

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03523

研究課題名（和文）複合パルスレーザー蒸着法による酸化物半導体成膜

研究課題名（英文）Oxide semiconductor film growth by combined pulsed laser deposition

研究代表者

伊庭野 健造（IBANO, KENZO）

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80647470

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）：ECRプラズマを背景とした複合PLDにより、アブレーション中タンゲステン粒子の輸送及び堆積が確認された。さらに、酸素プラズマの使用で酸化タンゲステンの薄膜が形成され、化学反応を伴う堆積が可能であることが示された。また、マグネトロンプラズマ源を用いた複合PLD装置も整備され、LiCoO₃薄膜の成膜に成功し、酸素プラズマによる酸素欠陥の低減効果についても示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、PLDプロセスにおいて背景プラズマを用いた場合の影響を明確にし、酸化物薄膜の組成制御が可能であることを実証した。これにより、酸化物半導体など高機能材料の開発に対する新たなアプローチが提供された。特に、高性能リチウムイオン電池の電極材料開発において、本技術は重要な貢献を果たす可能性がある。

研究成果の概要（英文）：Using ECR plasma as a background, the transport and deposition of tungsten particles during ablation in composite PLD were confirmed. Additionally, the use of oxygen plasma led to the formation of tungsten oxide thin films, demonstrating that deposition with chemical reactions is possible. A composite PLD system with a magnetron plasma source was also established, successfully fabricating LiCoO₃ thin films and demonstrating the effect of oxygen plasma in reducing oxygen vacancies.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：プラズマプロセス 酸化物半導体 パルスレーザー 薄膜

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

透明電極や、ガスセンサ、光触媒、電池電極、除菌材料などの先端デバイスとして、酸化物半導体(OS)薄膜の利用が拡大し、薄膜の品質向上が求められている。OS 薄膜の製造法として、パルスレーザー蒸着法(PLD)が着目されているが、点ソースであるため成膜範囲が狭くなり、非均一性が生じやすい。また酸化や窒化が生じにくく、反応性成膜にも課題がある。本研究では PLD へプラズマ場を導入した複合 PLD により課題を解決する。

2. 研究の目的

複合 PLD における放出粒子と背景プラズマの相互作用を解明し、空間均一性、反応制御性を向上させる。また、複合 PLD によるナノ構造薄膜の直接合成において、得られるナノ構造の特性(組成、形状)を解明する。複合 PLD における複雑なパラメータを機械学習で解析し、OS 薄膜の高性能化に資する最重要因子を解明する。

複合 PLD における物理過程の解明と機能性 OS 薄膜の高性能化が本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、まず ECR プラズマ(電子密度 $\sim 10^{18}\text{m}^{-3}$)を背景に用いた複合 PLD(パルスレーザー堆積)を実施した。2.45GHz のマイクロ波電源(最大 3kW 出力)真空容器、および最大 0.1T の外部磁場を形成する電磁コイルを備えた装置に、Nd:YAG レーザー(1064nm, パルス幅 0.1ms, 10ns)を導入した。被照射試料をプラズマ流れに垂直に設置し、PLD ターゲット(タングステン:W)をプラズマ流れに平行に設置して、アブレーションプラズマが試料に直接堆積しないように配置した(図1)。さらに、PLD 専用装置にマグネトロンプラズマ源を設置した別方式の複合 PLD 装置も構築し、リチウム電池用電極材である LiCoO_2 薄膜の成膜に関する実験も実施した(図2)。

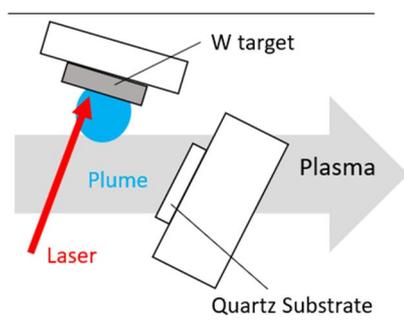


図1 ECR プラズマを用いた複合 PLD プロセスの実験概要図

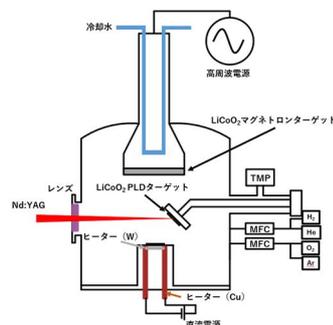


図2 マグネトロンプラズマを用いた複合 PLD プロセスの実験概要図

4. 研究成果

本研究により、ECR プラズマを背景にした PLD において、アブレーションプラズマが直接到達しないにも関わらず、試料へのタングステンの堆積が確認された。さらに、試料ホルダをバイアスすることで堆積量の調整が可能であることが明らかになった。また、不活性の He プラズマおよびプラズマ化していない酸素ガスを使用した場合は、金属光沢を示すタングステン薄膜が確認されたが、酸素プラズマを使用した場合は酸化タングステンの形成を示唆する黄色い薄膜が

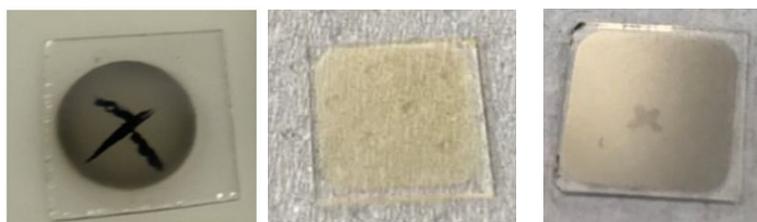


図3 ECR 複合 PLD プロセスおよび PLD プロセスにより製膜された W 薄膜
(左: He プラズマ、中: 酸素プラズマ、右: 酸素ガス)

