

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により
アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂上に作製した
Ni 薄膜に及ぼすイオン照射の効果*

幸田 龍典*1・豊田 宏*2

Effect of Ion Irradiation for Ni Films Prepared on an Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Resin
Using Unbalanced Magnetron Sputtering Assisted by Inductively Coupled Plasma

Tatsunori KODA*1 and Hiroshi TOYOTA*2

*1Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology,
2-2-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 731-5193, Japan

*2Department of Electronics and Computer Engineering, Hiroshima Institute of Technology,
2-2-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 731-5193, Japan

(Received November 17, 2014, Accepted April 10, 2015)

We fabricated Ni films on an Acrylonitrile-Butadiene-Styrene resin (ABS) using unbalanced magnetron sputtering assisted by inductively coupled plasma. The effect of ion irradiation controlled by target DC power P_T and magnetic flux density toward the substrate B_C on the Ni film structures was investigated. Argon ion emission intensity $I_{Ar,II}$ near the substrate increased with P_T and B_C . In addition, substrate current I_S drastically decreased above $P_T=500$ W. We observed that ion irradiation was enhanced by increasing B_C above $P_T=500$ W. From x-ray diffraction measurement, the crystallite size $t_{(111)}$ increased with the effect of ion irradiation. A minimum film resistivity of $1.4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ was measured for $P_T=600$ W and $B_C=5$ mT. We conclude that controlling the effect of ion irradiation is effective for high quality Ni film formation on ABS.

1. はじめに

近年、超軽量プラスチック膜上に形成されたセンサ¹⁾など、プラスチック電子デバイスの研究開発が進展している。アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂 (ABS) は携帯電話の外装や電子機器など工業用途に広く用いられている²⁾。しかし、ABS 上に成膜を試みた研究は少ない。また、Ni などの強磁性体薄膜は電子機器から放射される電磁波のシールド材として応用できることが知られている³⁾。

電子デバイス開発における成膜方法の一つであ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⁴⁾。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が、ABS の耐熱温度は約75°C~85°C⁵⁾であるため基板加熱の成膜は困難である。従って、ABS 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。誘導結合プラズマ (ICP) 支援型非平衡マグネトロンスパッタ法 (UM-ICP) は、真空槽外に設置したソレノイドコイルにより基板方向への磁束密度を形成することで槽内の高周波 (HF) コイルにより生成した ICP を基板近傍まで拡大させて、基板に流れ込むイオン電流特性を向上させることが確認されている^{6,7)}。

本研究では、イオン照射効果を高めるために開発された UM-ICP を用いて、プラズマ制御のためにターゲット DC 電力および基板に向かう磁束密度を変化させて低融点の工業用プラスチックである ABS 上に非加熱で Ni 薄膜を作製した。基板近傍のイオンの発光強度測定および基板電流の測定、また作製した Ni 薄膜の物性評価から、作製した Ni 薄膜の特性に及ぼすイオン照射の効果について検討した。

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いる。使用した Ni ターゲットは直径200 mm、厚さ 3 mm、

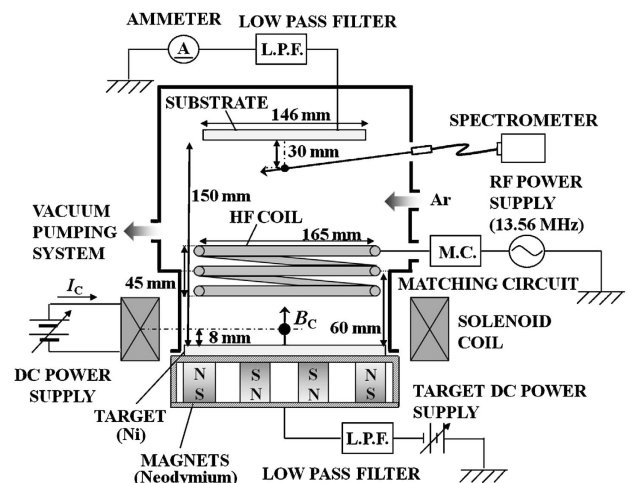


Fig. 1 Schematic diagram of the present UM-ICP sputtering system.

