



解説

# 液体金属を用いたプラズマスパッタリング

## Plasma Sputtering Using Liquid Metal Target

本村大成, 田原竜夫

MOTOMURA Taisei and TABARU Tatsuo

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 センシングシステム研究センター 生産プロセス評価研究チーム

(原稿受付: 2020年9月18日)

スパッタリングによる薄膜作製は150年前に陰極物質の堆積現象を発見したことを端緒に、60年ほど前に薄膜作製工業技術として認識され現在に至る開発歴史の長い技術である。プラズマスパッタリングは物理気相成長法の一つであり固体金属をターゲット材料として用いることが多いが、装置構造を工夫すれば液体金属をスパッタリングすることも可能である。具体的には、液体金属を保持可能なターゲットホルダ構成と、反応性スパッタリング成膜中に表面被膜を形成しやすい液体金属表面の状態に依存しないイオン照射とを同時に実現する必要がある。著者らは、高密度窒素プラズマを常温で液体となる金属であるガリウムに収束照射可能な装置構成を提案し、窒化ガリウム成膜を可能にした。本稿では本装置の特徴や初期に得られた GaN 成膜実験結果について述べる。

**Keywords:**

plasma sputtering, thin film deposition, physical vapor deposition, liquid metal target, gallium nitride, thin film

### 1. 成膜の分類とスパッタリング法

1852年、グロー放電最中に陰極から飛び出した粒子が周囲のガラス管壁を汚すことが観察された。この Grove の記録がスパッタリングに関する最初の科学的記述とされている[1]。その後、金属などのバルク物質を薄膜として表面に堆積させることで材料の表面に機能性を付与できることが見出され、スパッタリングは約一世紀を経た1960年代から薄膜抵抗やコンデンサなどの半導体・電気素子・電子デバイスなどに応用され現在に至っている。このように、スパッタリングは発見時にまで遡ると150年以上にもなる開発歴史の長いプラズマプロセス技術である。

スパッタリング法は成膜法の一つであり、成膜法は着膜環境に応じて、図1に示すように固相法、液相法、気相法に分類される[1]。

固相法は、固体間の局所高接触圧下での薄膜成長法を指

す。例として黒鉛粉末中でのセラミックス攪拌時に球表面にグラファイト膜を形成するものがある[2]。

液相法は、液相との化学反応を利用して基材上へ膜を形成させる方法であり、めっきやゾルゲル法が代表的な手法である[3,4]。ゾルゲル法では、金属アルコキッド溶液や金属酢酸塩に有機化合物を加え加水分解反応を利用することで酸化物薄膜などを形成させることができる。

本稿で注目するスパッタリングは気相法に分類される。気相法は、金属などのバルク材を分解・気化させ基材上に堆積させる手法である。このバルク材から発生した蒸気が熱平衡か非熱平衡かによって、気相法は自然蒸着法と強制蒸着法とに分類される。自然蒸着法は材料から発生した熱平衡蒸気を利用し、強制蒸着法はイオンを物理衝突させて発生させた非平衡蒸気を利用する。自然蒸着法は、抵抗加熱法によりバルク材を昇華・蒸発させる蒸着法が代表的であり、走査型電子顕微鏡観察用絶縁体サンプルへの導電膜堆積や、薄膜電極形成などに多用されている。バルク材を昇華・蒸発させる加熱源の違いによって、抵抗加熱の他にも、電子ビーム加熱、レーザー加熱、高周波加熱などによる分類も可能である。また、バルク材料をセルと呼ばれる電気炉で加熱し、分子蒸気を基板に堆積させる分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) も自然蒸着法に分類される[5,6]。強制蒸着法は、スパッタリングを生じさせるイオン源の違いによって、プラズマスパッタリングやイオンビームスパッタリングなどに分けることができる[1]。

イオンの物理衝突による物理分解反応ではなく搬送され

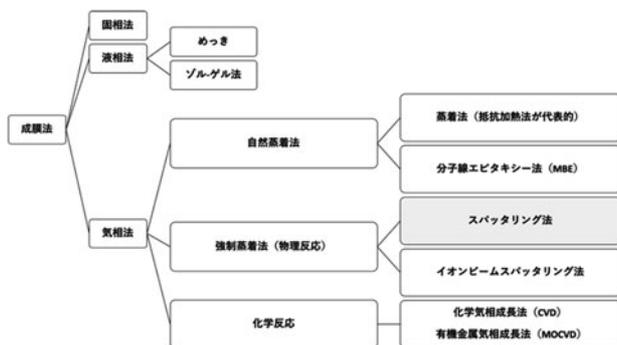


図1 成膜法の分類。

た原料ガスの分解や酸化・還元などの化学反応を主体とする化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) も気相法に分類される。有機金属材料を出発原料とする有機金属気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) [7] は、結晶のエピタキシャル成長に注目して有機金属化学気相エピタキシー (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE) と呼ばれることもある。

