

## スパッタ法におけるイオン照射効果制御を用いた薄膜形成技術の開発\*

豊田 宏<sup>\*1</sup>

## Development of Thin Film Formation Technique Using Ion Irradiation Effect Control in Sputtering Method

Hiroschi TOYOTA<sup>\*1</sup><sup>\*1</sup>Department of Electronics and Computer Engineering, Hiroshima Institute of Technology,  
2-1-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 731-5193, Japan

(Received April 1, 2016, Accepted October 15, 2016)

We fabricated Ni films on a Polyimide (PI) film and an Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) resin substrate using unbalanced magnetron sputtering assisted by inductively coupled plasma. For the PI film, the effect of ion irradiation was controlled by substrate DC bias  $V_S$  and magnetic flux density toward the substrate  $B_C$ . For the ABS resin substrate, the effect of ion irradiation was controlled by target DC power  $P_T$  and magnetic flux density toward the substrate  $B_C$ . For each substrate, we investigated the effect of ion irradiation on the Ni film structures in detail. The effect of ion irradiation  $E$  was estimated by measured physical quantities with respect to sputtered atom flux, ion flux and ion energy. From x-ray diffraction measurement, the crystallite size  $t_{(111)}$  increased with the effect of ion irradiation. Minimum film resistivities of  $9.0 \times 10^{-6}$  and  $1.4 \times 10^{-5}$   $\Omega\text{cm}$  were measured for  $B_C = 3$  mT and  $E = 0.24$  on the PI film and  $B_C = 5$  mT and  $E = 0.98$  on the ABS resin substrate, respectively. We conclude that controlling the effect of ion irradiation is effective for high quality Ni film formation on the PI film and the ABS resin substrate.

## 1. はじめに

近年、電子デバイス応用の多様化に伴い、樹脂素材を基板に用いたフレキシブル電子デバイスおよびプラスチック電子デバイスの研究開発が進展している<sup>1,2)</sup>。従来、電子デバイス作製における薄膜形成には主としてスパッタ法が用いられている。スパッタ法において、基板に到達したスパッタ原子の表面拡散は膜の高密度化、膜表面の平坦化、基板と膜の付着力強化など成膜に重要な役割を果たすことが知られているが<sup>3)</sup>、この表面拡散は高エネルギー粒子による基板照射または基板加熱によって促進される。基本的に樹脂基板は低融点であるため高品質成膜を促すために基板加熱を伴う成膜は困難である。つまり、樹脂基板上に低温で高品質な成膜を行うためには基板に及ぼす高エネルギー粒子の基板照射、すなわちイオン照射効果を適切に制御することが重要であると考えられる。

樹脂素材の特性は、その種類によって大きく異なる。代表的な柔軟性樹脂としてポリイミド (PI) フィルムが挙げられ、フレキシブルプリント基板を主な用途として電子機器製品の性能向上に寄与している。また、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) 樹脂は高い耐衝撃性や剛性など、優れた機械的特性から電子機器の外装をはじめ工業用途に広く用いられている。これまでに、膜応力や基板との密着力など薄膜の機械的性質に対する知見を得ることを観点に、PI フィルム<sup>4)</sup>および ABS 樹脂など<sup>5,6)</sup>の上にスパッタ法による成膜を行った研究が行われている。また、これらの機械的特性や膜構造は、高エネルギー粒子による基板照射により影響を受けることも知られている<sup>7-9)</sup>。

このような背景の中、今後のフレキシブル電子デバイスお

よびプラスチック電子デバイスの更なる進展のために、イオン照射効果を適切に制御した成膜法の詳細を明らかにし、膜構造が緻密な薄膜の低温高品質成膜を可能とすることは重要な課題の一つである。

