

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：57301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21595

研究課題名(和文) ターゲットに粉体を用いたスパッタリング成膜とそのプロセスプラズマ反応機構解明

研究課題名(英文) Sputtering deposition using powder as a target and elucidation of its process plasma reaction mechanism

研究代表者

大島 多美子 (OHSHIMA, Tamiko)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号：00370049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、一般的なスパッタリング法で用いられる固体ターゲットでは作製が困難な(1)低融点有機材料薄膜および(2)多元素複合材料薄膜を安価で容易に作製することを目的として、粉体をそのままターゲットとして利用したスパッタリング法を提案し研究を行った結果、次の成果を得た。

(1)有機EL Alq3薄膜の安定した成膜に必要なスパッタリング条件の最適化を行った。(2)混合粉体を用いたAlドーパド酸化亜鉛(AZO)薄膜では、混合する材料の組み合わせ、混合比の最適化を行い、その混合粉体にさらにAlを添加し添加量を最適化することによって電気的特性の改善を達成することができた。

研究成果の概要(英文)：In this research, we have studied preparation of (1) low melting point organic material thin film and (2) multi element composite material thin film which are difficult to prepare with solid target used in general sputtering method. We have obtained following results.

(1)Optimization of sputtering conditions necessary for stable film deposition of organic EL Alq3 thin film was carried out.

(2)In Al-doped zinc oxide (AZO) thin films using mixed powders, the combination of materials to be mixed and the mixing ratio were optimized. Improvement of electrical characteristics could be achieved by further adding Al to the mixed powder and optimizing the addition amount.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：スパッタリング 粉体ターゲット 低融点有機材料 多元素複合材料

### 1. 研究開始当初の背景

スパッタリング法は、研究開発から実際の製造ラインに至るまで幅広く利用されている。一般に、薄膜の母材となるターゲットは焼結法による高密度の固体ターゲットが用いられているが、融点が低い有機材料では性質が変化してしまうため焼結ターゲットを作製することは困難である。

一方、複数の元素から構成される多元素複合薄膜は、太陽電池、磁性体、蛍光体、強誘電体、熱電体など広範囲の分野で応用が検討されている。従来は複数個の固体ターゲットを同時スパッタ、または化合物ターゲットによる方式が一般的であるが、装置の大型化や高コスト、材料の使用効率が低いという問題があった。

以上のような問題を解決するために、本研究では「粉体をそのままターゲットとして利用したスパッタリング法」を提案した。

### 2. 研究の目的

2015~2016年度の研究期間内に、主に次の(1)~(3)について研究を行った。

(1)固体ターゲットの作製が困難である低融点有機材料薄膜のスパッタリング成膜を目的とし、本研究では有機EL材料であるAlq<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinolino) aluminium)粉体ターゲットを用いた。RF電力、Arガス圧力など一般的なスパッタリング成膜条件に加え、プレス機で粉体を圧縮し圧縮の有無による堆積膜への影響について検討を行った。

(2)多元素複合材料薄膜を安価で容易に作製できる成膜プロセスの開発を目的とし、本研究ではAlドープ酸化亜鉛(Al-doped zinc oxide: AZO)の混合粉体ターゲットを用いた。混合粉体に使用する材料の組み合わせや混合比を変化させることで、最適な組み合わせや混合比を明らかにする。

(3)固体ターゲットにはない粉体ターゲット特有の性質として、粒子サイズ(粒径)による堆積膜の変化を調べるために、300 μm、90~150 μm、45 μmの3種類の粒径を持つTi粉体を用いて、RF電力、Arガス圧力など同条件で作製したTi薄膜について比較検討を行った。