形成された(図3)。以上の結果より、複合 PLD において、アブレーション W 粒子が ECR プラズマ流による移送されること、また本プロセスによる化学反応を伴う堆積が可能であることが示された。

マグネトロンプラズマと PLD の複合プロセスによる LiCoO_2 薄膜の成膜においては、プラズマ用背景を酸素ガスと酸素プラズマを用いて結果を比較した。ラマン分光法を用いた薄膜の解析結果を図4に示す。室温での結果は十分な結晶が得られず、700°C 加熱においては基板に用いたステンレス基板が劣化し、十分なピークを得られていない。300 と 500 の実験では LiCoO_2 に由来する 595cm^{-1} (A_{1g})と 486cm^{-1} (E_g)のピーク及び、Li 欠損した Co_3O_4 に由来する 520cm^{-1} (T_{2g}), 690cm^{-1} (A_{1g})のピークがそれぞれ観察されている。PE-PLD 法による 500 加熱の実験でのみ、Li 欠損 Co_3O_4 のピークが低減しており、酸素プラズマにより結晶の組成が改善されていることが示唆された。

リチウムイオン電池としての電極性能も評価した。500 で製膜した LiCoO_2 薄膜試料を用いてコインセルを作製し、CV 測定を行った結果を図5に示す。PE-PLD では 3.92V と 3.9V に、PLD では 3.89V と 3.95V にそれぞれ明確な酸化還元ピークが観測され、六方晶の二層共存反応と考えられる。また、PLD 法で観察された 4.08V と 4.06V および 4.18V と 4.16V の 2 対のマイナーピークは六方晶から単斜晶、単斜晶から別の六方晶への相転移と考えられる。酸化還元ピークのピーク間距離が PE-PLD 法のほうが小さくなっており、安定的な電極反応が起きていることが示唆された。

以上の結果により、複合 PLD による酸素の供給が LiCoO_2 薄膜成膜におけるプラズマの影響を明確にし、酸化物薄膜成膜時の組成制御が可能になることを確認した。今後さらに条件を最適化し、更なる結晶性の向上を目指す。

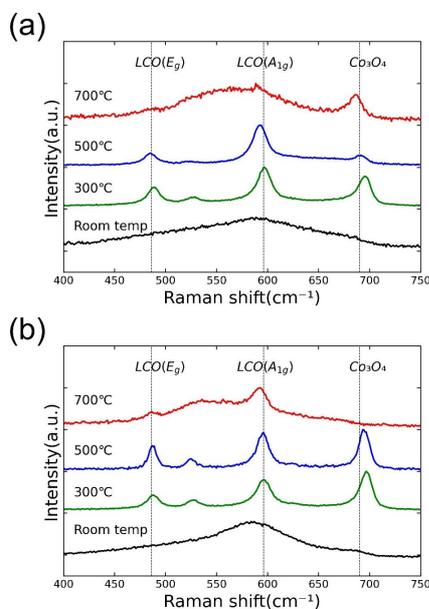


図4 (a) PE-PLD (b) PLD による LiCoO_2 薄膜のラマン分光法測定結果

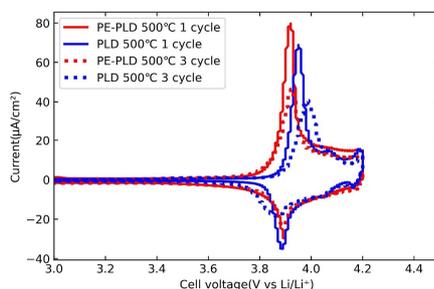


図5 PE-PLD、PLD による LiCoO_2 薄膜電極の CV 測定結果

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 Shin Kajita , Atsushi M. Ito , Kenzo Ibane	4. 巻 132
2. 論文標題 Growth of fiberform nanostructures on metal surfaces by helium plasma irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JOURNAL OF APPLIED PHYSICS	6. 最初と最後の頁 181101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0123430	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5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 伊庭野 健造, 住吉 宥哉, 平松 厚之, 彦田 颯人, 伊藤 遥輝, リ ハンテ, 上田 良夫
2. 発表標題 複合パルスレーザー蒸着法による酸化物半導体成膜
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会第39回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ibane, Kenzo
2. 発表標題 Fibrous nanostructures formation using helium plasma and their applications as functional materials
3. 学会等名 2022 Gaseous Electronics Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuya Sumiyoshi, Kenzo Ibane, Yuki Yamada, Yasuyuki Kondo, Heun Lee, Yoshio Ueda
2. 発表標題 Fabrication and Performance Evaluation of Lithium Cobalt Oxide (LiCoO ₂) Thin-Film Electrodes by PE-PLD Method
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hayato Hikota, Kenzo Ibane, Heun Lee, Yoshio Ueda
2. 発表標題 Gas Sensing Properties of Tungsten Oxide with Helium-Induced Nanostructure
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Hiramatsu, Kenzo Ibane, Heun Lee, Yoshio Ueda
2. 発表標題 Three-Dimensional Si/C Composite Thin Films with Helium-Induced Nanostructures for Use as Anode Materials for Next-Generation LIBs
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
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