

焦電結晶を用いた新規な金属薄膜作製技術の確立

Novel fabrication of metal thin film using pyroelectric crystal

京都大学工学研究科材料工学専攻 助教 今宿 晋

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, **Susumu Imashuku**

1. はじめに

金属硫化物薄膜は太陽電池材料や蛍光体に、金属フッ化物薄膜は反射防止膜として携帯電話などの様々な電子機器に使用されており、これらの薄膜は工学上極めて重要である。化学気相成長法やスパッタリング法がこれらの薄膜の代表的な成膜法である。化学気相成長法では、金属フッ化物薄膜を成膜する際は、フッ素源に有毒なフッ化物のガスを用いることが多い。また、スパッタリング法では、高価な真空装置やプラズマ用の電源などを必要とし、特殊な金属化合物薄膜を成膜する際はターゲット材料も高価になる。そこで、本研究では有毒なガスや高価な装置および材料を必要としない金属化合物薄膜の作製技術の確立を目指した。具体的には、焦電結晶を用いて発生する高電圧を利用した。

焦電結晶は結晶内の正負の電荷の重心が一致せず、自発的に分極しており、温度変化に伴って表面に電荷が現れる強誘電体結晶である。具体的には電気石（トルマリン）、ニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 ）、タンタル酸リチウム（ LiTaO_3 ）等が焦電結晶として知られている。たとえば、 LiNbO_3 や LiTaO_3 は三方晶系イルメナイト構造をしており、キュリー温度（ 1207°C （ LiNbO_3 ）、 665°C （ LiTaO_3 ））以上では Li^+ イオンは3つの酸化物イオンが形成する層の中心に、 Nb^{5+} イオンは3つの酸化物イオンが形成する層の間に存在するため、結晶の電気的中性は保たれている。一方、キュリー温度以下では、温度が低下するにしたがって、 Li^+ および Ta^{5+} の陽イオンが $+z$ 方向に移動する。その結果、キュリー温度以下で焦電結晶を冷却した場合、 $+z$ 面は正に帯電し、加熱した場合、 $+z$ 面は負に帯電する（図1）。大気中では、大量に存在

する浮遊電荷により結晶表面の帯電は速やかに解消される。一方、真空中では浮遊電荷が少ないため、結晶表面の帯電が解消されるまで数分程度の時間がかかり、その間、焦電結晶表面と焦電結晶表面と電位が異なる場所との間に電場が生じる。その結果、真空中に存在する浮遊電子が発生した電場によって加速される。 1 Pa 程度の真空中で $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の LiTaO_3 に 90°C 程度の温度変化を与えると、 50 keV のエネルギーを持つ電子線を発生させることができる。

真空中で焦電結晶に温度変化を与えることで発生する電子線を利用して、Brownrigg は硝酸セシウム CsNO_3 の単結晶と金箔ターゲットを用いた焦電結晶による X 線管を発明した [1]。この発見以来、焦電結晶を用いた X 線発生装置 [2-4]、電子線発生装置 [5]、質量分析装置 [6]、蛍光 X 線分析装置 [7] などが開発されている。我々も焦電結晶を用いて、小型電子線プローブマイクロアナライザ [8]、小型カソードルミネッセンス装置 [9] や小型金属イオンビーム発生装置を開発している。小型金属イオンビーム発生装置の開発の過程において、亜鉛イオン (Zn^{2+}) を含むイオン液体 $\text{EMI-Tf}_2\text{N}$ ($\text{EMI-Tf}_2\text{N}$, $\text{EMI} = 1\text{-Ethyl-3-methylimidazolium}$ ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2$) $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$) を焦電結晶上に塗布して、電子線を照射したところ、焦電結晶に対向させた金属基板上にフッ化亜鉛 (ZnF_2) が析出した。そこで、我々は焦電結晶および金属イオンを含むイオン液体を用いて金属フッ化物の新しい合成方法の検討を行った。また、効率よくフッ化物薄膜を製膜するために、焦電結晶と基板間の電場を大きくする試みも行ったので、その結果についても報告する。