イオン照射効果により表面拡散を起こすエネルギーは、基板に入射するイオンとスパッタ原子の入射束比とイオンエネルギーの積に依存する。従って、これらのパラメータを制御できる装置構成および実験条件の設定が必要となる。ここで、効率的にイオンを基板に入射させる手法として、誘導結合プラズマ支援型非平衡マグネトロンスパッタ法がある<sup>10)</sup>。このスパッタ法はターゲット上部側面にソレノイドコイル、ターゲット-基板間に誘導結合プラズマ生成のため的高周波 (HF) コイルを配置した特徴を持ち、ソレノイドコイルによる基板方向への磁束密度を制御することで高密度化されたプラズマを基板近傍まで近づけ、基板へのイオン入射束を高めることが可能である。また、ターゲット電力の調整は成膜速度に強く関係することから、スパッタ原子入射束の制御に有効であると考えられる。加えて、イオンエネルギーは、基板バイアス電圧の印加により直接的に制御できる。

本稿では、誘導結合プラズマ支援型非平衡マグネトロンスパッタ法 (UM-ICP) を用いて、PI フィルムおよび ABS 樹脂上に Ni 薄膜を作製した研究例を紹介する。イオン照射効果制御の観点から、PI フィルム基板には基板方向磁束密度および基板 DC バイアス電圧を変化させ、ABS 樹脂基板には基板方向磁束密度およびターゲット DC 電力をそれぞれ変化させて成膜を行った。樹脂基板上への成膜に及ぼすイオン照射効果の影響を、作製した Ni 薄膜の物性評価から検討した。

## 2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置構成図を示す。排気系は液体窒素トラップ、ターボ分子ポンプおよび油回転ポンプから構成されて

\* 平成27年11月17日 日本真空学会2015年11月研究例会で発表  
\*1 広島工業大学工学部電子情報工学科 (〒731-5193 広島県広島市佐伯区三宅 2-1-1)

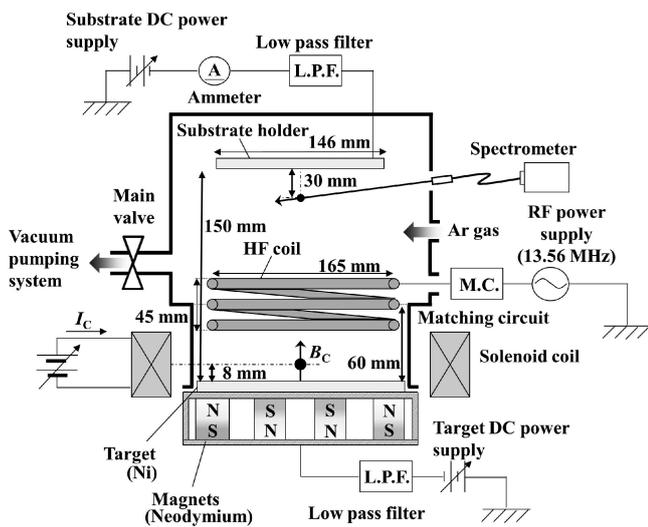


Fig. 1 Schematic diagram of the present UM-ICP sputtering system.

