

Poster presentation | 6 Thin Films and Surfaces : 6.4 Thin films and New materials

📅 Fri. Mar 14, 2025 1:30 PM - 3:30 PM JST | Fri. Mar 14, 2025 4:30 AM - 6:30 AM UTC 🏛️ P02
(Gymnasium)**[14p-P02-1~20] 6.4 Thin films and New materials**

[14p-P02-1]

Fabrication and characteristics of Cu thin films by mist CVD

○(M1)Tatsuki Okada¹, Ryouzuke Ohashi¹, Tatsuya Yasuoka, Toshiyuki Kawaharamura^{1,2}, Htet Su WAI^{1,2} (1.Kochi University of Technology, 2.Research Inst)

[14p-P02-2]

Syntheses of Binary Copper-Based Semiconductor Thin Films by Mist CVD

○Ibuki Shoda¹, Oka Daichi¹, Hirose Yasushi¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[14p-P02-3]

Evaluation of hybrid improper ferroelectricity of perovskite oxynitride superlattices

○Kunito Mizukoshi¹, Kei Shigematsu², Daichi Oka¹, Yasushi Hirose¹ (1.Tokyo Metropolitan Univ., 2.Science Tokyo)

◆ English Presentation

[14p-P02-4]

Effect of Post deposition Annealing on Fe₃O₄ Thin Film Deposited via Electron Cyclotron Resonance Sputtering○(D)Jannatul Ferdousy¹, Yingshu Ma¹, Md. Faysal Kabir¹, Md Tauhidul Islam¹, Masashi Akabori¹ (1.Japan Advanced Institute of Science and Technology)

[14p-P02-5]

Fabrication and structural analyses of Hf_xZr_{1-x}O₂ gate insulators by Metal organic decomposition method○(BC)Ryoga Takemoto¹, Hiroshi Takase¹, Towa Nakazawa¹, Daiji Kitamura^{1,2}, Yoshiki Tate^{1,2}, Yuta Kawano^{1,2}, Kazuto Koike^{1,2}, Nobuya Hiroshiba^{1,2} (1.OIT, 2.OIT NMRC)

[14p-P02-6]

Changes in precursors of Bi-substituted rare earth iron garnets films prepared by MOD method

○Keigo Kangori¹, Masami Kawahara², Shun Nakazawa¹, Fatima Zahra Chafi¹, Masami Nishikawa¹, Takayuki Ishibashi¹ (1.Nagaoka Univ. of Tech., 2.Kojundo Chem. Lab.)

◆ English Presentation

[14p-P02-7]

Enhanced Photoelectrochemical Performance Using Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition

○(D)Qi Xue¹, Shogo Kodate¹, Shin Kajita¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[14p-P02-8]

Improvement of Thermal Stability of Sb₃Te by N Doping for High Performance of Phase Change Device○(M1)Shota Yoshimoto¹, Shunsuke Yahagi¹, Mutsumi Miuchi¹, You Yin¹ (1.Gunma Univ.)

[14p-P02-9]

O-doped GeTe/Sb₂Te₃ Multilayer Phase-Change Material

○Mutsumi Miuchi¹, Kazuki Matsuda¹, Shota Yoshimoto¹, Eiji Sawai¹, You Yin¹ (1.Gunma Univ.)

[14p-P02-10]

Evaluation of Crystallinity of MnTe Films as a Function of Deposition Temperature

○Isamu Arai^{1,2}, Shota Awazuhara^{1,2}, Masashi Kuwahara², Aiko Narazaki², Kunio Okimura³, Satoshi Katano¹ (1.Toyo Univ., 2.AIST, 3.Tokai Univ.)

[14p-P02-11]

Growth of hexagonal ZnSnN₂ layer by UHV sputter epitaxy method (IV)

○Kaito Horikoshi¹, Toshiki Nagasawa¹, Keisuke Yoshida¹, Hiroyuki Shinoda¹, Nobuki Mutsukura¹ (1.Tokyo Denki Univ.)

[14p-P02-12]

Degradation mechanism of flexibility in B-doped In₂O₃-based transparent conductive film

○(B)Yuya Yasaki¹, Kanta Kibishi¹, Yoshikazu Shin¹ (1.Kogakuin Univ.)

[14p-P02-13]

High temperature annealing property in Cerium-Doped hydrogenated In₂O₃(ICO:H)

○Koya Kudo^{1,2}, Chia-Tsong Chen¹, Tatsuro Maeda¹ (1.AIST., 2.Chiba Univ.)

[14p-P02-14]

Investigation of composition of SrLiH₃ epitaxial thin films

○(B)Yuma Ishibashi¹, Erika Fukushi¹, Yuki Shimoman¹, Takuya Majima², Takayuki Harada³, Hiroyuki Oguchi¹ (1.Shibaura Tech., 2.Kyoto Univ., 3.NIMS)

[14p-P02-15]

Growth of high quality SrH₂ films using infrared laser evaporation

○(B)Kouki Kawahara¹, Masaki Nakano¹, Takayuki Harada², Hiroyuki Oguchi¹ (1.Shibaura Tech., 2.NIMS)

[14p-P02-16]

Fabrication of fcc-type Ni_{1-x}Fe_x epitaxial thin films by H₂ reduction of solid solution oxides

○(M1)Yusei Yamanaka¹, Kazuya Kawamura¹, Satoru Kaneko^{2,1}, Akifumi Matsuda¹ (1.Science Tokyo, 2.KISTEC)

[14p-P02-17]

Role of Bromine Substituents on Self-Assemblies of Regioregular Oligothiophenes on Graphite

○Daisuke Takajo¹, Kouzou Matusumoto², Koichi Sudoh³ (1.Osaka Univ., 2.Senshu Univ., 3.SANKEN, Osaka Univ.)

[14p-P02-18]

Fe Concentration Dependence of Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Epitaxially Grown Fe-doped ITO Films

○Takumi Kado¹, Saiki Kitagawa^{1,2,3}, Haruka Kurihara¹, Toshihiro Nakamura^{1,2} (1.Kyoto Univ., 2.ILAS, Kyoto Univ., 3.JSPS)

[14p-P02-19]

Evaluation of density and uniformity of complex oxide gas barrier films

○Naoki Sannodo¹, Toru Morifuji¹, Makoto Sato¹ (1.Toray Industries, Inc.)

[14p-P02-20]

Low temperature deposition of rutile titanium oxide film using high-power impulse magnetron sputtering

○Takayuki Ohta¹, Miyuki Nishimura¹ (1.Meijo Univ.)

ミスト CVD 法による Cu 薄膜の作製とその膜特性

Fabrication and characteristics of Cu thin films by mist CVD

高知工大 シスエ¹, 総研²○(M1) 岡田 達樹¹, (B4) 大橋 亮介¹, 安岡 龍哉¹, Htet Su WAI^{1,2},
川原村 敏幸^{1,2}

School of Sys. Eng.¹, Res. Inst.², Kochi Univ. of Tech.

○Tatsuki Okada¹, Ryosuke Ohashi¹, Tatsuya Yasuoka¹, Htet Su WAI^{1,2}
and Toshiyuki Kawaharamura^{1,2}

E-mail: 285006e@gs.kochi-tech.ac.jp, kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】金属薄膜は、LEDや太陽電池、スマートフォンをはじめとする電子機器の配線として広く用いられている[1]。このような電子的用途の他にも光学的、磁氣的、熱的、機械的、化学的用途など多岐にわたる分野でもその価値を發揮している。近年では、自由電子の集団行動(プラズモン)を活用した新技術の開発も進み、金属薄膜の可能性が拡がりを見せている。これらの薄膜は、一般的にメッキ、スパッタリング、蒸着といった手法で形成されるが、本研究室で開発を行っている大気圧下溶液系機能薄膜作製手法「ミスト CVD 法[2]」でも Ag[3], Cu[4], Pd [5], Ni, などの金属薄膜を作製できることを実証している。しかしながら、ミスト CVD 法による金属薄膜作製に関する詳細なメカニズムや作製した金属薄膜の特性については未だ解明されていない部分が多く残されている。そこで本研究では、低コストかつ高い電気伝導性を持つ Cu(銅)を対象に、出発源、温度、及び成膜時間を変更させながら、形成される薄膜の特性を体系的に調査することを目的とした。

【実験方法】実験条件を Table.1 に示す。溶質に酢酸銅(II)Cu(CH₃COO)₂、溶媒はアセトニトリル(MeCN)とし、それぞれ組み合わせ Cu 薄膜を作製した。仕込み濃度は 20, 30 mM の 2 条件とし、成膜温度は 200 °C~450 °C、50 °C刻みで行った。c.g.は 2.5L /min、d.g.は 4.5L /min とし、成膜に用いた基板は石英基板で、成膜に際し、通常の有機洗浄を行った。装置はファインチャンネル(FC)式反応炉を用い、作製したサンプルは、X 線回折(XRD)、走査型顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)を用いて結晶構造、表面形状および組成比などを評価した。

Table 1 Experiment condition

Solute	:	Cu(CH ₃ COO) ₂
Solvent	:	MeCN
Concentration	:	20, 30 mM
Growth Temperature	:	200 ~ 450 °C
Growth Time	:	10 ~ 30 min
Carrier Gas / Dilution Gas	:	2.5 / 4.5 L/min
Substrate	:	Quartz

【結果】本稿では Cu(CH₃COO)₂ を MeCN に溶解した溶液を用いて 20 mM、450 °C で成膜したサンプルの Cu 薄膜の SEM 像を示す(Fig.1)。成膜時間を長くすることで、形成された Cu 薄膜の粒子径が大きくなる傾向が観察された。また、GIXD 測定結果(Fig.2)をみると、Cu のピークの鋭さが増加することが確認された。この結果は成長時間の延長により、粒子が成長し、結晶性が向上したことを示している。その他の詳しい実験内容および異なる溶質を用いた実験結果は当日報告する。

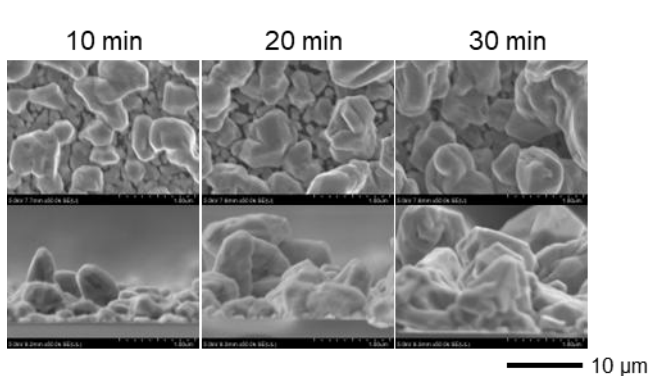


Fig.1 SEM image of Cu thin films grown by mist CVD

参考文献

- [1]R.chen,M.Lofrano,andG.Mirabelli : IEEE IEDM,23.4(2022)
- [2]T.Kawaharamura, JJAP53 05FF08 (2014)
- [3]山沖駿友, 高知工科大学修士論文 (2018)
- [4]中曾根義晃, 高知工科大学学士論文 (2016)
- [5]福江雅, 高知工科大学修士論文 (2022)

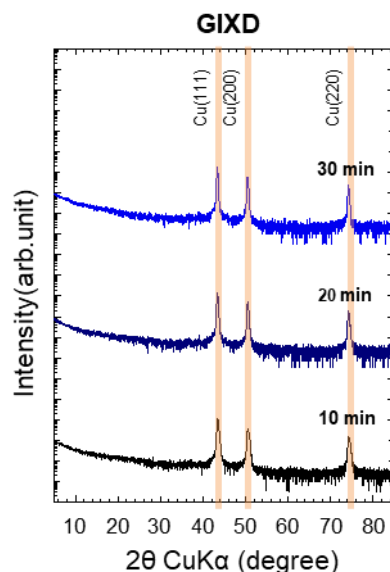


Fig.2 XRD patterns of Cu thin films grown by mist CVD.

