

6. ラジカルビーム蒸着法による酸化チタン薄膜の合成

6.1 緒言

TiO₂は誘電体薄膜⁶⁾、光学薄膜⁷⁾⁸⁾⁹⁾、保護膜¹⁰⁾、光エネルギー変換膜¹¹⁾等として、古くから盛んに研究がなされている。特に最近では、光機能触媒¹²⁾¹³⁾、超親水性膜¹⁴⁾として有名で、これらに関する論文も多い。TiO₂はrutile(図 6-1a)、anatase(図 6-1b)、brookiteの3つの結晶系をもつセラミックスである。anatase型のTiO₂は低温域で準安定相を形成し、高温ではrutile型 TiO₂に転化する。brookite型¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ TiO₂はNa等の不純物を添加することによって合成された例があるが、基本的には不安定で、天然には存在するが実験室レベルでの合成は例が少ない。表 1-1にTiO₂の代表的な性質をまとめる。

物性	rutile型	anatase型
結晶系	正方晶系	正方晶系
格子定数(a)	4.58 Å	3.78 Å
格子定数(c)	2.95 Å	9.49 Å
比重	4.2	3.9
屈折率	2.71	2.52
硬度(旧モース)	6.0~7.0	5.5~6.0
誘電率	114	31
融点	1858 °C	高温で(600~900 °C付近) rutileに転移
バンドギャップ	3.0 eV	3.2 eV

表 6-1 rutile型と anatase型の比較

一般に反射防止膜は低屈折率の薄膜と光屈折率の薄膜で構成されているが、TiO₂はrutileの場合、屈折率が2.7と非常に高く、ダイヤモンドの2.4を上回るた

め、光学薄膜としても応用範囲が広い。

これまでに合成された例として

(a)CVD法の場合

基板温度 R. T. ~150 °C アモルファス

基板温度 150 °C~350 °C anatase + アモルファス

基板温度 350 °C~700 °C anatase + rutile

屈折率 2.2~2.5

蒸着速度 0.25 Å/sec (基板温度 350 °Cのとき)

(b)スパッタ法の場合

基板温度 630 °C anatase + rutile

蒸着速度 0.02 Å/sec

(c)反応性蒸着法の場合

基板温度 466 °C pseudo rutile

蒸着速度0.5 Å/sec

となっている。

6.2 実験

基板の準備¹⁾

(a) ガラス基板

基板は全体的な特徴をつかむためにガラス基板を使用した。ガラス基板の表面上にはOH基が吸着しているので、アルコキシドであるTi(i-OC₃H₇)₄が吸着しやすいと考えられるためTi(i-OC₃H₇)₄を使用する合成プロセスには適した基板と考えられる。ガラス基板はアセトンで15分間、メタノールで15分間超音波洗浄した。基板の大きさはガラスきりで約15×15×1.2 mm³にカットした。基板を基板

ホルダーにセットして、速やかにプリチャンバーに導入し、ロータリーポンプとターボ分子ポンプで5分から10分程度引く（おおよそ 10^{-6} Torr）。メインのチャンバーにセットに移送して、目的とする温度まで加熱して、真空が平衡状態（ 10^{-7} Torr）になるまで約2時間アニールする。

(b) MgO(100)基板²⁾

薄膜のエピタキシャル性を調べるために単結晶のMgO(100)基板を使用した。単結晶MgO(100)基板は自作のダイヤモンドカッターで $10 \times 10 \times 10$ mm³のブロックのものに深さ0.5 mm程度の切り込みを等間隔に9本入れた後、アセトンで15分間洗浄し、その後メタノールで15分間洗浄した。その後デシケーター内で保管し、実験直前にカッターナイフの刃先でMgOを劈開し、その劈開面を使用した。参考としてその他の劈開の方法を図 6-2に示す。後の操作はガラス基板と同様である。

6.3 基板温度の校正

基板温度のモニター用に用いている熱伝対の温度と実際の基板表面の温度を校正するために基板表面に校正用の熱伝対をつけて測定した。その結果を図 6-3に示す。（単位 °C）

設定値	20	100	200	300	400	500	600	700	800
測定値	20	87.0	163.0	237.6	312.8	388.2	466.5	541.0	610.0

表6-2 基板温度校正表

6.4 Ti源の準備

Ti(i-OC₃H₇)₄はN₂パージした簡易のグローブボックス中にて作業した。サンプル

ルボトルに入れるTi(i-OC₃H₇)₄は常温で液体のため、注射器で注入した(約10 cc)。パルス源とボトルはVCR継ぎ手で結合させチャンバー内にセットする。このときパルス源のシュラウド及び、基板までの距離を既定通りにセットする。

参考として他のTi源とそれぞれの性質を表6-3に示す。また、Ti(i-OC₃H₇)₄に関するデータを図6-4~6-6に示す。図6-6はパルス源から70 mm離れた基板に到達するTi(i-OC₃H₇)₄分子の強度分布を示したものである。角度は基板に対して垂直な方向から0°~90°で定義し、0°のとき基板の真下から分子が来ることを意味する。

また、蒸着源からのTi(i-OC₃H₇)₄分子の気体運動論的放出過程について、おおよその分子線強度を見積もってみた。

圧力がP₀(Torr)の気体が充満しているガスセルの一部に、断面積がA(cm²)の穴があいている場合を考える。穴のある隔壁を仮想的に0であるとする。気体の温度がTであるとき穴を通過して噴射する気体のfluxは、

$$Q_0 = (1/2 \pi MRT)^{-1/2} \cdot A \cdot P_0 \quad (6-1-1)$$

と表される。ここでMは分子量である。また、噴射する分子はcos θにしたがって角度分布する。よって蒸着源からθの方向で距離rでのfluxは、

$$I_0(\theta, r) = Q_0 \cdot (\cos \theta / \pi r^2) \quad (6-1-2)$$

となる。

anataseのユニットセルは、a₀=0.37852 nm, c₀=0.95139 nmなので、Ti原子1個あたりの体積V₀は、

$$\begin{aligned} V_0 &= 0.37852^2 \cdot 0.95139 / 4 \text{ (nm}^3/\text{Ti)} \\ &= 0.0341 \text{ (nm}^3/\text{Ti)} \\ &= 3.41 \times 10^{-23} \text{ (cm}^3/\text{Ti)} \end{aligned} \quad (6-1-3)$$

