

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 27 日現在

機関番号：57601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820371

研究課題名(和文) 熱エネルギーに代わる新規なスパッタ薄膜構造制御技術開発

研究課題名(英文) Development of new thin-film structure control technology to replace the thermal energy

研究代表者

野口 大輔 (Noguchi, Daisuke)

都城工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：00413881

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)：併用式スパッタ法(RAS法)のスパッタ薄膜(金属ないし金属の不完全反応物からなる金属超薄膜)の構造が、反応工程のラジカルによって化合物化される際に与える影響を明らかにした。スパッタ粒子の運動エネルギーに着目し、その基板到達時の運動エネルギーを変化させることで金属超薄膜の薄膜構造を変化させた。金属超薄膜は3次元的に島状成長しており、その構造はスパッタ粒子の運動エネルギー値によって変化する。島状成長した粒子の数が少なく隙間が多い構造は反応工程におけるラジカルの化学アニーリング効果を効率よく進行させるため結晶性が向上しており、優れた光触媒特性を示すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：TiO₂ films were deposited using RAS(Radical-Assisted Sputtering). The effect of the structure of the nucleation layer on the density, crystallinity and photocatalytic properties of the final films was investigated. The kinetic energy of sputtered particles reaching the substrate during the first growth step was also considered. This was found to affect the amount of three-dimensional island growth that occurred, and thus the number of seed particles and gaps between them. The optimum structure is found to be one in which few seed particles have undergone island growth, so that there are a large number of gaps. This not only produces a dense final structure, but the crystallinity is improved due to chemical annealing by radicals during the second growth step, leading to a film with excellent photocatalytic properties. This indicates the importance of an initial structure that facilitates absorption and diffusion of radicals.

研究分野：材料工学

キーワード：スパッタリング法 薄膜構造制御 ラジカル 化学アニーリング効果 高速低温結晶化 光触媒

1. 研究開始当初の背景

スパッタリングにおける薄膜構造制御の重要なパラメータは成膜時の温度、すなわち基板温度とガス圧力である。しかし、近年、酸化物などの無機系の機能性材料を耐熱性に劣る有機系材料の基板上へ成膜する場合も多くあり、薄膜構造制御の重要なパラメータの一つである基板温度を事実上動かすことができない状況も多い。そこで基板温度、すなわち熱エネルギーに代わる薄膜構造制御のための新たなエネルギーが必要とされてきた。本研究は様々な機能発現に薄膜構造制御(結晶 or 非結晶)を必要とする金属化合物体を、事実上、基板温度を動かすことが出来ない状況下で薄膜化する際に種々の手法に共通した課題になると考えられた熱エネルギーに代わる薄膜構造制御のための新たなエネルギー制御に焦点をあてて進められたものである。現在までに菊池氏(産総研)らの研究グループからスパッタ法の薄膜構造制御における熱エネルギーに代わる新しいツールとして、運動エネルギーの可能性について報告されている^①。これに対し本研究は、この代替エネルギーとしてラジカルの化学アニーリング効果に着目する。ラジカルやイオンが薄膜成長に果たす効果は、化学反応的效果、選択エッチング効果、スパッタ原子の表面拡散効果、イオンの持つエネルギーによる熱エネルギーに代わる表面原子励起効果から考察されている^②。ここで述べる化学アニーリング効果とはスパッタ原子の表面拡散効果によるものである(図 1)。この表面拡散効果は化成プラズマ中に存在するラジカルの密度およびエネルギーに依存すると考えられるため、この因子を大きく変えることができる併用式スパッタ法の 1 つである RAS (Radical Assisted Sputtering) 法を用いてスパッタ工程におけるスパッタ薄膜構造がラジカルの化学アニーリング効果に与える影響を定量的に解明する。

