

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 Ta₂O₅ 固体電解質薄膜の作製

種子田浩志¹・東丸幸江¹・清文博²・河野慶彦²・野口大輔

Preparation of Ta₂O₅ solid electrolyte thin film by a combination sputtering method with radio-frequency oxygen plasma irradiation.

Hiroshi TANEDA¹, Yukie HIGASHIMARU¹, Fumihiko SEI², Yoshihiko KAWANO² and Daisuke NOGUCHI

(Received October 3, 2011)

Abstract We have developed a technique for high-rate (equivalent to that of tungsten metal) low-temperature (100°C or less) deposition of metallic compound thin films that involves depositing ultrathin metal films by sputtering and repeating a series of processes in which radio-frequency plasma irradiation is performed using an active gas. Using this technique, we successfully prepared Ta₂O₅ solid electrolyte thin films that have outstanding ion conductivities. The deposition rate of Ta₂O₅ thin films prepared by this technique was approximately 10 times faster than that of films produced by DC reactive magnetron sputtering. In addition, the substrate temperature was approximately 30°C and the films had excellent ion conductivities of 1×10^{-7} S/cm or higher.

Keywords [Ta₂O₅, Solid electrolyte thin film, Combination sputtering, Ion conductivity]

1 序論

1.1 表示素子としてのエレクトロクロミックディスプレイの位置づけ

近年私たちの身のまわりにはコンピュータや OA 機器、交通標識など表示素子を組み込んだ製品が数多く存在し、私たちはそれらの製品から情報を得ることができる。いわば、表示素子は人と機械を結ぶ、man-machine interface であり、その重要性は今後ますます高まっていくと予想される。表示素子はプラズマディスプレイや発光ダイオードのような発光型と液

晶ディスプレイやエレクトロクロミックディスプレイ (Electro-Chromic Display: ECD) などの受光型に大別できる。受光型は山や空といった景観と同様に外部光の拡散反射による表示であるため、発光型に比べ景観との違和感が少なく、疲労感が軽減できるのが大きな特徴である。本研究で扱っている ECD は、酸化還元反応により物質の色が変化するエレクトロクロミック (EC) 現象を利用した表示素子である。表示素子のほとんどが物理的または電子的なメカニズムで作動するのに対し、電気化学的なメカニズムで作動する ECD は表示素子の中でも特異的な存在といえる¹⁾。

1 都城高専専攻科 (現: 奈良先端科学技術大学院大学)

2 株式会社ホンダロック

Miyakonojo National College of Technology (Present: NIST)

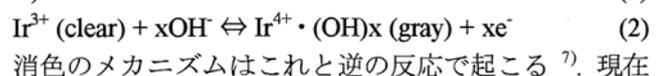
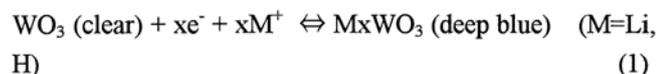
Honda Lock Mfg. Co., Ltd.

ECD の研究は 1970 年前後、液晶ディスプレイと同時期に Deb による WO₃ 膜²⁾、Schout らによるピオロゲンを用いた ECD の研究³⁾ を出発点として多くの成果が報告されたが、消費電力、応答速度、動作寿命の面で十分な特性が得られず、なかなか実用化されるには至らなかった。しかし、最近になって再び ECD の研究が盛んに行われるようになり、ECD 独自の特徴を活かした応用製品が発表されている。ECD の応用製品である調光ガラス(Electro-Chromic Window: ECW)⁴⁾ は EC 現象を利用し、透過率を任意に調節できるガラスである。調光ガラスを窓に利用することで太陽光のエネルギーを抑制し、夏場の冷房負荷を低減することが可能となる。米国エネルギー省(DOE) の試算によると、調光ガラスを有効に活用すれば、米国での年間全消費エネルギーの約 5% を削減できるという報告⁵⁾ もある。以上より ECD は 21 世紀最大の課題である環境とエネルギーといった問題に対応できる技術・製品であり、このことが最近の ECD 研究が盛んに行われている動因となっている。

1.2 自動防眩ミラー

自動防眩ミラー(以下 EC ミラーと略記) は調光ガラスと原理的には同じであり、着消色により透過率や反射率を制御できる ECD の応用製品である。夜間に自動車を運転しているときに後続車のヘッドライトがまぶしくて、前方視界が十分に得られず、緊張した経験を持つ人は多い。EC ミラーはこうした後方視界の明るさを制御する目的でつくられた自動車用のバックミラーである。現在実用化している防眩ミラーは、ECD 方式以外にプリズム式と液晶式がある。反射率が連続的に変えられるメリットがある EC 材料を使用した EC ミラーは、この中でも最もすぐれた方式として期待⁶⁾ されているが、構造上・生産技術上の問題により未だ広く普及するまでには至っていない。

EC ミラーの基本構造は、電極用透明導電膜(I.T.O)、酸化発色膜(IrOx+SnO₂)、液体電解質(LiClO₄/PC)、還元発色膜(WO₃)、電極用反射膜(Al)、絶縁膜(Al₂O₃)、の 6 つの層とガラス基板から構成されている。着消色のメカニズムは(1)、(2)に示すように、電極間に電位差を与えることで電解質部分に含まれている Li⁺ または H⁺ が還元発色膜(WO₃) へ移動しタングステンブロンズが形成され青に着色する。一方、電解質部分の OH⁻ は酸化発色膜(IrOx+SnO₂) へ移動し IrOx は灰色に着色する。



