

# RF 酸素プラズマ照射を特長とした併用式スパッタ法による WO<sub>3</sub> 還元発色薄膜 の作製

福留政治<sup>1</sup>・下新原恵美<sup>1</sup>・清文博<sup>2</sup>・河野慶彦<sup>2</sup>・野口大輔

Preparation of WO<sub>3</sub> reduction coloring thin film using a combination sputtering method with  
radio-frequency oxygen plasma irradiation.

Shoji FUKUDOME<sup>1</sup>, Megumi SHIMONIIHARA<sup>1</sup>, Fumihiko SEI<sup>2</sup>, Yoshihiko KAWANO<sup>2</sup> and Daisuke  
NOGUCHI

(Received October 3, 2011)

**Abstract** We have developed a technique for depositing a metal compound thin film at a high deposition rate and low temperature. It involves repeatedly alternating between forming a very thin metal film by DC magnetron sputtering and converting the film into a very thin film of a metal compound by irradiating it with a radio-frequency plasma of an activated gas. We succeeded in preparing a WO<sub>3</sub> reduction coloring thin film with electrochromic properties at a high deposition rate (equivalent to that of tungsten metal) and a low substrate temperature (100°C or less). We then evaluated the possibility of forming a WO<sub>3</sub> reduction thin film with electrochromic properties using this technique by the CV method, with a spectrophotometer.

**Keywords** [WO<sub>3</sub>, Reduction coloring thin film, Combination sputtering, Electrochromic]

## 1 序論

### 1.1 エレクトロクロミックディスプレイ (ECD) とは

近代のビルなどは、大きなガラス張りにしていることが多い。ガラス張りの建物は太陽熱によって室温上昇を招き必要以上に冷房を使わなければならない、コストや環境問題にわずかながら影響を与えている。また、普段我々が生活する中で日光やライトの眩しさに困ったことがあるだろう。光の眩しさは不快感を与えたり視覚に影響を与えたりすることがあり、更にそれが

運転中であれば事故を招く恐れもあり非常に危険である。これらの問題はガラスやミラーを介していることが多いため、太陽熱による室温上昇や光の眩しさを抑えることの出来るディスプレイの開発が期待されている。エレクトロクロミックディスプレイ(以下、ECD)は電気化学的酸化還元反応により色調が可逆的に変化する機能を持っており上記の問題改善に貢献している。ECDは smart window に代表される調光ガラス、防眩ミラー、表示素子として実用化されており特に表示素子の中では特異な地位を占めている。我々が一般的に見るものは空でも野山の景色でもほ

1 都城高専専攻科 (現:株式会社ホンダロック)

2 株式会社ホンダロック

Miyakonojo National College of Technology (Present : Honda Lock Mfg. Co.,Ltd.)

Honda Lock Mfg. Co.,Ltd.

とんど 99 %は選択的な拡散反射によるものであり、そうでない光の像を見るということは非常に稀なことである。逆に単に人目を引く目的であれば、周りの景観とは異なった光の感じ方を与えた方が効果的ある。しかし、ワープロやOA機器などのように画面を長時間見る場合は見続けても疲労感がないようなディスプレイシステムが理想的である。ECD は選択的な拡散反射で色が見えるため、その吸収スペクトルはブロードで濁った色をしている。印刷した文字や絵を見るように表示できるのが他に類を見ない大きな特徴といえる<sup>1)</sup>。

WO<sub>3</sub> は可視光域に透過波長を持つ高屈折材料の一つで、エレクトロクロミズム現象における還元発色材として最初に用いられた材料である<sup>1)</sup>。還元発色材としてのWO<sub>3</sub>はその発色原理<sup>2,3)</sup>や作製方法<sup>4)</sup>について述べたものなど数多く発表されており、特に現在では量産のための成膜技術には大きな注目が集まっている。

### 1.2 ECDの着消色原理および構造

ECD は主に EC 電極部、電解質部、対向電極部から構成されている。一般的な ECD の構造は、図 1 左のように液体またはゲル状の電解質部分と EC 電極、対向電極、透明導電膜を積層した基板で挟み込んだラミネート型になっている。しかし、使用環境によっては液漏れなどの問題が発生している。そこで電解質部分を固体化し、図 1.右のように基板上に堆積して、全固体型にすることで液漏れの問題を解決する構造が提案されている。

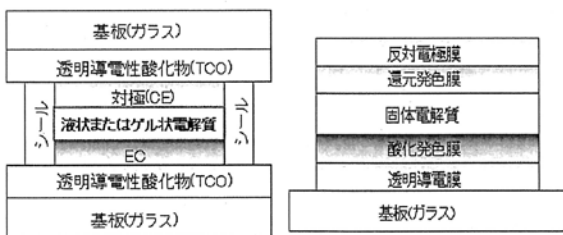


図 1. ECD の構造

全固体型 ECD は、図 2 のように EC 電極部(Al 電極 + WO<sub>3</sub>還元発色材)と対向電極(I.T.O 電極 + IrO<sub>2</sub>酸化発色材)との間に電圧を加えることで電解質部(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)中の水分から電離した H<sup>+</sup>・OH<sup>-</sup>イオンが還元発色材・酸化発色材へ移動することによって起こる。着色状態から逆の電圧を加えると各イオンが電解質中へ戻る事で消色が起き元の状態に戻る<sup>5)</sup>。この原理を利用して透過率および反射率を制御することがで

