

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05090

研究課題名（和文）基板とターゲットの表面状態を独立に制御した高速スパッタ成膜技術

研究課題名（英文）High-rate sputter deposition technique by controlling surface states of substrate and target independently

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：反応ガスとして水蒸気を用い、液体窒素トラップによりチャンバ内の過剰な水蒸気を吸着除去する新規なスパッタ装置を作製した。水蒸気は、基板、あるいはターゲット表面に噴射することで、基板とターゲットの表面状態を独立に制御した。本スパッタ装置を用いて、酸化クロム薄膜、水酸化ニッケル薄膜、水和酸化タンタル薄膜を高速成膜することに成功した。この成膜速度上昇の理由は、金属ターゲットモードを維持した状態で酸化物薄膜が生成したためである。

また、基板温度を室温以下に冷却することで、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜の生成と $\text{Ta}_{205} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 薄膜のイオン伝導性向上を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スパッタ法は、高品質な薄膜作製技術として、電気電子、光学、機械など広い分野で利用されているが、真空装置を必要とするため製造コストが高いという課題がある。そこで、本研究では、水蒸気を反応ガスに用いた新規なスパッタ装置を作製し、酸化物薄膜の高速成膜を実現した。また、スパッタ法では作製が難しかった水酸化物薄膜の作製と高プロトン伝導性の水和酸化物薄膜の作製にも成功した。これらの結果は、製造コストの低減という実用的成果とともに、熱分解しやすく不安定な材料にもスパッタ成膜技術を適用するための学術的な意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：We have fabricated a new sputtering system that used water vapor as a reactive gas and excess water vapor in a chamber was removed by a liquid nitrogen cold trap. The water vapor was injected toward substrate or target surfaces, and surface states of the substrate and target were controlled independently. We succeeded to deposit chromium oxide, nickel hydroxide, and hydrated tantalum oxide thin films with high deposition rates. The high deposition rates were realized by depositing the oxide films under metallic target mode. Formation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ thin films and improvement of the ion-conductivity of $\text{Ta}_{205} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thin films were confirmed by cooling substrate below room temperature.

研究分野：薄膜材料

キーワード：水蒸気スパッタ法 基板冷却 高速成膜 酸化物薄膜 水酸化物薄膜 金属ターゲットモード

1. 研究開始当初の背景

電子デバイスや機械・光学部品など幅広い分野で薄膜材料が利用されている。代表的な薄膜作製技術のひとつがスパッタ法であり、1)金属、化合物を問わず各種薄膜材料を容易に形成できる、2)危険なガスを使用しないため安全性が高く、環境負荷も小さい、3)大面積の基板上に均一な膜厚や組成の薄膜を作製できるなど、極めて汎用性が高い方法である。

酸化物や窒化物などの化合物薄膜を作製する場合は、目的とする薄膜材料と同じ組成の化合物ターゲットを希ガス雰囲気中でスパッタする方法と金属ターゲットを酸素や窒素などの反応ガス雰囲気中でスパッタする方法がある。後者は、反応性スパッタ法とよばれ、安価な金属ターゲットを使用でき、大電力でスパッタしてもターゲット割れの危険が少ない。また、反応ガス流量の制御により、薄膜組成を制御できるなどの利点がある。反応性スパッタ法では、図1に示すように反応ガス流量が臨界値よりも小さい領域では、ターゲットの表面は金属状態(金属ターゲットモード)であり、大きな堆積速度で金属膜が形成される。反応ガス流量が増加し、臨界値を越えると、ターゲット表面に化合物層が生成し(化合物ターゲットモード)、化合物薄膜が形成されるが、多くの場合、化合物薄膜の堆積速度は金属薄膜の数分の1から1/20程度に低下してしまう。また、反応ガス流量を増加させる場合と減少させる場合で、臨界値が異なるヒステリシス現象が生じるなどの難しさがある。