実用化されている液体電解質を用いた EC ミラー構造の場合、使用環境によって液漏れが生じること、その液漏れ対策のラミネートにより素子構造が複雑となること、曲面基板への成形や加工が困難などの問題点がある。これらの問題点を解決するには、固体電解質を用いた Fig. 1 のような全固体型 EC ミラーの作製が必要となってくる。しかし、液体電解質に比べ固体電解質は、現状ではプロトン伝導を吸着水に頼らざるをえず、応答性に問題がある⁸⁾。今後、ECD を普及させていくには、良好で安定なイオン伝導度をもつ固体電解質を開発し、素子構造の全固体化を図る必要がある。

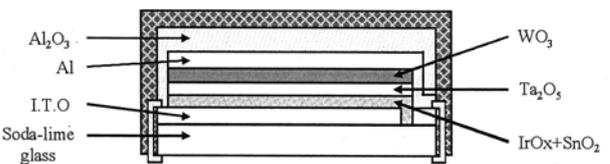


Fig.1 Schematic structure of all-solid-state electrochromic device.

1.3 成膜技術

全固体型 EC ミラーを作製する上で電解質の薄膜化は重要な技術となってくる。現在、広く利用されている成膜技術は真空を利用した物理的蒸着法(PVD) や化学的蒸着法(CVD) がある。PVD 法の一つであるスパッタリング法は、蒸着が困難な高融点材料や化合物でも比較的容易に薄膜作製が可能、原子レベルでの制御により均一性の高い膜が得られる、不純物の混入量が少ない、密着性や耐環境性が高く大面積への成膜が可能といった特徴がある⁹⁾。そのため大面積において均質・均一な薄膜が求められる EC ミラーには、スパッタリング法による成膜が有利と考えられている。

現在、実用化されているスパッタリング技術として DC 反応性マグネトロンスパッタリング法があり、この手法は、例えば酸素などの反応性ガスにより純金属ターゲット表面を酸化膜とし、アルゴンなどでスパッタすることで基板に酸化膜を堆積させる技術である。反応性スパッタリング法には金属モード、遷移モード、酸化モードの 3 つの成膜領域があり、この 3 つのモードは成膜速度または陰極降下電圧によって区別される。Fig. 2 に Ta ターゲットを用い、投入電力を一定としたときの陰極降下電圧と酸素分圧の関係を示す。Fig. 2 の陰極降下電圧が低い領域が金属モード、陰極降下電圧が急激に上がる領域が遷移モード、ある程度安定した陰極降下電圧を示す領域が酸化モードである。この傾向は Ta 金属の 2 次電子放出係数が Ta 酸化物に比べ大きいこと、ターゲット表面が酸化

物に覆われていないときは陰極降下電圧が小さく、酸素分圧増加に伴いターゲット表面が酸化膜に覆われると陰極降下電圧が増加することに起因する。EC ミラーに必要な酸化膜を成膜する場合、遷移モードでは成膜速度、物性の制御がハード的に困難なため、一般的にはターゲット表面状態の影響を受けない安定した酸化モードにおいて成膜が行われる。しかし、安定な酸化膜の成膜が行える酸化モードでの成膜速度は金属に比べ非常に遅い¹⁰⁾。また、目的の膜厚を堆積するには長時間の成膜が必要になるため、基板への電子または粒子の衝突回数が増えることによる基板温度の上昇にもつながり、コスト面からみて量産性に優れているとはいえない。今後、EC ミラーを普及させるためには成膜速度の向上や基板温度の低温化などの生産技術上の課題を解決できる成膜技術の開発により低コスト化を図っていく必要がある。

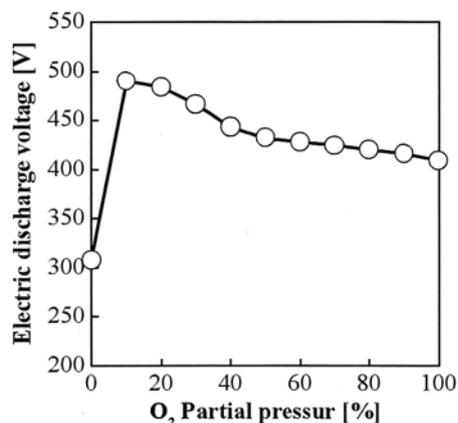


Fig.2 Relationship between the O₂ partial pressure and electric discharge voltage.