ミス化学気相成長法による二元銅化合物半導体薄膜の合成 Syntheses of Binary Copper-Based Semiconductor Thin Films by Mist CVD

都立大院理¹, [○](M1)庄田 伊吹¹, 岡 大地¹, 廣瀬 靖¹

Tokyo Metropolitan Univ.¹, [○]I. Shoda¹, D. Oka¹, Y. Hirose¹

E-mail: shoda-ibuki@ed.tmu.ac.jp

二元銅化合物半導体は、アニオン種によってバンドギャップとキャリア極性を柔軟に制御できるため、光電変換素子の構成材料として有望視されている。たとえば、閃亜鉛鉱構造の CuI はバンドギャップが 3.1 eV と大きく、正孔移動度が高い p 型透明導電体である¹。一方、逆酸化レニウム構造の Cu₃N はバンドギャップが約 1.0 eV で、可視光に対して高い光吸収係数を示す n 型半導体である²。これまで、結晶配向が揃った二元銅化合物半導体の高品質薄膜は主に真空合成技術を用いて合成されてきたが^{2,3}、揮発性が高いアニオンの組成制御が難しい。そこで、本研究では大気圧溶液プロセスであるミス化学気相成長法を用いた CuI および Cu₃N 配向薄膜の合成条件を探索した。

CuI 薄膜はホットウォール式の構成で、CuI のアセトニトリル溶液ミストを 100 °C に加熱した α -Al₂O₃(0001)単結晶基板上に搬送することで合成した。一方、Cu₃N 薄膜はファインチャンネル式の構成で、添加物を加えた銅アセチルアセトナート水溶液およびアンモニア水の 2 種類の溶液ミストを 500 °C に加熱した α -Al₂O₃(0001)、YSZ(111)単結晶基板上に搬送して薄膜を合成した。

X 線回折 (XRD) 測定の結果、アセトニトリル純溶媒を用いて合成した CuI 薄膜は複数の結晶面の回折を示す多結晶性の薄膜であるのに対し、N,N-ジメチルホルムアミドを添加することで (111)配向の CuI 薄膜が成長することが分かった (Figure 1)。一方、Cu₃N は α -Al₂O₃(0001)基板上では(111)配向のエピタキシャル薄膜として成長したのに対し、YSZ(111) 基板上では(100)配向薄膜が得られた (Figure 2)。講演では、前駆体溶液中の添加物が結晶成長に与える効果やそれぞれの薄膜の詳細な結晶性を議論する予定である。

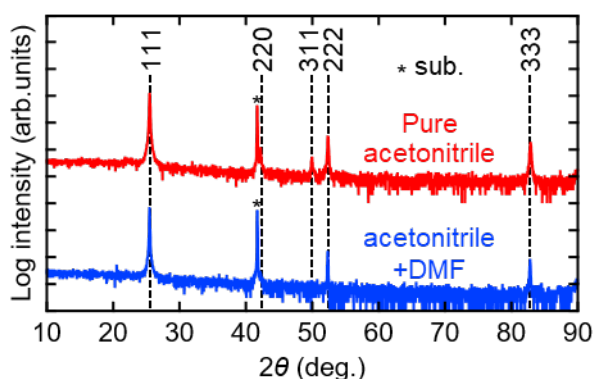


Figure 1 XRD θ - 2θ patterns of CuI thin films synthesized on α -Al₂O₃(0001) single crystal substrates from precursor solutions with various solvents.

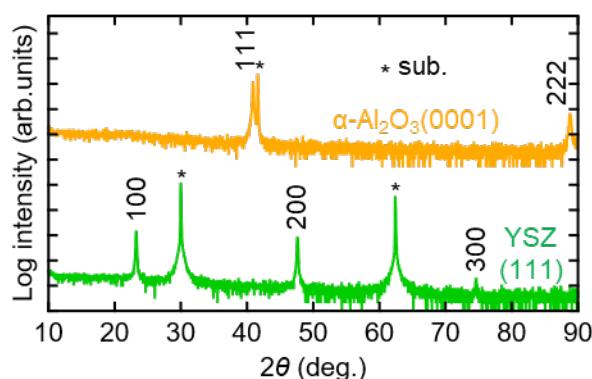


Figure 2 XRD θ - 2θ patterns of Cu₃N thin films on α -Al₂O₃(0001) and YSZ(111) single crystal substrates.

[1] A. Liu *et al.*, *Adv. Sci.* **8**, 2100546 (2021). [2] K. Matsuzaki *et al.*, *Adv. Mater.* **30**, 1801968 (2018). [3] P. Storm *et al.*, *APL Mater.* **8**, 091115 (2020).

ペロブスカイト型酸窒化物人工超格子薄膜 $(\text{LaTiO}_2\text{N})_n/(\text{GdTiO}_2\text{N})_n$ の

強誘電性および微視的構造の評価

Evaluation of hybrid improper ferroelectricity of perovskite oxynitride superlattices

都立大院理¹, Science Tokyo フロンティア研² ○(M2)水越 邦斗¹, 重松 圭², 岡 大地¹, 廣瀬 靖¹Tokyo Metropolitan Univ.¹, Science Tokyo², ○K. Mizukoshi¹, K. Shigematsu², D. Oka¹, Y. Hirose¹

E-mail: mizukoshi-kunito@ed.tmu.ac.jp

【背景】強誘電体の光起電力効果は、起電力の正負や大きさを外部電場によってスイッチング可能なことから、次世代の光デバイスへの応用が期待されている。ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{ABO}_{3-x}\text{N}_x$ は、可視光応答可能な狭バンドギャップ強誘電体の候補だが、強誘電性を示す trans 型アニオン配列は熱力学的に準安定で合成が難しい^[1]。そこで、我々は、熱力学的に最安定な cis 型アニオン配列の酸窒化物で強誘電性を実現するために、 BX_6 八面体の回転角が異なるペロブスカイト型化合物 (許容因子 <1) の人工超格子で発現可能なハイブリッド間接型強誘電性^[2]に注目した。これまでに、 LaTiO_2N (LTON) と GdTiO_2N (GTON) からなる人工超格子薄膜の合成に成功したことを報告した^[3]。今回は、合成した超格子薄膜の強誘電性と微視的構造を調べたので報告する。

【実験】窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法を用いて、 NdGaO_3 (001) 単結晶基板上に超格子周期 = 5 u.c. の人工超格子薄膜 $(\text{LTON})_5/(\text{GTON})_5$ を合成した。試料の強誘電性は圧電応答顕微鏡 (PFM)、結晶構造は走査型透過電子顕微鏡-電子エネルギー損失分散法 (STEM-EELS) で評価した。

【結果・考察】合成した超格子薄膜を PFM 測定したところ、面内方向・面直方向ともに圧電応答は観測されなかった。この原因を微視的構造の観点から評価するため、試料断面を STEM-EELS 法で観察した。高角環状暗視野 (HAADF) 像 (Fig. 1a) および EELS による組成分析 (Fig. 1b) から、NGO 基板上に GTON 層と LTON 層が交互にエピタキシャル成長した超格子構造を確認した。さらに、HAADF 像から A サイトカチオンの $[010]_0$ 方向の変位を解析したところ (Fig. 1c)、界面最近傍の GTON 層では Gd イオンに明らかな変位が見られた。これは、基板の八面体回転がペロブスカイト酸窒化物薄膜へと伝搬可能なことを実証するもので、酸窒化物人工超格子薄膜を用いたハイブリッド間接型強誘電性の発現の可能性を支持している。一方、界面から二層目の LTON 層以降は、A サイトカチオンの変位がほとんど検出されず、八面体回転の伝搬が失われたことで強誘電性の発現には至らなかったことが示唆された。

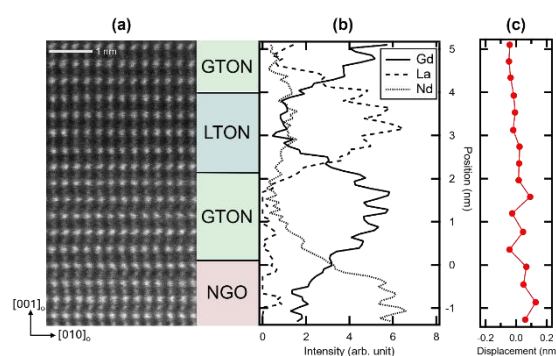


Figure 1 Cross-sectional STEM image of $(\text{LTON})_5/(\text{GTON})_5$ thin film. (a) HAADF image, (b) Depth profile of elemental abundance ratios by EELS, (c) Average displacement of A-site cations per atomic layer.

[1] D. Oka *et al.*, *ACS Nano*, **11**, 3860 (2017). [2] N. A. Benedek *et al.*, *J. Sol. Stat. Chem.*, **195**, 11 (2012).

[3] 水越他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会

Effect of Post-deposition Annealing on Fe₃O₄ Thin Film Deposited via Electron Cyclotron Resonance Sputtering

○Jannatul Ferdousy^{1,*}, Yingshu Ma¹, Md. Faysal Kabir¹, Md Tauhidul Islam¹, Masashi Akabori¹

¹ Japan Advanced Institute of Science and Technology

* Email: s2320417@jaist.ac.jp

Introduction: Magnetite (Fe₃O₄), a half-metallic ferromagnetic material, has garnered significant attention for spin transport applications in spintronics due to its high Curie temperature (~860 K) and excellent electrical conductivity at room temperature (RT) [1]. Fe₃O₄ thin film deposition has been extensively studied using magnetron sputtering techniques [1–3]. Electron cyclotron resonance (ECR) sputtering is an alternative sputtering technique, which is working at a much lower pressure (<10⁻² Pa) compared to magnetron sputtering (~10⁻¹–10¹ Pa) and keeping the plasma away from the sample. As a result, ECR sputtering allows easier lift-off processing, which is useful for precise patterning of thin films in microfabrication, enabling the creation of well-defined structures for device applications without etching, than magnetron sputtering. Furthermore, post-deposition annealing of Fe₃O₄ thin films has been also studied to enhance magnetic and electrical properties [1], making it a crucial step in optimizing film performance. We report here Fe₃O₄ thin film deposition via ECR sputtering and effect of its post-deposition annealing.

Experiment: The thin film was deposited using an Fe₃O₄ target, with Ar gas generating plasma in the sputter chamber. The operating pressure was 6.5×10⁻³ Pa, and the deposition time and thickness were 100 minutes and ~110nm, respectively. Post-deposition annealing was conducted at 300°C, 400°C, and 500°C in an Ar (90%) + H₂ (10%) atmosphere. Four samples were categorized by annealing temperatures: **a** (unannealed), **b** (300°C), **c** (400°C), and **d** (500°C). Annealing significantly influenced magnetic properties as shown in Fig. 1. Sample **c** shows the highest saturation magnetization. Figure 2 shows x-ray diffraction (XRD) curves. Only GaAs peaks were observed in all samples, that indicates the samples remain amorphous before or after annealing. Those tendencies are almost the same as the literature [1]. Table 1 shows intensity ratios of Fe³⁺, Fe²⁺, and Fe estimated by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). By annealing, Fe³⁺ ratio decreased, and Fe²⁺ and Fe ratios increased. That suggests partial Fe ion valency reduction, driven by elevated temperatures, local oxygen deficiency, and thermal decomposition. We think that the combination of Fe₃O₄ and metallic Fe enhances saturation magnetization by promoting better magnetic domain alignment. Excessive annealing in sample **d** causes a slight decrease in magnetization due to decreased Fe²⁺ and Fe ratios compared to sample **c**. These improved properties will make it a promising candidate as a ferromagnetic source and drain for spin field-effect transistors.

