

令和元年6月17日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06788

研究課題名(和文) 水蒸気の直接噴射による水酸化物薄膜のスputタ成膜プロセスの研究

研究課題名(英文) New sputter deposition process for hydroxide thin films using water vapor injection

研究代表者

阿部 良夫 (Abe, Yoshio)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：20261399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、スマートウィンドウ用の水酸化物薄膜を作製するため、低温水蒸気スパッタ法を開発した。これは、金属ターゲットと反応ガスである水蒸気を用い、液体窒素により冷却した基板の表面に水蒸気を直接噴射して水酸化物薄膜を作製する方法である。本方法では、ターゲット表面をスパッタ率の高い金属状態に保つことができるため、従来の反応性スパッタ法よりも約8倍の成膜速度で水酸化ニッケル薄膜を作製できることを見出した。また、この方法で作製した水酸化ニッケル薄膜は、優れたエレクトロクロミック特性を示すことを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

住宅やオフィスの省エネルギー技術として、エレクトロクロミック・スマートウィンドウが期待されている。我々は、この電極と電解質層に用いる薄膜材料の製造技術として、低温水蒸気スパッタ法を開発した。本方法により、水酸化物薄膜や水和酸化物薄膜の成膜速度が大幅に向上したことは、エレクトロクロミック・スマートウィンドウの低コスト化に貢献し、普及を促進するものと考えている。

研究成果の概要(英文)： We have developed a new sputtering technique using water vapor as a reactive gas and substrate cooling by liquid nitrogen. The deposition rate of Ni hydroxide thin films prepared by this technique was 8 times higher than that prepared by the conventional reactive sputtering method because the target surface was in a metallic state with high sputtering rate. The Ni oxide thin films prepared by this new technique showed excellent electrochromic properties.

研究分野：薄膜電子材料

キーワード：スパッタリング法 酸化物薄膜 エレクトロクロミック 固体電解質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

住宅やオフィスビルなどの建築物の冷暖房負荷と照明負荷を低減して省エネルギー化を図るため、窓ガラスを通る太陽光の透過率を制御できるスマートウインドウの研究が国内外で進められている。この窓ガラスの透過率を変化させる方法のひとつが、電気化学的な酸化還元反応によって物質の色が変化するエレクトロクロミック (EC) 現象である。これを利用した EC スマートウインドウの基本構造は、図 1 に示すように透明電極、酸化および還元着色型の EC 電極層、電解質層が積層されたもので、数ボルト程度の電圧で着色させることができる。還元着色型 EC 電極層には酸化タングステン、酸化着色型 EC 電極層にはニッケルやイリジウムの水酸化物、電解質層には、酸化 tantalum や酸化ジルコニウムなどの水和酸化物が使われている。

しかし、大きなガラス基板上に均一な水酸化物や水和酸化物薄膜を作製することが難しく、オフィスビル用の大面積 EC スマートウインドウを製造する上での大きな課題であった。この問題を解決するため、申請者らは代表的なドライプロセス技術の一つであり、フラットパネル・ディスプレイや熱線反射ガラスなど大面積薄膜の形成に適したスパッタ法に着目し、水蒸気スパッタ法を開発した。水蒸気を反応ガスに用いた反応性スパッタ法で作製したオキシ水酸化ニッケル (NiOOH) 薄膜は、電気化学的な活性が高く、図 2 に示すように大きな透過率変化を示す。また、同じ方法を使って 10^{-6} S/m 台の高いプロトン伝導性を示す水和酸化 tantalum ($Ta_2O_5 \cdot nH_2O$) 薄膜を作製した。しかし、この水蒸気スパッタ法でも、薄膜材料の化学組成を完全に制御することはできず、酸化物、水酸化物、水和酸化物が混合した薄膜が形成されているものと推測された。EC 電極材料には電気化学的活性の高い水酸化物、プロトン伝導性の固体電解質材料には膜中に大量の水分子を含む水和酸化物が望ましいので、それぞれ最適な組成の薄膜作製技術が必要となる。

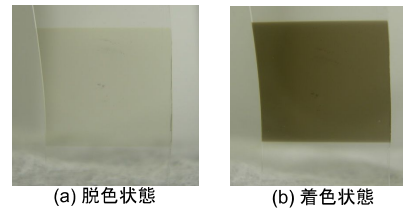
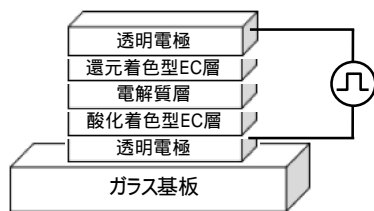