きる。WO<sub>3</sub>薄膜の発色原理は、スモールポーラロン吸収<sup>2)</sup>や原子価間遷移吸収理論として提案されている。この2つの理論は原理的には同じで図 3 に示す段階 I と段階 II という過程により着色するというものである。段階 I では W(A)の格子サイト・W(B)の格子サイトがあると、カチオンと共に挿入された電子が A サイトのみに獲得される。この時、電子獲得による格子ひずみが生じる。これがスモールポーラロンの形成である。また、局所的な電子獲得により W<sup>5+</sup>(A)と W<sup>6+</sup>(B)という混合原子価状態が生じる。次の段階 II では、光子を吸収して A サイトにある電子がホッピングし、A サイトの W は酸化され 6 価に戻り、B サイトは還元されて 5 価となる。このような過程の連続により着色が起こる。

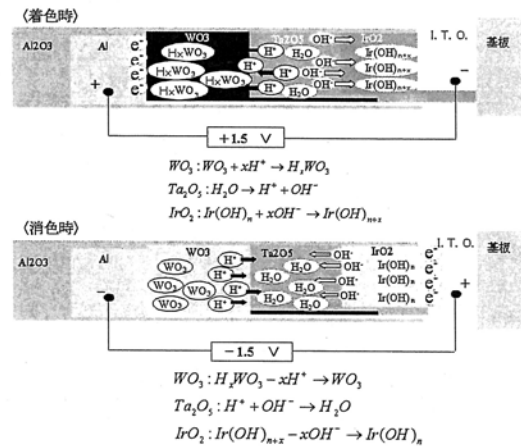
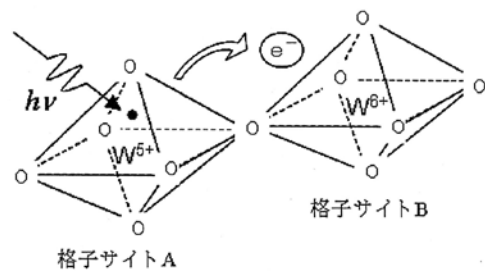


図 2. ECD の着消色原理



- ・段階 I  $W^{6+}(A) + W^{6+}(B) + e^- \rightarrow W^{5+}(A) + W^{6+}(B)$
- ・段階 II  $W^{5+}(A) + W^{6+}(B) + h\nu \rightarrow W^{6+}(A) + W^{5+}(B)$

図 3. スモールポーラロン吸収

### 1.3 ECDの作製技術

ECD 作製技術には、膜となる材料(ターゲット)を液相から基板へ成膜するウエットプロセスと、真空中でターゲット蒸気および原子・分子を基板へ成膜するドライプロセスがある。ウエットプロセスは、基板上にターゲットを直接塗布するなど比較的簡易な作業

であるため作業自体は安価である。しかし、薄膜よりもバルク状の成膜に向いており、さらに廃液の処理が必要でありターゲットの消費量が多いといった問題がある。一方、ドライプロセスはターゲットを蒸気や原子・分子レベルの状態で作成するため緻密で均質・均一な薄い膜を作るのに向いている。また、廃液処理は不要でターゲット消費量も比較的少ない。しかし、装置が大掛かりであるため設備の整った工場などで生産する必要がありコストが掛かる。両プロセスはそれぞれの特徴を有しており使用する目的等に応じて使い分ける必要がある。ECD の薄膜成膜において、スパッタ法はプロセスコストこそ高いものの電気的制御が容易であり自動化しやすいことから現在最も普及している成膜法である。スパッタ法は図4のように真空チャンバー内で放電によりプラズマとして発生した Ar<sup>+</sup> などの高エネルギー粒子を負電極側のターゲットに衝突させることでターゲットから分子・原子等が飛び出す現象を利用し、そのはじき出された原子等を基板表面に堆積させる方法である。ECD の構成

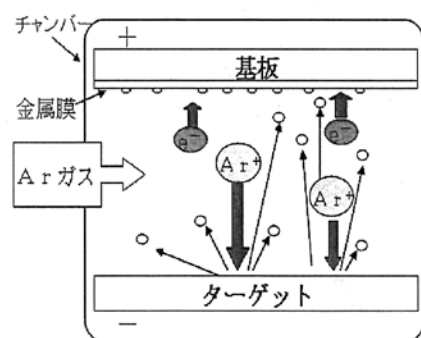


図4. スパッタ法の原理

は、透明導電膜、酸化発色膜、固体電解質膜、還元発色膜、反対電極膜で全て無機系の遷移金属酸化物である。酸化膜をスパッタで成膜する場合に一般的に用いられるのは、スパッタガスと反応性ガスを同時に導入してスパッタすることで酸化膜を得る反応性スパッタ法である。しかし、反応性スパッタ法は反応性ガスの流量増加に伴ってターゲット表面が酸化されていく遷移モードが存在する<sup>5)</sup>。この遷移モードでの成膜は流量のわずかな誤差で特性が急変するため制御が困難であることから、成膜速度(Rate)の遅い酸化モードで成膜が行われる(金属スパッタの約 1/10 倍)。そのため、Rate の遅さが原因となり生産効率の改善が見込まれないため、ECD の研究開発は足踏み状態であった。また、ターゲットを金属ではなく化合物とし RF 電源システムを用いてスパッタする方法もあるが、

