

令和元年6月3日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05000

研究課題名(和文)常磁性低融点金属スパッタリングに用いる新規プラズマ源の研究開発

研究課題名(英文) Development of plasma sputtering device for paramagnetic and low melting point metal target

研究代表者

本村 大成 (Motomura, Taisei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：00635815

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、常磁性液体金属の高速スパッタリングのために、高密度イオンを効率よくターゲットに引き込む手法を提案する。ターゲットの磁性に関係なくシース端に高密度イオンを収束させて引き込むことを可能にする新開発の液体金属を保持可能なカソードを開発した。液体金属としてGaを用い、液体Gaを窒素プラズマでスパッタリングすることでGaN膜製作に適したスパッタリング条件を見出すことを試みた。本研究遂行の結果、非加熱ガラス基板上にGaN(002)膜が得られる条件を見出した。その時のロッキングカーブの半値幅はおよそ3 deg.であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スパッタリング成膜においては、純度の高い金属ターゲットを用いると膜質が向上すると考えられている。そのため液体状態のままターゲットを使用できればターゲット材料選択の幅が広がる。さらに反応性スパッタに導入する希ガスは、多少ではあってもプロセスを複雑にする。例えば窒化物を成膜する時には、窒素プラズマ単体でスパッタできることがより望ましい。本研究では液体金属の高速スパッタのために、高密度イオンを効率よくターゲットに引き込む手法を提案した。本研究では圧電応用を目指してGaNのスパッタ成膜を実施したが、さらなる膜質の向上が実現できればMOCVDで用いる下地層としても提案できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Plasma sputtering device for paramagnetic and low melting point metal target was developed in this study. We propose a new target holder to draw high-density ions to the target sheath edge for high-speed sputtering using a paramagnetic liquid metal target. The new target holder can hold liquid metal by using a bowl-shaped cup, which enables high-density ions to be converged and drawn to the sheath edge regardless of the magnetism of the target. In this study, using Ga as the liquid metal, we attempted to survey a sputtering condition suitable for GaN film deposition by using a nitrogen plasma source. As a result of this research, we have found a condition to obtain an oriented GaN (002) film on a non-heated glass substrate whose full width at half maximum of the rocking curve was about 3 deg.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：プラズマ スパッタリング 液体金属 窒化ガリウム 高密度プラズマ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属ターゲットのプラズマスパッタリング速度を増加させるためには、ターゲット近傍で高密度プラズマを発生させ、電場加速イオンをターゲットに効率良く入射させることが重要である。そのためにはターゲットシース端において $>10^{17} \text{ m}^{-3}$ のプラズマ密度を得て、イオン散乱の少ない低ガス圧力環境 ($<0.5 \text{ Pa}$) を実現する必要がある。

プラズマスパッタリング速度の向上のため、様々なプラズマ源やスパッタリングカソードが提案されているが、例えば電子サイクロトロン共鳴加熱では、共鳴点を操作しないとターゲット近傍では磁力線が発散するなどして密度低下が生じスパッタリング速度が低下する可能性がある。また、磁性金属のスパッタリングを考えると、従来のマグネトロンスパッタリングカソードでは透磁率の高いターゲットをセットするとターゲット自身が磁気ヨークとなるため、磁力線の漏れが生じずにターゲット上で $E \times B$ ドリフトが効果的に得られないという問題がある。

2. 研究の目的

本研究では、常磁性液体金属の高速スパッタリングのために、 $E \parallel B$ の電磁場で高密度イオンを効率よくターゲットに引き込む手法を提案する。高速スパッタリングのために、ヘリコン波共振プラズマ生成法を用いる。プラズマ生成領域近傍からターゲットまで収束する磁場配位を活用し、高密度ヘリコン波共振プラズマをターゲット近傍に輸送する。ここでは、ヘリコン波の共振時に生成されるプラズマをヘリコン波共振プラズマと呼ぶ。常磁性金属をスパッタリング可能にするための具体的な手段として、 $E \parallel B$ ターゲットホルダを用いることを提案する。 $E \parallel B$ の電磁場を用いれば、ターゲットの磁性に関係なくシース端に高密度イオンを収束させて引き込むことができるようになる。またこの $E \parallel B$ ターゲットホルダは、簡単な改造を行うだけで、低融点金属 (液体金属) を保持できるようにすることができる。すなわち、ヘリコン波共振プラズマと $E \parallel B$ ターゲットホルダを用いることで、磁性を持つ液体金属を高速スパッタリングできるようになる。