1.4 本論文の目的

EC ミラーは表示素子として魅力があるにもかかわらず市場拡大が遅いのは上述した液体電解質を用いた構造による液漏れ等の問題、固体化を図る技術が現状では量産に不向きなためである。そこで本研究では金属極薄膜成膜後、引き続き酸素プラズマ照射を行う高速低温スパッタリング技術により高速低温成膜を試み、全固体型 EC ミラー用 Ta₂O₅ 固体電解質薄膜の作製を目的とする。また、薄膜成長過程に大きな影響を与える基板到達時の Ta 粒子、反跳アルゴンおよび酸素正イオンの運動エネルギーに注目し制御することで、これらの要因が Ta₂O₅ 薄膜の表面粗さや比表面積、充填密度およびイオン伝導度にどのような影響を与えているか考察を行う。

2 実験方法

2.1 併用式スパッタ法による酸化膜の成膜工程

新規高速低温成膜手法として提案する RF 酸素プラズマ照射を特長とした併用式スパッタ法での酸化膜成膜は、金属成膜行程と金属の酸化行程により行われる。Fig.3 に本手法の成膜過程の概略を示す。

具体的な成膜過程は DC 電源を用い基板側の電位を陽極に、ターゲット側の電位を陰極とした状態でスパッタガスとしてアルゴンガスを導入して基板上に金属の極薄膜を堆積させる。引き続き RF 電源により基板側の電位を陰極に、ターゲット側の電位を陽極とした状態で反応性ガスとして酸素ガスの導入を行い、基板に堆積された金属極薄膜を酸素プラズマの照射により酸化することで Ta₂O₅ 薄膜を成膜する。この一連の工程を繰り返し、基板に任意膜厚の Ta₂O₅ 薄膜を堆積させることが可能である。この本手法を用いることで反応性スパッタにみられる金属ターゲット表面が酸化膜で覆われることを防ぎ、金属のみを成膜することで金属と同程度の成膜速度が見込める。また、一連の行程が短い時間で行われるため基板への電子または粒子の連続した入射による基板温度上昇を防ぐことが予想できる。

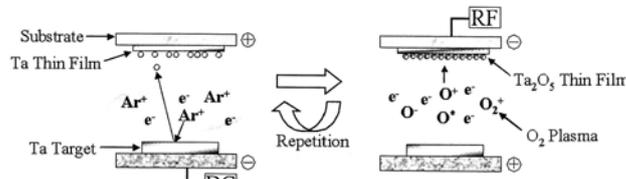


Fig.3 Summary of the combination sputtering with RF oxygen plasma irradiation.

2.2 成膜条件

成膜条件はアルゴンガス圧力、DC Power、酸素ガス圧力を変化させることで薄膜の各物性に影響を与える Ta 粒子および酸素正イオンの運動エネルギーを制御した。ターゲットには Ta 金属 (4N)、スパッタガスはアルゴン Ar (6N)、反応性ガスは酸素 O₂ (6N) を用いた。1 回に堆積させる金属極薄膜の膜厚は 0.6 nm、酸素プラズマ照射時間は 1.5 s とし、背圧は 8.0×10^{-3} Pa まで排気した。基板には Si 基板、無成膜のソーダライムガラス基板およびインピーダンス測定用として酸化インジウムスズ (I.T.O) を堆積させマスキングを施したソーダライムガラス基板を用い、Ta₂O₅ 薄膜を約 90 nm 堆積させた。

2.3 評価方法

膜厚と屈折率はエリプソメータ (DHA-FX, 溝尻光学工業所)、表面構造および表面粗さ、比表面積は走

査プローブ顕微鏡(SPA400/SPM3800N, SII), インピーダンス測定は電気化学アナライザー(IM6ex, ZAHNER) によって評価を行った。

2.4 基板到達時の運動エネルギー

基板到達時の Ta 粒子の運動エネルギーは、アルゴンイオンとの 2 体衝突を考慮した Kevin-Meyer の式(3)¹¹⁾より求めることができる。ここで T_G はスパッタガスの温度、 E_f/E_i は衝突前後のエネルギー比、そして N は Ta 粒子の基板到達までの衝突回数を示している。 N と E_f/E_i は式(4)、式(5) で示され、 d はターゲット-基板間の距離(TS)、 σ は衝突断面積¹²⁾、 γ は衝突粒子の原子量比である。ターゲット飛出し時の Ta 粒子の運動エネルギー E_f はスパッタ前のアルゴンイオンの運動エネルギーに式(6)¹³⁾の古典力学的に二体弾性衝突を仮定して表される最大エネルギー伝達係数(β)を乗じたものである。ここで、 m_i と m_t はそれぞれ入射イオンおよびターゲット材料の原子質量である。

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

$$N = \frac{dp_{tot} \sigma}{k_B T_G} \quad (4)$$

$$\frac{E_f}{E_i} = 1 - \frac{2(\gamma)}{(1 + \gamma)^2} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \quad (6)$$

また、酸素正イオンの基板到達時の運動エネルギーは基板ホルダー付近において十分にシーズ領域で加速される¹⁴⁾ことから、シーズ領域の陰極降下電圧に相当する。

2.5 充填密度評価

充填密度(P) は Harris¹⁵⁾ らの膜成長のシミュレーション解析から得られた式(7) によって求めることができる。ここで n_f は実際の薄膜の屈折率、 n_0 は水の屈折率、 n_B はバルク材料の屈折率である。

$$n_f^2 = \frac{(1 - P)n_0^4 + (1 + P)n_0^2 n_B^2}{(1 + P)n_0^4 + (1 - P)n_0^2 n_B^2} \quad (7)$$

2.6 イオン伝導度評価

Fig. 4 のように I.T.O と金属 Ti で挟み込んだ Ta₂O₅ 薄膜を膜厚方向 2 端子法により測定周波数 10 Hz~1 MHz の範囲において交流インピーダンス測定を行った。