量産を目的とする場合は、RF 電源システムよりも DC 電源システムの方がコスト面で有利である。しかし、近年になってこれらをクリアし得る新しい成膜技術が登場し始めてきたことでまた ECD の研究開発が注目されている。

#### 1.4 本論文の目的

本研究では、DC マグネトロンスパッタ法で金属極薄膜を成膜した後に電位を入れ替え、O<sub>2</sub> プラズマ照射により酸化処理する RF 酸素プラズマ照射を特長とした併用式スパッタ法を用いて、WO<sub>3</sub> 還元発色薄膜の高速低温成膜および反応性スパッタ法と同等の電気化学的特性を示す薄膜を作製することを目的としている。更に、スパッタ法における薄膜の成長機構に視点を向け薄膜構造を決める要因となる粒子の運動エネルギーを制御することで、薄膜構造と EC 特性との関係を調査した。

## 2 実験方法

### 2.1 併用式スパッタ法とは

新規高速低温成膜技術として提案する RF 酸素プラズマ照射を特長とした併用式スパッタ法のイメージを図5に示す。本手法は、真空チャンバー内において基板側の電位を陽極、ターゲット側の電位を陰極とした状態でスパッタガス(Ar ガス)を導入し基板上に極薄膜金属を堆積していく(金属成膜工程)。次に、基板とターゲットの電位を入れ替えた状態で反応性ガス(O<sub>2</sub> ガス)を導入し、基板上の極薄膜金属を酸素プラズマ(O<sup>+</sup>)照射によって酸化する(酸素プラズマ照射工程)。この一連の工程を繰り返し行い所定の膜厚の酸化膜を成膜する方法である。本手法は、スパッタ自体は金属スパッタのみであり反応性スパッタ法ではないため Rate の速い成膜が可能である。また、一回一回の成膜工程を短くすることで基板温度の上昇を防ぐことを特徴としている。これらの特長によって高速成膜による生産効率の向上およびコスト削減、また、成膜中の基板温度上昇により避けられていたプラスチック製品にもスパッタ成膜が可能となるためスパッタ成膜の利用範囲拡大が期待される。

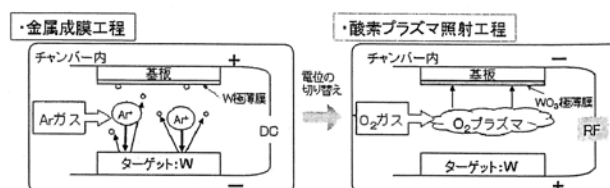


図5. 併用式スパッタ法の成膜工程

## 2.2 本手法おける薄膜構造パラメータ

スパッタ粒子が基板に衝突したとき、粒子の一部は弾性的に跳ね返され他の粒子はファンデルワールス力による物理吸着、または基板原子に化学吸着して基板に残る。その粒子が核または単分子膜となり、それが積み重なることで薄膜が成長していくと考えられている<sup>6)</sup>。これらの成長はスパッタ粒子の種類や圧力、基板の電圧などによって異なる薄膜構造を形成すると考えられており、その微細構造はThorntonによる融点で規格化された成膜時の基板温度( $T_s/T_M$ )とスパッタ圧力をパラメータとするゾーンモデル<sup>7)</sup>によって説明することができる。Thorntonにおけるスパッタパラメータを本手法に適用した結果、スパッタ圧力=Ar全圧、基板温度=DC-Powerに相当しそれぞれ粒子の輸送過程に影響を与えていると考えられる。スパッタプロセスでは薄膜成長の際、粒子は基板到達までに真空空間内に存在するArのガス原子・分子との衝突を繰り返すことによって、徐々に運動エネルギーを失っていく。これらの過程を経て最終的にスパッタ粒子が基板表面へ到達したとき、運動エネルギーは熱エネルギーとなり熱エネルギーを得た粒子は基板表面を移動する(表面拡散)。より多く表面拡散が行われる場合は高密度の膜となり、逆に表面拡散が少ない場合は拡散が出来ないため孔や空隙のある欠陥膜に変化する。これから判断するとAr全圧の増加は真空空間内の原子・分子の密度が高くなることでより多くのスキヤタリングが起こり運動エネルギーを低下させ、また、DC-Powerはスパッタ粒子運動エネルギーの変化に直接比例し、DC-Powerの増加は運動エネルギーの増加を意味している。つまり、薄膜構造は基板到達時にスパッタ粒子の持つ運動エネルギーにより変化することがいえる。本手法によるWO<sub>3</sub>薄膜は金属成膜工程において、上記通りAr全圧とDC-Powerを変化させることでW粒子の運動エネルギーを制御が可能となる。また、酸素プラズマ照射工程では酸素プラズマ照射によって1つのW原子にいくつかの酸素が結合して酸化薄膜へ成長し、同時に表面拡散によって粒子が再配列することで薄膜全体の構造も変化する。酸素プラズマ照射による薄膜構造は、O<sup>+</sup>の運動エネルギーにより変化するためO<sub>2</sub>全圧、RF-Power変化させることで薄膜構造を制御が可能である。

## 2.3 実験条件

本手法でのWO<sub>3</sub>薄膜の堆積には、φ3in×3スパッタ源及びエッチング機構を標準装備したRF多元マグネトロンスパッタ装置(CFS-4ES, 芝浦メカトロニクス製)を基本とし、高速低温スパッタを実施するの

