

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：32708

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04887

研究課題名（和文）酸化物薄膜の低ダメージ高速堆積技術の開発とメカニズムの解明

研究課題名（英文）Development of low-damage, high-rate deposition technology for oxide thin films and elucidation of the mechanism

研究代表者

安田 洋司 (Yasuda, Yoji)

東京工芸大学・工学部・准教授

研究者番号：20460173

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）：本課題では酸化物薄膜の低ダメージ・高速堆積技術の開発を主眼に置いた。特に酸化タングステンや酸化インジウムスズ(ITO)薄膜を扱い低ダメージ・高速での堆積技術の開発を行った。昇華的にスパッタされると考えられる酸化タングステン膜はスパッタ電流一定の下、スパッタ電圧を上げると堆積速度が上昇することが分かった。また、ITOのような透明導電性薄膜やITOで金属膜を挟んだ積層構造膜を作成し良好な放射効率を有する透明アンテナを実現した。また作成した膜をアニール処理することでさらなる放射効率の向上に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会推進法が制定され従来の化石燃料から水素燃料を中心とした社会に変わりつつある中で本研究で取り扱った酸化タングステン膜は電源不要で水素ガスを検知する水素ガスセンサーとしても利用が可能である。高速堆積技術が開発されればさらなる水素ガスセンサーの普及につながると考えられる。また通信の世界では5Gやその次の6Gと進化を続けておりそれに伴いアンテナをいくつも並べたアレイタイプが要求されている。本研究で取り扱った透明アンテナは専用の基地局を用意するのではなく既存のビルの窓などをアンテナとして利用するために必要な基礎技術を見出したと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The main focus of this project was the development of low-damage and high-speed deposition techniques for oxide thin films. In particular, tungsten oxide and indium tin oxide (ITO) thin films were treated and low-damage and high-speed deposition techniques were developed. It was found that the deposition rate of tungsten oxide films, which are considered to be sputtered by sublimation, increased when the sputtering voltage was increased under constant sputtering current. Transparent conductive thin films such as ITO and multilayer structure films with a metal film sandwiched between ITO were also prepared to realise transparent antennas with good radiation efficiency. The radiation efficiency was further improved by annealing the films.

研究分野：薄膜堆積技術の開発

キーワード：酸化物薄膜 低ダメージ堆積 高速堆積 対向ターゲット式スパッタ法 透明アンテナ ITO

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化タングステン(WO_3)膜は、水素ガスに反応し色が変わるため外部電源不要の水素ガスセンサー材料として注目されている。実用上、できるだけ低コストで均一な膜を高速で大面積で製造可能で、経年変化が少ない耐久性に優れた膜であることが望まれる。しかし、 WO_3 膜を通常のマグネトロンスパッタ装置を用いた反応性スパッタ法で 500V 以下の低いスパッタ電圧で作製すると、数 nm/min 程度の極めて遅い堆積速度でしか膜を作製できない。さらにスパッタ成膜中にターゲット表面から放出される大量の酸素負イオンによる衝撃で、基板中央付近で酸素不足の不均一な膜が堆積され実用に耐えない。また、タングstenは昇華性の材料のため高いスパッタ電圧でスパッタするとタングstenが昇華的に放出されるのではないかと考えスパッタ電圧に着目し堆積を試みることにした。一方、我々は酸素負イオンによる基板衝撃が起こらない対向ターゲット式スパッタ装置を所有しており、この装置を用いれば、基板上で均一で、ガスクロミック特性の良好な膜が得られることが期待できるため、それらを組み合わせ課題に取り組むこととした経緯がある。

2. 研究の目的

本研究の当初の目的は酸化物薄膜、特に酸化タングsten膜の高速・低ダメージ堆積技術の開発であった。酸化タングsten膜のように昇華性の高い物質を成膜する際、通常のスパッタ電圧(数百 V)よりも遥かに高い電圧(~1000 V)でスパッタすることで、ターゲットから昇華的にスパッタ堆積する手法を確立するとともに、そのメカニズムの解明を目指した。またそれと同時に通信の世界において Internet of Things や、第 5 世代通信システム、第 6 世代通信システムに関する研究開発が進められており、それに伴いアンテナのアレー化が要求されそれらの性能確保のために、筐体表面へのアンテナ配置が望まれている。機器やシステムのデザイン性を損わずに筐体表面にアンテナが配置できるように光学的に透明なアンテナが必要であり、我々の研究室で長年研究してきた酸化物透明導電性薄膜の高速・低ダメージ堆積法を応用できないかと考えた。酸化インジウムスズ(ITO)薄膜や、極薄金属膜を ITO で挟んだ構造の薄膜を作成し良好な放射特性を有する透明アンテナの実現を目指すことにした。

