

International Training Program 韓国 成均館大学 派遣報告

名古屋大学工学研究科電子情報システム専攻 下枝 弘尚

私は、International Training Program (ITP) 長期派遣プログラムに参加し、成均館大学 Center for Advance Plasma Surface Technology (CAPST)においてHan教授の指導の下で研究活動を行いましたので、ここに報告致します。

・研究に関して

Han教授の研究グループでは、マグネトロンスパッタリングやプラズマ化学気相堆積法(PECVD)を用いた薄膜形成とその特性制御・応用に関する研究に力を入れている。私は日本でPECVDにより成膜したカーボンナノ材料の構造・特性制御に関する研究を行っており、その知識・経験を活かしつつ、新たな知見や経験を得るためにマグネトロンスパッタリングによるカーボン膜成長とその特性制御に関する研究を行った。

マグネトロンスパッタリングに用いるスパッタ蒸発源の概念図をFig. 1に示す。従来型マグネトロンスパッタリング源 (Fig. 1(a)) では磁場を形成する外側磁極と内側磁極の磁石強度がほぼ同じであるため、外側磁極と内側磁極の間で閉じた平衡磁場となる。したがって、発生したプラズマはほとんどターゲット近傍のみに存在するため、基板方向への拡散は少なくなり、半導体向けなどイオン照射を極力抑える必要がある用途では望ましい状

態である。一方、アンバランスドマグネトロン(Unbalanced Magnetron: UBM) スパッタ源では、Fig. 1(b)に示すように、外側磁極と内側磁極のバランスを意図的に崩し、非平衡磁場とすることで外側磁極からの磁力線の一部が基板側まで伸び、ターゲット近傍に収束していたプラズマの一部が磁力線に沿って基板近傍まで拡散し易くなる。その結果、皮膜形成中に基板に照射されるArイオン量を増大させることができる。したがって、イオンアシスト効果による皮膜の緻密化や密着性向上等の特性改善が期待できるため近年注目されている。

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜に代表されるカーボン膜は、このUBMスパッタリングによる皮膜形成の特徴を活かし易い。特性を制御することによって高硬度、低摩擦係数、優れた表面平滑性、化学的安定性、可視光や赤外線に対する透過性、電気抵抗の制御性といった多くの特徴を発現可能であり、切削工具、金型、摺動機械部品用の耐摩耗保護皮膜から、電子機器、光学部品までの幅広い分野での利用が期待されている。しかしながら、マグネトロンスパッタリングでの成膜においては、実用化に十分な成膜速度が得られておらず、特性の制御も不十分である。特に、近年では窒素や金属ドーピングによる導電性DLC等の成膜技術の開発と電気特性制御が求められている。そこで本研究では、UBMスパッタリングによる導電性カーボン膜の作製とその制御を目的とし、ターゲットへの投入DC電力依存と、安価かつ結晶構造や光伝導性向上が報告されているFeドーピング効果を調べた。

カーボン膜の成膜には、Fig. 2に示すような閉磁場UBM (CFUBM) スパッタリング装置を用いた[1]。この装置は、回転ステージを間に挟むようにして対向する二つのUBMスパッタ源が設置されており、そのUBMスパッタ源間に閉磁場を形成することでArプラズマの閉じ込めを強化する構造となっている。これによって基板に入射するイオンフラックス

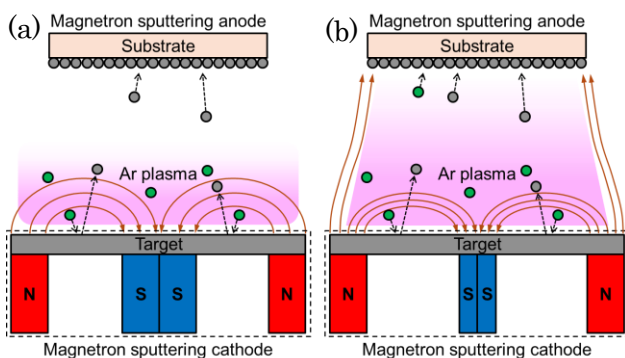


Fig. 1 (a)従来型マグネトロンスパッタリング、(b)UBM
スパッタリング

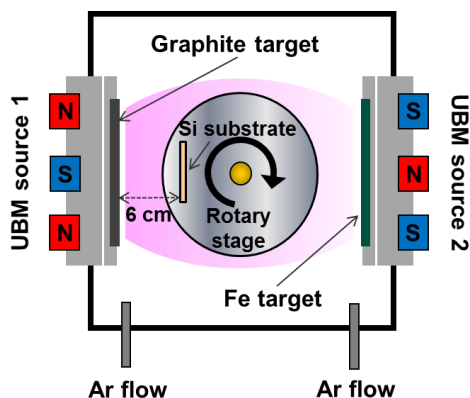


Fig. 2 CFUBM スパッタリング装置[1]