に適した改造を施した本研究室オリジナルの装置を用いた。ターゲットには金属W(純度4N)、スパッタガスにはArガス(純度6N)、反応性ガスにはO<sub>2</sub>ガス(純度6N)を使用した。各条件で、ITOコートガラス及びソーダライムガラス基板上に約100nmのWO<sub>3</sub>薄膜を成膜した。

## 2.4 評価方法

### 2.4.1 膜厚および屈折率測定

本手法による1サイクル当たりの金属W極薄膜を一定の厚さで成膜するために金属Wの膜厚を測定し単位時間当たりの堆積量つまり成膜速度を測定する必要がある。そこで、成膜したサンプルの膜厚測定を行った。金属膜厚測定には、走査型プローブ顕微鏡(SPA400/SPM3800N, SII)を用いた。また、WO<sub>3</sub>薄膜の膜厚および屈折率の測定には、エリプソメータ(DHA-FX, 溝尻光学工業所)を用いた。それぞれの測定結果から、成膜速度を求めWO<sub>3</sub>薄膜の高速低温成膜を検証した。

### 2.4.2 光学特性評価

ECDを防眩ミラーや調光ガラスとして用いる際、消色時は通常のみラーやガラスの働きをしなければならないため、ある程度の透過・反射性が必要となる。そこで、成膜したサンプルの透過率・反射率を分光光度計(U-4000, 日立製作所)で測定し評価した。

### 2.4.3 運動エネルギー評価

薄膜構造を決定する因子となるスパッタ粒子およびO<sup>+</sup>の運動エネルギーを以下の方法で評価した。スパッタ粒子の基板到達時の運動エネルギーの算出には、スパッタ粒子がターゲットから飛び出すときの運動エネルギーを知る必要がある。Thompsonによるとスパッタされた粒子の運動エネルギーの分布関数 $f(E)$ に対しては次のような関係が与えられる<sup>7)</sup>。

$$f(E) \propto E \frac{1 - \sqrt{(Eb + E) / \gamma Ei}}{(E + Eb)^3} \quad (1)$$

$Eb$ は、ターゲット表面の結合エネルギー、 $Ei$ はスパッタガスのターゲットへの入射エネルギー、 $\gamma$ は衝突の最大エネルギー伝達係数を示す。分布関数 $f(E)$ が式(1)として与えられることから、スパッタ粒子の平均運動エネルギー $E_I$ を求めることが出来る。スパッタ粒子の平均運動エネルギー $E_I$ は次式で与えられる。

$$E_I = \frac{\int_0^{Ei} E f(E) dE}{\int_0^{Ei} f(E) dE} \quad (2)$$

スパッタ粒子の平均運動エネルギー  $E_f$  をもとに、スパッタ粒子の基板到達時の運動エネルギーを Kevin-Meyer の式(3)<sup>8)</sup>から求めた。

$$E_f = (E_i - k_B T_G) \exp \left[ N \ln \left( \frac{E_f}{E_i} \right) \right] + k_B T_G \quad (3)$$

ここで、 $E_f$  は基板到達時の運動エネルギー、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T_G$  はスパッタガス温度、 $E_f/E_i$  は衝突前後のエネルギー比、 $N$  は Ar<sup>0</sup> と O<sup>-</sup> それぞれの基板到達までの衝突回数を示す。また、 $E_f/E_i$ 、および  $N$  は式(4)、(5)で示される。

$$\frac{E_f}{E_i} = 1 - \frac{2(\gamma)}{(1 + \Gamma)^2} \quad (4)$$

$$N = \frac{dp_{tot} \sigma}{k_B T_G} \quad (5)$$

$\Gamma$  は衝突する粒子の原子量比、 $d$  はターゲット-基板間の距離、 $p_{tot}$  はスパッタ全圧、 $\sigma$  は衝突断面積<sup>9)</sup>を示す。

酸素プラズマ照射時の O<sup>+</sup> は、基板側の電極上に、陰極降下で発生した垂直な電界に沿って入射し、陰極降下の電圧は一定に保たれる<sup>10)</sup>。これは O<sup>+</sup> が基板到達衝突する際のエネルギーであるため、この陰極降下電圧(Vdc)を成膜装置に取り付けられた Vdc メーターで直接測定することで O<sup>+</sup> の基板到達時の運動エネルギーを求めた。

#### 2.4.4 薄膜構造評価

本研究では薄膜構造の評価として、薄膜の充填密度および薄膜表面の粗さを測定した。膜の充填密度は Harris の式<sup>11)</sup>から得られる式(6)から、エリプソメータによる膜厚測定時に得られた屈折率の値を用いて算出した。

$$n_f^2 = \frac{(1 - P) \cdot n_o^4 + (1 + P) n_o^2 \cdot n_B^2}{(1 + P) n_o^2 + (1 - P) n_B^2} \quad (6)$$

ここで、 $n_f$  は屈折率測定値、 $n_o$  は水蒸気の屈折率、 $n_B$  は屈折率文献値を示す。また、薄膜の平均面粗さ (Ra) および表面積 (S) は SPM を用いて測定した。

#### 2.4.5 EC 特性評価

各運動エネルギーで制御した薄膜構造に対する EC 特性評価として、Li<sup>+</sup> イオンの挿入に電気化学セル(作用電極 WO<sub>3</sub> 膜/参照電極: Ag 線、対向電極: Pt 線、電解液: 1mol/l LiClO<sub>4</sub>/プロピレンカーボネート溶液)を用い、電圧範囲を ±1.5 V として電気化学アナライザー(IM6eX, ZAHNER)でサイクリックボルタンメト