P=0.6(Torr)で0.8 mm(φ)の穴から噴出するTi(i-OC₃H₇)₄分子数Q₀は、穴の温度

90 °C (363 K) のとき (6-1-1) より、

$$Q_0 = 3.30 \times 10^{17} \text{ (分子/sec)} \quad (6-1-4)$$

穴から噴射する分子が $\cos \theta$ 則にしたがうとする。基板からパルス分子線源が、7 cm 離れ、入射角は基板垂直から 70° の方向だとすると、基板上に入射する分子数 Q (分子/cm²・sec) は、

$$Q = Q_0 \times (\cos 70^\circ / 7^2 \pi) = 7.32 \times 10^{14} \quad (6-1-5)$$

式 (6-1-3) と (6-1-5) を組み合わせて、TiO₂ 薄膜の成長速度を見積もると、

$$\begin{aligned} & 3.41 \times 10^{-23} \times 7.32 \times 10^{14} \times 10^7 \\ & = 2.50 \times 10^{-1} \text{ (nm/sec)} \quad (6-1-6) \end{aligned}$$

パルス分子線源は (0.5 sec 開/0.5 sec 閉) なので、この計算上では 225 (nm/30 min) となる。

	化学式	蒸気圧、融点	その他の性質
有機金属	(C ₅ H ₅) ₂ (C ₈ H ₉)Ti	subl. 120°C/0.1 Torr, m. p. 160°C	空气中分解、吸湿性
	(C ₅ H ₅) ₂ Ti[N(CH ₃) ₂] ₂	b. p. 120~128 °C/0.2 Torr, m. p. 40~50°C	空气中分解、加水分解性
	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂	m. p. 289~291°C	吸湿性
	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(N ₃) ₂	subl. 200°C/0.01 Torr, m. p. 145~146°C	爆発性
	Ti[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄	b. p. 150°C/0.1 Torr	空气中分解、加水分解性
	[(CH ₃) ₃ SiCH ₂] ₄ Ti	b. p. 50°C/0.05 Torr	空气中分解、加水分解性
	[(CH ₃) ₃ SiCH ₂] ₄ Ti	b. p. 25~30°C/0.001 Torr, m. p. 0~1°C	熱分解性
金属錯体	Ti(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂ Cl ₂	m. p. 127~129°C	
アル	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	b. p. 122°C/1 Torr	加水分解性

	$\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$	b. p. 58°C/1 Torr, m. p. 20°C	加水分解性
	$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$	b. p. 243°C/52 Torr, m. p. 210°C	加水分解性
	$\text{Ti}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$	b. p. 142°C/0.1 Torr, m. p. -40°C	加水分解性
無機化合物	TiO_2	b. p. 2500~3000°C, m. p. 1830~1850°C	
	TiBr_4	b. p. 230°C, m. p. 39°C	腐食性、加水分解性
	TiCl_4	b. p. 136.4°C, m. p. -30°C	腐食性、加水分解性

表6-3 各種Ti源³⁾

6.5 ラジカルビーム源¹⁾²⁾ (図 6-7) の準備

ラジカルビーム源に O_2 をバリアブルリークバルブを介して0.03 Torr程度流してRFパワーを投入する(最初は0~250 W程度)。250~300 W付近で放電が始まる(O_2 圧力やRFパワーを最適になるように調整する)。

放電が始まったら注意深くRF出力を400 W付近まで上昇させると同時に O_2 圧力も0.200 Torrまで上昇させる。最終的にRF 450 Wの時に酸素プラズマから出る発光強度が最強になるように O_2 圧力を調整する(大体0.250 Torrで最適化する)。このとき発光強度を電圧に変換した出力が7.5 V程度で、いつもこの値になるようにする。

6.6 実験手順

酸化チタン薄膜の合成はステンレス製チャンバー¹⁾²⁾(図 6-8)を用いて行った。ベース真空度は 5×10^{-8} Torr、実験中の真空度は 10^{-6} Torr台であった。ラジカルビーム源が平衡状態になった後、パルス分子線源から(開/閉)=(0.5 s/0.5 s)の間隔で $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ を同時に照射し続けた。蒸着中は安定した蒸気圧を得るため、パルス分子線源をパルス分子線源用のヒーターで50 °Cに加熱している。

そのときのTi(i-OC₃H₇)₄の蒸気圧は約0.6 Torrである。基板温度は160～610 °Cで、蒸着時間は30～180分で成膜を行った。合成した薄膜の膜厚は電子線マイクロアナライザー（以下EPMA）で、結晶性をX-Ray Diffraction（以下XRD）で、合成した薄膜の深さ方向の分析（depth profile）をX線光電子分光法（以下XPS）で、基板表面上におけるTi(i-OC₃H₇)₄と酸素ラジカルの反応機構の解析を四重極質量分析機（以下Q-MASS）で、基板上での薄膜成長過程を反射高速電子線回折（以下RHEED）で、薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡（以下AFM）でそれぞれ測定した。