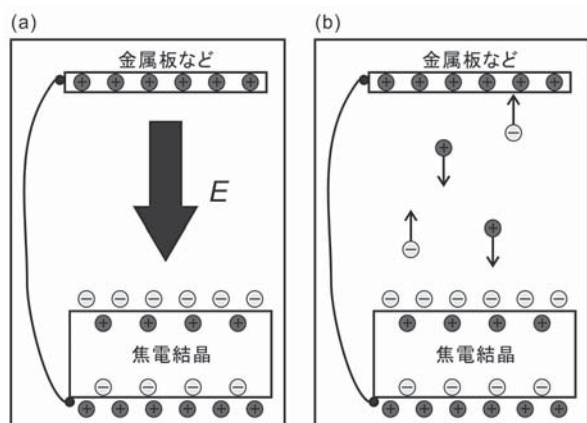


図1 真空中で焦電結晶に温度変化を与えて、電子線が発生する様子

2. 実験方法

2.1 フッ化物薄膜作製

図2に今回製作した装置の写真および模式図を示す。3mm × 3mm × 5mmの単結晶のタンタル酸リチウム (LiTaO₃) の+z面をペルチェ素子表面に銀ペーストで貼り付けた。LiTaO₃結晶上に亜鉛イオン (Zn²⁺) を含むイオン液体EMI-Tf₂N (EMI = 1-Ethyl-3-methylimidazolium (C₆H₁₁N₂) Tf = CF₃SO₂) を塗布した。このイオン液体は市販されているEMI-Tf₂Nに同じアニオンを持つ亜鉛塩 (Zn(Tf₂N)₂) を溶解させて作製した。Zn(Tf₂N)₂は過去に報告した文献[10]に従い合成した。ペルチェ素子の反対側は銀ペーストを用いて銅棒に貼り付けた。銅棒の中心には穴を開け、ロータリーポンプに接続した。別の銅棒上に銀ペーストを用いてシリコン基板を貼り付けた。ステンレス製のクイックカップリング (NW25) および真空継手 (ウルトラトル) を用いて、焦電結晶を貼り付けた銅棒とシリコン基板を貼り付けた銅棒を導入して、試料室とした。2本の銅棒は焦電結晶の下面と試料台が等電位になるように導線をつなぎ、接地した。ペルチェ素子に3Vの電圧をかけ焦電結晶を120秒100℃に加熱し、その後電流の向きを逆にして、120秒0℃に冷却するという操作を10回繰り返した。実験中、試料室は、油回転ポンプで1Paに設定した。

実験後、取り出したシリコン基板は、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy:

XPS) により基板表面の析出物を分析した。XPS分析には、単色化されていないMg K α 線を用いた。

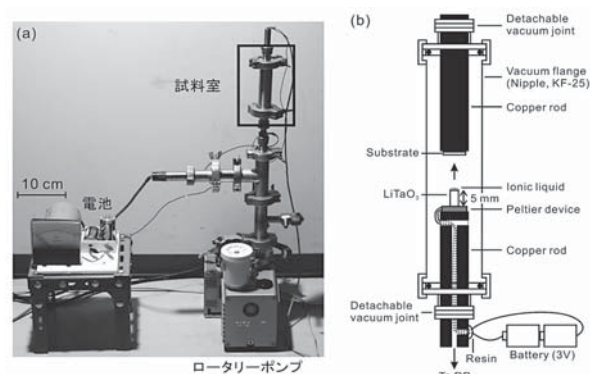


図2 製作したフッ化物薄膜製作装置の (a) 写真および (b) 試料室内の模式図

2.2 フッ化物薄膜形成の効率化

焦電結晶と基板間の電場を大きくするために、焦電結晶上に針を立て、微小領域に集中的に電子線を基板表面に照射することを行った。図3に製作した装置の写真および模式図を示す。3mm × 3mm × 5mmの銀製の台の側面にネジ穴を開け、上面に開けた直径1mmの穴に直径0.4mmの金製の針を立て、ネジで横から固定した。この銀製の台を焦電結晶の上面に銀ペーストを用いて貼り付けた。針は直径0.4mmの金線をニッパーで切断したものを用いた。蛍光板を試料台に貼り付け、ティー型のクイックカップリングを試料室に用いて、小型CMOSカメラを導入し、蛍光板の発光領域から電子線の照射領域を見積った。ペルチェ素子に3Vの電圧をかけ焦電結晶を120秒加熱し、その後電流の向きを逆にし、冷却中の90秒間スペクトルを測定した。試料室はロータリーポンプで真空度約1Paに設定した。

