

S1-8

電子線レジストマスクへの RF スパッタ法による TiO<sub>2</sub> 直接製膜

## Titanium dioxide fine structures by RF magnetron sputter method deposited on an electron-beam resist mask

羽柴秀臣<sup>1</sup>, 宮崎雄太<sup>1</sup>, 松下祥子<sup>2</sup>Hideomi Hashiba<sup>1</sup>, Yuta Miyazaki<sup>1</sup>, Sachiko Matsushita<sup>2</sup>

Abstract: Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has been draw attention for wide range of applications from photonic crystals for visible light range by its catalytic characteristics to tera-hertz range by its high refractive index. We present an experimental study of fabrication of fine structures of TiO<sub>2</sub> with a ZEP electron beam resist mask followed by Ti sputter deposition techniques. A TiO<sub>2</sub> thin layer of 150 nm thick was grown on an FTO glass substrate with a fine patterned ZEP resist mask by a conventional RF magnetron sputter method with Ti target. The deposition was carried out with argon-oxygen gases at a pressure of  $5.0 \times 10^{-1}$  Pa in a chamber. During the deposition, ratio of Ar-O<sub>2</sub> gas was kept to the ratio of 2:1 and the deposition ratio was around 0.5 Å/s to ensure enough oxygen to form TiO<sub>2</sub> and low temperature to avoid deformation of fine pattern of the ZPU resist mask. Deposited TiO<sub>2</sub> layers are white-transparent, amorphous, and those roughnesses are around 7 nm. Fabricated TiO<sub>2</sub> PCs have wider TiO<sub>2</sub> slabs of 112 nm width leaving periodic  $410 \times 410 \text{ nm}^2$  air gaps. We also studied transformation of TiO<sub>2</sub> layers and TiO<sub>2</sub> fine structures by baking at 500 °C. XRD measurement for TiO<sub>2</sub> shows that the amorphous TiO<sub>2</sub> transforms to rutile and anatase forms by the baking while keeping the same profile of the fine structures. Our fabrication method can be one of a promising technique to optic devices on researches and industrial area.

## 1. はじめに

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は可視光領域での触媒効果やテラヘルツ領域での高い屈折率を持つことから、色素増感型太陽電池やテラヘルツ帯光学素子などへの応用が期待されている[1]。また、TiO<sub>2</sub>は通過電流によって抵抗が変わる抵抗スイッチ現象が知られており、次世代の抵抗変化メモリーとしても有望視されている。これらにもちいる TiO<sub>2</sub>は電子線蒸着、イオンビーム製膜法、化学気相成長法、RF スパッタ法などにより製膜するが、その特性は製膜条件に大きく左右される。酸化チタンは製膜中の酸素供給の違いから、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub> などになり、また TiO<sub>2</sub>は Anatase, rutile, brookite などの結晶構造をもつ。これらの酸化チタン層にエッチングなどの加工を行い、酸化チタン微細構造を作成するのが一般的である。蒸着時の熱などに耐える基盤の選定が必要であり、またエッチングによる基盤結晶へのダメージなど問題がある。

我々は波長 630nm の可視光に対応する TiO<sub>2</sub> 二次元フォトニック結晶を FTO 基盤に作成することを目的に、電子線描画により数 nm からのパターニングを施した電子線レジスト微細マスクへの TiO<sub>2</sub> の直接製膜技術を提案する。製膜には RF スパッタ法をもちいるが、窒素ガスとアルゴンガスの導入比率により酸化チタン

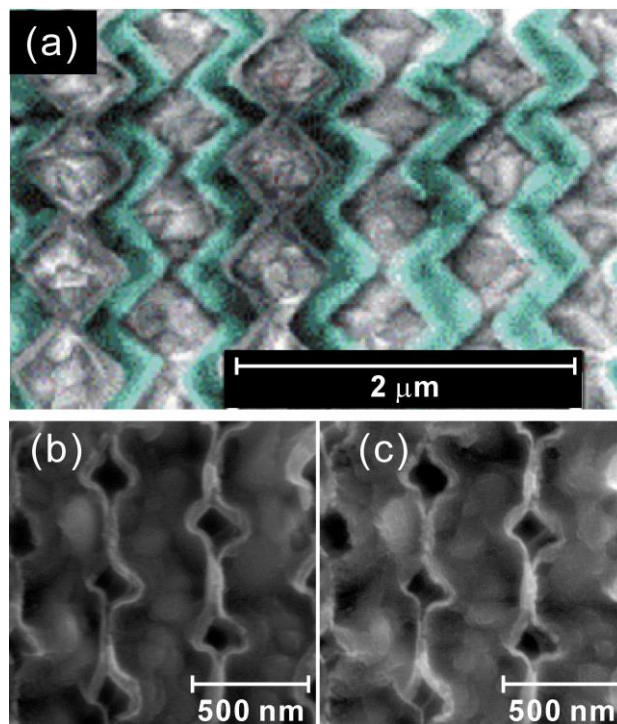


Figure 1. SEM pictures of TiO<sub>2</sub> fine structures on FTO substrates; (a) non-annealed TiO<sub>2</sub> slabs forming photonic crystals, (b) non-annealed wide TiO<sub>2</sub> slabs, (c) TiO<sub>2</sub> slabs annealed at 500 °C.