交流インピーダンス法とは一定の直流電圧を素子に加えて平衡状態に到達させた後、十分に小さな交流電圧を重ねて加え、このとき流れる電流の振幅と位相を測定し、抵抗やコンデンサーなどの組み合わせによる等価回路を見いだすことで反応機構を解析する方法である。等価回路は Fig. 5 に示すものを用いた。等価回路は膜内と電極界面を考慮しており、高周波数側 (Fig. 5 の左側) からバルク抵抗(R_g)、粒界抵抗(R_{gb})、電極界面抵抗(R_{if}) となっている。C はそれぞれバルク、粒界、電極界面の静電容量成分を表している。膜厚方向のイオン伝導度(σ) は式(8)¹⁶⁾を用いて算出した。ここで L は試料膜厚、 R は抵抗値、 A は電極面積である。

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (8)$$

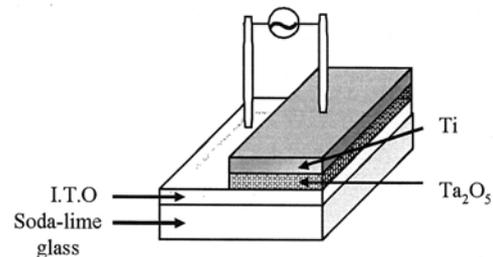


Fig.4 Structure of a sample used for AC impedance measurements.

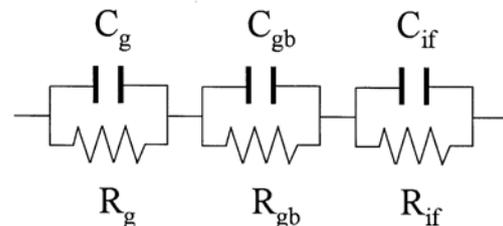


Fig.5 Equivalent circuit used for estimating ionic conductivity.

3 結果および考察

3.1 RF 酸素プラズマ照射と特長とした併用式スパッタ法による高速低温成膜の評価

Fig. 6, Fig. 7 に本手法の金属成膜工程のパラメータであるアルゴンガス圧力と投入電力(DC Power), Fig. 8 に本手法の金属酸化工程のパラメータである酸素ガス圧力を変えたときの成膜速度の結果を示す。グラフ内の赤線は参照評価として用いた DC 反応性マグネトロンスパッタ法により作製した Ta₂O₅ 薄膜の成膜速度、点線は Ta 金属の成膜速度を示している。Fig. 9-11 より本手法によって作製した Ta₂O₅ 薄膜の成膜速度は DC 反応性マグネトロンスパッタ法の約 5~10 倍、Ta 金属の成膜速度の約 1/2 倍~同程度の成膜速度を示すこと

が確認できた. この結果から本手法を用いることで酸化膜がターゲット表面を覆うことなく成膜が行えたといえる. また基板温度は終始 30°C以下を示し, 本手法による低温成膜が行えたことが確認できた. 以上より, 本手法を用いることで高速低温成膜が可能であるといえる.

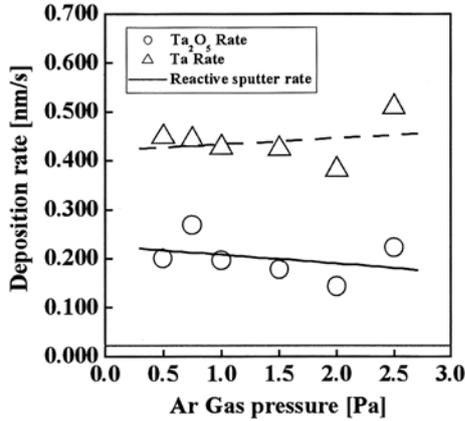


Fig.6 Deposition rate of Ta₂O₅ or Ta films as a function of Ar gas pressure.

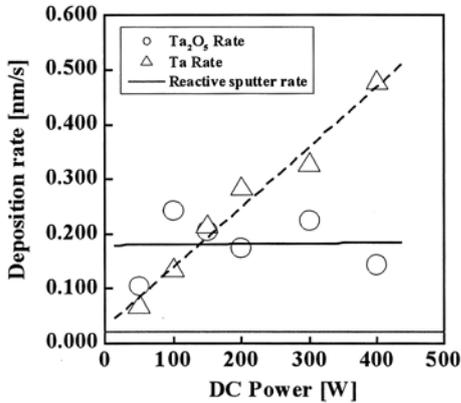


Fig.7 Deposition rate of Ta₂O₅ or Ta films as a function of DC power.

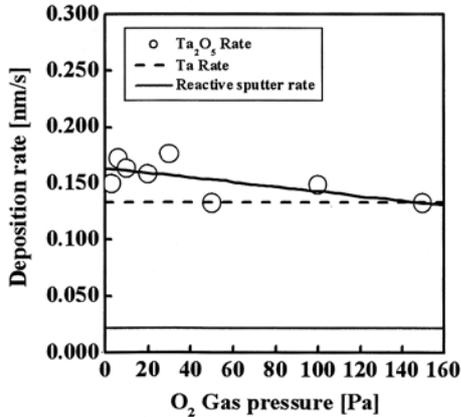


Fig.8 Deposition rate of Ta₂O₅ or Ta films as a function of O₂ gas pressure.

