

令和元年6月19日現在

機関番号：32708

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04682

研究課題名(和文)高性能光触媒酸化チタン薄膜作製のための酸素ラジカル源利用斜め入射高速堆積法の開発

研究課題名(英文) Development of high rate glancing angle deposition techniques with oxygen radical source for the fabrication of titanium oxide films with excellent photo-catalytic properties

研究代表者

星 陽一 (HOSHI, Yoichi)

東京工芸大学・工学部・名誉教授

研究者番号：20108228

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では良好な光触媒特性を持つポーラスなTiO<sub>2</sub>膜を30nm/min以上の高堆積速度で作製できるECR酸素プラズマ源を利用した酸素イオンアシスト斜め入射堆積法を開発することができた。さらに大量のTi金属原子を供給するスパッタ源と酸素ラジカルを供給するスパッタ源を2個設置する2スパッタ源スパッタ法を開発し、この方法でも高堆積速度で酸化チタン膜が作製できることを示した。

反応性スパッタ法ではスパッタ電圧を高めることで、堆積速度を100倍以上増加させることができると見出し、この手法を利用して100nm/min以上の高堆積速度で良好な特性を持つWO<sub>3</sub>膜を作製できるスパッタ堆積法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポーラスで表面積が大きく、かつ結晶性も良好な酸化物膜を高堆積速度で得る方法を確立することは、光触媒など物質の表面で起こる現象を利用するためには極めて重要である。本研究で開発した斜め入射堆積法を用いれば、容易に表面積が極めて大きく特性も良好な光触媒用の酸化チタン膜が作製できる。

また従来のマグネトロンスパッタ法などで酸化物を反応スパッタ法で膜を作製しようとすると、金属のスパッタと比較して堆積速度が急減して作製が困難であったWO<sub>3</sub>膜や酸化チタン膜の作製で、堆積速度を容易に100倍以上に増加させることができる方法を見出したことは極めて重要で、酸化物のみならず様々な化合物のスパッタで利用できる方法である。

研究成果の概要(英文)：Oxygen radical assisted glancing angle reactive deposition technique with an ECR oxygen plasma source was developed and deposition rate above 30 nm/min was realized at an incidence angle above 60°. Furthermore, high rate reactive sputter-deposition technique with two sputtering sources (Ti supply sputtering source and oxygen radical supply sputtering source) was also developed for the fabrication of the TiO<sub>2</sub> films. We found that sputtering rate was increased significantly by the increase of sputtering voltage in reactive sputtering of WO<sub>3</sub> and developed a high rate sputter-deposition technique above 100 nm/min. In addition, suppression of the incidence to negative oxygen ions emitted from the target surface during sputtering was necessary to obtain a porous WO<sub>3</sub> film with an excellent gasochromic properties and porous WO<sub>3</sub> film with excellent operties was realized by the sputtering in off axis substrate arrangement and sputtering at a high gas pressure.

研究分野：電気電子材料

キーワード：斜め入射堆積 酸素ラジカル源 酸素イオン 高速スパッタ 光触媒材料 ポーラス膜 酸化チタン膜 酸化タンゲステン膜

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

### 1. 研究開始当初の背景

TiO<sub>2</sub>系光触媒材料は、光励起親水性や、光励起有機物分解反応、セルフクリーニング効果、抗菌・殺菌作用などの性質を持ち、安価で化学的にも安定なことから、研究開始当初にはすでにそれらの性質を利用した様々な製品が実用化されていた。しかしながら、直接様々な基板上に良好な光触媒特性を有する酸化チタン薄膜を低温でコーティングできる方法は、まだ開発されておらず、課題となっていた。酸化チタン薄膜の光触媒特性を改善するには、触媒特性を発揮する表面積を増やすこと、入射光の反射を抑制してできるだけ多くの紫外光を吸収できるようにすること、光吸収で生じた電子と正孔が再結合することなく膜表面に移動して表面での光触媒特性を発揮させることであった。さらに光触媒特性が良好な {001} 面をより多く持つ多結晶膜の作製方法を確立することも重要と考えられた。ポーラスで表面積の大きな薄膜の作製法として斜め入射堆積法が知られていたが、実用的な堆積速度を実現することが難しく、光触媒用 TiO<sub>2</sub> 膜の作製法としては、まだ十分な検討がなされていなかった。斜め入射堆積では堆積速度が通常の堆積と比べて 1/10 以下に減少するとともに結晶性も損なわれることから、実用的には数十 nm/min 以上の高堆積速度と良好な結晶性とポーラスな微細構造を両立できる成膜法の開発が課題となっていた。