図1に示した気相法の組み合わせ技術として、プラズマ中の荷電粒子を用いて化学反応を促進させるプラズマCVD[8]がある。また、蒸着法やスパッタリング法などで用いる基材に負バイアスを印加しイオンを加速入射させるイオンプレーティング法などもある[9]。

本稿では、プラズマ中のイオンの物理衝突を利用して材料表面をスパッタリングする強制蒸着法に分類される成膜法を単にスパッタリング成膜と呼ぶ。

## 2. 液体金属スパッタリング成膜

### 2.1 液体金属スパッタリング研究の背景

スパッタリング成膜に用いられるターゲット金属材料には、通常は固体金属が用いられるが、室温近傍に融点を持つガリウム (Ga) を高純度ターゲット材料として利用し、窒化ガリウム (GaN) 成膜を行う研究が報告されている[10-14]。Ⅲ-V族半導体材料である GaN は、発光ダイオード用光学素子やパワーデバイス用半導体素子として用いられている[15-17]。これらの高品質な GaN 結晶のほとんどが、高温と毒性キャリアガスを必要とする MOCVD や MOVPE により製造されている[18-20]。一方、高品質結晶を求めなければ、低温かつ毒性ガスの不要な環境でのスパッタリング法による GaN 薄膜にも実用的用途があると考えられる。実際に、窒化アルミニウムをはじめとする窒化物のスパッタ薄膜には、MOCVD によるものほどの品質を求めないフィルタ素子や、高配向窒化膜成長時に利用する下地膜としての利用が期待されている[21-27]。近年、スパッタリング成膜中に窒素ガスをパルス投入するパルススパッタ法を用いて光学素子として応用可能な高品質 GaN 成膜に成功した報告もあり、GaN のスパッタリング成膜技術に関する今後の研究の進展が大いに期待されている[28]。

スパッタリング成膜に利用される低融点材料であるガリウム、インジウム、ビスマスの融点は、それぞれ 29.76℃、156.6℃、271.4℃ となっており、これらのターゲット金属はプラズマからの熱流束により、融点付近まで温度が上昇する可能性がある。そのため、ターゲット金属の相状態が固相状態から変化しないように温度制御してスパッタリング成膜することが多い。しかし凝固防止策としての温度制御が不要になれば、低融点金属をはじめとしたほとんどの純金属を手軽にハンドリングすることができるようになる。スパッタリング成膜分野では、ターゲット材料の純度が成膜品質に大きく影響を及ぼすため、金属膜や化合物膜を成膜する際には高純度の金属を用いることが推奨されている。液体金属は一般的に腐食性が高く、また大気中においては材料表面に酸化膜が生成したりするので、保存時に

ける取り扱いにも注意が必要となる。

### 2.2 スパッタリング成膜時のプラズマ源の問題

スパッタリング成膜では、一般的にスパッタリングカソードと呼ばれるターゲット金属材料表面を陰極面として利用する放電電極が用いられる。このスパッタリングカソードへは、ターゲット材料の導電性によって直流あるいは高周波電圧のいずれかを印加する必要がある。ターゲットが良導体の場合には、直流の負電圧がターゲット材料にかかるようにして、プラズマ中のイオンを金属材料表面に強く引き込み、ターゲット表面からスパッタリングを生じさせる。ターゲット表面の絶縁性が高くなるような場合には、高周波電圧を印加し自己バイアス電圧がかかるようにしてターゲット表面からスパッタリングを生じさせる。

その結果、スパッタリングカソードでは、正電極やチャンバ内壁などからターゲット材料表面への再堆積が生じて材料表面に絶縁膜が形成され、成膜条件によっては放電が不安定になる場合がある[29]。すなわち、ターゲット材料表面に絶縁膜が形成されることが懸念される場合は、高周波電圧を印加する。流動性ならびに反応性の高い液体金属をターゲットとして用いる場合、ターゲットあるいはその近傍を陰極面とするカソード構造は放電不安定性を助長するとともに、放電条件によっては陰極面に予期せぬアーキングが発生する場合があります。その結果スプラッシュが発生し膜質が低下することが懸念される。そのため液体金属ターゲットを用いる場合には、ターゲット表面をプラズマ放電のための陰極面として利用しないスパッタリング機構が必要である。

