

TODAY



**構造用最軽量金属材料
マグネシウム合金の活用を目指して
(一社)日本マグネシウム協会
専務理事 小原 久**

我が国は、新型コロナウイルス蔓延に伴う緊急事態宣言が解除され、不要不急の外出も可能となり徐々に活気を取り戻しつつあるが、新型コロナウイルスによる感染は続き、マスク装着、アルコール消毒、3密回避などの配慮はまだまだ必要とされており、一刻も早い本格的な収束を期待したい。

マグネシウムは、原子番号 12、元素記号 Mg、原子量 24.3、融点 650℃、稠密六方格子構造で、縦弾性係数 45GPa、比重が 1.74 と鉄の 1/4.5、アルミニウムの約 2/3 と構造用金属材料の中で最も軽量であり、優れた比強度、比剛性を示す。資源も世界に広く豊富に賦存しアルミニウム、鉄に続いて 3 番目に多い。因みに、海水中に含有されるマグネシウムは、1,820 兆トンと計算されており、資源としては入手し易く無尽蔵な金属材料と言える。

マグネシウムの特性は、活性で酸化還元性があり、制振性、電磁波シールド性、X線透過性などの他、電気化学的に卑な金属で低い電位を示し起電性も有している。最近では、長年の課題である耐食性、易溶解性と共に生体親和性を活用する医療機器分野での研究開発が進んでいる。

我が国のマグネシウム産業は、用途、市場開拓を目指した歴史と言える。1955 年当時、チタン製錬の副原料やアルミニウム合金添加用などとしてマグネシウムの需要が増加したことから、国内でマグネシウム製錬工場が熱還元法により操業を開始し、高品質のマグネシウム地金を供給することとなった。このためマグネシウムの用途開発が進められ、今でも話題である自動車軽量化のためにマグネシウム合金の適用が検討された。60 年前の 1960 年に発売されたマツダ R360 クーペには、エンジン・駆動系部品に鑄放し重量で 5.9kg ものマグネシウム合金が採用された。表 1 に、R360 クーペに採用されたマグネシウム合金部品を紹介する。

表 1 R360 クーペに採用されたマグネシウム合金部品

部品名	製造方法	合金種	鑄放重量 kg
クーリングファン	ダイカスト	MC2 (AZ91)	0.28
オイルパン	ダイカスト	MC2 (AZ91)	0.515
フロントカバー	ダイカスト	MC2 (AZ91)	0.65
ロッカーカバー	ダイカスト	MC2 (AZ91)	0.165
ブリーザーウェイカバー	ダイカスト	MC2 (AZ91)	0.145
クラッチハウジング	砂型鑄物	MC1 (AZ63)	1.40
トランスミッションケース	砂型鑄物	MC1 (AZ63)	2.77
合計			5.925

更に、1967 年にはトヨタ 2000GT が発売され、マグネシウム合金ホイールが採用された。その後、1984 年にステアリング・アッパー・ブラケット／キーロックハウジング、1990 年にハンドル芯金がマグネシウム化され現在に至っている。

そして、1994 年に現在実用化研究が進められている「カルシウム添加による難燃性マグネシウム合金」が発表され、2001 年には高強度マグネシウム合金の先駆けとなった「KUMADAI 急冷耐熱マグネシウム合金」が発表され 610MPa の降伏強度を実現した。この「KUMADAI マグネシウム合金」の開発は更に続けられ 2003 年「KUMADAI 耐熱マグネシウム合金」、2012 年「KUMADAI 不燃マグネシウム合金」が開発されることとなり、航空機分野における実用化研究が促進されることとなった。

