

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：32629

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05106

研究課題名(和文)デュアルターゲット型大電力パルススパッタによるプラズマ電位と薄膜構造の制御

研究課題名(英文)Plasma potential control by dual target HPPMS for film structure modification

研究代表者

中野 武雄 (Nakano, Takeo)

成蹊大学・理工学部・教授

研究者番号：40237342

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)：イオン化した原子を用いて薄膜を堆積させる大電力パルススパッタ(HPPMS)の発展手法として、プラズマ電位を効率よく上昇させることで膜の構造を制御する、デュアルカソード型バイポーラHPPMSのアイデアを検証した。実動作は今後の課題となったが、電位上昇の機構が対極への電流流入によるものであるという、重要な知見を得た。また我々が以前に開発した三極型HPPMSを用いてMo金属からなる微細構造の作製を試み、プロセスの最適化に寄与する様々な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低温で緻密な膜が製膜できるHPPMS、中でもバイポーラHPPMSは、近年非常に期待されている製膜手法のひとつである。これをさらに改善する本手法は、産業分野に大きな進歩をもたらすものと考えられる。この手法の実際の動作にまで期間中に到達できなかったことは大変遺憾だが、主要な動作原理が理学的に解明できたことで、近々のうちに動作を実証できると確信している。またプラズマ電位制御型のHPPMSに対する、圧力・放電ガス種・印加電圧などの影響が明らかにできたことは、今後の本手法の発展に大きく寄与するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：High power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) is a method to deposit films from ionized metal atoms. We propose a novel variant of this method, dual-cathode bipolar HPPMS, which efficiently increases the plasma potential to modify film structure. Though the proper operation of this method could not be accomplished, important findings were obtained, especially in that the plasma current flowing into the counter positively-biased target plays a role in elevating the plasma potential. We also tried to fabricate a micro-cone structure made of Mo by utilizing a plasma-potential controlled HPPMS and obtained various knowledge for optimizing the process of this method.

研究分野：薄膜工学

キーワード：スパッタリング 薄膜作製プロセス プラズマ電位 薄膜構造制御 膜応力

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

産業的な薄膜作製の現場では、基板材料などの制約のために、低温で緻密な膜構造を得るプロセス技術が大きな課題となっている。これには堆積粒子をイオン化し、電位差によってエネルギーを与えることで、粒子のエネルギーを適切に制御することが効果的である。広く利用されている製膜手法であるスパッタ法においては、蒸発粒子はほぼ中性原子であるために、これを高密度のプラズマによってイオン化する手法(イオン化スパッタ)が注目されている。

大電力パルススパッタリング (High Power Pulsed Magnetron Sputtering: HPPMS) はそのひとつで、大電力パルスを間欠的にターゲットに印加する手法である。これによりターゲットへの過剰な熱負荷を避けつつ、スパッタ粒子のイオン化に必要な高密度プラズマを実現することが可能になっている。

イオン化した粒子が基板に入射する際のエネルギーは、プラズマ-基板間の電位差によって決まる。通常この電位差は基板に負バイアスを印加することによって与えるが、逆にプラズマ電位を高めることができれば、接地基板に適切なエネルギーでイオン化粒子を堆積させることが可能となる。実際、ある程度以上の面積を有する電極をプラズマに接触させて正の電位を加えると、プラズマによる遮蔽効果のため、プラズマ全体の電位がこれに追従して上昇する。

我々はこれまで、ターゲットの電位波形をパルス放電直後に正に反転させる方法(バイポーラ HPPMS) および、追加電極をプラズマに接触させ、正の電位を与える方法(三極型 HPPMS) によって、HPPMS におけるプラズマ電位制御が可能であること、また薄膜の構造が顕著に緻密化・平坦化することを明らかにしてきた。またこの手法で可能となる堆積粒子の入射方向やエネルギーの制御性は、微細構造の作製にも有効であることを示してきた [1]。