References:

- [1] L. Cao et al., J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 32 (2021) 23653.
- [2] L. Pan et al., Thin Solid Films 473 (2005) 63.
- [3] Y. Peng et al., J. Appl. Phys. 93 (2002) 7957.

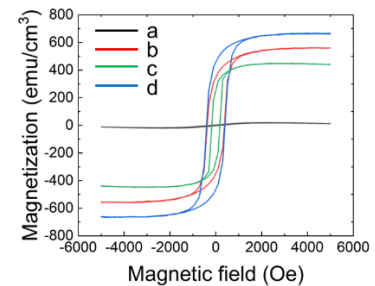


Fig. 1: Magnetization curves.

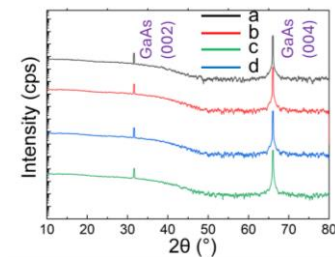


Fig. 2: X-ray diffraction curves.

Table 1: Intensity ratios by x-ray photoelectron spectroscopy.

	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe
a	74%	26%	0%
b	63%	32%	4%
c	60%	35%	5%
d	65%	31%	4%

金属有機化合物分解法(MOD 法)による $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ のゲート絶縁膜作製と構造評価

Fabrication and structural analyses of $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ gate insulators

by Metal organic decomposition method

大阪工大・工¹, 大阪工大・ナノ材研²

◦武本 凌河¹, 高瀬 寛士¹, 中澤 斗翔¹, 北村 太慈^{1,2}, 楯 凱貴^{1,2}, 河野 裕太^{1,2}

小池 一步^{1,2}, 廣芝 伸哉^{1,2}

Osaka Inst.Tech.¹, Osaka Inst.Tech. NMRC²

◦Ryoga Takemoto¹, Hiroshi Takase¹, Towa Nakazawa¹, Daiji Kitamura^{1,2}, Yoshiki Tate^{1,2},

Yuta Kawano^{1,2}, Kazuto Koike^{1,2}, Nobuya Hiroshiba^{1,2}, E-mail: e1621062@oit.ac.jp

はじめに

orthorhombic(ortho)相 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO)薄膜は、高誘電体材料かつ 10 nm 以下の極薄膜においても強誘電性を示す[1]絶縁体膜であり、メモリデバイスへの応用や低電圧駆動の FeFET のゲート絶縁膜としての応用が期待されている。これまで、我々は溶液塗布熱分解法(CSD 法)および対向ターゲットスパッタ法(FTS 法)を用いて ortho 相を示す HZO の絶縁膜についての報告を行ってきた[2, 3]。しかし、CSD 法は再現性が得られにくい結果となったため、同溶液プロセスである有機金属化合物分解(MOD)法による HZO 成膜に着手した。今回は MOD 法により成膜した HZO 薄膜の結晶性や表面モフォロジーについて調査したのでその結果を報告する。

実験と結果

本研究では、(株)高純度化学研究所より購入した MOD 溶液(SYM-ZR04, HfZr-04E)を使用した。n 型 Si 基板をアセトン、IPA で超音波洗浄を行った後、MOD 溶液を用いスピコート法により成膜を行った。その後、ホットプレートにより 150°C で乾燥処理を行い電气管状炉により 600~800°C で焼成を行った。また、MOD 溶液(SYM-ZR04, HfZr-04E)の混合により異なる Hf, Zr の比率の溶液を作製し、同条件で成膜した。比較のために CSD 法[4]での成膜も同様の条件で行い、MOD 法との比較を行った。図 1 に MOD 溶液から作製した $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 薄膜の XRD パターンを示す。通常は、強誘電性 ortho 相に由来する 30.7° 付近の 111 ピークに着目して薄膜相の評価をおこなう。MOD 法では広い混合比の範囲で 30.7° 付近の 111 ピークが観測され、高い再現性が得られた。一方で、CSD 法においては強誘電性 ortho 相ピークが安定して観測できず[2]再現性が低かった。本発表では MOD 法にて成膜温度と Hf と Zr の比率変化による HZO 薄膜の表面モフォロジーへの影響および薄膜結晶性の変化について詳細な議論を行う。

参考文献

- [1] K. Tahara et al., 2021 Symposium on VLSI Technology, Kyoto, Japan, 2021, 1-2.
- [2] 河野裕太ほか, 第 84 回応用物理学会 秋季講演会(熊本), 22a-B205-1.
- [3] 北村太慈ほか, 第 71 回応用物理学会 春季学術講演会(東京), 23p-P02-4.
- [4] 矢野満明ほか, JSMS, Japan, Vol. 68 No. 10, pp. 745-750, Oct. 2019.

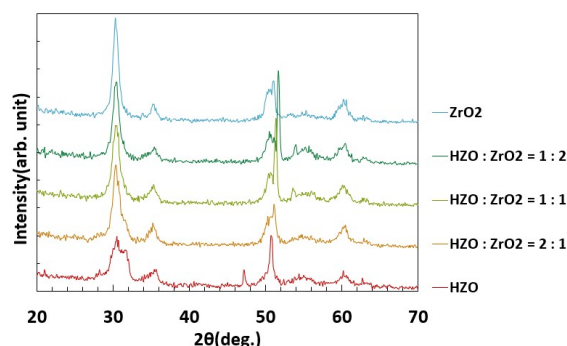


Fig.1 XRD patterns of HZO with increasing Zr composition ratio

MOD 法で作製した Bi 置換希土類鉄ガーネットの仮焼成膜の経時変化

Changes in precursors of Bi-substituted rare earth iron garnets films prepared by MOD method

長岡技大¹, 高純度化学² ○(M1)神郡 啓吾¹, 中澤 俊¹, F. Z. Chafi¹,

西川 雅美¹, 河原 正美², 石橋 隆幸¹

Nagaoka Univ. of Tech.¹, Kojundo Chem. Lab.², °K. Kangori¹, S. Nakazawa¹, F. Z. Chafi¹,

M. Nishikawa¹, M. Kawahara² T. Ishibashi¹

E-mail: s223171@stn.nagaokaut.ac.jp

【はじめに】これまで我々は、フレキシブルな MO イメージングプレートの実現に向けて、ポリイミドなどの高分子基材への成膜を目標に光 MOD 法による低温成膜手法の開発を行ってきた。また、最適なレーザー照射条件を決定するために、in-situ 反射率スペクトル測定による解析を行ってきた¹⁾。しかし、同条件で仮焼成を行った試料において反射率スペクトルの再現性が得られなかった。我々は、仮焼成後の試料の経時変化が原因であると考え、仮焼成後の試料の反射率スペクトルの経時変化の測定を行った。

【実験】組成比 Nd : Bi : Fe : Ga=2 : 1 : 4 : 1 の MOD 溶液 (NdBiFeGa-04、高純度化学研究所製) を Gd₃Ga₅O₁₂ 基板の上にスピコートし、100°C で 10 分間乾燥した後、450°C で 10 分間仮焼成を行い仮焼成膜を作製した。その後、仮焼成膜を常温で反射スペクトルを測定した。反射スペクトルは、白色 LED 光源とマルチチャンネル分光器 (FLAME-S-UV-VIS、Ocean Optics 社製) を用いて、450 ~ 650 nm の波長範囲を 10 分毎に計 6 時間測定した。また、測定後の試料は仮焼成から 24 時間放置したのちに本焼成を行った試料と仮焼成直後に本焼成した試料の反射率スペクトルの比較も行った。

【結果と考察】Fig.1 に室温で放置した仮焼成後および本焼成後の試料の反射率スペクトルを示す。仮焼成直後から 60 分時点ではほとんど変化がみられなかったが、70 分時点で 450~510 nm 付近にピークが発現し 150 分まで徐々に増大していった。このピークは本焼成後に消滅したが、仮焼成後の放置時間によって本焼成後の反射率に違いがみられた。仮焼成膜で見られたピークはガーネットとは異なる鉄酸化物由来の異相が析出している可能性が考えられる。今後は XRD 等を用いて構造の解析を行う予定である。

【謝辞】本研究の一部は公益財団法人 池谷科学技術振興 財団の支援を受けて実施した。

【参考文献】1) 中澤他,第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、17p-P01-13(2024)

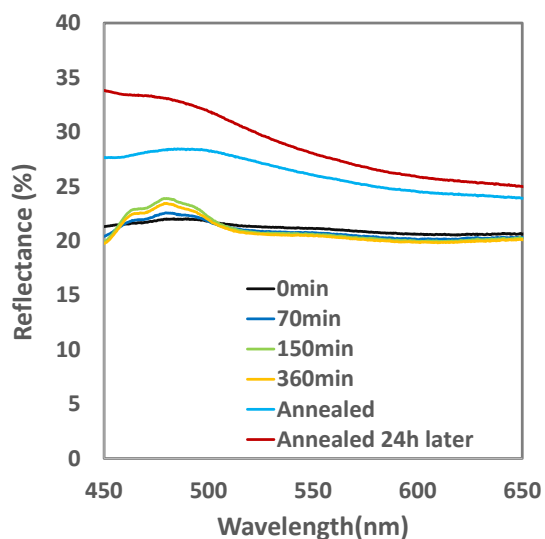


Fig.1 Reflectance spectra of pre-annealed and annealed samples.

パルスレーザー堆積法によるナノ構造酸化タングステン薄膜を用いた光電気化学性能の向上

Enhanced Photoelectrochemical Performance Using Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition

東京大学¹ ○(D) 薛 淇¹, (M2) 神館 彰吾¹, 梶田 信¹

The University of Tokyo¹, Qi Xue¹, Shogo Kodate¹, Shin Kajita¹

E-mail: xue.qi23@ae.k.u-tokyo.ac.jp

With the rising demand for sustainable energy, hydrogen has gained attention as a clean fuel. Photoelectrochemical (PEC) water splitting is particularly promising for its efficiency and eco-friendliness. Tungsten oxide, with its optimal band gap and excellent charge transport properties, stands out as a highly promising electrode material.

Previous research has shown that helium plasma irradiation on tungsten surfaces can produce a porous nanostructure known as "fuzz" [1], which has been demonstrated to significantly enhance the PEC performance of tungsten oxide [2].

Recent advancements indicate that tungsten films deposited via pulsed laser deposition (PLD) in room temperature in an argon atmosphere can also develop fuzz-like nanostructures [3], shown in Figure 1. This approach presents a cost-effective and more controllable alternative to helium plasma irradiation. In this study, the PEC water-splitting performance of fuzz-like nanostructures fabricated using the PLD method was systematically examined.

The PEC performance of WO₃ thin film samples deposited in room temperature with different deposition time is shown in Figure 2. Compared with flat-surface sample deposited in vacuum, the PEC performance of nanostructured samples increased more than 10 times. Also, high temperature deposition and heterojunction fabrication are used to further enhance the PEC performance of the sample.

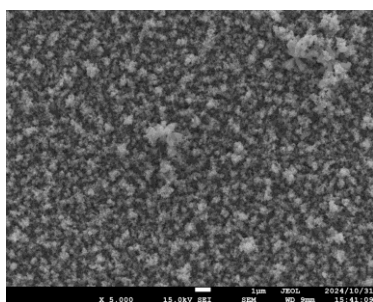


Figure 1: SEM of fuzz-like nanostructure.

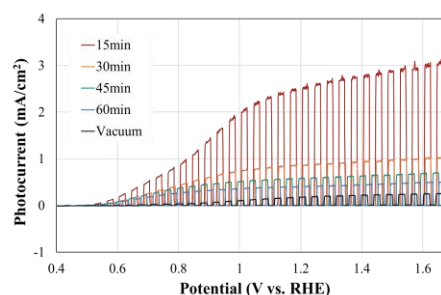


Figure 2: PEC performance of samples of different deposition time.

