

目 次

目 次	1
第 1 章 序論	5
1.1 はじめ	5
1.2 エレクトロクロミック(EC)調光ガラス	7
1.3 電解質材料	9
1.4 成膜技術	11
1.5 薄膜の成長過程と構造	14
1.6 ガスの選定	17
1.7 本研究の目的	17
参考文献	19
第 2 章 実験方法	24
2.1 試料の作製方法	24
2.2 試料の評価	27
2.2.1 膜厚	27
2.2.2 反射率	29
2.2.3 屈折率	30
2.2.4 プラズマ状態	31
2.2.5 結晶構造	32
2.2.6 膜密度	33
2.2.7 化学結合状態	37
2.2.8 組成	38
2.2.9 表面形態	40

2.2.10 イオン伝導率	42
参考文献	45
第3章 O ₂ 、H ₂ O、及び H ₂ O+H ₂ O ₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO ₂ 薄膜の 評価	46
3.1 緒言	46
3.2 O ₂ 、H ₂ O、及び H ₂ O ₂ ガスプラズマ中の反応過程，反応式，及び反応速度	46
3.3 実験方法	51
3.4 プラズマ状態	51
3.5 堆積速度	54
3.6 結晶構造	55
3.7 化学結合状態	57
3.8 膜密度	59
3.9 屈折率	63
3.10 表面形態	64
3.11 組成	66
3.12 イオン伝導率	69
3.13 小括	71
参考文献	73
第4章 H ₂ O ガスを用いて作製した水和 ZrO ₂ 薄膜に及ぼす基板温度の影響 ...	75
4.1 緒言	75
4.2 実験方法	75
4.3 堆積速度	75
4.4 結晶構造	76

4.5 化学結合状態	77
4.6 膜密度	78
4.7 屈折率	80
4.8 表面形態	80
4.9 膜中の ZrO_2 , Void 及び H_2O の体積分率.....	82
4.10 イオン伝導率	85
4.11 小括	88
参考文献	89
第 5 章 H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜に及ぼす熱処理温度の影響	
.....	90
5.1 緒言	90
5.2 実験方法	90
5.3 結晶構造	90
5.4 化学結合状態	91
5.5 膜密度	94
5.6 屈折率	96
5.7 表面形態	96
5.8 膜中の ZrO_2 , Void 及び H_2O の体積分率.....	98
5.9 イオン伝導率	100
5.10 小括	102
参考文献	104
第 6 章 全体総括と結論	105
6.1 全体総括	105
6.2 結論	106

研究業績.....	107
謝 辭.....	110

第1章 序論

1.1 はじめ

地球温暖化問題が深刻になるにつれて、省エネルギー型建築部材が注目を浴びており、多くの開発研究が世界中で継続して行われている。

図 1.1 は日本建材産業協会により、報告された典型的な住宅を仮定したシミュレーションである^[1]。この図より、全体の熱の出入りのうち、夏季に窓から熱が入ってくる割合は 71%、冬季に窓から熱が逃げ出す割合は 48%に達している。従って、建物における省エネルギーを考える場合、窓は非常に重要な部位となっており、エネルギー資源問題に寄与できる省エネルギー窓ガラスへの社会的ニーズは高まりを見せている。

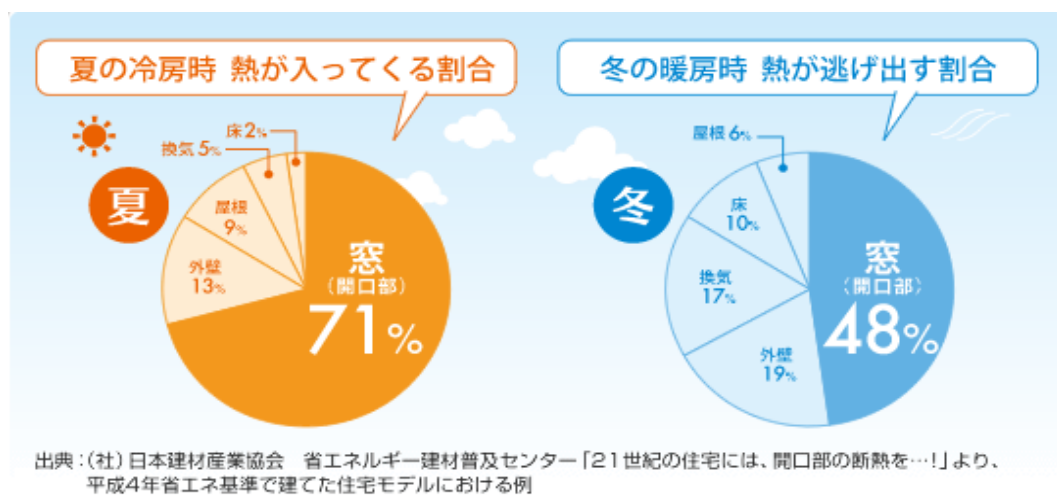


図 1.1 典型的な住宅を仮定した熱の流入、流出量のシミュレーション

図1.2は各種機能性ガラスを用いた場合に必要な照明に用いるエネルギー、冷房に用いるエネルギーを示してある^[2,3]。通常の窓ガラスは透明で、太陽エネルギーの大半を通すため、照明負荷は少なくなる反面、入射された熱線により室内温度が上昇し、冷房負荷が高くなる。こうしたガラスの表面に干渉膜をコー

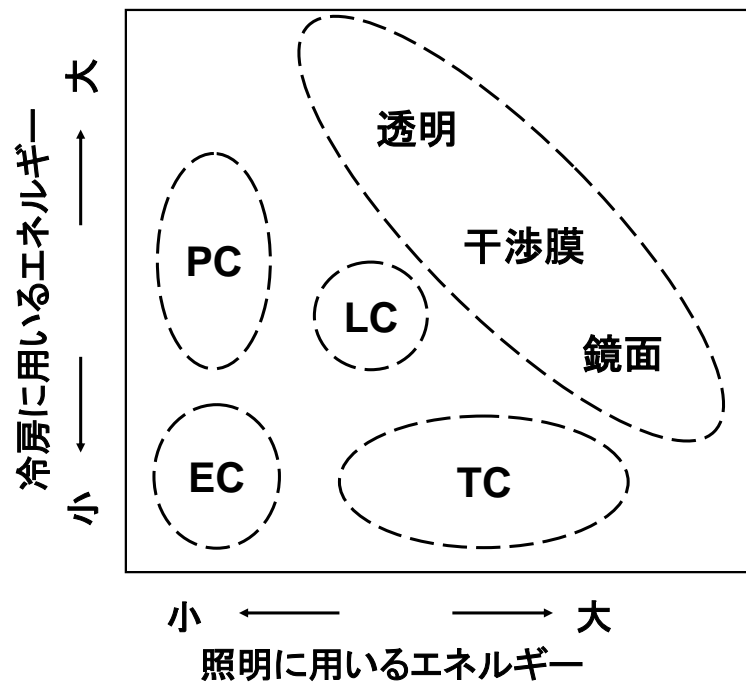


図1.2 各種機能性ガラスの窓としての性能

トすることにより，例えば熱線反射膜では冷房負荷が減少しうる。この効果は鏡面にすればさらに有効であるが，外光が入らなくなるため，照明負荷の増大を招く。また，光学特性が一定で，季節に応じて適切に変化することができない。そこで，調光機能を有する調光ガラスは実用化に対して大きな期待が寄せられている。調光ガラスには様々な種類があり，電氣的にスイッチング出来るガラスはエレクトロクロミックガラス(EC)，温度によって変化するガラスはサーモクロミックガラス(TC)，光によって変化するガラスはフォトクロミックガラス(PC)などがある^[4]。フォトクロミックは紫外線により着色し，可視域の透過率が下がるが，熱線は素通しのため冷房負荷は高くなる。サーモクロミックは気温がある温度以上になると，着色するが，熱により近赤外域での透過率の低下または反射率の増加する材料が使われるので，冷房負荷の低減が期待できる。しかし，フォトクロミック及びサーモクロミックはユーザーに対し，いわばお

仕着せであって、好きな時に自由に調光することができない。エレクトロクロミックは、可視及び近赤外での透過率が任意可変のため、冷房負荷、照明負荷ともに節減でき、省エネ性能が最も良いとされています。また、いつも比較の対象にされる液晶(LC)を用いた窓は、液晶の散乱効果を利用しているだけなので、太陽エネルギー透過率制御性能はあまり良好ではなく、図1.2のようにこれまでに述べてきた各種窓の性能の中間に位置する。

EC調光ガラスの目指すところは次のように集約される^[5]。

- (1) 視覚的快適性 (Visible Comfort)
- (2) 熱的快適性 (Thermal Comfort)
- (3) 太陽エネルギー有効利用 (省エネルギー)

夏場は日除けのためブラインドを下ろし、室内照明をすることが多いが、もしEC 調光ガラスを利用すれば、太陽光のうち可視光で照明に必要な光だけを通し、熱線を遮断することも可能になり、ブラインドのうっとうしさから開放される。

また、米国 DOE 関連の研究者の報告によると、全米年間消費エネルギーの 20% がビル空調に使われ、そのうち 25% が窓に起因するという。従って、EC 調光ガラスを有効利用できれば、年間消費エネルギーの 5% が削減でき、エネルギー資源問題にも寄与できるわけで、EC 調光ガラスへの社会的なニーズは高まりを見せており、その開発が強く求められる。

1.2 エレクトロクロミック(EC)調光ガラス

エレクトロクロミズムとは電気化学的な酸化還元反応によって、物質の光吸収が可逆的に変化する現象のことである。EC 調光ガラスは図 1.3 に示したように、基本的には透明電極(ITO)/EC 膜/電解質/対極/透明電極(ITO)よりなる多層構

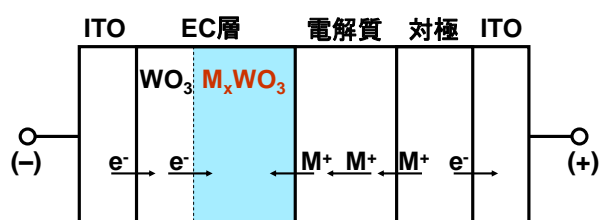
造となっている^[6]。

図 1.3 は現在 EC 調光ガラスによく使用されるエレクトクロミック材料である WO_3 を発色層として、EC 調光ガラスの動作概念を示している。ここでは、対極は WO_3 の発消色に見合うイオン及び電子の出し入れができ、かつ消色時に透明な材料が使われている。図に示した通り、電圧を印可すると、電極側から電子が、電解質側からイオンが EC 層に同時注入することにより、式 1.1 のように、電気化学的な還元反応が起こり、透明から青色に着色する^[7]。また、印加電圧の極性を反転することにより、青色から透明に消色する。 M^+ には H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ などがある^[8-15]。



(透明) (青色)

($\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{etc.}$)



(a)着色過程



(b)消色過程

図 1.3 EC 調光ガラスの動作概念

現在、EC 調光ガラスについては、EC 材料、対極材料、電解質材料及び導電材料の開発及びそれらの作製プロセスの研究が活発に行われている。本研究ではイオン輸送層としての電解質層に注目した。

1.3 電解質材料

電解質材料に要求される特性を以下に示す^[16,17]。

- (1) 着色に関与するイオンの良導体、供給体である。
- (2) 電子伝導性を示さない。
- (3) 化学的、電気化学的に安定であり、EC 層や対極層を侵さない。
- (4) 熱的安定性が良い。
- (5) EC 層や対極層との電気化学的な接触が均一に取れる。
- (6) 光を散乱反射できる性質を付与できる。

表 1.1 は現在、使用される主な電解質材料及び伝導イオンを示す[6-15,18-38]。

表 1.1 電解質材料

形態	伝導イオン	物質名
液体電解質	H ⁺	H ₂ SO ₄
	Li ⁺	LiClO ₄ or LiBF ₄ /(Propylene carbonate)
	Na ⁺	Na ₂ SO ₄
	K ⁺	KCl
固体電解質	H ⁺	水和酸化物(ZrO ₂ ·nH ₂ O, Ta ₂ O ₅ ·nH ₂ O) Nafion
	Li ⁺	LiNbO ₃
	Na ⁺	β- Al ₂ O ₃

まず、電解質は形態により、液体電解質と固体電解質に大きく分けられている。従来液体電解質が主に使用されてきたが、液体電解質は一般的にはイオン伝導率が高い反面、液体の揮発、漏れなどによる素子の安全性、信頼性が低下すること、及び電極と反応を起こす恐れがあり、寿命が短くなることなどの問題点がある^[39]。これに対し、固体電解質は液体電解質と比べ、イオン伝導率は小さいが、液漏れはしない、安全性、信頼性が向上できること、電極と反応を起こしにくいので、使用寿命が長くなる。さらに、構造から考えると、ラミネーション及び液体の密封は不要のため^[40]、作製プロセスが簡素化になることなどのメリットがあるので、固体電解質の開発は必要だと考えられる。

また、伝導イオンから考えると、プロトンは Li^+ 、 Na^+ 、及び K^+ イオンなどと比べ、最も軽量なので、低温でも移動しやすいと考えられる。従って、本研究では、プロトン電解質に注目した。さらに、材料から考えると、Nafion などの高分子材料(動作温度 $50\sim 90^\circ\text{C}$)^[41-45] と比べ、無機材料の方が熱的安定性が優れている。無機プロトン固体電解質は含水系固体酸、ペロブスカイト型酸化物などたくさんあるが、薄膜化しやすいという理由で、本研究では、水和酸化物に着目した。

現在、EC 調光ガラスに用いる水和酸化物として、最も研究が行われているのは水和 Ta_2O_5 ^[21-27] である。また、水和 ZrO_2 ^[28-38]、水和 SnO_2 ^[37,38,46-48] などの水和酸化物は高いプロトン伝導性を示すことが報告されている。その他、 SiO_2 、 TiO_2 、及び Al_2O_3 の水和酸化物の研究も行われた^[49]。

表 1.2 はこれまでに報告された、ゾルーゲル法により作製したプロトン伝導性を示す水和酸化物、及びそれらのイオン伝導率を示す。イオン伝導率の値が広い範囲に広がっている理由は、測定温度及び湿度を変化させ、得られた結果をまとめたためである。最も低い値は室温及び無加湿条件で測定された結果であ

る。この表により、 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は高いイオン伝導性を示すことが判った。

表 1.2 水和酸化物、及びそのイオン伝導率

水和酸化物	イオン伝導率(S/cm)
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{[37]}$	$10^{-5} \sim 10^{-2}$
$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{[37]}$	$10^{-5} \sim 10^{-2}$
$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{[27]}$	10^{-6}
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{[27]}$	10^{-7}
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{[49]}$	$10^{-7} \sim 10^{-3}$
$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{[49]}$	$10^{-7} \sim 10^{-3}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{[49]}$	$10^{-7} \sim 10^{-5}$

また、 ZrO_2 は SnO_2 と比べ、ほとんど電子伝導性を示さず、さらに、優れた化学的熱的な安定性を持っている^[50]ので、 ZrO_2 が電解質として有望であると考えられ、本研究では、 ZrO_2 を母材として、研究することにした。

1.4 成膜技術

ZrO_2 薄膜の成膜方法については、電子ビーム蒸着法^[51,52]、パルスレーザー蒸着法^[53]、イオンアシスト蒸着法^[54]、ゾルーゲル法^[55,56]、有機金属気相成長法^[57]、及び反応性スパッタリング法^[58,59]など非常に多くの方法が報告されている。従来、製造コストが安価であるウェットプロセスであるゾルーゲル法が主に用いられてきたが、不純物が混入しやすい、大面積に均一な薄膜を作製することが難しい、及び基板との密着性が低いなどの問題を有する。これに対し、現在、金

属や酸化物、窒化物などの薄膜の作製に広く用いられている真空を利用したドライプロセスは高純度、高品質の薄膜が作製できる。特に、スパッタリング法は基板との密着性が大きい、大面積に均一な薄膜の作製が可能であり、組成制御も容易である。ただし、製造コストがまだ高い。液晶パネル用のスパッタリング装置では、製造コストを引き下げるために、ここ数年は毎年のように、基板の大型化が進んでおり、現在では第八世代と言われる 2200mm×2500mm サイズ用の装置がすでに開発されている^[60]。さらに、大型化し、大きな基板にいつでも薄膜が作製できれば、ウェットプロセスに対抗できるコストになるのではないかと考えられる。そのため、EC 調光ガラスの大面積デバイスに用いることを考えた場合、固体電解質薄膜の作製にはスパッタリング法が適すると予想される。

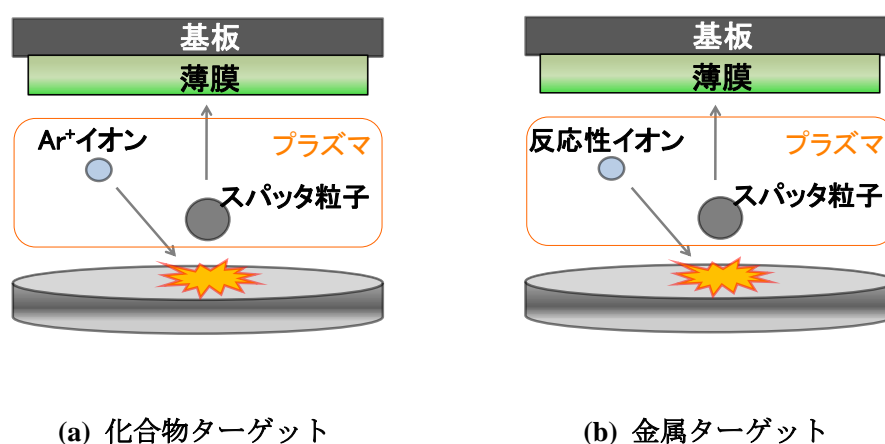


図 1.4 化合物薄膜のスパッタ成膜技術

スパッタ法により、化合物薄膜を作製する場合、図 1.4 に示した通り、二つの方法がある^[61]。図 1.4(a)は化合物ターゲットを用い、ガスはアルゴンガスを用いて、グロー放電により生じた Ar イオンをターゲットに衝突させ、はじき飛ばされたターゲット成分を基板上に付着させて薄膜が形成される。図 1.4(b)は金属タ

ターゲットを用い、スパッタされた金属原子は、酸素や窒素などの活性なガスと反応させることにより化合物薄膜を基板に形成する。本研究では、水酸化物の焼結体ターゲットの作製が困難であるため、図 1.4(b)に示したように、金属ターゲットを用い、反応ガスを用いた反応性スパッタリングを用いたことにした。

しかし、反応性スパッタリング法の大きな欠点は、薄膜堆積速度が遅いことである。特に酸化物薄膜作製時の薄膜堆積速度は、蒸着法や化学気相成長法と比べて著しく遅い。

そこで、本研究では、比較的速い堆積速度を得るため、RF マグネトロンスパッタ装置を用いた。マグネトロンスパッタ法では、図 1.5 に示すようにターゲット付近に電場と直交する磁場を印加し、電子をターゲット近傍に捕らえ、磁力線を巻くように運動(サイクロイド運動)させる。このため、電子とガス粒子との衝突確率が増加し、磁場がない場合に比べて、より多くのイオンを作り出すことができるので、成膜効率が向上する^[16]。

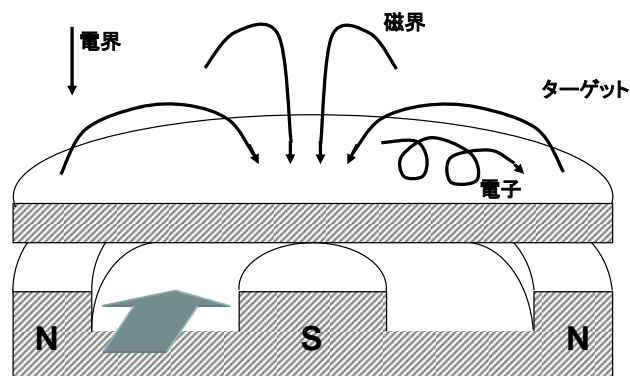


図 1.5 プレーナマグネトロンのカソード

さらに、マグネトロンスパッタには以下のような長所がある^[16]。

(1) 基板の温度上昇の大きな要因は電子の基板への入射であるが、マグネトロ

ンスパッタ法では多くの電子はガス粒子と衝突してエネルギーを失ってから基板に到達するので、基板の温度上昇が少ない。

(2) イオン化効率が高いため、 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ Pa の低い圧力領域でもスパッタが可能である。

1.5 薄膜の成長過程と構造

基板上に薄膜を形成する場合には、基板と薄膜の組み合わせ、成膜時の基板温度、残留ガスの種類や成膜時の圧力により、基板上における薄膜の形態が変化することがよく知られている^[62]。薄膜の成長様式には図 1.6 に示すように、三つのタイプがある^[63]。

(a) 核成長型(Volmer-Weber 型)

基板面上に核が発生し、それが成長して合体し、薄膜となるものである。ほとんどの薄膜は、このような過程で薄膜になる。

(b) 単層成長型(Frank-van der Merwe 型)

薄膜を形成する原子が基板面を一様に覆い、単原子層を逐次形成していく。

(c) 複合型(Stranski-Krastanov 型)

最初 1～2 層の単原子層ができてから、核成長が起こるものである。

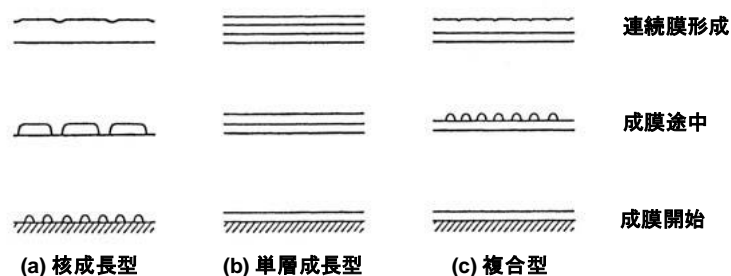


図 1.6 薄膜成長の三つのタイプ

薄膜がどの型で成長するかは、薄膜物質の凝集力と、薄膜と基板間の吸着力の大小関係、基板温度などによって決まるはずであるが、詳細はまだ解明されていない。

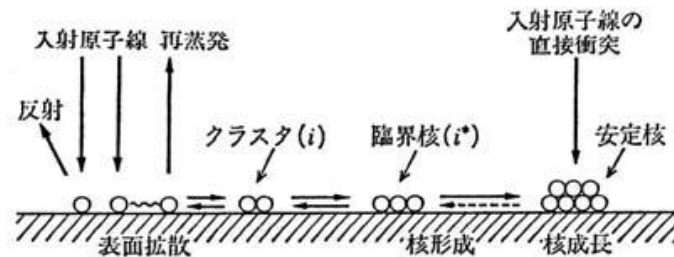


図 1.7 基板面上の核形成と核成長

図 1.7 に核成長型の薄膜形成過程を示して説明する^[62]。

- (1) 基板に衝突した薄膜物質は、一部は反射し、残りが吸着する。
- (2) 吸着原子は基板面上を表面拡散し、原子同士の二次元衝突でクラスターを形成するか、あるいはある時間、表面に滞在してから再蒸発する。
- (3) クラスターは表面拡散原子との衝突あるいは単原子の放出を繰り返すが、原子数がある臨界値を超えると安定核となる。
- (4) 安定核は表面拡散原子の捕獲、及び入射原子の直接衝突によって成長する。
- (5) 安定核はさらに成長を続け、隣接する安定核と合体し、やがて連続膜となる。

スパッタリング法により作製された薄膜の構造モデルとして、Thornton により提唱されたモデルがよく知られている^[64-66]。このモデルを図 1.8 に示す。一つの軸に融点 T_M で規格化された基板温度をとり、もう一方の軸に Ar ガス圧力をとって、構造を四つの領域に分けている。

ゾーン 1 と分類されている部分は基板温度 T/T_M が 0.1 程度以下の領域で、膜

は疎な繊維状あるいは柱状と呼ばれている構造となる。結晶化はあまり進んでおらず，ほぼ無定形である。表面は繊維が立ったような状態になっており，粗さは大きくなる。この領域において放電圧力が高い場合には，さらに著しく疎な構造を持つ薄膜が形成される。

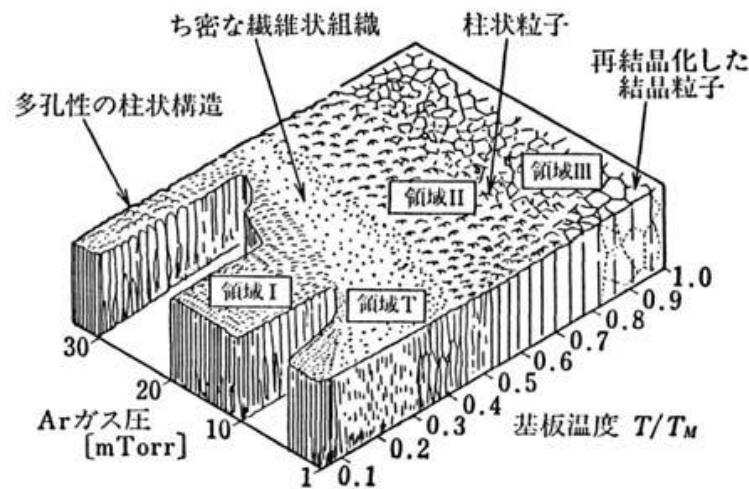


図 1.8 スパッタリング薄膜構造の Thornton モデル

ゾーン T と分類されている T/T_M が 0.1 から 0.3 の領域は遷移領域とされている。柱状構造から密な構造へと変わっていく途中の領域とされている。結晶化が十分に進んでおらず，また結晶粒も大きくなりません。表面は滑らかとなる。放電圧力が高い場合においては，ゾーン T が，基板温度の高い側にシフトする。

ゾーン 2 は T/T_M が 0.3 から 0.7 の領域である。結晶化が進んできており，膜は緻密になってくる。結晶の成長に伴う面の構造が表面に現れてくる。ゾーン T に比べると表面の粗さは大きくなっていく。ゾーン 2 では，基板温度が薄膜の成長を支配するため，放電圧力の影響を受けにくくなっていく。

ゾーン 3 は T/T_M が 0.7 から 1 の領域である。薄膜は配向性を示さない多結晶

体となり、柱状構造を持たなくなる。配向性が残っている場合には、表面には結晶面が現れる。無配向であれば表面に特定の面が現れることはなくなる。この領域では、薄膜の構造は放電圧力にほとんど影響を受けず、基板温度による原子の表面拡散が薄膜構造を決める。

本研究では、膜中でイオンを移動させやすくするため、疎な薄膜の作製に着目する。そこで、スパッタリング薄膜構造の Thornton モデルから、スパッタガス圧力は 50 mTorr の高い圧力とし、基板温度はできるだけ低く設定することにした。

1.6 ガスの選定

反応性スパッタリング法を用いた水和酸化物薄膜の作製には、まず反応ガスの選択が重要である。従来、 $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{O}_2$ 混合ガスと $\text{Ar}+\text{O}_2$ 混合ガスが報告されているが、 $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{O}_2$ 混合ガスを用いた場合、爆発の危険があると考えられる。また、 $\text{Ar}+\text{O}_2$ 混合ガスを用いた場合、プロトン伝導に寄与する水分子はチャンバーに残留した水蒸気か、あるいは成膜後、大気中に取り出した後、吸着した水分子と考えられ、再現性が劣るのではないかと考えられる。そこで、われわれは安全性、及び再現性を考えた上で、 H_2O ガス、及び H_2O より活性化な H_2O_2 ガスを選択することにした。尚、比較するために、 O_2 ガスも用いた。

1.7 本研究の目的

本研究の目的を以下に示す。

(1) H_2O , $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ ガスを用いた反応性スパッタリング法により、水和 $\text{ZrO}_2(\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 薄膜を作製する。

(2) 反応ガス種(O_2 ガス, H_2O ガス, 及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガス), 及び基板温度

(-30°C～130°C)を変化させ, 高いプロトン伝導性薄膜の最適な堆積条件の検討を行う。

(3) 水和 $\text{ZrO}_2(\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 薄膜の耐熱性を明らかにする。

参考文献

- [1] <http://tostem.lixil.co.jp/lineup/sash/reform/inplus/low-e/>
- [2] 馬場 宣良：表面科学, 9 (1988) 252.
- [3] C. M. Lampert : Solar Energy Mater. 14 (1986) 161.
- [4] AIST Today **3** (2003) 4.
- [5] 馬場 宣良：エレクトロクロミックディスプレイ, 産業図書 (1991).
- [6] C.G. Granqvist : Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [7] H. H. Lu : J. Alloys Compd., **465** (2008) 429.
- [8] C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Rönnow, M. Strømme mattsson, M. Veszelei, G. Vaivars : Solar Energy, **63** (1998) 199.
- [9] S. K. Deb : Philos. Mag., **27** (1973) 801.
- [10] C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague, B. A. Gregg : Nature, **383** (1996) 608.
- [11] S. H. Lee, H. M. Cheong, J.-G. Zhang, A. Mascarenhas, D. K. Benson, S. K. Deb : Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 242.
- [12] M. Grätzel : Nature, **409** (2001) 575.
- [13] M. Wagemaker, A. P. M. Kentgens, F. M. Mulder : Nature, **418** (2002) 397.
- [14] K. J. Patel, C. J. Panchal, M. S. Desai, P. K. Mehta : Materials Chemistry and Physics, **124** (2010) 884.
- [15] H. Ohno, H. Yamazaki : Solid State Ionics, **59** (1993) 217.
- [16] 逢坂 哲彌, 太田 健一郎, 松永 是：先端材料のための新化学 11-材料電気化学, 朝倉書店株式会社 (1998).