3. 研究の方法

(1) 酸化タングsten膜の成膜方法

酸化タングsten膜の成膜には対向ターゲット式スパッタ装置を用いた。使用したスパッタ装置は、図 1 に示すような 2 インチ Φ の金属タングstentターゲットを対向させ、その背後にある磁石によって一様な磁界が印可されている。アルゴン(Ar)ガス流量 7 sccm、酸素(O_2)ガス流量 9 sccm をマスフローコントローラを用いてチャンバー内に導入した。スパッタガス圧は 10 mTorr として、放電電流は高速堆積を試みるため 600 mA に設定して堆積を行った。この時、スパッタ電圧にも堆積速度が影響する可能性が以前の研究結果より示唆されていたため、ターゲット付近に高温にも耐えられるタングstenワイヤを挿入した。タングstenワイヤを接地するとプラズマ中の電子が吸収され、プラズマ密度が変化しその結果スパッタ電流一定の条件下でスパッタ電圧を 615 ~ 820 V の範囲で可変し、いずれの場合も 5 分間堆積を行った。ガスクロミック特性の評価は、酸化タングsten膜の表面に白金をごく少量担持し、4%水素ガスをマスフローコントローラで流量 200 sccm 一定で膜表面にフローさせ、As depo の状態と 5 分後で分光器を用いて透過率を測定して行った。

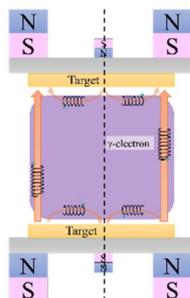


図 1 対向ターゲット式スパッタ装置模式図

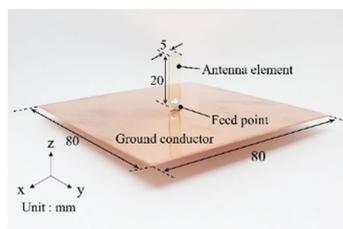


図 2 作成したモノポールアンテナ

(2) 透明アンテナ向け ITO 薄膜及び Dielectric/Metal/Dielectric(DMD)構造膜の成膜方法

透明アンテナ向け ITO 膜及び DMD 薄膜の成膜についても酸化タングsten膜と同様の対向ターゲット式スパッタ装置を用いた。ターゲットには 2 インチ Φ の ITO (5 wt% $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$)及び銀(Ag)を用いて ITO 膜及び Metal 膜の銀を堆積した。ITO 及び銀はいずれも基板加熱なしで室温堆積を行った。スパッタ条件は、ITO 単層膜は Ar ガス 20 sccm、Ar+10%酸素ガス 6 sccm とし、4 mTorr でスパッタ電流 600 mA 一定で膜厚が 400 nm から 2000 nm になるようスパッタ時間で

調整し高速堆積した。堆積速度は 80 nm/min であった。銀薄膜は Ar ガス 20 sccm をチャンバーに導入し、スパッタガス圧 10 mTorr、スパッタ電流 90 mA で 1~10 nm の膜厚になるように堆積時間を調整して堆積した。いずれの膜も As depo.膜を評価したのち恒温槽を用いて 200°Cから 500°Cの範囲で大気中アニール処理を行い、各種評価を行った。作成した ITO 単層膜及び DMD 構造膜を用いて図 2 に示すような縦 20 mm×横 5 mm のモノポールアンテナを作成した。アンテナ特性の評価はホイーラキャップ法を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 酸化タングステン膜の高速堆積

図 3 にスパッタ電流 600mA 一定の元、前述したタングステンワイヤを挿入しスパッタ電圧を可変して酸化タングステン膜を堆積した時の堆積速度を示す。スパッタ電圧が上昇するにつれて堆積速度も向上し電圧が 800V を超えると堆積速度は約 90 nm/min と極めて高速で堆積できることが分かった。我々が所有しているスパッタ電源ではこれ以上の電力の投入は難しいが、大容量の直流電源を用いることでさらなる堆積速度の向上が見込める。一方タングステンワイヤを使用する手法でスパッタ電圧を可変するのはワイヤの挿入具合を調整することが困難で、所望の電圧に設定することに課題が残った。また、二つのターゲット近傍に挿入していることから図 4 のようにプラズマ密度の不均一が生じて膜の均一性が失われてしまうことも大きな問題である。今後はマグネトロンスパッタ法でも同様の実験を行い、膜の均一性を担保しつつ堆積速度のスパッタ電圧依存性について検討する予定である。