バイポーラ HPPMS は電源交換のみで通常のスパッタ装置に適用可能だが、電位上昇の効果が得られるのはアフターグロー期のみとなり、生成されるイオンの利用効率性が限られた。一方三極型 HPPMS は高密度プラズマ生成期にもプラズマ電位が上昇でき、より低いプラズマ電位で膜の構造を変化させることができた。ただし電位制御用の追加電極を必要とし、またこの電極には大きな電流が流れ込むことになるので、大電力運転時の冷却などに問題を残していた。

2. 研究の目的

これまでのプラズマ電位制御型 HPPMS の経緯を踏まえ、デュアルターゲットスパッタの製膜システムをバイポーラ HPPMS 動作させる手法を提案し、この検証を行うことが本研究の目的であった。

具体的には、2つのターゲットを備えたマグネトロンスパッタ装置を作製し、これらのターゲットに対して半周期ずれたバイポーラ形式の大電力パルス電圧をそれぞれ加える。このようにすると、左ターゲットが HPPMS 放電をしているときは右ターゲットが高電位極となってプラズマ電位を上昇させ、また逆相ではその役割を入れ替えるので、周期を通してプラズマ電位を高く保つことができる。またターゲット電極はもともと水冷動作が原則なので、追加電極型の動作で問題となっていた高電位極の冷却も最初から解決できていることとなる。

このような構成による放電を実現し、プラズマ電位およびプラズマ密度の時間依存性をラングミュアプローブで計測し、プラズマ電位上昇を確認することが、本研究の第一の目的であった。またこれによって薄膜構造制御が可能となることを確認すること、さらにデュアルマグネトロンの磁場構成によるプロセスへの効果を調べることを最終目標とした。

3. 研究の方法

目的で述べたコンセプトを実現すべく、デュアルターゲットのスパッタ装置を新たに作製した。初年度は装置の真空排気やスパッタ性能を確認し、本来は別の研究であるが、スパッタによる合金膜・金属膜の積層堆積を実施した。試した合金膜は、非蒸発ゲッタポンプ (NEG) と呼ばれる真空ポンプに用いられる Zr-V-Fe の合金で、真空中で加熱することにより残留ガスの吸着排気性能を示すようになる材料である。これを Pt で被覆することにより、大気開放時の表面酸化を抑制し、NEG 動作の向上が可能であるかを調べた。

2018 年度には、バイポーラ HPPMS 用の電源を 1 台追加で製作した。またこれにあたって、2 台の HPPMS 電源を駆動するための 2 出力ファンクションジェネレータを導入し、動作設定を行った。既存および新規のバイポーラ HPPMS 電源は、外部からの TTL 信号によって出力電圧および極性を IGBT スイッチによって切り換える仕様になっており、半周期ずらしたデュアル動作が可能となることを確認した。また 4 入力のおシロスコープ用と PC との通信ソフトウェアを開発し、製膜時の電流・電圧各波形をモニタリングして、電力を表示する環境を構築した。

電源の完成が予定より遅れたため、これらのシステムは従来の三極型 HPPMS 装置に適用し、Spindt 型と呼ばれる微小真空電子放出源の陰極となる、Mo 製の錐構造形成の実験を行った。SiO₂、Mo、Al からなる、上部にホールを開けた微小キャビティを準備し、その上から膜を堆積させる。上部のホールが閉塞しながらキャビティ内部に膜が堆積されるため、結果として錐構造が得られる。三極型 HPPMS によってプラズマ電位を上昇させ、イオン化した Mo スパッタ原子を接地されたキャビティ基板に入射させることによって粒子の直進性を高め、ホールの閉塞をゆっくり行わせることで、鋭い錐構造が得られることを期待して実験を実施した。またこのとき、ガス種によって三極型 HPPMS の動作が変わるかについても実験すべく、従来の Ar に加えて Kr を用いたプロセスについても解析を行った。

