

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：32629

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14455

研究課題名(和文)大電力パルススパッタ法による極薄相転移酸化物薄膜の堆積と応用

研究課題名(英文) Deposition and application of ultra-thin phase transition oxide thin films by high power pulsed magnetron sputtering

研究代表者

モハメッド シュルズ・ミヤ (Mian, Md. Suruz)

成蹊大学・理工学部・助教

研究者番号：90867110

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大電力パルススパッタ法(HiPIMS法)を用いて低温で温度相転移を示す極薄の二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)をZnO/Glass基板上に堆積させることを試みた。まず、直流マグネトロンスパッタ法(DC法)とHiPIMS法を用いて、ガラス基板上にZnO薄膜を堆積させた結果、HiPIMS法ではDC法よりも低温での結晶成長が確認できた。また、同じ製膜条件の下では、HiPIMS法の方がDC法よりも成膜速度が高くなるという知見を得た。その後、HiPIMS法とDC法を用いてVO<sub>2</sub>薄膜の堆積を試みたが、従来用いられてきたような、酸素流量を一定とするプロセスでは、VO<sub>2</sub>の成長は難しいことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、DC法とHiPIMS法を用いてVO<sub>2</sub>薄膜の下地基板であるZnO薄膜の堆積を行い、同一の製膜条件において、HiPIMS法ではDC法よりも成膜速度が高くなる知見を得た。一般にHiPIMS法はDC法より成膜速度が遅いとされているが、反応性プロセスではこの関係が逆転したので今後、その理由を明確にできれば学術・産業的に大きな貢献を与えると考える。また、本研究期間にHiPIMS法を用いてVO<sub>2</sub>薄膜の成長ができなかったことは遺憾だが、従来用いられてきた、酸素流量を一定とするプロセスでは難しいことが示唆され、今後新たな流量制御法を検討することで、VO<sub>2</sub>薄膜の成長ができることを期待している。

研究成果の概要(英文)：In this study, the deposition of ultra-thin vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) on ZnO/Glass substrates using high-power pulsed magnetron sputtering (HiPIMS) techniques is attempted for applications such as solar cell surface temperature control and thermal shielding window glasses. First, ZnO thin films were deposited on glass substrates using direct current magnetron sputtering (DCMS) and HiPIMS. As a result, crystal growth was observed at lower temperatures with the HiPIMS method compared to the DCMS method. It was also found that the deposition rate of the HiPIMS method was higher than that of the DCMS method under the same deposition conditions. Subsequently, we attempted to deposit VO<sub>2</sub> thin films using the HiPIMS and DCMS. The results suggested that achieving a stoichiometric VO<sub>2</sub> film growth is difficult by the conventional constant oxygen flow control in cases of HiPIMS and DCMS.

研究分野：機能性酸化物薄膜プロセス

キーワード：機能性酸化物薄膜 二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>) 大電力パルススパッタ法 スマートウインドウ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

VO<sub>2</sub> 薄膜は温度上昇によって結晶変態を起こし、68°C付近で3~5桁に亘って急激で可逆的な抵抗変化を示すことから、様々な応用が期待されている。室温においてはVO<sub>2</sub> 薄膜は絶縁体的であり赤外光を透過する一方、68°C以上では金属的になり赤外光を反射する特性を示すことから、光学的な応用に関する研究が盛んに行われている。ただし、膜厚が150 nm程度の薄い膜でも室温相での透過率が30%と低く、透過率の改善が大きな課題となっている。VO<sub>2</sub> 薄膜の透過率は、膜厚を減少させることによって低減させることが可能と期待できる。しかし、VO<sub>2</sub> 薄膜は結晶構造転移によって絶縁体-金属転移が生じるため、極薄のVO<sub>2</sub> 薄膜においては膜表面や基板との界面の影響が強くなるため、相転移を維持することは難しい。