また、2013 年には新構造材料技術研究組合が自動車を中心とした輸送機器の軽量化を目指して設立され、世界初の高速度鉄道車両構体へのマグネシウム材の適用を目指す革新的マグネシウム材の開発プロジェクトが進められることとなり、難燃性と加工性に優れたレアアースフリーのマグネシウム合金が開発され、高速鉄道車両の部分構体の試作まで完成することとなった。更に、これまでの高速鉄道構体のマグネシウム化に加え、革新的マグネシウム材の自動車構造部材への適用技術開発も開始され、加えて先進的なマグネシウム材のマテリアルズ・インテグレーションの研究も実施されている。

この様に、軽量素材のマグネシウムを有効に活用

するための用途開発が進んでいるが、現在は我が国でマグネシウム製錬を実施していないため、これまで日本が基本技術を移転した中国からほぼ 100% 輸入することとなっている。

中国は、マグネシウムを示す漢字として金偏に美しいと綴る「鎂」を用い、世界最大のマグネシウム生産国、消費国となっている。現状ではマグネシウムの生産規模は小さいものの、鉄鋼、アルミニウムに次ぐ、資源を自給自足可能な第三の汎用構造金属材料と位置付け、21 世紀の金属として、自動車や車両、航空機など輸送機器の軽量化用途をはじめ、建築、機械工具、遊具・福祉機器、事務・電子機器など広範囲の分野で有効活用するため、素材や用途

開発だけでなく品質や安全に関する標準化、サプライチェーンの構築まで取組み、益々発展を遂げようとしている。

我が国においては、アルミニウム、鉄鋼、チタン、化学などの主要な産業分野でマグネシウムが活用され、今後も自動車、鉄道、医療、福祉機器など幅広い分野での利用が期待されることから、産官学の幅広い協力支援をいただき国内で発生する資源を有効利用した新たなマグネシウム製錬技術を研究開発し、素材の安定供給を確実なものとしたいと考えている。

巻末ではあるが、マグネシウムの研究開発の概略を紹介させていただき貴重な機会を戴いた関係の皆様にご礼申し上げます。

JRCM REPORT

経済産業省 近畿経済産業局 平成 29 年度～令和元年度戦略的基盤技術高度化支援事業 「金属蒸気触媒 CVD 技術を用いたミニマルファブ用 絶縁基板上グラフェン直接合成装置の開発」成果報告 株式会社ナバテック 代表取締役 油谷 長俊 (PL) (国研) 産業技術総合研究所 主任研究員 村上 勝久 (SL)

1. はじめに

平成 29 年度に近畿経済産業局から戦略的基盤技術高度化支援事業の助成テーマとして開始された「金属蒸気触媒 CVD 技術を用いたミニマルファブ用絶縁基板上グラフェン直接合成装置の開発」が令和 2 年 3 月 31 日に完了し、絶縁基板上グラフェン直接合成技術のミニマル装置化等の大きな成果を上げました。

本研究開発は、プロジェクトリーダー (PL) を油谷長俊 (株式会社ナバテック)、サブリーダー (SL) を村上勝久 (国立研究開発法人産業技術総合研究所) が務め、一般財団法人金属系材料研究開発センターを事業管理法人として、株式会社ナバテック、ナノテクノロジー・インスツルメンツ株式会社、国立研究開発法人産業技術総合研究所により推進されたものです。

2. 研究開発の目的と背景

a. グラフェン

グラフェンは高いキャリア移動度、化学的安定性、機械的強靱性、耐電流密度といった従来にはない優れた物性を有するため、次世代の半導体デバイスのチャンネル材料・配線材料、タッチパネルディスプレイ、太陽電池、有機 EL 照明用途の透明電極、二次電池の負極材料、スーパーキャパシタの電極、MEMS デバイス材料など様々な産業への応用が期待

されており、世界中の大学や研究機関で精力的に研究が進んでいる。

現在、最先端の研究の現場で使用されているグラフェンの多くは、銅箔の表面に熱 CVD 法を用いて合成されている。グラフェンを電子デバイスとして加工するためには、銅箔上に合成したグラフェン表面に有機ポリマーを塗布し、銅箔をウェットプロセスですべて溶解した後に、溶液の中で目的とする基板上へ貼り付ける“転写プロセス”が必要となる。このため、量産性、コスト、環境負荷において下記の課題がある。