- [17] 丹羽 達雄：全固体型エレクトロクロミック素子に関する研究.
- [18] S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan, A. C. Dillon : Advanced Materials, DOI : 10.1002/adma.200501953
- [19] T. E. Haas, R. B. Goldner, G. Seward, K. K. Wong, G. Foley, R. Kabam : Proc. SPIE, **823** (1987) 81.
- [20] R. B. Goldner, F. O. Arntz, G. Berera, T. E. Haas, G. Wei, K. K. Wong, P. C. Yu : Solid State Ionics, **53-56** (1992) 617.
- [21] M.J. Duggan, T. Saito, T. Niwa : Solid State Ion. **62** (1993) 15.
- [22] T. Niwa, O. Takai : Thin Solid Films **518** (2010) 1722.
- [23] T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, T. Niwa : Solid State Ionics, **40-41** (1990) 499.
- [24] Y. Sone, A. Kishimoto, T. Kudo : Solid State Ionics, **66** (1993) 53.
- [25] F.Z. Tepehan, F.E. Ghodsi, N. Ozer, G.G. Tepehan : Sol. Energy Mater. Sol. Cells **59** (1999) 265.
- [26] K. Tajima, Y. Yamada, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimura : Solid State Ion **180** (2009) 654.
- [27] Nilgun Ozer, Carl M. Lampert : Lawrence Berkeley Laboratory. 38526.
- [28] N. Miura, Y. Ozawa, N. Yamazoe : Nihon Kagaku Kaishi, **12** (1988) 1954.
- [29] A. Clearfield : Inorg. Chem., **3** (1964) 146.
- [30] J. Livage, K. Doi, C. Mazieres : J. Am. Ceram. Soc., **51 (6)** (1968) 349.
- [31] Y. Murase, E. Katou : Yogyo Kyoukaishi, **84 (10)** (1976) 478.
- [32] K. Matsui, H. Suzuki, M. Ohgai : J. Am. Ceram. Soc., **78(1)** (1995) 146.
- [33] K. Matsui, M. Ohgai : J. Am. Ceram. Soc., **80 (8)** (1997) 1949.
- [34] M. Z. C.-Hu, M. T. Harris, C. H. Byers : J. Colloid and InterfaceSci., **198** (1998) 87.

- [35] K. Matsui, M. Ohgai : J. Am. Ceram. Soc., **83** (6) (2000) 1386.
- [36] K. Matsui, M. Ohgai : J. Am. Ceram. Soc., **85** (3) (2000) 545.
- [37] W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough: Solid State Ionics **1** (1980) 231.
- [38] S. Hara, S. Takano, and M. Miyayama : J. Phys. Chem. **B2004** (108) 5634.
- [39] C. O. Avellaneda, D. F. Vieira, A. Al-Kahlout, S. Heusing, E. R. Leite, A. Pawlicka, M. A. Aegerter : Sol. Energy Mater. Sol. Cells **92** (2008) 228.
- [40] P. Varshney, M. Deepa, S. A. Agnihotry, K. C. Ho : Sol. Energy Mater. Sol. Cells **79** (2003) 449.
- [41] S. Srinivasan, B. B. Dave, K. A. Murugesamoorthi, A. Parthasarathy, A. J. Appleby, in: L. J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa (Eds.), Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York, (1993).
- [42] S. J. Cleghorn, X. Ren, T. E. Springer, M. S. Wilson, C. Zawodzinski, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld : J. Hydrogen Energy, **22** (1997) 1137.
- [43] J. Rozière, D. J. Jones : Annu. Rev. Mater. Res., **33** (2003) 503.
- [44] O. Savadogo : J. Power Sources, **127** (2004) 135.
- [45] K. A. Mauritz, R. B. Moore : Chem. Rev. **104** (2004) 4535.
- [46] E. W. Giesekke, H. S. Gutowsky, P. Kirkov, H. A. Laitinen : Inorg. Chem., **6** (1967) 1294.
- [47] S. Kaneko, J. Kanamori, F. Imoto : Nihon Kagaku Kaishi, **6** (1976) 906.
- [48] Y. Dobrovolsky, L. Leonova, S. Nadkhina, N. Panina : Solid State Ionics, **119** (1999) 275.
- [49] F. M. Vichi, M. T. Colomer, and M. A. Anderson : Electrochem. Solid-State Lett., **2**(7) (1999) 313.

- [50] 笛木 和雄, 清山 哲郎, 田部 浩三 : “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社 (1978).
- [51] M. G. Krishna, K. N. Rao, and S. Mohan : Thin Solid Films **193-194** (1990) 690.
- [52] S. Shao, Z. Fan, J. Shao, and H. He : Thin Solid Films **445** (2003) 59.
- [53] A. Husmann, J. Gottmann, T. Klotzbücher, and E. W. Kreutz : Surf. Coat. Technol. **100-101** (1998) 411.
- [54] M. G. Krishna, K. N. Rao, and S. Mohan : Thin Solid Films **207** (1992) 248.
- [55] A. Mehner, H. Klümper-Westkamp, F. Hoffmann, and P. Mayr : Thin Solid Films **308-309** (1997) 363.
- [56] R. Brenier, C. Urlacher, J. Mugnier, and M. Brunel : Thin Solid Films **338** (1999) 136.
- [57] J. S. Kim, H. A. Marzouk, and P. J. Reucroft : Thin Solid Films **254** (1995) 33.
- [58] N. Iwamoto, Y. Makino, and M. Kamai : Thin Solid Films **153** (1987) 233.
- [59] M. Boulouz, A. Boulouz, A. Giani, and A. Boyer : Thin Solid Films 323 (1998) 85.
- [60] 大石 祐一, 小林 大士, 磯部 辰徳, 新井 真, 清田 淳也, 小松 孝, 石橋 暁, 齊藤 一也, 佐藤 重光, 末代 政輔 : ULVAC TECHNICAL JOURNAL No.64 2006.
- [61] 小林 春洋, 細川 直吉 : “部品・デバイスのための薄膜技術入門”, 総合電子出版社 (1992)
- [62] 日本学術振興会 薄膜第 131 委員会編 : “薄膜ハンドブック”, 共立出版株式会社 (1991).
- [63] 草野 英二 : “はじめての薄膜作製技術”, 工業調査会 (2006).
- [64] 小林 春洋 : “スパッタ薄膜基礎と応用”, 日刊工業新聞社 (1993).
- [65] 日本学術振興会 薄膜第 131 委員会編 : “薄膜ハンドブック”, オーム社 (2008) .

[66] J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Technol. **11** (1974) 666.

第 2 章 実験方法

本章では、実験に用いたスパッタリング装置の構造、薄膜試料の作製条件、熱処理条件、及び作製した薄膜のキャラクタリゼーションに関する方法について、概括的に述べる。より詳細な実験方法は、各章毎に説明する。

2.1 試料の作製方法

水和 ZrO_2 薄膜試料の作製には、RF マグネトロンスパッタリング装置(ULVAC 製小型スパッタ装置)を使用した。ターゲットには、純度 99.9%、直径 2 インチの Zr を使用し、ターゲットと基板間距離は、55mm で一定とした。また、基板には Si、スズを添加した酸化インジウム(ITO)付きガラス基板を用いた。ITO 付きガラス基板は成膜実験の前に図 2.1 に示した洗浄手順で超音波洗浄した。スパッタガス圧力は 50mTorr, RF パワーは 50W で一定とした。基板温度を -30°C ～ 130°C の範囲で変化させて成膜を行った。スパッタガスには O_2 , H_2O , D_2O , 及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いた。 $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスは H_2O_2 濃度が約 30% の過酸化水素水を原料とした。 O_2 ガスのガス流量は 1ccm, H_2O , 及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスのガス流量は 0.33ccm と一定した。尚、スパッタガスに H_2O , D_2O , 及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いる場合は、分圧モニタ(ULVAC 製小型分圧モニタ MALIN)で H_2O , D_2O , 及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガス流量が安定したことを確認した後にスパッタを行った。また、スパッタ装置の到達圧力については、 6.0×10^{-7} Torr 以下で行った。

スパッタ成膜にあたっては、チャンバーに吸着した不純物を飛ばすため、 10^{-6} Torr 台まで真空排気した後、ベークを最低 6 時間以上行った。また、試料を基板上に堆積させる前にターゲット表面のクリーニングのため、Ar ガスでスパッ

タガス圧力 5 mTorr, RF パワーは 20W, 50W でプレスパッタをそれぞれ 5, 15 分間行い, さらに堆積時と同じ条件で 20 分間プレスパッタした後, シャッターを開き, 成膜を開始した。

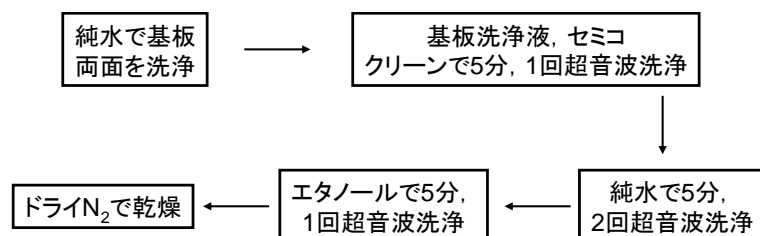


図 2.1 基板洗浄の手順

図 2.2 に RF マグネトロン装置の構成, 反応ガスをチャンバー内に導入する方法, 及び基板の冷却方法を示す。反応ガスに H_2O , 及び D_2O を使用する場合は, ステンレス製の水タンクに純水, 及び重水を入れ, $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを使用する場合は, polytetrafluoroethylene (PTFE) でコーティングされたタンクに H_2O_2 濃度が約 30% の過酸化水素水を入れ, 原料とした。このタンクは内部の蒸気圧を一定に保つために, 水を入れた低温恒温槽内に設置し, 温度は 20°C に設定した。タンク内で蒸発した H_2O , D_2O 及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスはフローメーターを通過してチャンバー内に供給される。ガス流量はフローメーターで調節した。基板の冷却には低温恒温水槽によって冷却した冷却液(エチレングリコール系, 凍結温度 -40°C 以下)を基板ホルダー内に循環させると同時に, ペルチェ素子を併用する方法を用いた。

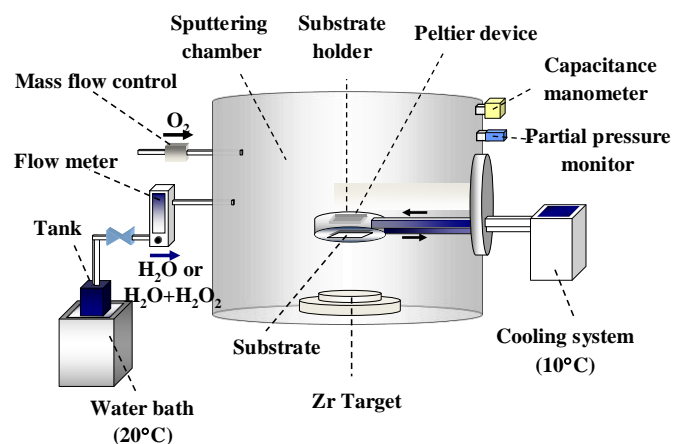


図 2.2 成膜装置

表 2.1 スパッタ条件

スパッタガス	O ₂ , H ₂ O, D ₂ O, 及び H ₂ O+H ₂ O ₂ 混合ガス
流量	1 ccm (O ₂), 0.33 ccm (H ₂ O, D ₂ O, 及び H ₂ O+H ₂ O ₂ 混合ガス)
スパッタパワー	50 W
スパッタガス圧力	50 mTorr
基板温度	-30, 20, 70, 130 °C
膜厚	100nm, 1 μm
ターゲット	Zr (純度 99.9%, Φ 50 mm)
到達真空度	6×10 ⁻⁷ Torr 以下
ターゲットと基板間距離	55 mm

尚, H₂O, D₂O, 及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを大量に含むガスを排気した場合, ロータリーポンプの内部が腐食する, あるいはポンプ油が劣化するなどの問題が生じる。そこで, H₂O, D₂O, 及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを導入する実験中はロータリーポンプのガスバラストバルブを開いて運転するとともに, 実験終了後

は速やかにポンプ油を交換するなどの対策を行った。

2.2 試料の評価

2.2.1 膜厚

膜厚は薄膜を作製する際の最も重要なパラメーターのひとつである。また、薄膜のほとんどの性質が膜厚に関係することから、逆にそれらの性質を使って膜厚を測定することができる。このことから、非常に多種の測定方法が考えられる。膜厚測定法に関して、作製後の膜にしか適用できない方法もあれば、薄膜作製中に膜厚を測定することが可能な方法もある。本研究では、薄膜試料の作製後に、偏光解析法(エリプソメトリ)、繰り返し反射干渉法、及び反射率法により、膜厚を測定することにした。エリプソメトリは 2.2.3 節で説明するので、本節では、繰り返し反射干渉法、及び反射率法について、説明する。

繰り返し反射干渉法^[1-5]とは、試料上にオプティカルフラットを置いたときに、オプティカルフラット上で反射した反射光と試料上で反射した反射光とが互いに干渉してできる干渉縞を利用する方法である。作製した試料の膜厚測定に際しては、試料を幅 10mm 程度の短冊状に切断した後、膜の段差部に抵抗加熱蒸着法により Al を蒸着する。図 2.3 に示すように試料の段差部で干渉縞のずれが生じるので、隣り合う干渉縞の間の間隔 a と段差部での干渉縞のずれの幅 b より、(2.1)式を用いて膜厚 d を求めた。ここで λ は光源波長 (546nm) である。

$$d = \frac{b}{a} \times \frac{\lambda}{2} \quad (2.1)$$

尚、本研究では、ANELVA 製ナノスコープを用いて段差部の高さを測定した。

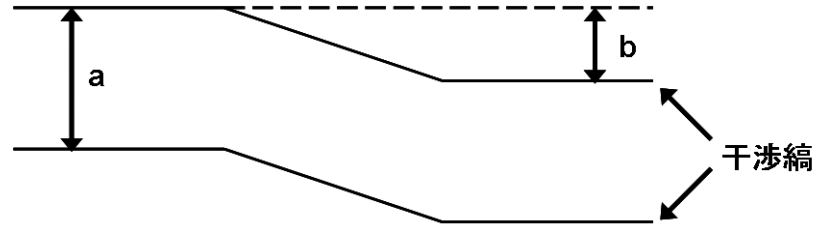


図 2.3 繰り返し反射干渉法により現れる干渉縞

本研究で作製した試料には、同一基板内でもかなり膜厚の不均一があり、繰り返し反射干渉法により膜の一端のみで膜厚を決定する方法ではかなりの誤差がある。そのため、光学反射率が極大・極小をとる波長と膜の屈折率より膜厚を計算する方法を用い、試料全体の膜厚分布について調べた。

本研究でSi基板上に作製した試料の反射率は、図2.4に示すように干渉によって振動している。波長 λ_{2m} と λ_{2m+1} で反射率が極小あるいは極大をとる場合、この波長域で試料の屈折率 n_1 が一定であるとすれば、

$$2m = \frac{4n_1d}{\lambda_{2m}} \quad 2m+1 = \frac{4n_1d}{\lambda_{2m+1}} \quad (2.2)$$

となり、これらの式により、干渉次数 m を消去して膜厚 d は、

$$d = \frac{\lambda_{2m} \cdot \lambda_{2m+1}}{4n_1(\lambda_{2m} - \lambda_{2m+1})} \quad (2.3)$$

で与えられる^[6]。

計算に用いた反射率の極大と極小の波長の値、及び屈折率は、2.2.2 節、及び2.2.3 節に示す方法によって、測定した。

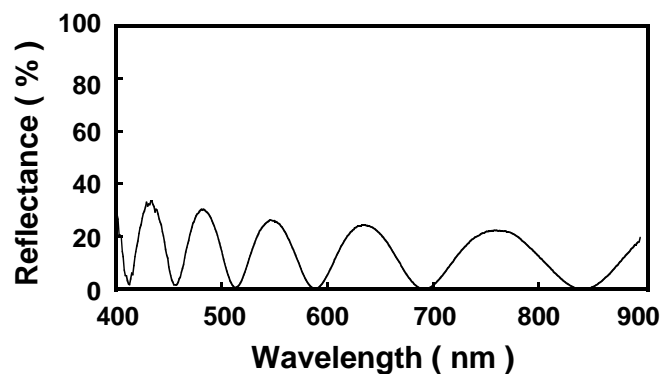


図 2.4 Zr 酸化物薄膜の反射スペクトル

2.2.2 反射率

反射率測定装置の構造を図 2.5 に示す。この装置は光源にタングステンランプを使用し、ランプの光を光ファイバーに入射した後、図 2.5 に示されている反射プローブの外側の 6 本の illumination fiber から光を試料面に照射する。この時、試料からの反射光は中央部の probing fiber に入射し、マルチチャンネル分光器により分光される。測定手順としては、まず酸化しにくく安定な Rh 薄膜を標準試料として用い、その反射スペクトルを測定し、これを参照スペクトルとする。次に、試料の反射スペクトルを測定する。Rh と試料のスペクトルの強度比をとり、これに Rh の反射率をかけて、試料の反射率を計算する。

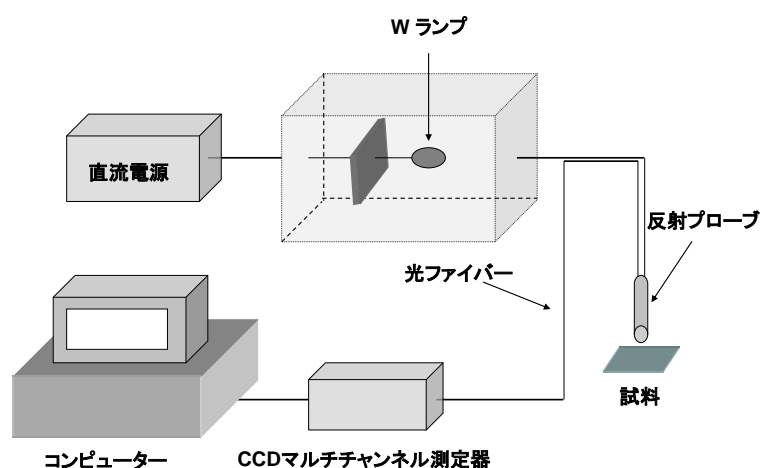


図 2.5 反射率測定装置

2.2.3 屈折率

試料の屈折率は、エリプソメータ(偏光解析装置)を使用して測定した。エリプソメータは光の偏光の性質を利用し、試料によって反射した光の偏光状態の変化から、試料の光学的性質を評価する装置である。光が試料表面で反射される際には、一般に振幅の変化と位相の跳びが生じるが、これらの変化は光の **P** 成分(試料面の法線ベクトルと光の進行方向ベクトルでできる入射面の成分)と、**S** 成分(入射面に垂直な成分)とで異なる。

ここで 45 度直線偏光を試料表面に入射する場合を考えると、**P** 及び **S** 偏光成分の振幅は等しい。これに対し、反射光は **P** 及び **S** 偏光成分の振幅と位相が変化するため、(2.4)式で与えられるだ円偏光となる。ここで **P** 及び **S** 偏光に対する複素反射率は R_p 、 R_s であり、 $\tan\Psi=r_p/r_s$ を振幅反射率比、 $\Delta=\delta_p-\delta_s$ を位相差と呼ぶ。偏光解析法ではこの(Ψ 、 Δ) を測定することにより、基板の屈折率と消衰係数がわかっている時、透明膜の膜厚と屈折率を求めることができる。本研究で用いた溝尻光学工業所製の DVA-FL 型エリプソメータでは、図 2.6 に示すように He-Ne レーザー（波長 632.8nm）を光源として用い、偏光子、補償板を通し

て試料にレーザーからの単色光を入射する。レーザー光は試料表面で反射したあと検光子を通り、検出器でその強度が測定される。

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{r_p \exp(i\delta_p)}{r_s \exp(i\delta_s)} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (2.4)$$

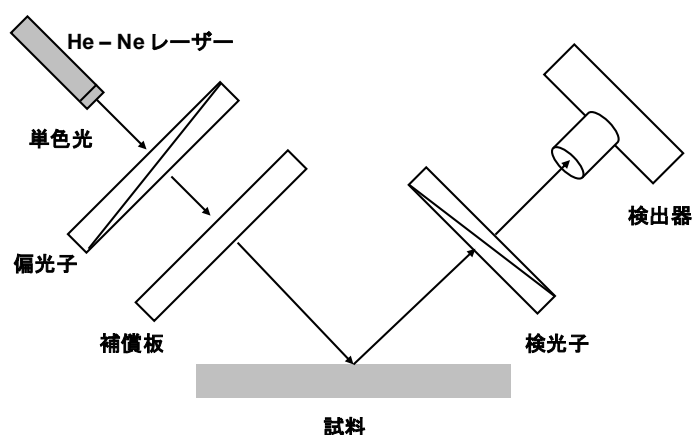


図 2.6 偏光解析装置(エリプソメータ)の構成

2.2.4 プラズマ状態

スパッタリング中のプラズマ中に存在する励起状態の原子、及び分子の発光スペクトルはオーシャン옵ティクス社製のマルチチャンネル分光器 model S2000 を使用し、300～900 nm の波長域(分解能 1.5 nm)で測定した。

測定方法は、図 2.7 に示すように、まず、チャンバー内を 6.0×10^{-7} Torr 以下まで真空に排気した後、成膜時と同条件でスパッタガスを導入する。次にプラズマを発生させ、そのプラズマの発光をチャンバーの窓に付けた集光レンズにより光ファイバーに入射させた後、CCD マルチチャンネル分光器により分光する。さらに、パソコンに取り込むことで発光スペクトルが得られる。

