

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05064

研究課題名(和文) 反応性プラズマ環境下の斜入射堆積法によるナノ構造化薄膜堆積技術の確立

研究課題名(英文) Establishment of Technology for Nanostructured Thin-film Fabrication by Glancing-angle Deposition in Reactive Plasma Environments

研究代表者

井上 泰志 (Inoue, Yasushi)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：10252264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、斜入射堆積法を導入した反応性プラズマプロセスにより、離散的柱状構造を有する化合物薄膜の堆積法を確立することを目的とした。反応性スパッタリングに斜入射堆積法を適用し、窒化チタン、酸化チタン、酸化タングステン、酸化スズ薄膜試料を作製した。窒化チタンでは、成膜圧力3 Paが離散的柱状構造形成に最適であった。従来、斜入射堆積法において最も重要とされてきた幾何学的因子より、堆積膜の結晶性と優先配向性が支配的要因であることが確かめられた。酸化チタンおよび酸化スズでは、基板温度を上昇させることにより部分的な空隙の形成に成功し、離散的柱状構造実現の指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、従来、真空蒸着法において発展してきた斜入射堆積法を反応性プラズマプロセスに適用が可能であることが示された。反応性プラズマ環境下の斜入射堆積法では、離散的柱状構造の形成における重要因子は、堆積プロセスにおける基板角度や原料供給源からの距離などの幾何学的因子ではなく、堆積膜の結晶性と優先配向性であることが明らかにされた。本研究により、従来はコストの高いリソグラフィ法によってのみ実現されてきた、化合物材料の離散的柱状構造化が、低コストの斜入射堆積法によって実現できることが示された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to establish a deposition method for compound thin films with isolated columnar structures by reactive plasma processes with the glancing-angle deposition scheme. Titanium nitride, titanium oxide, tungsten oxide, and tin oxide thin films were prepared by applying the glancing-angle deposition scheme to reactive sputtering. For titanium nitride, the deposition pressure of 3 Pa was optimal for the formation of the isolated columnar structures. It was confirmed that the crystallinity and preferred orientation of the deposited films are the dominant factors, rather than the geometrical factors which have been considered most important in the glancing-angle deposition. In titanium oxide and tin oxide, we succeeded in forming partial deep voids by raising the substrate temperature, and obtained a guideline for realizing a discrete columnar structure.

研究分野：薄膜材料工学

キーワード：斜入射堆積法 離散的柱状構造 反応性プラズマプロセス 化合物薄膜材料 優先配向性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

斜入射堆積 (Glancing-angle Deposition: GLAD) 法とは、真空蒸着法において、原料流束に対して基板を大きく斜めに傾けて薄膜堆積を行う手法である。図 1 に示すように、先に大きく成長した島が原料流束を遮蔽し、影になる部分に存在する島には原料が供給されなくなる (自己遮蔽効果) ため、離散的な柱状構造 (Isolated Columnar Structure: ICS) が自己組織的に形成される。この自己遮蔽効果が有効となり、ICS を形成するためには、角度分布の狭い原料流束と、表面マイグレーション距離を制限する低基板温度が必須条件である。そのため、これまで GLAD 法関連の研究は、基本的に真空蒸着法が対象であった。しかし真空蒸着法によって堆積可能な物質は、各種金属単体および合金や、比較的高活性な金属の酸化物、フッ化物といった、蒸発後に基板上で元と同じ物質に再凝縮可能な材料に限られる。高コストなリソグラフィ技術によらず、1 プロセスのみでサブ μm オーダーの微細構造が簡便に形成可能で、応用上からも極めて興味深い手法であるにもかかわらず、ほとんど実用化されていない理由の一つは、この材料選択自由度の低さにあるといえる。

一方、筆者はこれまで、窒化インジウム (InN) の吸着誘起型エレクトロクロミック現象の研究を通して、反応性イオンプレーティング法および反応性スパッタリング法に GLAD 法を適用し、ICS を有する InN 薄膜の形成に成功した。これらのプロセスでは、原料の In 原子は窒素プラズマ中を移動し、何度も窒素分子による散乱を受けるため、原料供給流束の角度分布は大きく拡散する。また、スパッタリング法における原料流束の平均エネルギーは、真空蒸着法に比べて 1 桁以上高く、表面マイグレーション距離もはるかに長い。すなわち、前述の 2 つの必須条件が損なわれることになる。にもかかわらず、ICS が形成可能となった根源は、明らかとなっていなかった。

