

粉体ターゲットを用いた傾斜機能性薄膜の作製

佐世保工業高等専門学校 電気電子工学科 川崎仁晴

Preparation of Graded Functional Thin Films using Powder Targets

Hiroharu Kawasaki

Department of Electrical and Electronic Engineering,
National Institute of Technology, Sasebo College

粉体をそのままターゲットとして利用した新しいスパッタリング成膜法を開発し、安価で簡便かつ自由に元素組成を制御できる多元素機能性薄膜の作製に成功した。本報告では、この技術を利用して、粉体の混合比を一定量ずつ変化させた複数のターゲットを用いて、様々な基板上に、膜厚方向に組成が変わる傾斜機能性薄膜の作製を試みた。その結果、基板・薄膜界面では母材に近く、薄膜最表面では母材とは大きく特性の異なる傾斜機能性薄膜が作成できることが確認できた。これを用いて、基板との密着性の高い水素酸化防止薄膜の作製を試みた。

A new sputtering deposition method using powders as targets has been developed. Multi-element functional thin films with free- controllable elemental compositions can be prepared inexpensively and easily using this method. In this report, graded functional thin films has been prepared on the several kinds of substrates using that method. Graded functional thin films were prepared using several different mixture powder targets. As a result, graded functional thin film can be prepared, which shows properties close to substrate material at the substrate/thin film interface, and significantly different from those of substrate material at the thin film top surface. Using this technique, we attempted to fabricate a hydrogen anti-oxidation thin film with high adhesion to the substrate.

1. はじめに

水素脆化は社会インフラや新エネルギー関連技術の根幹をなす構造用金属材料の安全を脅かす深刻な問題であり、その克服は喫緊の社会的課題である¹⁾。報告者は通常のスパッタ法で、水素脆化防止膜の作製に成功したが、母材と薄膜との界面構造の不連続性による膜の剥離問題が残った。一方、報告者は別途、粉体ターゲットを用いた新しいプラズマプロセスを開発し、安価で簡便かつ自由に元素組成を制御できる多元素薄膜の作製に成功した²⁾。本申請では、これらの技術を組合せ、粉体の混合比を一定量ずつ変化させた複数のターゲットを用いて、基板・薄膜界面は母材に近く、薄膜最表面(高圧水素との接触面)では水素侵入防止効果の大きい傾斜機能性薄膜を作製する。

2. 実験装置およびその方法

粉体ターゲットを用いたスパッタリング法による機能性薄膜の作製システムを図1に示す。基本的には通常のスパッタアップタイプの成膜装置であり、下部パワー電極にターゲットホルダを設置し、粉体ターゲット導入して、薄膜作製を行う。対向する上部アース電極にSi基板等を銀ペースト等で付着させ、その上に成膜する。プラズマの特性分析はラングミュアプローブ(ARIOS; LMP-100)や分光器(Ocean Optics; MAYA2000)を利用した。作製した薄膜の特性分析は、表面あらさ計測(Kosaka; ET4000A)

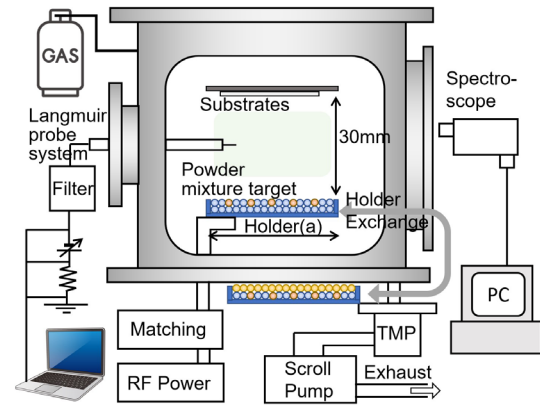


図1. 成膜およびプラズマ分析装置

や走査型電子顕微鏡(エリオニクス: ERA-8900) 走査型プローブ顕微鏡(SPM; JSPM4100)、X線光電子分光分析(Ulvacφ: VersaProbe III)、X線回折装置(RIGAKU; RINT2100V)等を用いた。真空容器内はターボ分子ポンプとロータリーポンプで 5×10^{-3} Pa以下まで排気し、その後、アルゴンガス(Ar: 99.99%)を10sccmの流量で真空容器内に封入した。成膜全圧(P)は10~30 Paとした。周波数13.56 MHz、パワー100 WのRF電源でスパッタリング成膜を行った。Si基板ターゲットから2.0 cmの位置に設置した。

