

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：53301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390099

研究課題名(和文)裏面照射粉体PLD法による薄膜作製プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of thin film preparation process by back-surface irradiation PLD method using powder targets

研究代表者

須田 義昭(Suda, Yoshiaki)

石川工業高等専門学校・その他部局等・校長

研究者番号：20124141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：裏面照射PLD(BIPLD)法という新しい機能性薄膜堆積法を開発し、各種機能性薄膜を作製した。このBIPLD法では、透明なターゲットホルダ上に充填した粉体ターゲットを蒸発源として使い、パルスレーザーをターゲットホルダ側から基板に向けて照射した。この新しい薄膜作製法により、TiO<sub>2</sub>やBN薄膜をシリコン基板上に堆積させた。本堆積法による成膜速度は通常のPLD法に比べると非常に小さい。XRD測定結果から、ルチルのTiO<sub>2</sub>粉体ターゲットにより作製した薄膜はルチルとアナターゼの結晶ピークを示した。BN粉体ターゲットを用いて作製した薄膜はhBNであり、アニールによって結晶性が向上することが分かった。

研究成果の概要(英文)：A new functional thin-film deposition method named the back-surface irradiation pulsed laser deposition (BIPLD) method was developed. Several kinds of functional thin films were deposited using this BIPLD. In this BIPLD method, powder targets were used as the film source placed on a transparent target holder, and then a pulsed laser was irradiated from the holder side to the substrate. Using this new method, TiO<sub>2</sub> and BN thin films were deposited on the silicon substrate. The deposition rate of the films prepared by using this method was calculated from film thickness and deposition time to be much lower than that of the films prepared by conventional PLD. XRD measurement results suggest that rutile and anatase TiO<sub>2</sub> crystal peaks were formed for the films prepared using the TiO<sub>2</sub> rutile powder target. Crystal peaks of hBN were observed for the films prepared using the BN powder target. The crystallinity of the prepared films was changed by annealing after deposition.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：パルスレーザーデポジション プラズマプロセス 薄膜 PLD 裏面照射 粉体ターゲット

## 1. 研究開始当初の背景

プラズマを用いた機能性薄膜作製法のうち、固体のバルクターゲットを用いる物理的气相成長法 (Physical Vapor Deposition: PVD 法) 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、大面積均一薄膜作製が難しいこと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ことなどが問題とされてきた。この PLD 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で、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、圧縮したもの、あるいは爆縮させたものを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  $\text{Alq}_3$  や、超高硬度薄膜 ( $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ) の作製に利用されているヘキサメチレンテトラミン ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) 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。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こと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ブルームが発生することを明らかにした。これを用いれば、プラズマブルームの発生する空間と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。また、ブ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。

## 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、アブレーションブルームを用いて薄膜の作製を行う。研究では、この裏面照射 PLD (Back-surface Irradiation Pulsed Laser Deposition: BIPLD) 法による成長機構を詳細に調べ、結晶性を持つ多元素薄膜作製法を開発する。また、固体をターゲットとした場合との相違点を調べる。

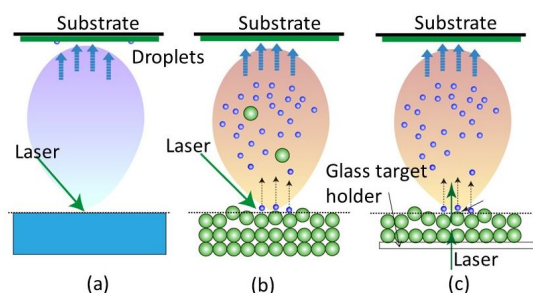


図 1 PLD 法の原理: (a)通常の PLD, (b)粉体 PLD, (c)BIPLD

## 3. 研究の方法

図 2 に粉体ターゲットを用いた BIPLD 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した。通常の PLD 装置で用いるターゲットホルダ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、Nd:YAG レーザをホルダの裏面から照射した。レーザーは Nd:YAG レーザ (HOYA continuum; wavelength, 532 nm; pulse duration, 1–2 ns; maximum output energy, 650 mJ) で波長