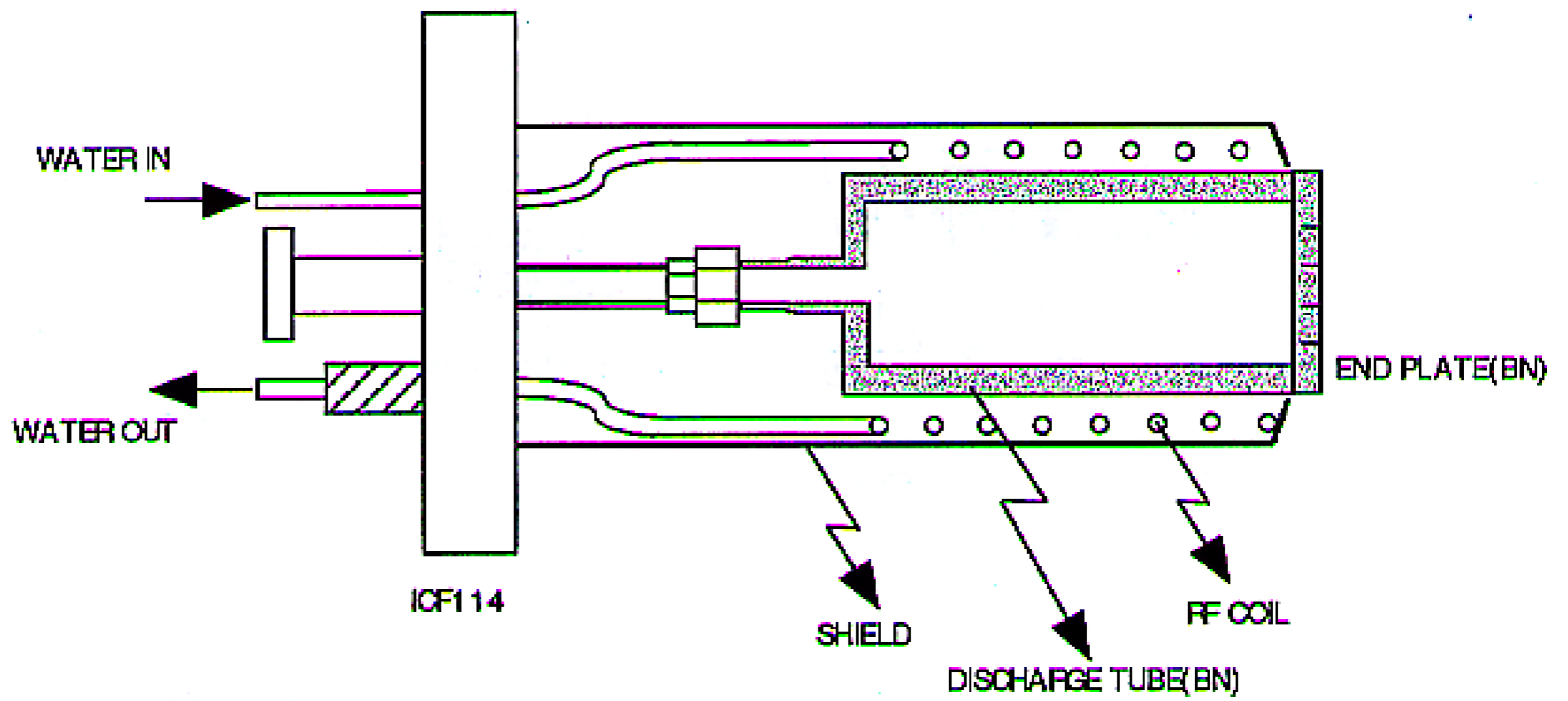


図 6-7 ラジカルビーム源

OXYGEN FLUX	$10^{16}(\text{atoms}/\text{sec}/\text{cm}^2)$
NITROGEN FLUX	$10^{14}(\text{atoms}/\text{sec}/\text{cm}^2)$