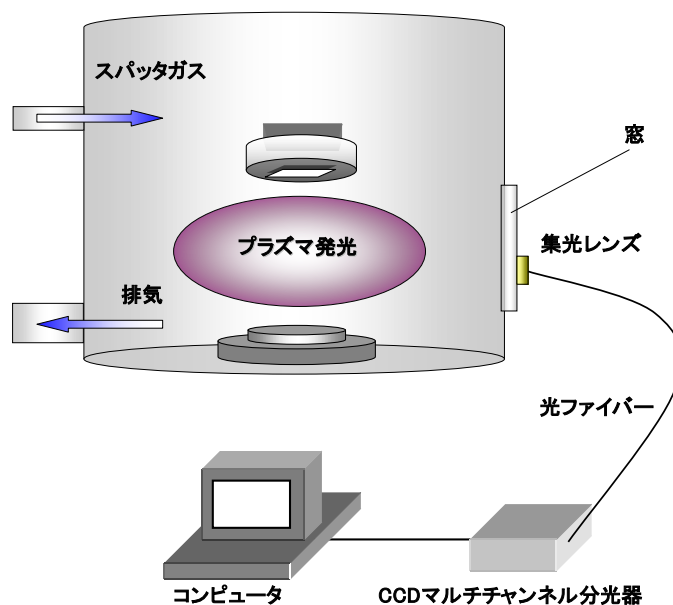


図 2.7 プラズマ発光分析の概略図

2.2.5 結晶構造

試料の結晶構造の評価には、XRD 測定を行った。

本研究で用いた $\theta - 2\theta$ 法では、図 2.8 に示すように、異なる原子面間で回折した X 線に行路に差が生まれ、Bragg の回折条件(式 2.5)を満たすと、強い回折線が得られる^[7]。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

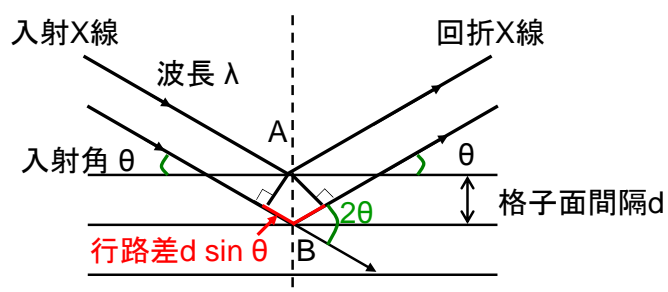


図 2.8 X 線回折法の概略図

ここで、 d は格子面の間隔、 θ は入射角、 λ は波長、 n は任意の整数を表している。

表 2.2 は測定条件を示した。得られた回折線の 2θ 値を JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards)カードと比較することにより、結晶構造の同定を行った。

表 2.2 XRD 測定条件

X 線源	Cu K α 線($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$)
管電圧	45 kV
管電流	40 mA
入射側光学系	発散スリット (1°)
受光側光学系	受光スリット(1°)
走査角度	$15 \sim 65^\circ$
走査速度	$1^\circ/\text{min}$

尚、本研究では、パナリティカル社製 X'Pert PRO X線回折装置を用いた。この装置は、集中光学系であり、X 線管球(Cu)から出た X 線んを、発散スリットを用いて集中光として、試料に入射する。受光側にはコリメータを装着させ、回折光を検出器へ取り込むようになっている。

2.2.6 膜密度

膜密度は X 線反射率法(X-ray Reflectivity : XRR)によって、測定を行った。

X 線反射率は、薄膜、多層膜の深さ方向の内部構造、特に各層の膜厚、膜密度、界面粗さを非破壊的に求める分析技術である^[8]。測定可能な薄膜の膜厚は測

定条件にも依存するが、1 nm～数百 nm の領域であり、特に薄い膜の分析に適している。本実験で用いた装置では検出限界は数 nm～150 nm である。さらに、透過電子顕微鏡では 100 μm 以下の限られた領域しか観察できないのに対して、X 線反射率測定では、数 mm^2 ～数 cm^2 という広い面積での平均的な膜厚、密度、表面・界面粗さの評価を行うことができる。

ここで、図 2.9 を用いて、X 線反射率の原理について説明する。図 2.9(a)のように、平坦な試料に X 線を入射させ、X 線入射角 α を全反射臨界角度(α_c)以下である 0.1～0.2°程度から数度まで変化させたときの試料からの反射 X 線強度を測定することにより、図 2.9(b)のような X 線反射率曲線が得られる。全反射領域では、入射 X 線とほぼ同じ強度の反射 X 線が観測されるが、入射角が臨界角度より大きくなると、X 線が膜中に侵入するため、反射 X 線の強度は急激に低下する。

X 線入射角を α 、全反射臨界角度を α_c としたとき、表面が理想的な平面における反射率は、 $(\sin \alpha / \sin \alpha_c)^4$ で減衰する。また、表面の粗さにより反射率はさらに急激に減衰していく。このため、反射率の角度依存性を測定すると、物質の密度と表面ラフネスが決定できる。さらに、電子密度の異なる層が積層されていると、表面と薄膜との界面からの反射 X 線が干渉して、反射率曲線に振動パターンが現れ、その周期から各層膜厚に関する情報が、その振幅から各層の密度や界面ラフネスに関する情報が得られる^[9-10]。

実際には、薄膜の密度、膜厚、ラフネス等を仮定して、図 2.9 に示したような X 線反射率のパターンに合うように、コンピューターシミュレーションを行って、これらの物理量を、フィッティングパラメータとして求める。

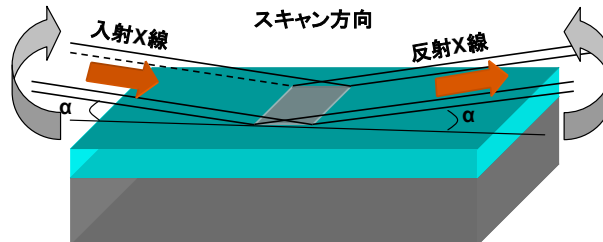
本実験の X 線反射率の測定条件は、表 2.3 に示した。さらに、得られた振動パターンを解析するために、作製した試料に表面と界面が存在すると仮定した

モデル構造を想定して、フィッティングを行った。

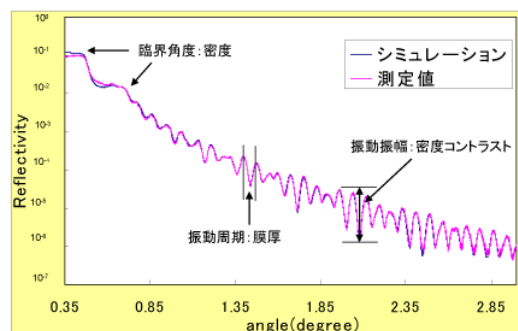
尚，本研究では，パナリティカル社製 X'Pert PRO X 線回折装置を用いた。

表 2.3 XRR 測定条件

X 線源	Cu K α 線($\lambda=1.540598\text{ \AA}$)
管電圧	45 kV
管電流	40 mA
入射光学系	X 線ミラー + 発散スリット (1/16°)
受光光学系	平行板コリメーター 0.27
走査角度	0.2°～4°
走査速度	0.25°/min



(a)



(b)

図 2.9 X 線反射率の測定原理

次に、シミュレーションには、従来から用いられている **Segmented fit** と **Philips Research** で開発した **Genetic Algorithm** 及び、それらを組み合わせた **Combined fitting mode** の三つの方法があるため、以下にこれらのシミュレーションの概要を述べる。

1. Segmented fit

基本的な動作原理は、最小自乗法である。パラメータを一つずつ振っていき、残差の自乗和が最小になる値を探すものである。しかしながら、従来のこの方法では最適解を得られることが困難であった。そこで、本方法では、データに大きなスムージングをかけ、このデータにフィッティングを行うことにより、フィッティングの精度を向上させている。このスムージング処理は段階的に下げていくことが可能であり、最終的には得られた実測値に対するフィッティングを行い、終了させることが可能である。**Segmented** の名前の由来は、このスムージングをかけながら行う最小自乗法の領域を同時に段階的に拡大していくことができることに由来している。

2. Genetic algorithm

この方法は、**Philips Research** の **D. K. G. de Boer** らによって、1998 年に提案された新しいフィッティングアルゴリズムである^[11]。この方法は、最小自乗法のようにひとつのパラメータを最適化させるのではなく、同時にすべてのパラメータをランダムに振った **population** というファイルを作成し、これらの残差の自乗和を計算し、その中から最適解を探すアルゴリズムである。したがって、通常の最小自乗法と比較してローカルミニマに束縛されず、フィッティングを行うことが可能である。

3. Combined fitting mode

上記 2 種類のフィッティングを組み合わせ、フィッティングを行うモードである。最初に Genetic algorithm が実行され、続いて Segmented fit が実行される。最も効果的なフィッティング法と言える。

本研究では、Combined fitting mode を用いてモデル構造のフィッティングを行い、測定結果から得られた曲線とモデル構造を計算することにより得られた曲線とをフィッティングさせることにより、膜密度を見積もった。

2.2.7 化学結合状態

作製した試料の化学結合状態については、フーリエ変換赤外吸収(FTIR)測定により、評価を行った。

赤外吸収は分子振動及び結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移に基づいて起きる。したがって赤外吸収スペクトルは振動スペクトルの一種である。気体では分子振動のエネルギー準位に付随する回転エネルギー準位が遷移に関係してくるので、振動回転スペクトルが得られるが、液体及び固体では分子全体の回転運動が自由に起こり得ないため、純粋な振動スペクトルが測定される。吸収される光の波数は、分子を構成する原子の種類と結合の強さ、即ち原子団(また官能基)によって異なるので、いくつもの原子団を持つ化合物は、それらの原子団に応じた波数の赤外線を吸収する。従って、吸収された光の波数を知ることができれば、その化合物が持っている原子団(官能基)の種類を知ることができる^[12,13]。一般的に透過率 T は(2.6)式により与えられる。

$$T = I/I_0 = e^{-\alpha d} \quad (2.6)$$

ここで、 I は透過光の強度、 I_0 は入射光の強度、 α は吸収係数、 d は膜厚を表している。

また、吸光度 A (absorbance)は、

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \log_{10}(1/T) \quad (2.7)$$

で表される。

FITR 測定には日本分光(株)製 FT-IR410(波数域 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$), 及び JASCO FT/IR-6100(波数域 $8000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)装置を使用し、測定を行った。尚、吸収の少ない両面ミラーSi 基板上に成膜した試料を用いて測定した。FTIR 測定によって、各波数の Si 基板のみの透過率 T_{sb} と水和 ZrO_2 薄膜を堆積した Si 基板の透過率 T_{sample} が得られる。得られた T_{sample} と T_{sb} (基板によるバックグラウンド)の比 T_{sample}/T_{sb} より、水和 ZrO_2 薄膜のみの透過率 T が得られるので、これを式(2.7)に代入し、透過率 T を吸光度 A へ変換した。

2.2.8 組成

作製した試料の組成を調べるためにラザフォード後方散乱分析法(RBS)及び水素前方散乱分析法(HFS) を用いて、測定を行った。図 2.10, と 2.11 は RBS 及び HFS の測定原理図を示す。RBS 分析^[13,14]とはまず試料に He^{2+} イオンを入射し、膜中の Zr や O 原子によって後方に散乱された He^{2+} のエネルギーとその強度を測定する。ただし、RBS は主に重元素の測定に利用され、水素の分析ができない。一方、HFS は試料に対してすれすれに He^{2+} イオンを入射させる。水素は He^{2+} イオンより軽い弾き飛ばされ、前方に散乱されるので、その前方散乱された水素原子のエネルギーと強度を測定する。これらを組み合わせることにより、膜の深さ方向に対する組成分析が可能である。本研究室では、RBS, 及び HFS 分析装置を所有していないため、ナノサイエンス株式会社に分析を依頼し、Evans Analytical Group が測定した。表 2.4, 2.5 は分析パラメーターを示す。

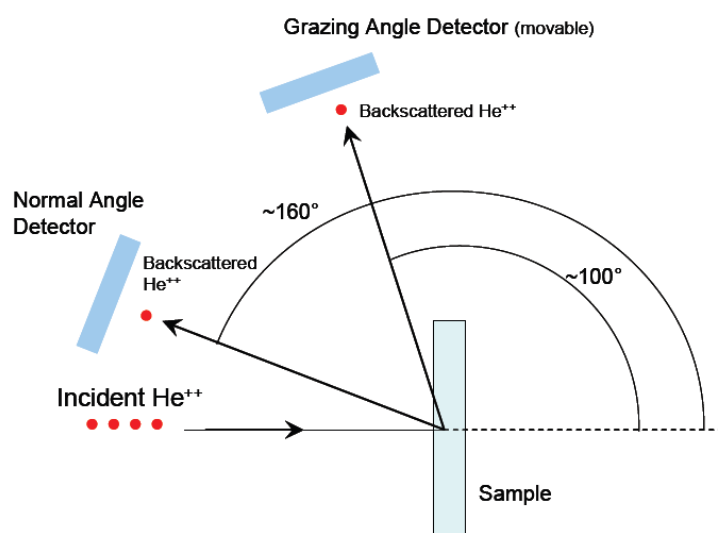


図 2.10 RBS の測定原理図

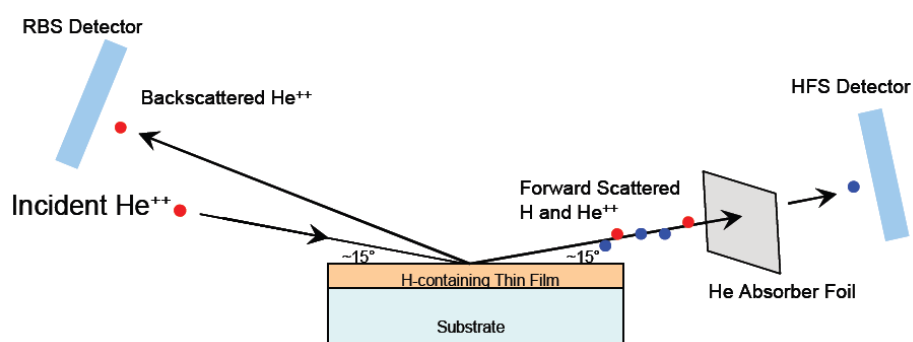


図 2.11 HFS の測定原理図

表 2.4 RBS の分析パラメーター

He^{++} Ion Beam Energy	2.275 MeV
Normal Detector Angle	160°
Grazing Detector Angle	$\sim 110^\circ$
Analysis Mode	<i>RR</i>

表 2.5 HFS の分析パラメーター

He⁺⁺ Ion Beam Energy	2.275 MeV
Normal Detector Angle	160°
Grazing Detector Angle	~30°
Ion Beam to Sample Normal	75°

2.2.9 表面形態

作製した試料の表面形態は原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)によって観察した。AFM は図 2.12 に示すように試料表面に非常に小さな探針を近づけて、試料表面と探針との間に働く力(原子間力)を検出することによって、試料表面の形状を観察する。

一般に物質表面間では、ファンデルワールス力、クーロン力などの力が働いており、探針を試料表面に近づけると、試料との間で働く原子間力によってカンチレバーがたわむ。実際の装置では、半導体レーザー光をカンチレバー背面で反射させ、その反射光の位置移動をカンチレバーから離れた位置に置かれた分割型フォトダイオードで検出する。この検出法は光てこ検出法と呼ばれている。

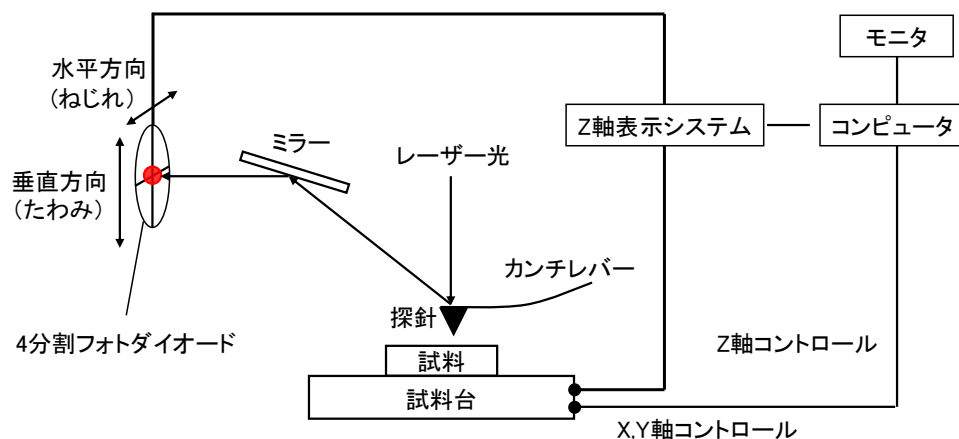


図 2.12 AFM の概略図

このように探針と試料表面間で働く局所的な力を、カンチレバーのたわみとして検出し、この力を一定に保つように探針—試料間の距離を制御しながら試料表面に沿って探針走査し、この制御量を試料表面像として画像化する。また、図 2.13 に示すように測定された試料表面像の粗さ曲線からその平均線方向に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線方向に X 軸を、縦倍率の方向に Y 軸を取ったときに求められる自乗平均粗さ(Rms)は式(2.8)のように求められる。

$$Rms = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Y_i - Y_A)^2}{N}} \quad (2.8)$$

ここで、 Y_i は測定点の高さ、 Y_A は全測定点の平均高さ、 N は測定点の数を表している。

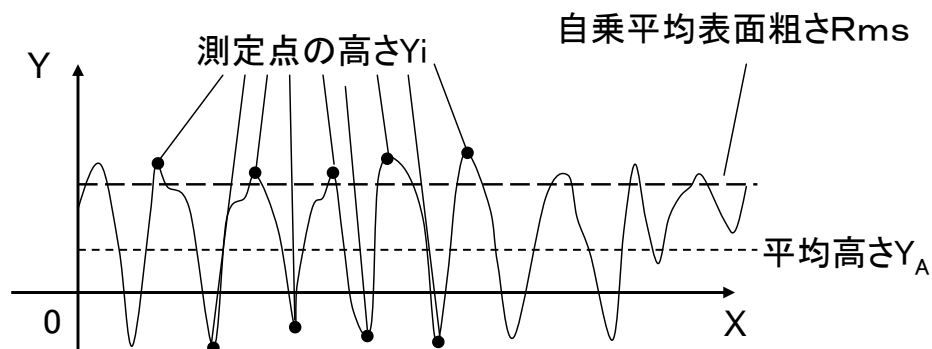


図 2.13 表面粗さ Rms の概略図

尚，装置には SHIMADZU 製の SPM-9500J3 を用い，表 2.6 に示す条件のもとで測定した。

表 2.6 AFM 測定条件

測定モード	ダイナミック
走査領域	1 μm ×1 μm , 2 μm ×2 μm
走査速度	1 Hz

2.2.10 イオン伝導率

作製した試料のイオン伝導性を調べるために，周波数範囲 10 mHz～1 MHz で交流インピーダンス測定を行った。

交流インピーダンス Z は実部 R と虚部 X に分けられ，式(2.9)のように表される^[15-17]。

$$Z = R + jX \quad (2.9)$$

測定に用いた試料は図 2.15 に示した等価回路を仮定した。ここで， R_s は電極による抵抗， C_p は ZrO_2 による静電容量， R_p はイオン伝導による抵抗， C_d は電極

分極などによる静電容量である。

図 2.16 に示したように、この交流インピーダンス Z の実数部 R を横軸に、虚数部 X を縦軸にとって周波数 $f(\omega=2\pi f)$ を変化させて得られた測定点をプロットしたものが、Cole-Cole Plot である。この Cole-Cole Plot は、インピーダンス測定の結果を見やすく表現する方法として一般的に用いられ、プロットに現れた半円の直径は、試料のイオン伝導による抵抗 R_p に対応する。

ここで、膜厚を d 、電極面積を S とすると、式(2.10)を用いて、膜のイオン抵抗率 ρ_i を計算でき、さらに式(2.11)を用いて膜のイオン伝導率 σ_i が計算できる。

$$\rho_i = R_p S / d \quad (2.10)$$

$$\sigma_i = 1 / \rho_i \quad (2.11)$$

装置には Solartron 社製 SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer と 1296 Dielectric Interface を使用した。交流インピーダンス測定に用いた試料の構造を図 2.14 に示す。ITO 薄膜付きのガラス基板上に反応性スパッタリング法によって水和 ZrO_2 薄膜を堆積させ、その上に上部電極として、真空蒸着によって Au 膜を堆積した。

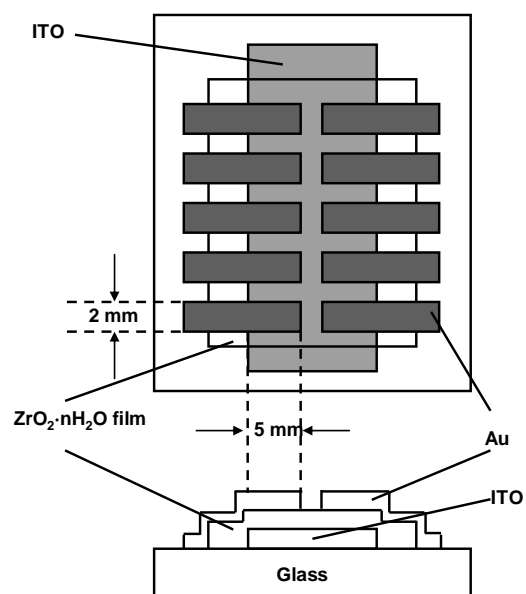
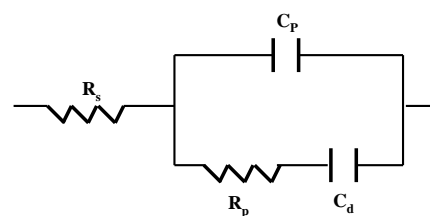


図 2.14 インピーダンス測定に用いた試料の構造



R_s : 電極による抵抗
 C_p : ZrO_2 による静電容量
 R_p : イオン伝導による抵抗
 C_d : 電極分極などによる静電容量

図 2.15 試料の等価回路

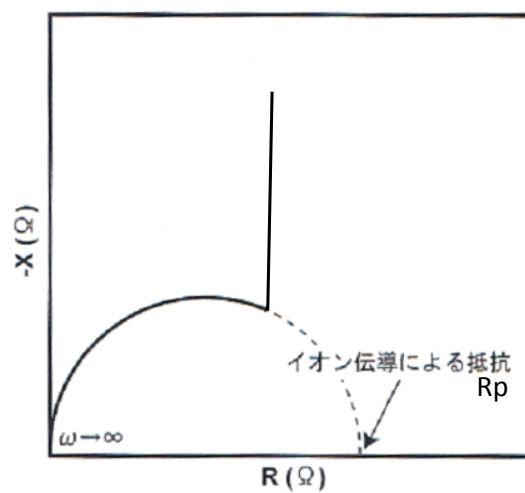


図 2.16 Cole-Cole プロット

参考文献

- [1] 金原 粲, 白木 泰寛, 吉田 貞史 : “薄膜光学”, 丸善株式会社 (2003).
- [2] 金原 粲 : “物理工学実験 5 薄膜の基本技術”, 東京大学出版社 (1979).
- [3] 丹呉 浩侑 : “半導体プロセス技術”, 培風館 314 (1998).
- [4] 日本真空技術(株)編 : “真空バンドブック”, オーム社 323 (1992).
- [5] 麻蒔 立男 : “薄膜作製の基礎”, 日刊工業新聞社 181 (1977).
- [6] 吉田 貞史, 矢嶋 弘義 : “薄膜・光デバイス”, 東京大学出版社 (1994).
- [7] 加藤 誠軌 : “セラミックス基礎講座 3 X 線回折分析”, 内田老鶴圃株式会社 (2002).
- [8] 桜井 健次 : “X 線反射率法入門”, 講談社 (2009).
- [9] L. G. Parratt. : Phys. Rev. 95 (1954) 359.
- [10] S. K. Sinha et. al : Phys. Rev. B 38 (1988) 2297.
- [11] A. D. Dane, A. Veldhuis, D. K. G. de Boer, A. J. G. Leenaers, and L. M. C. Buydens : Physica B **253** (1998) 254.
- [12] 田隅 三生 : “FT-IR の基礎と実際 第2版”, 東京化学同人 (1994).
- [13] 大西 孝治, 堀池 靖浩, 吉原 一紘 : “固体表面分析 II”, 講談社 (1995).
- [14] 青野 正和 : “表面科学シリーズ 5 表面の組成分析”, 丸善株式会社 (1999).
- [15] 水田 進, 脇原 将孝 : “固体電気化学 実験法入門”, 講談社サイエンティフィク (2001).
- [16] 板垣 昌幸 : “電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析”, 丸善株式会社 (2008).
- [17] 逢坂 哲彌, 小山 昇, 大坂 武男 : “電気化学法 基礎測定マニュアル”, 講談社サイエンティフィク (1994).