追加電源は 2018 年度の末に導入され、これを用いてプラズマ電位上昇の実証実験を実施した。詳細は結果で述べるが、期待した電位上昇が得られなかったため、正電位印加が可能な大電流 DC 電源や、スパッタ用 DC 電源を接続するなどして、様々な組み合わせで放電を行い、それぞれにおいてプラズマのプロープ計測を行った。あわせてスパッタターゲットに流入する電流の波形解析を行い、電位上昇の原因について考察した。

キャビティ基板を利用した三極型 HPPMS での Mo 微小錐形成の実験も平行してすすめた。2018 年度までに、ホール径が大きく、キャビティの深さが浅い基板で良好な錐構造が得られることを示唆する結果が得られたため、この条件下で圧力ならびに追加電極電位を変化させ、最適な製膜条件を探索した。

4. 研究成果

初年度の研究計画は、デュアルカソード装置を設計・作製して、真空排気とスパッタ動作を確認することであった。これは達成し、真空を破らずに二層膜を堆積できる装置構成であることを利用して、NEG ポンプ用の合金膜の表面を貴金属である Pd で修飾し、大気中での酸化を抑制できるか実験した。実際には NEG 合金の活性化温度である 400°C まで加熱すると、Pd 層との相互拡散が進行するため、意図した動作には至らなかった。本件については国際学会を含む 2 件の学会発表を行なった。

2 台目の電源作製が遅れたために、第 2 ~ 第 3 年次に並行して実施した Spindt 型電子放出源の陰極錐構造の作製に関しては、以下のような結果を得た。

三極型 HPPMS においては、従来のスパッタガンの上部に電極（キャップ電極）を追加し、そこに正の電位を印加する。このとき電極の電位を上げるほど、プラズマ電位が上昇する結果が得られている。このとき、粒子の基板法線方向への直進性は増すが、入射エネルギーも同時に上がるため、圧縮性の内部応力が発生して、膜が破壊してしまう問題がある。また破壊には至らずとも、圧縮応力によってキャビティ上部のホール周辺の膜が穴に向かって倒れ込むため、ホールの閉塞が早く起こり、結果的に鋭い錐の形成を阻害してしまうことが明らかとなった。

この応力の軽減を目指し、放電ガスを Ar から Kr に変更する試みを行った。原子質量の大きいターゲットを、相対的に軽い Ar でスパッタすると、ターゲットへ入射した Ar イオンが電荷中和と後方散乱によって高速の中性粒子が生じ、圧縮応力の一因となることが知られている。スパッタガスに重い Kr を用いることで、この高速粒子の抑制を期待した。実験してみると、応力軽減に対しては positive な結果が得られたが、実際に錐構造を形成すると、Ar の場合よりも鋭さに劣る錐が形成された。これはイオン化率が上昇しなかったこと、また Mo が基板直前のプラズマシースで Kr による散乱を受けやすくなることなどが原因と考えられた。

一連の研究を実施するなかで、圧力や電位印加などの製膜条件以外にも、円錐形成のテンプレートとなるキャビティの幾何学的な形状が、形成される円錐の鋭さに顕著な影響をもたらすことがわかった。具体的には、ホールが大きく、浅いキャビティにおいて鋭い錐の形成を確認できた。またこのようなキャビティで最適な錐が形成されるのは、よりキャップ電位の低い条件であることがわかった。このような条件では膜の応力も低く、安定した成膜が可能であった。

以上の内容については国内外あわせて 6 件の学会発表を行い、電子情報通信学会の技術研究報告を出版した。またこれまでのプラズマ電位制御型 HPPMS の開発ならびに錐構造形成の研究について国内・国際学会においてそれぞれ各 1 件の招待講演を行なった。キャビティ構造に対する錐構造と最適条件の依存性については、現在論文化をすすめている。

