

マグネトロンスパッタリング法により作製した金属/酸化物接合の界面電子状態と拡散評価

山形, 栄人 / YAMAGATA, Yoshihito

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

60

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2019-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00022000>

マグネトロンスパッタリング法により作製した 金属/酸化物接合の界面電子状態と拡散評価

INTERFACE ELECTRONIC STATES AND DIFFUSION OF
METAL/OXIDE JUNCTION DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

山形栄人

Yoshihito YAMAGATA

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Low-emissivity glasses with laminated metal and dielectric layers are required for precise control of transmittance and reflectivity from the visible light to the infrared region. To enhance the performance, it is important to control film thickness of each layer and interface structure. However, due to thermal instability, dewettability, and oxidation of metal layers, the optical functionalities of such multi-layers often degrade. In this work, we investigated the thermal stability and electronic states of interfaces between silver (Ag) and zinc oxide (ZnO) as a model junction. Diffusion and oxidation process of Ag was clarified by post-deposition annealing.

Key Words : Metal/oxide junction, X-ray photoelectron spectroscopy, Electronic states, Diffusion, Sputtering

1. 諸言

省エネルギー社会の実現に向けて、住宅、商業ビルなどの窓ガラスに用いられる高機能性ガラスの開発が進んでいる。例えば、低放射 (Low-E) ガラスは、太陽光や室内からの放射される赤外線を反射して遮蔽する。効率よく赤外線を反射することができれば、断熱・遮蔽性を向上でき、空調の電気消費量を抑制することができる。

Low-E ガラスの構造は、ナノメートル厚の金属層と誘電体層で構成される積層構造であり、可視光領域から赤外領域での光透過性を制御することが求められている。そのためには、各材質や膜厚、界面の構造や反応の制御が重要である。これまで、金属層として銀 (Ag) 薄膜が有望な材料として用いられている。Ag は赤外線領域で高い反射率を発現し、かつ膜厚を 10–15 nm に制御することで可視光領域の透過率を確保している。一方、誘電体層 (酸化物層) は、光学干渉による反射率や反射色調の調整と、金属膜の酸化からの保護の目的で用いられている。可視光領域で透明であること、さらに導電性を付与することによって赤外領域の光透過性を制御することが必要である観点から、誘電体層には酸化亜鉛 (ZnO) や酸化スズなどの透明酸化物半導体が主に利用されている。上記の理由から、ZnO/Ag 接合を中心とする研究が行われている。

しかし、積層構造化する上で、いくつかの課題が挙げ

られる。製造プロセスの熱処理過程において、加熱温度により誘起される界面反応や歪みの影響が原因となり、金属層の酸化や界面でのイオン拡散、不均一性、非濡れ性などによって構造や電子状態が変化し、性能が劣化する課題が残されている [1][2]。したがって、特性向上には、加熱処理における複層薄膜の熱的挙動の理解や、異種界面の状態変化の理解が必要不可欠である。

本研究では、高周波 (RF) マグネトロンスパッタリング法により金属層に Ag を、誘電体層に ZnO を用いた ZnO/Ag 接合薄膜を作製し、加熱処理前後の結晶構造や薄膜表面の形状の変化、薄膜の界面・表面の電子状態を調査して、ZnO/Ag 接合の熱的安定性や接合体の構造を理解することを目的とした。

2. 実験方法

ZnO および Ag 薄膜の作製には、RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。原料ターゲットには、ZnO 焼結体と Ag (いずれも純度 99.99%) を用いた。基板には 10 mm 角の石英ガラス (SiO₂) を用いた。作製時の基板温度は室温とした。スパッタリング圧はアルゴンガスの導入 (2 sccm) により 10 mTorr に調整した。プラズマ出力は 40 W に設定し、膜厚はそれぞれ 5–10 nm (ZnO) と 5–15 nm (Ag) に制御した (Fig. 1)。堆積後、350–500 °C の温度範囲で 10 分間熱処理を行い、加熱前後の電子状態変化を

光電子分光 (XPS) を用いて評価した。薄膜の作製から加熱処理、電子状態評価までの一連の流れは大気曝露なしに真空下で実施した。また、試料を取り出し後、X線回折 (XRD) による構造評価と、走査型電子顕微鏡 (SEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察を行った。