第3章 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の評価

3.1 緒言

反応性スパッタリング法では、高電圧により加速された電子が反応ガスに衝突し、電離させることでプラズマを発生させる。この反応ガスプラズマ中では、イオン及びラジカルが生成し、これらがターゲットからスパッタされた金属原子と反応することにより、化合物薄膜を作製する方法である。従って、まず適切な反応ガスを選択することが重要である。

Duggan ら^[1]、及び Tajima ら^[2]は $Ar+O_2$ 混合ガスを用いた RF スパッタリング法により、プロトン伝導性の Ta_2O_5 薄膜を作製したことを報告した。また、酸化物薄膜中に水素を添加する方法としては、残留ガスを利用する方法^[3]、スパッタガスに H_2 を入れた $Ar+H_2+O_2$ 混合ガスを用いる方法^[4,5]などが報告された。しかし、残留ガスを利用する方法は実験の再現性に不安があること、及び H_2+O_2 混合ガスは一定の範囲(1 atm で H_2 濃度 4.65 – 93.9 vol.%^[6])で爆発するため危険^[7]と考え、本研究では、 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを反応ガスに用いた。

3.2 O_2 、 H_2O 、及び H_2O_2 ガスプラズマ中の反応過程、反応式、及び反応速度

まず、 O_2 、 H_2O 、及び H_2O_2 ガス中のプラズマ反応に関する報告をまとめた。図 3.1 は放電による酸素変化の関係を示す^[8]。図に示したように、電子や酸素原子、分子、イオンなどの衝突により、さまざまな反応が生じる。

表 3.1 は O_2 プラズマ中の一部の反応式，及び反応速度定数を示す。この表により，以下の反応は反応速度が速いことが判った。



表 3.2 及び表 3.3 は，結合解離エネルギー，及び H_2O と H_2O_2 プラズマ中の反応式と反応速度定数を示す。表 3.3 により， H_2O ガスの場合，式(3.5)の反応速度が速いので，放電中の電子の衝突により，まず式(3.5)の反応が生じると考えられる。これに対し， H_2O_2 ガスの場合，表 3.2 に示したように， $-\text{O}-\text{O}-$ の結合解離エネルギーが 1.44 eV で， $\text{H}-\text{O}_2\text{H}$ の結合解離エネルギー 3.90 eV より小さいので，プラズマ中において，まず式(3.6)の反応が生じると考えられる。



さらに，式(3.6)の反応速度は式(3.5)より，200 倍速く，OH ラジカルが生成しやすいと考えられる。また， H_2O_2 ガスを用いる場合， H_2O ガスと比べ，生じる OH ラジカルが多いことが期待される。

表 3.2 結合解離エネルギー^[8]

結合	結合解離エネルギー [eV]
H-OH	5.18
H-O	4.81
H-O₂H	3.90
-O-O-	1.44
O=O	5.09

表 3.3 H₂O, 及び H₂O₂ プラズマ中の反応式と反応速度定数^[9]

Reaction	Rate
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}^-$	$9.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^-$	$9.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$	$3.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	$3.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^+ + \text{H} + \text{e}^- + \text{e}^-$	$2.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^+ + \text{OH} + \text{e}^- + \text{e}^-$	$2.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	$2.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{e}^-$	$6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O} + \text{e}^-$	$7.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{e}^-$	$1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H} + \text{e}^-$	$3.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} *$
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$7.77 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$3.87 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.45 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$1.45 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$9.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

*は電子エネルギー分布関数により計算した値を示す。

3.3 実験方法

反応性スパッタリング法に用いる反応ガスとして、 O_2 、 H_2O 、 D_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを選択した。スパッタガス圧力は 50 mTorr、RF パワーは 50W、基板温度は $20^{\circ}C$ で一定として、水和 ZrO_2 ($ZrO_2 \cdot nH_2O$) 薄膜を作製した。

3.4 プラズマ状態

反応性スパッタリング法により、薄膜を作製する際に用いた O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスのプラズマ状態を確認するために、まずプラズマ分光分析を行った。図 3.2 は O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いたスパッタ中におけるプラズマ発光スペクトルを示している。

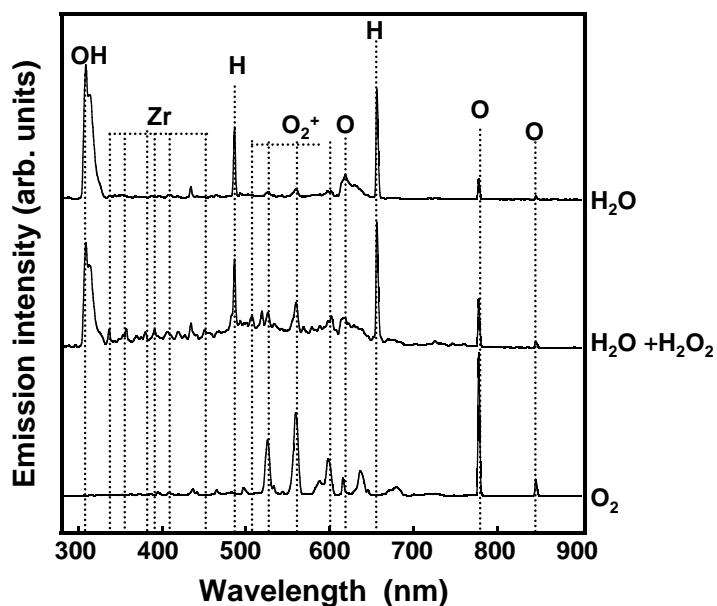


図 3.2 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスのプラズマ発光スペクトル

この図より、 O_2 ガスを用いた場合は、 O_2^+ イオン及び O 原子による発光ピークしか確認されていない。表 3.1 により、以下の反応が生じたと考えられる。



また、図 3.2 より H_2O ガス、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いた場合は、 O_2^+ イオンと O 原子のほか、 OH ラジカル及び H 原子による発光ピークも確認された^[10,11]。図 3.3 は O_2 、 H_2O 、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスのプラズマ中で観測される波長が 486nm と 656nm の H 原子、及び波長が 309nm の OH ラジカルの発光強度と、波長が 777nm の O 原子及び波長が 559nm の O_2^+ イオンの発光強度との比を示した。 O_2 ガスを用いた場合は、 H 原子、及び OH ラジカルが存在しないので、相対強度が 0 である。 H_2O_2 ガスを用いた場合は、 H 原子及び OH ラジカルの相対強度が強くなり、 H_2O ガスを用いた場合は、その相対強度が最も強いことが判った。従って、 H_2O プラズマ中で、 H_2O 分子の解離によって生じる OH や H などの活性種は、 $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスのプラズマ中より多いことが判った。3.2 節に示した反応速度からは、 H_2O_2 ガスを用いる場合、 H_2O ガスと比べ、生じる OH ラジカルが多いことが期待されたが、本研究では、異なる結果となった。

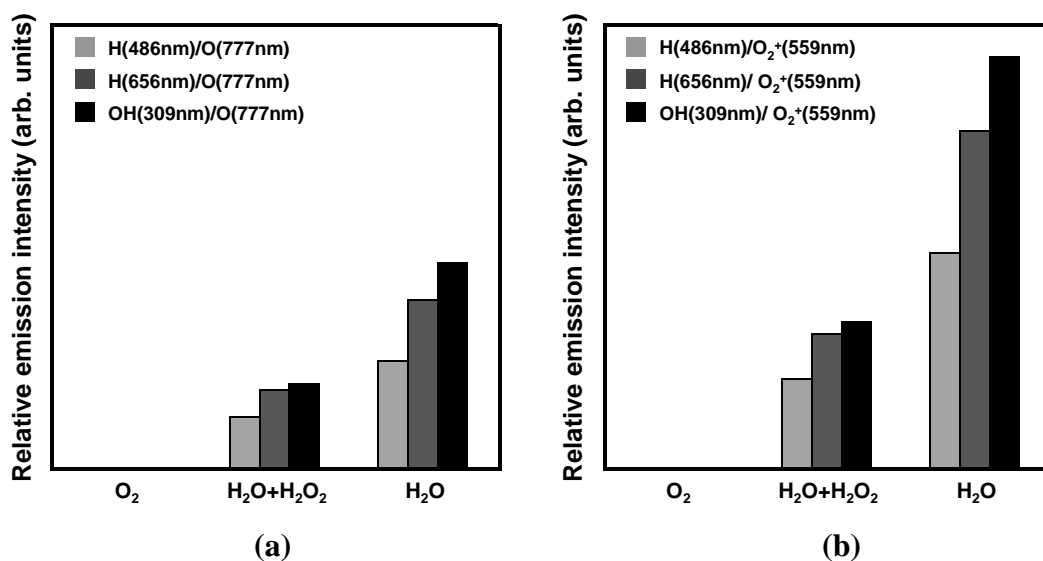


図 3.3 O_2 , H_2O , 及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスのプラズマ中の発光強度

(a) O 原子に対する H 原子, 及び OH ラジカルの相対強度

(b) O_2^+ イオンに対する H 原子, 及び OH ラジカルの相対強度

この理由を蒸気圧から考える。図 3.4 は H_2O と H_2O_2 の蒸気圧の温度変化を示す^[12,13]。本研究では、反応ガスの原料となる純水、及び過酸化水素水を入れた水槽の温度は $20^\circ C$ と設定したので、この図より、 H_2O の蒸気圧は H_2O_2 の約 12 倍であることが判る。さらに、 H_2O_2 濃度が約 30% の過酸化水素水を原料としたので、タンクから蒸発する H_2O_2 ガスの分圧は H_2O ガスの 2–3% と推定される。さらに、 H_2O_2 は金属と接触すると、 H_2O と O_2 に分解しやすいので、実際にチャンバーに H_2O_2 ガスとして導入される量は非常に少なくなってしまう可能性がある。このような理由により、本実験では、 H_2O ガスと比べ、 $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスの方が OH ラジカルや H 原子が少ない結果になったものと考えられる。

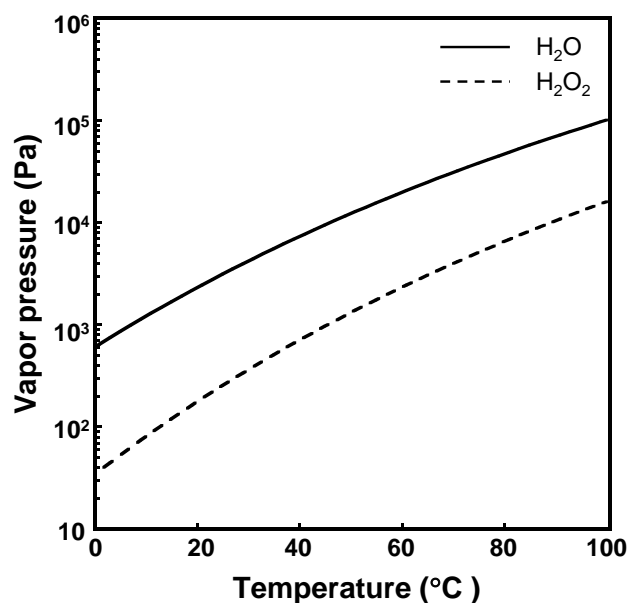


図 3.4 H₂O と H₂O₂ の蒸気圧の温度変化

3.5 堆積速度

O₂, H₂O, 及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の堆積速度を図 3.5 に示している。堆積速度は Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の試料を用い、エリプソメータで測定した膜厚を堆積時間で割って求めた結果である。

この図から、O₂ ガスを用いて作製した薄膜の堆積速度は約 0.5nm/min と遅いことが判った。これに対し、H₂O ガス、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の堆積速度はほぼ同じ、約 1.4nm/min で、O₂ ガスを用いた場合より速いことが判った。図 3.2 から分かるように、H₂O 分子及び H₂O₂ 分子はプラズマ中での解離により、OH や H 原子が生成するため、これらが膜中に取り込まれることで、膜厚が増大したものと考えられる。

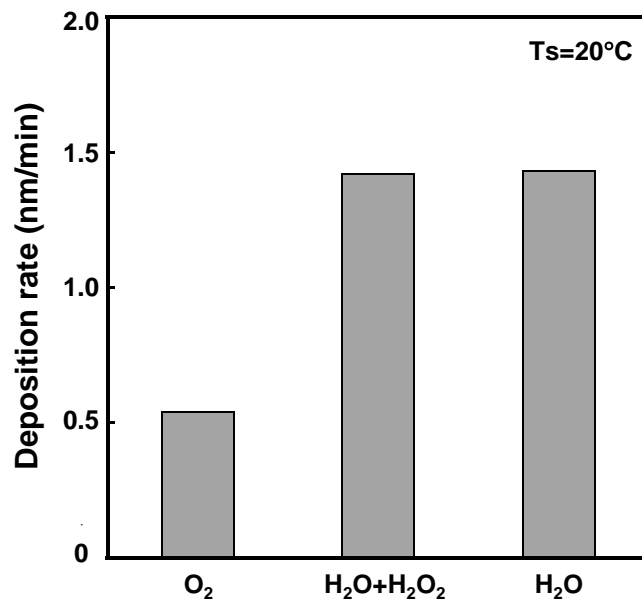


図 3.5 O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の堆積速度

3.6 結晶構造

次に、O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の結晶構造を調べるために XRD 測定を行った。図 3.6 は Si 基板上に作製した膜厚が約 1 μm の水和 ZrO₂ 薄膜の XRD パターンを示している。

図 3.6 より、すべての試料において、単斜晶 ZrO₂ に対応するブロードな回折ピークが見られ、単斜晶構造の ZrO₂ 薄膜が形成されていることが判った^[14]。また、O₂ ガスを用いて作製した試料は ZrO₂ (111) 面の強度が強いが、ほかの回折ピークは H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した試料とほとんど違いは認められない。

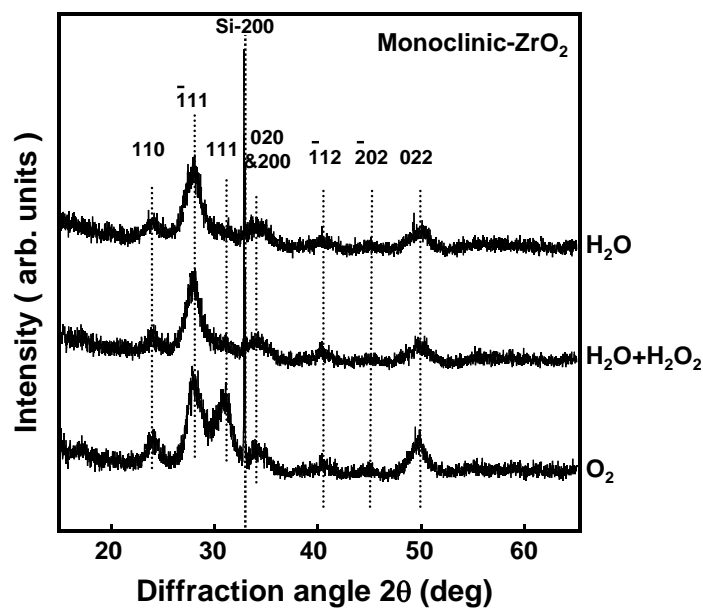


図 3.6 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の XRD パターン

Zr 酸化物の安定な存在形態は ZrO_2 に限られ，バルク試料では，表 3.4^[15]に示すように，単斜晶構造の ZrO_2 は $650^{\circ}C$ 以上で，形成するとされているが，本研究では，基板温度が $20^{\circ}C$ で単斜晶構造が形成されている。これは高エネルギーのスputタ粒子が基板表面に付着し， ZrO_2 膜が堆積する際の非平衡形成過程のためだと考えられる。

表 3.4 ZrO₂ の存在形態の温度変化

温度 (°C)	存在形態
< 250	水和物結晶
250 ~ 430	非晶質
430 ~ 650	準安定正方晶系
650 ~ 1000	単斜晶系
1000 ~ 1900	正方晶系
1900 ~ 2715	立方晶系
> 2715	熔融

3.7 化学結合状態

次に、O₂、H₂O、及びH₂O+H₂O₂混合ガスを用いて作製した水和ZrO₂薄膜の化学結合状態を調べるためにFTIR測定を行った。図3.7はSi基板上に作製した膜厚が約1μmの水和ZrO₂薄膜のFTIRスペクトルを示している。測定した薄膜試料の膜厚が厚いため、FTIRスペクトルに、周期的な干渉パターンが現れている。

この図から、全ての試料において、740cm⁻¹に Zr-O 結合に対応するショルダーが観察され、ZrO₂ 薄膜が形成されたことが判った^[16,17]。また、2800-3700cm⁻¹に水素結合した OH に対応するピーク(図の灰色の部分)も観察された^[18]。このピーク強度は H₂O ガスを用いた場合に最も強く、H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いた場合は、やや減少し、O₂ ガスを用いた場合に最も弱いことが判った。

O₂ ガスを用いて作製した薄膜中の水分子は成膜後、チャンバーから大気中に取り出した後、吸着された水分子と考えられる。そこで、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した薄膜中の水分子が成膜中にプラズマから導入された

水分子か、成膜後に大気中に取り出した後、吸着した水分子かを判別するため、 D_2O ガスを用いて試料を作製した。

図 3.8 はスパッタガス圧力を 50mTorr, RF パワーを 50W, 基板温度を $20^{\circ}C$ で一定とし、 D_2O ガスを用いて Si 基板上に作製した膜厚が約 $1\mu m$ の水和 ZrO_2 薄膜の FTIR スペクトルを示している。この図より、 $2800-3700cm^{-1}$ に水素結合した OH に対応するピーク(図の灰色の部分)に加え、 $2000-2600cm^{-1}$ に水素結合した OD に対応するピーク(図の斜線の部分)も明確に観察された^[19]。OD 結合に対応するピークが認められることは、大気中での吸着ではなく、スパッタ中にプラズマから導入されたことを示している。したがって、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した薄膜中に取り込まれた水分子は、主に成膜中にプラズマから導入された水分子と考えられる。

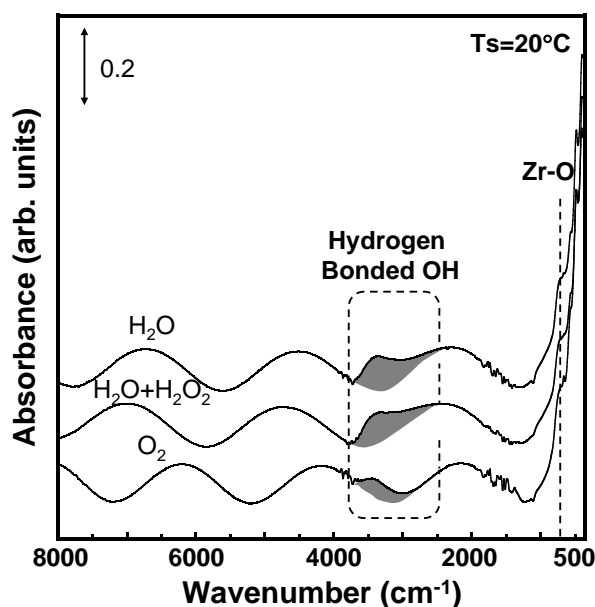


図 3.7 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の FTIR スペクトル

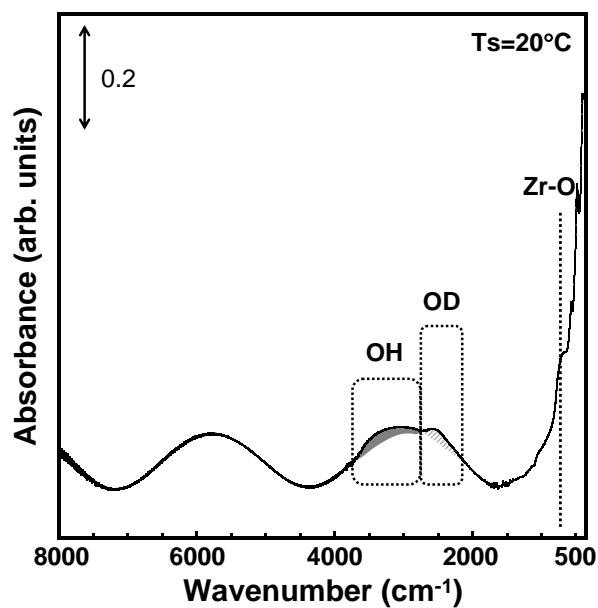


図 3.8 D_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の FTIR スペクトル

3.8 膜密度

次に、 O_2 、 H_2O 、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の膜密度を調べるために XRR 測定を行った。図 3.9 は Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の水和 ZrO_2 薄膜の臨界角付近での X 線反射率を示している。

この図より、 O_2 ガスを用いて作製した試料の臨界角が最も大きく、 H_2O 、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いた場合の臨界角はほぼ同じで、低角度側にシフトしていることが判った。膜密度が大きいほど、臨界角が大きいので、図 3.9 より、 O_2 ガスを用いて作製した試料の密度が高いと予想される。

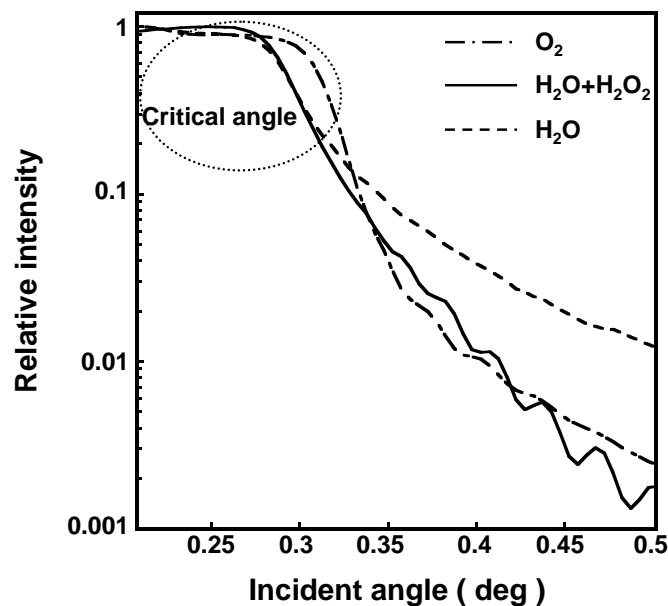


図 3.9 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の X 線反射率

さらに、定量的な密度を調べるため、シミュレーションを行った。図 3.10 は O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の X 線反射率の測定結果、及びシミュレーション結果を示す。シミュレーションには、表面層/ ZrO_2 /界面層/ SiO_2 /Si モデル構造(図 3.11 b)を用いた。図 3.10 から分かるように、測定結果とシミュレーション結果のカーブがよくフィットしていることから、想定したモデル構造は妥当であることが示唆される。なお、界面層は ZrO_2 と SiO_2 の間で相互拡散したもの、表面層は成膜後、大気中において、膜表面から H_2O 分子の脱離あるいは吸着が生じたものではないかと考えられる。

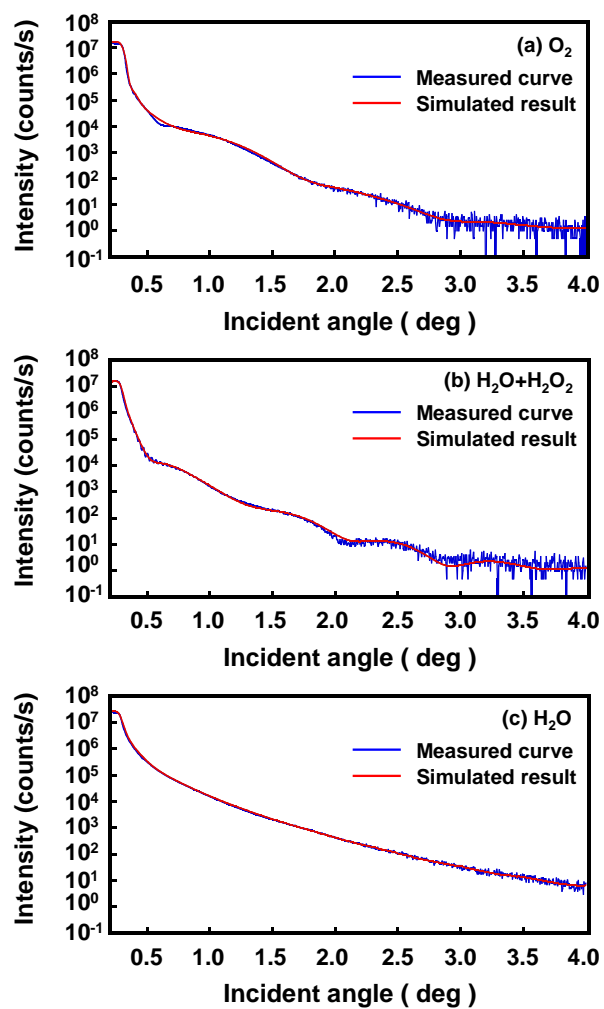


図 3.10 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて
作製した水和 ZrO_2 薄膜の X 線反射率の測定結果とシミュレーション結果

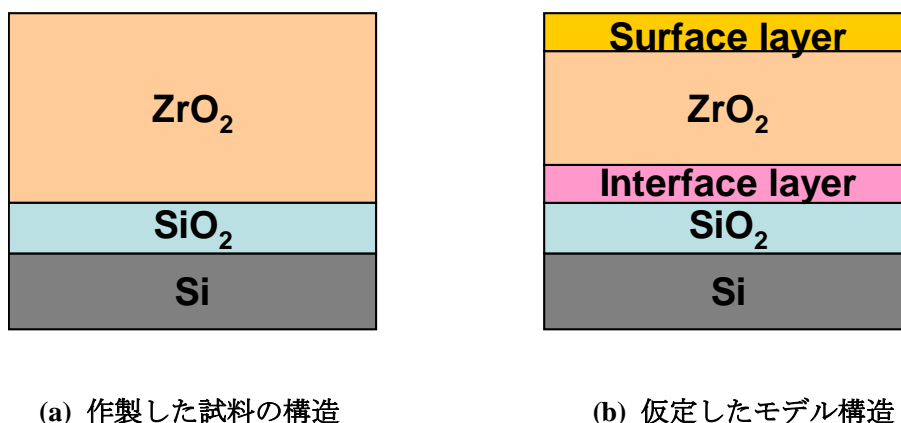


図 3.11 本研究で作製した試料とシミュレーションで仮定したモデル構造

図 3.11(b)に示したモデル構造を用いて、シミュレーションを行い、フィッティングにより膜密度を算出した結果を図 3.12 に示した。 O_2 ガスを用いて作製した試料の膜密度は約 5.24 g/cm^3 で、単斜晶 ZrO_2 の密度(バルク値) 5.85g/cm^3 に近く^[15]、かなり緻密な膜構造になっていることが判る。これに対し、 H_2O ガス、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の膜密度は、それぞれ 4.06 と 4.28 g/cm^3 であり、単斜晶 ZrO_2 のバルク値と比べてかなり小さい。これは H_2O 及び H_2O_2 ガスを用いることにより、多くの水分子が膜内部に取り込まれ、ポーラスな膜構造になったためではないかと考えられる。