は第2高調波、レーザフルエンスは2~5J/cm<sup>2</sup>になる様に調整した。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<sup>-3</sup>Pa以下)にした。雰囲気ガスとしてアルゴン(Ar)と酸素(O<sub>2</sub>)の混合ガスを使用し、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。圧力は基底真空から10Paまで変化させた。なお、同じ装置、同じ成膜条件でTiのバルクターゲット(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、プローブ法(アリオス株式会社、ラングミュアプローブ計測ユニット;プローブは自作)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)、X線光電子分光装置(XPS: JEOL; JPS9010)、原子間力顕微鏡(AFM: JOEL; JSPM4210)や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)を用いて評価を行い、その特徴を調べた。

表1 実験条件

Target	Ti, TiO <sub>2</sub> 45 μmφ BN 10 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

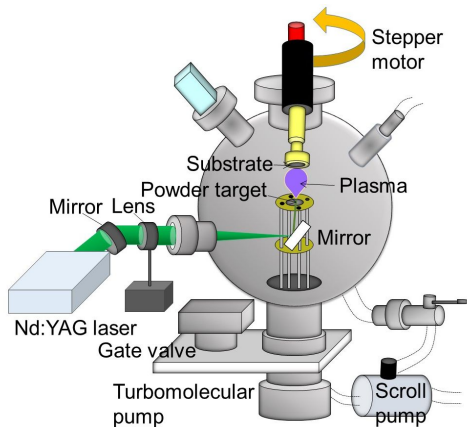


図2 BIPLD成膜装置

#### 4. 研究成果

##### (1) プラズマの分析

図3にBi粉体を用いてBIPLD法により薄膜を作製したときのプラズマブルームを分光計測した結果を示す。この図より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法と比較すると強度が弱く、イオンが確認出来なかった。

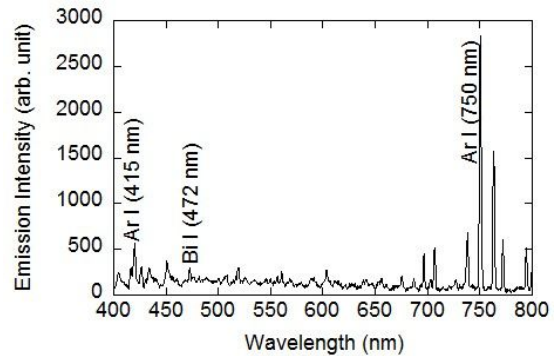


図3 発光分光分析結果

また、プローブを用いて、ブルーム中のプラズマ密度の計測を試みた。融点の低いBiの場合、時間平均した場合の電子密度はおおよそ10<sup>8</sup>cm<sup>-3</sup>、電子温度は1eV程度であった。それ以外の粉体では、パルス的に電子飽和電流、イオン飽和電流は計測できるが、正確な電子温度や電子密度は計測できなかった。

##### (2) 薄膜の表面形状と膜厚

図4、5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。図よりTi薄膜と思われる薄膜が堆積されていることが分かる。一方で表面に大きなドロップレットが存在することが分かった。

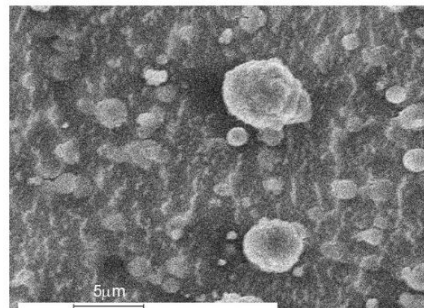


図4 作製したTi薄膜のSEM像

ドロ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ことから、ターゲットそのもの ( $45\mu\text{m}\phi$ ) が付着したものでは無く、PLD 法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 5 には、薄膜を作製している過程で観測された八二カム構造体を示す。これが形成された理由については明確に判らないため今後の課題とする。

