

Fri. Nov 5, 2021

Room B

Division

[3Ba01-12] スパッタリングおよびプラズマプロセス
技術部会「スパッタ・プラズマで切り拓
くナノ構造の世界」

Chair: Takeo Nakano (Seikei University), Masahide Kuroiwa
9:00 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

[3Ba01] Nanocluster functional materials with pulsed
magnetron sputtering method

*Atsushi Nakajima¹, Naoyuki Hirata², Masahide
Tona², Keizo Tsukamoto² (1. Keio University, 2.
Ayabo Corporation)
9:00 AM - 9:30 AM

[3Ba03] STM observation of carbon nanostructures
formed by irradiation of carbon plasma on
Ag(111) surface

Genki Yamashita¹, *Shu Kurokawa¹ (1. Kyoto
University)
9:30 AM - 10:00 AM

[3Ba05] Magneto-dielectric properties of magnetic
metal-ceramics nanogranular thin films
prepared by sputtering

*Hiroshi Masumoto¹ (1. Frontier Research Institute
for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University)
10:00 AM - 10:30 AM

[3Ba07] Fabrication of nanocrystals of ferroelectric
memory materials by improved sputtering

*Takashi Nishida¹, Kyomi Matsuzawa¹, Naoya Ohga¹,
Junnosuke Ono¹, Hibiki Tanaka¹, Chikara Watanabe¹,
Mizuki Inoue¹ (1. Faculty of Engineering, Fukuoka
University)
10:30 AM - 11:00 AM

[その他] Break time

11:00 AM - 11:15 AM

[3Ba10] Low temperature growth of LiCoO₂ thin films
by ion beam assisted deposition

*Iwao Kawayama¹, Kazuki Ohta¹, Riki Kataoka²,
Yasushi Maeda², Toshiya Doi¹ (1. Graduate School of
Energy Science, Kyoto University, 2. National
Institute of Advanced Industrial Science and
Technology)
11:15 AM - 11:30 AM

[3Ba11S] Time resolved optical emission spectroscopy
of HiPIHCS discharge

*kata mori¹, Nikolay Britun², Ming Yang¹, tetsuhide
shimizu¹ (1. Graduate School of Systems Design,
Tokyo Metropolitan University, 2. Center for Low-
temperature Plasma Sciences, Nagoya University)
11:30 AM - 11:45 AM

[3Ba12S] Fabrication and structural control of HfN
Spindt-type emitters using triode reactive
HPPMS

*Makoto Ozawa¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano¹,
Hiromasa Murakata², Katsuhisa Murakami²,
Masayoshi Nagao² (1. Seikei University, 2. National
Institute of Advanced Industrial Science and
Technology)
11:45 AM - 12:00 PM

Division

[3Ba01-12] スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会「スパッタ・プラズマで切り拓くナノ構造の世界」

Chair: Takeo Nakano (Seikei University), Masahide Kuroiwa

Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room B (Olive)

- [3Ba01] Nanocluster functional materials with pulsed magnetron sputtering method
*Atsushi Nakajima¹, Naoyuki Hirata², Masahide Tona², Keizo Tsukamoto² (1. Keio University, 2. Ayabo Corporation)
9:00 AM - 9:30 AM
- [3Ba03] STM observation of carbon nanostructures formed by irradiation of carbon plasma on Ag(111) surface
Genki Yamashita¹, *Shu Kurokawa¹ (1. Kyoto University)
9:30 AM - 10:00 AM
- [3Ba05] Magneto-dielectric properties of magnetic metal-ceramics nanogranular thin films prepared by sputtering
*Hiroshi Masumoto¹ (1. Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University)
10:00 AM - 10:30 AM
- [3Ba07] Fabrication of nanocrystals of ferroelectric memory materials by improved sputtering
*Takashi Nishida¹, Kyomi Matsuzawa¹, Naoya Ohga¹, Junnosuke Ono¹, Hibiki Tanaka¹, Chikara Watanabe¹, Mizuki Inoue¹ (1. Faculty of Engineering, Fukuoka University)
10:30 AM - 11:00 AM
- [その他] Break time
11:00 AM - 11:15 AM
- [3Ba10] Low temperature growth of LiCoO₂ thin films by ion beam assisted deposition
*Iwao Kawayama¹, Kazuki Ohta¹, Riki Kataoka², Yasushi Maeda², Toshiya Doi¹ (1. Graduate School of Energy Science, Kyoto University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
11:15 AM - 11:30 AM
- [3Ba11S] Time resolved optical emission spectroscopy of HiPIHCS discharge
*kata mori¹, Nikolay Britun², Ming Yang¹, tetsuhide shimizu¹ (1. Graduate School of Systems Design, Tokyo Metropolitan University, 2. Center for Low-temperature Plasma Sciences, Nagoya University)
11:30 AM - 11:45 AM
- [3Ba12S] Fabrication and structural control of HfN Spindt-type emitters using triode reactive HPPMS
*Makoto Ozawa¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano¹, Hiromasa Murakata², Katsuhisa Murakami², Masayoshi Nagao² (1. Seikei University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
11:45 AM - 12:00 PM