いる。ターゲットは、Ni（直径200 mm，厚さ3, 5 mm，純度99.95%），スパッタガスは、Ar（純度99.9999%）を用いた。成膜時のガス流量およびスパッタガス圧力は、それぞれ1 sccm,  $2.7 \times 10^{-1}$  Pa で一定とした。ターゲット上60 mmにICP生成用のHFコイルとしてSUS304製パイプをスパイラル状に3回巻いて設置した。HFコイルに印加するRF電力は30 W一定とした。ターゲット-基板間は150 mmとし、直径146 mmの基板ホルダーを用いた。PIフィルム基板のサイズは15 mm × 15 mm × 25  $\mu\text{m}^{\text{t}}$ とし、成膜前にエタノールで脱脂を行った。成膜条件としてターゲット表面から8 mmの位置における外部ソレノイドコイルの中心の磁束密度 $B_{\text{C}}$ および基板DCバイアス電圧 $V_{\text{S}}$ をそれぞれ0, 3, 5 mTおよび0, -40, -80 Vと変化させた。膜厚は全ての試料で約750 nmに揃えた。ABS樹脂基板のサイズは15 mm × 15 mm × 1 mm $^{\text{t}}$ とし、成膜前に純水中で10分間の超音波洗浄を行った。成膜条件として $B_{\text{C}}$ およびターゲットDC電力 $P_{\text{T}}$ をそれぞれ0, 3, 5 mTおよび300, 400, 500, 600, 700 Wと変化させた。ABS樹脂に対しては、基板が低融点であることを考慮して、1分間の成膜を繰り返して行うステップ成膜を適用した。膜厚は全ての試料で約200 nmに揃えた。Ni薄膜物性に及ぼすイオン照射効果を確認するため、基板表面から30 mmの位置におけるプラズマ中のイオンの発光強度 $I_{\text{ArII}}$ および基板電流 $I_{\text{S}}$ をそれぞれ分光器（USB2000+：Ocean Optics社製）および電流計により測定した。Ni薄膜の物性評価として、結晶構造をX線回折法（XRD,  $\text{CuK}\alpha_1$ ; RINT-2200V: Rigaku社製），表面性状を原子間力顕微鏡（AFM; JSPM-4200: JEOL社製），室温での比抵抗を四探針法，基板との密着性をテープ試験法により測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 イオン照射効果

イオン照射効果により表面拡散を起こすエネルギー $E$ は式(1)により表される。

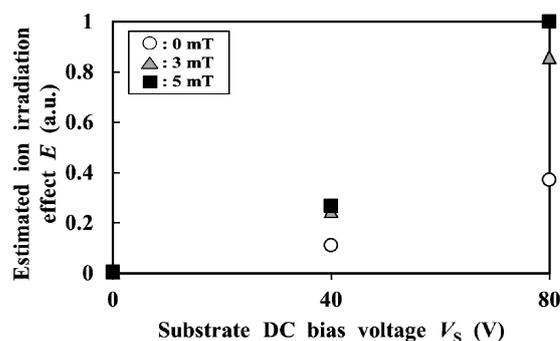


Fig. 2 Estimated ion irradiation effect  $E$  as a function of substrate DC bias  $V_{\text{S}}$  and magnetic flux density  $B_{\text{C}}$  for Ni film fabricated on the PI film.

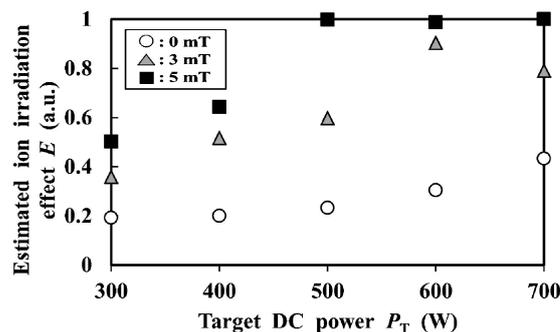


Fig. 3 Estimated ion irradiation effect  $E$  as a function of target DC power  $P_{\text{T}}$  and magnetic flux density  $B_{\text{C}}$  for Ni film fabricated on the ABS resin substrate.

$$E = (j_i/j_m)E_j \quad [\text{eV/atom}] \quad (1)$$

ここで、 $j_m$ はスパッタ原子入射束、 $j_i$ はイオン入射束、 $E_j$ はイオンエネルギーである。 $j_m$ は成膜レートの値に対応している。 $j_i$ の算出には飽和したイオン電流の値が必要であるが、 $V_{\text{S}}$ を印加しない条件では定量的な測定が困難である。そこで、本研究では基板近傍のArイオン発光強度 $I_{\text{ArII}}$ の値を $j_i$ として用いた。また、 $E_j$ を求める際の印加電圧は、 $V_{\text{S}}$ と近似できるため、 $V_{\text{S}} = -40, -80$  Vでは同じとした。 $V_{\text{S}} = 0$  Vの $E_j$ は、実験装置の基板ホルダー-アース経路に設置したローパスフィルタおよび電流計の抵抗値および基板電流値から、オームの法則を用いて基板ホルダーに印加される電圧を見積り計算した。