VO<sub>2</sub> の光学的な応用では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub> などの単結晶基板が用いられてきたが、これらの基板はいずれも高価であり、安価なデバイス作製が難しい。そこで近年、VO<sub>2</sub> 薄膜の熱遮蔽窓ガラスへの応用として、ガラス基板上にバッファ層としてZnO 薄膜を用いることが試されている。申請者は、ZnO をバッファ層としたガラス基板上に、誘導結合型高周波マグネトロンスパッタ法(ICP-支援スパッタ法)を用いて250°C程度の低温でVO<sub>2</sub> 薄膜を成長させることに成功した。しかし、このICP-支援スパッタ法では、装置内に用いるコイルがスパッタされ不純物として膜に混入してしまう問題があり、またコイルによって大面積での成膜が制限されてしまうため、実用化に大きな問題となっている。

### 2. 研究の目的

本研究開始時の目的は、基板バイアス印加法および大電力パルススパッタ法(HiPIMS 法)により、20 nm 以下の極薄二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)をZnO/Glass 基板の上に堆積し、太陽電池の表面温度上昇・降下防止コントローラおよび熱遮蔽窓ガラスへの応用を目指すことであった。具体的に、共同研究先の基板バイアス印加法と本研究室にあるHiPIMS 法を用いてまず、ガラス基板の上にc-軸配向成長のZnO 薄膜を堆積させ、その上に極薄VO<sub>2</sub> 薄膜を堆積させる。その後、作製するVO<sub>2</sub> 薄膜を太陽電池の表面温度上昇・降下防止コントローラおよび熱遮蔽窓ガラスへの応用を目指す予定だった。しかし、COVID-19 の規制などの影響を受け、共同研究先の基板バイアス印加法の装置が利用しづらくなったため、本研究室にあるDC 法・HiPIMS 法の成膜装置を用いてガラス基板の上にZnO 薄膜と、堆積したZnO/Glass 基板の上にVO<sub>2</sub> 薄膜の堆積を試みることにした。

HiPIMS 法は高い粒子エネルギーが特徴的であり、瞬間的に高密度プラズマになることと、ICP 支援スパッタ法のようなチャンバーの内部にコイルを使用しないため、製膜の大面積化に適していることから近年産業的に注目されている。また、コイルがスパッタされ不純物として混入する問題も抑制できる。そして、製膜中の膜に入射されるイオンの数が増加することで、膜表面におけるマイグレーション効果が助長され、VO<sub>2</sub> 薄膜の低温成長が期待できる。

具体的には、基板温度、酸素流量、製膜圧力、成膜時間、duty 比、などの制御を通して、VO<sub>2</sub> の下地基板として相応しいZnO 膜を堆積し、その上に低温で良好な結晶成長と相転移を維持できる極薄VO<sub>2</sub> 膜の製作が可能にすることを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するためまず、本研究課題専用スパッタ装置の基板加熱ユニットの設計・試作を行った。製作した基板加熱ユニットは本体チャンバーに取り付け、真空排気テストを実施し、到達圧力の確認を行った。その後、DC とHiPIMS 法を用いてガラス基板の上にZnO 薄膜の堆

積実験を行った。DC 法では、基板温度、酸素流量、Ar 流量、DC 電力、製膜圧力、成膜時間、基板の設置位置、マグネトロンの種類などを変化させた。HiPIMS 法では DC 法で変化させた条件に加え、duty 比も変化させて c-軸配向の ZnO 薄膜の堆積に挑んだ。作製したサンプルの結晶性は X-ray diffraction (XRD)、可視光領域における透過率は可視・近紫外分光装置、表面や断面構造は走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、膜厚は段差計を用いて評価した。

ZnO 薄膜の堆積実験と同時に VO<sub>2</sub> 薄膜の温度に対する抵抗変化特性の評価準備を進めた。具体的には、4 探針プローブ、測定用のノートパソコン、デジタルマルチメータを購入し、サンプルを設置するステージの設計・作製を行い、抵抗 vs 温度特性評価のできる環境を構築した。ZnO 薄膜の結晶成長が確認できた後、DC と HiPIMS 法を用いて VO<sub>2</sub> 薄膜の堆積実験を始めた。まず、両スパッタ手法において酸素流量を変化させながら放電電圧のヒステリシス特性を測定し、ターゲットモードの遷移領域と酸素流量の把握を行った。その後、従来通り酸素流量を変化させながら VO<sub>2</sub> 薄膜の堆積に挑んだ。作製したサンプルの結晶性は XRD、温度に対する抵抗変化は 4 短針プローブ法を用いて評価した。また、本課題の一部として反応性スパッタ法を用いて酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)薄膜の堆積、着色・消色特性の評価実験を行った。