パルスマグネトロンスパッタリング法によるナノクラスター担持機能材料

○中嶋 敦^{1*}, 平田直之², 戸名正英², 塚本 恵三²¹慶應義塾大学理工学部, ²株式会社アヤボ

Nanocluster functional materials with pulsed magnetron sputtering method

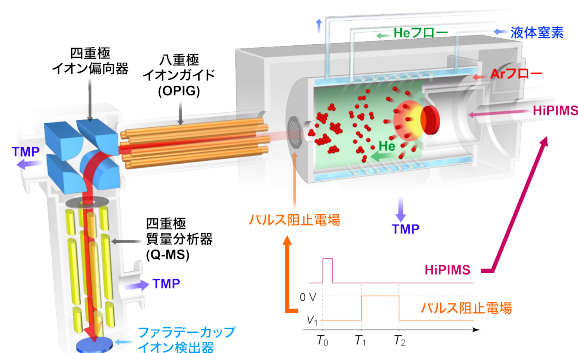
○Atsushi Nakajima^{1*}, Naoyuki Hirata², Masahide Tona², and Keizo Tsukamoto²¹Faculty of Science and Technology, Keio University, ²Ayabo Corporation

1. はじめに

原子が数個から数百個程度凝集したナノクラスター (NC) は機能材料の単位として注目され、1980 年以降、レーザー蒸発法や直流スパッタリング法などに質量分析手法を組み合わせることで、原子数 1 個を峻別した物性研究が進んだ。この研究によって電子殻形成、超常磁性、金属-絶縁体転移、などの NC 特有の物性が明らかにされ、新しいナノ構造材料の科学が注目されている。配位子や鋳型分子の助けを借りる化学合成法にも波及しているが、触媒や電磁気特性、光物性の上からは、NC 自体を精密に担持や集積して NC の物質科学を進展させる必要がある。従来技術で生成できる単一サイズのナノクラスターの量は、イオン電流でみると数 pA 程度と微量であり、この生成量の増大が課題であった。私たちは、スパッタリングをパルス的に行う高出力インパルス・マグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法が原子イオンや電子の荷電粒子の量を増大させる特徴に着目し、HiPIMS 法を用いて白金 (Pt) や銀 (Ag) の単成分や金属-シリコン (M-Si) の複合成分の NC を nA 程度の量で生成させ、機能材料へ展開してきた。

2. 生成手法

Fig. 1 に開発した装置 (nanojima[®]) の概略図を示す¹⁾。液体窒素で冷却したセル内に直径 2 インチのターゲットのマグネトロンスパッタリング源を設置し、パルス電圧を印加して金属原子やイオンを発生させ、ヘリウム気体で冷却することで原子が集合して NC が成長させる。この過程でイオンの割合を高めると、NC イオンが従来法に比べて効率よく生成される。生成した NC イオンは八重極イオンガイドによって差動排気された四重極イオン偏向器に導き、さらに、四重極質量分析器に導くことで原子数 (クラスターサイズ) が選別された NC イオンが得られ、基板に担持させる。

Fig. 1. ナノクラスター生成質量選別蒸着装置¹⁾

Reprinted figure with permission by copyright (2013) ACS.

