

令和元年6月19日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04999

研究課題名(和文)裏面照射粉体PLD法による3次元構造を持つ多層多元素薄膜の作製

研究課題名(英文)Development of the 3 dimensional structural multi-layer thin film preparation processes by the back side irradiation using powder target PLD method

研究代表者

川崎 仁晴 (Kawasaki, Hiroharu)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・教授

研究者番号：10253494

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：PLD装置で用いるターゲットホルダとして透明の石英ガラスを用い、粉体を少量充填し、Nd:YAGレーザを裏面から照射する新しいPLD法を開発した。これを用いて酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の薄膜を作製した。作製した薄膜のSEM像は、やや粗く多くのドロップレットが確認された。成膜速度は通常のPLDに比べると非常に遅い。XPSによる分析結果から、表面の組成はTiO<sub>2</sub>であることがわかった。XRDの分析結果から、薄膜は結晶性があり、ルチルとアナターゼの混合したマルチエレメントの薄膜であった。結晶性は成膜後の基板加熱によって制御できることや、成膜速度が、通常のPLD方よりも遅いこともわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

裏面照射型粉体ターゲットPLD法を用いて、機能性薄膜の作製を行った。その結果機能性薄膜が作製できることがわかった。この成果は、無限の組み合わせの多元素薄膜の作成が可能であることを示唆しており、プラズマプロセスを用いた薄膜作製の汎用性向上に大いに役立てられると考えている。また、この方法を応用できれば、2次元薄膜や、3次元多元素機能性薄膜作製システムの開発に応用できる。これによって、3次元の多元素機能性薄膜作製システムを開発し、成膜速度を向上できれば、金属の3次元プリンタへの応用も可能となる。

研究成果の概要(英文)：Functional thin films were deposited using a new thin-film preparation method named the back-surface irradiation pulsed laser deposition (BIPLD) method. In the BIPLD method, powder targets were used as the film source placed on a transparent target holder, and then a visible-wavelength pulsed laser was irradiated from the holder side to the substrate. Using this new method, titanium oxide thin films were deposited on the silicon substrate. Surface scanning electron microscopy (SEM) images suggest that all of the thin films can be prepared on the substrate with some large droplets irrespective of the kind of target used. X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) measurement results suggest that rutile and anatase TiO<sub>2</sub> crystal peaks were observed for the films prepared using the TiO<sub>2</sub> rutile powder target. The crystallinity of the prepared films was changed by annealing after deposition.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：粉体ターゲット スパッタリング成膜

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

プラズマを用いた薄膜作製のうち、固体のバルクターゲットを用いる方法 (Physical Vapor Deposition:PVD) には、多くの方法がある。もっとも利用されているスパッタリング成膜法は、非常に歴史が古く成膜機構も十分調べられているが、結晶性の高い薄膜を作る場合は、基板加熱が必要である。パルスレーザーデポジション (Pulsed Laser Deposition:PLD) 法は、比較的簡単に高い結晶性の薄膜が作製できる方法として知られ、これまで多くの薄膜作製に利用されてきた。この方法では、大面積均一薄膜の作製が難しい事やプラズマ領域をレーザーが通るため、構造上工夫が必要である事などが問題とされてきた。これらの方法では、一般に密度が比較的高いバルクターゲットが用いられ、いくつかの成分 (元素) を持つ多元素薄膜を作製する場合には、各々の元素成分を持つターゲットを複数利用するマルチターゲットタイプのものか、あらかじめ複数の成分を持つターゲットを焼き固めて作製し、これをターゲットとする方法が利用される。我々はこれまで粉体を焼き固めたもの、あるいは圧縮したもの、爆縮させたものを用いてターゲットとして薄膜の作製を行い、いくつかの薄膜作製に成功している。しかしながら、これらの成膜プロセスは一般的に高価であることや、不純物の問題などで十分に制御された成膜は行われていない。特に有機 EL 薄膜として利用されている  $Alq_3$  や、超高硬度薄膜 ( $\beta-C_3N_4$ ) の作製に利用されているヘキサメチレンテトラミン ( $C_6H_{12}N_4$ ) は、加熱すると変質したり毒性が表れたりする。また、極低温の液体窒素や液体ヘリウムを利用して硬度を向上させた方法を開発し、一部成功させたが、装置が複雑であり液体ヘリウムを利用させているため安価にならないという点が問題であった。一方、機能性薄膜の中には、多くの成分を混合させて初めて機能を発現できる物もある。例えば、磁性体薄膜である酸化ビスマス鉄 (BIG) や希土類鉄ガーネット等の場合は、粉体の混合比を 5:3:12 等の比率に正確に合わせなければならない。そのため、純粋なターゲットを別々に独立して利用し、異なるスパッタ条件で薄膜を作製する方法や、通常粉体として存在するターゲットを適当な濃度比で混ぜ合わせ、高温で焼結させてターゲットとして用いる方法が用いられる。しかし、これらの方法は高価となるだけでなく、加熱により変質する材料や、多数の元素が精密な混合率を持つ磁性材料などではこの方法が利用できない等の多くの問題点がある。我々はこの問題を解決するために粉体をそのままターゲットに用いる成膜方法を開発した。この方法によって、多くの薄膜を作製し、例えば、高品質な有機 EL 薄膜や磁性体薄膜の作製が容易に作製できることや、各ターゲット粉体を無駄なく利用できる事などを明らかにしてきた。