References

- [1] Kajita S *et al.*: Nuclear Materials and Energy, 2020, **25**: 100828.
- [2] Feng S *et al.*: Applied Surface Science, 2022, **580**: 151979.
- [3] Kodate *et al.*: Japanese Journal of Applied Physics, 2024, **63**(9): 09SP18.

相変化デバイス高性能化のための N 添加による Sb₃Te 相変化材料の熱安定性向上

Improvement of Thermal Stability of Sb₃Te by N Doping for High Performance of Phase Change Device

群馬大 °(M1)吉本 匠汰, 矢矧 俊祐, 美内 睦美, 尹 友

Gunma Univ. °Shota Yoshimoto, Shunsuke Yahagi, Mutsumi Miuchi, You Yin

E-mail: t241d056@gunma-u.ac.jp

近年、モノのインターネット (IoT) や人工知能 (AI) の進展に伴い高度な情報処理が求められ、莫大な消費電力等が課題として挙げられる。そこで生体脳を模倣することで低消費電力にて情報処理可能なニューロモルフィックコンピューティングへの関心が高まっている。相変化カルコゲナイド材料はその実現に必要である人工シナプスとして応用可能であることが注目されている[1]。相変化デバイスは、カルコゲナイドがアモルファス相と結晶相を高速、可逆的に相変化可能であることを利用したものである。カルコゲナイドの特性を向上させることはデバイスの性能向上に極めて重要である。従来のカルコゲナイドである Sb₂Te₃ や Ge₂Sb₂Te₅ は結晶化温度が低く高温環境下では保持時間が短い。そのため使用環境が比較的低温に限られる。本研究では Sb₃Te カルコゲナイドに窒素添加を行い、高い活性化エネルギーまたは結晶化温度を得ることによって相変化デバイスの熱安定性向上の検討を行った。

試料成膜には RF スパッタリング装置 (MNS-3000-RF, ULVAC) を用いた。成膜条件は N₂、Ar の合計流量 10 sccm とし N₂ の流量 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 sccm、スパッタリング圧力 0.2 Pa、電力 100 W とした。各試料において示差走査熱量測定を行った。5、10、30、50、80 °C/min の昇温速度にて測定を行い、それらの結果を用いて結晶化活性化エネルギーを算出した。算出結果を Fig. 1 に示す。算出には Kissinger 式 $\alpha/T_c^2 = \exp(E_a/k_B T_c) + \text{constant}$ E_a : 活性化エネルギー T_c : 結晶化温度 α : 昇温速度 k_B : ボルツマン定数 を用いた。Sb₃Te に N 添加を行うことで活性化エネルギーは 1.44 eV から 3.20 eV へと大きく上昇し従来材料である Ge₂Sb₂Te₅ (2.33 eV) よりも高い値を示し安定性向上が示唆された。また、X 線回折および加熱温度による抵抗率変化の実験結果より、結晶化温度が大きく向上したことが示された。

謝 辞

本研究の一部は科学研究費補助金 (22K18788, 21H01382) の助成を受けて行ったものである。

参考文献

[1] Ming Xu et al. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003419, 2020.

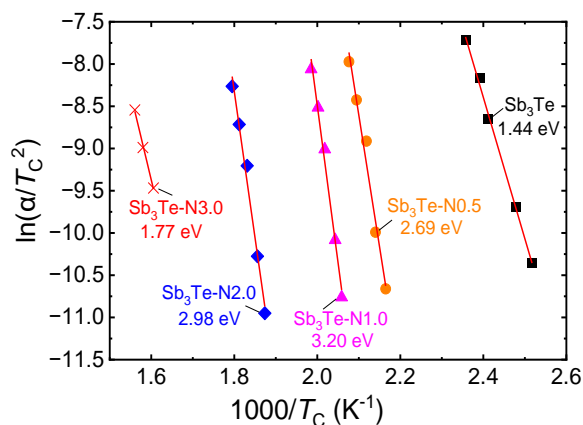


Fig. 1 Kissinger's plots and slopes for the activation energies

O ドープ GeTe/Sb₂Te₃ 多層膜相変化材料の開発

O-doped GeTe/Sb₂Te₃ Multilayer Phase-Change Material

群馬大, °(M2) 美内 睦美, 松田 和希, 吉本 匠汰, 澤井 英志, 尹 友

Gunma Univ., °(M2) Mutsumi Miuchi, Kazuki Matsuda, Shota Yoshimoto, Eiji Sawai, You Yin

E-mail: T231D070@gunma-u.ac.jp

近年、機械学習に基づく AI は注目される一方、従来のアーキテクチャでは高速処理や省電力に課題がある。これに対して脳のような情報処理システムは解決策として有望であり、ニューロンやシナプスを模倣したデバイスが世界中で研究されている。[1]しかし、従来このシステムに用いられる純粋な Sb₂Te₃ (ST) や GeTe (GT) などのカルコゲナイドは、抵抗変化が緩やかであったり急激であったりするため、高密度化のための多値記録やシナプス強度変化を実現するには不向きである。GT は ST に比べて結晶化温度と融点が高く、結晶化に時間がかかる。反対に ST は高速で結晶化し消費電力が低い特徴がある。一方でこのように非常に異なる特性（例えば、相転移温度）を示す 2 つの異なる材料を交互に積層して組み合わせることで、マルチレベル（多値）での抵抗変化を得ることが可能である。具体的には、2 つの相がそれぞれ持つ材料 A と B を多層膜として積層すると、原理的には組み合わせで 4 つの安定状態（3 段階の抵抗率変化）が得られる。今回、GT の結晶化後の GT と ST の抵抗率差が小さいことを考慮し、O をドープして各材料の抵抗率の調整を行った。本研究では、抵抗変化の制御により多値記録相変化デバイスを実現するために、O をドープした GeTe (OGT)、O をドープした Sb₂Te₃ (OST)、そして多層[OGT/OST]₁₆カルコゲナイド膜を系統的に検討した。

Fig. 1(a)に[OGT/OST]₁₆の加熱温度による抵抗率変化を示す。また、Fig.1(b)には [OGT/OST]₁₆ の X 線回折(XRD)結果を示す。O をドープすることで各材料の結晶化温度が従来よりも高くなることが確認できた。また、多層膜構造において抵抗率および結晶構造が段階的に変化するのが観測された。Fig. 2 に[OGT/OST]₁₆ の I-V 特性を示す。1 つのデバイスにおいて 3 つの安定した抵抗レベルが得られ、多値記録が可能であることが示唆された。また、本研究で得られた結果は人工シナプスへの更なる展開も期待できる。

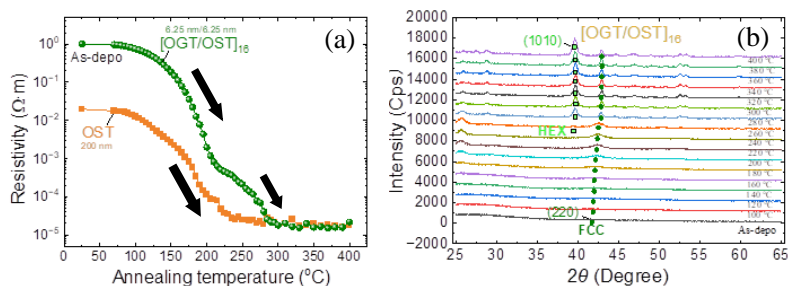


Fig. 1 (a) Resistivity (b) X-ray diffraction patterns

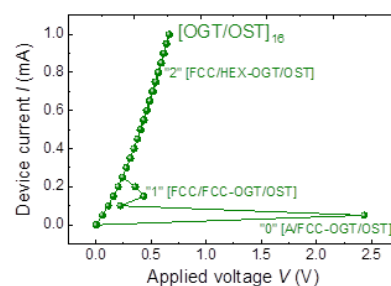


Fig. 2 I-V characteristics

謝辞 本研究の一部は科学研究費補助金 (22K18788, 21H01382) の助成を受けて行ったものである。

文献 [1]M. Xu, X. Mai, J. Lin, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003419 (2020).

成膜温度に依存した MnTe 薄膜の結晶性評価

Evaluation of Crystallinity of MnTe Films as a Function of Deposition Temperature

東洋大¹, 産総研², 東海大³ ○(M2) 新井 イサム^{1,2}, 粟津原 奨太^{1,2}, 桑原 正史²,
奈良崎 愛子², 沖村 邦雄³, 片野 諭¹

Faculty of Science and Engineering, Toyo Univ.¹, AIST², Tokai Univ.³ ○(M2) Isamu Arai^{1,2},
Shota Awazuhara^{1,2}, Masashi Kuwahara², Aiko Narazaki², Kunio Okimura³ and Satoshi Katano¹
E-mail: s36D02300015@toyo.jp

外部刺激によって複数の結晶相間で相転移を示す相転移材料として MnTe が注目されている。MnTe は相転移に伴い 4 桁程度の大きな抵抗値変化を示すため、相変化メモリなどへの応用が期待されている。MnTe は、室温で成膜するとβ相の MnTe (β-MnTe) が形成されるが、加熱によりβ-MnTe からα相の MnTe (α-MnTe) に相変化する。この相変化に伴い体積が 20%ほど収縮することが知られている。そのため、β-MnTe の加熱処理によって均一なα-MnTe 膜を得ることができない問題点を抱えていた。我々は、基板を加熱した状態で MnTe を成膜すると、均一なα-MnTe 膜を得ることができると考えた。本発表では、様々な基板温度で MnTe を成膜し、その MnTe の結晶性を X 線回折法 (XRD) とラマン散乱分光法で評価した結果について報告する。

RF マグネトロンスパッタ法を用いて Si 基板上に MnTe を膜厚 200 nm の厚さで成膜した。成膜温度は、室温から 560 °C の範囲内である。MnTe の酸化を抑制するために、作製した MnTe/Si 上に膜厚 20 nm の SiO₂ を成膜した。

Si 基板の温度を変えて MnTe を成膜した MnTe/Si の XRD パターンを Fig. 1 に示す。室温で成膜した MnTe 薄膜の XRD パターンには、β-MnTe の(002)に帰属される回折ピークのみが 24° 付近に出現した。一方、300 °C で成膜した MnTe 薄膜の XRD パターンには、α-MnTe の(101)に帰属される回折ピークのみが 28° 付近に出現した。さらに 300 °C よりも高い基板温度で成膜すると、α相とβ相が混在した MnTe 薄膜が形成された。この時、2θ/ω法ではβ相由来の回折ピークがα相由来の回折ピークよりも強く観察されたが (Fig. 1 (a))、2θ法ではα相由来の回折ピークがβ相由来の回折ピークよりも強く観察された (Fig. 1 (b))。以上の結果より、300 °C で成膜するとα-MnTe が形成され、それよりも高い温度で成膜するとα-MnTe に加えて強く配向したβ-MnTe が形成されることがわかった。

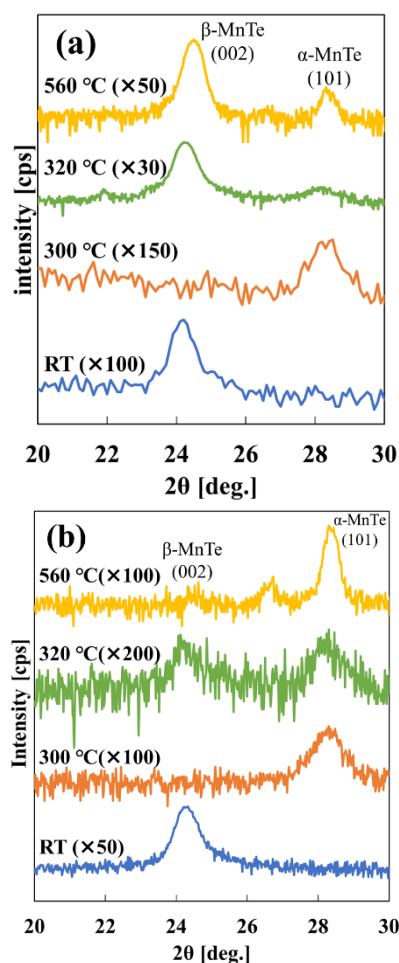


Fig. 1 XRD patterns of MnTe thin films formed on the Si substrate at different temperatures. Each XRD pattern was obtained by (a) 2θ/ω and (b) 2θ methods.