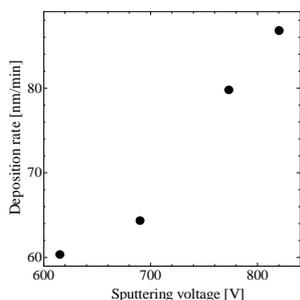


図 3 スパッタ電圧-堆積速度

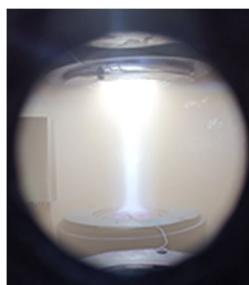


図 4 堆積中のプラズマの様子

図 5 に作成した膜の表面 SEM 像を示す。表面モロフォロジーはスパッタ電圧に依存せず緻密な膜が形成されていることがわかる。図 6 にガスクロミック特性の評価結果を示す。青線が Asdepo 膜、赤線が水素暴露後である。

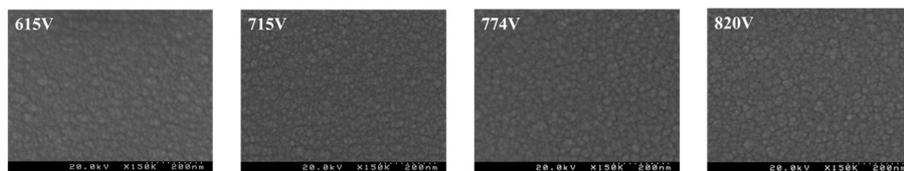


図 5 表面 SEM 像

可視光中でも 500nm 以上の波長の光が減衰し膜自体はほのかにタングステンブロンズに変化していたものの、着色の度合いは極めて弱く今後膜厚や膜構造などの最適化が必要と考えられる。また、定量的な評価以外に、参考として 100%水素ガスへの暴露も行った時の膜の様子を図 7 に示す。アズデポ膜(上段)の写真からわかるように、前述したプラズマ密度の偏りから膜自体は不均一になっているものの、マグネトロンスパッタ法では除去が困難であった酸素負イオンのような高エネルギー粒子からのダメージは軽減され透明な酸化タングステン膜が得られていることがわかる。水素暴露による着色性(中段)は目視ではっきりとわかる程度にタングステンブロンズへと変化していることがわかるものの、膜厚の不均一さに起因する着色のムラが生じている。しかしながら、マグネトロンスパッタ法で成膜した際に生じるダメージによる膜の不均一さは確認できず対向ターゲット式スパッタ法を用いて堆積することで高速かつ低ダメージでの堆積が可能であることが示された。

