

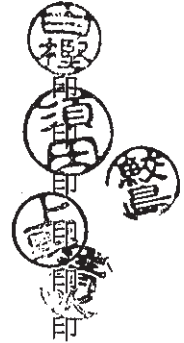
(様式 11)

平成 29 年 8 月 10 日

学 位 論 文 審 査 要 旨 (課程博士)

東京農工大学大学院工学府長 殿

審査委員 主査 白樫 淳一  
副査 須田 良幸  
副査 鮫島 俊之  
副査 上野 智雄  
副査 清水 大雅  
副査



学位申請者	電子情報工学専攻 平成 25 年度入学 学籍番号 13834204
	氏 名 須田 隆太郎
申請学位	博 士 (工学)
論文題目	Study on Reductive Deposition of Thin Films Based on Ballistic Electron Incidence 弾道電子照射による還元性薄膜堆積の研究
論文審査要旨 (2000 字程度)	
<p>本論文では、ナノシリコン弾道電子源から放出する還元活性の高い電子を利用した薄膜堆積法を提案し、その検証を行った。先ず、滴下方式を用いて Si、Ge、SiGe 薄膜の堆積を試み、弾道電子による薄膜堆積効果を確認した。次に、この薄膜堆積モードを発展させ、絶縁性基板を含む様々な基板に薄膜を形成可能なプリンティング方式を開発した。本プリンティング方式を用いた Cu、Si、Ge の薄膜堆積を実証し、古典的な核生成理論と反応拡散則に基づいた簡単な薄膜形成過程のモデルを提示した。本論文は全 6 章からなり、以下に各章の概要を記す。</p> <p>第 1 章「Introduction」では、本研究の背景・目的・意義について述べた。はじめにフレキシブルエレクトロニクスを例として、多様化する基板を対象とした無機半導体の最新の薄膜堆積技術について概説した。先行研究の現状と問題点について述べ、本研究の位置づけを明らかにした。</p> <p>第 2 章「Nanocrystalline silicon ballistic hot electron emitter and their applications」では、本研究で使用したナノシリコン電子源の動作原理と特徴、各媒質における応用を簡単にまとめた。本素子では、電子がナノシリコンドット列を多重トンネルして弾道化し、表面電極を通じ面放出される。この電子源は真空中だけでなく大気中や溶液中でも動作する。この特徴を利用したフラットパネルディスプレイやマルチビーム電子線描画装置用の電子源の開発の他に薄膜堆積への応用について紹介した。</p>	

論文審査要旨

第 3 章「Reductive thin-film growth under dripping mode」では、電子源表面に極微量の物質塩溶液を滴下し、電子注入により当該物質イオンの還元を生起し薄膜堆積を行うドリッピング方式を提案した。グローブボックス中でディスペンサを用いて  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$  溶液を電子放出面に供給し、対向電極なしで素子を動作させた。本方式によって、Si、Ge 薄膜が電子源表面に堆積することを確認した。XPS 測定では Cl の汚染は検出限界以下であり、汚染が非常に少ない薄膜が堆積したことが示された。これにより、エミッタから溶液に注入された高エネルギーの電子が界面の  $\text{Si}^{4+}$  または  $\text{Ge}^{4+}$  を直接還元し、薄膜を自律成長させる現象が実証できた。さらに、 $\text{SiCl}_4$  と  $\text{GeCl}_4$  の混合溶液を用いることで SiGe 薄膜が堆積することを示した。

第 4 章「Ballistic-electron printing of thin films」では、プリンティング方式の開発と堆積薄膜の評価溶液を塗布した基板に電子源を近接対向させ、弾道電子を照射し薄膜を堆積するプリンティング方式を開発した。この方式では、ピエゾ素子を用いたギャップ調整ユニットにより、溶液を塗布したターゲット基板と電子放出面を接近させ、低真空下にて電子源を駆動する。 $\text{CuCl}_2$  溶液を塗布した Si 基板に弾道電子を照射し、Cu 薄膜を堆積させ、溶液を塗布した対向基板に弾道電子を照射する本手法でも薄膜堆積が可能であることを実証した。これに加え、熱酸化 Si 基板上へも Cu 薄膜が堆積することを明らかにし、弾道性のホットエレクトロンを溶液に近接照射するプリンティング方式が絶縁性基板にも適用可能であることを示した。さらに、本方式を半導体薄膜堆積に拡張し、Si、Ge 薄膜が Cu シート上に堆積することを確認した。ドリッピング方式と同様に、XPS 測定での Cl の汚染は検出限界以下であり、汚染の少ない薄膜がプリンティング方式でも堆積することを示した。また、種々の分光測定の結果、プリンティング方式で堆積した半導体薄膜は微小なクラスターからなっていることを明らかにした。

第 5 章「Deposition mechanism」では、第 4 章で得られた結果から、本方式の薄膜堆積モデルをたてた。古典的な核生成理論を用いて、核生成に必要な弾道電子のエネルギーを見積った。この解析により、ナノシリコンエミッタから放出される弾道電子 Si や Ge 核生成条件に適合したエネルギーを有していることがわかった。また、 $\text{SiCl}_4$  と  $\text{GeCl}_4$  の混合溶液を用いた薄膜堆積実験では、Si、Ge クラスターの自由エネルギーの違いを反映した組成比の SiGe 薄膜が堆積することを明らかにした。続いて、反応拡散方程式を解くことにより、溶液中のクラスターの濃度分布を計算した。これにより、弾道電子照射によって溶液表面に形成したクラスターは、ターゲット基板に短時間で到達することを示した。これらの結果は第 4 章の実験結果を反映しており、熱力学的な核生成理論と拡散則によって、プリンティング方式による薄膜堆積を説明できること示している。さらに、弾道電子の還元活性はサイクリックボルタグラム測定においても裏付けられた。最後に、本プリンティング手法と一般のドライまたはウェットプロセスを比較し、低温・低コストの薄膜堆積プロセスとしての可能性を示した。

第 6 章「Conclusions」では、本論文で得られた知見とその意義について総括する。本研究で開発したプリンティング方式が室温での新規ウェットプロセスへの展開が期待できることを示した。

以上のように、本論文では、ナノシリコン弾道電子源から放出された還元活性の高い電子を利用した薄膜堆積法の可能性を明らかにした。本研究内容は、本学の学位を付与するに値する意義あるものと判断し、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。