3.2 粒子の運動エネルギーが各物性に与える影響

3.2.1 成膜条件による運動エネルギーの変化

Fig. 9, Fig. 10 に本手法の金属成膜工程のパラメータであるアルゴンガス圧力と投入電力(DC Power)を変えたときの基板到達時の Ta 粒子の運動エネルギーを示す. Fig. 11 に金属酸化工程のパラメータである酸

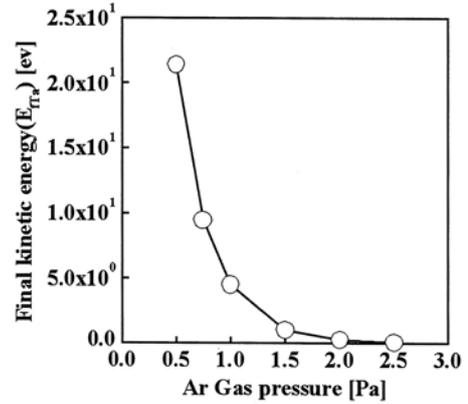


Fig.9 Relationship between the Ar gas pressure and final kinetic energy(E_{fTa}).

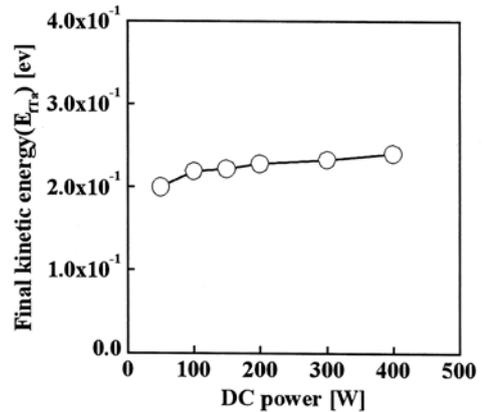


Fig.10 Relationship between the DC power and final kinetic energy(E_{fTa}).

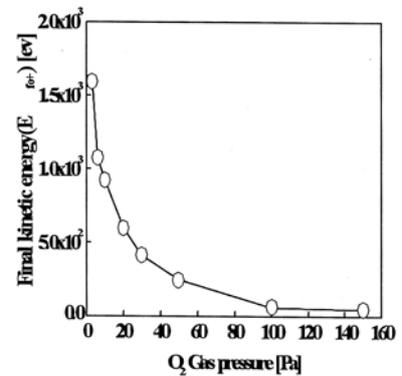


Fig.11 Relationship between the O₂ gas pressure and final kinetic energy(E_{fO+}).

素ガス圧を変えたときの基板到達時の 10 よりアルゴンガス圧力が減少, DC Power が増加した場合に Ta 粒子の運動エネルギーは増加し, Fig. 11 より酸素正イオンの運動エネルギーは酸素ガス圧力の増加に伴い減少することが確認できる。

3.2.2 表面粗さおよび表面積に与える影響

Fig. 12, Fig. 13 に基板到達時の Ta 粒子または酸素正イオンの運動エネルギーと Ta₂O₅ 薄膜の表面粗さと比表面積の関係を示す。Fig. 12 より Ta 粒子の運動エネルギー増加に伴い表面粗さは増加するが, 比表面積は急激な変化はみられない。Fig. 13 より酸素正イオンの運動エネルギー増加に伴い, 表面粗さおよび比表面積ともに減少することが確認できる。

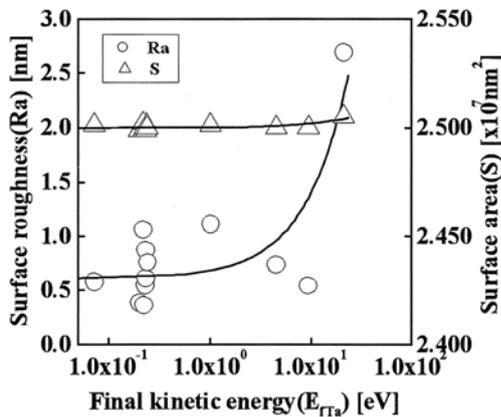


Fig. 12 Surface roughness(Ra) and surface area(S) of Ta₂O₅ films as a function of final kinetic energy(E_{Ta+}).

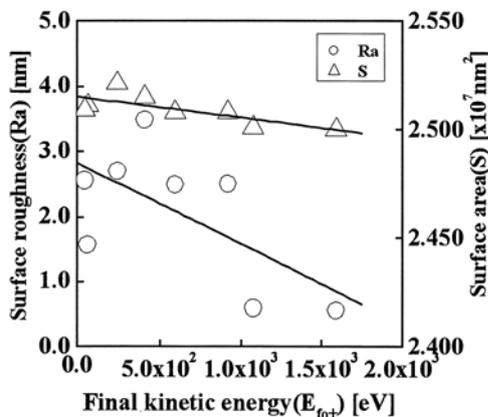


Fig. 13 Surface roughness(Ra) and surface area(S) of Ta₂O₅ films as a function of final kinetic energy(E_{FO+}).