図 1 EC スマートウインドウの基本構造

図 2 オキシ水酸化ニッケル薄膜の着色脱色時の写真

2. 研究の目的

本研究では、水蒸気スパッタ法を改良することで、スマートウインドウ用の高品質な水酸化物薄膜、および水和酸化物薄膜の製造技術を開発することを目的とした。このため、水蒸気の供給量や供給方法、基板温度などのスパッタ条件が、薄膜試料の構造や EC 特性などに与える影響を調べた。

3. 研究の方法

金属ターゲットを反応ガス雰囲気中でスパッタする反応性スパッタ法は、各種化合物薄膜を作製する方法として利用されている。図 3 に示すように、反応ガス流量を増加させると、ある臨界値以上で、ターゲット表面に化合物層が生成し、これがスパッタされることで基板上に化合物薄膜が形成される。しかし、化合物薄膜の堆積速度は、金属薄膜の数分の 1 から 20 分の 1 程度に低下することが課題である。

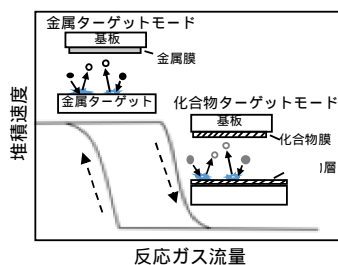


図 3 従来の反応性スパッタ法のターゲット状態と堆積速度の反応ガス流量による変化

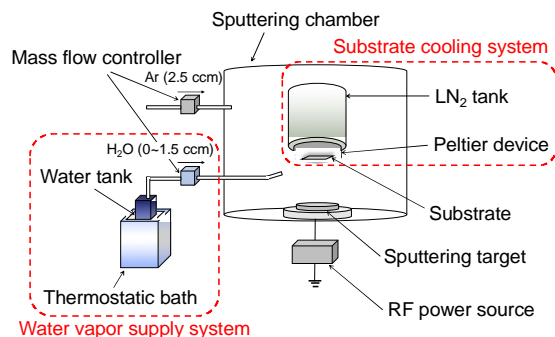


図 4 低温水蒸気スパッタ装置の概略図

本研究でもこの反応性スパッタ法を用いるが、高品質な水酸化物や水和酸化物を作製するため、既存の RF マグネトロンスパッタ装置を改造し、図 4 に示した低温水蒸気スパッタ装置を作製した。液体窒素を用いて基板冷却するとともに、液体窒素タンクと基板との間に設置したペ

ルチェ素子を用いて加熱することで、基板温度を-170 から室温の範囲で制御することが可能である。また、水タンクの中で蒸発した水蒸気は、高温用マスフローコントローラにより流量を調節して、基板表面に直接噴射することで、酸化物薄膜を作製する。なお、図5に示すように水および氷の飽和蒸気圧は温度の低下とともに急激低下するため、液体窒素タンクの表面に水蒸気が凝結する。このため、水蒸気だけではプラズマを維持できなくなるので、放電維持のためのArガスもスパッタチャンバに導入している。

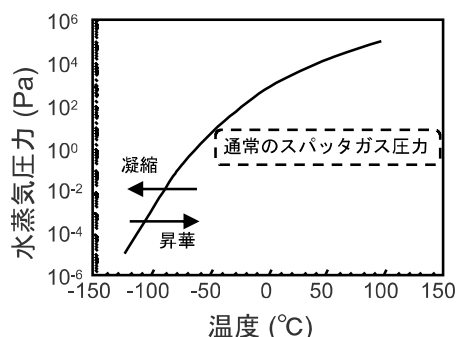


図5 水および氷の飽和蒸気圧

4. 研究成果

水蒸気とArの流量をそれぞれ2.5 cc/minで一定として、基板温度を-170 から室温まで変えて酸化ニッケルの薄膜試料を作製した。その結果、図6に示すように、基板温度-120 と-80 では、35 nm/min以上の高い堆積速度が得られることがわかった。これは、室温で作製する従来の反応性スパッタ法による堆積速度の約8倍であり、Ar雰囲気中で作製した金属Ni薄膜の堆積速度よりも高速である。作製した試料の結晶構造をX線回折により調べた結果、図7に示すように、基板温度-170 では金属Ni、基板温度室温ではNiOの回折ピークが認められたが、-120 と-80 では明確な回折ピークが認められずアモルファス構造であることがわかった。そこで、ガラス基板上に作製した試料の透過スペクトルを測定した結果、図8に示すように、-120 から室温の温度範囲では、透明な酸化Ni薄膜が形成されていることを確認した。