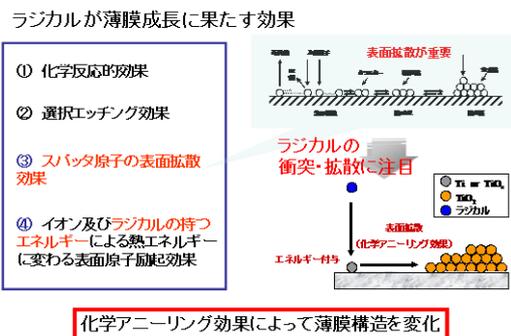


図 1. 化学アニーリング効果

2. 研究の目的

スパッタ成膜における薄膜構造制御を、熱エネルギーによる制御から基板選択性を考慮しない指針に基づいた新規な制御手法へ

移行・開発することは重要である。本研究ではこの代替エネルギーとしてラジカルの化学アニーリング効果に着目し、スパッタ工程とラジカル照射工程を併用した併用式スパッタリング法を使って、高速低温成膜条件下におけるラジカルを用いた薄膜成長(特に結晶成長)メカニズムの解明を目的としている。本課題は材料として TiO₂ 光触媒を選択した場合のスパッタ薄膜構造とラジカルの化学アニーリング効果との関係を定量的に調査し、ラジカルの化学アニーリング効果に有効なスパッタ薄膜構造の確立とその制御因子の抽出を試みる。

3. 研究の方法

研究項目 1) スパッタ粒子の運動エネルギーとスパッタ薄膜構造の関係

RAS 法はスパッタ法にて金属ないしは金属不完全化合物薄膜からなるスパッタ薄膜を基板上に堆積した後、引き続きラジカル照射により化合物化するという工程を順次繰り返す、金属化合物薄膜を高速低温条件下で成膜することを基本としており(図 2)、本成膜手法の 1 サイクル分に相当する数原子層レベルで構成されたスパッタ薄膜の構造が化合物化における組成及び構造変化に大きな影響を与えることが予想される(図 3)。

そこで我々は、スパッタ薄膜の構造制御手法として運動エネルギーに着目している。ここで述べる運動エネルギーとは、成膜中に基板に到達するスパッタ粒子あるいはガス粒子が持つ運動エネルギーのことである。薄膜構造は運動エネルギー値に対して大きく変化しており、現在までに微細構造の制御手法としての有効性が示唆されている。基板上に堆積している薄膜材料は絶えず運動エネルギーを持った基板到達粒子にさらされているが、この基板到達時の運動エネルギー減衰過程で成長薄膜にエネルギーを与え、その構造に影響を与えることになる。スパッタリングでは、この運動エネルギーはプラズマ中のイオン分率とプラズマ電位に大きく依存する。この 2 つの因子を大きく変えることができる「投入電力」と「ガス圧力」をプロセスパラメータとして選択し、以下の項目を実施することで運動エネルギーに対するスパッタ薄膜構造の変化を明らかにする。

・Thompson の式および Kevin-Meyer の式を用いて任意のプロセスパラメータに対するスパッタ粒子の運動エネルギー値を求める(制御因子の抽出)。

・本成膜手法の 1 サイクル分に相当する数原子層レベルで構成されたスパッタ薄膜構造のその場観察(粒子径・分布・構造)による運動エネルギーに対する構造変化の検討。

研究項目 2) ラジカル照射によるスパッタ薄膜構造の成長過程

スパッタ工程において数原子層レベルで構成されたスパッタ薄膜構造が、ラジカルの

化学アニーリング効果によって構造変化していく様子を成長段階ごとに観察し、結晶性および機能性(光触媒特性)評価を行う。各運動エネルギー条件下で作製されたスパッタ薄膜構造の、ラジカル照射による成長の差異からラジカルの化学アニーリング効果に有効なスパッタ薄膜構造を決定する。

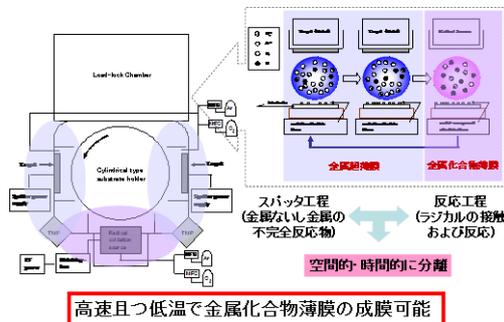


図 2. RAS(Radical Assisted Sputtering)法

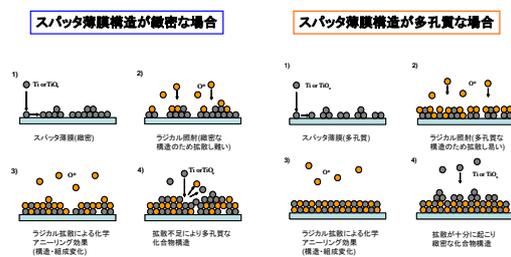


図 3. 薄膜構造と化学アニーリング効果

4. 研究成果

【平成 25 年度】

RAS 法のスパッタ工程におけるスパッタ粒子の運動エネルギーとスパッタ薄膜構造の関係を定量的に解明した。スパッタ粒子の運動エネルギーは約 13.0~16.0eV の範囲で変化しており、全ガス圧力の増加に伴い減少し、投入電力の変化にはあまり影響を受けない。