今回のように、2種類以上の元素組成を持つ薄膜を作製する場合は、混合粉体ターゲットを利用した。混合粉体ターゲットを用いる場合は、2種類以上のターゲットを目的の比率になるように計算して混合粉体を作製する。これを、乳鉢等で粉体のサイズができるだけ同じサイズなるように成形・加工し、回転型のミキサー(自作)で24時間以上混合させてから利用した。なお、後ほど示す、粉体を圧縮させる場合は、決められた圧縮比になるように加圧して成形した。

3. プロセスプラズマの解析結果

粉体ターゲットを使用して発生させたプロセスプラズマの特性を解析する。解析にはラングミュアプローブと分光器を用いた。図2にpラングミュアプローブを持ちいて計測した電子温度、密度と粉体の混合比との関係を示す。ここでは、 TiO_2 とSUS304(酸化物)の混合粉体ターゲットを利用した。結果から、スパッタリング法で成膜したときのプラズマ中の電子密度および電子温度は、粉体の混合比に関わらずほぼ一定であることが分かった。ここには示していないが、発光種の挙動を調べるため発光分光計測も行った。結果から、粉体ターゲットを利用した薄膜作製の場合も、固体ターゲットの場合もガス原子や分子の発光が強いことと、ターゲット粉体混合比を変えてもスペクトルに大きな変化はないことがわかった。

粉体ターゲットとバルクターゲットを用いた時の成膜速度の入力パワー依存性を図3に示す。スパッタリングターゲットを比較すると、今回利用した投入電力の範囲(30~70 W)では、成膜速度がやや上昇することが分かる。これは粉体ターゲット特有の表面の凹凸とターゲットの特殊な構造が原因であると考えている。まず、ターゲット表面の凹凸のため実質的な陰極面積が増大すること、およびターゲット最表面におけるイオンの斜め入射によるスパッタリング速度の実質的な向上が考えられる。通常、スパッタリング率は入射角

度依存性を持っており、スパッタイオンや入射エネルギーにもよるが30～60度で最大となることが知られている。通常バルクターゲットの場合は、イオンはほぼ垂直入射であるが、粉体の場合は表面が凹凸を持つため実質的に斜め入射の割合が大きくなるということが予想され、実験結果のようになったと考えられる。また、入射イオンが高エネルギーの場合におこるイオンのターゲット内への注入(中和)も粉体の場合はある程度緩和され、スパッタされる原子量が実質増加することも考えられる。更に、粉体ターゲットの場合は、ターゲット内に粉体同士の接触以外の部分が空間となって存在する。そのため、そのスペースのサイズや気圧によってはホローカソード効果が起こりうる。その結果、プラズマそのものの密度増加や、絶縁物ターゲットのスパッタリングやエッチングで起こる表面チャージアップ抑制機能によってスパッタリングが促進されることも考えられる。これ以外にも、粉体ターゲットでは、ホルダとターゲット最表面の温度が大きく異なることやスパッタリングの入射カスケードの変化など様々な要因が考えられる。