リ(CV)を行い、膜中に移動した電荷量を測定した。

### 3 結果および考察

#### 3.1 各条件における運動エネルギー

W 粒子の基板衝突時の運動エネルギーおよび酸素プラズマ照射時の O<sup>+</sup> の運動エネルギーとの関係を図 6 に示す。W 粒子運動エネルギーおよび O<sup>+</sup> 運動エネルギーはガス圧の増加に伴って減少した。また、DC-Power はガス圧ほど大きな影響を与えず増加に伴って緩やかに増加した。

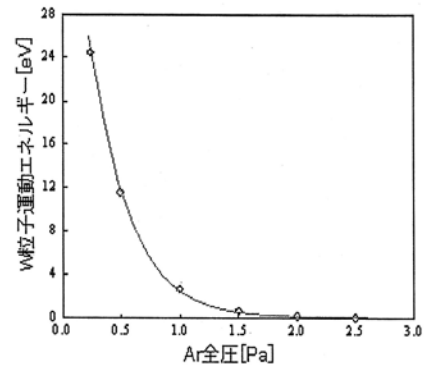


図 6-a. Ar ガス圧力に対する W 粒子の運動エネルギー変化

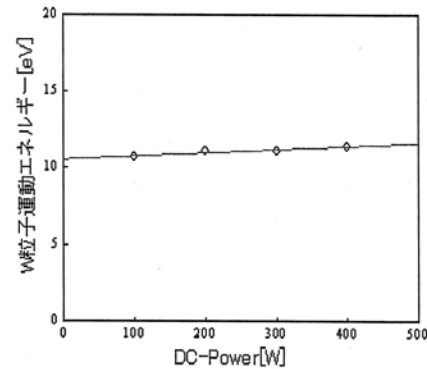


図 6-b. 投入電力に対する W 粒子の運動エネルギー変化

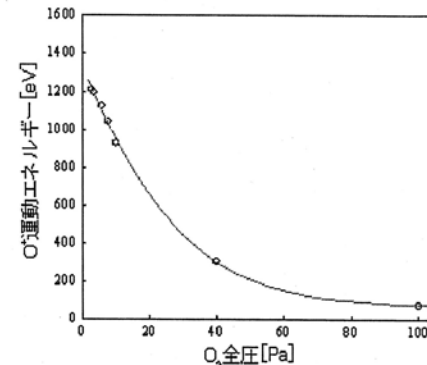


図 6-c. O<sub>2</sub> ガス圧力に対する O<sup>+</sup> 粒子の運動エネルギー変化



### 3.2 高速低温成膜の検証

本手法による WO<sub>3</sub> 薄膜の高速低温成膜を検証するために各成膜条件で作製した。参照条件として金属スパッタ法、DC 反応性スパッタ法で作製したサンプルを用い、今回の高速低温成膜の定義は①+②とした。

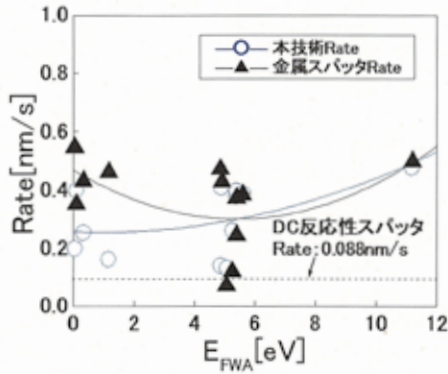


図 7-a. W 粒子の運動エネルギーと Rate の関係

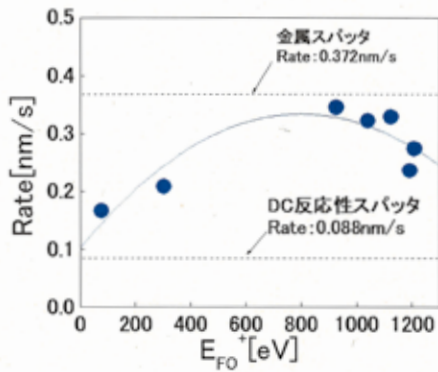


図 7-b. O 粒子の運動エネルギーと Rate の関係

- ①：高速成膜は、金属スパッタ Rate と同等であり、DC 反応性スパッタ Rate を上回る成膜。
- ②：低温成膜は、プラスチックなどを基板として用いることが出来るほどの基板温度での成膜。(100 °C 以下)

Rate 測定結果を図 7 に示す。W 粒子運動エネルギー増加に伴い Rate の増加が確認できた。O<sup>+</sup>運動エネルギーに関しては 800~900 eV 付近をピークに低エネルギー側、高エネルギー側で Rate が下がっていく傾向となり、最速領域の存在が確認できた。また、全ての条件下で DC 反応性スパッタの Rate を上回り、金属スパッタ Rate に近い Rate を示している。また、チャンパー内の温度は全ての条件下で常に 30 °C 以下を保っていた。以上の結果より、高速低温成膜定義を満足しており、本手法による WO<sub>3</sub> 薄膜の高速低温成

膜を立証できた。

### 3.3 光学特性結果

本手法で成膜した WO<sub>3</sub> 薄膜を EC ミラーとして実用化するには特定の光学特性が求められており、その仕様は透過率：80 % 以上、反射率：15 % 以下となっている。図 8 に各パラメータにおける可視光域内の透過率および反射率の測定結果を示す。