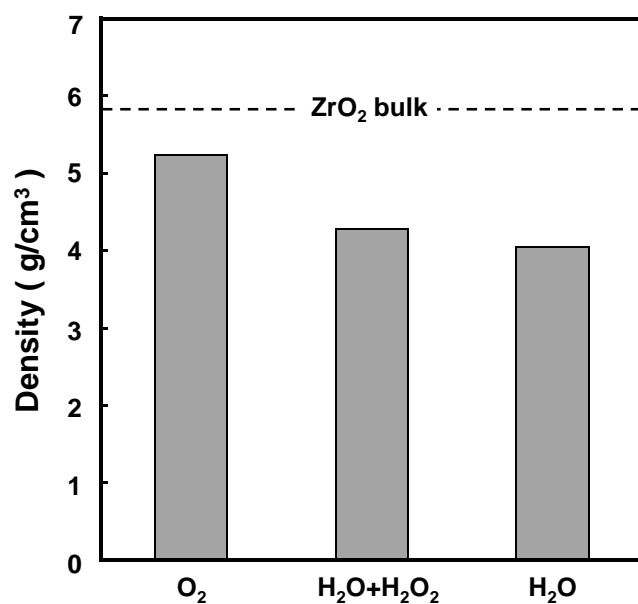


図 3.12 O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の膜密度

3.9 屈折率

図 3.13 は O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の水和 ZrO₂ 薄膜のエリプソメータで測定した屈折率を示している。

O₂ ガスを用いて作製した試料の屈折率が最も大きく、約 2.09 で、単斜晶 ZrO₂ の屈折率(バルク値)2.15 に近い^[15]。これに対し、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いた場合、屈折率はともに約 1.9 で、小さな値となった。この結果は図 3.12 に示した膜密度の結果と対応している。

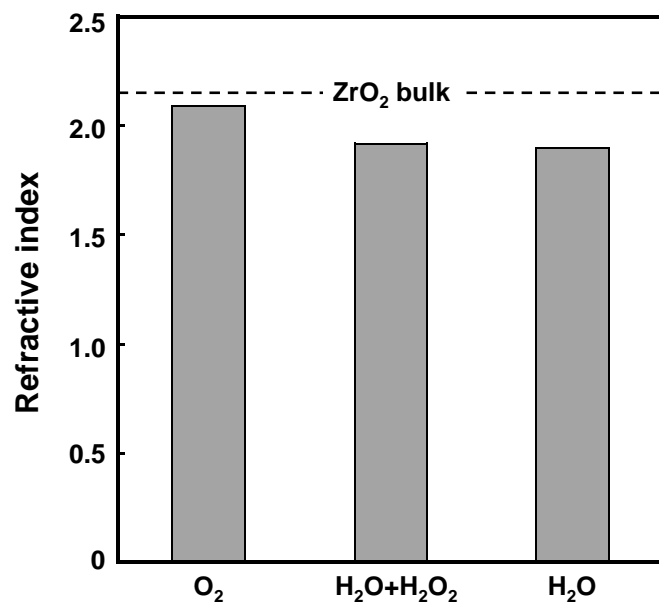


図 3.13 O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の屈折率

3.10 表面形態

次に、O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の表面形態を観察するために AFM 測定を行った。図 3.14 と図 3.15 は Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm と 1μm の水和 ZrO₂ 薄膜の AFM 三次元画像及び断面プロファイルを示している。

この図より、O₂ ガスを用いて作製した薄膜は Rms が最も大きいことが判った。これに対し、H₂O ガスと H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した薄膜の Rms がほぼ同じで小さく、平坦な膜が形成されることが判った。図 3.6 に示した XRD の結果より、O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜はすべて単斜晶構造であるが、O₂ ガスを用いた場合と比べ、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の結晶性が若干低いので、Rms が小さいのではないかと考えられる。

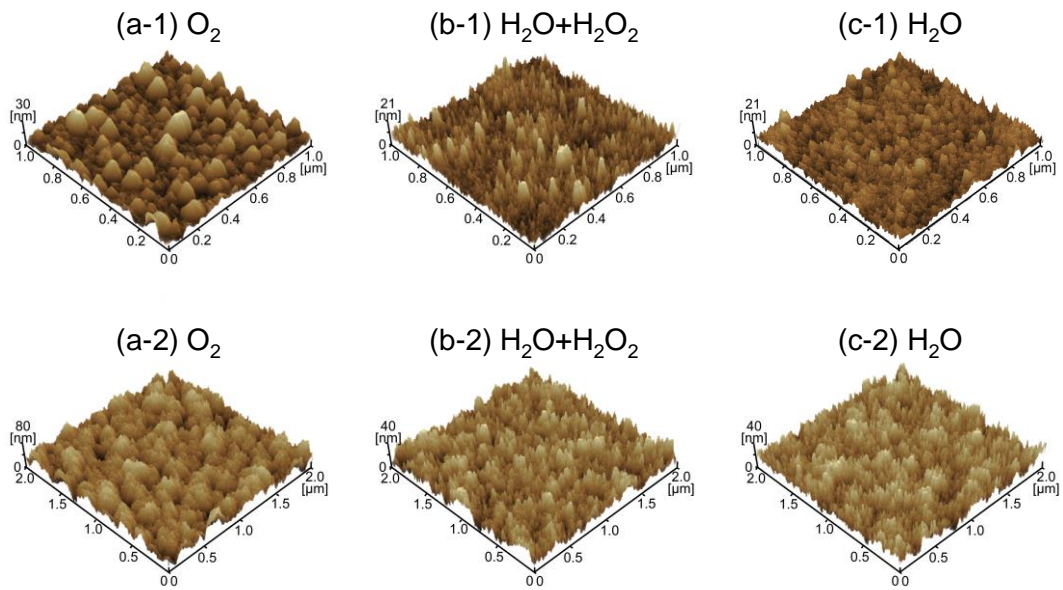


図 3.14 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の AFM 画像
(a-1)~(c-1)は膜厚 100nm, (a-2)~(c-2)は膜厚 1 μ m

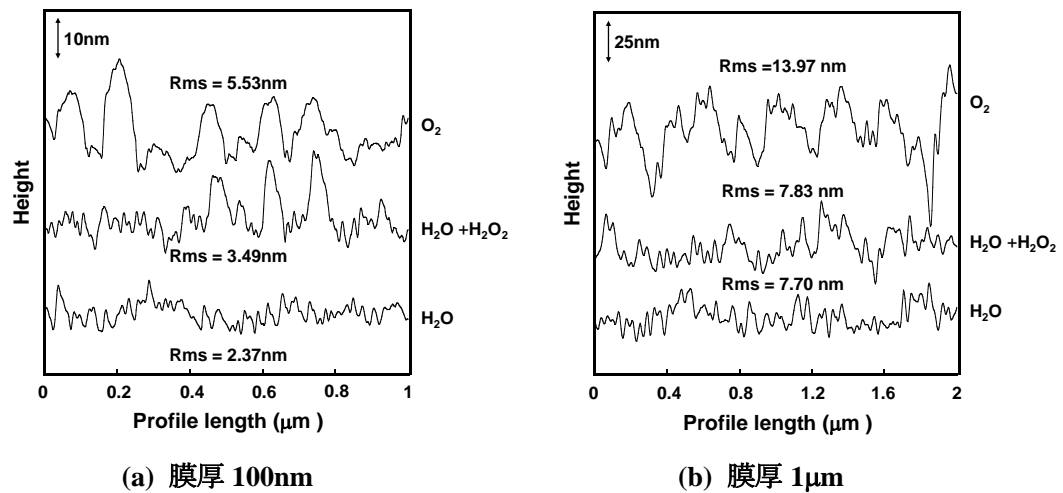


図 3.15 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した
水和 ZrO_2 薄膜の AFM 断面プロファイル

3.11 組成

次に、 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の水和 ZrO_2 薄膜の組成を調べるために RBS 及び HFS 測定を行った。図 3.16 には RBS 及び HFS のスペクトルとシミュレーションの結果を示す。横軸の Channel Number は検出された He 及び H のエネルギーを表す。RBS 測定の場合は、重元素、及び膜表面に近い原子によって、散乱された He のエネルギーは大きく、膜内部の原子によって、散乱された He のエネルギーは小さく検出されるので、膜の深さ方向の元素分布を調べることができる。一方、縦軸の Yield はそのエネルギーの He 及び H の強度を表している。

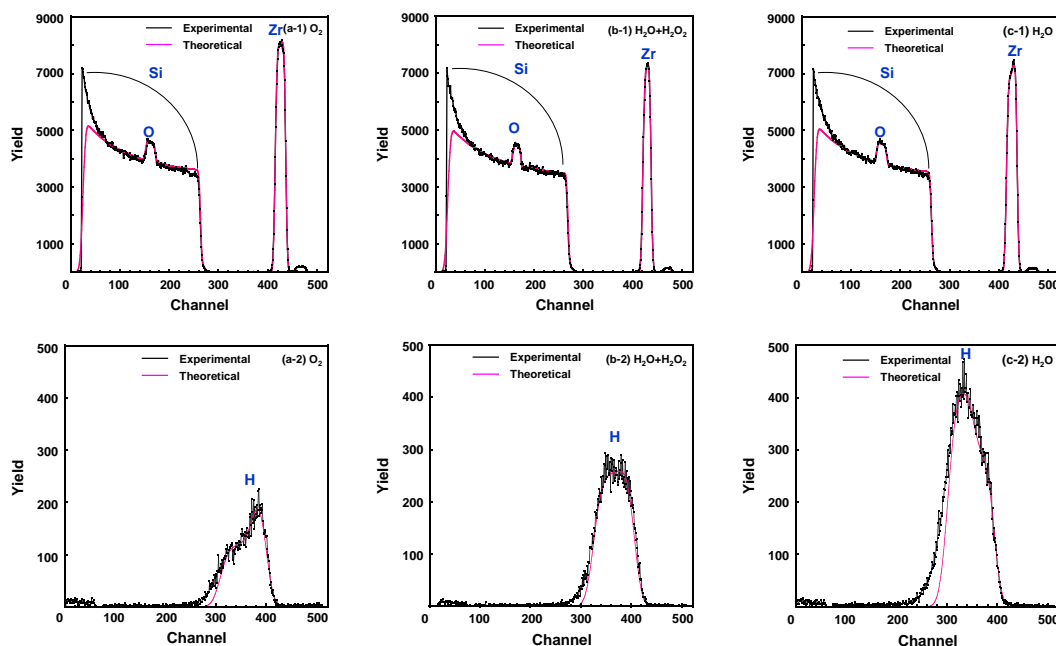


図 3.16 RBS および HFS の実測値とシミュレーション結果
(a-1)～(c-1)は RBS スペクトル, (a-2)～(c-2)は HFS スペクトル

RBS 及び HFS により得られた試料中の Zr, O, H 原子の濃度プロファイルを図 3.17 に示す。この図より、 O_2 ガスを用いて作製した薄膜の H 量が最も少なく、薄膜表面の H 量は内部より多いことが判る。これは成膜後にチャンバーから取

り出した後、膜表面に吸着した水分子が内部に拡散したためと考えられる。これに対し、 H_2O ガスを用いて作製した薄膜の H 量が最も多く、かつ薄膜表面の H 量は内部より少ない。これは成膜中に多量の H_2O 分子が膜中に取り込まれるが、成膜後にチャンバーから取り出した後、一部の水分子が膜表面から脱離したためではないかと考えられる。 $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて作製した薄膜中の H 量は全体的にほぼ均一である。 O_2 、 H_2O 及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて作製した薄膜の表面の H 量がいずれもほぼ同じであることから、膜表面の H_2O 分子の量が、大気中の水分子の量とほぼ平衡状態になっているのではないかと考えられる。

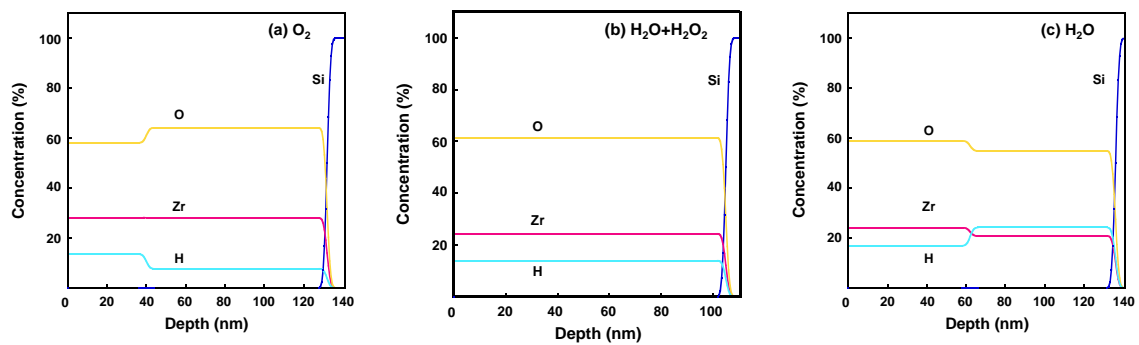


図 3.17 O_2 、 H_2O 、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜中の Zr, O, H 原子の濃度プロファイル

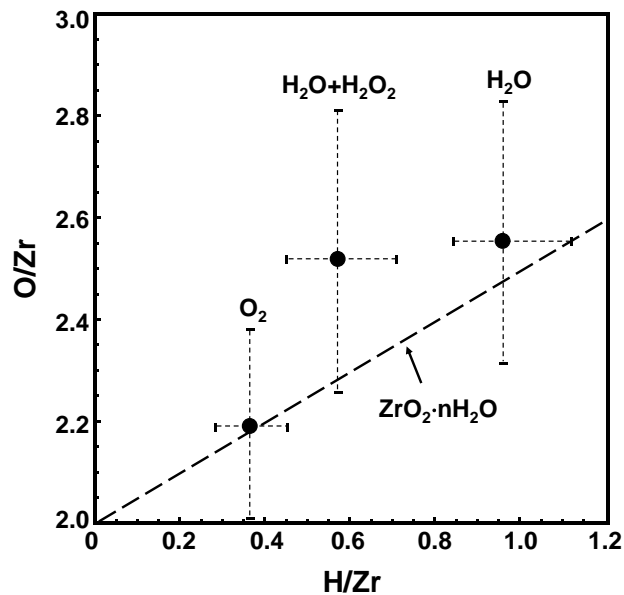


図 3.18 O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜の組成比

図 3.18 は Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の水和 ZrO₂ 薄膜の O/Zr 及び H/Zr 組成比を示している。この図の破線は ZrO₂·nH₂O の組成を仮定した場合の理論値を示している。また、RBS、及び HFS 分析における各元素の濃度の測定誤差は Zr が±1%、O が±3%、H が±2%と報告されている^[20]ので、各組成比の誤差をエラーバーで示した。

この図より、三つの試料の H/Zr 比、及び O/Zr 比は、ZrO₂·nH₂O の理論値とほぼ一致していることが判る。したがって、O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した試料は水和 ZrO₂ となっていると考えられる。また、O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜中の水含有量 n は、それぞれ 0.2、0.5、0.3 であることが判った。この結果は図 3.7 に示した FTIR の結果と良く対応している。

3.12 イオン伝導率

次に、 O_2 、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導性を調べるためにインピーダンス測定を行った。試料は ITO 付きガラス基板上に作製した膜厚が約 $1\mu m$ の水和 ZrO_2 薄膜を用いた。

図 3.19(a)は各試料のインピーダンスのボード線図を示す。この図より、位相角 θ のピークが O_2 ガスを用いた試料のみ、低周波数側にシフトしていることが判る。図 3.19(b)は作製した試料の複素インピーダンスの Cole-Cole プロットを示す。このプロットの高周波数側に現れた半円の直径は試料のイオン伝導による抵抗 R_p に対応する。この図より、 O_2 ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導による抵抗が $7.4 \times 10^6 \Omega$ と最も大きく、 H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導による抵抗が $3.5 \times 10^4 \Omega$ と最も小さいことが判った。 $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した薄膜のイオン伝導による抵抗は H_2O ガスを用いて作製した試料よりも若干大きかった。

図 3.19(b)に示した Cole-Cole プロットより得られたイオン伝導による抵抗 R_p から計算したイオン伝導率を図 3.20 に示している。この図から分かるように、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜は、 O_2 ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜より、イオン伝導率が 300-500 倍大きいことが判った。また、 H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜で、最も高いイオン伝導率 $3.3 \times 10^{-8} S/cm$ が得られた。このイオン伝導率増加の要因としては、図 3.12 に示したように低膜密度の薄膜が形成されていること、及び図 3.18 に示したように膜中に取り込まれた水含有量が高いことが考えられる。

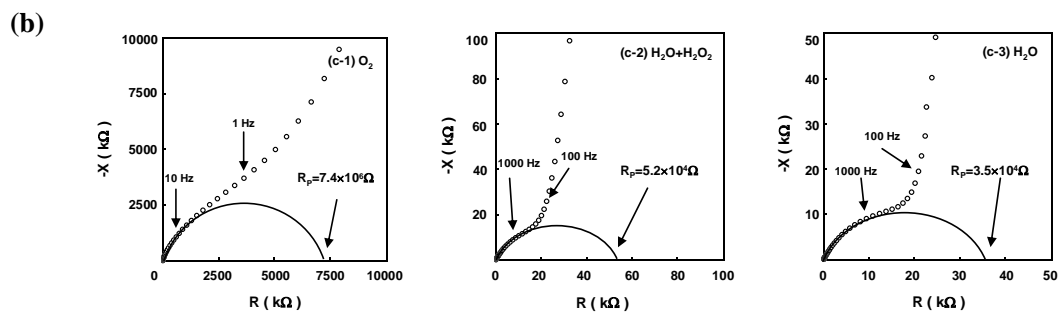
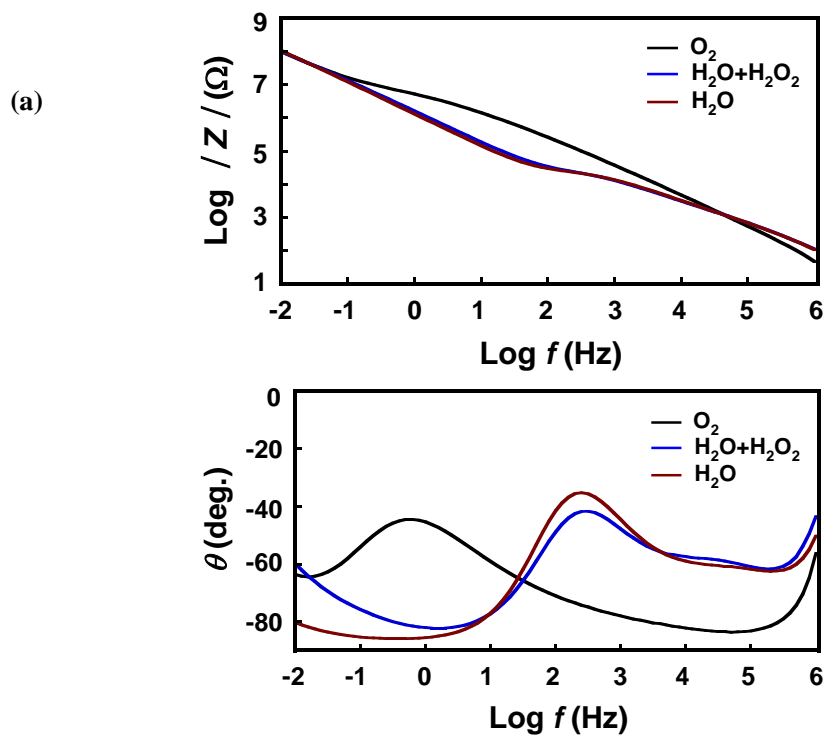


図 3.19 O_2 、 H_2O 、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて作製した
水和 ZrO_2 薄膜のインピーダンス測定結果
(a) ボード線図 (b) Cole-Cole プロット

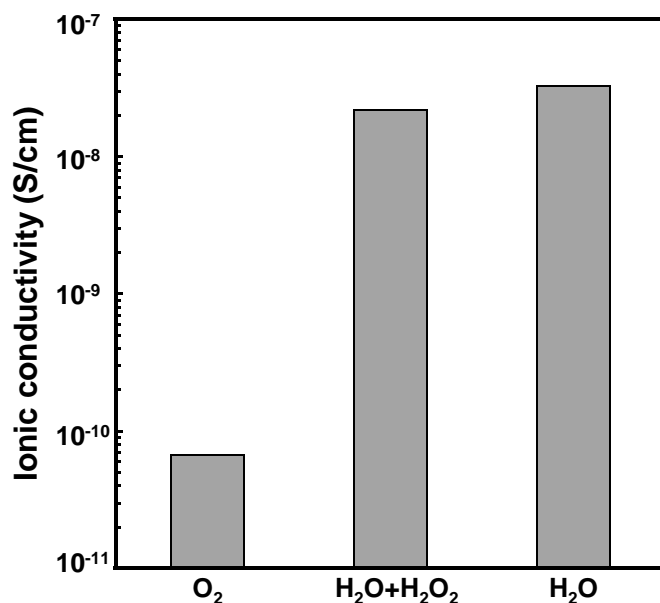


図 3.20 O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO₂ 薄膜のイオン伝導率

3.13 小括

反応ガスとして、O₂、H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いて水和 ZrO₂ 薄膜を作製した。プラズマ状態、結晶構造、化学結合状態、表面形態、膜密度、屈折率、組成比、及びイオン伝導性の評価を行い、以下の結果が得られた。

(1) H₂O、及び H₂O+H₂O₂ 混合ガスのプラズマ中において、O₂⁺イオン、O 原子、OH ラジカル及び H 原子による発光ピークが確認された。H₂O 及び H₂O₂ 分子の解離による OH や H などの活性種が膜中に取り込まれることによって、水和 ZrO₂ 薄膜が作製されることが考えられる。

(2) すべての試料において、単斜晶構造の ZrO₂ 薄膜が形成された。また、FTIR スペクトルから、全ての試料において、2800-3700cm⁻¹ に水素結合した OH 結合の伸縮振動に対応する吸収ピークが観察された。この OH 結合のピーク強度は、H₂O ガスを用いた場合に最も強く、O₂ ガスを用いた場合に最も弱いことが判つ

た。

(3) O_2 ガスを用いて作製した試料の膜密度は約 5.24 g/cm^3 、屈折率は 2.09 と高く、水含有量 n は 0.2 と最も小さい。これに対し、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の膜密度は $4.1\sim 4.3 \text{ g/cm}^3$ 、屈折率は、約 1.9 と低い値である。最も高い水含有量 $n=0.5$ が H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜で得られた。

(4) H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜は、 O_2 ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜より、イオン伝導率が 300-500 倍大きい。また、 H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜で、最も高いイオン伝導率 $3.3\times 10^{-8} \text{ S/cm}$ が得られた。

(5) イオン伝導率が増加した要因は、低膜密度の薄膜の形成と膜中に取り込まれた水含有量が高いためと考えられる。

参考文献

- [1] M.J. Duggan, T. Saito, T. Niwa : Solid State Ion. **62** (1993) 15.
- [2] K. Tajima, Y. Yamada, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimora : Solid State Ionics **180** (2009) 654.
- [3] T. Saito, Y. Ushio, M. Yamada, and T. Niwa : Solid State Ionics **40-41** (1990) 499.
- [4] J.S. Kim, H.A. Marzouk, P.J. Reucroft : Thin Solid Films **254** (1995) 33.
- [5] V.M.M. Mercier, P. van der Sluis : Solid State Ionics **145** (2001) 17.
- [6] <http://www.iwatani.co.jp/jpn/h2/faq/faq.html>
- [7] Y. Abe, N. Itadani, M. Kawamura, K. Sasaki, and H. Itoh : Jpan. J. Appl. Phys. **46** (2007) 777.
- [8] 山竹 厚：“水中マイクロプラズマの安定生成とラジカル反応に関する研究”，学位論文，東京工業大学 (2007).
- [9] I. A. Soloshenko, V. V. Tsiolko, V. A. Khomich, V. Yu. Bazhenov, A. V. Ryabtsev, A. I. Schedrin, and I. L. Mikhno : IEEE Transactions on Plasma Science, **30**(4) (2002) 1440.
- [10] D. R. Lide: “CRC Handbook of Chemistry and Physics” (CRC Press, Boca Raton, FL, 2003) 84th ed. Sect. 10.
- [11] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon : “The Identification of Molecular Spectra” (Chapman and Hall, London, 1976) p. 261.
- [12] 国立天文台：“理科年表”，丸善株式会社 (2010).
- [13] 日本化学会：“化学便覧 基礎編Ⅱ”，丸善株式会社 (1958).
- [14] Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No. 37-1484.
- [15] 笛木 和雄，清山 哲郎，田部 浩三：“金属酸化物と複合酸化物”，講談

社 (1978).

[16] G. Štefanić, S. Musić, A. Gajović : J. Mol. Struct. **744** (2005) 541.

[17] I.I. Štefanć, S. Musić, G. Štefanić, A. Gajović : J. Mol. Struct. **480** (1999) 621.

[18] Y. Sone, A. Kishimoto, T. Kudo : Solid State Ionics **66** (1993) 53.

[19] M. Takeuchi and M. Anpo : Materials Integration 19 (2006) 35 [in Japanese].

[20] Accelerator techniques group (ATG) analysis report 14 Feb 2011.