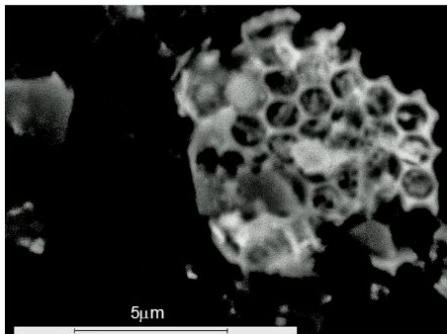


図 5 作製した Ti 薄膜の八二カム構造体

図 6 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ことが分かる。Ti と同様にほぼ同じ大きさのドロプレットが存在している。

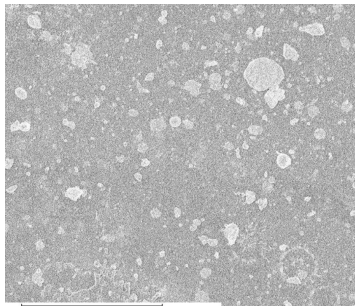


図 6 作製した Bi 薄膜の SEM 像

図 7 に数回の成膜後に観測した Bi 粉体ターゲットの写真を示す。レーザが照射された部分のみターゲット粉体が無くなっていることが分かる。



図 7 Bi 粉体ターゲット BIPLD 法で使用したターゲットの使用後の写真

図 8 に膜厚と成膜時間から求めた成膜速度を示す。この実験では、ターゲットとして Ti、その他の条件は同じで、バルクターゲットと粉体ターゲット、裏面粉体ターゲットの 3 種類を比較した。図から分かる様に同じ条件で Ti 薄膜を作製した場合、BIPLD 法では、他の方法に比べ、極めて成膜速度が小さいことが分かった。これは、実際にアブレーションに利用される真の光エネルギーが小さいためであると考えている。

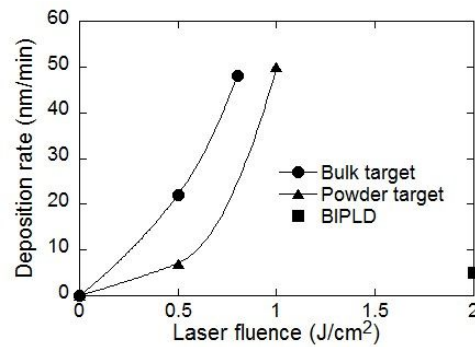


図 8 成膜速度のレーザフルエンス依存性

### (3) 薄膜の表面分析

図 9 に BIPLD 法を用いて作製した薄膜の XRD 分析結果を示す。基板は非加熱である。この結果から、アナターゼタイプとルチルタイプの両方の結晶性をもつ  $\text{TiO}_2$  薄膜が作製されていることが分かる。基板加熱なしで結晶性が表れたのは、照射したレーザによる基板加熱によるものと考えている。図 10 には、図 9 の薄膜を  $400^\circ\text{C}$  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、さらに多数の結晶ピークが表れることが分かった。図 11 には同じ手法で作製した BN 薄膜の XRD 分析結果を示す。六方晶窒化硼 (hBN) の結晶ピークが表れており、室温で hBN 薄膜が作製されていることが分かった。

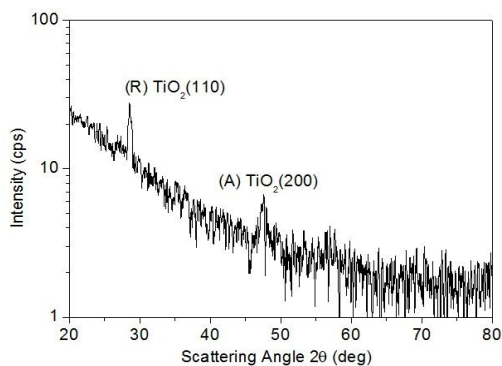


図 9 BIPLD 法により作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の XRD 分析結果：非加熱