これらの研究の過程で、我々は、図 1 に示す様にガラスの基板ホルダー上に粉体を置き、そのガラス面側からレーザーを照射したところ、レーザー照射とは逆の面からプラズマプルームが発生することを明らかにした。これを用いれば、プラズマプルームの発生する空間に基板を置くことで通常の PLD と同じ原理で薄膜作製 (蒸着) が可能となると考えられる。もしこの方法で薄膜作製ができれば、レーザーが照射される空間が独立し、薄膜作製機構が制御しやすい。さらに、プルームの存在する空間の位置制御も容易になるため、2~3 次元薄膜の作製や 3 次元プリンターへの応用が可能となる。本課題では、この方法を用いた薄膜作製機構の解明と、2 次元薄膜の作製を試みた。

### 2. 研究の目的

本研究では図 1 に示す様に、粉体をターゲットとして利用し、PLD 法によって薄膜を作製する。この時、ターゲットホルダーとして透過性の高いガラス基板を用い、通常とは逆に、そのガラス面側からレーザーを照射する。ターゲットに対向する面に基板を置き、アブレーションプルームを用いて薄膜の作製を行う。また、レーザー照射位置を変えることによって 2 次元分布を持つ薄膜が作製できるかどうかを調べる。

本研究では、(1) 入射光の波長、(2) エネルギー密度、(3) 粉体のサイズ、(4) 粉体の物理的特性、等を変えて、この方法による成長機構を調べるとともに、固体をターゲットとした場合との相違点を調べた。また、この方法を利用した多元素薄膜作製、2 次元薄膜作製法に関する最低条件を開発する。

### 3. 研究の方法

図 2 に粉体ターゲットを用いた裏面照射 PLD 成膜装置を示す。図に示す様に、一般的な成膜用真空容器内に、ターゲットホルダーと基板ホルダーを設置した。通常の PLD 装置で用いるターゲットホルダーの代わりに透過率の高い石英ガラスを用い、その上に粉体ターゲットを少量充填し、