第 4 章 H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜に及ぼす 基板温度の影響

4.1 緒言

3 章で述べたように、 H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜で、最も高いイオン伝導率 ($3.3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$) が得られた。そこで、本章では、反応ガスに H_2O を用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の物性とイオン伝導率へ及ぼす基板温度の影響について、検討を行う。

4.2 実験方法

反応ガスに H_2O ガスを用いた反応性スパッタリング法により、水和 ZrO_2 ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 薄膜を作製した。スパッタガス圧力は 50 mTorr, RF パワーは 50W で一定として、基板温度は $-30^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。

4.3 堆積速度

まず、基板温度を $-30^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜の堆積速度を図 4.1 に示す。堆積速度は Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の膜を用い、エリプソメータで測定した膜厚を堆積時間で割って求めた。

この図からわかるように、基板温度の低下に伴い、堆積速度は増加した。その理由は、図 3.4 の水の蒸気圧曲線から説明できる。温度の低下に伴い、水の蒸気圧が急激に減少するため、基板温度を低下させると、成膜時に膜表面から水分子の脱離が抑制できると考えられる。したがって、基板温度の低下とともに、より多くの水分子を膜中に取り込むことで、ポーラスな膜構造になり、堆積速

度が増加したものと考えられる。

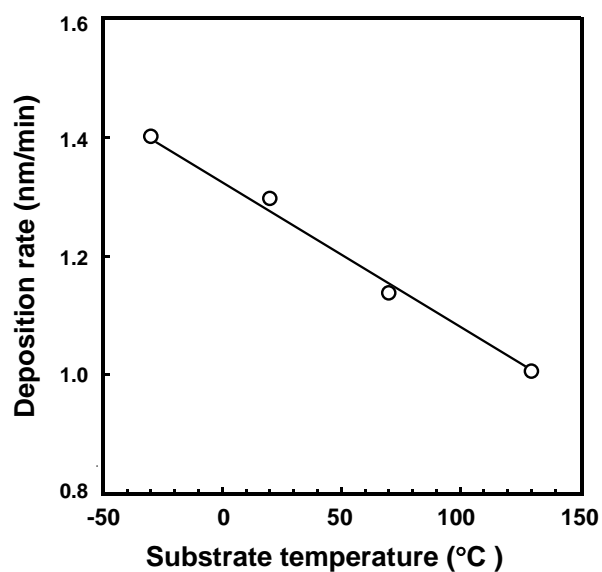


図 4.1 水和 ZrO_2 薄膜の堆積速度に及ぼす基板温度の影響

4.4 結晶構造

次に、基板温度を変化させて作製した試料の結晶構造を調べるためにXRD測定を行った。図4.2はSi基板上に作製した膜厚が約 $1\mu\text{m}$ の水和 ZrO_2 薄膜のXRDパターンを示している。

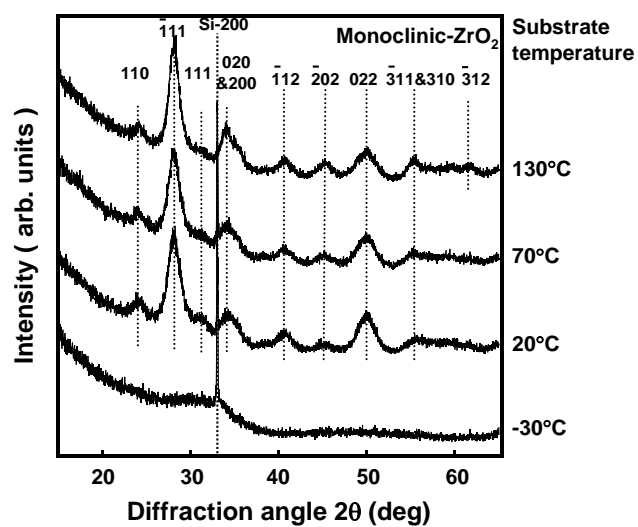


図4.2 基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜のXRDパターン

図4.2において、まず、 -30°C で作製した試料では、明瞭な回折ピークが見られないため、膜の構造はアモルファス構造であることが判った。これに対し、 20°C 、 70°C 、 130°C で作製した試料においては、単斜晶 ZrO_2 に対応するブロードな回折ピークが見られ、単斜晶構造の ZrO_2 薄膜が形成されていることが判った^[1]。表3.4により、単斜晶構造の ZrO_2 は 650°C 以上で、形成されることが知られているが^[2]、本研究では、基板温度が 20°C 以上で単斜晶構造が形成されている。これは高エネルギーのスパッタ粒子が基板表面に付着し、 ZrO_2 膜が堆積する際の非平衡形成過程のためだと考えられる。

4.5 化学結合状態

次に、作製した試料の化学結合状態を調べるために、FTIR測定を行った。図4.3は、Si基板上に作製した膜厚が約 $1\mu\text{m}$ の水和 ZrO_2 薄膜のFTIRスペクトルを示している。

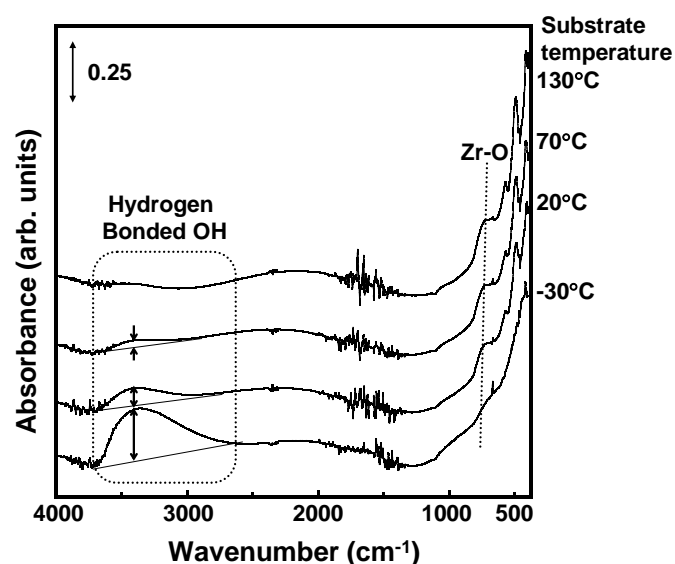


図 4.3 基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜の FTIR スペクトル

この図から、全ての試料において、 740cm^{-1} に Zr-O 結合に対応するショルダーが観察され、 ZrO_2 薄膜が形成されたことが判った^[3,4]。また、このピークの強度は基板温度の上昇に伴い、増加した。また、 $2800\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ に水素結合した OH 基の伸縮振動に対応する吸収ピークが観察されるが^[5]、基板温度の上昇に伴い、それらのピーク強度は減少している。この結果より、基板温度を上昇させると、水和酸化物が形成しづらくなったことがわかる。これは、図 3.4 に示した水の蒸気圧曲線から予想されるように、基板温度の上昇に伴い、膜表面から再蒸発する H_2O 分子が増えるためではないかと考えられる。

4.6 膜密度

次に、基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜の膜密度を調べるために XRR 測定を行い、さらに、定量的な密度を調べるため、シミュレーションを行った。図 4.4 は、基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜の X 線反射率の測定結果、及びシミュレーション結果を示す。

シミュレーションには、表面層/ ZrO_2 /界面層/ SiO_2 /Si モデル構造(図 3.11b)を用いた。図 4.4 から分かるように、測定結果のカーブとシミュレーション結果のカーブがよくフィットしていることから、想定したモデル構造と同じ積層構造が得られていることが示唆される。すなわち、シミュレーションの結果は作製した薄膜に、界面層及び表面層が存在していることを示唆している。

シミュレーションにより、推定した膜密度の結果を図 4.5 に示す。この図より、基板温度の低下に伴い、膜密度が減少していることが判った。また、単斜晶 ZrO_2 の密度(バルク値) 5.85g/cm^3 と比べて^[2]、作製した水和 ZrO_2 薄膜の密度はかなり小さいことから、ポーラスな膜構造になっていると考えられる。これは多くの水分子が膜内部に取り込まれたためではないかと考えられる。

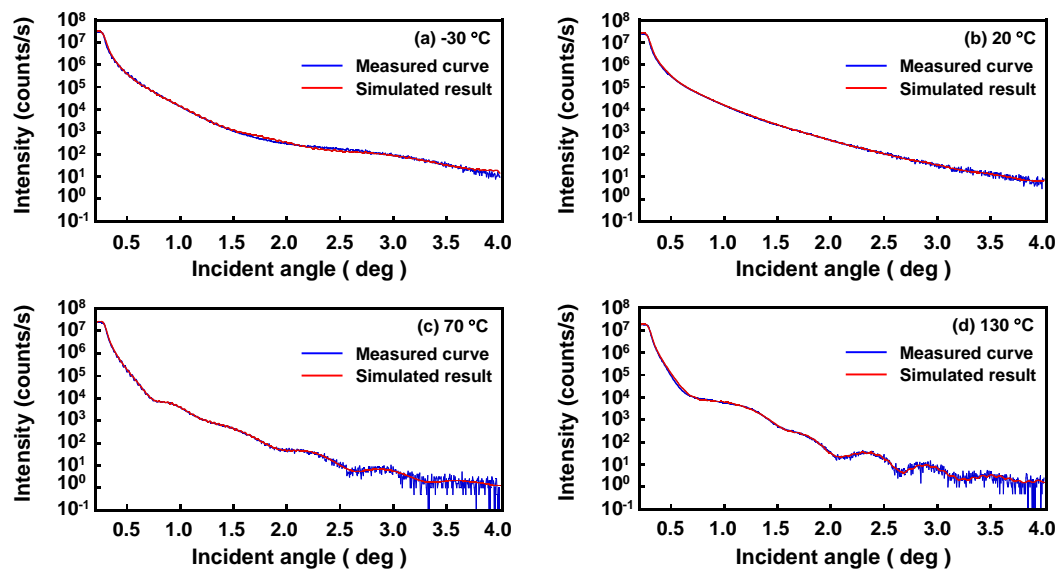


図 4.4 基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜の X 線反射率の測定結果とシミュレーション結果

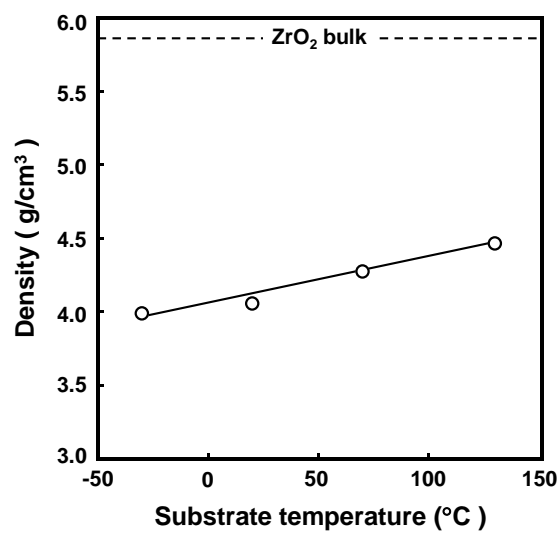


図 4.5 水和 ZrO_2 薄膜の膜密度の基板温度による変化

4.7 屈折率

図 4.6 は、Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の水和 ZrO_2 薄膜の屈折率を示している。この図より、基板温度の低下に伴い、屈折率が減少していることが判った。また、単斜晶 ZrO_2 の屈折率(バルク値)2.15 と比べ^[2]、屈折率はかなり小さいことが判った。この結果は 4.6 節に示した膜密度の結果と対応している。

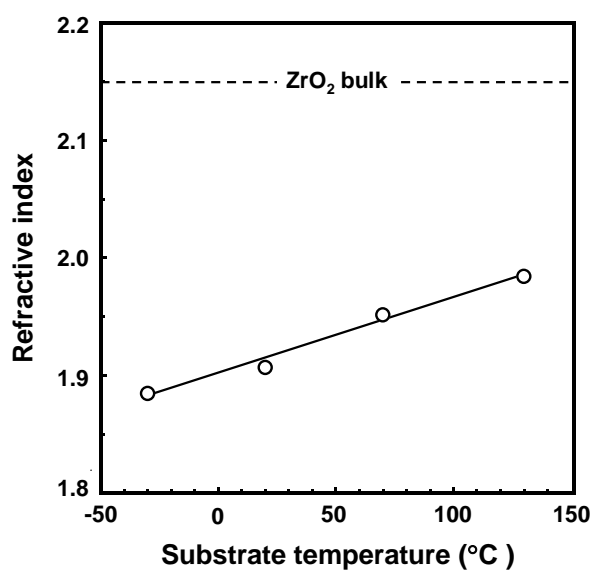
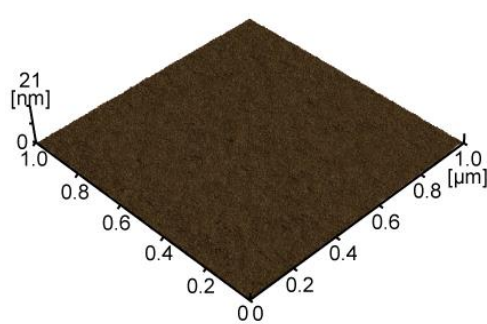


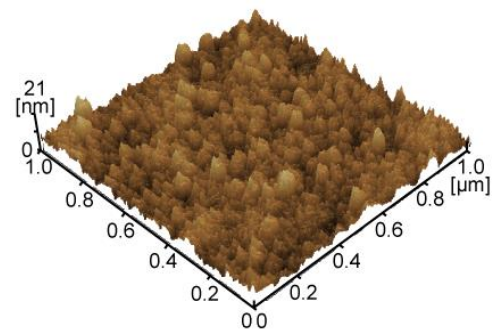
図 4.6 水和 ZrO_2 薄膜の屈折率の基板温度による変化

4.8 表面形態

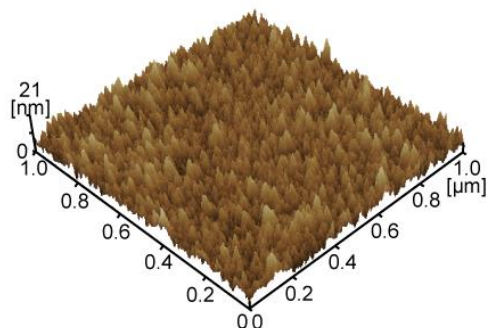
次に、基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜の表面形態を観察するために AFM 測定を行った。図 4.7 と 4.8 は Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の水和 ZrO_2 薄膜の表面形態の三次元画像及び表面プロファイルを示している。



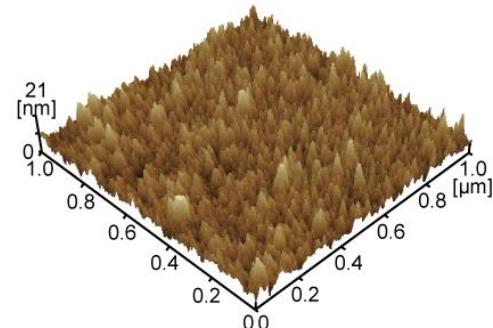
(a) $T_s = -30^\circ\text{C}$



(b) $T_s = 20^\circ\text{C}$



(c) $T_s = 70^\circ\text{C}$



(d) $T_s = 130^\circ\text{C}$

図 4.7 基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜の AFM 画像

この図より、基板温度の低下に伴い、2 乗平均面粗さ R_{ms} は低下したことが判った。特に、 -30°C で作製した薄膜は他の基板温度で作製した薄膜と比べ、 R_{ms} が 0.18 nm と小さく、非常に平坦な膜が形成されたことが判った。さらに、Si 基板の R_{ms} は 0.12 nm であることから、基板温度 -30°C で作製した試料の R_{ms} は、ほぼ基板と同じであることが判った。これは図 4.2 に示したように、基板温度 -30°C で作製した膜はアモルファスであるのに対し、基板温度が 20°C 以上で作製した薄膜は結晶化しているためと考えられる。

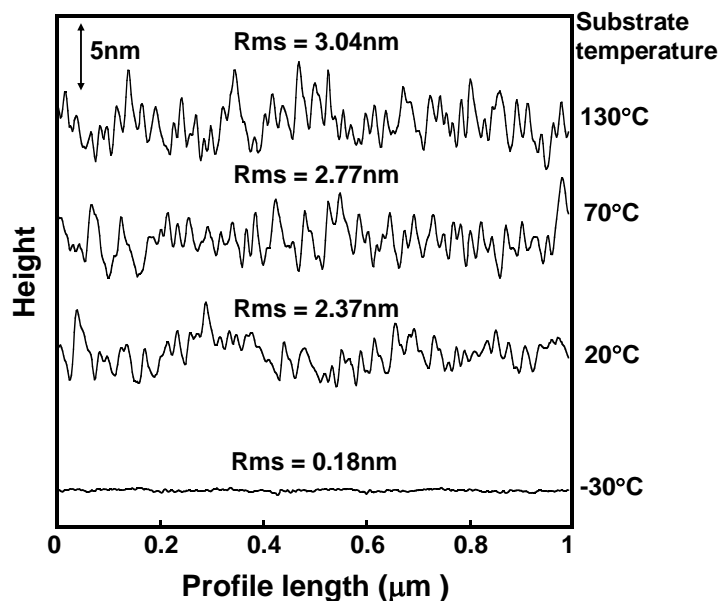


図 4.8 基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜の AFM 断面プロファイル

4.9 膜中の ZrO_2 、Void 及び H_2O の体積分率

基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜中の ZrO_2 、Void 及び H_2O の体積分率を FTIR、屈折率、及び膜密度の測定結果をもとに推定した。

まず、膜中に取り込まれた水分子の量は以下の Lambert-Beer law により、評価する。

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon c d \quad (4.1)$$

ここで、 A は吸光度、 T は透過率、 ε はモル吸光係数、 c は媒質のモル濃度、 d は膜厚を表している。

まず、水分子のモル吸光係数は純水の吸光係数と同じだと仮定する。純水の吸光係数は以下の式で求められる。

$$\varepsilon = 0.434 \cdot \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4.2)$$

ここで、 k は吸光係数 (波数が 3404 cm^{-1} で、 $k=0.2804$ ^[6]), λ は波長、 c は純水

のモル濃度(=55.5 mol/l)を表している。

この式により、純水の吸光係数 $\varepsilon = 93.7 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ が求められる。この値を式 (4.1) に代入し、FTIR スペクトルから得られる吸光度 A より、膜中に取り込まれた水分子のモル濃度が求められる。

4.6 及び 4.7 節で述べたように、膜中に水分子が取り込まれることにより、ポーラスな膜構造になり、膜密度及び屈折率が低下すると考えられる。そこで、膜中に存在するボイドの体積分率を評価することにした。作製した薄膜の膜密度及び屈折率は、以下の式で表すことができると仮定する^[7]。

$$\rho_{\text{film}} = q_{\text{ZrO}_2} \rho_{\text{ZrO}_2} + q_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}} + q_{\text{void}} \rho_{\text{void}} \quad (4.3)$$

$$n_{\text{film}}^2 - 1 = q_{\text{ZrO}_2} (n_{\text{ZrO}_2}^2 - 1) + q_{\text{H}_2\text{O}} (n_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 1) + q_{\text{void}} (n_{\text{void}}^2 - 1) \quad (4.4)$$

$$q_{\text{ZrO}_2} + q_{\text{H}_2\text{O}} + q_{\text{void}} = 1 \quad (4.5)$$

ここで、 ρ_{film} は薄膜試料の密度、 ρ_{ZrO_2} は単斜晶 ZrO_2 の密度のバルク値 ($5.85 \text{ g}/\text{cm}^3$)、 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ は純水の密度 (25°C で、 $0.997 \text{ g}/\text{cm}^3$)、 ρ_{void} はボイドの密度で 0 である。また、 n_{film} は薄膜試料の屈折率、 n_{ZrO_2} は単斜晶 ZrO_2 の屈折率のバルク値 (2.15)、 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ は純水の屈折率 (1.33)、 n_{void} はボイドの屈折率で 1 である。 q_{ZrO_2} 、 $q_{\text{H}_2\text{O}}$ 及び q_{void} は膜中の ZrO_2 、 H_2O 、及びボイドの体積分率を表している。

ZrO_2 、 H_2O 、及びボイドの体積分率の計算結果を図 4.9 に示した。図中の白丸印で示した H_2O の体積分率は FTIR 測定から求めた水分子のモル濃度から計算した結果、黒四角と黒三角印は式(4.3)に示した膜密度から求められた結果で、白四角と白三角印は式(4.4)に示した屈折率から求めた結果である。

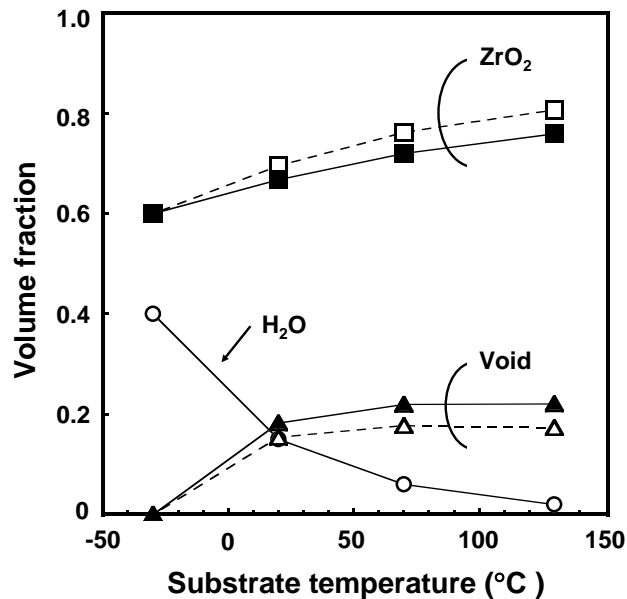


図 4.9 水和 ZrO_2 薄膜中の ZrO_2 、Void 及び H_2O の体積分率の基板温度による変化

(■と▲印は式(4.3), □と△印は式(4.4)より計算した)

この図より、膜密度から求めた ZrO_2 、及びボイドの体積分率の結果は屈折率から求めた結果と良く一致しており、基板温度の上昇に伴い、 ZrO_2 及び Void の体積分率が徐々に増加し、 H_2O の体積分率が徐々に低下していることが判った。

ZrO_2 及び H_2O の体積分率から求めた $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 薄膜中の水含有量 n の結果を図 4.10 に示した。-30°C で作製した薄膜で、最も高い $n=0.78$ が得られた。なお、図中の黒丸印は式(4.3)に示した膜密度から求められた結果で、白丸印は式(4.4)に示した屈折率から求めた結果である。

図 3.18 に示した RBS、及び HFS 分析による水含有量の結果と比べ、FTIR と屈折率、及び膜密度から求めた水含有量は約 1/2 と小さな結果となった。水分子のモル吸収係数が純水中と ZrO_2 膜中で異なることが原因の一つと考えられる。

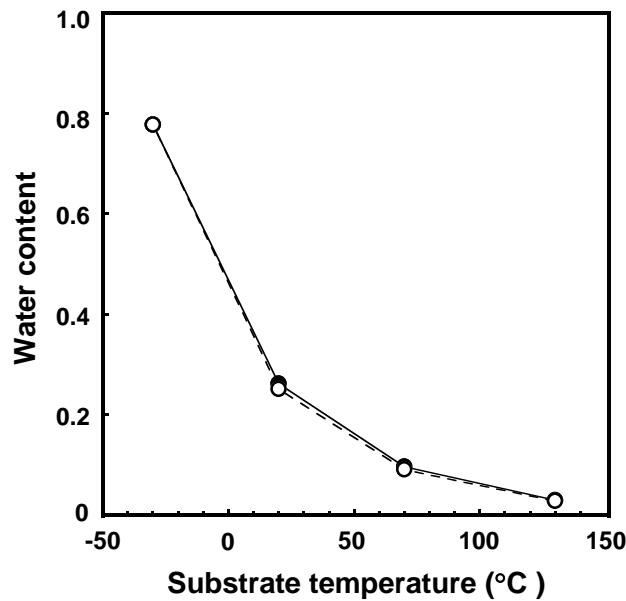


図 4.10 水和 ZrO_2 薄膜中の H_2O のモル比の基板温度による変化

(●印は式(4.3), ○印は式(4.4)より計算した)

4.10 イオン伝導率

次に、基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導性を調べるためにインピーダンス測定を行った。試料は、ITO 付きガラス基板上に作製した膜厚が約 $1\mu\text{m}$ の水和 ZrO_2 薄膜を用いた。

シミュレーションに用いた等価回路は図 2.15 と同じである。図 4.11(a)はインピーダンスのボード線図を示す。この図より、位相角 θ のピークが基板温度の低下に伴い、高周波数側にシフトしていることが判る。図 4.11(b)は作製した試料の複素インピーダンスの Cole-Cole プロットを示す。このプロットの高周波数側に現れた半円の直径は試料のイオン伝導による抵抗 R_p に対応する。この図より、基板温度の上昇に伴い、作製した水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導による抵抗 R_p が増加したことが判った。

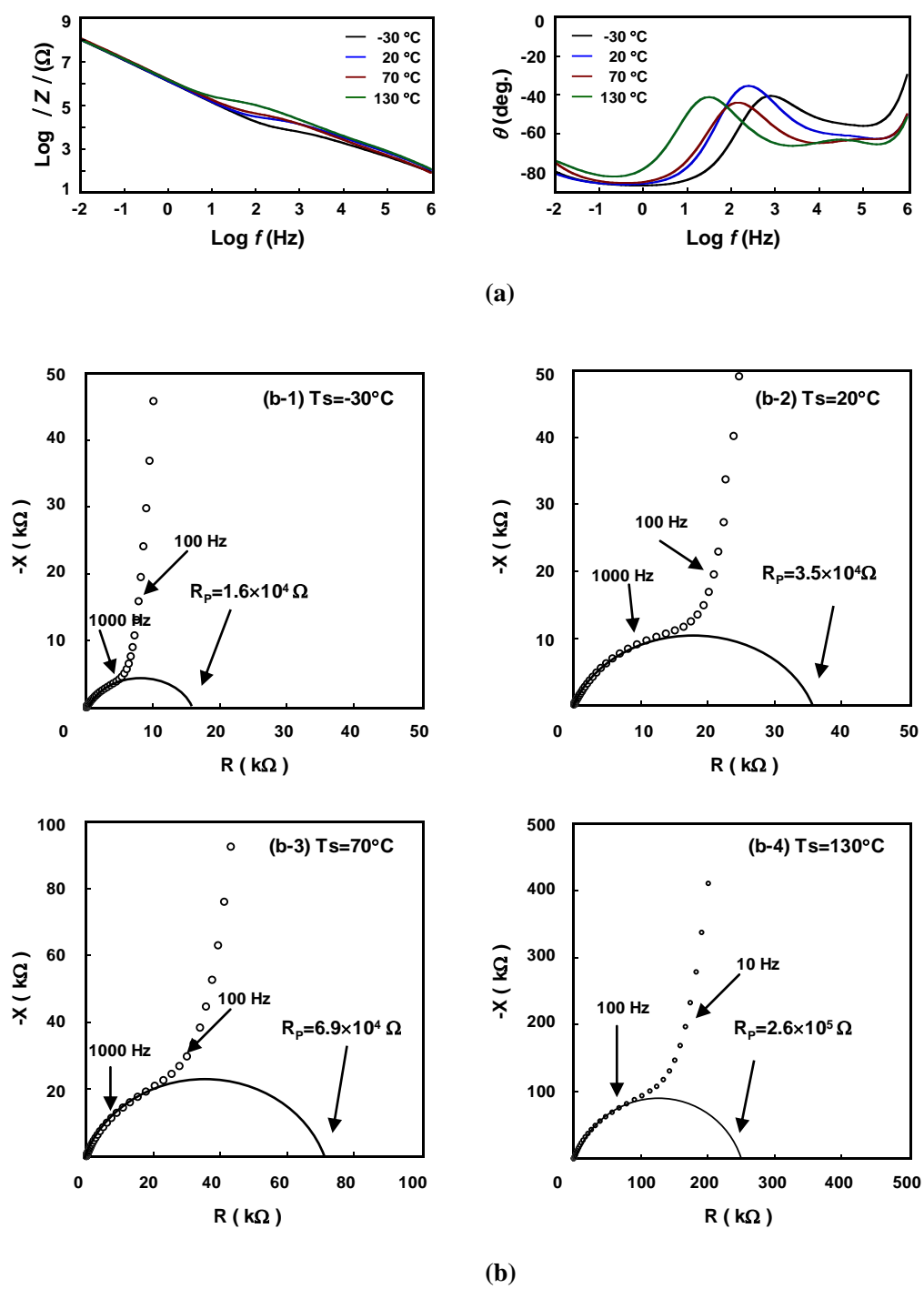


図 4.11 基板温度を変化させて作製した水和 ZrO_2 薄膜のインピーダンス測定結果
(a) ボード線図 (b) Cole-Cole プロット

図 4.11(b)に示した Cole-Cole プロットより得られたイオン伝導による抵抗 R_p から計算したイオン伝導率を図 4.12 に示している。この図から分かるように、基板温度の低下に伴い、イオン伝導率が増加したことが判った。また、基板温度が -30°C で作製した水和 ZrO_2 薄膜では、最も高いイオン伝導率 $6 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ が得られた。これはプロトン伝導性固体電解質として、有望であると考えられる。また、基板温度の低下に伴い、膜密度が減少するとともに、膜中に取り込まれた水分子が増加することにより、水分子から解離したプロトン(H^+ イオン)濃度が増加し、これがイオン伝導の向上に寄与していると考えられる。