* 平成26年11月18日 第55回真空に関する連合講演会で発表

*1 広島工業大学大学院工学系研究科電気電子工学専攻 (〒731-5193 広島県広島市佐伯区三宅 2-1-1)

*2 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)

純度99.95%であった。スパッタガスとして、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, 2.7×10^{-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コイルには絶縁被覆を施しておらず、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。成膜条件としてターゲット電力 P_T を300, 400, 500, 600, 700 Wと変化させた。また、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_C を0, 3, 5 mTと変化させた。基板として15 mm × 15 mm × 1 mm^tのABS樹脂を用いて、成膜前に純水中で10分間の超音波洗浄を行った。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薄膜特性に及ぼすイオン照射の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_{ArII} および基板電流 I_S をそれぞれ分光器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, $CuK\alpha_1$)、表面性状を原子間力顕微鏡(AFM)、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 成膜温度および成膜レート

熱電対を用いて測定した1分間の成膜中の基板温度は平均で約108.4°Cであり、冷却放置により平均で約44.6°C程度まで減少した。サンプルの残留応力および熱による膜の剥離の発生原因の一つとして、基板と膜の熱膨張係数差が挙げられる⁸⁾。ABS樹脂およびNiの熱膨張係数はそれぞれ $9.1 \times 10^{-5} K^{-1}$ および $1.3 \times 10^{-5} K^{-1}$ と差があるが^{9,10)}、作製したすべてのサンプルに対して、目視において残留応力による基板の湾曲や、膜の剥がれ等は確認されなかった。ステップ成膜によりサンプルにかかる熱負荷が緩和され、ABS樹脂およびNi薄膜の膨張が抑えられたため、著しい残留応力や剥離は発生しなかったと考えられる。

Fig. 2に作製したNi薄膜の成膜レート r の P_T および B_C 依存性を示す。各 B_C において、 P_T の増加に伴い r が増加した。これは P_T の増加に伴い槽内のArイオンの量が増加して、スパッタが促進されたためであると考えられる。

3.2 プラズマ発光分光および基板電流

Fig. 3にプラズマ発光分光の解析によって算出した基板近傍のArイオン発光強度 I_{ArII} の P_T および B_C 依存性を示す。 I_{ArII} はプラズマ発光スペクトルの波長427.7 nmにおける一箇のArイオンの発光強度である¹¹⁾。一般に、原子のエネルギー遷移に伴う発光強度 I は次式で表される¹²⁾。

$$I = NAhv \quad (1)$$

ここで N は原子密度、 A は遷移確率、 h はプランク定数、 ν は振動数である。定常状態のプラズマで原子が励起される場合、 A は一定となるため I は N に比例することになり、その発光種の相対的な密度が決定できる¹³⁾。Fig. 3に示すよ

うに、 I_{ArII} は P_T および B_C の増加に伴い増加した。これは、 P_T の増加により槽内のイオンの生成が促進され、また B_C の増加によりプラズマが基板に近づけられることを示している。また、すべての成膜条件において、Niイオンの明確な発光は確認できなかった。よって、Niスパッタ原子のイオン化率は小さく、成膜に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。

Fig. 4に基板電流 I_S の P_T および B_C 依存性を示す。成膜中、基板バイアス電圧を印加しておらず、基板による静電界の影響を受けないため、 I_S は基板に流れ込んだ電子電流およびイオン電流の総和となる。 I_S は全ての条件において負の値を示した。これは、無バイアス状態では基板に対する電子の入射束がイオンの入射束に比べてはるかに高いためである¹⁴⁾。 I_S は $P_T=300, 400$ Wでは B_C の増加に対して大きな変化は確認できなかったが、 $P_T=500$ W以上では、 B_C の増加に伴い顕著に減少した。これは、 $P_T=500$ W以上でプラズマ密度がより高まったため、電子電流とともにイオン電流が増加したことを示唆している。

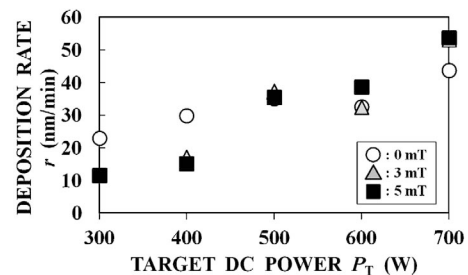


Fig. 2 Deposition rate r as a function of target DC power P_T and magnetic flux density B_C .