- ・転写プロセスに起因する低生産性
- ・転写プロセスにおけるグラフェン品質 (破れ、表面汚染、皺の発生など) の低下
- ・転写プロセスにより溶解する触媒金属 (銅箔) の環境問題

そのためにグラフェン成膜装置には、絶縁基板上へのグラフェンの直接成膜、成膜グラフェンの面内均一性、成膜グラフェンの厚み制御性、グラフェン成膜の生産性向上を実現する必要がある。

産業技術総合研究所で開発された触媒金属を蒸気として供給する金属蒸気触媒 CVD 手法では、層数を制御した比較的高品質のグラフェンを大面積絶縁基板上に直接合成することが可能である¹⁾。更に、金属触媒を蒸気として供給するために、一度のプロ

セスで使用する金属量はミリグラム以下と非常に少量である。

また、熱酸化膜付きシリコン基板に直接合成したグラフェンを用いてグラフェン/酸化膜/半導体積層構造の平面型電子放出デバイスを試作し、従来型デバイスのおよそ 1000 倍特性が向上することを実証している^[2]。

しかしながら、本手法を用いたグラフェン合成装置はプロトタイプ機であるため、すべての操作がマニュアル動作であり、グラフェンを用いた電子デバイスを産業として展開するには生産装置としての更なる高度化が必要であった。

b. ミニマルファブ

ミニマルファブ生産システムは半導体製造装置の小型化と高性能化、多品種少量生産に対応した低コスト化を可能にする革新的生産システムとして日本で提唱され開発が進んでいる（図 1 参照）。ミニマルファブ生産システムは、装置が小型化されることにより低コストでの設備投資にて、デバイス生産ラインが構築可能であることや最先端の研究開発と製品の量産を一つの生産システムで実現可能な点が特徴で、グラフェン成膜装置のミニマルファブ生産システム化が実現すれば、大学や公的研究機関で研究



図 1 ミニマルファブ生産システムの概要

されているグラフェンを用いた最先端の電子デバイスを、シームレスに産業へと発展が可能となる。

3. 研究開発の目標

上記背景及びグラフェンを用いた電子デバイス製造のための基盤プロセス技術の開発も必要であることを踏まえ、本研究開発では課題設定、テーマ及び目標を表 1 の通り設定した。

4. 研究開発成果

4-1 金属蒸気触媒供給システムの低温化

金属蒸気触媒供給温度の 300 °C 以下への低温化を目指し、金属錯体原料の昇華、DC プラズマによる触媒金属のスパッタ、誘導結合プラズマによる触媒金属のスパッタの検討を行った。

それぞれの検討結果及び成果は下記の通り。

① 金属錯体原料の昇華

金属錯体原料は、含有金属のグラフェン合成の触媒作用、取扱の安全性、原料コスト、材料の昇華温度を考慮して、銅アセチルアセトナートを選択。110~120 °C で銅蒸気とグラフェンの原料となる炭化水素ガスを生成。グラフェンの成膜にも成功した。

② -a DC プラズマによる触媒金属のスパッタ

銅をプラズマ電極として選択し、Ar ガスを用いた DC プラズマによりプラズマ電極をスパッタすることで、室温で約 3 W の投入電力により金属蒸気を生成。グラフェンの成膜にも成功した。また、グラフェン合成温度が 400 °C への低温化が可能。ただし、アルゴンの適正圧力が 500~1000 Pa と狭く、異常放電が発生するなどの課題がある。