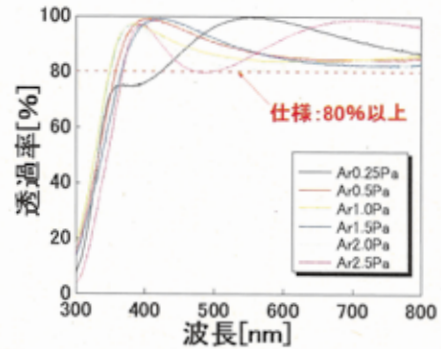


図 8-a. Ar 圧力と透過率の関係

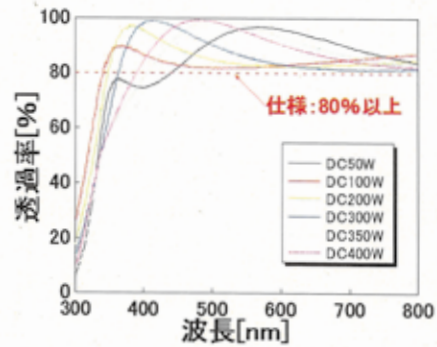


図 8-b. 投入電力と透過率の関係

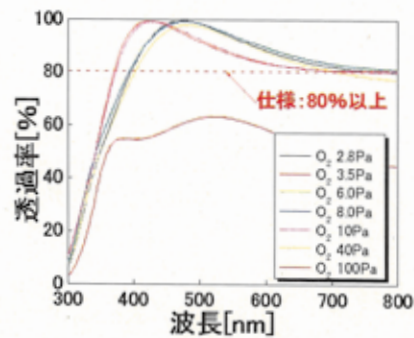


図 8-c. O<sub>2</sub> 圧力と透過率の関係

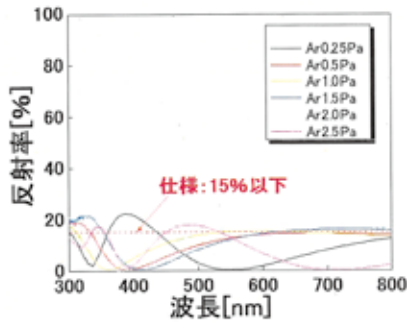


図 8-d. Ar 圧力と反射率の関係

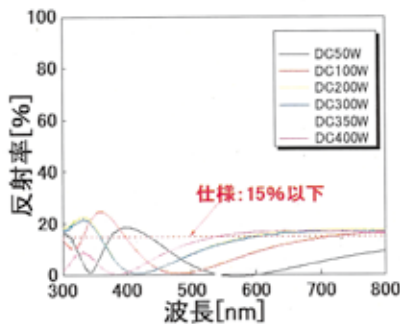


図 8-e. 投入電力と反射率の関係

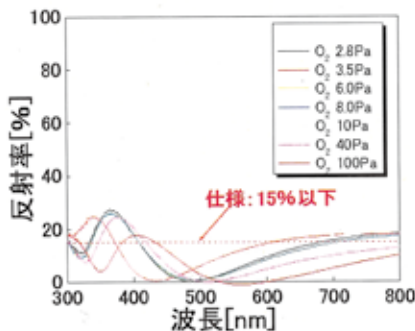


図 8-f. O<sub>2</sub> 圧力と反射率の関係

透過率・反射率に与える影響としては、Ar 全圧および DC-Power よりも O<sub>2</sub> 圧力の効果が確認できた。全体として透過率は 400~500 nm 付近をピークとしたスペクトルを示した一方、反射率は長波長側へ向かって増加するスペクトルを示していることがわかる。特に透過率が 60 % 以下と低いものは酸化しきれずに残った金属 W による光の吸収が起こっていることを示しており、膜の酸化不足を表している。O<sub>2</sub> 全圧増加によりスキヤタリングされ、基板到達時の O<sup>+</sup> の運動エネルギーが極端に減少することで金属 W を十分に酸化させることが出来ず、酸化不足となったと考えられる。

### 3.4 薄膜構造結果

各種運動エネルギーと充填密度および平均面粗さとの関係を図 9 に示す。W 粒子および O<sup>+</sup> の運動エネルギーの増加に伴い、充填密度の低下が確認できた。また、W 粒子運動エネルギーの増加に伴い平均面粗さおよび表面積が増加し、O<sup>+</sup> 運動エネルギーに関しては運動エネルギーの増加に伴い平均面粗さおよび表面積は一度 600 eV 付近まで減少し増加することが確認できた。一般的には W 粒子のエネルギーが高いと膜が緻密になることが知られているが、今回の結果では