3. 不均一触媒や電磁気特性、光物性の材料

Pt NC を基板に担持すると燃料電池触媒を²⁾、Ag NC ではプラズモンによる光応答表面を^{3,4)}、M-Si NC ではホッピング電気伝導体を生成できる⁵⁾。また、担持体を液体や粉体にすることも可能で、NC 分散体などの生成も可能で⁶⁾、新たなナノ材料科学の起点になる。

本研究は JST ERATO (2009-2015) の成果の一部で、下記文献に挙げた共著者の皆さんに心から感謝します。

文 献

- 1) C.-H. Zhang, H. Tsunoyama, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, and A. Nakajima: *J. Phys. Chem. A* **117**, 10211 (2013).
- 2) H. Tsunoyama, A. Ohnuma, K. Takahashi, A. Velloth, M. Ehara, N. Ichikuni, M. Tabuchi, and A. Nakajima: *Chem. Comm.* **55**, 12603 (2019).
- 3) K. Yamagiwa, M. Shibuta, and A. Nakajima: *ACS Nano* **14**, 2044 (2020).
- 4) M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, T. Inoue, K. Mizoguchi, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima: *ACS Nano* **15**, 1199 (2021).
- 5) T. Yokoyama, T. Chiba, N. Hirata, M. Shibuta, and A. Nakajima: *J. Phys. Chem. C*, **125**, 18420 (2021).
- 6) N. Hirata, Y. Katsura, H. Gunji, M. Tona, K. Tsukamoto, M. Eguchi, T. Ando, A. Nakajima: 投稿中.

*E-mail: nakajima@chem.keio.ac.jp

炭素プラズマ照射によって Ag(111)上に形成されるナノ構造の STM 観察

山下元気, ○黒川 修

京都大学工学研究科

STM observation of carbon nanostructures formed by irradiation of carbon plasma on Ag(111) surface

Genki Yamashita, ○Shu Kurokawa

Kyoto University

1. はじめに

我々は、アークプラズマガン（APG）と呼ばれる、カソードアークの1種を用いて炭素プラズマを Au や Ag の表面に入射させると、特異な構造が形成されることを見出している。そのサイズなどから我々はこれが C_{20} フラーレンの1次元重合体である可能性を提案し、研究を進めている。本発表では最近の研究に関して報告する。

C_{20} フラーレンは炭素数が最も少ない炭素からなるケージ構造であり、 C_{60} 等と比べると不安定な構造であると考えられ、その実験的な研究は限られている。確実な実験的研究の例としては、化学的に合成した $C_{20}H_{20}$ から電子線照射によって H をはぎ取る方法で C_{20} フラーレンを生成した例[1]、Co からの炭素析出によって生成していることを TEM で観察した例[2]などが報告されているのみである。

2. 実験方法

炭素プラズマ照射時の試料の電流を計測した結果、試料電位 0 V では電子電流が優勢であることが分かった。今回は試料電位を変化させ、電子電流がほぼ 0 になる電位 (-10 V) において炭素プラズマ入射を試みた他、100 °C 以下でのアニールによる構造変化、また形成された構造の局所電子状態密度計測を行った。

3. 実験結果

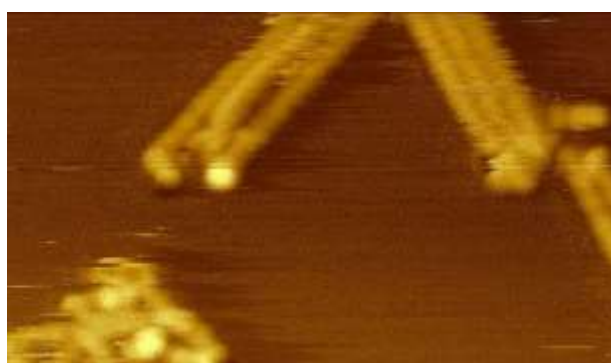


Fig. 1. 炭素ナノ構造のバンドルの STM 像の例. 画像の領域は $20 \times 15 \text{ nm}^2$, 室温, $V = 1.7 \text{ V}$, $I = 0.20 \text{ nA}$

試料電位を負にすることによって、Fig.1 に示すような 1 次元鎖が平行に並ぶバンドル構造が生成しやすいことが明らかになった。バンドル内の 1 次元鎖間の距離を計測したところ、必ずしも同一の距離で配列していないことが明らかになっており、この構造は 1 次元鎖が van der Waals 力で弱く配列した構造であると思われる。この構造上で行った STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) の結果と第一原理計算の結果はおおよそ良い一致を示している。また弱いアニールの結果、これらの構造がアイランド構造に変化し、電子状態も変化する様子が確かめられたが、得られた電子状態密度は計算された 2 次元重合体の電子状態密度とは異なっており、アニール後の構造に関しては今後の検討が必要である。

文献

- [1] H. Prinzbach *et. al.*, Nature, **407**, 60 (2000).
- [2] F. Romdhane *et. al.*, Nanoscale, **8**, 2561 (2016).

