

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成26年3月31日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2011～2013

課題番号：23340181

研究課題名（和文） 粉体ターゲットスパッタリング機構による新規な機能性薄膜の試作とその機構解明

研究課題名（英文） Study on the mechanism of the sputtering deposition process and preparation of the new functional thin films

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

研究成果の概要（和文）：粉体をそのままターゲットとして利用して、機能性薄膜を作製するスパッタリングによる薄膜堆積を行った。また、粉体スパッタリングプラズマの特性を静電プローブ法、発光分光法、レーザー散乱法等を用いて分析し、その成長機構を調べた。その結果、低投入電力（70W以下）の場合には通常バルクターゲットを用いた場合に比べて膜質はほぼ同じであるにもかかわらず、成膜速度が、2～5倍程度速い場合もあることがわかった。これについて詳細に調べるため、静電プローブ法による電子密度の計測を行った、その結果、電子密度が2～5倍ほど高いことがわかった。また、Ti原子の発光強度も、粉体ターゲットを用いた場合の方が強いことがわかった。以上の結果は、バルクのターゲットに比べて、粉体ターゲットを用いた場合の方が、表面の凹凸が大きく、実質的なカソードの表面積が広いこと、スパッタイオンがターゲットへ入射する場合に、ほとんどの場合にスパッタリング率の高い斜め入射になっていること、表面温度の上昇、ホローカソード効果などが考えられる。

研究成果の概要（英文）：Functional thin films were prepared using sputtering deposition with powder target. Their deposition processes were also studied by Langmuir probe method, light emission spectroscopic method and laser light scattering method. Experimental results suggest that film quality using powder target were almost same compared with that using bulk target. However, deposition rate using powder target were 2~5 times higher than that using bulk target. Electron density and Ti emission intensity of the sputtering deposition methods were also 2~5 times higher than that using bulk target. The high electron density using powder target may be due to the 4 reasons as follows. 1) Net surface area of the target is larger than that of the bulk target. 2) Oblique incidence of sputtering ions into the target. 3) Surface temperature of the powder target is higher than that of the bulk target. 4) Hollow cathode effects in the target.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2012年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2013年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	7,500,000	2,250,000	9,750,000

研究分野：プラズマ理工学

科研費の分科・細目：プラズマ化学・プラズマ化学

キーワード：スパッタリング、粉体ターゲット

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には、スパッタ法やレーザーアブレーション法がある。このうちスパッタリングプロセスは、非常に歴史が古く成膜機構も十分調べられているが、一般に密度が比較的高いバルクが用いられ、いくつかの成分を持つ薄膜を作製する場合には、各々の成分の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スパッタ法が利用される。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。

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無く、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。もし、粉体をそのままターゲットに用いることができれば、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、しかも各ターゲット粉体を無駄なく利用できる可能性がある。粉体を何も加工せずそのままターゲットとして用いたスパッタリング法はこれまでいくつかの研究グループで行われてきたが、その作製プロセス、特にプラズマの計測は十分に行われていないため、粉体から薄膜が堆積する成膜過程はよくわかって無い。

2. 研究の目的

本研究では粉体のターゲットを用いたスパッタリング法で薄膜を作製するとともに、プローブ法や分光法、吸収分光法、散乱法、マスアナライザー等を利用してプロセスプラズマを解析するとともにその成長機構を精査する。具体的な材料としては、我々が光触媒薄膜として作製してきたチタン (Ti) の粉体ターゲットを用い、プラズマプロセス過程と高品質薄膜を作成するための

最適条件を調べる。また、スパッタリング法を用いて薄膜を作製し、そのターゲットとして Ti の粉体を利用する。このときのプラズマ状態を観測し、作製プロセスを解明するとともに最適条件を調べる。また、粉体を用いた場合とバルクを用いて作製した薄膜との膜質の比較を行い、粉体を用いて作製した薄膜との違いを明らかにする。