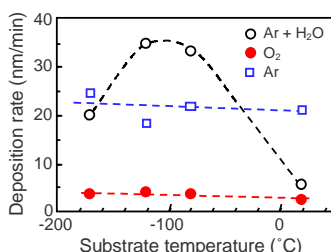


図6 堆積速度の基板温度による変化

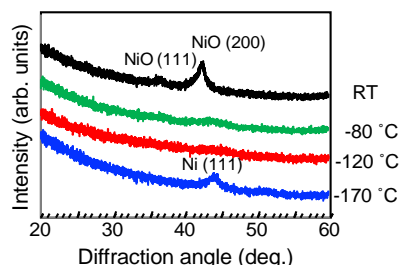


図7 基板温度を変えて作製した試料のX線回折パターン

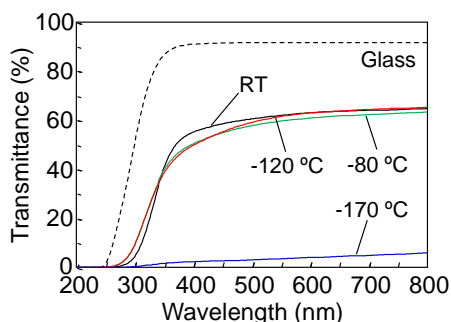


図8 基板温度を変えて作製した試料の透過スペクトル

透明電極付きガラス基板上に基板温度を変えて作製した試料のEC特性を1M KOH水溶液電解質中で調べた結果を図9に示す。基板温度-120 と-80 で作製した試料は、室温で作製した試料に比べ、透過率変化幅が大きく、優れた特性を示すことを確認した。X線反射率測定により、基板温度の低下とともに密度が減少することがわかっているため、低密度のポーラスな膜が形成されることで、膜中へのイオンの拡散が促進され、EC特性が向上したものと考えられる。た

だし、基板温度-170 で作製した試料は、金属ニッケルと酸化ニッケルの混合膜となり、EC 特性が低下した。

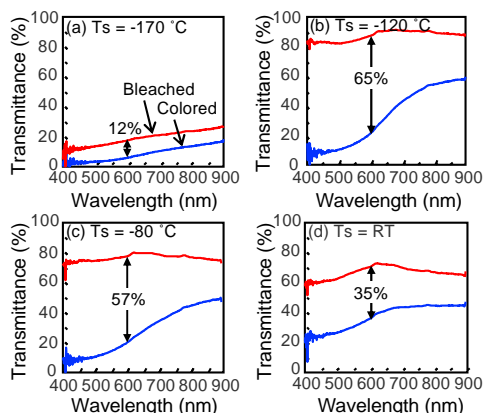


図9 基板温度を変えて作製した試料の着脱色時の透過スペクトル

以上の結果より、本研究で開発した低温水蒸気スパッタ法は、EC 特性の優れた水酸化物薄膜を高速成膜する方法として非常に有望であることが明らかとなった。そこで、次の高い堆積速度が得られた原因を明らかにするため、ターゲット電圧とプラズマ発光分析の測定を行ない、成膜機構について検討した。図10は、基板を冷却せず室温でスパッタしたときと、液体窒素で-80 に冷却してスパッタしたときのターゲット電圧の水蒸気流量比による変化を示している。室温でスパッタした場合は、水蒸気流量比20%以上でターゲット電圧が低下しており、ターゲット表面が酸化されていることがわかる。これに対し、基板を-80 に冷却した場合は、ターゲット電圧がほとんど低下せず、ターゲット表面が金属状態を保っていることがわかる。プラズマ発光分析からも、同様の結果が得られた。図11に示すように、液体窒素により基板を冷却した場合、酸化物薄膜の形成に関与しなかった過剰な水分子は液体窒素タンクの表面に吸着・凝固すると予想される。この結果、チャンバ内の水蒸気分圧は十分に低く、ターゲットの表面はスパッタ率の高い金属状態を維持するため、高堆積速度で酸化膜が形成されたものと考えられる。