2. 研究の目的

本研究は、GLAD 法を適用した反応性プラズマプロセスによる、ICS を有する各種化合物薄膜の堆積法を確立することを目的とした。具体的な達成目標は、以下の 2 点である。

目標 1: 反応性プラズマ環境における化合物薄膜の ICS 形成因子を明らかにする。

目標 2: 解明した ICS 形成因子に基づき、各種化合物薄膜への汎用的な適用法を確立する。

3. 研究の方法

本研究では、対象とする材料として、窒化チタン (TiN)、酸化タングステン (WO_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2) を対象とした。これらの材料を研究対象とした理由は、ICS の形成に成功すれば、TiN は微小機械要素部品としての応用可能性が広がり、 WO_3 ではエレクトロクロミック応答特性、 TiO_2 では光触媒特性、また SnO_2 ではガスセンシング特性の飛躍的向上がそれぞれ期待できるからである。なお申請当初は、炭化ケイ素や炭化チタンも研究対象として計画していたが、コロナ禍により実験時間が大幅に短縮されたため割愛した。

各薄膜試料の作製には、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲット材料として、金属チタン、 WO_3 焼結体、 SnO_2 焼結体を用いた。基板はターゲット法線に対して 85 度傾斜させるとともに、柱状晶を基板面に対して垂直に成長させるため、基板を自転させながら成膜を行った。基板温度の制御には、ハロゲンランプによる非接触型ヒーターを用いた。

作製した試料の微細構造評価には走査電子顕微鏡 (SEM)、結晶性評価には X 線回折法 (XRD) を用いた。また、 WO_3 のエレクトロクロミック特性評価は、過塩素酸リチウムのアセトニトリル溶液中での分極に起因する透過率スペクトル変化を分光光度計により測定し、 SnO_2 のガスセンシング特性を、エタノール蒸気曝露に伴う電気抵抗変化を四端子法により測定した。

4. 研究成果

4-1. TiN 膜

図 1 に示すように、反応性スパッタリング法による TiN 薄膜堆積に GLAD 法を適用することにより、明確な ICS の形成に成功した。反応性スパッタリング法のように、堆積環境の圧力が高く、原料流束が気相中で散乱を受けるとともに、もともと原料供給源の面積が広いと、基板表面到達時の原料流束角度分布が広い

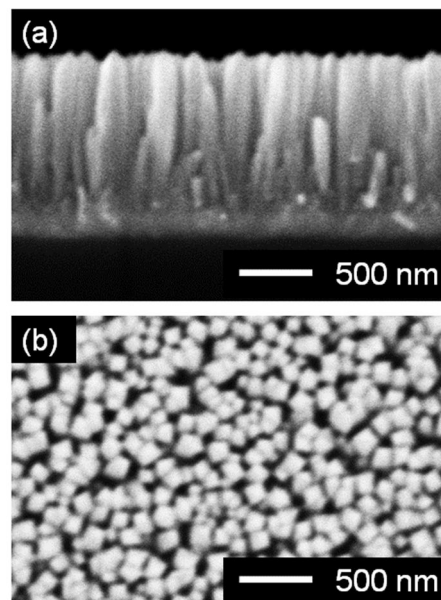


図 1: GLAD 法を適用した反応性スパッタリング法により作製した TiN 薄膜の (a) 断面, (b) 表面 SEM 画像。

プロセスにおいては、基板傾斜角、基板-原料供給源の距離などの幾何学的因子によって決定される自己遮蔽効果は大きく低減される。しかし、筆者らにより InN において報告した結果と同様に、TiN においても ICS の形成には成功している。成膜圧力を 1~5 Pa の範囲で変化させた結果、3 Pa で堆積した試料が最も結晶性が良好で優先配向性が高く、ICS における離散性が優れることがわかった。図 1 における TiN 柱状晶の先端の形状から、柱状晶軸に対して約 45 度の角度で斜めに TiN(111)面が明確な結晶面を示すとともに、柱状晶全体は四角形で、側壁が TiN(100)面であることが示唆される。これらの結果から、柱状晶は先端の TiN(111)面が非常に強い優先成長面となり、基板自転のために面内で均一に原料が供給された結果、基板面内方向ではなく基板垂直方向に優先的に結晶が成長したため、ICS が形成されたと推測される。従って、反応性スパッタリング法のように、原料供給の角度分布を狭くすることが難しく、自己遮蔽効果が望めない系においては、高い結晶性と優先配向性を実現することが、ICS の形成につながると考えられる。