**Table 1.** TiO<sub>2</sub> thin film deposition conditions

Deposition conditions	A	B	C
Ar:O <sub>2</sub> gas flow ratio	1:2	2:1	2:1
RF power, W	310	280	320
Deposition ratio, Å/s	0.5	0.5	1.0
deposited TiO <sub>x</sub> colour	Black	Transparent	Transparent

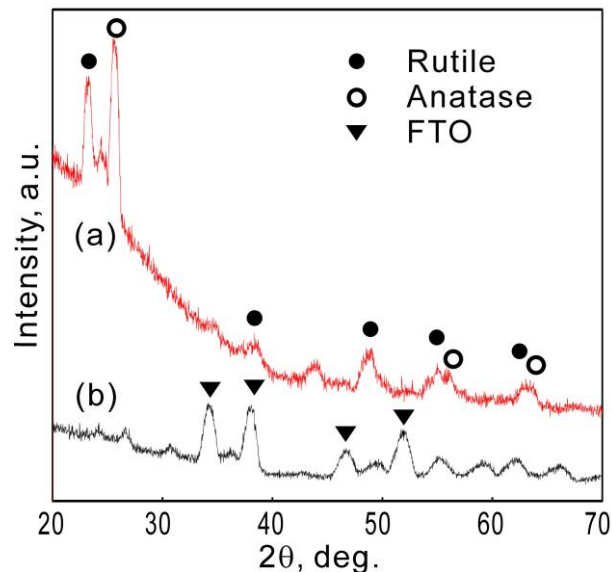
の組成をコントロールできるばかりでなく、蒸着において ZEP 電子線レジストマスクの微細構造は熱による変質を起こさず比較的低温である。

## 2. TiO<sub>2</sub> 微細構造

表面粗さ 10 nm の FTO 基板の上に作成される微細構造は以下の手順である。350nm 厚の ZEP-520A ポジティブ電子線レジスト(Nippon Zeon)を基板の上にスピコートし、150 度で焼成する。電子線描画装置 (TokyoTechnology, Beam draw) によって 30 kV の加速電圧で微細構造を描画後、ZED-N50 現像液(Nippon Zeon)で現像、ZED-N50(Nippon Zeon)で洗浄する。このとき用いた微細構造は、410 x 410 nm<sup>2</sup> のエアギャップが周期的に並ぶ、幅 112 nm の TiO<sub>2</sub> 細線である(図 1a)。RF スパッタ装置 (ケーサイエンス社) で Ti ターゲットを用い、窒素 : 酸素混合気体 2:1 で 5.0 x 10<sup>-1</sup> Pa に真空度を維持し、TiO<sub>2</sub> を 0.5 Å/s で 200 nm まで蒸着した。この混合気体をこの基盤を 1:2 にすることで、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の製膜が可能である(Table.1)。リフトオフ後、TiO<sub>2</sub> を Anatase 化するために 500 °C で 1 時間焼成した。

## 3. 試料特性

製膜した TiO<sub>2</sub> 薄膜に電子線顕微鏡を用いて表面粗さ、微細構造への評価を行った。焼成前における TiO<sub>2</sub> 微細構造(Fig. 1b)は、その表面粗さが 7 nm であったが、焼成により 11 nm までおおきくなった(Fig. 1c)。これはアモルファス TiO<sub>2</sub> が結晶化したためと考えられる。この焼成によって微細構造に目立った変化はないが、表面粗さの変化分の構造崩壊は起こっていると考え。焼成前後の TiO<sub>2</sub> 結晶は XRD を用いその結晶性を評価した。焼成前の薄膜はほぼアモルファスであるが、Rutile 結晶特有のピークを示し、また Anatase はない (Fig.2



**Figure 2.** XRD patterns of the annealed TiO<sub>2</sub> layers, (a) at angle of 0.25°, and (b) at angle of 0.5°.

(b)). 焼成後では Anatase の結晶化が見て取れる。

## 4. まとめ

電子線描画により数 nm からのパターンニングを施した電子線レジスト微細マスクへの TiO<sub>2</sub> の直接製膜を、RF スパッタ法を用いて行った。窒素 : 酸素混合気体の混合比で製膜された酸化チタンの酸素比が変わる。500 °C の焼成により表面粗さが 7 nm から 11 nm に成長したが、XRD 測定から焼成前の TiO<sub>2</sub> はアモルファスと Rutile の混合であったものが、焼成により Anatase の結晶化が起こることが確認できた。

## 5. 参考文献

- [1] S. Matsushita, R. Fujiwara, M. Shimomura, "Photochemically functional photonic crystals prepared by using a two-dimensional particle-array template," *Colloids Surf. A* 313/314, 630 (2008)
- [2] Hideomi Hashiba, Yuta Miyazaki and Sachiko Matsushita, "Titanium dioxide fine structures by RF magnetron sputter method deposited on an electron-beam resist mask", *Proc. of SPIE*, 8816, 88161F, doi:10.1117/12.2024360 (2013)

1 : Institute of Quantum Science, Nihon University, Chiyada, Tokyo 101-8308, Japan

2 : Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8555