このような反応性スパッタ法の課題を解決するには、金属ターゲットモードの状態では化合物薄膜を作製するのが望ましい。そこで、プラズマ発光やターゲット電圧などを使って、ターゲットの状態をリアルタイムでモニターし、プロセス条件を臨界条件の近くに維持する方法や極薄金属薄膜の形成と酸化のプロセスを繰り返す方法などが開発され、各種化合物薄膜を高速スパッタ成膜できることが報告されている。しかし、基板とターゲットの表面状態を直接的に制御する方法については、十分な検討が行われていなかった。

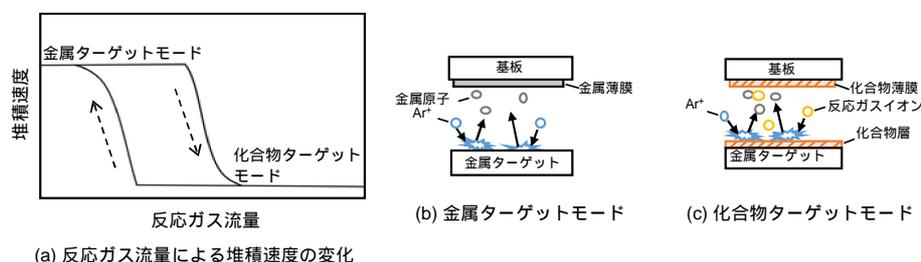


図1 従来の反応性スパッタ法の説明

2. 研究の目的

本研究では、まず反応性スパッタ法において基板とターゲットの表面に供給する反応ガス流量を独立に変えることが可能な新規スパッタ成膜装置を作製する。次に、本装置を化合物薄膜の反応性スパッタに適用し、基板表面とターゲット表面の状態の適切な制御により高速スパッタ成膜を実現することを目的とする。なお、酸化物薄膜の材料としては、化学的に安定で光学薄膜や反強磁性薄膜として利用される酸化クロム薄膜、電気化学的に活性な水酸化ニッケル薄膜、プロトン伝導性の固体電解質である水和酸化タンタル薄膜について検討した。

3. 研究の方法

(1) 酸化クロム薄膜の作製方法

反応性スパッタ法により酸化物薄膜を作製する場合、反応ガスに酸素を使うのが一般的であるが、本研究では酸素に比べて飽和蒸気圧が低い水蒸気を用いた。水蒸気は、液体窒素(LN₂)温度でも十分に蒸気圧を下げるができるため、金属ターゲットモードを維持しやすいためである。また、基板とターゲットの表面状態を独立に制御するため、水蒸気は基板とターゲットの表面に噴射した。

本研究で使用したコールドトラップ付き水蒸気スパッタ装置の概略図を図2に示す。真空チャンバ内にはLN₂タンクを設置しており、これが水蒸気に対するコールドトラップとして働くことで、チャンバ内の過剰な水蒸気を吸着除去する。水蒸気は、純水を入れたタンクを加熱して発生させ、リング状のパイプを通して基板とターゲット表面に噴射した。なお、放電を維持するためのアルゴンガスはチャンバ壁から導入し、水蒸気とアルゴンの流量はマスフローコントローラ(MFC)により制御した。また、チャンバの真空排気には、ターボ分子ポンプ(TMP)とロータリーポンプ(RP)を用いた。金属クロムターゲットをアルゴンと水蒸気の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタすることで、酸化クロム薄膜を作製した。