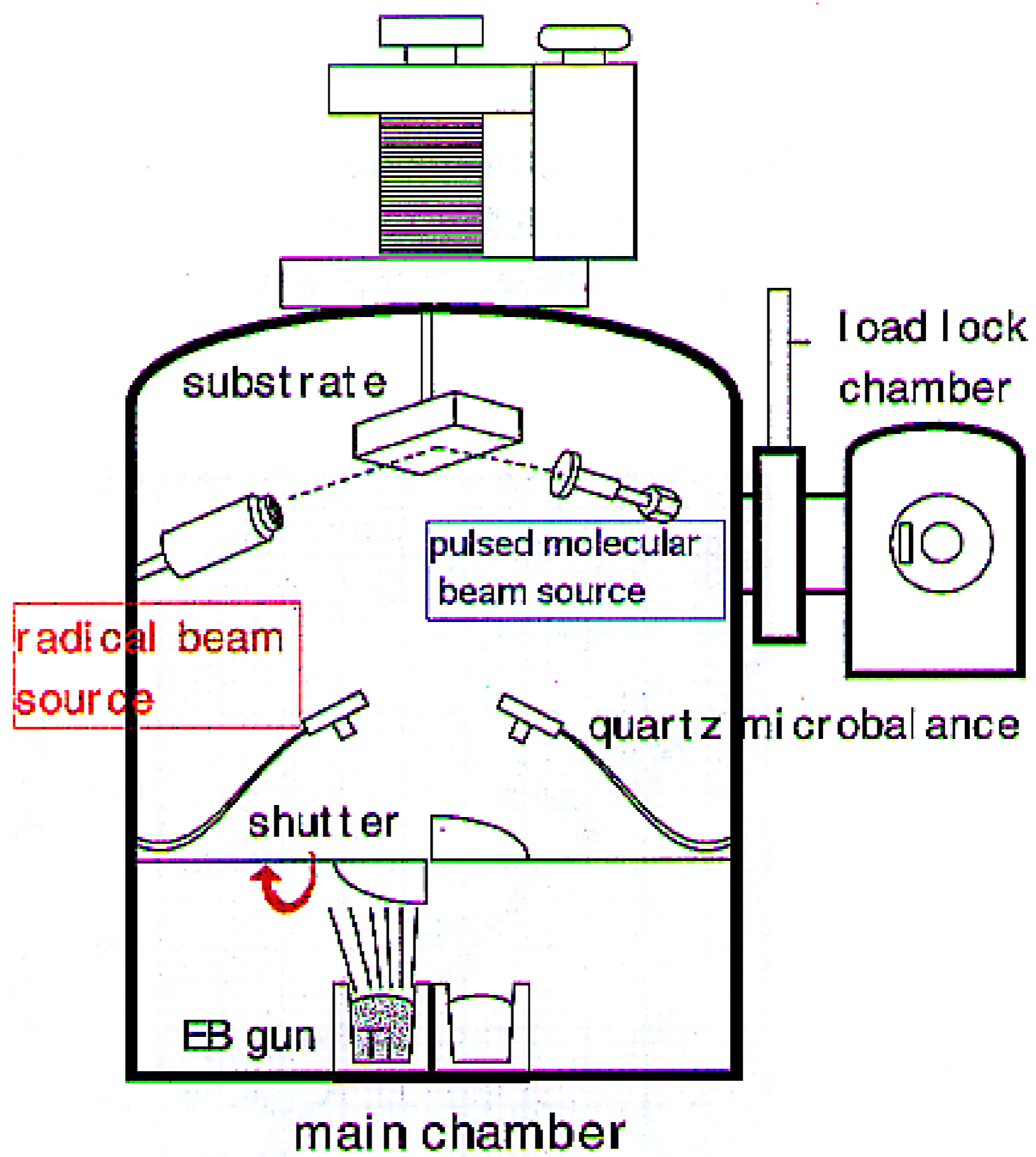


図 6-8 装置全体図

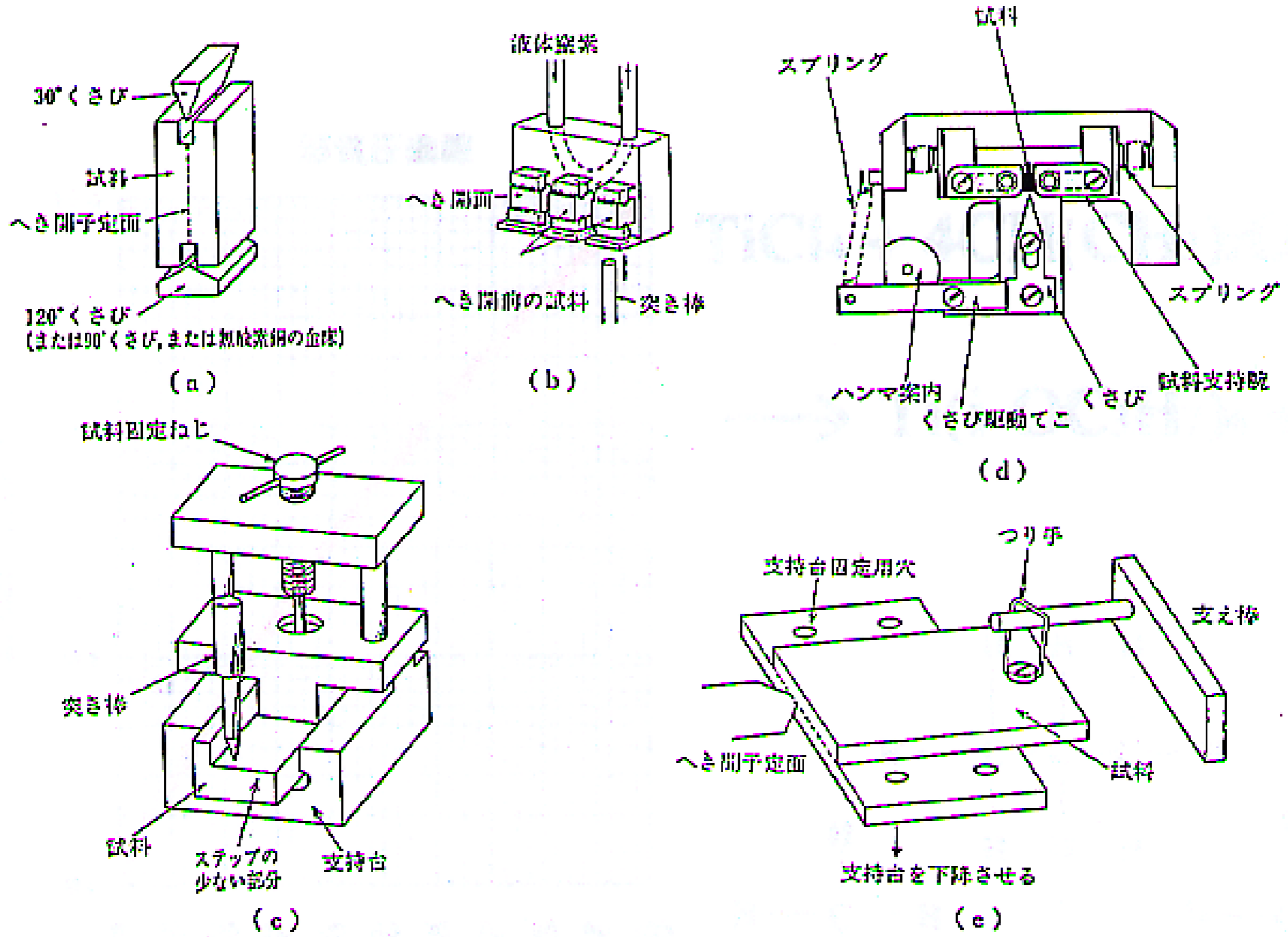


図 6-2 劈開面を得る工夫の色々。(a)標準的な方法 (b)低温において 3 回の実験まで行える工夫 (c)ステップの少ない劈開面を作る方法 (d)劈開面を同一方向へそろえる機構 (e)層状物質に刃を当てずに劈開する配置

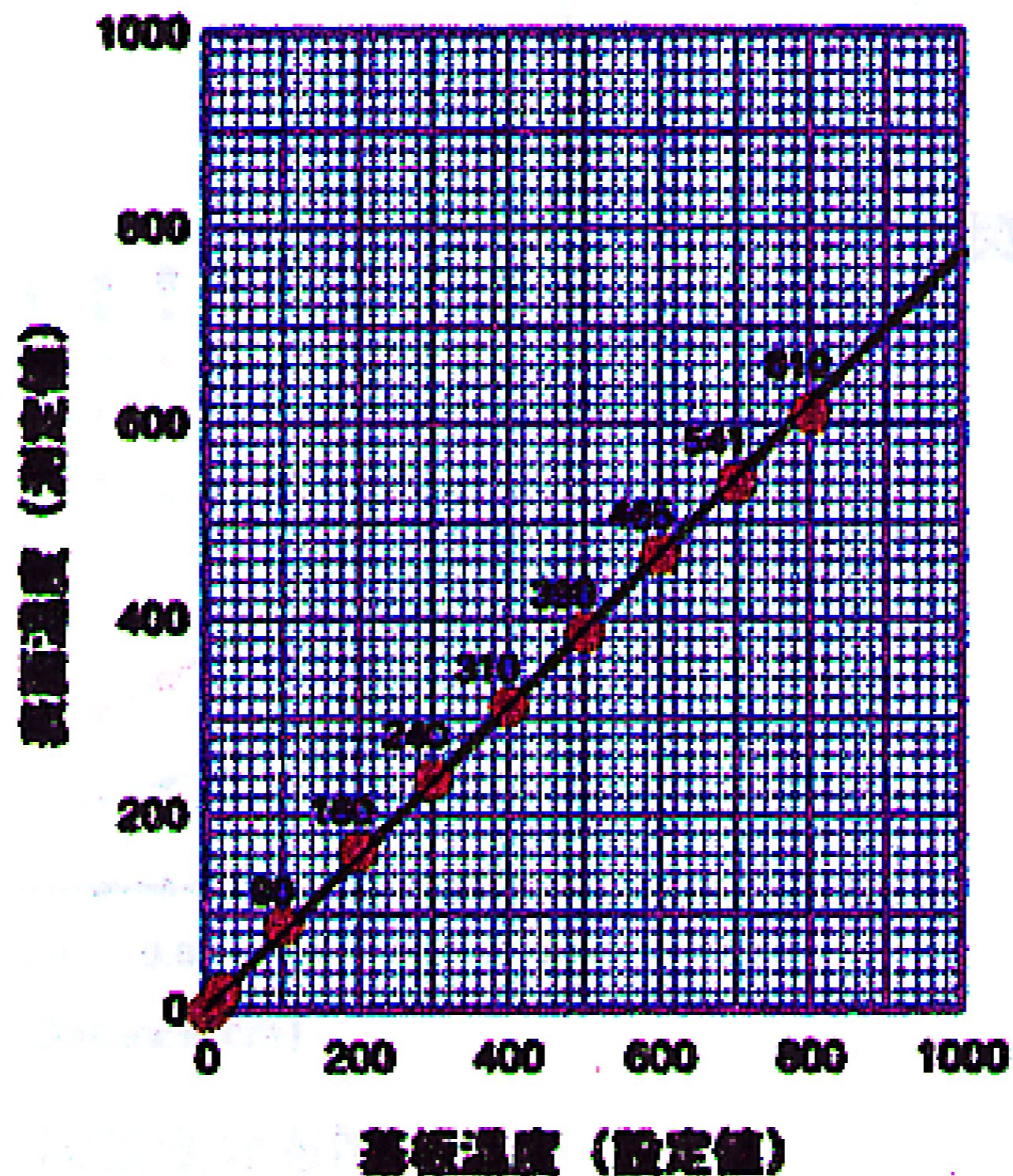


図 6-3 基板温度校正図

Tetra isopropoxy titanium $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$