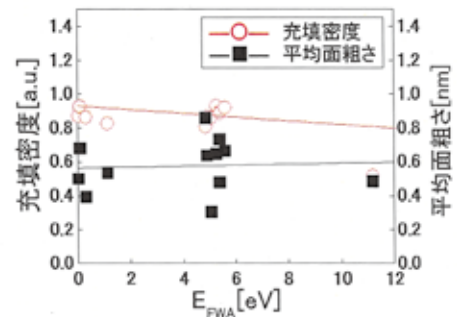


図 9-a. スパッタ粒子の運動エネルギーと充填密度・平均面粗さの関係

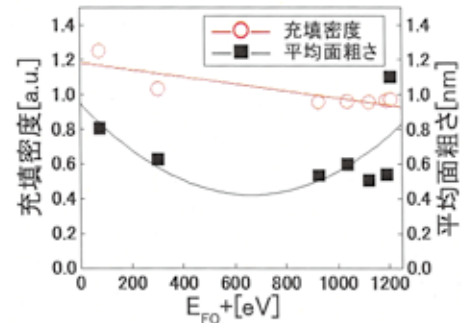


図 9-b. O<sup>+</sup> 粒子の運動エネルギーと充填密度・平均面粗さの関係

各運動エネルギーとも逆に充填密度が下がる傾向となった。粒子はそれぞれの過程を経て基板に到達する。平均面粗さの変化において各種運動エネルギーの増加に伴って薄膜表面の凹凸が大きくなっていることから、粒子の衝突によって薄膜表面が逆にスパッタされていること(逆スパッタ)が考えられる。これを本プロセスに適するとスパッタ粒子は図 10 に示すように高い運動エネルギーを持った W 粒子および O<sup>+</sup> は薄膜表面に到達する際に同様の現象が起こることが推測され、逆スパッタによる平均面粗さの増加の可能性は十分に考えられる。また、表面の粗い膜が繰り返し

積層されるとその凹凸が膜の空隙や孔となるため、各運動エネルギーの増加に伴う充填密度の低下も十分理解することができる。なお、充填密度 1.0 を超える 2 サンプルについては前章で低  $O^+$  運動エネルギーによる酸化不足が確認されているものである。低  $O^+$  運動エネルギーでは表面拡散があまり働かないため粒子の配列が整わないことで表面構造が粗くなったと考えられる。

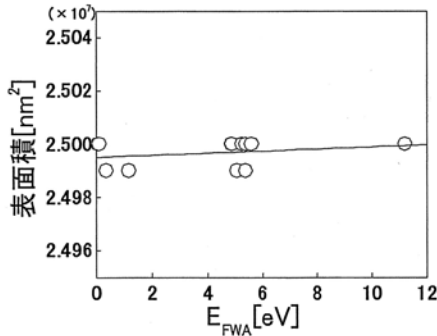


図 9-c. スパッタ粒子の運動エネルギーと表面積の関係

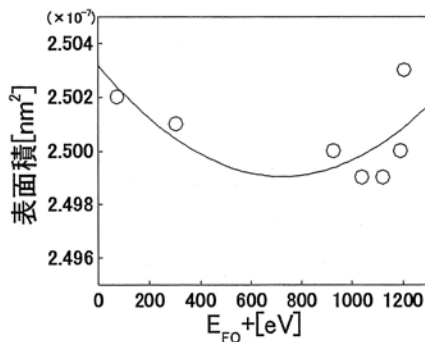


図 9-d.  $O^+$  粒子の運動エネルギーと表面積の関係

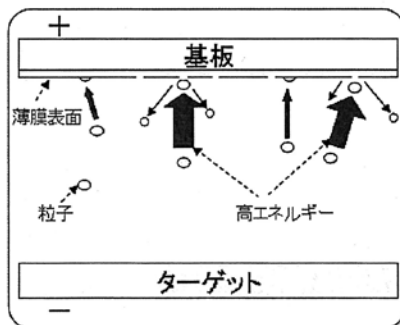


図 10. 逆スパッタの概念

### 3.5 EC 測定結果

$W$  粒子および  $O^+$  イオンの運動エネルギーと膜中を移動した電荷量との関係を図 11 に示す。

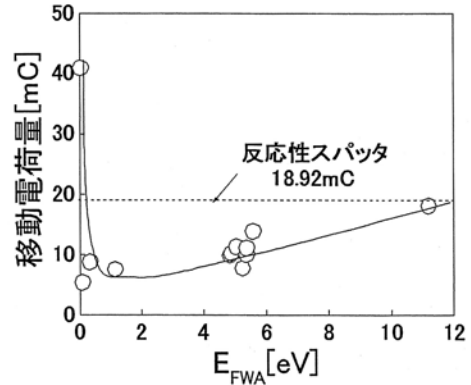


図11-a. スパッタ粒子の運動エネルギーと移動電荷量の関係

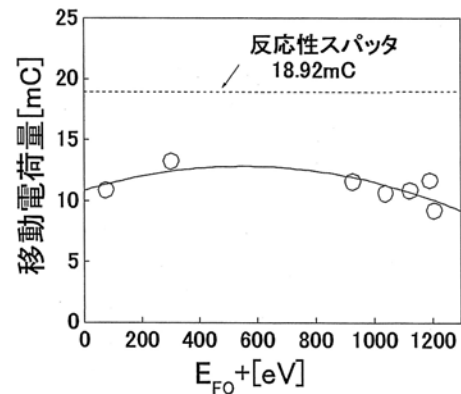


図11-b.  $O^+$  粒子の運動エネルギーと移動電荷量の関係

$W$  粒子運動エネルギー最小値付近で非常に高い移動電荷量を示した後、エネルギーの増加に伴い移動電荷量の増加が確認できた。 $O^+$  運動エネルギーに関しては、エネルギー増加に伴って 300 eV 付近までは増加し、以降は緩やかに減少することが確認できた。EC 特性は膜の表面モフォロジー、多孔性および膜内に含まれる吸着水や構造水の量とその存在形態、 $W$  と  $O$  の原子比などと深い相関があることが報告されている<sup>13)</sup>。ここで表面モフォロジーに注目すると、現在までの検討の結果、各種運動エネルギーは表面構造(充填密度、平均面粗さ、表面積)に大きな影響を与えていることが確認できている。 $W$  粒子運動エネルギーにおいては運動エネルギーの増加に伴い、より多孔質な構造に変化している。これは移動電荷量の増加傾向と