が増加しイオンアシスト効果の増大が見込める。まずUBMスパッタ源の基本的な評価として、内側磁極の電流値を1 Aに固定し外側磁極の電流値を1~3 Aまで変化させ、ガウスメータを用いてこの時のターゲット上の磁場分布を計測した。また、Arガス流量55 sccm、圧力 3×10^{-3} Torrの条件下でグラファイトターゲット（UBMスパッタ源1）への投入DC電力を電流制御によって変化させ、各磁極電流における放電電流 (I_d) -放電電圧 (V_d) 特性を測定した。さらに、基板に入射するイオンフラックスの指標として、銅板を用いたイオン電流の計測を行った。

上記の条件下でカーボン膜の成膜を行う際、熱電対を用いて成膜中の基板温度を計測した。また、段差計によってカーボン膜の厚さを測定し、成膜速度を算出した。これらを基に、各投入電力で作製したカーボン膜の高さを一定にし、その抵抗率を測定した。Feドーピングを行う際は、上記の投入電力30 W/cm^2 において、回転ステージによって基板を回転させながらFeターゲットを設置したUBMスパッタ源2を同時に使用した。Feの成膜速度を制御するために、UBMスパッタ源2には周波数5~50 kHz、デューティ比-20~50%のパルス電力を使用し、投入電力を0.001 W/cm^2 に調整した。これによりFe濃度が0.47、1.1%のカーボン膜を作製し、同様に抵抗率を測定した。

Fig. 3にグラファイトターゲット上の磁場分布の外側磁極の電流値依存を示す。電流値が増加するにつれて磁場が0となる点が内側磁極方向にシフトしており、磁場平衡が崩れ非平衡磁場となっているのがわかる。また、この時の I_d - V_d 特性をFig. 4に示す。例として投入電力10 W/cm^2 の時の I_d と V_d の値を比較すると、内側磁極の電流が増加するにつれて I_d が

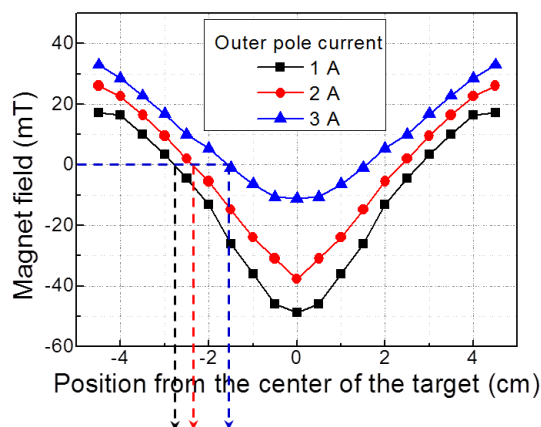


Fig. 3 ターゲット上の磁場分布

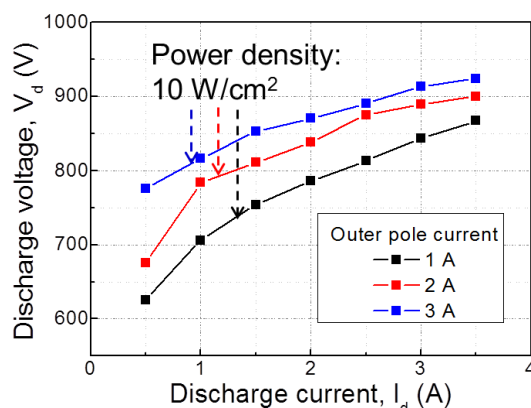


Fig. 4 各内側磁極電流における I_d - V_d 特性

減少している。これは、ターゲット周辺における閉磁場が弱まったことによってプラズマの閉じ込め効果が弱まり、ターゲット近傍のプラズマ密度が減少したためだと考えられる。この結果から、UBMスパッタリングにおける非平衡磁場の形成の確認と、基板近傍へのプラズマ領域の拡大効果が推察された。