Fig. 2にPIフィルム上に作製したNi薄膜に及ぼすイオン照射効果のエネルギー $E$ の $B_{\text{C}}$ および $V_{\text{S}}$ 依存性を示す。 $E$ は、 $B_{\text{C}}$ および $V_{\text{S}}$ の増加と共に大きくなる傾向を示した。この結果から、 $B_{\text{C}}$ および $V_{\text{S}}$ どちらの増加に対してもイオン照射効果が高められ、スパッタ原子の表面拡散による高品質成膜が期待できる。

Fig. 3にABS樹脂上に作製したNi薄膜に及ぼす $E$ の $B_{\text{C}}$ および $P_{\text{T}}$ 依存性を示す。 $E$ は各 $P_{\text{T}}$ において、 $B_{\text{C}}$ の増加と共に大きくなる傾向を示した。この傾向は、特に $P_{\text{T}} = 500$  W以上で顕著であった。この結果から $P_{\text{T}} = 500$  W以上で $B_{\text{C}}$ を増加させることでイオン照射の効果が高められることが期待される。

以上の結果から、各成膜条件の制御に伴い、樹脂基板上に作製したNi薄膜に及ぼすイオン照射効果に変化することが示唆された。次に、イオン照射効果が作製したNi薄膜の物性に与える影響を検討する。

### 3.2 Ni薄膜の結晶構造

Fig. 4に異なる $E$ および $B_C$ でPIフィルム上に作製したNi薄膜のX線回折パターン解析によって算出した結晶子サイズ $t_{(111)}$ を示す。 $t_{(111)}$ の算出には、Scherrerの式を用いた<sup>11)</sup>。

$$t_{(111)} = k\lambda/\beta \cos \theta \text{ [nm]} \quad (2)$$

ここで、 $k$ はScherrer定数 ( $k = 0.94$ )、 $\lambda$ はX線の波長 ( $\text{CuK}\alpha_1 = 0.154178 \text{ nm}$ )、 $\beta$ はラジアン単位におけるピークの半値全幅、 $\theta$ はNi(111)に対応したブラッグ角である。 $t_{(111)}$ は $E$ の増加に対して傾向的な変化は見られなかったが、 $B_C$ の増加に伴い $t_{(111)}$ は大きくなる傾向が確認できた。これは、 $B_C$ の増加に伴うイオン照射効果の増加により表面拡散が促進されたためであると考えられる。

Fig. 5に異なる $E$ および $B_C$ でABS樹脂上に作製したNi薄膜の $t_{(111)}$ を示す。各 $B_C$ の $E$ の増加に対して、 $t_{(111)}$ は若干の増加傾向を、また、高い $E$ の領域での $B_C$ の増加に対し、 $t_{(111)}$ は増加する傾向を示した。いずれの場合も、イオン照射効果の増加に伴い、 $t_{(111)}$ が増加したものと示唆される。

また、スパッタ法による成膜において、結晶子サイズの増加に応じて膜密度が増加する報告がされている<sup>12)</sup>。

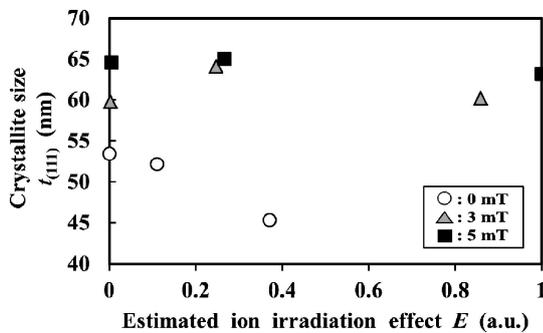


Fig. 4 Effects of estimated ion irradiation effect  $E$  and magnetic flux density  $B_C$  on the crystallite size  $t_{(111)}$  of the fabricated Ni film on the PI film.