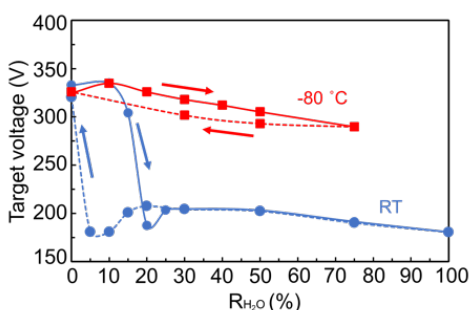


図10 ターゲット電圧の水蒸気流量比による変化

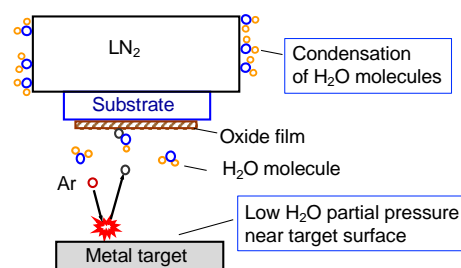


図11 低温水蒸気スパッタ法による成膜機構

この低温水蒸気スパッタ法を水和酸化タンタル薄膜の作製にも適用し、水酸化ニッケル薄膜の場合と同様に、成膜速度が増加することを見出した。また、水和酸化タンタル薄膜のイオン伝導度は、基板温度の低下とともに上昇し、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/m の高い伝導度を得られることから、プロトン伝導性の固体電解質薄膜の作製にも本方法が有効であることがわかる。

EC 電極層や固体電解質層に用いる薄膜材料を高速成膜することにより製造コストを低減できるので、本技術はエレクトロクロミック・スマートウィンドウの普及に大きく貢献できるものと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

1 Yuki Yokoiwa, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba: Metallic-mode reactive sputtering of nickel oxide thin films and characterization of their electrochromic properties, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 58, p. 055504-1~6 (2019) (査読あり)

DOI: <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab1189>

2 Yoshio Abe, Shun Yamauchi, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba: High-rate

sputter deposition of electrochromic nickel oxide thin films using substrate cooling and water vapor injection, Journal of Vacuum Science and Technology A, vol. 36, p. 02C102-1~4 (2018) (査読あり)

DOI: <https://doi.org/10.1116/1.4998209>

- 3 Yoshio Abe, Shun Yamauchi, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba, Akira Narai: Reactive sputter deposition of nickel oxide thin films at liquid nitrogen temperature, Japanese Journal of Applied Physics vol. 56, p. 088004-1~3 (2017) (査読あり)
DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.088004>

[学会発表](計9件)

- 1 Yuki Yokoiwa, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba: Investigation of target state by plasma emission and target voltage measurements for reactive sputtering of Ni oxide thin films with water vapor injection, AVS 65th International Symposium & Exhibition (2018)
- 2 伊藤 勇佑、阿部 良夫、川村 みどり、金 敬鎬、木場 隆之: 水蒸気を用いた酸化タンタル薄膜の高速スパッタ成膜, 第79回応用物理学会 秋季学術講演会、(2018)
- 3 王 ハン、阿部 良夫、川村 みどり、金 敬鎬、木場 隆之: 水蒸気スパッタ法を用いたクロム酸化物薄膜の高速成膜, 第79回応用物理学会秋季学術講演会 (2018)
- 4 Yuki Yokoiwa, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba: Metallic mode reactive sputtering of Ni oxide thin films and their electrochromic properties, The 13th International Meeting on Electrochromism (IME-13) (2018)
- 5 Yusuke Ito, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba: Effects of substrate cooling on ionic conductivity of tantalum oxide thin films prepared by reactive sputtering using water vapor injection, The 18th International Meeting on Information Display (2018)
- 6 横岩 佑城、阿部 良夫、川村 みどり、金 敬鎬、木場 隆之: 水蒸気スパッタ法におけるターゲット状態の制御と酸化ニッケル薄膜の作製, 第78回 応用物理学会 秋季学術講演会 (2017)
- 7 Yoshio Abe, Shun Yamauchi, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba: High rate sputter deposition of electrochromic nickel oxide thin films using substrate cooling and water vapor injection, The 14th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (2017)
- 8 山内 駿、阿部 良夫、川村 みどり、金 敬鎬、木場 隆之、奈良井 哲: 水蒸気吹き付け低温スパッタ法による酸化ニッケル薄膜の高速成膜, 第52回応用物理学会 北海道支部/第13回日本光学会北海道支部 (2017)
- 9 阿部 良夫、山内 駿、川村 みどり、金 敬鎬、木場 隆之、奈良井 哲, 水蒸気を反応ガスに用いた低温スパッタ法による酸化ニッケル薄膜の作製, 第77回応用物理学会 秋季学術講演会、(2016)

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 金 敬鎬

ローマ字氏名: Kim Kyung Ho

所属研究機関名: 北見工業大学

部局名: 工学部

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 70608471

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 川村 みどり

ローマ字氏名: Kawamura Midori

所属研究機関名: 北見工業大学

部局名: 工学部

職名: 教授

研究者番号(8桁): 70261401

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。