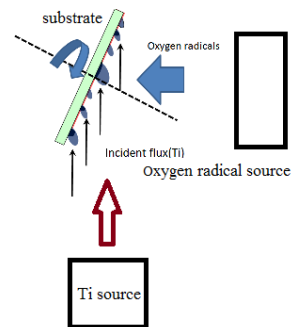


図1 斜め入射堆積法に酸素イオンや酸素ラジカルを供給する手法を利用した成膜法

我々は、これらの課題を解決するため、図1に示すような Ti 原子を供給するための供給源から Ti 原子を入射角度を変えて基板上に供給するとともに、この Ti を酸化するための酸素ラジカル源を備えた堆積法を検討することを提案した。これは金属 Ti 原子を大量に供給するとともに、その Ti 原子を十分に酸化できれば従来の方法に比べて、格段に早い堆積速度で成膜ができること、さらに、供給する酸素イオンのエネルギーや酸素ラジカルの供給量を制御することで、膜の微細構造や結晶性の制御が可能と考えたためであった。

申請者らは、スパッタ法による酸化物薄膜堆積技術に関する研究を長年に渡って続けてきており、低抵抗で均一な透明導電膜が形成できる対向ターゲット式低ダメージスパッタ法や rf - dc 結合形低電圧スパッタ法の開発、TiO<sub>2</sub> 膜を高速度で成膜するためのスパッタ形酸素ラジカル源を用いたスパッタ成膜法や ECR プラズマ源を利用した酸素イオンアシスト堆積法の開発などの独自の薄膜堆積法を開発してきた実績を有しており、上記研究を開始するために必要な設備や技術は十分に備えている状況にあった。

### 2. 研究の目的

申請者らは予備実験として構築した酸素イオンアシスト斜め入射堆積装置を用いて TiO<sub>2</sub> 膜を堆積し、図2に示すような、柱状組織からなるポーラスな膜を 30nm/min 程度の堆積速度で得ることに成功し、これらの膜では紫外線の反射が少なく 90% 近く紫外線を吸収することを確認していた。さらに、スパッタ形酸素ラジカル源を用いた斜め入射スパッタ装置を構築し、それを用いた TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製も試み、入射角度を増すにつれて膜密度が単調に低下することを確認していた。

しかし斜め入射堆積法では、基板表面すれすれに入射堆積する粒子に対して、膜表面の凹凸が作る陰影効果を利用することで粒子形状や粒子間の隙間を制御したポーラスで低密度な膜が形成できるものの、結晶性が劣化するため光触媒特性の大幅な改善は実現できていなかった。

本研究ではスパッタ形酸素ラジカル源を利用した高速スパッタ成膜技術やイオンビームアシスト技術と斜め入射堆積法を組み合わせた独自の成膜技術を駆使して、高い光触媒特性を持つ TiO<sub>2</sub> 薄膜を高堆積速度で安価に成膜する技術を開発することを目的として研究に取り組んだ。

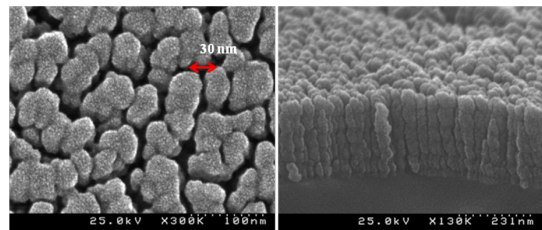


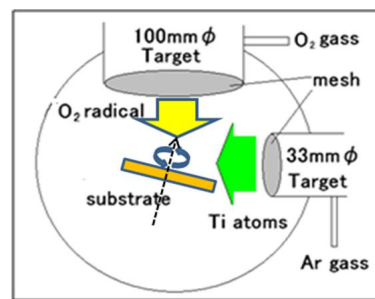
図2 酸素イオンアシスト斜め入射堆積法で形成した TiO<sub>2</sub> 膜の表面及び断面 SEM 像