*E-mail: kurokawa.shu.4m@kyoto-u.ac.jp

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

スパッタ法により作製した磁性金属-セラミックス ナノグラニューラー薄膜の磁気誘電特性

○増本 博¹¹ 東北大学 学際科学フロンティア研究所

Magneto-dielectric properties of magnetic metal-ceramic nanogranular thin films prepared by sputtering

○Hiroshi Masumoto¹¹ Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University

ナノメートルサイズの磁性金属顆粒がセラミックスマトリックス中に分散する、磁性金属-セラミックスナノグラニューラー薄膜は、多くの魅力的な多機能性を備えている。例えば磁性金属組成含有率が多いとき（おおむね 0.6 以上）では、磁性ナノ粒子間是一部接触して磁氣的に結合するクラスター状態となり高周波磁気特性⁽¹⁾を発現する。磁性金属組成含有率が半分程度するとき（約 0.6~0.3）では、磁性ナノ粒子は磁氣的に孤立し、セラミックスを介した顆粒間にスピン依存の量子トンネル効果が生じることによるトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果⁽²⁾などが発現する。これらの特性は数十年にわたって研究されており、現在幅広く電気磁氣的応用に用いられている。

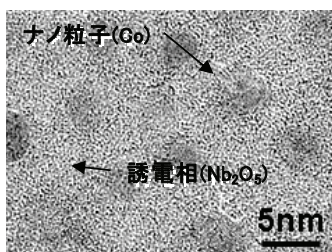


図 ナノグラニューラー薄膜

これまで、磁性金属組成含有率が少ないとき（おおむね 0.3 以下）は、磁性ナノ粒子の密度が疎のためセラミックスを介した磁性ナノ粒子間の距離が長くなることから連続的な量子トンネル現象は起こらなくなる。そのため目立った電磁氣的特性は見いだされていなかった。

最近、我々のグループでは、磁性金属組成含有率が少ないときに、室温での磁場の印加により誘電特性が

変化する現象を発見した⁽³⁾。この材料に交流電界を印加したときの誘電挙動は、セラミックスマトリックス自体の誘電挙動に加えて、薄いセラミックス障壁を介して隣り合う 2 つの磁性ナノ粒子間 (グラニューラー対) に量子トンネル効果により発生する電荷キャリア振動に起因する誘電挙動が加わったものである。この材料の特異な点は、磁場を印加すると電荷キャリア振動速度が増大すること、すなわちスピン依存量子振動が起こり、その結果、誘電性が増大することである。我々は、磁場の印加により誘電率が変化するこの新しい現象を「トンネル磁気誘電 (TMD: Tunneling Magneto Dielectric) 効果」と命名し、その TMD 特性の改善や新しい機能を発現する研究を行っている。

本発表では、磁性金属-セラミックスナノグラニューラー薄膜や磁気誘電特性などのこれまでの研究背景に触れるとともに、TMD 効果の原理、スパッタによる薄膜作製法、特性の改良の試み⁽⁴⁾や、さらに見いだした新しい現象などについて紹介する。

文 献

- 1) H. Kijima, S. Ohnuma and H. Masumoto: J. Magn. Soc. Jpn., **36**, 289 (2012).
- 2) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **31** (1-2), 219 (1995).
- 3) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi, and S. Maekawa: Nature Communications **5**, 4417 (2014).
- 4) Y. Cao, N. Kobayashi, Y. W. Zhang, S. Ohnuma, and H. Masumoto: Appl. Phys. Lett. **110**, 072902 (2017).

*E-mail: hiromasu@fris.tohoku.ac.jp

改良型スパッタ法による強誘電体メモリ材料ナノ結晶の形成

○西田 貴司, 松澤 杏美, 大賀 直哉, 小野 淳之佑, 田中 響, 渡邊 力, 井上 瑞基

福岡大学 工学部

Fabrication of nanocrystals of ferroelectric memory materials by improved sputtering

○Takashi Nishida, Kyomi Matsuzawa, Naoya Ohga, Junnosuke Ono, Hibiki Tanaka, Chikara Watanabe, Mizuki Inoue