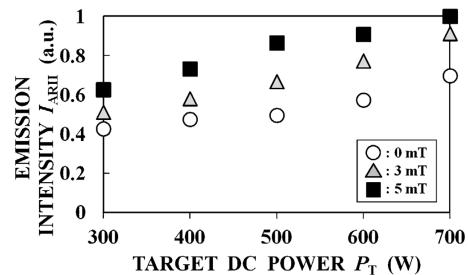


Fig. 3 Emission intensity I_{ArII} as a function of target DC power P_T and magnetic flux density B_C .

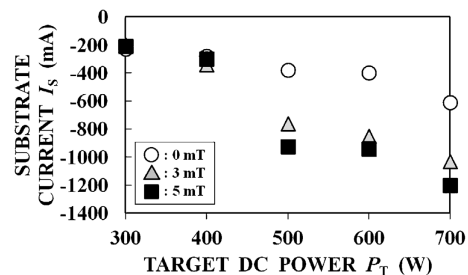


Fig. 4 Substrate current I_S as a function of target DC power P_T and magnetic flux density B_C .

これらの結果から、基板に及ぼすイオン照射効果は $P_T=300, 400$ W では低く、 $P_T=500$ W 以上で B_C を増加させることで高められると考えられる。

3.3 Ni 薄膜の結晶構造

Fig. 5 に異なる P_T および B_C で作製した Ni 薄膜の XRD パターンを示す。Fig. 5 に示すように、作製した全てのサンプルに対して Ni(111) および Ni(200) のピークが観測された。

作製した Ni 薄膜の XRD パターンの解析から求めた格子定数は、 P_T および B_C に依存した顕著な変化はなく約 3.5373 \AA ではほぼ一定であった。これらは Ni バルクの格子定数 3.5238 \AA より大きい値であったことから、作製した Ni 薄膜はバルクに比べて密度が低く、Ar トラップおよび点欠陥などの格子欠陥を含んでいることが示唆される。

Fig. 6 に異なる P_T および B_C で作製した Ni 薄膜の XRD パターンの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¹⁵⁾。

$$t = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

ここで k は Scherrer 定数、 λ は X 線の波長 (Cu $K\alpha_1 = 0.154178 \text{ nm}$)、 β はラジアン単位におけるピークの半値幅、 θ は Ni(111) に対応したブラッグ角である。 $P_T=300, 400$ W において、 $B_C=3, 5 \text{ mT}$ の $t_{(111)}$ は $B_C=0 \text{ mT}$ に比べて小さい、もしくはほぼ同じであった。これは、 $P_T=300, 400$ W

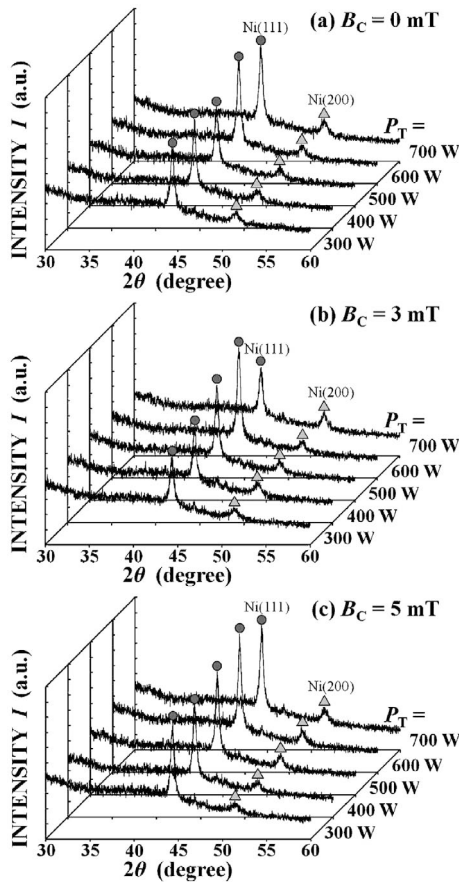


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the fabricated Ni films: (a) $P_T=300, 400, 500, 600$ and 700 W for $B_C=0 \text{ mT}$, (b) $P_T=300, 400, 500, 600$ and 700 W for $B_C=3 \text{ mT}$, and (c) $P_T=300, 400, 500, 600$ and 700 W for $B_C=5 \text{ mT}$.