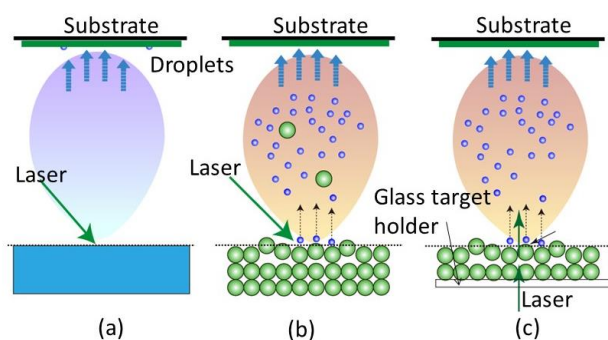


図 1 粉体をターゲットとして利用した PLD による薄膜作製

Nd:YAG レーザをホルダの裏面から照射した。レーザはNd:YAG レーザ (HOYA continuum; wavelength, 基本波1064nm、第2高調波532 nm、第3高調波355nm; pulse duration, 1–2 ns; maximum output energy, 650 mJ) で、レーザフルエンスは2~5J/cm<sup>2</sup>になる様に調整した。粉体ターゲットを用いる場合、排気口にコンダクタンスを設け、十分に時間をかけてロータリーポンプのみで100Pa程度まで予備排気を行う。その後、ターボ分子ポンプを併用して基底真空 (5×10<sup>-3</sup>Pa以下) にする。アルゴン (Ar) と酸素 (O<sub>2</sub>) の混合ガスを導入し、混合雰囲気ガス中での成膜を行う。圧力は基底真空から10Paまで変化させた。ターゲットとしては、光触媒として利用されている酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) や高硬度材料であるBN薄膜、磁性材料であるBi薄膜、水素脆化防止膜であるAl薄膜の作製を行った。なお、同じ装置、同じ成膜条件でTiのバルクターゲット (99.9%) を用いた薄膜作製も行い、膜質の比較を行った。実験条件などの詳細は表1に示す。

プラズマプロセスの観測には、発光分光装置 (Ocean Optics : MAYA2000) を用いた。作製された薄膜の膜質は、X線回折装置 (XRD : RIGAKU; RINT2100V) や、X線光電子分光装置 (XPS : JEOL; JPS9010)、原子間力顕微鏡 (AFM : JOEL; JSPM4210)、フィールドエミッション走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、エリオニクス : ERA-8900FE) およびエネルギー分散型X線分析装置 (EDX : EDAX, Element) を用いて評価を行い、その特徴を調べた。

表1 実験条件

Target	BN 10 μmφ, Ti, TiO <sub>2</sub> 45 μmφ, Bi 30μmφ, Al 45 μmφ (>99.5 %) powder
Substrate	Si (100)
Laser	Nd:YAG
Wavelength	532 nm
Power	Max. 650 mJ
Base pressure	< 1×10 <sup>-3</sup> Pa
Gas	Ar, O <sub>2</sub>
Gas pressure	Base pressure ~ 10 Pa
Gas flow rate	10 sccm

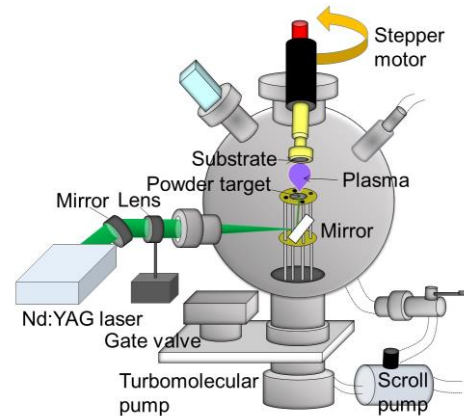


図2 裏面照射 PLD 成膜装置

#### 4. 研究成果

##### (1) プラズマの分析

図3には、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体を用いて裏面 PLD によって薄膜を作製したときのプラズマプルームを分光計測結果によって分析した結果を示す。結果から Ar の発光と思われるスペクトルが確認された。他の原子に比べ融点の低い Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合には、Bi の原子発光と同じ波長に非常に弱い原子状発光ピークが確認出来た。しかしながら、その他のターゲットの場合スペクトルは Ar 原子発光のみであった。また、通常の PLD と比較すると強度が弱く、イオンが確認出来なかった。