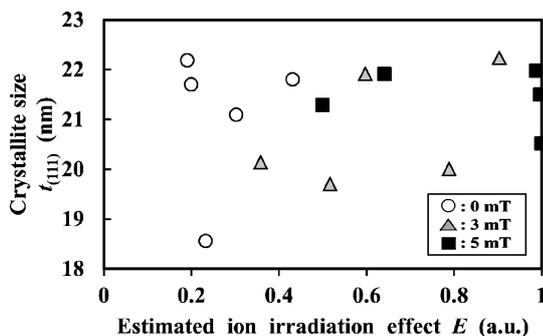


Fig. 5 Effects of estimated ion irradiation effect  $E$  and magnetic flux density  $B_C$  on the crystallite size  $t_{(111)}$  of the fabricated Ni film on the ABS resin substrate.

### 3.3 Ni薄膜の比抵抗

Fig. 6に、異なる $E$ および $B_C$ でPIフィルム上に作製したNi薄膜の比抵抗 $\rho$ を示す。 $\rho$ は、 $E$ の増加に対して増加傾向が、また、 $B_C$ の増加に対して減少する傾向を示した。これは、Fig. 4に示したように、 $B_C$ の増加に伴いイオン照射効果が高まり、作製したNi薄膜は $t_{(111)}$ が大きく密な膜構造になったためであると考えられる。 $B_C = 3 \text{ mT}$ 、 $E = 0.24$ において、本研究における最小値の $\rho = 9.0 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ が得られた。

Fig. 7に、異なる $E$ および $B_C$ でABS樹脂上に作製したNi薄膜の $\rho$ を示す。各 $B_C$ の $E$ の増加に対して、 $\rho$ は若干の減少傾向を、また、高い $E$ の領域での $B_C$ の増加に対し、 $\rho$ は減少する傾向を示した。これは、Fig. 5に示したように、適切なイオン照射の影響により $t_{(111)}$ が増加し、膜構造が密になったためであると考えられる。 $B_C = 5 \text{ mT}$ 、 $E = 0.98$ においてABS樹脂上に作製した中で最も低い $\rho = 1.4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ が得られた。

以上の結果から、PIフィルムおよびABS樹脂上に作製したNi薄膜どちらに対しても、イオン照射効果の増加に伴う $t_{(111)}$ の成長の影響により膜密度が増加し、 $\rho$ が減少することが示された。

### 3.4 Ni薄膜の密着性

各樹脂基板上に作製したNi薄膜と基板の密着性を調査するため、テープ試験法を用いた。膜表面に25マスの格子を形成した後にテープを貼りつけ、テープを引き剥がした際に

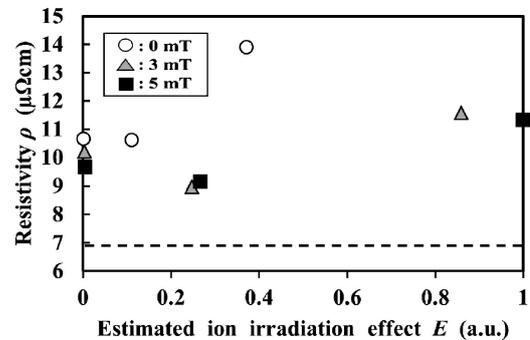


Fig. 6 Effects of estimated ion irradiation effect  $E$  and magnetic flux density  $B_C$  on the resistivity  $\rho$  of the fabricated Ni film on the PI film.