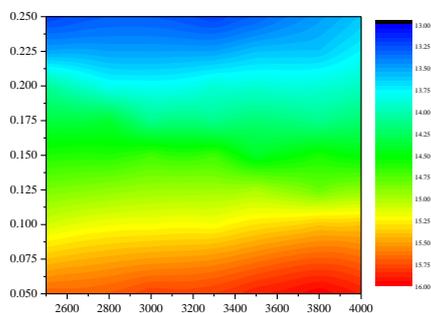


図 4. スパッタ工程における AC Power と全ガス圧力に対する運動エネルギーの関

ターゲットから飛び出したスパッタ粒子は基板上に到達するまでに衝突散乱

(scattering)を繰り返すが、スパッタ粒子の運動エネルギーはこの scattering 現象に強い影響を受けており、scattering 現象に影響を与えるプロセスパラメータを任意に設定することでこの運動エネルギーを制御できることが分かった。

【平成 26 年度】

スパッタ工程において数原子層レベルで構成されたスパッタ薄膜構造が、ラジカルの化学アニーリング効果によって構造変化していく様子を成長段階ごとに観察した。

走査プローブ顕微鏡による表面観察の結果から、TiO₂成長初期過程(膜厚 1~10nm)程度では数 nm 程度の粒子が特定の部分に集合した 100~300nm ほどのカルデラ状の表面構造が観察された。この構造は核形成層の表面構造における凸部分に選択的に観察された。また、この表面構造は薄膜成長に伴いカルデラ状が不明瞭になりスパッタ薄膜特有の柱状構造へと変化しており、その後、連続的に大きくなっていくことが観察できた。

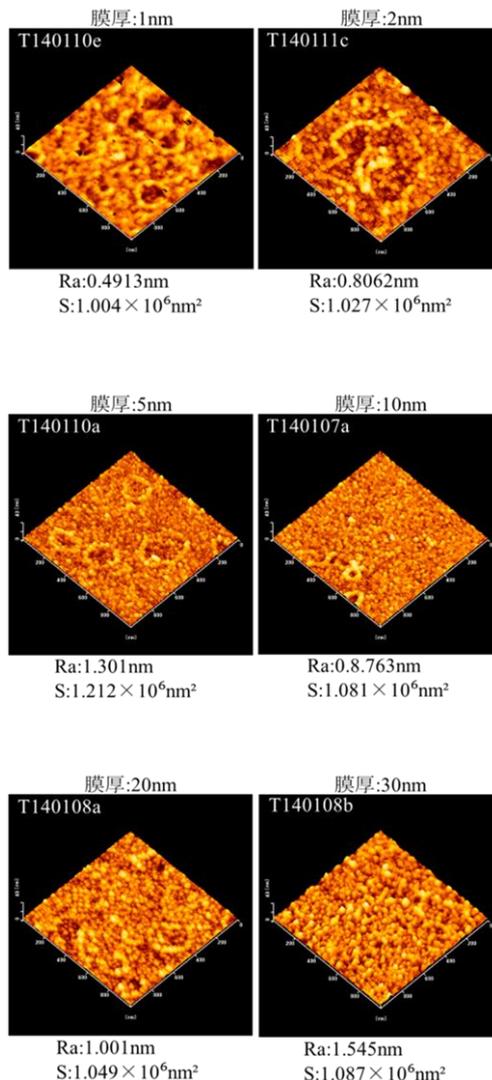


図 5. TiO₂ 成長初期過程(膜厚 1~30nm)の表面構造

表面積(S)は膜厚によらずほぼ一定であることが確認できた。しかし、平均表面粗さは高さ方向中心に成長する領域と、横方向中心に成長する領域の2つの領域がある事が観察でき、さらにその境界は5nm 堆積した時であることが確認できた。