### 3. 研究の方法

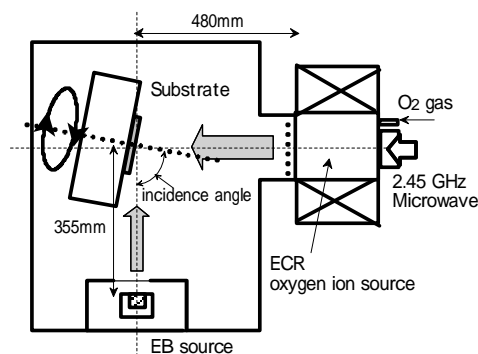
本研究では、試料膜を作製するために図3(a)に示したようなスパッタ形酸素ラジカル源を有する斜め入射スパッタ堆積装置と図3(b)に示した ECR 酸素プラズマ源を用いた酸素イオンアシスト斜め入射蒸着装置を構築し、この2種類の成膜法を用いて TiO<sub>2</sub> 膜の作製を試み、酸化物薄膜の微細構造制御方法(膜密度、表面積、凹凸、結晶性、結晶粒径、結晶配向性、粒界などの制御法)とより低温での成膜法などを検討した。

通常の斜め入射堆積法では主に基板への入射角度や基板表面の凹凸、基板温度などの限られた成膜パラメータで、膜構造や結晶性を制御しなければならないため、結晶性の改善や膜密度・柱状粒子の粒径やその間隔を詳細に制御することは困難である。本研究では、斜め入射堆積でのこのような問題点を克服するため、基板に供給する酸素イオンの量やエネルギーを自由に設定可能で、酸素ラジカルも供給できる図3(a)および(b)に示すような、スパッタ形酸素ラジカル源や ECR 酸素プラズマ源を利用することで、結晶性や膜密度の制御を試みた。図3(a)は成膜槽にTi 供給用スパッタ源と、スパッタ形酸素ラジカル源を配置した斜め入射堆積スパッタ装置で、約 0.13Pa 以下のガス圧での成膜が可能である。図3(b)は ECR 酸素プラズマ源を用いた酸素イオンアシスト斜め入射堆積装置で、50sccm の酸素ガスを供給しながら 200mA 程度の酸素イオンを基板に供給できる装置である。これらの装置は、いずれも基板上に供給される Ti 原子を多量の酸素ラジカルや酸素イオンにより酸化することが可能であり、高堆積速度での成膜が実現できる。

より安価で結晶性の良好な膜の作製法として、Ti 金属膜を堆積後に大気中および酸素プラズマ中での酸化処理により高性能な光触媒特性を持つ膜を得る方法も検討した。さらに、可視光応答光触媒材料として知られている  $WO_3$  膜を、スパッタ法を利用して高堆積速度で堆積する方法も検討した。良好な結晶性の酸化物膜をスパッタ法で堆積するためには、成膜中に基板に入射する高エネルギーの酸素負イオンを抑制することが必要不可欠である。本研究では良好な結晶性の酸化物膜を低温で堆積できる低ダメージスパッタ法の開発を目的として対向ターゲット式低ダメージスパッタ法の開発も試み、この手法により  $WO_3$  膜を作製してその有効性を確認した。



(a) スパッタ形酸素ラジカル源を用いた斜め入射スパッタ堆積装置



(b) ECR プラズマ源を用いた酸素イオンアシスト斜め入射堆積装置

図3 本研究で構築した斜め入射堆積装置

#### 4. 研究成果

##### (1) 酸化チタン膜の作製

酸素イオンビームアシスト斜め入射蒸着法を利用して  $TiO_2$  膜を作製する方法では、図2に示したような柱状構造を持つ膜が入射角を  $80^\circ$  以上で入射させることで再現性良く得られた。50sccm の酸素さらに基板に入射させる酸素イオンのエネルギーを増加させてゆくと図4に示すように各々の柱状組織の直径は増加して膜密度は増加する。このことは、成膜中に基板に供給する酸素イオンのエネルギーを制御することで、粒径や粒子間隔を制御できることが確認できた。50sccm の酸素ガス導入下では、堆積速度 50nm/min 以上でも、十分に酸化された透明な酸化チタン膜を得ることができるとともに、 $80^\circ$  の高入射角の条件下でも、30nm/min 以上の高堆積速度で膜が作製できることを確認できた。しかし、無加熱基板では全て