3. 研究の方法

図 1 に粉体ターゲットを用いたスパッタリング成膜装置を示す。図に示す様に、一般的な成膜用真空容器内に、ターゲットホルダと基板ホルダを設置する。純度 99.99% の Ti 球形粉体をターゲットとしてホルダ内に設置した。その後、十分に時間をかけてガスの排気を行い、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて基底真空 (5×10^{-3} Pa 以下) にした。成膜は RF スパッタリング法を用いて行い、雰囲気ガスとしてアルゴン (Ar) と酸素 (O_2) の混合ガスを使用することで、光触媒として利用されている酸化チタン (TiO_2) の作製を行った。圧力は基底真空から 10 Pa まで変化させた。放電周波数は 13.56 MHz、基板温度は室温、投入電力は 20~100 W の範囲で変化させた。なお、同じ装置、同じ成膜条件で Ti のバルクターゲット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、プローブ法、発光分光法を用いた。作製された薄膜の膜質は、X 線回折装置や、X 線光電子分光装置、原子間力顕微鏡、フィールドエミッション走査型電子顕微鏡を用いて評価を行い、その特徴を調べた。

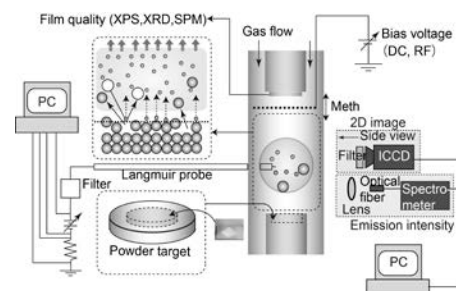


図 1 粉体スパッタ成膜装置

4. 研究成果

(1) 成膜速度のターゲット依存性

Si 基板上に作製した Ti 薄膜の成膜速度の投入電力依存性を図 2 に示す。図から粉体スパッタの場合、投入電力が低い場合は 100~500 nm/時程度であることが解る。また、投入電力が低い (100 W 以下) 場合、粉体スパッタの方が固体のスパッタよりも 2~3 倍成膜速度が速いことが解った。なおここ

には示していないが、AFM や SEM で観測した表面形状は、ターゲットにかかわらず比較的スムーズであり自乗平均荒さは 50nm 以下であった。表面の一部に直径が 30~150nm 程度の凝集した微粒子が観測された。以上の結果は、Ti の粉体を用いた場合も、バルクを用いた場合もほぼ同じ表面形状の薄膜が作製出来ることを示している。

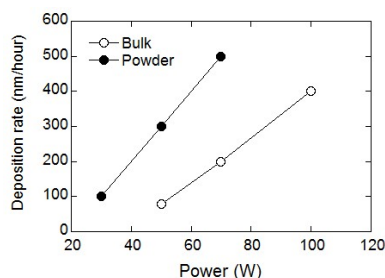


図2 粉体およびバルクターゲットを用いた成膜速度の投入電力依存性

(2) 薄膜の結晶性の比較

図3に、Ti粉体を用いて作製したTiO_x薄膜のXRDによる分析結果を示す。図3には基板温度を変化させたときのXRD分析結果を示している。このときの雰囲気ガスの流量比は9:1とした。基板温度が室温の場合、基板であるSiのピーク以外観測できなかった。このことはこの薄膜がアモルファスであることを示唆している。基板温度が400°Cである場合、アナターゼ型のTiO₂(101)のピークが現れた。更に700°Cに上昇すると、アナターゼタイプのピークは消失し、ルチル型の3つのピークTiO₂(110)、(211)、(220)が現れた。

