

高周波-大電力パルススパッタリング法を用いた DLC成膜における放電特性と薄膜特性の関係

福江 紘幸*・岡野 忠之**・黒岩 雅英**・國次 真輔***
太田 裕己****・米澤 健****,*・中谷 達行*****

*岡山理科大学大学院工学研究科博士課程システム科学専攻

**東京電子株式会社

***岡山県工業技術センター

****ケニックス株式会社

*****岡山理科大学フロンティア理工学研究所

2021年12月15日受理

1. 緒言

大電力パルススパッタリング (High-Power Impulse Magnetron Sputtering ; HiPIMS) 法は, Duty比10%以下の短パルスに高電圧をカソードに印加する成膜方法である. このHiPIMS法の放電プラズマは, ピーク電力密度が 0.5 kW/cm^2 を超える¹⁾. これによりHiPIMS法は, 従来の直流マグネトロンスパッタリング (direct current Magnetron Sputtering ; dcMS) 法と比較してプラズマ密度が数桁高くなることが報告されている¹⁾⁻³⁾. プラズマ密度の増加によりスパッタ粒子のイオン化が可能となり, HiPIMS法は従来のdcMS法と比較して高密度なDLC膜を成膜できる⁴⁾. 本研究グループでは, HiPIMS法を用いたダイヤモンド状炭素 (Diamond-Like Carbon ; DLC) 膜の成膜技術の開発に取り組んでいる.

DLC膜とは, グラファイト構造の sp^2 結合とダイヤモンド構造の sp^3 結合, 水素のHを併せ持つアモルファス炭素膜の総称である. DLC膜の特徴として高硬度や低摩擦係数などが挙げられ, その特徴を生かして自動車産業や金型形成分野で実用化されている⁵⁾⁻⁷⁾. 水素含有DLC膜では, 生体適合性の向上が報告されており⁸⁾, 医療分野への応用も注目されている.

高機能成膜に有効なHiPIMS法であるが, 従来のdcMS法と比較して成膜速度が低いという欠点がある⁹⁾. そこで本研究グループでは, 成膜速度の改善を目指すことを目的とし, 新しいHiPIMS法として高周波 (High Frequency ; HF) -HiPIMS法を開発した. 本報告では, まずHF-HiPIMS法を用いたDLC成膜における放電特性を評価した. 次にHF-HiPIMS法を用いたDLC膜の成膜速度を評価した. さらにHF-HiPIMS法を用いたDLC膜の薄膜特性として, 膜密度と sp^3 比の推定についての評価した. そしてこれら評価から明らか

になった, HF-HiPIMS法を用いたDLC成膜における放電特性と薄膜特性の関係について報告する.

2. 実験方法

ターゲットには, 3インチのグラファイト固体原料を用い, 基板とカソード間の距離は100 mm, 到達真空度は $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下とした. スパッタガスとしてアルゴンガスを5 sccm導入し, 放電時の動作圧力は0.5 Pa, 基板にはシリコンウエハーをセットし, 5 rpmで回転させ, 2時間成膜した.

図1に印加電圧のパルス波形を示す. HF-HiPIMS法はT1 (予備放電パルス) = $20 \mu\text{s}$, T2 = $5 \mu\text{s}$, T3 (主放電パルス) = $50 \mu\text{s}$, T4 (HFパルス) = $36 \mu\text{s}$, T5 =