次に、基板に流れるイオン電流の測定結果をFig. 5に示す。閉磁場の効果を確認するために、UBMスパッタ源2を使用しない場合（開磁場）と使用する場合（閉磁場）のイオン電流を測定した。どちらの場合も投入電力が増加するにつれて増加している。これは、投入電力の増加によって基板近傍のプラズマ密度が増加するためだと考えられる。また、開磁場時に比べて閉磁場時の方が全体的にイオン電流が大きいことがわかる。したがって、閉磁場によるプラズマ閉じ込め効果によって基板近傍のプラズ

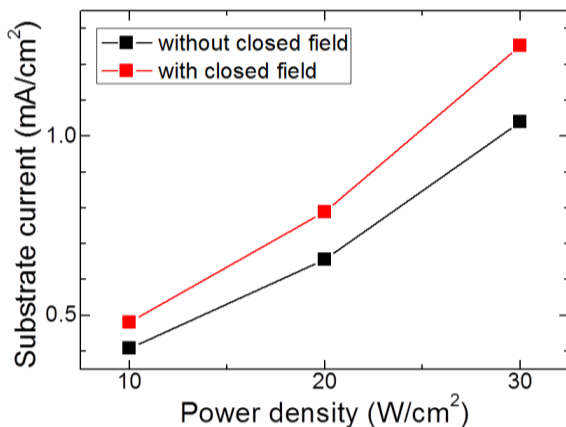


Fig. 5 基板電流の投入電力依存性

マ密度が増大し、イオンフラックスが増加することが示唆された。

Fig. 6に各投入電力における基板温度の成膜時間依存性を示す。いずれの場合も成膜開始後約150秒間で急激に温度が増加し、その後緩やかに増加、飽和する傾向が見られる。また、投入電力が大きいほど基板温度は高くなる。これは、基板に入射するスパッタ粒子やイオンのフラックスが増加するためであり、イオン電流の計測結果とも一致する。ここで、Fig. 7に膜成長温度と結晶構造の関係を表したThornton zone modelを示す。Fig. 6中に示した膜厚500 nmの時の基板温度 T とカーボンの融点 $T_m=3642^{\circ}\text{C}$ から T/T_m を求めると、投入電力の増加に伴って0.043、0.052、0.062と変化した。これらをThornton zone modelに当てはめると、Fig. 7中の赤色で示した部分となり、温度の違いによる結晶構造への影響は小さいと言える。

投入電力10、20、30 W/cm²で製膜したカーボン膜の抵抗率は、それぞれ6.4、0.35、0.083 Ωcm であった。上述の結果から、温度による影響は考えにくい。したがって、投入電力の増加に伴うイオンフラックス及びイオンエネルギーの増加によってカーボン膜中のsp²結合が増加、もしくはクラスターサイズが増大したことが考えられる。一方、Feをドーブしたカーボン膜の抵抗率は、Fe濃度0.47、1.1%においてそれぞれ0.002、0.001 Ωcm であった。これは、Fe粒子がsp²クラスター間の電子の移動を補助する役割を果たすことによると考えられる。また、少なからずsp²クラスター中へのドーブも起こり得る。