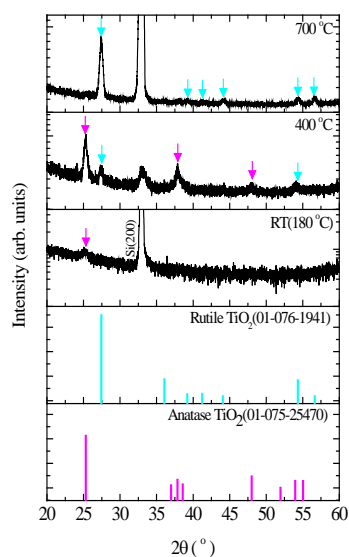


図3 基板温度を変化させたときのXRD分析結果

ここには示していないが、ガスの流量

比を変化させたときのXRDの計測結果から、Ar100%では、基板以外にTiOのピークが現れた。酸素ガスを流入させると、TiOのピークは消失し、TiO₂のピークが発現した。更に酸素ガスの流量比が上昇するにつれて、ルチルのTiO₂のピーク強度は向上する。このことは膜中TiO₂のピークの結晶性(グレインサイズ)が向上していることを示唆している。以上の結果から、粉体を用いた薄膜を作製する場合、その結晶性は基板温度やガス流量比に依存することが解った。

(3) 薄膜の組成分析

図4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。

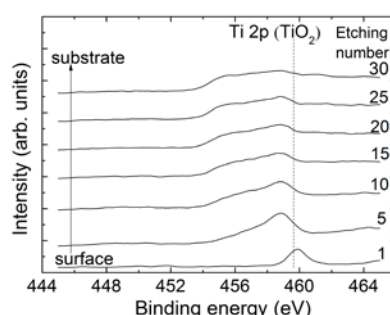


図4 XPSを用いて測定した薄膜の組成分析結果

薄膜の作製条件は粉体ターゲット、RF電力100 W、基板温度700°C、気圧10 Pa、ガス流量比Ar:O₂ = 9:1とした。また、XPSの分析は、Arイオンによってエッチングしながら行った、いわゆる深さ方向分析の結果である。結果から、最表面ではTiO₂に起因するTi 2p (460 eV)の比較的シャープなピークが現れていることが解る。ところが、深さ方向、すなわち基板表面(基板と薄膜の界面)に近いところでは、いわゆるピークシフトが起こりTiO₂(458.3 eV)でもピークが現れており、ややなだらかなスペクトルとなった。これは、計測したTiO₂から酸素欠損が起こっているか、あるいはいくつかの成分を持つ組成であるかのいずれかだと考えられるが、明確な理由は分からなかった。これに関しては、今後詳しく検討する予定である。

(5) プローブによるプラズマの観測

ラングミュアプローブを用いてRFプラズマ中の電子温度および電子密度を調べた。図5に45μmのTi粉体およびTiバルクを用いた時の電子温度および電子密度の投入電力依存性を示す。図からわかるように、ターゲットの種類にかかわらず、投入電力が30~70Wの場合には電力の増加とともに電子密度は増加することがわかる。電子温度はほぼ一定であることから、電力の増加は、電離に使わ

れていることが示唆された。また、粉体を用いた場合の方が、バルクを用いた場合よりも、電子密度が 2~5 倍高い事がわかる。このことは図 2 に示した成膜速度の投入電力依存性の結果と矛盾しない。すなわち、粉体を用いた場合、バルクターゲットを用いた場合よりも、プラズマ中の電子密度が増加し、それによって発生する正イオンの密度が増加するために、成膜に利用される原子数が増加して成膜速度が増加すると考えられる。

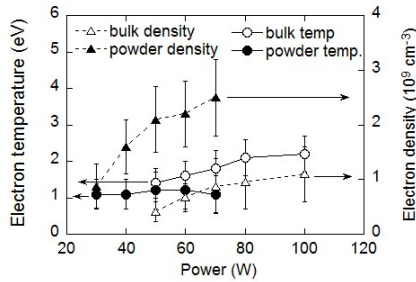


図 5 電子温度および電子密度の電力依存性

図 6 には 45 μm の Ti 粉体および Ti バルクターゲットを用いた時の電子温度および電子密度の圧力依存性を示す。図からわかるように、ターゲットの種類にかかわらず、電子温度はほぼ一定であることがわかる。また、粉体を用いた場合の方が、バルクを用いた場合よりも、電子密度が 2~5 倍高い事がわかる。このことは図 2 に示した成膜速度の投入電力依存性の結果と矛盾しない。しかしながら、粉体を用いた場合、圧力の増加とともに電子密度が減少し、バルクを用いた場合は増加している事がわかる。これに関しては、理由は現在検討中であるが、原因の一つとして、今回ラングミュアプローブを用いて電子温度を定点（放電空間のほぼ中央部分）計測したことが考えられる。RF プラズマの場合、電子密度は 3 次元的な分布を持っているが、気圧によってそれが大きく変化する。このためにこのような結果になったと考えられる。