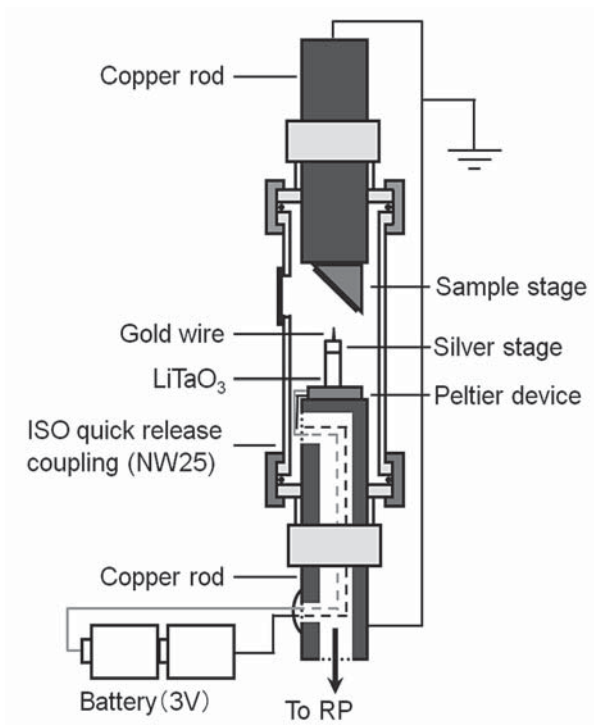


図3 焦電結晶上に針を立てたときの試料室内の模式図

3. 実験結果

3.1 フッ化物薄膜形成メカニズム

図4に亜鉛イオンを含むEMI-Tf₂Nを塗布したLiTaO₃結晶に1 Paの真空度で温度変化を与えた後のシリコン基板のXPSスペクトルを亜鉛イオンを含むEMI-Tf₂Nのスペクトルとともに示す。どちらのスペクトルにも1023および1046 eV付近にZn 2p由来のピークが存在していた(図4(a))。また、どちらのスペクトルにもEMI-Tf₂N由来のピークがF 1s、O 1s、N 1s、C 1s S 2pに現れており、これらのピークは過去のEMI-Tf₂Nの文献値とも一致した[11]。さらに、EMI-Tf₂Nとは異なる685.5 eV付近にピークが新たに検出された。このピークはフッ化亜鉛(ZnF₂)のピークに非常に近いことから(図4(b))、シリコン基板にはフッ化亜鉛が析出したと考えられる。

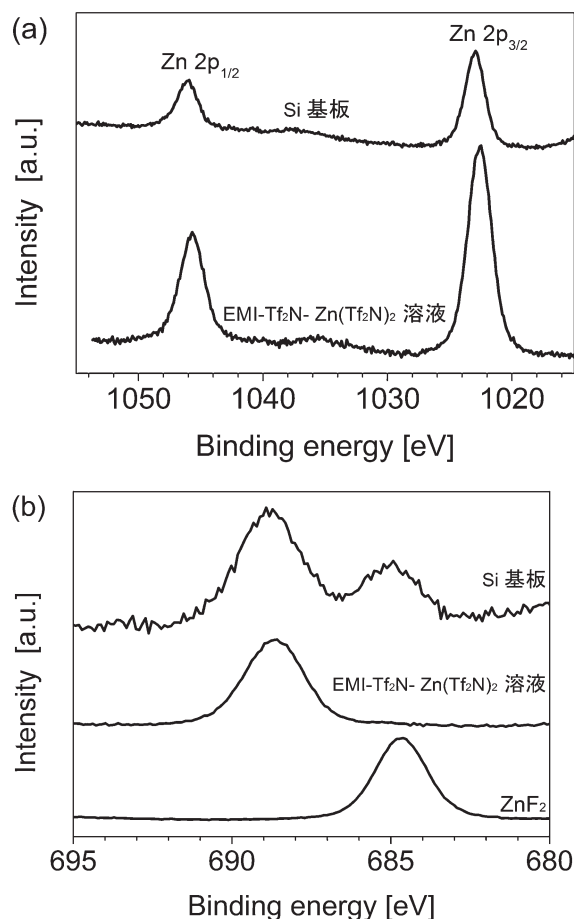


図4 亜鉛イオンを含むEMI-Tf₂Nを塗布したLiTaO₃結晶に真空中で温度変化を与えた後のシリコン基板および亜鉛イオンを含むEMI-Tf₂N溶液のXPSスペクトル (a) Zn 2p、(b) F 1s