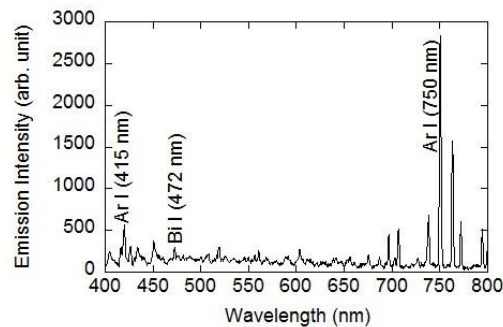


図3 発光分光分析結果

また、プローブを用いて、プルーム中のプラズマ密度の計測を試みた。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合、時間平均した場合の電子密度はおおよそ 3×10<sup>9</sup>cm<sup>-3</sup>、電子温度は 1eV 程度であった。酸化 Sn を用いたプルーム計測の場合も同様に ~10<sup>9</sup>cm<sup>-3</sup> の密度に相当する電子飽和電流が得られたが、それ以外の粉体 (Ti や Al 等) では、電子飽和電流、イオン飽和電流が正確に計測できず、正確な電子温度や電子密度は計測できなかった。

PLD 法の場合、プラズマの生成がパルスであるためプローブ計測が正確に行えなかった。そのため、同様に粉体を用いたスパッタリング成膜装置を用いて Ti に関する粉体ターゲットとバルクターゲットの電子密度の比較を行った。

図 4 には投入電力 P に対する電子温度  $T_e$  および電子密度  $n_e$  の依存性を示す。電子密度は  $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$  であり、電力の増加とともに密度が増加することがわかった。図 5 には、粉体ターゲットの混合比に対する電子温度  $T_e$  および電子密度  $n_e$  の依存性を示す。結果から  $T_e, n_e$  ともに混合比に対して大きな依存性を示さないことがわかった。

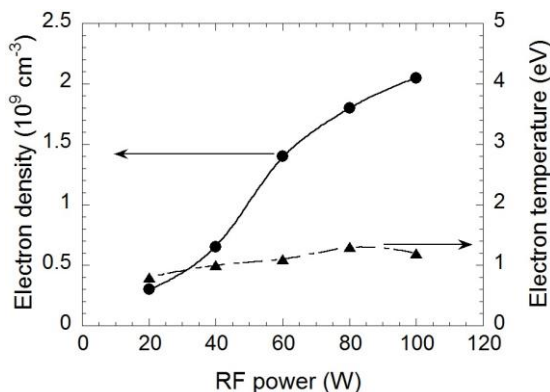


図 4 投入電力に対する電子温度  $T_e$  および電子密度  $n_e$  の依存性

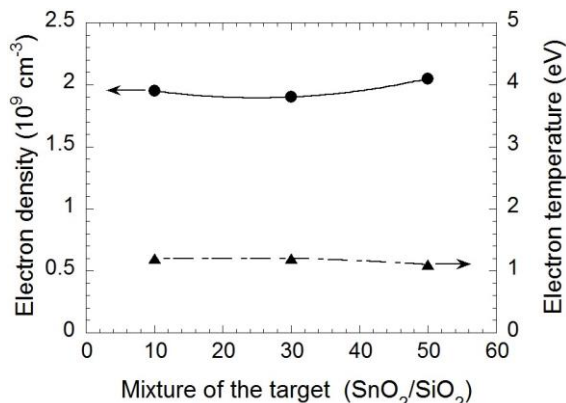


図 5 粉体ターゲットの混合比に対する電子温度  $T_e$  および電子密度  $n_e$  の依存性

## (2) 薄膜の表面形状と膜厚

図 6 に Ti 粉体ターゲットを用いて作製した薄膜の SEM 像を示す。図に示す様に、Ti 薄膜と思われる薄膜が堆積されている事が判る。一方で表面に大きなドロップレットが存在する事が判った。ドロップレットのサイズは大きいものでも  $5 \mu\text{m}\phi$  であり、詳細に観測すると、さらに小さい粒子が凝集した形状である事から、ターゲットそのもの ( $45 \mu\text{m}\phi$ ) が付着したものではなく、PLD で薄膜が作製される過程で、プラーム中で形成された微粒子であると考えている。