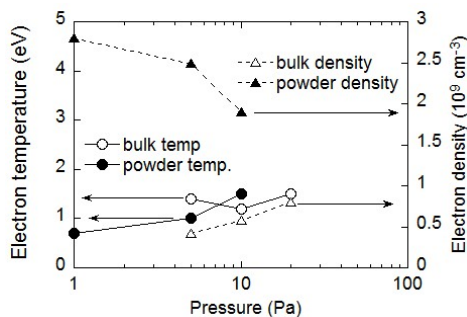


図 6 電子温度および電子密度の圧力依存性

図 7 には粉体のサイズを変化させたときの電子温度および電子密度を示す。結果から、電子温度は粉体のサイズにかかわらずおおよそ 0.5~1.5eV 程度であり、同じ条件で

測定したバルクターゲットにおける電子温度計測結果とほぼ同じであることがわかる。一方、電子密度は粉体のサイズが 10 μm より小さい場合は、 $0.5 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ よりも小さく、同じ条件で測定したバルクターゲットにおける電子密度計測結果よりも小さい。一方、粉体のサイズが 10 μm より大きい場合は、電子密度は $2.0 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ 程度であり、同じ条件で測定したバルクターゲットにおける電子密度計測結果よりも 2 倍ほど大きいことがわかる。これらの結果から、粉体の大きさが 10mm 前後よりも小さくなると、それよりも大きい場合とは異なる物理現象が起きている可能性がある事が示唆される。

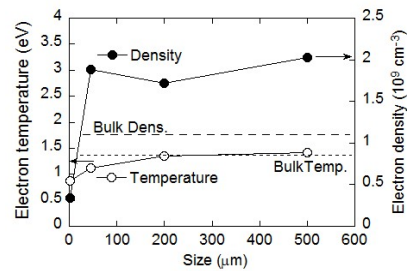


図 7 電子温度および電子密度の圧力依存性

プロセス中のプラズマの様子を調べるため、発光分光法を用いて RF プラズマ中の発光の様子を調べた。結果の一部を図 8 に示す。計測は RF プラズマのほぼ中心を、光学的なレンズを用いずそのまま光ファイバーを用いて計測した。スペクトルから Ti 原子 (337, 371, 375, 399, 405 nm) や Ti イオン (317nm) の発光が見られた。一方、プラズマ中に酸素原子や分子の発光は見られなかった。以上のことから、スパッタされた Ti 原子が基板上で Ti 薄膜を作製し、その基板界面で酸素ガス分子との反応によって、 TiO_2 が形成されている可能性が大きいことが解った。

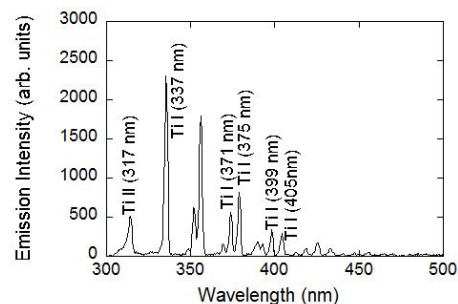


図 8 プロセスプラズマの発光スペクトル

図 9 には、TiI (337nm) の発光強度の投入電力依存性を示す。計測は図 8 にしめした発光スペクトルの、TiI (337nm) のピーク値を各電力で計測し、示したものである。結果から、投入電力が大きくなるほど TiI (337nm)

のピーク値が大きくなることを示している。このことは成膜速度の計測結果（図 2）や電子密度の計測結果（図 5）と矛盾しない。すなわち、投入電力の増加とともに、プラズマ中の電子密度が増加し、それによって発生する正イオンの密度が増加するために、成膜に利用される原子数が増加して成膜速度が増加する。このときスパッタされる Ti 原子数が増加するため TiI (337nm) のピーク値が大きくなると考えられる。