② -b 誘導結合プラズマによる触媒金属のスパッタ

触媒電極をスパッタするためのアルゴンイオンの生成に高周波電力を用いた誘導結合型プラズマを利

表 1 本研究開発における課題、テーマ及び目標

課題	研究開発テーマ	研究開発目標
低環境負荷・省エネ・低コスト、絶縁基板上グラフェン成膜装置の開発	金属蒸気触媒供給システムの低温化	金属蒸気触媒供給システムにおける金属蒸気触媒生成温度を 300°C 以下に低温化する
	金属触媒蒸気・原料ガスの合成炉内での分布の最適化	計算機シミュレーションにより基板面内での金属蒸気・原料ガスの分布誤差を ± 5 % 以内となる条件を探索する
	グラフェン合成条件の最適化	<ul style="list-style-type: none"> グラフェン膜厚の面内均一性 ± 5 % 以内 成膜グラフェンの膜厚制御性 ± 5 % 以内 成膜グラフェンの結晶性の面内均一性 ± 5 % 以内 成膜グラフェンの結晶性ラマン分光スペクトルで G/D 比 1 以上
	グラフェン成膜装置のレイアウト最適化	各種電源系統、真空排気系統、ガス導入系統の最適なレイアウトを実施する
	グラフェン成膜装置のミニマル筐体への組み込み	ミニマル規格に準ずるサイズ (装置サイズ: 約 29 cm x 45 cm x 144 cm) の筐体への組み込み
ミニマルファブ用成膜グラフェンを用いたデバイス基盤技術の開発	グラフェン加工レシビの開発	ラマン分光スペクトル計測において、G/D 比の悪化が 10 % 以内となるグラフェン加工プロセスを確立する
	グラフェン表面の汚染除去プロセスの開発	ラマン分光スペクトルにおいて、G/D 比の悪化が 10 % 以内となるグラフェン表面の汚染物除去プロセスを確立する

用し、触媒電極へ DC バイアスを印加することで触媒電極をスパッタし金属蒸気を生成する手法を考案・実施した (図2 参照)。高周波電力 10 W、触媒金属蒸気の原料となる銅電極に 360 V の電圧を印加することで、銅蒸気の生成を確認し、グラフェンの成膜にも成功。アルゴンの適正圧力も 1 ~ 1000 Pa で、異常放電も確認できなかった。

①の方式は安価・省スペース等の利点があるが、②-a の方式では 400 °C で成膜できる可能性があり、さらに②-b の方式では様々な条件でのグラフェン合成が可能であることから、②-b の方式を採用することとした。

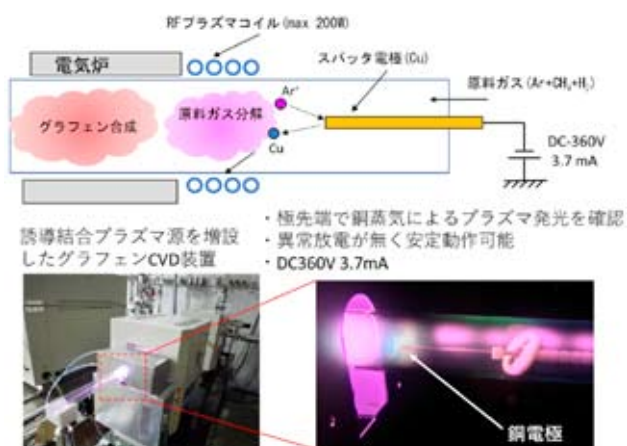


図2 高周波誘導結合プラズマと DC バイアスを併用した触媒金属蒸気生成

4-2 金属触媒蒸気・原料ガスの合成炉内での分布の最適化

産業技術総合研究所でのプロトタイプ機を用いたグラフェン成膜の標準的な条件を基にモデリングおよびシミュレーションを実施し、得られた計算結果を基にミニマル装置内での基板設置手法、特に基板設置角度の決定と、計算機シミュレーションによる基板面内での金属蒸気・原料ガスの分布誤差 ± 5 % 以内となる条件の探索を実施した。