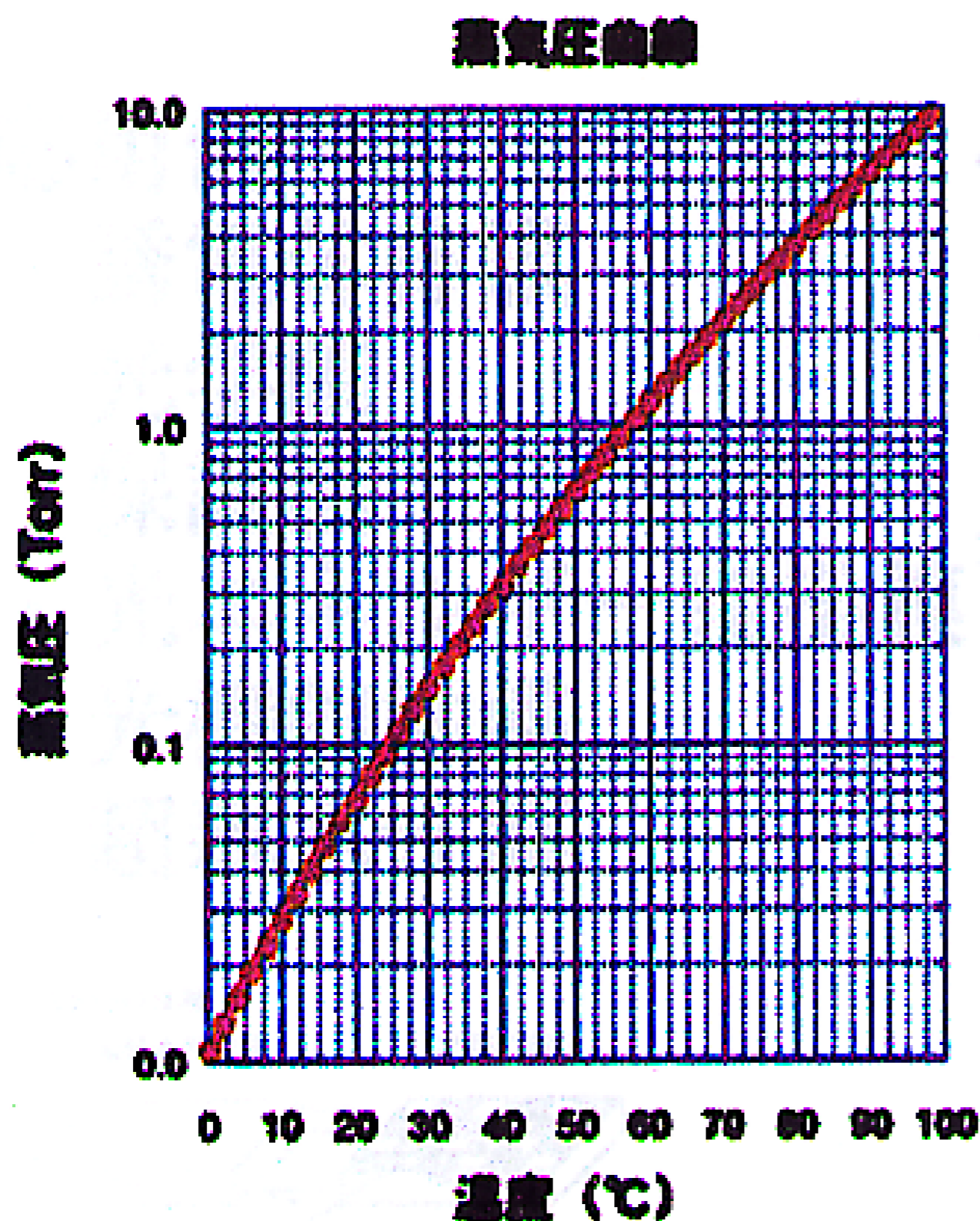


图 6-4 蒸氣压曲線

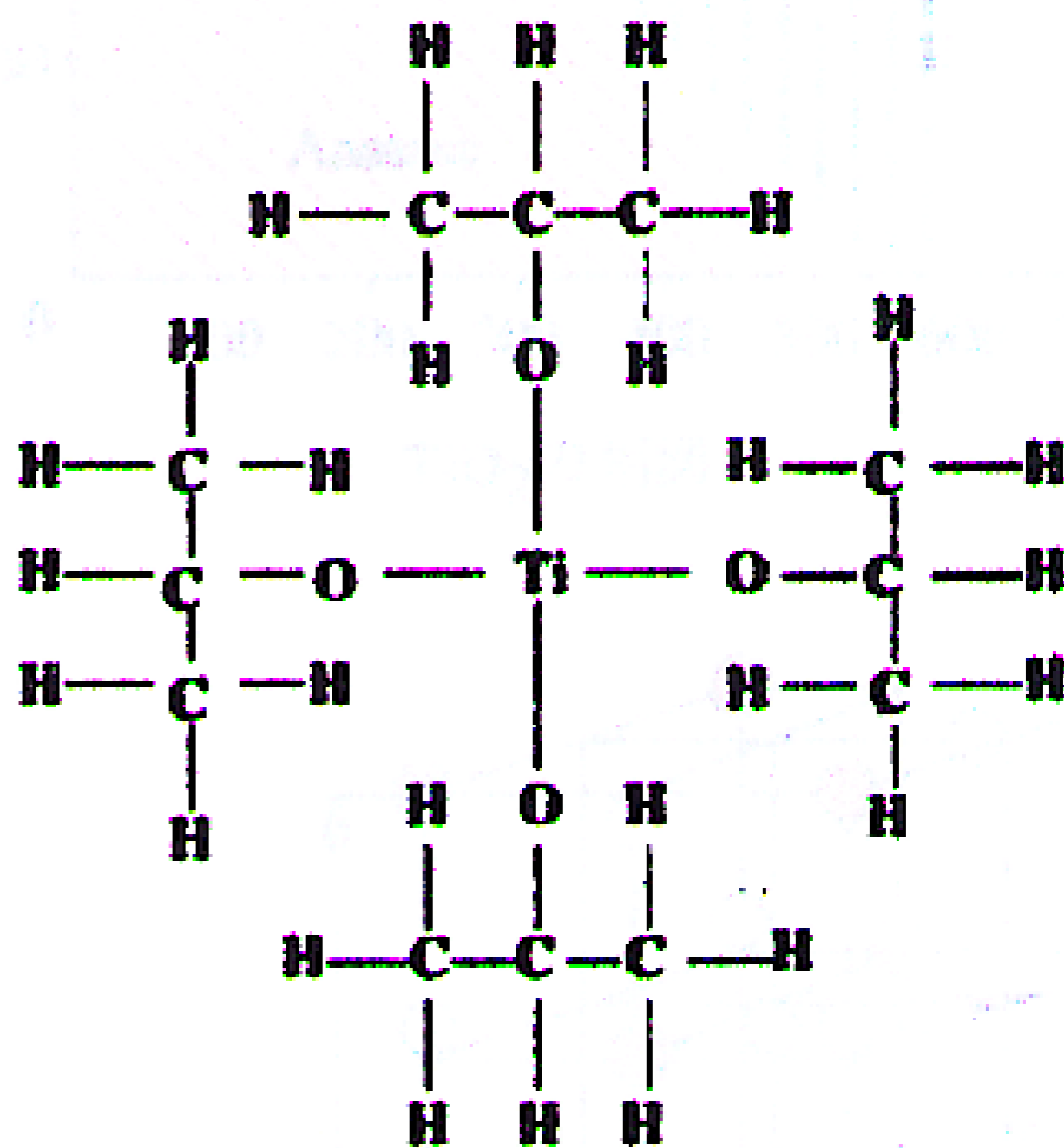
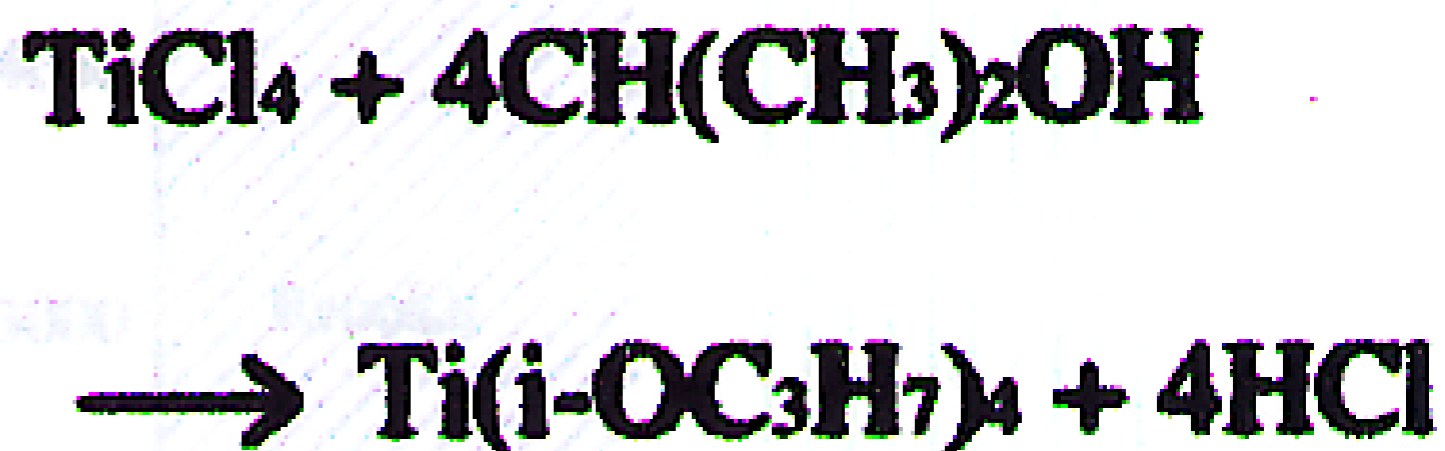