### 3. 研究の方法

粉体スパッタリング成膜装置を図1に示す。ターゲットが粉体であるためスパッタアップ方式を採用している。

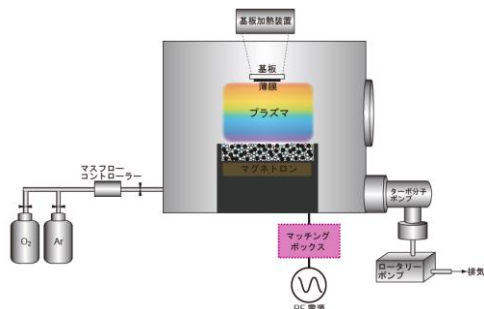


図1 粉体スパッタリング成膜装置

作製した薄膜は、XRD(リガク、RINT-2100 VSK)、FTIR(日本分光、FT-IR6100)、XPS(日本電子、JPS-9010)、ホール効果測定装置(Ecopia、HMS-3000)、紫外可視分光光度計(島津製作所、UVmini-1240)、走査型電子顕微鏡(エリオニクス、ERA-8900FE)、高精度微細形状測定機(小坂研究所、ET4000A)などの装置を用いて評価した。

(1)低融点有機EL Alq<sub>3</sub>薄膜では、Alq<sub>3</sub>粉体ターゲットを図1のスパッタリング装置に設置し、RF電力10~50 W、Arガス圧力0.3~30 Pa、堆積時間60 min、室温の条件下でSi基板の上にAlq<sub>3</sub>薄膜を堆積させた。また、ターゲットホルダーに充填した粉体は、表面を平坦にした後そのまま使用する場合(非圧縮)と平坦後にプレス機を用いて1 MPaで圧縮する場合(圧縮)に分けて成膜を行い、圧縮の有無による堆積膜への影響を調べた。

(2)混合粉体ターゲットを用いたAZO薄膜の作製では、①混合する材料の組み合わせ、②混合比、③電気的特性の改善について研究を行った。①と②では、ZnO&AlやZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など2種類の材料の組み合わせ、及び混合比を変化させながら図2に示す方法で混合粉体を作製した。作製した混合粉体ターゲットは図1のスパッタリング装置に設置し、RF電力50~200 W、Arガス圧力0.3~10 Pa、堆積時間30~120 min、室温の条件下でSiおよびガラス基板の上にAZO薄膜を堆積させた。

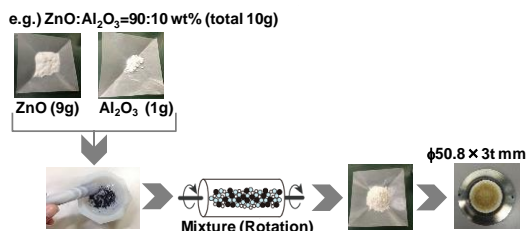


図2 混合粉体ターゲットの作製方法

(3)粒径の異なる粉体を用いたTi薄膜では、図1のスパッタリング成膜装置を用いて、300 μm、90~150 μm、45 μmの3種類のTi粉体に対し、RF電力50~200 W、Arガス圧力0.3~30 Pa、堆積時間60 min、室温の条件下でSi基板の上にTi薄膜を堆積させた。

### 4. 研究成果

#### (1)低融点有機EL Alq<sub>3</sub>薄膜の作製

RF電力とArガス圧力の条件を変化させて作製したAlq<sub>3</sub>薄膜について、堆積の有無をプロットしたグラフを図3に示す。図よりプレス無(非圧縮)の粉体では、RF電力が30~40 W、Arガス圧力が1~10 Paで膜の堆積が確認できた。またプレス有(圧縮)の粉体では、RF電力が20~40 W、Arガス圧力が0.3~1 Paで膜の堆積が確認できたが、RF電力が40 Wよりも大きくなるとターゲット表面に焦げが生じた。これは、図4(a)のようにターゲット表面の温度が高くなり、水冷によるターゲット冷却では不十分で、Alq<sub>3</sub>の熱安定性が劣化し

焦げたと考えられる。プレス有の場合でも固体ターゲットに比べるとターゲット密度は10分の1程度と低く、熱伝導率は悪い。そこで、効率的にターゲット冷却ができるようにターゲットホルダーに少量の粉体を載せた実験を行ったところ、RF電力を投入するとターゲットホルダー上の粉体が無くなってしまい、成膜にはある程度の量の粉体を充填する必要があることがわかった。さらに、プレス機を用いて20 MPaの圧力で圧縮すると、粉体ターゲットが膨張し成膜を行うことができなかつた。