本研究では、まず高密度プラズマ生成の実証を行い、その後 $E \parallel B$ ターゲットホルダの製作を行い、それらの知見を用いて最適な成膜条件の検討を行うことを目的とする。特に本課題においては、液体金属として Ga を使い、液体 Ga を窒素プラズマでスパッタリングすることで GaN 膜製作に適したスパッタリング条件を見出すことを試みた。

3. 研究の方法

常磁性液体金属の高速スパッタリングのために図 1 のような装置を製作した (引用文献 1)。ターゲットまでの外部収束磁場を形成するために、ソレノイドコイルとターゲット下部に永久磁石を設置した。この磁場構造により、イオンビームスパッタリングと同様に、金属ターゲットの磁性に依らずにスパッタリングが可能であり、引用文献 2 では Fe ターゲットのスパッタリングが可能であることを示した。図 1 の黒線で示した磁力線はソレノイドコイル電流を 70 A にした際にした計算結果を示す。液体ガリウムを保持するためにボウル型のターゲットホルダを用いた。ターゲットホルダは、イオン引き込みのために -450 V にバイアスさせている。窒素ガスを装置上部から導入し、窒化ガリウムを非加熱ガラス基板上に成膜させた。窒素ガス圧力は 0.2 Pa とした。高密度プラズマ生成のために 2 回巻アンテナに 13.56 MHz の高周波電力 (最大 1 kW) を投入した。プラズマ密度の計測には静電プローブを用いた。

X 線回折測定 (XRD) およびラマン分光法を行い、結晶学的特徴を評価した。また膜表面の観察や膜厚を評価するために原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、レーザー顕微鏡を用いた。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を行い膜の化学成分を評価した。

4. 研究成果

図 2(a) はプラズマに伝達される正味の電力 P_{net} を 500 W とした際の電子密度 n_e のソレノイドコイル電流 I_c 依存性である。測定点は $x = 0, z = 152 \text{ mm}$ の箇所で行なった。 n_e は最大でおよそ $3.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ を得た。図 2(b) は I_c を 70 A とした際の n_e の P_{net} 依存性である。図 2 により、高密度プラズマ生成が実証され、高密度プラズマを用いたスパッタリング成膜条件として、 $I_c = 70 \text{ A}, P_{\text{net}} = 500 \text{ W}$ を選択し、その条件において GaN 成膜を試みた。