4-2. WO₃ 膜

GLAD 法を適用したスパッタリング法により、WO₃ 薄膜を堆積した結果、いずれの条件においても ICS は形成されず、連続膜のみが得られた。これは、WO₃ が結晶性をもたないアモルファス相であったためであると考えられる。4-1 節で述べたように、結晶性と優先配向性が化合物薄膜の ICS 化の重要因子であるから、この結果は妥当であるといえる。ただし、図 2 に示すように、一般的な垂直堆積膜では見られなかった柱状構造が断面に観察された。ある程度の自己遮蔽効果の存在によって、SEM 観察可能なほどの明確な空隙の形成には至らないが、柱状晶間に非常に微細な空隙が生じている可能性がある。実際、作製膜の透過率スペクトルを測定したところ、図 3 に示すように、干渉に由来する透過率の振動が垂直堆積膜では観測されたが、GLAD 膜では見られなかった。作製膜の電クロミク対応特性を評価した結果、垂直堆積膜ではアノード分極時の青色透明の色変化に約 20 s の応答時間を必要としたが、GLAD 膜では約 10 s と半減した。このことは、膜中溶液へのリチウムイオンの脱出が容易になったことを意味し、WO₃ 膜の電クロミク対応特性の向上に大きく貢献することができた。

4-3. TiO₂ 膜

GLAD 法を適用した反応性スパッタリング法により、基板温度を制御して TiO₂ 薄膜を堆積し

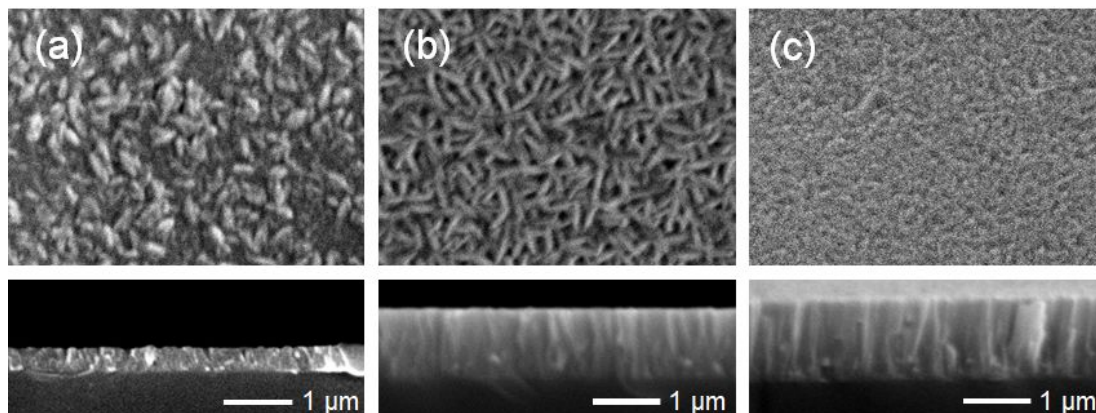


図 4: GLAD 法により作製した TiO₂ 薄膜の表面・断面 SEM 画像。(a)室温,(b)240℃,(c)340℃

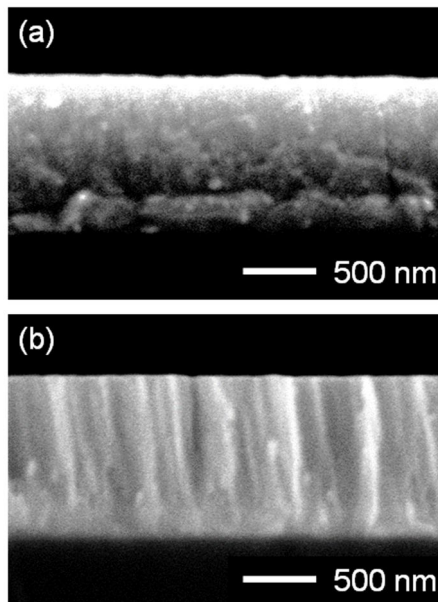


図 2: WO₃ 薄膜の断面 SEM 画像。(a)垂直堆積膜, GLAD 膜。

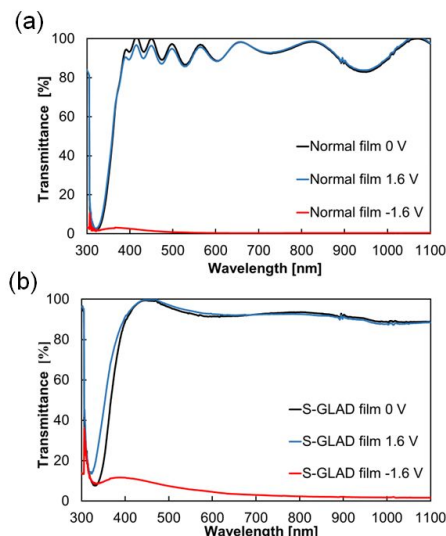


図 3: WO₃ 薄膜の透過率スペクトル。(a)垂直堆積膜, GLAD 膜。