RF電力が20~30 W、Arガス圧力が0.3 Paの条件下では、プレス有無で膜堆積に違いが見られた。この条件下で発生するArイオンのエネルギーは低く、プレス有無によってターゲットホルダーに充填した粉体のかさ密度が異なるため、図4(b)のように入射Arイオンとターゲット表面原子との衝突に違いが生じたことが考えられる。

以上のことから、Alq<sub>3</sub>の安定した成膜には、RF電力30 W、Arガス圧力1 Pa程度の条件が必要であることがわかった。

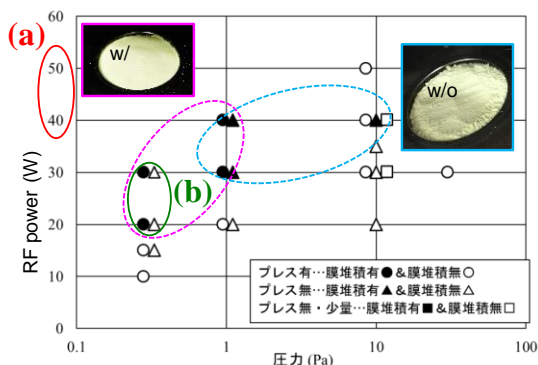


図3 作製条件によるAlq<sub>3</sub>薄膜堆積の有無

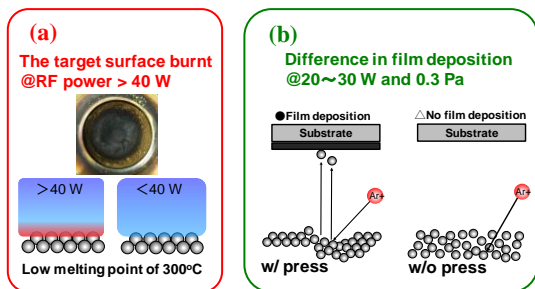


図4 図3(a)および(b)の考察

(2) 混合粉体ターゲットを用いたAZO薄膜の作製

①ZnO&AlおよびZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合わせを用いた混合粉体によって作製したAZO薄膜のXRD測定結果より、ZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合わせで粉体と同じ結晶ピークが確認された。また、抵抗率ρを測定した結果、ZnO&AlとZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でそれぞれ690 ohm·cmと0.79 ohm·cmであることから、結晶性が良く抵抗率の低いAZO薄膜の作製に最適な粉体材料の組み合わせはZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることがわかった。

②ZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比がZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=99:1, 96:4, 90:10 wt%の混合粉体を用いて作製したAZO薄膜のXRDスペクトルを図5に示す。図より、全ての条件下でZnOの結晶ピークが確認された。また、表1のρおよびキャリア密度Nより、ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt%においてNが最も多かったことよりρの低下につながっていると考えられる。

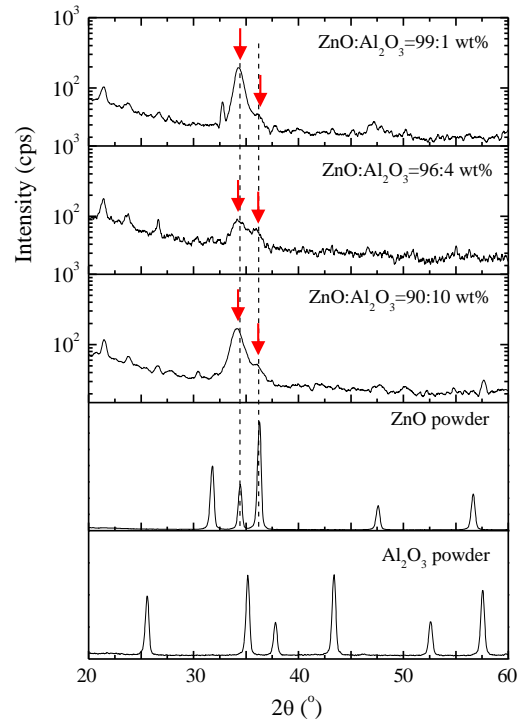


図5 混合比の異なるZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉体を用いたAZO薄膜のXRDスペクトル