### 2.3 液体金属スパッタリング装置の特徴

流動性の高い液体金属ターゲット材料の表面を放電電極の陰極面として用いないスパッタリング装置を開発するにあたって、以下の2点に留意した。

1. 流動性の高い液体金属を保持するためのホルダ構造
2. 金属材料表面の状態に依らないプラズマ放電制御

上記の2点を装置構造に反映するために、図2に示すようなイオンビームスパッタ装置と類似構造の液体金属スパッタ装置を開発した[30]。イオンビームスパッタ装置は、イオン加速電圧を制御することでターゲット表面の導電性や磁性に関わらずスパッタリング成膜できるが、ターゲットに流入するイオン電流が一般的なスパッタリングカソードのそれよりも低いために成膜速度が低いという問題がある。また、イオンビーム照射領域が局所的であるがゆ

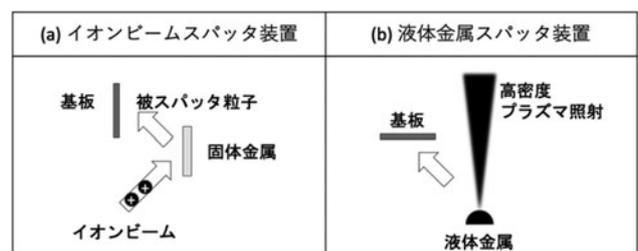


図2 (a)イオンビームスパッタ装置と(b)液体金属スパッタ装置の装置構造。

えに大面積成膜に不向きであり、大量生産には向かない。しかし高真空状態でのスパッタリング成膜が可能であり、膜中への不純物混入が少ない成膜法としての利点も有する。

液体金属スパッタリング装置は、流動性の高い液体金属を保持するためにボウル型のステンレス製ターゲットホルダを備えている。ホルダに納めた液体金属ターゲットに印加する直流負電圧は単にイオン引き込みのために利用するだけであり、ホルダ単体でプラズマは生成されない。そのため液体金属スパッタリング装置は、ターゲット印加電圧とプラズマ照射とを個別にコントロールすることが可能である。すなわち液体金属スパッタリング装置は、金属材料表面がいかなる状態であっても独立したプラズマ放電制御が可能になっている。また液体金属スパッタリング装置は、イオンビームスパッタ装置と異なり、プラズマ領域を反応性スパッタリング成膜の反応場としても利用できると考えられる。

また、液体金属スパッタ装置はプラズマを外部磁場により液体金属に収束照射させることができるため、ターゲット流入電流を磁場の収束度によっても制御可能である。さらに、プラズマ放電のために投入する電力によりプラズマ密度を制御可能であるほか、ターゲット流入電流をターゲット印加電圧によっても制御可能である。加えて、外部磁場によるプラズマ収束効果により基板がプラズマに直接曝されず、基板へのプラズマダメージが低減されることも特長である。これらの特長により、液体金属スパッタ装置はイオンビームスパッタ装置と類似したターゲット流入電流の制御が可能になるだけでなく、イオンビームスパッタ装置よりもターゲット流入電流を大きく取れるため成膜速度を速めることが可能である。

#### 2.4 液体金属スパッタリング装置の概略

図3に液体金属スパッタリング装置の概略を示す[30]。プラズマの収束照射のために用いた収束磁場配位は、水冷磁場コイルと液体Gaターゲット直下に配置した永久磁石により形成される。磁場コイル単体ではターゲット近傍で発散する磁場が形成されるので、液体金属ターゲット表面まで収束する磁場配位を形成させるため、長さ9 mm、直径25 mmの円柱状のネオジウム磁石をターゲット下部に配置している。図3の背景の白線は磁場コイル電流  $I_c = 70$  A 時の磁力線を示し、平面コンター図は磁場強度 (T) を示す。磁場コイル中心の磁場強度は0.088 T、液体Ga表面の磁場強度はおよそ0.43 Tである。プラズマ生成には13.56 MHzの高周波電源(定格1 kW)を使用している。成膜時の実験条件として固定値としている  $I_c = 70$  A 時には、プラズマバルク中で電子サイクロトロン加熱はほとんど生じていないと考えられる(13.56 MHz時に、 $\sim 0.0048$  Tで電子サイクロトロン加熱が生じる)。

