

論文の要旨

題目 蒸気吸着偏光解析法による超高感度ピコスケール空間評価法の確立
(Establishment of the high-sensitivity evaluation methods for
pico-scale space by ellipsometric porosimetry)

氏名 吉本 茂

分子やイオンに対する選択性や透過性などの機能を付与した多孔質材料は、化学、環境、エネルギー、医療、建築など様々な分野で応用されている。これら材料の機能を革新的に向上させるためにはピコからシングルナノスケールの細孔構造の精密制御とそれを分析、評価する技術が必要不可欠になっている。さらに、微細化、薄膜積層化された部材の分析においては、試料量の確保が困難であったり、基板上的試料を直接測定する必要があったりなど、それぞれの形態に即した高感度解析技術が求められている。

ナノスケールの構造評価法は、水銀圧入法、分子吸着法、パームポロメトリ、陽電子消滅寿命法など、いくつか存在するが、細孔容積を定量できるのは分子吸着法と水銀圧入法であり、特にサブナノメートルからナノメートルの領域では分子吸着法に限定される。粉体などのバルク試料（数 g から数 mg）の測定には、気相中の吸着質の圧力変化から吸着量を算出する定容量法や吸着量を天秤で直接計量する重量法が汎用的に用いられている。一方、基板上的薄膜など微量（数 μg ）の試料を対象にする場合には、上記汎用法に比べ高感度に吸着等温線を測定する必要がある。そのため、水晶振動子法（quartz crystal microbalance: QCM 法）や X 線反射率法、偏光解析法で吸着量を定量する高感度分析技術が開発されている。

X 線反射率法と偏光解析法による吸着量測定技術は非常に似通っており、分子スケールで閉じた空孔（閉孔）を観測できる特徴を持つ。Baklanov らは、溶媒蒸気の吸着量を偏光解析で評価する方法（EP）を開発し、半導体用層間絶縁膜（Low-k 膜）に用いられる多孔質薄膜の細孔構造評価に適用した。その結果から窒素吸着法と EP それぞれによる細孔径分布が一致することを示し、EP は薄膜材料のナノスケール孔構造を解析するための強力なツールであると述べている。

本研究では、薄膜の屈折率の高感度分析ができる分光偏光解析法に注目し、独自開発した雰囲気制御システムと組み合わせることにより、サブミクロン厚の多孔質薄膜における蒸気吸着/吸着等温線の計測技術の確立を目指すとともに、同技術によるピコスケールの細孔構造解析への応用研究を目的とした。ピコスケールの空孔構造に対し、低速陽電子消滅寿命法（低速 PALS）と EP を相補的に用いることで、空孔サイズと空孔量を定量的に議論した点が本研究の独創的な点である。

EP 技術は、ヒートステージを搭載した偏光解析部と雰囲気制御部からなり、後者は溶媒など吸着質の蒸気で飽和させた窒素を供給する溶媒ラインと乾燥窒素を供給する希釈ラインから構成されている。吸着質の相対圧力は溶媒ラインと希釈ラインの流量比で制御され、その時の吸着量は屈折率から Lorentz-Lorenz の式に基づいて算出される。同技術は、吸着量を圧力計や天秤で計測する従来手法と比較して、推定で 1000 分の 1 のサンプル量での吸着量測定を可能とする。

本論文は全 7 章で構成されている。以下にその概要を示す。

第 1 章では、空孔構造評価における現状の課題について解説し、本研究の位置づけを示した。

第 2 章では、開発した EP と薄膜の空孔構造を評価可能な低速 PALS について述べる。

第 3 章では、多孔質薄膜中の細孔構造を高感度に解析できる EP について、基板上の厚さサブ μm のメソポーラス薄膜を対象に、異なる吸着質の吸着等温線から細孔構造を解析した。77 K において、飽和蒸気圧が窒素より低く、試料量感度を向上できるクリプトンを用いた定容法 (Kr 法) による吸着等温線を解析した細孔径分布と低速 PALS より観測した空孔径を、EP による結果と比較し、本手法の妥当性と有効性を考察した。その結果、EP と Kr 法で得られた分布は概ね一致し、PALS で観測した空孔径とも一致した。さらに、EP により観測された開孔率と無孔材料の屈折率から見積もった全空孔率は一致し、膜中に存在する空孔はほぼ表面に連結していることが明らかとなった。これらのことから、開発した EP の妥当性と有効性が明らかとなった。

第 4 章では、成膜法の異なるシリカ薄膜について、動的二次イオン質量分析法 (D-SIMS)、EP、および低速 PALS により水の浸透に関連する細孔構造を評価した。D-SIMS を用いて観察されたプラズマ化学気相成長法による堆積膜 (PECVD 膜) の D⁺ 二次イオン強度は、膜表面から基板界面までほぼ均一で、熱酸化膜 (TO 膜) よりもはるかに高く、PECVD 膜のマトリックス中の D₂O 分子のより高い透過性を示唆した。PALS および EP の結果より、TO 膜と比較して、PECVD 膜はより大きな空孔と高い開孔率を有しており、この空孔構造が高い浸透性に起因することを示唆した。各手法による相補的解析が水蒸気バリア性に関わるピコスケール空間の評価に有効であることが明らかとなった。

第 5 章では、EP と PALS を用いて、PECVD によりテトラエチルオルトシリケート (TEOS) から作製されたシリカ薄膜の空孔構造を調べた。サブナノスケールの細孔構造に対する熱処理や時間の効果は、それぞれ EP および PALS により膜の空孔率および空孔サイズの変化として観測され、観測されたサブナノスケールの構造変化について考察した。堆積直後の膜と成膜から 6 ヶ月経過した膜の比較から、PECVD 膜のサブナノスケールの細孔に関する構造変化を明らかにした。空気に半年間暴露させることで、膜

のサブナノスケール細孔は、空気中の水分子吸着に起因し、緻密化することが明らかとなった。また、PECVD 膜のサブナノスケール空孔構造に対する熱処理の影響は、EP と低速 PALS により、膜厚は減少、開孔率は低下、全空孔率はほぼ不変、空孔サイズは減少として観測された。これらの結果は、熱処理が PECVD 膜のサブナノスケール空孔構造の構造的不均一性を上昇させたことを示唆した。

第 6 章では、温湿度可変分光偏光解析法によりナフィオン[®]超薄膜の熱膨張率および膨潤率を調べ、超薄膜化による吸湿特性の変化や原因となる特異的構造について、親水性直鎖状高分子であるナイロン 6 と比較しながら考察した。70 °C におけるナフィオン[®]の線膨張係数は、厚さが 100 nm 以下で膜厚の減少とともに増大し、超薄膜化による疎水性主鎖の運動性の上昇が示唆された。一方、厚さ 100 nm 以下の薄膜における相対膜厚湿度依存性から評価した膨潤率は初期膜厚の減少とともに低下した。これらの結果は、超薄膜化による閉じ込め効果により親水性側鎖による逆ミセル内に形成した水分子クラスタの成長が抑制されたためと考えられる。

第 7 章では、以上により得られた結果を総括し、EP 技術について包括的に述べる。