UHV スパッタエピタキシー法による六方晶 ZnSnN₂ 層の成長 (IV)

Growth of hexagonal ZnSnN₂ layer by UHV sputter epitaxy method (IV)

東京電機大工, °堀越 快人, 長澤 俊輝, 吉田 圭佑, 篠田 宏之, 六倉 信喜

School of Engineering, Tokyo Denki University

°Kaito Horikoshi, Toshiki Nagasawa, Keisuke Yoshida, Hiroyuki Shinoda, Nobuki Mutsukura

E-mail: 21eh087@ms.dendai.ac.jp

はじめに

昨今の半導体需要の拡大により, 新材料を用いた半導体デバイスの開発が進められている。そこで, GaN や InN などの III 族窒化物半導体の代替材料として, II-IV-N₂ 族半導体の 1 つである ZnSnN₂ が関心を集めている。ZnSnN₂ は, 希少金属の Ga や In に比べて地球上に豊富に存在する Zn や Sn を使用するため, 材料コストを抑えることができる。

我々はこれまで, 超高真空 (UHV) 高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて, *c* 面サファイア基板上へ ZnSnN₂ 層の成長を行ってきた。その結果, 基板温度を 700 °C とした時に最も結晶性の優れた六方晶 ZnSnN₂ 層が成長することが解った^[1,2]。

今回は, 成長時のガス圧力を 10–30 mTorr の範囲で変化させて ZnSnN₂ 層の成長を行い, その結晶性等について検討を行ったので報告する。

実験方法

ZnSnN₂ 層の成長には, 基板に 2 インチ径サファイア基板を, ターゲットに ZnSn 合金 (4N5) を, 反応ガスに N₂ ガス (6N) を使用した。成長した ZnSnN₂ 層の評価には, 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) や X 線回折 (XRD) 装置等を使用した。

実験結果

ガス圧力を 10–30 mTorr の範囲で変化させて成長した ZnSnN₂ 層の成長速度を Fig. 1 に示す。ガス圧力の増加に伴い, ZnSnN₂ 層の成長速

度が減少することが解る。ガス圧力 30 mTorr の 0.7 nm/min に対し, ガス圧力 10 mTorr は 2.7 倍の 1.9 nm/min であった。また XRD パターン (2 θ / ω スキャンモード) の結果から, ガス圧力 10 mTorr の時が ZnSnN₂(0002) 面に起因するピークが最も強く, 結晶性が優れていることが解った。尚, 詳細については当日に報告する予定である。

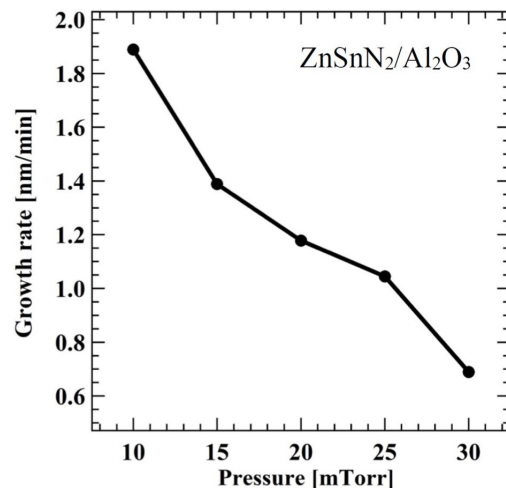


Fig.1 Growth rate of ZnSnN₂ layers.

謝辞

本研究の一部は, 文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号: 24UT-0050) の支援を受けて実施されました。また, 東芝デバイス&ストレージ株式会社学術奨励制度の支援を受けて実施されました。

参考文献

- [1] H. Shinoda, N. Mutsukura, Jpn. J. Appl. phys. 63, 055505 (2024).
- [2] 長澤 他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17a-P01-7 (2024).

B 添加 In_2O_3 フレキシブル透明導電膜におけるフレキシブル性の基板依存

Degradation mechanism of flexibility in B-doped In_2O_3 -based transparent conductive film

工学院大 ○(B)矢崎 結也, 木菱 完太, 辛 佳和, 相川 慎也

Kogakuin Univ., Yuya Yasaki, Kanta Kibishi, Yosikazu Shin, Shinya Aikawa

E-mail: aikawa@cc.kogakuin.ac.jp

今日では, IoT ネットワークの構成が求められている. その自律性と環境への統合を実現するには, ハードウェアにおいてエネルギーの自立性を保証する必要がある¹⁾. そこで, 消費電力の少ないセンサーネットワークに対して, 周囲の未利用電磁波エネルギーをレクテナにてハーベスティングする技術が注目されている^{2,3)}. さらに, 都市環境への統合性を考慮すると, 透明かつフレキシブルであることが望ましい^{4,5)}. 材料となる透明導電膜について, インジウムスズ酸化物(ITO)に代表される金属酸化物は, 一般に曲げに対して脆いため, アモルファス化によるフレキシブル性向上が行われている. しかし, 曲げ半径 2 mm での急激な抵抗変化が見られる⁶⁾. これに対し, 当研究室では In_2O_3 にホウ素(B)を添加し, 高いアモルファス性に基づくフレキシブル透明導電膜(IFO)を報告してきた. これを透明かつフレキシブルなレクテナへ利用するためにはプラスチック基板の誘電率が重要となる. そこで本研究では, まず代表的なプラスチック基板である PET と PI とでのフレキシブル性を比較し, 基板のフレキシブル性に対する影響を確認することを目的とした. さらに PI 基板の厚さ依存を評価した.

IFO は, RF マグネトロンスパッタリング装置にて 90 nm 成膜した. 基板は厚さ 75 μm の PET 基板と PI 基板を用意し, 基板の厚さに対する比較として 15 および 38 μm の PI 基板を用いた. 光学顕微鏡にて表面形状を観察したのち, 屈曲装置を用い, 電気抵抗を測定しながら曲げ半径 2 mm で 1000 回の屈曲を行い, フレキシブル性を調査した.

Fig. 1 に屈曲後の光学顕微鏡像を示す. 各薄膜においてピンホールの存在が確認できる. Fig. 2 に屈曲試験の結果を示す. 基板の種類にて比較すると, 曲げに対して最も抵抗変化が小さい基板は厚さ 15 μm の PI であり, 最も抵抗が変化した基板は厚さ 75 μm の PET であった. 基板の厚さに関しては, 基板が薄くなるほど屈曲に対する抵抗変化が小さくなった. 同様の結果は, ITO でも報告されており⁷⁾, 我々の結果とも一致している. また, 同論文内にて, より低いヤング率をもつバッファ層の挿入により, 屈曲に対する抵抗増加が抑えられたとも報告されており, 加えて PET と CPI(透明ポリイミド)にて比較した論文⁸⁾では, CPI がフレキシブル性において優位であるとの報告がなされていた. ここで, PET のヤング率が 2.9 GPa, PI のヤング率が 2.4 GPa であることを考慮すると⁹⁾, デバイスの柔軟性においては, より薄く, より低いヤング率を持つ材料が基板に適していると考えられる.

IFO のレクテナ利用を目的に, フレキシブル性が最適となる基板を調査した. フレキシブル性において, ヤング率が小さく, 厚さが薄い 15 μm の PI 基板が最もフレキシブル性が高いことを確認した. しかし, 透明かつフレキシブルな用途としてポリイミドは適さないため, 透明ポリイミドでの検討を行っていく予定である.

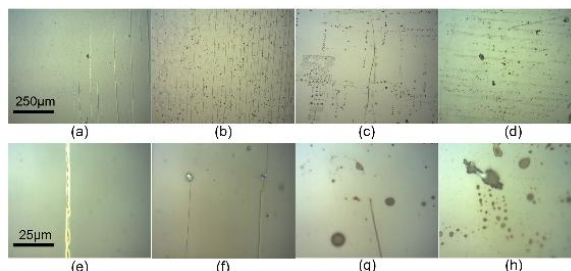


Fig. 1. 光学顕微鏡像: (a) PET 75 μm , (b) PI 75 μm , (c) PI 38 μm , (d) PI 15 μm . (e), (f), (g), (h): それぞれ(a), (b), (c), (d)の拡大図.

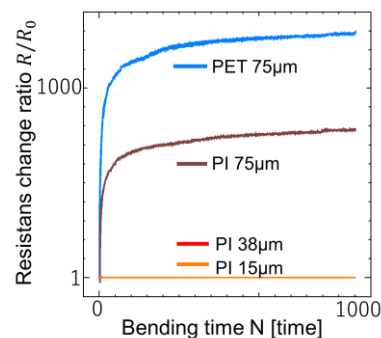


Fig. 2. 屈曲試験結果

- 1) H. Zhang *et al.*, IEEE Microwave Wireless Compon. Lett., vol. 29, pp. 291-293 (2019).
- 2) M. A. Halimi *et al.*, IEEE Antennas Propag. Mag., vol. 66, pp. 34-35 (2023).
- 3) B. Naresh *et al.*, Int. J. Microwave Wireless Technolog., vol. 13, pp. 46-57 (2020).
- 4) A. S. M. Sayem, *et al.*, IEEE Open J. Antennas Propag., vol. 3, pp. 1109-1133(2022).
- 5) S. Jeong *et al.*, IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol., vol. 12, pp. 1748 - 1756 (2022).
- 6) Y. K. Oh *et al.*, Mater. Today Electron., vol. 8, June 2024, 100104
- 7) S. K. Park *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 42, pp. 623-629(2003)
- 8) J. A. Park *et al.*, J. Power Sources, vol. 341, pp. 340-347(2017)
- 9) H. S. Jung *et al.*, Microsyst. Technol., vol. 23, pp. 1961-1970(2016)

Ce ドープ水素化酸化インジウム (ICO:H) 薄膜の高温アニール特性

High temperature annealing property in Cerium-Doped hydrogenated In₂O₃(ICO:H)産総研¹, 千葉大², [○](M1)工藤 晃哉^{1,2}, 陳 家驍¹, 前田 辰郎¹AIST.¹, Chiba Univ.², [○]Koya Kudo^{1,2}, Chia-Tsong Chen¹, Tatsuro Maeda¹

E-mail: k.kudou@aist.go.jp

【はじめに】

ITO に代表される酸化インジウムをベースにした透明導電性酸化物 (Transparent Conductive Oxide; TCO) は、液晶ディスプレイや太陽電池の窓電極などで広く利用されている。また、近年では TCO/半導体界面を利用した光センサーや、その界面特性の良好さを活かした低抵抗電極としての応用が期待されている。我々は、高い導電性を有する TCO として知られるセリウム (Ce) をドープした水素化酸化インジウム (ICO:H) に注目している。水素は、ドーパントとして機能すると同時に、非加熱堆積時のアモルファス化を促進し、固相結晶化 (SPC) 後の結晶粒サイズを増加させる効果を持つ [1]。一方、Ce ドーピングは、ドーパントサイト付近のひずみの低減や酸素空孔の抑制を通じて、結晶性の向上と移動度の増大が期待される [2]。本研究では ICO:H の低抵抗電極としての応用を目指して、スパッタ成膜条件の最適化と高温アニール時の導電性劣化を抑制する条件について検討した。高温アニール時の導電性劣化の抑制は、半導体デバイスにおける低抵抗電極としての応用を実現する上で重要な課題である。