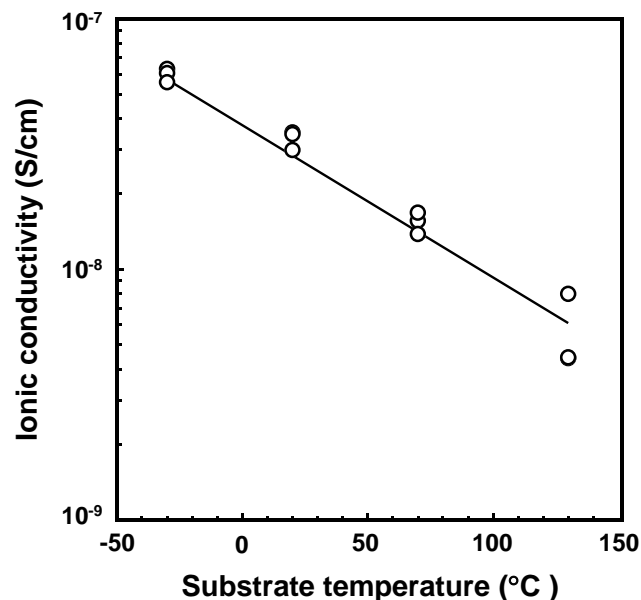


図 4.12 水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導率の基板温度による変化

4.5 節及び 4.6 節により、基板温度の低下に伴い、膜中に取り込まれた水分子が増加すること、及び膜密度が低下することが判った。従って、基板温度をさらに低下することにより、イオン伝導性がもっと向上することができるのではないかと予想される。

4.11 小括

反応ガスに H_2O を用い、基板温度を変化させて水和 ZrO_2 薄膜を作製した。結晶構造、化学結合状態、表面形態、膜密度、屈折率、組成比及びイオン伝導性の評価を行い、以下の結果が得られた。

(1) 基板温度が -30°C で作製した薄膜の構造はアモルファス構造であるが、 20°C 以上で作製した薄膜は単斜晶構造の ZrO_2 薄膜になっている。

(2) FTIR スペクトルから、全ての試料において、 $2800\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ に水素結合した OH に対応する吸収ピークが観察され、そのピーク強度は基板温度の低下に伴い、増大した。

(3) 膜密度、屈折率及び表面粗さ R_{ms} は基板温度の低下に伴い、減少した。また、水含有量 n 及びイオン伝導率は基板温度の低下に伴い、増加した。基板温度 -30°C で最も高いイオン伝導率 $6 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ が得られた。

(4) 水分子から解離したプロトンがイオン伝導に寄与していると考えられる。

参考文献

- [1] Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No. 37-1484.
- [2] 笛木 和雄, 清山 哲郎, 田部 浩三 : “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社 (1978).
- [3] G. Štefanić, S. Musić, A. Gajović : J. Mol. Struct. **744** (2005) 541.
- [4] I.I. Štefanć, S. Musić, G. Štefanić, A. Gajović : J. Mol. Struct. **480** (1999) 621.
- [5] Y. Sone, A. Kishimoto, T. Kudo : Solid State Ionics **66** (1993) 53.
- [6] M. R. Querry, D. M. Wieliczka, and D. J. Seselsteim : in Handbook of Optical Constants of Solids II , ed. E. D. Palik, Academic Press, San Diego, CA (1991).
- [7] R. Jacobsson: in Physics of Thin Films ed. G. Hass, M. H. Francombe, and R. W. Hoffman, Academic Press, New York (1975) Vol. 8.

第 5 章 H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜に及ぼす熱処理温度の影響

5.1 緒言

第 3 章と第 4 章では、反応ガスの種類、及び基板温度をパラメーターとして変化させて水和 ZrO_2 薄膜を作製した。結果として、 H_2O ガス 100%を用い、基板温度が -30°C で作製した薄膜で最も高いイオン伝導率 $6 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ が得られた。また、低膜密度、及び膜中に取り込まれた水分子量の増加がイオン伝導の向上に寄与していると考えられる。本章では、作製した水和 ZrO_2 薄膜の耐熱性を調べるため、熱処理温度を $100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて、膜密度及び膜中に取り込まれた水分子量とイオン伝導性の変化について、検討を行った。

5.2 実験方法

反応ガスに H_2O と D_2O ガスを用いた反応性スパッタリング法により、水和 ZrO_2 ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 薄膜を作製した。スパッタガス圧力は 50 mTorr, RF パワーは 50W, 基板温度は 20°C で一定とした。作製した水和 ZrO_2 薄膜は、大気中で 100, 200, 250, 300, 350°C で、2 時間熱処理を施し、熱処理後の試料の結晶構造、化学結合状態、表面形態、膜密度、屈折率、組成比、及びイオン伝導性の評価を行った。

5.3 結晶構造

まず、熱処理温度を変化させて作製した試料の結晶構造を調べるために XRD 測定を行った。図 5.1 は Si 基板上に作製した膜厚が約 $1 \mu\text{m}$ の水和 ZrO_2 薄膜の熱処

理前後のXRDパターンを示している。

図5.1において、すべての試料において、単斜晶 ZrO_2 に対するブロードなピークが見られ、単斜晶構造の ZrO_2 薄膜が形成されていることが判った^[1]。また、熱処理温度の上昇に伴い、これらのピークは若干高角度側にシフトすることから、格子定数が減少していると考えられる。

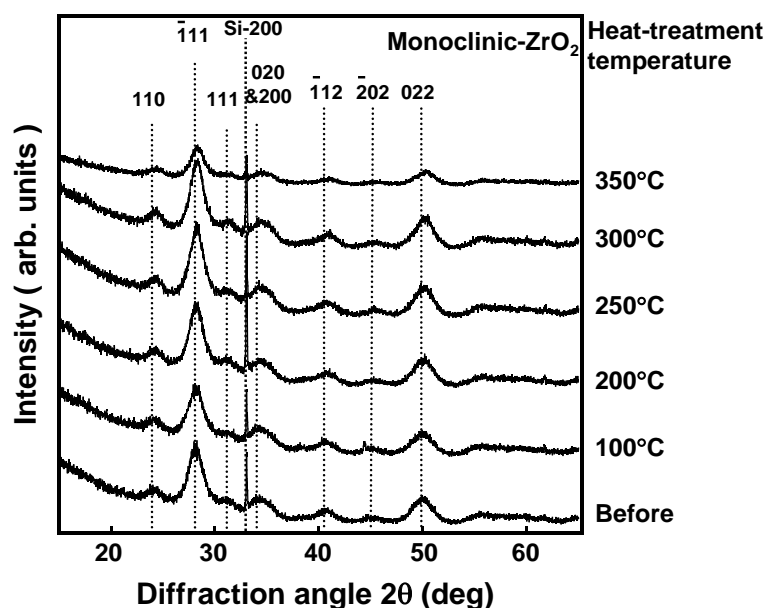


図 5.1 水和 ZrO_2 薄膜の熱処理前後の XRD パターン

5.4 化学結合状態

次に、熱処理前後の試料の化学結合状態を調べるために、FTIR測定を行った。図5.2はSi基板上に作製した膜厚が約 $1\mu\text{m}$ の水和 ZrO_2 薄膜の熱処理前後のFTIRスペクトルを示している。

この図から、全ての試料において、 740cm^{-1} に Zr-O 結合に対応するショルダーが観察され、 ZrO_2 薄膜が形成されたことが判った^[2,3]。また、このピークの強度は熱処理温度の上昇に伴い、増加した。一方、熱処理前、及び 300°C 以下で熱処理した後の試料では、 $2800\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ に水素結合した OH に対するピークが観察

された^[4]。このピークの強度は250°Cで、わずかに減少し、350°Cでピークが完全に消滅した。このことにより、300°C以下の温度で熱処理した後の膜には水分子が存在していることが判った。しかし、熱処理した後の膜中に存在している水分子は成膜中にプラズマから導入された水分子か、あるいは熱処理により、一旦膜中から脱離した後、また大気中から吸着した水分子か明らかではない。

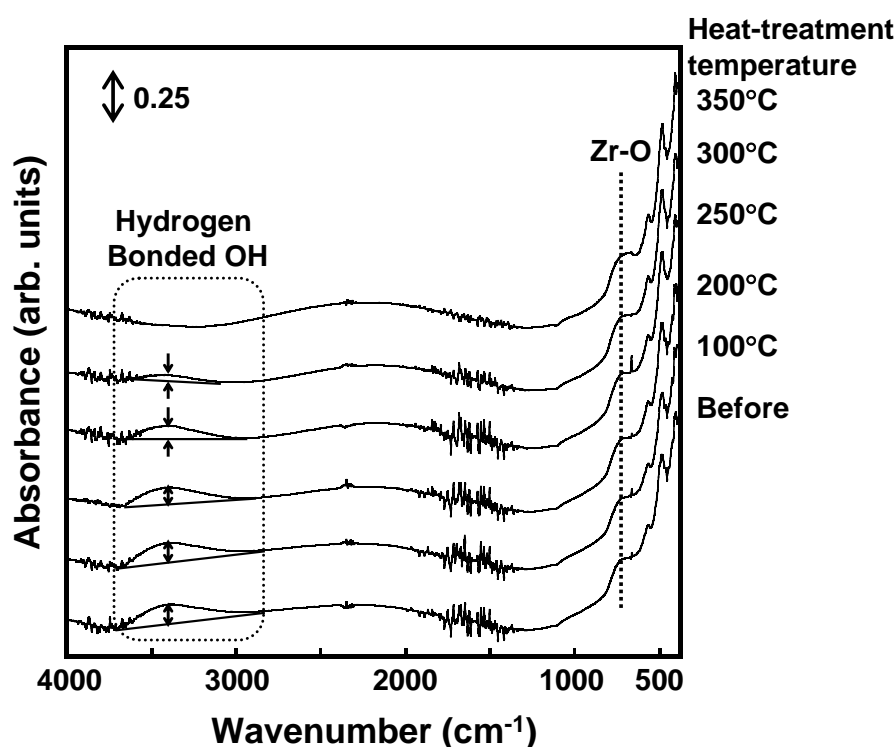


図 5.2 水和 ZrO_2 薄膜の熱処理前後の FTIR スペクトル

そこで、熱処理した後、膜中に存在している水分子の起源を明らかにするために、 D_2O を反応ガスとし、成膜した試料について FTIR 測定を行った。図 5.3 は D_2O ガス 100%、スパッタガス圧力を 50mTorr、RF パワーを 50W、基板温度を 20°C で一定として、Si 基板上に作製した膜厚が約 $1\mu\text{m}$ の水和 ZrO_2 薄膜を 100°C~300°C で熱処理した前後の FTIR スペクトルを示している。

この図より、熱処理前の試料では、 $2800\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ に水素結合した OH に対する

ピーク，及び $2000\text{--}2600\text{cm}^{-1}$ に水素結合した OD に対するピークが明確に観察された^[5]。しかし， 100°C 以上の温度で熱処理すると，OD に対するピークがほとんど消滅した。図 5.4 は D_2O ガス 100%、スパッタガス圧力を 50mTorr、RF パワーを 50W、基板温度を 20°C で一定として、Si 基板上に作製した膜厚が約 $1\mu\text{m}$ の水和 ZrO_2 薄膜をスパッタチャンバーから大気中へ取り出した後の時間経過に伴う FTIR スペクトルの変化を示している。この図より，時間が長くなるとともに，水素結合した OD に対するピークが小さくなり、水素結合した OH に対するピークが大きくなることが判った。これは膜中の D_2O 分子の重水素(D)と大気中の H_2O 分子の軽水素(H)が交換したためと考えられる。

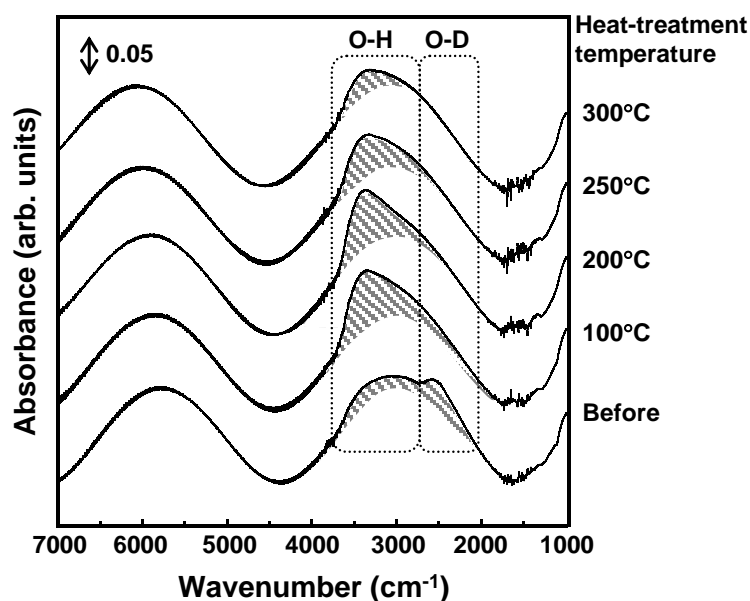


図 5.3 D_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の熱処理前後の FTIR スペクトル

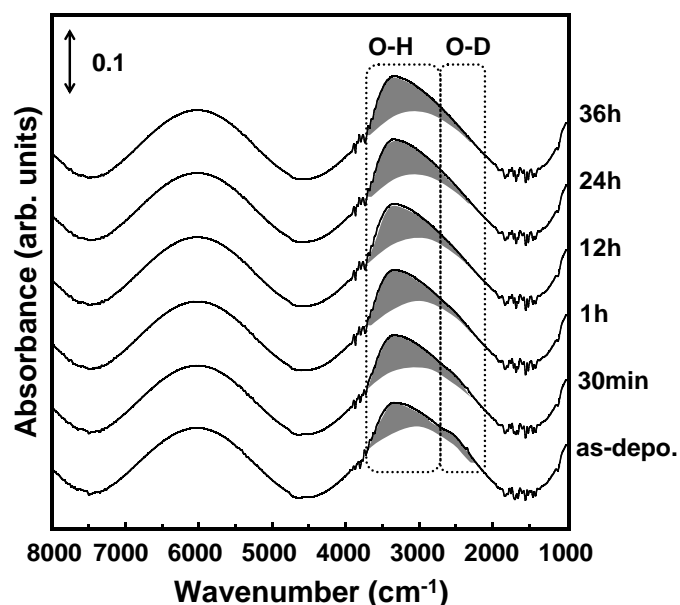


図 5.4 D_2O ガスを用い作製した
水和 ZrO_2 薄膜の大気中における FTIR スペクトルの時間変化

5.5 膜密度

次に、熱処理前後の試料の膜密度を調べるために XRR 測定とシミュレーションを行った。図 5.5 は熱処理前後の水和 ZrO_2 薄膜の X 線反射率の測定結果、及びシミュレーション結果を示す。

シミュレーションには、表面層/ ZrO_2 /界面層/ SiO_2 /Si モデル構造(図 3.11b)を用いた。この図より、測定結果のカーブに対して、シミュレーション結果のカーブがよくフィットしていることから、想定したモデル構造と同じ積層構造が得られていることが示唆される。すなわち、シミュレーションの結果は、熱処理後の薄膜にも、界面層及び表面層が存在していることを示唆している。

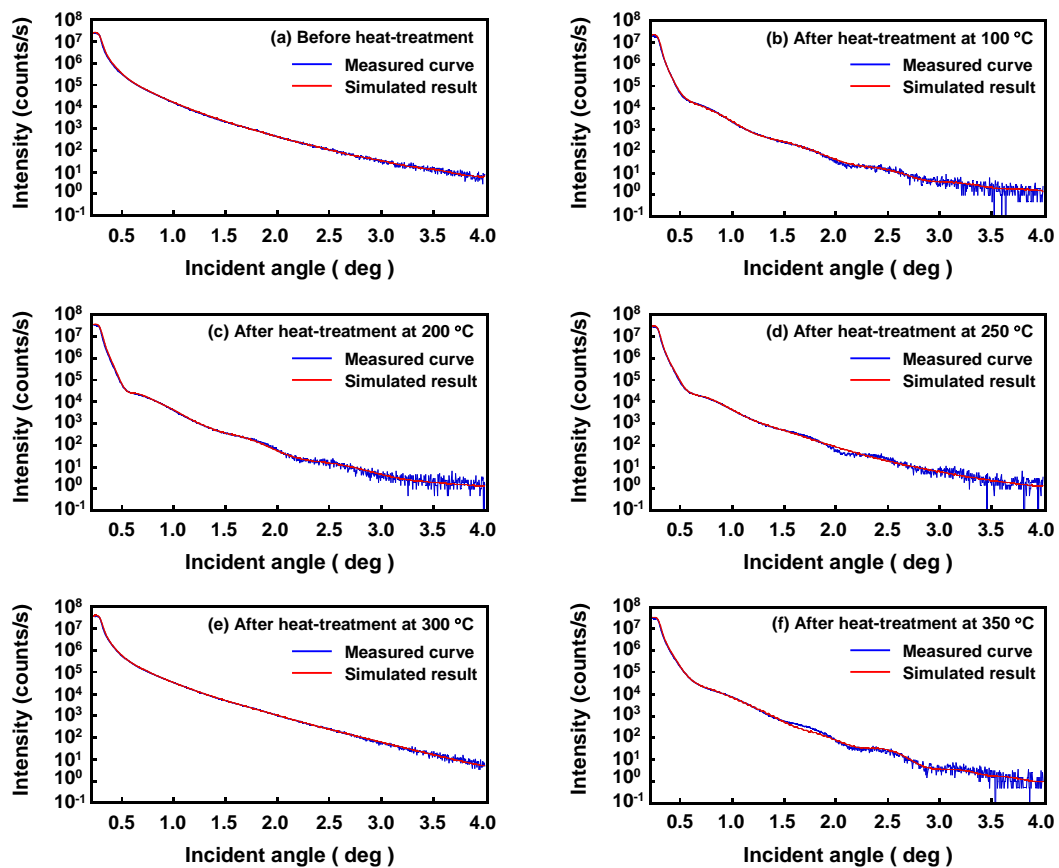


図 5.5 熱処理前後の水和 ZrO_2 薄膜の X 線反射率の測定結果とシミュレーション結果

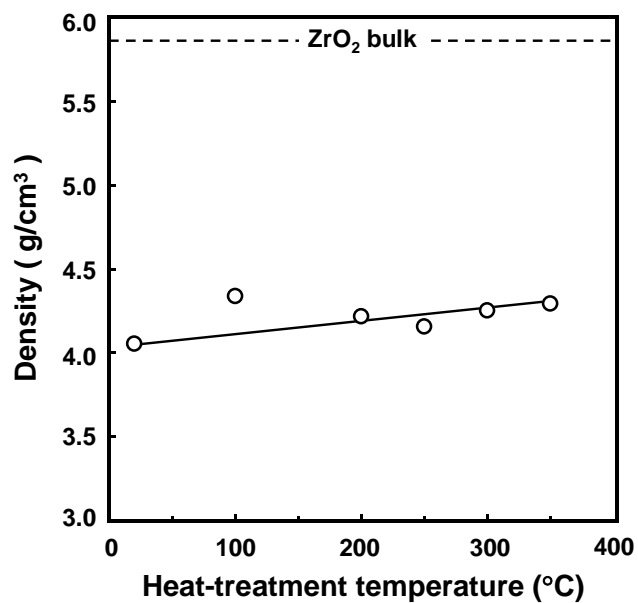


図 5.6 水和 ZrO_2 薄膜の膜密度の熱処理温度による変化

シミュレーションにより、推定した膜密度の結果は図 5.6 に示している。この図より、熱処理温度の上昇に伴い、膜密度が徐々に増加しているが、単斜晶 ZrO_2 の密度(バルク値) 5.85g/cm^3 と比べ^[6]、膜密度は小さいことが判った。

5.6 屈折率

図 5.7 は、膜厚が約 100nm の水和 ZrO_2 薄膜を用いて測定した屈折率の熱処理温度による変化を示している。この図より、熱処理温度の上昇に伴い、屈折率が徐々に増加しているが、単斜晶 ZrO_2 の屈折率(バルク値)2.15 と比べ^[6]、屈折率は小さいことが判った。この結果は図 5.6 に示した膜密度の結果と対応している。

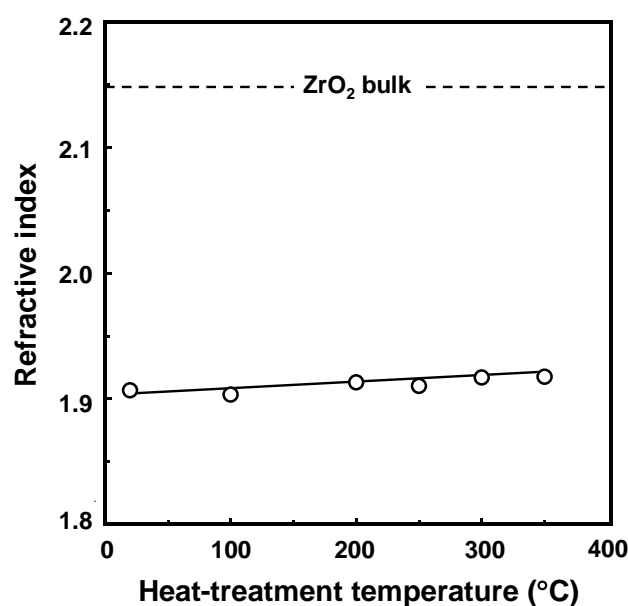


図 5.7 水和 ZrO_2 薄膜の屈折率の熱処理温度による変化

5.7 表面形態

次に、熱処理前後の試料の表面形態を観察するために AFM 測定を行った。図 5.8 と図 5.9 は Si 基板上に作製した膜厚が約 100nm の水和 ZrO_2 薄膜を 100°C ～

350°C の温度範囲で熱処理した前後における表面形態の三次元画像, 及び表面プロファイルを示している。

図 5.8 より, 熱処理した後, グ레인サイズが大きくなったことが判った。さらに, 図 5.9 からわかるように, 100°C~350°C の温度で熱処理した後の薄膜の Rms は 3.14~3.84 nm で, ほぼ同じであることが判った。これは図 5.1 に示したように、熱処理した後の薄膜の結晶性が大きく変わらなかったためと考えられる。