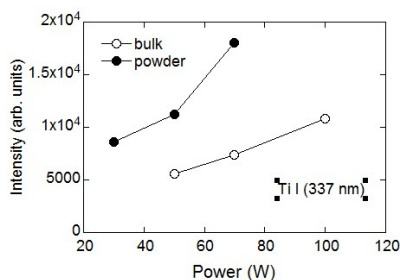


図 9 Ti 発光強度の投入電力依存性

図 10 には、TiI (337nm) の発光強度の粉体サイズ依存性を示す。図から、粉体のサイズの大きさが大きくなるにつれて、発光強度が大きくなるのがわかる。サイズが 10 μ m 以上であれば、粉体を用いた場合の方が、バルクターゲットを用いた場合よりも、発光強度が 2 倍ほど大きい事がわかる。このことは、粉体を用いた場合、バルクターゲットを用いた場合よりも、プラズマ中の電子密度が増加し、それによって発生する正イオンの密度が増加するために、成膜速度が増加すると考えられる。このように、粉体を用いた場合、電子密度などがバルクよりも高くなり、成膜速度が速くなる理由は、ターゲットとなる陰極の実効的な表面積の向上や、温度の向上、斜め入射するイオンの効果などが考えられる。

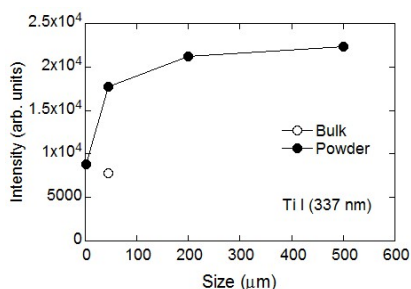


図 10 Ti 発光強度の粒子サイズ依存性

(7) 結論および今後の課題

Ti を材料として、粉体を用いたスパッタリング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最適条件を調べた。その結果、今回用いた実験条件の範囲では、成膜速度、電子密度、発光強度ともに粉体を用いた場合の方が大きいことがわかった。

粉体を用いた場合、電子密度などがバルクよりも高くなり、成膜速度が速くなる理由は、ターゲットとなる陰極の実効的な表面積の向上や、温度の向上、斜め入射するイオンの効果などが考えられる。

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 原子やイオンが観測された。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 TiO₂ 薄膜が作製出来る事が解った。AFM の結果から、スパッタリング法および PLD 法どちらで作製された薄膜も、表面形状は均一で有り表面荒さは 50nm 以下であることが解った。また O₂ ガス中で作製された薄膜は TiO の結晶構造を有することが確認された。

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 3 件)

- ① Hiroharu KAWASAKI, Tamiko OHSHIMA, Takeshi IHARA, Kento ARAFUNE, Daichi TANIYAMA, Yoshihito YAGYU and Yoshiaki SUDA, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 11NB07. (査読有)
- ② Hiroharu Kawasaki, Daichi Taniyama, Tamiko Ohshima, Takeshi Ihara, Yoshihito Yagyu and Yoshiaki Suda, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 38[1] 69-72 (2013). (査読有)
- ③ Fumiaki Mitsugi, Jin Furukawa, Tamiko Ohshima, Hiroharu Kawasaki, Toshiyuki Kawasaki, Shin-ichi Aouki and Henryka D. Stryczewska, Eur. Phys. J. Appl. Phys. (2013) 61: 24308. (査読有)

[学会発表] (計 27 件)

- ① Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Takeshi Ihara, Daichi Taniyama, Satoshi Takeichi, Yoshihito Yagyu, Yoshiaki Suda, Langmuir probe measurement for sputtering process using metal base powder target International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics TOEO-8, Waseda University, Tokyo, Japan, May 13-15, 2013
- ② 川崎仁晴, 大島多美子, 田中涼太, 柳生義人, 猪原武士, 須田義昭, 有機金属溶液を用いて作製したナノ微粒子に関する研究、Research on production of the nanoparticles using organometallic solution、ナノ学会第11回大会 東京工業大学、2013年6月6日-8日
- ③ H. Kawasaki, T. Ohshima, T. Ihara, K. Arafune, D. Taniyama, Y. Yagyu, Y. Suda,