【実験方法】

成膜は、CeO₂ を 1 wt% ドープした In₂O₃ をターゲットに用いた DC スパッタ法で実施した。スパッタ条件として、圧力を 2.0×10⁻³ Torr、バイアスを 20 W に設定した。O₂ 濃度最適化の実験では、成膜中の H₂ 濃度を 1.5% に固定、O₂ 濃度を 0% から 1% の範囲で変化させた。さらに、SPC 時のアニールガスおよびアニール温度依存性を調べるために、N₂、Forming gas (FG)、Dry Air の 3 種類のガスを用い、170 °C から 400 °C の範囲でアニール処理を行った。ホール測定と走査イオン顕微鏡 (SIM) により、SPC 前後の ICO:H 膜の電気特性と結晶粒サイズを評価した。

【実験結果】

N₂ 中 250 °C の条件下での SPC 膜の移動度と結晶粒サイズの O₂ 濃度依存性を調べた結果、O₂ 濃度が 0.3% のとき、移動度と結晶粒サイズが最大となり、この条件を最適条件と決定した。アニールガス依存性については、N₂ および FG アニールでは 250 °C、Dry Air アニールでは 200 °C で移動度が最大値を示した。移動度の最大値は 3 種類のガスで明確な違いは確認されなかった。一方、高温アニール条件ではガス種によって移動度の劣化に明確な違いが見られ、FG アニールでの移動度劣化が最も小さいことが確認された。N₂ と FG アニール後の SPC 膜の SIM 像の結果より、250 °C と 400 °C で結晶粒サイズに大きな変化は見られなかった。そのため、FG アニールで移動度劣化が小さくなるのは水素分圧が高いため、ICO:H 膜からの水素脱離が抑制され、不純物散乱体が水素由来の一価から酸素空孔由来の二価に変化するのを抑制するためだと考えられる。以上より、ICO:H 膜を低抵抗電極として応用するためには、高温での水素脱離を考慮したプロセスを構築することが重要である。

【謝辞】

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 先端的カーボンニュートラル技術開発 (ALCA-Next) JPMJAN23E4 および JSPS 科研費 JP24K17328 の支援を受けています。

【参考文献】

- [1] T. Koida et al., *Physica Status Solidi A*, vol. 1700506, 2018.
 [2] E. Kobayashi et al., *Applied Physics Express*, vol. 8, 015505, Dec. 2014.

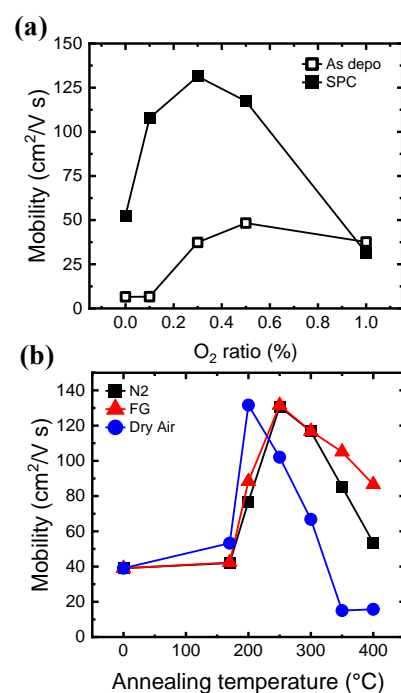


Fig.1. (a). Dependence of mobility on the oxygen ratio. (b). Dependence of mobility on annealing temperature for each gas.

SrLiH₃ エピタキシャル薄膜の組成調査Investigation of composition of SrLiH₃ epitaxial thin films芝浦工大¹, 京大院工², 物材機構³○(B)石橋悠磨¹, 福士英里香¹, 下萬祐暉¹, 間嶋拓也², 原田尚之³, 大口裕之¹Shibaura Tech.¹, Kyoto Univ.², NIMS³○Y. Ishibashi¹, E. Fukushi¹, Y. Shimoman¹, T. Majima², T. Harada³, H. Oguchi¹

E-mail: ad21082@shibaura-it.ac.jp

【緒言】ペロブスカイト水素化物 SrLiH₃ は、他のペロブスカイト構造を持つ物質と同様に元素置換によって物性を創出・制御できる魅力的な材料である^[1]。我々は最近、この材料のデバイス応用を見据えて、エピタキシャル薄膜合成に挑戦し成功している^[2]。しかし、我々の合成した薄膜は、XRD パターンにおいて LiH 回折ピークを示したり、水素が欠損していることを示唆する呈色を見せたりしたことがあったため、組成が量論比からずれている疑いがあった。そこで本研究では SrLiH₃ エピタキシャル薄膜の組成を詳細に調査した。

【実験】SrLiH₃ 薄膜の堆積は背圧 1.0×10⁻⁸ Torr の真空チャンバーにて、ラジカル水素反応性赤外レーザー蒸着法により、約 200 °C に加熱した MgAl₂O₄(100)単結晶基板に行った。ラジカル水素は水素ガスの H-H 結合を高温で焼き切って発生させた。ターゲットには、SrH₂ 粉末と LiH 粉末を 3 種類のモル比(LiH:SrH₂=2:1, 1:1, 1:2)で混合し圧粉したペレットを使用した。得られた膜の結晶性・配向性は X 線回折(XRD)にて、化学組成は弾性反跳検出分析(ERDA)およびラザフォード後方散乱分析(RBS)にてそれぞれ評価した。

【結果】本研究では、LiH:SrH₂=2:1, 1:1, 1:2 の 3 種類の混合粉末ターゲットを用いて連続 2 回成膜を行い、計 6 枚の薄膜を作製した。これら試料の XRD パターン全てに SrLiH₃ 回折ピークが見られており、ターゲットの種類および使用回数に関係なく SrLiH₃ 薄膜が得られたことが確認された(結果は省略)。ERDA と RBS を用いた組成評価からは、全ての薄膜は Li を過剰に含むことが分かった。Fig.1 は LiH:SrH₂=1:1 混合粉末ターゲットを用いて 1 度目の成膜時に得られた試料の ERDA および RBS スペクトルである。これらのスペクトルを解析して得られた平均組成はおおよそ SrLi₂H₃ であった。過剰な Li はおそらく水素化されており、SrLi₂H₃=0.5Sr+0.5SrLiH₃+1.5LiH のような混相になっているものと思われる。

上段の薄膜と同じターゲットを用いて 2 度目に成膜した膜の組成および組成分布には 1 度目と顕著な差は認められなかった。LiH:SrH₂=2:1 および 1:2 混合粉末ターゲットを用いた場合の組成については当日解説する予定である。

[1]Takashi Hirose *et. Al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 2968-2974(2022).

[2]Erika Fukushi *et. al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **7**, 2810-2815 (2024).

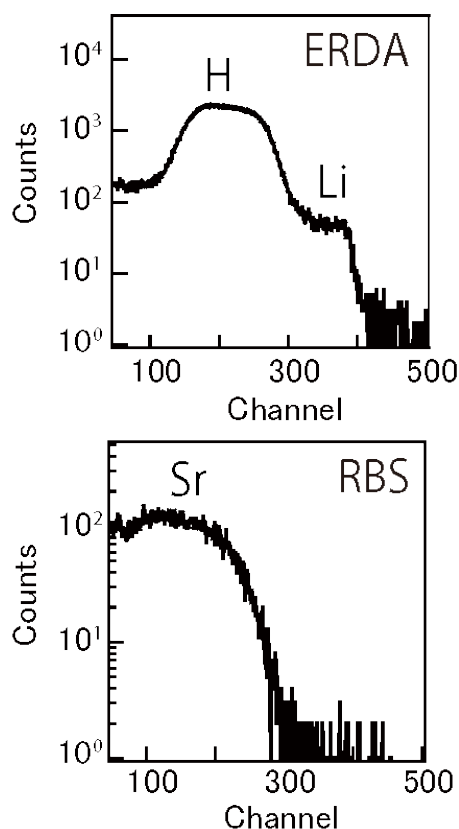


Fig.1 The ERDA and RBS spectrum of SrLiH₃ thin films.

赤外レーザー蒸着法を用いた高品質 SrH₂ 薄膜の合成Growth of high quality SrH₂ films using infrared laser evaporation芝浦工大¹, 物材研², [○](B)河原 幸生¹, 中野 匡規¹, 原田 尚之², 大口 裕之¹Shibaura Tech.¹, NIMS², [○]Kouki Kawahara¹, Masaki Nakano¹, Takayuki Harada², Hiroyuki Oguchi¹

Email: ad21095@shibaura-it.ac.jp

【緒言】水素化ストロンチウム SrH₂ は室温付近で斜方晶構造を取り 400 °C以上まで安定に存在^[1]できる無機化合物である。また SrH₂ は、高ヒドリド伝導率が報告されている BaH₂^[2]と同じアルカリ土類金属水素化物であり、BaH₂ よりも密度が小さいために、高エネルギー密度電気化学デバイスの開発に適している。しかし、そのヒドリド伝導率は 200 °Cにおいて BaH₂ より一桁程度低い^[3]ことが問題となっている。そこで我々は、基板と薄膜間の相互作用を利用して、高濃度 Na ドープ^[4]および高ヒドリド伝導相(六方晶)の安定を実現し、ヒドリド伝導率を向上させることを将来的な目標として掲げ、その出発点となり得る SrH₂ エピタキシャル薄膜合成に挑戦している。しかし、これまでの研究では、多結晶膜しか得られていなかった^[5]。そこで本研究では、エピタキシャル成長を目指して、4種類(Al₂O₃(0001), SrTiO₃(100), LiF(100), MgAl₂O₄(100))の基板上に SrH₂ 薄膜成長を行った。

【実験】SrH₂ 薄膜の合成は、背圧 10⁻⁸ Torr の真空チャンバーにて、ラジカル水素反応性赤外レーザー蒸着法により 300 °Cに加熱した Al₂O₃(0001)基板、MgAl₂O₄(100)基板、LiF(100)基板、SrTiO₃(100)基板上に行った。ラジカル水素は約 2000 °C程度に加熱した W フィラメントに分圧 1.0 × 10⁻² Torr の水素ガスを流して発生させた。ターゲットには SrH₂ 粉末を圧粉したペレットを使用した。得られた薄膜の結晶性・配向性は X 線回折(XRD)を用いて評価した。

【結果と考察】Fig. 1 に 4 種類の基板上に堆積した薄膜の XRD 2θ/θ回折パターンを示す。SrTiO₃(100)基板上に合成した SrH₂ 薄膜は今回合成した膜の中では最も 100 配向性が高かった。そして、200 回折ピークははっきりと見られたが、他の基板上に堆積した膜ではっきりと見られた 011 や 111 回折ピークはわずかであった (SrTiO₃(100)基板上の SrH₂ 薄膜の 200/111 回折ピーク強度比が Al₂O₃(0001)や MgAl₂O₄(100)基板上の膜と比べて約 3 倍の値となっている)。SrTiO₃(100)基板上では SrH₂ 薄膜がエピタキシャル成長した可能性があり、詳細は調査中である。

[1] Terry D. Humphries et. al., *Journal of Alloys and Compounds*, **894**, 162404 (2022). [2] Maarten C Verbraecken et. al., *Nature Materials*, **14**, 95-100 (2015). [3] Hiroki Ubukata et. al, *Sci Adb* **7** : eabf7883 (2021). [4] Maarten C Verbraecken et. al., *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 2766-2770 (2009). [5] 森史弥 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-PA09-4.