2018 年度末に 2 台目のバイポーラパルス電源が納品されたので、2019 年度にはその動作確認を実施した。しかし期待通りのプラズマ電位の上昇は確認できず、原因を調べるために様々な実験を行った。そのうち、デュアルターゲットの片側に DC 電源を接続した実験ではプラズマ電位の上昇が確認され、正電位を印加した電極には、対極側のスパッタガンの HPPMS 放電時に、大きな電流が流れこんでいることを電流波形として確認できた。これをもとにプラズマ電位の上昇機構を考察し、高電位極に電子電流が流れ込んでいることと、プラズマ電位の上昇との関連付けができた。この発見をもとに、2 件の学会発表を行った。

また、バイポーラ電源の不具合は、正電位印加時に電源の内部抵抗が極端に大きくなること、すなわち電子電流を受けとれないことにあることを突き止めた。この点は 2019 年度の 11 月には明らかとなっていたが、残念ながら実施期間中に改修を完了した電源を受け取ることはできなかった。本報告の執筆時（7 月初頭）の直前に、正しく動作する電源が納品されたので、できるだけ速やかに、当初目的としていた実験を実施する予定である。

本研究は、広い視野から見ると、スパッタ法による薄膜堆積時に粒子のエネルギーを制御することで構造を変化させる、一連の研究の一部と言える。我々はこのような観点から、逆にエネルギーが低くなるような条件下で製膜を行い、意図的に疎な構造を作って電気化学的な色調変化膜に適用する研究や、生体材料にダメージレスで金属膜を堆積させる研究も行った。このような観点で行った研究についても、1 件の論文を出版し、何件かの学会発表を行った。

< 引用文献 >

1. 中野 武雄, 大電力パルススパッタリングを用いた金属膜の構造制御, 表面科学, 38 巻, 2017, 228-233

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 谷口日向, 中野武雄, 大家溪, 長尾昌善, 大崎壽, 村上勝久	4. 巻 118(263)
2. 論文標題 大電力パルススパッタ法によるスピント型陰極作製における放電ガス(アルゴン、クリプトン)の効果	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 5-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iuchi Katsuya, Oya Kei, Hosoya Kazuki, Sasaki Kazuki, Sakurada Yuko, Nakano Takeo, Hisatomi Hisashi	4. 巻 72
2. 論文標題 Different morphologies of human embryonic kidney 293T cells in various types of culture dishes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cytotechnology	6. 最初と最後の頁 131 ~ 140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10616-019-00363-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件（うち招待講演 2件／うち国際学会 7件）