#### 4 . 研究成果

本研究の初年度の大きな目的は、基板バイアス印加法および HiPIMS 法を用いてガラス基板上へ ZnO 薄膜の成膜を行い、良好な結晶成長を目指すこと、また本研究課題専用のスパッタチャンパーの基板加熱ユニットの設計・製作を行うことであった。しかしながら、令和元年度末から世界的に流行した新型コロナウイルスが本研究の研究進捗にも大きな影響を与えた。日本でも緊急事態宣言が出され、様々な制限がかかった。これに伴い、装置の基板加熱ユニット設計・製作を依頼する予定だった企業との直接の打ち合わせができなくなり、研究開始が遅れた。緊急事態宣言が解除されてからも入校制限や企業の出社制限が続き、打ち合わせ時間が限られたため設計の進捗が遅延した。さらに、材料の輸入などの困難もあり、結果的に使用予定の基板加熱ユニットの納品が大きく遅れた。遅れて納品された基板加熱ユニットは本体チャンパーに取り付け、真空排気テストを実施した。当初は想定していた圧力に到達できず、リーク探しとその修正に手間取ったが、最終的に目標の  $5 \times 10^{-5}$  Pa まで到達させることに成功した。さらに、直流マグネトロンスパッタ法による ZnO の反応性スパッタ製膜も実施し、適切に放電及び製膜ができることが確認できた。

2 年目の主要な目的は大電力パルススパッタ(HiPIMS) 法を用いて ZnO/Glass 基板上に VO<sub>2</sub> 薄膜を堆積することであった。しかし、初年度に COVID-19 の影響で生じた遅延が 2 年目にも影響し、VO<sub>2</sub> 薄膜の製膜には着手出来なかった。しかし、配向性と結晶性の良い ZnO 薄膜の堆積条件の明確化と、予定していた HiPIMS 法を用いた ZnO 薄膜の製膜には着手できなかったため、まず DC 法を用いてガラス基板上に ZnO 薄膜の堆積を行った。膜質に影響を与える製膜パラメータである基板温度、製膜圧力、製膜時間などを変化させ、ガラス基板上への ZnO 薄膜堆積の最適な成長条件を探索した。作製した膜の結晶性、透過率、表面・断面観察した結果を解析し、DC 法において良好な ZnO 薄膜が得られる堆積条件を決定した。次に、HiPIMS 法を用いて ZnO 薄膜の製膜に取り組んだ。HiPIMS 法でも基板温度、製膜圧力、製膜時間などを変化させた。作製した膜を対象に DC 法と同様の手法で分析を行い、得られた結果を解析して HiPIMS 法で ZnO 薄膜の堆積条件を決定できた。HiPIMS 法では、DC 法よりも低温で結晶成長することがわかった。さらに、同一の製膜条件において、HiPIMS 法では DC 法よりも成膜速度が高くなる結果を得た。一般に HiPIMS 法は DC 法より成膜速度が遅いとされているが、反応性プロセスではこの

関係が逆転したので今後新たなテーマとして追求していきたい。HiPIMS 法で製膜速度が大きくなる理由を明確にできれば学術・産業的に大きな貢献を与えると考える。以上の成果は 2022 年度の International Vacuum Congress (IVC-22)に報告した。

