

Title	原子層堆積法によるナノスケール制御高機能光学薄膜の形成に関する研究
Author(s)	財津, 慎一
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/43439">https://hdl.handle.net/11094/43439</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	さい 財 津 慎 一
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 17043 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科電気工学専攻
学位論文名	原子層堆積法によるナノスケール制御高機能光学薄膜の形成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 中塚 正大  (副査) 教授 山中 龍彦    教授 佐々木孝友    教授 辻 毅一郎 教授 熊谷 貞俊    教授 平尾 孝    教授 伊藤 利道 教授 斗内 政吉

### 論文内容の要旨

本論文は、原子層堆積法によるナノスケール制御高機能光学薄膜の形成についての研究成果をまとめたものであり、全6章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を示した。高出力・大口径レーザーシステムで用いられる光学薄膜の実例と、従来の光学薄膜形成法における問題点を挙げ、本研究の意義を明確にした。

第2章は原子層堆積法の基本原理を記し、本成膜法がナノスケールでの膜厚制御性と大面積にわたる均一・均質薄膜成長特性を有することを示した。この手法の特徴的な原理である表面化学反応の自己停止機構について記述し、この機構により上述の特徴が原理的に達成可能であることを明らかにした。

第3章は本研究で構築した成膜装置の構成と実験の詳細について示し、得られた酸化物薄膜の成膜特性を記した。表面化学反応が自己停止する成膜条件についての考察を行い、その条件を実験的に明らかにした。その条件下において本成膜法が大口径・高性能光学素子として使用するにふさわしい膜厚制御性及び均一性を有することを実証した。また、光学多層膜素子を試作し、設計と一致する特性を有することを示した。

第4章は短波長高出力レーザー用光学材料とナノスケール光学積層膜の形成について記述した。短波長光学材料として、SiO<sub>2</sub>薄膜の低温・低圧・短時間成膜に成功し、触媒を用いた表面化学反応のアシストが有効であることを明らかにした。また、ナノスケールでの1次元構造制御による新しい機能を持つ光学薄膜として、屈折率可変光学薄膜の堆積が可能であることを実証した。

第5章は高出力レーザー用光学薄膜として用いる際に最も重要な特性であるレーザー損傷耐力の向上に関する研究成果を記した。本成膜法で得られる光学薄膜に高強度レーザーを照射した際に発生する損傷の特徴に注目し、レーザー損傷の基本メカニズムから考察を進めた。薄膜の組成・構造分析および微量光吸収測定より得られた知見を通じて、レーザー損傷耐力向上の指針を得た。高温で成膜された材料のレーザー損傷の要因は膜中の未反応残留元素に起因するのではなく、構造的要因に支配されていることを明らかにした。その結果、構造的な欠陥を抑制する薄膜の形成によってレーザー損傷耐力が向上することを示した。

第6章はまとめであり、本研究で得られた成果をまとめて、本論文を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は光学薄膜作製法の新展開のため、既存の成膜技術とは全く異なる原理に基づいた表面化学反応の自己停止機能を利用した原子層堆積法による光学薄膜形成に取り組んでいる。研究目的として、大面積にわたる高精度な膜厚制御の達成と、高出力レーザーでの使用に耐えうる損傷耐力を有する薄膜の形成を掲げ、成膜法の確立と薄膜の評価、物性分析を通じた考察に基づく性能改善に取り組んでいる。本研究の各章で得られた主な成果は以下のとおりである。