1. 発表者名 T. Nakano, H. Taniguchi, K. Oya, M. Nagao, H. Ohsaki, K. Murakami
2. 発表標題 Optimization of Spindt-type emitter cathode shape prepared by high power pulsed magnetron sputtering: The effect of template cavity dimensions
3. 学会等名 21st International Vacuum Congress (IVC-21) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野武雄
2. 発表標題 大電力パルススパッタによる薄膜構造制御と微小錐構造形成
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八木理子, 室伏麻理子, 中野武雄
2. 発表標題 高圧力下における反応性スパッタで作製した酸化タングステン薄膜におけるエレクトロクロミック特性の膜厚依存性
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田直彦, 藤井奈々, 中野武雄
2. 発表標題 デュアルカソード大電力パルススパッタ装置におけるプラズマ電位制御
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八木理子, 室伏麻理子, ミヤ モハメッド シュルズ, 中野武雄
2. 発表標題 高圧力下における反応性スパッタで作製した酸化タングステン薄膜におけるエレクトロクロミック特性の膜厚依存性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田直彦, 藤井奈々, ミヤ モハメッド シュルズ, 中野武雄
2. 発表標題 デュアルカソード大電力パルススパッタにおけるプラズマ電位制御
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naruki Kimura, Kei Oya, Yoshihide Hashimoto, Seiichi Funamoto, Yuki Suzuki, Yuichiro Nawa, Akio Kishida, Takeo Nakano
2. 発表標題 Fabrication of visible marker on decellularized tissue for non-invasive techniques via sputtering
3. 学会等名 Tissue Engineering and Regenerative Medicine International Society World Congress 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeo Nakano, Kei Oya, Kosuke Kimura, Masayorhi Nagao, Hisashi Ohsaki
2. 発表標題 Simple linear relationship between reactive gas flow rate and discharge power at mode transition on reactive sputter deposition of metal oxides
3. 学会等名 The 9th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷口日向, 中野武雄, 大家溪, 長尾昌善, 大崎壽, 村上勝久
2. 発表標題 基板電位を制御した大電力スパッタによるSpindt型エミッタ作製における放電ガスKrを用いた応力緩和
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷口日向, 中野武雄, 大家溪, 長尾昌善, 大崎壽, 村上勝久
2. 発表標題 HPPMSを用いたSpindt型エミッタ作製におけるキャビティ構造の影響
3. 学会等名 第66階応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八木理子, 宗田愛, 大家溪, 中野武雄
2. 発表標題 エレクトロクロミック特性を示す酸化タングステン薄膜の反応性スパッタによる作製
3. 学会等名 第34回新材料工学研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeo Nakano, Kei Oya, Masayoshi Nagao, Hisashi Ohsaki
2. 発表標題 Fabrication of Mo microcones for vacuum electron emitters using HPPMS
3. 学会等名 11th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masato Takeuchi, Kazuki Hosoya, Naruki Kimura, Kazuki Fukuda, Kei Oya, Satoru Iwamori, Takeo Nakano
2. 発表標題 Characteristics of titanium oxide thin films deposited by reactive sputtering for biomaterial applications
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Azuma Mishima, Riki Kuwajima, Takeo Nakano, Kei Oya
2. 発表標題 XPS evaluation on thermal activation process of Zr-V-Fe (St707) alloy films for non evaporable getter applications
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 谷口日向, 中野武雄, 大家 溪, 長尾昌善, 大崎 壽, 村上勝久
2. 発表標題 放電ガスにKrを用いたHPPMSによるSpindt陰極作製の試み
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹内将人, 大家 溪, 細谷和輝, 北條健太, 岩森 暁, 中野武雄
2. 発表標題 反応性スパッタで製膜したチタン酸化物薄膜の硬組織適合性評価
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 飯嶋佑斗, 坪田祐貴, 中野武雄, 大家 溪
2. 発表標題 反応性スパッタで作製した酸化タングステン薄膜のエレクトロクロミズム特性における製膜時圧力依存性
3. 学会等名 表面技術協会 第137回講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三嶋 東, 出家広大, 中野武雄, 大家 溪, 菊地貴司, 間瀬一彦
2. 発表標題 非蒸発ゲッタポンプ用St707スパッタ合金膜の熱活性化過程におけるPd の表面修飾の効果
3. 学会等名 表面技術協会 第137回講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村成輝, 大家 溟, 橋本良秀, 船本誠一, 鈴木夕稀, 名和裕一朗, 岸田晶夫, 中野武雄
2. 発表標題 チタン薄膜をスパッタした超音波造影下で視認可能な脱細胞化組織用薄膜マーカーの作製
3. 学会等名 表面技術協会 第137回講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷口日向, 中野武雄, 大家 溟, 長尾昌善, 大崎 壽, 村上勝久
2. 発表標題 プラズマ電位を制御した HPPMS による Spindt 型エミッタの作製(3)
3. 学会等名 2017年真空・表面科学合同講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 飯嶋佑斗, 中野武雄, 大家 溟
2. 発表標題 反応性スパッタで作製したW03-x薄膜のエレクトロクロミック特性(2)
3. 学会等名 2017年真空・表面科学合同講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本真空学会【編】	4. 発行年 2018年
2. 出版社 コロナ社	5. 総ページ数 590
3. 書名 真空科学ハンドブック	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 生体適合性高分子材料のマーキング方法及びマーキングされた生体適合性高分子材料	発明者 中野武雄, 大家 溟, 岸田晶夫, 船本誠一, 橋本良秀	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-105843	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----