表1 混合比の異なるZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合粉体を用いたAZO薄膜の抵抗率ρとキャリア密度N

ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 混合比(wt%)	抵抗率 ρ(ohm·cm)	キャリア密度 N(cm <sup>-3</sup> )
99:1	5.3	-1.359×10 <sup>17</sup>
96:4	0.51	-2.682×10 <sup>19</sup>
90:10	1.7	— (測定不能)

③AZO薄膜の作製に最適な混合粉体の組み合わせと混合比はZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt%であることが①②より明らかとなったが、固体ターゲットと同程度の低いρ(~10<sup>-3</sup> ohm·cm)を有するAZO薄膜の作製には至っていない。

そこで、ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt%の混合粉体にAlを2~30%添加してρの改善を試みた。図6には、スパッタリング中に発生するプラズマの発光分光スペクトルを示す。図より、波長300~400 nmにはZn原子やAl原子、波長600~950 nmにはAr原子による発光ピークが確認された。また、Al添加量が増加するに従いAl原子の発光強度が大きくなったため、図中のAl原子の発光は添加したAlからの発光であることが考えられる。

次に、AZO薄膜のXRDスペクトルを図7に示す。図より、Alの添加量が2~10%では

ZnO の結晶ピークが確認されたが、20~30 %では結晶性の低下がみられた。また、表 2 より Al 添加量が増加するに従い  $\rho$  は減少している。AZO は透明導電薄膜としての利用が期待されているため、光透過スペクトルを図 8 に示す。図より、何も堆積していないガラス基板の可視光透過率  $T_{380-780nm}$  を 100 % とすると、Al 添加量が 10 % と 20 % でそれぞれ、 $T_{380-780nm}=90\%$ 、 $80\%$  であり、透明導電薄膜として利用可能であることがわかった。このことは、図 8 の堆積膜の外観写真からも確認できる。Al 添加量が 30 % では、外観写真より下地の文字が透過せず鏡面となっているため、Al 金属膜が堆積していると考えられる。これは表 2 の  $\rho$  が最小値を示すことから同様のことが言える。

以上の XRD、 $\rho$ 、 $T_{380-780nm}$  より、Al 添加量として 10~20 % が適量であることがわかった。

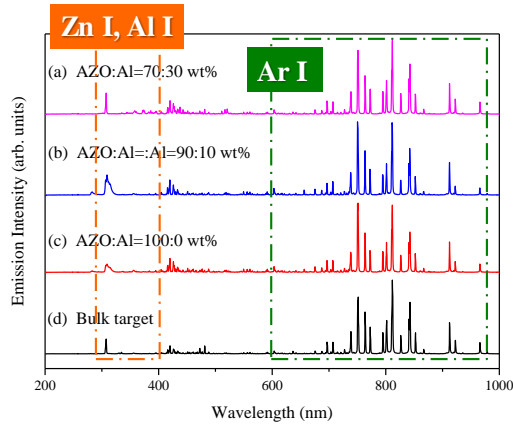


図 6 ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt% に Al を添加した混合粉体を用いたスパッタリングプラズマの発光スペクトル

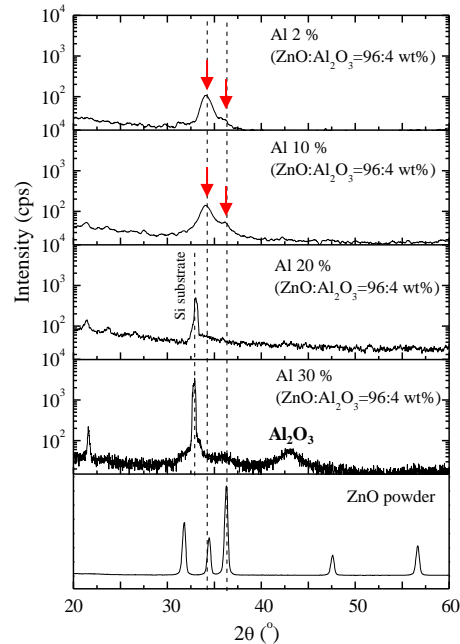


図 7 ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt% に Al を添加した混合粉体による AZO 薄膜の XRD スペクトル