- 1) 原子層堆積法の基礎プロセスで起こる表面化学反応の自己停止現象について、その発生メカニズムより、これまでの成膜法が持ち得なかった新しい成膜特性が生み出されることを示し高性能光学薄膜の形成が期待できることを明らかにしている。
- 2) 大口径光学基板に対応できる成膜装置を構築し、 $\text{TiCl}_4$ と $\text{H}_2\text{O}$ を反応原料とした $\text{TiO}_2$ 薄膜の形成を行い、20cmを超す大口径・高精度光学薄膜の堆積が原理的に可能であることを実証している。
- 3) 原子層堆積法により得られた $\text{TiO}_2$ 膜および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の屈折率は成膜温度の上昇にともなって増加することを示し、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の充填密度の増加および結晶性の変化によって明らかにしている。
- 4) 薄膜の成長率を成膜温度に対して調べ、成膜温度 $200^\circ\text{C}$ 付近では他の成膜条件に対して成長特性が大きく依存しないことを示し、表面化学反応の自己停止が起きている温度領域が成膜温度 $200^\circ\text{C}$ 付近であることを明らかにしている。
- 5) 表面化学反応の自己停止が生じる成膜温度において、素子直径24cmに亘る範囲での膜厚誤差が0.5nm以下の一様な薄膜が形成できることを示し、膜厚が均一となる面積は成膜装置の容積によって決定されることを見出し、より大きな成膜容器を用いることによって、更なる大型高均一薄膜形成が可能であることを示している。
- 6) 膜成長が反応回数に比例することを明らかにし、膜厚は反応回数によって厳密に制御可能であり、サブナノメートル精度での膜厚制御性を有することを示している。高屈折率材料として $\text{TiO}_2$ 、低屈折率材料として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用しNd:YAGレーザー光の2倍高調波長532nmにおける2層反射防止膜を試作し、設計どおりの高精度多層膜光学素子の作成に成功している。
- 7) 核融合用レーザー等高出力レーザーで不可欠である短波長(355nm)用の光学材料の形成に取り組み、原料反応性の低さに起因して原子層堆積法によって成膜することができなかった $\text{SiCl}_4$ と $\text{H}_2\text{O}$ の表面化学反応に、触媒として塩基性触媒のピリジンの使用を提案し、 $\text{SiO}_2$ 薄膜の形成に成功している。
- 8) 従来の技術では極めて困難であった数Åの極薄膜の積層構造で構成された光学薄膜の形成に成功している。 $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ のナノスケール薄膜で構成された薄膜によって、光学薄膜の屈折率が2つの材料の反応回数の比のみで制御されることを示し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の膜厚比を変化させ屈折率が1.61から2.39の間で線形に変化できることを示している。シリコン表面に反射防止光学薄膜の形成に成功し、その優れた屈折率制御特性を実証している。
- 9) 光学薄膜の高出力レーザー応用でのレーザー損傷耐力について評価を行い、損傷閾値を決定する要因を実験的に明らかにし、膜の高耐力化を図っている。レーザー損傷形状が照射レーザービーム径(700 $\mu\text{m}$ )よりも遙かに小さい(数 $\mu\text{m}$ )こと、レーザー損傷閾値よりも約3倍のエネルギー密度を有するビームを照射しても、新たな損傷はほとんど発生しないことを実験的に示している。この事実からレーザー損傷閾値は微少なレーザー光エネルギー吸収源の存在によって支配されており、それらを除去することによってレーザー損傷閾値は約3倍向上する可能性があることを示している。
- 10) SEMによる構造観察により、低温で成膜した $\text{TiO}_2$ は滑らかな表面を持つ一様な構造であり、高温成膜したものは粒状の構造をもつ数10nmの凹凸のある表面状態であることを明らかにしている。XRDによる結晶性の評価から、低温ではアモルファス構造、高温では多結晶化することを示している。SIMSにより $\text{TiO}_2$ 薄膜の主な組成を調べ、深さ方向には大きな組成の変化は見られなかったが、膜中にはClが含まれていることを明らかにしている。このClは低温成膜の $\text{TiO}_2$ により多く含有されているために、 $\text{TiCl}_4$ と $\text{H}_2\text{O}$ の反応が未完結のまま膜中に取り込まれたものであることを明確にしている。

- 11) PASより測定された $1\ \mu\text{m}$ レーザー光の光吸収は高温で成膜されたものほど大きく、また、レーザー損傷耐力は高温になるほど急激に低下することを明らかにしている。得られたレーザー損傷耐力は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜において $5.2\text{J}/\text{cm}^2$ (成膜温度： $50^\circ\text{C}$ )、 $\text{TiO}_2$ 薄膜において $5\text{J}/\text{cm}^2$ (成膜温度： $25^\circ\text{C}$ )であることを示している。本成膜法が従来の成膜法と同等のレーザー損傷耐力を有する光学薄膜を形成できることを示している。
- 12) 成膜温度の上昇にともなう吸収の増加およびレーザー損傷耐力の低下は構造的要因によるものであること、膜中に含有されるClはそのレーザー耐力に対する影響は小さいと結論づけている。原子層堆積法による薄膜形成では低温で成膜することによって、材料の結晶化を避けることがその光学的性能に対して決定的に重要である事実を明らかにしている。以上の考察より導かれた結果をもとに、数ナノメートルの膜厚の2つの材料を交互に堆積する方法により膜の結晶化による構造的不均質化を抑制する手法を考案し、 $200^\circ\text{C}$ で成膜された光学薄膜において30%のレーザー損傷閾値の向上を達成している。

以上の成果は、高精度の光学薄膜生成技術の開発研究として新規の知見を与えると共に、直接的に産業応用への可能性を持っている。近い将来における慣性核融合ドライバーなど超高出力の大型レーザーシステムの開発に不可欠の技術であり、また本研究によってもたらされた手法は他の材料形成へと発展でき基礎科学の発展にも寄与するものである。

以上のように本論文は、精細な大型光学薄膜の形成法の高性能化において、数々の新規な提案を行うとともに、それらを実証し、その研究成果は光学材料の研究領域に新しい知見を与え、電気工学、レーザー工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。