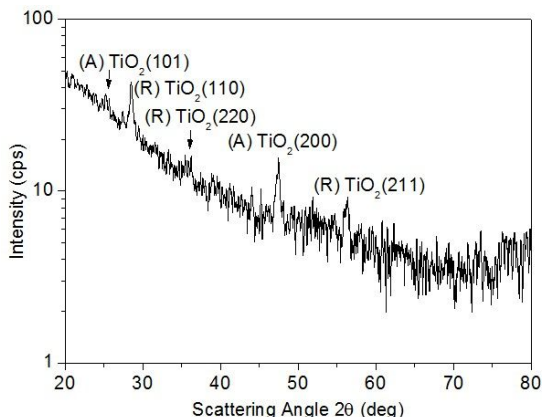


図 1 0 非加熱で作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜 (図 9) を 400 度で 30 分間アニール処理後の XRD 分析結果

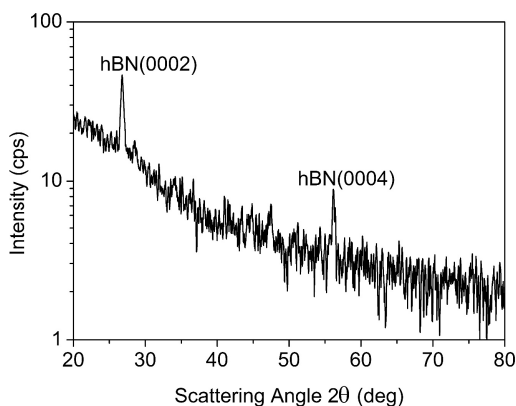


図 1 1 BIPLD 法により作製した BN 薄膜の XRD 分析結果：非加熱

図 1 2 に BIPLD 法で作製した Bi 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 - 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。

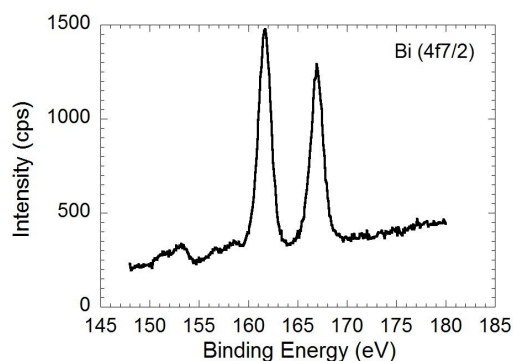


図 1 2 BIPLD 法で作製した Bi 薄膜の XPS 分析結果

#### (4) 結論および今後の課題

粉体ターゲットの裏面からレーザを照射し、対向する面に設置した基板に薄膜を作製する BIPLD 法という新しい機能性薄膜堆積法を開発し、各種機能性薄膜作製を試みた。また BIPLD 法の成膜プロセスを分光計測やプローブ計測により調べた。作製した薄膜特性は XRD、SEM や XPS 等により調べた。その結果、TiO<sub>2</sub> や BN 粉体を用いて結晶性のある薄膜が作製できることが分かった。通常の PLD 法に比べて、プラズマが発生する空間に制限が無く、様々なプラズマ制御が利用できるという長所が考えられるが、成膜速度や膜質 (ドロップレット等) という点で課題が残った。

#### 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 8 件 )

H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyū, T. Ihara, Y. Tanaka, Y. Suda, Titanium Oxide Thin Film Preparation by Pulsed Laser Deposition Method Using Ti and TiO<sub>2</sub> Powder Target, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* Vol.40(1), pp.21-24 (2015) ( 査読有 )

H. Kawasaki, T. Ohshima, T. Ihara, Y. Yagyū, Y. Tanaka, Y. Suda, Kinetics of the thin film preparation by sputtering deposition using metal based powder target, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol.40(1), pp.7-10 (2015) ( 査読有 )

Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyū, Takeshi Ihara, Makiko Yamauchi, Yoshiaki Suda, Optical Study of Laser Ablation Plasma Irradiation for the Bacteria Sterilization using Metal Oxide Target, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, Vol.41(2), pp.205-208 (2016) ( 査読有 )

Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyū, Takeshi Ihara, Yuki Tanaka, Yoshiaki Suda, Preparation of mixed bismuth and iron thin films by pulsed laser deposition using powder targets, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 01AA14 (2016) ( 査読有 )

Tamiko Ohshima, Takashi Maeda, Yuki Tanaka, Hiroharu Kawasaki, Yoshihito Yagyū, Takeshi Ihara, Yoshiaki Suda, Sputtering deposition of Al-doped zinc oxide thin films using mixed powder targets, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 01AA08 (2016) ( 査読有 )

Hiroharu Kawasaki, Yoshiaki Suda, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Preparation of Er2O3 and TiO2 multilayer films as optical filter using magnetron sputtering deposition, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol.44, issue 12, pp.3066-3070 (2016) (査読有)

Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Makiko Yamauchi, Yoshiaki Suda, Thin-film preparation by back-surface irradiation pulsed laser deposition using metal powder targets, Jpn. J. Appl. Phys. 56(1S), 01AB06, (2017) (査読有)

Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Rei Tanaka, Yoshiaki Suda, Preparation of tris(8-hydroxyquinolino)aluminum thin films by sputtering deposition using powder and powder pressed targets, Jpn. J. Appl. Phys., JJAP Special Issue of DPS (2017, in press) (査読有)

〔学会発表〕(計8件)

Yoshiaki Suda, Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Yoshirou Hirose, Tatsuki Maeda, Keisuke Masuda, Yoshihito Yagyu, Takeshi Ihara, Preparation of TiO2 Thin Films by Backside Powder PLD Method, (APSPT9/SPSM28) Nagasaki Univ. (2015.12.12)

H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, Y. Suda, Bacteria sterilization by metal ablated plasma using high power laser, The First International Conference on Hybridized Agriculture, Sojo Univ. P22-25 (2016.10.22)

Takeshi Ihara, Yoshihito Yagyu, Tamiko Ohshima, Hiroharu Kawasaki, Yoshiaki Suda, Nanosecond Pulsed Microplasmas with Vertically Arranged Carbon Nanotube Electrodes for Non-Thermal Plasma Applications, The First International Conference on Hybridized Agriculture, Sojo Univ. P22-8 (2016.10.22)

川崎仁晴、大島多美子、柳生義人、猪原武士、須田義昭, スパッタ法を併用した PLD 法で作製した金属ドーパ酸化タンゲステンのNOx ガスセンサ特性、第33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 平戸文化センター 25am2-PS-001 (2016.10.25)

H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T.

Ihara, Y. Suda, Preparation of several kinds of elements mixed thin films by plasma process using powder targets, The 38th International Symposium on Dry Process (DPS2016) P-39 Hokkaido Univ. (2016.11.22)

Yoshiaki Suda, Hiroharu Kawasaki, Tamiko Ohshima, Takeshi Ihara, Yoshihito Yagyu, Preparation of functional thin films by backside irradiation pulsed laser deposition using powder targets, The 38th International Symposium on Dry Process (DPS2016) P-43 Hokkaido Univ. (2016.11.22)

岩屋 匡紀、大島多美子、野尻能弘、川崎仁晴、柳生義人、猪原武士、須田義昭、パルスレーザー堆積法による一室型固体酸化燃料電池の作製、平成28年度高専連携教育研究プロジェクト報告会、豊橋技科大(2016.12.27)

H. Kawasaki, T. Ohshima, Y. Yagyu, T. Ihara, Y. Suda, Bacteria Sterilization by Laser Ablated Plasma using Several Metal and Metal-Oxide Targets, 第34回プラズマプロセッシング研究会、P1-5 北海道大学 学術交流会館 (2017.1.16)

6. 研究組織

(1)研究代表者

須田 義昭 (Yoshiaki Suda)  
石川工業高等専門学校・  
その他部局等・校長  
研究者番号: 20124141

(2)研究分担者 無し

(3)連携研究者

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

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・助教  
研究者番号: 30634050