図 7 に Bi 粉体ターゲットを用いて作製した薄膜の SEM 像を示す。図に示す様に、Bi 薄膜と思われる薄膜が堆積されている事が判る。Ti と同様にほぼ同じ大きさのドロップレットが存在している。

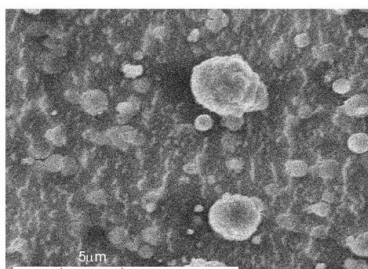


図 6 作製した Ti 薄膜の SEM 像

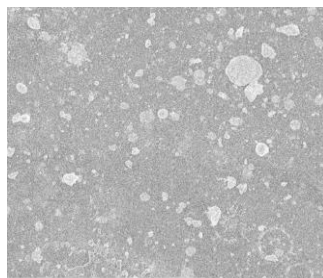


図 7 作製した Bi 薄膜の SEM 像

図 8 には、成膜した薄膜の膜厚分布と成膜速度のレーザフルエンス依存性を示す。レーザの照射位置を中心にほぼ左右対称であり、ガウス分布に近い膜厚分布であることがわかる。これは、レーザの半径方向の強度分布とほぼ同じ分布である。このことから、裏面照射 PLD の場合はレーザ強度とほぼ同じ分布をする事が予想できる。更にこの結果から、2 次元分布をもつ薄膜の作成が可能であることと、その空間分布および成膜速度はレーザ照射半径とその強さに依存することがわかった。

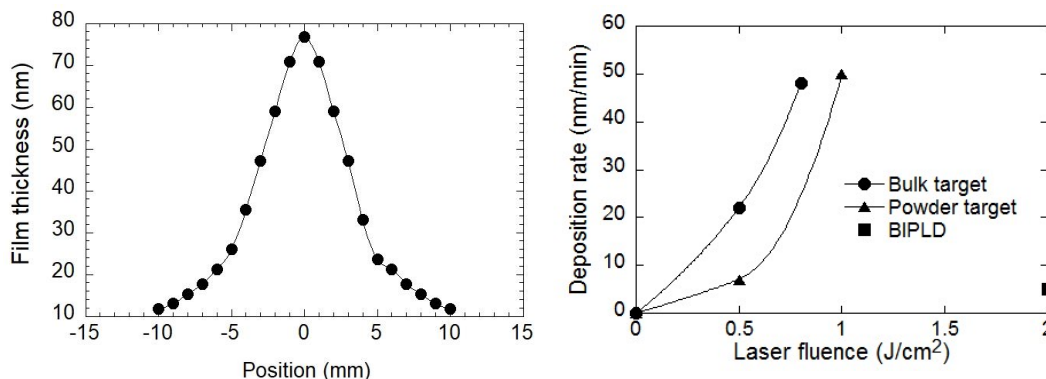


図 8 成膜した薄膜の膜厚分布および成膜速度のレーザフルエンス依存性

### (3) 薄膜の表面分析

図9には裏面PLD法を用いて作製した薄膜のXRD分析結果を示している。結果から、アナターゼタイプとルチルタイプの両方の結晶性を持つTiO<sub>2</sub>薄膜が作製されている事が判る。図10には、図9の薄膜を400度で30分大気圧アニールした結果を示している。アニールを行った場合、多結晶の結晶ピークが表れる事がわかった。図11には同じ手法で作製したBN薄膜のXRD薄膜分析装置を示す。BNの結晶ピークが表れており、BN薄膜が作製されている事が判った。

