and T. Sugino, Applied Surface Science, 255 (6), p.3719-3722, Jan 2009.
4) H. Aoki, T. Masuzumi, D. Watanabe, M.K.Mazumder, H. Sota, C. Kimura and T. Sugino, Applied Surface Science, 255 (6), p.3635-3638, Jan 2009.
5) H. Aoki, T. Sasada, D. Watanabe, M.K.Mazumder, C. Kimura and T. Sugino, Diamond and Relat. Mater. 17 (2008) 628.
6) S. Tokuyama, M. K. Mazumder, D. Watanabe, C. Kimura, H. Aoki and T. Sugino, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 4, 2008, pp. 2492-2495.
7) D. Watanabe, H. Aoki, R. Moriyama, M.K.Mazumder, C. Kimura and T. Sugino, Diamond and Related Materials, 17 (2008) 669.
- ②ワイドバンドギャップHighK関連
1) T. Futatsuki, T. Oe, H. Aoki, N. Komatsu, C. Kimura and T. Sugino, Japanese Journal of Applied Physics, In press (2009).
2) K. Matsunouchi, N. Komatsu, C. Kimura, H. Aoki and T. Sugino, Applied Surface Science, In press (2009).
- ③イオン交換膜センサ関連
1) S. Hotta, K. Miyano, H. Aoki, N. Fujiwara, A. Masui, D. Yano, K. Sano, K. Yamanaka, C. Kimura and T. Sugino, Polymer Engineering and Science, in press.
2) S. Hotta, K. Miyano, H. Aoki, K. Kumeta, Y. Hata, M. Konishi, C. Kimura and T. Sugino, Japanese Journal of Applied Physics, In press (2009).
3) H. Aoki, K. Miyano, S. Hotta, D. Yano, K. Sano, K. Yamanaka, C. Kimura, T. Sugino, Electrochimica Acta, 53 (2008) 6657-6661.
4) K. Miyano, H. Aoki, S. Hotta, N. Fujiwara, D. Yano, K. Sano, K. Yamanaka, C. Kimura and T. Sugino, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 4, 2008, pp. 3240-3243.
- ④フィールドエミッション関連
1) T. Sugino, C. Kimura, H. Aoki, Diamond and Related Materials, Vol. 17, 2008, 1764-1769.
2) T. Sugino, C. Kimura, H. Aoki, Proc. SPIE, Vol. 6984, 698434 (2008); DOI:10.1117/12.792391.
3) Y.Morihisa, C. Kimura, M. Yukawa, H. Aoki, T. Kobayashi, S. Hayashi, S. Akita, Y. Nakayama and T. Sugino, J. Vac. Sci. Technol. B 26, 872 (2008).
4) C. Kimura, H. Sota, H. Aoki, T. Sugino, Diamond and Related Materials, Vol. 18, 2009, 478-481.
- ⑤ギ酸アンモニウム燃料電池関連
1) K. Ohyama, T. Sugino, T. Nitta, C. Kimura, H. Aoki, IEEJ Trans. EIS (電気学会論文誌C), Vol. 128, No. 11(2008) 1600-1604.
2) H. Aoki, T. Nitta, S. Kuwabata, C. Kimura and T. Sugino, Electrochemical Soc. Transactions, Vol.16, No.2, 849-853 (2008).
3) K.Ohyama, C.Kimura, H.Aoki, S.Kuwabata, T.Sugino, Electrochemical Soc. Transactions, Vol.11, No.1, 1473 (2007).