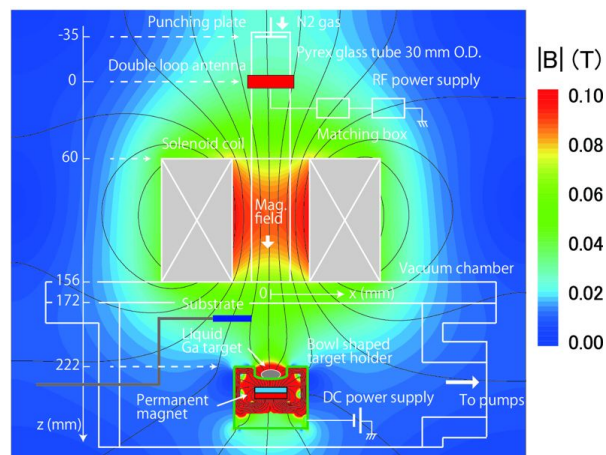


図 1 実験装置概略図。黒線が磁力線、色付き等高線は磁場強度を示す。

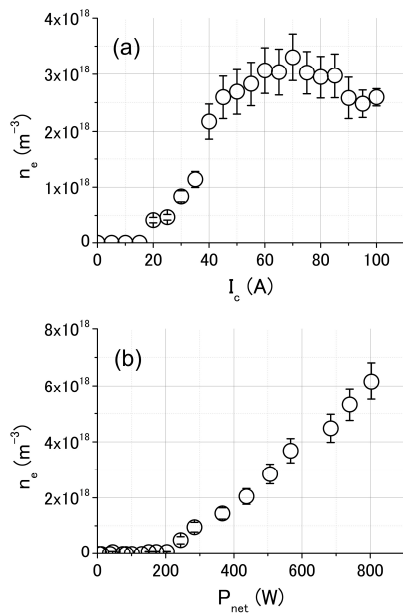


図2 電子密度の (a) ソレノイドコイル電流依存性と (b) プラズマに伝達される正味電力の依存性

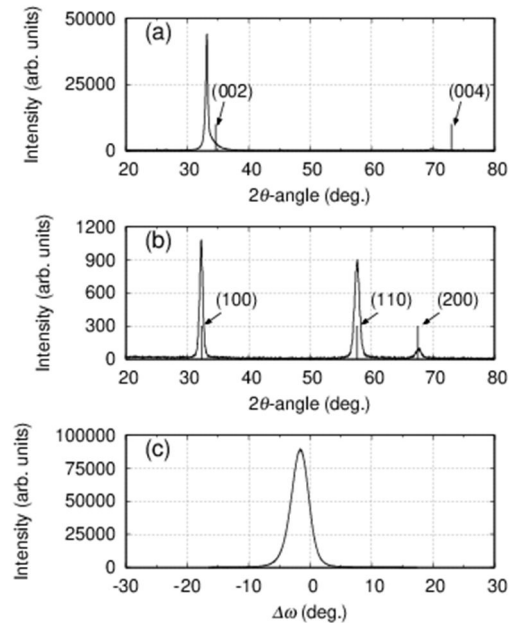


図3 スパッタリングを1時間実施した後の (a) X線回折ピーク, (b) インプレーン回折ピーク, (c) $2\theta = 33.2^\circ$ におけるロッキングカーブ

上記の実験パラメータで予備成膜実験を行い、ラマン分光法により膜を構成する物質を評価したところ、 ~ 120 , ~ 550 , $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ の3つの領域にブロードなピークを確認した。Davydovらは、GaNより得られるスペクトルの中心波長として、 E_2 (low) 144 cm^{-1} , E_1 (TO) 558.8 cm^{-1} , E_2 (high) 567.6 cm^{-1} , A_1 (LO) 734 cm^{-1} , E_1 (LO) 741 cm^{-1} を報告している(引用文献3)。本実験で得られたラマンスペクトルはブロードであるが、引用文献3と一致していると考え、本提案装置で、GaN成膜が可能であると判断した。続いて、本サンプルのXRD測定を行ったところ、GaN(100), GaN(002)に対応する $2\theta = 31.5^\circ, 33.5^\circ$ のピークが得られ、引用文献4におけるピーク位置とよく一致した。しかし、この 2θ のピーク位置は、 c 軸の3%の伸びに対応する。続いて同サンプルで $2\theta = 33.5^\circ$ のピーク位置におけるロッキングカーブを測定したところ半値幅 17.0° を得た。