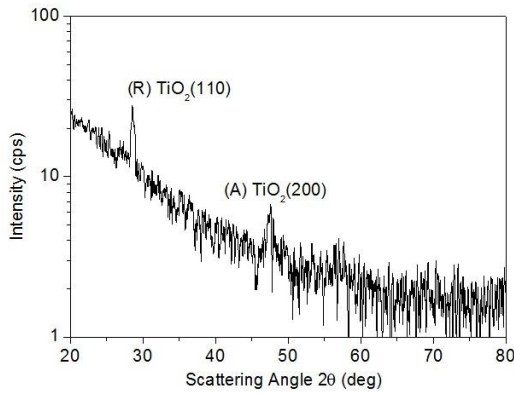


図9 XRDによる分析結果：非加熱

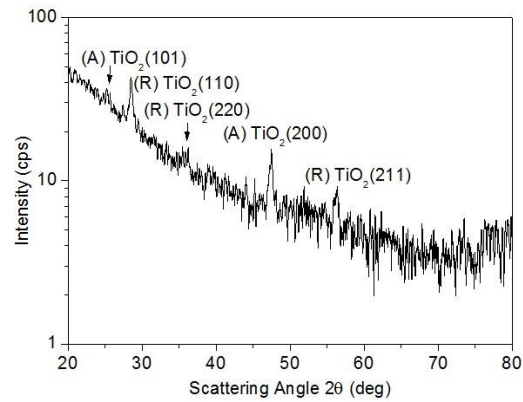


図10 XRDによる分析結果：アニール後

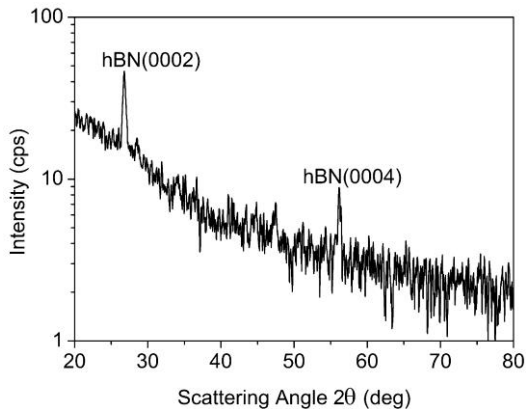


図11 BN薄膜のXRD分析結果

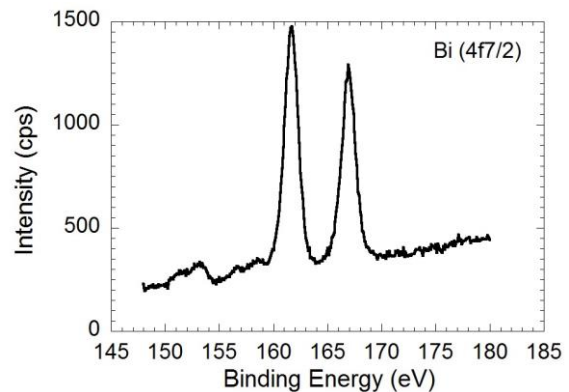


図12 Bi薄膜のXPS分析結果

図12には、作製した薄膜を、XPSを用いて測定した組成分析結果を示す。結果から、Biのピークが表れておりBi薄膜が作製できている事が示唆された。

### (4) 結論および今後の課題

裏面照射型PLD法によって粉体ターゲットを用いたPLD成膜プロセス過程を調べた。また、この方法を用いた高品質薄膜を作成するための条件を調べた。その結果、今回用いた実験手法で薄膜作製は出来るが、PLDで発生するプラズマの電子密度や電子温度は低く、作製される薄膜の膜厚は薄いことが判った。

分光装置を用いたプラズマの分光結果からは、RFスパッタリングプラズマ中にTi原子は観測されず、発光強度も弱い。このことは、本方法の成膜機構がPLDよりも通常のスパッタリング法やプラズマCVD法に近い事を示唆している。XRDの分析結果から、粉体を用いた場合でも結晶性のあるTiOやTiO<sub>2</sub>薄膜が作製出来る事が解った。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計10件/3年：査読付きのみ。10例表示)

1) Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Masanori Shinohara, Yoshiaki Suda, Preparation of Sn doped SiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering deposition using metal and metal oxide powder target, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 58, SAAD04 (2019). <https://doi.org/10.7567/1347-4065/aaea67>

2) Hiroharu Kawasaki, Hiroshi Nishiguchi, Takumi Furutani, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Masanori Shinohara, Yoshiaki Suda, Surface coating on the cylinder pipe inside for hydrogen entry prevention using plasma process, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 57, 01AB02 (2018).