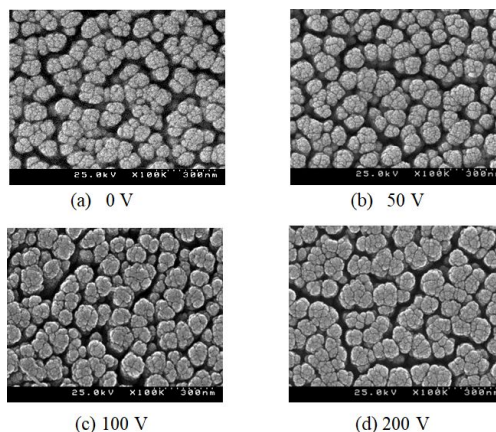


図4 入射角度  $80^\circ$  で、酸素イオン加速電圧を変化させて堆積した膜の表面 SEM 像

アモルファス構造の膜となり、熱処理により結晶化させることが必要であった。十分な量の酸素イオンを供給しながら作製したアモルファス酸化チタン膜を熱処理するとランダム配向したアナターゼ単相の膜に変化した。一方、入射角が  $60^\circ$  以下では、表面積の大きなポーラスな膜が得られず、熱処理を行っても良好な光触媒特性の膜を得ることはできなかった。このように酸素イオンや酸素ラジカルを供給しながら酸化チタン膜を堆積する方法では、堆積後の熱処理が必要であったことから、斜め入射堆積法でポーラスな金属チタン膜を堆積し、その膜を熱酸化処理する方法で簡便に良好な光触媒特性を示す膜を得る方法を検討した。その結果、大きな入射角度で堆積したポーラスな膜であれば、400 以下の低温での熱酸化処理(大気中または酸素プラズマ中)でも十分に酸化が進むが、 $60^\circ$  入射で堆積した膜では 550 以上の温度での熱酸化処理が必要であった。しかし金属 Ti を酸化処理する方法ではチル構造単相の膜のみが形成

され、良好な光触媒特性を示すアナターゼ構造を持つ膜の作製は困難であった。金属Ti膜を熱酸化すると体積膨張により、粒径が大きくなるとともに粒子間の隙間が減少するため、この方法で表面積が大きなポーラスな膜を得るためには、75°以上の入射角での堆積が必要であることが分った。金属チタン膜を熱酸化する方法ではルチル形単相の酸化チタン膜しか形成できなかった。これは金属膜を熱酸化する場合は酸素不足の金属表面から結晶化が始まるため、表面にまずルチル構造の結晶子が形成され、それが成長していくためと考えられる。一方、十分に酸化されたアモルファス膜の場合は、アナターゼ構造の結晶子が形成され、それが成長していった全体が結晶化するためと思われた。

## (2) スパッタ堆積法による酸化タングステン膜の高速堆積

電子ビーム蒸着源を用いてW原子を供給する方法は蒸着源の温度上昇が激しいために酸化チタン膜の作製で用いた酸素イオンビームアシスト斜め蒸着法を用いることは困難であった。そこで本研究では酸化タングステン膜の堆積のため、反応性スパッタ法を用いる方法を検討することとした。その結果、500V以下のスパッタ電圧で酸化タングステン膜を作製しようとすると、酸素原子しかスパッタ放出されないため、堆積速度が極めて小さく膜の作製が困難であることが分った。しかしスパッタ電圧を上げてゆくと、図5に示すように堆積速度は著しく上昇し、700V以上でスパッタすると100倍以上の堆積速度が実現できることを見出した。この現象は本研究で初めて見出したもので、酸化チタン膜のスパッタでも同様な現象が起こっていることが分った。我々はこの現象を利用して高い電圧でスパッタする方法で、酸化タングステン膜を100nm/min以上の高堆積速度で堆積する方法を実現することができた。