さらに配向性の良いGaN膜を得るために、ベーキング等を実施し背景圧力を $\sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ として、同様の条件で60分のプラズマ照射を行ったところ、 13 nm/min の成膜速度を得た。体積膜のXRD測定を実施し、図3のXRDスペクトルを得た。図3(a)にみられるように、 33.2° に明確なピークがあらわれた。図3(b)はインプレーン測定により得たXRDスペクトルである。GaN(100), GaN(110), GaN(200)のピーク(それぞれ $32.3^\circ, 57.6^\circ, 67.5^\circ$) とよく一致している。図3(a), (b)より、 $2\theta = 33.2^\circ$ のXRDピークは、 c 軸の3%の伸びを考慮したGaN(002)のピークであると考えられる。図3(a), (b)より a および c 軸の格子定数を計算すると、それぞれおよそ 3.19 \AA , 5.37 \AA となった。これまでの測定結果をもとに、得られた膜は c 軸が3%伸びたウルツ鉱型のGaN薄膜であると推察された。言い換えると、非加熱ガラス基板上に垂直配向したGaN膜が得られたことを意味する。続いて、図3(c)のように $2\theta = 33.2^\circ$ においてロッキングカーブ測定を行ったところ、半値幅およそ 3 deg. を得た(引用文献1)。非加熱ガラス基板上にスパッタ成膜して得られる半値幅としては、十分に小さい値であると考えている。

本実験において、基板の種類によって配向度が異なる結果が得られた(例えばガラス基板とSi基板など)。今後の課題として、 c 軸のみが膨張する膜形成のメカニズムの検討、基板種類の依存性、下地膜の導入、基板加熱システムの導入などが挙げられる。引き続き、常磁性液体金属の高速スパッタリング装置の評価のためにGaN成膜を行い、その最適条件を探索することで、本装置の有用性について検証していく。

<引用文献>

- (1) T. Motomura and T. Tabaru, Rev. Sci. Instrum. 89, 63501 (2018).
- (2) T. Motomura and T. Tabaru, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 17, 27 (2019).
- (3) V. Yu. Davydov, Yu. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, and R. A. Evarestov, Phys. Rev. B 58, 12899 (1998).
- (4) Q. N. Abdullah, F. K. Yam, N. K. Hassan, M. A. Qeed, K. Al-Heuseen, M. Bououdina, and

Z. Hassan, Ceram. Int. 40, 9563 (2014).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

- (1) T. Motomura and T. Tabaru, High-density convergent plasma sputtering device for a liquid metal target using an unheated glass plate, Rev. Sci. Instrum. 89, 63501, 2018 , 査読あり , <https://doi.org/10.1063/1.5025093>.
- (2) T. Motomura and T. Tabaru, Potential of high-density convergent plasma sputtering device for magnetic film deposition, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 17, 27, 2019 , 査読あり , <https://doi.org/10.1380/ejssnt.2019.27>.

〔学会発表〕(計 7件)

- (1) 本村大成, 有磁場 RF プラズマ源を用いたプラズマプロセス装置の研究開発, 第 3 回産総研プラズマ研究会, 2016/05/17 .
- (2) 本村大成, 高速プロセスのための磁場を活用したプラズマ装置の研究, 有機薄膜・デバイス・材料研究討論会, 2017/05/18 .
- (3) 本村大成, 田原竜夫, 電磁場を活用したプラズマプロセス装置の研究, 第 4 回産総研プラズマ研究会, 2017/06/16 .
- (4) 本村大成, 田原竜夫, 高密度窒素プラズマ源を用いた液体金属スパッタリング装置, 第 58 回真空に関する連合講演会, 2017/08/17 .
- (5) 本村大成, 田原竜夫, 高密度収束プラズマを用いた液体金属スパッタリング装置, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017/09/07 .
- (6) T. Motomura and T. tabaru , Plasma sputtering device using convergent magnetic field for GaN film production , 10th international symposium on organic molecular electronics , 2018/05/31 .
- (7) 田原竜夫, 本村大成, 笠嶋悠司, 産総研九州での取り組み: プラズマプロセス用診断技術と新規スパッタ装置の開発, 2018/12/21 , プラズマ材料科学第 153 委員会 第 139 回研究会 .

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

特にありません

6 . 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 上原 雅人

ローマ字氏名: Masato Uehara

研究協力者氏名: 田原 竜夫

ローマ字氏名: Tatsuo Tabaru

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。