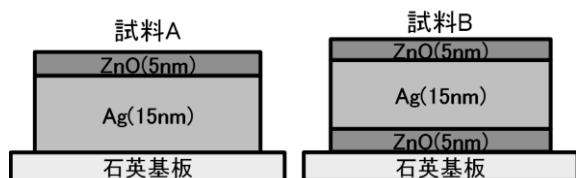


Fig. 1 作製した薄膜の構造模式図。

3. 結果と考察

作製した薄膜の XRD パターンを Fig. 2 に示す。全ての試料は ZnO の 001 配向および Ag の 111 配向を示した。加熱前後の結果を比較すると、どちらのピークも加熱温度上昇に伴い、ピーク強度が増大した。これは加熱処理前後で配向性が向上したためであると考えられる。

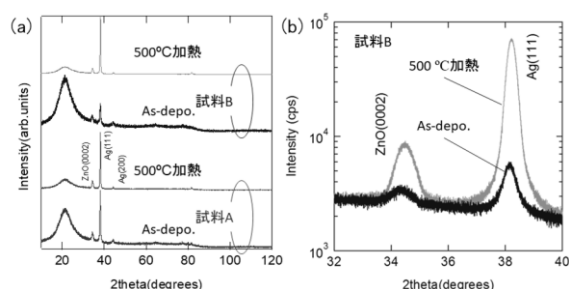


Fig. 2 (a) 作製した薄膜の XRD パターン。(b) 試料 B における 30~40° 付近の拡大図。

次に、加熱処理後の試料表面の SEM 像を Fig. 3 に示す。加熱前では比較的平坦な表面であったが、加熱後の試料には暗い領域が点在していることがわかる。AFM 観察によりその暗い領域を観察したところ、15 nm 程度の深さを有する穴であることが分かった。穴は温度上昇により増加したことから、上層の ZnO の結晶化で緻密化する段階で生じたものと考えられる。

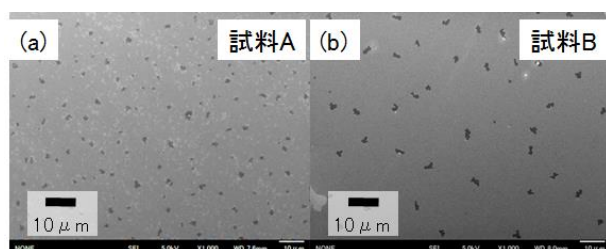


Fig. 3 加熱処理後の SEM 像。(a) 試料 A、(b) 試料 B。

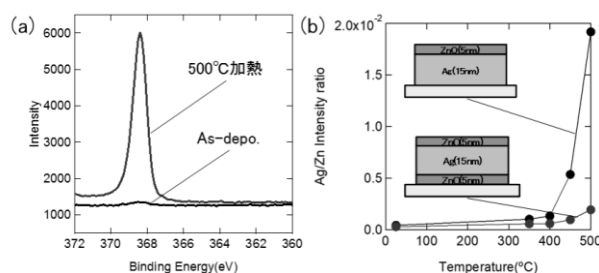


Fig. 4 (a) 加熱処理前後における試料 A の Ag 3d 内殻スペクトル。(b) Ag/Zn 比の温度依存性。

最後に、加熱前後における電子状態の変化を示す。試料 A について、加熱処理前後の Ag 3d 内殻スペクトルを Fig. 4 に示す。As-depo. では、ZnO 5 nm でキャップされているため、プローブ深さの関係上、Ag 3d ピークはほぼ観測されていないが、500 °C の加熱処理後においてピーク強度が劇的に増加した。これは下層に存在する Ag が表面側の ZnO 層に拡散したことを示唆している。さらに、XPS で観測される Ag と Zn のピーク面積比の温度依存性を Fig. 4(b) にプロットした。試料 A では、Ag/Zn 比が 400 °C 以上で増大しているのに対して、試料 B では著しく抑制されていることがわかった。さらに、試料 A では温度に依存した Ag 3d スペクトルのピークシフトが観察され Ag の酸化が進行したが、試料 B では観察されなかった。以上の結果から、3 層によるサンドイッチ構造を採用することによって、界面での原子拡散が抑制され、金属状態が維持される、すなわち熱的な界面反応への耐久性が向上することが明らかになった。

4. 結言

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、SiO₂ 基板上に ZnO と Ag を堆積させ、複層薄膜を作製した。条件の異なる 2 つの試料を作製し、加熱処理した。表面形状や電子状態などを評価し、3 層構造にすることで熱的・化学的安定性が向上することを見出した。すなわち、複層膜の構造設計が熱的安定性等の物性に深く関係していることがわかった。

参考文献

- [1] R. Knut *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 043714 (2014).
- [2] E. Chernysheva *et al.*, *Phys. Rev. B*, **97**, 235430 (2018).