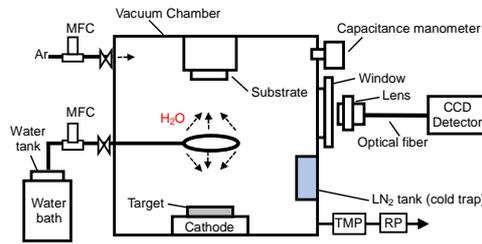


図2 コールドトラップ付き水蒸気スパッタ装置

(2) 水酸化ニッケル薄膜と水和酸化タンタル薄膜の作製方法

酸化クロム薄膜と同様に、金属ニッケルあるいは金属タンタルターゲットをアルゴンと水蒸気の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタし、水酸化ニッケル $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 薄膜と水和酸化タンタル薄膜 $(\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ を作製した。ただし、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は、熱安定性が低く、大気中でも200~300程度の低温で、酸化ニッケル (NiO) と水に熱分解することが知られている。スパッタ法で 사용되는1 Pa程度の真空中では、図3に示すように熱分解温度が室温以下に低下することがわかった。また、 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中の水分子も、真空中で脱離することが予想される。そこで、図4に示した基板を液体窒素で冷却する低温水蒸気スパッタ装置を作製した。なお、 LN_2 タンクは図2と同様にコールドトラップとしても働き、過剰な水蒸気を吸着除去する。基板ホルダと LN_2 タンク間に設置したペルチェ素子で加熱することで、基板温度を-170 から室温の範囲で調節できる。

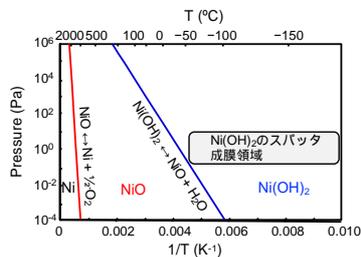


図3 水酸化ニッケルの熱分解温度と水蒸気分圧との関係

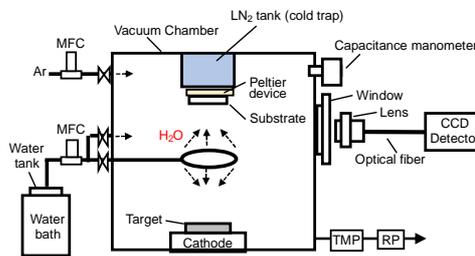


図4 低温水蒸気スパッタ装置

(3) 薄膜試料およびターゲット状態の評価方法

作製した薄膜試料の結晶構造はX線回折法(XRD)、化学結合状態はフーリエ変換赤外吸収法(FTIR)を用いて評価した。また、分光光度計を用いて透過率、ACインピーダンス法を用いてイオン伝導率を測定した。ターゲット状態は、CCDマルチチャンネル検出器を用いたプラズマ発光分析により検討した。

4. 研究成果

(1) 酸化クロム薄膜

図2に示したコールドトラップ付き水蒸気スパッタ装置を使用し、金属Crターゲットを $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス雰囲気中の反応性スパッタにより酸化クロム薄膜を作製した。基板温度は室温、Arと H_2O の全流量は5.0 cc/min、圧力は6.7 Paで一定とし、水蒸気流量比 $[R_{\text{H}_2\text{O}}=\text{H}_2\text{O}/(\text{Ar}+\text{H}_2\text{O})]$ による堆積速度、透過率、プラズマ発光強度の変化を調べた。

LN_2 で冷却しない通常反応性スパッタ(without LN_2)の場合は、図5(a)に黒丸で示したように、 $R_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$ 以上で堆積速度が急減した。図5(b)に示すように、試料の波長600 nmにおける透過率も $R_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$ 以上で急激に増加した。また、図5(c)と(d)に示したプラズマ発光強度の結果より、 $R_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$ 以上ではCr原子の発光強度が低下し、OH基の発光強度が増加した。以上の結果より、 $R_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$ が金属ターゲットモードから化合物ターゲットモードに変化する臨界値であり、金属クロムから酸化クロムに変化したことがわかる。このような臨界値の前後での急激な変化は、通常反応性スパッタで一般的に観察される現象であり、酸化クロム薄膜を高堆積速度で作製することが難しいことを示している。

これに対して、 LN_2 で冷却した場合(with LN_2)は、図5(a)と(b)に紫四角と赤三角印で示したように、堆積速度と透過率に明確な臨界値が認められない。また、図5(c)と(d)に示したプラズマ発光強度にも急激な変化は認められなかった。これは、 LN_2 コールドトラップにより過剰な水蒸気が吸着除去されることで、金属ターゲットモードを維持できたためと考えられる。また、透過率の高い酸化クロム薄膜の成膜速度は、 LN_2 で冷却しない場合は2 nm/minであるのに対し、冷却した場合は6 nm/minと約3倍に増加した。

図5(b)より、水蒸気を基板(substrate)側に噴射した方が、ターゲット(target)側に噴射した時に比べて、透過率が低いことがわかった。水蒸気をターゲット側に噴射した場合は、ターゲット