表 2 ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt% に Al を添加した混合粉体による AZO 薄膜の抵抗率  $\rho$

Al 添加量 (%)	抵抗率 $\rho$ (ohm-cm)
0	0.51
2	0.32
10	0.020
20	0.020
30	0.0020

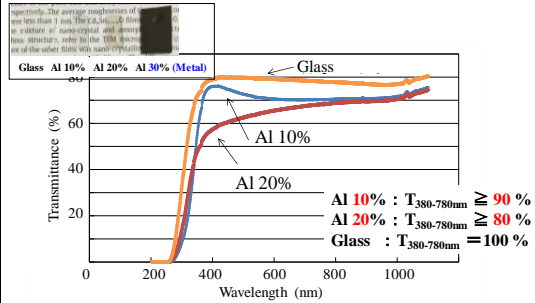
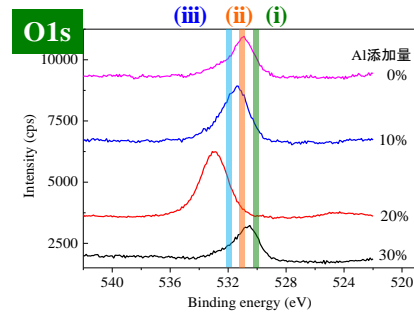
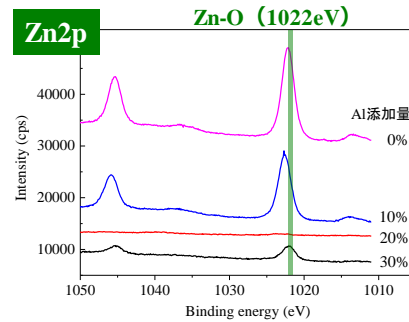


図 8 ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt% に Al を添加した混合粉体による AZO 薄膜の光透過スペクトルおよび外観写真



- (i) O<sup>2-</sup> ions on wurtzite ZnO (529.9eV)
- (ii) O<sup>2-</sup> ions in the oxygen deficient regions within the ZnO matrix (531.2eV)
- (iii) Adsorbed O<sub>2</sub> atoms, or hydroxyl group such as H<sub>2</sub>O (531.9eV)

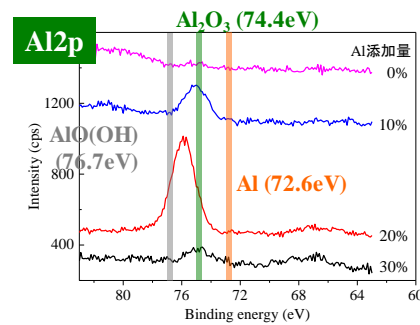


図 9 ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt% に Al を添加した混合粉体による AZO 薄膜の XPS スペクトル

次に、XPS スペクトルを図 9 に示す。図より、Al 20 % 添加した AZO 薄膜では Zn2p および O1s において Zn と O の結合によるピークが観測されなかった。また、Al2p では他の添加量に比べて結合エネルギーが異なるピークが観測され、AlO(OH)に由来する結合を含む可能性があることから、目的とする AZO 構造を持っていないことが示唆された。

よって、混合粉体による AZO 薄膜では、①ZnO&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合わせ、②ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=96:4 wt%の混合比、③Al 10 % 添加を行うことによって、透明かつ低抵抗な AZO 薄膜の作製が可能であることを明らかとした。