本研究では、閉磁場UBMスパッタリング装置における粒子の振る舞いや温度がカーボン膜形成に

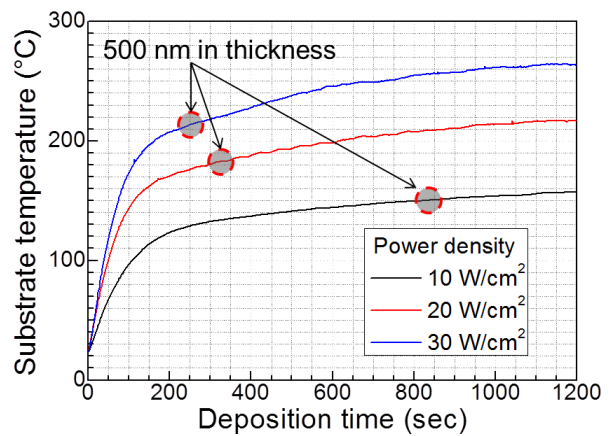


Fig. 6 基板温度の成膜時間依存

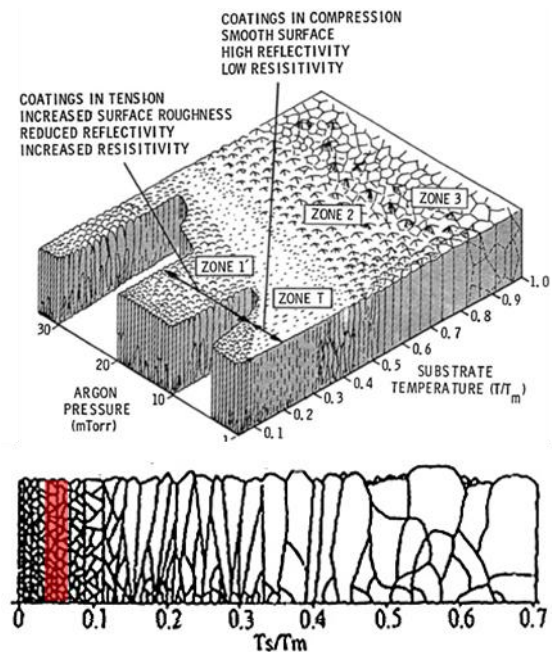


Fig. 7 Thornton zone model

与える影響と、それらの電気的特性への影響を明らかにした。その結果、UBMスパッタリングと閉磁場を用いることによるイオンアシスト効果の増大を確認した。また、カーボン膜の形成においては、粒子の衝突による成膜中の温度上昇よりも、主にスパッタ粒子やイオンの持つエネルギーが膜の結晶構造、電気的特性に影響することが示唆された。また、Feドーピングによって電気伝導性を改善可能であることがわかった。しかしながら、カーボン膜の結晶構造に関する評価が不十分であり、材料評価による上記の効果の証明が必要である。したがって、今後は走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察、ラマン分光法やX線回折

(XRD) による結晶構造解析、X線光電子分光法 (XPS) による化学組成分析などを用いたカーボン膜の構造解析が必要であり、これらの膜評価によって電気的特性との相関を解明する。

最後に、本研究で得られた知見や経験はカーボンナノ材料の構造の高精度制御に向けた今後の研究にも役立つものと考えられる。具体的には、今回得られた膜特性に対するイオンアシスト効果の重要性に関する結果や、Thornton zone modelを用いた温度効果の考察、またFeなどの金属ドーピングの有効性などである。

・生活に関して

韓国での生活を始めたのが9月末でまだ少し暑さの残る時期だったが、11月に入ってから急に冷え込み始め、すぐに日本の真冬並みの寒さとなった。このような気候の変動に体がついていかず少し体調を崩すこともあったが、オンドル (韓国の伝統的な床下暖房) のおかげでゲストハウスでの生活は日本よりも快適に感じるほどであった。食事に関しては、想像通り基本的には辛い物が多く、ものによっては食べた後で胃が痛むようなものもあったが、概ね日本人にも親しみ易い味付けが多いと思われる。また、全体的に日本よりも少し物価が安いのはうれしい点であった。スーパーに買い物に行くこともあったが、少し距離があったこともあり最寄りのコンビニエンスストアをよく利用していた。もちろん、ハン教授の研究室の学生と一しょにチゲやサムギョプサル等の人気韓国料理を食べに行くこともあり、韓国料理を満喫できた。

また、運よく日帰りの研究室旅行に参加する機会もあり、伝統的なお寺を見て回ることができた (Fig. 8)。さらに、韓国の漁港や市場で新鮮な魚介を食べる機会も与えられ、お酒を飲みながら教授や学生たちとの交流を深めた。週末には、電車を使ってソウル市街の方に行くこともあった。一しょに滞在していた学生と街を散策したり韓国料理を食べ回った。さらに、世界遺産を観に行くこともでき、韓国の伝統文化に触れるいい機会となった (Fig. 8)。

最後に、本プログラムへの参加に際し、多くの

ご支援とご助力をくださった先生方に感謝申し上げます。また、現地の学生たちのサポートにも心から感謝致します。今回得られた経験を今後の研究生生活、さらには人生に生かし、世界で活躍できる技術者・研究者を目指したいと思います。

[1] S. I. Kim, *et al.*, J. Korean Phys. Soc. **55** 1865 (2009).



(a)



(b)

Fig. 8 (a)寺院、(b)昌徳宮