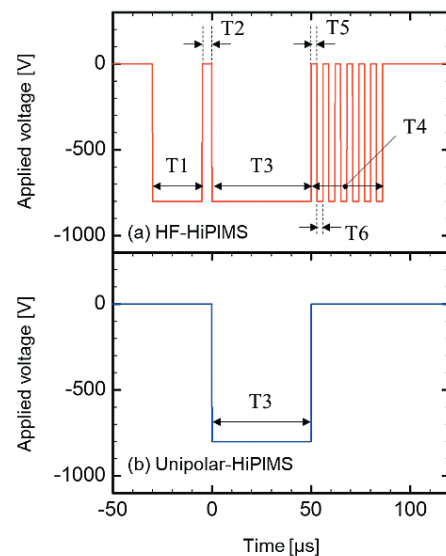


図1 印加電圧のパルス波形

T6=3 μ sとし、ユニポーラHiPIMS法はT3=50 μ sとした。各HiPIMS法ともバイアス電圧をOFF、波形全体の周波数を200 Hzとした。放電電流および放電電圧の測定は、電流プローブ (Tektronix 製TCP303)、電流プローブ用増幅器 (Tektronix 製TCPA300)、電圧プローブ (Tektronix 製P5100A) およびデジタルオシロスコープ (Teledyne LeCroy 製wavesufer3024) を用いた。DLC膜の成膜速度は、表面形状測定器 (小坂研究所製ET4000AK31) により、DLC膜と基板との段差の計測から、その5点平均値を膜厚とし、成膜時間で除して算出した。DLC膜の膜密度は、全自動多目的X線回折装置 (リガク製SmartLab) によるX線反射率測定法で得られたX線反射率プロファイルの全反射臨界角と密度との関係をシミュレーションすることで算出した。DLC膜の sp^3 比の推定は、X線光電子分光装置 (日本電子製JPS-9200S) によるX線光電子分光法を用いた。X線源は、AlK α , 10 kV-20 mAとし、前処理として、Arスパッタリングを3 kVで20秒間行った。C1sを波形分離する前にShirley法によるバックグラウンドの除去を行った¹⁰⁾。

3. 実験結果および考察

図2に負印加電圧-850 VのときのHF-HiPIMS法(HF)とユニポーラHiPIMS法(UP)の放電電圧-放電電流波形を示す。いずれの成膜法とも、ピーク放電電流は120 A (3.03 A/cm²)、ピーク電力密度は1.8 kW/cm²となり、インパクトの強い大電流および大電力が観測された。ピーク電力密度が0.5 kW/cm²を超えたことから、これらの放電は、HiPIMS放電であることが確認できる¹⁾。1周期あたりの平均電力は、HF-HiPIMS法では380 W、ユニポーラHiPIMS法では280 Wと同印加電圧条件下でも平均電力の向上が確認された。これは予備放電により主放電の立ち上がりが早くなったことおよび予備放電とHFパルスの印加により放電区間が延長されたことが考えられる。

図3にピーク電力密度と成膜速度の関係を示す。これ以降、負印加電圧を-770~-870 Vとした。HF-HiPIMS法はユニポーラHiPIMS法と比較して37%の成膜速度の向上が確認された。これは平均電力およびT3パルス間の平均電力密度の増加により、成膜速度が増加したと推察される。

図4にピーク放電電流と膜密度の関係を示す。HF-HiPIMS法はピーク放電電流が0~55 Aの範囲では膜密度が増加傾向を、それ以降は減少傾向を示した。ユニポーラHiPIMS法の膜密度は全範囲で減少傾向を示した。また、HF-HiPIMS法は、ユニポーラHiPIMS法と比較して、DLC膜の高密度化を達成した。

図5にHF-HiPIMS法により成膜したDLC膜のX線光

電子分光法を用いたC1sの波形分離による sp^2 、 sp^3 比の推定を示す。C1sの波形分離にはガウス関数70%、ローレンツ関数30%の疑似フォークト関数を用いた。 sp^2 、 sp^3 比の推定は、波形分離した疑似フォークト関数のそれぞれの面積比とした。いずれのDLC膜も sp^2 の位置は284.13 \pm 0.02 eVと sp^3 の位置は284.8 \pm 0.02 eVに割り当てられた¹¹⁾⁻¹⁴⁾。図5から膜密度の増加とピーク