薄膜を堆積させる表面(核形成層表面)との相互作用が強いということ踏まえると、RAS 法により高速低温成膜条件下で成膜された薄膜は、薄膜初期成長モデルのVolmer-Weber 型であり、従来の薄膜成長過程と同様の形態であることが現時点では予想される。

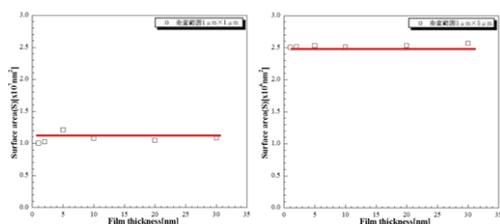


図.6-1 表面積(S)と膜厚の関係

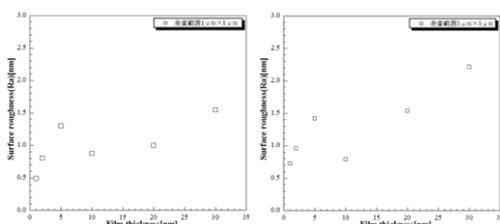


図.6-2 平均表面粗さ(Ra)と膜厚の関係

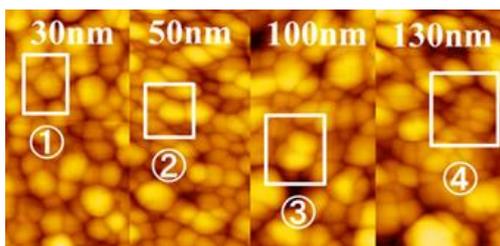


図.6-3 併用式スパッタリング法における薄膜成長

【平成 27 年度】

スパッタ工程において数原子層レベルで構成されたスパッタ薄膜構造が、ラジカルの化学アニーリング効果によって構造変化していく様子を成長段階ごとに観察し、結晶性および光触媒特性の評価を行った。昨年度より薄膜物性において大きな差異が確認できた各運動エネルギー条件下で作製されたスパッタ薄膜に対して、ラジカル照射を実施することを繰り返し、成長の差異からラジカル

の化学アニーリング効果に有効なスパッタ薄膜構造を決定した。

スパッタ薄膜構造は、多数の島が形成されており、3 次元的に成長していることが確認できた。この島状成長した粒子の数は、運動エネルギーの増加に伴い増加し、粒子間の距離が縮まっていることから、スパッタ粒子の表面拡散の駆動力は運動エネルギーであることが分かった。

ラジカル処理により化合物化して堆積した薄膜は、一般的な反応性スパッタ法で作製した薄膜と比較して化学アニーリング効果により粒子の成長が促進されており、粒径が成長していた^{③,④}。表面は粒径が約 20~60nm 程度の粒子で構成されており、粒子と粒子の間に 10~50nm 程度の隙間が存在する構造である。粒子径は運動エネルギーが低い、つまり島状成長した粒子が少なく隙間が多い表面構造のものほど大きく成長しており、粒子と粒子の隙間も狭い。

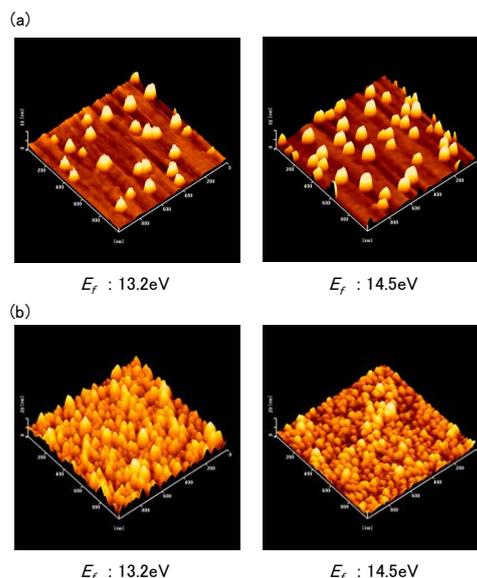


図.7 薄膜の表面構造(a)10回のスパッタ工程にて堆積した金属超薄膜, (b)金属超薄膜をラジカル処理により化合物化して堆積した薄膜

プラズマ状態で生成したスパッタ粒子は基板に衝突したとき、運動エネルギーを熱エネルギーとして放出する。析出した固体はこの熱を得て表面拡散を行い、熱力学的原理に従って結晶と微細構造を形成していく^⑤。従って、基板温度が低い場合、運動エネルギーが大きいほど Thornton のゾーンモデルの ZONE-T に近い緻密な構造に、運動エネルギーが低いほど ZONE -1 のような空隙や空孔の多く欠陥の多い薄膜構造をとると予想される。Thornton のゾーンモデルから判断すると、運