液体Gaターゲットの純度は99.99999%であり、永久磁石の冷却を目的にターゲット裏面側を水冷している。その結果ターゲットホルダ表面もスパッタ成膜時に60℃程度に保持され、Gaは液相状態を保っている。液体Gaと接触するターゲットホルダには、Gaによる腐食を生じにくい材料と

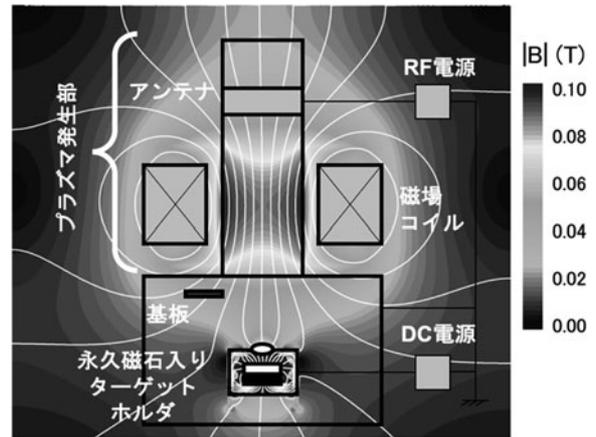


図3 液体金属スパッタ装置の概略図。白線は磁力線分布、コンター図は磁場強度分布を示す。ボウル状ホルダに設置した液体金属下部に永久磁石を設置することで、プラズマをターゲット材料に収束照射できる構造となっている。

してステンレスを使用している。ターゲット表面に直流バイアス-450 Vを印加して液体Ga表面にイオンを引き込むことで、バイアス電圧印加時のイオン電流は45 mAとなり、およそ4 W/cm<sup>2</sup> (照射面積 $\sim 5$  cm<sup>2</sup>)の電力密度がターゲットに投入される。この電力密度は一般的なスパッタリングカソードと同レベルである。電力密度を高めるために、プラズマ生成には磁場に沿った右回り円偏波(ヘリコン波)を利用し[31-35]、さらに、外部磁場により、生成したプラズマをターゲットに収束照射させている。プラズマ生成用の二回巻きアンテナを取り付けた石英ガラス管の溶融を防ぐため、プラズマをパルス状に照射した(0.2秒のパルスを、1.0 s間隔で照射)。そのため、装置運転時間5時間に対し、実際の成膜時間は1時間となる。本装置構成は、エッチング装置や磁性体ターゲットを用いたスパッタリング装置への応用も可能である[36-38]。

成膜に用いた基板は非加熱のガラス基板(EagleXG, 10 mm角, 1.1 mm厚)であり、ターゲット表面から基板までの距離は45~54 mmとした。真空容器内は $5 \times 10^{-4}$  Pa以下に排気された後、窒素ガスを装置上部からマスフローコントローラにより導入し0.2 Paの純窒素雰囲気を保たれる(13 sccm)。Gaの平衡蒸気圧は1310 Kで1.0 Paであり、60℃は成膜時圧力の0.2 Paに対して無視できるほど十分に低いと考えられるため、本装置によるGaの成膜は、非熱平衡蒸気を用いたスパッタリング成膜に分類される[39]。

電子密度の測定のために静電プローブを用いてイオン飽和電流を測定した。静電プローブは、ガラス管出口(拡散チャンバとの接続部、開口部の中心)に設置した。静電プローブ先端は、長さ2 mm、直径0.2 mmのプラチナ電極である。典型的な電子温度は4.5 eVと測定された[37]。

プラズマに分配される正味電力  $P_{net}$  を求めるために、投入電力  $P_i$ 、反射電力  $P_r$ 、アンテナ電流を測定した。 $P_i$  および  $P_r$  は方向性結合器より測定し、アンテナ電流は整合器出力端子部に設置した電流プローブより測定した。ここで  $P_{net} = \eta_p(P_i - P_r)$  であり、電力の伝送効率  $\eta_p = R_p / (R_p + R_{ant})$  として求めることができる[40]。  $R_p$ ,