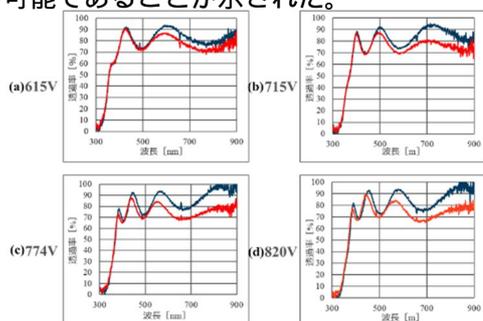


図 6 4%水素ガス暴露前後の透過率変化

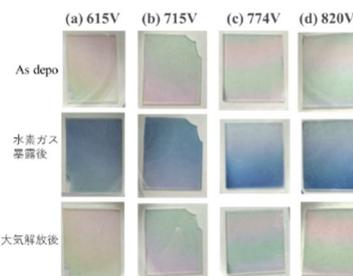


図 7 100%水素ガス暴露の様子

(2) ITO 単層膜

堆積した ITO 薄膜の典型的な写真を図 8 に示す。膜厚約 400 nm の薄膜は ITO 膜では典型的な緑色であり、膜厚が厚くなるにつれてやや褐色を帯びるようになった。図 9 は、各膜厚のサンプルの可視波長域における透過率を示している。膜厚 1600 nm までの膜は、550 nm で 75% の透過率を示している。膜厚 2000 nm のフィルムでは、550 nm での透過率は約 65% に減少した。膜厚が厚くなるにつれて吸収端がレッドシフトしているが、これは膜厚が厚くなるにつれて光吸収が増加したためなのか、あるいはバースタイン・モス効果によってキャリア密度の低下により吸収端が長波長側にシフトしたのかは现阶段では判然としない。図 10 は、アニール処理後の各膜厚の ITO 膜の透過率を示す。アニール温度を上げると酸化が促進され、透過率が上昇することが示されている。図 11(a) および図 11(b) に、膜厚を変えて成膜した ITO 膜の抵抗率とシート抵抗値を示す。抵抗率はシート抵抗に膜厚を乗じ算出した。大気中アニール後の ITO 膜の測定値も同時に示している。成膜時の抵抗率の最低値は、膜厚 400 nm で $1.1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であった。膜厚が厚くなるにつれてわずかに増加傾向が見られたものの、およそ $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であった。400°C でのアニール後、抵抗率は膜厚に関係なく約 $0.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であった。シート抵抗は、膜厚が増加するにつれて急速に減少し、2000 nm 厚の膜(As depo.)では $7.4 \Omega/\text{sq}$ であり、400°C でのアニール後には $2.9 \Omega/\text{sq}$ に減少することが分かる。

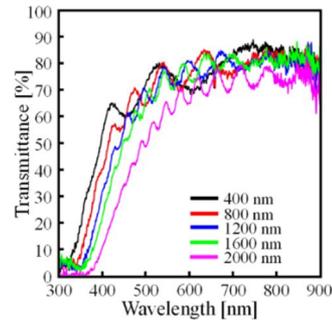
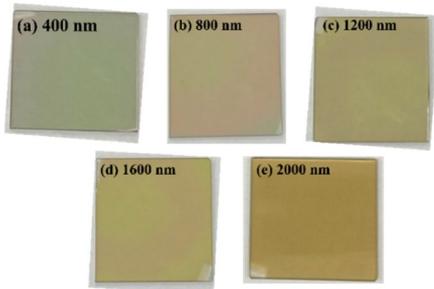


図 8 膜厚を変え堆積した ITO 膜

図 9 各膜厚の ITO 膜の透過率

図 11 に ITO 膜の膜厚に対するキャリア移動度と密度を示す。アニール処理を施すことにより、キャリア移動度はほぼ 2 倍になった。アニール処理により酸化が促進され、ITO 膜の組成が化学量論比に近づいた結果、Sn 添加によるイオン化散乱中心や不活性中性散乱中心が減少したためと考えられる。As depo.膜では、膜厚が増加するにつれてわずかな増加が見られたが、これは成膜時間が長くなったことによる基板温度の上昇に関連していると思われる。キャリア密度は膜厚の増加とともに減少しているが、その原因は不明でありさらなる検討が必要である。

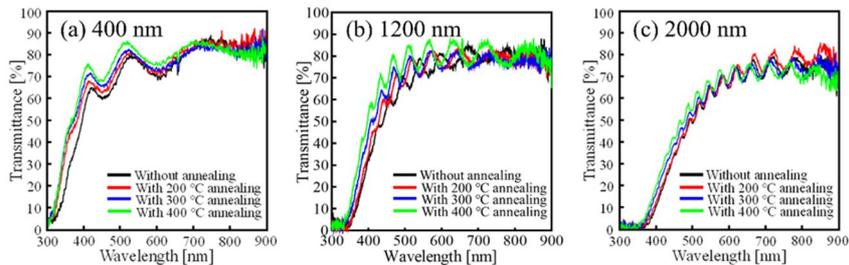


図 10 アニール温度による透過率の変化：(a)400nm、(b)1200nm、(c)2000nm

一般に透明アンテナを設計する場合、放射効率を上げるには共振周波数での表皮深さよりも膜厚を大きくする必要がある。透明導電膜の導電率が低下すると表皮深さが増加するため膜厚が薄いと放射効率は顕著に低下する。例えば導電率が $10^4 \sim 10^5$ のオーダーの膜で表皮深さが数十 μm となり 90% 以上の放射効率を得るためには膜厚をそれ以上にする必要があるが現実的ではなく、透過率も考慮しながら可能な限り膜厚を厚くすることが必要である。表 1 に膜厚を変え