ミニマル装置のモデリング条件を以下のように設定しシミュレーションを行った。

- ①ガス流量：Ar：20 sccm、H₂：5 sccm、鉛体原料 0.04 sccm、上から下方向へフロー
- ②圧力：1000 Pa
- ③温度：電気炉 / 1050 °C
- ④石英ガラス管の直径：内径 21 mm、外径 25 mm
- ⑤基板の配置：面を上向きに設置、ガス流に対して垂直

原料ガスは鉛体原料で計算を行っているが、反応速度パラメータは結果の見やすさを基準にして調整しており、本シミュレーションでは原料種の変更による本質的な差異は反映されない。

図3に計算結果を示す。温度については、図3(a)に示すように、昇温に必要な距離が短く基板付近の原料ガス温度は十分高温であると考えられる。ガス流速及び原料ガス濃度については、図3(b)、(c)に示すように、基板直上で流速が急激に低下しているが、極端な濃度不均一性は発生しておらず、基板上の原料ガス濃度分布の分布誤差は ± 6 % であった。これは、基板への原料ガス供給はほぼ拡散律速で供給されており、流れによる輸送効果は小さいと考えられる。また、原料供給の支配的要因が拡散であると考えられることから、成長圧力を 800 Pa もしくはそれ以下にすれば、流速に対し基板を垂直に設置する方式であっても、基板上の原料ガス濃度の分布誤差 ± 5 % は十分可能と考えられる。

なお、成長速度の増大を狙い基板傾斜の検討も行ったが成長速度の向上は 10 ~ 20 % 程度の見込み。装置の複雑化などのデメリットを考え基板の傾斜なしで設計を進めることとした。

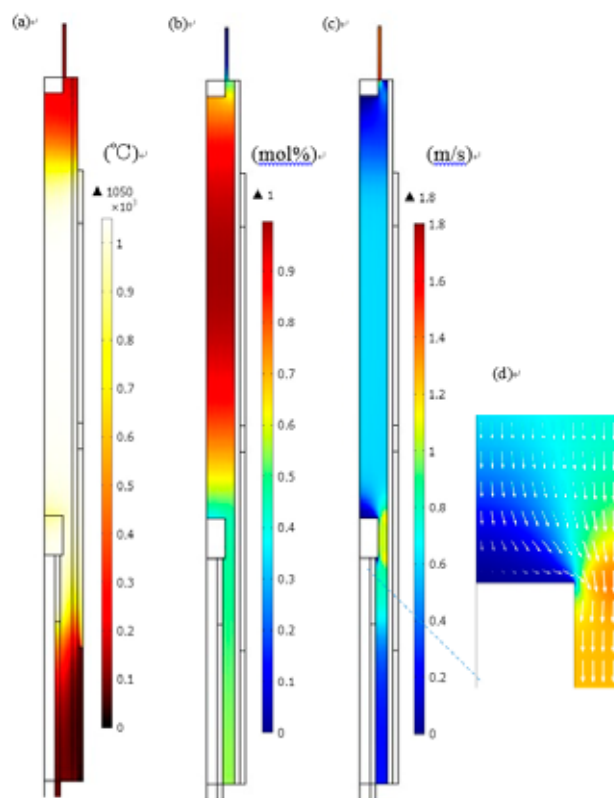


図3 ミニマル装置に対するシミュレーション結果
(a) 温度分布、(b) 原料濃度分布、(c) 流速、
(d) 流速 (基板周辺拡大図)、矢印長は流速絶対値の対数に比例するようにスケール

4-3 グラフェン合成条件の最適化

産業技術総合研究所内に導入したミニマルグラフェン成膜装置の試作機によりグラフェン合成テストを行った。350 nm の熱酸化膜を成膜した n 型ミニマル Si ウエハ上に、アルゴン流量 5 sccm、メ