この手法を用いて通常の平板マグネトロンスパッタ装置で酸化タングステン膜を作製したところ、図6に示すようにターゲット陰極と面している基板中央部が青く変色した膜が形成される。この部分は周辺の部分に比べて極めて平坦性の良好な緻密な膜となっていることが分った。この中央部分は水素ガスに対するガスクロミック特性を持たず、WO<sub>3</sub>が持つ酸素8面体構造が壊されていることを示唆している。この結果は、図8に示すようにスパッタ時にターゲット表面から放出される酸素負イオンが高エネルギーを保ったまま膜表面を衝撃するために起こった現象であった。そこで、この衝撃を抑制して基板全面で均一な膜を形成するために、図8のように基板を傾けて基板を回転しながら作製する方法を検討した。基板を斜めに傾けることによる斜め入射効果も加わって、この手法によりマグネトロンスパッタ装置を用いた場合にも膜全体で均一で良好なガスクロミック特性を示す酸化タングステン膜が得られるようになった。

対向ターゲット式スパッタ法で用いられるターゲット・基板配置を用いることができれば、図9のように酸素負イオンによる基板衝撃は完全に取り除いて成膜できるために、基板上で均一な良好なガスクロミック特性を持つ酸化タングステン膜が得られるはずである。本研究では対向ターゲット式スパッタ装置を用いて酸化タングステン膜を作製することで、図10に示すように均一な膜

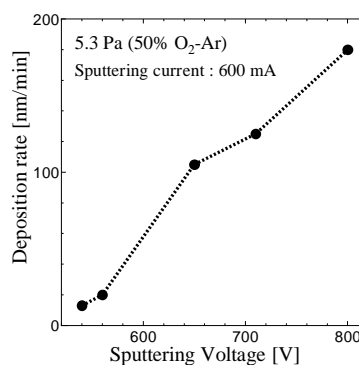


図5 スパッタ電圧による堆積速度の変化

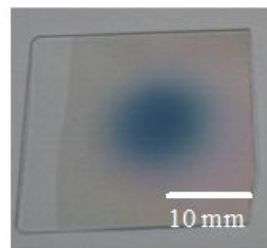


図6 マグネトロンスパッタ法で作製したWO<sub>3</sub>膜の写真

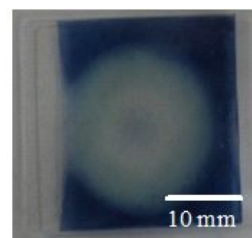


図7 水素ガス導入によるガスクロミック特性

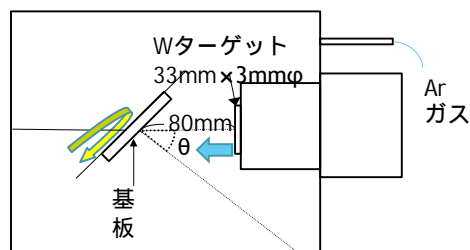
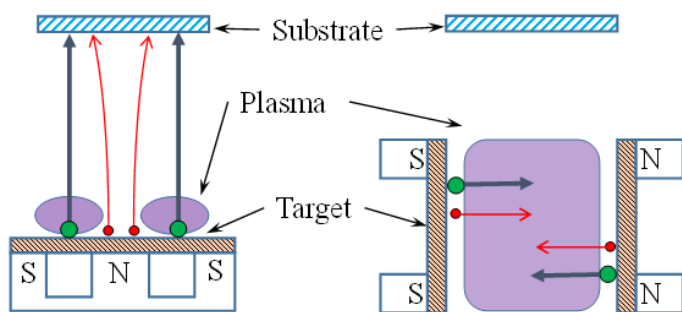