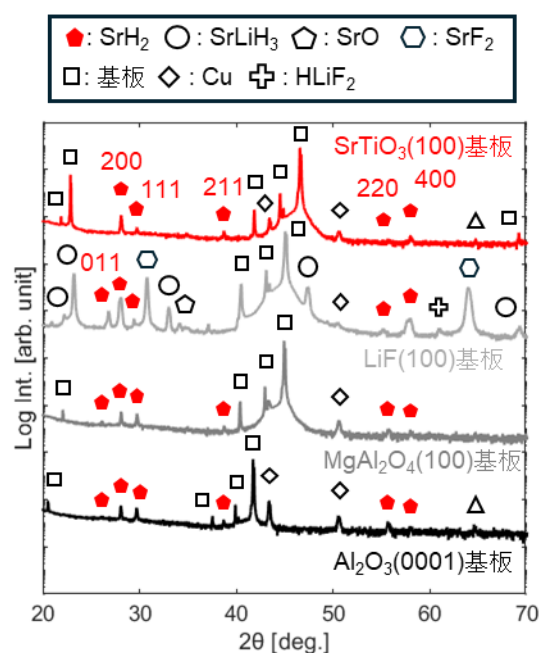


Fig. 1: The 2θ/θ XRD patterns of SrH₂ thin films.

酸化物固溶体の H₂ 還元による fcc 型 Ni_{1-x}Fe_x エピタキシャル薄膜の作製

Fabrication of fcc-type Ni_{1-x}Fe_x epitaxial thin films by H₂ reduction of solid solution oxides

東京科学大学 物質理工¹, KISTEC² ○(M1)山中 悠生¹, 河村 和哉¹, 金子 智^{2,1}, 松田 晃史¹

Science Tokyo¹, KISTEC² ○ Yusei Yamanaka, K. Kawamura¹, S. Kaneko^{2,1}, A. Matsuda¹

E-mail: yamanaka.y.ah@m.titech.ac.jp

【緒言】Ni_{1-x}Fe_x系は高い透磁率をもつ軟磁性材料であり、Fe 比率 x による構造と磁気特性の変化が知られている^[1,2]。そのエピタキシャル薄膜を用いた積層構造は、磁気トンネル接合を利用した TMR 素子や MRAM などへの応用も期待される^[3]。Ni_{1-x}Fe_x系では、およそ $x < 0.55$ において面心立方(fcc)構造が安定であり、より高い x 範囲では体心立方(bcc)構造と共存することが報告されている^[1]。ここで、fcc および bcc 構造では結晶磁気異方性が異なることから、エピタキシャル積層素子において Ni_{1-x}Fe_x 結晶の構造も特性制御の重要な因子となる。一方、高 x 領域の Ni_{1-x}Fe_x では fcc 構造は高温で安定であるため、ここでは fcc 型のカチオン配置をとる岩塩型構造の酸化物薄膜を前駆体とする薄膜作製に着目した。我々はこれまでに、岩塩型 NiO (111)エピタキシャル薄膜を H₂ 熱処理することで、fcc 構造の金属 Ni (111)エピタキシャル薄膜に還元されることを報告した^[4]。同様に、室温 PLD による岩塩型 Ni_{1-x}Fe_xO エピタキシャル薄膜の成長も報告した^[5]。本研究では、Ni_{1-x}Fe_x エピタキシャル薄膜における組成範囲によらない fcc 型・bcc 型構造と磁化特性の制御を目的とし、Ni_{1-x}Fe_xO エピタキシャル薄膜を前駆体とした fcc 型 Ni_{1-x}Fe_x 薄膜の作製と、Fe 含有量が結晶構造と物性に与える影響を検討した。

【実験・結果】Ni_{1-x}Fe_xO 薄膜は KrF エキシマレーザー($\lambda = 248$ nm, $d \sim 20$ ns)、および(1-x)NiO-xFe₂O₃ 組成の焼結体ターゲットを用いた PLD により室温(基板非加熱、 $\sim 20^\circ\text{C}$)、高真空中(背圧 $\sim 1 \times 10^{-5}$ Pa)において $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)基板上に堆積した。得られた Ni_{1-x}Fe_xO 薄膜は、H₂ ガス中(1 atm)において保持温度 300–500°C、保持時間 120 min の熱処理を行った。Fig.1 は PLD により作製した Ni_{1-x}Fe_xO 薄膜($0 \leq x \leq 0.8$)の XRD ($2\theta/\omega$)結果である。いずれの組成においてもスピネル型 NiFe₂O₄ など異相の明瞭な析出はみられず、岩塩型 Ni_{1-x}Fe_xO (111)エピタキシャル薄膜が得られた。Fig.2 は 500°C における H₂ 熱処理後の XRD ($2\theta/\omega$)結果である。Fe 比率 x によらず、fcc 構造 Ni_{1-x}Fe_x (111)結晶への還元が得られた一方、前駆体である酸化物結晶および金属 Fe の低温安定相に起因する bcc 構造の結晶に帰属される回折は検出されなかった。前駆体の岩塩型結晶を構成するカチオン、fcc 結晶の原子がいずれも 6 配位構造をとる点が大きく寄与していると示唆された。講演では、還元温度や保持時間による結晶構造や表面形状の変化についても発表する。

● NiO {111}, ▼ FeO {111}, ◆ NiFe₂O₄ {111}, ○ Ni {111}, ▽ fcc-Fe {111}, ◇ bcc-Fe {110}, ★ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrate

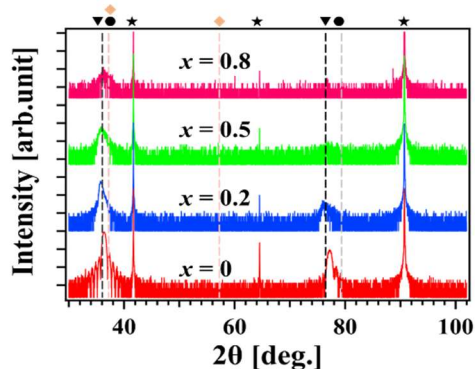


Fig.1 XRD $2\theta/\omega$ profiles of Ni_{1-x}Fe_xO thin films grown on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrates by PLD at room temperature.

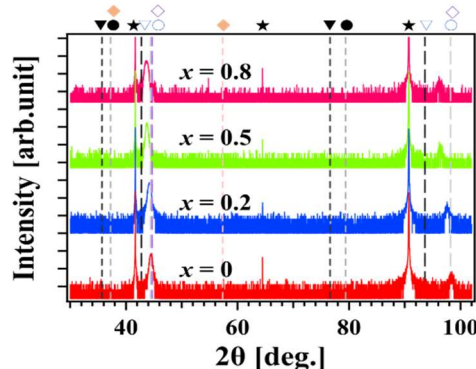


Fig.2 XRD $2\theta/\omega$ profiles of Ni_{1-x}Fe_xO thin films after heat treatment in pure H₂ gas at 500°C.

[1] G. Cacciamani, et al., *Intermetallics*, 18, 1148–1162 (2010).

[2] C. Gritsenko, et al., *J. Mag. Mag. Mater.*, 482, 370–375 (2019).

[3] R. W. Dave et al. *IEEE Trans. Magn.* 42 1935–1939 (2006).

[4] A. Matsuda, et al., *Thin Solid Films*, 516, 3873–3876 (2008).

[5] O. Seo et al., *Sci. Rep.*, 9, 4304 (2019).

グラファイト上の立体規則性オリゴチオフェンの自己集積化における臭素置換基の役割

Role of Bromine Substituents on Self-Assemblies of Regioregular Oligothiophenes on Graphite

阪大院理¹, 専大自然², 阪大産研³ ○高城 大輔¹, 松本幸三², 須藤 孝一³

Osaka Univ.¹, Institute of Natural Sciences, Senshu Univ.² ○Daisuke Takajo¹, Kouzou Matsumoto², Koichi Sudoh¹

E-mail: takajo@chem.sci.osaka-u.ac.jp

有機分子の自己集積化制御の有力な手段として、分子設計からのアプローチがある。重合体の場合には、側鎖や末端構造の設計により分子間相互作用を調整して、自己集積化構造を制御することが考えられる。こうした分子設計による自己集積化制御法を実現するには、側鎖や末端構造が自己集積化構造に及ぼす影響を物理的に理解することが不可欠である。我々は、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、図 1 に示すアルキル側鎖をもつチオフェン 4 量体の無置換体 (H_2 -Tetra3HT)、モノブロモ体 (BrH -Tetra3HT)、ジブロモ体 (Br_2 -Tetra3HT) のグラファイト表面上に形成されるエピタキシャル膜の構造について調べたので報告する。

H_2 -Tetra3HT については、
融液体とグラファイト基板界

面に形成される自己集積化
単分子膜を STM で観察した。
一方、 Br_2 -Tetra3HT と
 BrH -Tetra3HT については、こ
れらの分子のトリクロロベ
ンゼン溶液とグラファイト
基板の界面に形成される自
己集積化単分子膜を STM に
より観察した。図 2(a)-(c)は、
3 種類の分子の自己集積化単

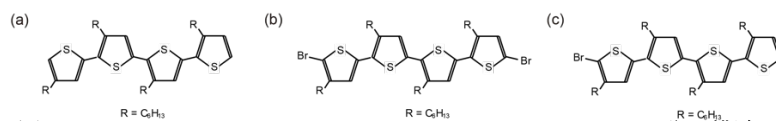


図 1. (a) H_2 -Tetra3HT、(b) Br_2 -Tetra3HT、(c) BrH -Tetra3HT の分子構造。

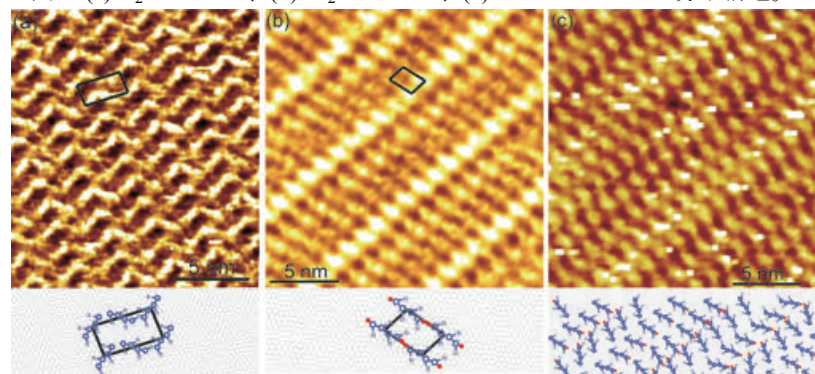


図 2. (a) H_2 -Tetra3HT の融液体/グラファイト界面、(b) Br_2 -Tetra3HT と (c) BrH -Tetra3HT の溶液/グラファイト界面に形成された単分子膜の STM 高分解能像。下のパネルには、それぞれに対応する分子配列モデルが示されている。分子モデルの赤い点は臭素末端基を表す。

分子膜の STM 像であるが、構造が互いに異なっている。 H_2 -Tetra3HT の単分子膜では、配向の異なる 2 種類の分子がヘリングボーン構造を形成しているが、 Br_2 -Tetra3HT の単分子膜では、単一配向の分子からなる規則性の高い自己集積化構造が形成される。また、 BrH -Tetra3HT の単分子膜では、 H_2 -Tetra3HT や Br_2 -Tetra3HT の単分子膜に見られる 2 次元的結晶性が観察されなかった。以上の結果より、オリゴチオフェンの両末端を臭素置換することにより、グラファイト上での分子の配向性を高め、規則性の高い自己集積化単分子膜が形成できることが明らかとなった。

FeドーピングITOエピタキシャル成長膜の電気・光学・磁気特性の Feドーピング量依存性

Fe Concentration Dependence of Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Epitaxially Grown Fe-doped ITO Films

京大院人環¹, 京大ILAS², 日本学術振興会(DC)³

○角 卓実¹, 北川 彩貴^{1,2,3}, 栗原 悠花¹, 中村 敏浩^{1,2}

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ. ¹, ILAS, Kyoto Univ. ², JSPS³

○Takumi Kado¹, Saiki Kitagawa^{1,2,3}, Haruka Kurihara¹, Toshihiro Nakamura^{1,2}