ト表面に吸着した H₂O 分子が原子状酸素や水素、OH ラジカルとしてスパッタされ、これらの活性種が基板表面での Cr 原子の酸化を促進したと考えられる。これに対して、水蒸気を基板表面に噴射した場合は、主に反応性の低い H₂O 分子が Cr 原子と反応するため、マイルドに酸化が進んだものと思われる。

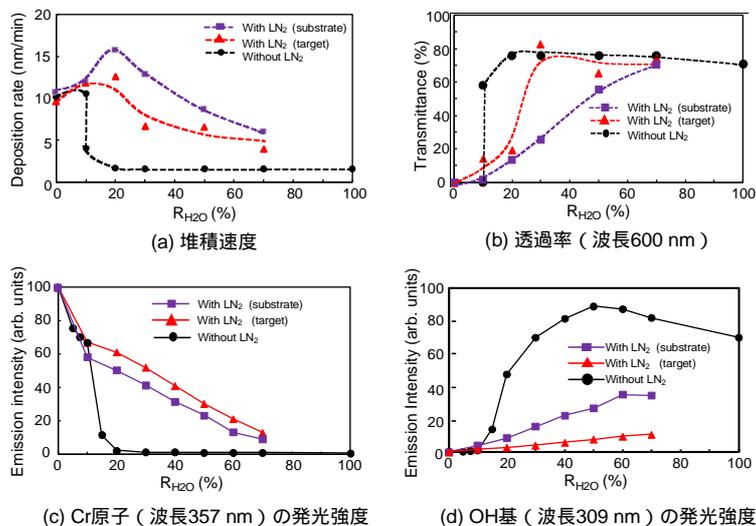


図5 Cr ターゲットを Ar+H₂O 雰囲気中で反応性スパッタしたときの堆積速度、透過率、プラズマ発光強度の水蒸気流量比による変化

(2)水酸化ニッケル薄膜

図4に示した低温水蒸気スパッタ装置を使用し、金属Ni ターゲットを Ar+H₂O 混合ガス雰囲気中で反応性スパッタすることで、水酸化ニッケル薄膜を作製した。基板温度は室温、-80、-170 と変え、Ar と H₂O の全流量は 5.0 cc/min、圧力は 6.7 Pa で一定とした。なお、室温で成膜するときは、水蒸気をチャンパー壁から導入し、基板を冷却するときは、水蒸気を基板表面、またはターゲット表面に噴射した。

試料の堆積速度、透過率、プラズマ発光強度の基板温度と水蒸気流量比 R_{H_2O} による変化を図6に示した。基板温度が室温 (Without LN₂) のときの堆積速度は約 3 nm/min と遅いが、基板冷却 (With LN₂) することで 20~40 nm/min に増加した。また、室温で成膜した場合は、 R_{H_2O} が 20% 以上で堆積速度が低下し、透過率が増加するのに対し、基板温度 -80 では、 R_{H_2O} の増加とともに堆積速度と透過率が徐々に増加する結果となった。Ni 原子の発光強度も、室温では急激な低下が観察されるのに対し、基板温度 -80 では変化が小さかった。以上の結果より、酸化クロム薄膜の場合と同様に、LN₂ タンクがコールドトラップとして働き、過剰な水蒸気が吸着除去されることで、金属ターゲットモードで酸化ニッケル薄膜が高速成膜されたと考えられる。なお、基板温度 -170 で作製した試料の透過率は低く、酸化物と金属の混合膜が形成された。