一致している。しかし、低運動エネルギー側での高い移動電荷量領域については薄膜構造だけでは説明できないため、他の要因が影響していることが推測される。O<sup>+</sup>運動エネルギーに関しては、WO<sub>3</sub> の発色原理として提案されているスモールポーラロン吸収<sup>2)</sup>や原子価間遷移吸収<sup>3)</sup>に基づいて判断すると Li<sup>+</sup>の移動は電子の移動に対して電気的中性を保つために起こると考えられており、酸素欠陥は電荷の移動を妨げることを意味している。以上の結果から、低エネルギーである場合は酸化不足により移動電荷量が減少し、高エネルギーである場合は O<sup>+</sup>による逆スパッタにより膜構造を破壊する際に酸素欠陥を生むことで移動電荷量の減少を招いているため、このエネルギー範囲中に高い移動電荷を示す最適な領域が存在すると推測される。

#### 4 総括

現在、EC 薄膜の成膜技術として用いられている DC 反応性スパッタ法は成膜速度および基板温度に関して解決すべき問題点が挙げられる。そこで、新規高速低温成膜手法として提案する本手法によりスパッタ法における薄膜の成長機構に視点を向け薄膜構造を決める要因となる粒子の運動エネルギーを制御することで、薄膜構造と EC 特性との関係を調査した。

1) EC 特性に影響を与える薄膜構造の要因となる基板到達時の W 粒子の運動エネルギーは低 Ar 圧力および高 DC-Power の場合に高くなり、O<sup>+</sup>の運動エネルギーの場合は低 O<sub>2</sub> 圧力の場合に高くなる。

2) 本手法の Rate は W 粒子運動エネルギーの場合金属 W の Rate とほぼ同等で DC 反応性スパッタの Rate の 2~6 倍であった。O<sup>+</sup>の運動エネルギーの場合は金属 W の Rate に近く DC 反応性スパッタの Rate の 4 倍程度の Rate を示す領域が確認できた。また、基板温度は常に 30 °C 以下を示していた。以上の結果より、高速低温成膜定義を満足していることから本手法による WO<sub>3</sub> 薄膜の高速低温成膜を立証できた。

3) 光学特性の結果より、O<sub>2</sub> 圧力 40 Pa、100 Pa においては酸化不足が確認され、それ以外は全て透過率：80 % 以上、反射率 15 % 以下の仕様値をほぼ満足した。

4) W 粒子運動エネルギー増加に伴い充填密度の減少および平均面粗さ・表面積の増加から、逆スパッタによるポーラスな膜となることが確認できた。O<sup>+</sup>の運

動エネルギーの場合は運動エネルギーの増加に伴い充填密度が増加し平均面粗さおよび表面積は一度 600 eV 付近まで減少し増加することが確認できた。

5) W 粒子運動エネルギー最小値付近で非常に高い移動電荷量を示した後、エネルギーの増加に伴い移動電荷量の増加が確認できた。O<sup>+</sup>運動エネルギーに関しては、エネルギー増加に伴って 300 eV 付近まで増加し、以降は緩やかに減少した。この結果と WO<sub>3</sub> の発色原理から高エネルギーの場合は逆スパッタによる酸素欠陥、低エネルギーの場合は酸化不足による酸素欠陥の影響による移動電荷量の減少が確認できた。

#### 参考文献

- 1). H.Tada, S.Thuchiya, J.Nagai, T.Tanba, K.Nomura, K. Matsuhiro, A.Yasuda and K.Yoshida: *Erekutorokuromikkudeisupurei* (Electro-Chromic Display) (Sangyoutosho, Tokyo, 1991) p.4, 168-170 [in Japanese]
- 2). O. F. Schirmer, V. Wittwer, G Baur and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, **29**, pp.429-434 (1979)
- 3). B. W. Faughnan, R. S. Crandall, and P. M. Heyman, *RCA. Rev.*, **36**, pp.177-197 (1975)
- 4). H. Morita and H. Washida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, pp.754-759 (1984)
- 5). H. Kobayashi: *Supattahakumaku kiso to oyo* (Sputter thin films base and applications) (Nikkankougousinnbunsha, Tokyo, 2005) pp.59-60 [in Japanese]
- 6). H. Ichimura and M. Ikenaga: *Purazumapurosesu niyoru Hakumaku no kiso to oyo* (Base and application of thin film by process of plasma) (Nikkankougousinnbunsha, Tokyo, 1993) p.91 [in Japanese]
- 7). J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. T.*, p.11, 666 (1974)
- 8). K.Meyer, I. K. Schuller and C. M. Falco: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, pp.5803-5805 (1981)
- 9). R. S. Robinson, *J. Vac. Sci. & Technol.*, p.16, 185 (1979).
- 10). D. Noguchi and Y. Kawamata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, pp.4351-4355 (2004)
- 11). Harris M., Macleod H. A. and Ogura S: *Thin Solid Film* **57**,pp.173-178. (1979)