Faculty of Engineering, Fukuoka University

1. はじめに

急速な情報通信の発展と普及に伴い、各種電子機器の省電力化、特にネットワークやサーバー関連機器の消費電力低減が大きな課題となってきた。コンピュータのノーマリーオフ、インスタントオン化が解決策であるが、ここに必要なキープデバイスとして不揮発、高速で動作する次世代メモリに期待が集まり、強誘電体メモリ (FeRAM) はその候補の一つである。実現のためには強誘電体材料のナノサイズ化と一層の超高品質化が要求される。本研究ではスパッタ法を改良して強誘電体材料であるペロブスカイト材料 PbTiO_3 の高品質ナノ結晶の育成に取り組んだ。

2. 実験方法

本研究の改良スパッタ法¹⁾とは、rf マグネトロンスパッタにおいて、Fig.1 のように基板近傍にシールド板を配置することで、基板材料に入射するスパッタ粒子の量と入射角度を制限したものである。基板としてはサファイア(00・1)ウェハをアニールにて原子平坦表面を形成したものを用いた。基本的なスパッタ条件は 600°C , 100 W, $\text{Ar}:\text{O}_2=9:1$, 1 Pa, 60 min である。得られた試料は原子間力顕微鏡(AFM)に加え、ラマン分光分析やXRD(実験室、放射光)を用いて評価した。

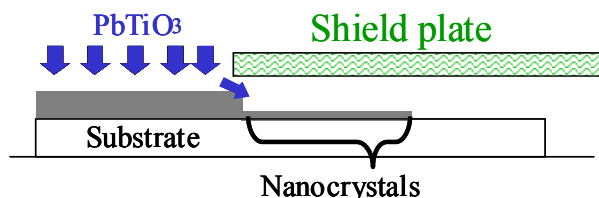


Fig. 1 改良スパッタ法(基板付近の配置)

3. 実験結果と考察

Fig.1 の左部分にてシールド板に覆われていない部分は通常の薄膜(膜厚 300 nm)が堆積する。この部分のAFM像を Fig.2(a)に示すが、結晶粒が大きく、形状・サイズは不均一である。一方、右側のシールド下では、シールド端から奥、つまり右に進むほど材料の供給量が減少する。端から 2 mm ほど奥の部分で、サイズ 20 nm ほどの均質な PbTiO_3 ナノ結晶が成長しており、結晶は直線状に並んでいることがわかった。(ナノ結晶アレイ) この部分のAFM像を Fig.2(b)に示す。並びの周期(70 nm)は基板のサファイア原子平坦のステップ間隔と一致しており、ステップ部分に結晶が成長していた。このナノ結晶は放射光 XRD により PbTiO_3 結晶で(111)が強く配向していることを確認した。これらのことから、この改良スパッタ手法により、ナノ結晶化に加えて結晶の均質化や高品質化、形成位置の制御もできることが示された。成膜条件の最適化、シールドの枚数を増やし、配置を工夫することで、より広い面積にナノ結晶アレイやナノシート形成が期待される。

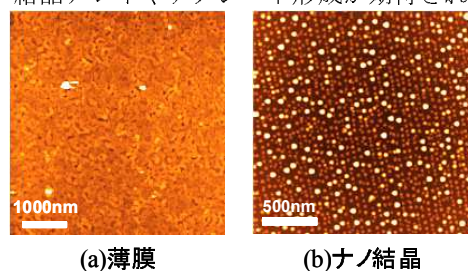


Fig. 2 改良スパッタ膜のAFM像

文 献

1) T. Nishida et al, "Nanoscale ferroelectric-multiferroic materials for energy harvesting applications 1st edition", Elsevier, pp. 95-108 (2019)

*E-mail: tnishida@fukuoka-u.ac.jp

11:00 AM - 11:15 AM (Fri. Nov 5, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room B)

[その他] Break time

イオンビームアシスト成膜法による LiCoO_2 薄膜の低温成長

○川山 巖^{1*}, 太田 和希¹, 片岡 理樹², 前田 泰², 土井 俊哉¹

¹ 京都大学大学院エネルギー科学研究科, ² 産業技術総合研究所

Low temperature growth of LiCoO_2 thin films by ion beam assisted deposition

○Iwao Kawayama^{1*}, Kazuki Ohta¹, Riki Kataoka², Yasushi Maeda² and Toshiya Doi¹

¹ Graduate School of Energy Science, Kyoto University, ² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