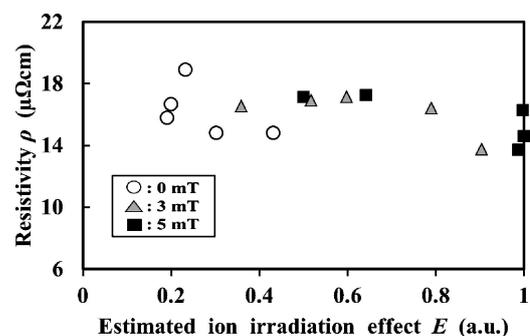


Fig. 7 Effects of estimated ion irradiation effect  $E$  and magnetic flux density  $B_C$  on the resistivity  $\rho$  of the fabricated Ni film on the ABS resin substrate.

Ni 薄膜の剥離した格子の割合を剥離率  $r_p$  として評価した。

Fig. 8 に、異なる  $E$  および  $B_c$  で PI フィルム上に作製した Ni 薄膜の  $r_p$  を示す。ここで、 $B_c=0$  mT,  $E=0$  における  $r_p=40\%$  は、イオン照射効果の制御を行わない通常のマグネトロンスパッタ法で作製したサンプルの剥離率とみなせるため、密着性の基準とした。

$r_p$  は  $E$  および  $B_c$  の制御に対して傾向的な変化を示さなかったが、ほとんどの Ni 薄膜の  $r_p$  は  $40\%$  より低いことがわかる。これは、 $B_c=0$  mT,  $E=0$  に比べて、イオン照射効果の増加により、PI フィルム上に作製した Ni 薄膜と基板の密着性が向上したことを示している。一方、 $B_c=3$  mT,  $E=0.5$  および  $B_c=5$  mT,  $E=1.0$  で作製した Ni 薄膜の  $r_p$  は、それぞれ、 $56\%$  および  $88\%$  であった。 $B_c=5$  mT,  $E=1.0$  において剥離率が最も高くなった原因の一つとして、Fig. 2 に示すように  $E$  が著しく増加したことにより、イオン照射効果が過剰になったことが原因で密着性に影響したものと考えられる。

Fig. 9 に、異なる  $E$  および  $B_c$  で ABS 樹脂上に作製した Ni 薄膜の剥離率  $r_p$  を示す。この結果から、すべてのサンプルにおいてイオン照射効果の程度に関わらず、剥離は確認できず、基板との密着性が極めて高い Ni 薄膜が形成されたことが示された。

以上の結果から、PI フィルム上に作製した Ni 薄膜は、 $B_c$  および  $V_s$  によりイオン照射効果を適切に制御すること

で密着性が向上することがわかった。ABS 樹脂上に作製した Ni 薄膜は、イオン照射効果の程度に関わらず、すべてのサンプルで基板との密着性が極めて高かった。

#### 4. ま と め

UM-ICP を用いて、PI フィルムおよび ABS 樹脂上に Ni 薄膜を作製した。イオン照射効果制御の観点から、PI フィルム基板には  $B_c$  および  $V_s$  を変化させ、ABS 樹脂基板には  $B_c$  および  $P_T$  をそれぞれ変化させて成膜を行った。

結果として、基板近傍の Ar イオン発光強度、成膜レート、基板電流を用いて算出したイオン照射効果のエネルギー  $E$  は、各成膜条件の制御に伴い変化することが示唆された。結晶構造においては、PI フィルム上に作製した Ni 薄膜は  $B_c$  の増加に関連するイオン照射効果の増加により結晶子サイズ  $t_{(111)}$  が増加することが明らかとなった。ABS 樹脂上に作製した Ni 薄膜は、各  $B_c$  の  $E$  の増加に対して、 $t_{(111)}$  は若干の増加傾向を、また、高い  $E$  の領域での  $B_c$  の増加に対し、 $t_{(111)}$  は増加する傾向が示された。比抵抗においては、PI フィルム上および ABS 樹脂上に作製した Ni 薄膜どちらに対してもイオン照射効果の増加に伴う  $t_{(111)}$  の成長の影響により膜密度が増加し、比抵抗  $\rho$  が減少することが示された。密着性においては、PI フィルム上に作製した Ni 薄膜は、 $E$  および  $B_c$  によりイオン照射効果を適切に制御することで密着性が向上し、ABS 樹脂上に作製した Ni 薄膜は、イオン照射効果の程度に関わらず、すべてのサンプルで剥離が確認されず、基板との密着性が極めて高かった。