た結果、いずれの条件においても ICS は形成されなかったが、図 4 に示したように、基板温度 240 において、部分的に深い空隙を有する微細構造が得られた。各試料の XRD プロファイルは図 5 のように測定され、基板温度 240 において、結晶性、優先配向性ともに最も高くなることがわかった。これらの結果は、4-1 節の TiN 成膜において得られた、ICS 形成の重要因子の推論に合致する。TiO₂ において完全な ICS の形成が実現されなかった原因は、チタンのスパッタリング率が非常に低く、成膜速度が極めて遅いことにあると考えられる。結晶の優先配向性が高くても、表面への単位時間・単位面積あたりの原料原子流束が低く、表面に到着した原料原子の表面マイグレーション可能時間が十分長くなったため、空隙が埋まったと考えられる。すなわち、同じスパッタリング法を用いるかぎり困難ではあるが、高い成膜速度を実現できれば、TiO₂ 膜においても ICS 化の可能性があると考えられる。

4-4 . SnO₂ 膜

GLAD 法を適用した反応性スパッタリング法により、基板温度を制御して SnO₂ 薄膜を堆積した結果、いずれの条件においても ICS は形成されなかった。しかし、図 6 に示したように、エタノール蒸気の曝露後の電気抵抗の時間依存性を評価した結果、垂直堆積膜ではほとんど変化がなかったのに対して、GLAD 膜では大きく電気抵抗が減少した。この結果は、エタノール分子吸着に伴う酸素欠損の生成が起こる有効表面が、GLAD 膜において大きく拡大したことを示唆する。すなわち 4-2 節の WO₃ 膜の場合と同様、GLAD 膜には SEM 観察可能な大きさの空隙は存在しないが、緻密な垂直堆積膜とは明確な違いがあり、分子レベルでは空隙が存在する可能性がある。SnO₂ 堆積では、成膜圧力および基板温度を変化させても、結晶性および優先配向性の飛躍的な向上は認められなかった。今後、スパッタリングガスに酸素を添加し、スパッタリング成膜時に起こりやすい酸素欠損を補償することにより、結晶性の向上、同時に SnO₂ 膜の ICS 化実現が期待できる。