最終年度の前半は、前年度に堆積させた ZnO 薄膜に含まれていた異相を抑制するため、基板位置、マグネトロンの種類や HiPIMS 法のパラメータをさらに変更し、再度 ZnO 薄膜の成膜を試みた。その結果、ZnO の結晶性が大きく改善でき、c-軸配向の ZnO 薄膜の成長ができた。基板位置に対する依存性の結果は 2023 年 3 月の応用物理学会に報告した。HiPIMS のパラメータ依存性は 2023 年 11 月に開催予定の IUMRS-ICA2023 国際学会に報告予定である。ZnO 薄膜の結晶性を向上できたので、HiPIMS と DC 法を用いて VO<sub>2</sub> 薄膜の堆積に挑んだ。まず、両スパッタ手法において酸素流量を変化させながら放電電圧のヒステリシス特性を測定し、ターゲットモードの遷移領域と VO<sub>2</sub> 薄膜を作製するため、およその酸素流量を決定した。その後、ヒステリシス特性の戻りの曲線の遷移領域において、従来通り酸素流量を変化させながら VO<sub>2</sub> 薄膜の堆積を行った。作成したサンプルの XRD と温度-抵抗変化特性評価を行った結果、遷移点上の酸素流量では過酸化相、遷移点より低い酸素流量では低酸化相の成長が確認され、VO<sub>2</sub> 薄膜の成長は確認できなかった。また、今回の実験において酸素流量を 0.01 sccm を変更させるだけでも組成がずれてしまい、コントロールが非常に難しかった。酸素流量以外にも基板温度、製膜圧力、成膜時間、duty 比などの様々な製膜パラメータを変化させたが、いずれの成膜手法でも VO<sub>2</sub> 薄膜の成長は確認できず、従来通りの酸素量流のコントロールでは VO<sub>2</sub> の成長は難しいことが示唆された。DC/HiPIMS 法による VO<sub>2</sub> の反応性スパッタ堆積が、原理上から考えても困難であることは新たな発見と言える。

本研究課題のサブテーマとして実施した WO<sub>3</sub> 薄膜の研究では、着色過程において 5%以下の透過率を実現でき、本材料の高遮光窓ガラスへの応用に大きく進歩した。しかし、消色過程において透過率の回復が悪く、課題が残された。これは今後新たな課題として追求したい。本課題の成果の一部は国際学会を含む学会発表を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 倉田翔次郎, 穂坂晃佑, モハメッド シュルズ ミヤ, 中野武雄
2. 発表標題 反応性スパッタで作製した酸化タングステン薄膜のCV耐久性
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

1. 発表者名 佐藤陽輝, 近藤駿, モハメッド シュルズ ミヤ, 中野武雄
2. 発表標題 反応性DCスパッタ法で堆積したZnO薄膜の基板位置依存性
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

1. 発表者名 Md. Suruz Mian, Miho Hagino, Rie Kawahigashi, Takeo Nakano, Kunio Okimura
2. 発表標題 Crystallinity Improvement of Zinc Oxide Films at Low Temperature Deposition Using Reactive HiPIMS
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Hosaka, Md. Suruz Mian, Takeo Nakano
2. 発表標題 Bleaching Properties of Thick Tungsten Oxide Films Prepared by Reactive Sputtering
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 モハメッド シュルズ ミヤ, 穂坂晃佑, 中野武雄
2. 発表標題 5%以下の着色時透過率を示すエレクトロクロミック酸化タングステン薄膜の作製
3. 学会等名 VACUUM2022真空展「大学・公的機関における真空科学・技術・応用の最先端研究紹介」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 モハメッド シュルズ ミヤ, 中野武雄
2. 発表標題 二酸化バナジウム薄膜の堆積に用いる酸化亜鉛パuffers層の低温成長
3. 学会等名 2022年第5回次世代スマート・マテリアル研究会 講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 穂坂晃佑, モハメッド シュルズ ミヤ, 中野武雄
2. 発表標題 反応性スパッタで作製した酸化タングステン薄膜におけるエレクトロクロミック特性の消色特性
3. 学会等名 SP部会 第172回定例研究会・第19回技術交流会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤陽輝, 近藤駿, モハメッド シュルズ ミヤ, 中野武雄
2. 発表標題 反応性DCスパッタ法で作製したZnO薄膜の基板位置依存性
3. 学会等名 SP部会 第172回定例研究会・第19回技術交流会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 倉田翔次郎, 穂坂晃佑, モハメッド シュルズ ミヤ, 中野武雄
2. 発表標題 反応性スパッタで作製した酸化タングステン薄膜のサイクル特性
3. 学会等名 SP部会 第172回定例研究会・第19回技術交流会
4. 発表年 2022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
---------	---------