これらの結果から、基板は異なるがイオン照射効果により樹脂基板上に作製した Ni 薄膜の膜質制御が可能であることが確認された。本研究から得られた知見は今後の樹脂基板上へのデバイス開発の発展に寄与することが期待される。

#### 〔文 献〕

- 1) J. Perrenoud, B. Schaffner, S. Buecheler and A. N. Tiwari: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **95** (2011) S8.
- 2) M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödauier, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer and T. Someya: Nature, **499** (2013) 458.
- 3) H. Kobayashi: in *Supattahakumaku* (Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Tokyo, 1993) p. 77 [in Japanese].
- 4) F. Macionczyk and W. Bruckner: J. Appl. Phys., **86** (1999) 4922.
- 5) T. Tsukada and N. Hosokawa: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 348.
- 6) K. De Bruyn, M. Van Stappen, H. De Deurwaerder, L. Rouxhet and J. P. Celis: Surf. Coat. Technol., **163-164** (2003) 710.
- 7) D. M. Mattox: J. Vac. Sci. Technol. A, **7** (1989) 1105.
- 8) S. M. Rossnagel and J. J. Cuomo: Thin Solid Films, **171** (1989) 143.
- 9) A. Anders: Thin Solid Films, **518** (2010) 4087.
- 10) R. Eboshi, Y. Muraoka, S. Kurokawa, A. Tachibana, Y. Hasui and K. Kawabata: J. Vac. Soc. Jpn., **51** (2008) 182.
- 11) G. Matsumura: in *Ekkususenkaishetuyouon* (Agune Ltd., Tokyo, 1961) p.101 [in Japanese].
- 12) T. Koda and H. Toyota: J. Vac. Soc. Jpn., **58** (2015) 257.

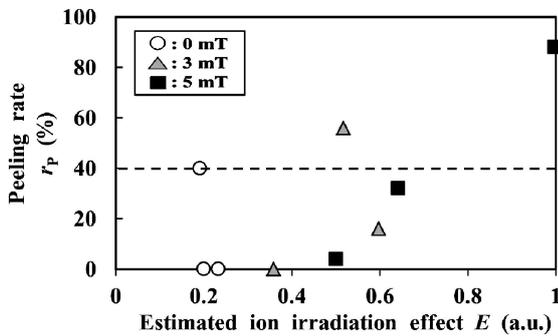


Fig. 8 Effects of estimated ion irradiation effect  $E$  and magnetic flux density  $B_c$  on the peeling rate  $r_p$  of the fabricated Ni film on the PI film.

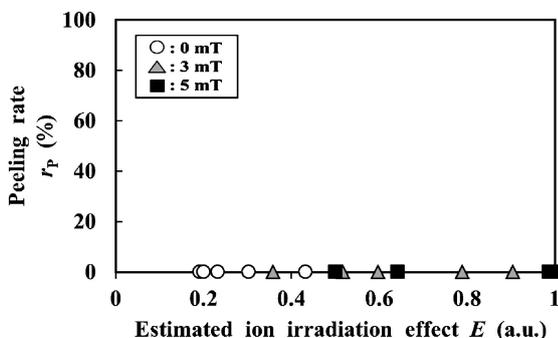


Fig. 9 Effects of estimated ion irradiation effect  $E$  and magnetic flux density  $B_c$  on the peeling rate  $r_p$  of the fabricated Ni film on the ABS resin substrate.