(3)粒径の異なる粉体を用いた Ti 薄膜の作製

Ar ガス圧力と RF 電力の条件を変化させて作製した Ti 薄膜について、堆積の有無をプロットしたグラフを図 10 に示す。図より、粒径 300 μm および 90~150 μm では、Ar ガス圧力が 0.3 Pa、10 Pa とともに 50 W、30 Pa では 100 W で薄膜が堆積した。粒径 45 μm では、他の粒径の場合とは異なる結果が得られた。0.3 Pa、50 W では膜が堆積せずに、RF 電力を 150 W に上げて膜の堆積は確認できなかった。10 Pa、20 Pa では 100 W、30 Pa では 200 W 以上で薄膜が堆積した。これらは、図 10 の矢印で示すように、同じ Ar ガス圧力で比較したとき、粒径サイズによって膜堆積(スパッタ)に必要な RF 電力の閾値が異なることがわかった。図 11 において、粒径の異なる 2 種類の粉体がそれぞれ r<sub>1</sub> と r<sub>2</sub> の半径を持つとき、半径の比が r<sub>1</sub>:r<sub>2</sub>=1:k では体積比が V<sub>1</sub>:V<sub>2</sub>=1:k<sup>3</sup> となる。そこで、同じ膜厚(体積)の Ti 薄膜を作製するためには、ターゲット表面からのスパッタ粒子数などを Ar ガス圧力や RF 電力で制御する必要がある。また、図中(a)の同一条件で作製した Ti 薄膜の SEM イメージを図 12 に示す。図より、粒径が大きい(300 μm および 90~150 μm)とき粒子状の堆積物が確認できる。一方、粒径が小さいとき(45 μm)は粒子状とは異なる形状でサイズが大きな堆積物がみられた。XPS による Ti 薄膜の結合状態は粒径に関係なく同様の XPS スペクトルが確認された。

以上より、粒径が異なる粉体ターゲットでは、膜厚(堆積)や表面の堆積物などに違いが現れたが、Ti の結合状態には大きな違いはみられなかった。

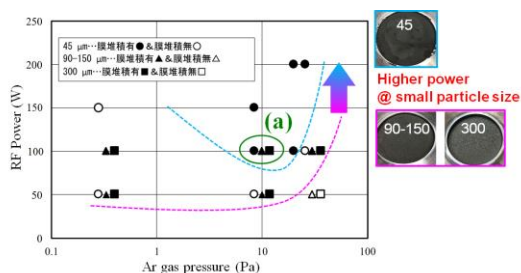


図 10 作製条件による Ti 薄膜堆積の有無

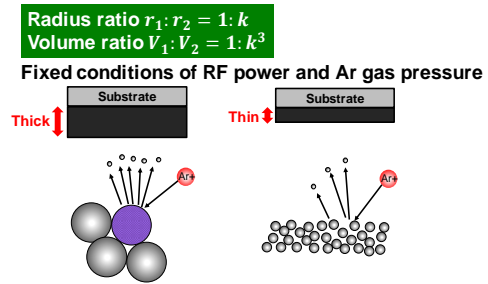


図 11 粒径と堆積膜に関する考察

Difference in SEM image @ 100 W and 10 Pa

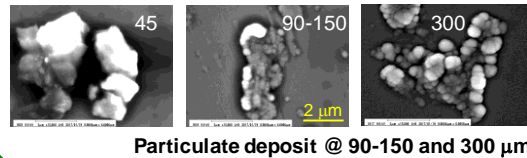


図 12 図 10(a)の SEM イメージ

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- (1) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyū, T. Ihara, R. Tanaka and Y. Suda, Preparation of tris(8-hydroxyquinolino) aluminium thin films by sputtering deposition using powder and powder pressed targets, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, 2017, pp. 06HE01 (4pages), 査読有, doi:10.7567/JJAP.56.06HE01
- (2) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyū, T. Ihara, M. Yamauchi and Y. Suda, Thin-film preparation by back-surface irradiation pulsed laser deposition using metal powder targets, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, 2017, pp. 01AB06 (4pages), 査読有, doi:10.7567/JJAP.56.01AB06
- (3) T. Ohshima, T. Maeda, Y. Tanaka, H. Kawasaki, Y. Yagyū, T. Ihara, and Y. Suda, Sputtering deposition of Al-doped zinc oxide thin films using mixed powder targets, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 2016, pp. 01AA08 (4pages), 査読有, doi:10.7567/JJAP.55.01AA08
- (4) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyū, T. Ihara, Y. Tanaka and Y. Suda, Preparation of mixed bismuth and iron thin films by pulsed laser deposition using powder targets, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 2016, pp. 01AA14 (4pages), 査読有, doi:10.7567/JJAP.55.01AA14
- (5) H. Kawasaki, T. Ohshima, T. Ihara, Y. Yagyū, and Y. Suda, Kinetics of the thin film preparation by sputtering deposition using metal based powder target, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 40, 2015, pp.