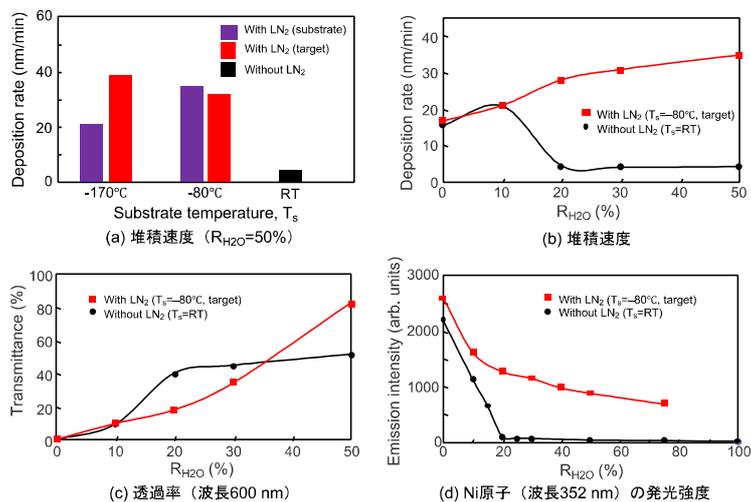


図6 Ni ターゲットを Ar+H₂O 雰囲気中で反応性スパッタした時の堆積速度、透過率、プラズマ発光強度の基板温度と水蒸気流量比による変化

基板温度 -80 で作製した試料の構造と化学結合状態を XRD と FTIR で調べた結果を図7に示す。成膜直後は $-\text{Ni}(\text{OH})_2$ に対応する赤外吸収ピークが現れたが、3ヶ月の室温、大気中エージ

ング処理後は -Ni(OH)_2 に対応する吸収ピークに変化した。また、XRD パターンにも、エージング処理後に -Ni(OH)_2 に対応する回折ピークが現れた。以上の結果より、反応ガスとして水蒸気を用い、基板を -80 に冷却することで、 Ni(OH)_2 薄膜を高速成膜できることを確認した。また、成膜直後は格子中に水分子を含む型であるが、エージング処理により脱水し、無水の型が結晶成長することがわかった。

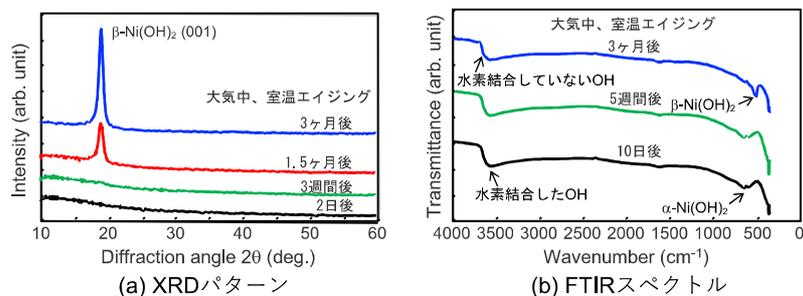


図7 基板温度 -80 で水蒸気を基板側に噴射して作製した水酸化ニッケル薄膜の XRD パターンと FTIR スペクトルの大気中、室温エージングによる変化

(3) 水和酸化タンタル薄膜

図4に示した低温水蒸気スパッタ装置を使用し、金属 Ta ターゲットを $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス雰囲気中で反応性スパッタすることで、 $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 薄膜を作製した。基板温度は室温から -170 の範囲で変え、 Ar と H_2O の全流量は 5.0 cc/min 、圧力は 6.7 Pa で一定とした。なお、水蒸気は基板表面に噴射した。

$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の場合も、 LN_2 で基板を冷却することで $30 \sim 60 \text{ nm/min}$ の高い堆積速度で成膜できることを確認した。また、図8に示すように $-120 \sim -80$ の基板温度で 10^{-3} S/m 台の高いイオン伝導度が得られた。基板温度を室温以下に冷却することで、膜中水分子の脱離を抑制することができたものと考えられる。なお、基板温度を -170 まで冷却すると、膜構造が非常にポーラスとなり、イオン伝導度は低下した。