E-mail: kado.takumi.73n@st.kyoto-u.ac.jp

[研究背景] 近年、電子のもつ電荷とスピンの両方を応用するスピントロニクス材料として希薄磁性半導体が注目を集めている。中でも、我々は磁性透明導電膜に着目して研究を進めている¹⁾。磁性透明導電膜とは、透明導電膜として幅広く応用されている酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide : ITO) 薄膜に少量の磁性元素を添加した物質であり、高い導電性と可視光領域での高い透明性に加えて、室温下での強磁性を併せもつ。このような多彩な特性から多機能材料としての応用が期待される。我々はこれまでに、FeドーピングITO薄膜のエピタキシャル成長技術を開発し、当該薄膜が低い電気抵抗率と可視光領域での透明性に加えて室温強磁性を示すことを確認した²⁾。本研究では、Feドーピング量が異なるFeドーピングITOエピタキシャル成長膜を作製し、Feドーピング量が薄膜の電気、光学および磁気特性に与える影響を体系的に評価・解析した。

[実験・結果] 高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、元素組成が $\text{In}_{1.8-x}\text{Sn}_{0.2}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.01, 0.05, 0.10, 0.20$) である薄膜を作製し、X線回折測定によりエピタキシャル成長していることを確認した。まず、ホール効果測定により薄膜の電気特性を評価した。Fig.1に薄膜のキャリア密度のFeドーピング量依存性を示す。Feドーピング量の増大に伴いキャリア密度が減少し、抵抗率が増大した。次に、紫外可視吸収分光測定により薄膜の光学特性を調べた。Fig.2にTaucプロットにより光学的バンドギャップを評価した結果を示す。Feドーピング量の増大により光学的バンドギャップが減少した。さらに、磁化測定により磁気特性を評価したところ、Feドーピング量の増加によりFe 1原子あたりの磁化の減少が確認された。

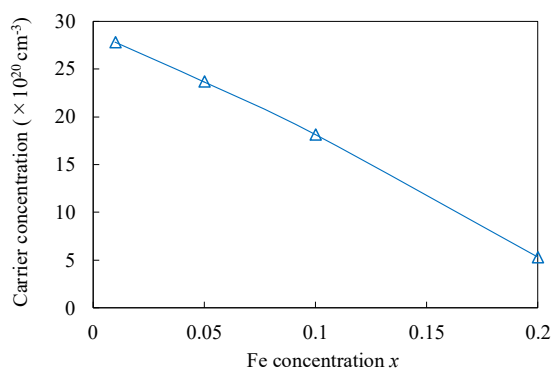


Fig.1. Carrier concentration as a function of the Fe concentration in the epitaxial Fe-doped ITO films.

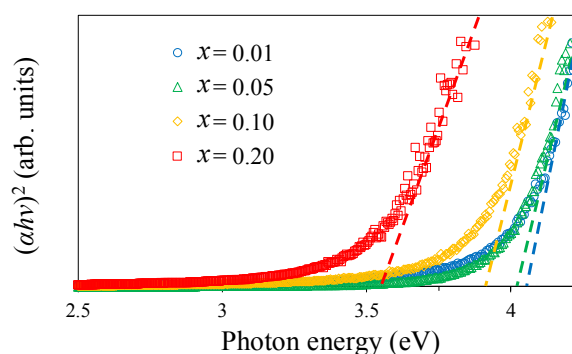


Fig.2. Tauc plots of the epitaxial Fe-doped ITO films with the different Fe concentrations.

<参考文献>

[1] S. Kitagawa and T. Nakamura, *Curr. Appl. Phys.* **69**, 60 (2025) and references therein.

[2] 角卓実, 栗原悠花, 北川彩貴, 中村敏浩, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-P01-6 (2024).

複合酸化物ガスバリア膜の緻密性と均一性の評価

Evaluation of density and uniformity of complex oxide gas barrier films

東レ株式会社¹、[○]山王堂 尚輝¹、森藤 亨¹、佐藤 誠¹

Toray Industries, Inc.¹

[○]Naoki Sannoudo¹, Toru Morifuji¹ and Makoto Sato¹

E-mail: naoki.sannoudo.v8@mail.toray

はじめに

薄膜太陽電池や有機デバイスの封止に用いられる、水蒸気透過率 (WVTR) が 10^{-3} g/m²/day 台以下の超ハイバリアフィルムにおいて、ガスバリア層はスパッタや CVD 等の成膜方法で形成されており、低コスト化が課題だった。当社は、高速成膜が可能な真空蒸着法で2種の酸化物材料を同時に蒸着することで緻密なバリア膜を形成した超ハイバリアフィルムの開発を行っている。一方真空蒸着法はスパッタに比べ薄膜の緻密性や均一性に不利と言われていた。そこで、成膜法や材料組成の異なる複合酸化物膜の酸化状態の均一性を評価し、薄膜の緻密性やバリア性との関係を調査した。

実験方法

PETフィルム基材上に、酸化物を蒸着源として電子ビーム蒸着により酸化物薄膜を形成した。複合酸化物層を成膜する場合は、2種の酸化物蒸着源に照射する電子線の強度を変更することで、2つの酸化物の組成比率を調整した (Fig. 1)。バリア層の膜厚は 100 nm ~ 200 nm とした。また、比較としてスパッタ法により複合酸化物バリア層を成膜したサンプルを作製した。バリア層の緻密性の指標として、陽電子消滅寿命法 (PALS) によりナノレベルの平均自由体積を測定した。また組成の均一性の指標として、X線光電子分光 (XPS) によりバリア層中の O 1s 結合エネルギーを測定し、ピーク半値幅を算出した。

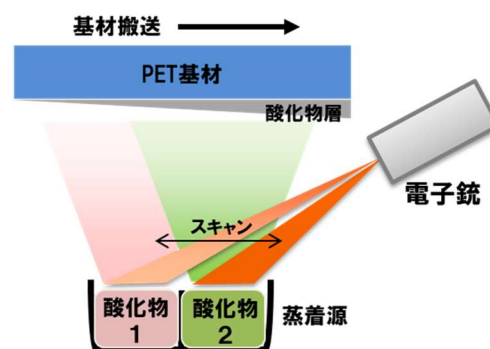


Fig.1 Schematic of the binary deposition of two types of oxides by electron beam heating.

Table 1 Measurement results of various oxide barrier layers fabricated by electron beam heating or DC sputtering.

No.	バリア層材料	成膜方法	WVTR [g/m ² /day]	細孔平均体積 [nm ³]	O1s半値幅 [eV]
1	酸化物A	真空蒸着	>0.5	0.16	1.7
2	酸化物A+B	真空蒸着	1.2×10^{-2}	0.15	2.7
3	酸化物A+B	真空蒸着	2.6×10^{-3}	0.13	2.2
4	酸化物A+B	スパッタ	1.2×10^{-3}	—	2.6
5	酸化物A+C	スパッタ	3.0×10^{-4}	<0.1	2.0

結果

Table 1 に作製したバリア層の各測定結果を示す。No.1 は酸化物 A の単膜、No.2、3 は真空蒸着法による酸化物 A、B の複合酸化物膜であり、No.2、3 は組成比率が異なる。No.4 はスパッタ法による酸化物 A、B の複合酸化物膜、No.5 はスパッタ法による違う組成の複合酸化物膜である。同じ成膜方法や同じ材料組合せで比較すると、O1s 半値幅が小さい方が、バリア性や緻密性が良い。2種の酸化物が混在した層であれば、O1s ピークは少なくとも2つのピークを合成したプロファイルとなるが、半値幅が小さいことは、2つの酸化物が分子レベルでアロイ化し、膜内に均一に分布している傾向を示唆している。真空蒸着法においても、これらの指標を頼りに緻密な組成状態を探索することで、スパッタ膜に近づけられる可能性がある。

大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた ルチル型酸化チタンの低温成膜

Low temperature deposition of rutile titanium oxide film
using high-power impulse magnetron sputtering

名城大理工 °太田 貴之, 西村 美優紀

Meijo Univ., °Takayuki Ohta and Miyuki Nishimura

E-mail: tohta@meijo-u.ac.jp

1. 研究背景

酸化チタン(TiO_2)膜は、光触媒活性が高いアナターゼ型、高屈折率($n=2.7$)かつ高誘電率($\epsilon=114$)であるルチル型など異なる特性を示す結晶構造を示す。ルチル型 TiO_2 は、反射防止膜や温度補償用コンデンサへの応用が期待されている。アナターゼ型 TiO_2 からルチル型 TiO_2 への構造相転移温度はおよそ 700°C から 900°C と高温である。スパッタリング法を用いてルチル型 TiO_2 を成膜するためには、成膜中の基板加熱や、成膜後のアニール処理が必要となる。

大電力パルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS: High-Power Impulse Magnetron Sputtering) は、パルス幅数十 μs 程度で $500\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の高いピーク電力密度を有する電力パルスを、数百Hz程度の周波数でターゲットに印加するイオン化スパッタリング法である。HiPIMSの瞬時プラズマ密度は 10^{12}cm^{-3} 以上にも及び、直流マグネトロンスパッタリングの100倍以上となる。これにより、スパッタチタン原子のプラズマ中でのイオン化率が約90%と非常に高くなる。すなわち、基板に入射するイオンフラックスを大きくすることができるので、イオン衝撃効果を利用した結晶化の促進が可能となる。また、パルスduty比が小さく抑えられており、パルス条件を適切に調整することにより、基板への熱入射を低減できる。

本研究では、HiPIMSを用いることにより、ルチル型 TiO_2 の低温成膜を試みた。

2. 実験方法

2インチのTiターゲットに、パルス幅 $29\mu\text{s}$ の電力パルスを印加した。Arと O_2 の混合ガスの総流量を 10sccm 、酸素ガス流量比($\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$)を30%、チャンパー内圧力を 3Pa とし、ガラス基板上に無加熱で TiO_2 膜を成膜した。

3. 実験結果

Fig.1にターゲットに印加した電力パルスの周波

数、ターゲット電圧及びピークターゲット電流密度の関係を示す。ターゲット電流とターゲット電圧の積から算出した単位時間当たりの投入電力密度が $11\text{W}/\text{cm}^2$ 一定となるように、周波数と電圧を同時に変化させることで、基板温度を約 470°C 一定にして成膜を行った。また、周波数を減少させてターゲット電圧を増加させるとピーク電流密度が増加し、基板に入射するイオンフラックスが大きくなることが示唆される。

Fig.2に TiO_2 膜のXRDスペクトルを示す。550Hz及び600Hzでは、アナターゼ型を示すA(112)のピークが見られた。周波数5000Hzではルチル型を示すR(110)のピークのみが観察された。基板温度が一定であったことから、瞬時電力密度の増加に伴ってTi原子のイオン化が進み、イオン衝撃効果により約 470°C でルチル型 TiO_2 が形成されたと考えられる。さらに、成膜条件を調整した結果、約 280°C という低温でルチル型 TiO_2 を成膜することができた。詳細は、当日発表する。

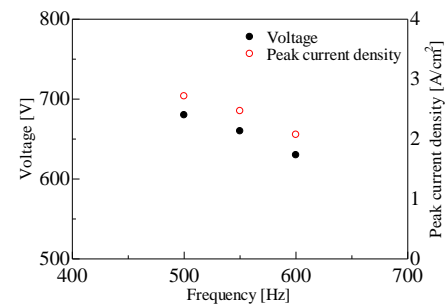


Fig.1 target voltage and peak current density as a function of frequency.

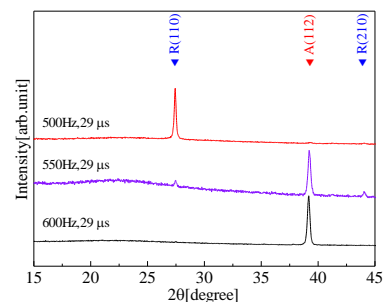


Fig.2 XRD pattern of TiO_2 film for various frequency.