Li イオン電池は、モバイル機器から電気自動車まですでに多くの機器で用いられているが、薄膜型 Li イオン電池は超小型 IoT デバイス組み込み電源としてさらなる展開が期待できると我々は考えている。Li イオン電池の代表的な正極材料である LiCoO_2 (LCO) は、合成温度の違いにより、高温相 (HT-LCO) と低温相 (LT-LCO) が存在する [1]。正極材料として適するのは HT-LCO であるが、結晶化のためには 600°C 程度の加熱が必要である [2, 3]。しかし、このような高温での成膜プロセスは Si 電子デバイス等への集積の障害となるほか、基板、負極、および固体電解質などの材質・構造を制限する。

本研究では、イオンビームアシスト成膜法 (Ion Beam Assisted Deposition; IBAD) を用い室温での LCO 薄膜の結晶化を試み、結晶構造および電池正極としての特性を評価した。

2. 実験方法

LCO 薄膜は IBAD を利用したパルスレーザー蒸着法 (PLD) 法を用い、基板加熱は行わず室温で成膜した。レーザーの繰り返し周波数は 20 Hz、ターゲットとして $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ 焼結体、基板として石英ガラス板もしくは Al 板を用い 30 分間成膜を行った。成膜前の背圧は約 5.0×10^{-4} Pa で、成膜中に IBAD 用イオン源およびニュートライザーに Ar ガスをそれぞれ 3.0 sccm および 2.5 sccm 流した。Ar イオン照射の加速電圧は 100~400V の範囲で行い、イオン照射の影響で基板温度が 20~60°C 程度上昇した。結晶構造の同定には X 線回折 (XRD) 法を用いた。また、充放電特性は、LCO 薄膜を正極、1M LiPF₆/EC-DEC を電解液、金属 Li を負極とするコインセルを組み、0.1C の C レートで評価した。

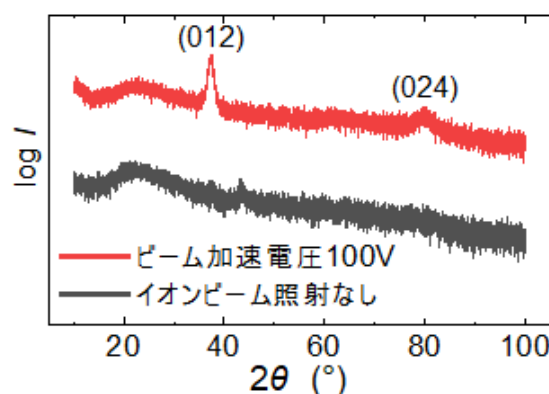


Fig. 1. 石英ガラス基板上に成膜した LCO 薄膜の XRD θ - 2θ 測定結果

3. 結果と考察

Fig. 1 に石英ガラス基板上にイオンビーム照射ありとなしで成膜した LCO 薄膜の XRD θ - 2θ 測定の結果を示す。照射ありの薄膜にのみ HT-LCO (012) 面の回折角とほぼ一致する $2\theta = 37.3^\circ$ の位置にピークが観測された。この結果は IBAD により基板加熱なしで HT-LCO が結晶化したことを強く示唆している。さらに、極点図測定の結果より、イオンビーム照射方向に (014) 面が向いていることが確認された。Al 基板上で成膜した LCO 薄膜においても同様に結晶化し 2 軸配向していることを確認した。また Al 基板上で作製した LCO を正極として充放電試験を行った結果、Li イオン電池特有の 3.6~3.8 V の電位プラトーが観測され、作製した LCO 薄膜が正極活物質として機能することが確認された。

文 献

- 1) E. Rossen, J.N. Reimers, and J.R. Dahn, Solid State Ionics, **62** (1993) 53-60
- 2) T. Ohnishi and K. Takada, Appl. Phys. Express **5** (2012) 055502
- 3) X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, H. Liu, Surface & Coatings Technology, **204** (2010) 1710-1714