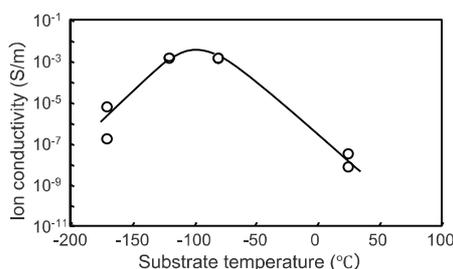


図8 水和酸化タンタル薄膜のイオン伝導度の基板温度による変化

(4) まとめ

反応ガスに水蒸気を用い、チャンバ内に LN_2 コールドトラップを設置した新規スパッタ成膜装置を作製し、酸化クロム薄膜、水酸化ニッケル薄膜、水和酸化タンタル薄膜の高速スパッタ成膜を実現した。 LN_2 コールドトラップによって過剰な水分子が吸着除去されたことにより、金属ターゲットモードを維持できたためと考えられる。さらに、基板温度を室温以下に冷却することで、 Ni(OH)_2 薄膜の形成と $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 薄膜のイオン伝導度向上を確認した。水酸化物薄膜や水和酸化物薄膜は、従来のスパッタ法では作製が難しかったが、基板温度を十分に下げることにより成膜中の熱分解を防ぐことができたものと考えている。これらの知見は、スパッタ成膜のコスト低減と熱的に不安定な材料にスパッタ成膜を適用するための重要な成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 阿部良夫	4. 巻 176
2. 論文標題 水蒸気を利用した水酸化物系エレクトロクロミック薄膜の高速スパッタ成膜技術	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 真空ジャーナル	6. 最初と最後の頁 11-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 阿部良夫	4. 巻 42 (2)
2. 論文標題 遷移金属酸化物系エレクトロクロミック薄膜のスパッタ成膜プロセス	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 36-42
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yusuke Ito, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba	4. 巻 710
2. 論文標題 Influence of substrate cooling on ion conductivity of tantalum oxide thin films prepared by reactive sputtering using water vapor injection	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 138276-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2020.138276	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fan Wang, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba	4. 巻 387
2. 論文標題 High-rate sputter deposition of chromium oxide thin films using water vapor as a reactive gas	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface & Coatings Technology	6. 最初と最後の頁 125509-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2020.125509	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshio Abe, Masaki Kataoka, Yuki Yokoiwa, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba	4. 巻 62
2. 論文標題 Reactive sputter deposition of beta-Ni(OH) ₂ thin films in Ar+H ₂ O mixed gas atmosphere at a substrate temperature of -80 degree C	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 045502-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.358484/1347-4065/acc999	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計9件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Masaki Kataoka, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba
2. 発表標題 Deposition rate and electrochromic properties of Ni oxide thin films deposited by sputtering using water vapor as a reactive gas
3. 学会等名 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science 2020 (PRIME 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片岡政貴、阿部良夫、川村みどり、金敬鎬、木場隆之
2. 発表標題 基板及びターゲット表面に水蒸気吹き付けした低温スパッタ成膜による酸化ニッケル薄膜の評価
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部良夫
2. 発表標題 遷移金属酸化物のエレクトロクロミック特性とそのデバイスへの応用
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fan Wang, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba
2. 発表標題 High-rate sputter deposition of chromium oxide thin films under metallic target mode using water vapor as a reactive gas
3. 学会等名 TACT2019 International Thin Films Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Ito, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba
2. 発表標題 Reactive sputtering of tantalum oxide solid-electrolyte thin films under metallic-target mode by water vapor injection
3. 学会等名 TACT2019 International Thin Films Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 王ハン、阿部良夫、川村みどり、金 敬鎬、木場隆之
2. 発表標題 水蒸気を基板表面に吹き付けてスパッタ成膜したクロム酸化物薄膜
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤勇佑、阿部良夫、川村みどり、金 敬鎬、木場隆之
2. 発表標題 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タンタル薄膜の作製
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshio Abe, Masaki Kataoka, Yuki Yokoiwa, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba
2. 発表標題 Reactive sputter deposition of beta-Ni(OH) ₂ thin films using H ₂ O as a reactive gas and substrate cooling to -80 degree C
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部良夫、川村みどり、金敬鎬、木場隆之
2. 発表標題 Ni(OH) ₂ 薄膜の光学特性に対する熱処理温度の影響
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	川村 みどり (Kawamura Midori) (70261401)	北見工業大学・工学部・教授 (10106)	
研究分担者	金 敬鎬 (Kim Kyung Ho) (70608471)	北見工業大学・工学部・教授 (10106)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------