图 6-5 構造图

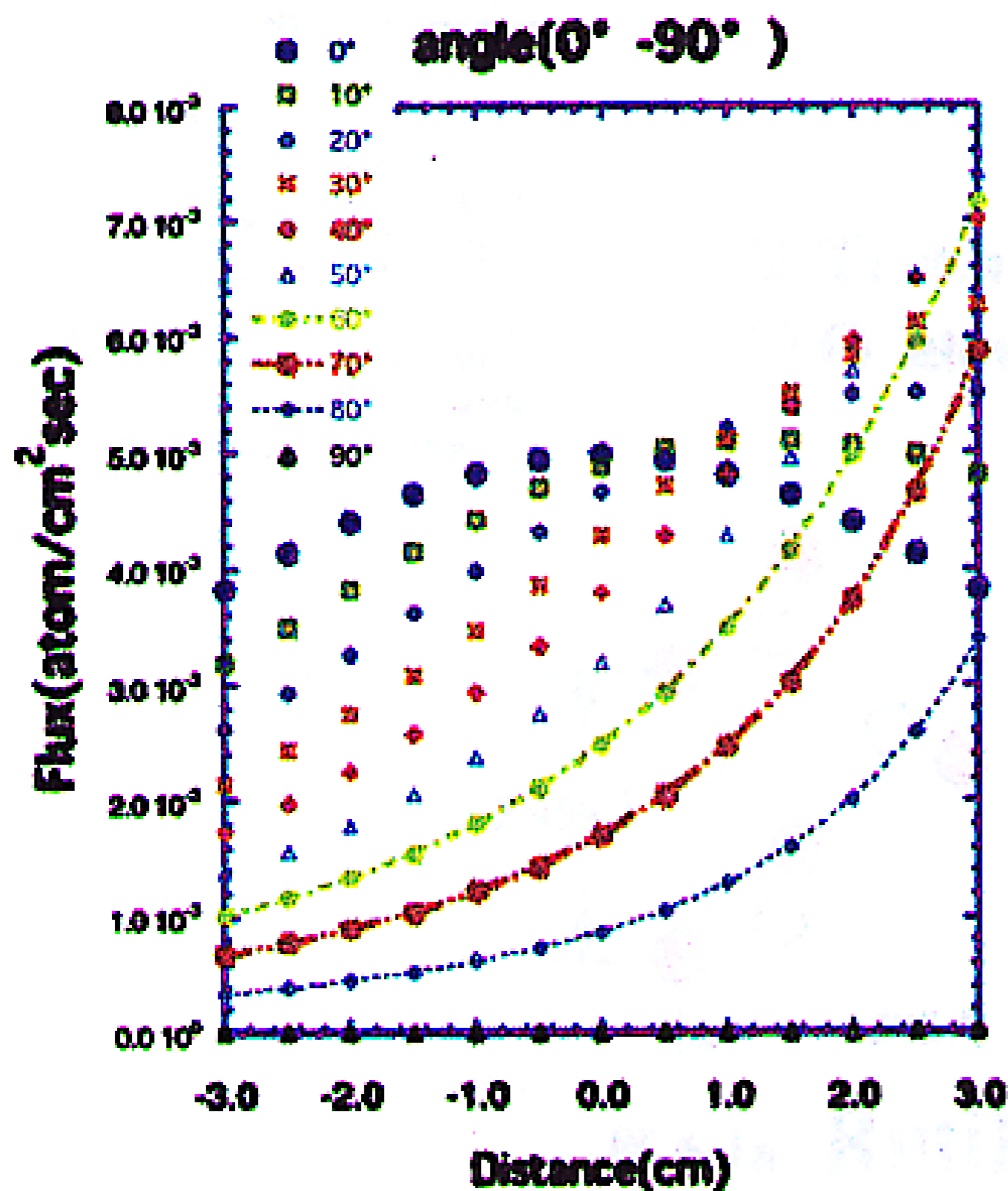
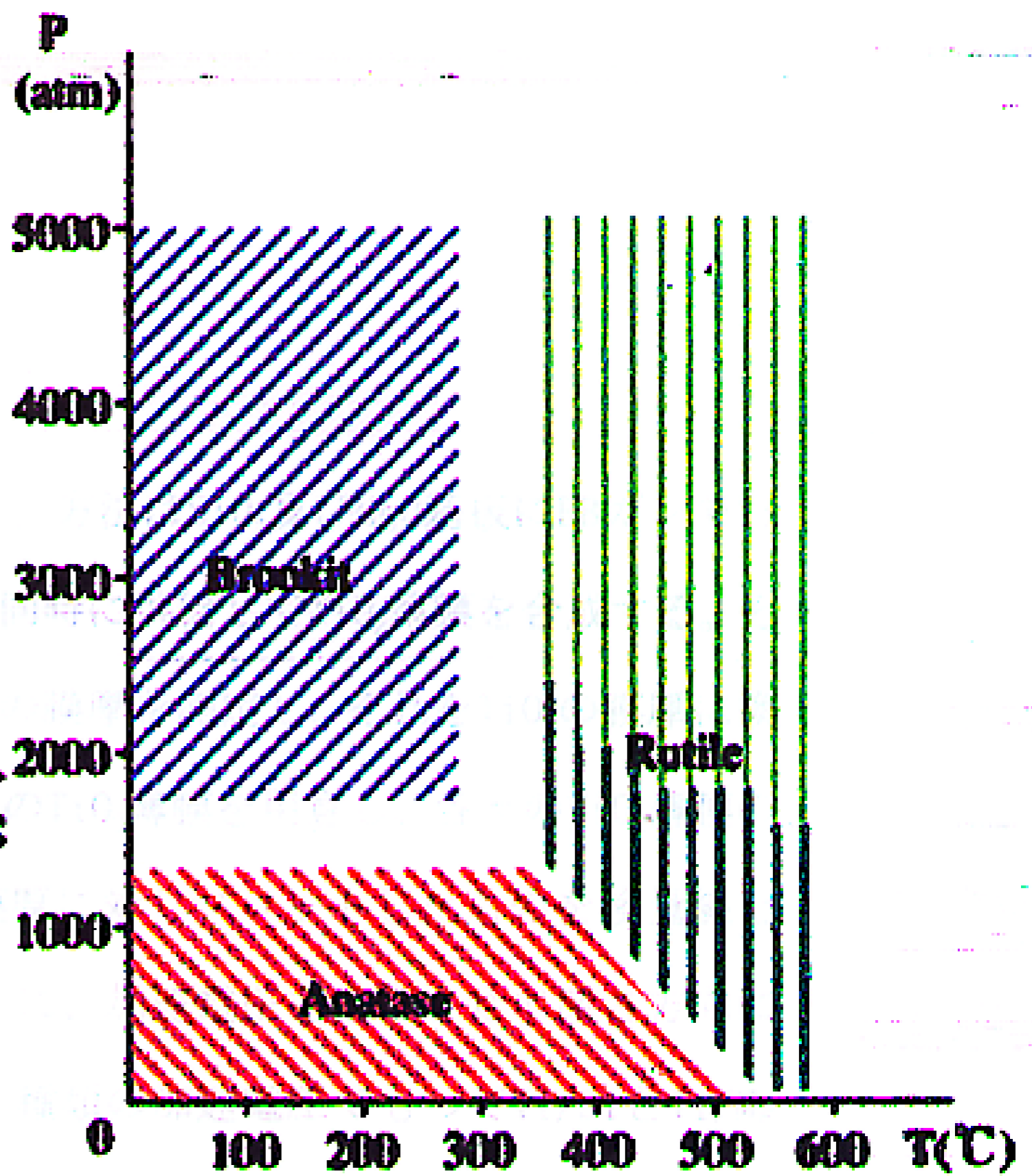