図8 傾斜基板上に成膜するために構築したマグネトロンスパッタ装置



(a)マグネトロンスパッタ (b)対向ターゲット式スパッタ

図9 対向ターゲット式ターゲット・基板配置による酸素負イオンの基板入射の抑制

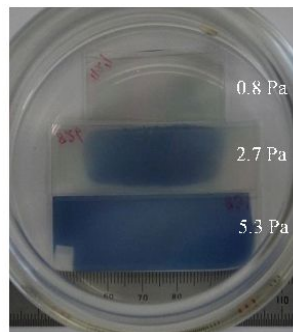


図10 対向ターゲット式スパッタ装置を用いて作製した WO<sub>3</sub> 膜のガスクロミック特性

が堆積できることを確認するとともに、ポーラスな膜が形成される高いスパッタガス圧の成膜条件で良好なガスクロミック特性を持つ膜が形成されることを明らかにすることができた。さらに対向ターゲット式低ダメージスパッタ法は、負イオンのみならず、高エネルギー2次電子の基板への入射を完全に抑制することができるため、有機EL素子などの素子の作製に必要な、有機材料の上に電極膜を作製する方法としても有効であることを、有機EL素子の上部電極の作製を通して確認することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

星 陽一: 薄膜電子材料開発のため低ダメージスパッタ成技術歩み、電子情報通信学会 信学技報, vol. 117, No. 148, (2017)CPM2017-38, pp. 89-94, (査読無)

Daichi Hamaguchi, Shin-ichi Kobayashi, Takayuki Uchida, Yutaka Sawada, Hao Lei, and Yoichi Hoshi: Improvement in luminance efficiency of organic light emitting diodes by suppression of secondary electron bombardment of substrate during sputter deposition of top electrode films, Japan. J.Appl. Phys., 55(2016) 1-4 DOI: <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.106501> (査読有)

星陽一、小林信一、内田孝幸、澤田豊、雷浩: 有機EL素子作製のための低ダメージスパッタ堆積法の開発, J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 59, No. 3, (2016) 59-64 (査読有)

Meihan Wang, Hao Lei, Jiaying Wen, Haibo Long, Yutaka Sawada, Yoichi Hoshi, Takayuki Uchida, Zhaoxia Hou: Effect of negative bias on the composition and structure of the tungsten oxide thin films deposited by magnetron sputtering, Appl. Surface Science, 359(2015) 521-525 DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.10.099 (査読有)

Yoshiyuki Seki, Shigeyuki Seki, Yoichi Hoshi, Takayuki Uchida, and Yutaka Sawada: Characteristics of vanadium-doped indium oxide thin films for organic light-emitting diodes fabricated by spray chemical vapor deposition, Japan. J. Appl. Phys., 54(2015)1-4 DOI: 10.7567/JJAP.54.041101 (査読有)

星 陽一 濱口大地 小林信一 内田孝幸 澤田 豊 清水英彦: 低ダメージスパッタ堆積プロセスを利用した有機EL素子用電極膜の作製、電子情報通信学会 部品材料研究会 (2015)CPM2015-87 (査読無)

〔学会発表〕(計20件)

Y. Yasuda, Y. Hoshi: High Rate Reactive Sputter-deposition of WO<sub>3</sub> Films by using Two Different Deposition Methods, Pacsurf2018, Hawaii(2018) (国際会議)

安田 洋司、宮島 晋介、白取 優大、星 陽一: シリコン系太陽電池正孔選択層向け酸化タングステンの低ダメージ堆積時における酸素分圧の影響、第79回応用物理学会秋季学術講演会(2018)

安田 洋司、星 陽一: 対向ターゲット式スパッタ法による WO<sub>3</sub> 膜の高速堆積、第65回応用物理学会春季学術講演会 (2018)19p-P5-1 (早稲田大学)

星 陽一、安田洋司、小林信一、内田孝幸: 上部Al電極膜を赤外線照射下でスパッタ堆積した有機EL素子、第65回応用物理学会春季学術講演会 (2018)17p-D102-16 (早稲田大学)