*E-mail: kawayama.iwao.3a@kyoto-u.ac.jp

ホローカソード型大電力パルス放電プラズマの時間分解発光分光分析

○森 幹太¹, Nikolay Britun², 楊 明¹, 清水 徹英^{1*}

¹東京都立大学, ²名古屋大学

Time resolved optical emission spectroscopy of HiPIHCS discharge

○Kanta Mori¹ Nikolay Britun, Ming Yang and Tetsuhide Shimizu^{1*}

¹Tokyo Metropolitan University, ²Nagoya University

1. はじめに

現在, ナノ粒子の生成手法として, 液体中でナノ粒子を成長させるウェットプロセスが一般的である。しかし, 産業廃棄物が出ることや複数の工程を要することなどから, 実用化に向けた課題が残されている。これに対し, 低環境負荷かつ高制御性を実現する手法としてホローカソード型大電力パルススパッタリング(HiPIHCS)¹がある。本プロセスは, 高密度パルスプラズマの形成による高いナノ粒子形成速度を特徴とし, 従来のドライプロセスにおける量産性の課題を解決する技術として注目され, その開発が進められている。先行研究では, パルス放電におけるピーク電流値やパルス周波数等の HiPIHCS 特有のパラメータによりナノ粒子形成の制御性が示されている²。しかし, HiPIHCS におけるプラズマ特性とナノ粒子成長挙動を結びつける物理現象に関する議論は少ない。

本研究では, ナノ粒子が成長する空間領域における HiPIHCS プラズマの基本特性として, スパッタガスおよびスパッタ粒子の空間分布とその時間変化を計測することを目的とし, ICCD カメラによるプラズマ発光分光分析(以下 OES)イメージング計測を行った。

2. 実験方法

実験装置の構成を Fig. 1 に示す。背圧 5×10^{-4} Pa の高真空容器内にスパッタガスとして 70sccm のアルゴン (Ar) ガスを導入し, 排気速度調整により容器内圧力を 110 Pa に設定した。HiPIHCS 放電には, Ionautics 社製 HiPSTER1 を用いて, 純チタン (Ti) 製の中空型カソードに周波数 1000 Hz, 幅 80 μ s のパルス電圧を印加し放電を行った。OES 分析では, Andor 社製 ICCD カメラ (DH334T-TI 型) を用いて, 入光口に紫外光レンズおよびバンドパスフィルタ (中心波長 337, 400, 766 nm) を取り付け, Ar, Ti それぞれの発光強度分布を取得した。

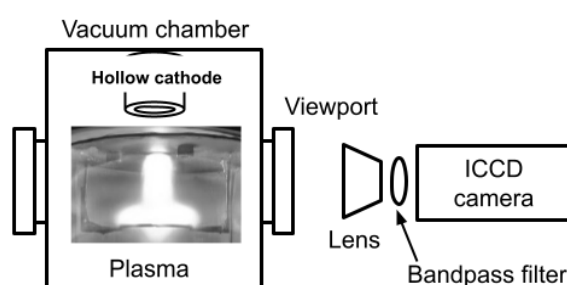


Fig. 1 真空装置および測定系の構成

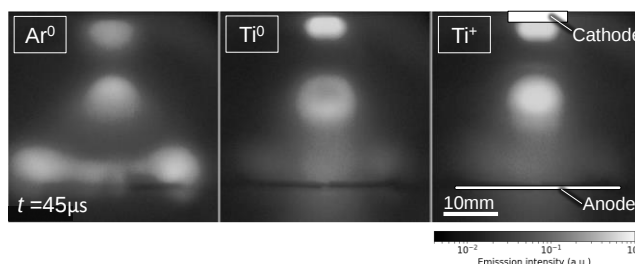


Fig. 2 パルス電圧印加後 45 μ s 後の Ar^0 , Ti^0 , Ti^+ の発光強度の空間分布

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に, パルス電圧印加後 45 μ s 時における Ar^0 , Ti^0 , Ti^+ (0 は中性, $+$ は 1 価の陽イオン) の発光強度の空間分布を示す。Ar および Ti とともに電極間の中心部 (カソード出口より約 15mm 下) から強い発光が確認された。特に Ti^0 において, 円環状の発光が見られるのに対して, Ti^+ でその中心部に強い発光が確認されることから, 当該空間領域で Ti の電離が同時時間帯に急激に促進されている事が示唆された。当該発光分布の時間推移とプロセスパラメータの関係性を今後検証する事でナノ粒子成長挙動との関連性を解明していく。

文 献

- 1) I. Pilch *et al.* : Appl. Phys. Lett. **103**, 193108 (2013).
- 2) I. Pilch *et al.* : Appl. Phys. Lett. **102**, 033108 (2013).