$R_{\text{ant}}$  はそれぞれプラズマ抵抗とアンテナ抵抗である。 $R_{\text{ant}}$  はおよそ  $0.25\Omega$  であり、成膜中の  $\eta_p$  は  $0.6\sim 0.8$  と算出された。すなわち、 $P_r$  をほぼゼロにするように高周波整合を行った場合、投入電力のおよそ  $0.6\sim 0.8$  倍の電力がプラズマ生成に用いられる。

X線回折装置 (RINT2110V, SmartLab, Rigaku) および 3D 顕微レーザーラマン分光装置 (Nano finder 30, Tokyo Instruments) を用いて薄膜の結晶構造や結晶配向性などを評価した。膜厚は原子間力顕微鏡 (VN-8010, Keyence) を用いて測定し、成膜速度  $\text{nm}/\text{min}$  は膜厚を成膜時間で割って算出した。堆積膜の構成成分を評価するために、走査型電子顕微鏡 (S-4300, Hitachi) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (EX-320S, Horiba) を用いた。

## 2.5 窒化ガリウムのスパッタリング成膜

本節では液体金属スパッタリング装置を用いて良好な  $c$  軸配向の GaN 薄膜を得るまでに行った実験結果について述べる。図 4 に、窒素ガス 100% 導入時における電子密度  $n_e$  の (a) 磁場コイル電流  $I_c$  依存性 ( $P_{\text{net}} \sim 500\text{ W}$ ) および (b)  $P_{\text{net}}$  依存性 ( $I_c = 70\text{ A}$ ) を示す。図 4 (a) より、 $I_c = 70\text{ A}$  の条件下で、 $\sim 3.3 \times 10^{18}\text{ m}^{-3}$  の電子密度が得られた。また図 4 (b) より、 $P_{\text{net}} > 200\text{ W}$  から電子密度が  $P_{\text{net}}$  に対して線形増加していることがわかる。 $I_c < 20\text{ A}$  および  $P_{\text{net}} < 200\text{ W}$  の条件下では、ガラス管内壁でのプラズマ損失が大きくターゲット表面までプラズマが効率的に輸送されていない

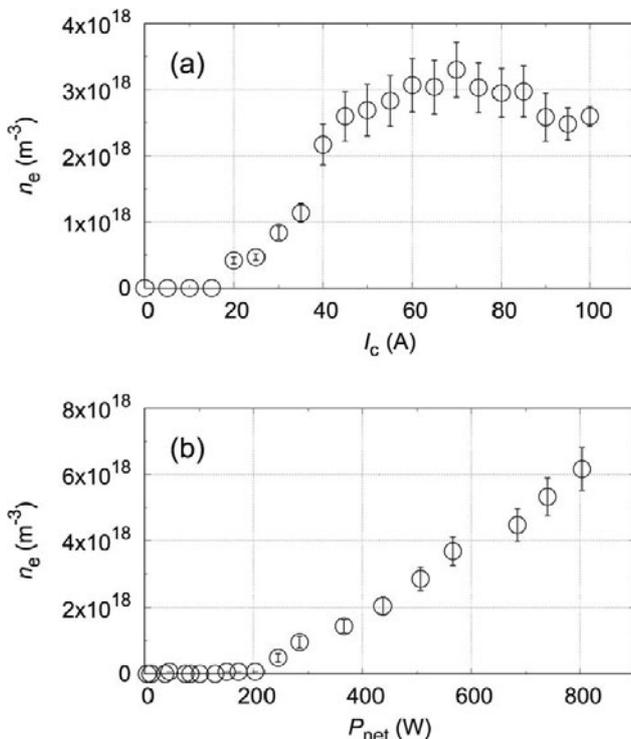


図 4 窒素ガス 100% 導入時における電子密度  $n_e$  の (a) 磁場コイル電流  $I_c$  依存性 ( $P_{\text{net}} \sim 500\text{ W}$ ) および (b) プラズマに分配される正味電力  $P_{\text{net}}$  の依存性 ( $I_c = 70\text{ A}$ )。Reproduced from T. Motomura and T. Tabaru, High-density convergent plasma sputtering device for a liquid metal target using an unheated glass plate, Review of Scientific Instruments 89, 063501 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5025093>, with the permission of AIP Publishing.