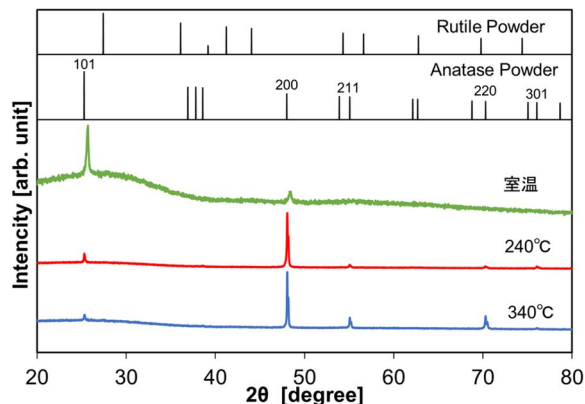


図 5 : GLAD 法により作製した TiO₂ 薄膜の XRD プロファイル。

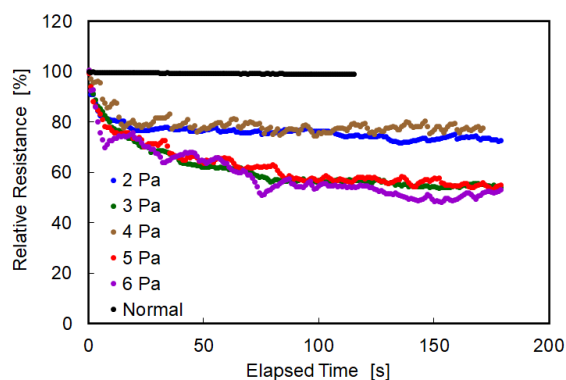


図 6 : GLAD 法により作製した SnO₂ 薄膜におけるエタノール曝露後の電気抵抗変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Yasushi INOUE, Osamu TAKAI	4. 巻 58
2. 論文標題 Novel Crystal Phase of Tin Nitride Synthesized by Reactive Sputtering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mater. Sci. Technol. Jpn.	6. 最初と最後の頁 17-21
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 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26件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Mizuki Ide, Kazuya Murata, Yasushi Inoue, Osamu Takai
2. 発表標題 Electrochromic Properties of In ₂ N Films Deposited by Glancing-angle Reactive Evaporation
3. 学会等名 INTERFINISH2020（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Tanaka, Daisuke Hoshi, Kazuya Murata, Yasushi Inoue, Osamu Takai
2. 発表標題 Effects of Deposition Temperature on Properties of InN Film Fabricated by Glancing-angle Reactive Evaporation
3. 学会等名 INTERFINISH2020（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyuki Tano, Yuji Horikoshi, Yasushi Inoue, Osamu Takai
2. 発表標題 Effects of Deposition Pressure on Electrochromic Properties of WO ₃ Films Deposited by Glancing-angle sputtering
3. 学会等名 INTERFINISH2020（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 亀田 悠真, 井上 泰志, 高井 治
2. 発表標題 斜入射スパッタリング法により作製したSnO ₂ 薄膜の電気的特性
3. 学会等名 応用物理学会2021年秋季講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小西拓海, 及川大地, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射反応性スパッタリング法によるYドーブInN薄膜の作製
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中偉大, 村田和也, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射堆積InN薄膜の離散的柱状構造に対する基板温度の影響
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀越悠爾, 田野裕貴, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射スパッタリング法により作製したW ₀₃ 薄膜のEC特性に対する成膜圧力の影響
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮坂慶太, 田中偉大, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射蒸着法により作製したInN薄膜表面に対する大気プラズマ照射の影響
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中偉大, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射反応性蒸着法により作製したInN薄膜に対する堆積速度の影響
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田野裕貴, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 スパッタリング堆積されたW03膜の光学的特性に対する基板-ターゲット間距離の影響
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 及川大地, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射スパッタリング法により作製したInN膜に対する真空残留水の影響
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田和也, 星大輔, 本間雅大, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 半固体電解質を利用した吸着誘起型エレクトロクロミックセルの開発
3. 学会等名 日本材料科学会2020年度学術講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 僚, 中山 佳之, 井上 泰志, 高井 治
2. 発表標題 GLAD法を適用した反応性スパッタリング法による微絨毛構造化YドーピングInN膜の作製
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 大関涼平, 星大輔, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射堆積法を適用した活性窒素支援蒸着によるInMnN 薄膜の作製
3. 学会等名 表面技術協会第142 回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井出みずき, 村田和也, 星大輔, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射反応性蒸着により作製したInN薄膜のEC特性に対するY添加効果
3. 学会等名 表面技術協会第143 回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中偉大, 星大輔, 村田和也, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 InN薄膜のエレクトロクロミック特性と結晶性の相関関係
3. 学会等名 表面技術協会第143 回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田野裕貴, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射堆積法により作製したWO ₃ 薄膜のエレクトロクロミック特性に対する成膜圧力上昇効果
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮坂慶太, 田中偉大, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 微細構造化InN薄膜に対するAr-O ₂ プラズマ照射の影響
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上泰志
2. 発表標題 吸着誘起型エレクトロクロミック材料
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keita Miyasaka, Yasushi Inoue and Osamu Taka
2. 発表標題 Improvement of Electrochromic Durability of InN Films by Atmospheric Air Plasma Irradiation
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 亀田 悠真, 井上 泰志, 高井 治
2. 発表標題 斜入射スパッタリング法により作製したSnO ₂ 薄膜のガスセンシング特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 陳宇聡, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 斜入射スパッタリング法により作製したTiO ₂ 薄膜の構造評価
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演(第171回)大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Tano, Y. Inoue and O. Takai
2. 発表標題 Effect of Volumetric Mass Density on EC Properties of Sputtered WO ₃ Film
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasushi INOUE
2. 発表標題 Fabrication of isolated nanocolumnar structures by glancing-angle deposition in reactive plasma environments
3. 学会等名 Japan-Belgium Bilateral Research Exchange Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮坂慶太, 田中偉大, 井上泰志, 高井治
2. 発表標題 微細構造化InN薄膜のEC耐久性に対するAr-02大気圧プラズマ照射時間の影響
3. 学会等名 表面技術協会第147回講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 亀田 悠真, 井上 泰志, 高井 治
2. 発表標題 酸化スズ薄膜の斜入射スパッタリング堆積における基板温度依存性
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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------