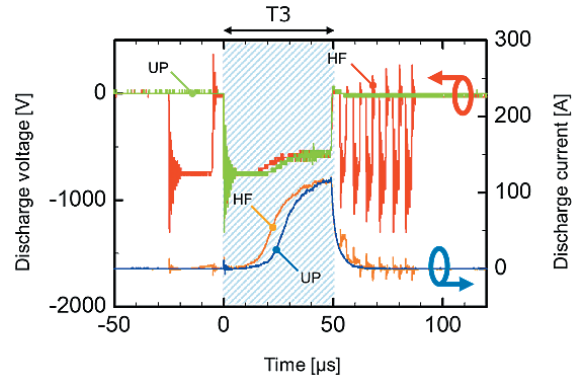


図2 放電電圧-放電電流波形

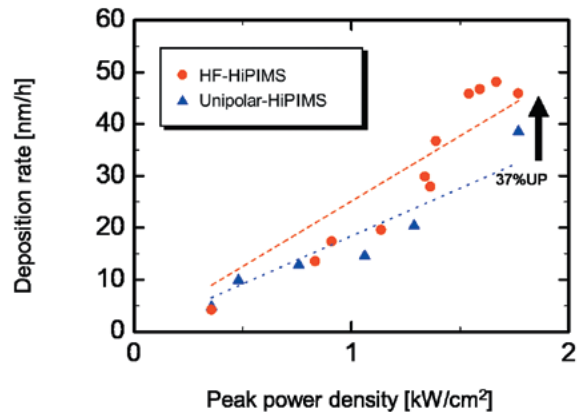


図3 ピーク電力密度と成膜速度の関係

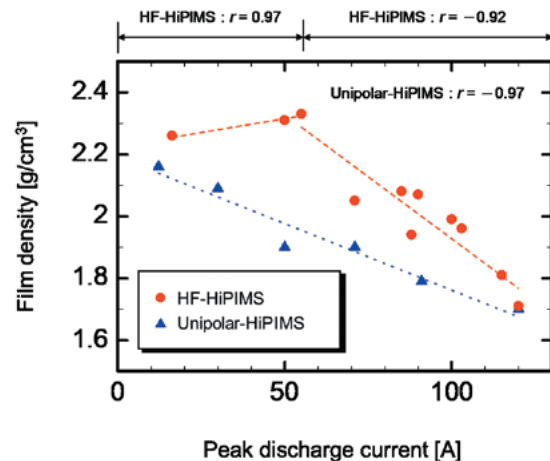


図4 ピーク放電電流と膜密度の関係

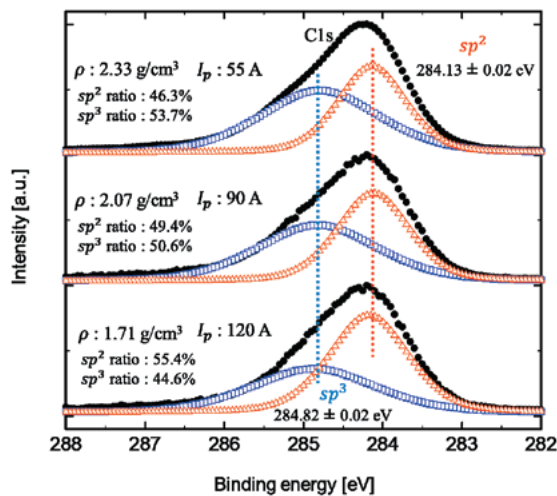
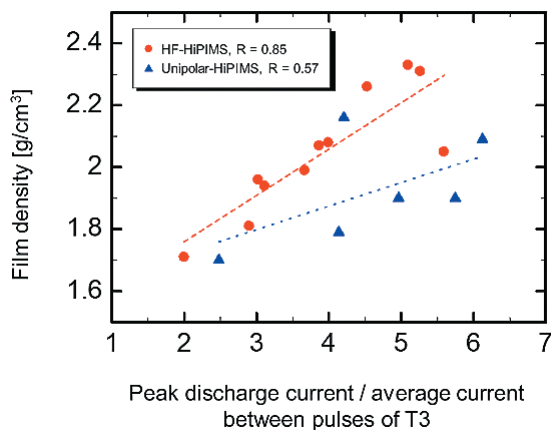
図5 C1sの分離による sp^2 , sp^3 比の推定

図6 ピーク放電電流/パルス間平均電流と膜密度の関係

放電電流の減少にともない、 sp^3 比の増加が示された。

DLC膜の膜内部に侵入するエネルギーにおいて、ある閾値までは入射する粒子の運動エネルギーが増加するにつれて膜内部へ侵入する炭素イオンおよび原子の密度が高くなり sp^3 比が増加する。しかし、その閾値を超えると緩和効果が優勢となり、膜内部がより安定した状態に移行し sp^2 比が増加する^{15), 16)}。また、過剰な放電電流においてDLC膜のグラファイトが示唆されており¹⁷⁾、本研究のユニポーラHiPIMS法では緩和効果が優勢となった範囲のみを確認された。一方、HF-HiPIMS法は sp^3 比が増加する最適値を確認することができた。

図6にピーク放電電流/パルス間平均電流と膜密度の関係を示す。図6から膜密度は、ピーク放電電流ではなく、ピーク放電電流/パルス間平均電流に正の相関があることがわかる。ピーク放電電流/パルス間平均電流は、放電電流におけるピークの精鋭さを表して

いる。この図6から、ピーク放電電流とパルス間平均電流をコントロールすることで、成膜条件の最適化が期待される。

4. 結言

本研究では、HF-HiPIMS法を用いたDLC成膜における放電特性と薄膜特性の関係について報告した。HF-HiPIMS法は、ユニポーラHiPIMS法よりも成膜速度が向上したことから、HiPIMS法の欠点であった成膜速度の改善に取り組むことができた。また、HF-HiPIMS法は、高密度化を達成したことから有用な成膜法であることがわかった。さらにピーク放電電流とパルス間平均電流をコントロールすることで、成膜条件の最適化が期待される。