タン流量 1 sccm、水素流量 0.4 sccm、圧力 80 Pa、高周波出力 50 W、直流電圧 1 kV 2 mA、合成温度 1000 °C、合成時間 30 分でグラフェンを合成した。合成したグラフェンのラマンスペクトルを図 4(a) に示す。グラフェンの結晶構造に由来する G ピークと 2D ピークが見られ、グラフェンが成膜できていることが分かる。また、グラフェンの結晶性の指標となる G ピーク強度と D ピーク強度の比 (G/D 比) はプラズマコイルの巻き数 1 重の場合で 1.19、プラズマコイルの巻き数が 2 重の場合で 1.27 であった。これにより、最終目標値である成膜グラフェンの結晶性ラマン分光スペクトルで G/D 比 1 以上を達成した。プラズマコイルの巻き数を増加することで、プラズマ密度が高くなり、グラフェンの結晶性が向上することが分かった。(図 4(b) 参照)

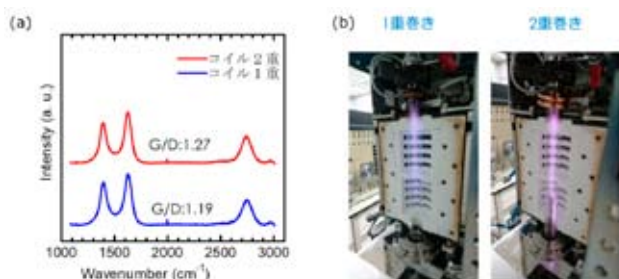


図 4 (a) 熱酸化膜上に成膜したグラフェンのラマンスペクトル、(b) コイル上の巻き数によるプラズマ変化

また、グラフェンの膜厚分布を分光エリプソメータにより評価し、0.5 インチミニマルウエハの中心、上下左右の 5 点で平均膜厚 18.84 Å、標準誤差 (3σ) ± 0.396 Å であることが分かった。また膜質分布については、顕微ラマン分光装置により評価し、平均 G/D 比 1.116、標準誤差 (3σ) ± 0.03 であることが分かった。これらの結果から、0.5 インチミニマルウエハ上のグラフェンの膜厚分布誤差は 3σ で ± 2.1% であることが分かった。ラマン分光計測 G/D 比の分布誤差 s は 3σ で ± 2.9% であることが分かり、最終目標である成膜グラフェンの膜厚及び結晶性の面内均一性 ± 5% 以内を達成した (図 5 参照)。

測定点	膜厚 (Å)	測定点	G/D 比
A	19.019	A	1.149
B	19.263	B	1.088
C	18.738	C	1.105
D	18.596	D	1.132
E	18.581	E	1.106
平均膜厚	18.839	平均 G/D 比	1.116
標準誤差 (3σ)	0.396	標準誤差 (3σ)	0.032
分布誤差 (%)	2.100	分布誤差 (%)	2.904

図 5 熱酸化膜上に成膜したグラフェンの膜厚及び結晶性の面内均一性評価

4-4 グラフェン成膜装置のレイアウト最適化及びミニマル筐体への組み込み

ミニマル規格の筐体幅が 290 mm となっているため電気炉は縦型の管状炉とした。基板の設置位置については、産業技術総合研究所でのこれまでの実験データより電気炉の加熱部から基板までの距離は 110 mm 必要であることがわかった。石英管はハーフインチサイズの基板を収めることができかつ、金属蒸気触媒供給システムの汎用性を考慮し、配管等によく使われる NW25 規格サイズを利用した。

また、ミニマルファブの局所クリーン化気密洗浄ドッキングシステム (Particle-Lock Airtight Docking: PLAD system) からの基板の受け渡しを考慮した場合、電気炉の温度分布、真空 PLAD のアームの材質や電気炉の加熱までの時間を考慮すると電気炉内の成膜部への直接的な基板の搬送は出来ない。そのため、成膜部とは別に受け渡し用の容器を設計し、基板ホルダー・基板搬送機構の取り付け等が可能となるよう設計し、試作を行った (図 6 参照)。また、成膜処理後に、ウェハを樹脂製のミニマルシャトルに乗せて搬送するためには、一定の温度以下にする必要があるが、電気炉の輻射熱により一定温度以下にするのに非常に時間が掛かっていた。そのため、電気炉の輻射熱を遮るための遮蔽板を新たに導入した。