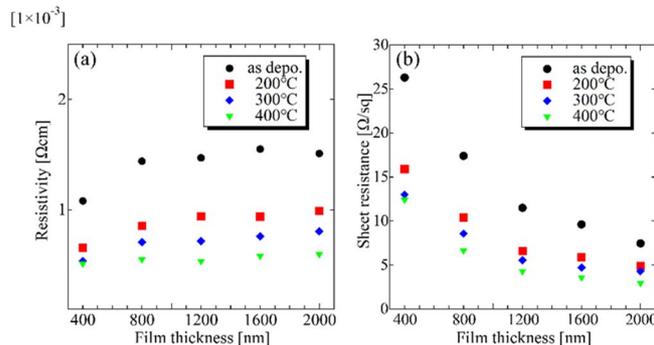


図 11 (a)ITO 蒸着膜の抵抗率と(b)シート抵抗の膜厚依存性

堆積した ITO 膜を図 2 に示したモノポールアンテナに加工し放射効率を測定した結果を示す。

また図 11(b)のシート抵抗値を用いて、有限要素法による電磁界解析で求めた 3.3GHz における放射効率も同時に示している。400nm の膜厚は透過率が高いものの表皮の深さよりもかなり薄いため 400°Cでアニールしても放射効率は約 33%にしかならない。しかし、シミュレーション値には達しなかったものの、2000nm のフィルムでは 400°Cのアニールで 70.8%という高い放射効率が得られることがわかった。これらのことから、許容できる透過率のなかで可能な限り膜厚を厚くし、抵抗率の低い膜（アニール処理した ITO または他の構造の抵抗率の低い透明導電膜）を使用することが重要であることが示唆される。シミュレーション値との差は、ITO 膜と SMA コネクタを固定するために導電性銀ペーストを使用したことに起因すると考えられるが、現状ではこれ以外のコネクタ接続方法がない。本研究の結果は、シート抵抗値の低い透明導電膜を用いることで高い放射効率を有する透明アンテナが実現できることを示している。

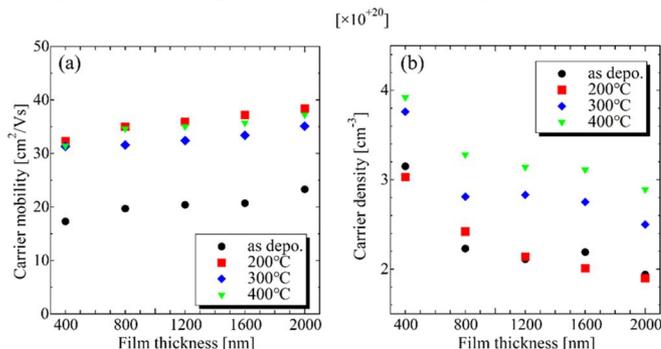


図 12 堆積した ITO 膜の(a)キャリア移動度と(b)キャリア密度

表 1 膜厚とアニール温度に対する放射効率のシミュレーション値と測定値

Film thickness [nm]	Radiation efficiency[%]							
	As depo.		200°C		300°C		400°C	
	sim.	meas.	sim.	meas.	sim.	meas.	sim.	meas.
400	37.8	4.37	57.8	14.2	61.8	22.6	65.8	33.3
1200	57.0	44.3	72.9	61.8	75.9	62.3	81.3	62.7
2000	63.4	55.7	73.3	69.0	74.9	70.4	83.9	70.8

(3) Dielectric/Metal/Dielectric(DMD)構造膜

本項の内容は未発表の内容が多数含まれるため概略を示すにとどめたい。今回作成した DMD 構造膜は ITO/Ag/ITO(300 nm/x nm/40 nm)を基本構造としている。中間層である Ag 層が 1、2.5、5、7.5、10nm になるように成膜を行った。図 13 はそれぞれ実際に成膜した ITO/Ag/ITO 透明導電膜の写真を示しており、それぞれの膜厚は、(a)1 nm, (b)2.5 nm, (c)5 nm, (d)7.5 nm, (e)10 nm である。