*E-mail: simizu-tetuhide@tmu.ac.jp

三極型反応性 HPPMS を用いた HfN スピント型エミッタの試作と構造制御

○小沢 真¹, モハメッド シュルズ ミヤ¹, 中野 武雄^{1*}
村田 博雅², 村上 勝久², 長尾 昌善²

¹成蹊大学大学院理工学研究科, ²産業技術総合研究所

Fabrication and structural control of HfN Spindt-type emitters using triode reactive HPPMS

○Makoto Ozawa¹, Md. Suruz Mian¹, Takeo Nakano^{1*},

Hiromasa Murata², Katsuhisa Murakami², Masayoshi Nagao²

¹ Graduate School of Science and Technology, Seikei University

² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 緒言

Spindt 型エミッタは微小真空電子放出源の一種であり、高感度撮像素子などへの応用が期待されている。我々は三極型大電力パルススパッタ (t-HPPMS) による先鋭な Spindt 型エミッタの作製を試みている^{1,2)}。最近、Mo よりも HPPMS でイオン化しやすい材料と言われる Hf を用いることで、エミッタの半値高さ÷半値幅で定義したアスペクト比 (AR) が最大 2.3 の鋭い Hf および HfN 製エミッタを作製できた³⁾。ただし、得られたエミッタはゲート電極のホール穴から突出しており、電子放出にはエミッタの形状最適化が必要であった。本研究では、融点が 3305℃ と高く、エミッタとしての耐久性にも優れると言われる⁴⁾ HfN 製エミッタに注力し、反応性 t-HPPMS によってこれらの作製と最適化を試みた。キャビティの深さやホール径がエミッタの大きさに強く影響する事がわかっていた²⁾ため、キャビティの形状を変えて先端の突出を抑えた HfN 製エミッタの作製を試みた。

2. 実験方法

Al/Mo/SiO₂ 製のキャビティを形成した Si 基板上に反応性 t-HPPMS によって HfN の薄膜を堆積させた。キャビティはホール径 850 nm / 深さ 300 nm の大口径のものと、ホール径 500 nm / 深さ 300 nm の小口径のものをを用いた。大口径キャビティでは印加電力 100 W、プラズマ電位制御用のキャップ電極電位 V_c を 10 V、堆積時間 300 min とし、小口径キャビティでは 200 W、10, 20 V、90 min とした。その他の条件は共通で、Ar 圧力・流量 0.6 Pa / 20 sccm、N₂ 流量 2.5 sccm、放電のパルス周波数 200 Hz、duty 比 5%、ターゲット-基板間

距離を 72.5 mm とした。作製後の基板断面を走査型電子顕微鏡により観察し、画像から AR を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に作製した HfN エミッタの断面画像を示す。Fig. 1(a) に示したホール径 850 nm のキャビティでの AR は 2.30 で、同じキャビティを用いた Mo エミッタでの値 (1.3) に比べて非常に大きくなった。これは Hf の HPPMS でのイオン化率が Mo よりも高いことから説明できる。Fig. 1(b) はゲート電極との位置合わせを目指して、キャビティのホール径を 500 nm とした HfN 製エミッタの断面画像である。ホール径を小さくすることでホール閉塞までの時間が早まり、エミッタ先端の突出を抑制できた。このときは $V_c = 20$ V で AR がより大きくなった。これは、膜厚が薄くなったことにより圧縮応力の影響を受けにくくなり、プラズマ電位の上昇によるイオンの入射直進性向上の効果が優先したためと考えられる。今後はエミッタ形状をさらに最適化し、実際に電子放出ができるかを確認する。

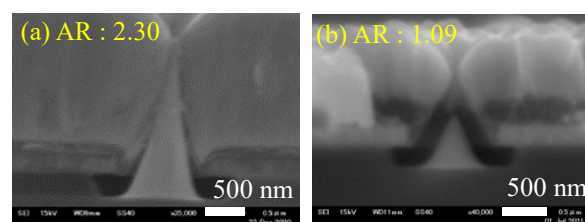


Fig.1 HfN 製エミッタの断面 SEM 画像

(a) ホール径: 850 nm, (b) ホール径: 500 nm.

文 献

- 1) Nakano, et al., JVSTB, 35, 022204 (2017).
- 2) 谷口 他, 信学技報, 118(263), pp.5-8 (2018).
- 3) 小沢 他, 応物学会 2021 秋季学術講演会, 22a-P07-2.
- 4) 後藤 他, JVSJ, 51(3), pp.162-164 (2008).

*E-mail: nakano@st.seikei.ac.jp