参考文献

- 1) J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, "High power impulse magnetron sputtering discharge," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 30, No. 3, 030801 (2012)
- 2) P. Sigurjonsson, J. T. Gudmundsson, "Plasma parameters in a planar dc magnetron sputtering discharge of argon and krypton", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 100, No. 6, 062018 (2008)
- 3) J. T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, U. Helmersson, "On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge", *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, No. 12, 123302 (2009)
- 4) K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mraz, J. M. Schneider, H. Zoubos, P. Patsalas, "Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. 10, pp.2706-2710 (2012)
- 5) 馬淵豊: DLC膜の自動車部品への適用, トライボロジスト, Vol. 58, No. 8, pp. 557-565 (2013)
- 6) 太刀川英男: 自動車産業のトライボロジーに関する技術課題とDLCコーティング, 表面技術, Vol. 59, No. 7, pp. 437-437 (2008)
- 7) 村木正芳, 藤邨克之, 片岡征二, 竹内貞雄, 寺山暢之: アルミニウムに対するDLC膜のトライボロジー特性とドライしごき加工用DLCコーティッド金型の寿命, 日本機械学会論文集C編, Vol. 76, No. 764, pp. 960-967 (2010)
- 8) Y. Mine, T. Nakatani, K. Okamoto, S. Hara, K. Takagi, H. Nishikawa, "Impact of biomimetic diamond-like carbon coated titanium on osteoblast and osteoclast differentiation in vitro," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 27, No. 3, pp. 373-378 (2014)
- 9) M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, U. Helmersson, "On the film density using high power impulse magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 2, pp. 591-596 (2010)
- 10) D. A. Shirley, "High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold," *Physical Review B*, Vol. 5, No. 12, pp. 4709-4714 (1972)

- 11) N. W. Khun, E. Liu, G. C. Yang, "Structure, scratch resistance and corrosion performance of nickel doped diamond-like carbon thin films," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, No. 20, pp. 3125-3130 (2010)
- 12) A. Hatem, J. Lin, R. Wei, D. Torres, C. Laurindo, P. Soares, "Tribocorrosion behavior of DLC-coated Ti-6Al-4V alloy deposited by PIID and PEMS+PIID techniques for biomedical applications," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 332, pp. 223-232 (2017)
- 13) F. C. Tai, S. C. Lee, C. H. Wei, S. L. Tyan, "Correlation between I_D/I_G ratio from visible raman spectra and sp^2/sp^3 ratio from XPS spectra of annealed hydrogenated DLC film," *Materials transactions*, Vol. 47, No. 7, pp. 1847-1852 (2006)
- 14) L. X. Liu, E. Liu, "Nitrogenated diamond-like carbon films for metal tracing," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 198, No. 1-3, pp. 189-193 (2005)
- 15) J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Materials Science and Engineering*, R37, pp. 129-281 (2002).
- 16) 須田善行, 田上英人, 滝川浩史: 炭素ナノ材料の新展開, *Journal of Plasma and Fusion Research*, Vol. 88, No. 11, pp. 629-638 (2012)
- 17) J. Lin, W. D. Sproul, R. Wei, R. Chistyakov, "Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory voltage pulses," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 258, pp. 1212-1222 (2014)

Relationship between discharge characteristics and thin film properties in DLC film deposition using high frequency-high power impulse magnetron sputtering method

Hiroyuki FUKUE*, Tadayuki OKANO**, Masahide KUROIWA**,
Shinsuke KUNITSUGU***, Hiroki OOTA****,
Ken YONEZAWA****,* and Tatsuyuki NAKATANI*****

*Graduate School of Engineering - Systems Science Doctoral Program, Okayama University of Science,

1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan

**Tokyo Electronics Co., Ltd.,

2-22-7, Honcho, Kokubunji-shi, Tokyo, 185-0012, Japan

***Industrial Technology Center of Okayama Prefecture,

5301, Haga, Kita-ku, Okayama, 701-1296, Japan

****Kenix Corporation,

2-15-501, Hojyoguchi, Himeji, Hyogo, 670-0935, Japan

*****Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science,

1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan

High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) method can form higher density diamond-like carbon (DLC) films than conventional direct current magnetron sputtering (dcMS) method. However, the deposition rate of the HiPIMS method is lower than that of the dcMS method. We have developed high frequency (HF)-HiPIMS method as a new power supply to improve the deposition rate of HiPIMS method. In this paper, we report on the relationship between discharge characteristics and thin film properties in DLC film deposition using high frequency-high power impulse magnetron sputtering method. We first evaluated the discharge characteristics of the HF-HiPIMS method. Next, deposition rate, film density, and sp^3 ratio were measured for the purpose of evaluating the thin film characteristics of the HF-HiPIMS method. As a result, the HF-HiPIMS method achieved both high-speed deposition and high density films compared to the conventional unipolar HiPIMS method. From the relationship between the discharge characteristics and the film density, we were able to obtain an index for optimizing the deposition conditions.

Keywords: HiPIMS; HF-HiPIMS; DLC; sputtering.