- 3) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, M. Shinohara, Y. Suda, Preparation of metal doped SiO<sub>2</sub> films by magnetron sputtering deposition using metal oxide mixture powder target, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 43[1] 27-30 (2018).
- 4) 篠原 正典, 富永 泰佑, 下村 勇登, 猪原 武士, 柳生 義人, 大島 多美子, 川崎 仁晴, エーテルを原料に用いた親水性アモルファス炭素膜の堆積と堆積反応の赤外分光解析, *電気学会論文誌A* Vol.138(11), 538-543 (2018). <https://doi.org/10.1541/ieejfms.138.538>
- 5) 篠原 正典, 富永 泰佑, 下村 勇登, 猪原 武士, 柳生 義人, 大島 多美子, 川崎 仁晴, エチレンプラズマによるアモルファス炭素膜堆積の堆積過程の赤外分光解析, *電気学会論文誌A* Vol.138(11), 544-550 (2018). <https://doi.org/10.1541/ieejfms.138.544>
- 6) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, M. Shinohara, Y. Suda, Sterilization for *Bacillus Subtilis* var. natto by Low Pressure Sputtering and Laser Ablation Plasma using Metal Powder Target, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* 2018 年 43 卷 5 号 p. 293-296  
<https://doi.org/10.14723/tmrsj.43.293>
- 7) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, R. Tanaka, Y. Suda, Preparation of tris(8-hydroxyquinolino)aluminium thin films by sputtering deposition using powder and powder pressed targets, *Japanese Journal of Applied Physics* 56, 06HE01 (2017).  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06HE01>
- 8) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, M. Shinohara, Y. Suda, Preparation of Sn doped SiO<sub>2</sub> films using SiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> mixture powder target by magnetron sputtering deposition, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol. 42[3] 73-76 (2017)  
<https://doi.org/10.14723/tmrsj.42.73>
- 9) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, M. Shinohara, Y. Suda, Optical Study of Laser Ablation Plasma Irradiation for the Bacteria Sterilization using Metal Oxide Target, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol. 41 (2016) No. 2 p. 205-208. DOI:10.14723/tmrsj.41.205
- 10) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, M. Shinohara, Y. Suda, Preparation of mixed bismuth and iron thin films by pulsed laser deposition using powder targets, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 01AA14 (2016). DOI:<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.01AA14>

[学会発表] (計 39 件/3 年: 本人発表文のみ)

- 1) 代表) H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, M. Shinohara, Y. Suda, Trial of the two-dimensional functional thin film preparation by sputtering method using powder targets, ISPlasma2019/IC-PLANTS2019, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan (2019. 3. 18)

[図書] (計 1 件/3 年)

- 1) プラズマ CVD における成膜条件の最適化に向けた反応機構の理解とプロセス制御・成膜事例 サイエンス&テクノロジー 2018 年 9 月 ISBN:486428170X

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)  
○取得状況 (計 1 件)  
名称: 除菌、殺菌又は滅菌装置及び除菌、殺菌又は滅菌方法  
発明者: 川崎仁晴、大島多美子  
権利者: 独立行政法人国立高等専門学校機構  
種類: 特許権  
番号: 特許第 6 2 8 3 1 9 7 号  
取得年: 平成 3 0 年 2 年 2 日  
国内外の別: 国内

[その他] ホームページ: <https://hiroharu0714.wixsite.com/mysite>

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者 無し

(2) 研究協力者

- 大島 多美子 (Tamiko Ohshima)  
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  
柳生 義人 (Yoshihito Yagyu)  
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: 40435483  
猪原 武士 (Takeshi Ihara)  
佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・講師 研究者番号: 30634050  
篠原 正典 (Masanori Shinohara)  
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: 30634050