3.2.3 充填密度に与える影響

Fig. 14, Fig. 15 に基板到達時の Ta 粒子または酸素正イオンの運動エネルギーと Ta₂O₅ 薄膜の充填密度の関係を示す。Fig. 14 より Ta 粒子の運動エネルギー増加に伴い充填密度は減少することが確認できる。Fig. 15 より酸素正イオン運動エネルギー変化による充填密度の急激な変化はみられない。

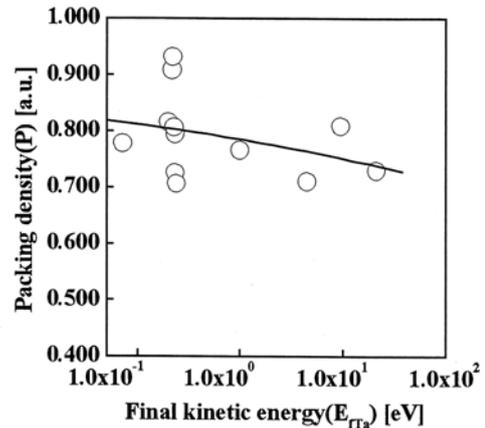


Fig. 14 Packing density(P) of Ta₂O₅ films as a function of final kinetic energy(E_{Ta+}).

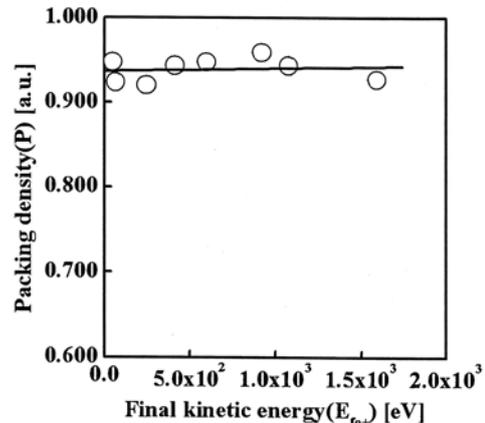


Fig. 15 Packing density(P) of Ta₂O₅ films as a function of final kinetic energy(E_{FO+}).

3.2.4 イオン伝導度に与える影響

Fig. 16, Fig. 17 に基板到達時の Ta 粒子または酸素正イオンの運動エネルギーと Ta₂O₅ 薄膜のイオン伝導度の関係を示す。Fig. 16 より基板到達時の Ta 粒子の運動エネルギー増加に伴いイオン伝導度が減少することが確認できる。Fig. 17 より酸素正イオンの特定の運動エネルギー領域で良好なイオン伝導度が得られた。また, 全サンプル中のイオン伝導度の最大値は 6x10⁻⁷ [S/cm]であり, Ta 粒子の運動エネルギーが低い条件で得られた。なお, 1x10⁻⁷ オーダーの Ta₂O₅ 薄膜を用いたエレクトロクロミックデバイスは±1.5 v の電圧を印

属酸化工程においては酸素正イオンが主として関係する(Fig. 20). ここでの反跳アルゴンとはアルゴンイオンの一部がターゲット衝突後に反射することで発生する電氣的に中性な粒子である.

金属成膜過程において Ta 粒子の運動エネルギーが表面粗さや比表面積などの膜構造に与える影響について Thornton モデルから考えた場合, 基板到達時の Ta 粒子の運動エネルギーが低いほど薄膜構造はポーラスになり, 表面は粗く比表面積が大きくなる. しかし, 結果は基板到達時の Ta 粒子の運動エネルギーが高いほど薄膜構造はポーラス, 表面は粗くなっている. また, 含水量が多いと予想されるポーラスな膜構造においてイオン伝導度も高くない. これらの結果の原因としては高い運動エネルギーを持った反跳アルゴン(Ar⁰)の膜への衝突を原因とした Ta 再スパッタによる未結合酸素が生成したためと考えられる. その反跳アルゴンが 180°反射したときの運動エネルギー E_{LAr⁰} は式(9)²²⁾により求めることができる.

$$E_{LAr^0} = \frac{(M_t - M_g)^2}{(M_t + M_g)^2} V_c \quad (9)$$

ここで, M_t, M_g, V_c はそれぞれ金属 Ta の原子量, アルゴンの原子量および陰極降下電圧である.

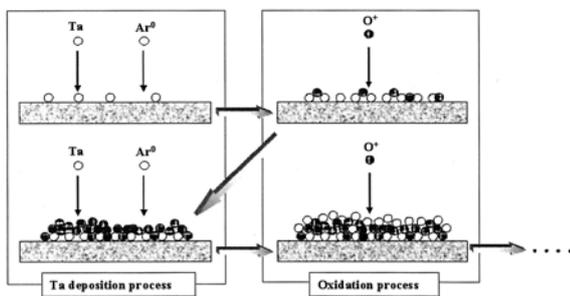


Fig.20 The kind of a particle influencing a film at each process.

また, Kevin-Meyer の式より基板到達時の反跳アルゴンの運動エネルギーが算出でき, Fig. 21 に基板到達時の反跳アルゴンの運動エネルギーとイオン伝導度の関係を示す. アルゴンイオンによる Ta スパッタのしきい値は 26 eV 程度^{23), 24)} であるため反跳アルゴン運動エネルギーが最大値を示した領域では Ta の再スパッタが生じ, 未結合の酸素が生成することにより膜構造はポーラスな欠陥膜になることが考えられる.