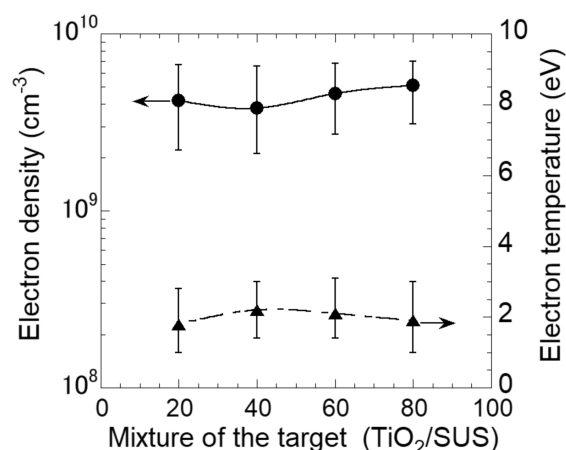


図2 粉体の混合比と電子温度、密度との関係

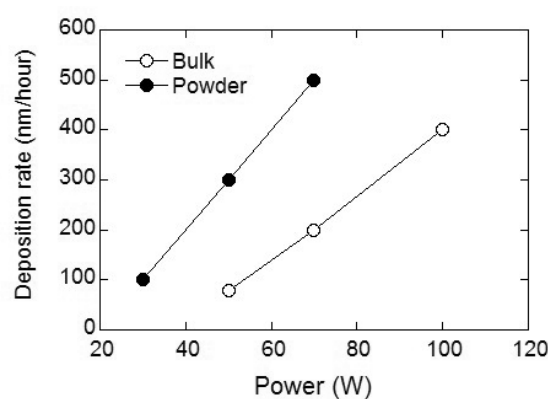


図3 成膜速度の入力パワー依存性

4. 粉体ターゲット表面の成膜による変化

スパッタリング機構を利用した薄膜作製では、粉体ターゲットがArイオンによってスパッタされ、基板上に薄膜を堆積させる。通常のターゲットと粉体ターゲットではどのように表面が変化するかを調べた。図4(a)には、通常のバルクターゲットの成膜前のSEM像を、図4(b)には成膜後の表面を示す。成膜前は比較的平坦であった表面が成膜後にはスパッタの痕跡のようなややゴツゴツとした表面形状になっていることがわかる。また、凹凸は全面で均一に分布している様に見える。これは単純に表面が均一なスパッタリングによって変形したことを示唆している。一方、粉体をターゲットにした時の成膜前後の表面形状を図5(a)、5(b)に示す。こちらも凹凸があり、表面がスパッタされている様子が見て取れる。これらの結果から、スパッタリングはどちらのターゲットの場合も同様な機構で起こっているが、粉体の方が凹凸が多く、スパッタされた物体が多く、分布は不均一な傾向があることが予想される。また、ここには示していないが、成膜速度や表面の粗さが粉体のサイズに対して依存性があること等が分かっている。例えばTiO₂薄膜の場合、その直径が1μm以上の場合は成膜速度にサイズ依存性は見られず、ほぼ一定であった。しかしながら直径が100nm以下になると成膜速度が低下することが分かった。加えて、薄膜の表面形状を見ると、表面粗さが向上し、ドロップレットの存在も見受けられる。これに関しては以下のようなメカニズムを考えている。一般的に数10nm～1μmサイズの微

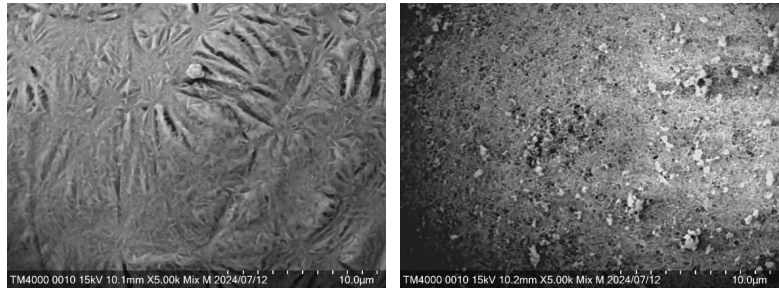
粒子は、電子親和力が大きく、電子付着によってプラズマ中で負に帯電する事が知られている。nm サイズのターゲットは、真空中で比較的軽量であるためガス流れによって、プラズマ中に存在する可能性があるため、そのまま基板へ付着する可能性も否めない。薄膜の表面形状を見ると、表面粗さが向上し、ドロップレットの存在も見受けられるのはその影響であると考えられる。サイズが数 μm 以上になると、粉体のサイズそのものが大きくなり重量が大きくなるので、バルクターゲットと同様な成膜機構になり、成膜速度が粉体サイズに依存しなくなると考えられる。

これらの結果から、粉体の場合も成膜原理や機構そのものは大きく変化がないが、粉体の特性やサイズによって成膜機構がかなり異なることが予想されることがわかった。

5. 作製した薄膜の特性

成膜によって作製された薄膜と、粉体ターゲットによって作製された薄膜の相関関係を以下に示す。 TiO_2 と SUS の混合粉体ターゲットを利用して作製した薄膜表面形状の、混合比依存性を図 6 に示す。どの薄膜も島状構造であることが分かる。これは通常の TiO_2 や SUS 固体ターゲットを用いたときのスパッタリング成膜の結果とほぼ同じである。図 6 から TiO_2 の混合比が増加すると、粒径が大きくなることが分かる。この原因を詳しく調べるために、XRD を用いて表面の結晶性を調べた結果を図 7 に示す。 TiO_2 の混合比が増加するほどアナターゼピークが強くなり、結晶性が向上していることが分かる。この理由に関しては現在検討中であるが、 TiO_2 と SUS の融点等の物理的特性が関連していると考えられる。