こともわかる [37]。言い換えれば、 $I_c > 20\text{ A}$  の条件ならば、 $0.2\text{ Pa}$  においてガラス管出口で検出可能なレベルのイオン飽和電流が得られるということである。 $0.2\text{ Pa}$  環境下においてターゲット表面から基板までの距離が  $45\text{ mm}$  の場合には、十分にスパッタ粒子が基板まで到達するという計算結果があるため、本成膜条件では基板上に被スパッタ粒子が到達し着膜が可能であると考えて良い [41]。

図 4 に示した結果をもとに、 $I_c = 70\text{ A}$ ,  $P_{\text{net}} \sim 500\text{ W}$  の高密度窒素プラズマ照射が可能な条件で GaN 成膜実験を実施した。非加熱ガラス基板上に得られた薄膜のラマン分光測定結果は、 $\sim 120$ ,  $\sim 550$ ,  $\sim 720\text{ cm}^{-1}$  の領域において、広帯域スペクトルを示した。この結果は GaN の  $E_2$  (low)  $144\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_1$  (TO)  $558.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2$  (high)  $567.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1$  (LO)  $734\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_1$  (LO)  $741\text{ cm}^{-1}$  の中心スペクトル位置とおおよそ一致している [42, 43]。X 線回折実験 (out-of-plane) では、GaN(100) および GaN(002) に対応する  $2\theta = 31.5^\circ$  および  $33.5^\circ$  に回折ピークが生じた [44]。後者の回折ピーク位置はウルツ鉱構造の GaN の  $c$  軸の格子膨張 3% に対応する。次に EDX 測定を行ったところ、酸素含有を示すスペクトルが得られた。GaN の格子中には 15% の酸素が可溶となっていることから [45]、堆積膜には酸素が取り込まれていることが示唆された。さらに  $2\theta = 33.5^\circ$  において、結晶配向度の指標となるロッキングカーブ測定を行ったところ、 $17.0^\circ$  と大きな半値全幅を示した。この大きな半値全幅 (低い結晶配向性) は、上述の酸素の固溶に起因するのではないかと考えられた。光学素子でなくとも概ね  $5.0^\circ$  を下回る半値全幅が求められることを考えると、酸素を取り込まないような成膜条件を見出す必要があると考えた。

十分なチャンバベーキングを実施し、 $\sim 2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  以下の背景圧力に達してから再度成膜を実施した。その結果、窒素ガス 100% 導入時において、実用十分な成膜速度  $13\text{ nm}/\text{min}$  を実現し、半値全幅  $3.0^\circ$  の良好な GaN (0002) 配向膜を得た。図 5 (a) は、非加熱ガラス基板上に 60 分成膜した後の薄膜の X 線回折パターン (out-of-plane) であり、 $2\theta = 33.2^\circ$  および  $69.8^\circ$  に回折ピークが生じている。比較のために GaN(002), GaN(004) の回折の参照ピーク (JADE 4.0, Materials data Inc., PDF#02-1078) も併せて示す。また図 5 (b) は同じ薄膜の in plane での X 線回折パターンと GaN (100), GaN(110), GaN(112) の参照ピークである。図 5 (c) に out of plane による  $2\theta = 33.2^\circ$  でのロッキングカーブ測定結果を示す。図 5 (a) の X 線回折パターン (out-of-plane) に  $a$  軸由来の回折ピークが現れていないことに加え、図 5 (b) の  $a$  軸由来の回折ピークと測定ピーク位置がよく一致していることから、得られた薄膜は  $c$  軸長のみ伸長したウルツ鉱構造の (002) 配向 GaN 薄膜であることが確認された。

図 5 (a), (b) の各回折ピーク位置から  $a$  および  $c$  の格子定数を見積もると、それぞれ  $3.193$ ,  $5.373\text{ \AA}$  となった。これらの値は背景圧力を十分に下げる前と大差なかったことから、 $c$  軸の格子膨張 3% の原因を追求するまでには至らなかった。しかしながら非加熱ガラス基板上に半値全幅  $3.0^\circ$