图 6-6 分子線強度分布图

TiO₂薄膜の特徴

応用例

- ・ 誘電体薄膜
- ・ 光学膜
- ・ 保護膜
- ・ 光エネルギー変換膜
- ・ 光機能触媒
- ・ 超親水性膜

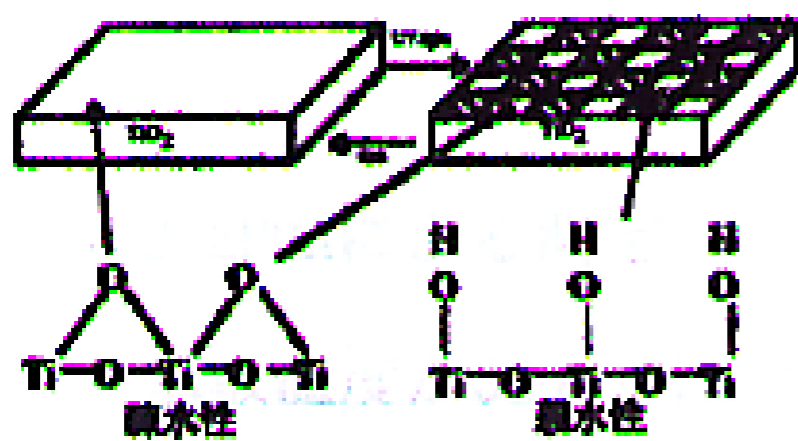


TiO₂の相図

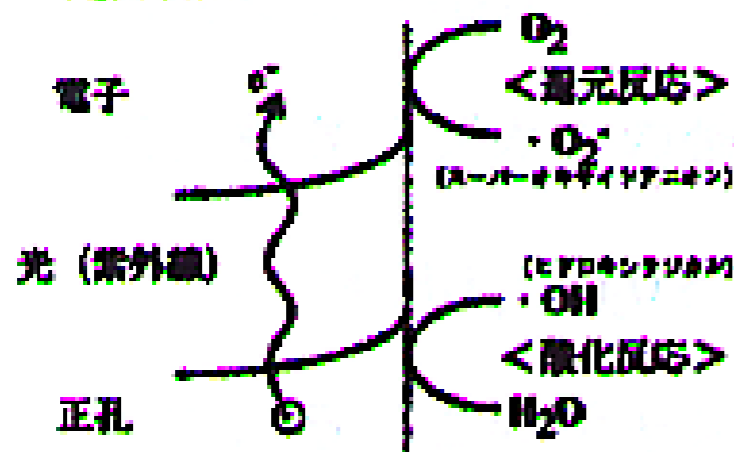
親水性の原理

紫外線照射前

紫外線照射後



光触媒作用



● Ti atom
○ O atom

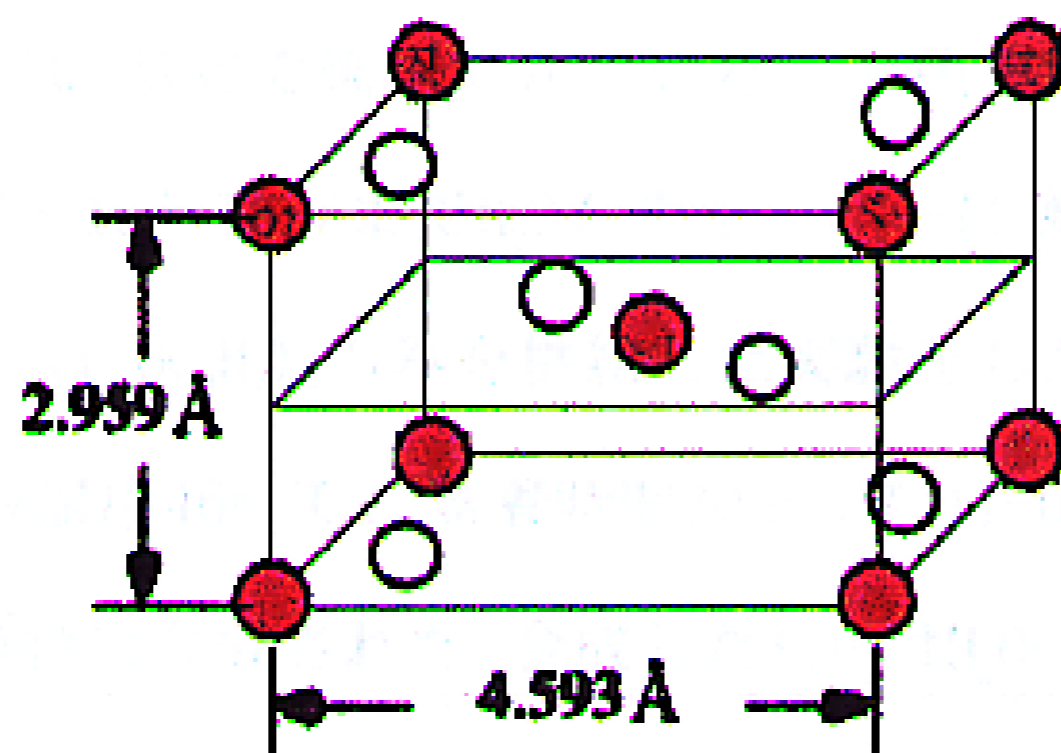


図 6-1a Rutile

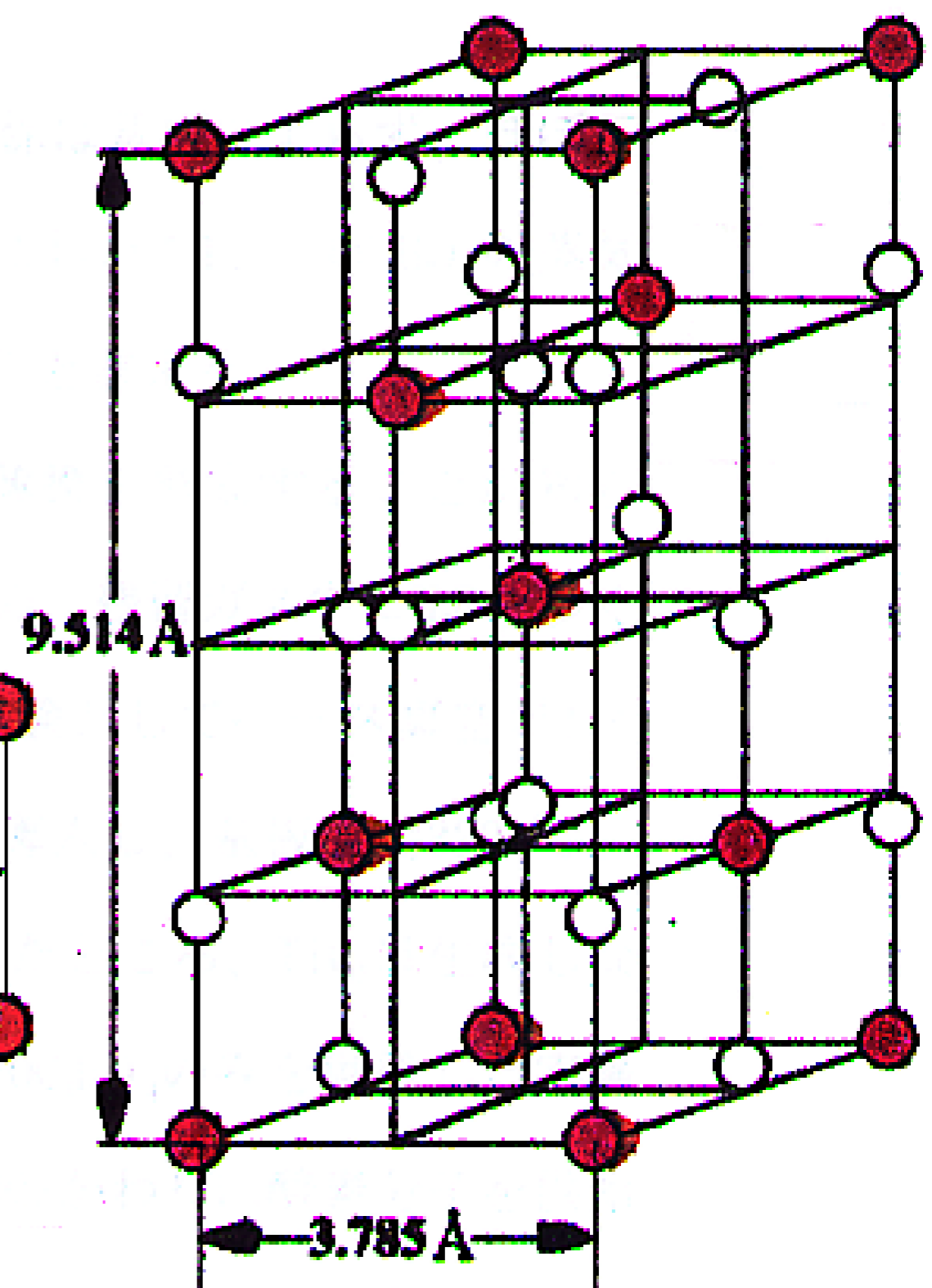


図 6-1b Anatase