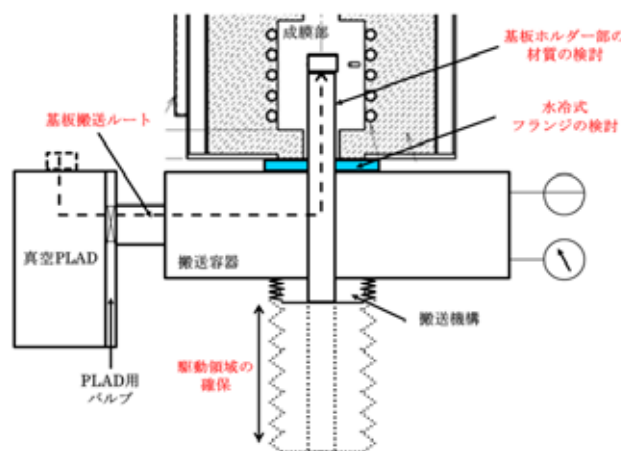


図 6 PLAD からの受け渡し用容器模式図

前述の金属蒸気触媒供給方法の検討結果より、成膜温度の低温化や炉管のコンタミが少ない等の利点があるプラズマによる金属触媒蒸気の生成手法を用いて設計・試作を行った。

また、基板ホルダの材質を高温・腐食対応・輻射熱を利用するための透明石英を利用した。

ガス流量制御系、排気系、真空 PLAD・真空 PLAD 用バルブ、制御系 (電気配線・制御用の機器)、水冷配管・圧空配管を残されたスペースで仕様を満たすよう機器選定・設計を行った。全体のレイアウト設計図を図 7 に示す。

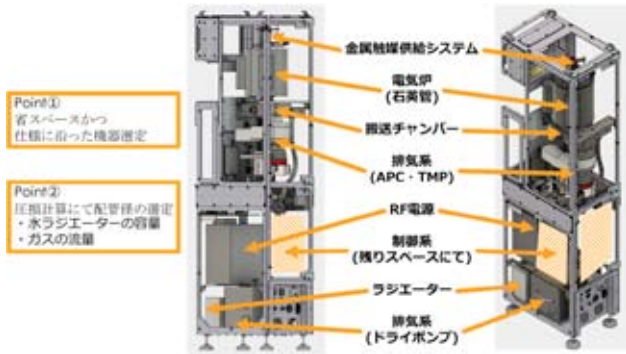


図7 全体のレイアウト設計図

4-5 成膜グラフェンを用いたデバイス加工レシピの開発

開発した成膜装置をデバイス開発につなげるためには、加工プロセスの検討も必要となるため、加工レシピの開発を行った。

結果のみ記載するが、採用した条件でパターンニングを行った際のパターンニング前後でのグラフェンの結晶性をラマン顕微分光（ナノフォトン社製 RamanPlus）により評価したところ、図 8(a)、(b) に示すようにリソグラフィー前後及びエッチング前後での G/D 比の悪化が 10%以内となっており、品質劣化の少ないリソグラフィー条件を確立することが出来た。

リソグラフィーと酸素プラズマによるグラフェン加工では、パターンニングに使用するレジストがグラフェン表面に付着するため、グラフェン加工後にグラフェンの結晶性を悪化させることなく表面の汚染