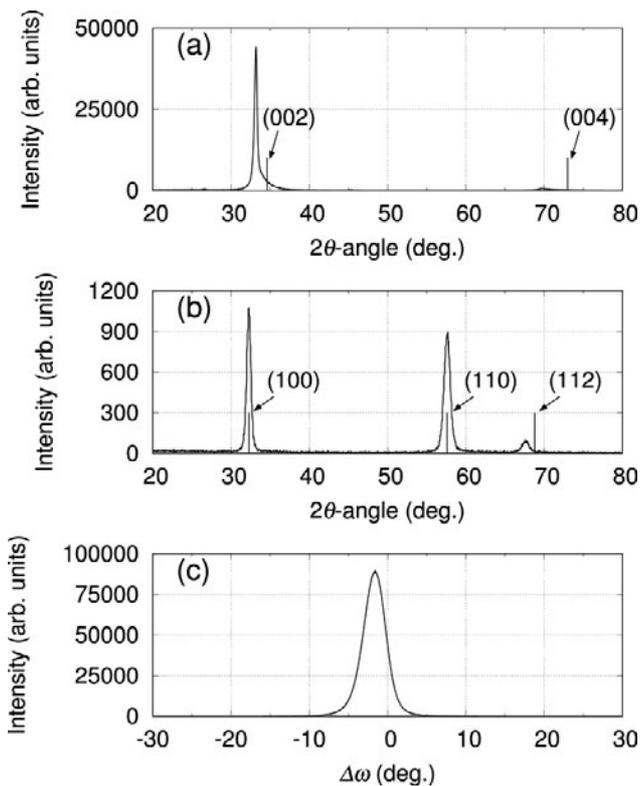


図5 (a)非加熱ガラス基板に60分成膜した後の薄膜のX線回折パターン(out-of-plane). (b)同じ薄膜のX線回折パターン(in plane). (c)  $2\theta = 33.2^\circ$ におけるロッキングカーブ測定. Reproduced from T. Motomura and T. Tabaru, High-density convergent plasma sputtering device for a liquid metal target using an unheated glass plate, Review of Scientific Instruments 89, 063501 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5025093>, with the permission of AIP Publishing.

の  $c$  軸配向 GaN 薄膜が得られた事実は画期的であり、本液体金属スパッタリング装置の特長が活かされた結果であると考えている。

### 3. 今後の展望およびまとめ

高密度プラズマを液体金属ターゲットに収束照射させることができる液体プラズマスパッタ装置について概説し、非加熱ガラス基板上に成膜した GaN の成膜結果を紹介した。

本装置は、窒素ガス100%導入時において  $\sim 3.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  の電子密度を得ることができ、非加熱ガラス基板上に実用十分な  $\sim 13 \text{ nm/min}$  で  $c$  軸配向した GaN 薄膜の成膜を実現した ( $0.2 \text{ Pa}$ ,  $I_c = 70 \text{ A}$ ,  $P_{\text{net}} \sim 500 \text{ W}$ , ターゲット表面から基板までの距離  $45 \text{ mm}$ )。本装置は金属材料表面を陰極面として利用せずにターゲット流入電流を制御できるため、主に電力のみでターゲット流入電流を制御する一般的なスパッタリングカソードに比べ装置運転条件をより柔軟に選定できる。

本稿では、プラズマ理工学を背景に持つ主著者が、液体スパッタリング成膜装置開発を通して、GaN 成膜の初期結果を得るまでの一連の成果について述べた。プラズマ理工学者としては反応性スパッタリング成膜の反応場としてのプラズマそのものの物理に興味を抱いてきた。これに対し

て成膜技術に携わる研究者は、いかにすれば優れた品質の薄膜を得られるのかという点について主な関心があるようだ。本稿で紹介した装置に限らず、装置制御パラメータによってプラズマ状態がどう変化し、その結果どのような膜質が得られるのか理解を深めるために、プラズマと材料、さらにはそれら以外の分野の研究者も関わりながら取り組みを進める必要があるように思う。今後は、ターゲット材料が固体の場合と液体の場合とでスパッタリング成膜結果がどのように変化するのか、基礎的な実験研究を通じてさらに掘り下げていきたいと考えている。

### 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 JP116745058 (基盤 C) の助成を受けたものです。また成膜結果の議論を行っていただいた産総研 藤尾侑輝主任研究員、上原雅人主任研究員、Anggraini Sri Ayu 研究員、平田研二研究員、秋山守人首席研究員ならびに久留米工業高等専門学校 材料システム工学科 奥山哲也教授に感謝いたします。実験サンプルの測定にあたり、九州大学グローバルイノベーションセンター 吾郷浩樹教授および産総研 深町悟氏に感謝いたします。最後に、本解説執筆の機会を与えていただいた東北大学 高橋和貴准教授に感謝いたします。