7-10, 査読有, doi: 10.14723/tmrsj.40.7

(6) H. Kawasaki<sup>1</sup>, T. Ohshima, Y. Yagyū, T. Ihara, and Y. Suda, Titanium oxide thin film preparation by pulsed laser deposition method using Ti and TiO<sub>2</sub> powder target, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 40, 2015, pp. 21-24, 査読有, doi: 10.14723/tmrsj.40.21

〔学会発表〕(計 23 件)

(1) 稲光萌, 川崎仁晴, 大島多美子<sup>3</sup> 番目, 他 2 名, 複数元素の粉体ターゲットを用いた発光素子薄膜の作製 I, 第 63 回応用物理学会春期学術講演会, 2017 年 3 月 14 日, パシフィコ横浜 (神奈川県, 横浜市)

(2) T. Ohshima<sup>1</sup> 番目, H. Kawasaki, Y. Suda, 他 3 名, Sputtering deposition of powder target using low melting point material, 9th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications (ISPlasma2017), 2017 年 3 月 4 日, 中部大学 (愛知県, 春日井市)

(3) T. Ohshima<sup>1</sup> 番目, H. Kawasaki, Y. Suda, 他 5 名, The single chamber solid oxide fuel cell prepared using plasma deposition process, 26th Annual Meeting of MRS-J, 2016 年 12 月 20 日, 横浜情報文化センター (神奈川県, 横浜市)

(4) H. Kawasaki, T. Ohshima<sup>2</sup> 番目, 他 2 名, Thin film preparation by plasma processes using several metal powder targets I', 26th Annual Meeting of MRS-J, 2016 年 12 月 20 日, 横浜情報文化センター (神奈川県, 横浜市)

(5) 岩屋匡紀, 大島多美子<sup>2</sup> 番目, 川崎仁晴, 他 3 名, プラズマプロセスによる一室型固体酸化物燃料電池の作製, 平成 28 年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2016 年 12 月 3 日, 対馬市文化センター (長崎県, 対馬市)

(6) T. Ohshima<sup>1</sup> 番目, H. Kawasaki, Y. Suda, 他 5 名, The proton conducting single chamber SOFC prepared by RF magnetron sputtering, The 38th International Symposium on Dry Process (DPS2016), 2016 年 11 月 22 日, 北海道大学 (北海道, 札幌市)

(7) H. Kawasaki, T. Ohshima<sup>2</sup> 番目, Y. Suda, 他 2 名, Preparation of several kinds of elements mixed thin films by plasma process using powder targets, The 38th International Symposium on Dry Process (DPS2016), 2016 年 11 月 22 日, 北海道大学 (北海道, 札幌市)

(8) 大島多美子<sup>1</sup> 番目, 川崎仁晴, 須田義昭, 他 2 名, 混合粉体ターゲットを用いた AZO のスパッタリング成膜, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都, 目黒区)

(9) T. Ohshima<sup>1</sup> 番目, H. Kawasaki, Y. Suda, 他 2 名, Deposition of Al-doped zinc oxide thin films using various mixed powder targets by sputtering method, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications (ISPlasma2016), 2016 年 3 月 7 日, 名古屋大学 (愛知県, 名古屋市)

(10) H. Kawasaki, T. Ohshima<sup>2</sup> 番目, Y. Suda, 他 3 名, Preparation of functional thin films by pulsed laser deposition method using a metal powder target, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications (ISPlasma2016), 2016 年 3 月 7 日, 名古屋大学 (愛知県, 名古屋市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大島 多美子 (OHSHIMA, Tamiko)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号: 00370049

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

川崎 仁晴 (KAWASAKI, Hiroharu)

須田 義昭 (SUDA, Yoshiaki)

青木 振一 (AOKI, Shinichi)

池上 知顕 (IKEGAMI, Tomoaki)

加島 篤 (KAJIMA, Atsushi)

中宮 俊幸 (NAKAMIYA, Toshiyuki)

光木 文秋 (MITSUGI, Fumiaki)