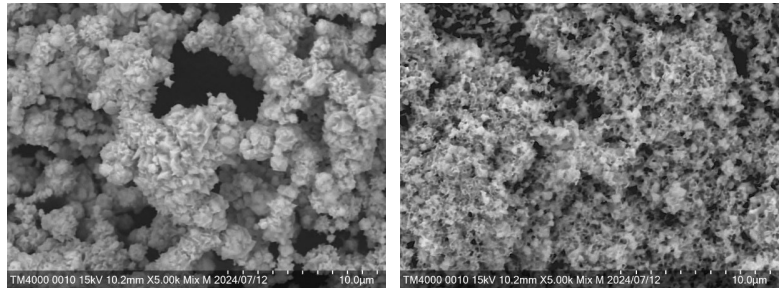
基板側の反応に関しては通常のスパッタ成膜機構と同じだと考えているが、基



(a) 成膜前

(b) 成膜後

図 4 固体ターゲットの成膜前後の表見変化



(a) 成膜前

(b) 成膜後

図 5 粉体ターゲットの成膜前後の表見変化

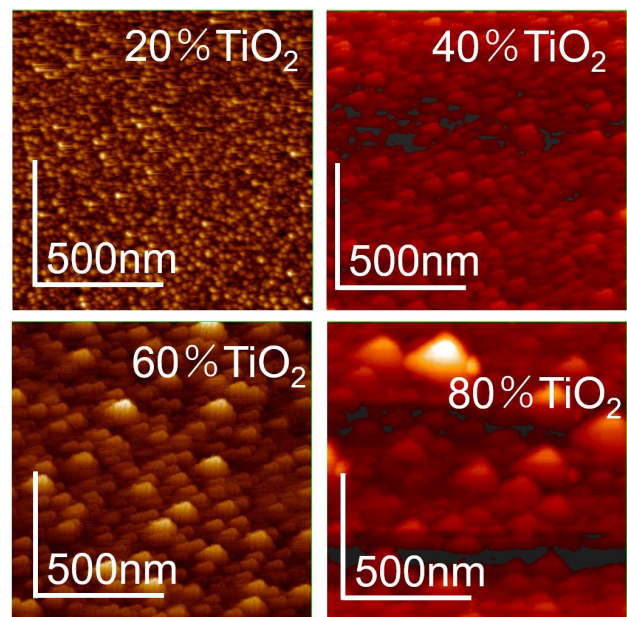


図 6 薄膜表面形状の混合比依存性

板温度が低温の場合、基板表面にプラズマから飛来する原子の脱離が起りにくい。そのためターゲットから飛来するプラズマ中の原子数を制御することにより、所望の組成が実現できる。よって、粉体スパッタは多元素混合薄膜の作製に有効であると考えている。

次に $\text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 90 : 10 \text{ wt\%}$ の混合粉末ターゲットを用いて、室温で AZO 薄膜を作製した。蒸着時間は変化させ、基板は加熱しなかった(すなわち室温で使用した)。(1)粉末ターゲットを60分ごとに新しいものに交換した場合(以下、「交換粉体ターゲット」と、(2)ターゲットを交換しない場合(以下、「非交換粉体ターゲット」)の2つの条件で成膜した。図8は、交換粉体ターゲットと非交換粉体ターゲットを用いて作製した AZO 薄膜の成膜速度を示している。交換粉体ターゲットを用いた場合の成膜速度は、時間とともに徐々に低下し、120分間で90%となった。一方、非交換粉体のターゲットを用いた場合の成膜速度は時間とともに急激に低下し90分後に60%となった後、飽和した。図9は、非交換粉体のターゲットを用いて作製した薄膜の結晶性をXRDで分析した結果を示す。非交換粉体のターゲットでは、蒸着60分後にピークが低角側にシフトし、ピーク強度の低下とピーク幅の広がりも観察された。このことから、ターゲット自体の結晶性の低下に加え、アルミニウムや酸素の混入により格子定数が変化したか、使用粉末に圧縮応力による結晶歪みが生じたと考えられる。一方、図10は、交換粉体のターゲットを用いて作製した薄膜の結晶性をXRDで分析した結果を示す。結果から、毎回新しい粉末のターゲットを使用しているため、すべての蒸着時間で2つ以上のピークが観察された。ターゲット表面がリフレッシュされた結果、堆積中の膜の結晶性が高く保たれたものと考えられる。