では B_C の増加に対して適切なイオン照射効果が行われなかったためであると考えられる。 $P_T=500, 600$ W では、 B_C を加えることで $B_C=0 \text{ mT}$ に比べて $t_{(111)}$ が増加することが確認された。これは、イオン照射効果によってスパッタ原子の表面拡散が促進されたためであると考えられる。格子定数がほぼ一定で $t_{(111)}$ が増加したことから、作製した Ni 薄膜は格子面の形成が促進され、膜中の点欠陥が減少し、膜密度が増加したことが示唆される。一方、 $P_T=700$ W では B_C の増加に対して $t_{(111)}$ が減少した。イオン照射効果の程度は基板に入射するスパッタ原子束に対するイオン束の比に依存する⁴⁾。 $P_T=700$ W では基板に流れ込むイオン電流が高いことが示唆されたが、Fig. 2 に示すように r が高いため、 $P_T=600$ W に比べてイオン照射効果がわずかに減少したことが推測される。

これらの結果から、 $P_T=500$ W 以上で B_C を増加することでイオン照射効果が増加し、作製した Ni 薄膜の $t_{(111)}$ が増加して密な膜構造になることが示唆された。

3.4 Ni 薄膜の比抵抗

Fig. 7 に異なる P_T および B_C で作製した Ni 薄膜の室温における比抵抗 ρ を示す。AFM による測定結果から、本研究の成膜条件のもとでは表面性状の顕著な変化は確認されず、自乗平均粗さはすべてのサンプルに対して約 3 nm 以下であった。この結果から、表面性状が比抵抗に及ぼす影響は小さいと考えられる。Fig. 7 に示すように、 ρ は $P_T=300, 400$ W では B_C の増加に伴って増加し、 $P_T=500, 600$ W では B_C の増加に対して減少した。また、 $P_T=700$ W では $P_T=600$ W に比べて ρ が増加した。これらの傾向は、3.3 節で示した結晶構造の結果と概ね相関関係にあり、各 P_T において $t_{(111)}$ の増加に対して ρ の減少が見られた。これは、イオン照射効果の増加によって Ni 薄膜が密な構造になったため、導電

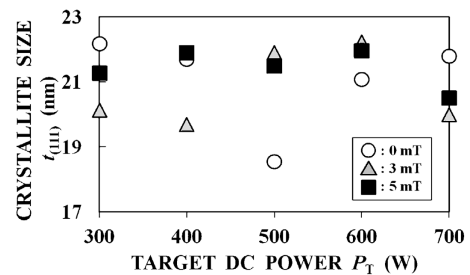


Fig. 6 Effects of target DC power P_T and magnetic flux density B_C on the crystallite size $t_{(111)}$ of the fabricated Ni films.

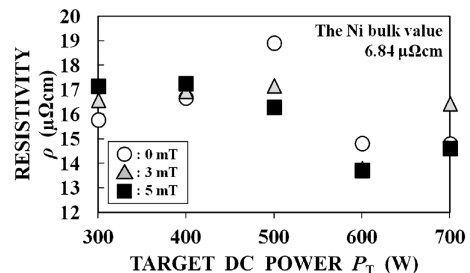


Fig. 7 Effects of target DC power P_T and magnetic flux density B_C on the resistivity ρ of the fabricated Ni films.