また、図5に示すように、亜鉛イオンを含むEMI-Tf₂Nに300 Vを印加したアルゴンイオンを照射したとき、フッ化亜鉛に近い位置にピークが検出されたが、EMI-Tf₂N由来のピークは現れなかった。しかし、EMI-Tf₂Nに300 Vを印加したアルゴンイオンを照射したときは、フッ化亜鉛に近い位置のピークは検出されなかった。EMI-Tf₂Nの蒸気圧が25 °Cで 2.8×10^{-10} Paであるのに対して、100 °Cで 1.2×10^{-5} Paである[11]ことを考慮すると、亜鉛イオンを含むEMI-Tf₂Nを塗布したLiTaO₃に真空中で温度変化を与えることで、まず、亜鉛イオンを含むEMI-Tf₂Nがシリコン基板上に蒸着し、焦電結晶とシリコン基板の間で発生した電場によって雰囲気中の浮遊電荷が亜鉛イオンを含むEMI-Tf₂N上に照射され、フッ化亜鉛に分

解したと考えられる。

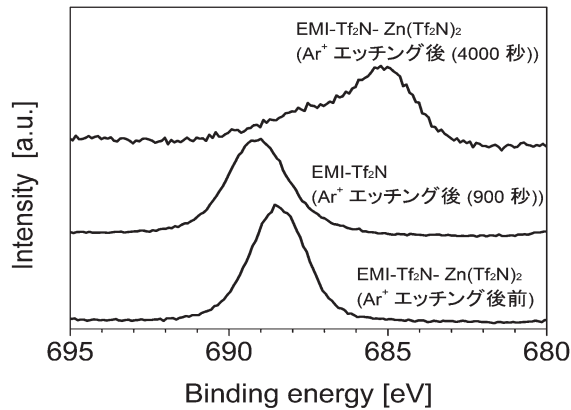


図5 亜鉛イオンを含む EMI-Tf₂N にアルゴンイオンを照射する前後および EMI-Tf₂N の XPS スペクトル

3.2 フッ化物薄膜形成の効率化

LiTaO₃ の比誘電率が 40 程度 [12] であるのに対して、EMI-Tf₂N の比誘電率は 15.2 [13] と小さい。そのため、シリコン基板および LiTaO₃ 結晶上に EMI-Tf₂N が多量に存在すれば、焦電結晶とシリコン基板の間に発生する電場が小さくなる。その結果、シリコン基板上に照射される浮遊電子のエネルギーが小さくなり、亜鉛イオンを含む EMI-Tf₂N がフッ化亜鉛に分解されなくなる可能性がある。そこで、焦電結晶上に金属製の針を立てることで、焦電結晶と基板間に発生する電場を大きくして、狭い範囲に電子線を集中的に照射する試みを行った。

焦電結晶上に金属製の針を立てた場合の蛍光板の発光の様子を図 6 (a) に示す。蛍光板全体が発光しており、電子線は集束されずに広い領域に照射されていることがわかる。これは、針の先端だけでなく銀製の台の上面と試料台の間に電場が発生したためであると考えられる。そこで、銀製の台から発生する電場を抑えるため、LiTaO₃ の比誘電率 ($\epsilon_r \sim 40$ [12]) よりも低い真空用グリース ($\epsilon_r \sim 1$) を銀製の台の表面全体に塗布した。そのときの蛍光板の発光の様子を図 6 (b) に示す。蛍光板の一部だけが発光しており、銀製の台に真空用グリースを塗布することで、針の先端と試料間にのみ電場が発生

していることが分かる。また、針を用いることで電子線が照射された領域の発光強度が大きくなった。この結果、焦電結晶上に金属製の針を立て、針を支持する台に真空用グリースを塗布することで、試料台と焦電結晶間の電場を大きくすることができた。