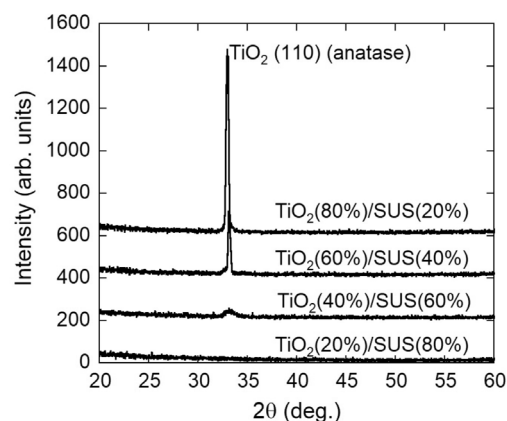


図7 膜表面結晶性の混合比依存性

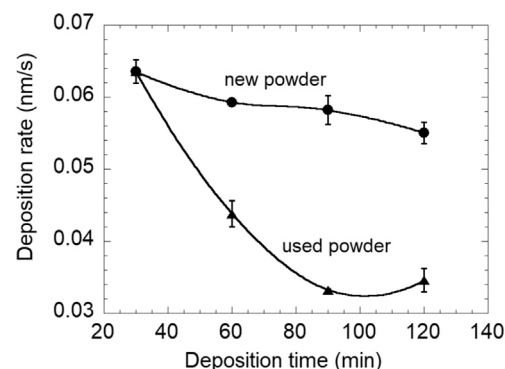


図8 成膜速度のターゲット依存性

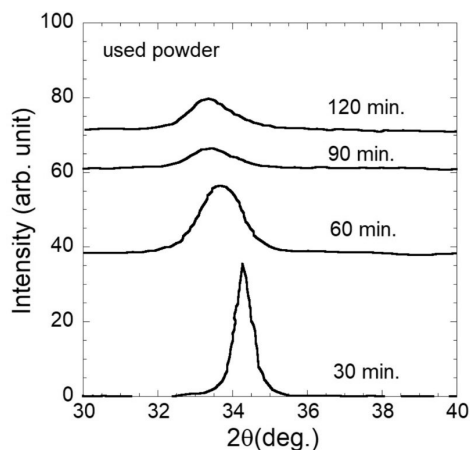


図9 非交換粉体のターゲットを用いて作製した薄膜の結晶性

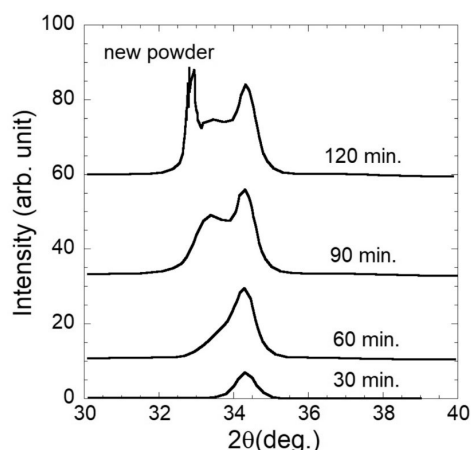


図10 交換粉体のターゲットを用いて作製した薄膜の結晶性

6. 粉体の混合比と作製した薄膜の組成比の関係

混合粉体ターゲットを用いて、作製した薄膜の組成比を制御可能かどうかを調べた。図 11 には NiO 50 %、SUS 50 % の粉体混合比で作製した薄膜のデプスプロファイルを示す。結果から、膜中の Ni と Fe の比は、ほぼ 1 : 1 になっており、ターゲットと同じであることがわかる。次に、粉体中の TiO₂/SUS の組成比と、薄膜中の Ti/SUS 組成比の関係を図 12 に示す。結果から、ターゲット粉体中の TiO₂/SUS の組成比と、薄膜中の Ti/SUS 組成比はほぼ同じであることがわかる。またここには示していないが、ターゲット粉体中の NiO/SUS の組成比によって、薄膜中の Ni/SUS 組成比が制御可能であることが示唆された。これらの結果から、ターゲット粉体中の組成比を制御することで、薄膜中の元素組成比は制御できることが示唆された。