喜多尾らの報告²⁵⁾によると水素ガス導入スパッタリング法による WO₃ 薄膜作製において膜表面の未結合の酸素が水素と結合し OH ボンドが増加していることから, 反跳アルゴンの運動エネルギー増加に伴い未結合の酸素が増加した場合も膜内部または膜表面の

プロトンが未結合の酸素と結合し OH ボンドが増加することが予想される. つまり, 未結合の酸素によりプロトン数の減少または移動が阻害されることになるため, イオン伝導度が高いと予想されたポーラスな膜構造においてイオン伝導度が低下したと考えられる.

金属酸化工程では膜構造に影響するのは酸素正イオンであり, その運動エネルギーが高ければ拡散が促進され金属の酸化が十分に行われた緻密な構造となる. 酸素正イオンの運動エネルギーが異なる条件での充填密度結果はどれも大差はないが, 表面粗さおよび比表面積においては表面拡散が促進される酸素正イオンの運動エネルギーが高い領域で緻密な膜構造になる傾向がみられた. 薄膜構造から含水量またはイオンの移動しやすさを考えた場合, 酸素正イオンの運動エネルギーが低いほど表面が粗くなり吸着水が増えるため, 高いイオン伝導度が見込めるはずである. しかし, 結果からは酸素正イオンの運動エネルギーが最も低い領域ではなく, 特定の運動エネルギー領域で良好なイオン伝導度が確認できた. この原因は金属成膜工程でのイオン伝導度の低下が未結合酸素のような欠陥によるものと同様に表面拡散不足による欠陥生成と基板への高い運動エネルギー衝突による欠陥の生成がイオン伝導を妨げているためと考えられる.

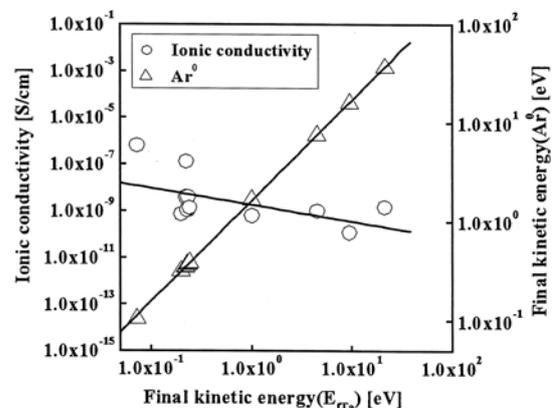


Fig.21 Relationship between the ionic conductivity and final kinetic energy(Ar⁰).

表面拡散不足による欠陥とは部分的な酸化不足を意味し, Thornton モデルから酸素正イオンの運動エネルギーが低いほど生じやすいと予想できる. 高い運動エネルギー衝突による欠陥生成を考える場合, Ta 再スパッタ率と酸素正イオンの運動エネルギーの関係が重要となる. スパッタ率とイオンエネルギーの一般的な関係ではイオンエネルギー増加に伴いスパッタ率も増加し, 約 100~1000 eV のイオンエネルギー領域で急激なスパッタ率上昇が見られる²⁶⁾. 酸素正イオンのもつ運動エネルギーは Ta 粒子または反跳アルゴンと比

べると非常に高いが, Ta 粒子へのエネルギー変換効率はアルゴンイオンの約 1/2 であり, Ta 粒子に同じエネルギーを与えるには 2 倍のエネルギーが必要である。つまり, スパッタ率が急激に増加する領域は酸素イオンの場合約 200~2000 eV となり, ほとんどの条件がこの領域に含まれるため少しの酸素正イオンの運動エネルギーの違いで Ta 再スパッタによる未結合酸素が急激に生成すると考えられる。

そこで, イオン伝導を妨げる薄膜の欠陥を減少させるには, 表面拡散が促進される酸素正イオンの高い運動エネルギーと Ta 再スパッタができる限り生じないエネルギー領域が必要となる。以上より特定の酸素正イオン運動エネルギー領域において良好なイオン伝導度が現れた原因は, 表面拡散不足による欠陥と Ta 再スパッタによる欠陥の総量がより少なくなる酸素正イオンの運動エネルギー領域が存在するためと考えられる。

4 総括

DC 反応性マグネトロンスパッタ法は成膜速度が遅く, 基板温度の上昇といった生産技術上の課題が挙げられる。そこで, 本研究室独自のスパッタ技術である 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り高速低温成膜を試み, その結果を 3.1 に示した。また, 3.2 ではスパッタリングプロセス特有の基板に照射される高エネルギー粒子に着目し, 基板到達時の Ta 粒子または酸素正イオンの運動エネルギーが Ta₂O₅ 薄膜の表面粗さ, 比表面積, 充填密度およびイオン伝導度に与える影響について考察した。以上のことをまとめると以下ようになる。