安田洋司、星陽一、小林信一、内田孝幸: 有機EL素子の上部電極作製用スパッタ成膜プロセスの開発、第58回真空に関する連合講演会 (2017)1P05V

内田 孝幸、星 陽一：有機 EL (OLED)膜上への電極構築のための低ダメージスパッタ法、透明酸化物質・電子材料第 166 委員会第 76 回研究会 (平成 29 年 11 月 17 日)(招待講演)  
星 陽一：薄膜電子材料開発のため低ダメージスパッタ成技術歩み、電子情報通信学会 信学技報, vol. 117, no. 148, CPM2017-38, pp. 89-94, 2017 年 7 月 (招待講演)  
Yoji Yasuda, Yoichi Hoshi, Shin-ichi Kobayashi, Takayuki Uchida, Yutaka Sawada, Meihan Wang, and Hao Lei: High rate reactive sputter-deposition of WO<sub>3</sub> films with gasochromic properties, TACT2017,(2017) No. 0477 (国際会議)  
Yoji Yasuda, Yoichi Hoshi, Shin-ichi Kobayashi, Takayuki Uchida, Yutaka Sawada, Meihan Wang, and Hao Lei: Improvement of gaschromic properties of WO<sub>3</sub> films by high rate reactive sputter-deposition on an inclined substrate, TOEO 10,(2017)3pP28 (国際会議)  
Yoichi Hoshi, Yoji Yasuda, Shin-ichi Kobayashi, Takayuki Uchida, Yutaka Sawada, Meihan Wang, and Hao Lei: Sputter-deposition of top Al electrode film for OLED under irradiation of infrared ray, TOEO 10,(2017)3pP13 (国際会議)  
星 陽一、小林 信一、澤田 豊、内田 孝之、安田 洋司：有機 EL 素子の上部 Al 電極膜作製における低ダメージスパッタ法と蒸着法の比較検討、第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017) 15a-P8-8  
星 陽一：有機 EL 素子用上部電極膜作製技術としてのスパッタ法と蒸着法の違い、日本真空学会 機能薄膜部会 ナノ構造機能創成専門部会第 6 回研究会(2016)  
星 陽一、小林 信一、澤田 豊、内田 孝之、安田 洋司：有機 EL 素子の上部電極膜作製における低ダメージスパッタ法と蒸着法の比較検討、第 57 回真空に関する連合講演会 (2016)  
安田 洋司、星 陽一：斜め入射堆積 Ti 薄膜の熱酸化による酸化チタン薄膜の作製 II、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016) 15p-P3-25  
星 陽一、濱口大地、小林信一、澤田 豊、内田孝幸、安田洋司：上部 Al 電極作製時の基板温度上昇が OLED の動作特性に与える影響、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、(2016) 13p-B-11-4  
Yutaka Sawada, Yuta Hashimoto, Meihan Wang, Hao Lei, Li-Xian Sun, KehMoh Lin, Kunio Yubuta, Toetsu Shishido, Yoichi Hoshi, Takayuki Uchida, Shin-ichi Kobayashi: Spray Chemical Vapor Deposition of Undoped Tin Oxide Transparent Conducting Films Epitaxially Grown on Single Crystal Rutile Surface, TACT 2015(International Thin Films Conference Taiwan Association for Coatings and Thin Films Technology)  
星 陽一 濱口大地 小林信一 内田孝幸 澤田 豊 清水英彦：低ダメージスパッタ堆積プロセスを利用した有機 EL 素子用電極膜の作製、電子情報通信学会 部品材料研究会 (2015)CPM2015-87  
星 陽一、濱口大地、小林信一、澤田 豊、内田孝幸：ITO 陽極からの正孔注入特性改善のための ITO バッファの検討、第 63 回応用物理学会春季学術講演会(2015) 22a-P4-22  
濱口大地、小林信一、内田孝幸、澤田豊、星 陽一：スパッタ成膜時の 2 次電子衝撃抑制による有機 EL 素子の動作特性の改善、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015) 15a-PB2-6  
Daichi Hamaguchi, Shin-ichi Kobayashi, Takayuki Uchida, Yutaka Sawada, Hao Lei, and Yoichi Hoshi: Improvement of Luminance Efficiency of OLEDs by Suppression of Secondary-Electron Bombardment to Substrate During Sputter Deposition of Upper-Electrode Films, TOEO-9,(2015) 1PT-15 (国際会議)

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：小林 信一

ローマ字氏名：(KOBAYASHI, shin-ichi)

研究協力者氏名：安田 洋司

ローマ字氏名：(YASUDA, yoji)