

反応性スパッタ法による TiO_2 薄膜の結晶構造制御 (1); 成膜パラメータによる、あるいは Sn ドープによるルチルの選択成長

Tailoring the crystal structure of TiO_2 films deposited by reactive sputtering (1);

Selective rutile growth by controlling the sputtering parameters or Sn-doping

青学大理工¹, 九州シンクロトロン光研究センター², 日本電気硝子株式会社³

○(M1) 山本 晴香¹, 賈 軍軍¹, 古武 悠¹, 中村 新一¹, 岡島 敏浩², 伊村 正明³, 金井 敏正³,
重里 有三¹

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.¹, Kyushu Synchrotron Light
Research Center², Thin Films Division, Nippon Electric Glass Co., Ltd.³.

○(M1C) Haruka Yamamoto¹, Junjun Jia¹, Haruka Kotake¹, Shin-ichi Nakamura¹, Toshihiro Okajima²,
Masaaki Imura³, Toshimasa Kanai³, and Yuzo Shigesato¹

E-mail: yuzo@chem.aoyama.ac.jp

酸化チタン(TiO_2)は、結晶構造によって異なる性質をもち、用途に合わせて結晶構造を作り分けることが必要となる。本研究では、反応性スパッタ法において成膜パラメータの調整と、不純物(Sn)ドーピングの2つの方法を用いて TiO_2 薄膜のルチル相の選択成長を行った。作製した TiO_2 薄膜の結晶構造を X 線回折法(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、X 線吸収微細構造解析(XAFS)[1]等で解析し、その結晶成長メカニズムを検討した。

Ti 金属ターゲット(純度 99.99 %)を用いた、反応性 dc または rf マグネトロンスパッタ法により、合成石英ガラス基板上に TiO_2 薄膜を作製した。基板は無加熱で、スパッタガスに Ar、反応性ガスに O_2 を用い、ガス流量比 $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ は 60 % に固定した。Sn をドープした TiO_2 薄膜は Ti ターゲットエロージョン部に Sn タブレット(純度 99.999 %)を置いてコ・スパッタによって作製した。

様々な成膜条件で成膜を行った結果、全圧とスパッタガス種により結晶構造が大きく変化したことから、気相中の粒子の運動エネルギーが結晶成長に影響していると考えられ、スパッタされた Ti 粒子の運動エネルギーが大きい場合にルチル相、小さい場合にアナターゼ相が生成する傾向があった。さらに、基板を酸素負イオン(O^-)が飛来するターゲットの対向位置、酸素負イオン(O^-)が飛来しない Off-axis 位置、中間位置[2,3]の3か所に設置して成膜を行った結果(図1)、全ての位置で同様なルチル相とアナターゼ相の XRD パターンを確認した。これにより、 TiO_2 薄膜の結晶構造は、ターゲットエロージョン対向位置に集中する高エネルギーの酸素負イオンではなく主として、大きな場所依存性を持たないスパッタ粒子(Ti)の運動エネルギーによって制御できることが確認できた。

さらに、アナターゼ相が生成する条件下で、Sn を TiO_2 薄膜に添加したところルチル相の生成を確認した(図2)。Sn ドーピングによって、ルチル相が選択成長することが分かった。XAFS の解析により、Sn 原子は4価の状態では TiO_2 格子中の Ti サイトに入り Ti と置換することでルチル相の生成を促進することが示唆された[1]。

[1] Haruka Kotake, *et al.* Journal of Vacuum Science & Technology A33, 041505 (2015).

[2] Naoki Tukamoto, *et al.* J.Vac.Sci.Technol.A 28(4) 846 (2010).

[3] Jia Junjun, *et al.* Thin Solid Films 559 69–77 (2014).

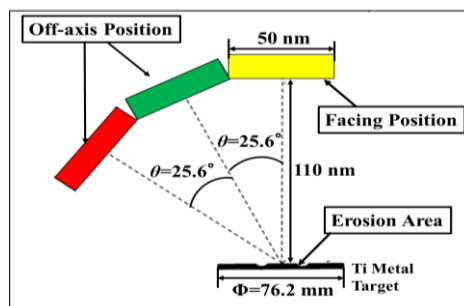


図 1. Off-axis スパッタ装置概略図

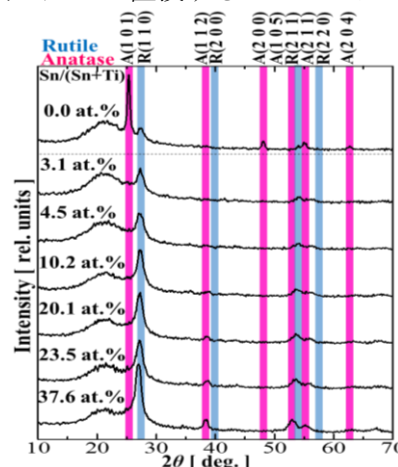


図 2. TiO_2 薄膜および Sn ドープ TiO_2 薄膜の X 線回折結果[1]