- 1) 金属成膜工程と金属酸化工程を繰り返し行う本手法により, 基板温度は終始 30°C 以下を示し, DC 反応性マグネトロンスパッタ法の約 5~10 倍程度の成膜速度が確認できた。以上より本手法による高速低温成膜が可能であるといえる。
- 2) 基板到達時の Ta 粒子の運動エネルギーはアルゴンガス圧力が低い場合や DC Power が高い場合に高くなり, 酸素正イオンの運動エネルギーは酸素ガス圧力が低い場合に高くなった。
- 3) 粒子の運動エネルギーが高い場合, Ta 再スパッタが生じ未結合の酸素がある欠陥膜になる。粒子の運動エネルギーが低い場合, 表面拡散が不十分となりポーラスな欠陥膜に成長する。
- 4) 良好なイオン伝導度は粒子の運動エネルギーが金属成膜行程において低領域, 金属酸化行程において特定領域で得られた。また, イオン伝導度が 10⁻⁷ [S/cm] オーダーの Ta₂O₅ 薄膜において電圧 ±1.5 V

で着消色が起きることが確認できた。

- 5) 良好なイオン伝導度の Ta₂O₅ 薄膜を作製するには, 含水量が高く欠陥の少ない薄膜構造にする必要があると考えられる。

参考文献

- 1) H. Tada, M. Tuchiya, J. Nagai, T. Niwa, K. Nomura, K. Matuhiro, M. Yasuda and K. Yoshida: *Erekutoro Kuromikku Deisupurei* (Electro Chromic Display) N. Baba, A. Yamana and H. Yamamoto (Sangyoutosyo, Tokyo, 1991) pp.1-4 [in Japanese].
- 2) S.K. Deb, *Appl. Optics Suppl.* p.3, 192 (1969)
- 3) C. J. Schoot, J. J. Ponjee, H. T. van Dam, R. A. van Doorn and P. T. Bolwijn, *Appl. Phys. Lett.* p.23, 64 (1973)
- 4) J. Nagai, T. Kamimori and M. Mizuhashi: *Sol. Energy Mater.* p.14, 175 (1986)
- 5) C. M. Lampert, *Solar. Energy Mater.* p.11, 1 (1984)
- 6) D. J. Helder: *SAE International Congress and Exposition Detroit 870635* (1987).
- 7) H. Tada, M. Tuchiya, J. Nagai, T. Niwa, K. Nomura, K. Matuhiro, M. Yasuda and K. Yoshida: *Erekutoro Kuromikku Deisupurei* (Electro Chromic Display) N. Baba, A. Yamana and H. Yamamoto (Sangyoutosyo, Tokyo, 1991) p.169 [in Japanese].
- 8) H. Tada, M. Tuchiya, J. Nagai, T. Niwa, K. Nomura, K. Matuhiro, M. Yasuda and K. Yoshida: *Erekutoro Kuromikku Deisupurei* (Electro Chromic Display) N. Baba, A. Yamana and H. Yamamoto (Sangyoutosyo, Tokyo, 1991) p.167 [in Japanese].
- 9) S. Yoshida: *Hakumaku* (Thin Film) K. Yamamoto (Baihukan, Tokyo, 1997) p.39 [in Japanese].
- 10) H. Kobayashi: *Supatta Hakumaku Kiso to Oyo* (Basics and Application of Sputter Thin Film) (Nikkankougousinbun, Tokyo, 2001) p.91 [in Japanese].
- 11) K. Meyer, I. K. Schuller and C. M. Falco: *J. Appl. Phys.* p.52, 5803 (1981)
- 12) R. S. Robinson: *J. Vac. Sci. Technol.* p.16, 185 (1979)
- 13) B. N. Chapman: *Basics of Plasma Processing* (Denkisyoin, Tokyo, 1985) p. 11 [in Japanese].
- 14) P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei and I. Yasui, *Jpn. J. Appl. Phys.* p.38, 2921 (1999)
- 15) M. Harris, H. A. Macleod and S. Ogura: *Thin Solid Films* p.57, 173 (1979)
- 16) J. Uma, A. Hisase, J. Jyoma and K. Yasuda: *Espec.*

- Tech. Note p.41, 3 (2005)
- 17) J. Nagai, G.D.Mcmeeking and Y. Saito: Sol. Energy Mater. Sol. Cells p.56, 311 (1999)
 - 18) M. Kitao, K. Izawa, T. Yamamoto, M. Makifuchi and K. Urabe: IEICE Tech. Rep
 - 19) J. A. Thornton: J. Vac. Sci. T. p.11, 666 (1974)
 - 20) Y. Abe, N. Itadani, M. Kawamura, K. Sasaki and H. Itoh: submitted to Vacuum
 - 21) H. Kobayashi and N. Hosokawa: Hakumaku Gijyutu Nyumon (A Guide to Thin Film Technique) (Sougou Densi Syupansya, Tokyo, 1992) p. 168 [in Japanese].
 - 22) H. Kobayashi: *Supatta Hakumaku Kiso to Oyo* (Basics and Application of Sputter Thin Film) (Nikkankougyoujinbun, Tokyo, 2001) p.75 [in Japanese].
 - 23) D. E. Harrison et al.: Phys. Rev. p.122, 1421 (1961)
 - 24) L. Maissel and R. Grang: Handbook of Thin Film Technology (McGraw-Hill, (1970)
 - 25) M. Kitao, S. Yamada, S. Yoshida, H. Akram and K. Urabe: Sol. Energy Mater. Sol. Cells p.25, 241 (1992)
 - 26) H. Kobayashi and N. Hosokawa: Hakumaku Gijyutu Nyumon (A Guide to Thin Film Technique) (Sougou Densi Syupansya, Tokyo, 1992) p. 60 [in Japanese].