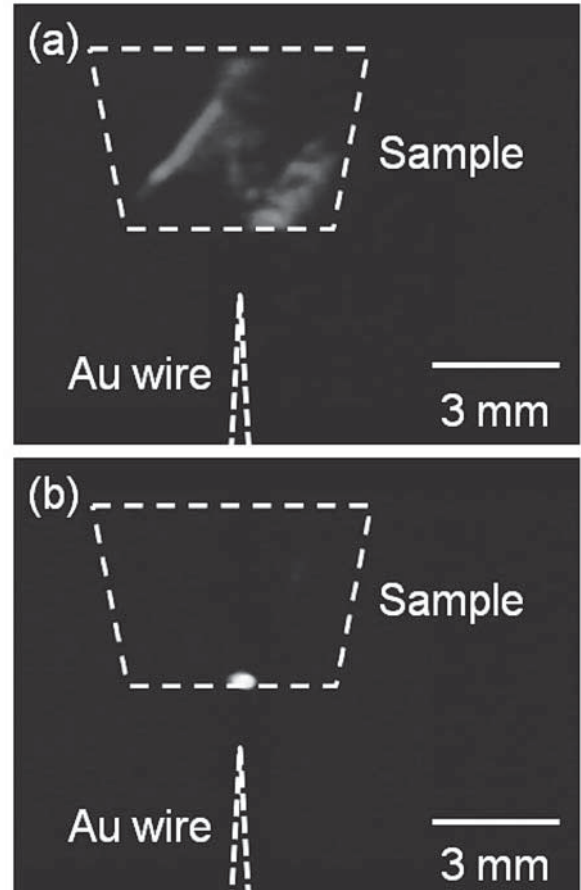


図6 焦電結晶上に金製の針を立て電子線を照射した際の蛍光板の写真

- (a) 真空グリースを用いなかった場合
- (b) 針を支持する台を真空グリースで覆った場合

4. まとめ

焦電結晶上に金属イオンを含むイオン液体を塗布して、焦電結晶に温度変化を与えて基板と焦電結晶の間に電場を発生させると、金属イオンを含むイオン液体が加熱されて基板上に蒸着し、焦電結晶と基板の間で発生した電場によって雰囲気中の浮遊電荷が金属イオンを含むイオン液体に照射され、金属フッ化物が分解生成することが分かった。また、金属製の針を立て、針を保持するために用いた台に低誘電率を有する真空用グリースを塗布することで、試料台と

焦電結晶間の電場を大きくすることができた。

謝辞

本研究を援助して頂いた公益財団法人京都技術科学センターに感謝いたします。

参考文献

- [1] J.D. Brownridge, *Nature*, **358**, 287 – 288 (1992).
- [2] J.D. Brownridge and S. Reboj, *J. Appl. Phys.*, **86**, 640 – 647 (1999).
- [3] J.A. Geuther and Y. Danon, *J. Appl. Phys.*, **97**, 104916 (2005).
- [4] 弘 栄介, 山本 孝, 河合 潤, *X線分析の進歩*, **41**, 195 – 200 (2010).
- [5] J.D. Brownridge, S.M. Shafroth, *J. Appl. Phys.*, **79**, 3364 – 3366 (2001).
- [6] E.L. Neidholdt, J.L. Beauchamp, *Anal. Chem.*, **79**, 3945 – 3948 (2007).
- [7] J. Kawai, H. Ida, T. Koyama, *X-ray Spectrom.*, **34**, 521 – 524 (2005).
- [8] S. Imashuku, A. Imanishi, J. Kawai, *Anal. Chem.*, **83**, 8363-8365 (2011).

- [9] 冬野直人, 今宿 晋, 河合 潤, *分光研究*, **61**, 190 – 193 (2012).
- [10] T. Katase, T. Onishi, S. Imashuku, K. Murase, T. Hirato, Y. Awakura, *Electrochemistry*, **73**, (2005) 686.
- [11] S. Caporali, U. Bardi, A. Lavacchi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **151** (2006) 4.
- [12] A. W. Warner, M. Onoe, and G. A. Coquin, *J. Acoust. Soc. Amer.* **42** (1967) 1223.
- [13] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17028.

研究成果発表

- 1) S. Imashuku, A. Imanishi, and J. Kawai, 22nd International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry (CAARI 2012), August 5-10 (2012).
- 2) S. Imashuku, A. Imanishi, and J. Kawai, AIP Conference Proceedings, accepted.