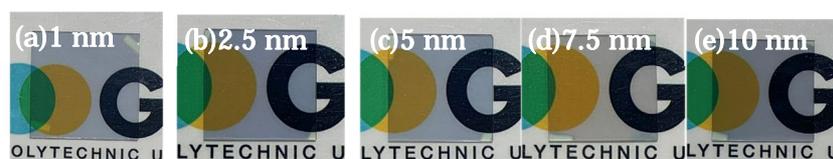


図 13 堆積した DMD 構造膜の写真

Ag 層の厚さが島状構造から連続膜に変化するかしないかの膜厚である 7.5nm の時に一番可視光透過率が高いことがわかる。7.5nm 以下の場合 Ag 層は島状構造になっていると考えられ表面プラズモン共鳴による吸収が生じ透過率が低くなっていると考えられる。また 10nm になると島状構造から連続膜に変化することで可視光透過率が減少していると考えている。各膜のシート抵抗値は室温堆積した ITO 単層の膜に比べシート抵抗値は半分以下に大きく低下していた。Ag 層を挟むことによって ITO 層との界面においてバンドベンディングが生じ Ag 層から大量の電子が ITO 側に注入されやすくなった結果と考えられる。ITO 単層の時と同様にアンテナ特性も評価しており、Ag 層の膜厚が 7.5nm の膜で放射効率は 73.3%であった。ITO 単層では 400nm の膜で 37.8%程度であったことからそれよりも薄い DMD 薄膜で倍以上放射効率が向上したことが示された。さらに堆積した膜をアニール処理することによりさらなる向上が確認できているが、今後国際会議で発表予定のためここでは割愛させていただく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Koshiji Fukuro, Yasuda Yoji, Yamada Yuri, Yamada Katsumi, Uchida Takayuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Transparent Antenna with High Radiation Efficiency and High Optical Transmittance Using Dielectric-metal-dielectric Composite Materials Based on ITO/Ag/ITO Multilayer Film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging	6. 最初と最後の頁 E22-001-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5104/jiepeng.15.E22-001-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yasuda Yoji, Yamada Yuri, Koshiji Fukuro, Kobayashi Shin-ichi, Uchida Takayuki, Hoshi Yoichi	4. 巻 794
2. 論文標題 Effect of annealing treatment of indium tin oxide thin films on film properties and transparent antenna properties	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 140295 ~ 140295
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2024.140295	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11件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Y. Yamada, F. Koshiji, Y. Yasuda, K. Yamada, T. Uchida
2. 発表標題 Reduction of Sheet Resistance and Improvement of Radiation Efficiency by Annealing treatment of ITO transparent antenna
3. 学会等名 International Conference on Electronics Packaging 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田友里, 越地 福朗, 安田洋司, 山田勝実, 内田孝幸
2. 発表標題 スマートウォッチディスプレイに搭載する透明導電膜デュアルバンドアンテナ
3. 学会等名 マイクロメカトロニクス学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 友里、越地 福朗、安田 洋司、山田 勝実、内田 孝幸
2. 発表標題 透明アンテナ用ITO導電膜のアニール処理によるシート抵抗の低減とアンテナの放射効率改善
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Yamada, F. Koshiji, Y. Yasuda, T. Uchida, K. Yamada, et al.
2. 発表標題 Analysis of Reflection Characteristics and Radiation Efficiency on Thickness and Conductivity of Monopole Antenna Using Transparent Conductive Film
3. 学会等名 International Conference on Electronics Packaging 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fukuro Koshiji, Yuri Yamada, Yoji Yasuda, Takayuki Uchida and Katsumi Yamada
2. 発表標題 Investigation of Radiation Efficiency of Antenna Using Transparent Conductive Thin Film
3. 学会等名 International Conference on Advanced Imaging 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安田洋司、星陽一
2. 発表標題 水素ガスセンサ向け酸化タングステン膜スパッタ堆積中の酸素負イオンによる衝撃低減の検討
3. 学会等名 エレクトロニクス実装学会システム設計研究会 2021年度 第1回公開研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 友里、越地 福朗、安田 洋司、山田 勝実、内田 孝幸
2. 発表標題 透明アンテナ用 ITO 透明導電膜のアニール処理によるシート 抵抗の低減とアンテナの放射効率改善の検討
3. 学会等名 第31回マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 友里、越地 福朗、安田 洋司、山田 勝実、内田 孝幸
2. 発表標題 透明アンテナ用ITO導電膜のシート抵抗と放射効率の膜厚依存性
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤優花, 越地福朗, 安田洋司, 小林信一, 山田勝実, 内田孝幸
2. 発表標題 ITO透明導電膜で形成するUWB用広帯域アンテナの検討
3. 学会等名 画像関連学会連合会第9回合同秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Yasuda, F. Koshiji, S. Kobayashi, T. Uchida and Y. Hoshi
2. 発表標題 Effects of Atmospheric Annealing on Transparent Antenna Properties of ITO Thin Films
3. 学会等名 TACT2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 齋藤優花, 越地福朗, 安田洋司, 山田勝実, 内田孝幸
2. 発表標題 ITO/Ag/ITO膜におけるAg層の膜厚に対する透過率と導電率への影響
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023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
研究分担者	内田 孝幸 (Uchida Takayuki) (80203537)	東京工芸大学・工学部・教授 (32708)	

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
---------	---------