7. 傾斜機能性薄膜の作製

水素脆化防止用の薄膜としてこの傾斜機能性薄膜の作製を行った。TiO₂ と SUS304 の粉体ターゲットを準備し、これらの混合比(質量比)を SUS 100 % から TiO₂ 10 % /SUS 90 %、TiO₂ 20 % /SUS 80 % と 10 % ずつ TiO₂ 粉体の混合比を増加させて 11 種類の混合粉体ターゲットを準備する。SUS の基板上にまず SUS 100 % 粉体を利用して 1 時間成膜する。その後 TiO₂ 10 % /SUS 90 % に変更し、同様に 1 時間成膜する。これを繰り返して最後に TiO₂ 100 % で成膜することで傾斜機能性薄膜の作製を試みた。成膜の後 XPS で薄膜の Ti と Fe の組成比を Ar イオンによる深さ方向分析を行った結果を図 13 に示す。結果から 2 つの元素組成比は深さ方向に傾斜して存在することが分かる。以上の研究結果から、本方法で粉体ターゲット傾斜機能性薄膜の作製が作成可能であることがわかった。

8. 結果と今後の課題

現在まだこの薄膜によって水素脆化防止効果は調べていない。これまで同様な方法で作製した薄膜を暴露チャージおよび浸漬チャージ法(外部分析機関で調査)を用いて水素脆化

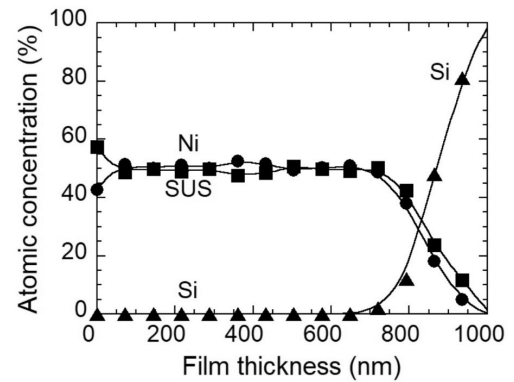


図 11 NiO : SUS = 1 : 1 の混合粉体で作製した薄膜のデプスプロファイル

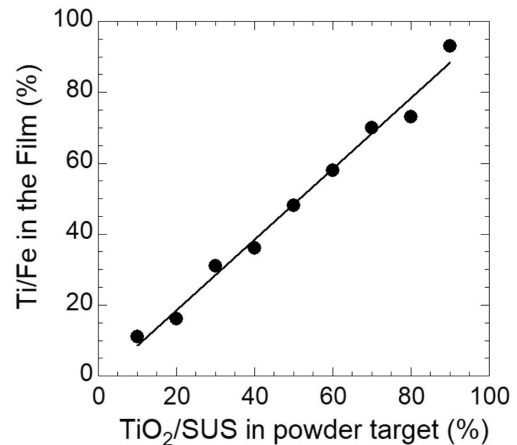


図 12 膜中元素組成比の粉体混合比依存性

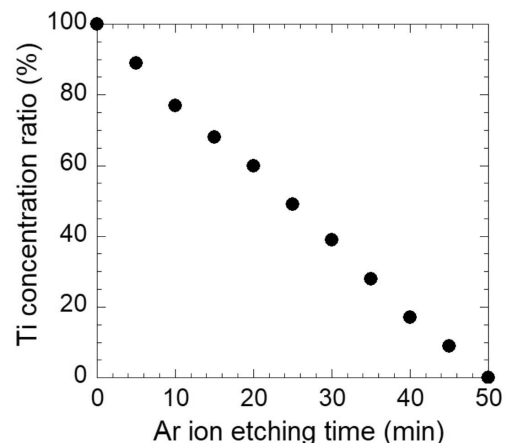


図 13 作製した傾斜機能性薄膜の深さ方向分析

防止効果を調べ、作製した薄膜の水素脆化防止効果を定量的に調べてきた。その結果、Niを用いた薄膜をS25C場に作製することで、8割以上の水素侵入防止効果を持つことがわかっていて、今後はさらに研究を進め、どのような組成の膜を、どれくらいの膜厚でどの部分に成膜するかを考慮し、水素侵入防止効果が最適になるように制御する。成膜条件と分析結果をもとに、どのような元素組成でどのような傾斜機能を持つ薄膜が最適の水素脆化防止効果を持つかを探索する。最終的には粉体ターゲットスパッタ法で水素侵入防止率100%の傾斜機能薄膜を作製するのが目標となる。

9. 謝辞

本研究は、令和4年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものである。同助成会に心より感謝いたします。

10. 参考文献

- 1) H. Fujiyama, Transport Phenomena in Magnetized Dusty Plasmas : Physics and Applications, Surf. Coatings Technol., **131** 278 (2000).
- 2) T. Satake, T. Ohshima , S. Aoqui, H. Kawasaki, Int. Jour. Recent Development in Engineering and Technology, **13**, 48 (2024).