### 参考文献

- [1] W.R. Groove, Phil. Trans. Roy. Soc. **142**, 87 (1852).
- [2] 齋藤文良, 多賀康訓編: 実用薄膜プロセス-機能創製・応用展開- (技術教育出版有限会社, 2009) p.5-6.
- [3] 齋藤 圃: 表面技術 **58**, 700 (2007).
- [4] 作花純夫: 表面技術 **57**, 390 (2006).
- [5] 山本 寛: 金属表面技術 **30**, 225 (1979).
- [6] 西永 頌: 応用物理 **65**, 697 (1996).
- [7] 関口 淳: J. Vac. Soc. Jpn. **59**, 171 (2016).
- [8] 安田幸夫: 応用物理 **50**, 638 (1981).
- [9] 沖 猛雄: 実務表面技術 **31**, 172 (1984).
- [10] J. Ross and M. Robin, Mater. Lett. **12**, 215 (1991).
- [11] E.C. Knox-Davies *et al.*, Diamond Relat. Mater. **12**, 1417 (2003).
- [12] M. Junaid *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 141915 (2011).
- [13] T. Kikuma *et al.*, Vacuum **66**, 233 (2002).
- [14] R. Flauta *et al.*, J. Cryst. Growth **237-239**, 2116 (2002).
- [15] S. Nakamura, Science **281**, 956 (1998).
- [16] S.J. Pearson *et al.*, J. Appl. Phys. **86**, 1 (1999).
- [17] S.C. Jain *et al.*, J. Appl. Phys. **87**, 965 (2000).
- [18] S. Yoshida *et al.*, Appl. Phys. Lett. **42**, 427 (1983).
- [19] H. Amano *et al.*, Appl. Phys. Lett. **48**, 353 (1986).
- [20] S. Nakamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **58**, 2021 (1991).
- [21] T. Shiosaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **36**, 643 (1980).
- [22] L. Vergara *et al.*, Diamond Relat. Mater. **13**, 839 (2004).
- [23] M. Akiyama *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95**, 162107 (2009).
- [24] A.V. Singh *et al.*, Thin Solid Films **519**, 5846 (2011).
- [25] A. Ababneh *et al.*, Appl. Surf. Sci. **259**, 59 (2012).
- [26] S. Nishino *et al.*, J. Electrochem Soc. **127**, 2674 (1980).
- [27] S. Ohnishi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 773 (1978).
- [28] 藤岡 洋 他: 応用物理 **86**, 576 (2017).
- [29] S. Berg *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 202 (1987).
- [30] T. Motomura and T. Tabaru, Rev. Sci. Instrum. **89**, 063501

- (2018).
- [31] R.W. Boswell, Phys. Lett. A **33**, 457 (1970).
- [32] F.F. Chen, Plasma Phys. Controlled Fusion **33**, 339 (1991).
- [33] M. Koike *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 2141 (1995).
- [34] K. Yamaya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **72**, 235 (1998).
- [35] S. Shinohara *et al.*, Phys. Plasmas **16**, 057104 (2009).
- [36] K. Takahashi *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 425201 (2014).
- [37] T. Motomura *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. **58**, 392 (2015).
- [38] T. Motomura and T. Tabaru, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **17**, 27 (2019).
- [39] J. Musil *et al.*, Thin Solid Films **519**, 775 (2010).
- [40] T. Lafleur *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 055202 (2011).
- [41] T. Nakano and S. Baba, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **53**, 038002 (2014).
- [42] V. Yu Davydov *et al.*, Phys Rev. B **58**, 12899 (1998).
- [43] A. Bittar *et al.*, Appl. Phys Lett. **78**, 619 (2001).
- [44] Q.N. Abdullah *et al.*, Ceram. Int. **40**, 9563 (2014).
- [45] M. Martin *et al.*, Prog. Solid State Chem. **37**, 132 (2009).



もとむら たいせい  
本村大成

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 センシングシステム研究センター 生産プロセス評価研究チーム 主任研究員。博士(工学)。最近は主に反応性スパッタリング成膜とスパッタリング装置の研究開発に携わっています。日々、子育てと仕事の両立に悪戦苦闘しながらも一歩ずつをモットーに薄膜を製作しております。その結果として、成膜よりも時短料理が得意になりました。



たばる たつお  
田原竜夫

産業技術総合研究所 製造技術研究部門 センサシステム技術研究グループ 研究グループ長。博士(工学)。専門は耐熱構造材料。現在は薄膜圧電体のセンシング応用に関する研究、ならびに生産設備や製造プロセスの状態診断技術の開発に従事。