動エネルギーが低いほどスパッタ薄膜は多孔質な構造であることが推測され、反応工程におけるラジカルの吸着・拡散が起りやすいため酸化および化学アニーリング効果が効率よく進行する^⑥。

その結果、ラジカルによる金属化合物粒子のマイグレーション効果が大きく、生成される薄膜は ZONE-T に近い緻密な構造になると同時に結晶性も向上すると考えられる(図 8)。つまり、島状成長した粒子の数が少なく隙間が多い構造がラジカルの化学アニーリング効果を効率よく進行させるために結晶性が向上し、優れた光触媒特性を示すことが分かった。

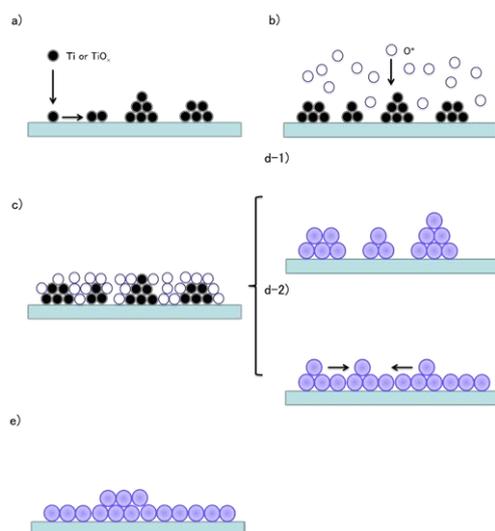


図.8 本手法における薄膜成長モデル

(a)スパッタ粒子が表面拡散し、スパッタ薄膜を形成、(b)スパッタ薄膜への活性種照射、(c)活性種の吸着と拡散、(d)活性種の化学アニーリング効果による化合物化と構造変化、(e)構造変化した TiO_2 薄膜の生成

<参考文献>

- ① N. Kikuchi, et al: J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 50, No.1 (2007) 15.
- ② K. Saitoh, et al: Appl. Phys. Lett. Vol. 71, No.23 (1997) 3403.
- ③ D. Noguchi, Y. Kawamata, T. Nagatomo: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 7A (2004) 4351
- ④ M. Yamagishi, S. Kuruki, P.K. Song, Y. Shigesato: Thin Solid Films., 442 (2003) 227.
- ⑤ N. Kikuchi, E. Kusano: J. Vac. Soc. Jpn.,

Vol. 50, No. 1 (2007) 15.

- ⑥ K. Tanaka: Solid State Chemistry (Tokyo Kagaku Doujin, Tokyo, 2004) p.91 [in Japanese].

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- D. Noguchi**, Y. Higashimaru, T. Eto, K. Kodama, S. Fukudome, Y. Kawano, F. Sei, I. Siono. Structural control and photocatalytic properties of photocatalytic TiO_2 thin films prepared using two-step deposition including radical assisted sputtering. Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、巻: Vol. 53、ページ: 065501-1 - 065501-5、発行年: 2014

東丸幸江、児玉和也、江藤智弘、塩野一郎、清文博、河野慶彦、福留政治、**野口大輔**、光触媒多層酸化チタン薄膜における核形成層効果、査読有、都城工業高等専門学校 研究報告、巻: 第 48 号、ページ: 45-53、発行年: 2014

[図書] (計 1 件)

野口大輔 他、株式会社技術情報協会、光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御、第 4 章 10 節、発行年: 2013.

[その他]

<http://www.miyakono-jo-nct.ac.jp/~c/staff/noguchi/noguchi.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野口 大輔 (NOGUCHI, Daisuke)
都城工業高等専門学校・物質工学科・准教授
研究者番号: 00413881