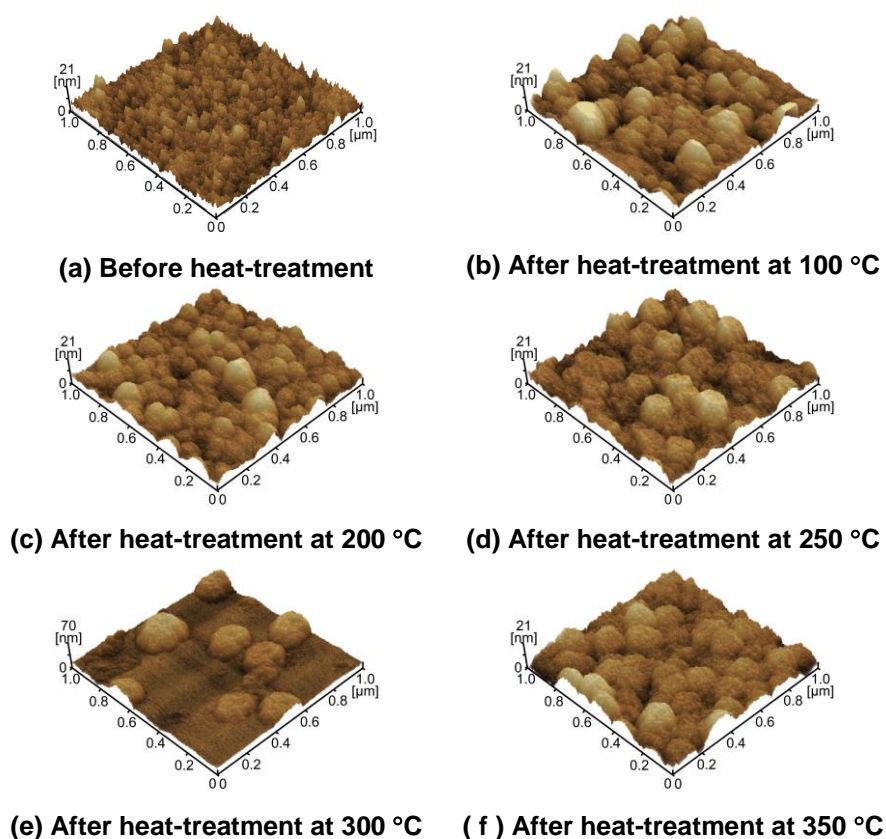


図 5.8 熱処理前後の水和 ZrO₂ 薄膜の AFM 画像

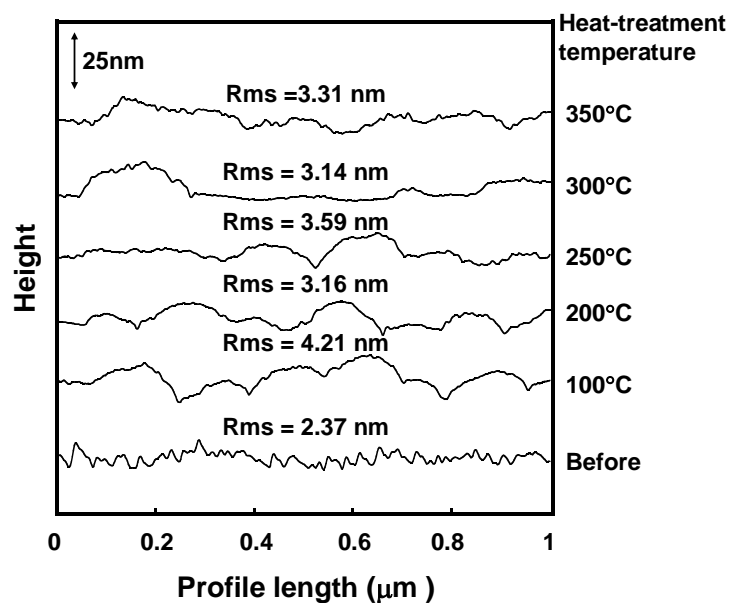


図 5.9 熱処理前後の水和 ZrO_2 薄膜の AFM 断面プロファイル

5.8 膜中の ZrO_2 、Void 及び H_2O の体積分率

熱処理前後の水和 ZrO_2 薄膜中の ZrO_2 、Void 及び H_2O の体積分率を FTIR、屈折率、及び膜密度の測定結果をもとに、4.9 節で説明した方法を用いて推定した。 ZrO_2 、 H_2O 、及びボイドの体積分率の結果を図 5.10 に示した。

この図より、膜密度から求めた ZrO_2 、及びボイドの体積分率の結果は、屈折率から求めた結果と良く一致しており、熱処理温度の上昇に伴い、 ZrO_2 及び Void の体積分率が徐々に増加していることがわかる。これは熱処理により、膜密度が増加し、水含有量が減少したためと考えられる。

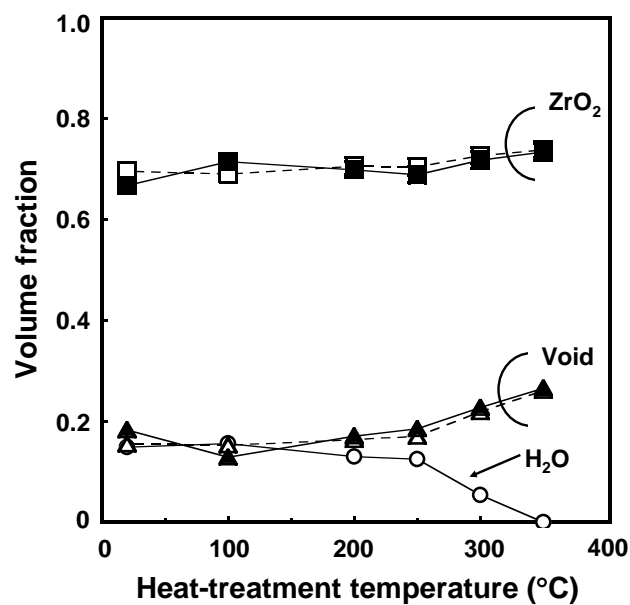


図 5.10 水和 ZrO_2 薄膜中の ZrO_2 , Void 及び H_2O の体積分率の熱処理温度による変化 (■と▲印は式(4.3), □と△印は式(4.4)より計算した)

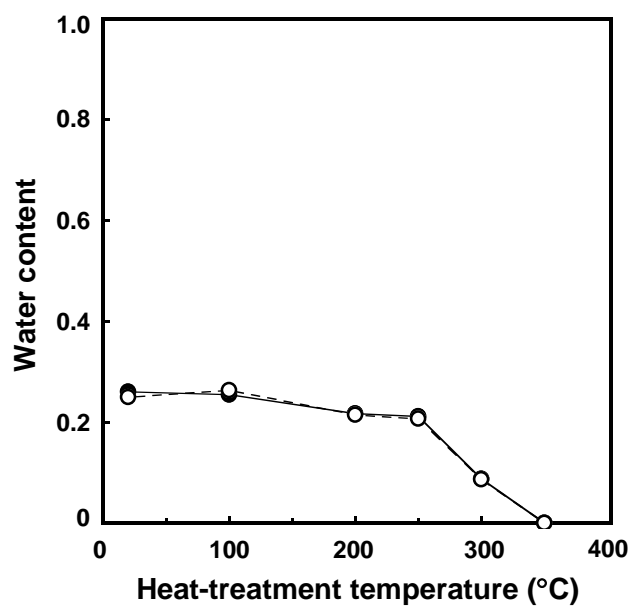


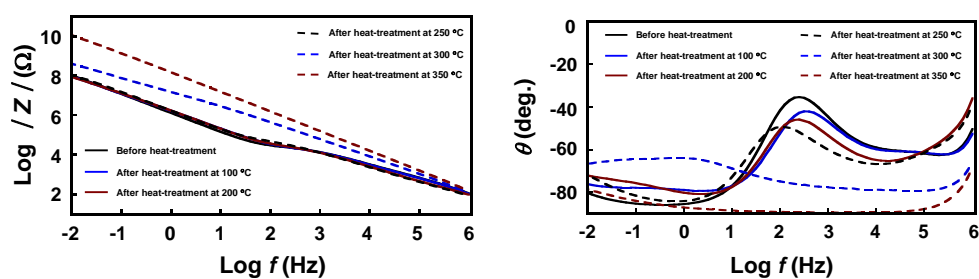
図 5.11 水和 ZrO_2 薄膜中の水含有量の熱処理温度による変化

ZrO_2 及び H_2O の体積分率から求められた $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 薄膜中の水含有量 n の結果は図 5.11 に示している。250°C 以下で熱処理した場合は、水含有量の値には大きな変化が認められなかった。これは表 3.4 に示したように 250°C 以下の ZrO_2

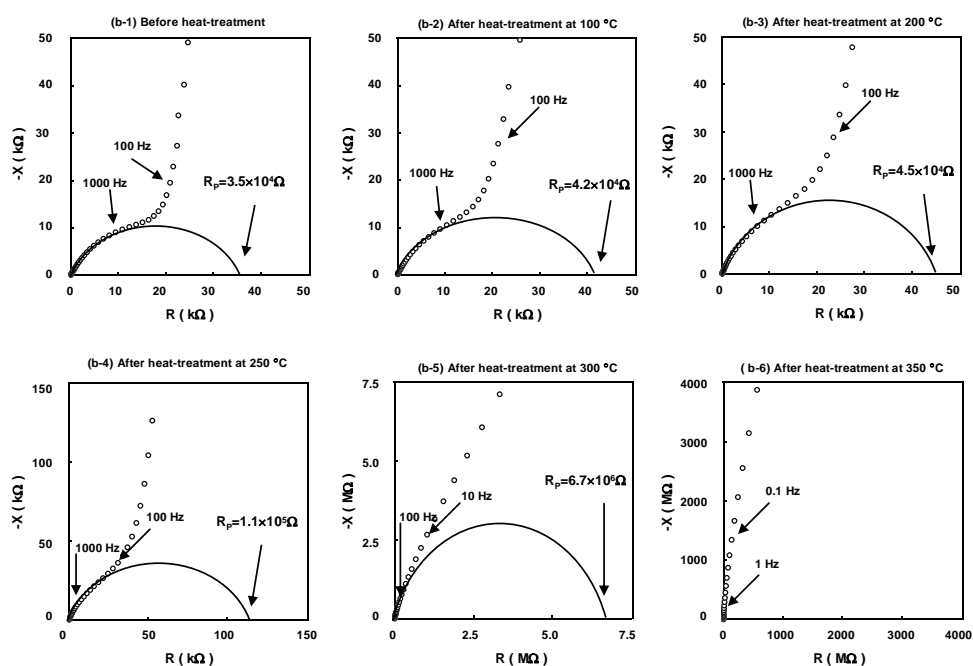
は水和物の形態で存在していることと対応していると考えられる。300°C 以上で熱処理した後は、水含有量の値は急に減少し、350°C 熱処理後には、水含有量がほぼ 0 になったことが判った。

5.9 イオン伝導率

次に、水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導性の耐熱性を調べるために、インピーダンス測定を行った。図 5.12 は ITO 付きガラス基板上に作製した膜厚が約 $1\mu\text{m}$ の水和 ZrO_2 薄膜の熱処理前後のインピーダンス測定結果を示している。シミュレーションに用いた等価回路は図 2.15 と同じである。図 5.12(a)はインピーダンスのボード線図を示す。この図より、200°C 以下の熱処理では、位相角 θ のピーク的位置は、ほとんど変化しないが、250°C で熱処理した後、このピークがわずかに低周波数側にシフトし、300°C 熱処理した後は、さらに低周波数側にシフトして、350°C 熱処理した後は、このピークが見えなくなることが判る。図 5.12(b)は試料の複素インピーダンスの Cole-Cole プロットを示す。このプロットの高周波数側に現れた半円の直径は試料のイオン伝導による抵抗 R_p に対応する。この図より、熱処理前と 100°C、及び 200°C 熱処理後の試料では、Cole-Cole プロットに大きな差は認められないが、250°C 熱処理後では、半円の直径が大きくなり始め、300°C 熱処理後では、急激に大きくなった。これによって、イオン伝導による抵抗が増加したことが判る。



(a)



(b)

図 5.12 熱処理前後の水和 ZrO_2 薄膜のインピーダンス測定結果

(a) ボード線図 (b) Cole-Cole プロット

図 5.12(b)に示した Cole-Cole プロットより得られたイオン伝導による抵抗 R_p から計算したイオン伝導率を図 5.13 に示している。この図から分かるように、熱処理前と 100℃、及び 200℃熱処理後では、 10^{-8}S/cm 台の高いイオン伝導率を示したが、250℃熱処理後にイオン伝導率が減少し始め、350℃熱処理後では、 10^{-13}S/cm 台へ急激に低下した。これは FTIR スペクトルの結果とよく対応してお

り，膜中の水素がイオン伝導へ寄与していることを裏付ける証拠と考えられる。
また、水和 ZrO_2 薄膜の高いイオン伝導性が 250°C まで維持されることが判った。

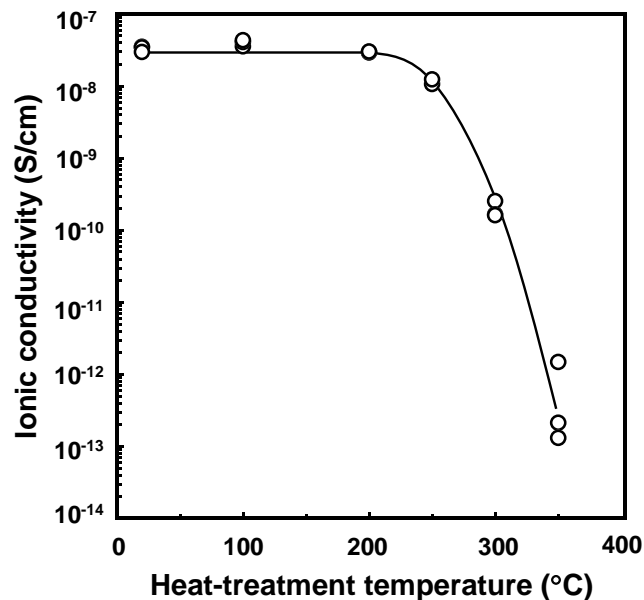


図 5.13 水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導率の熱処理温度による変化

5.10 小括

反応ガスに H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の耐熱性を調べるために、大気中で 100 , 200 , 250 , 300 , 350°C で 2 時間熱処理を施した。熱処理前後の結晶構造、化学結合状態、表面形態、膜密度、屈折率、組成比及びイオン伝導性の評価を行い、以下の結果が得られた。

- (1) 熱処理前後の薄膜は、単斜晶構造の ZrO_2 薄膜になっており、 350°C 熱処理後も大きな構造の変化は認められない。
- (2) FTIR スペクトルから、熱処理前及び 300°C 以下で熱処理した後の試料では、 $2800\text{--}3700\text{cm}^{-1}$ に水素結合した OH に対するピークが観察された。このピークの強度は熱処理温度 200°C 以下では、ほとんど変化しないが、 250°C で、わずかに

減少し、350°C で完全に消滅した。このことにより、300°C 以下の温度で熱処理した後の膜には水分子が存在していることが判った。

(3) 膜密度及び屈折率は熱処理温度の上昇に伴い、増加した。

(4) 熱処理前の試料の Rms と比べ、熱処理した後の試料の Rms は増加したが、熱処理温度による Rms 値の大きな変化は認められなかった。

(5) 水含有量 n は 250°C 以下の熱処理では、ほとんど変化しないが、300°C で急激に減少し始め、350°C 熱処理後はほぼ 0 になった。

(6) 熱処理前と 100°C、及び 200°C 熱処理後では、 10^{-8} S/cm 台の高いイオン伝導率を示したが、250°C 熱処理後にイオン伝導率が減少し始め、350°C 熱処理後では、 10^{-13} S/cm 台へ急激に低下した。

(7) 膜中水素が ZrO_2 薄膜のイオン伝導へ寄与していること、また、水和 ZrO_2 薄膜の高いイオン伝導性が 250°C まで維持されることが判った。

参考文献

- [1] Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No. 37-1484.
- [2] G. Štefanić, S. Musić, A. Gajović : J. Mol. Struct. **744** (2005) 541.
- [3] I.I. Štefanć, S. Musić, G. Štefanić, A. Gajović : J. Mol. Struct. **480** (1999) 621.
- [4] Y. Sone, A. Kishimoto, T. Kudo : Solid State Ionics **66** (1993) 53.
- [5] M. Takeuchi and M. Anpo : Materials Integration **19** (2006) 35 [in Japanese].
- [6] 笛木 和雄, 清山 哲郎, 田部 浩三 : “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社 (1978).

第6章 全体総括と結論

本論文では、高プロトン伝導性の固体電解質薄膜の開発を目的として、水和 ZrO_2 薄膜を作製した。成膜方法は、代表的なドライプロセス技術である、反応性スパッタリング法を用いた。水和 ZrO_2 薄膜のイオン伝導性を向上するために、薄膜の特性に影響するスパッタリングパラメーターである、反応ガス(O_2 ガス, H_2O ガス, $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガス), 及び基板温度($-30^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$)を変化させ、最適なスパッタリング条件の検討を行った。また、作製した水和 ZrO_2 薄膜の耐熱温度を調べるために、熱処理を施し、検討を行った。

6.1 全体総括

(1) O_2 ガス, H_2O ガス, 及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いた反応性スパッタリング法により、水和 ZrO_2 薄膜を作製した。 O_2 ガスを用いて作製した試料の膜密度は約 5.24 g/cm^3 、水含有量 n は 0.2 と最も小さい。これに対し、 H_2O 、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜の膜密度は $4.1\sim 4.3\text{ g/cm}^3$ と小さく、水含有量 n は、 $0.5\sim 0.3$ と増加した。

また、 H_2O 、及び $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜は、 O_2 ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜より、イオン伝導率が 300-500 倍大きく、 H_2O ガスを用いて作製した水和 ZrO_2 薄膜で、最も高いイオン伝導率 $3.3\times 10^{-8}\text{ S/cm}$ が得られた。

以上により、イオン伝導率が増加した要因は、低膜密度の薄膜の形成と膜中に取り込まれた水含有量が高いためと考えられる。また、 H_2O ガスは高いプロトン伝導性の水和 ZrO_2 薄膜の形成に非常に効果的であることが明らかになった。

(2) 反応ガスに H_2O ガスを用い、基板温度を $-30^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ まで変化させて水和 ZrO_2 薄膜を作製した。基板温度の低下に伴い、膜密度が低下し、水含有量 n が

増加した。これに対応して、イオン伝導率は増加し、基板温度が -30°C で作製した水和 ZrO_2 薄膜では、最も高いイオン伝導率 $6\times 10^{-8}\text{ S/cm}$ が得られた。これはプロトン伝導性固体電解質として、有望であると考えられる。基板温度の低下に伴い、膜密度が減少するとともに、膜中に取り込まれた水分子が増加することにより、水分子から解離したプロトン(H^+ イオン)濃度が増加し、これがイオン伝導の向上に寄与していると考えられる。

(3) 作製した水和 ZrO_2 薄膜の耐熱性を調べるため、熱処理温度を $100^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 変化させて、検討を行った結果、水含有量 n は 250°C 以下の熱処理では、ほとんど変化しないが、 300°C で急激に減少し始め、 350°C 熱処理後はほぼ0になった。これに対応して、熱処理前と 100°C 、及び 200°C 熱処理後では、 10^{-8} S/cm 台の高いイオン伝導率を示したが、 250°C 熱処理後にイオン伝導率が減少し始め、 350°C 熱処理後では、 10^{-13} S/cm 台へ急激に低下した。これらにより、膜中水素が ZrO_2 薄膜のイオン伝導へ寄与していること、また、 200°C までイオン伝導率は変化ないので、高い耐熱性を示した。

6.2 結論

以上の検討結果により、ドライプロセス技術である、反応性スパッタリング法により作製した薄膜は高いイオン伝導率が得られた。この成膜方法は高いプロトン伝導性薄膜の作製には有効的であることが明らかとなった。また、作製した薄膜は低温で非常的に平坦な膜が形成されることで、全固体系での良好な固-固界面のコンタクトが得られると予想される。さらに、熱処理後、膜表面粗さ、及び 200°C 以下イオン伝導性はほとんど変化しないので、固体電解質に求められる特性の一つ、熱的安定性が優れることが明らかとなった。

したがって、ドライプロセス技術である、反応性スパッタリング法は高プロトン伝導性固体電解質薄膜の作製に非常に有用な方法であると結論できる。

研究業績

1.1 学術論文(学位論文関係)

- (1) Ning Li, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Katsutaka Sasaki, Hidenobu Itoh, and Tsutomu Suzuki : “Effect of Heat Treatment on the Ion Conductivity of Hydrated ZrO₂ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering Using H₂O Gas”, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 045804 (2011.4)
- (2) Ning Li, Miki Suzuki, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Katsutaka Sasaki, Hidenobu Itoh, and Tsutomu Suzuki : “Effects of Substrate Temperature on the Ion Conductivity of Hydrated ZrO₂ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering in H₂O Atmosphere”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **99** (2012) 160-165 (2012.4)
- (3) Ning Li, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, and Tsutomu Suzuki : “Evaluation of ion conductivity of ZrO₂ thin films prepared by reactive sputtering in O₂, H₂O, H₂O + H₂O₂ mixed gas”, Thin Solid Films, **520** (2012) 5137–5140 (2012.4)

1.2 国際会議発表(学位論文関係)

- (1) Ning Li, Miki Suzuki, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Katsutaka Sasaki, Hidenobu Itoh, and Tsutomu Suzuki : “Effects of Substrate Temperature on the Ion Conductivity of Hydrated ZrO₂ Thin Films Prepared by Reactive Sputtering in H₂O Atmosphere”, 9th International Meeting on Electrochromism, Bordeaux, France (2010.9)
- (2) Ning Li, Kousuke Nishimoto, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Katsutaka Sasaki, and Tsutomu Suzuki : “Evaluation of ion conductivity of ZrO₂ thin films prepared by reactive sputtering in O₂, H₂O, H₂O + H₂O₂ mixed gas”, 2011 EMRS Fall Meeting, Warsaw, Poland (2011.9)

1.3 国内学会発表(学位論文関係)

- (1) 李 宁, 鈴木 未樹, 阿部 良夫, 川村 みどり, 佐々木 克孝, 伊藤 英信, 鈴木 勉: “ZrO₂ スパッタ膜の膜中水素量とイオン伝導率へ及ぼす熱処理の影響”, 第 45 回応用物理学会北海道支部会, 札幌 (2010.1)
- (2) 李 宁, 鈴木 未樹, 阿部 良夫, 川村 みどり, 佐々木 克孝, 伊藤 英信, 鈴木 勉: “AC インピーダンス法による ZrO₂ 固体電解質薄膜のイオン伝導性の評価”, 電気化学会第 77 回大会, 富山 (2010.3)
- (3) 李 宁, 西本 康佑, 阿部 良夫, 川村 みどり, 鈴木 勉: “反応性スパッタリング法により作製した ZrO₂ 固体電解質薄膜中のプロトンの起源”, 電気化学会第 78 回大会, 東京 (2011.3)
- (4) 李 宁, 西本 康佑, 阿部 良夫, 川村 みどり, 金 敬鎬, 鈴木 勉: “H₂O+H₂O₂ 混合ガスを用いた反応性スパッタリング法による水和 ZrO₂ 薄膜の作製”, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形 (2011.8)

2.1 学術論文(その他)

- (1) 李 宁, 朱伯銓, 李享成: “分散剂对刚玉质浇注料基质流变行为的影响 (Effect of dispersants on the rheological behavior of the matrix slurry of corundum based castables)”, 稀有金属材料与工程 (Rare Matel Materials and Engineering), **S2** (2009) 1214-1217.
- (2) 李 宁, 朱伯銓, 李享成: “刚玉质浇注料基质浆体的流变行为研究 (Study on the rheological behavior of the matrix slurry of corundum based castables)”, 第十一届全国耐火材料青年学术报告会议论文集 (The 11th national refractory youth academic report conference proceedings), (2008) 281-283.

2.2 国際会議発表(その他)

(1) Kousuke Nishimoto, Ning Li, Yoshio Abe, Midori Kawamura, and Tsutomu Suzuki :
“Effects of Substrate Temperature on the Ion Conductivity of Yttrium Hydrated Thin
Films Prepared by Reactive Sputtering in H₂O Atmosphere”, The 11th International
Symposium on Sputtering & Plasma Processes, Kyoto, Japan (2011.7)

2.3 中国学会発表 (その他)

- (1) 李 宁, 朱伯铨, 李享成 : “刚玉质浇注料基质浆体的流变行为研究 (Effect of dispersants on the rheological behavior of the matrix slurry of corundum based castables)”, 第十一届全国耐火材料青年学术报告会 (The 11th national refractory youth academic report conference), 武漢, 中国, (2008.7)
- (2) 李 宁, 朱伯铨, 李享成 : “分散剂对刚玉质浇注料基质流变行为的影响 (Study on the rheological behavior of the matrix slurry of corundum based castables)”, 第十五届全国高技术陶瓷学术年会 (the fifteenth national annual conference of high-technical ceramics), 沈阳, 中国, (2008.9)

謝 辞

本博士論文は、筆者が 2009 年 10 月より 2012 年 9 月にわたり、北見工業大学大学院工学研究科、博士後期課程物質工学専攻に在籍中、北見工業大学マテリアル工学科の阿部良夫教授の御指導の基で、遂行してきた研究結果を取りまとめたものです。

阿部教授には、本研究の実施の機会を与えて頂くと共に、その後の研究の展開に際しても、常に適切で、且つ示唆に富む御教示、御助言を頂き、より深く物事を考えることを教えて頂きました。更に、学会発表、個々の論文の執筆はもとより、本博士論文の執筆に当たっても、終始一貫して懇切なる御指導と御鞭撻を賜ると同時に、常に親身になって暖かい激励を頂きました。ここに深謝申し上げます。

今日ここに博士論文を提出できますのは、指導教員である阿部良夫教授の御指導と御鞭撻の賜と心得、同教授に対して心より厚く御礼申し上げます。

また、日々の研究だけでなく、ことある毎に有益な御助言と御指導を頂いた副指導教員である川村みどり教授に対して、心より深く感謝申し上げます。

本博士論文の審査委員である本学バイオ環境化学科の鈴木勉教授、マテリアル工学科の平賀啓二郎教授、及び伊藤英信准教授には、それぞれ御専門の立場から貴重な御助言、御教示を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

また、伊藤英信准教授、鈴木勉教授にはそれぞれ FTIR 装置、AC インピーダンス測定装置をお貸し頂くと共に、データの解析に関してご助言を頂き、大変感謝申し上げます。

さらに、本論文中的 $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いた研究につきましては、独立行

政法人科学技術振興機構「研究成果最適展開支援事業(A-STEP)」の支援を受けました。ここに深く感謝申し上げます。

本学マテリアル工学科の佐々木克孝名誉教授，金敬鎬助教，電気電子工学科の柳沢英人助教，及び機器分析センターの山根美佐雄技術員には，数多くの有益な御意見を頂き、深く感謝しております。また，電子材料研究室で研究生活を共にした，卒業生の皆様，現役学生の皆様にも，様々な御協力を頂きました。心より感謝申し上げます。

終わりに臨み，研究に集中できるよう支えてくれた夫 張 子洋に謝意を表し筆を置かせて頂きます。