- Electron density measurement for sputtering deposition using metal base powder target, D2-PMo-14, The 12th Asia Pacific Physics Conference APPC12, International Conference Hall, Makuhari Messe Chiba Japan, July 15, 2013
- ④ Yoshiaki SUDA, Hiroharu KAWASAKI, Satoshi TAKEICHI, Daichi TANIYAMA, Tamiko OHSHIMA, Yuki TANAKA, Yoshihito YAGYU, Takeshi IHARA, Study on the Processes of Thin Films using Powder Target by Pulsed Laser Deposition Method, The 35th International Symposium on Dry Process(DPS2013), Ramada Plaza Hotel, Korea, August 29-31
- ⑤ 川崎仁晴, 谷山大地, 竹市悟志, 大島多美子, 柳生義人, 猪原武士, 田中雪, 須田義昭, プローブを用いた粉体スパッタプラズマの計測, 2013年 応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013年9月17日
- ⑥ Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshito Yagyu, Takeshi Ihara, Yoshiaki Suda, Sergey Khartsev, Alexander Grishin, Preparation of titanium oxide and titanium nitride multilayer thin films using TiN single target, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia、同志社大学、2013年9月18日
- ⑦ Hiroharu Kawasaki, Daichi Taniyama, Satoshi Takeichi, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Yuki Tanaka, Yoshiaki Suda, Study on the TiO₂ thin film prepared processes by sputtering deposition using powder target, 第26回プラズマ材料科学シンポジウム (SPSM26)、九州大学百年講堂、2013年9月23日
- ⑧ Y. Yagyu, N. Matsumoto, N. Hayashi, T. Yamasaki, H. Kawasaki, T. Ohshima, T. Ihara and Y. Suda, Effect of atmospheric pressure dielectric barrier discharge irradiation to green mold spore, *Penicillium digitatum*, attached on citrus peel, MRSJ, 横浜開港記念館 2013年12月09-11日
- ⑨ 川崎仁晴, 須田義昭, 大島多美子, 柳生義人, 猪原武士, 粉体ターゲットを用いた薄膜作製プロセスの解明 ～プローブ計測～、プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部、佐世保高専、2013年12月22日
- ⑩ Y. Yagyu, N. Matsumoto, N. Hayashi, T. Yamasaki, H. Kawasaki, T. Ohshima, T. Ihara and Y. Suda, Effect of Atmospheric Pressure Dielectric

- Barrier Discharge Plasma on Inactivation of *Penicillium digitatum* Spore on Citrus unshiu ICRP-8SPP-31, 福岡、2014年02月04-07日
- ⑪ Y. Yagyu, N. Matsumoto, N. Hayashi, T. Yamasaki, H. Kawasaki, T. Ohshima, T. Ihara and Y. Suda, Fungicidal effect of atmospheric pressure dielectric barrier discharge (APDBD) on *Penicillium digitatum* spore on citrus ISPlasma2014/IC-PLANTS2014, 名城大学、2014年3月3日
- ⑫ Hiroharu Kawasaki, Shinichi Aouki, Fumiaki Mitsugi, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Yoshiaki Suda, Effect of the ultra-violet LED light for characteristic gliding arc discharge, ISPlasma2014/IC-PLANTS2014, 名城大学、2014年3月3日
- ⑬ 川崎仁晴, 大島多美子, 柳生義人, 猪原武士, 田中雪, 須田義昭, 粉体ターゲットスパッタプロセスの高速成膜機構解明 応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学、2014年3月18日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川崎 仁晴 (Hiroharu Kawasaki)
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

(2) 研究分担者 無し

(3) 連携研究者

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

須田 義昭 (Yoshiaki Suda)
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：20124141

猪原武士 (Takeshi Ihara)
佐世保工業高等専門学校・
電気電子工学科・助教
研究者番号：30634050