性が向上したと考えられる。 $P_T=600$ W, $B_C=5$ mT に対して ρ は最も低くなり、その値は約 $1.4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ であった。

これらの結果から、作製した Ni 薄膜の ρ は結晶構造に依存して変化し、 $P_T=500, 600$ W で B_C を増加することでイオン照射効果により膜構造が密になり ρ が減少することが分かった。

3.5 Ni 薄膜の密着性

作製した Ni 薄膜と基板の密着性をテープ試験法により試験した。 Ni 薄膜の剥離率はすべてのサンプルに対して 0% であり、イオン照射効果の程度に関わらず高い密着性となった。一般的に基板と薄膜の界面に隙間が存在する場合、密着性は低くなる⁸⁾。この結果から、Ni 薄膜と ABS 基板の界面は、スパッタされた Ni 原子が成膜初期の ABS 内部に物理的に入り込み、素材同士が幾何学的に入り組んだ投錨形態を形成し⁸⁾、隙間が少なく密着性が高くなったことが推察される。

4. ま と め

我々は UM-ICP を用いて、 P_T および B_C を変化させて ABS 上に非加熱で Ni 薄膜を作製した。

I_{ArII} および I_S は P_T および B_C によって制御可能であり、 $P_T=500$ W 以上で B_C を増加させることで、高いイオン照射効果が得られることが示唆された。

作製した Ni 薄膜の結晶構造に関して、 $P_T=500$ W 以上で B_C を増加することでイオン照射効果が増加し、作製した Ni 薄膜の $t_{(111)}$ が増加して密な膜構造になることが示唆された。

作製した Ni 薄膜の ρ は結晶構造に依存して変化した。 $P_T=500, 600$ W において B_C を増加することでイオン照射効果により膜構造が密になり ρ が減少することが分かった。

作製した Ni 薄膜の剥離率はすべてのサンプルに対して 0% であり、イオン照射効果の程度に関わらず高い密着性となった。

以上の結果から、ABS 上に作製した Ni 薄膜は基板との密着性が高く、イオン照射効果の増加に伴い膜構造が密になり

電気導電性が向上することが明らかとなった。スパッタ法において、適切なイオン照射効果の制御は低融点の工業用プラスチックへの良質な Ni 薄膜形成に対して有効であることが分かった。

〔文 献〕

- 1) M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwodiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer and T. Someya: *Nature*, **499** (2013) 203.
- 2) N. Ishiga and R. Motoshige: in *Zukai Purasutikku Seikeizairyou* (Illustration Plastic molded materials), ed. Japan Society of Polymer Processing (Morikita Publishing, Tokyo, 2013) 1st ed. Vol. 2, Chap. 2-7, p. 60 [in Japanese].
- 3) Z. Kumabuchi, T. Miyano, K. Kawai, K. Kawabata, H. Kajioka and S. Honda: *Shinku*, **47** (2004) 175.
- 4) H. Kobayashi: in *Supattahakumaku* (Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Tokyo, 1993) p. 77 [in Japanese].
- 5) E. A. Campo: *The Complete Part Design Handbook* (Hanser Gardner Publications, inc., Ohio, 2006) p. 7.
- 6) R. Eboshi, Y. Muraoka, S. Kurokawa, A. Tachibana, Y. Hasui and K. Kawabata: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **51** (2008) 182.
- 7) T. Koda and H. Toyota: *J. Vac. Sci Technol. A*, **32** (2014) 02B104.
- 8) E. Iwamura: in *Hakumakuno Ouryoku Mittyakusei Hakuri Toraburuhandobukku* (Johokiko. Co. Ltd., Tokyo, 2007) p. 23, 35 [in Japanese].
- 9) TAKIRON Product Information, <http://www.takiron.co.jp/product/> (Last accessed:2015-3-17)
- 10) N. E. Promisel: *Metals Handbook*, 8th ed. T. Lyman (Asm, Ohio, 1973), Vol. 1, p. 49.
- 11) NIST Atomic Spectra Database Lines Form, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/argontable2.htm> (Last accessed:2014-11-15)
- 12) T. Katayama, T. Kitaguchi, T. Sugimoto and N. Koshizuka: *Journal of the Magnetism Society of Japan*, **12** (1988) 203.
- 13) T. Ogawa and A. Senda: *Shinku*, **34** (1991) 208.
- 14) M. Akazaki, K. Muraoka, Y. Watanabe and K. Ebihara: *Purazumakougakunokiso* (Sangyo Tosyo Kabusikigaisya, Tokyo, 1984) p. 33.
- 15) *Xsenkaisetsuhandobukku* (Rigaku Corporation, Tokyo, 2006) 5th ed., Chap. 3, p. 78 [in Japanese].