を除去する必要がある。産業技術総合研究所におけるグラフェンデバイス開発での知見から、グラフェン表面の汚染除去に真空加熱が有効であることがわかっており、本開発でも真空加熱を検討。製膜、レジスト剥離、真空加熱の各工程後の結晶性をラマン分光スペクトルの G/D 比によって評価した。結果は図 8(c) に示す通り、真空加熱によりグラフェンの G/D 比はレジスト剥離後よりも若干低下したが、製膜直後よりも高い値を維持していることが分かった。

5. 今後の展開

半導体・絶縁基板上へのグラフェン直接成膜装置はこれまで実現していなかった。本装置の製品化により、グラフェンをメンブレン構造体とした、圧力 MEMS センサー、マイク、超音波素子など、先端研究で開発が進んでいる従来型デバイスの性能を凌駕する MEMS デバイス群の産業化促進が期待できる。

現状装置評価中ではあるが、すでに、最先端デバイスに使える装置として興味を持って頂いている企業も出てきている。また、本事業のテーマであるミニマルファブ用グラフェン合成装置を必要とする市場は、ミニマルデバイス市場のおよそ 70% を占めると想定され、大きな市場形成が期待できる。量産対応についてはミニマルファブ研究会内のメンバーでの OEM 対応により可能であると考えている。

参考文献：

- [1] K. Murakami et al., Appl. Phys. Lett. 106, 93112 (2015).
- [2] K. Murakami et al., Appl. Phys. Lett. 108, 83506 (2016).

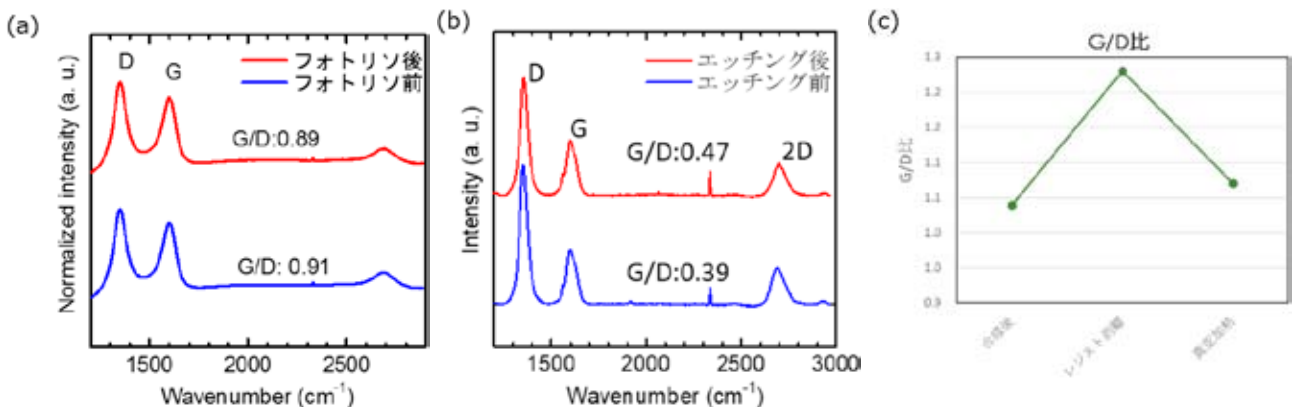


図 8 (a) フォトリソグラフィー前後での成膜グラフェンのラマン分光スペクトル
(b) エッチング前後でのラマン分光スペクトル
(c) 真空加熱前後でのグラフェンのラマン分光スペクトルの G/D 比の変化

<p>The Japan Research and Development Center for Metals JRCM NEWS / 第 405 号</p> <p>内容に関するご意見、ご質問は JRCM 総務企画部までお寄せください。 本書の内容を無断で複製・複製・転載することを禁じます。</p>	<p>発行 2020年7月1日 発行人 小紫 正樹 発行所 一般財団法人 金属系材料研究開発センター 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目5番11号 第11 東洋海事ビル6階 TEL (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285 ホームページ URL http://www.jrcm.or.jp/ E-mail jrcm@oak.ocn.ne.jp</p>
--	---